

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

**SÍNTESE DE FILMES HÍBRIDOS DE
SI/PMMA-DR1 POR PROCESSO SOL-GEL E
CARACTERIZAÇÃO.**

ANDRESA DEOCLIDIA SOARES CÔRTEZ

Orientador: Prof. Dr. Dario Antonio Donatti

Dissertação de Mestrado elaborada junto ao
Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada
para obtenção do título de Mestre em Física.

Rio Claro (SP)

2007

Comissão Examinadora

Aluna: Andresa Deoclidia Soares Côrtes

Rio Claro, ____ de _____ de 2007.

Resultado: _____

Aos meus avós, Marsilvio (*in memoriam*) e Irene, pelo amor e dedicação e ao Alexandre, meu marido e grande amor.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus por guiar os meus caminhos.

Agradeço ao Prof. Dr. Dario Antonio Donatti, meu orientador, pelos ensinamentos, apoio, amizade, incentivos e confiança depositada em mim, quesitos que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Agnaldo Aparecido Freschi, co-orientador deste trabalho, pelo apoio no laboratório, pelos ensinamentos e observações.

Agradeço aos colegas do Grupo de Novos Materiais pelo companheirismo e amizade nestes anos.

À Rosana, Maristela, Maria e Geraldo pela ajuda e amizade.

Aos professores do Departamento de Física, da Unesp em Rio Claro, pelos ensinamentos durante a graduação e pós-graduação, que tornaram possível a conquista deste sonho.

Às minhas amigas Amanda Prima, Ana Carolina Secatti, Cristina Malagone e Daniella Luz pela amizade e pelos momentos descontraídos vividos na nossa querida República Virakopus.

Agradeço a minha mãe Jaciara, ao meu irmão Rodney e aos meus familiares, que mesmo distantes torcem pelo meu sucesso.

Aos membros das famílias Ballestero e de Paula, em especial a Alzira Ballestero pelo acolhimento, incentivo e amor a mim dispensados.

Agradeço a CAPES, FAPESP, Cnpq e Unesp pelo apoio financeiro essencial para o desenvolvimento deste trabalho.

*Se quisermos progredir,
não devemos repetir a história,
mas fazer uma história nova.*

(Ghandi)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iv
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vi

	Página
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	5
2.1 Processo Sol-Gel.....	6
2.2 Compostos Azoaromáticos.....	14
2.2.1 Fotoisomerização dos compostos azoaromáticos.....	20
2.2.2 Propriedades ópticas lineares e a sua dependência com a estrutura molecular e a temperatura.....	24
2.2.3 Mudanças no espectro de absorção dos compostos azoaromáticos em diferentes solventes.....	26
2.2.4 Estados de agregação dos compostos azoaromáticos.....	27
2.2.5 Modelos teóricos do processo de fotoisomerização.....	30
2.2.6 Aplicações dos compostos azoaromáticos.....	35
2.3 Polímero.....	37
3. TEORIA SOBRE AS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	42
3.1 Espectroscopia de absorção UV-Vis.....	43
3.2 Teoria da difração.....	45
3.2.1 Formação das redes de difração.....	46

4. PREPARAÇÃO E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	53
4.1 Preparação das amostras.....	54
4.2 Tratamento térmico.....	56
4.3 Técnica da espectroscopia de absorção na região UV-Vis.....	56
4.4 Técnica para detecção das redes de difração.....	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	62
5.1 Espectros de absorção no UV-Vis.....	63
5.2 Medida da eficiência de difração.....	69
6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS.....	77
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

Lista de figuras

- Figura 2.1:** Fluxograma da preparação de produtos via Processo Sol-Gel. Os itens em vermelho correspondem aos procedimentos dominados pelo grupo e os itens em lilás os utilizados neste trabalho.....10
- Figura 2.2:** Esquema do corante orgânico DR1(4-[N-(2-hidroxietil)-N-etil]-amino-4'-nitroazobenzeno).....14
- Figura 2.3:** Modelo representativo dos orbitais atômicos a) os orbitais σ e σ^* e b) os orbitais π e π^* . A linha cheia se refere aos orbitais σ e π ligantes, a linha tracejada se refere aos orbitais σ^* e π^* e o ponto representa os centros atômicos [24].....16
- Figura 2.4:** Em (a) tem-se o esquema da molécula de azobenzeno. Os pontos em preto na figura representam os elétrons não ligados. Em (b) tem-se o espectro de absorção do azobenzeno dissolvido em DMSO (Dimetil Sulfoxido) [22].....17
- Figura 2.5:** Estrutura molecular dos três tipos de azocompostos dissolvidos em DMSO. O espectro linear representa a absorção do composto no isômero *trans* e mostra as bandas $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo azo obtido com a deconvolução gaussiana [22].....19
- Figura 2.6:** Mudança na estrutura geométrica quando ocorre transição entre os isômeros *trans* e *cis* da molécula azoaromática [25].....21
- Figura 2.7:** Modelo simplificado dos estados moleculares, onde σ_t e σ_c são as sessões de choque para absorção de um fóton pela molécula nos estados *trans* e *cis*, respectivamente [37].....21
- Figura 2.8:** Ilustração do mecanismo de rotação e inversão da molécula azobenzênica [24].....23
- Figura 2.9:** Curva de energia potencial para os mecanismos de rotação e inversão da molécula de azobenzeno [32].....24
- Figura 2.10:** Representação dos anéis aromáticos da molécula de estilbeno com os ângulos de torção em torno da ligação dupla (Φ_d) e simples (Φ_s) [22].....26
- Figura 2.11:** Os diversos estados de organização das moléculas de azobenzeno e o deslocamento da banda de absorção com a forma com que os cromóforos estão organizados [35].....29

Figura 2.12: Desenho ilustrando a redistribuição do vetor momento de dipolo elétrico da molécula azoaromática quando ocorre isomerização. Ω_t e Ω_c representa a orientação da molécula em <i>trans</i> e <i>cis</i> , respectivamente [41].....	31
Figura 2.13: Estrutura do monômero (metilmetacrilato) (MMA).....	37
Figura 2.14: Gráfico representando a distribuição gamma de volumes livres em uma matriz polimérica [49].....	38
Figura 2.15: Os três tipos de configuração das cadeias poliméricas. a) isotático, b) sindotático, c) atático.....	41
Figura 3.1: Esquema da interferência entre os feixes R e S incidindo sobre a amostra. Os feixes R_D e S_D são os feixes difratados e R_T e S_T os feixes transmitidos. Φ é a diferença de fase entre o padrão de interferência e a rede.....	48
Figura 4.1: Esquema óptico do equipamento utilizado para as medidas de absorção....	57
Figura 4.2: Esquema da montagem experimental utilizada no experimento. O filme (P) foi posicionado à frente de um bloco de vidro (G) para evitarmos múltiplas reflexões. D_R e D_S representam os detectores e, V_S e V_R o sinal obtidos dos feixes S e R.....	58
Figura 4.3: Montagem experimental. V_S e V_R são os detetores; φ é a fase entre os feixes transmitido e difratado. PZT-1 corrige qualquer movimentação do padrão de luz. PZT-2 modula a fase em ω	59
Figura 4.4: Montagem experimental simplificada. Os dois detectores somam ($V_\Sigma = V_R + V_S$) e subtraem ($V_\Delta = V_R - V_S$) os sinais. Os amplificadores lock-in dão os harmônicos ω e 2ω . Em V_1 tem-se a rede de índice e V_2 a rede de amplitude.....	60
Figura 5.1: Espectro de absorção da amostra 75-25E realizado em temperatura ambiente após o tratamento térmico em diferentes valores de temperatura.....	64
Figura 5.2: Espectro de absorção da amostra 75-25T realizado em temperatura ambiente após o tratamento térmico em diferentes valores de temperatura.....	64

Figura 5.3: Espectro de absorção do filme 75-25E em temperatura ambiente realizada com a segunda fonte de luz ligada, “com luz”, de comprimento de onda de 543, 5 nm por aproximadamente 4 horas e com a segunda fonte de luz desligada, “sem luz”.....66

Figura 5.4: Espectro de absorção da amostra 75-25E descontando a absorção do filme não dopado e do substrato. A área da região onde a absorção é negativa corresponde aos monômeros em *trans* e a área da região onde a absorção é positiva corresponde aos monômeros em *cis*.....67

Figura 5.5: Espectro de absorção dos filmes 75-25E e 75-25T comparando os sinais da absorção na presença do laser auxiliar (com luz).....69

Figura 5.6: Evolução temporal da rede de amplitude do filme 0-100T mostrando a reversibilidade do sistema.....70

Figura 5.7: Evolução temporal da eficiência de difração da rede de fase em escala logaritma para os filmes com diferentes porcentagens de Si e PMMA.....71

Figura 5.8: Evolução temporal da eficiência de difração da rede de amplitude e da rede de fase do filme 0-100T para potência de 13,546 mW/cm², 2,34 mW/cm² e 0,936 mW/cm², respectivamente.....72

Figura 5.9: Gráfico das constantes de tempo características das redes de difração em função da potência do feixe. As constantes de tempo rápida e lenta correspondem ao início e ao final da curva da eficiência de difração, respectivamente.....75

Figura 5.10: Gráfico das amplitudes das redes de difração em função da intensidade do feixe. As amplitudes rápida e lenta correspondem ao início e ao final da curva da eficiência de difração, respectivamente.....76

Lista de tabelas

Tabela 2.1: Classificação dos filmes segundo ordenamento molecular [25].....	39
Tabela 4.1: Porcentagens em massa utilizadas entre Si e PMMA.....	55
Tabela 5.1: Valores da modulação do coeficiente de absorção e do índice de refração.....	74

RESUMO

Polímeros com grupos azobenzeno são chamados de azopolímeros e exibem fotoisomerização reversível *trans-cis*. Essa característica vem sendo intensivamente estudada devido às suas aplicações em óptica. Neste trabalho estudamos o processo de fotoisomerização do corante Disperse Red 1 (DR1) em filmes híbridos de Si/PMMA sintetizados a partir do Processo Sol-Gel. Os materiais híbridos vêm sendo amplamente estudados, em especial os ORMOSILs, que são silicatos organicamente modificados. Utilizamos a técnica holográfica conhecida como *Mistura de dois feixes* para detectar a presença das redes de difração nos filmes. A formação da rede de difração é atribuída à anisotropia gerada pela fotoisomerização do corante. Medimos a eficiência de difração da rede de fase e da rede de amplitude o que permitiu calcularmos a modulação do índice de refração e do coeficiente de absorção.

Abstract

Polymers from the azobenzene group are called azopolymers and exhibit reversible *trans-cis* photoisomerization. This characteristic has been intensely studied due to its applications in optics. In this work, we have studied the process of photoisomerization of the Disperse Red 1 (DR1) dye in Si/PMMA hybrid films synthesized from the Sol-Gel process. The hybrid materials have been widely studied, specially the ORMOSILs, which are organically-modified silicates. We have employed the holographic technique known as Beam Interference to detect the presence of diffraction grating in the films. The formation of the diffraction grating is attributed to the anisotropy generated by the photoisomerization of the dye. We have measured the efficiency of the diffraction of the phase network and amplitude network, which has permitted the calculation of the modulation of the refraction index and the absorption coefficient.

Capítulo 1: Introdução

1. Introdução

A técnica Sol-Gel ficou conhecida em 1846, quando Ebelman *et al* sintetizou o primeiro alcoxido metálico a partir do SiCl_4 (Tetracloroeto de Silício) e álcool, denominado Tetraethoxysilane (TEOS) ^[1]. Ebelman observou como produto da reação entre SiCl_4 e álcool, em temperatura ambiente, a lenta formação de um gel vítreo imerso em meio aquoso. Verificou que a conversão se dava devido à reação de hidrólise provocada pela água presente na atmosfera. Em 1864 Graham *et al* ^[2] mostrou que a água presente no gel vítreo poderia ser trocada por outros solventes orgânicos. A possibilidade da troca da água por solvente favoreceu a teoria de que os géis eram constituídos por uma rede sólida com poros comunicantes.

Em 1939, Geffchen *et al* ^[3] utilizou o alcoxido na preparação de filmes finos. Esse processo foi desenvolvido pela companhia alemã Scott Glass e foi explicado por Schroeder ^[4]. Desde então, surgiram diversas contribuições e procedimentos que foram incorporados ao que já se conhecia sobre a técnica de preparação de vidros e cerâmicas com multicomponentes sem a utilização do processo de fusão. Estes procedimentos tinham como base a hidrólise dos alcoxidos Tetraetil Ortosilicato (TEOS) e Tetrametil Ortosilicato (TMOS), em combinações com nitratos, acetatos e com outros metais. Esta nova técnica recebeu o nome de *Processo Sol-Gel*.

No Brasil o estudo do Processo Sol-Gel teve início com o Prof. Dr. Michael André Aegerter, em 1984, USP de São Carlos. Em 1993, foi formado o Grupo de Novos Materiais do Departamento de Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas de Rio Claro, Unesp. O grupo iniciou seus trabalhos sobre a técnica Sol-Gel estudando as reações de hidrólise e policondensação do TEOS e TMOS, seguidos pelo processo de

secagem e envelhecimento dos géis. Tais estudos permitiram determinar os parâmetros essenciais para a preparação de xerogéis monolíticos puros ou dopados.

Este trabalho traz como principal contribuição para o grupo de Novos Materiais o estudo de filmes finos híbridos, ou seja, materiais orgânicos e inorgânicos, sintetizados a partir do Processo Sol-Gel. Este fato coloca o grupo numa das áreas de maior interesse atualmente na Física da Matéria Condensada, que é o estudo dos silicatos organicamente modificados (*ORMOSILs*)^[5].

A motivação para este trabalho foi a versatilidade destes materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, que podem ser modificados com uma grande variedade de combinações dos componentes disponíveis, conferindo diferentes contribuições, por exemplo, nas propriedades mecânicas e no controle da porosidade^[6]. Essa qualidade associada às suas propriedades ópticas, estabilidade química e termo-mecânica faz com que esses materiais se apresentem com um grande potencial em diferentes aplicações, como por exemplo, aplicações ópticas^[7], biomateriais^[8], aplicações cromatográficas^[9], dentre outras.

A dopagem destes materiais híbridos com corantes orgânicos tem recebido muito interesse, devido ao ramo de aplicações possível, principalmente em óptica. Os compostos do grupo azo (N=N) são atualmente os mais estudados devido às mudanças geométricas relacionadas à conversão entre as formas *trans* e *cis*. O crescente interesse por materiais contendo azocompostos é explicado pela ocorrência de alguns fenômenos tais como: fotoisomerização, fotocromismo, foto orientação e birrefringência, cuja responsabilidade se dá devido à alteração da estrutura da molécula. Na maioria das vezes, estas moléculas são estudadas quando estão ligadas a sistemas poliméricos e são chamados de *azopolímeros*, que podem ser cristalinos ou amorfos. Em filmes

poliméricos dopados com azocorantes é possível produzir efeitos ópticos não lineares, como por exemplo, geração de segundo harmônico (SHG) ^[10].

Este trabalho está organizado como segue: no capítulo 2 faremos uma descrição do Processo Sol-Gel, do corante azoaromático (DR1), a origem da fotoisomerização e alguns modelos teóricos conhecidos. Falaremos ainda sobre os materiais poliméricos, em especial o Poli(Metil Metacrilato) utilizado na preparação das amostras. O capítulo 3 traz a teoria sobre as técnicas experimentais das medidas de absorção UV-Vis e da difração, em especial como se formam as redes de difração. No capítulo 4 são apresentados os procedimentos experimentais para fabricação dos filmes e sobre as técnicas de medidas que foram utilizadas na caracterização dos mesmos. O capítulo 5 mostra os resultados obtidos com as amostras descritas no capítulo 4 junto com uma breve discussão à medida que os resultados forem sendo apresentados. No capítulo 6, tecemos algumas considerações finais e propomos sugestões para a continuação deste trabalho. As referências bibliográficas estão colocadas em uma lista única depois do último capítulo.

Capítulo 2: Fundamentos teóricos

2.1 Processo Sol-Gel

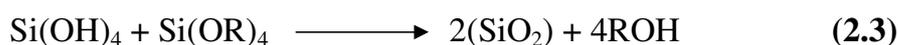
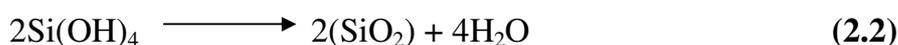
O Processo Sol-Gel pode ser definido como um método de obtenção de materiais vítreos ou cerâmicos através da preparação de um *sol*, seguida pela geleificação e remoção da fase líquida. Após esta fase, a viscosidade do sol aumenta até que este se torna rígido. Neste caso, o material rígido formado recebe o nome de *gel*.

Denomina-se *sol* a dispersão de colóides num líquido ^[11]. Os colóides são partículas sólidas com diâmetro entre 10 e 1000Å. As partículas coloidais são formadas por 10^3 a 10^9 átomos, que são maiores que moléculas de dimensões comuns ^[12]. Estas partículas que estão dispersas possuem estruturas e formas diferentes, que determinam um conjunto de características às soluções coloidais, tais como: movimento browniano, pressão osmótica, difusão da luz, etc. Nos colóides, a força gravitacional pode ser desprezada e a interação é denominada por forças de curto alcance, como a força de Van der Waals e as elétricas, devido às cargas presentes na superfície das partículas. Se por algum motivo o sol é desestabilizado e a conectividade das partículas é aumentada, a viscosidade do sol pode aumentar até que este se torna rígido. Neste caso, dizemos que o sol geleificou e o material rígido recebe o nome de gel.

Nosso estudo será dedicado ao Processo Sol-Gel tendo como metal a sílica e como ligante um composto orgânico. Os metais alcoóxidos são da família dos compostos metalorgânicos, isto é, possuem um ligante orgânico preso a um metal. Os mais usados são: Tetraetil Ortosilicato (TEOS), cuja fórmula química é $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ e o Tetrametil Ortosilicato (TMOS), cuja fórmula é $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$.

A cinética das reações do Processo Sol-Gel pode ser descrita sob vários níveis. Entretanto, a fim de facilitar o entendimento utilizaremos somente a concentração dos grupos funcionais, sem nos preocuparmos como esses grupos estão

ligados aos átomos de silício. Sendo assim, o Processo Sol-Gel pode ser descrito por três reações. A primeira reação é chamada de *hidrólise*, porque o radical hidroxila da água liga-se diretamente com o metal. A hidrólise pode ser incompleta, ou seja, quando nem todos os radicais alcoóxidos são hidrolisados. Isto porque a reação de hidrólise depende do catalisador, da temperatura, do valor do pH da solução, da forma de homogeneização e, de outros fatores. As outras duas reações acontecem com o aparecimento de moléculas parcialmente hidrolisadas, podendo desencadear dois processos de *condensação* um produzindo água e o outro álcool. As três reações necessárias para descrever o processo estão descritas abaixo, onde (2.1) reação de hidrólise e (2.2) e (2.3) reação de condensação com produção de água e álcool, respectivamente ^[13].



Pelo fato do metal alcoóxido de silício e água serem imiscíveis ^[14], se faz necessária a presença de agentes homogeneizantes, por exemplo, álcool ou cetona ^[15], para o estudo cinético das reações de hidrólise e condensação dos alcoóxidos. No entanto, o álcool que atua como agente homogeneizador, provoca as reações de esterificação e de alcoólise, que são reações reversas da hidrólise e condensação com a produção de álcool (equação 2.3).

As reações de hidrólise e condensação requerem o uso de catalisadores. Diferentes estruturas são obtidas quando se utiliza catalisadores ácidos ou básicos ^[1]. Estes diferentes arranjos dos silicatos se refletem na distribuição dos domínios de sílica nos híbridos. (materiais orgânicos e inorgânicos). Encontra-se bem estabelecido que os catalisadores ácidos produzam estruturas mais lineares e fáceis de dispersar que os catalisadores alcalinos ^[16], que geram estruturas mais ramificadas e condensadas, as quais não dispersam bem em matrizes poliméricas.

A preparação de materiais monolíticos, usando o Processo Sol-Gel, exige que as reações de hidrólise e condensação sejam completas e, se processem de forma controlada. Portanto os parâmetros que determinam a evolução dessas reações devem ser obedecidos. A forma do produto final SiO₂ depende de fatores que influenciam a evolução das reações de hidrólise e condensação e o produto final assume a forma de filme fino, fibra, pó fino monodisperso, gel vítreo monolítico, ou ainda cerâmica.

Dependendo da técnica utilizada na preparação, o gel recebe as seguintes nomenclaturas: *alcoogel*, *sonogel*, *xerogel*, *aerogel* ou *criogel*. O *alcoogel* (gel clássico) é o gel úmido preparado pela reação de hidrólise por agitação mecânica na presença de agentes homogeneizantes, por exemplo, álcool ou cetona. O *sonogel* é o gel úmido preparado quando a reação de hidrólise é estimulada por ultra-som, o que dispensa a presença de agentes homogeneizantes. O *xerogel* (gel monolítico) é obtido após o envelhecimento do gel (*alcoogel* ou *sonogel*), e remoção da fase líquida remanescente da reação de hidrólise e policondensação em estufas com temperaturas inferiores a 300°C. Durante este processo, a estrutura do gel se modifica havendo uma enorme contração com diminuição da área superficial e do volume dos poros. O *aerogel* é obtido após o envelhecimento do gel (*alcoogel* ou *sonogel*) e a remoção da fase líquida por processo hiper-crítico, ou seja, retirada da fase líquida acima da temperatura e pressão

crítica do líquido a ser removido. O criogel é obtido quando a fase líquida é congelada e removida via sublimação.

A figura **2.1** apresenta um fluxograma de preparação de produtos pelo Processo Sol-Gel. Os itens em vermelho são os procedimentos experimentais dominados pelo nosso grupo de Novos Materiais. Já os itens em lilás correspondem aos procedimentos utilizados neste trabalho.

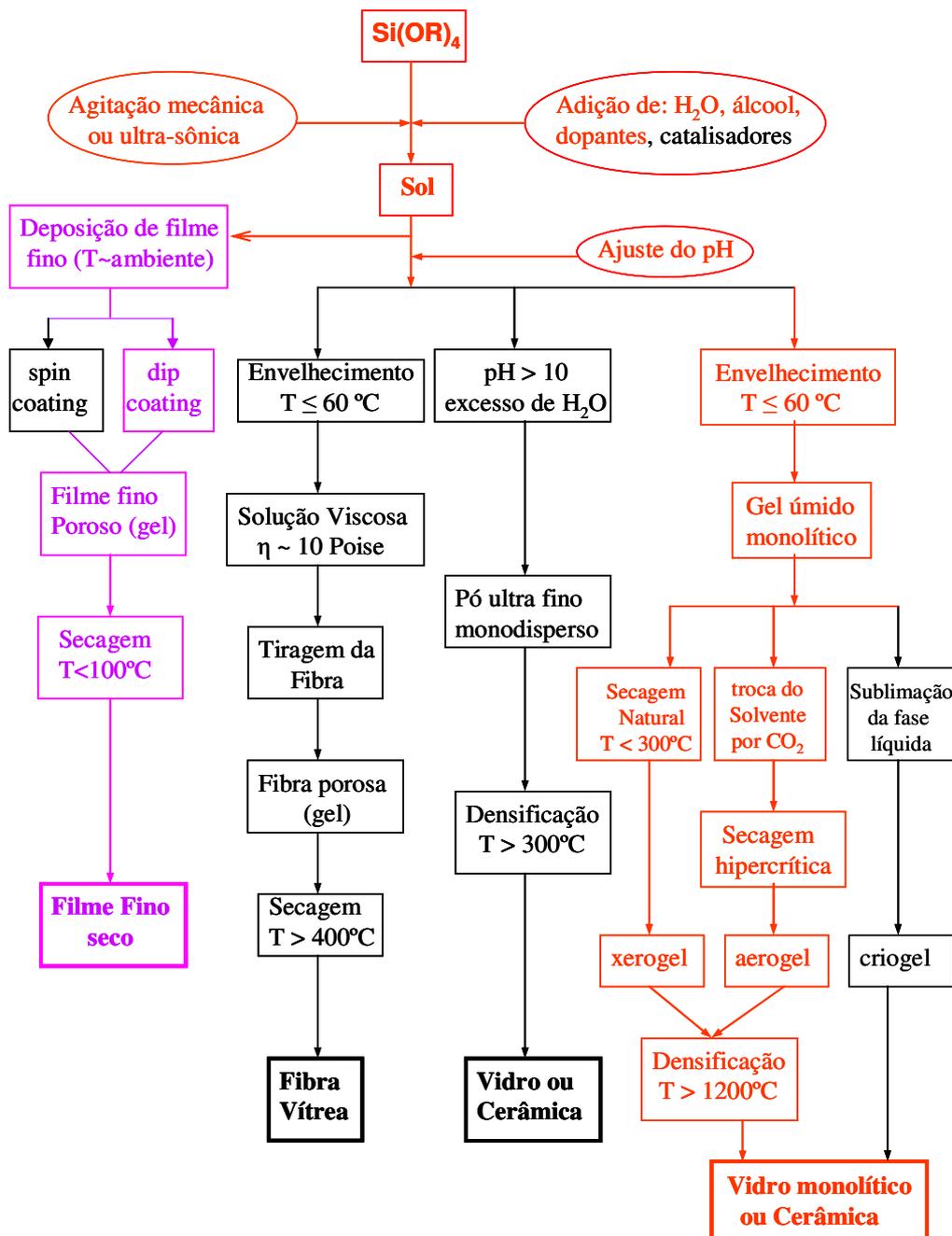


Figura 2.1: Fluxograma da preparação de produtos via Processo Sol-Gel. Os itens em vermelho correspondem aos procedimentos dominados pelo grupo anteriormente a este trabalho e os itens em lilás os utilizados neste trabalho.

O Processo Sol-Gel exhibe inúmeras vantagens se comparado com métodos convencionais, tais como:

- Alta pureza da matéria prima é interessante para a preparação de produtos onde as concentrações de impurezas devem ser extremamente baixas;
- Possibilidade de preparar vidros com várias composições e com cátions em estados de oxidação não comuns;
- Alta homogeneidade dos vidros mono e multicomponentes, devido ao material de partida estar na forma líquida e com baixa viscosidade;
- Baixa temperatura de preparação;
- Possibilidade de preparar materiais vítreos com novas composições, que são difíceis ou até impossíveis de serem preparados por processo convencional de fusão, por exemplo, vidros que apresentam separação de fase;
- Géis vítreos com propriedades especiais como catalisadores, isolantes e para a impregnação de materiais perigosos;
- Permite produzir produtos especiais tais como: filmes finos, partículas finas, compósitos e vidros monolíticos;
- Infra-estrutura simples, pois o processo requer praticamente recipientes de vidro e fornos de baixa temperatura (~1200 °C).

Da mesma forma, o Processo Sol-Gel possui desvantagens podendo-se destacar:

- Alto custo da matéria prima;

- Grande contração, ou seja, redução volumétrica na produção de vidros;
- Permanência de poros finos residuais;
- Permanência residual de grupos hidroxilas e carbono;
- Manuseio de materiais nocivos à saúde;
- Longo tempo de processamento;
- Dificuldades tecnológicas para a preparação de produtos monolíticos de forma pré-determinada.

A porosidade dos géis desperta o interesse devido à possibilidade de aprisionar moléculas orgânicas em matrizes inorgânicas, ou seja, formar materiais híbridos orgânicos e inorgânicos ^[17, 18]. Os materiais híbridos podem melhorar as propriedades físicas e químicas e trazer avanços para diversas áreas, como por exemplo, a óptica devido à facilidade no processamento de filmes finos sem fraturas ou trincas, que poderão ser utilizados nos estudos de propriedades ópticas não-lineares ^[19].

Os materiais híbridos podem ser divididos em duas classes principais:

Classe I: Quando os componentes orgânicos estão simplesmente embutidos na matriz inorgânica. Os componentes orgânico e inorgânico não estão ligados covalentemente. Existem entre eles somente forças fracas como, por exemplo, ligação de Van-der Waals ou ponte de Hidrogênio. Estes materiais são conhecidos como modificadores de rede. Como um exemplo desta classe tem os corantes orgânicos que são incorporados no gel inorgânico e poroso. Devido às pontes de hidrogênio entre as partes orgânicas e inorgânicas existe transparência e nenhuma separação de fase é observada.

Classe II: Quando os componentes orgânico e inorgânico estão ligados covalentemente. São também conhecidos como formadores de rede. Como exemplo tem-se os materiais híbridos que incorporam os alcoóxidos funcionalizados.

Em ambas as classes utiliza-se somente materiais amorfos onde a mistura é feita em nível molecular (fase líquida). A combinação de vários precursores na síntese de materiais híbridos é uma porta aberta na rotina de preparação e podem ser usados para preparar nanopartículas, filmes, fibras ou sólidos com diversas e as mais variadas aplicações tecnológicas.

Os ORMOSILs ^[20], são os materiais híbridos orgânico e inorgânico de silício, ou seja, são os silicatos organicamente modificados. Podem ser divididos em três grupos ^[21].

Tipo A: (*Armadilha orgânica*) Uma molécula orgânica, como um corante ou pigmento, pode ser misturada na solução de Sol-Gel de sílica. O gel resultante apresentará novas propriedades ópticas, mecânicas e químicas. Porém, a baixa estabilidade térmica das moléculas orgânicas ($< 300^{\circ}\text{C}$) para a qual o gel de sílica ainda permanece extremamente poroso e contendo uma grande quantidade de grupos OH e solventes, poderia continuar sofrendo transformações estruturais que poderiam afetar às propriedades mecânicas e ópticas, impondo limites no uso prático de tais materiais.

Tipo B: (*Impregnação orgânica*) É bastante utilizada como controlador da porosidade dos géis de sílica (tamanho e distribuição). A ligação entre a parte orgânica e a inorgânica é feita através de pontes de hidrogênio que apresenta um papel importante evitando separação de fase e dando transparência ao compósito. Diversos polímeros orgânicos estão sendo utilizados para a preparação desses híbridos, no nosso trabalho utilizamos o PMMA (Polymethylmetacrylate).

Tipo C: (*Orgânico-inorgânico quimicamente ligado*). Neste caso, o orgânico e inorgânico é quimicamente ligado por ligação covalente. A natureza mais forte da ligação covalente melhora as propriedades mecânicas desses híbridos. Um dos melhores sistemas para se obter ORMOSIL é a reação combinada de componentes orgânicos como os polímeros com terminações silanol com o componente inorgânico como os alcoóxidos de silício, TEOS (Tetraethyl ortosilicate) ou TMOS. (Tetramethyl ortosilicate).

2.2 Compostos Azoaromáticos

Nos últimos tempos, os azocompostos orgânicos vêm sendo amplamente utilizados em pesquisas relacionadas à manipulação da luz. Esses materiais ainda são muito utilizados como corante na indústria têxtil e outras, devido a sua forte coloração. Por este motivo, são mais conhecidos pelos seus nomes comerciais. Por exemplo, Vermelho Disperso 1 (DR1), Vermelho Disperso 13 (DR13), etc. Neste trabalho utilizamos o corante orgânico DR1 (4-[N-(2-hidroxi-etil)-N-etil]-amino-4'-nitroazobenzeno) representado na figura 2.2.

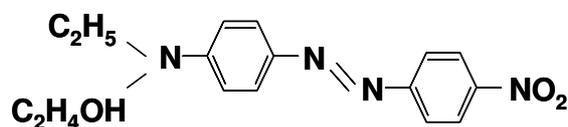


Figura 2.2: Esquema do corante orgânico DR1(4-[N-(2-hidroxi-etil)-N-etil]-amino-4'-nitroazobenzeno).

Os compostos azoaromáticos, conhecidos também como moléculas azoaromáticas ou cromóforos, apresentam características estruturais interessantes aos estudos em óptica. Em 1937, Hartley observou que as moléculas azoaromáticas apresentavam alteração nas suas propriedades ópticas, quando expostas à luz visível. Então, Hartley fazendo analogia com os efeitos de isomerização, conclui sobre a existência de dois isômeros: *trans* (*E*) e *cis* (*Z*)^[22]. Posteriormente, medidas de raios-X confirmaram a existência destes isômeros. A isomerização ocorre devido às transições eletrônicas do *grupo azo* ($-N=N-$) e podem ser comutados por luz. (*Fotoisomerização*)^[23], agitação térmica ou por tunelamento.

A absorção de luz por compostos orgânicos na região do UV-Vis envolve a mudança dos orbitais σ , π e n do estado normal, ou seja, não excitado, a estados de maior energia. Estes estados de maior energia são chamados de *antiligantes* e são descritos como orbitais moleculares que estão vazios no estado normal. O orbital antiligante associado às ligações σ e π são chamados orbital σ^* e π^* , respectivamente.

O orbital n corresponde a elétrons presentes na molécula que não estão envolvidos diretamente na ligação. São chamados de *não ligantes* ou *elétrons n* ^[24]. É possível encontrar elétrons n especialmente em orbitais atômicos do oxigênio, enxofre, nitrogênio e halogênios. Como não formam ligações os elétrons n não possuem orbitais antiligantes associados a eles. As formas generalizadas de orbitais σ e σ^* , π e π^* são mostradas na figura 2.3.

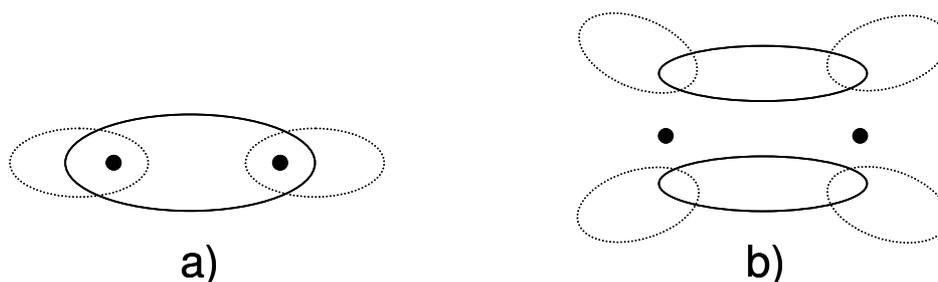


Figura 2.3: Modelo representativo dos orbitais atômicos a) os orbitais σ e σ^* e b) os orbitais π e π^* . A linha cheia se refere aos orbitais σ e π ligantes, a linha tracejada se refere aos orbitais σ^* e π^* e o ponto representa os centros atômicos ^[24].

O grupo azo da molécula azoaromática e o grupo vinileno (C=C) do estilbeno são iso- π eletrônicos ^[25]. A diferença entre estes dois grupos é a troca das ligações σ , referentes às ligações C-H nos estilbenos por um par eletrônico localizado em orbitais não compartilhados (elétrons n) do grupo azo. Deste modo, a diferença entre os espectros de absorção dos isômeros *cis* e *trans* da molécula azoaromática, a relação existente entre estes isômeros, a planaridade do sistema e o efeito que gera nos níveis eletrônicos a adição de grupos químicos aos anéis aromáticos é explicado pela aplicação da teoria de orbitais moleculares.

As transições eletrônicas presentes na molécula azoaromática estão presentes na região UV-Vis e são do tipo $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. A forma com que as cargas estão distribuídas é diferente. Isto porque, a transição $n \rightarrow \pi^*$ está localizada no grupo azo (N=N), não tendo, portanto caráter de transferência de carga. Esta transição pode ser descrita simplesmente pela formação de um elétron e um buraco. Isto porque, a transferência de um elétron n para o orbital π^* gera um buraco positivo no átomo e adiciona um caráter negativo ao orbital π^* . Já a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ apresenta caráter de transferência de carga, por não ser localizada, sendo realçada com a adição de grupos

doadores e aceptores de carga. As transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ estão geralmente separadas em energia, mas podem estar superpostas dependendo da simetria da molécula [22]. A figura 2.4 mostra o espectro de absorção do grupo azo e as transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ do isômero *trans* da molécula azoaromática.

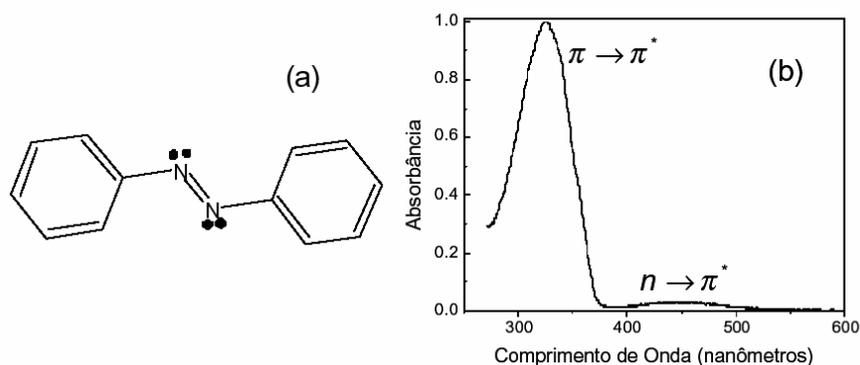


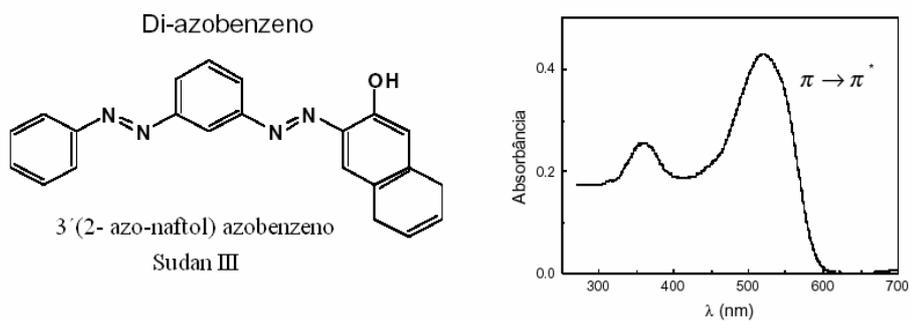
Figura 2.4: Em (a) tem-se o esquema da molécula azoaromática. Os pontos em preto na figura representam os elétrons não ligados presentes nos átomos de nitrogênio. Em (b) tem-se o espectro de absorção do azobenzeno dissolvido em DMSO (Dimetil Sulfoxido) [22].

É necessário ressaltar que a posição e a amplitude das bandas de transição $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ podem ser alteradas, por exemplo, com a mudança do solvente, dependendo da polaridade ou ainda devido à adição de grupos doadores e aceptores de elétrons nos anéis benzênicos. A presença de grupos doadores e aceptores de elétrons ligados aos anéis benzênicos altera a ordem relativa dos níveis de energia e, conseqüentemente, altera as propriedades espectroscópicas e cinéticas da isomerização. A banda de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ é mais sensível a estas mudanças [25, 26].

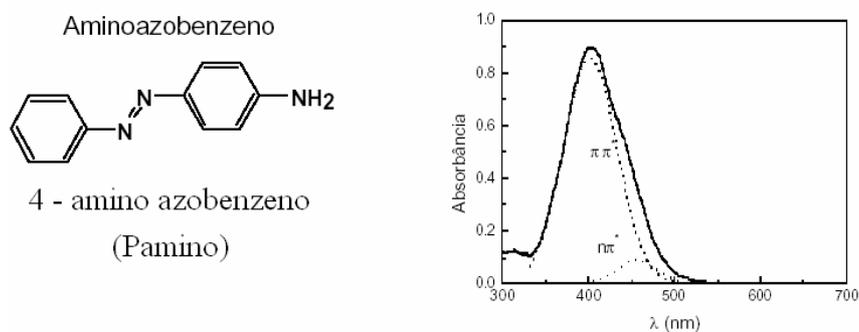
A molécula azoaromática possui estrutura molecular conjugada, ou seja, apresenta alternância de ligações simples e duplas, com terminações doadoras e

aceitadoras de elétrons. A extensão da conjugação e a planaridade do sistema afeta de forma significativa a posição e a intensidade dos espectros eletrônicos da molécula que contém grupo azo. A planaridade do sistema varia para cada isômero. O isômero *trans* é planar tanto em solução quanto no estado sólido, porém, o isômero *cis* não é planar em nenhum dos dois casos, sendo o ângulo interplanar de 56° [25, 27]. Essa diferença na geometria dos isômeros causa alteração no espectro de absorção da molécula. Por exemplo, a intensidade da banda de transição $n \rightarrow \pi^*$ do isômero *cis* é elevada se comparada com a mesma banda de transição no isômero *trans*. Esse fato sugere que o aumento da intensidade da transição $n \rightarrow \pi^*$ em *cis* é uma consequência do acoplamento entre esta transição e a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ neste mesmo estado. Isto só é possível devido à mistura que ocorre entre os orbitais moleculares n e π quando o sistema é não planar.

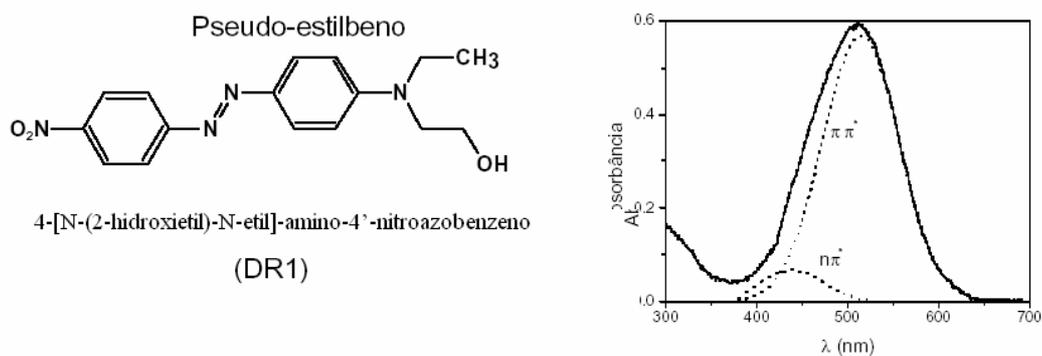
Pode-se classificar opticamente as moléculas azoaromáticas em três tipos, seguindo a ordem energética das bandas $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. São eles: tipo *azobenzeno*, *aminoabenzendo* e *pseudo-estilbeno* [28]. As moléculas do tipo azobenzeno não possuem grupos aceitadores e doadores de elétrons em sua estrutura e, têm como característica a presença de uma banda de baixa energia $n \rightarrow \pi^*$ na região do visível do espectro eletromagnético e uma banda de alta energia $\pi \rightarrow \pi^*$ na região do UV. As moléculas do tipo aminoazobenzeno são caracterizadas pela proximidade entre as bandas $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$, que freqüentemente estão sobrepostas na região UV-Vis do espectro. As moléculas do tipo pseudo-estilbeno possuem grupos aceitadores e doadores de elétrons, tendo a transição $n \rightarrow \pi^*$ como mais energética. O corante Disperse Red 1 (DR1) utilizado neste trabalho é do tipo pseudo-estilbeno.



a) tipo azobenzeno



b) tipo aminoazobenzeno



c) tipo pseudo-estilbeno.

Figura 2.5: Estrutura molecular dos três tipos de azocompostos dissolvidos em DMSO. a) azobenzeno, b) aminoazobenzeno e c) pseudo-estilbeno. Ao lado de cada estrutura tem-se o espectro de absorção do composto no isômero *trans* e mostra as bandas $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo azo obtido com a deconvolução gaussiana [22].

2.2.1 Fotoisomerização dos compostos azoaromáticos

A fotoisomerização consiste na transição entre os isômeros devido à absorção de luz. O processo de fotoisomerização é reversível podendo ocorrer tanto da forma *trans*→*cis*, como também da forma *cis*→*trans*. Porém a isomerização termicamente ativada, ou seja, devido à agitação térmica, só acontece de *cis*→*trans*. Estudos realizados em diversas matrizes poliméricas dopadas com DR1, mostraram que o decaimento *cis*→*trans* tem valor de entalpia da ordem de $\Delta H \approx 96 \text{ KJmol}^{-1}$ e tempo de meia vida de 2 a 3 dias em temperatura ambiente ^[29]. Para efeito de comparação, o isômero *cis* do estilbeno tem energia de ativação da ordem de 180 KJmol^{-1} .

O isômero *trans* é termodinamicamente mais estável. Isto porque na configuração *cis* os anéis benzênicos se encontram mais próximos, gerando repulsão eletrostática entre os orbitais eletrônicos. Ainda por este motivo, o momento de dipolo da forma *cis* é menor que na forma *trans*. Numa molécula de azobenzeno, a diferença de energia entre as formas *cis* e *trans* é de aproximadamente 0,5 eV ^[28].

Quando uma molécula sofre uma transição, por exemplo, *trans*→*cis*, ocorre também uma mudança na direção e no módulo do momento de dipolo, que está direcionado ao longo dos anéis benzênicos. As estruturas geométricas dos isômeros diferem entre si, refletindo-se na diferença no espectro de absorção. Ocorre também mudança no índice de refração gerando na amostra os fenômenos de birrefringência e dicroísmo ^[30]. O processo de isomerização de uma molécula azoaromática é representado esquematicamente na figura 2.6.

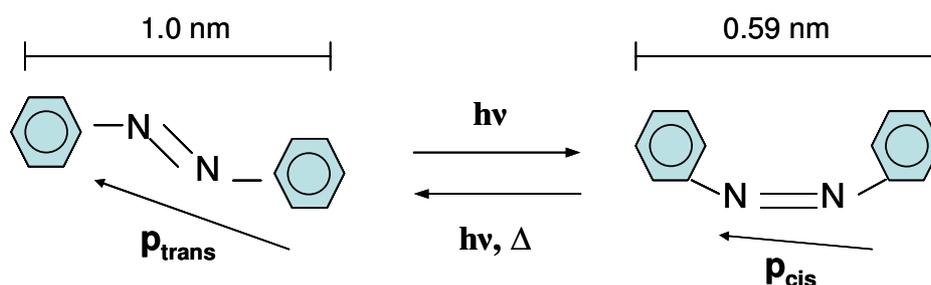


Figura 2.6: Mudança na estrutura geométrica quando ocorre transição entre os isômeros *trans* e *cis* da molécula azoaromática ^[31].

A reação de fotoisomerização consiste na absorção de um fóton, que leva a molécula a um estado eletronicamente excitado, seguido pelo decaimento não radioativo voltando para a configuração *cis* ou *trans*. A razão de estados *cis/trans* depende da eficiência quântica da reação, como mostrado na figura 2.7, onde se tem a eficiência quântica (Φ_{tc}) na direção *trans*→*cis* e Φ_{ct} na direção *cis*→*trans*. Como o isômero *trans* é mais estável que o isômero *cis*, as moléculas retornam para a forma *cis* por dois mecanismos: por relaxação térmica espontânea ou por fotoisomerização reversa *cis*→*trans*.

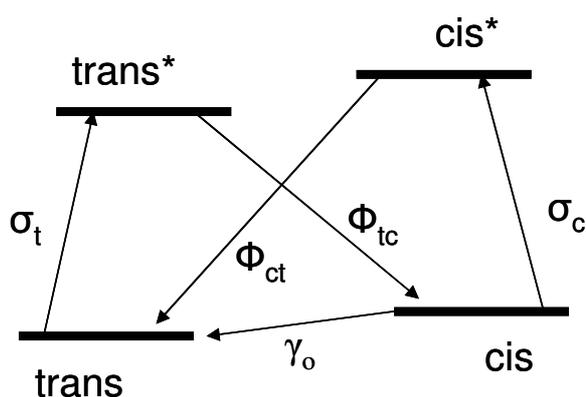


Figura 2.7: Modelo simplificado dos estados moleculares, onde σ_t e σ_c são as seções de choque para absorção de um fóton pela molécula nos estados *trans* e *cis*, respectivamente ^[30].

O mecanismo de isomerização das moléculas azoaromáticas é similar ao mecanismo de isomerização em estilbenos, já que como vimos ambos são compostos isoeletrônicos. A absorção da luz pela molécula azoaromática implica na modificação na ligação entre os átomos de nitrogênio, além de excitar estados vibracionais. Após essa excitação, os anéis benzênicos sofrem uma torção em torno do eixo -N=N-. O caminho de rotação foi proposto por Shand *et al* [26] e é observado nos estilbenos. Ocorre quando a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ acontece, desfazendo temporariamente a ligação π da dupla do grupo azo. Com isso, a molécula adquire mais um grau de liberdade, que é a rotação em torno do eixo da ligação σ entre os nitrogênios. Embora o mecanismo de rotação seja aceitável ele não se mostra válido se baseado nos valores experimentais da energia de ativação para a reação de relaxação térmica (*cis*→*trans*) (96 KJmol^{-1}), valor inferior ao observado para estilbenos (180 KJmol^{-1}). O mecanismo de inversão, também conhecido como mecanismo de deslocamento lateral, foi introduzido em 1966 por Curtin *et al* [25, 32] como uma rota alternativa para explicar a isomerização termicamente ativada, ou relaxação térmica. O mecanismo de inversão baseia-se na *re-hibridização* dos elétrons n e σ dos átomos de nitrogênio, ou seja, os orbitais deixam de exibir um caráter sp^2 e passam a exibir um caráter sp típico do estado de transição [28]. A comprovação experimental da existência de uma rota alternativa foi obtida com moléculas impedidas de rotacionar, mas que sofrem isomerização [25, 33, 34]. Com estes resultados, o mecanismo de inversão para explicar a isomerização térmica foi aceito para moléculas azoaromáticas do tipo azobenzeno e pseudo-estilbeno. Posteriormente, Ross e Blanc [25, 35] mostraram que o mecanismo de inversão pode ser usado para explicar a isomerização térmica e que este mecanismo poderia estar ativo durante a

fotoisomerização. Alguns estudos recentes têm mostrado que a velocidade de isomerização térmica das moléculas azoarômáticas do tipo pseudo-estilbeno e aminoazobenzeno é dependente da polaridade do solvente. Este resultado indica a contribuição do mecanismo de rotação para a isomerização [25]. Desta forma, as evidências experimentais [25, 34] e teóricas [25] indicam que ambos os mecanismos (rotação e inversão) podem ser ativos durante a isomerização das moléculas azoarômáticas. Além disso, que a prevalência de um dos mecanismos é um compromisso das condições intrínsecas e experimentais dos sistemas. A figura 2.8, mostra de forma ilustrativa os mecanismos de isomerização da molécula azoarômática.

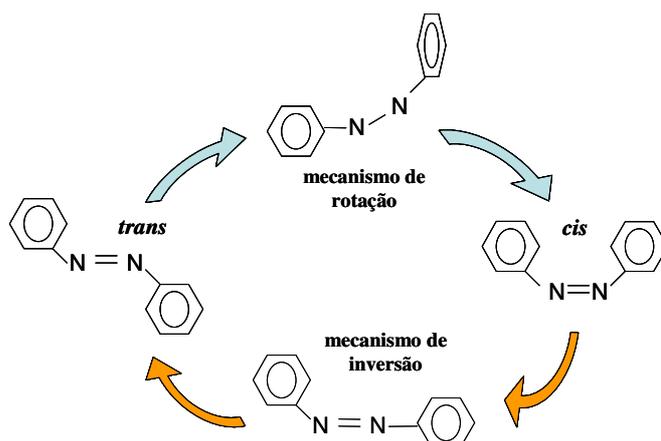


Figura 2.8: Ilustração do mecanismo de rotação e inversão da molécula azobenzênica [28].

O mecanismo de isomerização dos azocompostos não ocorre instantaneamente. Monti *et al* [36], obtiveram curvas de energia potencial para o movimento de rotação e inversão das moléculas de azobenzeno, previstas por outros autores como Rau e Cattaneo *et al* [37, 38]. Estes enfatizam que o mecanismo de rotação em um estado de alta energia ocorre pela transição $\pi \rightarrow \pi^*$, e a inversão em um estado de

baixa energia pela transição $n \rightarrow \pi^*$. Esta hipótese vem representada na figura 2.9 sistematizada nas curvas de energia potencial obtidas por Monti *et al*, para ambos os mecanismos de isomerização. Elas mostram a dependência da energia em relação aos ângulos de rotação e inversão. Além disso, descrevem o caminho que a molécula excitada faz para retornar ao estado fundamental via isomerização.

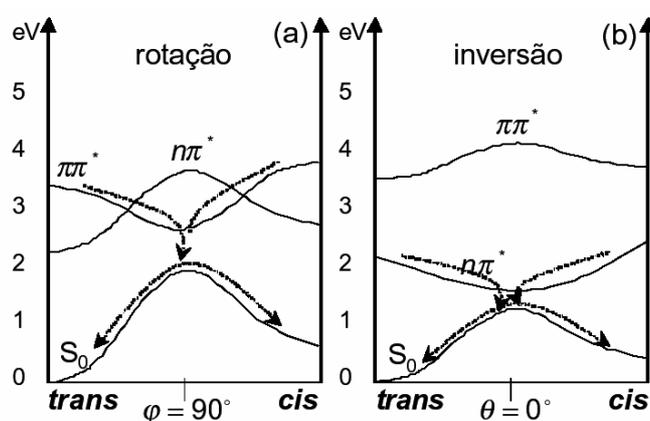


Figura 2.9: Curva de energia potencial para os mecanismos de rotação e inversão da molécula de azobenzeno ^[38].

2.2.2 Propriedades ópticas lineares e sua dependência com a estrutura molecular e a temperatura

A ordem de magnitude da energia térmica fornecida à molécula em temperatura ambiente é muito menor se comparada com a ordem da energia envolvida nas transições eletrônicas na região visível na mesma temperatura. Apesar disso, a energia térmica cedida à molécula durante o tratamento térmico pode alterar a energia

das transições eletrônicas. Embora a alteração da energia seja indireta ela é significativa [22]. O espectro de absorção em função da temperatura de alguns materiais explicita a dependência da amplitude das bandas de absorção com a energia térmica cedida ao sistema. Isto se dá pelo fato das moléculas presentes no material apresentarem grau de liberdade sensível à temperatura [28]. Essa sensibilidade se reflete, por exemplo, na alteração dos ângulos de torção e no comprimento de conjugação das ligações na molécula.

Segundo simulações teóricas realizadas por Kwasniewski *et al* [39], em sistemas conjugados formados a partir de moléculas de estilbeno, semelhante à molécula azoaromática, mostram alteração no comprimento de conjugação do sistema devido à energia térmica cedida às moléculas. Isto pode ocorrer de duas formas: com alteração do comprimento das ligações ou com o aumento das torções em torno das ligações. A última hipótese é aceita como mais provável. Neste caso, pode-se concluir que o calor cedido à molécula conseguiu alterar a sua planaridade, ou seja, a estrutura molecular e, conseqüentemente alterou o comprimento de conjugação das ligações.

Outra referência [40], afirma que a alteração no comprimento de conjugação é devido ao aumento da amplitude do movimento de torção em torno da posição de equilíbrio da geometria planar da molécula. De modo que, quando a temperatura é baixa, a amplitude do movimento de torção diminui, acarretando um aumento na definição da estrutura de vibração da transição, deslocando a banda para o vermelho. Ou seja, quanto menor a temperatura menor os ângulos de torção em torno do plano de equilíbrio, pois se diminui a presença dos modos vibracionais e rotacionais acoplados. Desta forma, pode se afirmar que o aumento da temperatura é responsável pela diminuição do comprimento de conjugação devido ao aumento da torção da molécula.

Como já dissemos, a molécula do estilbeno e a azoaromática são semelhantes. Com isso, podem ser usadas as mesmas hipóteses para explicar a alteração nos espectros de absorção do DR1 com a temperatura de tratamento térmico. A figura 2.10 traz um esquema da molécula de estilbeno, semelhante à molécula azoaromática e os ângulos de torção em torno das ligações dupla e simples.

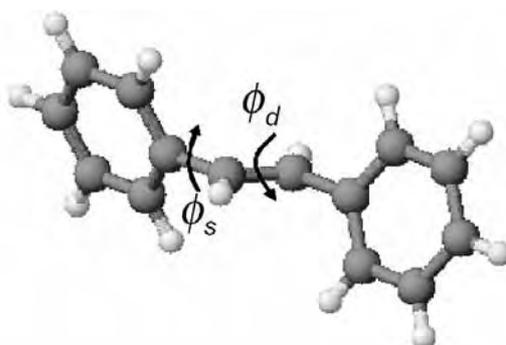


Figura 2.10: Representação dos anéis aromáticos da molécula de estilbeno com os ângulos de torção em torno da ligação dupla (Φ_d) e simples (Φ_s) ^[22].

2.2.3 Mudanças no espectro de absorção dos compostos azoaromáticos em diferentes solventes.

Estudos mostram que ocorrem mudanças nos espectros de absorção dos compostos azoaromáticos em diferentes solventes. Essa alteração está relacionada à polaridade do solvente. Os azocompostos do tipo pseudo-estilbeno (no caso, o DR1) possuem uma forte banda em $\pi \rightarrow \pi^*$, que tem caráter de transferência de carga. Essa característica da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ causa uma forte dependência da posição da banda

sobre a polaridade do solvente. A transição $n \rightarrow \pi^*$ está deslocada para energias maiores enquanto que a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ se desloca para energias menores. A transição de baixa energia $n \rightarrow \pi^*$ normalmente está sobreposta à banda de transição de alta intensidade $\pi \rightarrow \pi^*$. Este reordenamento de energia está associado à presença de grupos doadores e receptores de densidade eletrônica, que fornecem uma estabilização dos orbitais não ligantes do grupo azo com um deslocamento para menores comprimentos de onda. Além disso, aumentam o caráter de transferência de carga da transição $\pi \rightarrow \pi^*$, que está ligado à polarizabilidade do solvente. O mesmo efeito de variação não é observado no valor da absorvância. Sendo assim, a variação do espectro de absorção em relação à polaridade do solvente está relacionada às propriedades estruturais da molécula azoaromática ^[28].

Medidas do espectro de absorção em função da temperatura dos nossos filmes, preparados com dois solventes diferentes, apresentam duas bandas centradas em diferentes comprimentos de onda. Sabe-se que corantes orgânicos, quando em altas concentrações ou na presença de solventes polares, podem formar dímeros, os quais apresentam, em geral, bandas de absorção centradas em comprimentos de onda menores do que as bandas apresentadas pelos monômeros ^[26]. Esses resultados serão apresentados com maiores detalhes no capítulo 5.

2.2.4 Estados de agregação dos compostos azoaromáticos

Os corantes orgânicos têm tendência, quando em solução, a formarem dímeros ou polímeros, que são agregados de moléculas. Estas formações alteram de maneira significativa o espectro do corante. Isso vai depender também da concentração

da solução, principalmente, quando o solvente é constituído por pequenas moléculas altamente polares, como, por exemplo, a água.

Os dímeros, em geral, possuem uma banda de absorção forte centrada em comprimentos de onda menores que os monômeros [26]. Ou ainda, apresentam uma banda menos intensa adicional centrada em comprimentos de onda maiores que a banda de absorção do monômero. A dimerização pode ser explicada devido ao aparecimento de forças de dispersão atrativas entre os cromóforos (moléculas do corante), que são altamente polarizáveis. Isto faz com que os cromóforos permaneçam juntos e com seus planos moleculares paralelos, de modo que a energia de interação seja maior. Por outro lado, como estas moléculas são carregadas surge uma força de repulsão Coulombiana, que será reduzida em solventes com constantes dielétricas altas, como por exemplo, na água.

A interação dos cromóforos em pacotes densos, como num filme, por exemplo, influencia significativamente as suas propriedades ópticas. Em particular, a agregação causa um deslocamento da banda de absorção. A direção e a extensão do deslocamento da banda, ambos dependerão do número de cromóforos agregados e a distância entre eles.

Shimomura e Kunitake [26, 41] examinaram azobenzenos em vários estados de organização e correlacionou o deslocamento da banda de absorção com a forma com que os cromóforos estão organizados. Deslocamentos de $\Delta\lambda = - 50$ nm foram observados num material cristalino com ordenamento paralelo dos cromóforos. Num cristal líquido, que é menos ordenado, observou-se um deslocamento de $\Delta\lambda = - 15$ nm para $\Delta\lambda = - 25$ nm. Quando os cromóforos estão ordenados de maneira inclinada, com um ângulo de inclinação $\theta < 54^\circ$, chama-se de *J-agregados*, que resulta num deslocamento de $\Delta\lambda = + 15$ nm para $\Delta\lambda = + 25$ nm. Usando-se esta correlação entre o

deslocamento do pico e a ordem estrutural dos filmes, é possível determinar a temperatura de transição entre um material cristalino (altamente ordenado) para cristal líquido (menos ordenado) através do monitoramento da posição da banda do espectro de absorção. A figura 2.11 encontrada em uma das referências consultadas [26] traz os possíveis ordenamentos dos cromóforos e o gráfico de absorção de cada um deles.

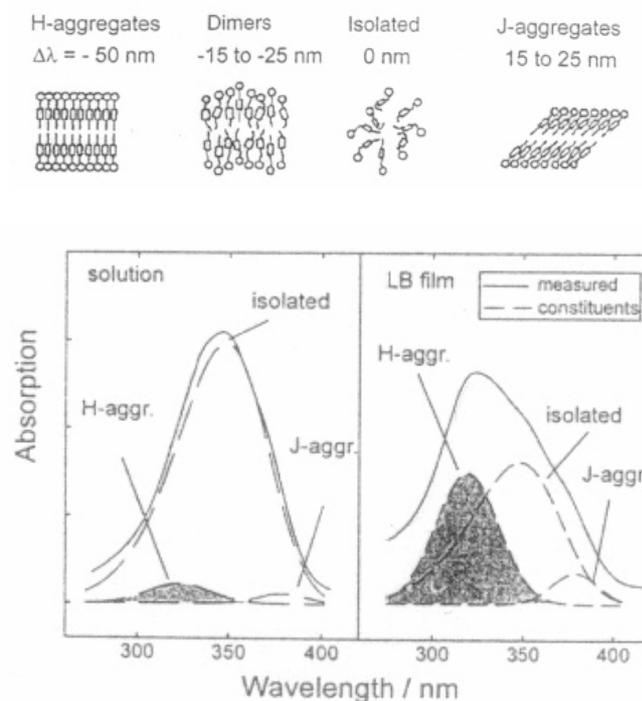


Figura 2.11: Os diversos estados de organização das moléculas de azobenzeno e o deslocamento da banda de absorção com a forma com que os cromóforos estão organizados [26].

2.2.5 Modelos teóricos do processo de fotoisomerização.

Existem vários modelos e funções empíricas que são usadas para explicar o processo de fotoisomerização. Em geral, estes modelos baseiam-se em uma função exponencial e descrevem a isomerização das moléculas azoaromáticas. Porém, nenhum dos modelos é suficientemente geral para tratar os mecanismos de fotoisomerização. Na verdade, estes modelos se complementam no ajuste dos resultados experimentais acima e abaixo de T_g (*temperatura de transição vítrea*) do polímero escolhido como matriz, em função do tempo, da temperatura, da concentração de corante, etc.

Um dos modelos muito utilizados no estudo, em especial, da birrefringência em azocompostos é o modelo de Debye ^[42, 43]. Ele descreve a evolução temporal da formação e da queda da birrefringência com apenas uma exponencial. O modelo de Debye ajusta bem os resultados quando se tem apenas um processo envolvido. Para sistemas mais complexos é preciso mais um termo exponencial.

Em geral, utiliza-se uma função biexponencial para ajustar o sinal obtido da fotoisomerização em função do tempo. O fato de termos duas funções distintas faz do ajuste biexponencial um bom recurso para descrever a evolução temporal da fotoisomerização. Porém, há muitos casos em que a função biexponencial não se aplica dependendo do comportamento do sistema. Nestes casos, recorre-se a outros modelos, por exemplo: Modelo de Kohlrausch Williams Watts ^[42], Modelo de Dissado-Hill ^[44], Modelo de Pedersen ^[42, 45], Modelo de Dumont ^[42, 46], Modelo de Sekkat ^[47].

Os modelos de Sekkat e Dumont são os mais completos modelos teóricos para descrever a fotoisomerização de azocompostos em matrizes poliméricas. Os dois modelos têm como característica principal a possibilidade de tratar a evolução temporal

da distribuição angular das moléculas azoaromáticas durante o processo de fotoisomerização.

O modelo de reorientação de Sekkat considera a probabilidade de fotoisomerização de um cromóforo ser proporcional ao $\cos^2(\theta)$ [47]. Baseia-se na mudança isomérica das moléculas e, conseqüentemente, a direção dos seus momentos de dipolos elétricos. Ao isomerizar, o momento de dipolo do cromóforo muda por um ângulo α em relação a sua posição original. A probabilidade do momento de dipolo de se reorientar em qualquer direção equivale à superfície de um cone cujo eixo principal é definido pela direção do dipolo antes de ocorrer isomerização. O cálculo da redistribuição angular dos cromóforos leva em consideração a mudança do momento de dipolo. Para o corante DR1 já é conhecido que o ângulo do cone corresponde a $\alpha \approx 57^\circ$ [47].

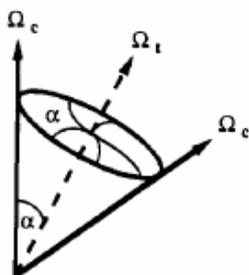


Figura 2.12: Desenho ilustrando a redistribuição do vetor momento de dipolo elétrico da molécula azoaromática quando ocorre isomerização. Ω_t e Ω_c representa a orientação da molécula em *trans* e *cis*, respectivamente [47].

Para modelar a reação de fotoisomerização e a reorientação fotoinduzida das moléculas foram utilizadas equações semelhantes às utilizadas no estudo de moléculas *push-pull*, similares às moléculas azoaromáticas. O modelo permite assumir que

somente a molécula em *trans* absorve significativamente na região UV ^[47]. Sekkat *et al* trata da *anisotropia* gerada pela fotoisomerização das moléculas azoaromáticas. Ele considera que a probabilidade de uma molécula azo absorver um fóton e sucessivamente isomerizar é proporcional ao $\cos^2\theta$, onde θ é o ângulo entre o momento de dipolo e a direção da polarização da luz do feixe incidente. As moléculas alinhadas paralelamente a direção de propagação do feixe de luz têm maior probabilidade de serem excitadas e isomerizar. Quando incidimos luz UV linearmente polarizada sobre uma distribuição isotrópica de isômeros em *trans* têm-se a criação de “buracos” nesta distribuição angular devido à excitação da molécula, denominado por Sekkat como *angular hole burning*, traduzido como “buracos na distribuição” ^[47]. Além disso, como o eixo principal da molécula azo é reorientado devido à reação de isomerização, o eixo principal do estado *cis* estará inclinado em relação à direção da polarização inicial e em relação ao eixo do dipolo do estado *trans*, ou seja, ocorre uma *redistribuição angular*. O mecanismo de fotoisomerização leva a uma distribuição angular anisotrópica das moléculas nos estados *trans* e *cis*. A isotropia é restaurada pelo movimento de *difusão*, que pode ser descrito pelo movimento Browniano resultado da agitação térmica das moléculas.

Sendo assim, tem-se que a anisotropia é resultado do aparecimento de buracos na distribuição angular do estado *trans*, Sekkat *et al* estabelece que a distribuição angular de cromóforos nos estados *cis* e *trans* é dada pelas equações abaixo ^[42]. As equações deste modelo proposto por Sekkat *et al* são na verdade, uma somatória infinita de vários termos de polinômios de Legendre.

$$n_T(\theta, \varphi, t) = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{1}{2} T_0(t) + \frac{5}{2} T_2(t) P_2(\cos(\theta)) \right] \quad (2.4)$$

$$n_c(\theta, \varphi, t) = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{1}{2} C_0(t) + \frac{5}{2} C_2(t) P_2(\cos(\theta)) \right] \quad (2.5)$$

$$N = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (n_T + n_c) \sin\theta \, d\theta \, d\varphi = T_0(t) + C_0(t) \quad (2.6)$$

$n_T, n_c \equiv$ Densidade dos cromóforos em *trans* e *cis*, respectivamente;

$T_0 \equiv$ Número total de cromóforos em *trans*, por unidade de volume;

$C_0 \equiv$ Número total de cromóforos em *cis*, por unidade de volume;

$T_2 \equiv$ Anisotropia dos cromóforos em *trans*;

$C_2 \equiv$ Anisotropia dos cromóforos em *cis*;

$P_2 \equiv$ Segundo termo do Polinômio de Legendre.

Estes coeficientes acima podem ser calculados através das seguintes relações:

$$T_0 = \int_0^\pi n_T(\theta) \sin(\theta) \, d\theta \quad (2.7)$$

$$C_0 = \int_0^\pi n_c(\theta) \sin(\theta) \, d\theta \quad (2.8)$$

$$T_2 = \int_0^\pi n_T(\theta) P_2(\cos(\theta)) \sin(\theta) \, d\theta \quad (2.9)$$

$$C_2 = \int_0^\pi n c(\theta) P_2(\cos(\theta)) \sin(\theta) d\theta \quad (2.10)$$

Encontrar o valor destes coeficientes exige que algumas aproximações sejam feitas. Deste modo, segundo Sekkat *et al*:

- ❖ O número de cromóforos no estado *cis* é desprezível, quando comparado com o número de cromóforos em *trans*, isto porque os cromóforos permanecem pouco tempo em *cis* decaindo rapidamente para *trans*. Ou seja, $C_0(t) \cong 0$ e T_0 permanece inalterado durante a gravação.
- ❖ Quando um cromóforo vai de *trans* para *cis* ele deixa um “buraco” na distribuição angular. Esta anisotropia dos cromóforos em *trans* é gerada pela ausência do cromóforo que absorveu luz e foi para *cis*, que é dada pelo coeficiente T_2 . Sekkat *et al* assume que esta anisotropia só pode ser desfeita pelo movimento dos cromóforos em *trans* para ocupar aquele “buraco” na distribuição, ou seja, difusão angular, que desta forma preenche o “buraco”.
- ❖ O coeficiente C_2 é o fator de anisotropia dos cromóforos no estado *cis*. No decaimento de *cis*→*trans*, os cromóforos perdem o alinhamento. Isto implica que este processo de decaimento não contribui para a anisotropia em *trans* (ou seja, T_2).
- ❖ O decaimento termicamente ativado, ou seja, *cis*→*trans* é da ordem de segundos, enquanto que a difusão angular é lenta. Desta maneira, as moléculas

em *cis* praticamente perdem seu alinhamento por decaimento *cis*→*trans* e não por difusão angular.

A solução analítica das equações juntamente com as aproximações feitas supõe que o modelo de Sekkat *et al* pode ser resolvido através de equações simples. Essas equações mostram que o alinhamento das moléculas e a mudança entre os isômeros dependem principalmente da intensidade da luz irradiada e da eficiência quântica do fotoisomerização do estado *trans* para *cis*. Isto pode ser observado nos resultados experimentais, que serão apresentados e discutidos no capítulo 5.

2.2.6 Aplicações dos compostos azoaromáticos

Os compostos azoaromáticos não são os únicos corantes a exibirem propriedades ópticas, porém, é dada grande atenção a esta classe de compostos pelas seguintes razões:

- Os azocompostos são unidades quimicamente estáveis em um intervalo amplo de temperaturas e sob radiação ultravioleta;
- Durante as conversões entre seus isômeros, as mudanças espectrais são bastante consideráveis;
- As mudanças geométricas relacionadas à conversão entre a forma mais estável *trans* e a menos estável *cis* são significativas. Observa-se a diminuição de 1.0 – 0.59 nm nas distâncias entre as posições para estas moléculas;

- Derivados de azocompostos com grupos doadores e receptores de elétrons exibem um grande valor nos coeficientes ópticos não-lineares de segunda e terceira ordem e um rápido retorno térmico *cis*→*trans*.

O crescente interesse por materiais contendo azocompostos, além dos argumentos citados acima, é explicado pela ocorrência de alguns fenômenos tais como: fotoisomerização, fotocromismo, fotoorientação e birrefringência, que possibilitam alterar a estrutura da molécula opticamente. Na maioria das vezes, estas moléculas são estudadas quando estão ligadas a sistemas poliméricos e são chamados de *azopolímeros*, que podem ser cristalinos ou amorfos. O fato de azocorantes estarem ligados a cadeias poliméricas permite o estudo de diversos efeitos ópticos criados a partir do processo de isomerização fotoinduzida. A anisotropia gerada em amostras sólidas contendo azopolímeros é responsável pelo aparecimento de fenômenos como birrefringência, geração de segundo harmônico (SHG) [10, 48], armazenamento óptico e hologramas [49, 50]. A birrefringência fotoinduzida é talvez o fenômeno de maior interesse por permitir a formação de memória óptica. Utilizando um sistema adequado de lasers e polarizadores, é possível obter ciclos de escrita e apagamento na amostra e, estes ciclos podem ser repetidos diversas vezes. Com o azocorante ligado a uma cadeia polimérica, a anisotropia gerada é estável por um longo período de tempo, chegando há anos [48, 51]. Já em misturas físicas de polímeros com cromóforos, o sinal de birrefringência residual, ou seja, o sinal após o desligamento do laser de indução, é muito baixo, ou até nulo. Enquanto que quando o cromóforo é ligado covalentemente à cadeia polimérica são encontradas birrefringências residuais de até 80% [52].

Outro efeito de grande interesse no estudo corresponde à possibilidade de gravar redes de difração em filmes poliméricos contendo azocompostos [53]. As redes

são produzidas com um padrão de interferência, ou seja, um padrão de luz (regiões claras e escuras), criado a partir de um laser do comprimento de onda do material. Este tema será discutido de maneira mais detalhada no capítulo 3.

2.3 Polímero

O polímero utilizado na preparação das amostras foi o *poli (metilmetacrilato, PMMA)*. Trata-se de um polímero termoplástico, também chamado de plástico. Pode ser fundido diversas vezes, o que favorece o processo de reciclagem, característica desejável atualmente. Sob temperatura ambiente, pode ser maleável, rígido ou mesmo frágil. É formado por cadeias de moléculas lineares dispostas na forma de cordões soltos, porém agregados. As cadeias são ligadas por ligação de Van der Waals, facilmente rompidas com a introdução de energia. A figura 2.13 mostra a estrutura do monômero MMA.

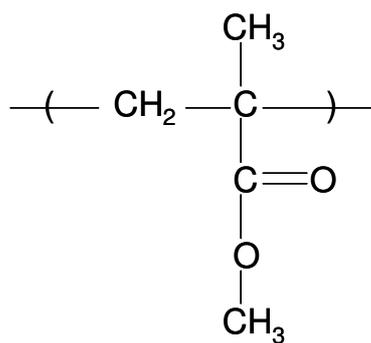


Figura 2.13: Estrutura do monômero (metilmetacrilato) (MMA).

O material polimérico é formado por longas cadeias cujos tamanhos são dados por uma distribuição de Poisson e que dependendo da natureza do polímero se enovelam em uma configuração que dificulta a formação de redes ordenadas ^[54]. A falha no ordenamento das cadeias gera micro cavidades no material que são regiões vazias (*volumes livres locais*), sendo que o somatório de todos os volumes livres locais presentes no material é definido como *volume livre do polímero*. Robertson ^[55] em 1978 postulou que a distribuição de volumes livres em um material polimérico deve seguir a distribuição gamma, representada na figura 2.14, onde V e V_t são os volumes livres da cavidade e total, respectivamente e $\xi (V/V_t)$ é a distribuição gamma.

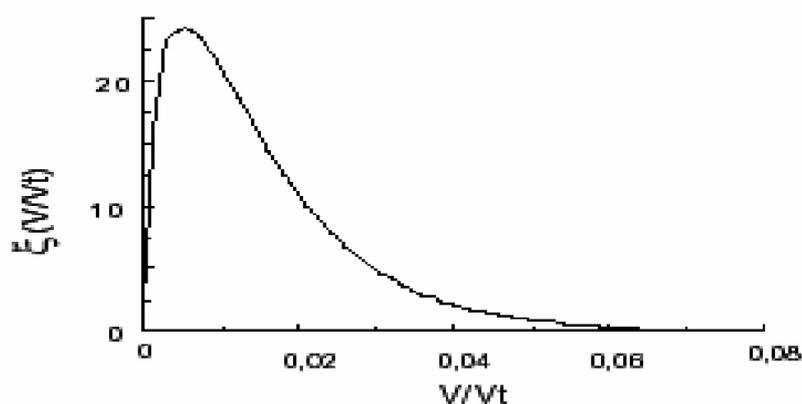


Figura 2.14: Gráfico representando a distribuição gamma de volumes livres em uma matriz polimérica ^[55].

A aplicação deste formalismo às reações de isomerização foto e termoquímicas de compostos azobenzênicos estabelece que haja um volume crítico mínimo abaixo do qual as moléculas estão impedidas de isomerizar, produzindo uma diminuição na velocidade da reação ^[46]. Esse fenômeno atualmente tem sido relacionado com as propriedades físico-químicas da matriz polimérica, como por

exemplo, as propriedades viscoelásticas. Os dados cinéticos são ajustados por diferentes modelos, a fim de estruturar as foto reações no estado sólido. A interpretação dos resultados considera a aplicação das equações propostas por Doolittle ^[25, 56] e por William-Landel-Ferry ^[25, 57], tendo estas como base a teoria do volume livre nos materiais poliméricos ^[58].

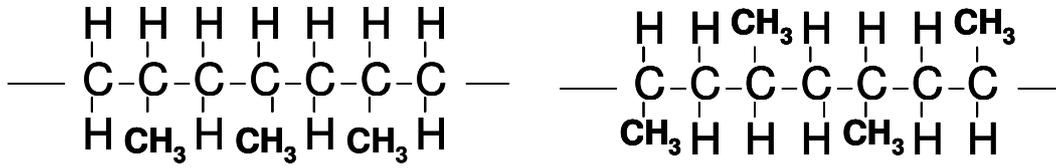
Quanto maior o volume livre presente em um polímero menor será a *temperatura de transição vítrea* (Tg), já que maior será a facilidade das cadeias de se deslocarem umas em relação às outras ^[58]. A temperatura de transição vítrea é um dos mais importantes parâmetros usados no planejamento de processos e produtos poliméricos. Ela permite prever o comportamento de um determinado material numa temperatura, assim como designa indiretamente certas propriedades do material como propriedades mecânicas, resistência à temperatura, etc.

Atualmente, existem algumas técnicas de processamento de filmes poliméricos, que permitem obter materiais com diferentes níveis de ordenamento molecular aos quais se associam propriedades ópticas e físico-químicas. A forma com que o material polimérico está organizado afeta as propriedades fotocromáticas das moléculas, de modo que, a matriz altera as posições e intensidades das bandas de absorção e ainda favorece a conversão entre os isômeros através da diminuição das barreiras energéticas de ativação. Além disso, o processo fotocromático também afeta as propriedades características da matriz, por meio do aumento ou diminuição do tamanho dos poros, alteração da viscoelasticidade e transporte de massa causada por movimentos disfuncionais dos corantes na matriz polimérica ^[25]. A tabela **2.1** traz a classificação dos filmes segundo o ordenamento molecular.

Tabela 2.1: Classificação dos filmes segundo ordenamento molecular ^[25].

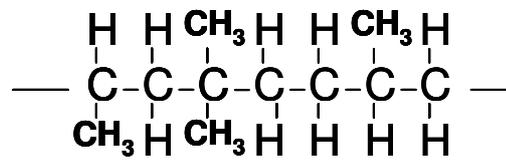
Nível de ordenamento	Matriz	Propriedade óptica
Zero-dimensional	Solução, Polímero amorfo.	Absorção, Refração, Emissão, Reflexão.
Unidimensional	Filmes com separação de fase	Espalhamento de luz
Bidimensional	Filmes estirados, Cristais Líquidos, filmes spin coated	Birrefringência, Dicroísmo
Tridimensional	Cristais Líquidos colestéricos multicamadas (LBK), monocristais.	Poder óptico rotatório, Dicroísmo circular.

A forma de distribuição de grupamentos químicos ao longo de uma cadeia define a taticidade do polímero. Existem três tipos de configuração: *isotático*, *sindiotáticos* e *atático*. Polímeros atáticos apresentam os grupamentos periféricos distribuídos aleatoriamente pelas cadeias, enquanto em polímeros sindiotáticos, os grupamentos periféricos se dispõem alternadamente de um lado e do outro da cadeia. Já polímeros isotáticos apresentam grupamentos periféricos situados em apenas um lado da cadeia polimérica. Como exemplo da influência do tipo de isômero nas propriedades de polímeros, pode-se citar o polipropileno isotático, que é usualmente translúcido e usado na confecção de recipientes. Por outro lado, o polipropileno atático é transparente e possui propriedades mecânicas semelhantes às de um fluido muito viscoso. Quanto mais regular é o polímero, em termos de distribuição de grupamentos periféricos, mais propenso à cristalização o material fica. Assim, em polímeros isotáticos e sindiotáticos, as cadeias poliméricas têm maior habilidade de se empacotarem na forma de cristais. A figura 2.15 mostra as três possíveis conformações das cadeias poliméricas. O polímero utilizado neste trabalho é de origem comercial e na configuração atática.



a)

b)



c)

Figura 2.15: Os três tipos de configuração das cadeias poliméricas. a) isotático, b) sindotático, c) atático

Capítulo 3:

Teoria sobre as técnicas experimentais

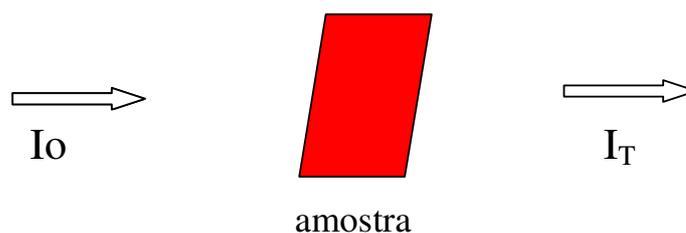
3.1 Espectroscopia de absorção UV-Vis

Todas as substâncias possuem um nível de energia que é uma característica das moléculas que a constituem. Seu nível de energia será determinado pelo número de elétrons na camada de valência dos átomos que constituem este material. Quando um grande número de átomos se agrupa para formar um sólido, os elétrons de valência, perturbados pelos átomos vizinhos, se tornam mais ou menos livres para se mover pelo sólido inteiro.

Quando a luz incide sobre uma substância, uma parte é absorvida seletivamente pela substância conforme a sua estrutura molecular e atômica. Parte da radiação incidente pode ser refletida e/ou espalhada, absorvida e transmitida, dependendo de diversos parâmetros: índice de refração do meio, ângulo de incidência, qualidade óptica da superfície, entre outros. Pode-se associar à intensidade de radiação pela expressão linear (3.1), onde se têm as intensidades incidente, refletida, espalhada, absorvida e transmitida, respectivamente.

$$I_O = I_R + I_E + I_A + I_T \quad (3.1)$$

Em medidas convencionais despreza-se a contribuição dos efeitos de reflexão e espalhamento. As intensidades, incidente (I_0) e transmitida (I_T) são medidas diretamente, logo a intensidade absorvida (I_A) pode ser determinada.



Em 1852, August Beer ^[59] estudou a influência da concentração de soluções com a transmissão da luz. Esta lei ficou conhecida como *Lei de Beer* representada pela equação (3.2), onde I_T e I_0 é a intensidade do feixe transmitido e incidente, respectivamente; α é o coeficiente de absorção e x a espessura da amostra.

$$I_T = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (3.2)$$

Os resultados das medidas determinam o coeficiente de absorção do material, que é definida pelo logaritmo decimal do quociente entre a intensidade da luz incidente e a intensidade da luz transmitida.

$$\frac{I_T}{I_0} = \exp(-\alpha x) \quad (3.3)$$

$$\log\left(\frac{I_0}{I_T}\right) = DO = \log[\exp(\alpha x)] \quad (3.4)$$

onde, α coeficiente de absorção [cm^{-1}], x espessura [cm].

$$DO = \alpha x \log(e) \quad (3.5)$$

$$\alpha = \frac{DO}{x \log(e)} \quad (3.6)$$

$$\alpha = \frac{(2,303)DO}{x} \quad (3.7)$$

3.2 Teoria da difração

A difração foi descoberta pelo físico Francesco M. Grimaldi (1618-1663) ^[60] e anunciada em seu livro *Physico Mathesis de Lumine Coloribus et Iride*, publicado dois anos após a sua morte. No relato de seus experimentos, Grimaldi demonstrou que se um feixe de luz branca passar através de um orifício estreito e, em seguida, atingir um anteparo branco, haverá neste anteparo partes iluminadas na zona situada atrás do obstáculo que deveriam estar na sombra. O fenômeno da difração pode ser explicado pela teoria ondulatória da luz defendida por Christiaan Hygens. O *princípio de Hygens* (1678) ^[61] estabelece que cada ponto da frente de onda possa ser considerado uma nova fonte.

A interferência óptica, observada pelo inglês Robert Hooke, em 1665, e publicada no seu livro *Micrografia* (1665), assim como a difração, é um fenômeno ondulatório da luz. Consiste na interação entre duas ou mais ondas de luz, gerando um efeito luminoso que difere da simples soma dos efeitos de cada onda separadamente. A luz difratada pela rede é a soma da luz difratada por cada uma das linhas. Sendo assim, deve-se considerar a interação entre as ondas de luz, ou seja, a interferência. Ainda

deve-se levar em consideração a fase que decorre dos diferentes caminhos que a luz percorre para deixar a fonte, passar pela rede e chegar ao observador.

3.2.1 Formação das redes de difração

As técnicas holográficas têm sido cada vez mais utilizadas na caracterização de materiais fotossensíveis (em especial os *materiais fotorrefrativos*). Recentemente, a técnica tem se estendido ao estudo de materiais poliméricos contendo fotoreceptores embebidos na matriz ^[62].

Em um cristal fotorrefrativo pode-se ter a presença de uma rede de origem fotorrefrativa e de uma rede de natureza fotocromica. A formação de uma rede fotorrefrativa está associada à redistribuição de elétrons e “buracos” no cristal. O processo de migração e recombinação de cargas gera uma modulação espacial no interior do cristal. Trata-se da modulação do índice de refração e, neste caso, a rede formada é chamada de *rede de fase*. A rede fotocromica, por sua vez, está associada à modulação do coeficiente de absorção do material. Esta rede é chamada de *rede de amplitude*.

Nos materiais poliméricos a formação da rede é devido à presença de fotoreceptores na matriz, por exemplo, moléculas do grupo azo. A absorção de luz por estas moléculas gera anisotropia no material, devido à isomerização fotoinduzida ^[47]. Isto porque, como vimos anteriormente, a molécula azoaromática possui dois isômeros geométricos: *trans* e *cis*. A transição entre os isômeros ocorre por absorção de luz (*trans*→*cis* e *cis*→*trans*, fotoisomerização) e por relaxação térmica (*cis*→*trans*).

É possível encontrar diversas técnicas holográficas que têm sido desenvolvidas para estudar materiais fotorrefrativos. A mais simples é a técnica que utiliza um feixe-prova de baixa intensidade óptica num sistema interferométrico para medir a evolução, ou seja, a formação e/ou apagamento do holograma. Medindo-se a intensidade do feixe-prova difratado é possível determinar, por exemplo, a eficiência de difração do holograma gravado no material. A eficiência de difração é definida como a razão entre a energia da luz difratada e a energia da luz incidente. De forma que, quanto menor a eficiência, mais luz é perdida, o que exige o uso de fontes mais potentes.

A maior dificuldade na utilização do interferômetro no estudo do holograma são as perturbações provocadas por influências externas, que causam erros na medida da fase holográfica ou podem impedir a gravação do holograma. Essas perturbações podem ser devido às correntes de ar, perturbações térmicas e mecânicas, variações da luz, etc.

Neste trabalho, utilizamos a técnica holográfica para gravar e registrar a evolução da rede de difração no filme fino dopado com corante orgânico fotossensível. O filme foi depositado sobre um substrato de vidro, suficientemente polido e não absorvente. A exposição do filme foi feita em um interferômetro, montado sobre um colchão de ar visando minimizar vibrações mecânicas. Para a gravação utilizamos uma fonte de luz monocromática para formação das redes. Um semi-espelho divide o feixe laser em dois e um dos feixes é refletido em um espelho acoplado a um sistema de estabilização. O objetivo deste sistema é controlar a fase e impedir variações no padrão de interferência. O ângulo formado entre os feixes mede 2θ podendo ser ajustado permitindo a confecção de redes de períodos diferentes.

Quando os feixes incidem no filme ocorre a interação entre duas gera um efeito luminoso que é chamado de interferência.

Consideremos duas ondas R e S incidindo simetricamente no material. Essas ondas são perfeitamente coerentes, possuem polarização normal ao plano de incidência e satisfazem automaticamente a condição de Bragg devido à gravação ser em tempo real. A diferença entre os vetores de onda incidentes $\vec{k}_R - \vec{k}_S$ é igual ao vetor de onda da rede \vec{K} ($K = |\vec{K}|$). Como resultado da interferência das duas ondas tem-se em cada direção uma onda transmitida e outra difratada ^[63]. A figura 3.1 ilustra a interferência entre os feixes R e S sobre a amostra.

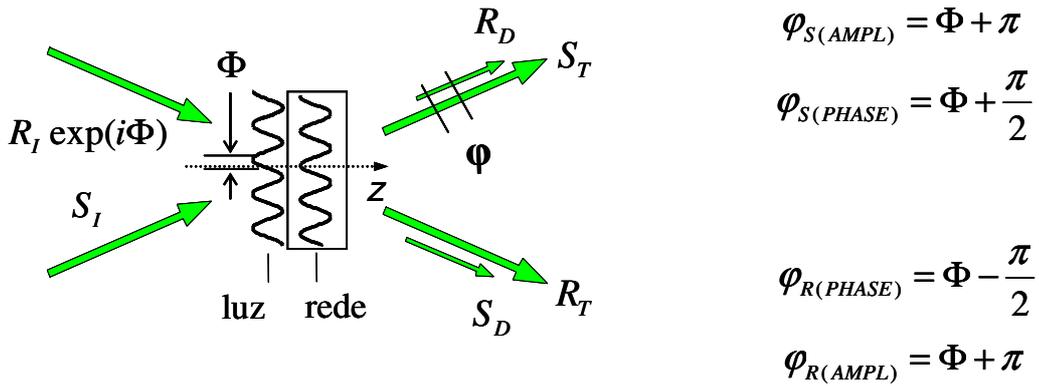


Figura 3.1: Esquema da interferência entre os feixes R e S incidindo sobre a amostra. Os feixes R_D e S_D são os feixes difratados e R_T e S_T os feixes transmitidos. Φ é a diferença de fase entre o padrão de interferência e a rede.

Deste modo, podemos escrever a interação entre as ondas R e S como:

$$|R_I| = |R_T| + |R_D| \quad (3.8)$$

$$|S_I| = |S_T| + |S_D| \quad (3.9)$$

As resultantes da interferência das duas ondas podem ser expressas através da intensidade, que é medida na saída do material.

$$I_R = |R_T + S_D|^2 \quad (3.10)$$

$$I_S = |S_T + R_D|^2 \quad (3.11)$$

Podemos escrever as intensidades I_R e I_S utilizando a relação já conhecida de interferência de duas ondas ^[63].

$$I_R = I_{R_T} + I_{S_D} + 2\sqrt{I_{R_T} I_{S_D}} \cos \varphi_R \quad (3.12)$$

$$I_S = I_{S_T} + I_{R_D} + 2\sqrt{I_{S_T} I_{R_D}} \cos \varphi_S \quad (3.13)$$

onde, φ_R e φ_S é a diferença de fase entre as ondas transmitida e difratada nas direções R e S , respectivamente.

A defasagem entre o padrão de luz e a rede é dada por Φ . O acoplamento de amplitude é máximo quando $\Phi = \pm \frac{\pi}{2}$ e nulo para $\Phi = 0$ ou π . As perturbações de fase alteram o valor de Φ e geram variações nas intensidades I_R e I_S . Sendo assim, podemos relacionar a diferença de fase entre o padrão de luz e a rede (Φ) com a diferença de fase entre as ondas transmitida e difratada na saída do material (φ). Isto implica que as diferenças de fase Φ e φ estão diretamente relacionadas ^[63].

Existem diferenças nas propriedades de difração de uma rede de fase e de uma rede de amplitude. Estas diferenças são fundamentais para podermos diferenciar as duas redes no material. Nos cristais fotorrefrativos, quando não há presença de um campo elétrico externo a redistribuição de cargas ocorre devido à difusão, e neste caso a rede de difração de fase se forma defasada de $\pm \frac{\pi}{2}$ do padrão de franjas. Ou seja, acontece uma quebra na simetria entre os feixes de escrita. A consequência da quebra de simetria é uma transferência de energia entre os feixes ao longo da espessura do material. De modo que, enquanto numa direção a energia do feixe aumenta, na outra a energia do feixe diminui. Já numa rede de amplitude não ocorre quebra na simetria, porque se trata de um fenômeno local e, portanto simétrico ao padrão de interferência. Deste modo, não ocorre troca de energia entre os feixes ^[64].

Em geral, o coeficiente de absorção e o índice de refração são modulados segundo as equações **3.14** e **3.15**, respectivamente ^[65].

$$\Delta\alpha(x) = \bar{\alpha}_1 \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \quad (3.14)$$

$$\Delta n(x) = \bar{n}_1 \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \quad (3.15)$$

onde, $\bar{\alpha}_1$ e \bar{n}_1 são as amplitudes de modulação do coeficiente de absorção e do índice de refração, respectivamente; $\Lambda = \frac{\lambda}{2\bar{b} \sin \theta}$ corresponde ao período das franjas de interferência; λ o comprimento de onda; \bar{b} é valor médio do índice de refração e 2θ o ângulo entre os vetores de propagação das ondas.

Pode-se utilizar a Teoria de Ondas Acopladas ^[65; 66] para caracterização do material usando técnicas holográficas. Usando a Teoria de Ondas Acopladas pode-se obter a amplitude do campo elétrico da onda difratada como sendo:

$$E_D = H E_R \quad (3.16)$$

$E_R \equiv$ Amplitude do campo elétrico do feixe R.

$H \equiv$ Amplitude de difração (complexa)

No limite ($|H| \ll 1$) e para modulações baixas ($\Delta n \ll 1$ e $\Delta \alpha \ll 1$) pode-se escrever a amplitude de difração como:

$$H = -D \left(\sqrt{\eta_A} + i\sqrt{\eta_P} \right) \quad (3.17)$$

onde, $\sqrt{\eta_A}$ e $\sqrt{\eta_P}$ são as eficiências de difração da rede de amplitude e de fase, respectivamente. D é o valor da atenuação média da amostra devido a perdas com a absorção e é expresso como:

$$D = \exp\left(\frac{-\bar{\alpha} d}{\cos\theta}\right) \quad (3.18)$$

onde d é a espessura da amostra.

Dada à atenuação que o feixe R experimenta devido ao valor médio do coeficiente de absorção da amostra, pode-se escrever a eficiência de difração da rede de fase e de amplitude como:

$$\sqrt{\eta^p} = \frac{\bar{n} \pi d}{\lambda \cos \theta} \quad (3.19)$$

$$\sqrt{\eta^A} = \frac{\bar{\alpha}_1 d}{2 \cos \theta} \quad (3.20)$$

A eficiência de difração das redes de fase e amplitude deriva diretamente do índice de refração e do coeficiente de absorção do material. Tem-se ainda que, a onda difratada por uma rede “mista”, ou seja, de fase e de amplitude, tem dois termos dependentes das modulações e estes termos não estão acoplados para $\sqrt{\eta^A}$ e $\sqrt{\eta^p} \ll 1$.

A fase de $\pm \frac{\pi}{2}$ entre os feixes difratados nas medidas de $\sqrt{\eta^A}$ e $\sqrt{\eta^p}$ torna possível medir separada e simultaneamente as duas redes presentes no material.

Capítulo 4:
Preparação e técnicas experimentais

4.1 Preparação das amostras

As amostras foram preparadas a partir da reação de hidrólise do Tetraethoxysilane (TEOS) (Aldrich 98%) em meio ácido na presença do polímero Polimetilmetacrilato (PMMA). Inicialmente, dissolvemos 6,00g de PMMA em 125 ml Tetrahidrofuran (THF) (Aldrich) durante aproximadamente 5 horas em temperatura ambiente.

Após este período separamos uma quantidade da solução (PMMA/THF) e misturamos com o TEOS sob agitação magnética. Todas as amostras receberam um volume adicional de THF antes da reação de hidrólise a fim de diminuir a viscosidade da solução. A reação de hidrólise ocorreu em meio ácido, devido à adição de HCl (0.15N). A solução obtida permaneceu sob agitação magnética por 24 horas em um recipiente fechado para evitar a evaporação de solventes.

Diferentes conjuntos de amostras foram preparados variando-se a relação entre Si/PMMA. As relações utilizadas estão presentes na tabela **4.1**.

Tabela 4.1: Porcentagens em massa utilizadas entre Si e PMMA.

Si	PMMA	Amostra
100%	0%	100-0T
75%	25%	75-25T
75%	25%	75-25E
50%	50%	50-50T
25%	75%	25-75T
0%	100%	0-100T

Observando a tabela **4.1** existem dois conjuntos de amostras com a mesma proporção 75%Si/25%PMMA. Porém o que difere um conjunto do outro é que além do solvente THF tem-se a adição de etanol (75-25E) e a não adição (75-25T) antes da reação de hidrólise. Ou seja, variamos o solvente utilizando a mesma proporção de Si/PMMA.

Os filmes foram depositados sobre substrato de vidro, previamente limpo e seco. A deposição dos filmes no substrato foi realizada utilizando-se a técnica dip coating. Esta técnica consiste em mergulhar o substrato na solução sob velocidade controlada. O equipamento utilizado na preparação dos filmes foi construído no nosso laboratório de Novos Materiais. Após a deposição os filmes foram rapidamente levados à estufa onde permaneceram à 100°C por 15 minutos para completa reação de policondensação e secagem.

Inicialmente, os filmes foram preparados sem a presença do corante, pois assim, era possível visualizar a qualidade óptica dos filmes. O critério escolhido foi a homogeneidade do filme, analisando-se a rugosidade na superfície, a presença de bolhas, regiões opacas e sem polímero. Depois de testada a solução, o corante DR1 em pó foi adicionado, mantendo-se a mesma relação em massa do corante em todas as soluções. Este procedimento forneceu amostras com densidade óptica entre 0.0 e 2.0.

4.2 Tratamento térmico

O tratamento térmico foi realizado em um equipamento da BP Engenharia, composto por um forno acoplado a um computador. Este equipamento possui um sistema de rampas e patamares controlado por um sistema PID, além de permitir que os tratamentos sejam realizados em atmosfera controlada. As amostras foram cortadas com um diamante de vidraceiro nas dimensões de 1x 2 cm. Isso foi necessário para escolher a região mais homogênea do filme e adequar a amostra ao suporte utilizados no tratamento térmico e nas medidas de absorção

As amostras foram caracterizadas opticamente após tratamento térmico por 30 minutos em temperaturas que variaram de 100 °C até 250 °C.

4.3 Técnica da espectroscopia de absorção na região UV-Vis

O equipamento utilizado para medidas de absorção UV-Vis dos filmes foi um espectrofotômetro de absorção Varian Cary 50. Ele é composto por uma fonte de

radiação eletromagnética, por um conjunto de componentes ópticos, que são responsáveis por levar a radiação até a amostra e por detectores, que medem a intensidade de radiação. A aquisição dos dados foi realizada com o auxílio de um computador acoplado ao equipamento. Os espectros obtidos foram visualizados através de um software cedido pelo fabricante do espectrofotômetro. A figura 4.1 traz um esquema do espectrofotômetro utilizado nas medidas de absorção.

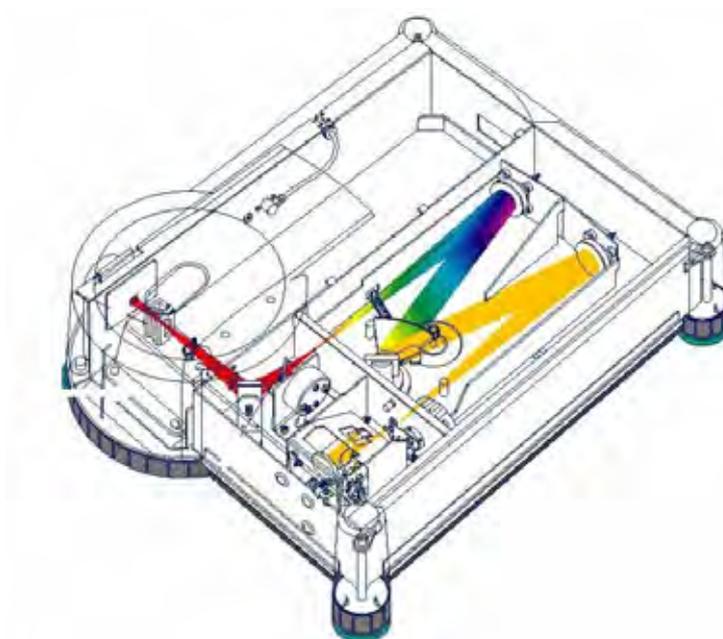


Figura 4.1: Esquema óptico do equipamento utilizado para as medidas de absorção.

4.4 Técnica para detecção das redes de difração

A técnica utilizada para detecção das redes de difração nos filmes dopados é a mesma empregada para estudar redes em materiais fotorrefrativos ^[66]. Trata-se de um experimento que utiliza dois feixes e técnicas de modulação da fase. Essa técnica é

conhecida como *mistura de dois feixes* e é empregada para estudar cristais, por exemplo, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO). A figura 4.2 ilustra a montagem experimental.

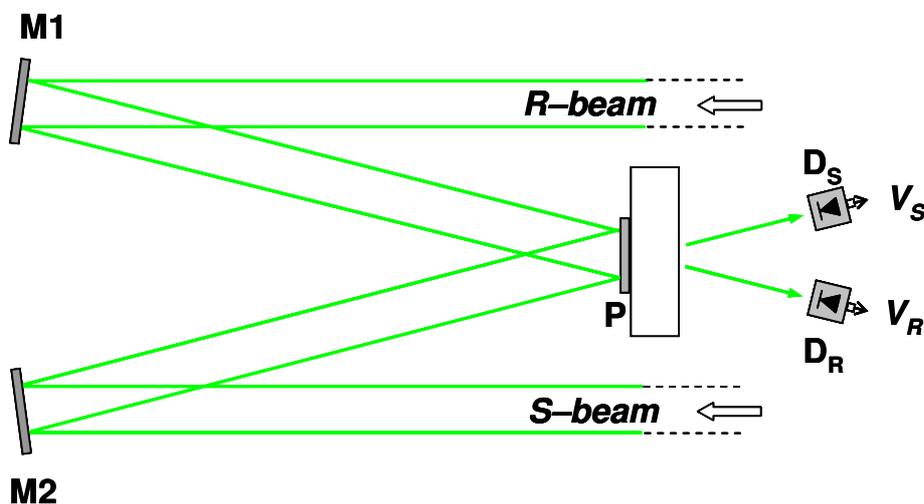


Figura 4.2: Esquema da montagem experimental utilizada no experimento. O filme (P) foi preso a um bloco de vidro (G) com glicerol a fim de casar o índice de refração dos materiais e evitarmos múltiplas reflexões. D_R e D_S representam os detectores e, V_S e V_R o sinal obtidos dos feixes S e R.

A técnica consiste no processamento do sinal obtido pela interferência entre duas ondas e o controle da diferença de fase (φ) entre elas. A interferência de duas ondas ópticas gera um padrão de luz, com regiões claras e escuras, que dependerá da diferença de fase entre elas. Introduzindo uma modulação senoidal de fase ($\psi \sin \omega t$) em um dos braços do interferômetro, de pequena amplitude e alta frequência ($\omega \gg 1s$), geram-se sinais harmônicos na intensidade da luz na mesma frequência da modulação.

Os termos de primeiro e segundo harmônicos estão em quadratura de fase e são usados para gerar um novo sinal de segundo harmônico, que é processado no amplificador lock-in. O sinal demodulado no amplificador lock-in pode fornecer

diretamente a medida da diferença de fase, a amplitude da interferência e pode servir como sinal de erro para controle de fase entre as ondas ^[63]. A figura 4.3 ilustra um interferômetro com dois feixes, R e S , incidindo em um material fotossensível, que funciona como um “misturador de ondas”. A intensidade óptica dos feixes, transmitido e difratado, é detectada pelo fotodetector (D).

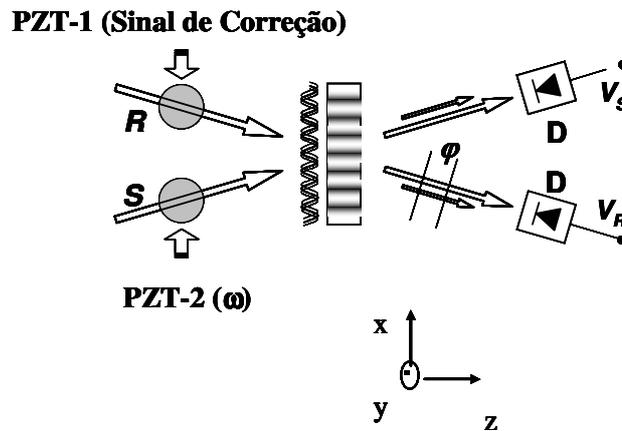


Figura 4.3: Montagem experimental. V_S e V_R são os detectores; ϕ é a fase entre os feixes transmitido e difratado. PZT-1 corrige qualquer movimentação do padrão de luz. PZT-2 modula a fase em ω .

Os detectores posicionados nas direções R e S recebem o valor da intensidade dos feixes. Podemos converter as intensidades dos sinais em voltagens, de maneira que: $V_R = \kappa I_R$ e $V_S = \kappa I_S$, onde κ é uma fator de conversão. Isso nos permite, através de recursos eletrônicos, medir a soma e a diferença entre os sinais.

$$V_{\Delta} = V_R - V_S \quad (4.1)$$

$$V_{\Sigma} = V_R + V_S \quad (4.2)$$

A figura 4.4 traz de forma simplificada a montagem experimental utilizada na medida da eficiência de difração dos filmes.

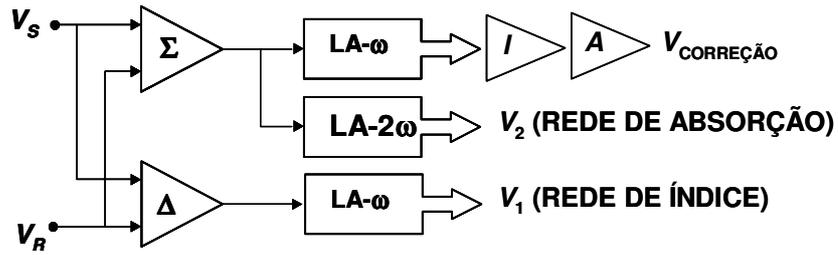


Figura 4.4: Montagem experimental simplificada. Os amplificadores lock-in somam ($V_{\Sigma} = V_R + V_S$) e subtraem ($V_{\Delta} = V_R - V_S$) os sinais e dão os harmônicos ω e 2ω . Em V_1 tem-se a rede de índice e V_2 a rede de amplitude.

As componentes de primeiro e segundo harmônicos são detectadas nas saídas do interferômetro e podem ser escritas como: $V_{\Delta}^{\omega} \sin \omega t$ e $V_{\Delta}^{2\omega} \cos 2\omega t$, respectivamente. Os amplificadores lock-in (figura 4.4) fornecem o valor efetivo da voltagem, deste modo devemos escrever:

$$V_1 = \left(\frac{V_{\Delta}^{\omega}}{\sqrt{2}} \right) = -4\sqrt{2} km_1 \sqrt{I_R^0 I_S^0} \sqrt{\eta(1-\eta)} \sin \varphi \quad (4.3)$$

$$V_2 = \left(\frac{V_{\Delta}^{2\omega}}{\sqrt{2}} \right) = 4\sqrt{2} km_2 \sqrt{I_R^0 I_S^0} \sqrt{\eta(1-\eta)} \cos \varphi \quad (4.4)$$

onde, $m_q = J_q(\psi)$ corresponde a função de Bessel de ordem q com argumento ψ .

A montagem experimental simplificada (figura 4.4) mostra que a adição dos sinais está associada exclusivamente à rede de modulação de amplitude, enquanto que a subtração está associada exclusivamente à rede de modulação de fase. Portanto isto nos permite medir a contribuição de cada rede separadamente.

Desta forma, as aproximações permitem que a eficiência de difração e a fase possam ser determinadas a partir das voltagens V_1 , V_2 e V_Σ usando a relação:

$$\sqrt{\eta(1-\eta)} = \frac{\sqrt{\left(\frac{V_1}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{V_2}{m_2}\right)^2}}{2\sqrt{2} V_\Sigma} \quad (4.5)$$

$$\text{tag } \varphi = \frac{-m_2 V_1}{m_1 V_2} \quad (4.6)$$

Como, $\eta \ll 1 \rightarrow (1-\eta) \cong 1$

As expressões acima são válidas para $\eta \ll 1$ e neste caso os sinais não são acoplados, ou seja, uma rede não modifica a outra. A eficiência de difração computada a partir da expressão acima (equação 4.5) é equivalente à razão entre o feixe difratado e a soma das intensidades da luz gerada pelos feixes difratado e transmitido.

Capítulo 5: Resultados e discussões

5.1 Espectros de absorção no UV-Vis

Neste capítulo são mostradas as medidas de absorção para diferentes condições de tratamento térmico das amostras. À medida que os resultados forem sendo apresentados faremos uma discussão qualitativa dos mesmos.

As figuras **5.1** e **5.2** mostram os espectros de absorção dos filmes 75-25E e 75-25T, respectivamente. Os espectros foram realizados com os filmes em temperatura ambiente após serem submetidos a diferentes temperaturas de tratamento térmico. Observa-se que o espectro da amostra 75-25E (figura **5.1**) apresenta duas bandas de absorção centradas em 505 nm e 403 nm. A banda de absorção centrada em 403 nm é totalmente extinta após tratamento em temperatura de 125 °C. Já a banda centrada em 505 nm apresenta um aumento gradativo de sua intensidade até a temperatura de tratamento de 125°C e a partir dessa temperatura, sua intensidade é reduzida, sendo totalmente extinta após tratamento em temperaturas de 250°C. No espectro da amostra 75-25T (figura **5.2**) tem-se apenas a banda centrada em 500 nm, que diminui gradativamente com o aumento da temperatura de tratamento.

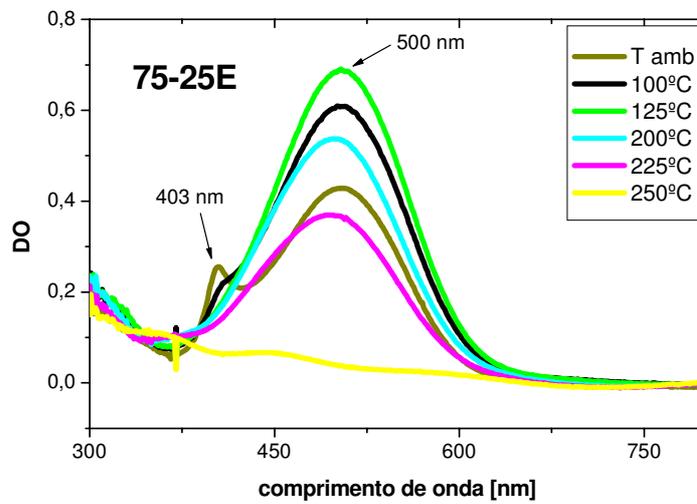


Figura 5.1: Espectro de absorção da amostra 75-25E realizado em temperatura ambiente após o tratamento térmico em diferentes valores de temperatura.

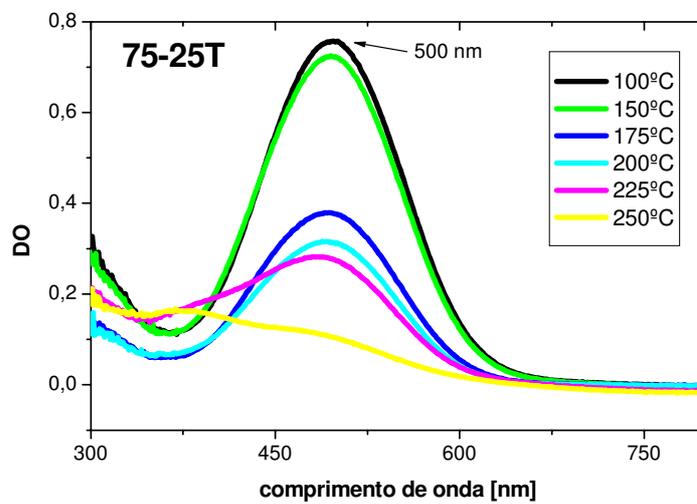


Figura 5.2: Espectro de absorção da amostra 75-25T realizado em temperatura ambiente após o tratamento térmico em diferentes valores de temperatura.

A banda centrada em 500 nm corresponde à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do isômero na configuração *trans*, que apresenta absorção na região visível do espectro. Esta banda é atribuída aos monômeros do DR1 presentes no filme. Esta evidência está presente nos dois conjuntos de amostras, 75-25E e 75-25T. A diminuição da intensidade de banda centrada em 500 nm é devido à eliminação dos cromóforos com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

A origem da banda centrada em 403 nm na amostra 75-25E foi investigada através da medida do espectro de absorção dos filmes sem tratamento térmico no espectrofotômetro, em temperatura ambiente, na presença de uma fonte de luz de comprimento de onda de 543,5 nm. Esta fonte de luz foi denominada de *laser auxiliar*. O laser auxiliar foi posicionado de modo que a área iluminada fosse à mesma registrada pelo espectrofotômetro. As medidas foram realizadas com o laser auxiliar ligado, ou seja, “*com luz*”, e com o laser auxiliar desligado, ou seja, “*sem luz*”. Inicialmente, tiramos um espectro de absorção com o laser auxiliar desligado e depois com o laser auxiliar ligado. O laser auxiliar ficou ligado sob a amostra por aproximadamente 4 horas. A figura 5.3 mostra o espectro de absorção do filme 75-25E com e sem o laser auxiliar.

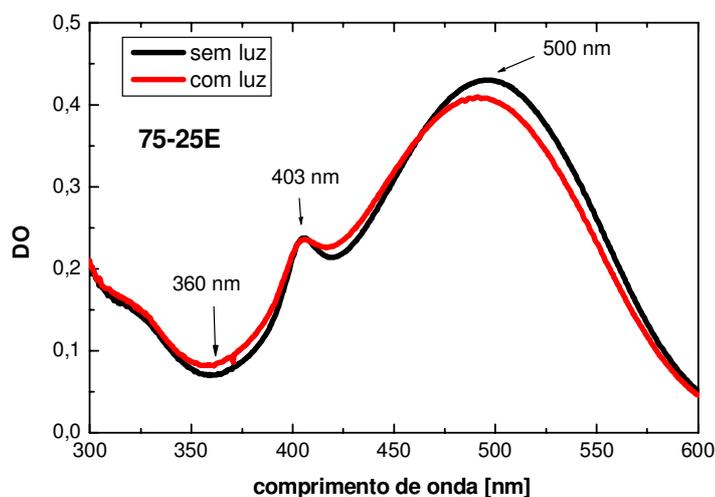


Figura 5.3: Espectro de absorção do filme 75-25E em temperatura ambiente realizada com o laser auxiliar ligado, “com luz”, de comprimento de onda de 543,5 nm por aproximadamente 4 horas e com o laser auxiliar desligado, “sem luz”.

Observa-se que a banda centrada em 505 nm na amostra 75-25E é deslocada, sob a ação da luz. O mesmo não ocorre com a banda centrada em 403 nm, que permanece inalterada. Como já dissermos, a banda centrada em 500 nm é característica da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do DR1 e indica a absorção dos isômeros em *trans* presentes no filme. Desta forma, temos a isomerização fotoinduzida (*fotoisomerização*) dos cromóforos dentro da matriz polimérica. Ou seja, os isômeros do estado *trans* foram para o estado *cis*. Esta evidência vem do fato de termos um aumento da banda centrada em 360 nm, que é característica da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do isômero em *cis*, que apresenta absorção na região UV do espectro. O efeito fotocromático é reversível, desde que não haja deterioração dos filmes. A alteração desta banda na presença da luz representa um efeito fotocromático cujo responsável foi a fotoisomerização dos cromóforos.

Outra maneira de evidenciar a isomerização fotoinduzida é medir o espectro de absorção do filme dopado e utiliza-lo como linha de base. Em seguida fazer um novo espectro de absorção sob ação da luz. Portanto, tiramos uma *linha de base* no espectrofotômetro, que consiste no sinal de absorção do filme dopado mais o substrato. A linha de base representa o sinal da absorção dos isômeros em *trans* presentes no filme. Em seguida, tiramos um espectro de absorção do mesmo filme dopado agora com o laser auxiliar ligado. Desta maneira, o sinal obtido no espectro de absorção com o laser auxiliar ligado representa somente o resultado da isomerização fotoinduzida das moléculas azoaromáticas presentes no filme. A figura 5.4 traz o resultado desta medida. A área da banda centrada em 500 nm corresponde à falta de isômeros em *trans*. Enquanto que a área da banda centrada em 360 nm corresponde ao aparecimento de isômeros em *cis*.

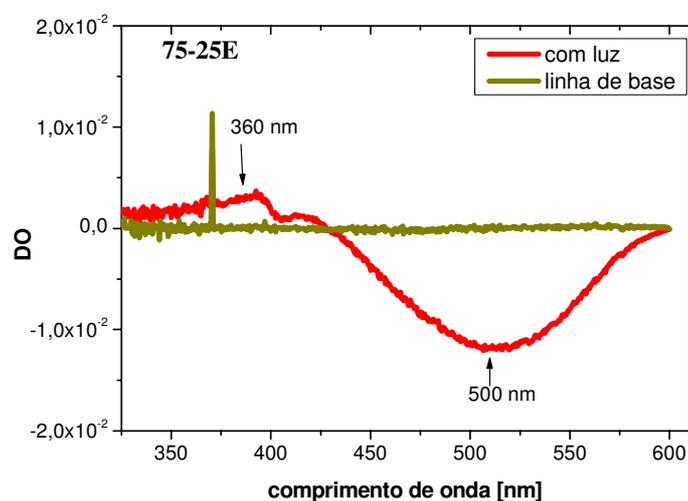


Figura 5.4: Espectro de absorção da amostra 75-25E descontando a absorção do filme dopado e do substrato. A área da banda centrada em 500 nm corresponde aos isômeros em *trans* e a área da banda centrada em 360 nm corresponde aos isômeros em *cis*.

Analisando a figura 5.3 e 5.4 podemos observar que a banda centrada em 403 nm não apresenta efeito fotocromico. Sabe-se que os corantes orgânicos, quando em altas concentrações ou na presença de solventes polares, podem formar dímeros, os quais apresentam, em geral, bandas de absorção centradas em comprimentos de onda menores do que as bandas apresentadas pelos monômeros. Analisando as figuras 5.3 e 5.4 e considerando a possibilidade dos corantes orgânicos se agregarem associamos a banda de absorção centrada em 403 nm à presença de dímeros do DR1. Portanto, a área da banda, em unidades coerentes, centrada em 403 nm na figura 5.3 é proporcional ao número de dímeros do corante presente na amostra. Outra evidência é que a banda de absorção centrada em 403 nm não apresenta efeito fotocromico, mas seu desaparecimento com o tratamento térmico (figura 5.1) contribui para o aumento da banda centrada em 505 nm. Ou seja, os dímeros, ou melhor, os agregados de moléculas presentes no filme, foram extintos com o tratamento térmico gerando monômeros, que contribuíram para o aumento da intensidade da absorção em 505 nm. A ocorrência de dímeros no filme 75-25E é atribuída ao fato de termos adicionado etanol como solvente na preparação da amostra. Para fins ilustrativos a figura 5.5 apresenta a comparação qualitativa dos efeitos fotocromicos apresentados pelos filmes 75-25E e 75-25T.

Apesar do efeito observado para a amostra 75-25T ser maior, não podemos dizer que essa amostra apresenta maior efeito fotocromico porque a comparação não pode ser direta, pois devemos levar em consideração a espessura dos filmes.

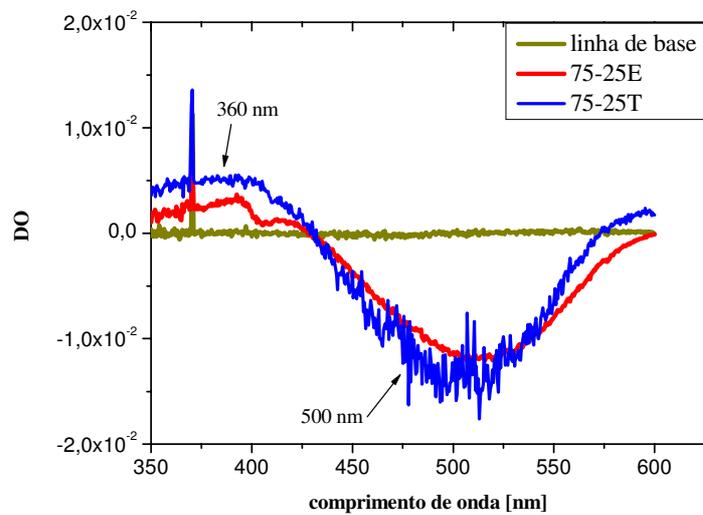


Figura 5.5: Espectro de absorção dos filmes 75-25E e 75-25T comparando os sinais da absorção na presença do laser auxiliar (com luz).

5.2 Medida da eficiência de difração

A figura 5.6 mostra a evolução temporal do sinal da fotoisomerização do DR1. Na figura temos ciclos de escrita e apagamento da rede de amplitude do filme 0-100T. Este efeito se estende também para a rede de fase. Os resultados mostram a reversibilidade do sistema e que se trata de uma rede dinâmica, ou seja, podemos escrever e apagar a rede.

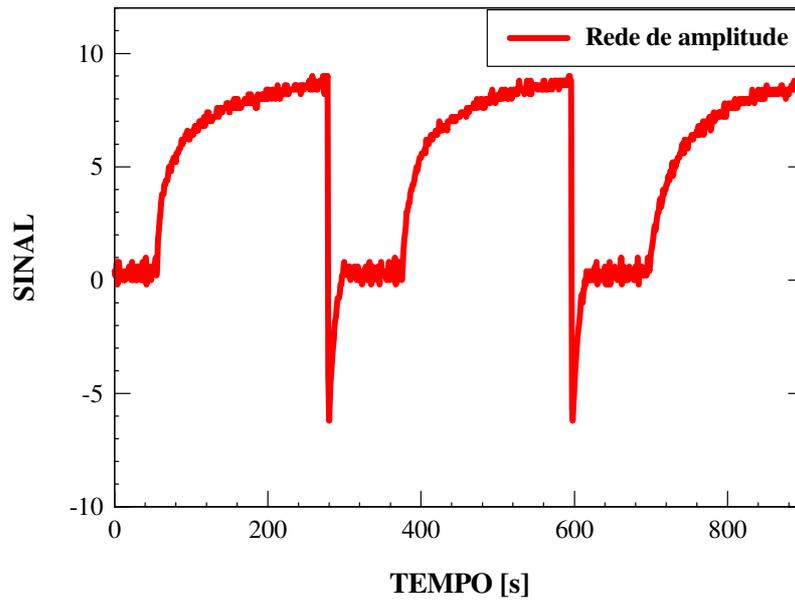


Figura 5.6: Evolução temporal da rede de amplitude do filme 0-100T mostrando a reversibilidade do sistema.

A eficiência de difração das redes de fase e amplitude deriva diretamente do índice de refração e do coeficiente de absorção do material. Têm-se dois termos dependentes das modulações dados por $(\Delta n$ e $\Delta\alpha$). Estes valores são obtidos medindo-se a eficiência de difração para as redes de fase e amplitude. As curvas foram ajustadas por uma função biexponencial escrita como:

$$\eta = \left(b * \exp\left(-\frac{t}{c}\right) - (a-b) * \exp\left(-\frac{t}{d}\right) \right) \quad (5.1)$$

A equação **5.1** permite-nos obter valores de alguns parâmetros, tais como constante de tempo característico c e d e amplitude das redes b e $(a-b)$. Ou seja, podemos conhecer as constantes de tempo características através do ajuste das curvas.

De forma que teremos duas constantes de tempo para cada fase. A constante de tempo c corresponde ao *processo rápido* (primeiro termo da equação 5.1). Já a constante de tempo d corresponde ao *processo lento* (segundo termo da equação 5.1).

A figura 5.7 traz a evolução temporal da eficiência de difração da rede de fase dos filmes 0-100T, 25-75T, 50-50T e 75-25T, preparados com diferentes porcentagens entre Si e PMMA, respectivamente, quando bombeado com comprimento de onda de 532 nm e intensidade de 2,34 mW/cm². O filme 100-0T não apresentou sinal durante a gravação.

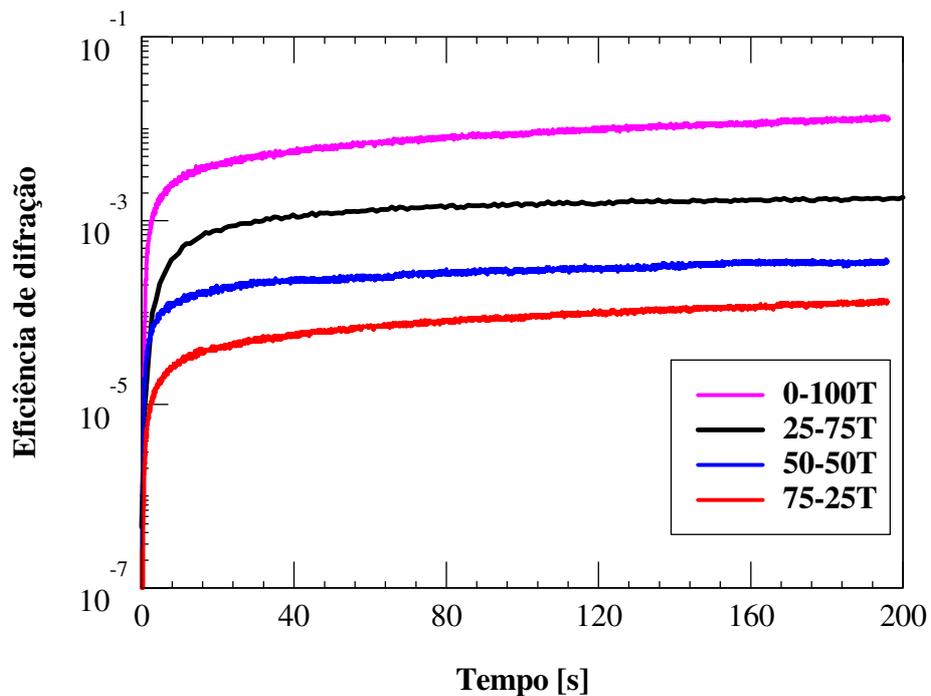
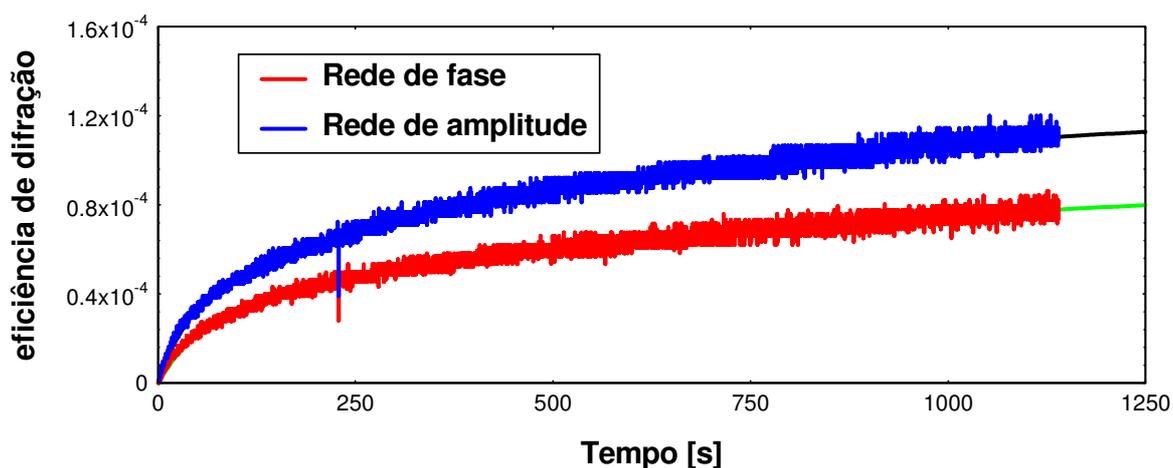


Figura 5.7: Evolução temporal da eficiência de difração da rede de fase em escala logarítmica para os filmes com diferentes porcentagens de Si e PMMA.

A amostra que apresentou maior eficiência de difração foi a 0-100T. Analisando o gráfico acima vemos que houve uma diminuição da eficiência de difração

das redes com o aumento da porcentagem de Si presente na amostra. Esta hipótese é justificada pelo fato de que na ausência do polímero o efeito da isomerização do DR1 não é detectado. Isto porque, o corante não se liga à matriz inorgânica e sim ao polímero por meio de ligações de Van der Waals ou pontes de hidrogênio. O que justifica a ausência de sinal na amostra 100-0T, onde temos 100% de Si.

Existem diferenças nas propriedades de difração por uma rede de fase e por uma rede de amplitude, como discutido no capítulo 3. Estas diferenças são fundamentais para podermos diferenciar as duas redes no material. A montagem experimental detalhada no capítulo 4 utiliza desta diferença entre as redes para medir o efeito de cada uma delas simultaneamente. A figura 5.8 mostra a gravação simultânea e o ajuste pela equação 5.1 das redes de fase e amplitude na amostra 0-100T para diferentes valores de intensidade do laser. Escolhemos a amostra 0-100T para estes testes.



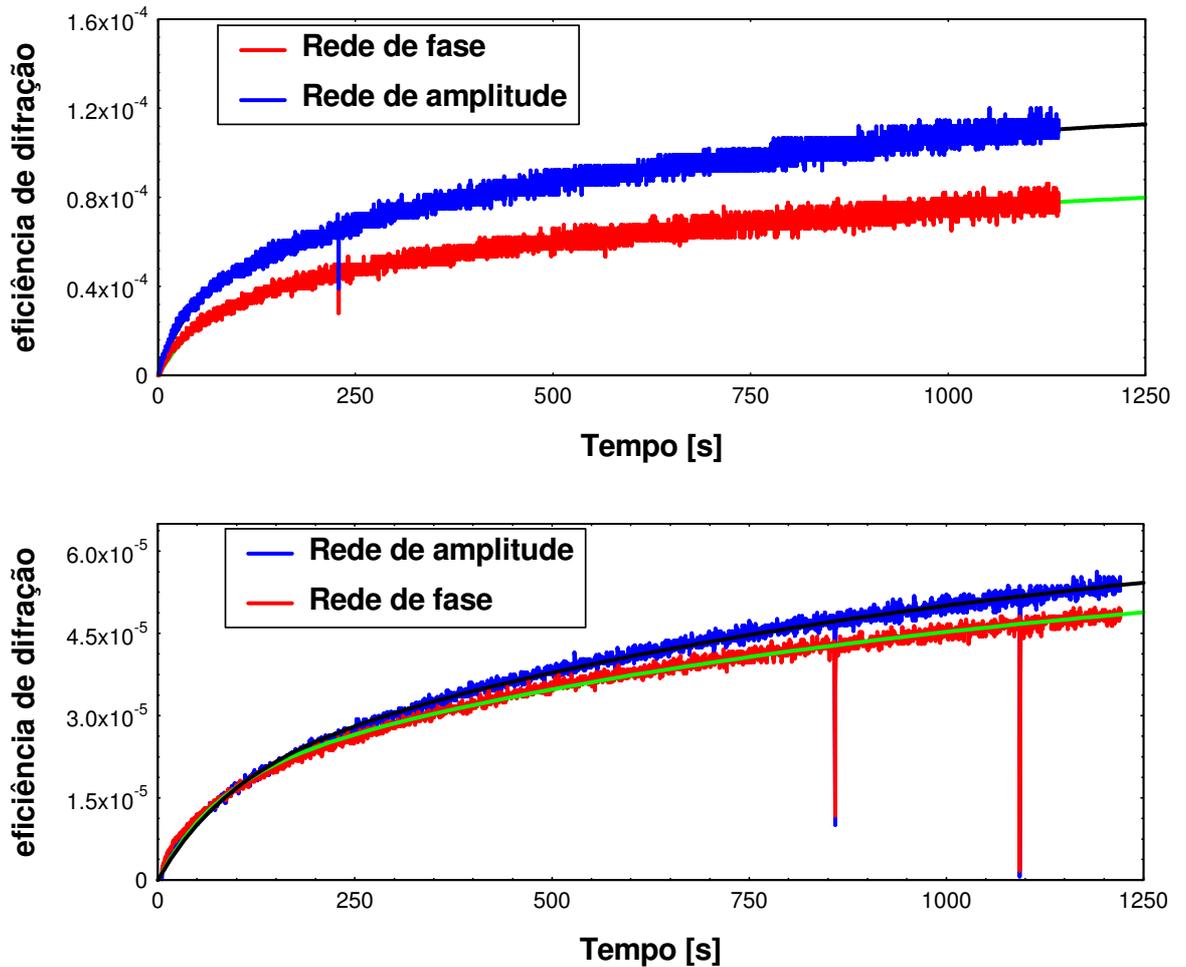


Figura 5.8: Evolução temporal da eficiência de difração da rede de amplitude e da rede de fase do filme 0-100T para intensidades de $13,546 \text{ mW/cm}^2$, $2,34 \text{ mW/cm}^2$ e $0,936 \text{ mW/cm}^2$, respectivamente.

A medida da eficiência de difração do filme 0-100T variando a intensidade do feixe de escrita permite-nos, através das equações 3.19 e 3.20, relatadas no capítulo 3, calcular a modulação do coeficiente de absorção e do índice de refração variando a intensidade do laser de escrita. O período da rede é $0,716 \mu\text{m}$ ($\text{sen}\theta = 0,37$) e têm-se $1,39 \text{ linhas}/\mu\text{m}$. A espessura do filme mede 250 nm e o comprimento de onda do feixe

de escrita é de 532 nm. Os resultados da modulação do coeficiente de absorção e do índice de refração estão dispostos na tabela 5.1 abaixo.

Tabela 5.1: Valores da modulação do coeficiente de absorção e do índice de refração.

Intensidade (mW/cm ²)	η^A	η^P	$\Delta\alpha$ (mm ⁻¹)	Δn
13,546	$2,02 \times 10^{-4}$	$1,39 \times 10^{-4}$	113,7	$8,0 \times 10^{-3}$
2,34	$1,44 \times 10^{-4}$	$7,92 \times 10^{-5}$	96,0	$6,0 \times 10^{-3}$
0,936	$6,56 \times 10^{-5}$	$5,62 \times 10^{-5}$	64,8	$5,1 \times 10^{-3}$

Analisando a tabela 5.1 notamos que a modulação do índice de refração e do coeficiente de absorção varia conforme a intensidade do laser. Sendo assim, quanto maior a intensidade do laser maior é a modulação do índice de refração e do coeficiente de absorção somente até o nível de saturação. Este resultado já era esperado, uma vez que variando a intensidade do laser de escrita estamos variando a quantidade de energia cedida ao sistema e, conseqüentemente influenciando na modulação deste sistema.

Outro resultado interessante é o valor das constantes de tempo característico das redes de fase e de amplitude obtidos através do ajuste das curvas. O fato de termos duas funções distintas faz do ajuste biexponencial um bom recurso para descrever a evolução temporal da fotoisomerização. No início da gravação o sinal evolui rapidamente, porque temos muitos cromóforos em *trans*, que absorvem luz e isomerizam passando para o estado *cis*. À medida que o tempo passa parte dos cromóforos em *cis* passam para *trans*, ou porque absorveram luz (fotoisomerização) ou espontaneamente por relaxação térmica. Estes processos possuem constantes de tempo característico distintas devido à diferença na polarizabilidade dos estados *cis* e *trans*.

Essa diferença de polarizabilidade se reflete no valor do índice de refração. Deste modo, é necessário que se faça um ajuste biexponencial da função para tratarmos dos dois processos.

O fato de ajustarmos as curvas utilizando uma função biexponencial mostra que o alinhamento molecular e a mudança da população envolvem duas constantes de tempo que dependem principalmente da intensidade da luz e da eficiência quântica da fotoisomerização. Pode-se analisar ainda a evolução destas constantes de tempo em função da potência do feixe utilizado na gravação. A figura 5.9 traz o gráfico das constantes de tempo em função da intensidade do feixe.

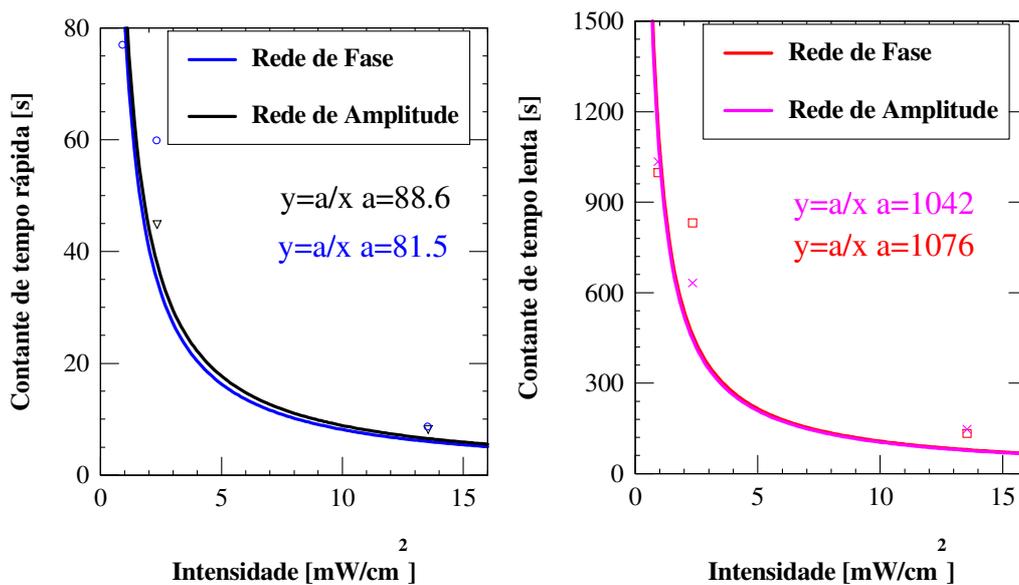


Figura 5.9: Gráfico das constantes de tempo características das redes de difração em função da intensidade do feixe. As constantes de tempo rápida e lenta correspondem ao início e ao final da curva da eficiência de difração, respectivamente.

Analisando o gráfico acima podemos observar que o valor da constante de tempo rápida das redes de fase e de amplitude é o mesmo, a menos de um erro experimental. O mesmo ocorre com a constante de tempo lenta. Este resultado mostra que ambas as redes são derivadas de um mesmo processo. Ou seja, as redes de fase e de amplitude são derivadas da modulação do índice de refração e do coeficiente de absorção, respectivamente, gerada pela fotoisomerização do DR1. Podemos ver que o valor da constante de tempo lenta é dez vezes maior que o valor da constante de tempo rápida para a mesma rede. Outro resultado é que para altas intensidades as constantes de tempo têm valor baixo e, para baixas intensidades as constantes de tempo têm valor alto. Ou seja, a constante de tempo evolui com o inverso da intensidade.

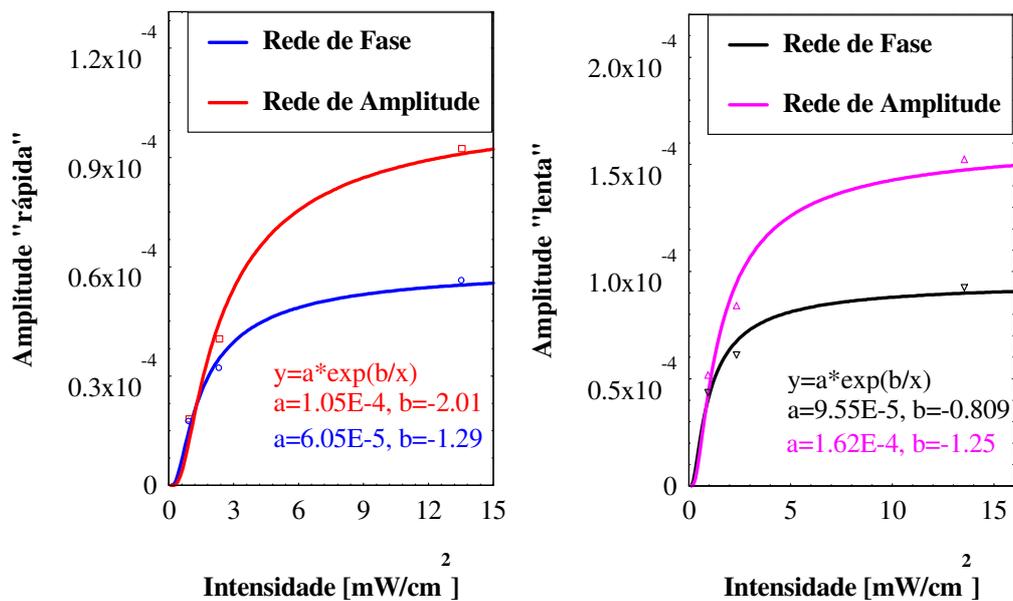


Figura 5.10: Gráfico das amplitudes das redes de difração em função da intensidade do feixe. As amplitudes rápida e lenta correspondem ao início e ao final da curva da eficiência de difração, respectivamente.

Capítulo 6: Conclusão e perspectivas

6.1 Conclusão e perspectivas

Os objetivos propostos para este trabalho foram alcançados. Conseguimos sintetizar a partir do Processo Sol-Gel os filmes híbridos de Si/PMMA dopados com DR1. Obtivemos resultados da fotoisomerização da molécula azoarômica através do espectro de absorção UV-Vis, onde foi possível distinguir a banda de absorção dos estados *trans* e *cis* da molécula. Concluimos que as alterações no espectro de absorção dos filmes, tais como deslocamento da banda de absorção e a presença de dímeros são devido à influência da polarizabilidade do solvente sobre as moléculas azoarômicas.

Conseguimos medir a eficiência de difração da rede de fase e da rede de amplitude presentes nos filmes. Calculamos a modulação do índice de refração e do coeficiente de absorção. Concluimos que a formação das redes de difração é devido à fotoisomerização das moléculas azoarômicas dentro da matriz híbrida. Vimos também que o aumento da porcentagem de Si presente na amostra diminui a eficiência de difração da rede. O ajuste biexponencial das curvas de eficiência de difração evidencia que temos dois processos de orientação das moléculas, um rápido e outro lento. As constantes de tempo rápida e lenta diminuem com o aumento da potência do laser. O tempo rápido diminui com a potência do laser devido ao aumento da taxa de fotoisomerização e ao aumento da mobilidade das moléculas na matriz gerada pelo aquecimento da região irradiada. Da mesma forma, o tempo lento diminui com o aumento da potência do laser devido ao movimento das cadeias poliméricas causada pelo aquecimento da região irradiada.

Para trabalhos futuros propõem-se estudar a eficiência de difração de outros corantes azoarômicos e/ou outros polímeros e comparar com os resultados obtidos com o PMMA/DR1. Outro caminho seria estudar a distribuição dos componentes

orgânicos na matriz inorgânica e, como isso influencia as propriedades ópticas dos filmes.

Referências Bibliográficas

- [1] Brinker, C. J., Scherer, G. W., “*Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*”, San Diego, Academic Press, Inc, 1990.
- [2] Graham, T., J. Chem. Soc., 17, 318-327, 1864.
- [3] Geffcken, W., Berger, E., German Patent 736 411, 1939.
- [4] Schroeder, H., Phys. Thin Films, 5, 87-147-1968.
- [5] Hu, Y.; Chung, Y. J.; Mackenzie, J. D., “*Gelation kinetics of na organically modified silicate*”, J. Mater. Sci., 28, 6549-6554, 1993.
- [6] José, N. M.; Prado, L. A. S. A., “*Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações*”, Quim. Nova, 28, 2, 281-288, 2005.
- [7] Sanchez, C.; Lebeau, B.; Ribot, F.; “*Molecular design of Sol-Gel derived hybrid Organic-Inorganic*”, J. Sol-Gel Sci. Technol., 19, 31-38, 2000.
- [8] Zoppi, R. A.; Contant, S.; Duek, E. A. R.; Marques, F. R.; Wada, M. L. F.; Nunes, S. P., “*Porous poly(L-lactide) films obtained by immersion precipitation process: morphology, phase separation and culture of VERO cells*”, Polymer, 40, 3275-3289, 1999.
- [9] Cheng, Y. F.; Walter, T. H.; Lu, Z. L.; Iraneta, P.; Alden, B. A.; GEndreau, C.; Neue, U. D.; Grassi, J. m.; Carmody, J. L.; O’Grara, J. E.; Fisk, R. P., *LLGC North Am.*, 18, 1162, 2000.
- [10] Zhu, X., You, X., “*A novel approach to prediction in the second-order nonlinear optical susceptibility of polymers*”, J. Molecular Structure, 523, 197-204, 2000.
- [11] Jirgensons, B.; Straumanis, M. E., Colloids Chemistry, McMillan Co., New York, 1962
- [12] Buckey, A. M.; Greenblatt, M. J., “*The Sol-Gel preparation of sílica gels*”, J. Chem. Educ., 71, 7, 599-602, 1994.
- [13] Donatti, D. A., “*Estudo do Processo Sol-Gel para a obtenção de xerogéis e aerogéis monolíticos*”, Tese (Livre Docência), Unesp, IGCE, 2003.
- [14] Kama, K.; Yoko, T., “*Synthesis of SiO₂ glass fibres from Si(OC₂H₅)-H₂O-C₂H₅OH-HCl solutions through Sol-Gel method*”, J. Mater. Sci., 21, 842-848, 1986.
- [15] Chang, S. Y.; Ring, T. A., “*Map of gel times for three phase region tethaethoxysilane, ethanol and water*”, J. Non-Cryst. Solids, 147/148, 56-61, 1992.
- [16] Schubert, U.; Hüsing, N.; “*Synthesis of inorganic materials*”, Wiley-VCH, Alemanha, 1º ed., cap. 4, 2001.
- [17] Avnir, D.; Levy, D., Reissfeld, R., “*The nature of the sílica cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped Rhodamine 6G*”, J. Phys. Chem., 88, 5956-5958, 1984.
- [18] Kaufman, V. R.; Levy, D.; Avnir, D., “*A photophysical study of the sol/gel transition in sílica structural dynamics and oscillations, room-temperature, phosphorescence and photochromic gel glasses*”, J. Non-Cryst. Solids, 82, 103-109, 1986.
- [19] Delaire, J. A.; Nakatani, K., “*Linear and Nonlinear Optical Properties of Photochromic Molecules and Materials*”, Chem. Ver., 100, 1817-1845, 2000.
- [20] Chaput, F.; Riehl, D.; Lévy, Y.; Boilot, J. P., “*Azo Oxide Gels for Optical Storage*”, Chem. of Materials, 5, 5, 1993.
- [21] Alfaya, A. A. S; Kubota, L. T., “*A utilização de materiais obtidos pelo processo sol-gel na construção de biossensores*”, Química Nova, 25, 05, 2002.

- [22] Boni, L., “*Não linearidade óptica em azocompostos*”, Tese (Doutorado em Física Básica), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- [23] Wyman, G., “*The cis-trans isomerization of conjugated compounds*”, Chem. Rev., 55, 625-657, 1955.
- [24] Dyer, J. R., “*Aplicações da espectroscopia de absorção aos compostos orgânicos*”, Ed Edgard Blücher LTDA, São Paulo, 1-9, 1969.
- [25] Dias, V. D., “*Cinética de foto e termoisomerização de azocompostos em matrizes poliméricas*”, Dissertação (mestrado), Instituto de Química, Unicamp, 2004.
- [26] “*Photoreactive Organic Thin Films*”, editado por: Sekkat, Z., Knoll, W., Academia Press, 2002.
- [27] Suzuki, H., “*Azobenzenes and related compounds in: electronic absorption spectra and geometry of organics molecules*”, Academic Press, New York, cap. 3, 500, 1967.
- [28] H. Hau, *Photochemistry and Photophysics*, Flórida ,CRC Press, Inc., 1990, vol II, cap. 4.
- [29] N. Böhm, A. Materny, W. Kiefer, H. Steins, M. M. Muller e G. Schottner, “*Spectroscopic investigation of the thermal cis-trans isomerization of Disperse Red 1 in hybrid polymers*”, Macromolecules, 29, 2599-2604, 1996.
- [30] Born, M. and Wolf E., “*Principles of Optics*”, John Wiley & Sons, 1980.
- [31] Nalwa, H. S.; Miyata S., “*Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*”, CRC Press, 1997.
- [32] Curtin, D. Y.; Grubbs, E. J.; McCarthy, G. C., “*Uncatalyzed Syn-Anti isomerization of imines, oxime and ethers and haloimines*”, J. Am. Chem. Soc., 88, 2775, 1966.
- [33] Rau, H.; Lüddecke, E., “*A non-rotatory isomerization path in the ethane derivatives? Investigation of a stilbenophane and protonated azobenzenophanes (Pseudo-estilbenes)*”, P.C. C. P. 104, 1616, 1982.
- [34] Tamaoki, N.; Ogata, K.; Yamaoka, T., “[2.2] (4,4') azobenzenophane synthesis, structure and cis-trans isomerization”, Tetrahedron 46, 5931, 1990.
- [35] Ross, D. J.; Blanc, J., “*Photochromism by cis-trans isomerization. Photochromism*”, Wiley-Interscience, New York, 323, 1971.
- [36] Monti, S.; Orlandi, G.; Palmieri, P., “*Features of the photochemically active state surfaces of azobenzene*”, Chemical. Physics., 71, 87-99, 1982.
- [37] Cattaneo, P.; Pérsico, M., Phys. Chem., 1, 4739, 1999.
- [38] Ishikawa, T.; Noro, T., “*Theoretical study on the photoisomerization of azobenzene*”, J. Chem. Phys., 115, 16, 7503-7512, 2001.
- [39] Kwasniewski, S. P.; François, J. P.; Deleuze, M. S., “*Effect of thermal motions on the structure and UV-Visible electronic spectra of stibene and model oligomers of Poly(p-Phenylene Vinylene)*”, J. Phys. Chem. A, 107, 5168-5180, 2003.
- [40] Saltiel, J.; Choi, J.; Sears Jr. D. F.; Eaker, D. W.; Mallory, F. B.; Mallory, C. W.; “*Effect of spectral shifts on the resolution of trans-1-(2-naphthyl)-2-phenylthene conforme UV spectra based on principal component analysis with self-modeling*”, J. Phys. Chem., 98, 13162-13170, 1994.
- [41] Simomura, M.; Ando, R.; Kunitake, T., “*Orientation and spectra characteristics of the azobenzenes chromophore in the ammonium bilayer assembly*”, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 87, 1134, 1983.
- [42] Dall’Agnol, F. F., “*Estudo da influência do volume livre sobre os mecanismos de fotoisomerização de azopolímeros*”, Tese (doutorado), IFSC, USP, 2003.
- [43] Debye P., Rubin, R. J., Phys. Rev., 87(1), 214, 1952.
- [44] Dissado, L. A., Hill, R. M., Nature, 279, 1979.

- [45] Pedersen, T. G., Johansen, P. M., Holme, N. C. R., Ramanujam, P. S., *J. Opt. Soc. Am. B*, 15(3), 1120, 1998.
- [46] El Osman, A., *Chemical Physics*, 245, 437-462, 1999.
- [47] Sekkat, Z., Wood, J., Knoll, W., “*Reorientation Mechanism of Azobenzenes within the trans→cis Photoisomerization*”, *J. Phys. Chem.*, 99, 17226-19-7234, 1995.
- [48] Hou, Z.; Liu, L.; Chen, J.; Xu, L.; Xu, Z.; Wang, W.; Li, F.; Ye, M., “*Improved optical nonlinearity of poled stilbene doped polymer films*”, *Phys. Letters A*, 252, 87-91, 1999.
- [49] Pavinatto, F. J., “*Filmes de Langmuir e Langmuir-Brodgett (LB) de azopolímeros com controle do tamanho da cadeia e posição dos cromóforos*”, Dissertação (Ciências e Engenharia de Materiais), Instituto de Física de São Carlos, USP, São Carlos, 2006.
- [50] Itoh, M.; Harada, K.; Matsuda, H.; Ohnishi, S.; Parfenov, A., *Journal of Physics D-Applied Physics*, 31, 463-471, 1998.
- [51] Natansohn, A.; Rochon, P., *Chemical Reviews*, 102, 4139-4175, 2002.
- [52] Todorov, T.; Nikolova, L.; Tomova, N., *Applied Optics*, 23, 4309-4312, 1984.
- [53] Natansohn, A. L.; Rochon, P. L.; Gosselin, J.; Xie, S., “*Azo polymers for reversible optical storage Poly[4'-[[2-(acryloyloxy)ethyl]ethylamino]-4-nitroazobenzene]*”, *Macromolecule*, 25, 2268-2273, 1992.
- [54] Young, R. J., “*Introduction to polymer*”, editado por Chapman e Hall, Academic Press, cap.1, 7-34, 1983.
- [55] Robertson, R. E., “*Effect of Free Volume fluctuations on polymer relation in glassy state*”, *J. Polymer Sci.: Polymer Symposium*, 63, 173, 1978.
- [56] Robertson, R. E.; Simba, R.; Curro, J. G., “*Free Volume and Kinetics of aging of polymer glasses*”, *Macromolecules*, 17, 911, 1984.
- [57] Eisenbach, C. D., “*Relation between photochromism of chromophores and Free Volume theory in bulk polymers*”, *Phys. Chem.*, 84, 680, 1980.
- [58] Barrett, C. J.; Natansohn, A. L.; Rochon, P. L., “*Mechanism of optically inscribed high-efficiency diffraction gratings in azo polymer films*”, *J. Phys. Chem.*, 100, 8836-8842, 1996.
- [59] Monk, G. S., “*Light- principles and experiments*”, New York, Dover Publications, Inc., 2ª edição, cap. 15, 273, 1963.
- [60] Rocha, J. F. M., “*Origem e evolução das idéias da física*”, capítulo III, editora EDUFBA, Salvador, 2002.
- [61] Mello, B. A., “*Caracterização de redes de difração holográficas*”, Dissertação (Mestrado em Física), Instituto de Física da UNICAMP, Campinas, 1992.
- [62] Rochon, P.; Gosselin, J.; Natansohn, A.; Xie, S., “*Optically induced and erased birefringence and dichroism in azoaromatic polymers*”, *Appl. Phys. Lett.*, 60, 4-5, 1992.
- [63] Freschi, A. A., “*Controle de fase em experimentos de mistura de duas ondas com cristais fotorrefrativos*”, Doutorado em Física, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Unicamp, 1996.
- [64] Garcia, P. M. P., “*Holografia dinâmica em cristais fotorrefrativos*”, Doutorado em Ciências, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Unicamp, 1994.
- [65] Gehrtz, M.; Pinsl, J.; Bräuchle, C., “*Sensitive detection of phase and absorption gratings: phase-modulated, homodyne detected holography*”, *Appl. Phys. B*, 43, 61-77, 1987.
- [66] Cordeiro, C. M. B., “*Mistura de ondas para caracterização de redes em relevo e materiais fotossensíveis*”, Tese (Doutorado em Física), IFGW, Unicamp, 2003

[67] Freschi, A. A.; Dos Santos, P. V.; Frejlich, J., “*Strong and fast phase modulation for quantitative analysis of photorefractive gratings*”, *Appl. Phys. B*, 279-284, 2006.