Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos
Departamento de Física e Ciência dos Materiais

Estudo da Influência do Volume Livre Sobre os
Mecanismos de Foto-Isomerização em Azo-Polímeros

Fernando Fuzinatto Dall'Agnol

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Doutor em Ciências: Física Básica.

Orientador: Prof. Dr. José Alberto Giacometti.

**São Carlos
2003**

Índice

<i>Lista de figuras.....</i>	<i>i</i>
<i>Lista de tabelas.....</i>	<i>v</i>
<i>Lista de símbolos.....</i>	<i>vi</i>
<i>Resumo.....</i>	<i>viii</i>
<i>Abstract.....</i>	<i>ix</i>
1 Capítulo 1: Introdução.....	1
2 Capítulo 2: Introdução teórica.....	5
2.1 Introdução.....	5
2.2 Temperatura de transição vítrea dos polímeros.....	5
2.3 Volume livre em polímeros.....	5
2.4 As moléculas azoaromáticas.....	8
2.5 Fotoisomerização de moléculas azoaromáticas.....	8
2.6 Fotoisomerização de moléculas azoaromáticas em matrizes poliméricas.....	10
2.7 Interação da luz com meios dielétricos.....	11
2.8 Propagação de luz em meios birrefringentes.....	15
2.9 Modelos teóricos e funções para formação e queda da birrefringência fotoinduzida em azopolímeros.....	16
2.9.1 Modelos e funções que ajustam a evolução temporal na queda da birrefringência fotoinduzida.....	17
2.9.1.1 Modelo de Debye.....	17
2.9.1.2 A função biexponencial.....	17
2.9.1.3 Modelo de Kohlrausch Williams Watts (KWW).....	17
2.9.1.4 Modelo de Dissado-Hill (D-H).....	18
2.9.1.5 Modelos de Redistribuição Angular.....	18
2.9.1.6 Modelo de Hore <i>et al</i>	19
2.9.2 Modelos para a birrefringência em função da temperatura.....	19
2.9.2.1 Equação de Arrhenius.....	19
2.9.2.2 Modelo de Williams-Landel-Ferry (WLF) e Adam-Gibbs (AG).....	20
3 Capítulo 3: Modelo de redistribuição angular.....	21
3.1 Introdução.....	21
3.2 Modelo de reorientação de Sekkat <i>et al</i>.....	21
3.3 Aproximações no modelo de Sekkat.....	24
3.4 Evolução temporal da formação do alinhamento.....	27
3.5 Evolução temporal para a queda do alinhamento.....	29
3.6 Conclusão.....	31
4 Capítulo 4: Procedimentos experimentais.....	32
4.1 Introdução.....	32

4.2	Amostras.	32
4.2.1	Preparação de Poliestireno com Vermelho Disperso 1.	32
4.2.2	Preparação das amostras com diferentes volumes livres.	34
4.3	Aparato experimental.	35
4.4	Procedimento geral das medidas.	36
4.5	Procedimento nas medidas a baixas temperaturas.	36
4.6	Medidas acima da temperatura ambiente.	37
5	Capítulo 5: Resultados experimentais e discussão.	39
5.1	Introdução.	39
5.2	Medidas em PS em temperatura entre 30 e 90 °C.	40
5.2.1	Análise dos tempos característicos das medidas para temperaturas entre 30 e 90 °C.	42
5.2.2	Análise das amplitudes associadas aos tempos característicos para as medidas entre 30 e 90 °C.	44
5.3	Medidas em PS a baixas temperaturas entre 20 e 300 K.	45
5.3.1	Análise da evolução temporal e da amplitude do sinal da birrefringência.	45
5.3.2	Análise dos tempos característicos na queda do sinal da birrefringência.	47
5.3.2.1	Análise dos tempos característicos na queda do sinal da birrefringência para a amostra resfriada e tratada.	47
5.3.2.2	Comportamento das amplitudes associadas aos tempos rápidos e lentos da queda do sinal da birrefringência para a amostra resfriada e tratada. ..	48
5.4	Comparação dos resultados obtidos com filmes tipo <i>casting</i> e filmes de Langmuir-Blodgett.	49
5.5	Conclusão.	52
6	Capítulo 6: Proposta de um modelo de volume livre.	53
6.1	Introdução.	53
6.2	Modelo de volume livre em polímeros.	53
6.2.1	Postulados.	53
6.2.2	Primeiro postulado.	54
6.2.3	Segundo postulado.	57
6.2.4	Funções de participatividade e participação dos cromóforos.	58
6.3	Modelo de redistribuição angular com volume livre.	59
6.4	Implementando o modelo de Sekkat <i>et al</i> com o volume livre.	60
6.5	Efeitos no comportamento do sinal de birrefringência fotoinduzida devido ao volume livre.	64
6.6	Aproximações do modelo de volume livre.	66
6.7	Simulações.	67
6.7.1	Análise da formação da birrefringência em função da temperatura.	68
6.7.1.1	Análise da birrefringência sem o efeito do volume livre.	69
6.7.1.2	Análise do termo $\Delta n_{F \text{ trans}}$ com o efeito do volume livre.	70

6.7.1.3	Análise do termo $\Delta n_{F \text{ cis}}$ com a influência do volume livre.	72
6.7.2	Análise da evolução temporal da birrefringência.	73
6.7.2.1	Análise da evolução temporal da formação sem influência do volume livre.	74
6.7.2.1.1	Evolução temporal do termo $\Delta n_{F \text{ trans}}$ com a influência do volume livre.	75
6.7.2.1.2	Evolução temporal do termo $\Delta n_{F \text{ cis}}$ com a influência do volume livre.	77
6.7.2.2	Evolução temporal da queda da birrefringência.	78
6.7.2.2.1	Evolução temporal do termo $\Delta n_{Q \text{ trans}}$	79
6.7.2.2.2	Evolução temporal do termo $\Delta n_{Q \text{ cis}}$	79
6.8	Ajustes do modelo com os dados experimentais.	81
6.9	Aplicabilidade do modelo de volume livre.	86
6.9.1	Aplicação do modelo de volume livre à absorção óptica de cromóforos em matrizes poliméricas.	86
6.9.2	Aplicação do modelo de volume livre à um fenômeno qualquer.	91
7	Capítulo 7: Sumário.	92
<i>Apêndice A: Relação entre a birrefringência e a potência luminosa através do analisador.</i>		<i>94</i>
<i>Apêndice B: Equivalência entre as distribuições de volume livre em relação ao volume livre total e volume livre médio da distribuição $\mathbf{x}(V)$.</i>		<i>97</i>
<i>Apêndice C: O problema da reprodutibilidade das medidas.</i>		<i>99</i>
<i>Referências bibliográficas.</i>		<i>102</i>

Lista de figuras.

Figura 1.1: Tipos de azopolímeros.	2
Figura 2.1: Esquema de uma cadeia polimérica	6
Figura 2.2: Esquema de uma matriz polimérica contendo regiões cristalinas e amorfas.	6
Figura 2.3: Distribuição de volume livre nos polímeros.	6
Figura 2.4: Ilustração esquemática da variação do volume específico de um polímero com a temperatura. Segundo Young o volume livre é representado pela altura da região hachurada.	7
Figura 2.5: Volume específico do polivinil acetato medido com duas taxas de resfriamento obtido da referência [22].	7
Figura 2.6: Esquema de uma molécula azoaromática. D e A são grupos doadores e aceptadores de elétrons.	8
Figura 2.7: Estrutura do DR1.	8
Figura 2.8: Mudança de conformação quando da transição entre os isômeros trans e cis de uma molécula azoaromática.	9
Figura 2.9: Esquema dos níveis de energia e das transições entre as formas trans e cis de uma molécula azoaromática. σ_T e σ_C são as seções de choque de absorção da luz, Φ_{TC} e Φ_{CT} são as eficiências quânticas de fotoisomerização e γ_0 é a taxa de decaimento cis→trans termicamente ativada.	10
Figura 2.10: Diagrama esquemático das bandas de energia dos estados trans e cis fundamental e excitados.	10
Figura 2.11: Representação de uma molécula comprida e fina na presença de um campo elétrico, gerando um momento de dipolo induzido na molécula.	13
Figura 2.12: Mudança de polarização linear para elíptica de um feixe de luz propagando num meio birrefringente.	15
Figura 3.1: Mudança de ângulo do momento de dipolo elétrico quando a molécula azoaromática muda de forma isomérica.	21
Figura 3.2: Desenho esquemático de re-direcionamento do vetor de dipolo elétrico da molécula azoaromática ao isomerizar.	22

Figura 3.3: Os coeficientes T_0 , C_2 e T_2 podem ser interpretados como estados de alinhamento acoplados por taxas de transição χ_{CT} , χ_D , ϕ_C e ϕ_T	27
Figura 4.1: Monômero de Poliestireno	32
Figura 4.2: Da esquerda para a direita são mostrados os diagramas das conformações isotática, sindiotática e atática do PS.....	33
Figura 4.3: Medida de DSC de amostras de PS puro e dopado com DR1.	34
Figura 4.4: Montagem experimental para medir a birrefringência fotoinduzida.	36
Figura 5.1: Sinais de formação e queda da birrefringência para uma amostra de PS resfriada para diferentes valores de temperatura.	40
Figura 5.2: Sinais de formação e queda da birrefringência para uma amostra de PS tratada para diferentes valores de temperatura.	40
Figura 5.3: Comparação entre as amplitudes do sinal de birrefringência determinadas para o tempo de 100 s de excitação de uma amostra de PS resfriada e tratada termicamente.	41
Figura 5.4: Gráfico de Arrhenius dos tempos característicos para a queda do sinal da birrefringência na amostra de PS resfriada. As linhas tracejadas representam os ajustes para a determinação das energias de ativação.	43
Figura 5.5: Idem à figura 5.4 para a amostra tratada.	43
Figura 5.6: Gráfico de Arrhenius para as amplitudes associadas aos processos rápidos e lentos de formação da birrefringência para a amostra de PS resfriada. As retas tracejadas são os ajustes para determinação das energias.....	45
Figura 5.7: Idem à figura 5.6 para a amostra tratada.	45
Figura 5.8: Evolução temporal do sinal da birrefringência para algumas temperaturas.	46
Figura 5.9: Amplitude do sinal da birrefringência ao final de 300 segundos.	46
Figura 5.10: Dependência dos tempos característicos rápidos e lentos obtidos da queda para amostra resfriada.....	48
Figura 5.11: Idem à figura 5.10 para a amostra tratada.....	48
Figura 5.12: Amplitude associada ao tempo rápido (A1) e lento (A2) para a amostra resfriada.	49
Figura 5.13: Idem à figura 5.12 para a amostra tratada.....	49
Figura 5.14: Medidas de evolução temporal em um filme <i>casting</i> de IPDI-DR19 para diversas temperaturas.....	50
Figura 5.15: Medidas de evolução temporal em um filme LB de IPDI-DR19 para diversas temperaturas.	50

Figura 5.16: Comparação dos tempos de queda rápidos para as amostras de IPDI-DR19 preparadas por <i>casting</i> e por LB.	51
Figura 5.17: Comparação dos tempos de queda lentos para as amostras de IPDI-DR19 preparadas por <i>casting</i> e por LB.	51
Figura 6.1: Distribuição da densidade de probabilidade de encontrar uma dada cavidade com volume V para as temperaturas de 20, 80 e 160K.	55
Figura 6.2: Curvas da reatividade para cinco temperaturas, 1, 100, 200, 300 e 400 K.	56
Figura 6.3: Curvas típicas da distribuição de volumes livres, da função de participatividade e da participação $\xi(V)\Xi(V)$ dos cromóforos.	59
Figura 6.4: Diagrama representativo das transições entre os estados T_0 , T_2 e C_2 para os cromóforos contidos em cavidades com volume entre V e $V+dV$	61
Figura 6.5: Comparação entre as funções erro complementar e tangente hiperbólica.	67
Figura 6.6: Família de curvas para $\Delta n_{F \text{ trans}}$ em função da energia de ativação E_D (sem volume livre).	70
Figura 6.7: Família de curvas para $\Delta n_{F \text{ cis}}$ em função do coeficiente $\chi_{D\infty}$ (sem volume livre).	70
Figura 6.8: Família de curvas para $\Delta n_{F \text{ trans}}$ em função da temperatura para diferentes valores de $\bar{V}$ (com $E_D = 0$).	71
Figura 6.9: Família de curvas para $\Delta n_{F \text{ trans}}$ em função da temperatura para diferentes valores de ΔV_0 (com $E_D = 0$).	71
Figura 6.10: Família de curvas para $\Delta n_{F \text{ cis}}$ em função da temperatura para diferentes valores de $\bar{V}$ e com $E_{CT} = 0$	73
Figura 6.11: Família de curvas para $\Delta n_{F \text{ cis}}$ em função da temperatura para diferentes valores ΔV_0 e com $E_{CT} = 0$	73
Figura 6.12: Família de curvas da evolução temporal de $\Delta n_{F \text{ trans}}$ tendo como parâmetro a energia de ativação E_D (sem volume livre).	75
Figura 6.13: Família de curvas para a evolução temporal de $\Delta n_{F \text{ trans}}$ tendo como parâmetro o coeficiente $\chi_{D\infty}$ (sem volume livre).	75
Figura 6.14: Família de curvas da evolução temporal de $\Delta n_{F \text{ trans}}$ para diferentes valores de ΔV_0 , para $\bar{V} < V_C$	76
Figura 6.15: Família de curvas da evolução temporal de $\Delta n_{F \text{ trans}}$ para diferentes valores de ΔV_0 , para $\bar{V} > V_C$	76

Figura 6.16: Família de curvas da evolução temporal de $\Delta n_{F \text{ trans}}$ para diferentes valores de $\bar{V}$	77
Figura 6.17: Família de curvas da evolução temporal de $\Delta n_{F \text{ cis}}$ para diferentes valores de $\bar{V}$	78
Figura 6.18: Família de curvas da evolução temporal de $\Delta n_{F \text{ cis}}$ para diferentes valores de ΔV_0	78
Figura 6.19: Família de curvas da evolução temporal de $\Delta n_{Q \text{ cis}}$ para diferentes valores da temperatura.	80
Figura 6.20: Comportamento dos tempos característicos obtidos do ajuste biexponencial da evolução temporal de $\Delta n_{Q \text{ cis}}$ em função da temperatura.	80
Figura 6.21: Ajuste das curvas de evolução temporal do sinal de birrefringência usando o modelo de volume livre para três temperaturas de 20, 180, 330 K.	82
Figura 6.22: Ajuste da amplitude do sinal de birrefringência com a temperatura para a amostra de PS resfriada usando o modelo de volume livre.	82
Figura 6.23: Previsão do modelo para o comportamento do tempo característico rápido de queda em função da temperatura e a comparação com os dados experimentais.	83
Figura 6.24: Ajuste da amplitude do sinal da birrefringência em função da temperatura para a amostra resfriada e tratada.	84
Figura 6.25: Outro possível ajuste da amplitude do sinal da birrefringência em função da temperatura para a amostra resfriada e tratada.	85
Figura 6.26: Diagrama de transição entre os estados trans e cis dos cromóforos para a análise da absorbância sem levar em conta o volume livre da matriz polimérica.	87
Figura 6.27: Diagrama de transição no escuro entre os estados trans e cis dos cromóforos sem levar em conta o volume livre da matriz polimérica.	88
Figura 6.28: Diagrama de transições entre os estados trans e cis para cromóforos iluminados numa matriz polimérica levando-se em conta o volume livre.	89
Figura 6.29: Diagrama de transição no escuro entre os estados trans e cis dos cromóforos levando em conta o volume livre da matriz polimérica.	90
Figura C1. Comparação entre os sinais de birrefringência numa amostra de PS obtidas em medidas sucessivas.	100

Lista de tabelas.

Tabela 3.1: Processos responsáveis pela formação e queda do sinal da birrefringência fotoinduzida	27
Tabela 6.1: Parâmetros usados para obter as curvas das figuras 6.6 e 6.7	69
Tabela 6.2: Parâmetros usados para obter as curvas das figuras 6.8 e 6.9	70
Tabela 6.3: Parâmetros usados para obter as curvas das figuras 6.10 e 6.11	72
Tabela 6.4: Parâmetros usados para obter as curvas das figuras 6.12 e 6.13	74
Tabela 6.5: Parâmetros usados para obter as curvas das figuras 6.14 e 6.15	76
Tabela 6.6: Parâmetros usados para obter as curvas da figura 6.15	77
Tabela 6.7: Parâmetros usados para obter as curvas das figuras 6.17 e 6.18	77
Tabela 6.8: Parâmetros usados para obter as curvas na figura 6.19.	79
Tabela 6.9: Parâmetros usados para obter as curvas da figura 6.21, 6.22 e 6.23	81
Tabela 6.10: Parâmetros usados para obter as curvas da figura 6.25.	84

Lista de símbolos.

T	Temperatura
T_g	Temperatura de transição vítrea dos polímeros.
T_m	Temperatura de fusão da parte cristalina dos polímeros.
V	Volume de uma cavidade no polímero.
V_m	Volume médio de uma dada cavidade no polímero.
n_T	Fração de cromóforos no estado trans.
n_C	Fração de cromóforos no estado cis.
T_0	Fração de cromóforos em trans “desalinhadas”.
T_2	Fração de cromóforos em trans “alinhadas”.
C_0	Fração de cromóforos em cis “desalinhadas”.
C_2	Fração de cromóforos em cis “alinhados”.
Δn	Birrefringência do meio.
Δn_F	Birrefringência observada durante a iluminação da amostra.
Δn_Q	Birrefringência observada na relaxação do meio.
ϕ_T	Taxa de formação da birrefringência devido aos cromóforos em trans.
ϕ_C	Taxa de formação da birrefringência devido aos cromóforos em cis.
ϕ_{TC}	Taxa de transição trans→cis induzida por luz.
ϕ_{CT}	Taxa de transição cis→trans induzida por luz.
χ_D	Taxa de desalinhamento dos cromóforos em trans por difusão térmica angular.
χ_{D^∞}	Taxa de desalinhamento dos cromóforos em trans por difusão térmica angular para temperatura tendendo a infinito.
χ_{CT}	Taxa de desalinhamento dos cromóforos em cis por decaimento cis→trans termicamente ativado.
χ_{CT0}	Taxa de desalinhamento dos cromóforos em cis por decaimento cis→trans quando a temperatura tende a zero.

χ_{CT^∞}	Taxa de desalinhamento dos cromóforos em cis por decaimento cis→trans quando a temperatura tende a infinito.
t_F	Tempo de formação da birrefringência fotoinduzida.
t_L	Tempo de iluminação com luz despolarizada para análise da absorção óptica.
E_D	Energia de ativação do processo de difusão térmica angular.
E_{CT}	Energia de ativação do processo de decaimento cis→trans.
$\Delta V(T)$	Parâmetro de flutuação térmica.
ΔV_0	Coefficiente do parâmetro de flutuação térmica.
$\Phi(V)$	Reatividade dos cromóforos.
$\xi(V)$	Distribuição de volumes das cavidades do polímero.
$\bar{V}$	Volume médio da distribuição de volumes das cavidades do polímero, $\xi(V)$.
V_T	Volume livre específico do polímero.
$\Xi(V)$	Participatividade dos cromóforos.
k_B	Constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} J/K).
α_{opt}	Coefficiente de absorção óptico.

Resumo

Polímeros com grupos azobenzênicos exibindo fotoisomerização reversível trans→cis→trans tem sido usado para armazenamento óptico, chaves ópticas e produção de grades de relevo. A fotoisomerização produzida por luz linearmente polarizada cria uma orientação molecular perpendicular a polarização da luz (*hole-burning* angular) que induz a birrefringência na amostra. Neste trabalho, medimos a birrefringência foto induzida em filmes de poliestireno dopado com corante vermelho disperso 1 (DR1) em função da temperatura. A amplitude da birrefringência aumenta com a temperatura entre 20 e 180 K, atinge um máximo e diminui a zero próximo da temperatura de transição vítrea do polímero, a qual é da ordem de 373 K. A amplitude da birrefringência é proporcional a concentração de DR1 e também depende da história térmica da amostra. Propõe-se um modelo teórico que leva em conta a mudança de volume livre do polímero com a temperatura, representando um passo além dos modelos conhecidos. Assumimos que as moléculas de DR1 ocupam cavidades do polímero e a função distribuição Gama é usada para descrever a distribuição dos volumes das cavidades, enquanto a função Gaussiana descreve as flutuações térmicas de volume em torno de seu valor médio. A isomerização das moléculas de DR1 só podem ocorrer em cavidades com volume maior que um valor crítico. A comparação entre o modelo e os dados experimentais mostra uma razoável concordância. O modelo prevê corretamente a dependência da birrefringência com o tempo, com a temperatura e com a história térmica da amostra, já que o volume livre do polímero depende dessa história.

Abstract

Polymers with azobenzene groups exhibiting reversible trans-cis-trans photoisomerization characteristics have been used for optical storage, optical switching and production of surface relief gratings. The photoisomerization produced by a linearly polarized light leads to a molecular orientation perpendicular to the light polarization (angular hole burning), which induces a birefringence on the sample. In this work we report on the photoisomerization of films of polystyrene (PS) doped with disperse red 1 (DR1), performed at various temperatures. The birefringence amplitude rises with temperature from 10 to 270 K, goes through a maximum and decays to zero near the polystyrene transition temperature, which is 370 K. The birefringence amplitude, at a given temperature, is proportional to the DR1 content and also depends on the sample thermal history. We proposed a model that accounts for the change in free volume of the polymer with temperature though representing an improvement to well-known models. We assume that the azobenzene group is inside a local free volume and the Gamma distribution function is used to describe a local free volume distribution in the sample while the Gaussian distribution function gives the thermal free-volume fluctuation. Isomerization of the azobenzene group only occurs if the local free volume is larger than a critical value. Comparison with the experimental data shows that the model explains the temporal evolution, the temperature dependence of the birefringence and how the birefringence is affected by the sample thermal history, as the sample free volume of the polymer depends on such history.

Capítulo 1: Introdução.

O fenômeno de anisotropia fotoinduzida é conhecido desde 1919 depois do trabalho de F. Weigert [1]. Este fenômeno é conhecido por efeito Weigert. Em 1984 Todorov e colaboradores [2] publicaram um artigo onde descreveram o fenômeno da formação da birrefringência fotoinduzida na amostra polimérica de PVA na qual se misturou o azo-corante alaranjado de metila. Este artigo é tido como o primeiro a mencionar e explicar a orientação dos grupos benzênicos perpendiculares à polarização da luz. Desde então diversos grupos de pesquisa no mundo têm-se dedicado ao estudo de azocorantes em matrizes poliméricas. Os azopolímeros, como são chamados, são os compostos de materiais poliméricos com moléculas azoaromáticas e podem ser usados num grande número de aplicações, como por exemplo, geração de segundo harmônico [3], sistemas de armazenamento óptico de dados [4] e formação de grades superficiais de relevo fotoinduzidas [5]. A busca de materiais convenientes para estas aplicações, bem como para o desenvolvimento de ciência básica têm motivado físicos e químicos a estudar centenas de combinações de polímeros com corantes e sob diversas condições experimentais. Pode-se encontrar uma grande quantidade de trabalhos publicados sobre fotoisomerização em filmes automontados [6], preparados por *casting* [7] e pela técnica de Langmuir-Blodgett (LB) [8]. Os azopolímeros utilizados podem ser uma mistura física do polímero com o corante (sistema *guest-host*), podem ser polímeros com os cromóforos ligados lateralmente à cadeia (sistema *side-chain*), com cromóforos ligados ao longo da cadeia (sistema *main-chain*), ou ter as cadeias entrecruzadas. A figura 1.1 mostra uma representação esquemática destes azopolímeros. Quanto maior a mobilidade do corante no polímero menor é o tempo característico de formação da birrefringência fotoinduzida. No azo-polímero tipo *guest-host*, os corantes têm uma mobilidade grande comparado com outros tipos de materiais e a formação da birrefringência é da ordem de segundos a dezenas de segundos. Nos sistemas com os corantes ligados ao polímero a mobilidade é menor e os tempos característicos são da ordem de algumas horas à vários meses [9]. Longos tempos característicos é uma vantagem quando se quer estabilidade como por exemplo, no caso de armazenamento óptico.

Figura 1.1: Tipos de azopolímeros.

Os polímeros podem ser cristalinos, amorfos ou semicristalinos. Em qualquer caso, as cadeias moleculares não se acomodam com perfeição havendo cavidades entre elas, chamadas de volume livre local. Estas cavidades possuem uma distribuição de volumes de diferentes tamanhos e a soma destes volumes é denominado volume livre do polímero. Dependendo do tamanho e da forma estas cavidades alteram as mobilidades das moléculas do corante influenciando sensivelmente seus mecanismos de isomerização.

O principal objetivo no nosso trabalho, é investigar a influência da distribuição do volume livre sobre os mecanismos de fotoisomerização e desenvolver um modelo que descreva a evolução temporal da birrefringência fotoinduzida. Para tanto, utilizamos amostras tipo *guest-host* de poliestireno (PS) com o corante Vermelho Disperso 1 (DR1). A conveniência dos azopolímeros tipo *guest-host* usados nos nossos estudos, é a facilidade de preparação das amostras, além da rapidez e da boa reprodutibilidade das medidas. No entanto, o modelo pode ser estendido aos outros tipos de azopolímeros, como também pode ser aplicado à descrição de outros fenômenos que também dependem do volume livre como por exemplo, geração de segundo harmônico, formação de grades de relevo fotoinduzidas, fluorescência, etc.

Obter amostras com diferentes volumes livres ou modificar o seu volume livre pode ser facilmente conseguido com tratamentos térmicos ou com variações de temperatura. É sabido que quando a amostra é resfriada lentamente (*annealing*), a partir da sua temperatura de transição vítrea (T_g), ela fica num estado de volume livre menor do que quando submetido a um resfriamento abrupto (*quenching*). Isto ocorre pois com o resfriamento lento as cadeias poliméricas têm mais tempo para se acomodar de modo ordenado, e portanto, mais compacto. Fizemos medidas de evolução temporal da birrefringência fotoinduzida para diferentes temperaturas entre 20 a 330 K e em amostras com diferentes tratamentos térmicos. Observou-se uma sensível dependência dos

resultados nas medidas de birrefringência em relação à variação do volume livre. Estes resultados não podem ser explicados pelos modelos tradicionais de fotoisomerização existentes na literatura.

Há diversas funções e modelos com as quais que se tenta reproduzir os dados experimentais do crescimento e queda da birrefringência fotoinduzida, como por exemplo, as funções biexponenciais, de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) [10] e o modelo de Dissado-Hill (D-H) [11]. A função KWW e o modelo D-H introduzem um alargamento assimétrico nas funções que, em geral, mas nem sempre, ajustam razoavelmente bem os dados experimentais. Além disso, são modelos de difícil interpretação física. Mesmo as teorias mais bem elaboradas, levando em conta a distribuição angular e modelo quântico de transições, mas que não levam em conta a distribuição de volume livre, não conseguem ajustar os resultados melhor do que aquelas mencionadas acima.

O modelo que se propõe nesta tese, considera a distribuição de volumes livres como descrito no artigo de Robertson de 1978 [12] e uma suposição acerca das flutuações térmicas dos volumes das cavidades. A mobilidade e, portanto, o tempo característico de resposta de cada molécula azoarômica depende do volume livre da cavidade que a contém. Assim, a distribuição de volumes livres implica numa distribuição de tempos característicos associados aos processos de crescimento e queda do sinal da birrefringência fotoinduzida. Por isto, têm-se a razão pela qual funções simples não conseguem reproduzir as evoluções temporais do sinal com fidelidade, dando tão somente uma idéia qualitativa dos processos envolvidos.

Longe de ser um modelo completo, o modelo que propomos nesta tese lança mão de hipóteses bastante simplificadoras com o intuito de torná-lo aplicável no ajuste de dados experimentais. Em artigos, diversos autores adotam o volume livre como “bode expiatório” para justificar as diferenças entre os resultados experimentais e os ajustes teóricos [13,14,15,16]. Este estudo visa explicar qualitativa e quantitativamente a forma como o volume livre influencia os mecanismos de foto-orientação. Este estudo visa compreender melhor as condições de estabilidade e tempos de resposta nos materiais para quaisquer aplicações citadas no primeiro parágrafo desta introdução.

Este trabalho está organizado como segue: no capítulo 2 fazemos uma breve descrição dos materiais poliméricos e o volume livre, os mecanismos microscópicos que originam a birrefringência fotoinduzida, a interação da luz com meios birrefringentes, os modelos e as funções usuais com que se ajusta o sinal de birrefringência fotoinduzida. No capítulo 3 exploraremos o modelo do Sekkat *et.al* [16] e através de simplificações, reduzi-lo

a um modelo de quatro componentes de alinhamento que será, por sua vez, o ponto de partida para nosso modelo de volume livre. No capítulo 4 será descrito em detalhes o procedimento de preparação das amostras, preparação do volume livre inicial de uma amostra e o aparato experimental para medição do sinal da birrefringência fotoinduzida. O capítulo 5 mostra os resultados obtidos com as amostras descritas no capítulo 4 junto com uma breve discussão qualitativa da influência do volume livre, à medida que os resultados forem sendo mostrados. No capítulo 6 desenvolvemos o modelo para levar em conta o volume livre nos mecanismos de isomerização das moléculas azoaromáticas misturadas em polímeros. Mostraremos as simulações e ajustes sobre algumas curvas experimentais. No capítulo 7, tecemos algumas considerações finais e propomos sugestões para a continuação desse trabalho. Para não carregar demais os textos dos capítulos, reservamos os apêndices A, B e C para deduzir, respectivamente, a relação entre o sinal medido e a birrefringência Δn , a equivalência entre duas equações mostradas no capítulo 6 e discutir os problemas relacionados à reprodutibilidade dos dados experimentais. As referências bibliográficas estão colocadas em uma lista única depois do último capítulo e por fim, uma relação dos artigos publicados e de trabalhos apresentados em congressos relacionados à execução desta tese.

Capítulo 2: Introdução teórica.

2.1 Introdução.

Neste capítulo descreveremos qualitativamente os fenômenos de fotoisomerização e foto-orientação. São estes efeitos que geram a birrefringência fotoinduzida nos azopolímeros. Descrevemos o efeito da propagação da luz em meios birrefringentes e como este meio altera o estado de polarização da luz. Esta descrição é importante para a compreensão do sistema de medida de birrefringências nas amostras. Faremos uma breve introdução sobre a temperatura de transição vítrea e o volume livre dos polímeros. Por fim, descreveremos resumidamente as funções e os modelos mais usados para ajustar os dados experimentais.

2.2 Temperatura de transição vítrea dos polímeros.

À medida que se aumenta a temperatura de um polímero, sua dureza diminui até que ocorre uma marcante mudança nas suas propriedades físicas como, por exemplo, calor específico e coeficiente de expansão térmico. Não se trata do ponto de fusão, mas de uma transição termodinâmica de segunda ordem. Esta temperatura é denominada temperatura de transição vítrea (T_g). Abaixo de T_g o polímero é relativamente duro e “quase” não há movimento relativo das cadeias poliméricas (estado vítreo). Acima de T_g o polímero é fluido (estado borrachoso), no sentido em que suas cadeias têm grande mobilidade [17], mas não é líquido. Os polímeros semicristalinos apresentam a temperatura de fusão, T_m , da parte cristalina. Acima desta temperatura a cristalinidade do polímero desaparece.

2.3 Volume livre em polímeros.

Os polímeros são constituídos por longas cadeias cujos tamanhos são dados por uma distribuição do tipo Poisson [18]. Além disso, em maior ou menor grau, dependendo do polímero, as cadeias enovelam-se dificultando seu ordenamento como numa rede cristalina. Mesmo os polímeros que cristalizam, possuem regiões amorfas entre seus microcristais. As figuras 2.1 e 2.2 mostram os desenhos esquemáticos de uma cadeia polimérica e de uma matriz polimérica com regiões cristalinas permeadas por regiões desordenadas.

Figura 2.1: Esquema de uma cadeia polimérica

Figura 2.2: Esquema de uma matriz polimérica contendo regiões cristalinas e amorfas.

A estrutura de longas cadeias sinuosas é uma característica que faz com que os polímeros possuam muitas “cavidades” em seu interior. Alguns autores chamam estas cavidades de volumes livres locais. A somatória dos volumes destas cavidades é denominada volume livre do polímero. Robertson postulou em seu artigo de 1978 [12] que a função que descreve a distribuição de volumes livres nos polímeros é uma distribuição do tipo gama cujo gráfico está mostrado na figura 2.3. Desde então, este tipo de distribuição vem sendo utilizada por diversos autores [19,20,21] para descrever o volume livre.

Figura 2.3: Distribuição de volume livre nos polímeros.

Nesta figura, $\xi(V)$ é a distribuição gama de volumes livres, V e V_t são, respectivamente, o volume de uma dada cavidade e o volume livre total. De acordo com Young [17] o volume específico de um polímero é a soma do volume ocupado pelas macromoléculas e o volume livre entre elas. O volume específico aumenta com a temperatura, mas abaixo de T_g o volume livre permanece aproximadamente constante. A figura 2.4 mostra um esquema do comportamento do volume específico em função da temperatura. Nesta figura, V_0 é o volume específico do polímero, V_f^* é o volume livre específico abaixo de T_g e V_f o volume livre específico acima de T_g .

Figura 2.4: Ilustração esquemática da variação do volume específico de um polímero com a temperatura. Segundo Young o volume livre é representado pela altura da região hachurada.

O volume livre que o polímero conserva abaixo de T_g depende da taxa com que foi resfriado a partir de alguma temperatura acima de T_g . Os polímeros levam certo tempo para acomodar suas cadeias, de forma que um resfriamento abrupto conserva um volume livre maior quando comparado com um resfriamento lento. A figura 2.5 mostra a dependência do volume específico com a temperatura e com a taxa de resfriamento para o polivinil acetato [22]. Pode-se observar que quando resfriado de 50°C a 25°C em 66 segundos, o polivinil acetato conserva um volume livre maior do que quando resfriado lentamente durante 100 horas.

Figura 2.5: Volume específico do polivinil acetato medido com duas taxas de resfriamento obtido da referência [22].

O efeito de conservação do volume livre devido a um resfriamento rápido do polímero pode ser entendido com uma comparação bastante ilustrativa: experimente colocar palitos de dentes em uma caixa até a metade da sua altura. Chacoalhando moderadamente a caixa, os palitos se acomodam e o seu nível médio tende a diminuir. Chacoalhando freneticamente a caixa, os palitos sobrepõem-se de modo tão desordenado que muitos deles

ficam em delicado equilíbrio uns sobre os outros e o nível médio fica maior. Agitando moderadamente, o nível volta a diminuir. No polímero, os palitos são análogos às cadeias poliméricas, a altura do nível dos palitos ao volume específico, a agitação frenética à temperatura acima de T_g e a agitação moderada à temperatura próxima, mas abaixo de T_g . Muito abaixo de T_g as cadeias poliméricas praticamente não relaxam, pois estão “congeladas”.

2.4 As moléculas azoaromáticas.

As moléculas azoaromáticas, utilizadas na mistura com a matriz polimérica, são derivadas da molécula de azobenzeno. Elas têm grande momento de dipolo, pois possuem estruturas moleculares conjugadas com terminações doadoras e aceitadoras de elétrons. São dois anéis aromáticos unidos por uma ligação $-N=N-$. Aos anéis aromáticos vão ligados os radicais doadores e aceitadores de elétrons. A figura 2.6 mostra um esquema geral deste tipo de molécula. Estes compostos são por vezes referidos também como **moléculas azobenzênicas**, **grupos azobenzênicos**, **cromóforos** ou **corantes**, devido à coloração intensa de algumas.

Figura 2.6: Esquema de uma molécula azoaromática. D e A são grupos doadores e aceitadores de elétrons.

A figura 2.7 mostra a estrutura do corante DR1 (4-[N-(2-hidroxietil)-N-etil]-amino-4'-nitrozobenzeno), o qual foi utilizado para a preparação das nossas amostras.

Figura 2.7: Estrutura do DR1.

2.5 Fotoisomerização de moléculas azoaromáticas.

Estas moléculas exibem dois isômeros geométricos, trans e cis. A transição entre os isômeros pode ser induzida por luz. Este fenômeno é denominado **fotoisomerização**. Em geral, a maior proximidade entre os grupos benzênicos na forma cis gera repulsão eletrostática entre os orbitais eletrônicos dos anéis aromáticos e outros radicais, o que a torna menos

estável que a forma trans. Pela mesma razão, o momento de dipolo da forma cis é menor. Para a molécula do azobenzeno, a diferença de energia entre as formas cis e trans é de aproximadamente 0.5 eV (50 kJ/mol) [23]. O decaimento cis→trans pode ocorrer por absorção de luz, agitação térmica (processo termicamente ativado) ou por tunelamento. Böhm *et al* encontraram decaimentos cis→trans com energias de ativação da ordem de 0.001 a 0.004 eV (0.1-0.4 kJ/mol) [24] em diversas matrizes poliméricas funcionalizadas com DR1. Uma transição trans→cis via agitação térmica é muito improvável. Para efeito de comparação, a energia térmica média à temperatura ambiente é de 0.04 eV e a energia de um fóton de excitação de comprimento de onda de 514 nm (verde) é de 2.4 eV.

A figura 2.8 mostra esquematicamente o processo de isomerização de uma molécula azoaromática. Observe na figura que a mudança geométrica entre os isômeros implica também numa mudança na direção e no módulo do momento de dipolo, o qual é direcionado ao longo dos anéis benzênicos. Os processos de transições trans→cis→trans originam a birrefringência fotoinduzida que será explicada na próxima seção.

Figura 2.8: Mudança de conformação quando da transição entre os isômeros trans e cis de uma molécula azoaromática.

Quando uma molécula azoaromática absorve luz, não necessariamente ela isomeriza. A absorção de um fóton excita a molécula, trans ou cis, modificando a ligação tipo π entre os átomos de nitrogênio para π^* (além de excitar estados vibracionais), o que possibilita a rotação dos grupos benzênicos em torno do eixo $-N=N-$. A partir deste estado excitado há uma probabilidade, ou **eficiência quântica de fotoisomerização**, de transição para o outro isômero. A figura 2.9 mostra o esquema das transições entre os dois isômeros com seus níveis de energia.

Figura 2.9: Esquema dos níveis de energia e das transições entre as formas trans e cis de uma molécula azoarômática. σ_T e σ_C são as seções de choque de absorção da luz, F_{TC} e F_{CT} são as eficiências quânticas de fotoisomerização e g_0 é a taxa de decaimento cis $\rightarrow$ trans termicamente ativada.

A figura 2.10 mostra um diagrama mais detalhado dos níveis de energia dos estados trans, cis, trans* e cis* [25].

Figura 2.10: Diagrama esquemático das bandas de energia dos estados trans e cis fundamental e excitados.

2.6 Fotoisomerização de moléculas azoarômáticas em matrizes poliméricas.

Polímeros misturados ou ligados covalentemente a moléculas azoarômáticas são denominados **azopolímeros**. Uma propriedade interessante dos azopolímeros é que a fotoisomerização induzida por luz linearmente polarizada provoca o alinhamento dos dipolos

do cromóforo na direção perpendicular à polarização da luz, criando-se a birrefringência óptica na amostra. Isto ocorre pois a probabilidade de absorção é proporcional ao $\cos^2\theta$ (regra de ouro de Fermi), onde θ é o ângulo entre a polarização da luz e o dipolo da molécula. Assim, quanto mais “alinhados” com a luz, mais os corantes absorvem e, portanto, mais eles fotoisomerizam. A mudança de isômero ocorre com a abrupta rotação dos grupos em torno do eixo $-N=N-$ como mostrado na figura **2.8** da seção **2.5**. Conseqüentemente, os cromóforos que possuírem dipolos orientados próximos à direção de polarização da luz dispersam-se para alguma outra direção (*hole-burning* angular), deixando, em média, menos dipolos na direção paralela à polarização da luz e mais na direção perpendicular. Com isto, o índice de refração do meio diminui na direção paralela e aumenta na direção perpendicular à polarização da luz. A birrefringência é, por definição, a diferença entre os índices de refração nestas direções, que passam a se chamar **eixos ópticos**. A birrefringência aumenta continuamente ao longo de vários ciclos de fotoisomerização, acumulado mais e mais dipolos na direção perpendicular à luz polarizada até um valor de saturação. Este processo é denominado **foto-orientação** ou **birrefringência fotoinduzida**. O valor de saturação da birrefringência fotoinduzida é limitado pelos mecanismos de desalinhamento dos cromóforos. Um deles é o decaimento espontâneo $cis \rightarrow trans$, termicamente ativado, do qual já falamos na seção anterior e o outro é a difusão angular devido à agitação térmica. Esta última impede que os dipolos se acumulem em ângulos indefinidamente próximos de $\theta = \pi/2$. Via de regra, quanto maior a temperatura, menor o valor de saturação da birrefringência fotoinduzida.

Num resumo poético podemos dizer que todo este processo de foto-orientação é como uma ratoeira molecular foto-sensível que pode ser armada com luz e disparada com luz ou calor, pulando de um lado para o outro, ou usando o termo do jargão: fazendo um “empurra-empurra” (*push-pull*), acomodando-se somente quando sua probabilidade de absorção for pequena, o que ocorre próximo da direção perpendicular à polarização da luz.

2.7 Interação da luz com meios dielétricos.

Nesta seção vamos dar uma idéia física do efeito de refração da luz. Compreender a origem do índice de refração de um meio dielétrico é importante para o desenvolvimento das idéias do capítulo 3.

A luz visível é uma oscilação eletromagnética com frequências da ordem de 10^{14} Hertz. Quando as frequências da luz e de ressonância de uma molécula forem próximas, há uma grande probabilidade de que a luz seja absorvida. Neste processo a estrutura eletrônica da

molécula sofre uma mudança de estado. A molécula armazena a energia absorvida por algum tempo para depois relaxar ao seu estado fundamental. Quando a frequência da luz for muito diferente da ressonância da molécula, a luz tem pouca probabilidade de ser absorvida, mesmo assim, ocorrem interações com as nuvens eletrônicas das moléculas. O campo elétrico oscilante da luz deforma suas distribuições eletrônicas que passam a oscilar na mesma frequência, fase e direção da luz de excitação, gerando radiação indistinguível da própria luz incidente. Esta radiação gerada, por sua vez, também interage com o meio. O efeito macroscópico é o retardamento da velocidade de propagação da luz incidente. Estas são interpretações qualitativas úteis para a compreensão dos fenômenos de absorção e refração. Uma descrição quantitativa seria por demais extensa para nossos objetivos. Descrições mais detalhadas podem ser obtidas em livros de eletromagnetismo [26,27].

Nos parágrafos abaixo, deduziremos resumidamente a relação entre a polarizabilidade de uma molécula e a susceptibilidade do meio. Em seguida calcularemos a diferença entre as susceptibilidades nos eixos ópticos e, conseqüentemente, a birrefringência, para uma distribuição angular anisotrópica de moléculas. Como é usual se fazer em eletromagnetismo, nossos cálculos serão feitos com campos elétricos estáticos, no entanto, os resultados são estendidos para o campo oscilante da luz.

Moléculas que não possuem simetria esférica, em geral, possuem polarizabilidades dependentes da sua orientação em relação ao campo elétrico externo. Por exemplo, em moléculas na forma de bastão, o deslocamento da nuvem é maior quando o campo é aplicado ao longo do maior comprimento da molécula. No caso dos grupos azobenzênicos podemos assumir que eles possuem o formato de um bastão, pois o comprimento da estrutura com os dois anéis benzênicos é muito grande quando comparado com a sua dimensão lateral.

Para determinar o momento de dipolo induzido de uma molécula através de um cálculo simples, vamos começar desprezando a espessura da molécula em relação ao seu comprimento. Ou seja, um campo elétrico aplicado na direção longitudinal induz um momento de dipolo grande. Aplicada no sentido transversal, induz um momento de dipolo desprezível (figura 2.11).

Figura 2.11: Representação de uma molécula comprida e fina na presença de um campo elétrico, gerando um momento de dipolo induzido na molécula

Neste caso, o momento de dipolo depende apenas da projeção do campo na direção longitudinal e é dada por [28]:

$$\vec{p} = \alpha E_0 (\hat{e} \cdot \hat{l}) \hat{l} = \alpha E_0 \cos(q) \hat{l} \quad (2.1)$$

onde, $\vec{p}$ é o momento de dipolo, E_0 é o módulo do campo elétrico local, α é a polarizabilidade da molécula, $\hat{e}$ é um vetor unitário que aponta no sentido do campo, $\hat{l}$ é o vetor unitário que aponta na direção longitudinal da suposta molécula e θ é o ângulo entre estes vetores. Para um campo elétrico apontando na direção vertical e sentido ascendente (direção $\hat{j}$), θ é a própria coordenada polar de um sistema de coordenadas esféricas.

Em um meio com moléculas distribuídas de acordo com uma função $f(\theta, \phi)$, a polarização efetiva é a somatória das componentes dos momentos de dipolo de cada molécula na direção do campo, dada por:

$$\vec{P}_T = \int (\vec{p} \cdot \hat{j}) f(\mathbf{q}, \mathbf{j}) d\Omega \hat{j} \quad (2.2)$$

onde, $d\Omega$ é um elemento de ângulo sólido. Assim, substituindo (2.1) em (2.2) obtemos que a polarização induzida em um sistema de moléculas é dada por:

$$\vec{P}_T = \left[\sigma \alpha \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} f(\mathbf{q}, \mathbf{j}) \cos^2(q) \sin(q) dq d\mathbf{j} \right] \vec{E} = \chi \vec{E} \quad (2.3)$$

onde σ é um fator de correção que relaciona o campo elétrico externo com o campo elétrico local, χ é a susceptibilidade do meio, $\vec{E}$ é o campo elétrico externo. Em (2.3), encontramos a susceptibilidade χ com o campo aplicado na direção $\theta = 0$. Nos azopolímeros foto-

orientados, esta direção define um dos eixos ópticos. O segundo eixo óptico se forma na direção perpendicular, em $\theta = \pi/2$ e $\phi = 0$ (direção $\hat{i}$). A diferença de susceptibilidade nestas direções é proporcional à birrefringência do meio. Analogamente, obtemos que o momento de dipolo de uma molécula na direção $\hat{i}$ é dada por:

$$\vec{p} = \mathbf{sa}E_0(\hat{i} \cdot \hat{l})\hat{l} = \mathbf{a}E_0 \sin(\mathbf{q})\cos(\mathbf{j})\hat{l} \quad (2.4)$$

Projetando polarização de toda distribuição $f(\theta, \phi)$ na direção $\hat{i}$ obtemos a polarização total nesta direção, dada por:

$$\vec{P}_T = \mathbf{s} \int (\vec{p} \cdot \hat{i}) f(\mathbf{q}, \mathbf{j}) d\Omega \hat{i} \quad (2.5)$$

Substituindo (2.4) em (2.5) obtemos:

$$\vec{P}_T = \left[\mathbf{sa} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f(\mathbf{q}, \mathbf{j}) \sin^2(\mathbf{q}) \cos^2(\mathbf{j}) \sin(\mathbf{q}) d\mathbf{q} d\mathbf{j} \right] \vec{E} = \mathbf{c} \vec{E} \quad (2.6)$$

Escrevendo explicitamente a susceptibilidade nas direções $\hat{j}$ e $\hat{i}$ respectivamente, temos:

$$\mathbf{c}_{//} = \mathbf{sa} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f(\mathbf{q}, \mathbf{j}) \cos^2(\mathbf{q}) \sin(\mathbf{q}) d\mathbf{q} d\mathbf{j} \quad (2.7)$$

$$\mathbf{c}_{\perp} = \mathbf{sa} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f(\mathbf{q}, \mathbf{j}) \sin^3(\mathbf{q}) \cos^2(\mathbf{j}) d\mathbf{q} d\mathbf{j} \quad (2.8)$$

As relações entre, a susceptibilidade, a permissividade e o índice de refração são dadas por [29]:

$$\frac{\mathbf{e}}{\mathbf{e}_0} = 1 + \frac{\mathbf{c}}{\mathbf{e}_0} \quad (2.9)$$

$$n^2 = 1 + \frac{\mathbf{c}}{\mathbf{e}_0} \quad (2.10)$$

onde, $\mathbf{e}_0$ é a permissividade do vácuo e n é o índice de refração.

A anisotropia da amostra pode ser definida pela diferença entre as suscetibilidades dadas pelas equações (2.7) e (2.1). A birrefringência da amostra, Δn , pode ser deduzida fazendo:

$$c_{\perp} - c_{\parallel} = e_0(n_{\perp}^2 - n_{\parallel}^2) = 2e_0\bar{n}\Delta n \quad (2.11)$$

onde, n é o índice de refração médio do meio. A equação (2.11) é válida para birrefringências pequenas.

2.8 Propagação de luz em meios birrefringentes.

Para compreender a técnica de medida que descreveremos no capítulo 4, se faz necessário revisar o comportamento da luz propagando num meio birrefringente. Mais especificamente estamos interessados no caso em que o feixe incide perpendicularmente ao meio, linearmente polarizado e com o plano de polarização a 45° em relação aos eixos ópticos do meio como mostrado na figura 2.12. Nesta figura, os eixos ópticos são criados com a foto-orientação dos corantes.

Figura 2.12: Mudança de polarização linear para elíptica de um feixe de luz propagando num meio birrefringente.

Nos meios birrefringentes, as componentes da luz nos eixos ópticos têm diferentes velocidades de propagação, fazendo com que estas componentes fiquem defasadas. Quanto maior for o trajeto da luz no meio, maior será a defasagem. As equações das componentes do campo elétrico da luz no meio birrefringente são:

$$\vec{E}_x = \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{i(\omega t + k_x z)} \hat{i} \quad (2.12)$$

$$\vec{E}_y = \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{i(\omega t + k_y z)} \hat{j} \quad (2.13)$$

onde, $\vec{E}_x$ e $\vec{E}_y$ são as componentes do campo elétrico nas direções dos eixos ópticos do meio birrefringente, E_0 é a amplitude do campo resultante, ω é a frequência da luz, k_x e k_y são os números de onda das componentes x e y (eixos ópticos) respectivamente, z é distância que a

luz percorreu no meio. A diferença de fase entre as componentes é dada por $\delta = (k_x - k_y)z$. $\mathbf{i}$ e $\mathbf{j}$ são vetores unitários paralelos aos eixos ópticos.

Ao emergir do meio, a defasagem induzida mantém-se constante, pois o meio de propagação passa a ser o ar, que é opticamente homogêneo. Como as componentes do campo elétrico oscilam no tempo mantendo aquela diferença de fase δ , o vetor resultante das componentes descreve uma elipse. A equação do campo resultante é dada por:

$$\vec{E} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{i\left(\frac{2p\Delta n L}{I_0} + wt\right)} [\hat{\mathbf{i}} + e^{i\delta} \hat{\mathbf{j}}] \quad (2.14)$$

onde, $d = \frac{2p\Delta n L}{I_0}$, n_x é o índice de refração na direção $\mathbf{i}$, L é o comprimento do meio, λ_0 é o comprimento de onda da luz no vácuo, Δn é a birrefringência do meio. Esta dedução está detalhada no apêndice A.

No caso particular em que $\delta = \pi/2$, o campo resultante descreve uma circunferência e a diferença de caminho óptico durante a propagação no meio foi de $\lambda/4$. E no caso em que $\delta = \pi$, ele emerge linearmente polarizado do meio, mas com polarização perpendicular àquela com que ele incidia. A diferença de caminho óptico das componentes é neste caso $\lambda/2$.

2.9 Modelos teóricos e funções para formação e queda da birrefringência fotoinduzida em azopolímeros.

Há vários modelos e funções empíricas que são usadas para explicar os processos de formação e queda da birrefringência fotoinduzida. Quase todos são basicamente variações de uma função exponencial e descrevem, com razoável sucesso, os processos de relaxação da birrefringência em algum caso particular. Nenhum dos modelos é suficientemente geral para tratar dos mecanismos de fotoisomerização. Estes modelos se complementam no ajuste dos resultados experimentais acima e abaixo de T_g , em função do tempo, da temperatura, da concentração de azobenzenos, da saturação da birrefringência, etc. Nas subseções abaixo vamos citar alguns deles.

2.9.1 Modelos e funções que ajustam a evolução temporal na queda da birrefringência fotoinduzida.

2.9.1.1 Modelo de Debye.

O modelo de Debye [30] descreve a evolução temporal da formação e da queda da birrefringência com apenas uma exponencial. Na queda da birrefringência a função é escrita como:

$$A = A_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.15)$$

onde, A é o sinal da birrefringência, A_0 é a amplitude do sinal da birrefringência, τ é o tempo característico de queda e t é o tempo. Este modelo foi originalmente deduzido por Debye baseando-se na rotação de um dipolo elétrico de formato esférico num meio viscoso.

Ele ajusta bem a queda da birrefringência nos primeiros segundos de queda, quando o único processo envolvido é a transição termicamente ativada cis→trans. Para tempos grandes é preciso mais um termo exponencial para ajustar a queda devido ao mecanismo de difusão angular.

2.9.1.2 A função biexponencial.

A função biexponencial é uma das mais utilizadas (se não a mais utilizada) para ajustar a queda da birrefringência em função do tempo [31,32]. O fato de termos duas funções distintas na queda da birrefringência faz desta uma boa função para descrever a evolução temporal. No entanto, há muitos casos em que esta função não se aplica pelo fato de os mecanismos da birrefringência fotoinduzida se desviarem do comportamento exponencial sob alguma condição experimental. Nestes casos, recorre-se a modelos que de certa forma corrigem a taxa de queda com o tempo. As seções seguintes descrevem alguns destes modelos.

2.9.1.3 Modelo de Kohlrausch Williams Watts (KWW).

A equação de KWW [10] ou modelo de exponencial estendida tem sido utilizado com sucesso para ajustar a evolução temporal do decaimento em sistemas que possuem uma distribuição de tempos característicos. A função utilizada nos ajustes é dada por:

$$A = A_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad (2.16)$$

onde, A é o sinal da birrefringência, A_0 é a amplitude da birrefringência, τ e β são parâmetros ajustáveis e t é o tempo.

Apesar de ser uma função simples e com poucos parâmetros, ela ajusta muito bem um vasto número de resultados. No entanto, a exponencial estendida é, na prática, uma função empírica. O modelo não prevê qual é a distribuição de tempos que está sendo ajustada e é um modelo de difícil interpretação física.

2.9.1.4 Modelo de Dissado-Hill (D-H).

O modelo de Dissado-Hill [11] tem sido considerado como um modelo universal para tratar a relaxação de dipolos. O modelo assume que a relaxação é um processo altamente cooperativo.

2.9.1.5 Modelos de Redistribuição Angular.

Os modelos de Sekkat *et al* [16], Dumont *et al* [15] e Pedersen *et al* [33] são os mais completos modelos teóricos para descrever a fotoisomerização de moléculas azoarômáticas em matrizes poliméricas. Estes modelos têm como característica principal a possibilidade de tratar a evolução temporal da distribuição angular das moléculas azoarômáticas durante o processo de fotoisomerização. O modelo de Sekkat *et al* e Dumont *et al* levam em conta que a probabilidade de fotoisomerização de um cromóforo é proporcional ao $\cos^2(\theta_i)$, 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 como descrito na seção 2.6. A diferença entre os dois é que o modelo de Dumont é matematicamente mais detalhado e complexo. O modelo de Pedersen *et al* trata da reorientação de domínios ferroelétricos ao invés dos cromóforos individuais.

Apesar de serem baseados em princípios físicos, são os menos 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 descritas nas seções acima. Apesar deles serem detalhados no tocante a evolução da distribuição angular dos cromóforos, não levam em conta outra distribuição igualmente importante: a de volumes livres. Esta última dá a cada molécula uma mobilidade e probabilidade de isomerização modificando o comportamento previsto pelo modelo. O

mérito é que são modelos que descrevem teoricamente as foto-orientações com distribuição angular dos cromóforos concentrada próxima de $\pi/2$. Por ser baseado em princípios físicos vamos utilizá-lo como ponto de partida para o desenvolvimento de um modelo que leva em conta o volume livre.

2.9.1.6 Modelo de Hore *et al*

Este modelo [7] parte do princípio que os cromóforos nos estados trans e cis podem ser encontrados em apenas dois estados de “alinhamento”, paralela ou perpendicular à polarização da luz de fotoindução. No capítulo 3 mostraremos que quando a birrefringência fotoinduzida é pequena, este modelo surge naturalmente como uma simplificação do modelo de reorientação angular de Sekkat *et al*.

2.9.2 Modelos para a birrefringência em função da temperatura.

2.9.2.1 Equação de Arrhenius.

A equação de Arrhenius se aplica quando um dado processo é termicamente ativado, como através de uma barreira de potencial, onde as constantes de tempo diminuem com a temperatura de acordo com a equação:

$$\ln\left(\frac{\tau}{\tau_{\infty}}\right) = \frac{E_n}{k_B T} \quad (2.17)$$

onde, τ é o tempo de queda da birrefringência, τ_{∞} é o tempo característico mínimo de queda observado em temperaturas altas, E_n é a energia de ativação do processo, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em graus Kelvin.

Dos tempos característicos em função da temperatura obtém-se, através da equação de Arrhenius, a energia de ativação do processo. No caso da queda da birrefringência, tanto o processo cis→trans quanto o processo de difusão angular são termicamente ativados e por esta razão espera-se que obedeçam à equação de Arrhenius.

A equação de Arrhenius tem como mérito prever de modo simples uma mudança de estado impedida por uma barreira de potencial. Se essa mudança fosse deduzida no rigor da mecânica quântica ela seria inviável no ajuste dos dados experimentais. A equação de Arrhenius só se aplica aos polímeros a temperaturas abaixo de T_g .

2.9.2.2 Modelo de Williams-Landel-Ferry (WLF) e Adam-Gibbs (AG).

Os modelos WLF e AG [4] se aplicam à mecanismos de relaxação em sistemas poliméricos. O primeiro só vale acima da T_g e o segundo é válido tanto acima quanto abaixo da T_g . Eles não são propriamente usados para descrever a relaxação da birrefringência fotoinduzida acima da T_g , uma vez que não se observa birrefringência fotoinduzida nestas temperaturas, mas podem ser aplicadas em outros sistemas como, por exemplo, relaxação dielétrica[35].

Capítulo 3: Modelo de redistribuição angular.

3.1 Introdução.

O modelo de Sekkat *et al* [16] é um excelente modelo físico para descrever a formação e a queda da birrefringência em filmes poliméricos, pois trata de forma clara os mecanismos microscópicos de reorientação dos cromóforos em matrizes poliméricas. O modelo é baseado nas idéias discutidas na seção 2.6 do capítulo 2. Partindo deste modelo e fazendo algumas simplificações, obteremos comportamentos que podem ser descritos por funções biexponenciais para as evoluções temporais da birrefringência fotoinduzida, tanto na formação quanto na sua queda.

3.2 Modelo de reorientação de Sekkat *et al*

O modelo de reorientação de Sekkat *et al* [16] baseia-se na mudança isomérica dos cromóforos e, conseqüentemente, a direção dos seus momentos de dipolos elétricos, como esquematizado na figura 3.1.

Figura 3.1: Mudança de ângulo do momento de dipolo elétrico quando a molécula azoarômática muda de forma isomérica.

O cálculo da redistribuição angular dos cromóforos é feito, levando-se em conta que ao isomerizar, o momento de dipolo do cromóforo muda por um ângulo α em relação a sua posição original, com igual probabilidade de se reorientar em qualquer direção em torno da superfície de um cone cujo eixo principal é definido pela direção do dipolo antes de ocorrer a isomerização, como mostrado na figura 3.2. Para o corante DR1 já é conhecido que o ângulo do cone é $\alpha \cong 57^\circ$ [16].

Figura 3.2: Desenho esquemático de re-direcionamento do vetor de dipolo elétrico da molécula azoaromática ao isomerizar.

As deduções das equações que descrevem a reorientação dos cromóforos estão detalhadas no artigo de Sekkat. Aqui nos limitaremos a expor os resultados do artigo, e a partir deles, fazer as simplificações adequadas. Sekkat estabelece que as distribuições angulares dos vetores unitários que apontam na direção de maior comprimento dos cromóforos nos estados cis e trans são respectivamente dadas por:

$$n_T(\mathbf{q}, \mathbf{j}, t) = \frac{1}{2p} \left[\frac{1}{2} T_0(t) + \frac{5}{2} T_2(t) P_2(\cos(\mathbf{q})) \right] \quad (3.1)$$

$$n_C(\mathbf{q}, \mathbf{j}, t) = \frac{1}{2p} \left[\frac{1}{2} C_0(t) + \frac{5}{2} C_2(t) P_2(\cos(\mathbf{q})) \right] \quad (3.2)$$

$$\int_0^{2p} \int_0^p (n_T + n_C) \sin q dq d\mathbf{j} = N \quad (3.3)$$

onde, n_T e n_C fornecem as distribuições angulares para as densidades dos cromóforos nos estados trans e cis respectivamente. $P_2(x)$ é o segundo polinômio de Legendre, N é o número de cromóforos por unidade de volume. T_0 , T_2 , C_0 e C_2 são coeficientes da distribuição angular. Estes são dados por:

$$T_0 = \int_0^P n_T(\mathbf{q}) \sin(\mathbf{q}) d\mathbf{q} \quad (3.4)$$

$$C_0 = \int_0^P n_C(\mathbf{q}) \sin(\mathbf{q}) d\mathbf{q} \quad (3.5)$$

$$T_2 = \int_0^P n_T(\mathbf{q}) P_2(\cos(\mathbf{q})) \sin(\mathbf{q}) d\mathbf{q} \quad (3.6)$$

$$C_2 = \int_0^P n_C(\mathbf{q}) P_2(\cos(\mathbf{q})) \sin(\mathbf{q}) d\mathbf{q} \quad (3.7)$$

As equações (3.1) e (3.2) são, na verdade, uma somatória de infinitos termos de polinômios de Legendre. Na aproximação de birrefringência fotoinduzida de pequena amplitude, que é o nosso caso de interesse, só os dois primeiros termos mostrados contribuem significativamente.

O termo T_0 é de fácil interpretação: analisando a equação (3.4), observamos que é o número total de cromóforos em trans por unidade de volume. A mesma interpretação é válida para C_0 que é o número de cromóforos no estado cis. A equação (3.3) pode ser escrita em termos destes coeficientes, ou seja:

$$T_0(t) + C_0(t) = N \quad (3.8)$$

Os termos T_2 e C_2 representam as anisotropias dos cromóforos. De acordo com Sekkat estes coeficientes são dados por:

$$T_2 = \int_0^P \int_0^P n_T(\mathbf{q}, \mathbf{j}) \cos^2(\mathbf{q}) \sin(\mathbf{q}) d\mathbf{q} d\mathbf{j} - \quad (3.9)$$

$$\int_0^P \int_0^P n_T(\mathbf{q}, \mathbf{j}) \sin^3(\mathbf{q}) \cos^2(\mathbf{j}) d\mathbf{q} d\mathbf{j}$$

$$C_2 = \int_0^P \int_0^P n_C(\mathbf{q}, \mathbf{j}) \cos^2(\mathbf{q}) \sin(\mathbf{q}) d\mathbf{q} d\mathbf{j} - \quad (3.10)$$

$$\int_0^P \int_0^P n_C(\mathbf{q}, \mathbf{j}) \sin^3(\mathbf{q}) \cos^2(\mathbf{j}) d\mathbf{q} d\mathbf{j}$$

Note que as equações (3.9) e (3.10) são, a menos do fator $\sigma\alpha$, idênticas à diferença entre as equações (2.7) e (2.8) do capítulo 2 que descrevem as suscetibilidades elétricas nas direções paralela e perpendicular aos eixos ópticos. Como discutimos, é esta diferença que gera a birrefringência no meio dado uma distribuição de dipolos. Com

isto, obtivemos a interpretação física clara para estes coeficientes. T_2 e C_2 são proporcionais aos valores das birrefringências fotoinduzidas dos cromóforos, nos estados trans e em cis respectivamente, dadas pelas distribuições $n_t(\theta, \varphi)$ e $n_c(\theta, \varphi)$. As equações (3.6) e (3.7) são equivalentes às equações (3.9) e (3.10) no caso particular em que as distribuições angulares dos cromóforos tem dependência apenas em θ . No alinhamento fotoinduzido, os cromóforos possuem dependência em θ apenas.

3.3 Aproximações no modelo de Sekkat.

No modelo de Sekkat, os coeficientes T_0 , C_0 , T_2 e C_2 estão acoplados por um conjunto de equações diferenciais de taxas. Antes de resolvê-las convém fazer algumas aproximações que correspondem bem às nossas condições experimentais. São elas:

- Em nossas medidas induzimos birrefringências pequenas devido à baixa potência do laser de bombeio e baixa concentração de corante. É conhecido que os cromóforos permanecem pouco tempo no estado cis decaindo rapidamente para trans. Neste trabalho, observamos que este decaimento é da ordem de segundos. Assim, faremos a aproximação que o número de cromóforos no estado cis é desprezível quando comparado com o número de cromóforos no estado trans, ou seja, faremos $C_0(t) \cong 0$. Assim T_0 permanece praticamente inalterado durante o tempo de medida.
 - O fator de anisotropia, T_2 , é originada pelo “sumiço” das moléculas em trans que estavam orientadas com um ângulo próximo a da polarização da luz do laser. Ao isomerizar para o estado cis, deixam um “buraco” na distribuição angular nas proximidades de $\theta = 0$ (direção de polarização da luz do laser de excitação). Assumiremos que a anisotropia dos cromóforos em trans só pode ser desfeita pela difusão angular dos cromóforos, que desta forma, preenchem o “buraco” na distribuição angular. Esta hipótese é boa para birrefringências fotoinduzidas de baixa intensidade. Neste caso, pode-se desprezar o decaimento do
-

fator T_2 devido à fotoisomerização. Desta forma, a difusão angular é o único mecanismo de decaimento do fator T_2 .

- O fator de anisotropia C_2 evolui no tempo devido à redistribuição dos cromóforos em trans que estavam na direção da polarização da luz. Como foi dito na seção anterior, a mudança de direção angular é grande para o corante DR1 que utilizamos ($> 50^\circ$). Assim, no decaimento espontâneo cis→trans, suas reorientações, a partir da direção perpendicular à luz, podem ocorrer em praticamente qualquer ângulo. Os cromóforos que estavam em cis perdem completamente o alinhamento depois de decair para o estado trans. Isto implica que este processo não contribui para o fator T_2 . A bem da verdade, os cromóforos alinhados no estado cis não perdem completamente o alinhamento ao decair para trans [13,16], no entanto, este alinhamento residual pode ser desprezado.
 - Como o decaimento termicamente ativado cis→trans é rápido, da ordem de segundos, enquanto a difusão angular é lenta, da ordem de dezenas de segundos, as moléculas em cis praticamente não perdem seu alinhamento por difusão angular, mas tão somente no decaimento cis→trans.
 - Para garantir a validade das aproximações feitas, é necessário garantir a orientação fotoinduzida seja pequena. Ou seja, o parâmetro de ordem deve ser muito menor do que um. Caso contrário, o alinhamento mostraria tendência a saturar, o que nos obrigaria a levar em conta a distribuição angular dos cromóforos. Estimamos o parâmetro de ordem máximo da seguinte forma: Irradiando a amostra com $\cong 10 \text{ mW/cm}^2$, obtivemos um sinal grande de birrefringência (20 vezes maior do que àquele obtido nas medidas com intensidade $0,5 \text{ mW/cm}^2$). Assim, mesmo que nesta intensidade o parâmetro de ordem fosse, hipoteticamente, igual a 1(um), poderíamos garantir que nas nossas medidas o parâmetro de ordem não é maior que 1/20 (5%). Este valor valida a aproximação de que as
-

taxas de fotoisomerização e de foto-alinhamento permanecem constantes no tempo.

Com as considerações acima temos que as evoluções temporais dos coeficientes de Sekkat, são dados por:

$$\frac{dT_0}{dt} \cong 0 \quad (3.11)$$

$$\frac{dT_2}{dt} = j_T T_0 - c_D T_2 \quad (3.12)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = j_C T_0 - c_{CT} C_2 \quad (3.13)$$

onde, φ_T é a taxa de aumento da anisotropia devido à formação do “buraco” na distribuição dos cromóforos em trans, χ_D é a taxa de queda da anisotropia devido à difusão angular dos cromóforos em trans, φ_C é a taxa de formação da anisotropia dos cromóforos em cis devido à redistribuição durante a fotoisomerização e χ_{CT} é a taxa de queda da anisotropia devido ao decaimento termicamente ativado dos cromóforos em cis. χ_{CT} e χ_D são taxas termicamente ativadas e espera-se que variem com a temperatura em acordo com a relação de Arrhenius.

Observação: φ_T e φ_C são taxas que dependem da sessão de choque de absorção do cromóforo, da intensidade da luz do laser de bombeio, da eficiência quântica de fotoisomerização e de um fator de reorientação, ou seja, depois de isomerizar em quanto o cromóforo contribui para a birrefringência. Por isto, nas intensidades baixas com que trabalhamos, os valores de φ_T e φ_C são muito menores que χ_{CT} e χ_D .

Observando as equações (3.11), (3.12) e (3.13), pode-se interpretar T_0 , T_2 e C_2 como “estados de alinhamento” acoplados por taxas de transição dadas por φ_T , φ_C , χ_{CT} e χ_D , segundo o diagrama da figura 3.3

Figura 3.3: Os coeficientes T_0 , C_2 e T_2 podem ser interpretados como estados de alinhamento acoplados por taxas de transição c_{CT} , c_D , j_C e j_T .

A figura 3.3 é semelhante aos processos descritos no modelo de Hore et al [7]. Neste modelo descreve-se a anisotropia de forma mais simples usando-se transições entre dois estados de alinhamento dos cromóforos: paralelos e perpendiculares à direção da polarização da luz do laser de excitação.

A tabela 3.1 mostra um resumo dos processos responsáveis pela formação e queda da birrefringência.

Tabela 3.1: Processos responsáveis pela formação e queda do sinal da birrefringência fotoinduzida.

	Formação	Queda
Processo ligado ao fator T_2.	Trans $\rightarrow$ Cis e conseqüente hole burning angular da distribuição em trans.	Difusão térmica angular (termicamente ativado).
Processo ligado ao fator C_2.	Trans $\rightarrow$ Cis e conseqüente redistribuição angular das moléculas em cis.	Cis $\rightarrow$ Trans espontâneo (termicamente ativado).

3.4 Evolução temporal da formação do alinhamento.

As soluções das equações (3.12) e (3.13) são dadas por:

$$T_2 = \frac{j_T}{c_D} T_0 (1 - E^{-c_D t}) \quad (3.14)$$

$$C_2 = \frac{j_C}{c_{CT}} T_0 (1 - E^{-c_{CT} t}) \quad (3.15)$$

A birrefringência é determinada pelo número de cromóforos alinhados, dados pelas equações (3.14) e (3.15) na forma:

$$\Delta n_F = A_T T_2 + A_C C_2 \quad (3.16)$$

onde, Δn_F é a birrefringência observada na formação do sinal, A_T e A_C são as amplitudes associadas aos cromóforos em trans e cis respectivamente. O termo T_0 , que admitimos ser constante, pode ser embutido nas amplitudes. Substituindo as equações (3.14) e (3.15) na equação (3.16) temos:

$$\Delta n_F = A_T \frac{j_T}{c_D(T)} [1 - E^{-c_D(T)t}] + A_C \frac{j_C}{c_{CT}(T)} [1 - E^{-c_{CT}(T)t}] \quad (3.17)$$

As taxas χ_{CT} e χ_D possuem uma dependência tipo Arrhenius com a temperatura, mostrada abaixo:

$$c_D(T) = c_{D\infty} E^{-\frac{E_D}{k_B T}} \quad (3.18)$$

$$c_{CT}(T) = c_{CT0} + c_{CT\infty} E^{-\frac{E_{CT}}{k_B T}} \quad (3.19)$$

onde, χ_{CT0} é a taxa de queda em $T = 0$ K, $\chi_{D\infty}$ e $\chi_{CT\infty}$ são as taxas máximas da difusão térmica angular e do decaimento cis→trans respectivamente, E_D e E_{CT} são as energias de ativação da difusão angular e do decaimento cis→trans respectivamente. χ_{CT0} é interpretado como a taxa de decaimento cis→trans por tunelamento.

Para encontrar os parâmetros da equação (3.17) ajusta-se o sinal medido com uma função biexponencial como mostrado abaixo:

$$S_F = A_1 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right] + A_2 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right] \quad (3.20)$$

onde, S_F é o sinal medido no detector durante a formação da birrefringência. Deste ajuste, obtém-se os tempos característicos τ_1 e τ_2 com ordem de grandeza distintas. Os parâmetros A_1 , A_2 , τ_1 e τ_2 são funções da temperatura e são dados por:

$$A_1 = A_T \frac{j_T}{c_D(T)} \quad (3.21)$$

$$A_2 = A_C \frac{j_C}{c_{CT}(T)} \quad (3.22)$$

$$t_1 = \frac{1}{c_D(T)} \quad (3.23)$$

$$t_2 = \frac{1}{c_{CT}(T)} \quad (3.24)$$

Observe que os parâmetros A_1 e τ_1 possuem dependência tipo Arrhenius com a temperatura, devido ao fato de que χ_D que é termicamente ativado e dado pela equação (3.18). Os parâmetros A_2 e τ_2 também têm uma dependência tipo Arrhenius devido à χ_{CT} ter essa dependência; porém, é uma dependência modificada devido ao termo χ_{CT0} .

3.5 Evolução temporal para a queda do alinhamento.

As equações diferenciais que descreve a queda do alinhamento da birrefringência podem ser obtidas pela análise do diagrama de transições mostrado na figura 3.3, fazendo-se ϕ_T e ϕ_C iguais a zero. Assim obtém-se que as equações diferenciais na queda da birrefringência são dadas por:

$$\frac{dT_2}{dt} = -c_D T_2 \quad (3.25)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = -c_{CT} C_2 \quad (3.26)$$

o que implica em:

$$T_2 = T_{02} E^{-c_D t} \quad (3.27)$$

$$C_2 = C_{02} E^{-c_{CT} t} \quad (3.28)$$

As amplitudes T_{02} e C_{02} são as constantes de integração e podem ser obtidas usando-se as amplitudes induzidas ao final do processo de formação da birrefringência

($t = t_F$) e são respectivamente iguais às equações (3.14) e (3.15) com $t = t_F$. Substituindo estas equações respectivamente em (3.27) e (3.28) obtém-se:

$$T_2(t) = \frac{j_T}{c_D} T_0 (1 - E^{-c_D t_F}) E^{-c_D t} \quad (3.29)$$

$$C_2(t) = \frac{j_C}{c_{CT}} T_0 (1 - E^{-c_{CT} t_F}) E^{-c_{CT} t} \quad (3.30)$$

A birrefringência na queda pode ser escrita como:

$$\Delta n_Q = A_T \frac{j_T}{c_D} [1 - E^{-c_D t_F}] E^{-c_D t} + A_C \frac{j_C}{c_{CT}} [1 - E^{-c_{CT} t_F}] E^{-c_{CT} t} \quad (3.31)$$

Os parâmetros da equação (3.31) são obtidos fazendo-se um ajuste do sinal por uma biexponencial decrescente da forma:

$$S_Q = A_1 \exp\left(-\frac{t}{t_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{t_2}\right) \quad (3.32)$$

onde, S_Q é o sinal medido no fotodetector durante a queda do sinal. O ajuste determina dois tempos característicos e as amplitudes associadas a cada termo, eles são dados por:

$$A_1 = A_T \frac{j_T}{c_D(T)} [1 - E^{-c_D(T) t_F}] \quad (3.33)$$

$$A_2 = \frac{A_C}{c_{CT}(T)} [1 - E^{-c_{CT}(T) t_F}] \quad (3.34)$$

$$t_1 = \frac{1}{c_D(T)} \quad (3.35)$$

$$t_2 = \frac{1}{c_{CT}(T)} \quad (3.36)$$

Observa-se que com um ajuste biexponencial as amplitudes A_1 e A_2 na queda têm uma dependência com a temperatura mais complexa comparados com os coeficientes A_1 e A_2 obtida na formação da birrefringência. Os tempos τ_1 e τ_2 têm a mesma dependência que os tempos τ_1 e τ_2 obtidos no ajuste da formação da birrefringência.

3.6 Conclusão.

A função biexponencial tem sido largamente empregada no ajuste dos dados experimentais de foto-indução e representa relativamente bem os mecanismos de formação e queda da birrefringência fotoinduzida. Como mostrado nas equações **(3.17)** e **(3.31)** do modelo simplificado de Sekkat a dinâmica da birrefringência é uma função biexponencial, tanto na sua formação quanto na queda.

Entretanto, para obter tais expressões biexponenciais desprezamos a influência do volume livre e recorreremos a algumas simplificações. No capítulo 5, mostraremos que do ajuste biexponencial dos dados experimentais obtém-se resultados mostrando dependências anômalas para as taxas de queda em função da temperatura e para a amplitude em função da temperatura, o que nos levará a concluir que o modelo de Sekkat *et al* é incompleto.

Capítulo 4: Procedimentos experimentais.

4.1 Introdução.

Neste capítulo serão descritos os procedimentos de preparação das amostras poliméricas utilizadas nas medidas e o sistema experimental para as medidas das curvas de formação e queda da birrefringência fotoinduzidas. Os resultados e as discussões serão melhores detalhados no capítulo 5.

4.2 Amostras.

4.2.1 Preparação de Poliestireno com Vermelho Disperso 1.

O poliestireno é um termoplástico com propriedades desejáveis, tais como: transparência, fácil coloração e facilidade de fabricação. Apresenta propriedades mecânicas e térmicas adequadas para a fabricação de filmes para as mais diferentes aplicações. A figura 4.1 mostra sua estrutura química monomérica.

Figura 4.1: Monômero de Poliestireno

O PS pode ser encontrado nas conformações: atática, isotática e sindiotática. A diferença básica entre essas conformações é a disposição lateral dos grupos benzênicos ao longo da cadeia principal (taticidade). A figura 4.2 mostra a diferença entre as três conformações. Nas conformações isotática e sindiotática eles são polímeros semicristalinos e com cristalinidade em torno de 40 a 50%, enquanto na conformação atática é amorfo.

Figura 4.2: Da esquerda para a direita são mostrados os diagramas das conformações isotática, sindiotática e atática do PS.

As amostras de poliestireno (PS) misturadas com Vermelho Disperso 1 (DR1), foi preparada dissolvendo-se 15 mg de DR1 mais 5g de PS do tipo atático em 20 ml de clorofórmio. A solução é agitada por aproximadamente uma hora para completa dissolução do polímero e homogeneização da mistura. Os filmes são obtidos derramando-se a solução sobre um substrato de vidro e então deixados em repouso até a evaporação completa do clorofórmio. No filme seco, a concentração de DR1 no PS é de 0.3% em massa. Os filmes têm aproximadamente 80 μm de espessura e são auto-sustentáveis, isto é, foram destacados do substrato de vidro de preparação mergulhando-se os substratos com os filmes numa cuba com água. Depois de secos os filmes estão prontos para serem submetidos aos tratamentos térmicos para a realização das medidas de birrefringência. A concentração de 0.3% de DR1 em PS foi escolhida por ser suficientemente alta para que possamos medir uma razão sinal/ruído grande e suficientemente baixa para não formar agregados. É conhecido que concentrações da ordem de 2% de DR1 certamente produzem filmes de PS com agregados de corantes.

O poliestireno usado para a preparação das amostras é de origem comercial e na conformação atática. Ele apresenta momento de dipolo resultante nulo, pois os grupos laterais são dispostos aleatoriamente, o qual é a característica desta conformação. De acordo com o rótulo do produto, o peso molecular médio é de 280.000 g/mol e a transição vítrea se dá acima de 100 °C, a qual depende ligeiramente da porcentagem de corante como mostrados pelas medidas de DSC da figura 4.3 [36]. Também se mostrou que as amostras preparadas com o PS atático têm uma estrutura que é quase totalmente amorfa [36]. O Corante DR1 foi adquirido da *Aldrich* e foi usado sem purificação.

Figura 4.3: Medida de DSC de amostras de PS puro e dopado com DRI.

4.2.2 Preparação das amostras com diferentes volumes livres.

Com o intuito de obter amostras com volumes livres distintos, aplicamos dois tipos de tratamento térmico: “**choque térmico**” (*quenching*) e “**cozimento**” (*annealing*). No primeiro, aquecemos a amostra acima da temperatura T_g e a resfriamos rapidamente. Neste processo as cadeias poliméricas não se acomodam conservando um volume livre grande. No segundo processo o “cozimento” consiste em aquecer a amostra acima do T_g e a resfriar lentamente, ou mantê-la numa temperatura próxima do T_g ($T_g - 10^\circ \text{C}$) por várias horas. Neste caso, as cadeias poliméricas se acomodam numa estrutura mais compacta com menor volume livre. De agora em diante nos referiremos às amostras “cosidas” como “tratadas termicamente” ou simplesmente “tratadas”. Por vezes, as amostras submetidas a choque térmico serão denominadas “resfriadas”, para facilitar o texto.

No processo de choque térmico a amostra foi colocada num forno a 20°C acima da temperatura T_g (120°C), mantida por 10 min resfriada rapidamente à 0°C . Fazemos isto tirando rapidamente o filme do forno e mergulhado-o num becker com água e gelo.

No tratamento térmico das amostras procedemos da seguinte forma: em uma estufa programável a amostra era aquecida até uma temperatura acima do T_g , era mantida nesta temperatura por 10 min e então resfriada a uma taxa de $5^\circ \text{C}/\text{min}$ até uma temperatura 10°C abaixo da T_g (90°C). As amostras eram mantidas nesta temperatura por 6 h, e então, resfriadas novamente à taxa de $5^\circ \text{C}/\text{min}$ até uma temperatura 20°C abaixo do T_g e mantidas por mais 6 h. Assim sucessivamente até a uma temperatura

40° C abaixo do T_g . À temperaturas mais baixas, a relaxação é desprezível. A taxa de resfriamento entre os patamares de temperatura não é importante e no nosso caso foi usada a máxima taxa de resfriamento do forno. Durante o tratamento a amostra fica submetida a temperaturas altas por muito tempo, e sendo a amostra uma mistura física corante/polímero e de espessura muito fina, o corante evapora com relativa facilidade. Assim, deve-se tomar o cuidado ao tentar reproduzir e comparar os resultados das medidas com diferentes amostras pois o sinal de birrefringência é proporcional a porcentagem de corante no filme.

4.3 Aparato experimental.

O aparato experimental para medir a birrefringência fotoinduzida na amostra é mostrado na figura 4.4. A análise do sinal de formação e queda da birrefringência fotoinduzida fornece as informações que buscamos sobre a amostra. A formação da birrefringência se dá pela reorientação angular dos dipolos do DR1 da direção de polarização do laser como foi explicado na seção 2.6 do capítulo 2. Um laser de íon-argônio (laser de bombeio), linha de comprimento de onda de 514 nm, com luz linearmente polarizada, induz a birrefringência na amostra. Um segundo laser de He-Ne (laser de prova) em 633 nm, fora da região de absorção do corante DR1, é utilizado como feixe de prova. A luz do laser de He-Ne passa pelo polarizador, amostra e o analisador. A luz incide na amostra linearmente polarizada, quase colinear com o laser de Ar^+ , mas com polarização rodada 45° em relação à do laser de Ar^+ . O ângulo de 45°, entre as polarizações do feixe de bombeio e o de prova, é o que maximiza a ação do meio birrefringente na transformação da polarização linear para elíptica da luz do laser de prova. Com a birrefringência induzida pelo laser de argônio, a luz do feixe de prova tem uma polarização elíptica passando em parte através do analisador para ser detectado por um foto-diodo.

Para um valor de birrefringência fotoinduzida pequena vale a aproximação que $\Delta n \propto \sqrt{S}$, onde Δn é a birrefringência fotoinduzida e S é o sinal medido no foto-diodo. Esta relação está deduzida no apêndice A.

Figura 44: Montagem experimental para medir a birrefringência fotoinduzida.

4.4 Procedimento geral das medidas.

Todas as medidas foram feitas com as mesmas condições de intensidade do laser de bombeio (0.5 mW/cm^2) e potência do laser de prova (2.2 mW), mesma frequência no modulador mecânico (*chopper*) e ganho de amplificação no amplificador tipo *lock-in*. O intervalo de tempo entre as medidas foi de aproximadamente 12 minutos. Este tempo é suficiente para a termalização da amostra e para sua relaxação à condição homogênea. Por condição homogênea entenda-se que a direção do momento de dipolo dos azobenzenos está distribuída ao acaso. A bem da verdade, é difícil obter a amostra com as mesmas condições iniciais da primeira medida, principalmente em temperaturas muito baixas em que a relaxação é muito demorada. Com isso cada medida de evolução temporal começa com um sinal residual da medida anterior. Desde que este sinal seja menor que a dispersão dos pontos experimentais, ele fica embutido no erro, sem grandes prejuízos às conclusões sobre os resultados.

4.5 Procedimento nas medidas a baixas temperaturas.

Depois de preparada a amostra com o volume livre de interesse, a amostra é colocada no criostato, resfriada a 20 K e medidas, sempre aumentando a temperatura de

40 em 40 °C. O criostato modelo ADP da *Cryogenics Inc* consiste de uma câmara de vácuo com janelas para entrada e saída de luz. O vácuo é obtido através de uma bomba mecânica. Dentro da câmara há um “dedo frio” alimentado por um sistema fechado de hélio com compressor externo. A amostra é fixada num suporte aparafusado ao dedo frio. O calor é retirado da amostra pelo contato térmico entre o suporte e o dedo frio. A birrefringência na amostra foi medida nas temperaturas de 20, 60, 100, 140, 180, 220, 260, 300, 330 K a cada série.

Todos os experimentos a baixas temperaturas foram feitas com o mesmo pedaço de filme. Depois de uma série de experimentos com a amostra submetida a um choque térmico, a amostra foi tratada termicamente e novamente medida entre as temperaturas de 20 e 330 K, variando-se a temperatura de 40 em 40 K. Para testar a reprodutibilidade das medidas, a amostra foi novamente submetida a um choque térmico e as medidas de birrefringência foram realizadas nas mesmas temperaturas citadas acima. Assim comparamos os resultados das medidas entre o primeiro e o segundo choque térmico, tendo a amostra sofrido um tratamento térmico entre cada medida de choque térmico. Finalmente, submetemos o filme a um segundo tratamento térmico para comparar com os resultados das medidas do primeiro tratamento térmico. Isto foi feito para testar se a amostra volta às mesmas condições de volume livre dos tratamentos térmicos anteriores.

4.6 Medidas acima da temperatura ambiente.

Para temperaturas acima da temperatura ambiente, a amostra foi colocada num forno portátil com controlador de temperatura. As medidas foram feitas variando-se a temperatura de 10 em 10 °C, no intervalo entre 30 e 90 °C. Acima de 90 °C observamos que a birrefringência fotoinduzida é muito pequena. Foi utilizado o mesmo pedaço de filme em todas as séries de medidas acima da temperatura ambiente, mas diferente daquela utilizada nas medidas a baixas temperaturas (muito embora ambos fossem pedaços menores do mesmo filme de PS: 0.3% DR1).

Adotar a mesma amostra em todas as séries de medida evita erros experimentais. Da mesma forma que fizemos para medidas a baixas temperaturas, antes de iniciar a primeira série, a amostra foi resfriada abruptamente para conservar um volume livre grande. Em seguida ao resfriamento foi feita uma série de medidas. Subseqüentemente a amostra foi tratada termicamente para outra série de medidas em

função da temperatura. A comparação entre as séries será mostrada no próximo capítulo. O resfriamento e o tratamento térmico consistiu do procedimento descrito na seção **4.2.2**

Capítulo 5: Resultados experimentais e discussão.

5.1 Introdução.

Neste capítulo são mostradas as medidas de evolução temporal do sinal da birrefringência em amostras de poliestireno com o corante DR1 no intervalo de temperatura entre 20 K e 330 K para diferentes condições de tratamento térmico das amostras. Mostra-se o crescimento do sinal da birrefringência durante a irradiação com a luz do laser de argônio e a subsequente queda do sinal quando a iluminação é interrompida. Os resultados apresentados aqui não representam um estudo sistemático da birrefringência no poliestireno, mas são muito importantes, pois pela primeira vez na literatura se demonstrou que é possível haver a formação da birrefringência em temperaturas muito baixas. Mostra-se que entre 20 e aproximadamente 180 K a amplitude da birrefringência aumenta com a temperatura, comportamento este oposto ao que é conhecido na literatura para o intervalo de temperatura acima da ambiente.

À medida que os resultados forem sendo apresentados faremos uma discussão qualitativa baseada na variação do volume livre do material polimérico. É com base nos resultados apresentados neste capítulo que será proposto um modelo quantitativo para a descrição da amplitude da birrefringência em função da temperatura, bem como a descrição dos mecanismos de fotoisomerização em azopolímeros de modo geral. Este modelo é o ponto central desta tese.

Tendo em vista que os procedimentos experimentais já foram detalhados no capítulo anterior, nos limitaremos a expor os resultados evitando carregar o texto re-explicando os procedimentos. Nas figuras apresentadas nesta tese mostra-se o sinal da birrefringência, uma vez que ele evidencia melhor a dependência da foto-orientação com o volume livre e com a temperatura.

5.2 Medidas em PS em temperatura entre 30 e 90 °C.

As figuras 5.1 e 5.2 mostram as evoluções temporais de crescimento e queda dos sinais de birrefringência nas amostras de poliestireno com DR1 resfriadas e tratadas termicamente. Pode-se observar que a amplitude do sinal da birrefringência diminui com a temperatura. Este comportamento já é bem conhecido na literatura para diversos tipos de sistema poliméricos (*side-chain*, *guest-host*, etc) [21,32,37]. Atribui-se a diminuição da amplitude do sinal aos mecanismos de difusão angular dos cromóforos e decaimento cis→trans, sendo ambos os processos termicamente ativados.

Nas figuras desta capítulo que mostram as medidas de PS dopados com DR1, o sinal de birrefringência $S = 1$, corresponde a uma birrefringência $\Delta n = 2.0 \times 10^{-5}$.

A figura 5.3 mostra a comparação entre as amplitudes dos sinais de birrefringência determinados a partir das figuras 5.1 e 5.2 para o tempo de 100 s nas amostras de poliestireno tratada e resfriada. Esta figura mostra que o sinal observado nas amostras tratadas termicamente é menor quando comparado com o sinal de uma amostra que foi resfriada. Como já discutimos anteriormente, quando uma amostra polimérica é tratada termicamente é esperado que as suas cadeias moleculares estejam mais compactadas. Como o volume livre da amostra é bastante reduzido uma grande fração das cavidades tem volumes com valores abaixo do valor crítico impedindo assim a ocorrência da fotoisomerização de moléculas azobenzênicas aprisionadas nestas

cavidades. Isto explica a menor amplitude do sinal de birrefringência observado nas amostras tratadas termicamente.

Figura 5.3 Comparação entre as amplitudes do sinal de birrefringência determinadas para o tempo de 100 s de excitação de uma amostra de PS resfriada e tratada termicamente.

Na literatura tradicionalmente faz-se a análise da evolução temporal do sinal da birrefringência através de um ajuste com uma função biexponencial, da forma:

$$S_F = A_1(1 - e^{-\frac{t}{t_1}}) + A_2(1 - e^{-\frac{t}{t_2}}) \quad (5.1)$$

para a formação do sinal e

$$S_Q = A_1 e^{-\frac{t}{t_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{t_2}} + A_3 \quad (5.2)$$

para a queda do sinal.

Diversos autores [31,32] ajustam as curvas experimentais utilizando a função biexponencial. A partir do ajuste pode-se obter informações acerca dos processos que ocorrem nas amostras. Por exemplo, determina-se a dependência das constantes de tempo com a temperatura, com a espessura dos filmes e com a potência da luz de excitação.

As equações (3.14), (3.15), (3.26) e (3.27) mostram que os tempos característicos de formação e queda do sinal da birrefringência possuem uma dependência tipo Arrhenius. Sendo os processos termicamente ativados, podemos obter as energias de ativação para os processos de difusão angular e do decaimento cis→trans através de um gráfico de Arrhenius.

Neste capítulo utilizaremos o ajuste com a função biexponencial para a análise das curvas experimentais de crescimento e queda da birrefringência e mostraremos que ela é insatisfatória quando se tem a significativa influência do volume livre nos processos de isomerização. À luz de uma idéia qualitativa, a função biexponencial falha ao descrever as curvas de birrefringência do sistema polimérico, pois os cromóforos encontram-se em um diferente ambiente de relaxação (em uma cavidade). Assim, os cromóforos relaxam com uma distribuição de tempos característicos. Não bastando isto, a distribuição dos volumes das cavidades possui uma dependência não trivial com a temperatura, como veremos no próximo capítulo.

5.2.1 Análise dos tempos característicos das medidas para temperaturas entre 30 e 90 °C.

As figuras 5.4 e 5.5 mostram os gráficos de Arrhenius para os tempos característicos rápidos e lentos obtidos do ajuste da curva da queda do sinal da birrefringência com a função biexponencial, para as amostras resfriadas e tratadas termicamente. Os valores das energias obtidas estão dadas em kJ/mol. Uma forma prática de se obter estes valores em eV/molécula é multiplicar o valor dado em kJ/mol por 0.01.

A comparação dos resultados das figuras 5.4 e 5.5 mostra que os valores das energias de ativação tende a aumentar com o tratamento térmico da amostras. A energia para o processo rápido aumenta de $(15 \pm 0,5) \text{ kJ/mol}$ da amostra resfriada para $(20 \pm 2) \text{ kJ/mol}$ para a amostra tratada termicamente. As energias de ativação do processo lento são muito pequenas, tal que o erro experimental não permitiu se obter nenhum valor a partir do gráfico da figura 5.4. No entanto, para a amostra tratada se obtém o valor de $(6 \pm 2) \text{ kJ/mol}$ para a energia de ativação do processo lento. Apesar do erro de 30%, o processo lento também confirma a tendência de aumento das energias de ativação da amostra tratada comparada com a amostra resfriada. A tendência de aumento é esperada devido à maior compactação da matriz polimérica na amostra tratada termicamente. Quanto maior esta compactação menor é a mobilidade dos corantes e maiores devem ser a energia de ativação. As energias de ativação obtidas para os processos rápidos estão de acordo com os valores da literatura [32].

Em geral, pode-se afirmar que existem dois tempos característicos envolvidos no decaimento da birrefringência. Na amostra resfriada obtemos um tempo curto, da ordem de poucos segundos, e outro longo, de cerca de 30 seg. Atribui-se o tempo característico rápido ao decaimento cis→trans e o tempo lento ao processo de difusão angular dos cromóforos, como discutido no capítulo 3.

Em relação à formação do sinal da birrefringência os resultados obtidos mostram valores de tempos característicos muito dispersos em função da temperatura, tal que não foi possível obter as energias de ativação dos processos envolvidos na formação do sinal. No entanto, os valores desses tempos característicos são tipicamente da ordem de 4 seg e 60 seg para os processos rápido e lento respectivamente. O tempo característico rápido é uma ordem de grandeza menor que o tempo lento.

5.2.2 Análise das amplitudes associadas aos tempos característicos para as medidas entre 30 e 90 °C.

As equações (3.21) e (3.22) mostram que também é possível obter as energias de ativação através da análise das amplitudes associadas à formação do sinal. A vantagem desta análise, neste trabalho, é que para as amplitudes os pontos experimentais apresentam uma dispersão menor em função da temperatura. As figuras 5.6 e 5.7 mostram respectivamente as amplitudes de cada função exponencial associadas aos tempos característicos da formação para a amostra resfriada e tratada termicamente. As amplitudes das funções exponenciais que representam os processos lentos e rápidos foram obtidas a partir dos ajustes das curvas com a função biexponencial. Observamos, por esta análise, energias de ativação para o processo rápido é da ordem de 30 kJ/mol com grande erro experimental. Podemos concluir que há um grande impedimento estérico para a isomerização dos cromóforos, que de outra forma apresentariam energias de ativação muito menores, da ordem de décimos de kJ/mol [24]. Por esta análise também observamos que a energia de ativação para o processo lento é de 30 kJ/mol. Dado o grande erro experimental das medidas julgamos estes resultados coerentes com os obtidos na seção anterior.

As amplitudes associadas à queda do sinal da birrefringência, equações (3.33) e (3.34), mostram uma dependência mais complicada com a temperatura. Neste caso, a energia de ativação não é proporcional ao coeficiente angular da curva de Arrhenius não podendo ser obtida de tal curva.

5.3 Medidas em PS a baixas temperaturas entre 20 e 300 K.

5.3.1 Análise da evolução temporal e da amplitude do sinal da birrefringência.

As medidas de crescimento e a queda da birrefringência para a amostra de PS resfriada (*quenched*) são apresentadas na figura 5.8. Observa-se das curvas da figura um aumento da amplitude do sinal da birrefringência entre as temperaturas de 20 e aproximadamente 180 K e acima desta um decréscimo da amplitude em função da temperatura. A dependência da amplitude da birrefringência com a temperatura (medida no tempo de 300 segundos durante a irradiação) é mostrada na figura 5.9 para a amostra “resfriada” (curva em preto) e para a amostra “tratada” (curva em vermelho). Como pode ser visto, a amostra tratada, apesar de apresentar o mesmo tipo de dependência com a temperatura, a amplitude do sinal da birrefringência é sensivelmente menor. Para

testar a reprodutibilidade das medidas e garantir os resultados apresentados submetemos a amostra a um novo resfriamento, medimos a birrefringência (curva em verde), fizemos novo tratamento térmico e medimos novamente a birrefringência (curva em azul). Pode-se observar uma concordância razoável entre os resultados.

Xu *et al* [37] observam um aumento na amplitude do sinal de geração do segundo harmônico com a temperatura em uma amostra tipo *side-chain* de poli-imida e DR19. Os autores argumentam que em sistemas do tipo *side-chain*, o aumento da temperatura aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas, e portanto, o foto-alinhamento. No entanto, no artigo os autores fazem uma comparação com os resultados obtidos com um sistema *guest-host*, mostrando que a amplitude do sinal de geração de segundo harmônico sempre diminui com a temperatura para temperaturas acima da temperatura ambiente. O que se evidencia nas figuras 5.8 e 5.9 é um fenômeno diferente. Apesar de utilizarmos uma amostra do tipo *guest-host* observamos que o sinal aumenta com a temperatura no intervalo de baixas temperaturas. Como discutiremos a seguir, o que se observa aqui são evidências da influência do volume livre nestas amostras.

O comportamento da evolução temporal dos sinais mostrados na figura 5.8 também foi observado e descrito por Mita *et al* [19] através do experimento de monitoramento da fração de moléculas azobenzênicas no estado *cis* em função da temperatura. Mita explicou o aumento na amplitude com a temperatura como sendo o efeito do aumento das flutuações térmicas dos volumes livres locais, ou cavidades, do polímero. A relação entre a flutuação térmica das cavidades e o aumento na amplitude

da birrefringência pode ser entendido da seguinte forma: assume-se que as moléculas azobenzênicas ocupam as cavidades que constituem o volume livre do polímero. Assume-se também que se o volume destas cavidades for menor que certo valor crítico, há um impedimento estérico que impossibilita os azobenzenos de isomerizar. No entanto, com as flutuações térmicas, cavidades menores que o volume crítico oscilam permanecendo acima do volume crítico por um certo tempo, permitindo a isomerização durante este tempo. Em outras palavras, as flutuações térmicas aumentam o número de moléculas fotoisomerizáveis. Este ganho supera as perdas devido aos processos térmicos de decaimento entre as temperaturas de 0 e $\cong 180$ K. Acima de 180 K a amplitude do sinal diminui devido ao predomínio dos processos termicamente ativados que são: a isomerização reversa espontânea de cis $\rightarrow$ trans e difusão angular térmica. A diferença das amplitudes obtidas em amostras tratadas e resfriadas que são mostradas na figura 5.9 ocorre pois as amostras tratadas termicamente têm suas cadeias mais compactadas. Por isto, a fração de cavidades com volume maior que o crítico é pequena quando comparada com a fração existente na amostra resfriada. Este efeito é similar ao usado para explicar as diferenças das amplitudes dos sinais mostrados nas figuras 5.1 e 5.2 obtidos nas medidas de birrefringência realizadas acima da temperatura ambiente.

5.3.2 Análise dos tempos característicos na queda do sinal da birrefringência.

A análise do sinal na queda da birrefringência é mais conveniente pois sem a ocorrência do processo de fotoisomerização a evolução temporal do sinal está sujeita a uma menor quantidade de variáveis. Observamos para diferentes temperaturas que a queda do sinal de birrefringência leva a um comportamento mais regular dos tempos característicos e das amplitudes do que aqueles obtidos na formação do sinal de birrefringência (ver apêndice C).

5.3.2.1 Análise dos tempos característicos na queda do sinal da birrefringência para a amostra resfriada e tratada.

As figuras 5.10 e 5.11 mostram a dependência dos tempos característicos associados ao crescimento e queda do sinal da birrefringência com a temperatura. Estes tempos foram obtidos ajustando-se as evoluções temporais usando a função biexponencial mais um termo constante.

Observamos das figuras 5.10 e 5.11 um comportamento anômalo de diminuição dos tempos característicos em função da temperatura. O comportamento é anômalo, pois em um processo termicamente ativado os tempos característicos rápidos deveriam sempre aumentar com a temperatura. Este tipo de dependência foi observado sistematicamente em todas as medidas a baixas temperaturas realizadas. Trata-se de mais uma evidência da influência do volume livre nos processos de birrefringência das amostras. Mais especificamente, trata-se do efeito de flutuação térmica das cavidades da matriz polimérica como descreveremos qualitativamente a seguir. Uma descrição quantitativa será feita no capítulo seguinte, onde desenvolveremos um modelo de volume livre.

5.3.2.2 Comportamento das amplitudes associadas aos tempos rápidos e lentos da queda do sinal da birrefringência para a amostra resfriada e tratada.

As amplitudes das funções exponenciais associadas aos tempos característicos rápidos e lentos no processo de queda da birrefringência, mostrados nas figuras 5.12 e 5.13, apresentam o mesmo comportamento dos resultados mostrados na figura 5.9. Neste intervalo de temperatura as amplitudes aumentam com o aumento da temperatura em desacordo com um processo termicamente ativado, o que era de se esperar se não houvesse influências do volume livre. Este comportamento nos leva a atribuir o aumento das amplitudes das exponenciais com a temperatura como sendo devido ao aumento das flutuações térmicas, como descrito na seção 5.3.1.

Figura 5.12: Amplitude associada ao tempo rápido (A_1) e lento (A_2) para a amostra resfriada.

Figura 5.13: Idem à figura 5.12 para a amostra tratada.

5.4 Comparação dos resultados obtidos com filmes tipo *casting* e filmes de Langmuir-Blodgett.

Uma outra tentativa para melhor compreender os resultados de variação de volume em polímeros foi feita utilizando-se o polímero metacrílico do tipo *side-chain* de IPDI funcionalizado com DR19. Os filmes foram preparados de duas maneiras: por *casting* e pela técnica de Langmuir-Blodgett (LB). Em se tratando do mesmo material espera-se que a única variável responsável pelas eventuais diferenças no comportamento das evoluções temporais do sinal de birrefringência seja o volume livre. Há diversos artigos que comparam os tempos de resposta e energias de ativação entre diferentes tipos de sistemas poliméricos. Aqui estamos comparando o mesmo tipo de sistema *side-chain* preparado de duas formas diferentes com volumes livres diferentes. Espera-se que no filme de LB, devido ao processo de fabricação, o polímero tenha um volume livre menor comparado com o filme *casting*. No tocante ao volume livre, o filme preparado por *casting*, é análogo a uma amostra resfriada e o preparado pela técnica de LB é análogo a uma amostra tratada. Na figura 5.14 pode-se observar que as evoluções temporais dos sinais para o filme tipo *casting* quase saturam depois de 520 segundos de excitação enquanto que na figura 5.15 todas as curvas para os filmes LB estão em franco crescimento neste mesmo tempo.

O ajuste das curvas durante a formação da birrefringência com a função biexponencial fornece tempos característicos muito dispersos em função da temperatura. Assim, a análise qualitativa dos resultados pela inspeção da figura é um procedimento mais claro. Na queda do sinal o ajuste biexponencial fornece pontos experimentais pouco dispersos em função da temperatura e pode-se comparar os tempos rápidos de queda dos dois filmes. Os resultados são mostrados na figura 5.16 para os tempos característicos rápidos e os tempos lentos são mostrados na figura 5.17.

O que podemos concluir a partir das curvas das figuras 5.16 e 5.17 é que o processo de queda apresenta dois tempos característicos bem distintos, um rápido, da ordem de 10 a 15 seg e outro lento da ordem de 100 a 150 seg. Os tempos característicos de queda do sinal são quase indistinguíveis entre as amostras *casting* e LB. Pode-se notar, pelas curvas, tempos característicos ligeiramente maiores na amostra *casting*, mas esta diferença está dentro do erro experimental, o que não nos permite garantir que os tempos de queda nesta amostra sejam de fato maiores como esperado. De acordo com as equações (3.23) e (3.35) os tempos característicos rápidos de formação deveriam ser iguais aos tempos característicos rápidos de queda. Assim como de acordo com as equações (3.24), (3.36), os tempos característicos lentos de formação deveriam ser iguais aos tempos característicos lentos de queda. Apesar destas equações terem sido deduzidas de um modelo sem volume livre é esperado que o tempo de formação do sinal seja aproximadamente o mesmo que na queda. Se observamos diferentes tempos de formação nos filmes *casting* e LB deveríamos observar diferentes tempos de queda também. Como este não foi o caso, possivelmente as aproximações feitas para se obter as equações (3.24), (3.25), (3.35) e (3.36) não sejam válidas para sistemas tipo *side-chain*.

A comparação das amplitudes dos sinais entre os filmes *casting* e LB de PIDI-DR19 é difícil devido à diferença na espessura dos dois filmes. A espessura do filme LB é da ordem de dezenas de nanômetros enquanto que o filme de *casting* tem espessuras da ordem de uma dezena de micra. Mas é notório que os tempos de resposta

na formação do sinal estão de acordo com o fato de que a mobilidade dos grupos azobenzênicos no filme LB é menor, portanto com tempos de resposta maiores.

5.5 Conclusão.

Apesar dos grandes erros experimentais e da dificuldade de reprodução das medidas obtivemos resultados sistemáticos que evidenciam a influência do volume livre nos processos de fotoisomerização nas amostras como: o aumento da amplitude do sinal de birrefringência em função da temperatura para temperaturas entre 20 e 180 K, o aumento do tempo característico rápido de queda do sinal em função da temperatura para temperaturas entre 20 e 140 K e a diminuição do sinal de birrefringência nas amostras tratadas termicamente. No próximo capítulo desenvolveremos um modelo para explicar quantitativamente estes processos.

Capítulo 6: Proposta de um modelo de volume livre.

6.1 Introdução.

Neste capítulo será desenvolvido um modelo teórico para descrever a amplitude e o comportamento da evolução temporal do processo de fotoisomerização que leva em conta o volume livre do polímero. Faremos isto baseando-nos modelo de redistribuição angular e em dois postulados acerca da distribuição de volumes das cavidades e da flutuação térmica destes volumes em torno do seu valor médio (modelo de flutuação térmica). O nosso modelo é mais geral, pois leva em conta a distribuição de volume livre descrita nos cálculos de Robertson [12] e uma suposição acerca de como as flutuações térmicas alteram o volume de cada cavidade em torno de seu valor médio.

Conforme Robertson, o volume das cavidades varia seguindo uma função do tipo distribuição Gama. A mobilidade de cada molécula azobenzênica para isomerizar depende do volume da cavidade que a contém. Isto implica numa distribuição de tempos característicos associados aos processos de crescimento e queda do sinal da birrefringência fotoinduzida. Iniciaremos o desenvolvimento do modelo de fotoisomerização com distribuição de volume livre considerando também o modelo de redistribuição angular desenvolvida no capítulo 3. A partir daí, serão obtidas as expressões para a evolução temporal da birrefringência fotoinduzida. Ilustraremos o comportamento da birrefringência fotoinduzida através de uma série de simulações e as compararemos com os resultados obtidos com o poliestireno com DR1 mostrados no capítulo 5.

6.2 Modelo de volume livre em polímeros.

6.2.1 Postulados.

Desenvolveremos um modelo quantitativo fundamentando-nos em dois postulados acerca do volume livre e nos mecanismos de reorientação das moléculas.

Estes postulados são necessários e suficientes para explicar o comportamento geral dos resultados experimentais mostrados no capítulo 5. Os postulados não constituem quebra de paradigmas, são fisicamente intuitivos e já foram utilizados por outros autores com poucas variações.

6.2.2 Primeiro postulado.

O primeiro postulado será baseado na suposição de que a flutuação térmica do volume local, V , da cavidade em torno do seu valor médio, V_M , tem uma distribuição gaussiana, tal que a densidade de probabilidade normalizada, $P(V)$, de encontrar a cavidade com volume entre V e $V+dV$ é dada por:

$$P(V)dV = \frac{1}{\sqrt{p}\Delta V} e^{-\left(\frac{V-V_M}{\Delta V}\right)^2} dV \quad (6.1)$$

onde ΔV é um parâmetro que dá a largura da densidade de probabilidade. Assume-se que este parâmetro é diretamente proporcional a temperatura, da forma:

$$\Delta V(T) = \Delta V_0 T \quad (6.2)$$

onde ΔV_0 é um coeficiente de flutuação térmica, dada em m^3/K .

A figura **6.1** mostra a densidade probabilidade em função do volume da cavidade, dada pela equação **(6.1)**, para três temperaturas. Nota-se que para qualquer cavidade há sempre uma probabilidade não nula desta cavidade ter um volume maior ou menor que um **volume crítico, V_C** . O volume crítico de isomerização define o tamanho do volume a partir do qual pode ocorrer a isomerização de moléculas azobenzênicas contidas em seu interior. Em cavidades menores que V_C a isomerização das moléculas não ocorre por impedimento estérico [38].

Figura 6.1: Distribuição da densidade de probabilidade de encontrar uma dada cavidade com volume V para as temperaturas de 20, 80 e 160K.

O próximo passo é calcular a probabilidade de uma cavidade ter um volume maior que V_C para que a isomerização ocorra. Esta probabilidade é denominada **reatividade** [19], Φ , e é dada pela razão das integrais:

$$\Phi(V_M) = \frac{\frac{1}{P\Delta V} \int_{V_C}^{\infty} e^{-\frac{(V-V_M)^2}{\Delta V}} dV}{\frac{1}{P\Delta V} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(V-V_M)^2}{\Delta V}} dV} \quad (6.3)$$

cuja simplificação resulta em:

$$\Phi(V_M) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{V_C - V_M}{\Delta V} \right) \quad (6.4)$$

onde erfc é a função erro complementar. A curva de reatividade dada por (6.4) é o que define o nosso primeiro postulado enunciado a seguir:

- **Primeiro postulado:** A reatividade de uma molécula azobenzênica contida no interior de uma cavidade com volume médio V_M é dada por $\Phi(V_M)$.

A figura 6.2 mostra a curva de reatividade para três temperaturas. Observa-se que para cavidades com volume $V_M \ll V_C$, $\Phi \rightarrow 0$ e para $V_M \gg V_C$, $\Phi \rightarrow 1$, como esperado. A temperatura alarga a curva de reatividade; para $V < V_C$ a reatividade aumenta com a temperatura (aumenta a flutuação térmica) enquanto que para $V > V_C$

ela diminui. Na temperatura de 0K, não há flutuações térmicas, $\Delta V \rightarrow 0$, e a reatividade torna-se uma função degrau centrada em V_c .

Observação: a reatividade $\Phi(V_M)$ não é a probabilidade de isomerização de uma molécula azobenzênica contida numa cavidade de volume médio V_M , mas sim a probabilidade desta cavidade permitir a isomerização. A reatividade modula as taxas de formação e queda de birrefringência fazendo com que estas taxas apresentem uma distribuição.

Com o primeiro postulado o volume crítico V_c adquire uma definição precisa: é o volume em que a probabilidade da cavidade permitir a isomerização de moléculas azoaromáticas em seu interior é igual a $\frac{1}{2}$

Figura 6.2: Curvas da reatividade para cinco temperaturas, 1, 100, 200, 300 e 400 K.

A função da equação (6.1) nunca se anula matematicamente, mas é praticamente zero para variações $V - V_M$ maiores que alguns ΔV , como pode ser visto na figura 6.1. Entretanto, no cálculo da reatividade pode ocorrer em temperaturas mais elevadas que $\Phi(V_M) > 0$ nas vizinhanças de $V_M = 0$, como mostrado no detalhe da figura 6.2 para 300 K. Fortuitamente, a reatividade não nula em regiões em que as moléculas estariam sem mobilidade é aceitável (volume local nulo), pois é de conhecimento geral que os polímeros vítreos tem por característica uma dinâmica molecular em constante rearranjo, criando cavidades onde antes não havia e permitindo a isomerização de cromóforos que estivessem confinados nestas regiões. Admitir reatividades não nulas em regiões sem cavidades (volume nulo) é conveniente para descrever a contribuição dessas moléculas principalmente em temperaturas próximas da

transição vítrea, onde o rearranjo molecular é rápido e as flutuações térmicas são grandes.

6.2.3 Segundo postulado.

E. Robertson postula em seu artigo de 1978 [12] que a função que descreve a distribuição de volumes livres nos polímeros é uma distribuição Gama normalizada, $\xi(V)$, da forma:

$$x(V_M) = \frac{1}{\Gamma(a)V_T} \left[1 \frac{V_M}{V_T} \right]^{a-1} e^{-1 \frac{V_M}{V_T}} \quad (6.5)$$

onde V é o volume médio da cavidade, $\Gamma(x)$ é a função Gama, V_T é o volume livre total e, α e λ são parâmetros ajustáveis.

Em termos do volume médio de todas as cavidades, $\bar{V}$, a equação (6.5) fica:

$$x(V_M) = \frac{a^a}{\Gamma(a)\bar{V}} \left[\frac{V_M}{\bar{V}} \right]^{a-1} e^{-a \frac{V_M}{\bar{V}}} \quad (6.6)$$

onde, $\bar{V} = (\alpha V_T/\lambda)$ é o volume livre médio de todas as cavidades. A passagem da equação (6.5) para a (6.6) está demonstrado no apêndice B.

Observação: Não se deve confundir o volume médio da distribuição ξ , representado por $\bar{V}$, com o volume médio de uma única cavidade, V_M , que aparece nas equações. A partir de agora o índice “M” que aparece nas equações podem ser suprimidos sem prejuízo à compreensão do texto.

O segundo postulado é definido como segue:

- **Segundo Postulado:** As moléculas azobenzênicas ocupam uniformemente as cavidades do polímero cujos volumes médios seguem uma distribuição dada por $\xi(V)$ na forma da equação (6.6).

Observação: O significado do volume ‘V’ na distribuição ξ não é bem definido. Certamente, as cavidades não são esferas. Espera-se que estas cavidades tenham uma variedade de formatos. Pode-se imaginar uma cavidade grande, mas que devido ao seu formato alongado, a probabilidade de isomerização de um cromóforo em seu interior seja igual à de uma cavidade menor, mas esférica. Essa questão não altera de

forma essencial os postulados. Basta uma re-interpretação do volume das cavidades como volumes efetivos, ou seja, o maior volume esférico inscrito à cavidade. É neste volume efetivo que o cromóforo terá liberdade para isomerizar.

6.2.4 Funções de participatividade e participação dos cromóforos.

Neste estudo da influência do volume livre nos processos de birrefringência fotoinduzida é conveniente definir uma grandeza que chamaremos de **participatividade**. Esta grandeza surge naturalmente das soluções das equações diferenciais que descrevem a evolução temporal da birrefringência fotoinduzida que mostraremos adiante e é dada por:

$$\Xi_T = \Phi(V) [1 - E^{-c_D t_L}] \quad (6.7)$$

$$\Xi_C = [1 - E^{-\Phi(V) c_C t_L}] \quad (6.8)$$

Assim como a função de reatividade descreve a dificuldade de fotoisomerização devido ao impedimento estérico das cadeias poliméricas, as funções de participatividade descrevem a dificuldade de reorientação angular dos cromóforos. Esta grandeza aumenta com o tempo de fotoindução (t_L) saturando para tempos infinitos. Observe que cromóforos pouco reativos ($\Phi \ll 1$) são também pouco “participativos” no processo de birrefringência fotoinduzida. A função de participatividade é diferente para os cromóforos em trans e cis. Para os cromóforos em trans, a reatividade aparece como um fator multiplicativo. Para os cromóforos em cis ela aparece multiplicando apenas o tempo característico. A participatividade varia de 0 a 1.

Cromóforos em cavidades pequenas, tal que tenham pouca mobilidade para isomerizar e reorientar são pouco participativos. Por outro lado, em cavidades grandes, os cromóforos são muito participativos. No entanto, cavidades grandes e com cromóforos muito participativos são poucas. Em geral, a maior contribuição para a birrefringência fotoinduzida é devido à cromóforos não tão participativos, mas numerosos. Por isto, convém definir outra grandeza dada pelo produto da participatividade pela distribuição $\xi(V)$. Esta quantidade que chamaremos de **participação** e representa a contribuição dos cromóforos contidos nas cavidades com volume entre V e $V+dV$ ao sinal da birrefringência fotoinduzida. A figura 6.3 mostra uma curva típica da participatividade e da participação dos cromóforos. A área sob a curva de participação é proporcional a birrefringência.

Figura 6.3: Curvas típicas da distribuição de volumes livres, da função de participatividade e da participação ($\xi(V)\Xi(V)$) dos cromóforos.

A temperatura é um parâmetro que pode aumentar a mobilidade aumentando a participatividade dos cromóforos. Baixas intensidades de luz e altas taxas de desalinhamento reduzem a participatividade dos cromóforos. Tudo isto está levado em conta nas equações (6.7) e (6.8).

6.3 Modelo de redistribuição angular com volume livre.

No capítulo 3 chegamos a uma simplificação do modelo de Sekkat et al em que tratamos as transições entre os estados moleculares alinhados e os estados aleatórios eram descritas por equações de taxa. No modelo que apresentaremos neste capítulo usaremos aquelas aproximações e chamamos a atenção de que serão adicionados a elas os seguintes fatos:

- A transição fotoinduzida $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ e o decaimento espontâneo $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$ depende do ambiente de relaxação. Nestas transições os cromóforos devem dispor de suficiente volume para isomerizar. Por isto, as taxas relacionadas com as transições $T_0 \rightarrow T_2$ (ϕ_T), $T_0 \rightarrow C_2$ (ϕ_C) e $C_2 \rightarrow T_0$ (χ_{CT}) devem ser ponderadas pela reatividade $\Phi(V)$. Em outras palavras, os cromóforos que estão em cavidades com volumes entre V e $V+dV$, populam o estado C_2 com taxa $\Phi(V)\phi_C$ e o estado T_2 com taxa $\Phi(V)\phi_T$. A taxa de decaimento χ_{CT} $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$ também depende do volume da cavidade. Este decaimento não

pode ocorrer enquanto a cavidade estiver abaixo do volume crítico. Portanto, a taxa relacionada à transição $C_2 \rightarrow T_0$ fica igual a $\Phi(V)\chi_{CT}$.

- O processo de desalinhamento por difusão térmica angular não ocorre apenas com os cromóforos. É um processo que sofre a influência de toda a matriz polimérica. Mesmo que o cromóforo não tenha mobilidade para desorientar ele o faz juntamente com o movimento das cadeias do polímero. Assim, assumiremos que a taxa relacionada à difusão térmica χ_D não depende do volume da cavidade, não sendo ponderada pela reatividade.
- Assumimos que a difusão térmica angular não depende do volume livre inicial. Por esta aproximação, os cromóforos nas amostras resfriadas têm a mesma taxa de difusão angular que nas amostras tratadas. Esta taxa é proporcional à mobilidade das moléculas do polímero que por sua vez é proporcional à viscosidade do mesmo. A viscosidade possui uma dependência tipo Arrhenius com a temperatura [39]. Assim, esperamos que χ_D também possua uma dependência tipo Arrhenius com a temperatura. Lembremos que as taxas φ_C e φ_T não dependem da temperatura.

6.4 Implementando o modelo de Sekkat *et al* com o volume livre.

Levando em conta o volume livre e as idéias propostas nas seções 6.2 e 6.3, temos uma distribuição de taxas de formação da birrefringência fotoinduzida. As moléculas ocupando cavidades com volumes entre V e $V + dV$ têm suas taxas máximas ponderadas pela reatividade $\Phi(V)$ e a amplitude máxima do sinal relativa a estas moléculas devem ser ponderadas pela densidade de probabilidade $\xi(V)$ e integrada sobre todos os volumes da distribuição. No capítulo 3 mostramos um diagrama de transições entre os estados T_0 (fração de cromóforos desalinhados), T_2 (fração no estado trans

alinhado) e C_2 (fração no estado cis alinhado). Com o modelo de volume livre, aquele diagrama de transições fica como mostrado na figura 6.4

Figura 6.4 Diagrama representativo das transições entre os estados T_0 , T_2 e C_2 para os cromóforos contidos em cavidades com volume entre V e $V+dV$.

Pelo segundo postulado, a quantidade de cromóforos entre os volumes V e $V+dV$ é dada por:

$$dT_0(V) = T_0 \mathbf{x}(V) dV \quad (6.9)$$

Na equação (6.9) consideramos que a quantidade de cromóforos desalinhados é sempre muito maior que a quantidade de cromóforos nos estados alinhados, tal que a fração de cromóforos no estado T_0 permanece praticamente inalterado. A partir da figura 6.4 podemos então estabelecer as equações de taxa que descrevem a birrefringência na formação do sinal através dos estados $dT_0(V)$, $dT_2(V)$ e $dC_2(V)$ dos cromóforos contidos em cavidades com volume entre V e $V+dV$:

$$\frac{d(dT_0(V))}{dt} \cong 0 \quad (6.10)$$

$$\frac{d(dT_2(V))}{dt} = \Phi(V) \mathbf{j}_T dT_0(V) - c_D dT_2(V) \quad (6.11)$$

$$\frac{d(dC_2(V))}{dt} = \Phi(V) [\mathbf{j}_C dT_0(V) - c_{CT} dC_2(V)] \quad (6.12)$$

Substituindo a relação (6.9) em (6.11) e (6.12) e resolvendo as equações diferenciais obtemos:

$$dT_2(V) = \frac{\mathbf{j}_T}{c_D} \Phi(V) (1 - E^{-c_D t}) T_0 \mathbf{x}(V) dV \quad (6.13)$$

$$dC_2(V) = \frac{\mathbf{j}_C}{c_{CT}} (1 - E^{-\Phi(V) c_{CT} t}) T_0 \mathbf{x}(V) dV \quad (6.14)$$

A birrefringência é determinada pelo número de cromóforos alinhados, dados pelas equações (6.13) e (6.14) da forma:

$$d\Delta n_F(V) = A_T dT_2(V) + A_C dC_2(V) \quad (6.15)$$

onde $d\Delta n_F(V)$ é o índice de refração na formação do sinal gerado pelos cromóforos em cavidades com volumes entre V e $V+dV$. Substituindo as equações (6.13) e (6.14) em (6.15) obtém-se a equação da evolução temporal na formação da birrefringência (durante a excitação com luz) para os cromóforos em cavidades com volumes entre V e $V+dV$, dada por:

$$\begin{aligned} d\Delta n_F = & A_T T_0 \frac{\mathbf{j}_T}{c_D(T)} \Phi(V) [1 - E^{-c_D(T)t}] \mathbf{x}(V) dV + \\ & A_C T_0 \frac{\mathbf{j}_C}{c_{CT}(T)} [1 - E^{-\Phi(V) c_{CT}(T)t}] \mathbf{x}(V) dV \end{aligned} \quad (6.16)$$

Integrando a equação (6.16) sobre os cromóforos contidos em todas as cavidades da distribuição $\xi(V)$ nos limites de volume entre zero e infinito e, redefinindo $A_T = T_0 A_T$ e $A_C = T_0 A_C$ obtém-se a birrefringência macroscópica dada por:

$$\begin{aligned} \Delta n_F = & A_T \frac{\mathbf{j}_T}{c_D(T)} [1 - E^{-c_D(T)t}] \int_0^\infty \mathbf{x}(V) \Phi(V) dV + \\ & A_C \frac{\mathbf{j}_C}{c_{CT}(T)} \int_0^\infty \mathbf{x}(V) [1 - E^{-\Phi(V) c_{CT}(T)t}] dV \end{aligned} \quad (6.17)$$

Escrevendo a equação acima em função da participatividade obtemos:

$$\Delta n_F = A_T \frac{\mathbf{j}_T}{c_D(T)} \int_0^\infty \Xi_T(V) \mathbf{x}(V) dV + A_C \frac{\mathbf{j}_C}{c_{CT}(T)} \int_0^\infty \Xi_C \mathbf{x}(V) dV \quad (6.18)$$

As equações que descrevem a queda do sinal (quando a luz de excitação for desligada) são obtidas do diagrama da figura 6.4 fazendo-se as taxas de foto-orientação, ϕ_T e ϕ_C iguais a zero nas equações (6.11) e (6.12) As equações de taxa na queda para os cromóforos contidos em cavidades entre V e $V+dV$ são dadas por:

$$\frac{d(dT_2)}{dt} = -c_D(dT_2) \quad (6.19)$$

$$\frac{d(dC_2)}{dt} = -c_{CT}\Phi(V)(dC_2) \quad (6.20)$$

Cujas soluções são dadas por:

$$dT_2 = (dT_2)_0 E^{-c_D t} \quad (6.21)$$

$$dC_2 = (dC_2)_0 E^{-c_{CT}\Phi(V)t} \quad (6.22)$$

As amplitudes $(dT_2)_0$ e $(dC_2)_0$, que são as constantes de integração, são obtidas usando-se as amplitudes induzidas ao final do processo de formação da birrefringência (para $t = t_F$) e são respectivamente iguais às equações (6.13) e (6.14) com $t = t_F$. Substituindo estas equações respectivamente em (6.21) e (6.22) obtém-se:

$$\Delta n_Q = A_T \frac{j_T}{c_D} \left[1 - E^{-c_D (T)t_F} \right] \int_0^\infty \Phi(V) \mathbf{x}(V) dV E^{-c_D t} +$$

$$A_C \frac{j_C}{c_{CT}} \int_0^\infty \mathbf{x}(V) \left[1 - E^{-\Phi(V) c_{CT} (T)t_F} \right] E^{-\Phi(V) c_{CT} t} dV \quad (6.23)$$

Escrevendo a equação acima em função da participatividade obtemos:

$$\Delta n_Q = A_T \frac{j_T}{c_D} \int_0^\infty \Xi_T(V, t_F) \mathbf{x}(V) dV E^{-c_D t} +$$

$$A_C \frac{j_C}{c_{CT}} \int_0^\infty \Xi_C(V, t_F) \mathbf{x}(V) E^{-\Phi(V) c_{CT} t} dV \quad (6.24)$$

Com o modelo de volume livre cada termo das dinâmicas de formação e queda da birrefringência, representadas respectivamente pelas equações (6.18) e (6.24), dão origem à uma distribuição de tempos característicos e uma distribuição de amplitudes associadas à estes tempos. Ao fazer um ajuste da evolução temporal do sinal experimental da birrefringência usando uma função biexponencial (quando na verdade a função que o realmente representa é uma distribuição de tempos) o que se obtém são resultados de difícil interpretação. O efeito anômalo, de aumento do tempo característico rápido de queda com a temperatura para temperaturas entre 20 a $\cong$ 140 K, mostrado nas figuras 5.10 e 5.11, capítulo 5 é um “artefato”, pois ajustamos uma curva

que não tem o formato biexponencial com uma função biexponencial (como foi discutido na seção 5.3.2.1).

6.5 Efeitos no comportamento do sinal de birrefringência fotoinduzida devido ao volume livre.

Na análise do sinal da birrefringência com o modelo por nós proposto temos novos parâmetros que descrevem o volume livre (por exemplo, ΔV e $\bar{V}$), alargamentos não homogêneos dos tempos e das amplitudes características associadas a cada processo físico responsável pela birrefringência. Nesta seção são feitas algumas discussões que ajudam a prever o comportamento do sinal, auxiliando na compreensão intuitiva do que ocorre na amostra.

- **Em princípio, todas as moléculas azobenzênicas são fotoisomerizáveis:** $\Phi(V)$ é uma função não nula para todos os valores de V . Entretanto, aquelas moléculas azobenzênicas que possuem reatividades muito pequenas, tal que no tempo de medida não contribuem ao sinal, serão consideradas não fotoisomerizáveis.
 - O tempo característico rápido de queda em função da temperatura, obtido ajustando-se as curvas experimentais por uma biexponencial, não é necessariamente máximo para $T = 0$: Com o primeiro postulado pode-se entender o comportamento anômalo observado nos tempos característicos rápidos de relaxação em função da temperatura para temperaturas baixas mostrados nas figuras 5.10 e 5.11 do capítulo 5. Nas amostras de PS dopadas com DR1, as flutuações térmicas fazem o tempo característico rápido de queda do sinal aumentar entre as temperaturas de 0 a $\cong 140$ K. Em temperaturas mais altas, por ser um processo termicamente ativado, este tempo característico passa a diminuir com a temperatura. Em um processo termicamente ativado, o tempo de queda rápido atribuído à isomerização cis→trans das moléculas azobenzênicas deveria ser máximo em $T = 0$, entretanto, isto não ocorre na prática. Este fato pode ser compreendido da seguinte forma: mostramos na figura 6.2 que o aumento da temperatura produz um alargamento da função Φ . Assim, para $T = 0$, Φ é uma função degrau centrada em
-

V_c onde $\Phi = 1$ se $V > V_c$ e $\Phi = 0$ se $V < V_c$. Mas aumentando-se a temperatura os cromóforos contidos em cavidades com volumes maiores que V_c têm sua reatividade diminuída, causando um aumento nos tempos característicos. Por outro lado, os cromóforos contidos em volumes menores que V_c , passam a ter reatividade e participatividade maior do que tinham antes de se aumentar a temperatura. O aumento da participatividade de cromóforos pouco reativos também contribui com o aumento no tempo característico médio. Desta forma, a temperatura reduz a reatividade média das moléculas participativas o que se reflete num aumento do tempo característico efetivo medido [40]. Como veremos, as simulações do comportamento da queda da birrefringência reproduzem os resultados obtidos.

- **O máximo da amplitude do sinal em função da temperatura não ocorre, necessariamente em $T = 0$ K:** Sem levar em conta a distribuição de volumes livres, devia-se esperar que o máximo da amplitude do sinal de birrefringência deveria ocorrer em $T = 0$ K, onde inexistem mecanismos de desalinhamento por difusão angular e por decaimento cis→trans, ambos termicamente ativados. Mas o fato é que com o aumento da temperatura a função de reatividade dada pela equação (6.3) é alargada. Assim, com o aumento da temperatura mais cromóforos tornam-se fotoisomerizáveis passando a contribuir para o sinal da birrefringência. Isto explica o aumento na amplitude da birrefringência para temperaturas entre 0 a $\cong 180$ K mostrado nas figuras 5.12 e 5.13 do capítulo 5. No entanto, para temperaturas suficientemente altas, os mecanismos termicamente ativados predominam e a amplitude do sinal diminui com a temperatura. As simulações que mostraremos adiante prevêem este comportamento para um grande conjunto de valores dos parâmetros que descrevem o volume livre.
 - **A amplitude do sinal na amostra tratada termicamente é sempre menor que na amostra resfriada rapidamente para qualquer temperatura:** O volume médio das cavidades na amostra
-

tratada termicamente é menor que na amostra resfriada rapidamente. Portanto, em qualquer temperatura a reatividade média dos cromóforos na amostra tratada termicamente é menor. Quanto menor a reatividade média, menor é a taxa de formação da birrefringência. Como discutimos, a taxa de difusão angular térmica não depende da reatividade nem do volume livre da amostra, provocando a queda do sinal de birrefringência tanto para uma amostra com volume livre grande quanto pequeno. Como neste último o sinal demora mais para formar, sua amplitude é menor. Este comportamento também é previsto pelas simulações que mostraremos na seção 6.7.

6.6 Aproximações do modelo de volume livre.

As equações deste modelo de volume livre envolvem integrais de funções complicadas, as quais devem ser resolvidas numericamente. Para facilitar os cálculos computacionais e tornar o modelo mais facilmente aplicável é conveniente introduzir simplificações, aproximando-as as funções mais complicadas por outras mais simples ou que possam ser computadas mais rapidamente. A primeira simplificação pode ser feita usando-se o fato que a função erro complementar $\text{erfc}(-x)$ é praticamente igual a função tangente hiperbólica, $\tanh(x)$. Com um ajuste no argumento da função $\tanh(x)$, pode-se fazer:

$$\frac{1}{2} \text{erfc}\left(\frac{V_c - V}{\Delta V}\right) \cong \frac{1}{2} \left[1 + \tanh\left(1.25 \frac{V - V_c}{\Delta V}\right) \right] \quad (6.25)$$

onde se encontrou um fator 1,25 para o melhor ajuste entre as duas funções. A figura 6.5 mostra quão boa é esta aproximação para $V_c = 1$ e $\Delta V = 0.25$, sendo que ela se mantém boa para quaisquer valores típicos de V_c e ΔV . Computacionalmente é muito mais rápido calcular a tangente hiperbólica do que a função erro complementar.

Figura 6.5: Comparação entre as funções erro complementar e tangente hiperbólica.

Da mesma forma, pode-se simplificar a função $\xi(V)$ se usarmos $\alpha = 3$ na equação (6.6). Robertson calcula o valor de α para o poliestireno e obtém o valor de $\cong 2,65$. Este parâmetro determina o alargamento a distribuição gama, assim como faz o parâmetro $\bar{V}$. Como $\bar{V}$ é um parâmetro ajustável, pode-se redefini-lo de forma que o alargamento devido a transformação de $\alpha = 2,65$ para $\alpha = 3$ seja compensada com um valor para $\bar{V}$ menor que aquele que seria obtido se $\alpha = 2,65$. Como já foi discutido na seção 6.2.3, $\bar{V}$ não é um volume muito bem definido de forma que o arredondamento em α não afeta as nossas discussões sobre o valor de $\bar{V}$. Com isso, $\xi(V)$ transformase em:

$$x(V) = \frac{27}{2\bar{V}} \left[\frac{V}{\bar{V}} \right]^2 E^{-\frac{3V}{\bar{V}}} \quad (6.26)$$

A equação (6.26) é uma distribuição de Poisson e é mais rapidamente computável no processo de ajuste com os dados experimentais.

6.7 Simulações.

Nossos resultados experimentais são as medidas de evolução temporal dos sinais de birrefringência e suas amplitudes em função da temperatura. Nesta seção o objetivo principal é mostrar as simulações com o nosso modelo para analisar e ajustar a evolução temporal de cada termo das equações (6.18) e (6.24) e as suas amplitudes em função da temperatura. Para cada termo, serão mostradas famílias de curvas variando-se

os parâmetros que descrevem o volume livre, como $\bar{V}$ e ΔV , e também, famílias de curvas obtidas variando-se os coeficientes das taxas de transição (ϕ_T , ϕ_C , χ_D e χ_{CT}) e as energias de ativação.

Para melhor compreender o comportamento do sinal da birrefringência em função dos parâmetros de volume livre apresentaremos inicialmente os casos mais simples. O primeiro caso é fazer energia de ativação igual a zero que corresponde a eliminar o efeito dos processos termicamente ativados (somente aparecem os efeitos de volume livre). Da mesma forma, para analisar o comportamento em função das energias de ativação e dos coeficientes de ϕ_T , ϕ_C , χ_D e χ_{CT} , fazemos a função de reatividade, $\Phi(V)$, igual a 1 (sem influência do volume livre). Assim, poderemos analisar a influência de cada parâmetro e sua importância isoladamente.

O modelo de volume livre envolve muitos parâmetros. Nas seções seguintes nos limitaremos a mostrar as famílias de curvas mais relevantes para a compreensão da influência do volume livre nos mecanismos de formação e queda da birrefringência fotoinduzida.

A birrefringência mostrada nas simulações estão dadas em unidades arbitrárias. Enquanto fizermos as simulações, interessa-nos apenas o comportamento das curvas de uma dada família e suas amplitudes relativas.

6.7.1 Análise da formação da birrefringência em função da temperatura.

A formação do sinal de birrefringência é dada pela equação (6.18) que contém dois termos: o primeiro dá a contribuição à birrefringência dos cromóforos em trans, e o segundo dá a contribuição à birrefringência devido aos cromóforos em cis. O primeiro termo da formação da birrefringência é dado por:

$$\Delta n_{Trans} = A_T \frac{j_T}{c_D(T)} \left[1 - E^{-c_D(T)t} \right] \int_0^\infty x(V) \Phi(V) dV \quad (6.27)$$

sendo $\chi_D(T)$ dado por:

$$c_D(T) = c_{D\infty} E^{-\frac{E_D}{k_B T}} \quad (6.28)$$

enquanto que o segundo termo da formação da birrefringência é dado por:

$$\Delta n_{Fcis} = A_C \frac{j_c}{c_{CT}(T)} \int_0^\infty \mathbf{x}(V) [1 - E^{-\Phi(V)c_{CT}(T)t}] dV \quad (6.29)$$

sendo $\chi_{CT}(T)$ dado por:

$$c_{CT}(T) = c_{CT0} + c_{CT\infty} E^{\frac{E_{CT}}{k_B T}} \quad (6.30)$$

onde $\chi_{D\infty}$, $\chi_{CT\infty}$ e χ_{CT0} são constantes.

Os termos Δn_{Ftrans} e Δn_{Fdis} possuem dependências diferentes com o volume livre. Isto ocorre, pois a taxa χ_{D^*} , como justificamos na seção 6.3, não depende do volume livre local. No entanto, se fizermos $\Phi(V) = 1$ ambos os termos mostrarão o mesmo comportamento em função das energias de ativação e das taxas de transição.

6.7.1.1 Análise da birrefringência sem o efeito do volume livre.

Fazendo $\Phi(V) = 1$, i.e. sem considerar o efeito do volume livre, os termos rápidos e lentos apresentam o mesmo comportamento em função da temperatura; portanto, basta analisarmos qualquer um deles, por exemplo, o termo Δn_{Ftrans} . Os parâmetros relevantes neste caso são: a energia de ativação E_b e o coeficiente da taxa de decaimento $\chi_{D\infty}$. As figuras 6.6 e 6.7 mostram o comportamento da amplitude do sinal de birrefringência para um tempo de excitação de 100 s, calculada através da equação (6.27), em função da temperatura para diferentes valores dos parâmetros E_b e $\chi_{D\infty}$. Os parâmetros fixados para simular estas figuras estão mostrados na tabela 6.1.

Tabela 6.1: Parâmetros usados para obter as curvas das figuras 6.6 e 6.7.

Figura 6.6	Figura 6.7
$\Phi(V)=1$	$\Phi(V)=1$
$A_r=1$	$A_r=1$
$\varphi_T=0,05 \text{ s}^{-1}$	$\varphi_T=0,05 \text{ s}^{-1}$
$t_F=100 \text{ s}$	$t_F=100 \text{ s}$
$\chi_{D\infty}=10 \text{ s}^{-1}$	$E_D=9 \text{ kJ/mol}$

Observa-se das figuras acima que os valores da energia de ativação e do coeficiente da taxa de difusão angular não alteram a amplitude das curvas em temperaturas baixas. A temperatura na qual ocorre o início da queda de $\Delta n_{F \text{ trans}}$ é bastante sensível à energia de ativação e pouco sensível ao coeficiente $\chi_{D\infty}$. Nos nossos resultados a diminuição da amplitude da birrefringência ocorre a partir de 180 K, o que sugere, por hora, uma energia de ativação de aproximadamente 15 kJ/mol.

6.7.1.2 Análise do termo $\Delta n_{F \text{ trans}}$ com o efeito do volume livre.

Agora, para analisar apenas a influência do volume livre tiramos a dependência da taxa χ_D com a temperatura, fazendo $E_D = 0$. Neste caso, os parâmetros relevantes que determinam o comportamento do termo $\Delta n_{F \text{ trans}}$ são: o volume médio, $\bar{V}$, da distribuição $\xi(V)$ e o coeficiente de flutuação térmica ΔV_0 definido pela equação (6.2). As figuras 6.8 e 6.9 mostram respectivamente o comportamento da amplitude referente ao termo $\Delta n_{F \text{ trans}}$ como função de $\bar{V}$ e ΔV_0 . Os parâmetros fixados para simular estas figuras estão mostrados na tabela 6.2.

Tabela 6.2: Parâmetros usados para obter as curvas das figuras 6.8 e 6.9.

Figura 6.8	Figura 6.9
$A_T=1$	$A_T=1$
$\varphi_T=0,05 \text{ s}^{-1}$	$\varphi_T=0,05 \text{ s}^{-1}$

$t_F=100 \text{ s}$	$t_F=100 \text{ s}$
$\chi_{D\infty}=10 \text{ s}^{-1}$	$\chi_{D\infty}=10 \text{ s}^{-1}$
$E_D=0$	$E_D=0$
$V_C=1$	$V_C=1$
$\Delta V_0=0,005$	$\bar{V}=0,5$

Na figura **6.8** observa-se que: i) para $\bar{V}$ maiores que $\approx 2V_C$, $\Delta n_{F \text{ trans}}$ diminui com a temperatura; ii) para $\bar{V}$ menores que $\approx 2V_C$, $\Delta n_{F \text{ trans}}$ aumenta com a temperatura; iii) em qualquer dos casos, quanto menor for $\bar{V}$ menor é a amplitude de $\Delta n_{F \text{ trans}}$, qualquer que seja a temperatura. No primeiro caso, a reatividade média dos cromóforos diminui com a temperatura pois o aumento das flutuações sempre diminuem a reatividade dos cromóforos em cavidades maiores que V_C , como justificamos na seção **6.5**. Ao contrário, no segundo caso, ($\bar{V} < \approx 2V_C$), quando o volume médio das cavidades é menor que V_C as flutuações térmicas aumentam a reatividade média dos cromóforos observáveis (ou participativo) fazendo $\Delta n_{F \text{ trans}}$ aumentar com a temperatura. O comportamento descrito em (iii) foi explicado em detalhes na seção **6.5**. A figura **6.8** mostra como a redução em $\bar{V}$ reduz a amplitude da birrefringência, o que corresponde aos resultados que se obtém experimentalmente com o tratamento térmico das amostras.

Na figura **6.9** mostra-se isoladamente a influência do parâmetro ΔV_0 que determina a flutuação térmica do volume das cavidades. Este é o parâmetro responsável pelo aumento da amplitude da birrefringência em função da temperatura, na região de baixas temperaturas. Na figura **6.9** é mostrado uma família de curvas fixando-se o parâmetro $\bar{V} = 0,5$. Valores maiores de $\bar{V}$ implicam em uma dependência menos sensível de $\Delta n_{F \text{ trans}}$ com o parâmetro ΔV_0 .

6.7.1.3 Análise do termo $Dn_{F \text{ cis}}$ com a influência do volume livre.

Neste caso, para analisar apenas a influência dos parâmetros de volume livre fazemos $E_{CT} = 0$ na equação **(6.29)**. As figuras **6.10** e **6.11** mostram o comportamento das curvas correspondentes ao termo rápido em função da variação de $\bar{V}$ e ΔV_0 respectivamente. Os parâmetros fixados para simular estas figuras estão mostrados na tabela **6.3**.

Tabela 6.3: Parâmetros usados para obter as curvas das figuras 6.10 e 6.11.

Figura 6.10	Figura 6.11
$A_T=1$	$A_T=1$
$\phi_C=0,05 \text{ s}^{-1}$	$\phi_C=0,05 \text{ s}^{-1}$
$t_F=100 \text{ s}$	$t_F=100 \text{ s}$
$\chi_{CT\infty}=10 \text{ s}^{-1}$	$\chi_{CT\infty}=10 \text{ s}^{-1}$
$E_{CT}=0$	$E_{CT}=0$
$V_C=1$	$V_C=1$
$\Delta V_0=0,005$	$\bar{V}=0,5$

A figura **6.10** mostra um comportamento um pouco diferente daquele mostrado para o termo $\Delta n_{F \text{ trans}}$ na figura **6.8**. As diferenças marcantes são: i) não há valores de $\bar{V}$ tal que $\Delta n_{F \text{ cis}}$ diminua com a temperatura e ii) $\Delta n_{F \text{ cis}}$ é mais sensível à variação de $\bar{V}$ para os mesmos valores dos parâmetros fixos, tendendo a saturar mais rapidamente.

Na figura **6.11** observa-se que o parâmetro ΔV_0 determina o mesmo comportamento em $\Delta n_{F \text{ cis}}$ que o parâmetro $\bar{V}$, fazendo com que a birrefringência cresça em temperaturas baixas e sature rapidamente comparado com a mesma variação em ΔV_0 para o termo $\Delta n_{F \text{ trans}}$. O termo $\Delta n_{F \text{ cis}}$ determina o aumento na amplitude da birrefringência em baixas temperaturas de modo mais sensível que $\Delta n_{F \text{ trans}}$. Nesta figura fixamos o parâmetro $\bar{V} = 0,5$. Valores maiores de $\bar{V}$ faz com que $\Delta n_{F \text{ cis}}$ varie mais lentamente em função da temperatura para qualquer valor de ΔV_0 .

6.7.2 Análise da evolução temporal da birrefringência.

Um conjunto de parâmetros que descreve bem o comportamento da birrefringência em função da temperatura pode não representar bem a sua evolução temporal. É claro que um conjunto de parâmetros só representará as condições da amostra se ajustar ao mesmo tempo a evolução temporal e a amplitude em função da temperatura. Portanto, a análise da evolução temporal permitirá restringir os valores dos parâmetros ajustáveis.

6.7.2.1 Análise da evolução temporal da formação sem influência do volume livre.

Assim como na análise em função da temperatura, convém fazer $\Phi(V) = 1$ na equação (6.18), para obter o comportamento da evolução temporal sem levar em conta o volume livre. Neste caso, as equações que descrevem os termos rápidos e lentos são semelhantes, portanto, basta analisar a evolução temporal de uma delas. Analisaremos o termo $\Delta n_{F \text{ trans}}$.

O comportamento da evolução temporal devido à variação de E_D e de χ_{D^∞} são mostrados respectivamente nas figuras 6.12 e 6.13. Os parâmetros fixados para simular estas figuras estão mostrados na tabela 6.4.

Tabela 6.4: Parâmetros usados para obter as curvas das figuras 6.12 e 6.13

Figura 6.12	Figura 6.13
$\Phi(V)=1$	$\Phi(V)=1$
$A_T=1$	$A_T=1$
$\phi_T=0,05 \text{ s}^{-1}$	$\phi_T=0,05 \text{ s}^{-1}$
$T=200 \text{ K}$	$T=200 \text{ K}$
$\chi_{D^\infty}=10 \text{ s}^{-1}$	$E_D=9 \text{ kJ/mol}$

Nas figuras acima se mostra que o tempo de saturação do sinal é sensível às variações de E_D e $\chi_{D\infty}$, sendo que, quanto maior E_D , maior o tempo de saturação. Ao contrário, quanto maior $\chi_{D\infty}$ menor o tempo de saturação da birrefringência. Isto restringe bastante os valores de E_D que ajustam os dados experimentais (as curvas nesta figura foram obtidas para a temperatura de 200 K). O resultado experimental nesta temperatura mostra que a curva mais semelhante é aquela obtida experimentalmente (não mostrada na figura) usando-se $E_D = 9$ kJ/mol. No entanto, o resultado experimental a esta temperatura pode estar sujeito a uma forte influência do volume livre. Ao levarmos em conta o volume livre talvez seja necessário escolher outro valor de E_D que satisfaça a evolução temporal experimental.

6.7.2.1.1 Evolução temporal do termo $\Delta n_{F \text{ trans}}$ com a influência do volume livre.

Para analisar apenas a dependência da evolução temporal do termo lento como função dos parâmetros de volume livre fazemos $E_D = 0$. Na análise do comportamento da evolução temporal com a variação de ΔV_0 convém salientar dois casos: se $\bar{V} < V_c$ ou se $\bar{V} > V_c$. As figuras **6.14** e **6.15** mostram cada um destes casos. Os parâmetros fixados para simular estas figuras estão mostrados na tabela **6.5**.

Tabela 6.5: Parâmetros usados para obter as curvas das figuras

6.14 e 6.15.

Figura 6.14	Figura 6.15
$A_T=1$	$A_T=1$
$\phi_T=0,05 \text{ s}^{-1}$	$\phi_T=0,05 \text{ s}^{-1}$
$T=200 \text{ K}$	$T=200 \text{ K}$
$\chi_{D\infty}=0,1 \text{ s}^{-1}$	$\chi_{D\infty}=0,1 \text{ s}^{-1}$
$E_D=0$	$E_D=0$
$V_C=1$	$V_C=1$
$\bar{V}=0,5$	$\bar{V}=1,5$

A diferença entre as famílias de curvas nas figuras **6.14** e **6.15** é que na primeira, onde $\bar{V} = 0,5 V_C$ a amplitude de $\Delta n_{F \text{ trans}}$ aumenta com o aumento na flutuação térmica enquanto na segunda, onde $\bar{V} = 1,5 V_C$, a amplitude de $\Delta n_{F \text{ trans}}$ diminui com o aumento na flutuação térmica. Este fato é esperado. A flutuação térmica aumenta a participatividade dos cromóforos contidos em cavidades menores que V_C . Quando a média das cavidades é consideravelmente menor que V_C , a participatividade média aumenta com a flutuação térmica e conseqüentemente a amplitude da birrefringência. Do contrário, a flutuação térmica diminui a participatividade das moléculas contidas em cavidades maiores que V_C . Quando a média das cavidades é consideravelmente maior que V_C , a participatividade média diminui com a flutuação térmica e conseqüentemente a amplitude da birrefringência.

A figura **6.16** mostra a evolução temporal do termo lento para alguns valores de $\bar{V}$. Os parâmetros fixados para simular esta figura estão mostrados na tabela **6.6**.

Na figura **6.16** o aumento da amplitude com o volume médio ao aumento na reatividade média dos cromóforos.

As figuras **6.14**, **6.15** e **6.16** mostram que o tempo de saturação do termo $\Delta n_{F \text{ trans}}$ é pouco sensível aos parâmetros que descrevem o volume livre.

6.7.2.1.2 Evolução temporal do termo $\Delta n_{F \text{ cis}}$ com a influência do volume livre.

Como nas seções anteriores, analisamos a evolução temporal do termo rápido fazendo $E_{CT} = 0$. As figuras **6.17** e **6.18** mostram as famílias de curvas em que fizemos variar os parâmetros $\bar{V}$ e ΔV_0 respectivamente. Os parâmetros fixados para simular estas figuras estão mostrados na tabela **6.7**.

Tabela 6.7: Parâmetros usados para obter as curvas das figuras 6.17 e 6.18

Figura 6.17	Figura 6.18
$A_C=1$	$A_C=1$
$\phi_C=0,05 \text{ s}^{-1}$	$\phi_T=0,05 \text{ s}^{-1}$
$T=200 \text{ K}$	$T=200 \text{ K}$
$\chi_{CT\infty}=0,1 \text{ s}^{-1}$	$\chi_{CT\infty}=0,1 \text{ s}^{-1}$

$E_{CT}=0$	$E_{CT}=0$
$V_C=1$	$V_C=1$
$\Delta V_0=0,003$	$\bar{V}=0,5$

Observa-se destas figuras que $\Delta n_{F \text{ cis}}$ tende a saturar mais rapidamente com o aumento dos parâmetros $\bar{V}$ e ΔV_0 . Estas famílias de curvas possuem aproximadamente o mesmo comportamento que $\Delta n_{F \text{ trans}}$ (figuras 6.14 e 6.15) em função dos parâmetros $\bar{V}$ e ΔV_0 . Assim como no caso de $\Delta n_{F \text{ trans}}$, se $\bar{V} > V_C$ a amplitude de $\Delta n_{F \text{ cis}}$ decresce com o aumento do parâmetro ΔV_0 (este caso não é mostrado).

6.7.2.2 Evolução temporal da queda da birrefringência.

De acordo com a equação (6.24), a queda da birrefringência é representada por dois termos. O primeiro dá a contribuição à birrefringência dos cromóforos em trans, e é dado por:

$$\Delta n_{Qtrans} = \left(A_T \frac{j_T}{c_D(T)} \left[1 - E^{-c_D(T)t_F} \right] \int_0^\infty \Phi(V) \mathbf{x}(V) dV \right) E^{-c_D t} \quad (6.31)$$

O segundo termo da equação (6.24) dá a contribuição à birrefringência dos cromóforos em cis, e é dado por:

$$\Delta n_{Qcis} = A_C \frac{j_C}{c_{CT}(T)} \int_0^\infty \mathbf{x}(V) \left[1 - E^{-\Phi(V) c_{CT}(T) t_f} \right] E^{-\Phi(V) c_{CT} t} dV \quad (6.32)$$

Nas seções abaixo, analisaremos cada um destes termos separadamente.

6.7.2.2.1 Evolução temporal do termo Δn_{Qtrans} .

A análise deste termo é simples, pois o tempo de queda não depende do volume livre. Apenas a amplitude inicial do decaimento (mostrado entre parênteses na equação (6.31)) depende do volume livre. Com isto, o tempo de decaimento obedece à função de Arrhenius, quaisquer que sejam os parâmetros de volume livre.

6.7.2.2.2 Evolução temporal do termo Δn_{Qcis} .

A análise do termo Δn_{Qcis} , dada pela equação (6.32), revela o efeito de aumento no tempo característico em função da temperatura mostrado nas figuras 5.10 e 5.11 do capítulo 5 e descrito na seção 6.5 deste capítulo.

A figura 6.19 mostra a evolução temporal de uma família de curvas para diferentes temperaturas. Fixando $E_D = 0$ e $E_{CT} = 0$, os comportamentos destas curvas não são influenciados pelos processos de perda da birrefringência termicamente ativados. Os parâmetros fixados para simular as curvas destas figuras estão mostrados na tabela 6.8.

Tabela 6.8 Parâmetros usados para obter as curvas na figura

6.19.

$A_C=1$
$\phi_C=0,05 \text{ s}^{-1}$
$\chi_{CT\infty}=0,1 \text{ s}^{-1}$
$E_{CT}=0$
$V_C=1$
$\bar{V}=0,5$
$\Delta V_0=0,003$

Figura 6.19: Família de curvas da evolução temporal de $\Delta n_{Q \text{ cis}}$ para diferentes valores da temperatura.

Como a reprodutibilidade das curvas de formação e decaimento do sinal da birrefringência nas medidas experimentais é ruim, é mais conveniente analisar o comportamento geral das curvas. Para isto seguiremos o seguinte procedimento. Tendo em vista que na literatura frequentemente se ajustam as curvas com funções biexponenciais aqui faremos o mesmo. Tomaremos as curvas teóricas simuladas com o modelo e também as ajustaremos com funções biexponenciais. Deste ajuste determinaremos os valores das duas constantes características de tempo em função da temperatura. Este procedimento é um pouco não usual, mas permite avaliar o que se encontra na literatura. Os resultados obtidos para as duas constantes de tempo com este procedimento são mostrados na figura 6.20.

Figura 6.20: Comportamento dos tempos característicos obtidos do ajuste biexponencial da evolução temporal de $\Delta n_{Q \text{ cis}}$ em função da temperatura.

Na figura **6.20** se pode observar que ambos os tempos característicos do ajuste biexponencial aumentam com a temperatura (na região de baixa temperatura) como consequência da flutuação térmica do volume das cavidades. Este é um dos resultados sistemáticos que obtemos dos nossos resultados e que é previsto pelo modelo de volume livre. Note que a diminuição dos tempos característicos em função da temperatura, para altas temperaturas, não é devido ao fato do processo ser termicamente ativado, pois nesta simulação fizemos $E_{CT} = 0$, ou seja, a diminuição dos tempos característicos do ajuste biexponencial em altas temperaturas é também uma consequência do aumento das flutuações térmicas. Podemos concluir que o aumento na flutuação térmica faz diminuir, em média, os tempos característicos de queda da birrefringência em temperaturas muito baixas e muito altas.

6.8 Ajustes do modelo com os dados experimentais.

Os parâmetros usados no modelo que esperamos obter para explicar as curvas experimentais devem ajustar, ao mesmo tempo, as evoluções temporais para diferentes temperaturas e as amplitudes do sinal da birrefringência em função da temperatura.

A figura **6.21** mostra um ajuste das curvas de evolução temporal do sinal da birrefringência usando o modelo de volume livre para a amostra de PS que foi resfriada rapidamente. Os valores dos parâmetros usados para fazer este ajuste estão mostrados na tabela **6.9**. Como pode ser visto da figura o ajuste simultâneo das curvas para diferentes temperaturas é bastante razoável o que é a primeira indicação da qualidade do nosso modelo.

Tabela 6.9: Parâmetros usados para obter as curvas da figura 6.21, 6.22 e 6.23.

$A_c=9$	$\chi_{CT\infty}=10 \text{ s}^{-1}$
$A_T=0,07$	$\chi_{CT0}=0,25 \text{ s}^{-1}$
$\phi_c=0,05 \text{ s}^{-1}$	$\chi_{D\infty}=0,02 \text{ s}^{-1}$
$\phi_T=0,05 \text{ s}^{-1}$	$V_c=1$
$E_{CT}=7,8 \text{ kJ/mol}$	$\bar{V}=0,9$
$E_D=6 \text{ kJ/mol}$	$\Delta V_0=0,004$

Figura 6.21: Ajuste das curvas de evolução temporal do sinal de birrefringência usando o modelo de volume livre para três temperaturas de 20, 180, 330 K.

Na figura 6.22 mostramos o ajuste da amplitude da birrefringência para diferentes valores de temperatura. Os parâmetros usados para fazer este ajuste possuem os mesmos valores usados para ajustar as curvas de crescimento do sinal, dados na tabela 6.9.

Figura 6.22: Ajuste da amplitude do sinal de birrefringência com a temperatura para a amostra de PS resfriada usando o modelo de volume livre.

Usando os mesmos valores para os parâmetros de ajuste mostrados na tabela 6.9 determinamos com o modelo o tempo rápido de queda do sinal da birrefringência em função da temperatura e os comparamos com os tempos

característicos rápidos de queda experimentais. O comportamento do tempo rápido de decaimento em função da temperatura, para a amostra resfriada, foi mostrado na figura 5.10. A comparação desta curva com os resultados do modelo está mostrada na figura 6.23.

Figura 6.23: Previsão do modelo para o comportamento do tempo característico rápido de queda em função da temperatura e a comparação com os dados experimentais.

Na figura acima as curvas experimentais e teóricas concordam entre si na dependência com a temperatura, mas as suas amplitudes são um pouco diferentes. Os resultados que mostramos nas figuras 6.21, 6.22 e 6.23 foram os melhores resultados que conseguimos ajustando-se as curvas experimentais através de tentativas e erros. Por esta razão acreditamos que o ajuste das curvas ainda possa ser melhorado. Infelizmente, com os parâmetros da tabela 6.9 não foi possível ajustar a amplitude do sinal de birrefringência em função da temperatura para a amostra tratada termicamente. É esperado que reduzindo apenas o volume livre médio das cavidades, $\bar{V}$, que o modelo ajuste a amplitude em função da temperatura para a amostra tratada. Em relação a figura 6.24 se escolhermos $\bar{V} = 0.05$, obtemos um ajuste para a amostra tratada, que de modo geral, se sobrepõe a curva experimental, mas é incoerente pois prevê que não há sinal para $T < 50$ K. Não conseguimos por tentativa e erro obter um valor de $\bar{V}$, para a amostra tratada, que torna o ajuste razoável mantendo-se fixos os outros valores da tabela 6.9.

Figura 6.24: Ajuste da amplitude do sinal da birrefringência em função da temperatura para a amostra resfriada e tratada.

A razão da discrepância no ajuste da amplitude em função da temperatura para a amostra tratada termicamente é que o parâmetro A_T na tabela 6.9 é muito pequeno, fazendo com que a contribuição do termo $\Delta n_{F \text{ trans}}$ seja quase desprezível. No entanto, pode-se observar nas simulações da figura 6.8 que este termo é sensível ao volume livre médio inicial. Portanto, para que pudéssemos melhor ajustar os gráficos da figura 6.24 deveríamos ter uma contribuição maior deste termo. Mas se modificarmos os valores dos parâmetros conseguiríamos ajustes que melhor representam as amplitudes em função da temperatura, como mostrado na figura 6.25. Mas em contrapartida, os ajustes das evoluções temporais em baixas temperaturas ficam discrepantes. Os valores dos parâmetros usados para o ajuste da figura 6.25 está mostrado na tabela 6.10.

Tabela 6.10: Parâmetros usados para obter as curvas da figura

6.25.

$A_c=0$	$\chi_{CT0}=0,25 \text{ s}^{-1}$
$A_T=0.5$	$\chi_{D\infty}=1 \text{ s}^{-1}$
$\varphi_c=-$	$V_c=1$
$\varphi_T=0,05 \text{ s}^{-1}$	$\bar{V} \text{ (resfriada)}=0,68$
$E_{CT}=-$	$\bar{V} \text{ (tratada)}=0,42$
$E_D=9 \text{ kJ/mol}$	$\Delta V_0=0,003$
$\chi_{CT\infty}=10 \text{ s}^{-1}$

Figura 6.25: Outro possível ajuste da amplitude do sinal da birrefringência em função da temperatura para a amostra resfriada e tratada.

Acreditamos que a dificuldade no ajuste ocorra devido a um erro de aproximação do modelo que pode ocorrer em baixas temperaturas. Como discutimos no capítulo 3, as taxas que provocam a queda da birrefringência, χ_D e χ_{CT} , devem ser muito maiores que as taxas ϕ_T e ϕ_C que induzem a formação da birrefringência. Para os cromóforos em cis alinhados, isto é sempre verdade, pois a taxa χ_{CT} possui um termo independente da temperatura devido ao decaimento cis→trans por tunelamento. Mas no caso dos cromóforos em trans, χ_D é muito pequeno em temperaturas suficientemente baixas, o que implica em $\phi_T \approx \chi_D$. Isto faz com que o alinhamento foto-induzido (das moléculas fotoisomerizáveis) seja grande, saturando a birrefringência, o que não é levado em conta neste modelo. Para explicar a saturação da birrefringência fotoinduzida na região de baixas temperaturas temos que levar em conta a dependência angular do modelo de reorientação, dependência esta que desprezamos de início. Um modelo que alia a dependência angular da reorientação dos cromóforos e o volume livre do polímero está em desenvolvimento.

De qualquer forma, podemos concluir dos ajustes das curvas experimentais, as ordens de grandeza dos parâmetros ajustáveis. Temos que o volume médio da distribuição é de aproximadamente 1 (em unidades de V_C) para a amostra resfriada e $\cong 0,5$ para a amostra tratada. Estes números significam que na amostra resfriada 42% dos cromóforos são fotoisomerizáveis em $T = 0$ K enquanto na amostra tratada, apenas 6% podem fotoisomerizar em $T = 0$. Para o DR1 o volume crítico é de aproximadamente $0.2\text{--}0.3 \text{ nm}^3$ [38].

Através do ajuste com o modelo pudemos concluir que a energia de ativação do processo de decaimento cis→trans é de $\cong 7.8$ kJ/mol. Quando se tenta obtê-la de um ajuste biexponencial esta energia depende da reatividade efetiva dos cromóforos, que por sua vez, depende da temperatura. Isto é mais um exemplo de que o ajuste biexponencial das curvas de birrefringência fotoinduzida não é adequado. O modelo proposto por nós consegue reproduzir quantitativamente os principais aspectos da birrefringência fotoinduzida e as anomalias observadas quando se faz um ajuste biexponencial.

6.9 Aplicabilidade do modelo de volume livre.

O modelo desenvolvido visou descrever a evolução temporal da birrefringência fotoinduzida em azopolímeros tipo *guest-host* com baixas concentrações de cromóforos e baixos sinais de birrefringência. No entanto, sua aplicação pode ser estendida à diversos outros tipos de azopolímeros e a outros fenômenos em que a distribuição de volumes livres determina o comportamento do fenômeno. Por exemplo, a formação de grades de relevo fotoinduzidas (SRG) depende dos ciclos de fotoisomerização dos cromóforos. Em um polímero com volume livre reduzido, a eficiência de formação da grade é menor. Um teste feito em um filme de poli(S-119) mostrou que a eficiência de difração da SRG da amostra tratada termicamente é aproximadamente duas vezes menor que da amostra resfriada. Este resultado está em fase de publicação. Da mesma forma, é esperado que haja influência do volume livre na absorção óptica dos cromóforos em matrizes poliméricas, na geração de segundo harmônico em polímeros, na fluorescência dos cromóforos em polímeros, entre outros fenômenos.

6.9.1 Aplicação do modelo de volume livre à absorção óptica de cromóforos em matrizes poliméricas.

Em geral, quando maior a densidade de cromóforos no estado cis em um polímero menor é a sua densidade óptica. Bombeando estes cromóforos para o estado cis com luz resonante, em uma amostra resfriada lentamente (com volume livre reduzido), uma fração grande de cromóforos é impedida de fotoisomerizar para o estado cis, fazendo com o polímero permaneça com uma densidade óptica maior se comparado à mesma amostra resfriada rapidamente (com volume livre grande). Para a

análise da absorção óptica de corantes em polímeros, nosso modelo pode ser facilmente modificado para adequá-lo à este fenômeno como mostramos a seguir.

Este caso é mais simples de ser tratado pelo modelo do que a birrefringência fotoinduzida. Neste caso, não consideramos o alinhamento dos cromóforos que têm apenas dois estados de isomerização: trans (T_0) e cis (C_0). O diagrama de transição entre T_0 e cis C_0 , sem considerar o volume livre, está mostrado na figura 6.26

Figura 6.26: Diagrama de transição entre os estados trans e cis dos cromóforos para a análise da absorbância sem levar em conta o volume livre da matriz polimérica.

Pelo diagrama acima temos que as equações diferenciais que descrevem a dinâmica entre os dois estados, quando a amostra é iluminada com luz monocromática despolarizada é dado por:

$$\frac{dT_0}{dt} = -j_{TC}T_0 + (j_{CT} + c_{CT})C_0 \quad (6.33)$$

$$\frac{dC_0}{dt} = +j_{TC}T_0 - (j_{CT} + c_{CT})C_0 \quad (6.34)$$

onde, Φ_{TC} , Φ_{CT} e χ_{CT} são respectivamente, a taxa de transição de trans→cis via luz, de cis→trans via luz e cis→trans termicamente ativado.

Com a condição de normalização $T_0 + C_0 = 1$, as soluções das equações (6.33) e (6.34) são dadas por:

$$T_0(t) = \frac{j_{CT} + c_{CT}}{j_{CT} + c_{CT} + j_{TC}} + \frac{j_{TC}}{j_{CT} + c_{CT} + j_{TC}} E^{-(j_{CT} + c_{CT} + j_{TC})t} \quad (6.35)$$

$$C_0(t) = \frac{j_{TC}}{j_{CT} + c_{CT} + j_{TC}} \left[1 - E^{-(j_{CT} + c_{CT} + j_{TC})t} \right] \quad (6.36)$$

O coeficiente de absorção óptico (α_{opt}) devido aos cromóforos em trans é proporcional a T_0 , assim como para os cromóforos em cis a absorbância é proporcional a C_0 . Ou seja:

$$a_{opt}(t) = K_T T_0(t) + K_C C_0(t) \quad (6.37)$$

Na queda, o diagrama da figura 6.27 se reduz ao diagrama mostrado na figura abaixo.

Figura 6.27: Diagrama de transição no escuro entre os estados trans e cis dos cromóforos sem levar em conta o volume livre da matriz polimérica.

As equações diferenciais para a dinâmica das populações de cis e trans no escuro ficam:

$$\frac{dT_0}{dt} = c_{CT} C_0 \quad (6.38)$$

$$\frac{dC_0}{dt} = -c_{CT} C_0 \quad (6.39)$$

cujas soluções são dadas por:

$$C_0(t) = C_0(t_L) E^{-c_{CT}t} \quad (6.40)$$

$$T_0(t) = 1 - C_0(t_L) E^{-c_{CT}t} \quad (6.41)$$

onde t_L é o tempo de irradiação da amostra com luz despolarizada.

Com o volume livre, as taxas de transição que aparecem nos diagramas das figuras 6.26 e 6.27 devem ser ponderados pela reatividade. Assim, a dinâmica dos

cromóforos iluminados contidos nas cavidades com volume entre V e $V+dV$ é esquematizada na figura 6.28

Figura 6.28 Diagrama de transições entre os estados trans e cis para cromóforos iluminados numa matriz polimérica levando-se em conta o volume livre.

Pelo diagrama acima, temos que equações diferenciais para a evolução temporal dos estados cis e trans, para os cromóforos contidos em cavidades com volumes entre V e $V+dV$, são dadas por:

$$\frac{d[dT_0]}{dt} = -\Phi(V)\mathbf{j}_{TC}[dT_0] + \Phi(V)(\mathbf{j}_{CT} + \mathbf{c}_{CT})[dC_0] \quad (6.42)$$

$$\frac{d[dC_0]}{dt} = +\Phi(V)\mathbf{j}_{TC}[dT_0] - \Phi(V)(\mathbf{j}_{CT} + \mathbf{c}_{CT})[dC_0] \quad (6.43)$$

Com o volume livre, a condição de normalização é dada por:

$$dT_0 + dC_0 = \mathbf{x}(V)dV \quad (6.44)$$

As soluções das equações (6.42) e (6.43) com a condição (6.44) são dadas por:

$$dT_0(t) = \left[\frac{\mathbf{j}_{CT} + \mathbf{c}_{CT}}{\mathbf{j}_{CT} + \mathbf{c}_{CT} + \mathbf{j}_{TC}} + \frac{\mathbf{j}_{TC}}{\mathbf{j}_{CT} + \mathbf{c}_{CT} + \mathbf{j}_{TC}} E^{-\Phi(V)(\mathbf{j}_{CT} + \mathbf{c}_{CT} + \mathbf{j}_{TC})t} \right] \mathbf{x}(V)dV \quad (6.45)$$

$$dC_0(t) = \frac{\mathbf{j}_{TC}}{\mathbf{j}_{CT} + \mathbf{c}_{CT} + \mathbf{j}_{TC}} \left[1 - E^{-\Phi(V)(\mathbf{j}_{CT} + \mathbf{c}_{CT} + \mathbf{j}_{TC})t} \right] \mathbf{x}(V)dV \quad (6.46)$$

As equações (6.45) e (6.46) são as contribuições ao coeficiente de absorção dos cromóforos contidos entre os volumes V e $V+dV$, dado por:

$$d\mathbf{a}_{opt}(t) = K_T dT_0(t) + K_C dC_0(t) \quad (6.47)$$

O coeficiente de absorção devido à todos os cromóforos da distribuição é dado pela integral:

$$\mathbf{a}_{opt}(t) = \int_0^{\infty} K_T dT_0(t) + K_C dC_0(t) \quad (6.48)$$

No escuro, a única transição permitida é o decaimento cis→trans. O diagrama que representa a dinâmica fica como mostrado na figura abaixo:

Figura 6.29: Diagrama de transição no escuro entre os estados trans e cis dos cromóforos levando em conta o volume livre da matriz polimérica.

As equações diferenciais para a dinâmica das populações de cis e trans no escuro, com o volume livre, ficam:

$$\frac{d[dT_0]}{dt} = \Phi(V) c_{CT}[dC_0] \quad (6.49)$$

$$\frac{d[dC_0]}{dt} = -\Phi(V) c_{CT}[dC_0] \quad (6.50)$$

cujas soluções são dadas por:

$$dC_0(t) = [dC_0]_0(t_L) E^{-\Phi(V) c_{CT} t} \quad (6.51)$$

$$dT_0(t) = \mathbf{x}(V) dV - [dC_0]_0(t_L) E^{-\Phi(V) c_{CT} t} \quad (6.52)$$

onde t_L é o tempo de irradiação da amostra com luz despolarizada e $[dT_0]_0(t_L)$ e $[dC_0]_0(t_L)$ são as frações de cromóforos contidos nas cavidades com volume entre V e $V+dV$ ao final do tempo de irradiação da amostra, dados pelas equações (6.45) e (6.46) respectivamente. Por fim, o coeficiente de absorção é dado por uma combinação linear das equações (6.51) e (6.52), integrado sobre toda a distribuição de volumes livres:

$$\mathbf{a}_{opt}(t) = \int_0^{\infty} K_T dT_0(t) + K_C dC_0(t) \quad (6.53)$$

6.9.2 Aplicação do modelo de volume livre à um fenômeno qualquer.

Na seção anterior aplicamos o modelo de volume livre para determinar o coeficiente de absorção óptico seguindo o mesmo roteiro que aquele usado para a dedução da birrefringência fotoinduzida. Portanto, o procedimento geral para a dedução da dinâmica de qualquer sistema que dependa do volume livre consiste, simplesmente, em multiplicar as taxas de transição dos cromóforos pela função de reatividade e integrar sobre a contribuição dos cromóforos contidos em todas as cavidades da distribuição. Pode ocorrer que nem todas as taxas sejam dependentes do volume livre. Estas não devem ser multiplicadas pela função de reatividade.

Capítulo 7: Sumário.

Neste trabalho desenvolvemos um modelo para a descrição qualitativa dos resultados de medidas da birrefringência fotoinduzida em amostras poliméricas. O modelo é baseado nos processos de fotoisomerização das moléculas azobenzênicas e leva em conta o volume livre de um material polimérico. No nosso trabalho o modelo foi aplicado com sucesso para analisar os resultados obtidos em amostras do tipo “guest-host” do polímero poliestireno contendo o corante azobenzênico DR1.

O trabalho mostra detalhadamente o comportamento da dinâmica da formação e da queda da birrefringência em função dos termos rápidos e lentos que aparecem no modelo em consequência da variação dos parâmetros que descrevem o volume livre e suas flutuações no PS. A principal contribuição desta tese é considerar no modelo para descrever a birrefringência os efeitos provocados pelo volume livre do polímero e o sucesso obtido é que o modelo proposto explica os principais aspectos dos nossos resultados experimentais, tais como, o aumento da amplitude e do tempo característico rápido em função da temperatura, na região de baixa temperatura. Com a variação dos parâmetros físicos do modelo pudemos de forma coerente explicar a menor amplitude do sinal de birrefringência em amostras tratadas termicamente quando comparadas com amostras resfriadas rapidamente. A proposta do nosso modelo já foi publicada na forma de “letter” na revista *Macromolecular Rapid Communications*, de bom impacto científico.

Nas simulações feitas com o modelo para descrever a dinâmica e a amplitude do sinal em função da temperatura nem todas as possíveis combinações de parâmetros foram apresentadas. Isto poderá ser feito por outros autores para outros propósitos, conforme a conveniência ou para analisar os resultados obtidos com outros sistemas poliméricos de seus interesses. A apresentação do modelo visou deixar de forma clara como o volume livre do polímero influencia os mecanismos de isomerização em matrizes poliméricas sob condições simplificadas. Este trabalho pode ser o primeiro passo para modelos mais complexos, mas necessários, para explicar resultados obtidos em outros sistemas poliméricos como sistema *side-chain*, e/ou sob

outras condições experimentais, como altas intensidades de laser de excitação e valores grandes de parâmetros de ordem. As idéias desenvolvidas foram aplicadas no estudo da birrefringência fotoinduzida, mas podem ser aplicadas em quaisquer outros sistemas cujos processos dependam do volume livre local, por exemplo, medidas de dicroísmo e geração de segundo harmônico.

É interessante enfatizar que muito trabalho ainda há de ser feito para melhor compreender o fenômeno de formação da birrefringência em filmes de materiais poliméricos. Medidas sistemáticas terão de ser feitas para testar a validade do nosso modelo, sendo que um dos maiores problemas a ser resolvido é a falta de reprodutibilidade das medidas experimentais e sua dependência com a história térmica das amostras. Falta também um estudo sistemático do modelo para também melhor explorar e compreender suas previsões e posteriormente comparar com os resultados experimentais existentes na literatura.

Apêndice A: Relação entre a birrefringência e a potência luminosa através do analisador.

A luz do laser de prova incide com polarização linear na amostra a 45 graus em relação aos eixos ópticos da amostra. O campo elétrico da luz em relação a estes eixos é dado por:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_x + \mathbf{E}_y = \frac{E_o}{\sqrt{2}} e^{ik_x z} \mathbf{i} + \frac{E_o}{\sqrt{2}} e^{ik_y z} \mathbf{j} \quad (\text{A.1})$$

onde $\mathbf{i}$ e $\mathbf{j}$ são os versores ao longo dos eixos óticos.

As componentes do campo $\mathbf{E}_x$ e $\mathbf{E}_y$ vão evoluir diferentemente ao longo da amostra entre $z = 0$ e $z = L$, onde L é a espessura da amostra. k_x e k_y são números de onda complexos. Dentro da amostra são dados por:

$$k_{x,y} = \frac{2\pi n_{x,y}}{I_0} + i \frac{\alpha_{x,y}}{2} \quad (\text{A.2})$$

onde, $n_{x,y}$ é o índice de refração na direção x ou y , $\alpha_{x,y}$ é o coeficiente de absorção na direção x ou y . Substituindo (A.1) em (A.2) em e fazendo $z = L$, temos, para o campo depois da amostra:

$$\mathbf{E} = \frac{E_o}{\sqrt{2}} \left[e^{\left(\frac{2\pi i n_x}{\lambda} - \frac{\alpha_x}{2}\right)L} \mathbf{i} + e^{\left(\frac{2\pi i n_y}{\lambda} - \frac{\alpha_y}{2}\right)L} \mathbf{j} \right] \quad (\text{A.3})$$

A expressão (A.3) nos dá o campo entre a amostra e o analisador. Este só permite a passagem do campo que estiver na direção de transmitância. A luz que passa pelo analisador é dado pela projeção do campo (A.3) nesta direção. O campo elétrico depois do analisador é:

$$\mathbf{E}_a = \mathbf{E} \cdot \mathbf{a} \quad (\text{A.4})$$

onde $\mathbf{a}$ é o vetor normalizado na direção da transmissão do analisador:

$$\mathbf{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{i} + \mathbf{j}) \quad (\text{A.5})$$

$$\mathbf{E}_a = \frac{E_0}{2\sqrt{2}} \left[-e^{\left(\frac{2\pi i n_x}{\lambda_0} \frac{\alpha_x}{2}\right)L} + e^{\left(\frac{2\pi i n_y}{\lambda_0} \frac{\alpha_y}{2}\right)L} \right] (-\mathbf{i} + \mathbf{j}) \quad (\text{A.6})$$

A intensidade no detector é proporcional a quantidade:

$$|\mathbf{E}_a \mathbf{E}_a^*| = \frac{E_0^2}{4} \left[-e^{\left(\frac{2\pi i n_x}{\lambda_0} \frac{\alpha_x}{2}\right)L} + e^{\left(\frac{2\pi i n_y}{\lambda_0} \frac{\alpha_y}{2}\right)L} \right] \left[-e^{\left(\frac{-2\pi i n_x}{\lambda_0} \frac{\alpha_x}{2}\right)L} + e^{\left(\frac{-2\pi i n_y}{\lambda_0} \frac{\alpha_y}{2}\right)L} \right] \quad (\text{A.7})$$

Re-arranjando a equação (A.7) obtemos:

$$|\mathbf{E}_a \mathbf{E}_a^*| = \frac{E_0^2}{4} \left[e^{\left(\frac{2\pi i n_x}{\lambda_0} \frac{\alpha_x}{2} - \frac{2\pi i n_x}{\lambda_0} \frac{\alpha_x}{2}\right)L} + e^{\left(\frac{2\pi i n_y}{\lambda_0} \frac{\alpha_y}{2} - \frac{2\pi i n_y}{\lambda_0} \frac{\alpha_y}{2}\right)L} \right. \\ \left. - e^{\left(\frac{2\pi i n_x}{\lambda_0} \frac{\alpha_x}{2} - \frac{2\pi i n_y}{\lambda_0} \frac{\alpha_y}{2}\right)L} - e^{\left(\frac{-2\pi i n_x}{\lambda_0} \frac{\alpha_x}{2} + \frac{2\pi i n_y}{\lambda_0} \frac{\alpha_y}{2}\right)L} \right] \quad (\text{A.8})$$

$$|\mathbf{E}_a \mathbf{E}_a^*| = \frac{E_0^2}{4} \left\{ e^{-\alpha_x L} + e^{-\alpha_y L} - e^{-(\alpha_x + \alpha_y) \frac{L}{2}} \left[e^{\frac{2\pi i L}{\lambda_0} (n_x - n_y)} + e^{-\frac{2\pi i L}{\lambda_0} (n_x - n_y)} \right] \right\} \quad (\text{A.9})$$

e

$$|\mathbf{E}_a \mathbf{E}_a^*| = \frac{E_0^2}{4} \left[e^{-\alpha_x L} + e^{-\alpha_y L} - 2e^{-(\alpha_x + \alpha_y) \frac{L}{2}} \cosh\left(\frac{2\pi L}{\lambda_0} \Delta n\right) \right] \quad (\text{A.10})$$

onde Δn é a birrefringência da amostra. A potência da luz que se mede no detector colocado após o analisador é dada pela expressão:

$$\frac{P}{P_0} = \left[e^{-\alpha_x L} + e^{-\alpha_y L} - 2e^{-(\alpha_x + \alpha_y) \frac{L}{2}} \cosh\left(\frac{2\pi L}{\lambda_0} \Delta n\right) \right] \quad (\text{A.11})$$

onde P_0 é a potência incidente na amostra. Para levar em conta as reflexões nas superfícies da amostra e do analisador devemos fazer $P_0 \rightarrow P_0(1-R_1)^2(1-R_2)^2$.

A2) Casos especiais:

Se $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_0$, a potência no detector é dada por:

$$\frac{P}{P_0(1-R_1)(1-R_2)} = e^{-\alpha_0 L} \sin^2 \left(\frac{\pi L}{\lambda_0} \Delta n \right) \quad (\text{A.12})$$

Se $\Delta n = 0$, a potência transmitida pelo analisador é dada por:

$$\frac{P}{P_0(1-R_1)^2(1-R_2)^2} = \frac{e^{-\alpha_0 L}}{2} \cosh \left(\frac{\Delta \alpha L}{2} \right) \quad (\text{A.13})$$

onde $\Delta \alpha$ é o dicroísmo da amostra. O que mostra que mesmo não havendo birrefringência pode-se observar um sinal no detector devido à eventual existência de dicroísmo na amostra.

Apêndice B: Equivalência entre as distribuições de volume livre em relação ao volume livre total e volume livre médio da distribuição $x(V)$.

Neste apêndice demonstra-se a equivalência entre as equações (6.5) e (6.6), as quais transcrevemos aqui.

$$x(V) = \frac{I}{\Gamma(a)V_T} \left[I \frac{V}{V_T} \right]^{a-1} e^{-I \frac{V}{V_T}} \quad (6.5)$$

$$x(V) = \frac{a^a}{\Gamma(a)\bar{V}} \left[\frac{V}{\bar{V}} \right]^{a-1} e^{-a \frac{V}{\bar{V}}} \quad (6.6)$$

Qualquer quantidade 'x' sujeita a uma distribuição f(x) possui um valor médio, $\bar{x}$, definido por:

$$\bar{x} = \int x f(x) dx \quad (B.1)$$

Aplicando a definição de valor médio dado por (B.1) à equação (6.5) temos que:

$$\bar{V} = \int_0^{\infty} V \frac{I}{\Gamma(a)V_T} \left[I \frac{V}{V_T} \right]^{a-1} e^{-I \frac{V}{V_T}} dV \quad (B.2)$$

A integral em (B.2) é analiticamente calculável resultando em:

$$\bar{V} = \frac{a}{I} V_T \quad (B.3)$$

Substituindo V_T da equação (B.3) na equação (6.5) obtêm-se a equação (6.6):

$$\mathbf{x}(V) = \frac{\mathbf{a}^a}{\Gamma(\mathbf{a})\bar{V}} \left[\frac{V}{\bar{V}} \right]^{a-1} e^{-a\frac{V}{\bar{V}}} \quad (\mathbf{B.4})$$

A equação **(B.4)** é mais conveniente de ser usada, pois $\bar{V}$ é da ordem do volume crítico V_c de isomerização. Através da comparação entre $\bar{V}$ e V_c pode-se saber claramente qual será a eficiência da birrefringência fotoinduzida. Se $\bar{V}$ for maior que V_c a eficiência da birrefringência fotoinduzida será grande, do contrário, será pequena.

Apêndice C: O problema da reprodutibilidade das medidas.

O estudo sistemático da birrefringência fotoinduzida é difícil devido aos cuidados que se deve ter para que a amostra tenha as mesmas condições iniciais em medidas consecutivas. A história térmica da amostra é um dos fatores que modifica o volume livre inicial. No nosso estudo, modificamos intencionalmente o volume livre inicial através de tratamentos térmicos, mas é difícil saber, exatamente, qual volume livre inicial obtido depois de feito um tratamento térmico. Foi mostrado na figura **5.9** que as amplitudes do sinal de birrefringência têm uma reprodutibilidade razoável quando repetimos os tratamentos térmicos para a obtenção de volumes livres distintos. Nem sempre isto acontece. Na amostra de PS com que fizemos medidas acima da temperatura ambiente, ao fazermos um novo resfriamento, não obtivemos as mesmas amplitudes observadas depois da primeira medida, como mostrado na figura **C1**. Comparação entre os sinais de birrefringência numa amostra de PS obtidas em medidas sucessivas. Vê-se que na 1ª medida a amplitude obtida com a amostra resfriada é maior que a obtida quando resfriada pela 2ª vez. Mas quando a amostra é tratada, a amplitude é sempre menor.

Figura C1. Comparação entre os sinais de birrefringência numa amostra de PS obtidas em medidas sucessivas.

Isto mostra que pequenas diferenças na história térmica podem resultar em volumes livres muito diferentes ou que a birrefringência fotoinduzida é muito sensível ao volume livre da amostra, ou ainda, pode estar ocorrendo uma significativa exudação de corante durante o processo de tratamento térmico feito entre os processos de resfriamento. Verificamos que ocorre a exudação do corante deixando amostras na estufa, envoltas em papel branco, a 120 °C. Depois de 6 horas o papel ficava avermelhado devido à exudação do corante da amostra. As amplitudes mostradas na figura 5.9 revelam uma tendência a diminuir depois dos tratamentos térmicos, em que a amostra fica submetida a altas temperaturas por muitas horas. Apesar da diferença entre as amplitudes observadas entre o primeiro e o segundo resfriamento, mostrado na figura C1, sempre obtivemos amplitudes maiores na amostra resfriada comparada com a amostra tratada termicamente. Este é um dos resultados sistemáticos que validam os nossos resultados para que possamos explicar qualitativamente o nosso modelo de volume livre.

Quanto mais baixa a temperatura maior deve ser o tempo de espera para a relaxação completa da amostra. No entanto, esta espera é inviável para temperaturas muito baixas. Nestes casos, induzimos a queda da birrefringência por meio de luz circularmente polarizada, aumentamos a temperatura até o valor estipulado para a medida seguinte de uma dada série e esperamos mais 10 minutos para relaxação nesta nova temperatura mais alta. A baixas temperaturas, as medidas são feitas em intervalos de 40 K. A birrefringência induzida numa determinada temperatura é mais facilmente

desfeita numa temperatura 40 K mais alta. Por isto, as medidas em função da temperatura foram feitas sempre aumentando a temperatura.

Referências bibliográficas.

- [1] F. Weigert, Verhandl D Phys Ges, 21, 479, (1919).
 - [2] T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova, Appl. Opt., **23**, 4309 (1984).
 - [3] Z. Sekkat, M. Dumont, Appl. Phys. B, **54**, 486, (1992).
 - [4] A. Dhanabalan, C. R. Mendonça, D. T. Balogh, L. Misoguti, C. J. L. Constantino, J. A. Giacometti, S. C. Zilio, O. N. Oliveira Jr. Macromolecules, **32**, 5377 (1999).
 - [5] D. Y. Kim, S.K. Tripathy, L. Li, J. Kumar, Appl. Phys. Lett., **66**, 1166 (1995).
 - [6] Z. Sekkat, J. Wood, Y. Geerts, W. Knoll, Langmuir, **11**, 2856, (1995).
 - [7] D. Hore, A. Natansohn, P. Rochon, Can. J. Chem., **76**, 1648-1653, (1998).
 - [8] J. R. Silva, F. F. Dall'Agnol, J. A. Giacometti, Polymer, **43**, 3753 (2002).
 - [9] P. M. Lundquist, R. Wortmann, C. Geletneky, Science, **274**(5290), 1182-1185, (1996).
 - [10] G. Williams, D. C. Watts, Trans. Faraday Soc., **66**, 80 (1970).
 - [11] L. A. Dissado, R. M. Hill, Nature, **279**, (1979).
 - [12] R. E. Robertson, J. Polymer Sci.: Polymer Symposium, **63**, 173 (1978).
 - [13] Z. Sekkat, M. Dumont, Synthetic Metals, **54**, 373-381, (1993). M. Dumont, A. El Osman, Chemical Physics, **245**, 437-462, (1999).
 - [14] M. Dumont, A. El Osman, Chemical Physics, **245**, 437-462, (1999).
 - [15] A. El Osman, Chemical Physics, **245**, 437-462, (1999).
 - [16] Z. Sekkat, J. Wood, W. Koll, J. Phys. Chem., **99**(47), 17226 (1995).
 - [17] R. J. Young, Introduction to Polymers, Cap. 4, Chapman and Hall, (1983).
 - [18] R. J. Young, Introduction to Polymers, Cap. 1, Chapman and Hall, (1983).
 - [19] I. Mita, K. Horie, K. Hirao, Macromolecules, **22**, 558 (1989).
 - [20] T. Naito, K. Horie, I. Mita, Macromolecules, **24**, 2907, (1991).
 - [21] W. C. Yu, C. S. P. Sung, R. E. Robertson, Macromolecules, **21**, 355, (1988).
 - [22] A. J. Kovacs, J. Polym. Sci., **30**(121), 131, (1958).
 - [23] H. Rau, *Photochemistry and Photophysics*, J. F. Rabek, CRC Press: Boca Raton, 1990, vol.II, Cap.4.
-

-
- [24] N. Böhm, A. Materny, W. Kiefer, H. Steins, M. M. Muller e G. Schottner, *Macromolecules*, (1996), **29**, 2599-2604.
- [25] J. Ronayette, R. Arnaud, J. Lemaire, *Can. J. Chem.*, **52**, 1858-1867, (1974).
- [26] J. R. Reitz, F. J. Milford, R. W. Christy, *Foundations of Electromagnetic Theory*.
- [27] A. Yariv, *Quantum Electronics*, New York, John Wiley.
- [28] J. R. Reitz, F. J. Milford, R. W. Christy, *Foundations of Electromagnetic Theory*, Chap.5.
- [29] J. R. Reitz, F. J. Milford, R. W. Christy, *Foundations of Electromagnetic Theory*, Caps.4 e 17.
- [30] P. Debye, R. J. Rubin, *Phys Rev*, **87**(1), 214, 1952.
- [31] A. Natashon, P. Rochon, J. Gosselin, S. Xie, *Macromolecules*, **25**, 2268, 1992.
- [32] O. K Song, C. H. Wang, M. A Pauley, *Macromolecules*, **30**, 6913, 1997.
- [33] T. G. Pedersen, P.M. Johansen, N. C. R. Holme, P. S. Ramanujam, *J. Opt. Soc. Am. B*, **15**(3), 1120 (1998).
- [34] G. Adam, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
- [35] A. Dhinojwala, G. K. Wong, J. M. Torkelson, *J. Chem. Phys.*, **100**(8), 6046, (1994).
- [36] Mauro Miguel da Costa, Tese de doutorado apresentado ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [37] G. Xu, J. Si, X. Liu, Q. G. Yang, P. Ye, *J. Appl. Phys.*, **85**(2), 681, (1999).
- [38] J. G. Victor, J. M. Torkelson, *Macromolecules*, **20**, 2241, (1987).
- [39] H. Kobayashi, H. Takahashi, Y. Hiki, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **290**, 32-40, (2001).
- [40] F. F. Dall'Agnol, J. R. Silva, S. C. Zílio, O. N. Oliveira Jr., J. A. Giacometti, *Macromolecular Rapid Communications*, **23**, 948, (2002).
-