

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
“JÚLIO MESQUITA FILHO”**

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais
POSMAT

Flávio Makoto Shimizu

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS E ULTRAFINOS DE
COROAS DE ÉTER COM AZOBENZENO INCORPORADO E ESTUDO DA
BIRREFRINGÊNCIA FOTOINDUZIDA**

PRESIDENTE PRUDENTE/SP
2008

Flávio Makoto Shimizu

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS E ULTRAFINOS DE
COROAS DE ÉTER COM AZOBENZENO INCORPORADO E ESTUDO DA
BIRREFRINGÊNCIA FOTOINDUZIDA**

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

**PRESIDENTE PRUDENTE/SP
2008**

*Dedico este trabalho aos meus pais Antônio e Maria,
à minha irmã Cláudia, à Gislaine e aos amigos
que sempre apoiaram e deram muita força nessa etapa da minha vida.*

Agradecimentos

Agradeço principalmente a Deus, que sempre esteve presente nas horas de desânimo e cansaço dando muita força para prosseguir nessa caminhada.

Aos meus pais, obrigado por ensinarem a seguir o caminho da sabedoria, dando todo o apoio para conquistar meus objetivos e nunca desistir.

Ao Prof. Dr. Giacometti, com quem tive a oportunidade de trabalhar, mostrando o perfil de um profissional. Obrigado também pela paciência, orientação e amizade por todos esses anos.

A todas as pessoas por quem tenho carinho especial, professores, funcionários e amigos do DFQB, muito obrigado pela força e momentos de descontração.

Aos meus amigos, com quem partilhei situações difíceis, mas também muitos momentos de alegria.

À Fapesp, CNPq, IMMP pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos aqueles que torceram por mim. Obrigado!!!

Shimizu, F.M. **Fabricação e caracterização de filmes de Langmuir-Blodgett de coroas de éter com azobenzeno incorporado e estudo da birrefringência fotoinduzida.** 2006, 103 f, Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2008.

RESUMO

Foram estudadas as monocamadas de Langmuir, filmes Langmuir-Blodgett (LB) e filmes finos preparados pela técnica de *casting* (filmes auto-sustentados) usando vários tipos de moléculas de azocoroa de éter. Os filmes produzidos foram caracterizados por espectroscopia de UV-Vis, FTIR e espalhamento Raman. O composto 29-diazocoroa de éter com dois substituintes *n*-octil foi a única molécula de azocoroa de éter que permitiu a preparação de filmes LB de alta qualidade e com propriedades ópticas adequadas para uso no estudo de birrefringência fotoinduzida. Nas medidas de birrefringência foram empregados os filmes preparados do composto 29-diazocoroa de éter pelas técnicas LB e *casting*, variando-se os seguintes parâmetros experimentais: número de monocamadas do filme LB, espessura do filme auto-sustentado, intensidade da luz de excitação e temperatura. A dinâmica de formação e decaimento da birrefringência mostrou ser muito mais rápida para os filmes LB do que para os filmes auto-sustentados. As curvas experimentais da dinâmica da birrefringência fotoinduzida para os filmes LB foram ajustadas usando as equações de Debye e de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), enquanto que as curvas experimentais dos filmes auto-sustentados foram ajustadas usando as equações de Sekkat e de KWW. Usando as constantes de tempo obtidas dos ajustes das curvas experimentais de birrefringência, foi possível calcular as energias de ativação de Arrhenius dos processos de foto orientação. Os resultados obtidos para a energia de ativação e da dinâmica de formação e decaimento das medidas de birrefringência para os diferentes filmes foram comparadas e discutidas.

Palavras-chave: Azocoroa de éter, monocamadas de Langmuir, filmes Langmuir-Blodgett, espectroscopia, UV-Vis, FTIR, Raman, birrefringência fotoinduzida.

ABSTRACT

Langmuir monolayers, Langmuir-Blodgett (LB) films and thin films prepared by *casting* (auto standing films) from a series of azocrown ethers molecules were studied. Films were characterized using UV-Vis and FTIR spectroscopy and Raman scattering techniques. The compound 29-diazocrown ether with two *n*-octyl substituent was the only azocrown ether molecule that allowed us to prepare high quality LB films having suitable optical properties for photo induced birefringence studies. On birefringence measurements using LB films and auto standing films of the 29-diazocrown ether several experimental parameters were varied: number of monolayer of LB films, thickness of the auto standing film, excitation light intensity and temperature. It was found for the dynamics of formation and decay of the birefringence is much faster for LB films when compared with the auto standing films. The experimental curves of birefringence signals for LB films were fitted using the Debye and Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) functions while the experimental curves for the auto standing films were fitted using the Sekkat and KWW functions. From the obtained time constants of fittings the Arrhenius activation energy and the dynamics of the formation and decay of the birefringence for the films were compared and discussed.

Keywords: Azocrown ether, Langmuir monolayers, Langmuir-Blodgett films, spectroscopy, UV-Vis, FTIR, Raman, photo induced birefringence.

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO	01
II. CONCEITOS TEÓRICOS	03
2.1. Técnica de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB)	03
2.1.1. <i>Monocamadas de Langmuir</i>	03
2.1.2. <i>Caracterização das monocamadas de Langmuir</i>	05
2.1.2.1. <i>Medidas de Pressão de Superfície</i>	05
2.1.2.2. <i>Medidas de Potencial de Superfície</i>	08
2.1.3. <i>Filmes de Langmuir-Blodgett (LB)</i>	10
2.1.4. <i>Filmes mistos de Langmuir</i>	12
2.1.5. <i>Filmes “auto-sustentados”</i>	13
2.2. Caracterizações espectroscópicas	13
2.2.1. <i>Espectroscopia UV-Vis</i>	13
2.2.2. <i>Caracterizações espectroscópicas na região do infravermelho</i>	14
2.2.2.1. <i>Técnica de FTIR (Fourier Transform Infrared)</i>	17
2.2.2.2. <i>Espectroscopia por espalhamento Raman</i>	18
2.3. Birrefringência fotoinduzida	19
2.3.1. <i>Azocorantes</i>	19
2.3.2. <i>Fotoisomerização trans-cis</i>	20
2.3.3. <i>Modelos teóricos e funções que ajustam a evolução temporal da formação e do decaimento da birrefringência fotoinduzida</i>	22
2.3.3.1. <i>Modelos de redistribuição angular</i>	22
2.3.3.2. <i>Modelo de Debye</i>	23
2.3.3.3. <i>Modelos no domínio da temperatura</i>	26
III. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	28
3.1. Materiais	28
3.2. Fabricação dos filmes LB	30
3.2.1. <i>Uso da cuba de Langmuir</i>	30
3.2.2. <i>Preparo das soluções</i>	30
3.2.2.1. <i>Solução dos compostos 1, 2, 3 e 4 – Filmes mistos</i>	30
3.2.2.2. <i>Solução dos compostos 5, 6, 7 e 8</i>	31
3.2.3. <i>Isotermas (π-A) e (ΔV-A)</i>	31

3.2.4. Estabilidade das monocamadas de Langmuir	32
3.2.5. Histerese de pressão superficial	32
3.2.6. Preparação dos substratos	33
3.2.7. Fabricação dos filmes “auto-sustentados”	33
3.3. Caracterizações espectroscópicas	34
3.3.1. Espectroscopia Ultravioleta Visível (UV-Vis)	34
3.3.2. Espectroscopia por FTIR	34
3.3.2.1. Preparação das pastilhas de KBr	34
3.3.2.2. Estudo do arranjo molecular	35
3.3.3. Espectroscopia por espalhamento Raman	35
3.5. Medidas de birrefringência	36
3.5.1. Montagem experimental	36
3.5.2. Medidas da birrefringência fotoinduzida	38
IV. RESULTADOS – PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MONOCAMADAS DE LANGMUIR E FILMES LB DOS COMPOSTOS	39
4.1. Filmes de Langmuir	39
4.1.1. Composto 5	41
4.1.2. Composto 6	42
4.1.3. Composto 7	44
4.1.4. Composto 8	46
4.1.5. Considerações gerais	47
4.2. Espectroscopia UV-Vis	49
V. RESULTADOS – CARACTERIZAÇÃO DE FTIR E DE RAMAN, E MEDIDAS DE BIRREFRINGÊNCIA FOTOINDUZIDA EM FILMES LB DO COMPOSTO 8	55
5.1. Caracterização usando as técnicas FTIR e Raman	55
5.2. Birrefringência fotoinduzida	62
5.2.1. Medidas iniciais	62
5.2.2. Dependência com a intensidade da luz de excitação	64
5.2.3. Dependência com o número de monocamadas	65
5.2.4. Dependência com a temperatura	66
5.2.5. Ajuste das curvas de birrefringência para os filmes LB	67
5.2.5.1. Ajuste das curvas – Dependência da intensidade da luz de excitação	68
5.2.5.2. Ajuste das curvas – Dependência do número de monocamadas	70

5.2.5.3. <i>Ajuste das curvas – Dependência da temperatura</i>	71
5.2.6. <i>Discussão</i>	75
VI. BIRREFRINGÊNCIA FOTOINDUZIDA NOS FILMES AUTO-SUSTENTADOS DE POLIESTIRENO E O COMPOSTO 8	77
6.1. Dependência da intensidade da luz de excitação	78
6.2. Dependência da espessura	79
6.3. Dependência com a temperatura	80
6.4. Ajuste das curvas de birrefringência para os filmes auto-sustentados	81
6.4.1. <i>Dependência da intensidade da luz de excitação</i>	82
6.4.2. <i>Dependência da espessura</i>	84
6.4.3. <i>Dependência da temperatura</i>	85
6.4.4. <i>Discussão</i>	89
VII. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	91
7.1. Fabricação e caracterização das monocamadas e dos filmes LB	91
7.2. Medidas de birrefringência em filmes LB e auto-sustentado	92
7.3. Considerações finais	95
7.4. Perspectivas futuras	98
VIII. BIBLIOGRAFIA	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Desenho esquemático da cuba de Langmuir utilizada para a fabricação dos filmes ultrafinos	03
Figura 2. Comportamento da pressão de superfície mostrando as três fases moleculares quando as barreiras comprimem as moléculas sobre a superfície líquida e o ponto de colapso das moléculas	05
Figura 3. Desenho esquemático do sensor de <i>Wilhelmy</i>	06
Figura 4. Diagrama de forças que atuam sobre o sensor de <i>Wilhelmy</i> . E é o empuxo, T é a força de tração do fio, P é a força peso da placa e T_S é a força de tensão superficial	06
Figura 5. Desenho esquemático do sistema usado para medida do potencial de superfície da monocamada (método de <i>Kelvin</i>)	10
Figura 6. Representação esquemática da organização estrutura de filmes LB formados por deposições dos tipos Y, X e Z	10
Figura 7. Esquema da reação de formação do estearato de cádmio	12
Figura 8. Esquema dos modos vibracionais ativados no infravermelho	15
Figura 9. Estrutura química de um grupo azobenzênico, onde R' e R'' são os grupos aceitadores e doadores de elétrons.	19
Figura 10. Estrutura de uma molécula de aminobenzeno (4-Aminoazobenzeno-4-ácido sulfônico)	20
Figura 11. Estrutura de uma molécula de pseudoestilbeno (DANS)	20
Figura 12. Efeito de fotoisomerização reversível do azobenzeno (Figura adaptada da ref. 37).	21
Figura 13. Mecanismos de inversão e rotação na isomerização reversível <i>trans-cis-trans</i> (Figura adaptada da ref. 38).	22
Figura 14. Exemplo da estrutura de uma molécula de azocoroa de éter	28
Figura 15. Foto do equipamento utilizado para o estudo dos filmes de Langmuir	30
Figura 16. Esquema das medidas de FTIR feitas a) no modo transmissão e b) no modo reflexão	35
Figura 17. Diagrama do arranjo experimental usado para a medida de birrefringência fotoinduzida	37
Figura 18. a) Isotermas (π -A) e (ΔV -A) do composto 5 e b) a medida de reprodutibilidade das curvas para várias amostras de soluções	41

Figura 19. a) estabilidade da monocamada, b) medida da histerese com três ciclos de compressão e expansão e c) sua porcentagem de perda para $t = 4000$ s	42
Figura 20. Isotermas (π -A) e (ΔV -A) do composto 6 e a medida de reprodutibilidade	43
Figura 21. a) estabilidade da monocamada, b) medida de histerese com três ciclos de compressão e expansão e c) sua porcentagem de perda para $t = 4000$ s	43
Figura 22. Isotermas (π -A) e (ΔV -A) do composto 7 e a medida de reprodutibilidade das curvas	44
Figura 23. a) estabilidade da monocamada, b) medida de histerese com três ciclos de compressão e expansão e c) sua porcentagem de perda para $t = 4000$ s	45
Figura 24. Isoterma (π -A) e (ΔV -A) do composto 8 e a medida de reprodutibilidade.....	46
Figura 25. a) estabilidade da monocamada, b) medida de histerese com três ciclos de compressão e expansão e c) sua porcentagem de perda para $t = 4000$ s	47
Figura 26. Comparação das isotermas (π -A) e (ΔV -A) dos compostos 5, 6, 7, e 8	48
Figura 27. Espectros UV-Vis das soluções dos compostos	50
Figura 28. Espectroscopia UV-Vis para as soluções dos compostos 2, 6 e 7	50
Figura 29. Espectroscopia UV-Vis para as soluções 3 e 5	51
Figura 30. Espectros UV-Vis da solução e do filme LB de 100 monocamadas para o composto 6	51
Figura 31. Espectros UV-Vis da solução e do filme LB de 50 monocamadas do composto 7	52
Figura 32. Espectros UV-Vis da solução e dos filmes LB de 50 monocamadas para o composto 8	53
Figura 33. Absorbância em 400 nm em função do número de monocamadas depositadas de um filme de 50 monocamadas	53
Figura 34. Espectros normalizados de UV-Vis para a solução, filme LB e filme auto-sustentado	54
Figura 35. Espectros de FTIR e espalhamento Raman para composto 8	56
Figura 36. Espectros de FTIR do composto 8 das amostras para a pastilha de KBr, filmes <i>casting</i> e LB com 50 monocamadas depositados sobre o ZnSe	57
Figura 37. Espectros de espalhamento Raman do composto 8 das amostras na forma de líquido (óleo), filme <i>casting</i> e LB com 50 monocamadas depositadas sobre o ZnSe.....	58

Figura 38. Estudo do arranjo molecular, medidas de FTIR executadas no modo de transmissão e reflexão, para o filme LB com 50 monocamadas depositadas sobre o ZnSe..	59
.....	59
Figura 39. Espectro Raman variando a temperatura de 23 °C a 100 °C	59
Figura 40. Espectro Raman variando a temperatura de 23 °C a 300 °C	60
Figura 41. Fotografias obtidas de filmes LB através microscópio óptico acoplado ao equipamento Raman, temperatura ambiente e em temperatura de 300 °C	61
Figura 42. Imagem em 3D com intervalo de 1 μm ao longo de uma área de 20 μm x 20 μm usando o laser de 785 nm para um filme LB com 50 monocamadas	62
Figura 43. Crescimento e decaimento do sinal de birrefringência quando a luz de excitação (laser) é ligada e desligada	63
Figura 44. a) Sinal de birrefringência para o filme LB com 50 monocamadas para diferentes intensidades da luz de excitação, b) imagem ampliada do crescimento do sinal de birrefringência	64
Figura 45. Dependência da amplitude máxima do sinal ($t = 6$ s) com a intensidade da luz de excitação	65
Figura 46. a) Medidas do sinal para filmes com diferentes números de monocamadas, intensidade de 29,6 mW/cm ² , b) dependência da amplitude máxima do sinal de crescimento de birrefringência com o número de monocamadas ($t = 6$ s)	66
Figura 47. a) Medidas do sinal para diferentes temperaturas para o filme LB do composto 8 com 50 monocamadas e intensidade de 29,6 mW/cm ² , b) dependência da amplitude máxima do sinal de crescimento de birrefringência com a temperatura ($t = 6$ s)	66
Figura 48. Dependência das constantes de tempo do crescimento e do decaimento da birrefringência em função da intensidade da luz de excitação obtidas pelo ajuste usando a equação com uma exponencial	68
Figura 49. Dependência das constantes de tempo do crescimento e do decaimento da birrefringência em função da intensidade da luz de excitação obtidas pelo ajuste usando a equação KWW	69
Figura 50. Dependência do valor de β para o crescimento e decaimento da birrefringência em função da intensidade da luz de excitação obtidas pelo ajuste usando a equação KWW	70
.....	70
Figura 51. Dependência das constantes de tempo do crescimento e do decaimento da birrefringência em função do número de monocamadas obtidas pelo ajuste usando a equação com uma exponencial	70

Figura 52. Dependência das constantes de tempo do crescimento e do decaimento da birrefringência em função do número de monocamadas obtidas pelo ajuste usando a equação KWW	71
Figura 53. Dependência do valor de β para o crescimento e decaimento da birrefringência em função do número de monocamadas obtidas pelo ajuste usando a equação KWW	71
Figura 54. Dependência das constantes de tempo do crescimento e do decaimento da birrefringência em função da temperatura obtidas pelo ajuste usando a equação com uma exponencial	72
Figura 55. Gráfico de Arrhenius da constante de tempo (τ) obtida do ajuste do decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida usando a função com uma exponencial	73
Figura 56. Dependência das constantes de tempo do crescimento e do decaimento da birrefringência em função da temperatura obtidas pelo ajuste usando a equação KWW	73
Figura 57. Dependência dos valores de β para o crescimento e decaimento da birrefringência em função da temperatura obtidos pelo ajuste usando a equação KWW	74
Figura 58. Gráfico de Arrhenius da constante de tempo (τ) obtida do ajuste do decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida usando a função de KWW	75
Figura 59. Exemplo de uma medida de birrefringência fotoinduzida no filme auto-sustentado de PS/composto 8 ilustrando os processos de formação e do decaimento do sinal de birrefringência	77
Figura 60. a) Sinais de birrefringência para o filme auto-sustentado com espessura de 32 μm para diferentes intensidades de luz de excitação, b) sinais normalizados em relação ao valor em $t = 200$ s	78
Figura 61. Dependência do sinal máximo e residual (em $t_m = 200$ s e em $t_r = 350$ s) com a intensidade da luz de excitação	79
Figura 62. a) Medidas do sinal de birrefringência para diferentes espessuras dos filmes, em intensidade fixa de 8 mW/cm^2 , b) dependência do sinal máximo e residual com a espessura do filme (em $t_m = 200$ s e em $t_r = 350$ s).....	80
Figura 63. a) Medidas do sinal de birrefringência em diferentes temperaturas para um filme com espessura de 32 μm e intensidade fixa de 8 mW/cm^2 , b) dependência do sinal máximo e residual com a temperatura ($t_m = 200$ s e $t_r = 350$ s)	81

Figura 64. Dependência das constantes de tempo do crescimento e do decaimento da birrefringência em função da intensidade da luz de excitação obtidas pelo ajuste usando a equação de KWW	82
Figura 65. Dependência dos valores de β para o crescimento e decaimento da birrefringência em função da intensidade da luz de excitação obtidos pelo ajuste usando a equação KWW	83
Figura 66. Dependência das constantes de tempo do crescimento da birrefringência em função da intensidade da luz de excitação obtidas pelo ajuste usando a equação com duas funções exponenciais	83
Figura 67. Dependência das constantes de tempo do decaimento da birrefringência em função da intensidade da luz de excitação obtidas pelo ajuste usando a equação com duas funções exponenciais	84
Figura 68. Dependência das constantes de tempo do crescimento e do decaimento da birrefringência em função da espessura obtidas pelo ajuste usando a equação de KWW	84
Figura 69. Dependência das constantes de tempo do crescimento da birrefringência em função da espessura obtidas pelo ajuste usando a equação com duas funções exponenciais	85
Figura 70. Dependência das constantes de tempo do decaimento da birrefringência em função da espessura obtidas pelo ajuste usando a equação com duas funções exponenciais	85
Figura 71. Dependência das constantes de tempo do crescimento e do decaimento da birrefringência em função da temperatura obtidas pelo ajuste usando a equação de KWW	86
Figura 72. Dependência dos valores de β para o crescimento e decaimento da birrefringência em função da temperatura, obtidas pelo ajuste usando a equação de KWW	86
Figura 73. Gráfico de Arrhenius do inverso da constante de tempo (τ) obtida do ajuste do decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida usando a função de KWW	87
Figura 74. Dependência das constantes de tempo do crescimento da birrefringência em função da temperatura obtidas pelo ajuste usando a equação com duas funções exponenciais	87
Figura 75. Dependência das constantes de tempo do processo de decaimento em função da temperatura obtidas pelo ajuste usando a equação com duas funções exponenciais	

.....	88
Figura 76. Gráfico de Arrhenius do inverso da constante de tempo (τ) obtida do ajuste do decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida usando a função com duas funções exponenciais	89
Figura 77. a) Medidas de birrefringência fotoinduzida para os filmes LB e auto-sustentado, b) sinais normalizados da birrefringência fotoinduzida para os filmes LB e auto-sustentado	93
Figura 78. Medidas de birrefringência fotoinduzida em filmes auto-sustentado dos compostos 1, 2 e 4 com espessura de $52\ \mu\text{m}$ e intensidade de $8\text{mW}/\text{cm}^2$	94
Figura 79. Medidas de birrefringência em filmes auto-sustentado dos compostos 2, 6, 7 e 8 com espessura de $32\ \mu\text{m}$ e intensidade da luz de excitação de $8\text{mW}/\text{cm}^2$	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estruturas moleculares dos compostos utilizadas neste trabalho	29
Tabela 2. Massas molares e volume espalhado dos compostos utilizados neste trabalho	31
Tabela 3. Resumo geral dos resultados obtidos para as moléculas ilustradas na Tabela 1...	40
Tabela 4. Tabela com os valores da porcentagem de perda de massa para $t = 4000$ s, obtidos pelas medidas de estabilidade para os compostos utilizados neste trabalho	49
Tabela 5. Atribuição das bandas vibracionais.....	56
Tabela 6. Resultado dos ajustes feitos pelas equações com uma e duas funções exponenciais e pela equação de KWW.....	68
Tabela 7. Resultado dos ajustes feitos pelas equações com um e com duas funções exponenciais e pela equação de KWW.....	81

I. INTRODUÇÃO

As propriedades de fotoisomerização de materiais contendo cromóforos derivados de azobenzeno têm sido bastante exploradas devido ao grande potencial de aplicação em dispositivos de armazenagem óptica, guias de onda, superfícies de comando e grades de relevo^{1,2}. Nesses materiais a birrefringência pode ser obtida através do processo de fotoisomerização *trans-cis-trans* das moléculas usando luz linearmente polarizada, resultando na orientação foto induzida de cromóforos na direção perpendicular à da polarização da luz de excitação³. O processo de isomerização *trans-cis* é induzido por luz, enquanto o processo inverso *cis-trans*⁴ pode ser induzido tanto pela luz como por efeito térmico.

A formação de birrefringência por fotoisomerização é freqüentemente investigada em filmes finos obtidos por espalhamento de solução (*casting*), espalhamento por centrifugação (*spin-coating*)^{5,6,7} e a transferência de monocamadas moleculares formadas sobre uma subfase líquida para um substrato sólido (filmes *Langmuir-Blodgett*, LB)^{8,9,10} de materiais contendo cromóforos. Os sistemas estudados podem ser preparados misturando-se o cromóforo com a matriz polimérica sem ligações com a cadeia principal (*guest-host*)¹¹, ligando-o lateralmente a cadeia principal por ligações covalentes (*side-chain*)¹² ou inserindo-os ao longo da cadeia principal por ligações covalentes (*main-chain*)¹³. A orientação fotoinduzida pode depender de vários fatores, por exemplo, interação dipolo-dipolo¹⁴, tamanho do azobenzeno¹⁵ e da temperatura¹⁶.

Recentemente, mostramos que ocorre a formação de birrefringência fotoinduzida em filmes *guest-host* devida a isomerização em moléculas formadas pela incorporação de azobenzeno em éteres de coroa¹⁷. Esse tipo de molécula é interessante devido à possibilidade de se poder variar o número de átomos de oxigênio na molécula e conseqüentemente modificar as suas propriedades físicas e químicas. Um éter de coroa típico é uma molécula composta de átomos de hidrogênio, carbono e oxigênio. Cada átomo de oxigênio é ligado

entre dois átomos de carbono na forma de anel (coroa). No caso dos éteres de coroa investigados neste projeto, são sistemas híbridos formados de uma molécula de éter de coroa típico e um grupo azobenzênico. As moléculas a serem estudadas neste trabalho estão ilustradas na Figura 14.

Através da colaboração de professores da Universidade Técnica de Gdansk, Polônia, foram obtidas moléculas de azocoróa de éter, as quais vem ganhando muita importância devido às suas propriedades de alta seletividade e de fotoisomerização. Entretanto, as suas propriedades ópticas não têm sido muito exploradas. Pelo fato de que o estudo das monocamadas de Langmuir e que a preparação dos filmes LB também serem pouco explorados na literatura, neste trabalho de mestrado foi feito um estudo da fabricação dos filmes finos e ultrafinos das moléculas de azocoróa de éter, a caracterização espectroscópica dos filmes fabricados e sua aplicação nos estudos da birrefringência fotoinduzida.

Este trabalho está dividido da seguinte maneira: a seção II contém os conceitos teóricos básicos sobre as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho e a seção III traz a descrição experimental detalhada. Os resultados obtidos são abordados nas seções IV, V, VI e as conclusões na seção VII e as referências bibliográficas estão listadas na seção VIII.

II. CONCEITOS TEÓRICOS

2.1. Técnica de Langmuir e de Langmuir-Blodgett (LB)

Na fabricação de monocamadas de Langmuir e filmes Langmuir-Blodgett (LB) é utilizada a cuba de Langmuir, esquematizada na Figura 1. Ela consiste de um recipiente de material inerte de Teflon contendo geralmente água ultra pura (denominada de subfase). Utilizando-se uma micro seringa espalha-se, sobre a subfase, a solução contendo o material de interesse dissolvido num solvente volátil e após a evaporação do solvente o material deverá ficar sobre a superfície da subfase. A cuba é provida de barreiras móveis as quais são deslocadas simetricamente sobre a superfície da subfase para diminuir a área disponível para as moléculas e levar a formação de monocamadas. Incorporados a cuba estão disponíveis os acessórios para a caracterização e transferência das monocamadas para um substrato; são eles: *i)* a prova para a medida da pressão de superfície, *ii)* a prova para a medida do potencial de superfície e *iii)* o *dipper* que consiste de um suporte para realizar a imersão e retirada de substratos.

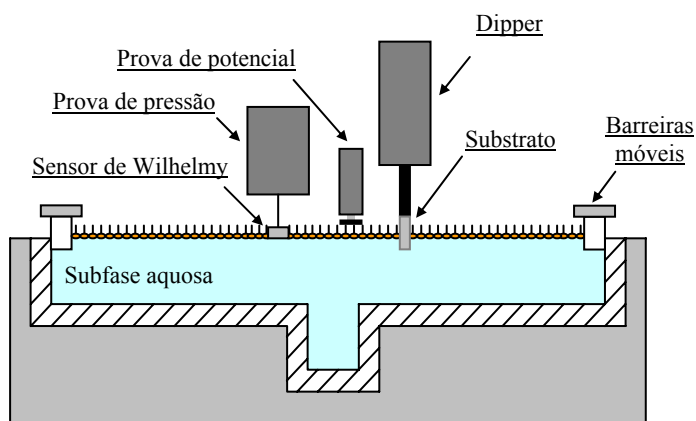


Figura 1. Desenho esquemático da cuba de Langmuir utilizada para a fabricação dos filmes ultrafinos.

2.1.1. Monocamadas de Langmuir

A formação de uma película muito fina e resistente (uma monocamada molecular) pelo espalhamento de uma gota de óleo sobre a superfície da água é um fenômeno conhecido bem antes da era cristã. Ela teve sua primeira aplicação prática na antiga técnica de impressão

japonesa chamada *suminagashi*¹⁸. Porém, um grande avanço na compreensão do fenômeno ocorreu somente em 1917, quando Irving Langmuir dos laboratórios da empresa General Electric, Nova York (Estados Unidos), reuniu dados experimentais e teóricos para descrever as características e propriedades dessas monocamadas, sendo também o criador da técnica para transferir as monocamadas da superfície da água para substratos sólidos. Na década de 30, a assistente de Langmuir, Katharine Blodgett, aperfeiçoou a técnica de deposição permitindo que várias monocamadas fossem sucessivamente depositadas sobre um mesmo substrato. Em homenagem aos dois cientistas os filmes obtidos através desta técnica são denominados de filmes Langmuir-Blodgett ou filmes LB. A formação de monocamadas monomoleculares insolúveis ocorre na superfície da subfase a partir do uso de moléculas anfipáticas (ou anfifílicas), ou seja, moléculas que possuem uma extremidade hidrofílica (atração pela água, consiste de um grupo polar) e a outra hidrofóbica (repulsão pela água, consiste da cadeia de hidrocarbonetos ou fluorcarbonetos). Mais recentemente, a técnica foi aplicada na preparação de filmes LB de materiais poliméricos, e de outros compostos inorgânicos e orgânicos.

Para a fabricação das monocamadas de Langmuir a solução feita dissolvendo um composto em um solvente orgânico volátil é espalhada sobre a água com a micro seringa. A película do composto formada sobre a superfície líquida, após a evaporação do solvente, é denominada monocamada de “Langmuir”. Quando comprimidas pelas barreiras móveis as moléculas anfipáticas (ou anfifílicas) são forçadas a se orientarem de forma que seus eixos fiquem perpendiculares à superfície da água. Durante a compressão da película pelas barreiras, três fases distintas são frequentemente observadas, como ilustra a Figura 2: (1) a fase gasosa, na qual as moléculas estão totalmente desordenadas; (2) a fase líquida, as moléculas apresentam um grau mínimo de organização, (3) a fase condensada, na qual as moléculas apresentam-se totalmente organizadas sobre a superfície líquida. No ponto (4) se a

compressão do filme continuar e passar da fase condensada, as moléculas entram em colapso e começam a se sobrepor provocando o colapso da monocamada⁸.

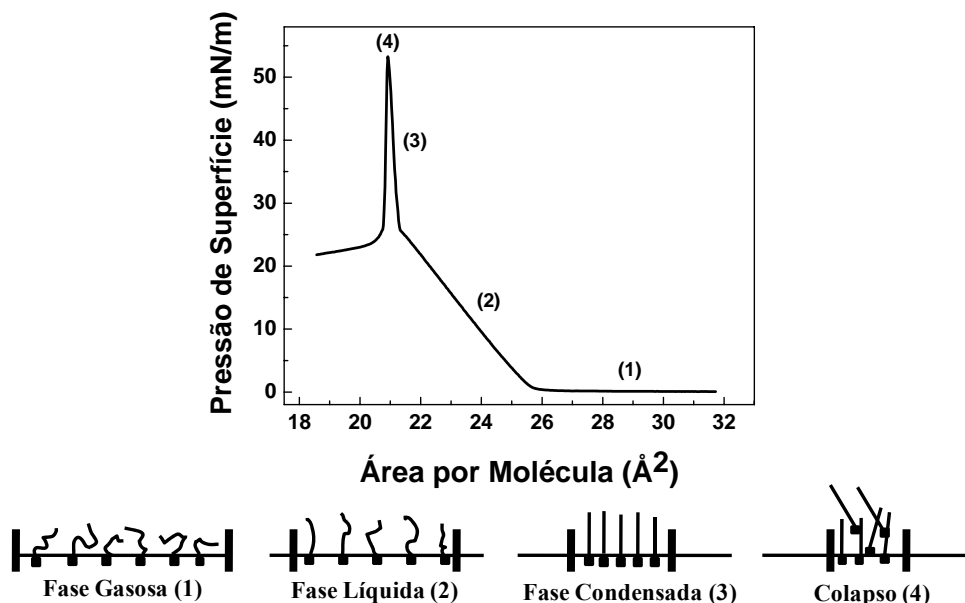


Figura 2. Comportamento da pressão de superfície mostrando as três fases moleculares quando as barreiras comprimem as moléculas sobre a superfície líquida e o ponto de colapso das moléculas.

2.1.2. Caracterização das monocamadas de Langmuir

A caracterização das monocamadas de Langmuir é geralmente feita medindo-se a variação da tensão superficial e o potencial de superfície da monocamada em relação à subfase de água ultra pura (com e sem a monocamada). Desses resultados se extraem as informações necessárias para a otimização do processo de fabricação de monocamadas de Langmuir. Este estudo também é fundamental para que se possa realizar a transferência dessas monocamadas para substratos sólidos, para se obter os filmes LB homogêneos e de boa qualidade.

2.1.2.1. Medidas de Pressão de Superfície

A isoterma de pressão superficial vs. área por molécula, que será abreviada por π -A, fornece importantes informações sobre: as transições de fase, mudanças de conformação das moléculas, histerese das monocamadas e a sua estabilidade, ou seja, obtêm-se

informações sobre a capacidade das moléculas se agruparem e se empacotarem uma ao lado das outras na interface ar/água. A pressão superficial é a diferença da tensão superficial da água ultra pura e da água na presença de uma monocamada e a sua medida é feita utilizando-se a técnica da placa de *Wilhelmy*^{8,19,20,21}. Este método utiliza uma micro-balança eletrônica acoplada à placa de *Wilhelmy*. A Figura 3 ilustra o esquema do sensor de *Wilhelmy* que consiste de uma placa de platina muito fina a qual é mantida parcialmente imersa na subfase, ligada por um fio bem fino a um sensor que registra as forças exercidas pela monocamada e superfície da subfase.

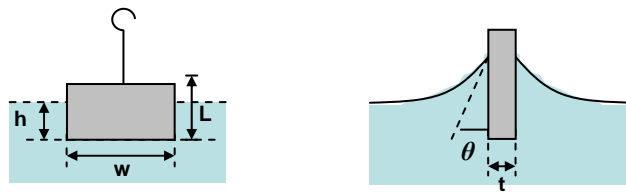


Figura 3. Desenho esquemático do sensor de *Wilhelmy*.

A Figura 4 ilustra as forças que atuam sobre a placa quando ela for parcialmente imersa na subfase.

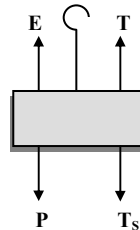


Figura 4. Diagrama de forças que atuam sobre o sensor de *Wilhelmy*. E é o empuxo, T é a força de tração do fio, P é a força peso da placa e T_s é a força de tensão superficial.

A seguir são descritas as equações para os cálculos das grandezas de interesse para as medidas de tensão superficial. Sabendo que o empuxo, E , é dado por

$$E = \rho_{liq} \cdot g \cdot V_{liq.deslocado}, \text{ onde } V_{liq.desl.} = w \cdot h \cdot t \text{ daí,}$$

$$E = \rho_{liq} \cdot g \cdot w \cdot h \cdot t \quad (1)$$

onde ρ_{liq} é a densidade do líquido da subfase, g a aceleração da gravidade, w e t são a largura e a espessura da placa e h é a profundidade de imersão da placa. A força peso, P , é dada por

$$P = m_{placa} \cdot g \text{ onde } m_{placa} = \rho_{placa} \cdot V_{placa} \text{ e } V_{placa} = w \cdot L \cdot t, \text{ logo,}$$

$$P = \rho_{placa} \cdot w \cdot L \cdot t \cdot g \quad (2)$$

onde ρ_{placa} é a densidade de massa da placa e L a altura total da placa.

A força, T_s , exercida pela tensão superficial é:

$$T_s = \gamma_{liq} \cdot D \cdot \cos\theta \quad (\theta = \text{ângulo de contato}) \quad (3)$$

onde γ_{liq} é a tensão superficial do líquido, D é o perímetro da seção transversal da placa e θ é o ângulo de contato água/placa.

Assume-se que o ângulo θ é nulo, pois quando o menisco da água toca a placa, Figura 3, forma-se uma curva bem acentuada, sendo que a parte final da superfície da água (parte que está em contato com a placa) é tangencial a placa. Neste caso, diz-se que a subfase “molha” a placa de platina do sensor. Sendo assim, tem-se que a força medida pelo sensor, ou seja, a tração no fio, T , é dada por:

$$T = P + T_s - E \quad (4)$$

Substituindo-se as equações 1, 2 e 3 em 4, tem-se

$$T_1 = g\rho_{placa} \cdot (w \cdot L \cdot t) + \gamma_{liq} \cdot 2(w + t) - \rho_{liq} \cdot g(w \cdot t \cdot h) \quad (5)$$

onde T_1 é tração no fio para a placa parcialmente imersa na água ultra pura, e,

$$T_2 = g\rho_{placa} \cdot (w \cdot L \cdot t) + \gamma_{liq+filme} \cdot 2(w + t) - \rho_{liq} \cdot g(w \cdot t \cdot h) \quad (6)$$

é a tração no fio para a placa parcialmente imersa na água ultra pura na presença da monocamada.

Como o peso da placa e o empuxo são forças constantes a variação da força de tração no filme, ΔF , sem a monocamada e com a monocamada sobre a subfase, a força de tensão superficial do filme é dada por:

$$\Delta T = T_1 - T_2 \quad (7)$$

Substituindo-se as equações 5 e 6 em 7, tem-se,

$$\Delta T = \gamma_{liq} \cdot 2(w+t) - \gamma_{liq+filme} \cdot 2(w+t) \quad (8)$$

Rearranjando-se a equação 8,

$$\Delta \gamma = \gamma_{liq} - \gamma_{liq+filme} = \pi = \frac{\Delta F}{2(w+t)} \quad (9)$$

Note que a dimensão física de $\Delta \gamma$ é Newton por metro (N/m), a mesma da força de tensão superficial de um líquido. Na literatura denomina-se $\Delta \gamma$ como sendo a pressão de superfície (π) determinada via sensor *Wilhelmy* depende basicamente da presença da monocamada e da geometria da placa.

2.1.2.2. Medidas de Potencial de Superfície

Um método complementar de se caracterizar uma monocamada de Langmuir é medir o potencial de superfície, ΔV , da monocamada sobre a superfície da interface ar/água^{8,22}. O potencial de superfície é resultante da diferença entre o potencial de superfície da monocamada e o potencial da água ultra pura. Os resultados obtidos por essa técnica podem fornecer várias informações, tais como: a composição do material, o grau de dissociação, a orientação e a reorientação das moléculas da monocamada na interface durante a compressão²².

A medida do potencial de superfície da monocamada de Langmuir é feita pelo método de *Kelvin*^{23,24} que consiste em colocar uma placa metálica vibrante a uma distância comparável à amplitude de vibração²⁵, ou seja, da ordem de 1 mm acima da superfície da

subfase. A Figura 5 ilustra o esquema do aparato usado para medida do potencial de superfície da monocamada. Uma segunda placa metálica (eletrodo de referência) é submersa na subfase e assim a subfase (que pode ser considerada um condutor de eletricidade, pois para a água ultra pura a resistividade é da ordem de 18,2 MΩ.cm) serve como referência para a medida do potencial de superfície do filme. A placa superior e a subfase formam, então, um sistema de capacitor vibrante de placas paralelas.

No método de Kelvin a corrente elétrica alternada (devida à vibração da placa) é gerada pela diferença do potencial entre a prova de Kelvin e a superfície em estudo. Ela é uma corrente elétrica de deslocamento existente no espaço entre a placa e a superfície da monocamada e devida à vibração da prova de Kelvin²⁶. Ela é escrita como:

$$I = \frac{d(CV)}{dt} \quad (10)$$

onde C é a capacitância do capacitor de placas paralelas formado pela placa de Kelvin e a superfície equipotencial da água que varia devido a vibração da placa e V é a diferença de potencial da placa em relação a subfase. A corrente é detectada pela medida da diferença de potencial alternada (devida à vibração da placa) num resistor de carga, Figura 5. Emprega-se o método de nulo, no qual se obriga a corrente no resistor ser nula pela aplicação de um potencial elétrico (V_0) na subfase através do eletrodo de referência (em outras palavras o campo elétrico acima da monocamada é nulo). Quando V_0 for igual ao potencial de superfície da monocamada, ΔV , a corrente no resistor é nula, determinando-se assim o potencial de superfície da monocamada (em circuito aberto).

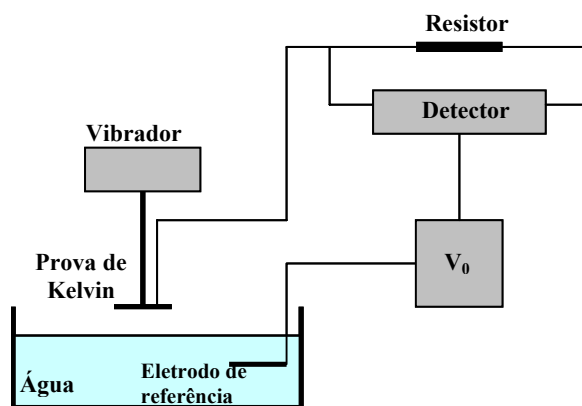


Figura 5. Desenho esquemático do sistema usado para medida do potencial de superfície da monocamada (método de *Kelvin*).

2.1.3. Filmes Langmuir-Blodgett (LB)

Para a transferência das monocamadas de Langmuir da superfície da subfase para um substrato deve-se escolher um valor de pressão superficial em uma região da isoterma de pressão na qual as moléculas estão na fase condensada. Nesta condição o substrato é imerso/retirado na cuba ocorrendo à deposição da monocamada. Para o filme depositado, dá-se o nome de filme Langmuir-Blodgett (LB), mesmo quando só uma monocamada é depositada. Os filmes com multicamadas moleculares podem ser formados a partir da repetição do processo de imersão e da retirada do substrato da subfase.

A deposição dos filmes LB pode ocorrer de 3 formas diferentes, chamadas deposição do tipo X, Y ou Z (Figura 6), que levam a formação de filmes LB com diferentes organizações estruturais. Os filmes do tipo Y, a transferência das monocamadas ocorre tanto na imersão quanto na retirada, enquanto os filmes tipo X são depositados nas imersões e os filmes tipo Z são depositados apenas na retirada do substrato^{8,21}.

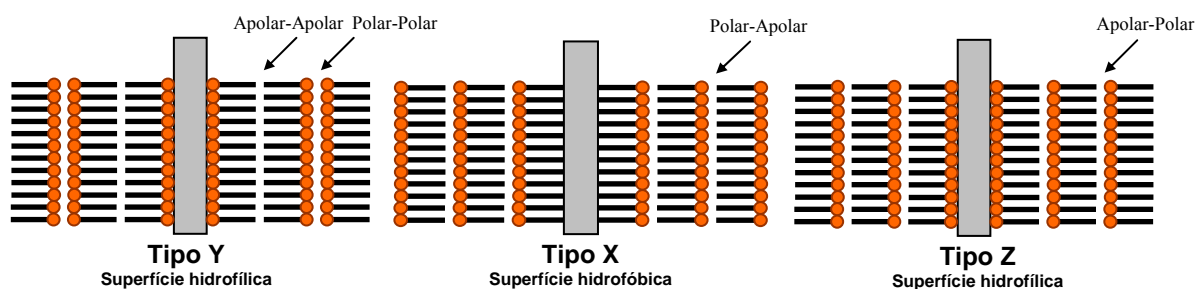


Figura 6. Representação esquemática da organização estrutural de filmes LB formados por deposições dos tipos Y, X e Z.

O sucesso de preparação de filmes LB dependerá de vários fatores experimentais, tais como: estruturas das moléculas, pH da subfase, presença de íons na subfase e a estabilidade da monocamada de Langmuir do material. Durante o processo de deposição das monocamadas podem-se variar outros parâmetros, tais como: natureza do substrato, velocidade de imersão\retirada, o tempo em que o substrato ficará imerso na subfase e o tempo para a secagem do filme, parâmetros estes que são escolhidos de forma empírica, i.é., por tentativa e erro. Para se conseguir uma deposição adequada a monocamada de Langmuir deve ser estável sobre a subfase líquida. É importante também que durante o processo de deposição, a pressão de superfície da monocamada mantenha-se constante, sendo este valor de pressão escolhido empiricamente em uma região da isoterma em que a monocamada está na fase condensada.

A deposição de um filme LB pode também ser caracterizada pela taxa de transferência (TR) que é um parâmetro definido pelo decréscimo da área da monocamada espalhada na subfase (ΔA) dividido pela área do substrato que é imersa na interface ar/água (A), ou seja,

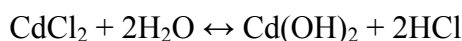
$$TR = \frac{\Delta A}{A} \quad (11)$$

Os valores de TR fornecem a indicação da eficiência do processo de transferência em uma deposição e o seu valor varia no intervalo de 0 até 1. Uma boa deposição é obtida quando se tem $TR \approx 1$. Valores pequenos de TR indicam que a monocamada foi parcialmente transferida para o substrato e que algum outro fenômeno deve estar ocorrendo na transferência. Eventualmente pode-se ter valor de $TR \approx 1$, mas com uma transferência não adequada. Por esta razão será necessário realizar a caracterização dos filmes LB para avaliar completamente a qualidade da deposição^{20,21}.

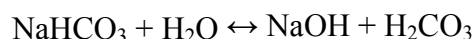
2.1.4. Filmes mistos de Langmuir

Na tentativa de aumentar a estabilidade das monocamadas na interface ar/água e possibilitar a formação dos filmes de Langmuir, adota-se o “método de ancoramento molecular”, que se baseia na criação de “suportes” para as moléculas sobre a interface ar/água²⁷. Em nossos estudos, o suporte molecular utilizado foi o estearato de cádmio (EC). Este método consiste em adicionar uma molécula simples e de comportamento estável^{28,29} à solução do material em estudo, por exemplo, o ácido esteárico (AE). O procedimento para obtenção do estearato de cádmio é:

Adicionando cloreto de cádmio (CdCl_2) na subfase aquosa obtém-se a seguinte reação:



onde ocorre a formação da base fraca $\text{Cd}(\text{OH})_2$ e do ácido forte HCl , diminuindo o pH da subfase ($\cong 4,8$) e, conseqüentemente, o grau de ionização do ácido esteárico. Para compensar a diminuição do pH da subfase, adiciona-se bicarbonato de sódio (NaHCO_3) na subfase, onde no equilíbrio tem-se:



O NaOH é uma base forte e o H_2CO_3 um ácido fraco, aumentando o valor do pH da subfase, que fica com o valor próximo de seis. Assim, o grau de ionização do ácido volta a aumentar. Nessa situação, os íons de cádmio ficam complexados às partes hidrofílicas (R-COO^-) do ácido esteárico formando o estearato de cádmio (EC), a reação é mostrada na Figura 7.

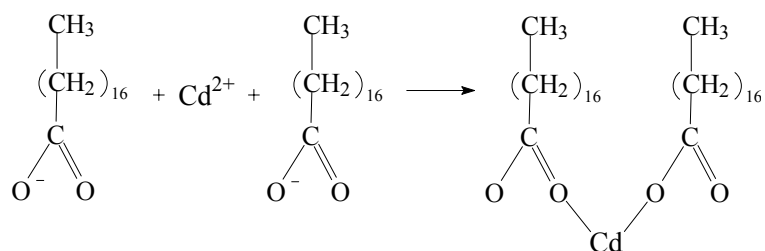


Figura 7. Esquema da reação de formação do estearato de cádmio.

2.1.5. Filmes “auto-sustentados”

A fabricação de filmes auto-sustentados é uma forma simples de se preparar amostras para serem caracterizadas sem a necessidade de equipamentos de alto custo e de funcionalidade específica para o polímero ou da molécula. A técnica de *casting* é baseada no espalhamento da solução da amostra sobre uma placa de vidro. Após a evaporação total do solvente utilizado a película é formada sobre a superfície de um substrato é removida para se ter um filme auto-sustentado. Nessa técnica as moléculas de éter de coroa (cromóforo) podem ser adicionadas a uma matriz polimérica (PMMA, PS, borracha natural, entre outros) formando um sistema *guest-host*, (uma mistura física). Após a evaporação do solvente a película formada sobre a placa de vidro (matriz polimérica/cromóforo, filme) pode ser removida.

2.2. Caracterizações espectroscópicas

2.2.1. Espectroscopia UV-Vis

A espectroscopia óptica é uma medida baseada na propriedade de átomos e moléculas absorverem, emitirem e/ou espalharem a energia eletromagnética em regiões do espectro eletromagnético³⁰, ou seja, estuda-se como a radiação eletromagnética interage com a matéria em função da frequência da radiação. No estado fundamental da molécula os elétrons se encontram no menor estado energético podem absorver energia radiante passando assim para um estado energético superior (transição eletrônica). A energia absorvida depende da diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado. A energia absorvida acaba sendo dissipada na forma de calor ou luz e a molécula volta ao seu estado fundamental.

A determinação do espectro de absorção UV-Vis dos polímeros com grupos azobenzênicos tem importância para os estudos de birrefringência fotoinduzida. Através dele escolhe-se o comprimento de onda adequado a ser utilizado para excitação das moléculas

derivadas do azobenzeno. Assim, se garante que irá ocorrer a absorção ressonante da luz pelos grupos azobenzênicos, a qual é a condição necessária para ocorrer o fenômeno de fotoisomerização. Uma lâmpada produz luz de vários comprimentos de onda que pode ser separada por uma rede de difração e incidida na amostra. Um detector registra a intensidade da luz que atravessa a amostra para cada comprimento de onda, cujo resultado fornece a absorção ou a transmissão da luz em função do comprimento de onda.

Além disto, a espectroscopia de UV-Vis pode ser usada para monitorar o crescimento de filmes usando a lei de *Beer-Lambert*. A intensidade da luz transmitida é diretamente proporcional à espessura da camada do agente absorvedor, a concentração deste agente e a intensidade de luz incidente. Esse resultado é conhecido como lei de *Beer-Lambert* escrita da seguinte forma:

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\varepsilon [J] l \quad (12)$$

onde I_0 é a intensidade da luz incidente, ε é o coeficiente de absorção molar, l é a espessura da camada absorvedora e $[J]$ é a concentração do agente absorvedor. A quantidade $\varepsilon [J] l$ é chamada de absorbância e a quantidade $\frac{I}{I_0}$ é a transmitância.

2.2.2. Caracterizações espectroscópicas na região do infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é uma das técnicas mais úteis e eficazes para a determinação e identificação qualitativa e quantitativa de estruturas para várias substâncias³¹. Ela permite a identificação dos tipos de grupos funcionais presentes em uma substância, pois as ligações entre os átomos vibram com movimentos de deformação axial (estiramento simétrico e anti-simétrico) e de deformação angular (movimentos de tesoura e balanço no plano e de torção e de abano fora do plano), conforme esquematizado na Figura 8, que ocorrem em determinada frequência característica. Quando os átomos da amostra são

bombardeados com uma radiação de frequência exatamente igual à frequência de uma de suas vibrações, a molécula absorve energia e exibe uma “banda de absorção”. A “região de grupamento funcional” que se localizam entre 1400 - 4400 cm^{-1} é aonde a maioria dos grupos funcionais apresenta suas bandas de absorção. Entretanto, como nem todas as partes da molécula podem ser caracterizadas pelas vibrações de grupos ligados a ela, pois existem muitos modos normais que envolvem fortes acoplamentos entre modos de estiramento ou deformação de átomos em cadeias lineares ou anéis, tais vibrações são conhecidas como “região de impressão digital” localizada entre 600 a 1400 cm^{-1} .

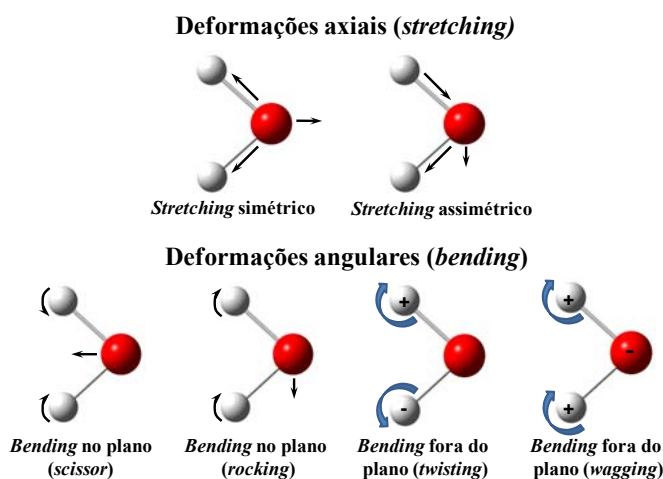


Figura 8. Esquema dos modos vibracionais ativos no infravermelho.

A posição, a intensidade e o formato de uma banda de absorção auxiliam na identificação dos grupos funcionais. A energia necessária para a deformação axial de uma ligação depende da força da ligação: ligações mais fortes apresentam bandas de absorção em números de onda maiores. Portanto, a frequência de absorção depende da ordem de ligação, da hibridização, dos efeitos eletrônicos e das condições de ressonância. A frequência é inversamente relacionada às massas dos átomos; logo os átomos mais pesados vibram em frequências mais baixas. A intensidade de uma banda de absorção depende da variação do momento de dipolo associada à vibração e ao número de ligações responsáveis pela absorção.

Para se absorver a radiação infravermelha, o momento de dipolo da molécula deve mudar no momento da vibração³².

Para uma molécula não linear, como é o nosso caso, há $3N - 6$ modos normais de vibração ($3N - 5$ p/ moléculas lineares), onde N é o número total de átomos existentes na molécula. Este fato torna a solução do problema extremamente complexo para moléculas com número razoavelmente grande de átomos. Entretanto pode-se fazer uma estimativa de quais e quanto são os modos vibracionais existentes, como segue as equações abaixo:

- Número de deformações axiais: $N - 1 + f = S$ (onde, N é o número total de átomos na molécula, f é o número de estruturas cíclicas existente na molécula e S é o número total de vibrações que são ativadas no infravermelho).
- Número de deformações angulares: $M - S = B$, é a diferença entre o total dos modos vibracionais e o número de vibrações por estiramento,
- Se a molécula é planar: Número de vibrações no plano: $2N - 3$, o número de vibrações fora do plano é a diferença³³.

Entretanto, nem sempre o número de vibrações ativadas no infravermelho durante um experimento coincide com o “número teórico” de vibrações. Isso raramente ocorre pois as bandas correspondentes são acompanhadas por vibrações harmônicas, múltiplos de uma dada frequência fundamental e vibrações de combinação “*overtones*” ou somas e diferenças de bandas fundamentais (acoplamento). Outros fenômenos reduzem o seu número, como, por exemplo: a) frequências fundamentais que ficam fora da região de 4000 a 400 cm^{-1} , b) vibrações fundamentais são muito fracas para serem observadas, c) vibrações fundamentais tão próximas entre si que sua separação é muito difícil, d) ocorrência de bandas degeneradas provenientes de várias absorções de mesma frequência em moléculas de alta simetria e e) o não aparecimento de certas vibrações fundamentais em que o momento de dipolo da molécula não é alterado³⁴.

2.2.2.1. Técnica de FTIR (Fourier Transform Infrared)

Como mencionado anteriormente a espectroscopia no infravermelho é uma técnica muito importante quanto à determinação qualitativa e quantitativa de espécies moleculares de todos os tipos de substância. Um outro método que se tornou bastante popular é a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), pois se trata de uma técnica de baixo custo e permite a rápida obtenção de resposta óptica da amostra. O equipamento de FTIR é basicamente um interferômetro de *Michelson* com espelhos móveis produzindo um interferograma, que é o resultado dos raios que interferem um ao outro devido aos espelhos. Como o interferograma produzido não pode ser interpretado diretamente, decifra-se a resposta através da transformada de Fourier, daí o nome FTIR.

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho médio, entre 400 - 4000 cm^{-1} fornece informações a respeito dos modos de vibração presentes nas ligações químicas de uma molécula orgânica. Entretanto é importante ressaltar que esses modos vibracionais são ativados desde que haja uma variação do momento de dipolo intrínseco da molécula pela radiação incidente. Uma ligação química entre dois átomos na molécula deve possuir um momento de dipolo permanente associado a ela para interagir com a radiação infravermelha. A intensidade de absorção da radiação pode ser descrita por:

$$I_{abs} = \vec{\mu} \cdot \vec{E} \quad (13)$$

onde $\vec{\mu}$ é o momento de dipolo de transição e \vec{E} é o vetor do campo elétrico. Se \vec{E} é paralelo ao momento de dipolo de transição, a probabilidade de absorção é alta, se \vec{E} é perpendicular nenhuma radiação é absorvida. Estas informações podem ser muito úteis na determinação do arranjo das moléculas sobre o substrato utilizando-se as regras de seleção.

2.2.2.2. Espectroscopia por espalhamento Raman

O espalhamento Raman é uma técnica complementar à espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR). Como diz o nome trata-se de uma técnica que compreende um mecanismo completamente diferente da absorção da luz, pois se refere ao espalhamento da luz. Portanto, deve-se esperar que as regras de seleção utilizadas sejam diferentes³⁵.

No espalhamento Raman a radiação incidente, geralmente no visível ou no ultravioleta, é espalhada pela molécula com uma energia ligeiramente diferente da energia da radiação incidente, sendo essa diferença localizada na região do espectro do infravermelho. Seguindo uma abordagem clássica, o espalhamento Raman está intimamente relacionado com o momento de dipolo (\vec{p}) induzido pela radiação incidente segundo o produto

$$\vec{p} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (14)$$

sendo α a polarizabilidade molecular (um tensor) e \vec{E} o vetor campo elétrico da radiação incidente. A polarizabilidade molecular é associada à deformação da nuvem eletrônica ao redor de uma ligação química quando exposta ao campo elétrico externo. A polarizabilidade α é dada pela equação

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \delta Q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right)_0 \delta Q^2 + \dots \quad (15)$$

onde o primeiro termo (α_0) refere-se à polarizabilidade permanente, o segundo termo (primeira derivada em relação às coordenadas normais, α') é o responsável pelo espalhamento Raman e o terceiro termo (segunda derivada em relação às coordenadas normais, α'') é o responsável pela presença de frequências dobradas e combinações (*overtones, combinations*) nos espectros de Raman.

A intensidade do espalhamento Raman depende da intensidade do laser (I_{laser}), da frequência do laser incidente (ν) e do termo α' da molécula segundo a equação abaixo.

$$I_{Raman} = I_{laser} \cdot \nu^4_{laser} \cdot (\alpha')^2 \quad (16)$$

2.3. Birrefringência fotoinduzida

2.3.1. Azocorantes

O termo azobenzeno é utilizado na literatura para descrever uma ampla variedade de moléculas as quais possuem em comum, como ilustrado na Figura 9, um grupo cromóforo de azobenzeno ($-N=N-$) com alta polarizabilidade devida a um grupo aceitador (R') e outro doador (R'') de elétrons. A ligação do tipo π entre os átomos de nitrogênio permite a transferência de carga entre os grupos. Os elétrons deslocalizados geram um elevado momento de dipolo permanente e são responsáveis pela resposta não linear da molécula sob o campo óptico. Estas moléculas possuem momento de dipolo permanente da ordem de uma dezena de Debyes o que é muito importante para a sua aplicação em dispositivos ópticos.

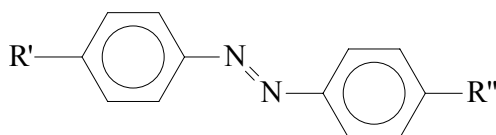


Figura 9. Estrutura química de um grupo azobenzênico, onde R' e R'' são os grupos aceitadores e doadores de elétrons.

Dependendo da estrutura do azobenzeno, a velocidade de isomerização *cis-trans* ou *trans-cis* ocorre é diferente. Fez-se uma classificação das classes de azocorantes de acordo com as suas posições relativas energéticas dos estados $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$, resultando em três classes³⁶:

- Azobenzenos: caracterizada espectroscopicamente por uma banda $n-\pi^*$ de baixa intensidade na região do visível e por uma banda $\pi-\pi^*$, de alta intensidade no ultravioleta. É possível o isolamento do isômero *cis*, pois a velocidade de isomerização térmica *cis-trans* pode ser pequena (da ordem de horas). O espectro de absorção do isômero *cis* é deslocado para menores comprimentos de onda. A estrutura dos azobenzenos é ilustrada na Figura 9.
- Aminoazobenzenos: sobreposição das bandas $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$. Estas moléculas possuem estrutura com grupos aminas na posição *orto* ou *para* em relação ao grupo azo. A velocidade da

isomerização *cis-trans* é da ordem de milissegundos. A estrutura dos aminoazobenzenos é ilustrada na Figura 10.

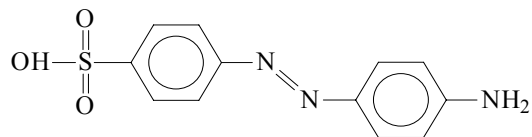


Figura 10. Estrutura de uma molécula de aminobenzeno (4-Aminoazobenzeno-4-ácido sulfônico).

- Pseudoestilbenos: uma intensa banda $\pi-\pi^*$ em uma seqüência de ($n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$) em ordem inversa como no estilbeno. São moléculas que possuem grupos doadores e receptores de elétrons ligados ao azobenzeno. Os espectros de absorção dos isômeros *cis* e *trans* praticamente se sobrepõem. A velocidade de isomerização é da ordem de milissegundos. A estrutura dos pseudoestilbenos é ilustrada na Figura 11.

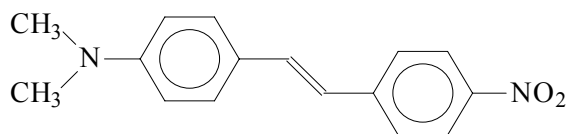


Figura 11. Estrutura de uma molécula de pseudoestilbeno (DANS).

2.3.2. Fotoisomerização *trans-cis*

Uma das características do grupo azobenzeno e seus derivados é a de possuir duas conformações moleculares com energias distintas, as formas *cis* e *trans* que quando iluminadas em luz de comprimento de onda adequada há a conversão entre as duas conformações, *trans-cis* e *cis-trans*, fenômeno este conhecido como fotoisomerização. Porém, vale ressaltar que se uma molécula azoaromática absorver luz, não ocorre necessariamente mudança de configuração molecular. O fóton absorvido excita a molécula, *trans* ou *cis*, transformando a ligação π entre os átomos de nitrogênio em π^* , excita também estados de vibrações, e a partir desse estado excitado existe uma probabilidade de transição para a outra configuração isomérica. A Figura 12 ilustra as duas formas isoméricas quando as moléculas forem iluminadas com luz apropriada e os tamanhos das moléculas nos estados *trans* e *cis*.

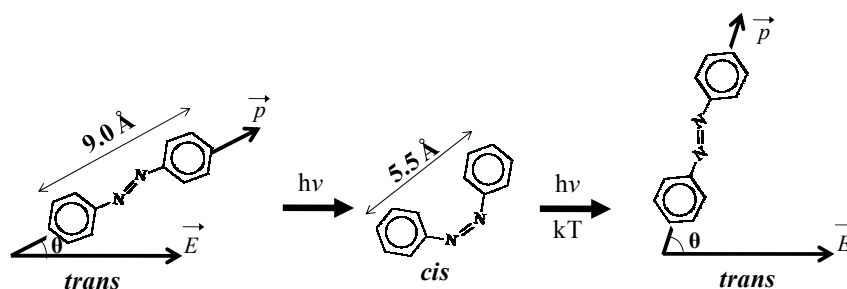


Figura 12. Efeito de fotoisomerização reversível do azobenzeno (Figura adaptada da ref. 37).

Termodinamicamente a forma *trans* é mais estável e, portanto, à temperatura e iluminação ambiente, os derivados de azobenzeno adotam predominantemente a forma *trans*. Entretanto, quando irradiados por luz no comprimento de máxima absorção da forma *trans*, o equilíbrio é deslocado favorecendo o aparecimento de uma maior quantidade de isômeros da forma *cis*. Nessa configuração devido à proximidade dos grupos benzênicos (Figura 12)³⁷, é gerada uma repulsão eletrostática entre os orbitais eletrônicos dos anéis aromáticos (impedimento histérico), motivo pelo qual é considerado instável. A diferença energética entre essas duas formas é de aproximadamente 50 kJ/mol⁴. O decaimento de *cis* para *trans* pode ocorrer por: luz, energia térmica ou tunelamento, onde o cromóforo pode adotar uma direção arbitrária, inclusive aquela em que seu momento de dipolo fique perpendicular à direção de polarização da luz. Estes últimos cromóforos não mais serão afetados em ciclos posteriores de fotoisomerização se a luz for polarizada, o que faz com que após vários ciclos haja uma quantidade maior de cromóforos com momento de dipolo perpendicular à direção de polarização da luz, induzindo a formação da birrefringência na amostra. Uma transição *trans-cis* por energia térmica é muito pouco provável. Essa diferença de conformação espacial confere aos isômeros diferentes propriedades físicas e químicas, o que as torna interessante para a área de fotônica.

Atualmente existem dois mecanismos para explicar o processo da isomerização *trans-cis*, conforme esquematizado na Figura 13. O primeiro é o de inversão, no qual um dos nitrogênios sofre um processo de hibridização do tipo *sp* no estado de transição e o segundo é o de rotação da ligação $-N=N-$. A rota escolhida pela molécula dependerá do volume livre

disponível na matriz polimérica. Segundo *Naito et al*³⁸ a isomerização por rotação ocorrer se houver um volume crítico de $\sim 0,25 \text{ nm}^3$, enquanto a isomerização por inversão ocorrerá para um volume crítico de $\sim 0,12 \text{ nm}^3$.

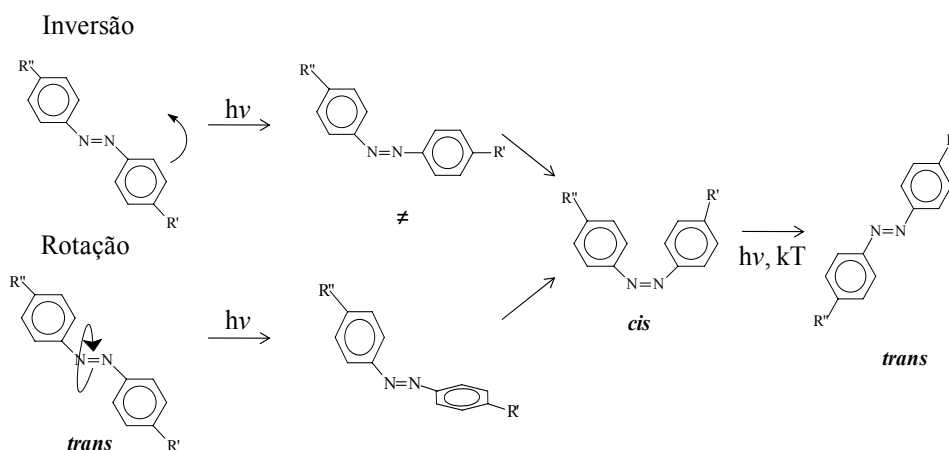


Figura 13. Mecanismos de inversão e rotação na isomerização reversível *trans-cis-trans* (Figura adaptada da ref. 38).

2.3.3. Modelos teóricos e funções que ajustam a evolução temporal da formação e

do decaimento da birrefringência fotoinduzida

Vários modelos foram propostos para explicar os mecanismos envolvidos nos processos de formação e decaimento da birrefringência fotoinduzida. Quase todos levam a funções exponenciais e descrevem, com razoável sucesso, os processos de relaxação da birrefringência. Entretanto nenhum dos modelos existentes é suficientemente geral para tratar todos os mecanismos de fotoisomerização. Estes modelos se complementam no ajuste dos resultados experimentais em função do tempo, da temperatura acima e abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero, da concentração de azobenzenos, da saturação da birrefringência, etc. Alguns desses modelos são brevemente discutidos nas seções seguintes.

2.3.3.1. Modelos de redistribuição angular

Os modelos de *Sekkat et al*⁴, *Dumont et al*³⁹ e *Pedersen et al*⁴⁰ são os modelos teóricos mais completos tendo como característica principal a possibilidade de tratar a

evolução temporal da distribuição angular das moléculas azobenzênicas em matrizes poliméricas durante o processo de fotoisomerização. Os modelos de *Sekkat* e *Dummont* levam em conta que a probabilidade de fotoisomerização de um grupo azobenzênico é proporcional ao quadrado do $\cos\theta_i$, onde θ_i é o ângulo entre as direções de polarização da luz e o dipolo da molécula com índice “i” levando a uma redistribuição angular de dipolos. A diferença entre os dois é que o modelo de *Dummont* é matematicamente mais detalhado e, portanto, mais complexo.

Apesar de serem baseados em princípios físicos os modelos são pouco utilizados para ajustar os dados experimentais. Sua complexidade introduz muitos parâmetros ajustáveis e ainda assim não reproduz as curvas experimentais quando comparadas com o uso de funções empíricas que serão descritas nas seções seguintes. Apesar de eles serem detalhados no tocante a evolução da distribuição angular dos grupos azobenzênicos não leva em conta outra distribuição igualmente importante: a de volumes livres. Esta última dá a cada molécula uma mobilidade e uma probabilidade de isomerização modificando o comportamento previsto pelo modelo⁴¹.

2.3.3.2. Modelo de Debye

A equação de *Debye*⁴² descreve a evolução temporal da formação e da queda da birrefringência com apenas uma exponencial. Na formação da birrefringência a função é escrita como:

$$y(t) = C[1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau_{cresc}}\right)}] \quad (17)$$

e no decaimento da birrefringência,

$$y(t) = D e^{-\left(\frac{t}{\tau_{dec}}\right)} + R \quad (18)$$

onde, $y(t)$ é o sinal da birrefringência, C e D são a amplitude do sinal da birrefringência, R é o valor do sinal residual, as constantes de tempo τ_{cresc} e τ_{dec} são os únicos parâmetros que

descrevem os processos de formação e decaimento, no qual todos os elementos se formam e relaxam de forma idêntica. Este modelo pode ser aplicado com sucesso a meios como gases e líquidos diluídos e de baixa viscosidade. O modelo de *Debye* foi originalmente deduzido baseando-se na rotação de um dipolo elétrico de formato esférico num meio viscoso. A função exponencial ajusta bem a queda da birrefringência nos primeiros segundos de queda, quando o único processo envolvido é a transição termicamente ativada *cis-trans*.

Devido às interações entre as cadeias poliméricas, entre os dipolos e entre ambos, os dipolos experimentam diferentes tempos de relaxação, é mais correto considerar o processo de relaxação como uma superposição de processos do tipo *Debye* com diferentes constantes de tempo e amplitudes, conforme a equação abaixo:

$$y(t) = \sum_{i=0}^n y_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)} \quad (19)$$

Na literatura, em geral, as curvas de crescimento e de decaimento do sinal de birrefringência têm sido bem ajustadas pelas equações propostas no modelo de *Sekkat et al*⁴, onde é utilizada a soma de dois termos da série acima citada, uma função bi-exponencial, que é uma das mais utilizadas pois possui fundamentos físicos e pode ser obtida a partir de aproximações feitas do modelo de *Sekkat*. As constantes de tempo obtidas têm sido associadas à existência de um processo de orientação rápida e de um processo lento associados aos processos moleculares que ocorrem no processo de foto orientação:

- No crescimento, a orientação rápida (representada por $\tau_{rápido}$) é geralmente associada ao ciclo de fotoisomerização *trans-cis-trans* e a orientação lenta (representada por τ_{lento}) ao ciclo de fotoisomerização ativado termicamente acompanhado do movimento das cadeias poliméricas.
- No decaimento, a desorientação rápida (representada por $\tau_{rápido}$) é associada à isomerização térmica *cis*→*trans* e a lenta (representada por τ_{lento}) é atribuída principalmente à

difusão rotacional térmica dos grupos azobenzênicos com movimento das cadeias poliméricas^{43,44,45}.

A equação com duas funções exponenciais utilizada para descrever a formação da birrefringência é da forma:

$$y(t) = C_1[1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau_{rápido}}\right)}] + C_2[1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau_{lento}}\right)}] \quad (20)$$

e para o decaimento da birrefringência tem-se,

$$y(t) = D_1 e^{-\left(\frac{t}{\tau_{rápido}}\right)} + D_2 e^{-\left(\frac{t}{\tau_{lento}}\right)} + R \quad (21)$$

onde C_1 , C_2 , D_1 e D_2 são a amplitude do sinal da birrefringência, R é o valor do sinal residual. t é o tempo, $\tau_{rápido}$ e τ_{lento} são as constantes de tempo para o crescimento e para o decaimento do sinal da birrefringência.

Outra função muito utilizada, com bastante sucesso no ajuste da evolução temporal em sistemas que possuem uma distribuição de tempos característicos^{16,46}, é a equação de *Kohlraush-Williams-Watts* (KWW) ou exponencial estendida que tem a seguinte forma para descrição da formação e do decaimento da birrefringência:

$$y(t) = C[1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau_{cresc}}\right)^\beta}] \quad (22)$$

e

$$y(t) = D e^{-\left(\frac{t}{\tau_{dec}}\right)^\beta} + R \quad (23)$$

para descrever o decaimento da birrefringência, onde τ_{cresc} e τ_{dec} são as constantes de tempo característicos dos processos orientacionais e β é o grau de não-exponencialidade ($0 < \beta \leq 1$).

Apesar de ser uma função simples e com poucos parâmetros e de ajustar muito bem um vasto número de resultados, a equação de KWW é na prática uma função empírica, pois ela não prevê qual é a distribuição de tempos que está sendo ajustada, ou seja, não descreve as curvas em processos de orientação ou desorientação rápidos ou lentos, como freqüentemente supostos para os sistemas poliméricos com grupos azobenzênicos. Ela depende apenas de uma constante de tempo que representa a distribuição de constantes de

tempo, descrevendo somente a orientação ou a desorientação global durante o crescimento ou decaimento, onde podem ocorrer os ciclos de fotoisomerização *trans-cis-trans*, isomerização térmica e difusão rotacional térmica. Saliente-se também que para os experimentos os valores de β fornecem valores numéricos e seu comportamento não tem muito significado físico (interpretado apenas como um parâmetro de ajuste).

2.3.3.3. Modelos no domínio da temperatura

Há alguns modelos para descrever a relaxação estrutural de um polímero em função da temperatura. Em geral, eles são baseados em considerações fenomenológicas de entropia, volume livre, etc. Os mais comuns são o de Arrhenius, para estudos abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero, *Williams-Landel-Ferry* (WLF), para temperaturas acima da temperatura da transição vítrea (T_g) do polímero, e *Adam-Gibbs* que é uma equação geral⁴⁷. O último modelo é o mais geral, pois se podem obter os demais modelos selecionando as regiões de temperatura apropriadas. Esses modelos descrevem as constantes de tempo de relaxação ou suas taxas de relaxação em função da temperatura. Aqui é apresentado de forma resumida a equação de *Arrhenius*.

Abaixo da temperatura de transição vítrea, T_g , a relaxação de moléculas em um polímero segue um processo termicamente ativado através de uma barreira de potencial, onde as constantes de tempo diminuem com a temperatura, descritas por uma lei do tipo *Arrhenius*:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_n}{kT}\right) \quad (24)$$

onde E_n é a energia de ativação do processo, τ é o tempo de queda de birrefringência, τ_0 é o tempo característico mínimo de queda observado em altas temperaturas, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin. A energia de ativação pode ser encontrada através da inclinação de uma reta das constantes de tempo em um gráfico de $\ln \tau$ versus $1/T$,

freqüentemente denominado de gráfico de Arrhenius que tem como mérito prever de modo simples uma mudança de estado através de uma barreira de potencial.

III. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1. Materiais

Um éter de coroa típico é uma molécula composta de átomos de hidrogênio, carbono e oxigênio. Cada átomo de oxigênio é ligado entre dois átomos de carbono em forma de anel (coroa). O éter de coroa foi descoberto por Charles Pedersen⁴⁸ e tem seis átomos de oxigênio voltados para a parte interna do anel. Devido à propriedade de seletividade dos éteres de coroa eles podem ser usados, por exemplo, para capturar elementos radioativos como o cézio, servindo desse modo como substância para eliminação de contaminação radioativa.

Esse sistema é interessante devido à possibilidade de se variar a quantidade de átomos de oxigênio na molécula e conseqüentemente modificar as suas propriedades físicas, químicas e de isomerização. No caso dos éteres de coroa a serem investigadas neste projeto são sistemas híbridos formados de parte de uma molécula de éter de coroa típico e um grupo azobenzênico (que chamaremos de azocoroa de éter), um exemplo de uma molécula de azocoroa de éter está ilustrado na Figura 14.

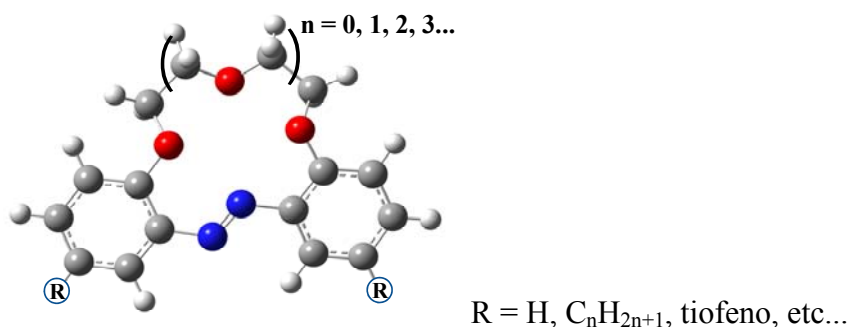
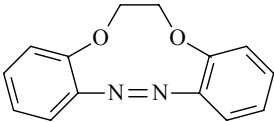
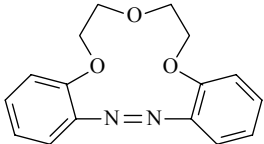
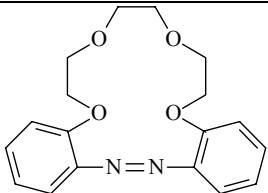
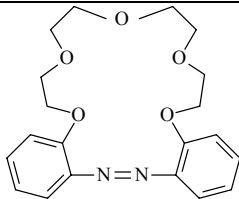
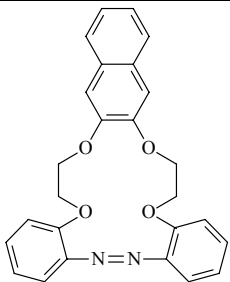
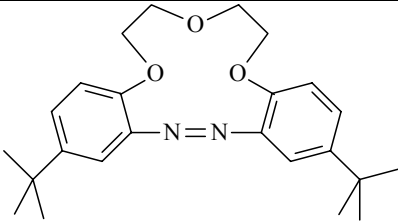
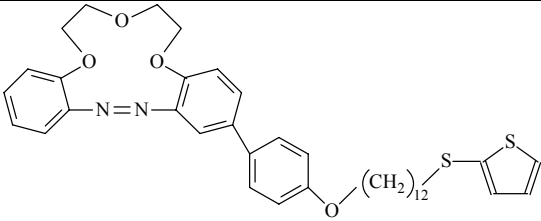
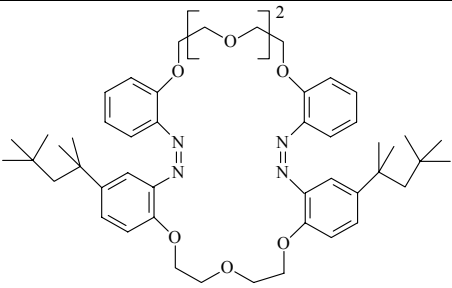


Figura 14. Exemplo da estrutura de uma molécula de azocoroa de éter.

Biernat e colaboradores têm estudado exhaustivamente derivados de moléculas de azocoroa de éter^{49,50,51}. Entretanto seus esforços têm sido dedicados à fabricação de filmes finos pela técnica de Langmuir e LB e ao estudo da propriedade de seletividade específica de cada molécula sendo então pouco explorados os fenômenos de fotoisomerização.

Na Tabela 1 são ilustradas as estruturas de algumas moléculas de azocoroa de éter utilizadas neste trabalho. Como se pode observar foram usadas no trabalho moléculas com diferentes tamanhos da coroa e com diferentes grupos laterais.

Tabela 1. Estruturas moleculares dos compostos utilizadas neste trabalho.

	
<p>Composto 1: Dibenzoazocoroa 1</p>	<p>Composto 2: Dibenzoazocoroa 2</p>
	
<p>Composto 3: Dibenzoazocoroa 3.</p>	<p>Composto 4: Dibenzoazocoroa 4.</p>
	
<p>Composto 5: Dibenzoazocoroa 5.</p>	<p>Composto 6: di-<i>tert</i>-butildibenzoazocoroa 6</p>
	
<p>Composto 7: Dibenzoazocoroa 2 com cadeia lateral contendo tiofeno</p>	<p>Composto 8: 29-Diazocoroa com dois substituintes “<i>n</i>-octil”</p>

3.2. Fabricação dos filmes LB

3.2.1. Uso da cuba de Langmuir

Inicialmente é feita uma limpeza na cuba para que não haja contaminação na fabricação do filme de Langmuir. A limpeza é feita com um lenço de papel umedecido em uma solução de clorofórmio (CHCl_3). Deve-se sempre passar o papel na mesma direção e sentido para evitar acúmulo de sujeira em locais já limpos para que não haja interferência de forças secundárias na cuba e nas barreiras. Em seguida é feita a limpeza do medidor de tensão de superfície (sensor de *Wilhelmy*), que é imerso em uma solução de clorofórmio dentro de um béquer e colocada em banho de ultra-som por um intervalo de 15 minutos. Deve-se ressaltar que se necessita de um ambiente limpo, pois é feita a manipulação e obtenção de filmes em escala nanométrica. O equipamento utilizado nos experimentos é a cuba de Langmuir KSV 2000, ilustrada na Figura 15.

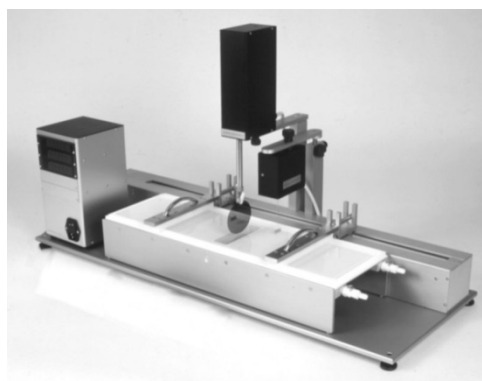


Figura 15. Foto do equipamento utilizado para o estudo dos filmes de Langmuir.

3.2.2. Preparo das soluções

3.2.2.1. Solução dos compostos 1, 2, 3 e 4 – Filmes mistos

Para o estudo sistemático para se obter as condições ideais de fabricação de monocamadas mistas de Langmuir e filmes LB, foram preparadas três soluções dos compostos 1, 2, 3 e 4, conforme ilustradas na Tabela 1, em diferentes proporções, mantendo a massa do ácido esteárico (AE) constante. As proporções escolhidas foram 1:3, 1:1 e 3:1 (ácido esteárico: azocoroa de éter). O objetivo foi estudar a formação das monocamadas de

Langmuir e determinar as condições para que haja a melhor transferência da monocamada de Langmuir para o substrato, que serão mostradas na seção de resultados. Colocou-se 0,4 mg em massa de ácido esteárico (valor igual para todas as soluções) e a parte em massa de azocoroa de éter (1,2, 0,4 e 0,13 mg) em balões volumétricos de 2 mL, completando posteriormente o volume de cada balão com clorofórmio (Merck, HPLC). A concentração em massa do estearato e de azocoroa dessas soluções foi mantida em 0,2 mg/mL.

3.2.2.2. Solução dos compostos 5, 6, 7 e 8

Para os compostos 5, 6, 7 e 8 escolheu-se a concentração de 0,5 mg/mL para as soluções. Depois de separar 1 mg em massa dessas moléculas se adicionou clorofórmio (Merck, HPLC) até completar 2 ml em um balão volumétrico, chegando a uma concentração em massa de 0,5 mg/mL. A Tabela 2 mostra os valores das massas molares dos materiais e os volumes das soluções espalhadas sobre a subfase.

Tabela 2. Massas molares e volume espalhado dos compostos utilizados neste trabalho.

Material	Massa molar (g/mol)	Volume espalhado (μL)
Composto 1	240,26	300
Composto 2	284,32	300
Composto 3	328,37	300
Composto 4	376,42	300
Composto 5	426,48	200
Composto 6	508,75	75
Composto 7	658,95	100
Composto 8	836,5	50

3.2.3. Isotermas (π -A) e (ΔV -A)

As primeiras medidas foram feitas utilizando-se o ácido esteárico e o estearato de cádmio com a finalidade de se realizar testes e para comparar os resultados por nós obtidos com os descritos na literatura. Para obter as medidas das isotermas, utiliza-se o seguinte

procedimento: processo de limpeza como descrito anteriormente e o preenchimento a cuba com 1,35 litros de água ultra pura e deionizada (18,2 MΩ.cm), obtida do sistema Millipore Direct-Q. A temperatura da subfase aquosa é ajustada para 20 °C usando um banho termostático externo com controlador de temperatura. Espalha-se um volume adequado da solução sobre a superfície líquida utilizando a micro seringa, se aguarda um intervalo de 15 minutos para a evaporação do solvente e dá-se início ao processo de medida da isoterma. Nas medidas das isotermas as barreiras são fechadas simetricamente a velocidade de 10 mm/minuto.

3.2.4. Estabilidade das monocamadas de Langmuir

O procedimento para a medida da curva de estabilidade dos filmes é praticamente a mesma para a obtenção das curvas de isotermas. As barreiras são programadas para que, ao chegar a determinada pressão de superfície o seu movimento é interrompido. Após isto, monitora-se a pressão da monocamada durante o intervalo de aproximadamente 1 hora. A medida de área superficial fornece a informação de porcentagem de sua perda, ou seja, se houver diminuição da área superficial da monocamada corresponderá à perda do material da monocamada para a subfase ou à agregação das moléculas. O cálculo da porcentagem de perda de área é feito tomando como ponto inicial o valor da área para a pressão superficial escolhida no estudo e a sua evolução durante o tempo de medida. Saliente-se que a massa perdida pela monocamada é proporcional a diminuição da área da monocamada.

3.2.5. Histerese de pressão superficial

Para a obtenção das medidas das curvas de histerese dos ciclos de compressão e expansão da pressão superficial, segue-se o mesmo procedimento citado acima. Ao atingir uma determinada pressão de superfície (previamente conhecida) durante a compressão, inicia-se a expansão da monocamada. Este processo é repetido em um total de 6 ciclos. Se houver o

deslocamento das curvas isotermas umas em relação às outras gera-se a curva de histerese indicando a formação de agregados no filme.

Assim, dos resultados das medidas de estabilidade e de histerese da monocamada pode-se inferir a ocorrência de perda de massa para a subfase (mistura das moléculas com a água) ou se está havendo formação de agregados.

3.2.6. Preparação dos substratos

Os substratos utilizados para deposição dos filmes finos foram de vidro óptico BK7, ZnSe (seleneto de zinco) e lâmina coberta por uma película de prata. Pelo fato das moléculas de azocoroa de éter ter uma natureza hidrofóbica, os substratos hidrofílicos de BK7 foram submetidos a um processo de hidrofobização como segue a descrição:

- (a) Coloca-se 1 mL de 1,1,1,3,3,3-hexametildisilano (denominado de silano, marca Aldrich) em um béquer de 25 mL;
- (b) Posicionam-se os substratos na parte superior do béquer para que sejam expostos ao vapor de silano;
- (c) O béquer com os substratos são isolados em um dissecador por 36 horas;
- (d) Guardam-se as lâminas BK7 hidrofobizadas em um pote hermeticamente fechado.

O substrato de ZnSe e a lâmina de prata não foram submetidos a este processo devido à sua natureza hidrofóbica.

3.2.7. Fabricação dos filmes “auto-sustentados”

Para fabricação dos filmes auto-sustentados foram misturados 1 mg de moléculas de azocoroa de éter (cromóforo), em 100 mg de poli estireno (PS, a matriz polimérica). Essa mistura foi dissolvida em clorofórmio (CHCl_3 - J.T. Baker) e depois a solução foi espalhada sobre uma placa de *Petri* (técnica de *casting*) e mantidas isoladas dentro de um dissecador até

a evaporação total do solvente utilizado. A película formada sobre a superfície da placa foi facilmente removida do vidro e usada nos estudos de birrefringência fotoinduzida.

3.3. Caracterizações espectroscópicas

3.3.1. Espectroscopia Ultravioleta Visível (UV-Vis)

Os espectros de ultravioleta visível (UV-Vis) foram obtidos no espectrofotômetro da Varian modelo Cary 50 Conc. As medidas UV-Vis foram feitas com os compostos sob a forma de solução dissolvidos em CHCl_3 , na forma de filmes preparados por *casting* e preparados pela técnica LB. Saliente-se que não foi possível depositar todos os compostos em substratos sólidos (vidro BK7) para formar os filmes LB, os motivos serão discutidos na seção 4.1.

3.3.2. Espectroscopia por FTIR

Para este trabalho foram usados os modos: *i*) de transmissão, onde a amostra é atravessada pelo feixe de luz infravermelha e *ii*) reflexão (reflexão total atenuada, FT-ATR), com feixe polarizado, o qual envolve a reflexão interna múltipla do feixe da radiação entre o espelho do equipamento e a película espelhada (prata) que cobre o substrato⁵². O equipamento utilizado para as medidas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é da marca Bruker modelo Vector 22, na região entre 2,5-20 μm (4000 a 500 cm^{-1}), com resolução de 4 cm^{-1} e 128 varreduras.

3.3.2.1. Preparação das pastilhas de KBr

Para as medidas de espectroscopia no infravermelho com amostras sólidas foram fabricadas pastilhas de brometo de potássio (KBr), material este que foi utilizado por não absorver no infravermelho e possuir a propriedade de fluidez a frio, ou seja, tornam-se

transparentes ou translúcidos quando uma pressão adequada é aplicada. O processo para a fabricação das pastilhas de KBr é:

(a) desidratação do sal de KBr mantendo-o em uma estufa a temperatura de ≈ 100 °C por um intervalo de 36 horas;

(b) mistura da molécula em estudo (≈ 1 mg) com o sal de KBr (≈ 250 mg) em um almofariz até se tornar finamente pulverizada;

(c) prensagem, realizada em um molde especial a uma pressão de 8 toneladas, por um intervalo de 2 minutos.

3.3.2.2. Estudo do arranjo molecular

Para estudo do arranjo das moléculas sobre o substrato, as medidas de FTIR foram feitas no modo transmissão depositando o filme LB sobre um substrato de ZnSe (onde o campo elétrico da luz incide paralelamente à superfície do filme, como ilustrado na Figura 16a) e no modo reflexão depositando o filme LB sobre um substrato coberto por uma película espelhada (prata) (onde o campo elétrico da luz incide perpendicularmente à superfície do filme, como ilustrado na Figura 16b). Utilizando-se das regras de seleção pode-se determinar o arranjo das moléculas sobre o substrato.

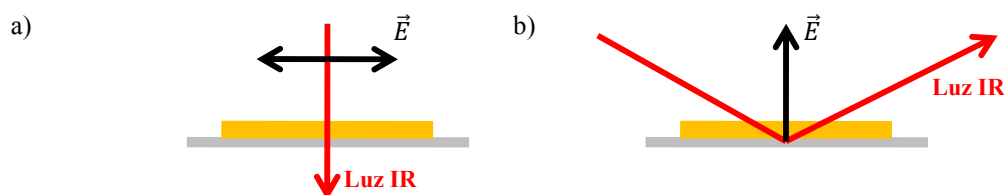


Figura 16. Esquema das medidas de FTIR feitas a) no modo transmissão e b) no modo reflexão.

3.3.3. Espectroscopia por espalhamento Raman

Para as medidas de espalhamento Raman, foi utilizado o equipamento da marca Renishaw, modelo InVia acoplado com um microscópio óptico. Os espectros foram obtidos

com o laser de comprimento de onda de 785 nm, rede de difração com 1200 linhas/mm, 1 acumulação e potência do laser variando entre 1 a 100 %.

O mapeamento de superfície de filmes foi realizado colhendo espectros ponto a ponto com um intervalo de 3 μm cobrindo uma área de 20 μm x 20 μm e usando a banda de 1188 cm^{-1} do espectro Raman como parâmetro fixo para a varredura. Os resultados do mapeamento indicam a homogeneidade e a qualidade do filme fabricado.

3.5. Medidas de birrefringência

3.5.1. Montagem experimental

As medidas de birrefringência fotoinduzida foram realizadas de acordo com o esquema experimental ilustrado na Figura 17, aonde o feixe da luz de excitação (laser de bombeio) é quem induz a orientação das moléculas azobenzênicas. O feixe da luz sai linearmente polarizado do laser de bombeio. Para medir a birrefringência das amostras outro feixe de luz com baixa potência, laser de leitura que atravessa os polarizadores cruzados, modulado pelo *chopper* em 390 Hz. O arranjo experimental foi montado de maneira que os feixes de luz de excitação e o de leitura atravessassem a amostra quase em direção paralela. A polarização da luz do laser de excitação tem um ângulo de polarização de 45° com referência à polarização da luz de leitura. O sinal de resposta da birrefringência foi medida com um fotodetector e um amplificador *lock-in*. A amplitude do sinal da saída analógica do *lock-in* foi gravada pelo computador para análise. A temperatura da amostra pode ser ajustada através de um controlador de temperatura conectado a um aquecedor elétrico que está em contato com a amostra.

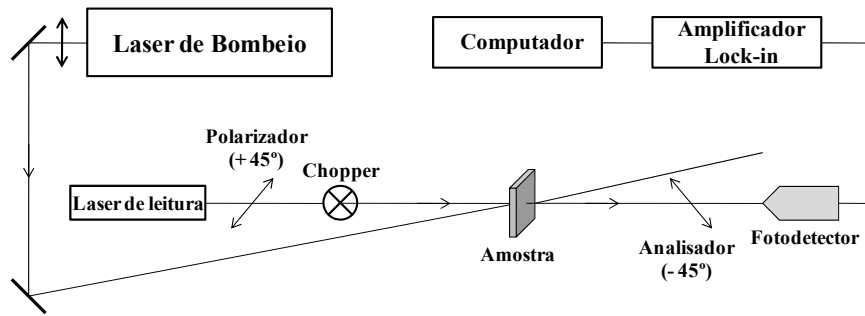


Figura 17. Diagrama do arranjo experimental usado para a medida de birrefringência fotoinduzida.

A expressão que relaciona a intensidade do feixe de luz de laser de leitura transmitido através da amostra com a birrefringência fotoinduzida é dada por:

$$\frac{I_T}{I_0} = \text{sen}^2 \left(\frac{\pi d \Delta n}{\lambda} \right) \quad (17)$$

onde I_T é a intensidade transmitida da luz de prova (He-Ne) ao atravessar a amostra e os polarizadores cruzados, I_0 é a intensidade da luz de prova incidente sobre a amostra, d é o caminho óptico (espessura do filme), λ é o comprimento de onda do feixe laser de prova (luz de leitura) e Δn é o valor da birrefringência¹³. Para experimentos em que amplitude do sinal é muito pequena, i.e., que corresponde a $\Delta n \ll 1$, pode-se relacionar a razão I_T/I_0 , a equação acima pode ser simplificada para

$$S \cong \left(\frac{\pi d \Delta n}{\lambda} \right)^2 \quad (18)$$

As medidas de birrefringência foram realizadas com um laser de excitação de íon Ar^+ , modelo INOVA 70C da Coherent (potência máxima de 50 mW para $\lambda = 457$ nm) e o laser de baixa potência de He-Ne, também da Coherent (potência máxima de 10 mW para $\lambda = 632,8$ nm) como luz de leitura.

3.5.2. Medidas da birrefringência fotoinduzida

As medidas iniciais foram realizadas com o feixe da luz do laser de bombeio expandido (utilizando uma lente convergente com distância focal $f = 7$ cm) para utilização da parte central do feixe (de formato gaussiano) e também para diminuir a intensidade da luz que incide na amostra. A intensidade foi variada de 1 a 12 mW/cm² para as medidas nos filmes LB e de 5,82 a 29,6 mW/cm² para as medidas nos filmes auto-sustentados. A potência da luz de leitura é atenuada por absorvedor neutro e se utilizou a potência de 150 μW com um feixe de 2 mm de diâmetro ($I = 47,7$ mW/cm²). Pelo fato dos filmes LB apresentarem tempos muito rápidos para a formação da birrefringência foram tomados todos os cuidados experimentais necessários para se ter certeza que o sinal medido não era intrínseco do sistema de medidas e sim devido à presença da amostra.

IV. RESULTADOS – PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MONOCAMADAS DE LANGMUIR E FILMES LB DOS COMPOSTOS

4.1. Filmes de Langmuir

No início deste trabalho foi explorado o estudo das moléculas denominadas: Composto 1, Composto 2, Composto 3 e Composto 4 conforme ilustrado na Tabela 1. O objetivo inicial do trabalho era estudar a influência do tamanho da coroa de éter na formação de filmes ultrafinos de Langmuir. A Tabela 3 apresenta um resumo geral dos resultados das medidas realizadas para os compostos de 1 a 8. Entretanto, os resultados para os compostos de 1 a 4 mostraram que eles não formam monocamadas de Langmuir, pois provavelmente grande parte das moléculas se mistura com a subfase ou se agregam. As conclusões foram obtidas através das medidas de isothermas π -A e ΔV -A uma vez que não foi observado um aumento na pressão de superfície com a diminuição da área, ou seja, com a compressão do filme.

A outra tentativa feita foi adicionar sais na subfase, pois de acordo com a literatura^{53,54} sabe-se que a introdução de sais metálicos (LiCl, NaCl, KCl) aumenta a estabilidade das moléculas e provoca um aumento em sua área molecular. Nas medidas realizadas quando se aumentou a quantidade de sal na subfase ocorreu um aumento da pressão de superfície da monocamada e uma expansão da área da monocamada. Esse resultado indica a possibilidade de se transferir a monocamada para um substrato e formar um filme LB. Entretanto, mesmo utilizando o NaCl na subfase com concentração 1 M, não foi possível obter os filmes LB mesmo que fossem utilizados diferentes substratos (ITO, ZnSe, BK7 hidrofílico e hidrofóbico). Verificou-se que as moléculas estavam se misturando com a subfase através de um experimento independente e simples que é descrito a seguir. Utilizou-se um tubo de ensaio preenchido com água ultra pura e espalhou-se cuidadosamente a solução do composto sobre a coluna de água do tubo. Após uma hora foi observado que a solução

havia se misturado com a água do tubo, pois apresentava uma coloração amarelada, típica da solução com azocoroa de éter. Resultados semelhantes foram obtidos para os compostos 2, 3 e 4.

Como não foi possível a preparação de monocamadas e filmes LB dos compostos “puros”, tentou-se a utilização do “método de ancoramento”, conforme descrito anteriormente na seção 2.1.4. Os resultados obtidos foram mais animadores, pois se conseguiu obter monocamadas estáveis de Langmuir e, portanto, seria de se esperar que as monocamadas pudessem ser transferidas para formar os filmes LB. Entretanto, através da realização de medidas de FTIR dos substratos para onde foram transferidas as monocamadas observou-se que somente o estearato de cádmio estava sendo transferido para o substrato.

Tabela 3. Resumo geral dos resultados obtidos para as moléculas ilustradas na Tabela 1.

	Monocamadas de Langmuir	Filmes LB	Boa qualidade óptica
Composto 1	NÃO	-	-
Composto 1 misto	SIM	NÃO	-
Composto 2	NÃO	-	-
Composto 2 misto	SIM	NÃO	-
Composto 3	NÃO	-	-
Composto 3 misto	SIM	NÃO	-
Composto 4	NÃO	-	-
Composto 4 misto	SIM	NÃO	-
Composto 5	SIM	SIM	NÃO
Composto 6	SIM	SIM	NÃO
Composto 7	SIM	SIM	NÃO
Composto 8	SIM	SIM	SIM

É conhecido que a adição de grupos laterais anfífilos ao grupo de éter de coroa, ou seja, aumentando-se o tamanho dos grupos substituintes R , os filmes tornam-se mais estáveis e tem melhor empacotamento⁵⁵ sem a utilização do estearato de cádmio, este tipo de comportamento foi observado para os compostos 5, 6, 7 e 8 como será mostrado a seguir.

4.1.1. Composto 5

A Figura 18a ilustra as isotermas de pressão de superfície e potencial de superfície das monocamadas do composto 5 e na Figura 18b é ilustrada a medida de reprodutibilidade de várias medidas. Estes resultados indicam que as monocamadas têm um comportamento regular e típico de monocamadas de Langmuir que podem ser transferidas para formar filmes LB. Além disso, extrapolando-se a curva referente à região condensada até o eixo da abscissa obtém-se o valor da área molecular média extrapolada. Neste caso, verificou-se que a área molecular média mantém-se em torno de 37 \AA^2 a qual foi calculada utilizando-se a massa molecular do composto. A pressão de colapso varia entre 18 e 25 mN/m e o potencial tem um grande aumento quando ocorre a mudança da fase gasosa para a fase líquido-condensada, aproximadamente 0,7 V.

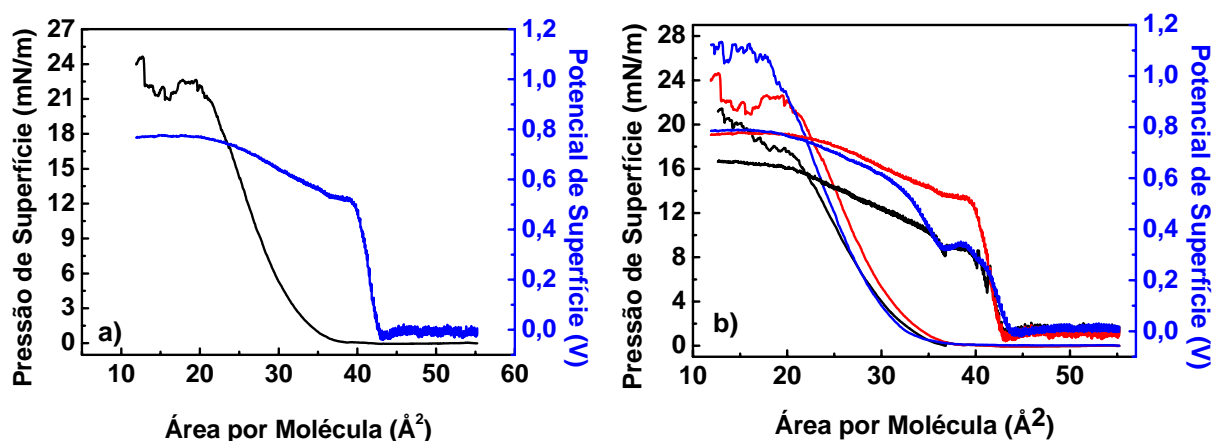


Figura 18. a) Isotermas (π -A) e (ΔV -A) do composto 5 e b) a medida de reprodutibilidade das curvas para várias amostras de soluções.

Também foram feitas as medidas de estabilidade e de histerese das monocamadas para se obter as informações necessárias para otimizar os parâmetros de deposição do filme LB. Como é ilustrado na Figura 19a este composto não mantém uma boa estabilidade na interface ar/água, pois perde cerca de 25% de sua área no intervalo de uma hora (Figura 19c), em uma região da fase condensada de baixa pressão superficial. As monocamadas também apresentaram histerese como ilustrado na Figura 19b. Pode-se observar que as curvas se

deslocam para áreas menores à medida que os ciclos de compressão e expansão são percorridos, comprovando que além das moléculas da monocamada se misturem com a subfase, provavelmente há também a formação de agregados, muito comum em macromoléculas orgânicas como polímeros e porfirinas.

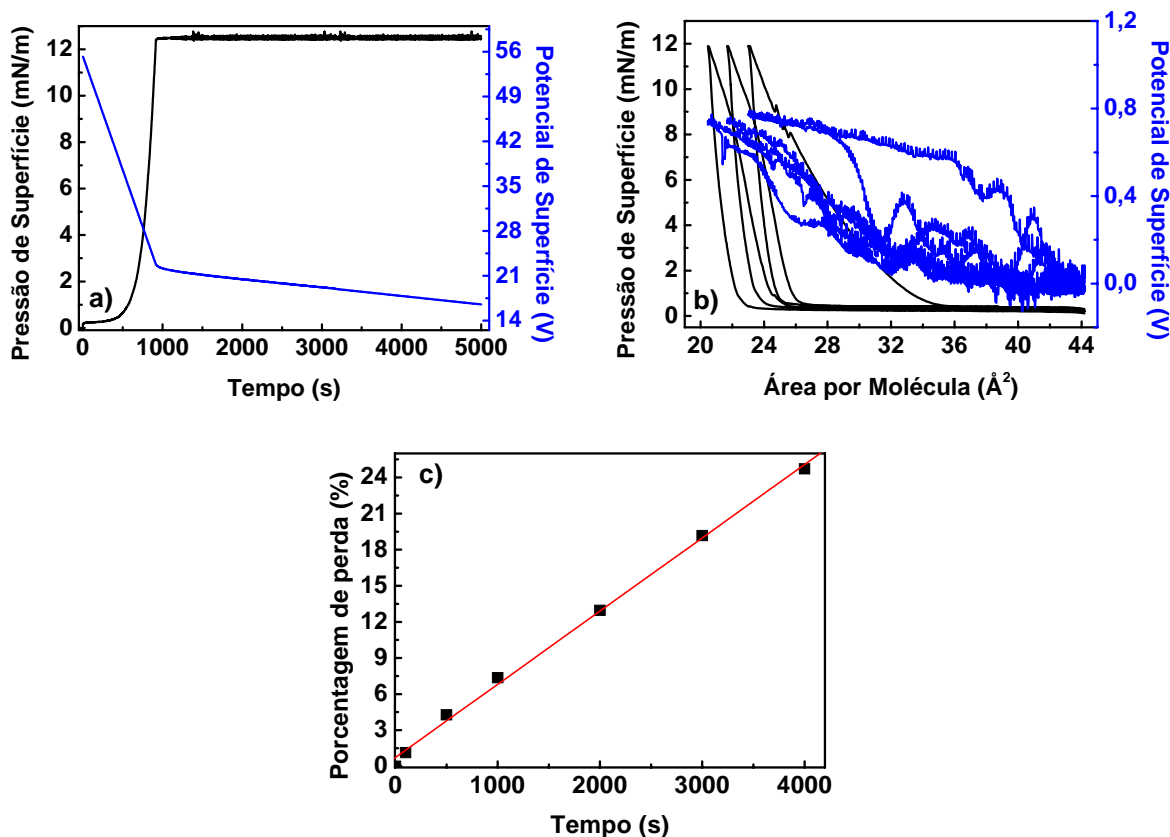


Figura 19. a) estabilidade da monocamada, b) medida da histerese com três ciclos de compressão e expansão e c) sua porcentagem de perda para $t = 4000$ s.

Apesar do valor da TR ter sido da ordem de 0,95 durante a transferência das monocamadas, a deposição dos filmes LB deste composto não foi satisfatória. As medidas de UV-Vis mostraram que a absorção óptica esperada para o filme LB não era perceptível na medida do espectro. Além disto, transferindo-se 40 monocamadas para o substrato também não foi possível visualizar a existência do filme a olho nu.

4.1.2. Composto 6

Como pode ser visto na Figura 20 o composto 6, um derivado do composto 2 com dois grupos laterais *tert*-butil ligados a molécula, apresentou resultados muito interessantes

para as curvas isotermas das monocamadas e resultados com boa reprodutibilidade. As monocamadas apresentaram transições de fase bem definidas com pressão de colapso de ≈ 24 mN/m, alto valor de potencial de superfície (1,1 V) e área molecular extrapolada da ordem de 142 \AA^2 .

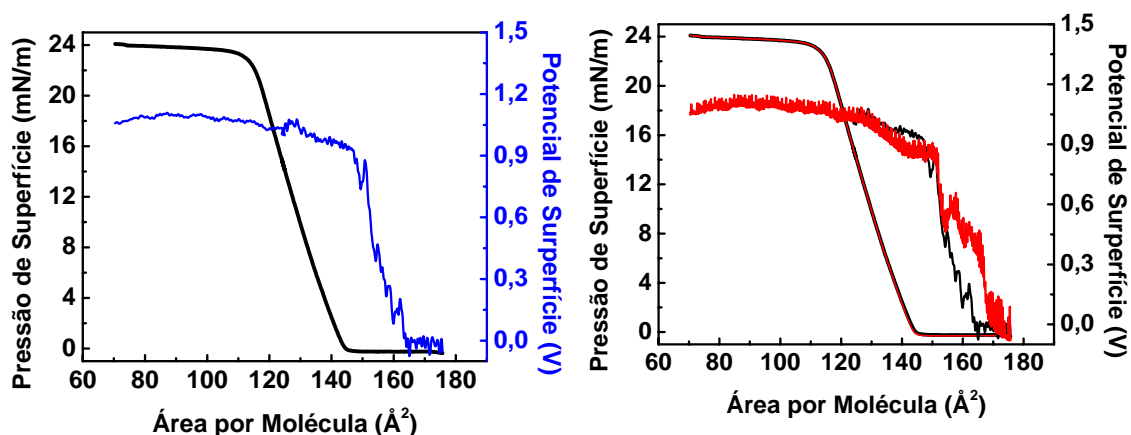
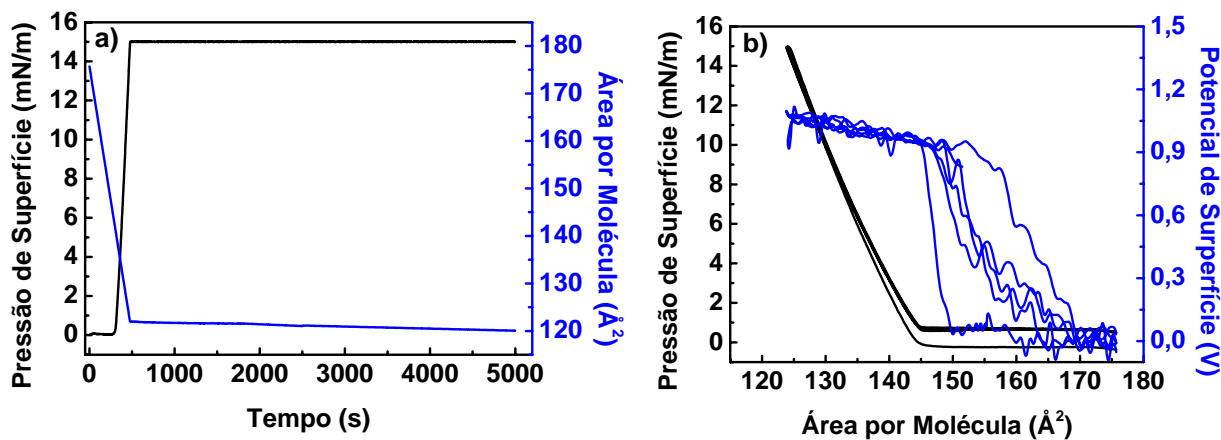


Figura 20. Isotermas (π -A) e (ΔV -A) do composto 6 e a medida de reprodutibilidade.

Foram obtidas também excelentes resultados de estabilidade e para as medidas de histerese, ilustradas nas Figuras 21a e 21b, respectivamente. Como ilustra a Figura 21c, num intervalo de mais de uma hora quase não houve perda de área da monocamada ($\sim 1,4 \%$) e as curvas das isotermas não se deslocaram, indicando que não houve histerese, entretanto o aumento na pressão superficial da isoterma mostra que houve formação de agregados.



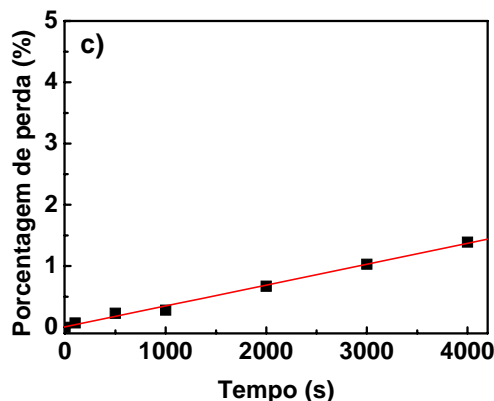


Figura 21. a) estabilidade da monocamada, b) medida de histerese com três ciclos de compressão e expansão e c) sua porcentagem de perda para $t = 4000$ s.

4.1.3. Composto 7

A Figura 22 ilustra as isotermas características da monocamada do composto 7, um derivado do composto 2 com um grupo lateral contendo tiofeno, obtidas em subfase de água ultra pura. Para este composto os resultados obtidos foram bem reprodutíveis, com uma pequena variação da pressão de colapso do material, entre 10 e 13 mN/m, potencial de superfície de $\approx 0,7$ V e área molecular extrapolada da ordem de 94 \AA^2 , cerca de 34% menor quando comparado ao composto 6 que possui dois grupos laterais. Como será discutido a seguir, a existência de dois grupos laterais fornece à molécula maior estabilidade para formar monocamadas de Langmuir.

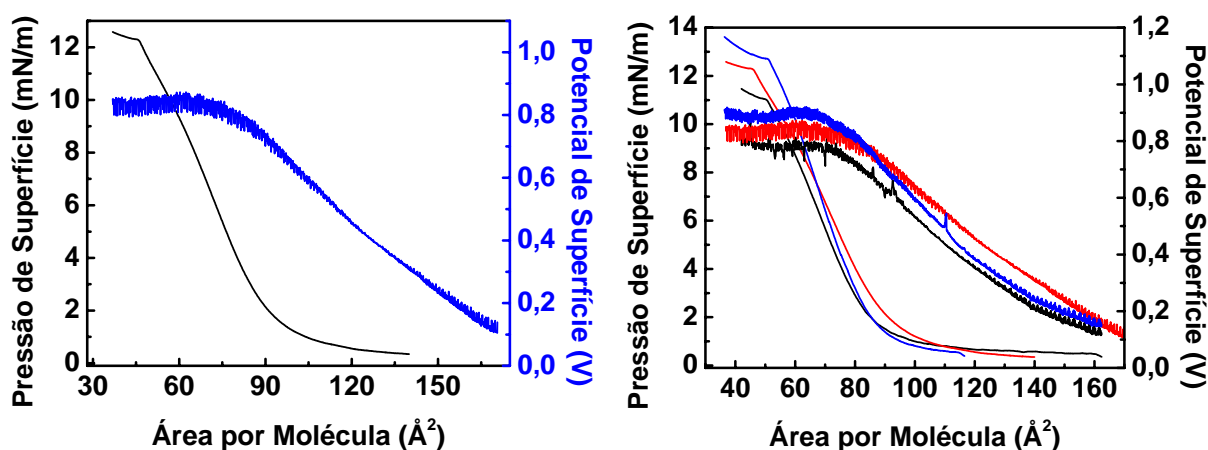


Figura 22. Isotermas (π -A) e (ΔV -A) do composto 7 e a medida de reprodutibilidade das curvas.

Como as isotermas apresentaram pequenos valores de pressão de superfície, estas monocamadas não são recomendadas para a preparação de filmes LB, pois geralmente são muito rígidas e se agregam muito^{8,21}. Essas considerações são devidas pelo fato de que as medidas de estabilidade e histerese, ilustradas nas Figuras 23a e 23b, respectivamente, indicam que a monocamada é relativamente instável sobre a subfase com a perda cerca de 15% de sua área, valor aproximadamente dez vezes maior comparado ao composto 6 que possui dois grupos laterais na sua estrutura. Este resultado confirma o aumento da estabilidade dessas moléculas sobre a subfase aquosa quando há existência de grupos hidrocarbonetos laterais na estrutura da molécula.

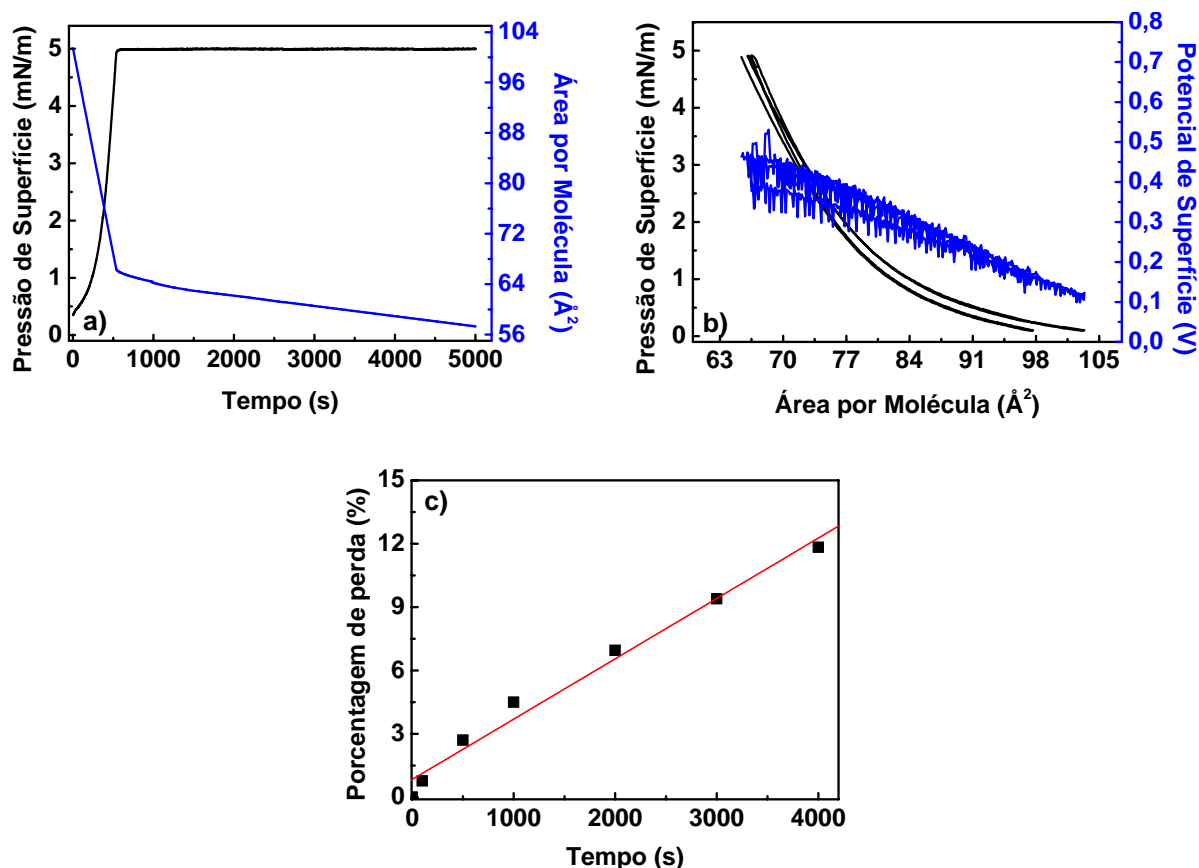


Figura 23. a) estabilidade da monocamada, b) medida de histerese com três ciclos de compressão e expansão e c) sua porcentagem de perda para $t = 4000$ s.

A deposição das monocamadas para fabricar filmes LB para o composto 7 foi considerada satisfatória, pois obteve-se valores da TR próximos a 1. Entretanto, após a transferência das monocamadas sobre o substrato, quase não era perceptível a olho nu a

presença de um filme e as medidas de UV-Vis proveram baixo valor da absorção óptica relativa ao composto 7 sobre o substrato.

4.1.4. Composto 8

A molécula de azocoroa de éter com a maior estrutura molecular foi a que proporcionou os melhores resultados de estabilidade. Como se pode observar na Figura 24, a reprodutibilidade das medidas das monocamadas é excelente e ocorre um bom empacotamento das moléculas. A monocamada apresenta a pressão de colapso da ordem de 19,3 mN/m, potencial de superfície de 1,4 V e área molecular extrapolada de aproximadamente 205 Å² para a fase condensada, calculada usando a massa molecular do composto 8.

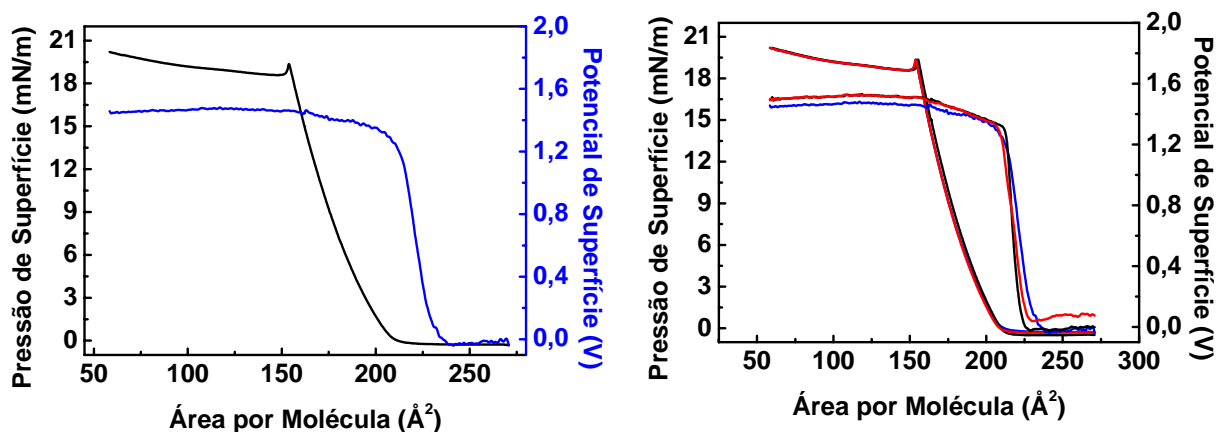


Figura 24. Isoterma (π -A) e (ΔV -A) do composto 8 e a medida de reprodutibilidade.

Como ilustrado na Figura 25a, além da boa reprodutibilidade das isotermas, a monocamada também apresenta boa estabilidade sobre a subfase de água ultra pura, onde não se percebe a perda de área no intervalo de mais de uma hora. Para melhor investigar as interações intermoleculares foi feita a medida de histerese onde a monocamada é comprimida e depois expandida pelas barreiras móveis. A Figura 25b ilustra que a pressão de superfície

aumenta ligeiramente de valor depois de comprimida, indicando a formação de agregados que é uma propriedade comum de materiais não anfífilos^{56,57,58} e moléculas macrocíclicas⁵⁹.

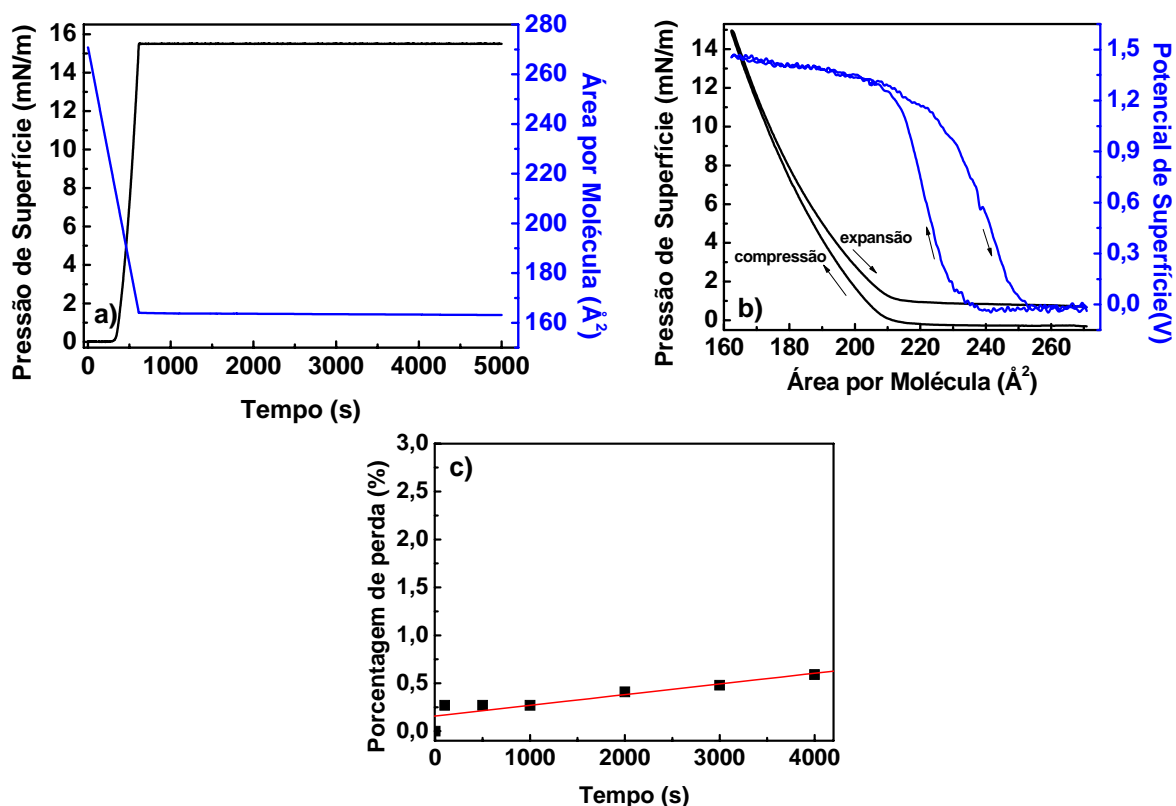


Figura 25. a) estabilidade da monocamada, b) medida de histerese com três ciclos de compressão e expansão e c) sua porcentagem de perda para $t = 4000$ s.

Para o composto 8 foi possível realizar a deposição das monocamadas para formar o filme LB do tipo Y. As condições de transferência foram boas com valores de TR da ordem de 0,92, devido provavelmente à boa estabilidade da monocamada. Saliente-se que este composto contém dois grupos azo em sua estrutura. Para este composto foram preparados filmes LB com 5, 10, 15, 20, 40, 50, 75 e 100 monocamadas de deposição. Os resultados de espectroscopia deste filme LB serão discutidos nas próximas seções.

4.1.5. Considerações gerais

Na Figura 26 são ilustradas para comparação as isotermas das monocamadas dos compostos 5, 6, 7 e 8 empregadas na fabricação das monocamadas de Langmuir e LB. Pode-se observar que as estruturas com grupos laterais e com tamanhos maiores foram as que

apresentaram monocamadas com transições de fases mais bem definidas, tanto nas medidas de pressão de superfície quanto nas medidas de potencial de superfície.

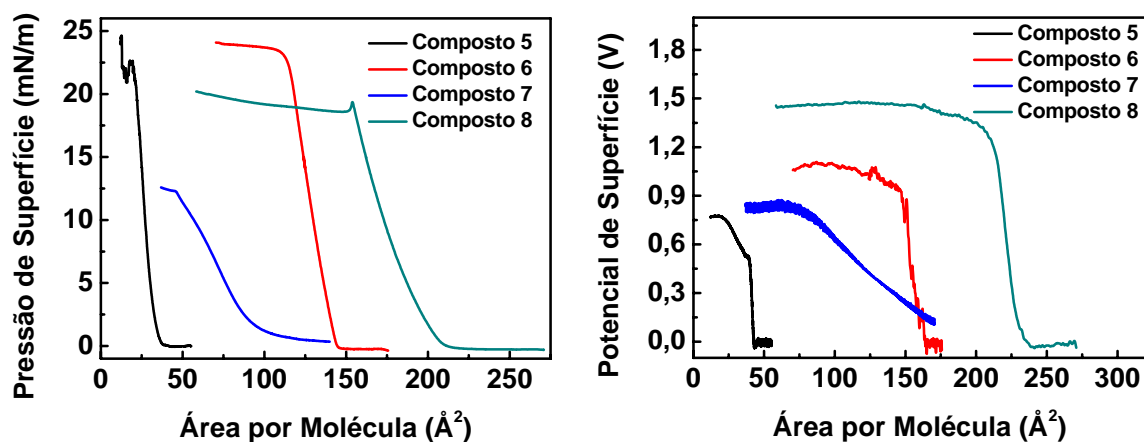


Figura 26. Comparação das isothermas (π -A) e (ΔV -A) dos compostos 5, 6, 7, e 8.

A partir das isothermas da Figura 26 se pode observar o efeito dos grupos laterais nas moléculas de azocoroa de éter. O composto 5, por exemplo, não possui grupos laterais anfífilicos mas possui o grupo naftaleno na coroa de éter o que possibilitou a formação de uma monocamada de Langmuir, entretanto, é o composto que possui menor área molecular e pouca estabilidade (24,7% de perda de massa). A partir das isothermas obtidas dos compostos 6, 7 e 8, percebe-se mais claramente a influência dos grupos laterais quanto ao fato de se ter um ou mais grupos laterais ou se variar o seu tamanho. Os compostos 6 e 7 são moléculas que possuem a mesma estrutura de coroa de éter mas possuem grupos laterais diferentes, um tem dois grupos *tert*-butil e o outro um grupo dodecil com um tiofeno em sua extremidade. Assim, o composto que possui dois grupos laterais em sua estrutura apresenta monocamadas com maior área molecular e melhor estabilidade (11,83 e 1,4 % de perda de massa, respectivamente) quando comparadas com o composto que possui apenas um grupo lateral. O tamanho dos grupos laterais também é importante uma vez que as moléculas que não possuem grupos laterais não formam monocamadas de Langmuir. Neste caso os compostos 6 e 8 possuem dois grupos laterais com tamanhos diferentes. Como observado na Figura 26 o

composto 8 com o maior grupo lateral possibilitou a formação de monocamadas com a maior área molecular e a melhor estabilidade, cerca de 0,4 % de perda de massa.

A Tabela 4 mostra os valores da porcentagem de perda de massa para a subfase aquosa, confirmando a maior estabilidade dos compostos acima discutidos.

Tabela 4. Tabela com os valores da porcentagem de perda de massa para $t = 4000$ s, obtidos pelas medidas de estabilidade para os compostos utilizados neste trabalho.

Material	Porcentagem de perda (%)		
Composto 1 misto	1:3	1:1	3:1
	9,9	5,3	10,4
Composto 2 misto	1:3	1:1	3:1
	14,3	4,8	13,8
Composto 3 misto	1:3	1:1	3:1
	15,9	6,6	2,6
Composto 4 misto	1:3	1:1	3:1
	13,5	45,5	13,6
Composto 5	24,7		
Composto 6	1,4		
Composto 7	11,83		
Composto 8	0,6		

4.2. Espectroscopia UV-Vis

Na Figura 27 são ilustrados os resultados das medidas de espectroscopia no UV-Vis para as soluções dos diferentes compostos utilizados neste trabalho. Os espectros mostram que ocorre uma banda de absorção em torno de 450 nm, devido à transição $n \rightarrow \pi^*$ o qual corresponde a absorção do grupo azo incorporados nas moléculas de azocoroa de éter.

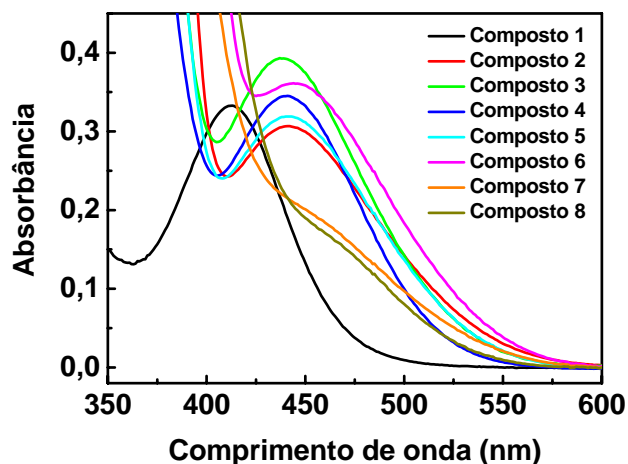


Figura 27. Espectros UV-Vis das soluções dos compostos.

A Figura 28 ilustra a comparação dos espectros UV-Vis para os compostos que contém três átomos de oxigênio na coroa e diferentes grupos laterais dispostos na molécula. Os espectros para os compostos 2 e 6 são semelhantes, apresentando apenas um pequeno deslocamento da banda de maior absorção do material. É evidente a mudança na absorção da molécula quando a cadeia lateral dispõe de um tiofeno. Como ilustrado na Figura 29 a incorporação de dois benzenos na coroa não houve grandes alterações no espectro de absorção dos compostos 3 e 5.

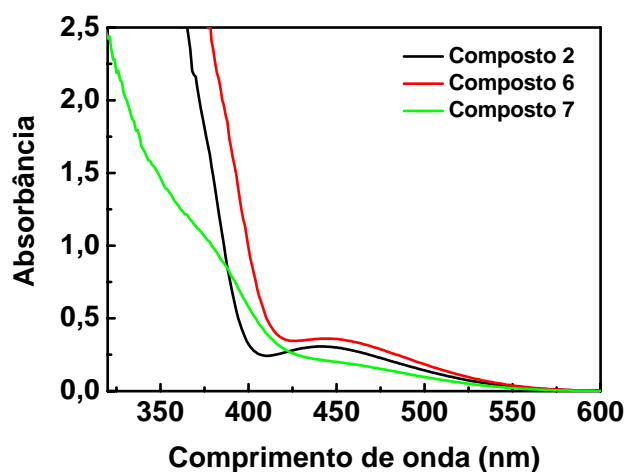


Figura 28. Espectroscopia UV-Vis para as soluções dos compostos 2, 6 e 7.

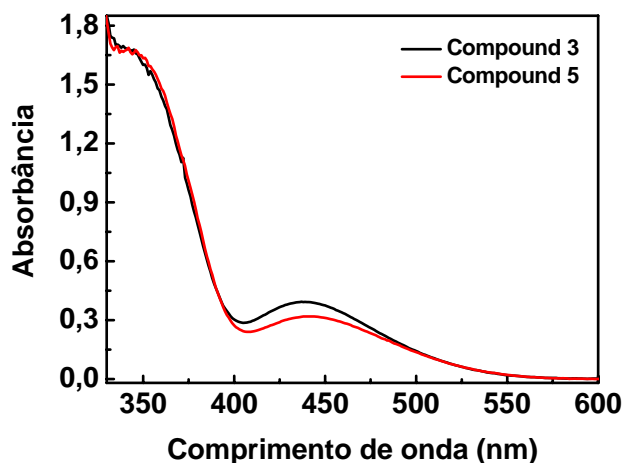


Figura 29 - Espectroscopia UV-Vis para as soluções 3 e 5.

Em seguida são comparados os espectros UV-Vis obtidos de soluções das moléculas e obtidos para os filmes LB preparados com os diferentes compostos. Na Figura 30 ilustram-se as medidas feitas com a solução e com um filme LB de 100 monocamadas do composto 6. Mesmo com este filme “espesso” a taxa de absorção óptica é muito baixa, não sendo muito adequado para aplicação em dispositivos ópticos. Houve a necessidade de se depositar 100 monocamadas sobre o substrato uma vez que não era possível “ver” o filme, pois em filmes com 30 ou 50 monocamadas não foi possível observar as bandas nas medidas de absorção no espectrofotômetro UV-Vis.

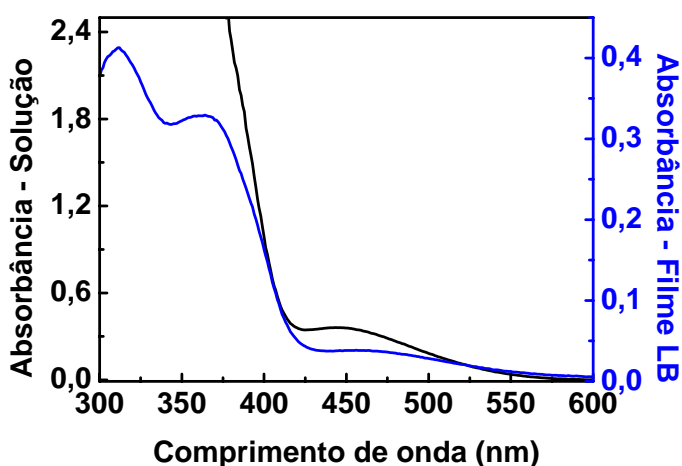


Figura 30 - Espectros UV-Vis da solução e do filme LB de 100 monocamadas para o composto 6.

O composto 7 apresentou como limite para a deposição um número próximo a 50 monocamadas pois a partir deste número o valor da taxa de transferência TR começou a cair bruscamente. Usando um filme LB com 50 monocamadas a absorção no UV-Vis é muito pequena e quase imperceptível. Somente quando a curva foi normalizada, como ilustrado na Figura 31, foi possível realizar uma comparação dos espectros da solução e do filme LB com 50 monocamadas. Nota-se que ocorre o deslocamento da banda de absorção para o vermelho (*red shift*), fato este provavelmente devido às interações das moléculas no filme, agregação do tipo J^9 .

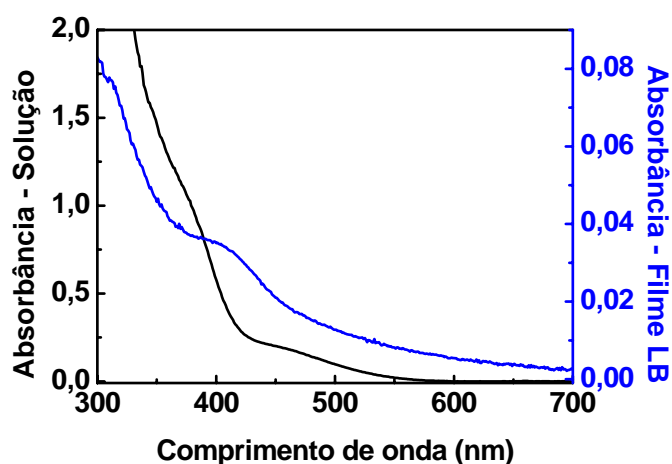


Figura 31 - Espectros UV-Vis da solução e do filme LB de 50 monocamadas do composto 7.

Somente com o composto 8 foi possível acompanhar, através das medidas de espectroscopia UV-vis, o crescimento do filme LB variando-se o número de monocamadas depositadas no substrato.

A Figura 32 ilustra os espectros de absorção UV-Vis usados para avaliação do crescimento dos filmes LB com 5, 10, 15, 20, 30, 40 e 50 monocamadas. Na figura é também ilustrado o espectro UV-Vis da solução do composto. Pode-se observar que o máximo da banda de absorção do espectro da solução encontra-se em 373 nm e depois em 315 nm devido à transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Na região do visível pode-se observar uma banda de absorção de baixa intensidade que vai de 440 a 540 nm devido à transição $n \rightarrow \pi^*$. O espectro de absorção do

filme LB com 50 monocamadas quando comparado com o espectro da solução tem sua banda deslocada para o vermelho (*batocrômico*) em 400 nm, e como se pode observar à medida que se aumenta o número de monocamadas, este deslocamento aumenta devido à agregação do tipo *J*.

Dos resultados obtidos, somente o composto 8 oferece a possibilidade de se preparar filmes LB com a qualidade para os estudos de birrefringência óptica, assim como em dispositivos ópticos. Ilustra-se na Figura 33 que há uma linearidade entre o valor máximo da absorbância em 400 nm e o número de monocamadas depositadas, indicando que em cada transferência de uma monocamada uma mesma quantidade de material foi transferida.

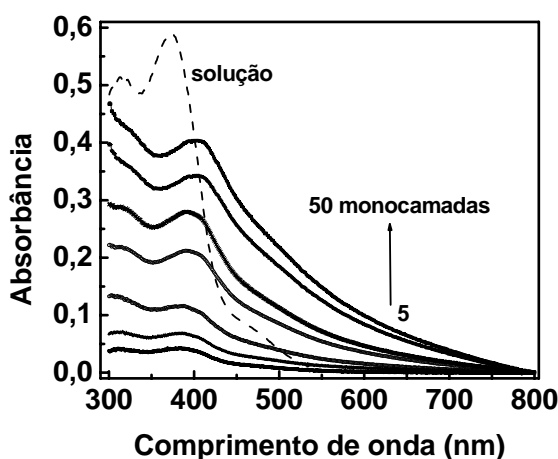


Figura 32 - Espectros UV-Vis da solução e dos filmes LB de 50 monocamadas para o composto 8.

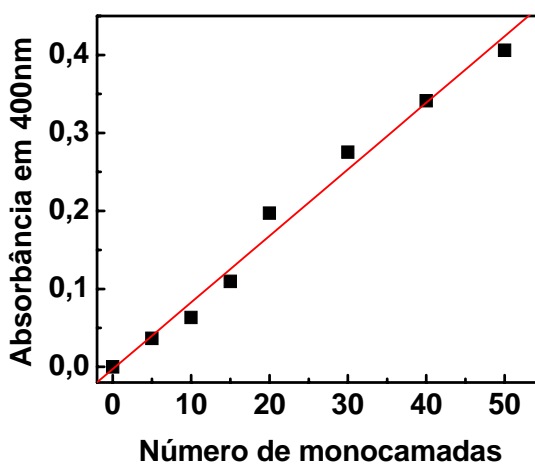


Figura 33 - Absorbância em 400 nm em função do número de monocamadas depositadas de um filme de 50 monocamadas.

Para fins comparativos a Figura 34 ilustra os espectros normalizados da solução, do filme LB e do filme polimérico auto-sustentado de poliestireno e o composto 8 com espessura de 32 μm . Pode-se observar um pequeno deslocamento da banda de 400 nm obtida com a solução e com o filme auto-sustentado e um grande deslocamento para o filme LB. Este maior deslocamento da banda pode ser devido à agregação do tipo *J*, pois o filme LB é depositado sobre um substrato de vidro e o filme auto-sustentado utiliza a matriz polimérica como suporte para os compostos.

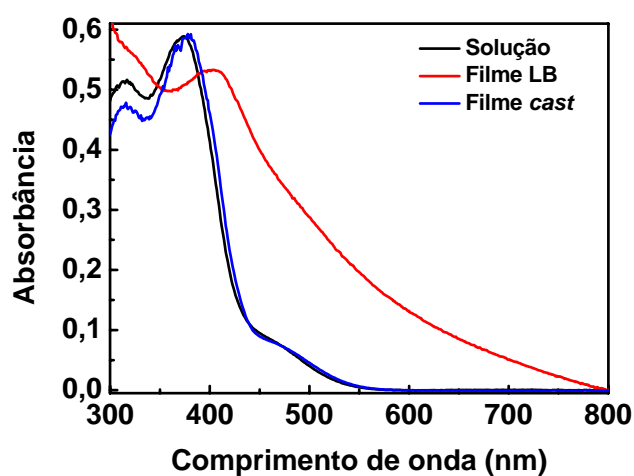


Figura 34. Espectros normalizados de UV-Vis para a solução, filme LB e filme auto-sustentado.

V. RESULTADOS – CARACTERIZAÇÃO DE FTIR E DE RAMAN E MEDIDAS DE BIRREFRINGÊNCIA FOTOINDUZIDA EM FILMES LB DO COMPOSTO 8

5.1. Caracterização usando as técnicas FTIR e Raman

Como foi discutido no capítulo IV o composto 8 foi a única molécula que permitiu a preparação de filmes LB de alta qualidade. Neste capítulo será tratado apenas dos resultados obtidos para filmes LB deste composto visando a sua caracterização estrutural através de medidas de FTIR e espalhamento Raman. Na parte final do capítulo serão apresentados os resultados das medidas de birrefringência fotoinduzida nos filmes LB do composto 8. A molécula utilizada nesta parte do trabalho está esquematizada na Tabela 1 e saliente-se que este composto tem característica líquida, como um óleo.

O composto 8, com fórmula molecular, $C_{50}H_{68}N_4O_7$, possui um total de 129 átomos. Assim como descrito na seção 2.1, para moléculas poliatômicas tem-se:

$$3 \times 129 - 6 = 381 \text{ modos vibracionais } (M, \text{ número teórico})$$

distribuídos em vibrações por deformação axial (*stretching* - S) e angular (*bending* - B), conforme segue os cálculos,

$$129 - 1 + 5 = 133 \text{ vibrações por estiramento } (S)$$

daí, com $M - S = B$, temos

$$381 - 133 = 248 \text{ vibrações por deformação } (B)$$

Entretanto, nem sempre o número teórico de bandas de vibração é observado experimentalmente. Como se pode observar na Figura 35, o número de bandas dos espectros de FTIR e Raman para a amostra na forma de óleo é bem diferente do calculado, uma vez que neste trabalho foram estudados os modos vibracionais na região do infravermelho médio.

O espectro de FTIR do composto 8, contém as bandas vibracionais que aparecem em 1242, 1279, 1127, 1499, 754, 1158, 1485, 1591, 1055, 922, 943, 809, 833, 1353 e 1378 cm^{-1} , onde as bandas características são: de estiramento (*stretching*) da ligação C–C

benzênico em 1465, 1499 e 1591 cm^{-1} , da ligação CO (éter) 1055, 1127 e 1158 cm^{-1} . Similarmente, as bandas no Raman são observadas em 1405, 1438, 1468, 1100, 1188, 1243, 1162, 1586, 1307, 977 e 1501 cm^{-1} . As principais bandas de vibração características da molécula são: de estiramento (*stretching*) da ligação N=N em 1405 e 1438 cm^{-1} , da ligação C–C benzênico em 1468, 1501 e 1586 cm^{-1} , da ligação CO (éter) 1100, 1162 e 1188 cm^{-1} e da ligação CH₂ (grupo lateral) em 1243 cm^{-1} . As atribuições das bandas observadas nos espectros de FTIR e Raman estão mostradas na Tabela 5 e foram obtidas dos trabalhos das refs. 60 e 61.

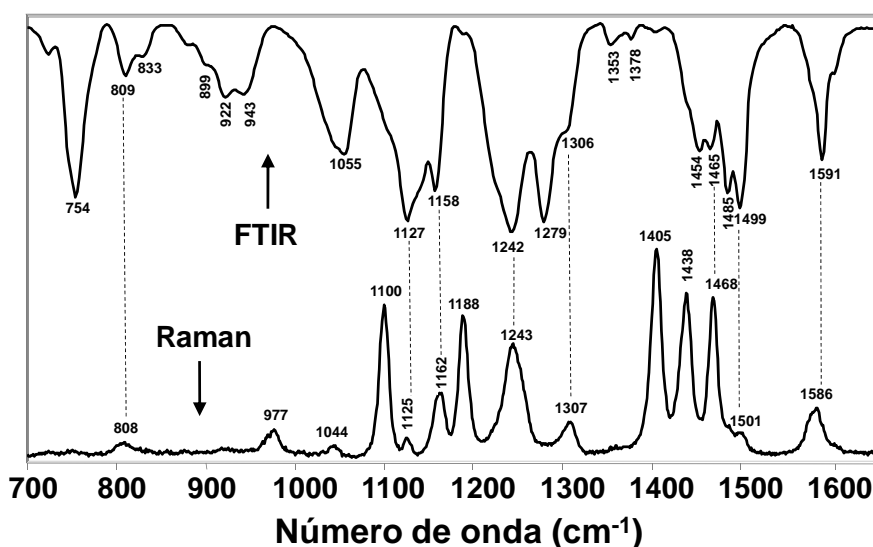


Figura 35. Espectros de FTIR e espalhamento Raman para composto 8.

Tabela 5. Atribuição das bandas vibracionais.

FTIR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Atribuição dos modos vibracionais
1499, 1591	1501, 1586	estiramento CC benzênico
1485		deformação no plano scissor CH éter
1465	1468	estiramento CC benzênico
1454		deformação: no plano scissor CH ₂ + fora do plano twisting CH ₂
	1438	estiramento N=N
	1405	estiramento N=N
1378		deformação fora do plano twisting CH ₂
1353		deformação fora do plano wagging CH ₂
1306	1307	deformação no plano rocking CH benzênico
1242, 1279	1243	deformação fora do plano twisting CH ₂
	1188	estiramento: CO, CC, deformação no plano rocking CH ₂
1158	1162	estiramento CO, deformação CH benzênico

1127	1125	estiramento CO
1055	1044, 1100	estiramento: CO, deformação no plano rocking CH ₂
833, 899, 922, 943	977	deformação: no plano scissor N=N + fora do plano twisting CH benzênico
809	808	estiramento: CO, CC
754		estiramento CC benzênico, deformação: no plano rocking CH éter + fora do plano twisting CH benzênico, COC éter

A Figura 36 ilustra os espectros das medidas de FTIR obtidos para as amostras na forma de óleo (pastilha de KBr), de filmes fabricados pelas técnicas de *casting* e de filmes LB depositados sobre o substrato de ZnSe. Pode-se observar que não há diferenças significativas nas bandas dos espectros, o que indica que o filme não tem organização molecular preferencial e que não sofreu mudanças químicas, tal como uma degradação da molécula, o que não deve ocorrer durante a deposição do filme LB.

Como citado na seção 2.2.2, alguns modos vibracionais são ativados na região do infravermelho pela técnica FTIR e outros por Raman. Por isso foram realizadas as medidas de espalhamento Raman para complementar os resultados e as informações obtidas até agora.

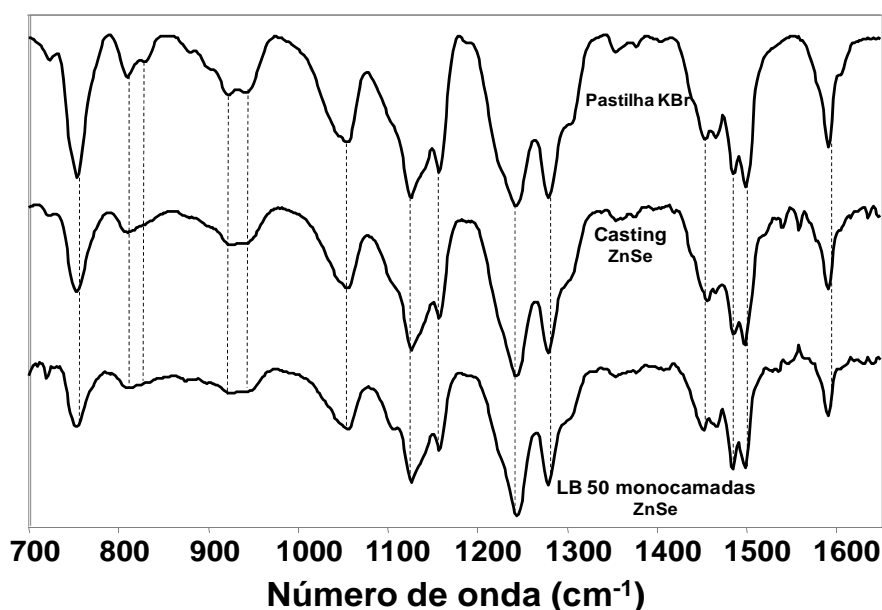


Figura 36. Espectros de FTIR do composto 8 das amostras para a pastilha de KBr, filmes auto-sustentado e LB com 50 monocamadas depositados sobre o ZnSe.

A Figura 37 ilustra os espectros de espalhamento Raman, obtidos com as amostras na forma de filmes nas mesmas condições acima citadas. Para as medidas de Raman o líquido (óleo) foi espalhado sobre uma superfície com uma espátula para se obter uma superfície lisa. Pode-se observar que as principais bandas dos espectros permanecem inalteradas, o que indica que o filme mantém as mesmas características e propriedades da molécula.

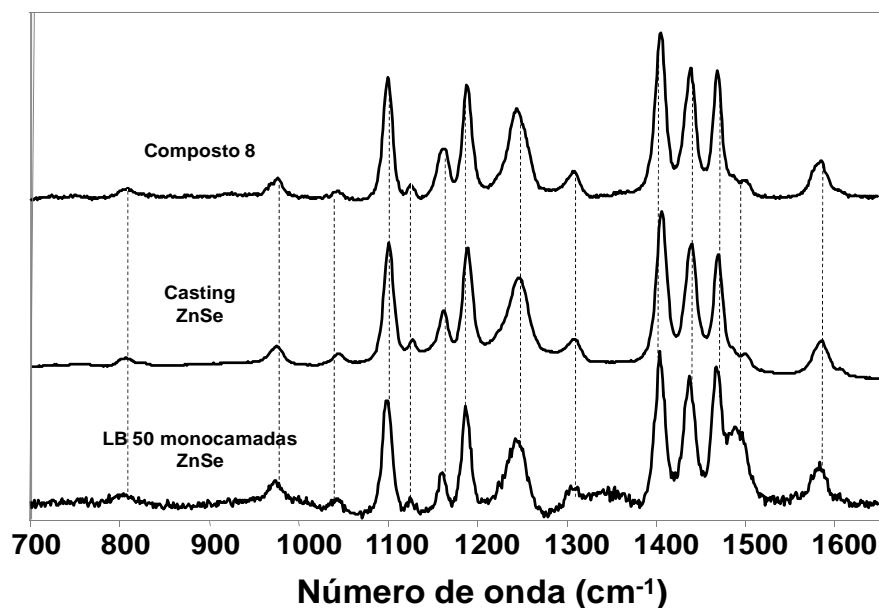


Figura 37. Espectros de espalhamento Raman do composto 8 das amostras na forma de líquido (óleo), filme *auto-sustentado* e LB com 50 monocamadas depositadas sobre o ZnSe.

Para verificar se as moléculas possuem ou não uma orientação preferencial no filme LB, foi feito um estudo das moléculas sobre o substrato através de medidas de FTIR no modo transmissão e reflexão, onde a direção de polarização da luz no infravermelho foi paralela e perpendicular em relação ao plano do substrato. A Figura 38 ilustra os dois espectros obtidos e pode-se observar novamente que não há grandes variações quanto às bandas e suas respectivas amplitudes, o que confirma a disposição aleatória das moléculas sobre o substrato.

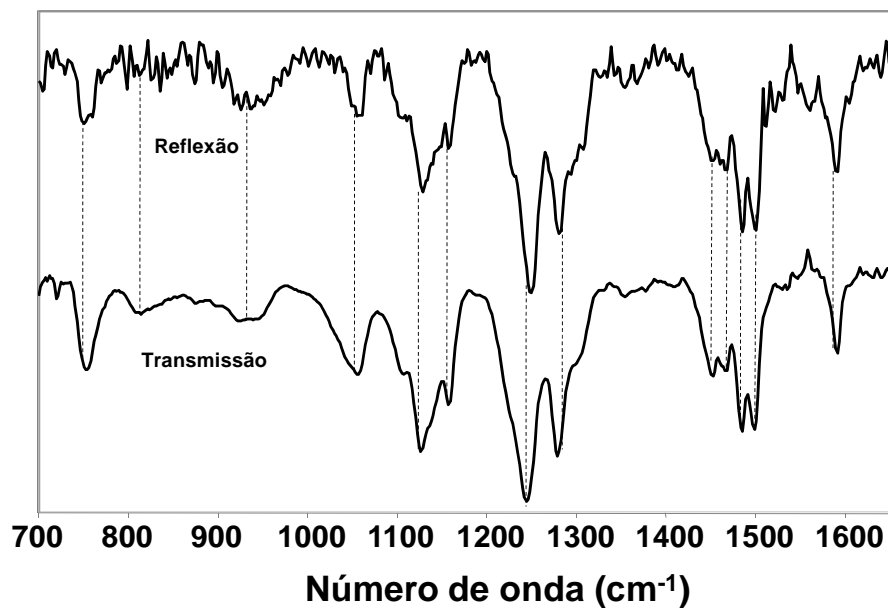


Figura 38. Estudo do arranjo molecular, medidas de FTIR executadas no modo de transmissão e reflexão, para o filme LB com 50 monocamadas depositadas sobre o ZnSe.

Para estudar o comportamento das moléculas em diferentes temperaturas, medidas foram realizadas no filme LB de 50 monocamadas usando-se a célula térmica do microscópio Raman. A Figura 39 ilustra que não há alteração das bandas de absorção do composto 8 até a temperatura de 100 °C, temperatura na qual somente a banda em 1405 cm^{-1} (estiramento da ligação N=N) tem uma pequena diminuição na amplitude.

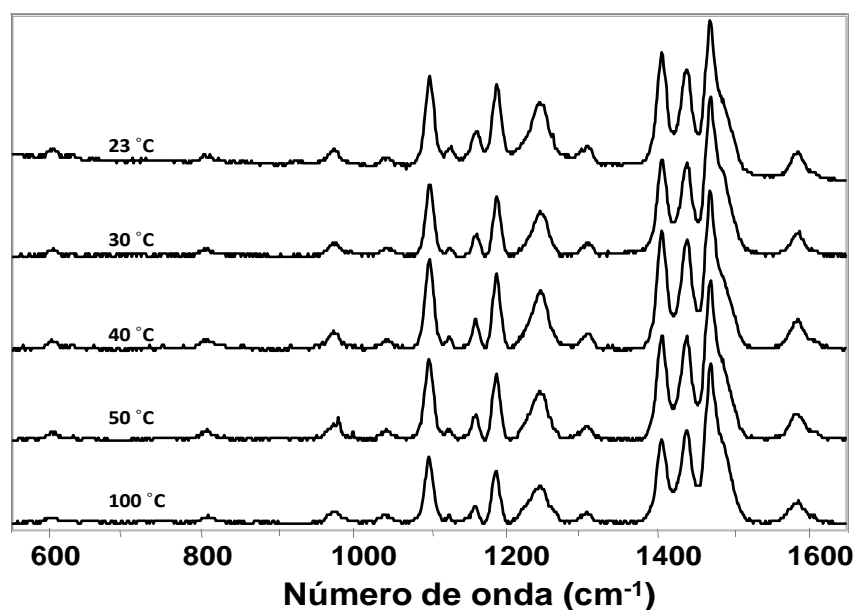


Figura 39. Espectro Raman variando a temperatura de 23 °C a 100 °C.

Entretanto, quando o filme é exposto a temperaturas maiores que 100 °C o material começa a degradar. Da Figura 40 observa-se que a partir de 200 °C algumas bandas desaparecem (975, 1161 e 1309 cm^{-1}) e de outras diminuem as suas amplitudes (1100, 1188, 1246, 1407, 1435 e 1585 cm^{-1}). Para a temperatura de 300 °C somente as bandas em 1435 (estiramento N=N) e 1470 cm^{-1} (estiramento CC benzênico) ainda existem, ou seja, as associadas ao grupo azobenzeno.

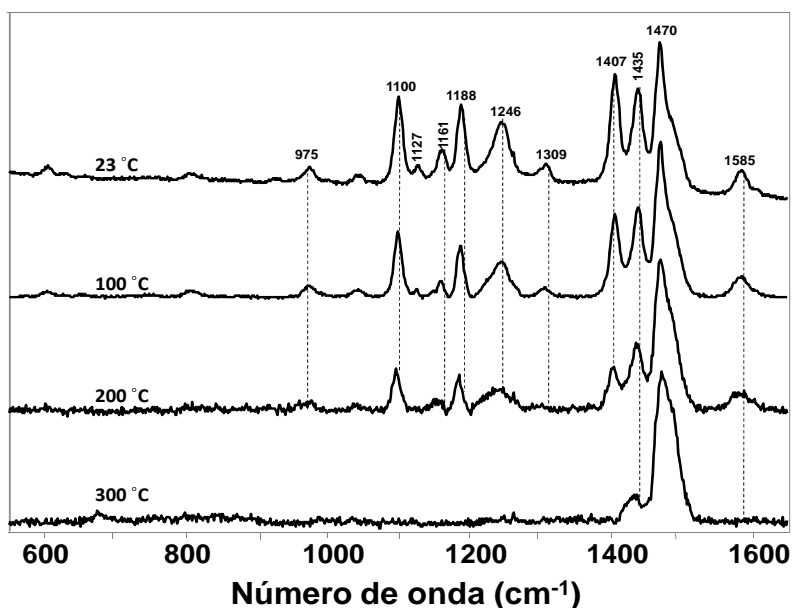
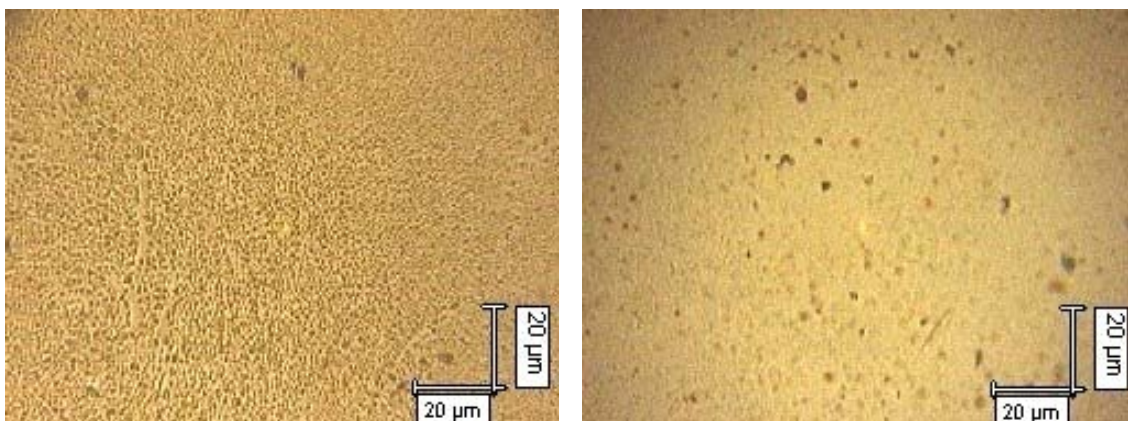


Figura 40. Espectro Raman variando a temperatura de 23 °C a 300 °C.

Na Figura 41 ilustram-se as fotos do filme LB obtidas através do microscópio óptico acoplado ao equipamento Raman. Na foto obtida a temperatura ambiente se pode observar a presença de agregados e na foto obtida a temperatura de 300 °C, não se pode visualizar claramente a presença do filme LB, o que indica uma possível evaporação do material.



Filme LB a temperatura ambiente

Filme LB a T=300 °C

Figura 41. Fotografias obtidas de filmes LB através microscópio óptico acoplado ao equipamento Raman, temperatura ambiente e em temperatura de 300 °C.

As informações obtidas devido ao aumento da temperatura mostram que não haverá problemas de degradação quando o filme LB for submetido a temperaturas de até 100 °C, que estabelece o valor máximo da temperatura que poderá ser utilizada nas medidas de birrefringência fotoinduzida. Entretanto, a presença dos agregados observados nas imagens acima, gerou dúvida quanto à homogeneidade do filme LB. Para verificar este fato foram medidos os espectros de Raman sobre um dos agregados e numa região fora deles. Os resultados mostraram que nenhuma diferença entre eles foi observada.

Para complementar estes resultados, um mapeamento Raman da superfície do filme LB foi realizado. Foi selecionada a banda em 1188 cm^{-1} para varrer a superfície do filme em intervalos de $1\text{ }\mu\text{m}$ sobre uma área de $20 \times 20\text{ }\mu\text{m}$. Nestas medidas o que a escala de cor fornece é relacionada com a amplitude do sinal a qual é proporcional a quantidade de material. No canto superior direito da Figura 42 ilustra-se a imagem óptica da região da superfície que foi varrida. Da Figura 42 pode-se observar que a cor azul predomina por quase toda a superfície varrida, o que confirma a homogeneidade e a qualidade do filme quanto à interação com a luz em medidas ópticas.

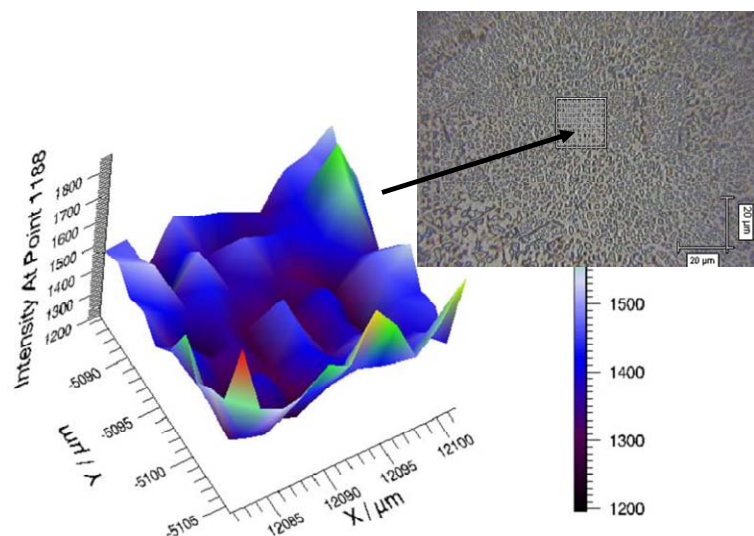


Figura 42. Imagem em 3D com intervalo de 1 μm ao longo de uma área de 20 μm x 20 μm usando o laser de 785 nm para um filme LB com 50 monocamadas.

5.2. Birrefringência fotoinduzida

Esta seção é organizada de forma a mostrar os resultados do sinal da birrefringência para filmes LB fabricados do composto 8, já que foi possível obtê-los com alta qualidade. Os estudos foram feitos variando-se o número de monocamadas do filme LB, a intensidade da luz de excitação e a temperatura. Os ajustes das curvas experimentais do sinal da birrefringência em função do tempo foram feitos usando funções com uma ou duas exponenciais e de *Kohlrash-Williams-Watts* (KWW).

5.2.1. Medidas iniciais

As medidas de birrefringência fotoinduzida do filme LB do composto 8 mostraram um comportamento ainda não descrito na literatura, ou seja, a sua dinâmica envolve tempos de formação e de decaimento da birrefringência muito rápidos, da ordem de 0,5 segundos e uma amplitude do sinal fotoinduzido muito pequeno. Na literatura os tempos freqüentemente encontrados para outros derivados de azobenzenos são da ordem de dezenas de segundos a minutos⁶².

A Figura 43 ilustra uma curva de formação e decaimento para um filme LB do composto 8 com 50 monocamadas em função do tempo. Durante a excitação do filme o sinal de birrefringência cresce até atingir sua saturação e ao se desligar a luz de excitação o sinal decai para zero. Portanto, nenhum sinal óptico é armazenado na amostra, ou seja, o momento de dipolo dos grupos azobenzênicos toma direções aleatórias ao vetor campo elétrico da luz de excitação, resultado já observado para muitos sistemas poliméricos contendo o grupo azo¹⁷. Saliente-se que todos os cuidados foram adotados para que não fossem produzidos resultados falsos, sejam por interferência de ruídos ou por qualquer problema técnico uma vez que os sinais medidos são de pequena amplitude e possuem variações relativamente rápidas.

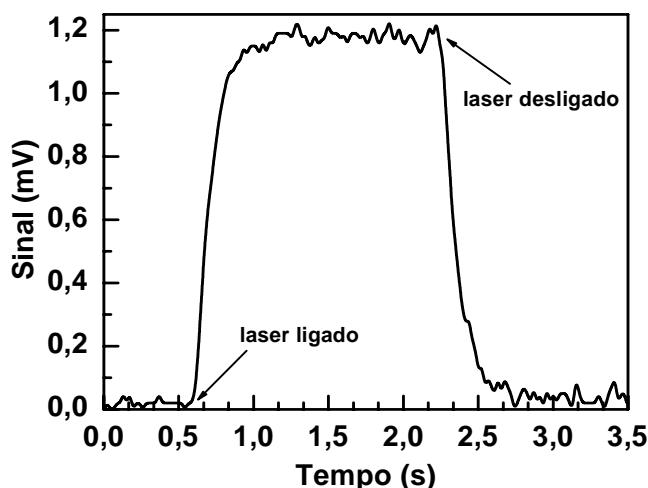


Figura 43. Crescimento e decaimento do sinal de birrefringência quando a luz de excitação (laser) é ligada e desligada.

Visando obter maiores informações sobre os processos orientacionais envolvidos para este composto, as seções seguintes mostram as medidas feitas variando-se a intensidade da luz de excitação, o número de monocamadas do filme LB e a temperatura. Em seguida serão mostrados e discutidos os ajustes dos resultados experimentais usando-se as funções exponenciais e de KWW.

5.2.2. Dependência com a intensidade da luz de excitação

Medidas em função do tempo utilizando diferentes intensidades da luz de excitação foram realizadas para o filme LB com 50 monocamadas iluminando uma mesma região do filme. Vale ressaltar que o comportamento é reprodutível mesmo quando as medidas são feitas em outros pontos da superfície do filme. A Figura 44a ilustra as curvas do sinal de birrefringência utilizando intensidades da luz de excitação de 5,8 a 29,6 mW/cm^2 , o que gerou um aumento na amplitude máxima do sinal de birrefringência com a intensidade da luz. A Figura 44b ilustra uma ampliação das curvas no momento inicial no qual o laser é ligado e percebe-se claramente nesta figura que o tempo necessário para a formação da birrefringência é de aproximadamente 0,4 s.

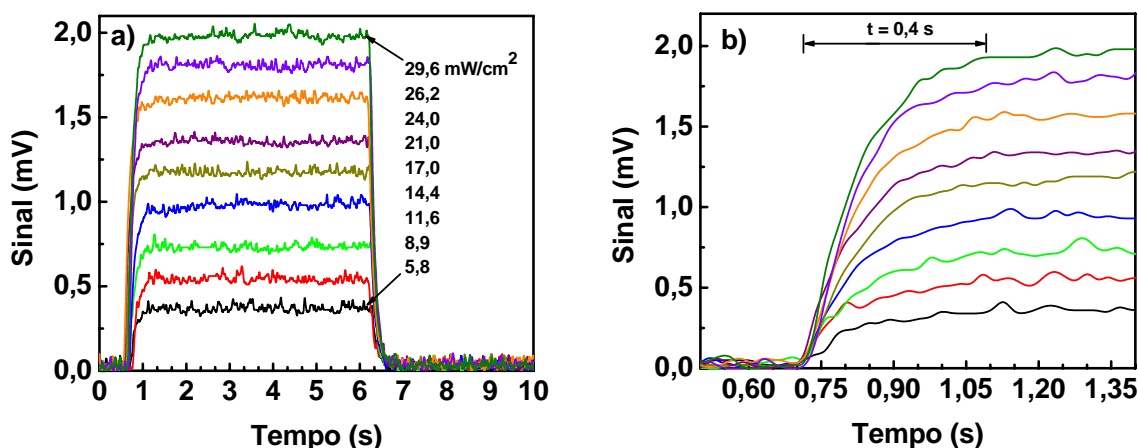


Figura 44. a) Sinal de birrefringência para o filme LB com 50 monocamadas para diferentes intensidades da luz de excitação, b) imagem ampliada do crescimento do sinal de birrefringência.

A Figura 45 ilustra que o sinal máximo de birrefringência (em $t = 6 \text{ s}$) em função da intensidade da luz de excitação tem uma dependência linear. O aumento do sinal máximo era esperado, pois o aumento da intensidade da luz de excitação aumenta a probabilidade de que um maior número de grupos azobenzênicos seja orientado num certo intervalo de tempo. A dependência linear do sinal máximo com a intensidade da luz de excitação é o comportamento comum observado neste tipo de medida⁶³.

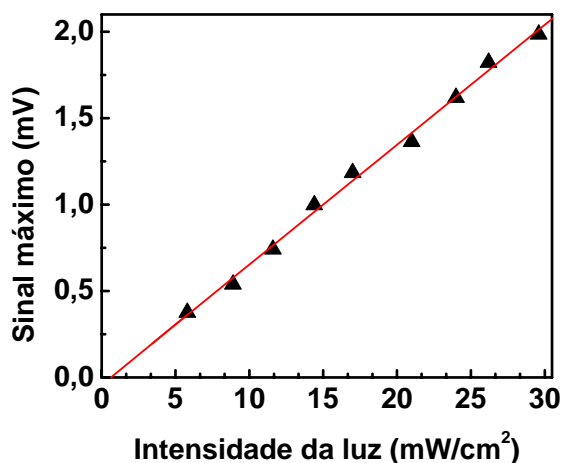


Figura 45. Dependência da amplitude máxima do sinal ($t = 6$ s) com a intensidade da luz de excitação.

5.2.3. Dependência com o número de monocamadas

A Figura 46a ilustra as curvas do sinal de birrefringência obtidas de filmes LB do composto 8 para diferentes números de monocamadas depositadas, de 10 a 100. Observa-se que a amplitude do sinal aumenta com o número de monocamadas, resultado também esperado, pois o sinal da birrefringência fotoinduzida depende da quantidade de grupos azobenzênicos², ou seja, quanto maior o número de monocamadas maior é o número de grupos azobenzênicos que se orientam. A Figura 46b ilustra que o sinal máximo de birrefringência em $t = 6$ s em função do número de monocamadas depende de forma não linear tendendo à saturação para a centésima monocamada. Saliente-se que estas medidas foram repetidas para outro conjunto de filmes LB e os comportamentos acima mencionados foram também observados.

A saturação do sinal com o aumento do número de monocamadas pode ser explicado pela atenuação da luz de excitação pela absorção dos grupos azobenzênicos, uma vez que ao aumentar a espessura do filme, a luz de excitação tem que atravessar um caminho óptico maior sendo atenuado ao longo do caminho.

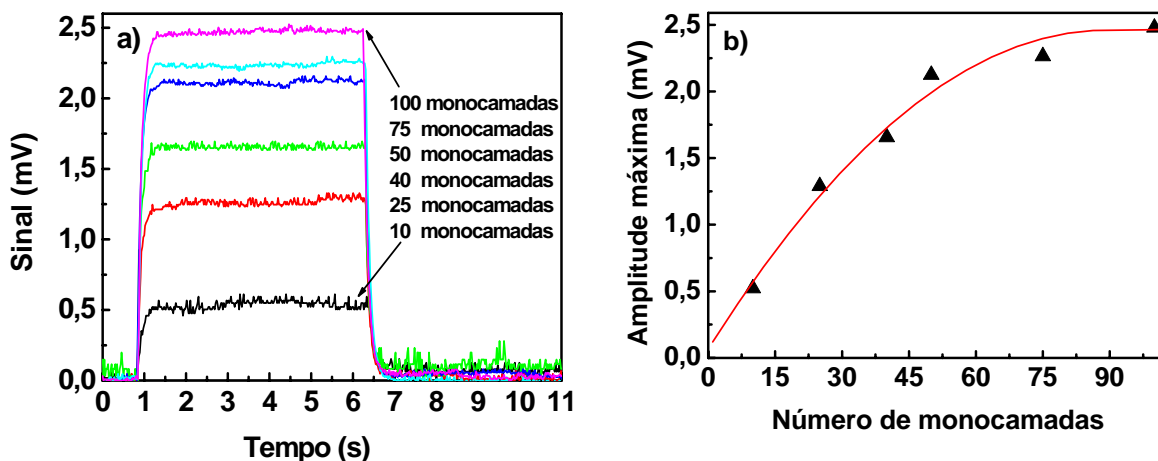


Figura 46. a) Medidas do sinal para filmes com diferentes números de monocamadas, intensidade de $29,6 \text{ mW/cm}^2$, b) dependência da amplitude máxima do sinal de crescimento de birrefringência com o número de monocamadas ($t = 6 \text{ s}$).

5.2.4. Dependência com a temperatura

A Figura 47a ilustra medidas em função do tempo a diferentes temperaturas realizadas de 23 a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Neste tipo de medida o sinal de birrefringência diminui com o aumento da temperatura devido à isomerização térmica *cis-trans* e também à difusão rotacional térmica produzida pela agitação térmica. A Figura 47b ilustra que o sinal máximo em função da temperatura tem o aspecto de um comportamento exponencial decrescente. Este resultado também tem sido observado em quase todos os materiais com azobenzenos, exceto quando a temperatura for muito pequena, da ordem de 10 a 200 K, onde é importante o efeito de volume livre no processo de fotoisomerização.

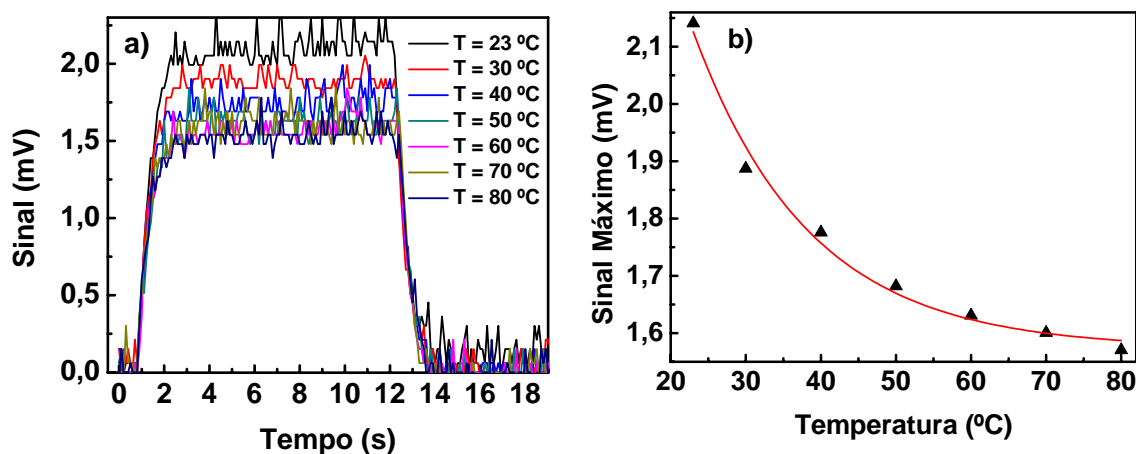


Figura 47. a) Medidas do sinal para diferentes temperaturas para o filme LB do composto 8 com 50 monocamadas e intensidade de $29,6 \text{ mW/cm}^2$, b) dependência da amplitude máxima do sinal de crescimento de birrefringência com a temperatura ($t = 6 \text{ s}$).

5.2.5. Ajuste das curvas de birrefringência para os filmes LB

Como citado na seção 2.3.3 as curvas de birrefringência podem ser ajustadas por funções com a finalidade de se melhor entender os processos de reorientação dos grupos azobenzênicos. Para esse estudo, foram utilizadas as equações de Debye (eqs. 17 e 18, uma função exponencial), de Sekkat (eqs. 20 e 21, duas funções exponenciais) e de KWW (eqs. 22 e 23, função exponencial estendida). O valor de χ^2 , obtido no ajuste das curvas pelo programa *Origin*, é o parâmetro que mede a qualidade do ajuste, ou seja, quanto menor o valor χ^2 mais a curva ajustada se aproxima dos pontos experimentais. Os valores de C e D são os parâmetros que determinam a amplitude do sinal do crescimento e do decaimento, respectivamente, R é o valor do sinal residual e τ é a constante característica de tempo de cada processo orientacional, como apresentado na seção 2.3.3.2.

A Tabela 6 ilustra os resultados dos ajustes para as curvas do crescimento e do decaimento do sinal de birrefringência tomando como exemplo uma curva experimental para o filme LB. Se pode observar que os valores de χ^2 são bem próximos para a função de Debye e KWW, o que mostra o bom ajuste das curvas. Entretanto, para a função de Sekkat, o valor do erro obtido no ajuste indica que essa equação não é apropriada para os ajustes para este tipo de sistema. Para as equações de Debye e de KWW nos ajustes os valores dos erros obtidos para as grandezas são da ordem de 1 a 5% enquanto que para a função de Sekkat o seu valor é enorme. Além disto, os valores de C e τ_{cresc} e D e τ_{dec} obtidos para a função de Sekkat indicam, por comparação com os resultados com a função de Debye e KWW, que uma única função exponencial é suficiente para ajustar as curvas. E como não foi observado sinal residual nas medidas de birrefringência fotoinduzida dos filmes LB, o valor de R é igual a 0 como esperado. Considerando-se os resultados obtidos nos ajustes se optou em utilizar as funções de Debye e de KWW.

Tabela 6. Resultado dos ajustes feitos pelas equações com uma e duas funções exponenciais e pela equação de KWW.

Resultados obtidos pelo ajuste da curva de crescimento da birrefringência			
Debye	Sekkat		KWW
$\chi^2 = 6,7 \times 10^{-8}$	$\chi^2 = 6,8 \times 10^{-8}$		$\chi^2 = 6,5 \times 10^{-8}$
$C = 0,019 \pm 0,00002$	$C_1 = 0,009 \pm 951,3$	$C_2 = 0,009 \pm 951,3$	$C = 0,019 \pm 0,00002$
$\tau_{cresc} = 0,113 \pm 0,001$	$\tau_{rápido} = 0,113 \pm 37507,5$	$\tau_{lento} = 0,113 \pm 37507,5$	$\tau_{cresc} = 0,115 \pm 0,001$
			$\beta_{cresc} = 1,07 \pm 0,02$
Resultados obtidos pelo ajuste da curva de decaimento da birrefringência			
Debye	Sekkat		KWW
$\chi^2 = 1,5 \times 10^{-8}$	$\chi^2 = 6,9 \times 10^{-7}$		$\chi^2 = 1,5 \times 10^{-8}$
$D = 0,019 \pm 0,0003$	$D_1 = 0,00036 \pm 4 \times 10^{-5}$	$D_2 = 0,00036 \pm 4 \times 10^{-5}$	$D = 0,0197 \pm 0,0003$
$R = 0$	$R = 0$		$R = 0$
$\tau_{dec} = 0,110 \pm 0,003$	$\tau_{rápido} = 0,102 \pm 0,002$	$\tau_{lento} = 13,7 \pm 7,7$	$\tau_{dec} = 0,110 \pm 0,002$
			$\beta_{dec} = 0,952 \pm 0,03$

5.2.5.1. Ajuste das curvas – Dependência da intensidade da luz de excitação

A Figura 48 ilustra as constantes de tempo em função da intensidade da luz de excitação obtidas pelo ajuste com uma função exponencial. Como se pode observar os valores das constantes de tempo do crescimento (τ_{cresc}) e do decaimento (τ_{dec}) da birrefringência são praticamente iguais e independentes da intensidade da luz de excitação.

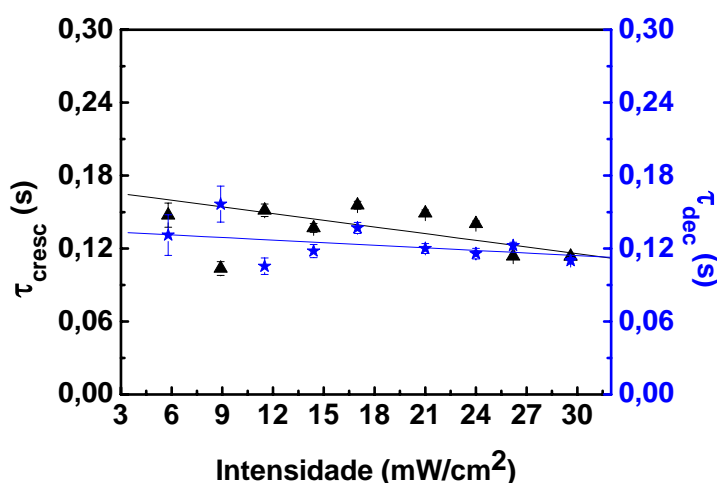


Figura 48. Dependência das constantes de tempo do crescimento e do decaimento da birrefringência em função da intensidade da luz de excitação obtidas pelo ajuste usando a equação com uma exponencial.

A Figura 49 ilustra os resultados obtidos com os ajustes feitos pela função KWW para os experimentos acima descritos. As constantes de tempo do crescimento (τ_{cresc}) e do decaimento (τ_{dec}) da birrefringência são aproximadamente independentes da intensidade da luz de excitação. Saliente-se ainda que os valores ilustrados nas Figuras 48 e 49, obtidos através da função com uma exponencial e por KWW, são praticamente iguais.

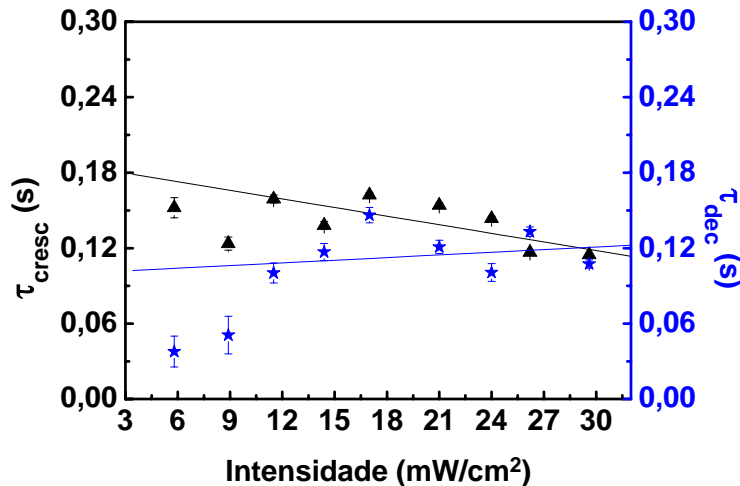


Figura 49. Dependência das constantes de tempo do crescimento e do decaimento da birrefringência em função da intensidade da luz de excitação obtidas pelo ajuste usando a equação KWW.

A Figura 50 ilustra os valores do parâmetro β da função de KWW em função da intensidade da luz. Neste caso há uma dependência decrescente de β para o crescimento da birrefringência e uma dependência crescente para o decaimento da birrefringência. Não há explicação para estes tipos de dependências, uma vez que a função de KWW não possui significado físico. Note ainda que os valores de β para o crescimento da birrefringência se aproximam do valor unitário que corresponde a uma função exponencial.

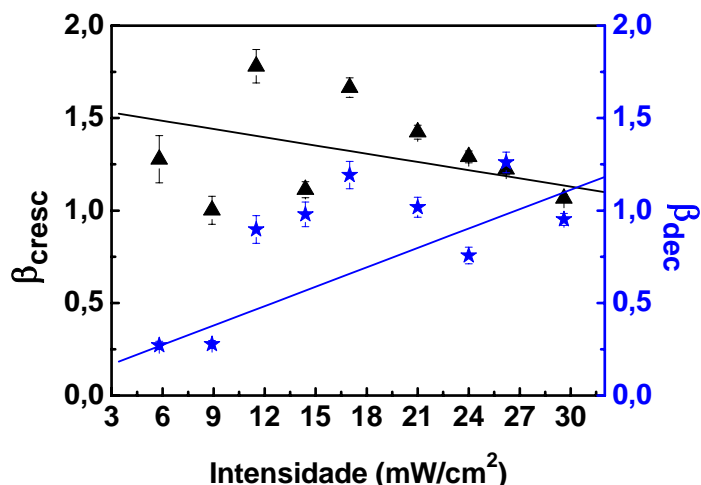


Figura 50. Dependência do valor de β para o crescimento e decaimento da birrefringência em função da intensidade da luz de excitação obtidas pelo ajuste usando a equação KWW.

5.2.5.2. Ajuste das curvas – Dependência do número de monocamadas

Os ajustes feitos pelas equações com uma função exponencial e a função de KWW. As Figura 51 e 52 ilustram que as constantes de tempo do crescimento (τ_{cresc}) e do decaimento (τ_{dec}) da birrefringência são praticamente iguais e independentes do número de monocamadas. Além disto, os valores mostrados na Figura 51 (Debye) e na Figura 52 (KWW) são aproximadamente iguais.

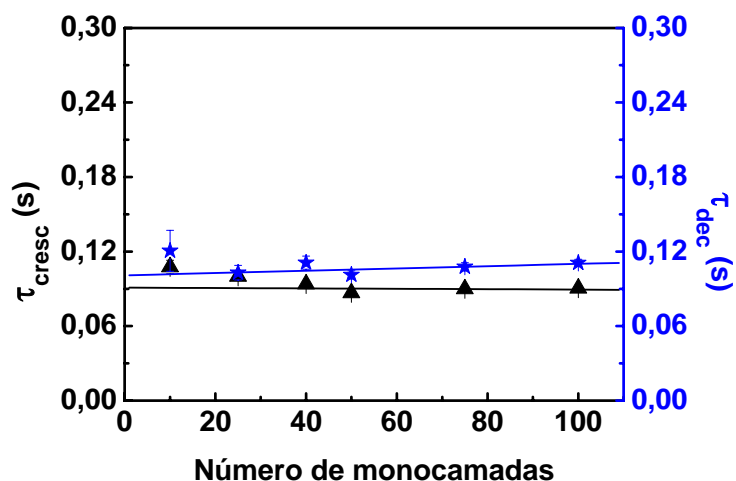


Figura 51. Dependência das constantes de tempo do crescimento e do decaimento da birrefringência em função do número de monocamadas obtidas pelo ajuste usando a equação com uma exponencial.

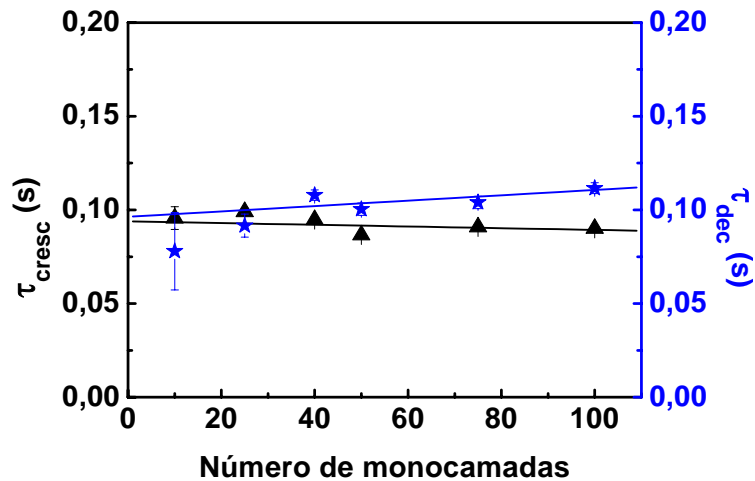


Figura 52. Dependência das constantes de tempo do crescimento e do decaimento da birrefringência em função do número de monocamadas obtidas pelo ajuste usando a equação KWW.

A Figura 53 ilustra que novamente há uma dependência do valor de β para o decaimento da birrefringência em função do número de monocamadas do filme LB. Entretanto, o valor de β para o crescimento é constante com o valor próximo do unitário, o que torna a equação de KWW igual a uma função exponencial.

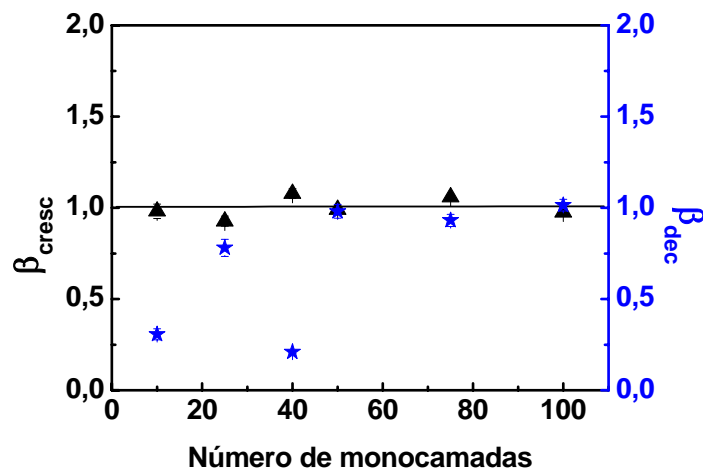


Figura 53. Dependência do valor de β para o crescimento e decaimento da birrefringência em função do número de monocamadas obtidas pelo ajuste usando a equação KWW.

5.2.5.3. Ajuste das curvas – Dependência da temperatura

A Figura 54 ilustra as constantes de tempo determinadas através do ajuste das curvas do sinal da birrefringência com uma função exponencial. Para o crescimento e o decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida, as constantes de tempo (τ_{cresc} e τ_{dec})

diminuem com o aumento da temperatura. A diminuição das constantes de tempo com a temperatura indica que o processo orientacional aumenta sua velocidade com o aumento da temperatura.

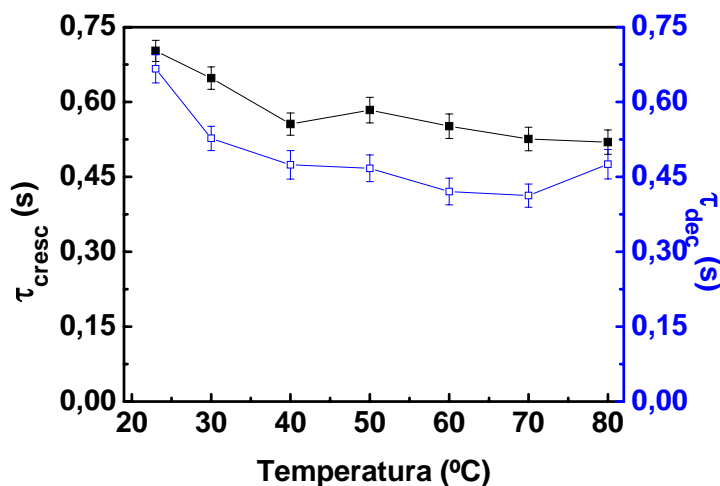


Figura 54. Dependência das constantes de tempo do crescimento e do decaimento da birrefringência em função da temperatura obtidas pelo ajuste usando a equação com uma exponencial.

A constante de tempo τ em função da temperatura apresenta um comportamento típico de Arrhenius, o que possibilita estimar a energia de ativação do processo. A Figura 55 ilustra o gráfico *Arrhenius* de $\ln(\tau_{cresc})$ cujo valor pode ser associado ao ciclo de fotoisomerização *trans-cis-trans*, para a qual se encontra a energia de ativação de $\sim 4,5$ kJ/mol. O seu valor é menor que a energia da barreira para o processo de isomerização *trans*→*cis*, igual a 50 kJ/mol, que foi determinada para as moléculas de azobenzeno em solução. Na figura mostra-se que $\ln(\tau_{dec})$ a energia estimada é igual a 5,6 kJ/mol e associada à isomerização *cis-trans* e à difusão rotacional térmica. Esta energia de ativação é menor que o valor de 16 kJ/mol, também determinado para as moléculas de azobenzeno em solução.

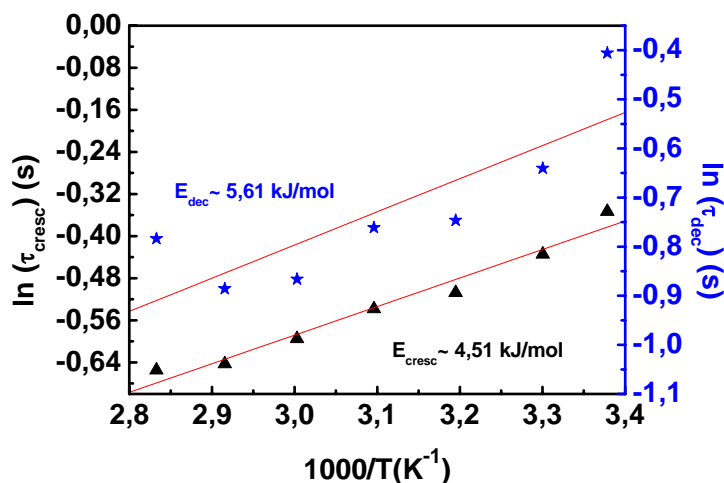


Figura 55. Gráfico de Arrhenius da constante de tempo (τ) obtida do ajuste do decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida usando a função com uma exponencial.

A Figura 56 mostra que se pode ajustar uma reta aos pontos experimentais. A curva ajustada pela equação de KWW também possui características do tipo Arrhenius. Os valores das constantes de tempos decaem com a temperatura, como também obtido pela equação com uma exponencial.

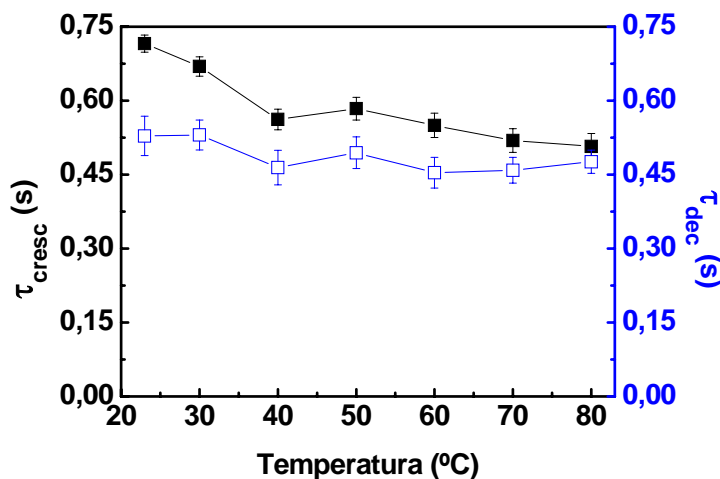


Figura 56. Dependência das constantes de tempo do crescimento e do decaimento da birrefringência em função da temperatura obtidas pelo ajuste usando a equação KWW.

Como ilustra a Figura 57, os valores de β também tem uma dependência com a variação da temperatura, onde para o crescimento do sinal de birrefringência os valores de β_{cresc} e τ_{cresc} diminuem com a temperatura e para o decaimento do sinal o valor de β_{dec} aumenta, o que indica que a largura da distribuição da constante τ_{dec} diminui com o aumento

da temperatura, indicando a tendência dos grupos azobenzênicos a ter um valor unitário de constante de tempo com o aumento da temperatura.

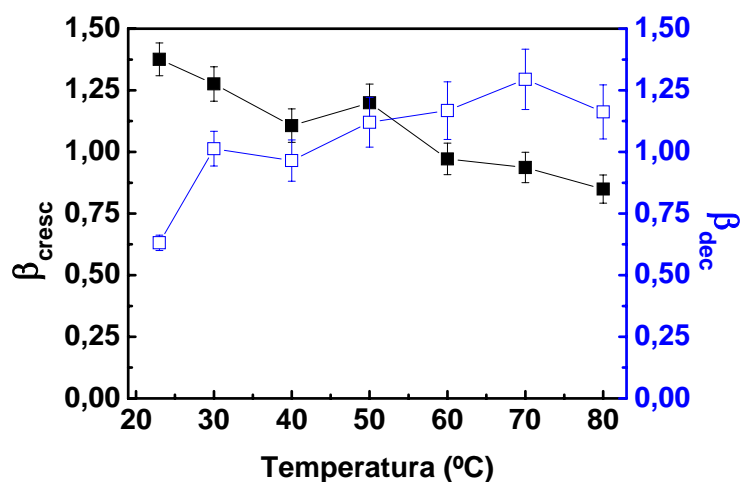


Figura 57. Dependência dos valores de β para o crescimento e decaimento da birrefringência em função da temperatura obtidos pelo ajuste usando a equação KWW.

Os valores de τ_{cresc} e τ_{dec} em função da temperatura obtidos a partir da função de KWW foram utilizados para determinar a energia de ativação térmica dos processos orientacionais. A Figura 58 ilustra que para o processo de crescimento da birrefringência os valores de $\ln(\tau_{cresc})$ tem uma dependência linear e a energia encontrado foi de 4,99 kJ/mol, valor próximo ao calculado pela equação com uma função exponencial, enquanto que os valores de $\ln(\tau_{dec})$ estão espalhados no gráfico e logo o valor do erro do ajuste dos resultados com uma reta é muito alto, onde foi encontrado o valor de 2,04 kJ/mol. Este valor quando comparado ao valor obtido pelo ajuste com uma função exponencial é da ordem da metade do valor obtido com uma exponencial.

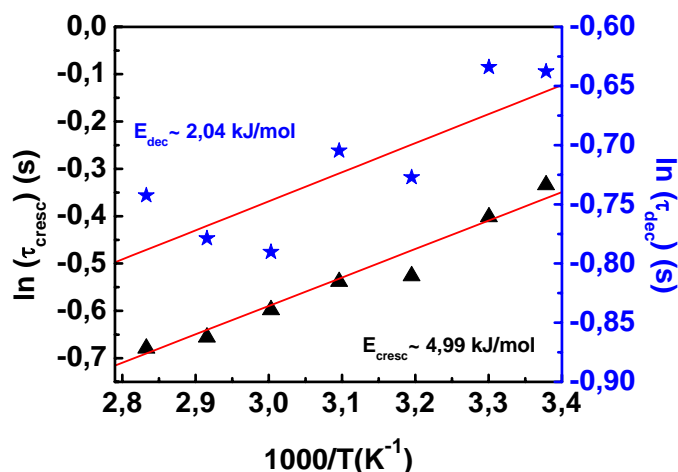


Figura 58. Gráfico de Arrhenius da constante de tempo (τ) obtida do ajuste do decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida usando a função de KWW.

5.2.6. Discussão

As medidas realizadas nos filmes LB do composto 8 variando-se a intensidade da luz de excitação, o número de monocamadas e a temperatura proveram bons resultados como acima discutido. As curvas foram ajustadas pelas equações com uma função exponencial (*Debye*) e por KWW. As constantes de tempo do crescimento e do decaimento da birrefringência obtidos pelas equações de *Debye* e KWW mostraram ser independentes com a intensidade da luz de excitação e o número de monocamadas. Variando-se a temperatura pôde-se observar que os valores das constantes de tempo obedecem à relação de Arrhenius.

Como conclusão geral tem-se que o ajuste com a função de *Debye* foi a que apresentou resultados mais consistentes e, portanto, uma função exponencial pode ser utilizada para descrever a dinâmica de crescimento e decaimento da birrefringência. O comportamento exponencial é confirmado pelo fato do expoente β da função KWW apresentar valores em torno da unidade e em muitos casos os valores das constantes de tempo obtidos para a KWW são aproximadamente iguais da função exponencial. Outro resultado interessante é que o crescimento e o decaimento do sinal são descritos com funções exponenciais cujas constantes de tempo são praticamente iguais. Este resultado é surpreendente, pois no processo de decaimento não há luz de excitação.

Utilizando a equação 18 pôde-se estimar o valor da birrefringência do filme LB com 50 monocamadas, cujo valor é de aproximadamente $\Delta n = 1 \times 10^{-4}$. Se comparado aos valores obtidos para filmes LB de azopolímeros tais como o HEMA-DR13, HPDR13 e DR19-IPDI⁶² (sistemas que possuem valores de birrefringência da ordem de $\sim 10^{-2}$) os filmes LB é menor e a diferença é da ordem de uma ordem de grandeza.

VI. BIRREFRINGÊNCIA FOTOINDUZIDA NOS FILMES AUTO-SUSTENTADOS DE POLIESTIRENO E O COMPOSTO 8

Foi também estudado o fenômeno de fotoisomerização utilizando filmes *auto-sustentados* de poliestireno e o composto 8, cuja técnica de fabricação é simples. Portanto, o objetivo é estudar os diferentes tipos de filmes e se comparar os resultados com os obtidos nos filmes LB. Foram preparados filmes *auto-sustentados* de poliestireno e do composto 8, como descrito na seção 3.2.7.

A Figura 59 ilustra um exemplo de uma medida do sinal de birrefringência fotoinduzida no filme auto-sustentado em função do tempo. No ponto **A**, a luz de excitação (laser Ar⁺) linearmente polarizada irradia a amostra (laser ligado) dando início ao processo de formação da birrefringência fotoinduzida. No ponto **B**, a luz de excitação pára de irradiar a amostra (laser desligado) iniciando-se então o processo de decaimento do sinal de birrefringência até se atingir um sinal residual.

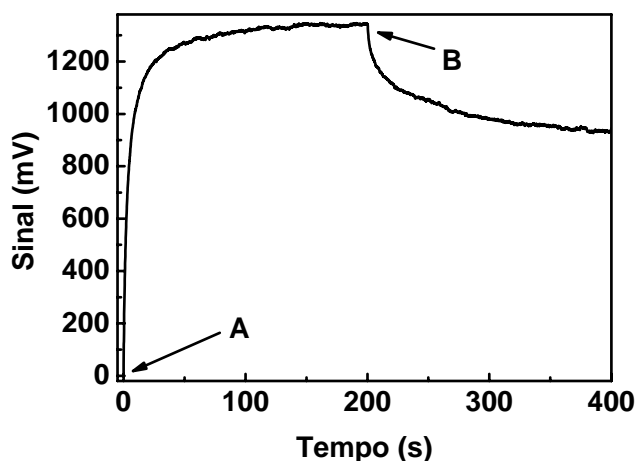


Figura 59. Exemplo de uma medida de birrefringência fotoinduzida no filme auto-sustentado de PS/composto 8 ilustrando os processos de formação e do decaimento do sinal de birrefringência.

Deste exemplo se conclui que há grandes diferenças entre os filmes LB e os auto-sustentados do composto 8, principalmente na grande amplitude do sinal, numa escala muito mais lenta de tempo quando comparado com o filme LB. Além disto o decaimento é muito lento e um sinal residual é obtido no filme auto-sustentado, como será mostrado a seguir.

6.1. Dependência da intensidade da luz de excitação

Medidas em função do tempo a diferentes intensidades da luz de excitação foram realizadas para um filme auto-sustentado do composto 8 com espessura de $32\ \mu\text{m}$, variando a intensidade de luz de excitação entre 1 e $12\ \text{mW}/\text{cm}^2$. A Figura 60a ilustra que o sinal de birrefringência aumenta com a intensidade da luz de excitação até atingir o valor de saturação, mas a amplitude do sinal residual permanece independente da intensidade de luz utilizada. O aumento do sinal máximo é esperado, pois como citado anteriormente, aumenta-se a probabilidade de um maior número de grupos azobenzênicos serem orientados.

A Figura 60b ilustra os sinais normalizados das curvas de birrefringência em relação ao sinal máximo em 200 s para facilitar a observação de que o processo de foto orientação ocorre mais rapidamente para intensidades maiores, o que será discutido posteriormente em detalhes quando forem calculadas as constantes de tempo a partir das funções exponenciais.

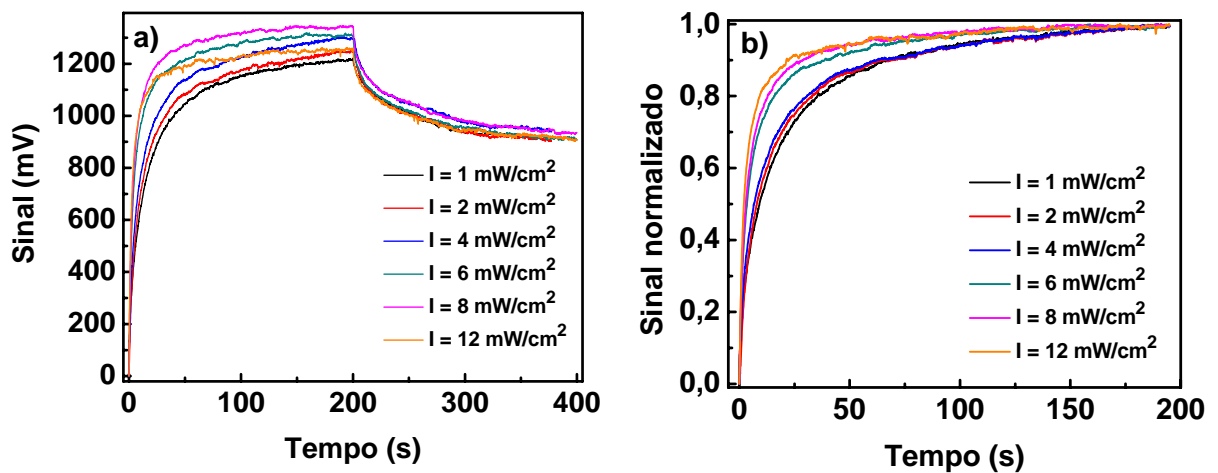


Figura 60. a) Sinais de birrefringência para o filme auto-sustentado com espessura de $32\ \mu\text{m}$ para diferentes intensidades de luz de excitação, b) sinais normalizados em relação ao valor em $t = 200\ \text{s}$.

A Figura 61 ilustra o sinal máximo para $t_m = 200\ \text{s}$ e o residual da birrefringência para $t_r = 350\ \text{s}$, em função da intensidade da luz de excitação. Este resultado mostra que o sinal máximo da birrefringência ocorre quando $I = 8\ \text{mW}/\text{cm}^2$ e que o sinal residual é

praticamente independente da intensidade da luz de excitação. O valor menor do sinal de birrefringência para a intensidade de 12 mW/cm² provavelmente foi causada pelo aquecimento local do filme, e provocado pela alta intensidade da luz ou até mesmo pela degradação do material.

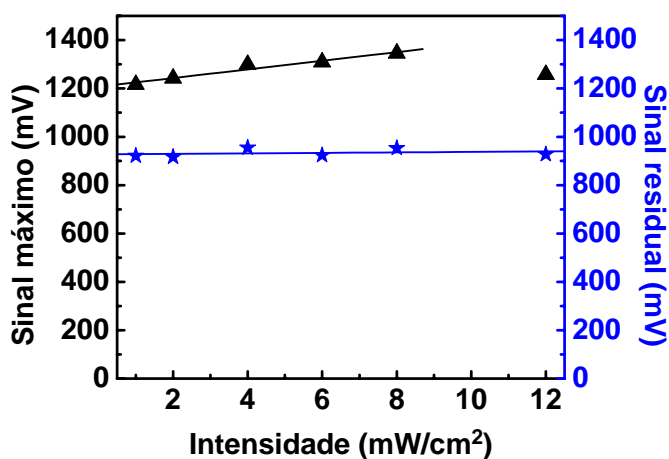


Figura 61. Dependência do sinal máximo e residual (em $t_m = 200$ s e em $t_r = 350$ s) com a intensidade da luz de excitação.

6.2. Dependência da espessura

Medidas em função do tempo para diferentes espessuras dos filmes auto-sustentado do composto 8 foram realizadas usando a intensidade da luz de excitação fixa em 8 mW/cm². Como ilustra a Figura 62a o sinal máximo e o residual aumentam e a Figura 62b ilustra de uma maneira mais clara o aumento linear do sinal de máximo e residual em função da espessura do filme. Como discutido anteriormente este resultado é esperado para o crescimento pois uma vez que o sinal da birrefringência fotoinduzida depende do número de grupos azobenzênicos e, obviamente o número de grupos azobenzênicos da amostra é maior para os filmes mais espessos.

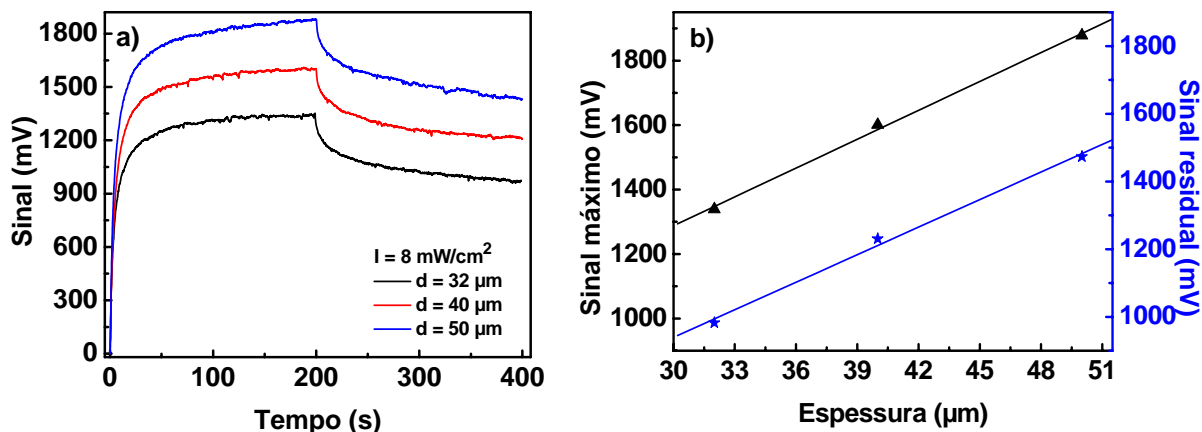


Figura 62. a) Medidas do sinal de birrefringência para diferentes espessuras dos filmes, em intensidade fixa de 8 mW/cm^2 , b) dependência do sinal máximo e residual com a espessura do filme (em $t_m = 200 \text{ s}$ e em $t_r = 350 \text{ s}$).

6.3. Dependência com a temperatura

A Figura 63a ilustra os resultados das medidas em um filme auto-sustentado do composto 8 de $32 \mu\text{m}$, intensidade de 8 mW/cm^2 , variando-se a temperatura de 23 a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Pode-se observar que o sinal máximo e o residual da birrefringência diminuem com a temperatura. O sinal máximo da birrefringência é determinado pela competição de dois processos: a orientação dos grupos azobenzênicos devida ao ciclo de fotoisomerização *trans-cis-trans* e à desorientação dos grupos azobenzênicos devido à difusão rotacional térmica produzida pela agitação térmica. Quando a temperatura aumenta, o segundo processo predomina causando a diminuição do sinal máximo. A diminuição do sinal pode ser atribuída somente à isomerização térmica *trans*→*cis* e à difusão rotacional térmica. A Figura 63b ilustra mais claramente que o sinal máximo e residual da birrefringência com o aumento da temperatura decresce em função da temperatura de maneira exponencial.

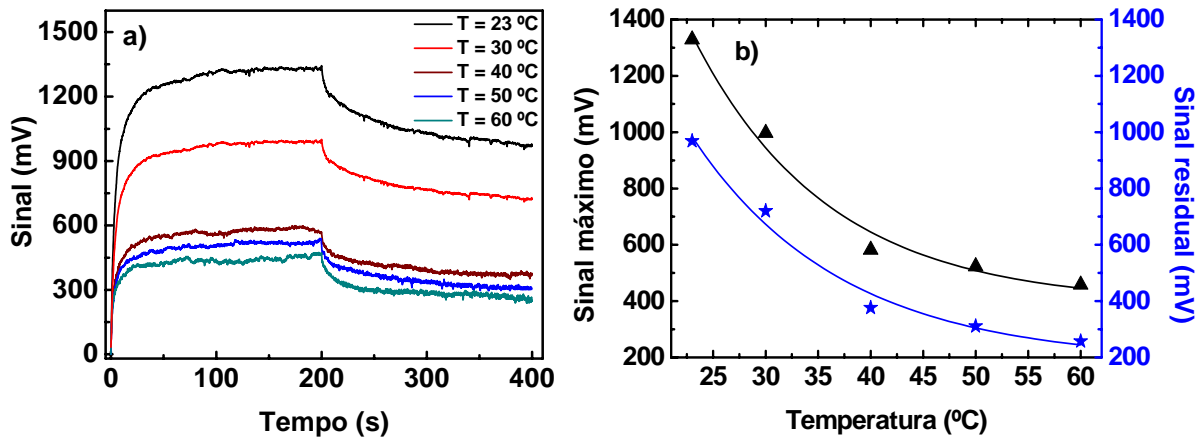


Figura 63. a) Medidas do sinal de birrefringência em diferentes temperaturas para um filme com espessura de 32 μm e intensidade fixa de 8 mW/cm^2 , b) dependência do sinal máximo e residual com a temperatura ($t_m = 200$ s e $t_r = 350$ s).

6.4. Ajuste das curvas de birrefringência para os filmes auto-sustentados

Foram feitos ajustes de uma curva experimental de birrefringência fotoinduzida utilizando as equações de *Debye*, *Sekkat* e de KWW. Os resultados mostrados na Tabela 7 indicam que a equação de *Debye* leva ao valor de χ^2 maior em comparação aos valores obtidos com as outras equações. Este fato mostra que única uma função exponencial não é adequada para o ajuste das curvas experimentais para os filmes auto-sustentados. Além disto, a análise visual dos resultados também mostrou que o ajuste era claramente não adequado pois o afastamento dos pontos experimentais da curva exponencial é o pior em comparação com as funções de *Sekkat* e KWW. Portanto, a equação de *Debye* não será usada na análise que será feita a seguir.

Tabela 7. Resultado dos ajustes feitos pelas equações com um e com duas funções exponenciais e pela equação de KWW.

Resultados obtidos pelo ajuste da curva de crescimento da birrefringência			
Debye	Sekkat		KWW
$\chi^2 = 1,7 \times 10^{-2}$	$\chi^2 = 1,2 \times 10^{-4}$		$\chi^2 = ,6 \times 10^{-4}$
$C = 1,306 \pm 0,001$	$C_1 = 0,944 \pm 0,003$	$C_2 = 0,391 \pm 0,003$	$C = 1,334 \pm 0,001$
$\tau_{cresc} = 6,11 \pm 0,06$	$\tau_{rápido} = 2,74 \pm 0,02$	$\tau_{lento} = 27,2 \pm 0,3$	$\tau_{cresc} = 5,51 \pm 0,02$
			$\beta_{cresc} = 0,533 \pm 0,002$

Resultados obtidos pelo ajuste da curva de decaimento da birrefringência			
Debye	Sekkat		KWW
$\chi^2 = 1,2 \times 10^{-3}$	$\chi^2 = 2 \times 10^{-5}$		$\chi^2 = 6 \times 10^{-5}$
$D = 0,289 \pm 0,001$	$D_1 = 0,124 \pm 0,002$	$D_2 = 0,260 \pm 0,001$	$D = 0,348 \pm 0,002$
$R = 0,92 \pm 0,00602$	$R = 0,92 \pm 0,00054$		$R = 0,92 \pm 0,00283$
$\tau_{dec} = 50,8 \pm 0,2$	$\tau_{rápido} = 3,44 \pm 0,08$	$\tau_{lento} = 56,4 \pm 0,2$	$\tau_{dec} = 37,6 \pm 0,3$
			$\beta_{dec} = 0,72 \pm 0,01$

6.4.1. Dependência da intensidade da luz de excitação

A Figura 64 ilustra as constantes de tempo em função da intensidade da luz de excitação obtidos pelo ajuste da função KWW. Como se pode observar a constante de tempo do crescimento (τ_{cresc}) diminui com a intensidade da luz de excitação e a constante de tempo do decaimento (τ_{dec}) é praticamente constante diminuindo ligeiramente com a intensidade da luz. A Figura 65 ilustra que o valor de β diminui com a intensidade da luz de maneira praticamente linear tanto para o crescimento e no decaimento.

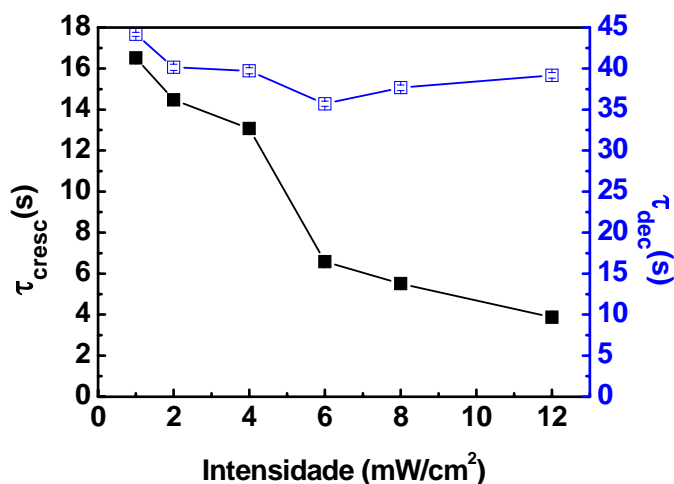


Figura 64. Dependência das constantes de tempo do crescimento e do decaimento da birrefringência em função da intensidade da luz de excitação obtidas pelo ajuste usando a equação de KWW.

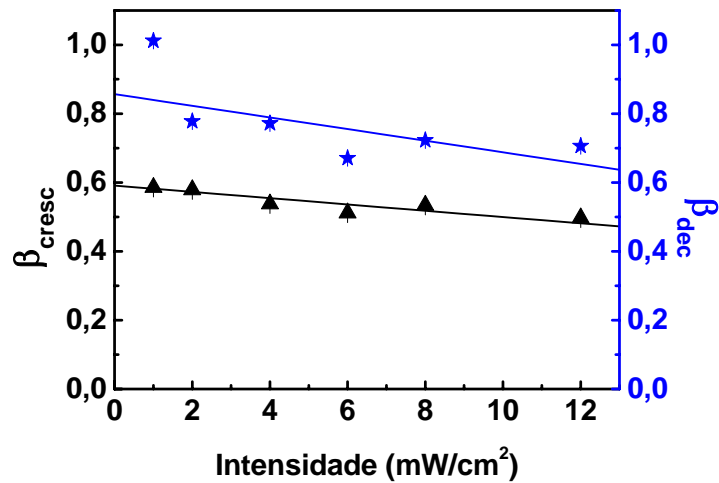


Figura 65. Dependência dos valores de β para o crescimento e decaimento da birrefringência em função da intensidade da luz de excitação obtidos pelo ajuste usando a equação KWW.

Os ajustes feitos usando a função com duas exponenciais (*Sekkat*), Figura 66, ilustra que os tempos característicos $\tau_{\text{rápido}}$ e τ_{lento} do processo de crescimento da birrefringência decrescem com a intensidade da luz. Por outro lado, como ilustra a Figura 67, os valores dos tempos $\tau_{\text{rápido}}$ e τ_{lento} do processo de decaimento do sinal da birrefringência são praticamente independentes da intensidade da luz de excitação.

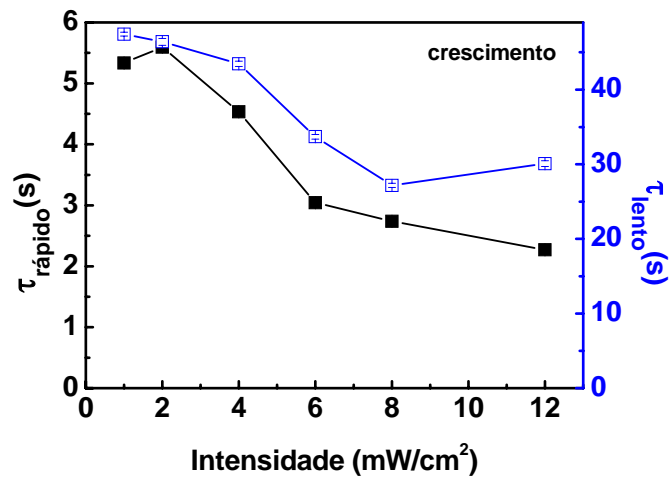


Figura 66. Dependência das constantes de tempo do crescimento da birrefringência em função da intensidade da luz de excitação obtidas pelo ajuste usando a equação com duas funções exponenciais.

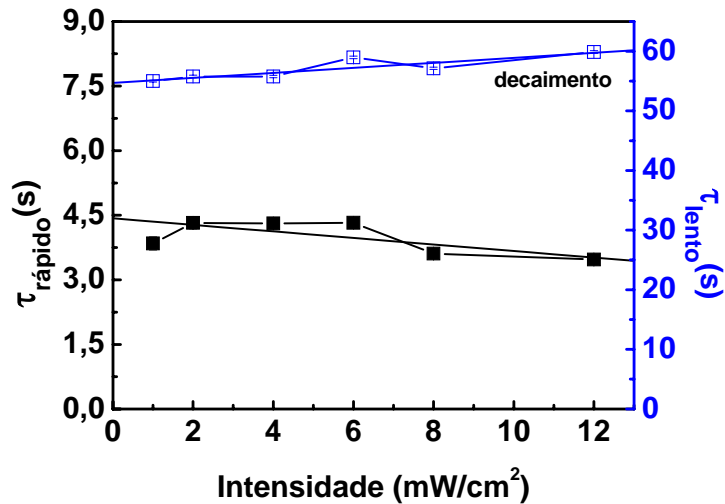


Figura 67. Dependência das constantes de tempo do decaimento da birrefringência em função da intensidade da luz de excitação obtidas pelo ajuste usando a equação com duas funções exponenciais.

6.4.2. Dependência da espessura

A Figura 68 ilustra as constantes de tempo determinadas pela equação de KWW em função da espessura do filme auto-sustentado do composto 8. Os resultados mostram que as constantes de tempo dependem muito pouco da espessura do filme sendo ligeiramente maior para os filmes espessos, fato este que tem sido observado freqüentemente em medidas com outros materiais. Os valores de β_{cresc} e β_{dec} não mostraram ter dependência clara com a espessura do filme, apresentando valores entre $\sim 0,5$ para o crescimento e $\sim 0,8$ para o decaimento e por esta razão os resultados não são mostrados aqui.

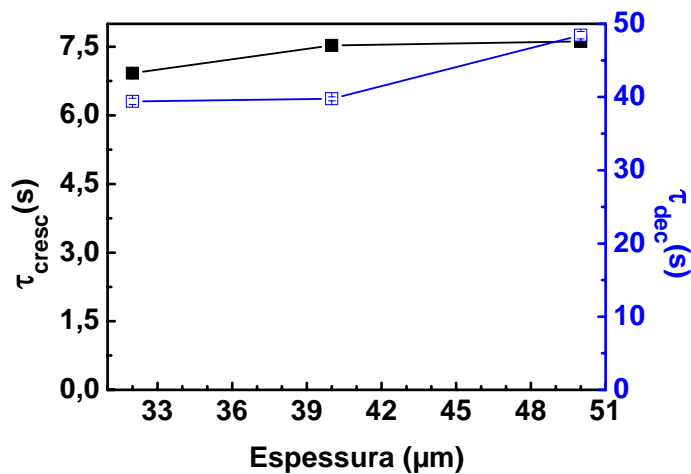


Figura 68. Dependência das constantes de tempo do crescimento e do decaimento da birrefringência em função da espessura obtidas pelo ajuste usando a equação de KWW.

A Figura 69 ilustra as constantes de tempos, para o crescimento do sinal de birrefringência, obtidas pela equação com duas exponenciais aonde se mostra que ocorre um aumento do valor das constantes de tempo com a espessura, como discutido anteriormente. No processo de decaimento, conforme ilustrado na Figura 70, é observada a diminuição das constantes de tempo com a intensidade, ao contrário do que foi obtido pela equação de KWW.

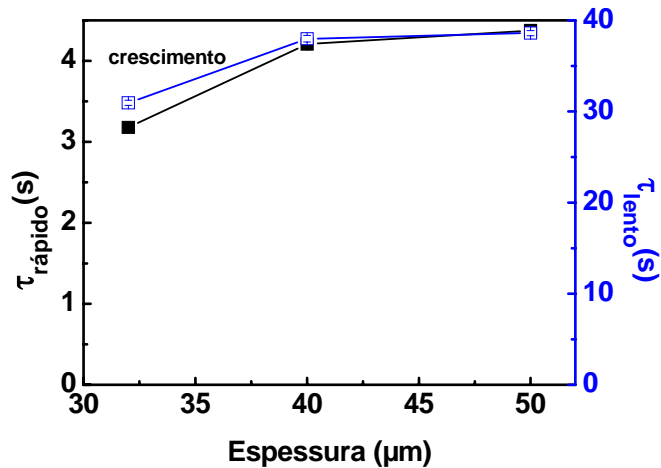


Figura 69. Dependência das constantes de tempo do crescimento da birrefringência em função da espessura obtidas pelo ajuste usando a equação com duas funções exponenciais.

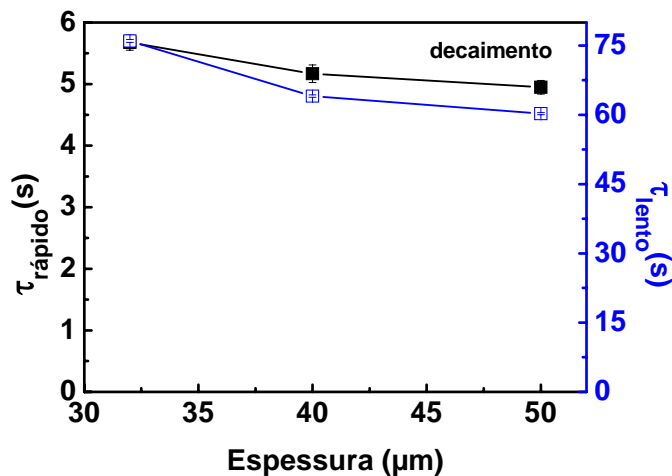


Figura 70. Dependência das constantes de tempo do decaimento da birrefringência em função da espessura obtidas pelo ajuste usando a equação com duas funções exponenciais.

6.4.3. Dependência da temperatura

O ajuste feito pela equação de KWW, Figura 71, mostra que no processo de decaimento as constantes de tempo diminuem com a temperatura, entretanto, no crescimento

foi observado que os valores das constantes de tempo aumentam com a temperatura e depois diminuem, ou seja, não apresentam uma dependência regular. A diminuição das constantes de tempo com a temperatura é típico de um processo de *Arrhenius*, pois o aumento da temperatura aumenta a mobilidade das moléculas devido à agitação térmica. O aumento da constante de tempo no crescimento tem sido associado à variação do volume livre com a temperatura. A Figura 72 ilustra que os valores de β diminuem com o aumento da temperatura.

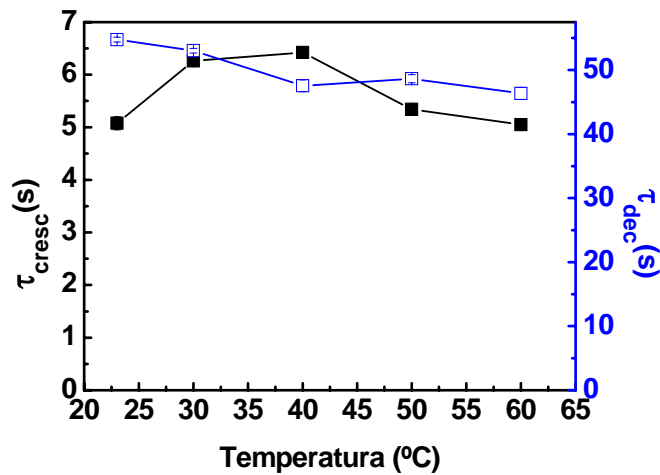


Figura 71. Dependência das constantes de tempo do crescimento e do decaimento da birrefringência em função da temperatura obtidas pelo ajuste usando a equação de KWW.

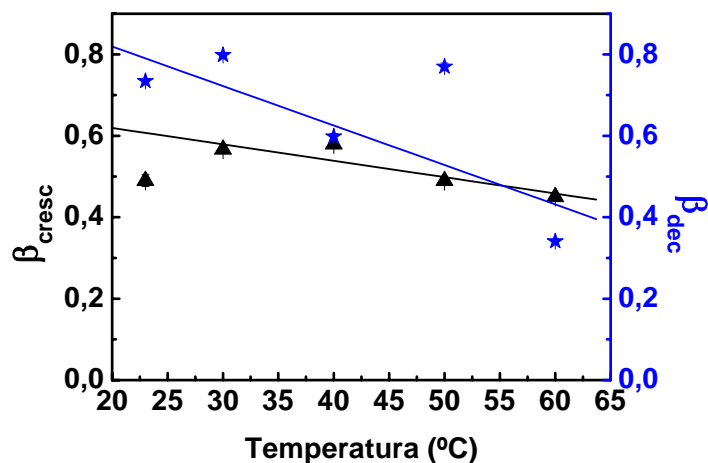


Figura 72. Dependência dos valores de β para o crescimento e decaimento da birrefringência em função da temperatura, obtidas pelo ajuste usando a equação de KWW.

Como somente as constantes obtidas do processo de decaimento mostram ter comportamento do tipo *Arrhenius*, os cálculos da energia de ativação foram realizados somente neste caso. Como se pode observar, na Figura 73 a energia obtida para o filme auto-sustentado, de 3,65 kJ/mol, é menor que o valor obtido para o filme LB, de 5,6 kJ/mol.

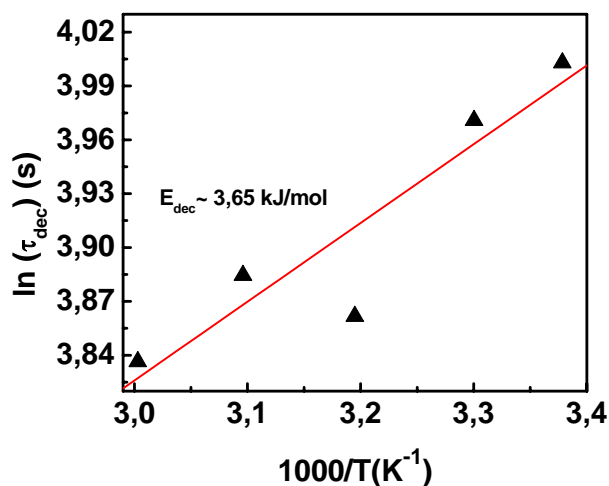


Figura 73. Gráfico de Arrhenius do inverso da constante de tempo (τ) obtida do ajuste do decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida usando a função de KWW.

O ajuste feito pela equação com duas exponenciais, Figura 74, mostra que no processo de crescimento as constantes de tempo rápido e lento diminuem com a temperatura, típico de um processo de *Arrhenius*, o que possibilita estimar os valores da energia de ativação dos processos de crescimento rápido e lento.

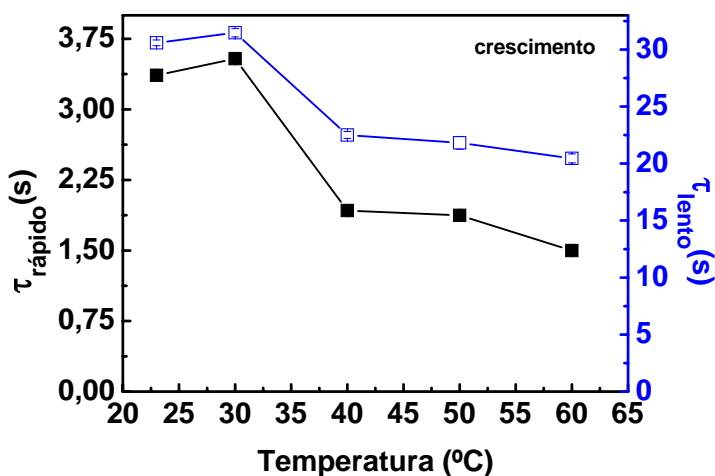


Figura 74. Dependência das constantes de tempo do crescimento da birrefringência em função da temperatura obtidas pelo ajuste usando a equação com duas funções exponenciais.

Para o processo de decaimento do sinal de birrefringência as constantes de tempo determinadas a partir de duas funções exponenciais aparentam ser dependentes da temperatura, dos resultados ilustrados na Figura 75 não se observa um comportamento do tipo *Arrhenius*. Portanto, a energia de ativação só poderá ser calculada para o processo de crescimento do sinal de birrefringência.

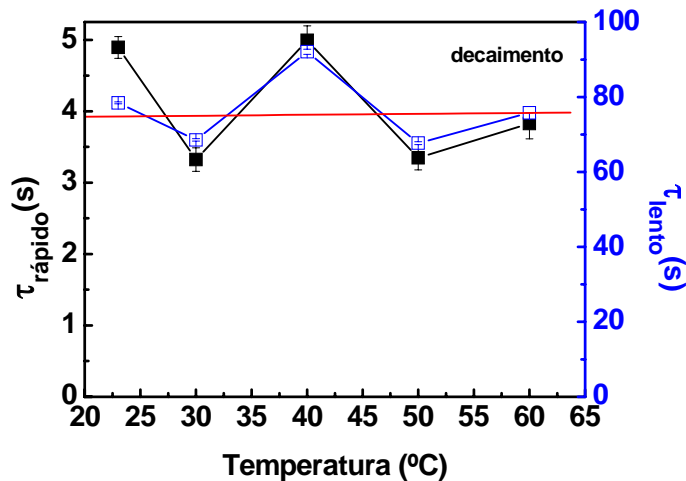


Figura 75. Dependência das constantes de tempo do processo de decaimento em função da temperatura obtidas pelo ajuste usando a equação com duas funções exponenciais.

A Figura 76 ilustra o gráfico de Arrhenius de $\ln(\tau_{\text{rápido}})$ e $\ln(\tau_{\text{lento}})$. Para o processo de crescimento rápido foi obtido que a energia de ativação do processo é de aproximadamente $\sim 19,8$ kJ/mol, aproximadamente cinco vezes maior que o valor encontrado para o filme LB ($\sim 4,51$ kJ/mol). Para o processo lento (τ_{lento}) a energia obtida é menor, de $\sim 10,3$ kJ/mol, e o seu valor é praticamente o dobro do valor encontrado para o filme LB.

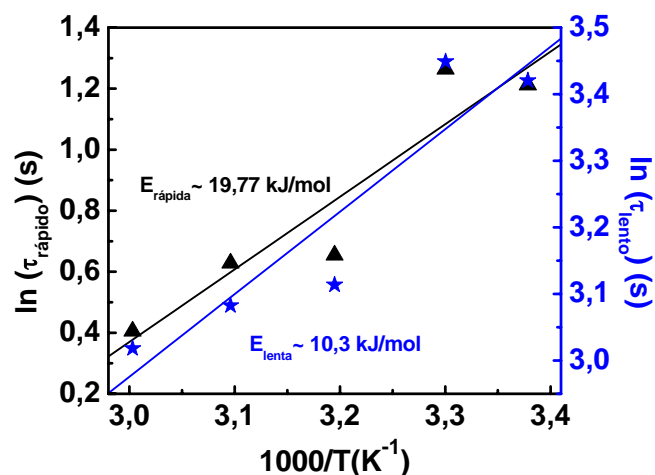


Figura 76. Gráfico de Arrhenius do inverso da constante de tempo (τ) obtida do ajuste do decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida usando a função com duas funções exponenciais.

6.4.4. Discussão

As medidas realizadas nos filmes auto-sustentados do composto 8 em função da intensidade da luz de excitação, da espessura do filme e da temperatura forneceram importantes resultados sobre os efeitos da birrefringência fotoinduzida. As curvas ajustadas pelas equações com duas funções exponenciais (*Sekkat*) proveram os melhores resultados do que os ajustes feitos pela equação de KWW, onde os valores das constantes não apresentam uma dependência adequada com as variações das condições experimentais. As energias de ativação de cada processo orientacional foram calculadas pela relação de Arrhenius e os valores encontrados foram menores aos valores esperados e maiores que os valores encontrados para o filme LB do composto 8. Entretanto, vale ressaltar que neste trabalho estudaram-se moléculas híbridas, cujo momento de dipolo é da ordem de 5 Debyes, valor menor do que os momentos de dipolos de corantes convencionais (DR1, DR13, DR19), que são da ordem de uma dezena de Debyes.

Como observado nos resultados, os valores das constantes de tempo do processo de crescimento em geral são menores que os valores das constantes de tempo do processo de decaimento, de fato, pois no processo de decaimento não há luz para indução da desorientação dos cromóforos na matriz polimérica. Saliente-se também que no processo de crescimento as

constantes mantêm dependência com os fatores experimentais variados neste trabalho (intensidade da luz de excitação, espessura e temperatura), já as constantes do processo de decaimento os valores obtidos não há variação do seu valor.

Através da equação 18 pôde-se estimar o valor da birrefringência do filme auto-sustentado com 32 μm de espessura que é de aproximadamente $\Delta n = 8,4 \times 10^{-3}$ para a intensidade de luz de excitação de 8 mW/cm^2 valor menor, entretanto próximo aos encontrados na literatura para filmes auto-sustentados⁶², que são da ordem de $\sim 10^{-2}$.

VII. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

7.1. Fabricação e caracterização das monocamadas de Langmuir e dos filmes LB

Os compostos de azocoroa de éter sem grupos laterais não permitem obter monocamadas de Langmuir com estabilidade adequada sobre a subfase aquosa, mesmo se forem introduzidos sais metálicos na subfase da cuba de Langmuir. Na segunda tentativa para a formação das monocamadas utilizou-se o “método do ancoramento” com estearato de cádmio, o que forneceu isotermas de pressão e potencial de superfície adequados. Entretanto, não se conseguiu a transferência das monocamadas dos compostos 1, 2, 3 e 4 para os substratos, pois se concluiu que apenas o estearato de cádmio era transferido para o substrato.

Os compostos com grupos laterais produziram monocamadas com boa estabilidade e bom empacotamento, proporcionando a fabricação de filmes LB. Porém, somente o composto 8 proporcionou a deposição de monocamadas para formar filmes LB com as características desejadas para o estudo de birrefringência fotoinduzida. Os demais compostos 5, 6 e 7 não proporcionaram filmes LB adequados, pois as monocamadas transferidas para os substratos eram praticamente invisíveis a olho nu e a sua absorção óptica no UV-Vis era muito pequena.

A caracterização de filmes do composto 8 foi feita usando-se as medidas espectroscópicas no infravermelho. Os espectros de pó prensado, dos filmes *casting* e LB não apresentaram diferenças significativas nas bandas de absorção, concluindo-se então que não houve organização molecular do composto durante o processo de fabricação do filme LB. As medidas de espalhamento Raman em função da temperatura mostraram que os filmes podem ser utilizados nas medidas de birrefringência em função da temperatura até ~100 °C, sem ocorrer problemas de degradação da molécula.

7.2. Medidas de birrefringência em filmes LB e auto-sustentado

As medidas de birrefringência fotoinduzida para os filmes LB do composto 8 mostraram que ocorre uma dinâmica dos processos de crescimento ($t \sim 0,12$ s) e de decaimento ($t \sim 0,11$ s) muito rápida e se observou uma pequena amplitude para o sinal de birrefringência. As curvas dos sinais de birrefringência, variando-se a intensidade da luz de excitação, o número de monocamadas e a temperatura, foram ajustadas usando a equação com uma função exponencial (Debye). Os valores das constantes de tempo de cada processo orientacional, independem da intensidade da luz de excitação e do número de monocamadas depositadas. As dependências da constante de tempo com a temperatura apresentaram um comportamento característico de Arrhenius e então foram calculados os valores da energia de ativação de 4,51 kJ/mol para o processo de crescimento e 5,61 kJ/mol para o de decaimento, valores menores aos encontrados para outros filmes com diferentes tipos de moléculas com grupo azobenzênico.

As medidas de birrefringência fotoinduzida nos filmes auto-sustentados de poliestireno e o composto 8 apresentaram constante de tempo da ordem de dezenas de segundos para formação e decaimento da birrefringência. Foram realizadas medidas em função da intensidade de luz de excitação, da espessura e da temperatura. O melhor ajuste das curvas dos sinais de birrefringência foi obtido usando-se a equação com duas funções exponenciais (Sekkat). Foram determinadas as dependências dos valores da constante de tempo obtidas através dos ajustes, sendo observada uma dependência linear e crescente com a intensidade da luz de excitação e a espessura. As constantes de tempo em função da temperatura seguem a equação de Arrhenius e os cálculos da energia de ativação do processo de crescimento para a constante de tempo rápida forneceram respectivamente os valores de $E_{rápida} = 19,77$ kJ/mol e $E_{lenta} = 10,3$ kJ/mol.

Na Figura 77a tem-se a comparação das medidas de birrefringência feitas para o filme LB e o para o filme auto-sustentado do composto 8, onde se mostra as diferenças na amplitude e na taxa de variação dos sinais de birrefringência para os dois tipos de filmes. Na Figura 77b os sinais foram normalizados em relação a amplitude máxima para efeitos de comparação e vê-se mais claramente que a dinâmica de formação da birrefringência para o filme LB é muito mais rápida em relação ao filme auto-sustentado.

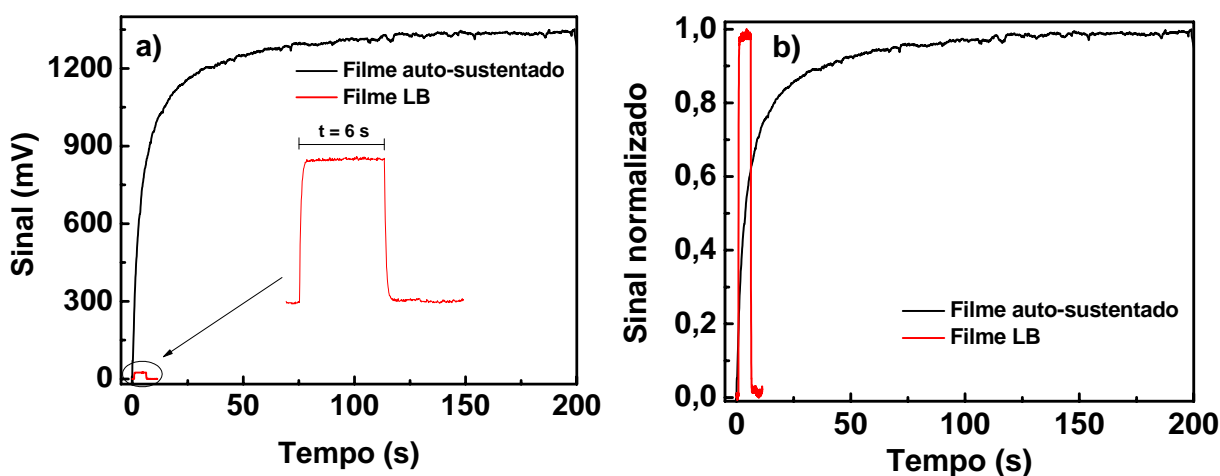


Figura 77. a) Medidas de birrefringência fotoinduzida para os filmes LB e auto-sustentado, b) sinais normalizados da birrefringência fotoinduzida para os filmes LB e auto-sustentado.

Os valores estimados para a birrefringência dos filmes LB e auto-sustentado, foram respectivamente de 1×10^{-4} e $8,4 \times 10^{-3}$. O filme LB apresenta, portanto, o menor valor para a birrefringência, quase uma ordem de grandeza menor quando comparado com o filme auto-sustentado. Saliente-se que na literatura não foram encontrados trabalhos que mostrassem tamanha diferença na dinâmica da formação quando se prepara filmes do mesmo composto utilizando diferentes técnicas de preparação. Além disto, o valor da birrefringência do filme auto-sustentado tem valores próximos aos obtidos em filmes com outros corantes ou azopolímeros⁶².

Para fins comparativos, outras medidas de birrefringência fotoinduzida foram realizadas em filmes auto-sustentados de poliestireno preparados a partir dos outros

compostos (1, 2, 4, 6 e 7). A Figura 78 ilustra as medidas de birrefringência dos filmes auto-sustentados dos compostos 1, 2 e 4 (que foram normalizadas em relação a máxima amplitude) que possuem diferentes tamanhos de coroa. Quanto maior for o seu tamanho menor é o tempo de formação da birrefringência fotoinduzida. Saliente-se que para esta medida os filmes foram preparados com diferentes concentrações de corante o que explica os diferentes valores para o sinal residual¹⁷.

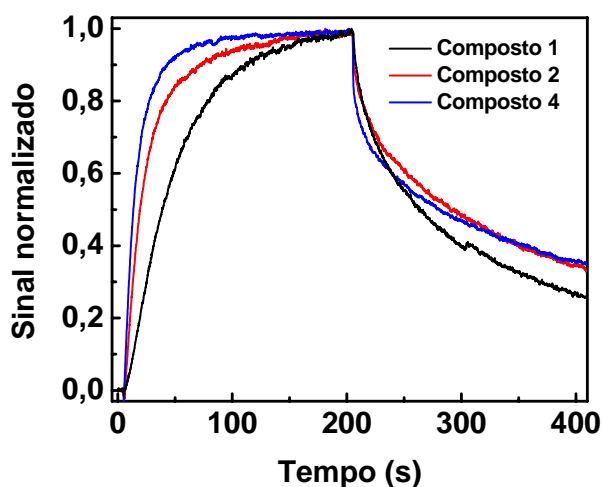


Figura 78. Medidas de birrefringência fotoinduzida em filmes auto-sustentado dos compostos 1, 2 e 4 com espessura de $52 \mu\text{m}$ e intensidade de $8\text{mW}/\text{cm}^2$.

Medidas de birrefringência de filmes dos compostos com cadeia lateral (compostos 6, 7 e 8) foram comparadas com o composto sem a cadeia lateral, mas com o mesmo tamanho da coroa (composto 2). Os compostos 6 e 7 têm o mesmo tamanho de coroa de éter do composto 2, entretanto o composto 6 possui dois grupos laterais *tert*-butil em sua estrutura e o composto 7 possui um grupo dodecil com um tiofeno em sua extremidade. Na Figura 79, as medidas de birrefringência (que foram normalizadas em relação ao valor máximo) mostram que o tempo de formação da birrefringência do composto 2 é menor em relação ao composto 7, que por sua vez é menor em relação ao composto 6. Este comportamento é provavelmente devido ao fato de que o composto 6 possui dois grupos

laterais em sua estrutura o que diminui a mobilidade da molécula no processo de foto orientação. O composto 8 aparenta ter o mesmo comportamento da molécula 7.

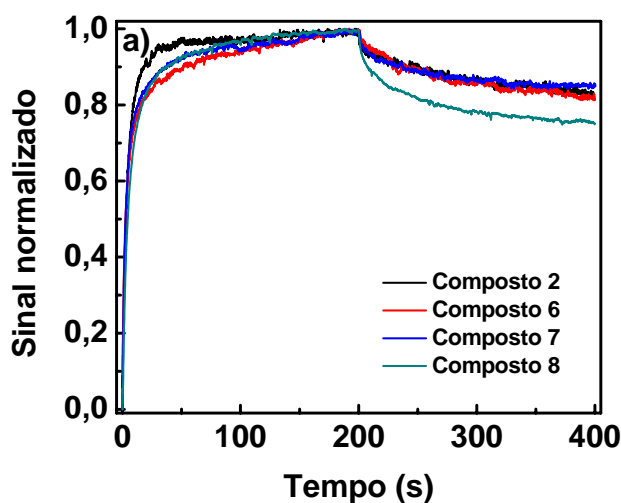


Figura 79. Medidas de birrefringência em filmes auto-sustentado dos compostos 2, 6, 7 e 8 com espessura de $32\mu\text{m}$ e intensidade da luz de excitação de $8\text{mW}/\text{cm}^2$.

A comparação dos resultados para diferentes tipos de moléculas de azocoroa de éter mostraram que o aumento do tamanho de sua coroa leva ao aumento a mobilidade das moléculas no processo de fotoisomerização induzida enquanto que a inserção de grupos laterais em sua estrutura produz uma menor mobilidade, pois as moléculas são mais estáveis e mais rígidas.

7.3. Considerações finais

Através das caracterizações dos filmes do composto 8 mostrou-se que as medidas de birrefringência são muito dependentes das técnicas usadas (LB e *casting*) na preparação de um filme. Os filmes preparados pela técnica de LB têm respostas fotoinduzidas muito rápidas o que poderia ser útil para dispositivos onde se requer este tipo de característica. Uma possível aplicação do filme LB seria o seu uso como superfície de comando em dispositivos de cristais líquidos⁶⁴, o que precisa ser testado, pois o valor da birrefringência do filme LB é pequeno.

Há que se destacar que existem dois processos envolvidos na foto orientação de grupos azobenzênicos:

i) os processos de fotoisomerização de grupos azobenzênicos cujas energias de ativação são bem conhecidas. Este processo corresponde à mudança de conformação do grupo azobenzênico.

ii) o processo de foto orientação dos grupos azobenzênicos em relação ao filme que leva a formação da birrefringência fotoinduzida. Neste caso é necessário que as moléculas que contém o grupo azobenzênico se orientem na direção perpendicular à da polarização da luz de excitação.

Nos nossos resultados procuramos comparar as energias do processo de foto orientação das moléculas e de fotoisomerização dos grupos azobenzênicos. Entretanto, é claro que os dois processos são independentes. Os resultados apresentados neste trabalho mostram que as energias de ativação no processo de foto orientação são muito dependentes do material e do tipo de filme utilizado, fato este que concorda com os resultados publicados na literatura.

Um dos argumentos para explicar as diferenças observadas nos sinais de birrefringência dos dois tipos de filmes, é que a rigidez da estrutura molecular no filme LB dificulta a orientação das moléculas para formar a birrefringência, apesar de o processo possuir um valor pequeno para a energia de ativação do processo de crescimento da birrefringência. Nos filmes LB, o valor encontrado para a energia nas medidas experimentais de birrefringência é de aproximadamente 4,5 kJ/mol, que é menor que os valores encontrados na literatura para outros tipos de filmes LB obtidos de derivados de azobenzenos, de 9 a 14 kJ/mol¹. O valor da energia de ativação por nós encontrados nos filmes LB também são menores quando comparado com os valores obtidos para os filmes auto-sustentados, ~ 19,8 kJ/mol. Uma possível explicação para o maior valor da energia é devido à dificuldade de foto

orientação dos grupos imposta pela interação das moléculas com a matriz polimérica e assim a energia de ativação deve estar associada ao movimento das cadeias poliméricas.

Outro aspecto que pode ser explicado é quanto à amplitude dos sinais de birrefringência medidos nos dois tipos de filmes, que é muito pequena para os filmes LB. Devido ao empacotamento estrutural das moléculas de éter de coroa nos filmes LB, há grande dificuldade de se promover a orientação das moléculas, o que leva a valores muito pequenos de birrefringência quando comparados com outros tipos de filmes. Além disto, o empacotamento das moléculas no filme LB também impede que as moléculas de azocoroa se reorientem de forma permanente para gerar uma birrefringência residual nos filmes após a luz de excitação ter sido desligada. De fato, nos filmes LB não foi observado experimentalmente a existência de sinais residuais. Acredita-se que nos filmes LB o processo de fotoisomerização apenas distorce a estrutura molecular do éter de coroa, mas não é capaz de reorientá-las de posição devido ao alto grau de empacotamento, o que concorda com o pequeno valor de birrefringência obtido. Este fato também explica a maior rapidez do processo de foto orientação quando comparados com os processos dos filmes auto-sustentados, pois ao se ligar ou desligar a luz de excitação a dinâmica de deformação da estrutura da molécula de azocoroa é relativamente rápida.

Nos filmes auto-sustentados de poliestireno com os compostos de azocoroa de éter, os grupos azobenzênicos estão dispersos na estrutura polimérica. Apesar da maior dificuldade dos grupos se orientarem devido às interações do composto com o polímero (maior energia de ativação) o processo de fotoisomerização leva a orientação das moléculas, pois as cadeias poliméricas são suficientemente flexíveis para permitir a sua reorientação permanente na direção perpendicular a polarização da luz de excitação. Neste caso é de se esperar que haja o aparecimento de uma birrefringência residual nos filmes, como de fato foi observado experimentalmente, pois as cadeias poliméricas e as moléculas de azocoroa de éter

não retornam às suas posições originais. O sinal de birrefringência é maior nestes filmes, pois a flexibilidade das cadeias permite a foto orientação das moléculas na direção perpendicular à polarização da luz de excitação. O processo é muito mais lento e, como já foi mencionado, possui energia de ativação maior que nos filmes LB, pois eles dependem essencialmente dos mecanismos de relaxação orientacional das cadeias poliméricas.

Os processos de foto orientação são dependentes do volume livre local disponível para a molécula isomerizar e posteriormente a reorientação dos grupos na direção perpendicular a polarização da luz. Como proposto no modelo de *Dall'Agnol et al.*⁶⁵ há uma distribuição do volume livre local que são ocupados pelas moléculas cromóforas. Quando o volume livre ocupado pelo grupo azobenzênico é menor que seu tamanho crítico, não ocorre a isomerização e conseqüentemente a foto orientação dos grupos. Assim, para os filmes LB se pode atribuir um volume livre muito pequeno, pois tem alto grau de empacotamento enquanto que para o filme auto-sustentado o volume livre é grande devido à existência de espaços vazios entre as cadeias poliméricas.

7.4. Perspectivas futuras

Como perspectivas futuras podemos citar os trabalhos paralelos realizados no decorrer do mestrado, tais como: i) modelagem molecular das moléculas derivadas de azocoroa de éter visando obter informações da geometria molecular e das frequências de vibração na região do infravermelho; ii) estudos e desenvolvimento de sensores eletroquímicos pela técnica de voltametria cíclica, utilizando os filmes de azocoroa de éter, como discutido possuem a propriedade de seletividade específica; iii) realização de medidas de fotoluminescência dos compostos de azocoroa de éter para estudo das bandas de emissão e absorção na região do visível e iv) medidas de birrefringência fotoinduzida em amostras que possuem uma birrefringência intrínseca produzida pelo estiramento do filme polimérico.

VIII. BIBLIOGRAFIA

- 01 - SILVA, J.R.; DALL'AGNOLL, F.F.; OLIVEIRA JR., O.N.; GIACOMETTI, J.A. Temperature dependence of photoinduced birefringence in mixed Langmuir–Blodgett (LB) films of azobenzene-containing polymers. **Polymer**, v. 43, p. 3753-3757, janeiro, 2002.
- 02 - SONG, O.-K.; WANG, C.H.; PAULEY, M.A. Dynamic processes of optically induced birefringence of azo compounds in amorphous polymers below T_g . **Macromolecules**, vol. 30, p. 6913-6919, junho, 1997.
- 03 - MENG, X.; NATANSOHN, A.; ROCHON, P. Azo polymers for reversible optical storage. 11 poly{4,4'-(1-methylethylidene)bisphenylene 3-[4-(4-nitrophenylazo)phenyl]-3-aza-pentanedioate}. **Journal of Polymer Science B: Polymer Physics**, v. 34, p. 1461-1466, junho, 1996.
- 04 - SEKKAT, Z.; WOOD, J.; KNOLL, W. Reorientation mechanism of azobenzenes within the trans \leftrightarrow cis photoisomerization. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 17226-17234, agosto, 1995.
- 05 - BIAN, S.; LI, L.; KUMAR, J.; KIM, D.Y.; WILLIAMS, J.; TRIPATHY, S.K. Single laser beam-induced surface deformation on azobenzene polymer films. **Applied Physics Letters**, v. 73, p. 1817-1819, setembro, 1998.
- 06 - GILLBERG, G.; LEUBE, H.; MCKENZIE, L.; PRUKSARNUKUL, L.; REEDER, L. Self-assembled structures of azobenzene amphiphiles: A new photorecording medium. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 53, p. 687-699, agosto, 1994.
- 07 - YAMAMOTO, T.; YONEYAMA, S.; TSUTSUMI, O.; KANAZAWA, A.; SHIONO, T.; IKEDA, T. Holographic gratings in the optically isotropic state of polymer azobenzene liquid-crystal films. **Journal of Applied Physics**, v. 88, p. 2215-2220, setembro, 2000.
- 08 - PETTY, M.C. **Langmuir-Blodgett films: an introduction**. New York:Cambridge University Press, 1996.
- 09 - DHANABALAN, A.; MENDONÇA, C.R.; BALOGH, D.T.; MISOGUTI, L.; CONSTANTINO, C.J.L.; GIACOMETTI, J.A.; ZILIO, S.C.; OLIVEIRA JR., O.N. Storage studies of Langmuir-Blodgett (LB) films of methacrylate copolymers derivatized with disperse red-13. **Macromolecules**, v. 32, p. 5277-5284, junho, 1999.
- 10 - MENDONÇA, C.R.; DHANABALAN, A.; BALOGH, D.T.; MISOGUTI, L.; SANTOS JR., D.S.; DA SILVA, M.A.P.; GIACOMETTI, J.A.; ZILIO, S.C.; OLIVEIRA JR., O.N. Optically induced birefringence and surface relief gratings in composite Langmuir-Blodgett (LB) films of poly[4'-[[2-(methacryloyloxy)ethyl]ethylamino]-2-chloro-4-nitroazobenzene] (HPDR13) and cadmium stearate. **Macromolecules**, v. 32, p. 1493-1499, janeiro, 1999.
- 11 - STÄHELIN, M.; BURLAND, D.M.; EBERT, M.; MILLER, R.D.; SMITH, B.A.; TWIEG, R.J.; VOLKSEN, W.; WALSH, C.A. Re-evaluation of the thermal stability of optically nonlinear polymeric guest-host systems. **Applied Physics Letters**, v. 61, p. 1626-1628, outubro, 1992.
- 12 - SHI, Y.; RANON, P.M.; STEIER, W.H.; XU, C.; WU, B.; DALTON, L.R. Improving the thermal stability by anchoring both ends of chromophores in the side-chain nonlinear optical polymers. **Applied Physics Letters**, v. 63, p. 2168-2170, outubro, 1993.

-
- 13 - TODOROV, T.; NIKOLOVA, L.; TOMOVA, N. Polarization holography. 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence. **Applied Optics**, v. 23, p. 4309-4312, dezembro, 1984.
- 14 - BROWN, D.; NATANSOHN, A.; ROCHON, P. Azo polymers for reversible optical storage. 5. orientation and dipolar interactions of azobenzene side groups in copolymers and blends containing methyl methacrylate structural units. **Macromolecules**, v. 28, p. 6116-6123, junho 1995.
- 15 - TAWA, K.; KAMADA, K.; SAKAGUCHI, T.; OHTA, K. Local environment dependence of photoinduced anisotropy observed in azo-dye-doped polymer films. **Polymer**, v. 41, p. 3235-3242, abril, 2000.
- 16 - XU, G.; SI, J.; LIU, X.; YANG, Q.G.; YE, P.; LI, Z.; SHEN, Y. Comparison of the temperature dependence of optical poling between guest-host and side-chain polymer films. **Journal of Applied Physics**, v. 85, p. 681-685, janeiro, 1999.
- 17 - SHIMIZU, F.M.; VOLPATI, D.; GIACOMETTI, J.A.; SWORAKOWSKI, J.; JANUS, K.; LUBOCH, E. Kinetics of photoinduced birefringence in the guest-host system of poly(methyl methacrylate) doped with azobenzene-containing crown ethers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, p. 130-136, julho, 2007.
- 18 - OLIVEIRA JR., O.N.; TAYLOR, D.M. O largo potencial dos filmes ultrafinos. **Ciência Hoje**, v. 12, n. 67, p. 19, Outubro, 1990.
- 19 - **KSV 2000 Instruction Manual**. Disponível em: <<http://www.ksvltd.com/content/index/brochures>>. Acessado em: 10 jan. 2007.
- 20 - FERREIRA, M.; CAETANO, W.; ITRI, R.; TABAK, M.; OLIVEIRA JR., O. N. Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB). **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 502-512, fevereiro, 2005.
- 21 - ROBERTS, G. **Langmuir-Blodgett Films**. New York:Plenum Press, 1990.
- 22 - **KSV SPOT1 Manual**. Disponível em: <<http://www.ksvltd.com/content/index/brochures>>. Acessado em: 10 jan. 2007.
- 23 - TAYLOR, D.M.; BAYES, G.F. Calculating the surface potential of unionized monolayers. **Physical Review E**, v. 49, p. 1439-1449, fevereiro, 1994.
- 24 - TREDGOLD, R.H.; SMITH, G.W. Surface potential studies on Langmuir-Blodgett films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 14, p. L193-L195, novembro, 1981.
- 25 - CONSTANTINO, C.J.L. **Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de Ligninas**. 1995. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) - IFSC/USP, São Carlos, São Paulo, 1995.
- 26 - GAFFO, L. **Síntese, caracterização e estudo de propriedades de Ftalocianinas metálicas na forma de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett**. 2001. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - IFSC/USP, São Carlos, São Paulo, 2001.
- 27 - RIUL JR., A. **Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB) de polianilinas**. 1998. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - IFSC/USP, São Carlos, São Paulo, 1998.
- 28 - DEB, S.; BISWAS, S.; HUSSAIN, S.A.; BHATTACHARJEE, D. Spectroscopic characterizations of the mixed Langmuir-Blodgett (LB) films of 2,2'-biquinoline molecules: Evidence of dimer formation. **Chemical Physics Letters**, v. 405, p. 323-329, abril, 2005.

-
- 29 - HUSSAIN, S.A.; DEB, S.; BISWAS, S.; BHATTACHARJEE, D. Langmuir–Blodgett films of 9-phenyl anthracene molecules incorporated into different matrices. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 61, p. 2448-2454, setembro, 2005.
- 30 - CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.
- 31 - SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- 32 - BUICE, P.Y. **Química Orgânica**. 4 ed.: vol 1. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.
- 33 - AROCA, R. **Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy**. Windsor:Wiley, 2006.
- 34 - SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. (tradução ALENCASTRO, R.B.) **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.
- 35 - SALA, O. **Fundamento de Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. São Paulo: Ed. da Universidade Estadual Paulista, 1996.
- 36 - SANTOS JR., D.S. **Filmes de Langmuir-Blodgett de poliuretanos funcionalizados com azobenzenos e suas propriedades de armazenamento óptico**. 2000. Tese (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - IFSC/USP, São Carlos, São Paulo, 2000.
- 37 - OLIVEIRA JR., O.N.; DOS SANTOS JR., D.S.; BALOGH, D.T.; ZUCOLOTTI, V.; MENDONÇA, C.R. Optical storage and surface-relief gratings in azobenzene-containing nanostructured films. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 116, p. 179-192, novembro, 2005.
- 38 - NAITO, T.; HORIE, K.; MITA, I. Photochemistry in polymer solids. 11. The effects of the size of reaction groups and the mode of photoisomerization on photochromic reactions in polycarbonate film. **Macromolecules**, v. 24, p. 2907-2911, 1991.
- 39 - DUMONT, M.; OSMAN, A.E. On spontaneous and photoinduced orientational mobility of dye molecules in polymers. **Chemical Physics**, v. 245, p. 437-462, julho, 1999.
- 40 - PEDERSEN, T.G.; JOHANSEN, P.M.; HOLME, N.C.R.; RAMANUJAM, P.S. Dispersion measurements with white-light interferometry. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 13, p. 1120-1129, junho, 1998.
- 41 - DALL'AGNOL, F.F. **Estudo da influência do volume livre sobre os mecanismos de fotoisomerização em azo-polímeros**. 2003. Tese (Doutorado em Física) - IFSC/USP, São Carlos, São Paulo, 2003.
- 42 - BLYTE, A.R. **Electrical properties of polymers**, New York:Cambridge University Press, 1971.
- 43 - HO, M.S.; NATANSOHN, A.; ROCHON, P. Azo Polymers for Reversible Optical Storage. 7. The Effect of the Size of the Photochromic Groups. **Macromolecules**, v. 28, p. 6124-6127, maio, 1995.
- 44 - BARRETT, C.; NATANSOHN, A.; ROCHON, P. Cis-Trans Thermal Isomerization Rates of Bound and Doped Azobenzenes in a Series of Polymers. **Chemistry of Materials**, v. 7, p. 899-903, fevereiro, 1995.
- 45 - SILVA, J.R. **Filmes ultrafinos de polímeros contendo cromóforos de azobenzeno**. 2003. Tese (Doutorado em Física Aplicada) - IFSC/USP, São Carlos, São Paulo, 2003.

-
- 46 - STÄHELIN, M.; WALSH, C.A.; BURLAND, D.M.; MILLER, R.D.; TWIEG, R.J.; VOLKSEN, W. Orientational decay in poled 2nd-order nonlinear-optical guest-host polymers temperature-dependence and effects of poling geometry. **Journal of Applied Physics**, v. 73, p. 8471-8479, junho, 1993.
- 47 - ADAM, G.; GIBBS, J.H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. **Journal of Physical Chemistry**, v. 43, p. 139-146, julho, 1965.
- 48 - PEDERSEN, C.J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 89, p. 7017-7036, abril, 1967.
- 49 - GOLDENBERG, L.M.; BIERNAT, J.F.; PETTY, M.C. Electro- and photochemistry of 13-membered azocrowns in solution and as Langmuir-Blodgett films. **Langmuir**, v.14, p. 1236-1241, fevereiro, 1998.
- 50 - GOLDENBERG, L.M.; DENISOV, N.N.; BIERNAT, J.F.; PETTY, M.C. Electrochemical recognition properties of 13- and 16-membered azo- and azoxycrowns in solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 509, p. 42-47, agosto, 2001.
- 51 - SKWIERAWSKA, A.M.; BIERNAT, J.F.; KRAVTSOV, V.CH. Synthesis and electrode properties of 19-membered azo- and azoxycrown ethers. Structure of dibenzo-19-azocrown-7. **Tetrahedron**, v. 62, p. 149-154, junho, 2006.
- 52 - HOLLAS, J.M. **Modern Spectroscopy**. 2 ed. Chichester: Wiley, 1998.
- 53 - ZAWISZA, I.; BILEWICZ, R.; LUBOCH, E.; BIERNAT, J.F. Langmuir-Blodgett films of azocrown ethers on electrodes voltammetric recognition of isomers. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 471, p. 156-166, agosto, 1999.
- 54 - ZAWISZA, I.; BILEWICZ, R.; LUBOCH, E.; BIERNAT, J.F. Properties of *Z* and *E* isomers of azocrown ethers in monolayer assemblies at the air-water interface. **Thin Solid Films**, v. 348, p. 173-179, julho, 1999.
- 55 - ZAWISZA, I.; BILEWICZ, R.; JANUS, K.; SWORAKOWSKI, J.; LUBOCH, E.; BIERNAT, J.F. Comparison of *Z*↔*E* isomerization in Langmuir-Blodgett layers and in solution. **Materials Science and Engineering C**, v. 22, p. 91-98, outubro, 2002.
- 56 - DHANABALAN, A.; MALMONGE, J.A.; RIUL JR., A.; FARIA, R.M.; OLIVEIRA JR., O.N. A study on X-ray irradiation of composite polyaniline LB films. **Thin Solid Films**, v. 327, p. 808-812, agosto, 1998.
- 57 - DHANABALAN, A.; RIUL JR., A.; OLIVEIRA JR., O.N. Composite Langmuir-Blodgett (LB) films of polyaniline and cadmium stearate. **Supramolecular Science**, v. 5, 75-81, maio, 1998.
- 58 - CONSTANTINO, C.J.L.; DHANABALAN, A.; RIUL JR., A.; OLIVEIRA JR., O.N. Surface potentials of polyaniline LB films. **Synthetic Metals**, v. 101, p. 688-689, maio, 1999.
- 59 - STONE, A.; FLEISCHER, E. The molecular and crystal structure of porphyrin diacids. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 90, p. 2735-2748, maio, 1968.
- 60 - FUKUHARA, K.; TACHIKAKE, M.; MATSUMOTO, S.; MATSUURA, H. Raman spectroscopic study of the hydrates of 18-crown-6. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 8617-8623, janeiro, 1995.
- 61 - TECKLENBURG, M.M.J.; KOSNAK, D.J.; BHATNAGAR, A.; MOHANTY, D.K. Vibrational characterization of azobenzenes, azoxybenzenes and azoaromatic and

azoxyaromatic polyethers. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 28, p. 755-763, outubro, 1997.

62 - MENDONÇA, C.R.; DOS SANTOS JR., D.S.; BALOGH, D.T.; DHANABALAN, A.; GIACOMETTI, J.A.; ZILIO, S.C.; OLIVEIRA JR., O.N. Optical Storage in mixed Langmuir-Blodgett (LB) films of azopolymers and cadmium stearate. **Polymer**, v. 42, p. 6539-6544, fevereiro, 2001.

63 - TAO, X.H.; SHUN, W.C.; XU, P.; QIANG, Z.X.; YU, W.C.; YING, S.C. Temperature dependence of photoinduced birefringence in an azobenzene polymer. **Chinese Physics Letters**, v. 24, p. 450-453, fevereiro, 2007.

64 - THIEGHI, L.T.; BARBERI, R.; BONVENT, J.J.; OLIVEIRA, E.A.; GIACOMETTI, J.A.; BALOGH, D.T. Manipulation of anchoring strength in an azo-dye side chain polymer by photoisomerization. **Physics Review E**, v. 67, p. 041701-041706, abril, 2003.

65 - DALL'AGNOL, F.F.; OLIVEIRA JR., O.N.; GIACOMETTI, J.A. Influence from the free volume on the photoinduced birefringence in azocompound-containing polymers. **Macromolecules**, v. 39, p. 4914-4919, maio, 2006.