UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
GRUPO DE POLÍMEROS “PROF. BENHARD GROSS”

Heurison de Sousa e Silva

**Estudo da adsorção de polieletrólitos e do
ordenamento molecular de filmes poliméricos
automontados através da óptica não-linear**

SÃO CARLOS/SP
2011

Heurison de Sousa e Silva

**Estudo da adsorção de polieletrólitos e do
ordenamento molecular de filmes poliméricos
automontados através da óptica não-linear**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação do
Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de
São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em
Ciência.

Área de concentração: Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Paulo Barbeitas Miranda

Versão corrigida

(versão original disponível na unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2011

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Silva, Heurison de Sousa e

Estudo da adsorção de polieletrólitos e do ordenamento molecular de filmes poliméricos automontados através da óptica não-linear./ Heurison de Sousa e Silva; orientador Paulo Barbeitas Miranda – versão corrigida -- São Carlos, 2011.

154 p.

Tese (Doutorado em Ciência - Área de concentração: Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Polieletrólitos. 2. Filmes automontados. 3. Geração de soma de frequências. 4. Geração de segundo harmônico.

I.Título.

Dedico este trabalho à minha família: meus pais, Francisca e Zacarias, pelo apoio incondicional e sempre presente, pela fé e empenho que sempre me dedicaram; meus irmãos Kelson e Gerlane, pela coragem, pelo amor e carinho; Dilleys, minha esposa, pelo amor, pelo imenso apoio e pela compreensão; pequena Nicolly Maria, um presente na vida de todos.

Agradecimentos

Meu primeiro sentimento de gratidão é com o Pai, que sempre me olhou e confiou; e nunca me desamparou. Pelo apoio, auxílio e conforto nas horas difíceis; pois quando das fraquezas, Ele me fortaleceu. Ele me conhece. Ele me auxilia. Por tudo, Pai, obrigado.

Aos meus pais, Francisca e Zacarias, meus primeiros e grandes mestres, pelas orientações e lições que guardo comigo por toda a vida.

A minha esposa, Dilleys, por tudo o que representa na minha vida, pelo apoio, e pela dedicação que me foram muito importantes nesta jornada. Por todo o amor e carinho.

Ao Prof. Dr. Paulo Barbeitas Miranda, meu orientador neste trabalho, pela paciência, atenção e dedicação que sempre dispôs. Também pela amizade que se dispôs a compartilhar; e pela confiança que me foram depositadas para a realização deste trabalho. E ainda pelos valiosos ensinamentos que promoveram o meu crescimento acadêmico, profissional e pessoal.

Ao Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Jr., pela confiança em mim depositada durante as realizações de trabalhos em colaboração, e pelo enorme sentimento de generosidade e humanidade ao indicar-me como bolsista de Doutorado (CNPq). Por isso, minha eterna gratidão.

Aos professores da Universidade Federal do Piauí/UFPI, Prof. Dr. João Mariz Guimarães Neto e Prof. Dr. Helder Nunes da Cunha, pelo primeiro incentivo rumo à jornada acadêmica. Agradecimentos também aos demais professores do DF da UFPI: Prof. Dr. José Pimentel de Lima, Prof. Franklin Crúzio, Prof. Dr. Paulo Henrique, Prof.

Dr. Francisco Barbosa Filho, Prof. Dr. Valdemiro da Paz Brito, Prof. Miguel Arcanjo.

Aos professores do Grupo de Polímeros "Prof. Bernhard Gross". Em especial, à Dra. Débora Terezia Balogh.

Aos amigos Vicente Galber Freitas Viana e sua esposa Deuzuíta Viana, pela amizade, apoio e acolhida durante os primeiros meses da minha chegada a São Carlos. Também agradeço aos pequenos Vicente Jr., Eduardo e Tiago, por compartilharem seu quarto durante esse período.

Aos colegas do Grupo de Polímeros; em particular, aos amigos Marcelo Meira Faleiros, Francisco Barbosa Maia (o Shikão), Felipe José Pavinatto, Adriana Pavinatto, Luciano Caseli, Marcela Freitas, Thatyane Morimoto Nobre, Ângelo Perinotto, Bruna Postacchini e Tiago Cazati e demais colaboradores, pela valorosa amizade.

Um especial agradecimento à secretária do Grupo de Polímeros, Rosângela Maria Marcondes de Oliveira, pela valiosa amizade e ajuda em diversos momentos de minha estada em São Carlos.

Aos técnicos do Grupo de Polímeros, pelo apoio técnico.

Ao Instituto de Física de São Carlos, pela oportunidade de crescimento profissional e acadêmico, mesmo sem a concessão de uma bolsa de estudos institucional.

Agradeço também ao Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Um especial agradecimento pela oportunidade que me foi concedida para eu ministrar aulas como Professor Substituto no período de Março de 2007 a Fevereiro de 2009, e que me permitiu financeiramente iniciar este Doutorado. Em

especial, gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Póvoa, à Profa. Dra. Yara Gobato, e ao Prof. Dr. Celso Villas Boas, do referido DF.

À Sílvia, secretária da Chefia do DF/UFSCar, e à dona Terezinha Gagliardi, bibliotecária da Biblioteca Setorial do DF/UFSCar, pela imensa colaboração, cooperação e ajuda durante o tempo no qual trabalhamos juntos.

Aos amigos que conheci durante este tempo em que vivi em São Carlos: Valter A. Nascimento, Edmir Ravazzi, Lucinéia Ceridório, José Dirceu Voilett, Alessandra Carla Mendes, Rodrigo L. Pagliai, Adriana Ibaldo, Yurica, Tang, Vananélia e Daniel, e todos os outros colegas e amigos, pela companhia, amizade, apoio e conselhos.

Um especialíssimo agradecimento à Dona Leonilda, pela valorosa e estimada amizade, e também pela confiança nessa amizade.

À Cris, da Biblioteca do IFSC, pela paciência e ajuda na formatação deste texto.

“Nenhum vento sopra a favor de quem não sabe para onde ir.”

– Sêneca –

(Filósofo, nasceu no ano 4 a.C. em Córdova; morreu no ano 65 d.C. em Roma.)

RESUMO

SILVA, Heurison de Sousa. **Estudo da adsorção de polieletrólitos e do ordenamento molecular de filmes poliméricos automontados através da óptica não-linear**. 2010. 147p. Tese (Doutorado em Ciência) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Neste trabalho, aplicamos técnicas de óptica não-linear de segunda ordem, em particular a Espectroscopia por Geração de Soma de Frequências (SFG) e a Geração de Segundo Harmônico (SHG), para investigar a adsorção e o ordenamento molecular de filmes automontados de polieletrólitos variando-se os parâmetros que influenciam a adsorção (pH, força iônica, densidade de carga), além de investigar a estabilidade térmica e possíveis transições de fases nesses filmes multicamadas como função do pH das soluções e o do número de camadas. A espectroscopia SFG de filmes dos polieletrólitos *poly(allylamine hydrochloride)* (PAH) e *poly(styrene sulfonate)* (PSS) permitiu acompanhar a adsorção das camadas pelo monitoramento do campo elétrico na interface (substrato+filme adsorvido)/solução. As medidas de fase do sinal SFG confirmaram a supercompensação de cargas em todos os valores de pH estudados, exceto a pH 12, onde a adsorção foi possível devido a interações eletrostáticas locais. Os filmes secos mostraram grande ordenamento e homogeneidade quando a secagem era espontânea (sem a ação de jato de N₂), independentemente do pH. Nestes filmes, observou-se pela primeira vez que as camadas adsorvidas podem alterar o ordenamento e a conformação das cadeias previamente adsorvidas. A espectroscopia SFG também apontou para a redução da densidade de carga e do ordenamento molecular quando a força iônica era aumentada, devido ao efeito de blindagem eletrostática. Os filmes tornaram-se mais inhomogêneos e desordenados em virtude da compensação extrínseca. O efeito da força iônica foi o de reduzir a densidade de carga e assim o ordenamento molecular, mesmo se a secagem fosse espontânea. A técnica de SHG foi aplicada a filmes automontados de PAH e PS-119 para confirmar sua estabilidade térmica em função do pH e do número de camadas, além de verificar o ordenamento molecular antes e após o tratamento térmico. Os resultados mostraram que os filmes não são termicamente estáveis: o sinal é completamente destruído à temperatura de 150°C aproximadamente, ao contrário do que relata a literatura. As medidas SHG também confirmaram a isotropia dos filmes no plano das amostras, independente do pH ou do número de camadas. Comparando-se o sinal SHG antes e depois do aquecimento, comprovou-se que após o resfriamento lento, o

sinal era restituído a quase o mesmo valor que antes, mostrando que o processo de desordem térmica é reversível. Entretanto, nenhuma transição de fase foi observada, pois a redução do sinal SHG foi lenta e gradual, sem nenhuma variação brusca que caracterizasse uma transição vítrea. Enfim, nossas medidas do sinal SHG em função do número de camadas também discordaram dos resultados da literatura, pois a susceptibilidade de segunda ordem não cresceu linearmente com o número de bicamadas. Isso indica que as moléculas não adsorvem com mesmo ordenamento em cada bicamada. Desse modo, podemos concluir que as técnicas SFG e SHG fornecem informação a nível microscópico que podem levar ao aprimoramento das aplicações dos filmes automontados, e que seriam difíceis de obter com técnicas tradicionais.

Palavras-chave: Polieletrólitos, filmes automontados, geração de soma de frequências, geração de segundo harmônico.

ABSTRACT

SILVA, Heurison de Sousa. **Study of the polyelectrolyte adsorption and of the molecular ordering of polymeric self-assembled films trough nonlinear optics**. 2010. 147p. Tese (Doutorado em Ciência) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

In this study, we have applied second-order nonlinear optical techniques, in particular Sum-Frequency Generation (SFG) and Second-Harmonic Generation (SHG), to investigate the adsorption and the molecular ordering of self-assembled polyelectrolyte films varying the parameters which are relevant to polyelectrolyte adsorption (pH, ionic strength, charge density), besides investigating the thermal stability and possible phase transistions in these multilayer films as function of pH of the solutions and of the number of layers. SFG spectroscopy of films fabricated with the polyelectrolytes PAH and PSS allowed us to monitor the adsorption of each layer by the electric field at the (substrate+adsorbed film)/solution interface. Phase-measurements of the SFG signal confirmed that charge supercompensation occurred at all pH values investigated, except at pH 12, where the adsorption was possible by local electrostatic interactions. Dry films have shown great order and homogeneity if the drying was spontaneous (without blow-drying with N₂), independently of pH. In these films, it was observed for the first time that layer adsorption can modify the order and the conformation of previously adsorbed chains. SFG spectroscopy also pointed to the reduction of the charge density and of the molecular order if the ionic strength was increased, due to the electrostatic screening effect. The films were more inhomogeneous and disordered due to extrinsic charge compensation. The effect of the ionic strength was to reduce the charge density and the molecular order, even if the drying were slow (spontaneous). The SHG technique was applied to LBL films of PAH and PS-119 to confirm their thermal stability as a function of pH of the solutions and the number of layers, besides comparing the molecular order before and after the thermal treatment. The results have shown that the films are not thermally stable, with the SHG signal nearly vanished if the temperature of 150 °C is reached, in contrast of what is reported in the literature. SHG measurements have also confirmed that the films are isotropic in the plan of the samples, independent of pH or the number of layers. Comparing the SHG signal before and after heating, it was found that the SHG signal was considerably reduced at high temperatures, but after slow cooling it was recovered to almost the same value as before heating, showing that the thermal disorder is

reversible. However, no phase transition was observed, since the SHG signal reduction was slow and gradual, without any sudden change that would characterize a glass transition. At last, our SHG measurements as a function of the number of layers also disagreed with results in the literature, therefore the second order susceptibility did not grow linearly with the number of bilayers. This indicates that the molecules do not adsorb with same order in each bilayer. Therefore, we can conclude that SFG and SHG techniques provide information on the film arrangement at the microscopic level which could be difficult to get with traditional techniques and could also lead to the improvement of applications of LBL films.

Keywords: polyelectrolyte, self-assembled films, sum-frequency generation, second-harmonic generation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural de alguns polieletrólitos.....	33
Figura 2 - Processo de automontagem. <i>Parte A</i> : adsorção da primeira camada de polieletrólito (polication). <i>Parte B</i> : adsorção da segunda camada (poliânion). A repetição do processo determina o número de bicamadas desejadas.....	33
Figura 3 - Esquema da dupla camada elétrica. O comprimento de Debye define a zona de ação da interação eletrostática. Assim, íons além da camada de espessura $1/\kappa$ não sofrem interação eletrostática com a superfície carregada.....	37
Figura 4 - Média incremental da espessura de filme de PAH/PAA em função do pH da solução. A linha sólida representa a espessura das camadas de PAA, e a linha tracejada, a espessura das camadas de PAH. [A partir da Ref. 35].....	43
Figura 5 - Grau de dissociação de soluções de PAH (esquerda) e de PAA (direita) em função do pH, a partir da Ref. 37, obtidos por Choi <i>et. al</i> através de medidas de FTIR (círculos cheios). Os resultados segundo outros autores (citados na ref. 37) também foram apresentados e correspondem aos outros pontos mostrados na figura.....	44
Figura 6 - Média incremental da espessura de filme de PAH/PSS em função do pH da solução, medido por elipsometria.[A partir da Ref. 36].....	44
Figura 7 - Espessura de uma bicamada de PAH/PSS como uma função da raiz quadrada da concentração de NaCl na solução. [A partir da Ref. 41].....	46
Figura 8 - Isomerização do azobenzeno.....	47
Figura 9 - Unidade repetitiva do Poly S-119.....	48
Figura 10 - Medida do sinal SHG em função da temperatura para um filme de W314, a partir da ref. 51. O <i>inset</i> representa estrutura da molécula de W314.....	50
Figura 11 - Sinal SHG em função da temperatura para filmes de 1 e 4 bicamadas de PDDA/PAZO [A partir da ref. 52].....	51
Figura 12 - Polarização total nos regimes linear (a) e não-linear (b) em função do campo elétrico óptico aplicado. (As intensidades são arbitrárias).....	56
Figura 13 - Geometria da Geração de Soma de Frequência a partir da interface entre dois meios. A polarização $P^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2)$ surge da fina camada interfacial de constante dielétrica ϵ_s , e das contribuições do volume do meio 2, $\chi_v^{(2)}$	61
Figura 14 - Representação de uma superfície com simetria planar em torno da normal.....	64
Figura 15 - Diagrama de energia na geração do sinal de SFG próximo de uma ressonância.....	66

Figura 16 - Perfis de: (a) parte real e (b) imaginária de $\chi_{eff}^{(2)}$ da Equação 41 para uma só ressonância (3500 cm^{-1}); (c) módulo e (d) fase de $\chi_{eff}^{(2)}$, como na Equação 41 (para $A < 0$). Os valores usados foram: $\Gamma = 10\text{ cm}^{-1}$ e $A = 10\text{ cm}^{-1}\cdot\text{m/V}$	68
Figura 17 - Possíveis formas espectrais de uma ressonância. O sinal é proporcional a $\chi_{NR}^{(2)} + A\omega_{IR} - \omega_0 + i\Gamma^2$. Nos gráficos temos: a) $\chi_{NR}^{(2)}$ é real e tem sinal oposto a A; b) $\chi_{NR}^{(2)} \ll A\Gamma$; c) $\chi_{NR}^{(2)}$ é real, mas com mesmo sinal de A; d) $\chi_{NR}^{(2)}$ é imaginário e tem mesmo sinal de $A\Gamma$, e ainda $\chi_{NR}^{(2)} > A\Gamma$. [gráficos baseados na Ref. 60; parâmetros: $\omega = 3500\text{ cm}^{-1}$, $\Gamma = 10\text{ cm}^{-1}$, $\chi_{NR}^{(2)} = 1\text{ m/V}$].....	69
Figura 18 - Geometria da Geração de Segundo Harmônico a partir da interface entre dois meios.....	70
Figura 19 – Geometria da molécula com grupo azo – $\text{N} = \text{N}$ – em relação ao plano do filme.....	71
Figura 20 - Layout do sistema de SFG. O sistema é composto por um laser de $\text{Nd}^{+3}:\text{YAG}$ que emite no comprimento de onda de 1064 nm e bombeia uma Unidade Geradora de Harmônicos e um Gerador/Amplificador Paramétrico Óptico.....	78
Figura 21 - Fotos do LENI. À esquerda: 1- laser pulsado de $\text{Nd}^{+3}:\text{YAG}$, 2- Unidade Geradora de Harmônicos, e 3- Gerador/Amplificador Paramétrico Óptico. À direita: 4- monocromadora/fotomultiplicadora, 5- estágio da amostra.....	80
Figura 22 - Arranjo experimental para medidas. Em a) temos o arranjo geométrico para as medidas <i>ex situ</i> . Aqui, a superposição dos feixes ocorre na face superior do substrato, onde está localizado o filme previamente adsorvido. Em b), o arranjo geométrico para as medidas <i>in situ</i> . Neste arranjo, a superposição dos feixes ocorre na face inferior do substrato.....	80
Figura 23 – Célula de teflon utilizada nas medidas <i>in situ</i>	81
Figura 24 - Espectro UV-vis característico de filmes de PAH/PSS. No caso, os filmes foram montados a pH 7, sem sal adicionado, com concentração de $0,5\text{ mg/mL}$..	83
Figura 25 - Espectros UV-vis de filmes PAH/PSS para pH 4, 7, 9 ou 12.....	84
Figura 26 - Espectros SFG da interface quartzo/água para o valores de pH estudados.....	85
Figura 27 - Amplitude do campo elétrico do sinal SHG da interface quartzo/água em função do pH no volume da água.....	87
Figura 28 - Espectros SFG de polieletrólitos PAH/PSS <i>in situ</i> para vários valores de pH. A linha azul (+) se refere ao espectro da interface água/quartzo; a linha preta (■), ao espectro da solução de polieletrólito; e a linha vermelha (●), ao espectro da solução de enxágüe. Na mesma linha, da esquerda para a direita: aumento do número de camadas; na mesma coluna, de cima para baixo: aumento do pH das soluções.....	88

Figura 29 - Resultados dos ajustes das curvas referentes às soluções de polieletrólitos da Figura 28 (curvas pretas). A leitura é a mesma da Figura 28.....	90
Figura 30 - Arranjo experimental para a medida de fase SFG.....	92
Figura 31 - Medidas da fase de $\chi^{(2)}$ para filmes <i>in situ</i> de PAH e PSS (em contato com as soluções de polieletrólitos) para três valores de pH. A medida foi realizada em $\omega_{\text{IR}} = 3200 \text{ cm}^{-1}$	93
Figura 32 - Medida da cinética de crescimento a pH 4 ou 12 de filmes de (PAH/PSS) ₁ para tempos de imersão de 3 minutos para o PAH e tempo variável para o PSS.	95
Figura 33 - Modelo da adsorção de filmes automontados para diferentes pHs.....	97
Figura 34 - Espectros SFG de filmes <i>ex situ</i> depositados a pH 4,0. Em cada gráfico, estão mostrados três espectros obtidos em três diferentes pontos da amostra, como ilustra o detalhe à direita. Nas figuras que seguem de espectros de filmes <i>ex situ</i> , o mesmo se aplica.....	99
Figura 35 - Espectros SFG de filmes <i>ex situ</i> depositados a pH 5,5.....	99
Figura 36 - Espectros SFG de filmes <i>ex situ</i> depositados a pH 7,0.	100
Figura 37 - Espectros SFG de filmes <i>ex situ</i> depositados a pH 9,0.....	100
Figura 38 - Espectros SFG de filmes <i>ex situ</i> depositados a pH 12,0.	101
Figura 39 - Modelo para filmes de PAH/PSS. (A partir da Ref. 92)	101
Figura 40 - Padrão de interferência na frequência do anel aromático, 3050 cm^{-1} , para filmes de 1 bicamada de PAH/PSS, nos pH 4 e 12.	102
Figura 41 - Espectros UV-vis de filmes PAH/PSS para pH 7 com concentração de NaCl de 0,0, 0,1 ou 1,0 M.	103
Figura 42 - Espectros SFG das medidas <i>in situ</i> a pH 7. A convenção de cores é a mesma da Figura 28: linha azul (+) para o espectro da interface água/quartzo; linha preta (■) para o espectro da solução de polieletrólito; e linha em vermelho (●) para o espectro da solução de enxágüe. Na mesma linha, da esquerda para a direita: aumento do número de camadas; na mesma coluna, de cima para baixo: aumento da concentração de NaCl adicionado nas soluções.....	104
Figura 43 - Forma funcional do potencial de superfície ϕ_0 em função da força iônica I, definida pela Equação 64. O valor adotado para a densidade de carga foi de $1 \text{ carga} / \text{nm}^2$	105
Figura 44 - Espectros SFG de filmes <i>ex situ</i> feitos a partir de soluções a 0,1 M de NaCl. Em cada gráfico, estão mostrados três espectros obtidos em três diferentes pontos da amostra, como ilustra o detalhe à direita. Nas figuras que seguem de espectros de filmes <i>ex situ</i> , o mesmo se aplica.....	106
Figura 45 - Espectros SFG de filmes <i>ex situ</i> feitos a partir de soluções a 1,0 M de NaCl....	107

Figura 46 - Absorbância UV-vis em 445 nm dos filmes de PAH/PS-119 para vários pHs...	109
Figura 47 - Estação de detecção de SHG.....	111
Figura 48 - <i>Layout</i> do sistema de SHG. O sistema é composto por um laser de Nd ⁺³ :YAG que emite no comprimento de onda de 1064 nm e bombeia a amostra posicionada em um estágio rotação/translação (ver Figura 47).....	112
Figura 49 - Medidas SHG para superfície do quartzo e do ouro para combinação de polarização S _{in} P _{out}	113
Figura 50 - Medidas de SHG em três diferentes pontos de dois filmes de PAH/PS-119 com 1 bicamada, fabricados por secagem espontânea, a partir de soluções com pH 10 e 7.....	113
Figura 51 - Medida SHG (S _{in} P _{out}) para filmes (PAH/PS-119) ₁₀ com e sem secagem com jato de N ₂ , a pH 10.....	114
Figura 52 - Sinal SHG em função da energia do bombeio para um filme de 10 bicamadas de PAH/PS-119. A curva vermelha é um ajuste com uma função quadrática.....	114
Figura 53 - Medidas SHG para filmes de número de camadas crescente para pH 7.....	115
Figura 54 - Intensidade do sinal SHG e de sua raiz quadrada em função do número de bicamadas para filmes de PAH e PS-119 fabricados a pH 10, 7 e 3,5.....	117
Figura 55 - Arranjo experimental para a medida de fase SHG.....	119
Figura 56 - Padrão de interferência de filmes de PAH e PS-119 a pH 3,5 para vários números de camadas.....	120
Figura 57 - Padrão de interferência de filmes de PAH e PS-119 a pH 3,5. Aqui podemos ver a inversão dos grupos azo para o filme de 2,5 bicamadas.....	121
Figura 58 - Aparato para a medida do sinal SHG em função da temperatura.....	122
Figura 59 - Medida da intensidade do sinal SHG em função da temperatura para filmes de PAH/PS-119 (pH 7,0).....	123
Figura 60 - Medida da intensidade do sinal SHG em função da temperatura para filmes de PAH/PS-119 (pH 3,5).....	124
Figura 61 - Redução de $\chi_{ef}^{(2)}$ devido ao aquecimento em função do número de camadas para filmes fabricados a pH 7 e 3,5.....	125
Figura 62 - Intensidade do sinal SHG em função do número de bicamadas para filmes a pH 3,5, para combinação de polarização SP.....	126
Figura 63 - Medidas SHG (polarizações SS e SP) da bicamada (PAH/PS-119) ₁ (pH 10) antes e depois do aquecimento a 190°C.....	127

Figura 64 - Gráficos do ajuste de curva para os espectros SFG <i>in situ</i> a pH 4, a partir dos valores apresentados na Tabela 8.....	147
Figura 65 - Gráficos do ajuste de curva para os espectros SFG <i>in situ</i> a pH 5,5, a partir dos valores apresentados na Tabela 8.....	148
Figura 66 - Gráficos do ajuste de curva para os espectros SFG <i>in situ</i> a pH 7, a partir dos valores apresentados na Tabela 8.....	149
Figura 67 - Gráficos do ajuste de curva para os espectros SFG <i>in situ</i> a pH 9, a partir dos valores apresentados na Tabela 8.....	150
Figura 68 - Gráficos do ajuste de curva para os espectros SFG <i>in situ</i> a pH 12, a partir dos valores apresentados na Tabela 8.....	151

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comprimento de Debye e comprimento de persistência para as soluções estudadas neste trabalho, para vários valores de pH, mas sem adição de sal, e para um grau de ionização de 100%. A força iônica foi calculada através da Equação 13.....	40
Tabela 2 - Comprimento de persistência para as soluções de polieletrólito PAH, calculados a partir da Equação 7, levando-se em conta o grau de ionização variável.....	41
Tabela 3 - Comprimento de Debye e comprimento de persistência para soluções variando a concentração de sal NaCl, e todas a pH 7,0. Os valores entre parênteses são os obtidos experimentalmente a partir da ref. 33 para o PSS.	41
Tabela 4 - Elementos não-nulos de $\chi_{ijk}^{(2)}$ para o caso de uma superfície isotrópica.....	64
Tabela 5 - As possíveis combinações de polarizações e elementos de $\chi_{ijk}^{(2)}$ que podem contribuir para o espectro SFG	65
Tabela 6 - Atribuições ressonantes e números de onda dos modos estiramentos dos grupos C-H.....	67
Tabela 7 - Grau de ionização do PAH e Poly S-119 e densidade de carga relativa do vidro em função do pH das soluções de polieletrólitos, segundo as ref. 37 e 86.	118
Tabela 8 - Dados do ajuste de curva para pH 4.	147
Tabela 9 - Dados do ajuste de curva para pH 5,5.	148
Tabela 10 - Dados do ajuste de curva para pH 7.	149
Tabela 11 - Dados do ajuste de curva para pH 9.	150
Tabela 12 - Dados do ajuste de curva para pH 12.	151

LISTA DE SÍMBOLOS

LBL – *Layer-by-Layer* (Camada por camada) *films*

PAH – *poly(allylamine hydrochloride)* ou polialilamina hidroclorada

PSS – *poly(styrene sulfonate)* ou poliestireno sulfonato

PDAC, ou PDDA – *poly(diallyldimethylammonium)chloride* ou poli(dialidimetilamônio de cloro)

PAA – *poly(acrylic acid)* ou poli(ácido acrílico)

PVS – *poly(ethenesulfonic acid)* ou poli(ácido etenosulfônico)

SFG – *sum-frequency generation* ou geração de soma de frequências

SFVS – *sum-frequency vibrational spectroscopy* ou espectroscopia vibracional por geração de soma de frequências

SHG – *second-harmonic generation* ou geração de segundo harmônico

IR – *infrared* ou infravermelho

$\vec{P}^{(n)}$ – polarização não-linear de ordem n

$\vec{E}(\vec{r}, t)$ – campo elétrico

$\chi^{(n)}$ – susceptibilidade não-linear de ordem n

$\vec{P}_i^{(n)}$ – componente i da polarização de ordem n

$\chi_{ijk}^{(n)}$ – componente ijk da susceptibilidade não-linear de ordem n

$\vec{P}_{\alpha\beta}$ – momentos de transição Raman

$\vec{Q}_\gamma$ – momentos de transição IR

$\vec{A}_q$ – intensidade do oscilado do q -ésimo modo vibracional

ω_q – frequência de vibração do q -ésimo modo vibracional

Γ_q – largura (inverso do tempo de vida) da transição do q -ésimo modo vibracional

$\hat{\mu}$ – operador dipolo elétrico

$\chi_R^{(2)}$ – susceptibilidade ressonante de segunda ordem

$\chi_{NR}^{(2)}$ – susceptibilidade não-ressonante de segunda ordem

κ^{-1} – comprimento de blindagem de Debye

OPO – *Optical parametric oscillator* ou oscilador paramétrico óptico

OPA – *Optical parametric amplifier* ou amplificador paramétrico óptico

LENI – Laboratório de Espectroscopia Não-linear e Interfaces

BAM – *Brewster angle microscope* ou microscópio a ângulo de Brewster

SUMÁRIO

1	FILMES AUTOMONTADOS POR INTERAÇÃO ELETROSTÁTICA.....	31
1.1	<i>Introdução</i>	31
1.2	<i>A técnica da automontagem eletrostática</i>	32
1.3	<i>Tipos de filmes LBL.....</i>	34
1.4	<i>Teoria de Debye-Hückel e a dupla camada elétrica</i>	36
1.5	<i>A adsorção poliônica.....</i>	38
1.6	<i>Polieletrólitos fortes e polieletrólitos fracos</i>	42
1.6.1	<i>Efeito do pH da solução.....</i>	42
1.6.2	<i>Efeito da força iônica.....</i>	45
1.7	<i>Filmes automontados de azopolímeros</i>	47
1.8	<i>Transições de fase e estudo térmico de filmes finos.....</i>	49
1.9	<i>Motivação para este trabalho e objetivos</i>	51
2	ÓPTICA NÃO-LINEAR.....	55
2.1	<i>Fundamentos de óptica não-linear.....</i>	55
2.2	<i>Susceptibilidade não-linear de segunda ordem.....</i>	58
2.3	<i>Origem da atividade não-linear das moléculas</i>	58
2.4	<i>Geração de soma de frequências em interfaces– SFG.....</i>	60
2.4.1	<i>Intensidade na geração de soma de frequências</i>	61
2.4.2	<i>Implicações da SFG em interfaces</i>	63
2.4.3	<i>Interpretação do espectro SFG</i>	66
2.5	<i>Geração de segundo harmônico em interfaces – SHG.....</i>	69
2.5.1	<i>Intensidade na geração de segundo harmônico</i>	70
2.5.2	<i>Orientação molecular.....</i>	71
2.5.3	<i>Interpretação das medidas SHG</i>	73
3	ESTUDO DA ADSORÇÃO DE FILMES AUTOMONTADOS DE POLIELETRÓLITOS ATRAVÉS DE SFG	77
3.1	<i>Parte experimental</i>	77
3.1.1	<i>Preparação das amostras</i>	77
3.1.2	<i>Instrumentação SFG</i>	78
3.1.3	<i>Arranjo experimental para estudo <i>in situ</i> e <i>ex situ</i>.....</i>	80
3.2	<i>Efeito do pH sobre o ordenamento molecular.....</i>	81
3.2.1	<i>Medidas <i>in situ</i> variando o pH.....</i>	84
3.2.2	<i>Medidas <i>ex situ</i> variando o pH</i>	98
3.3	<i>Efeito da força iônica sobre o ordenamento molecular.....</i>	102
3.3.1	<i>Medidas <i>in situ</i> variando a força iônica.....</i>	103
3.3.2	<i>Medidas <i>ex situ</i> variando a força iônica</i>	105

4	ESTUDO DA ORIENTAÇÃO MOLECULAR DE FILMES AUTOMONTADOS DE AZOPOLÍMEROS ATRAVÉS DE SHG	109
4.1	<i>Parte experimental</i>	109
4.1.1	Preparação das amostras	109
4.1.2	Instrumentação SHG	110
4.2	<i>Ordenamento molecular variando o número e camadas</i>	112
4.3	<i>Efeito da temperatura sobre o ordenamento de filmes com azopolímeros</i>	121
5	CONCLUSÃO	129
	REFERÊNCIAS	133
	APÊNDICE	145
	Lista de publicações	153
	<i>Artigos publicados em revistas internacionais</i>	153
	<i>Artigos em preparação</i>	153

1 FILMES AUTOMONTADOS POR INTERAÇÃO ELETROSTÁTICA

1.1 Introdução

Os filmes poliméricos automontados têm inúmeras aplicações em nanotecnologia, dentre elas a construção de dispositivos optoeletrônicos¹, diodos orgânicos^{2,3,4,5} e biossensores^{9,6,7,8}. Além disso, podem servir para estudos básicos como modelos de membranas biológicas^{9,10,11} e de sistemas com transições de fase em duas dimensões¹², carregamento de fármacos (*drug delivery*)¹³ e outras.

Como característica marcante dos filmes finos, os filmes automontados poliméricos podem possuir espessuras de alguns nanômetros a até centenas de micrômetros, dada a técnica de fabricação, que é um processo baseado na atração de cargas opostas^{14,15,16,17,18}. Este processo de fabricação foi inicialmente proposto por Iler *et al.*¹⁹ que descreviam a adsorção alternada de partículas coloidais de cargas opostas. Vale lembrar também o trabalho pioneiro de Sagiv *et al.*,^{20,21} onde eles relatam a formação de sistemas de multicamadas. Estas, entretanto, baseavam-se em interações químicas (ligações covalentes) entre camadas adjacentes. Tinha-se como limitação o requisito de que as moléculas envolvidas deveriam apresentar funcionalidades específicas a fim de realizar as ligações necessárias.

Dessa forma, Decher *et al.*^{14,22} sugeriram um novo método de fabricação de filmes finos baseado em interações físicas de moléculas com cargas opostas. Assim, eliminava-se o inconveniente da realização de ligações moleculares entre as camadas adsorvidas. Basicamente, o método sugerido consiste na imersão alternada de um substrato sólido em soluções catiônicas e aniônicas. Esse processo de automontagem eletrostática camada-a-camada é denominado *ELBL* (do inglês *electrostatic layer-by-layer*) ou *SA* (*self-assembly*). Os filmes assim produzidos são designados simplesmente filmes *LBL* (*layer-by-layer*), para englobar também filmes automontados onde as interações entre as camadas não são

necessariamente eletrostáticas, mas podem incluir interações hidrofóbicas, ligações de hidrogênio, entre outras. Neste trabalho, investigaremos apenas filmes LBL produzidos predominantemente por interações eletrostáticas, e utilizaremos simplesmente o termo “automontado” ou LBL para designá-los. A técnica será descrita em maiores detalhes na Seção 1.2.

Particularmente, esse processo tem ainda outras vantagens sobre outros tipos de fabricação de filmes finos como, por exemplo, os Langmuir-Blodgett (LB). Com relação a estes, que está limitado ao uso de moléculas insolúveis em água, o método LBL permite a formação de filmes a partir de moléculas hidrossolúveis, o que aumenta consideravelmente a variedade de materiais que podem ser utilizados e torna-o complementar à técnica de produção de filmes LB. Além disso, o método LBL, visto que a atração iônica entre cargas opostas é a força motriz na construção das multicamadas (o que facilita o controle do processo), é independente do tamanho do substrato e de sua topologia^{14,16,17}, permitindo a formação de um conjunto de multicamadas ordenadas com, a princípio, todos os polieletrólitos (cadeias poliméricas carregadas eletricamente) poderem ser utilizados na adsorção^{15,16,17}. Quanto ao substrato, qualquer sólido hidrofílico ou hidrofóbico pode ser usado como o vidro, o quartzo, a mica ou o ouro¹⁸.

Para uma grande maioria de filmes fabricados pelo processo de automontagem ocorre aumento linear da espessura, ou da quantidade adsorvida por unidade de área, com relação ao número de bicamadas, exceto nas primeiras bicamadas, que sofrem uma maior influência do substrato^{16,17,18}. Essa influência tem origem nos diferentes tipos de interações eletrostáticas, que podem ser do tipo fracas ou fortes. Após as primeiras bicamadas, a quantidade adsorvida ou espessura por bicamada torna-se independente do substrato, quando então ocorre o crescimento linear.

1.2 A técnica da automontagem eletrostática

Um polieletrólito é um polímero no qual alguns monômeros são saís de grupos iônicos e não-metálicos. Em solução, esses grupos são parcialmente ionizados, e dessa forma podemos ter diversas densidades de carga na cadeia, conforme a porcentagem de monômeros

ionizados na cadeia polimérica inteira de polieletrólito. Uma vez que não existem restrições na escolha dos polieletrólitos, muitos são os materiais que podem ser empregados na fabricação de filmes LBL. Assim, alguns dos mais utilizados são o PEI (poli(etileno imina)), o PAH (poli(cloreto de alilamina)), e o PDAC (poli(cloreto de dimetildialilamônia)), como policátions; e o PVS (poli(ácido vinsulfônico)), PSS (poli(estireno sulfonato de sódio)), e o PAA (poli(ácido acrílico)), como poliânions. Abaixo, na Figura 1, temos as fórmulas estruturais de alguns desses polieletrólitos.

Figura 1 - Fórmula estrutural de alguns polieletrólitos.

No processo de automontagem (*self-assembly*), um substrato sólido com uma superfície carregada negativamente é mergulhado numa solução contendo polieletrólitos catiônicos. Uma camada de policátion é adsorvida, supercompensando a carga negativa do substrato e alterando assim o sinal da carga na superfície.

Figura 2 - Processo de automontagem. Parte A: adsorção da primeira camada de polieletrólito (policátion). Parte B: adsorção da segunda camada (poliânion). A repetição do processo determina o número de bicamadas desejadas.

Após lavar-se o substrato com solução aquosa de mesmo pH que a solução de polycations, a fim de remover o excesso de material adsorvido e garantir que permaneça apenas uma monocamada fortemente adsorvida, seca-se o substrato com jato de N₂. Temos demonstrado que esse passo de secagem promove a inomogeneidade do filme na escala micrométrica,²³ tornando-o inapto para determinadas aplicações. Em seguida, mergulha-se o substrato com a primeira camada de polycations na solução de poliânions. Novamente uma monocamada é adsorvida, promove supercompensação de carga o sinal original do substrato é restaurado. Tem-se então uma bicamada. Repetindo-se os passos, obtém-se o número de bicamadas desejadas e um filme automontado de espessura controlada. O processo está representado Figura 2. Obviamente, o processo descrito acima também é válido se o substrato estiver carregado positivamente, devendo-se então iniciar a automontagem com poliânions. Além de possibilitar um controle da espessura do filme, o método LBL permite fabricar filmes com composições variadas na escala nanométrica ao longo da espessura, bastando para isso escolher apropriadamente os materiais utilizados em cada camada.

1.3 Tipos de filmes LBL

Os filmes automontados LBL são convenientemente classificados mediante o mecanismo responsável pela adsorção^{14,18,24}, recebendo a denominação como segue.

Primeiramente, temos os *filmes LBL de polieletrólitos altamente carregados*, aqueles com densidade de carga da cadeia acima de 20%, onde a atração iônica (eletrostática) é a força motriz para a adsorção, levando a camadas molecularmente finas (~1nm) e muito estáveis. O mecanismo é autolimitado, pois a adsorção cessa após o equilíbrio das cargas, resultado das interações entre as moléculas e o substrato (atração) e entre as moléculas já adsorvidas e as moléculas da solução (repulsão)²⁵. Os filmes formados são homogêneos, podendo haver algum grau de interpenetração. Ocorre também a supercompensação das cargas, que é um fator essencial para promover o crescimento do filme e tem sido confirmada por medidas de potencial Zeta^{25,26}, onde após cada deposição de polieletrólito, o potencial se torna altamente positivo ou altamente negativo. Em geral, a rugosidade do filme aumenta com o número de camadas, levando à formação de sítios para a adsorção, e assim ao aumento da espessura de cada camada com o número de camadas depositadas.

Em seguida temos os *filmes LBL de polieletrólitos parcialmente carregados*, cuja densidade de carga está entre 5-20%, onde a força motriz para a adsorção ainda é a atração iônica, mas a quantidade de material adsorvido é variável por uma ordem de grandeza (adsorção anômala), dependendo das condições experimentais. Um exemplo é a mudança na quantidade de material por camada ou a espessura desta quando se altera o pH da solução de polímero. Para os polieletrólitos fracos, sob pH onde ocorra ionização incompleta, a adsorção pode dar origem a camadas espessas, uma vez que as moléculas tendem a enovelar-se, devido à menor repulsão eletrostática entre os monômeros. Para esse tipo de filme, a espessura das monocamadas pode ser controlada variando-se os diversos parâmetros que influenciam a adsorção, como por exemplo, o pH e a força iônica da solução (concentração de eletrólitos), que alteram a ionização dos polieletrólitos, e a repulsão entre as cargas eletrostáticas da molécula de polieletrólito, gerando alterações na espessura e rugosidade do filme à medida que este cresce.

O terceiro tipo de filmes LBL se refere aos *filmes adsorvidos via interações secundárias*, como ligações de hidrogênio, interações de Van der Waals ou interações hidrofóbicas, ou ainda em conjunto com interações iônicas.

Por fim temos os *filmes LBL produzidos mediante interações específicas*, tais como a ligação antígeno-anticorpo em certos sistemas protéicos (por exemplo, biotina-avidina).^{27,28} Neste caso, o filme pode ser formado por polieletrólitos de mesma carga. Esses filmes são menos comuns, pois eles seguem um mecanismo de adsorção completamente diferente. Em casos particulares de filmes LBL de proteínas têm-se mencionado ser a complexação protéica o agente responsável pela formação das multicamadas¹⁸.

Neste trabalho abordaremos apenas os dois primeiros tipos de filmes LBL, nos quais a interação eletrostática é a força motriz dominante para formação do filme. Portanto descreveremos a seguir apenas os aspectos essenciais da interação eletrostática em meio aquoso que serão necessários para a discussão e interpretação dos nossos resultados.

1.4 Teoria de Debye-Hückel e a dupla camada elétrica²⁹

A adsorção de íons ou políons numa superfície carregada é descrita pelo modelo da dupla camada elétrica, segundo Gouy-Chapman, Debye e Hückel. Se tivermos uma solução de íons de ambas as cargas em contato com uma superfície carregada (positivamente, por exemplo) o potencial eletrostático ϕ varia no interior da solução, e usando a estatística de Boltzmann, podemos escrever as concentrações dos íons como

$$n^- = n_0 e^{\frac{Ze\phi}{kT}} \text{ e } n^+ = n_0 e^{-\frac{Ze\phi}{kT}}, \quad (1)$$

onde n_0 é a concentração total dos íons, Z é a valência do íon (assumida a mesma para ânions e cátions – eletrólitos simétricos), e e é a carga elementar. A densidade de carga ρ em qualquer ponto é dada por

$$\rho = Ze(n^+ - n^-) = -2n_0 Z e \sinh\left(\frac{Ze\phi}{kT}\right). \quad (2)$$

Podemos determinar o potencial ao longo da solução iônica, que descreverá a interação entre os íons e a superfície através da resolução da equação de Poisson:

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\varepsilon}, \quad (3)$$

onde ε é a constante dielétrica do meio, e $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ é o operador Laplaciano. Inserindo a Equação 2 na Equação 3, e efetuando a linearização de Manning³⁰, temos

$$\nabla^2 \phi = \frac{2n_0 Ze}{\varepsilon} \sinh\left(\frac{Ze\phi}{kT}\right) = \frac{2n_0 (Ze)^2 \phi}{\varepsilon kT} = \kappa^2 \phi, \quad (4)$$

onde supusemos $Ze\phi \ll kT$. O número $\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{e^2 \sum_i n_i Z_i^2}}$ é conhecido como comprimento de Debye, que define o tamanho efetivo da atmosfera iônica. Ou seja, para a adsorção iônica sobre a superfície carregada, o comprimento de Debye determina a distância efetiva de interação eletrostática entre o plano e o íon.

Para temperatura ambiente, quando o potencial na superfície, $\phi_0 \ll 25\text{mV}$, a Equação 4 resulta em

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\kappa x}. \quad (5)$$

Da Equação 5, vemos que a quantidade $1/\kappa$ representa a distância na qual o potencial tem valor $1/e$ de seu valor na superfície. O plano $1/\kappa$ é interpretado como a *espessura efetiva da dupla camada difusa de íons* (ver Figura 3). Em condições típicas (25°C, 0,01 molar de íons univalentes), $1/\kappa$ é da ordem de poucas dezenas de angstroms.

Figura 3 - Esquema da dupla camada elétrica. O comprimento de Debye define a zona de ação da interação eletrostática. Assim, íons além da camada de espessura $1/\kappa$ não sofrem interação eletrostática com a superfície carregada.

Entretanto, para $\varphi_0 > 25$ mV e para distâncias $x \gg 1/\kappa$, a Equação 4 se reduz a

$$\varphi = \frac{4kT}{Ze} e^{-\kappa x}. \quad (6)$$

A Figura 3 mostra o perfil do potencial elétrico da Equação 5 (e da Equação 6 para $\varphi_0 = \frac{4kT}{Ze}$).

A teoria de Debye-Hückel descreve bem a interação de íons simples com superfícies carregadas, e portanto a blindagem eletrostática nas vizinhanças da superfície carregada em solução. Deve-se ressaltar, entretanto, que ela *não* descreve apropriadamente a interação de poli-íons com superfícies carregadas, visto que ela não explica o fenômeno de supercompensação de carga. Este depende da correlação entre íons de mesmo sinal por estarem ligados a uma mesma cadeia polimérica.

1.5 A adsorção poliônica

O mecanismo primário para a adsorção poliônica em filmes LBL é a atração iônica de monocamadas com cargas opostas. No entanto, outras interações podem ser relevantes, como contribuições entrópicas ou a existência de ligações de H.

A adsorção poliônica depende intensamente de alguns fatores como o peso molecular do polímero, sua densidade linear de carga, a distribuição de carga ao longo da cadeia, a força iônica da solução, a carga do substrato, e ainda da afinidade não-eletrostática entre o substrato e o polieletrólito¹⁸.

A dependência com relação ao peso molecular ocorre porque moléculas menores (baixo peso molecular) são as primeiras a serem adsorvidas, e posteriormente as moléculas grandes (alto peso molecular) passam a adsorver.

Quanto à densidade de carga, três situações podem ser consideradas:²⁶

1. Quando a densidade de carga no polímero é baixa, isto é, menor que 5%, temos muito pouca complexação (formação de pares iônicos a partir dos segmentos dos polieletrólitos através dos respectivos contra-íons, formando um “pareamento iônico”, resultando num condensado composto pelas moléculas de poliânions e policátions) e assim as multicamadas não são formadas.
2. Quando a densidade de carga é intermediária, entre 5% e 20%, podemos não ter a formação de multicamadas ou, se ocorrer, a formação de multicamadas instáveis.
3. Se a densidade de carga é alta, maior que 20%, temos finalmente a formação de multicamadas estáveis.

Ou seja, a densidade de carga está diretamente ligada à supercompensação das cargas e assim à complexação das multicamadas.

A densidade de carga na cadeia polimérica também tem relevante influência na morfologia do filme. A estrutura dos filmes e conformação das cadeias depende da sua conformação em solução. Polieletrólitos pouco carregados podem enovelar-se, originando

monocamadas mais espessas, enquanto que moléculas mais carregadas tendem a ser mais distendidas devido à repulsão entre os monômeros, formando camadas mais finas²⁵.

Para polieletrólitos fracos, a densidade de carga é afetada pelo pH e pela força iônica, o que não ocorre tão criticamente para os polieletrólitos fortes. Para baixa carga no polieletrólito, a atração com o substrato, e conseqüentemente a quantidade de polímero adsorvido, aumenta com a sua densidade de carga. No entanto, a partir de determinados valores de densidade de carga na cadeia do polieletrólito, ocorre aumento da repulsão entre as cadeias, e assim diminuindo a quantidade de polímero adsorvido²⁵.

A conformação das cadeias de polieletrólitos em solução (que é transportada para o filme após a adsorção) pode ser caracterizada pelo comprimento de persistência l_p , definido em termos do comprimento de persistência da cadeia neutra, l_0 , e da densidade de carga por unidade de comprimento, τ , como³¹

$$l_p = l_0 + \frac{\tau^2 l_B}{4\kappa^2}. \quad (7)$$

Se a cadeia fosse modelada como um bastão segmentado, o comprimento de persistência seria uma medida do tamanho mínimo dos segmentos dessa estrutura bastão. O número κ^{-1} é o comprimento de Debye descrito na Equação 4 acima. Aqui, ele é definido como a distância efetiva da interação eletrostática entre as cadeias de polieletrólitos:

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon kT}{2e^2 I}}, \quad (8)$$

onde I é a força iônica, dada pela Equação 12 (ver página 45). O termo l_B na Equação 7 é o chamado comprimento de Bjerrum: é a distância na qual a energia de interação eletrostática se iguala à energia térmica, ou seja,

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon l_B} = kT. \quad (9)$$

Para temperaturas típicas de 25°C e em meio aquoso, l_B vale 7 Å. Se a densidade de carga na cadeia é grande, a interação eletrostática é o fator determinante do comprimento de persistência, de modo que o segundo termo na Equação 7 é muito maior do que l_0 . Assim, o comprimento de persistência para um polieletrólito com $\tau = 1$ carga/0,71 nm e o comprimento de Debye para íons monovalentes podem ser aproximados por^{32,33}

$$l_{p,25^{\circ}\text{C}} = \frac{0,032nm}{I}, \quad (10)$$

e

$$\kappa_{25^{\circ}\text{C}}^{-1} = \frac{0,304nm}{\sqrt{I}}. \quad (11)$$

Nas equações acima, I é dado em concentração molar. Para fins de comparação, a Tabela 1 mostra o comprimento de Debye e o comprimento de persistência de polieletrólitos fortes (100% de ionização), como o PSS e o PS-119, sem a adição de sal. Para pH 12, o comprimento de persistência calculado é de 3,2 nm. Entretanto, este valor não está estritamente correto, pois a altos valores de força iônica, a Equação 10 deixa de ser estritamente correta. Dados experimentais indicam que para força iônica de algumas dezenas de milimolar, o comprimento de persistência do PSS é de 100 nm³².

Tabela 1 - Comprimento de Debye e comprimento de persistência para as soluções estudadas neste trabalho, para vários valores de pH, mas sem adição de sal, e para um grau de ionização de 100%. A força iônica foi calculada através da Equação 13 (página 45).

pH da solução de polieletrólito	Força iônica, I (M)	Comprimento de Debye, κ^{-1} (nm)	Comprimento de persistência, l_p (nm)
3,5	$3,2 \times 10^{-4}$	17	$1,0 \times 10^2$
4,0	$1,1 \times 10^{-4}$	30	$3,2 \times 10^2$
5,5	$4,3 \times 10^{-6}$	146	$7,3 \times 10^3$
7,0	$1,4 \times 10^{-6}$	258	$2,3 \times 10^4$
9,0	$1,1 \times 10^{-5}$	91	$2,9 \times 10^3$
10,0	$1,1 \times 10^{-4}$	30	$3,2 \times 10^2$
12,0	$1,0 \times 10^{-2}$	3	3,2

Os polieletrólitos utilizados neste trabalho foram os poliânions fortes PSS e PS-119, com comprimento médio da cadeia de 200 nm, e o policátion fraco PAH, de comprimento médio de 150 nm. Assim, da Tabela 1 vemos que a pH 3,5 teremos em média dois segmentos estendidos, enquanto que nos demais valores de pH < 12 teremos toda a cadeia estirada numa só estrutura tipo bastão. A pH 12, as moléculas estão mais enoveladas devido à alta força iônica, mesmo que a molécula esteja totalmente ionizada, embora experimentalmente tem-se novamente o comprimento de persistência da ordem da metade do comprimento da cadeia, como em pH 3,5.

Tabela 2 - Comprimento de persistência para as soluções de polieletrólito PAH, calculados a partir da Equação 7, levando-se em conta o grau de ionização variável.

pH da solução de polieletrólito	Força iônica, I (M)	Comprimento de Debye, κ^{-1} (nm)	Comprimento de persistência, l_p (nm)
3,5	$3,2 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^1$	$1,0 \times 10^2$
4,0	$1,1 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^1$	$3,0 \times 10^2$
5,5	$8,7 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^2$	$3,5 \times 10^3$
7,0	$5,8 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^2$	$4,7 \times 10^3$
9,0	$1,6 \times 10^{-5}$	$7,7 \times 10^1$	$1,0 \times 10^3$
10,0	$1,1 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^1$	$1,0 \times 10^2$
12,0	$1,0 \times 10^{-2}$	3	—

Para polieletrólitos fracos, como o PAH, cujo grau de ionização e densidade de carga da cadeia τ dependem do pH, o comprimento de persistência é um pouco mais difícil de ser determinado. Lembremos que, na maioria das situações, o segundo termo na Equação 7 é muito maior que o comprimento l_0 da cadeia neutra, e determina assim o comprimento de persistência. A Tabela 2 mostra os valores para o PAH, calculados considerando-se a densidade linear de carga (máxima) de 1 carga/0,71 nm³³ e levando em conta o grau de ionização das cadeias, obtido experimentalmente por Choi *et al.*,³⁶ e mostrado na Figura 5, página 44. Comparando a Tabela 1 com a Tabela 2, podemos verificar que os comprimentos de persistência são também muito longos para o PAH, cujo comprimento médio da cadeia é 150 nm. Portanto, as cadeias de PAH estão também bastante estendidas como as de PSS, exceto em pH > 10, quando o grau de ionização do PAH para pH 12 tende a zero, o que indica que o comprimento de persistência nesses pHs deve se aproximar de l_0 e as cadeias de PAH tendem a ser mais enoveladas.

Tabela 3 - Comprimento de Debye e comprimento de persistência para soluções variando a concentração de sal NaCl, e todas a pH 7,0. Os valores entre parênteses são os obtidos experimentalmente a partir da ref. 32 para o PSS.

Concentração de NaCl (M)	PSS ou PS-119		PAH	
	Força iônica, I (M)	Comprimento de persistência, l_p (nm)	Força iônica, I (M)	Comprimento de persistência, l_p (nm)
0,0	$1,40 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^4$ (100)	$5,8 \times 10^{-6}$	$4,7 \times 10^3$
0,1	0,1	$3,2 \times 10^{-1}$ (80)	0,1	$2,7 \times 10^{-1}$
1,0	1,0	$3,2 \times 10^{-2}$ (30)	1,0	$3,0 \times 10^{-2}$

Como também investigamos o efeito da força iônica sobre o ordenamento dos filmes automontados, mostramos na Tabela 3 os valores de l_p e I para soluções a pH 7,0, mas para quantidades diferentes de sal NaCl adicionado. Lembramos novamente que, em regime de altos valores de força iônica, a Equação 7 deixa de ser correta, mas os valores da Tabela 3 servem para dar uma idéia apreciável da variação do comprimento de persistência, e assim do grau de enovelamento das cadeias, mesmo para polieletrólitos fortes ou altamente ionizados. Os valores experimentais para o PSS estão mostrados entre parênteses na Tabela 3, obtidos a partir da ref. 32.

1.6 Polieletrólitos fortes e polieletrólitos fracos

A densidade de carga ao longo da cadeia dos polieletrólitos é o principal fator que influencia a adsorção e morfologia do filme de multicamadas. Em geral, dentre os polieletrólitos sintéticos, há aqueles cuja densidade de carga é sempre alta, e aqueles cuja densidade de carga é dependente das condições ambientais (pH da solução, força iônica, temperatura etc.). Os primeiros são chamados de polieletrólitos fortes, como os poliestireno sulfonatos e o poli(dialidimetil cloreto de amônia). Os componentes do segundo grupo são denominados de polieletrólitos fracos, como as poliaminas e os poliácidos.

1.6.1 Efeito do pH da solução

Como mencionado acima, o pH da solução de polieletrólito tem significativa importância na densidade de carga da cadeia de polieletrólito afetando assim a morfologia das camadas de filme LBL (camadas mais espessas ou mais delgadas).

Para os polieletrólitos altamente carregados, a repulsão eletrostática entre as unidades repetitivas promove o estiramento da cadeia, formando camadas finas após a adsorção. Entretanto, se as condições ambientais favorecerem uma redução da carga ao longo da cadeia, esta pode se enovelar, dando origem a camadas mais espessas^{34,35,36}. Como exemplo, a Figura 4 ilustra a variação na espessura devida à adsorção de polieletrólitos fracos

PAA e PAH. As quatro regiões na figura representam situações onde os polieletrólitos podem estar total ou parcialmente carregados. Na região I, o PAA está quase sem carga, mas a sua densidade de carga aumenta com o pH, enquanto o PAH está totalmente carregado. Tem-se assim uma situação onde um polieletrólito está totalmente carregado e outro está quase descarregado. Como o PAH reduz sua densidade de carga com o aumento do pH, suas camadas tornam-se mais espessas, mas o PAA ganha carga e suas camadas tornam-se mais finas.

Figura 4 - Média incremental da espessura de filme de PAH/PAA em função do pH da solução. A linha sólida representa a espessura das camadas de PAA, e a linha tracejada, a espessura das camadas de PAH. [A partir da Ref. 34]

A região II apresenta um comportamento que corresponde à adsorção alternada de um polieletrólito totalmente carregado (PAH) com um parcialmente carregado (PAA). Os autores deixam a desejar na explicação do porque as camadas são espessas, uma vez que ambos os polieletrólitos estão muito carregados, o que deveria gerar camadas muito finas. A região III corresponde à situação onde ambos os polieletrólitos estão totalmente carregados e a força iônica é baixa, gerando camadas muito finas. Finalmente, na região IV temos um comportamento similar à região II, mas agora o PAH está parcialmente descarregado enquanto que o PAA está totalmente carregado. Novamente, os autores não convencem na explicação do porque as camadas de PAA são espessas nessa região (deveríamos ter um comportamento oposto ao da região I, com a camada de PAH espessa – PAH muito enovelado – e a camada de PAA fina). A explicação do fato de as camadas serem espessas nas regiões II e IV pode estar no fato da força iônica variar muito no intervalo de pH estudado, e pelo fato

de ambos os polieletrólitos serem fracos, ou seja, terem sua densidade de carga variável com o pH (e força iônica); lembremos os valores da Tabela 2 para o PAH.

Figura 5 - Grau de dissociação de soluções de PAH (esquerda) e de PAA (direita) em função do pH, a partir da Ref. 36, obtidos por Choi *et. al* através de medidas de FTIR (círculos cheios). Os resultados segundo outros autores (citados na ref. 36) também foram apresentados e correspondem aos outros pontos mostrados na figura.

O grau de ionização da molécula de polieletrólito é, portanto uma grandeza que deve ser levada em consideração quando se deseja construir um filme LBL para determinada aplicação. A Figura 5 mostra o grau de dissociação para soluções de PAH (polication fraco), e de PAA (poliânion fraco) segundo o pH³⁶. Como pode ser notado, a densidade de carga muda consideravelmente de 100% para 0% simplesmente variando-se o pH da solução. Para polieletrólitos fortes, como o PSS e o PDAC, estes se mantêm quase 100% ionizados seja qual for o pH da solução.

Figura 6 - Média incremental da espessura de filme de PAH/PSS em função do pH da solução, medido por elipsometria.[A partir da Ref. 35]

A Figura 6 ilustra o incremento da espessura do filme fabricado a partir de um polieletrólito forte, PSS, e um fraco, PAH, usados neste trabalho, para vários valores de pH. Como pode ser facilmente observado, o aumento da espessura é maior para pH cada vez maiores, devido principalmente à redução de carga das cadeias do PAH, que as torna mais enoveladas e resulta em camadas adsorvidas mais espessas, de modo que elas contenham aproximadamente a mesma carga que as camadas de PSS e ocorra a supercompensação de cargas.

1.6.2 Efeito da força iônica

A força iônica é definida como a semi-soma dos produtos da concentração molar de cada íon presente numa solução pelo quadrado de sua respectiva valência³⁷. Ou seja,

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i Z_i^2, \quad (12)$$

onde c_i é a concentração em mol/L do i -ésimo componente (íons), e Z_i é a sua valência. O pH da solução e os contra-íons associados às cadeias de polieletrólitos também contribuem para a determinação da força iônica efetiva³⁰:

$$I_{efet} = \frac{1}{6} C_{polímero} + C_{sal} + 10^{-pH} + 10^{-(14-pH)}. \quad (13)$$

Na Equação 13 acima, levou-se em conta tanto a concentração de íons H^+ (relevantes a baixos valores de pH) quanto a concentração de OH^- (importante em alto pH). O fator $1/6$ aparece devido ao efeito da condensação de contra-íons que orbitam a cadeia de polieletrólitos. ($C_{polímero}$ é a concentração molar de monômeros do polímero, e estamos assumindo que todos os eletrólitos são univalentes).

Quanto aos filmes automontados, a influência da força iônica é ainda motivo de muita controvérsia³⁸. A maioria afirma que o acréscimo de sal na solução de polieletrólitos promove uma blindagem das cargas do polieletrólito (ou mesmo do substrato) reduzindo assim a densidade de carga ao longo das cadeias. Essa é a razão do aumento da espessura das camadas com o aumento da força iônica da solução. A discordância está na maneira como se dá essa alteração. Alguns afirmam que a espessura das camadas aumenta proporcionalmente com a concentração de sal. Mas a maioria acredita que essa dependência varia com a raiz

quadrada da força iônica³⁹. De qualquer forma, é consenso que a espessura sempre aumenta com força iônica.

A presença de íons nas soluções de polieletrólitos reduz a densidade de carga através do efeito de blindagem. Assim, mesmo para polieletrólitos fortes, o aumento da força iônica pode reduzir a densidade de carga ao longo da cadeia. A força iônica também tem forte influência sobre a morfologia das multicamadas⁴⁰, como pode ser visto na Figura 7, onde a espessura média dos filmes varia com a força iônica, concomitante com um aumento da rugosidade do filme.

Figura 7 - Espessura de uma bicamada de PAH/PSS como uma função da raiz quadrada da concentração de NaCl na solução. [A partir da Ref. 40]

Outra propriedade que deve ser levada em consideração é o papel do pareamento iônico. Os sais iônicos liberados para a solução ou os sais adicionados a ela a fim de controlar a força iônica têm importância significativa sobre a supercompensação intrínseca ou extrínseca de cargas⁴¹. A supercompensação intrínseca é aquela que ocorre quando as cargas da cadeia do polieletrólito são compensadas pelas cargas da cadeia de outro polieletrólito, mas de sinal oposto. A supercompensação extrínseca ocorre quando as cargas de uma cadeia de polieletrólito são parcialmente compensadas por íons de sinal contrário e por cadeias de polieletrólito de sinal oposto. Assim, a morfologia das multicamadas e a conformação da complexação de polieletrólitos dependem substancialmente da concentração de sais na solução (força iônica).

1.7 Filmes automontados de azopolímeros

Os primeiros trabalhos a descrever a atividade óptica não-linear em moléculas orgânicas datam de 1970 quando Davydov *et al.*⁴² descreveram a geração de segundo harmônico por moléculas contendo anéis aromáticos com grupos doadores e aceptores de elétrons. A intensa não-linearidade óptica de segunda ordem nessas moléculas se origina a partir da quebra de simetria molecular pela incorporação no anel benzênico de grupos doadores e aceptores de elétrons, e da presença de um sistema de elétrons π deslocalizados. Nas décadas seguintes, muitos trabalhos a respeito da atividade óptica não-linear de moléculas orgânicas foram realizados^{43,44}. Em geral, materiais orgânicos tem sido estudados com fins de aplicação em óptica não-linear na forma de filmes Langmuir-Blodgett, polímeros polarizados, polímeros funcionalizados com cromóforos ativos em óptica não-linear, sistemas automontados, e cristais líquidos⁴⁵.

Recentemente, grande volume de trabalhos tem sido realizados com polímeros contendo o grupo azo, que é aquele composto por uma ligação dupla entre dois átomos de nitrogênio em meio a uma cadeia alifática: $-N=N-$. A fórmula geral é $R-N=N-R'$, onde R e R' indicam grupos quaisquer, não necessariamente iguais. A principal característica de moléculas com esses grupos é o fato de elas possuírem estruturas conjugadas, ou seja, ocorre a alternância de ligações simples e duplas.

Dentre as diversas classes de compostos azo, enfatizamos nosso estudo na classe dos azoaromáticos, ou azobenzeno, cuja estrutura característica está representada na Figura 8, onde os grupos R e R' são anéis benzênicos. Devido à estrutura conjugada, o elétron π pode se mover por toda a extensão da cadeia, causando uma grande deformação na distribuição eletrônica da molécula sob a ação de um campo elétrico externo. Isso permite o surgimento de uma alta não-linearidade óptica.

Figura 8 - Isomerização do azobenzeno.

Diversas têm sido as aplicações de moléculas contendo o grupo azo. Dentre elas incluem-se a fabricação de dispositivos com propriedades ópticas e aplicações em óptica não-linear. Em especial, comentaremos a aplicação em dispositivos de fotoalinhamento ou armazenamento óptico.

A Figura 8 também apresenta a molécula do azobenzeno em ambas as configurações (isômeros) E (*trans*) e Z (*cis*). Elas são moléculas planares, cujo comprimento é 1 nm para a configuração E e 0,59 nm para a Z. Além disso, as configurações possuem espectros UV-vis característicos bem diferentes entre si, que é devido à mudança na conformação da molécula numa transição $E (h\nu) \leftrightarrow Z (h\nu, \Delta)$. Por exemplo, a fotoisomerização $E \xrightarrow{h\nu} Z$ gera um aumento na distância entre os átomos N de 124,7 pm para 125,3 pm. Dessa forma, a maior característica do grupo azo é a sua capacidade de fotoisomerização. Esta é aproveitada na fabricação de dispositivos feitos a partir de filme finos orgânicos fotossensíveis.

Figura 9 - Unidade repetitiva do Poly S-119.

Os azopolímeros são estruturas de cadeia longa cujas unidades repetitivas possuem o grupo azo em uma estrutura conjugada. Como exemplo, temos o Poly S-119, o Ma-co-Dr13, o (PS)-CH₂-DR1. A Figura 9 mostra a estrutura do Poly S-119, que foi usado como poliânion (forte) na fabricação de filmes automontados com o PAH nos estudos de geração de segundo harmônico (SHG) descritos no Capítulo 4.

1.8 Transições de fase e estudo térmico de filmes finos

Filmes finos poliméricos diferem em muitos aspectos em relação a filmes espessos. Ou ainda mesmo para um filme espesso, as propriedades superficiais diferem muito das propriedades de seu volume (*bulk*)⁶¹.

Para uma completa caracterização dos filmes finos poliméricos, faz-se também necessário determinar seu comportamento térmico bem como sua temperatura de fusão ou a temperatura de transição vítrea (T_g). Especialmente, a T_g de materiais poliméricos, que é a temperatura onde as moléculas assumem um estado de fluidez experimentando maior mobilidade, dá informação sobre a interação entre as moléculas. Além disso, a T_g tem importância prática para os dispositivos de armazenamento óptico, pois próximo a essa temperatura as informações gravadas no arranjo molecular do material são perdidas devido à maior movimentação das cadeias. Muitas são as técnicas calorimétricas utilizadas no estudo térmico de materiais poliméricos: a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), a Análise Termo-Gravimétrica (TGA), a Análise Mecânico-Dinâmica (DMA) são as mais comuns. Entretanto, essas técnicas de análises térmicas apenas caracterizam materiais a partir de seu volume, sendo ineficientes no estudo de filmes da ordem de dezenas a centenas de angstroms de espessura. A literatura apresenta alguns trabalhos onde essas técnicas tem sido eficazes no estudo de filmes auto-sustentados de poliestireno (PS)⁴⁶. Entretanto, o caso de filmes depositados sobre substratos sólidos como os LBL ou LB, ou sobre subfases líquidas, como os filmes de Langmuir, fica óbvio que elas não podem ser aplicadas.

Recentemente, Lutkenhaus *et al.*⁴⁷ descreveram uma metodologia para o estudo térmico através das técnicas tradicionais de DSC e de TGA de filmes LBL de PEO/PAA, feitos por interação secundária (ligação de H), e de PAH/PAA,⁴⁸ fabricados por interação eletrostática. Sua metodologia se baseou no uso de filmes com elevado número de camadas (100 a 200 bicamadas) com espessura da ordem de 80 nm por bicamada que eram removidas do substrato inerte, como o Teflon, permitindo assim o uso das técnicas convencionais. Curiosamente, para os filmes de PEO/PAA (interação secundária) foi possível determinar uma T_g , mas para os filmes de PAH/PAA (interação eletrostática) nenhuma transição vítrea pôde ser observada. É interessante notar que os filmes estudados fogem um pouco do perfil comumente considerado no estudo de filmes ultrafinos fabricados por ELBL, pois a

metodologia usada exclui a influência do substrato tanto porque os filmes são muito espessos (2 – 8 μm) quanto porque eles são removidos do substrato. Sua influência fica armazenada na conformação das camadas iniciais, mas sua contribuição é desprezível nas análises térmicas. É portanto bastante desafiador investigar a T_g de filmes poliméricos ultrafinos, e em particular de filmes LBL com poucas bicamadas.

Figura 10 - Medida do sinal SHG em função da temperatura para um filme de W314, a partir da ref. 50. O inset representa estrutura da molécula de W314.

Técnicas ópticas, como elipsometria e espectroscopia Raman,⁴⁹ vem sendo utilizadas para investigar a T_g de filmes finos, mas elas não possibilitam investigar como o arranjo molecular é alterado durante a transição vítrea, embora seus resultados apresentem excelente acordo com os valores da T_g obtidos por outras técnicas. Devido ao fato de a T_g estar associada a um estado de desordem molecular, é naturalmente incentivador aplicar as técnicas de espectroscopia óptica não-linear, como a Geração de Segundo Harmônico (ver Seção 2.5). Com o aumento da temperatura, as moléculas adquirem um estado de liberdade (conformação randômica), reduzindo assim o sinal SHG, que depende do ordenamento. Para um sistema constituído de somente um material, esperaríamos uma variação abrupta do sinal quando o material adquirisse a T_g ⁵⁰, como pode ser visto na Figura 10, para um filme de W314 (ver detalhe na figura).

Figura 11 - Sinal SHG em função da temperatura para filmes de 1 e 4 bicamadas de PDDA/PAZO [A partir da ref. 51].

Outra questão que pode ser explorada é a estabilidade térmica dos filmes, tratada aqui não como uma medida da degradação do filme, mas como a capacidade do filme manter seu arranjo molecular à medida que a temperatura varia. Lvov *et al.*⁵¹ demonstraram que o sinal SHG de filmes LBL de PDDA/PAZO era reduzido substancialmente quando aquecidos até cerca de 120°C, mostrando que o ordenamento dos filmes era destruído e que eles não eram termicamente estáveis, como mostra a Figura 11. Vale mencionar que, diferente do trabalho de Han *et al.* (ref. 50), a ref. 51 não menciona qualquer intenção de se medir a T_g dos filmes automontados, mas somente verificar sua estabilidade térmica.

1.9 Motivação para este trabalho e objetivos

A partir do que foi exposto até aqui, podemos ver que muito se tem investido na investigação das propriedades dos filmes LBL visando seu potencial tecnológico e em nanotecnologia. Entretanto, a maior parte dos trabalhos realizados está relacionado ao estudo da morfologia a nível de camadas, e pouca informação a nível molecular tem sido possível obter com uso de técnicas tradicionais. Portanto, os objetivos deste trabalho são os descritos nos parágrafos que seguem.

Neste trabalho, aplicaremos técnicas de caracterização óptica não-linear, como a Geração de Soma de Frequências (SFG) para investigar o ordenamento molecular a nível microscópico dos filmes ELBL em todas as etapas de formação do filme (adsorção, enxágüe, secagem), no caso particular de um sistema bem investigado na literatura, filmes de PAH/PSS, para o qual muito se conhece sobre as características macroscópicas do mesmo (espessura, rugosidade, crescimento *vs* pH, etc.). Assim, poderemos monitorar a densidade de carga, o ordenamento e conformação moleculares a cada passo do processo de automontagem, enquanto variamos o pH e a força iônica.

Além disso, usando a Geração de Segundo Harmônico (SHG), investigaremos possíveis transições de fase através do monitoramento do sinal em função da temperatura de filmes de PAH/PS-119 ainda sobre o substrato, variando o número de camadas (espessura dos filmes) e o pH das soluções de polieletrólitos. Especialmente, objetivamos caracterizar o arranjo molecular nos filmes antes e depois da transição, que, até onde sabemos, não tem sido relatado na literatura. Essas informações são de suma importância na otimização das aplicações dos filmes LBL, visto que muitas delas dependem essencialmente do ordenamento molecular e de sua estabilidade térmica.

Para um melhor entendimento da estrutura dessa Tese, passaremos a uma breve introdução dos conceitos e técnicas de óptica não-linear que foram utilizadas durante a execução deste trabalho. No Capítulo 2 descreveremos os fundamentos da óptica não-linear, e das técnicas de Espectroscopia por Geração de Soma de Frequências e de Geração de Segundo Harmônico.

No Capítulo 3, apresentaremos os resultados sobre a adsorção de filmes ELBL de PAH/PSS através da Espectroscopia SFG, variando-se o pH e a força iônica das soluções. Aqui estendemos o trabalho desenvolvido inicialmente no Mestrado, onde somente foram investigados o efeito do substrato e dois valores de pH: 4 e 12. Agora, além de valores intermediários do pH, a força iônica foi também variada, para ambas as configurações: filmes *in situ* e *ex situ*. A fase do sinal SFG (orientação molecular) foi diretamente medida a fim de confirmar os ajustes teóricos das medidas.

No Capítulo 4, nós estudaremos o sinal SHG em função do número de camadas, do ângulo azimutal (orientação molecular) e da temperatura para três valores de pH. Investigaremos a estabilidade térmica e o efeito do tratamento térmico sobre o ordenamento

molecular, comparando o sinal SHG antes e depois do aquecimento. Discutiremos também medidas da fase do sinal SHG a fim de verificar a reorientação molecular após a adsorção das camadas do azopolímero.

Finalmente, no Capítulo 5 apresentaremos as conclusões a respeito da adsorção e estabilidade térmica de filmes automontados LBL, bem como algumas sugestões para trabalhos futuros.

2 ÓPTICA NÃO-LINEAR

Nesta seção, introduziremos os conceitos de Óptica Não-linear relevantes para o entendimento e interpretação dos resultados desta Tese. Inicialmente, falaremos sobre os principais processos de geração de novas frequências. Em seguida, enfatizaremos os processos de Geração de Soma de Frequências (SFG) e na Geração de Segundo Harmônico (SHG) em interfaces, que foram as principais técnicas experimentais utilizadas nesta Tese para investigar o arranjo molecular em filmes automontados de polieletrólitos. A teoria da geração desses processos no volume (de cristais ópticos não-lineares, por exemplo) pode ser encontrada em diversos livros-textos ou artigos de revisão de Óptica Não-linear^{52,53,54,55}.

2.1 Fundamentos de óptica não-linear

Os processos que decorrem da interação entre a radiação e a matéria se dá através da criação de uma polarização (permanente ou momentânea) no material, que por sua vez serve como nova fonte de campos eletromagnéticos (EM). A intensidade com a qual o efeito sobre a matéria (polarização) surge pela presença de um campo EM depende da intensidade do campo elétrico $\vec{E}(\vec{r}, t)$ da onda eletromagnética, podendo dar origem a fenômenos de interação diferentes. A ação de um campo elétrico na matéria se apresenta de modo principalmente a orientar (ou criar) os momentos de dipolo elétrico das moléculas ou átomos. Se o campo elétrico for pequeno em comparação ao campo eletrostático de interação entre os elétrons e seus núcleos, a polarização elétrica pode ser representada por (neste capítulo usaremos o sistema Gaussiano de unidades eletrostáticas):

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}, \quad (14)$$

onde χ é a susceptibilidade elétrica linear e P é a polarização linear, constituindo assim o regime da Óptica Linear.

Entretanto, à medida que o campo $\vec{E}(\vec{r}, t)$ cresce, contribuições de ordem superior se tornam significativas e então teremos a expressão mais geral da Equação 14: a polarização $\vec{P}(t)$ está relacionada ao campo elétrico por:

$$\begin{aligned}\vec{P} &= \varepsilon_0 [\chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots] \\ &\equiv \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots\end{aligned}\quad (15)$$

Os termos $\chi^{(n)}$ e $P^{(n)}$ são as susceptibilidades e as polarizações de ordem n , respectivamente.

Esses termos são responsáveis pelos fenômenos não-lineares, razão pela qual se denominam as grandezas $\chi^{(n)}$ de susceptibilidades não-lineares de ordem n ($n > 1$), e o regime então é o da Óptica Não-Linear. A Figura 12 ilustra a polarização linear da Equação 14 e um exemplo típico da polarização não-linear, sugerido pela Equação 15.

Figura 12 - Polarização total nos regimes linear (a) e não-linear (b) em função do campo elétrico óptico aplicado. (As intensidades são arbitrárias)

Segundo a Teoria do Eletromagnetismo Clássico, a polarização atua como fonte do campo EM. Observemos principalmente os efeitos de segunda ordem, que estão relacionados à susceptibilidade não-linear $\chi^{(2)}$. Para um campo $\vec{E}(t) = \vec{E}_1 \cos \omega t$ aplicado num material, as polarizações até terceira ordem são

$$\begin{aligned}\vec{P} &= \varepsilon_0 \left[\chi^{(1)} \vec{E}_1 \cos \omega t + \chi^{(2)} (\vec{E}_1 \cos \omega t)^2 + \chi^{(3)} (\vec{E}_1 \cos \omega t)^3 + \dots \right] \\ &= \varepsilon_0 \left[\chi^{(1)} \vec{E}_1 \cos \omega t + \chi^{(2)} \vec{E}_1^2 (\cos \omega t)^2 + \chi^{(3)} \vec{E}_1^3 (\cos \omega t)^3 + \dots \right]\end{aligned}\quad (16)$$

Mas $(\cos \omega t)^2 = \frac{1}{2}(1 + \cos 2\omega t)$ e $(\cos \omega t)^3 = \frac{1}{4}(3\cos \omega t + \cos 3\omega t)$. Assim,

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \left[\chi^{(1)} \vec{E}_1 \cos \omega t + \chi^{(2)} \frac{1}{2} \vec{E}_1^2 (1 + \cos 2\omega t) + \chi^{(3)} \frac{1}{4} \vec{E}_1^3 (3 \cos \omega t + \cos 3\omega t) + \dots \right] =$$

$$\varepsilon_0 \left\{ \chi^{(1)} \vec{E}_1 \cos \omega t + \chi^{(2)} \left[\frac{1}{2} \vec{E}_1^2 + \frac{1}{2} \vec{E}_1^2 \cos 2\omega t \right] + \chi^{(3)} \left[\frac{3}{4} \vec{E}_1^3 \cos \omega t + \frac{1}{4} \vec{E}_1^3 \cos 3\omega t \right] + \dots \right\} \quad (17)$$

Vemos que a polarização gerada pelo campo $\vec{E}(t) = \vec{E}_1 \cos \omega t$ emitirá luz na frequência da luz incidente, luz com o dobro e o triplo da frequência incidente (segundo e terceiro harmônicos, respectivamente), e ainda possui uma componente estática (retificação óptica). O termo em $\chi^{(3)}$ que oscila com ω acrescenta uma contribuição não-linear ao índice de refração experimentado pela radiação de frequência ω .

De maneira mais geral, consideremos agora o campo na forma $\vec{E}(t) = \vec{E}_1 \cos \omega_1 t + \vec{E}_2 \cos \omega_2 t$ se propagando num meio material. É fácil mostrar que a polarização de segunda ordem resulta

$$\vec{P}^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} (\vec{E}_1 \cos \omega_1 t + \vec{E}_2 \cos \omega_2 t)^2 =$$

$$\varepsilon_0 \chi^{(2)} \left[\frac{1}{2} (\vec{E}_1^2 + \vec{E}_2^2) + \frac{1}{2} \vec{E}_1^2 \cos 2\omega_1 t + \frac{1}{2} \vec{E}_2^2 \cos 2\omega_2 t + \vec{E}_1 \vec{E}_2 \cos(\omega_1 - \omega_2)t + \right.$$

$$\left. \vec{E}_1 \vec{E}_2 \cos(\omega_1 + \omega_2)t \right]. \quad (18)$$

Da Equação 18 vê-se a geração de campos estáticos, campos que oscilam com o dobro de cada frequência incidente, um termo que oscila com frequência igual à diferença das frequências incidentes (*difference-frequency generation* – DFG), e um termo que oscila com frequência igual à soma das frequências incidentes (*sum-frequency generation* – SFG). Portanto, como foi descrito até aqui pela Equação 17 e Equação 18, devido à polarização não-linear, é possível gerar luz de novas frequências através da mistura de ondas.

Nas equações acima, a susceptibilidade aparece como uma grandeza que relaciona o campo elétrico que se propaga num meio com a polarização que ele produz. Sendo ambos $\vec{E}(t)$ e $\vec{P}(t)$ grandezas vetoriais, temos então a susceptibilidade não-linear de ordem n como um tensor de ordem $n + 1$. Por exemplo, num espaço tridimensional ($N = 3$), para $n = 2$ (susceptibilidade de segunda ordem), temos um tensor de $N^{n+1} = 27$ elementos. Assim, uma maneira mais formal seria expressar a Equação 18 em termos das componentes de Fourier, ou seja:

$$P_i(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) = \varepsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2; \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) \quad (19)$$

Os índices ijk se referem às coordenadas cartesianas xyz do campo elétrico e da polarização.

2.2 Susceptibilidade não-linear de segunda ordem

A interpretação dos espectros de Geração de Soma de Frequências (SFG – *Sum-Frequency Generation*) e das medidas de Geração de Segundo Harmônico (SHG – *Second-Harmonic Generation*), como veremos, está centrada no entendimento e interpretação da susceptibilidade não-linear de segunda ordem, $\chi^{(2)}$, pois ambos são processos ópticos não-lineares de segunda ordem.

Neste capítulo, apresentaremos expressões para $\chi^{(2)}$ e procuraremos discutir suas principais características. Várias são as referências que dão uma completa dedução de $\chi^{(2)}$ ^{52,53,54,55,56}, mas aqui procuraremos ser sucintos sem deixar de abordar assuntos relevantes.

2.3 Origem da atividade não-linear das moléculas

A origem da atividade óptica não-linear de moléculas orgânicas pode ser entendida através da expansão numa série de Taylor do momento de dipolo induzido da molécula:⁴⁵

$$p_{i(\omega_1)} = \alpha_{\alpha\beta} E_j + \beta_{\alpha\beta\gamma} E_j E_k + \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} E_j E_k E_l + \dots \quad (20)$$

Na Equação 20 acima, $\alpha_{\alpha\beta}$ é a polarizabilidade de 1ª ordem (linear), $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ e $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$ são as polarizabilidades de 2ª e 3ª ordens, respectivamente.

A susceptibilidade não-linear de segunda ordem $\chi^{(2)}$ é uma média macroscópica da polarizabilidade não-linear de segunda ordem β . Esta pode ser definida como o termo que descreve a interação não-linear da molécula com o campo óptico, além de descrever o comportamento refrativo e absorvedor da molécula (no caso da polarizabilidade não-linear de terceira ordem)⁵⁶. A relação entre $\chi^{(2)}$ e β pode ser expressa pela equação abaixo⁵⁶:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \varepsilon_0 N \sum \langle R(\psi)R(\theta)R(\varphi) \rangle \beta_{\alpha\beta\gamma}. \quad (21)$$

Nesta equação, N é o número de moléculas por unidade de volume, e $\langle R(\psi)R(\theta)R(\varphi) \rangle$ é o produto de três matrizes de rotação que relacionam o sistema de coordenadas do laboratório e o sistema de coordenadas da molécula. O símbolo $\langle \ \rangle$ representa uma média orientacional. Da mesma forma que os índices ijk se referem aos eixos x, y, z no referencial do laboratório, os índices $\alpha\beta\gamma$ se referem aos eixos x, y, z , no referencial da molécula. Se o tensor β das moléculas é conhecido, as medidas dos elementos de $\chi^{(2)}$ podem fornecer informações a respeito da orientação dessas moléculas.

Fazendo uso da teoria da perturbação dependente do tempo de segunda ordem,⁵⁷ pode-se obter uma expressão para $\beta_{\alpha\beta\gamma}$. A expressão é bastante complicada, mas pode-se obter uma simplificação quando se considera uma das frequências $\omega_2 = \omega_{\text{IR}}$ próximas de uma frequência de ressonância vibracional da molécula ω_q , e a outra $\omega_1 = \omega_{\text{VIS}}$ estando longe das frequências de transições eletrônicas⁵⁸:

$$\beta_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{2\hbar} \frac{(P_{\alpha\beta}Q_\gamma)_q}{\omega_2 - \omega_q + i\Gamma_q}, \quad (22)$$

onde Γ^{-1} representa a largura da transição vibracional. Os termos $P_{\alpha\beta}$ e Q_γ são os momentos de transição Raman e infravermelha, respectivamente, e são dados por

$$P_{\alpha\beta} = \sum_s \left[\frac{\langle g|\hat{\mu}_\alpha|s\rangle\langle s|\hat{\mu}_\beta|v\rangle}{\hbar(\omega_3 - \omega_{sg})} - \frac{\langle g|\hat{\mu}_\beta|s\rangle\langle s|\hat{\mu}_\alpha|v\rangle}{\hbar(\omega_1 + \omega_{sg})} \right], \quad (23)$$

$$Q_\gamma = \langle v|\hat{\mu}_\gamma|g\rangle. \quad (24)$$

Aqui, $\hat{\mu}$ é o operador dipolo elétrico, $|g\rangle$ é o estado fundamental, $|v\rangle$ é o estado excitado, e $|s\rangle$ é outro estado qualquer.

Para mais de uma ressonância do meio, podemos expressar a susceptibilidade como a soma de uma contribuição não-ressonante e das contribuições características de cada modo vibracional na região espectral de interesse^{57,58,62,63}:

$$\chi^{(2)} = \chi_{NR}^{(2)} + \chi_R^{(2)} = \chi_{NR}^{(2)} + \sum_q \frac{(P_{\alpha\beta}Q_\gamma)_q}{\omega_2 - \omega_q + i\Gamma_q}. \quad (25)$$

onde o índice q se refere ao q -ésimo modo ressonante. Quando ω_{IR} está longe da ressonância, a Equação 25 dá $\chi_{NR}^{(2)}$, que inclui a contribuição (não-ressonante) de todas as outras ressonâncias da amostra que não sejam aquelas incluídas em $\chi_R^{(2)}$.

2.4 Geração de soma de frequências em interfaces– SFG

A técnica de Geração de Soma de Frequências permite a investigação de interfaces entre meios distintos^{59,60}. Como vimos, o processo de SFG, por ser um processo óptico não-linear de segunda ordem, está diretamente ligado à susceptibilidade não-linear de segunda ordem $\chi^{(2)}$, e assim sujeito às suas relações de simetria. Foi dito anteriormente que a susceptibilidade não-linear de segunda ordem $\chi_{ijk}^{(2)}$ tem no máximo 27 componentes. No entanto, devido a essas condições de simetria, nem todas as componentes contribuem num determinado processo. Num meio centrossimétrico, todas as direções são equivalentes, e assim os valores de $\chi_{ijk}^{(2)}$ para duas direções opostas devem ser equivalentes:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{-i-j-k}^{(2)}. \quad (26)$$

Mas $\chi_{ijk}^{(2)}$ é um tensor de terceira ordem, e uma mudança no sinal dos índices indica simplesmente uma inversão do sistema de eixos, e o fenômeno físico que $\chi_{ijk}^{(2)}$ descreve deve mudar de sinal,

$$\chi_{ijk}^{(2)} = -\chi_{-i-j-k}^{(2)}. \quad (27)$$

A Equação 27 é a regra de seleção para processos ópticos não-lineares de segunda ordem⁶¹. Para satisfazer tanto a Equação 26 quanto a Equação 27, $\chi_{ijk}^{(2)}$ deve ser identicamente nulo. Ou seja, para meios centrossimétricos, o processo SFG é proibido:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = 0. \quad (\text{meio centrossimétrico}) \quad (28)$$

Para líquidos e também para muitos sólidos, o volume pode ser visto como macroscopicamente randômico ou de orientação aleatória⁶¹ (isotrópico) possuindo assim simetria de inversão. Na interface, entretanto, essa simetria de inversão é quebrada. Este é o motivo de SFVS (*Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy*) permitir obter informação de uma fina camada interfacial sem interferência do volume da amostra. Obviamente, em sólidos sem nenhuma simetria de inversão no volume, a técnica de SFVS não é mais específica à superfície. A Equação 28 expressa a especificidade a superfícies do SFG.

Para a espectroscopia SFG, fixa-se um dos campos incidentes na região visível do espectro, $\omega_1 = \omega_{vis}$, enquanto o outro campo incidente é sintonizável no infravermelho, $\omega_2 = \omega_{IR}$. A Equação 25 fica então

$$\chi^{(2)} = \chi_{NR}^{(2)} + \chi_R^{(2)} = \chi_{NR}^{(2)} + \sum_q \frac{(P_{\alpha\beta} Q_{\gamma})_q}{\omega_{IR} - \omega_q + i\Gamma_q}. \quad (29)$$

Desde o clássico trabalho de N. Bloembergen e P. S. Pershan sobre a teoria eletromagnética em interfaces de meios não-lineares^{62,63,64,65}, muitos grupos de pesquisa têm aplicado SFG para investigar diversos tipos de interfaces e superfícies^{57,59,60,61,63}.

2.4.1 Intensidade na geração de soma de frequências

Vamos a partir de agora obter uma equação para o campo elétrico gerado na soma de frequências. Retomando a Equação 18, podemos escrever

$$\vec{P}^{(2)}(\omega_{sum} = \omega_{vis} + \omega_{IR}) = \epsilon_0 \vec{\chi}^{(2)} : \vec{E}(\omega_{vis}) \vec{E}(\omega_{IR}). \quad (30)$$

Como um termo fonte na equação de onda, $\vec{P}^{(2)}$ é responsável pela geração de uma nova onda com frequência $\omega_3 = \omega_{sum}$, que é o sinal de SFG.

Figura 13 - Geometria da Geração de Soma de Frequência a partir da interface entre dois meios. A polarização $\vec{P}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2)$ surge da fina camada interfacial de constante dielétrica ϵ_s , e das contribuições do volume do meio 2, $\chi_v^{(2)}$.

Consideremos o caso de SFG gerado a partir da reflexão em uma interface, como ilustra a Figura 13, onde o meio 1 é linear mas o meio 2 é não-linear. Consideremos também uma fina camada interfacial de constante dielétrica ε_s e susceptibilidade não-linear $\chi_{ss}^{(2)}$. A solução da equação de onda é calculada resultando em⁵³:

$$E_s(\omega_3) = i \left(\frac{2\pi k_1^2(\omega_3)}{k_{1z}(\omega_3)\varepsilon_1(\omega_3)} \right) L_{yy}(\omega_3) \chi_{s,yjk}^{(2)} L_{jj}(\omega_1) L_{kk}(\omega_2) E_{1j}(\omega_1) E_{1k}(\omega_2), \quad (31)$$

$$E_p(\omega_3) = i \left(\frac{2\pi\omega_3}{c} \right) \left[L_{xx}(\omega_3) \chi_{s,xjk}^{(2)} L_{jj}(\omega_1) L_{kk}(\omega_2) \right. \\ \left. + \left(\frac{k_x(\omega_3)}{k_{1z}(\omega_3)} \right) L_{zz}(\omega_3) \chi_{s,zjk}^{(2)} L_{jj}(\omega_1) L_{kk}(\omega_2) \right] \\ \times E_{1j}(\omega_1) E_{1k}(\omega_2), \quad (32)$$

onde os subscritos s e p se referem às polarizações dos feixes (perpendicular e paralelo ao plano de incidência, respectivamente), $k_1(\omega_3)$ é o vetor de onda na frequência ω_3 no meio 1, $E_1(\omega_i)$ é o campo incidente de frequência ω_i no meio 1, e L_{ii} é coeficiente de Fresnel, dado por

$$L_{xx}(\omega_i) = \frac{2\varepsilon_1(\omega_i)k_{2z}(\omega_i)}{\varepsilon_2(\omega_i)k_{1z}(\omega_i) + \varepsilon_1(\omega_i)k_{2z}(\omega_i)} \\ L_{yy}(\omega_i) = \frac{2k_{1z}(\omega_i)}{k_{1z}(\omega_i) + k_{2z}(\omega_i)} \\ L_{zz}(\omega_i) = \frac{2\varepsilon_1(\omega_i)k_{2z}(\omega_i)\left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_s}\right)}{\varepsilon_2(\omega_i)k_{1z}(\omega_i) + \varepsilon_1(\omega_i)k_{2z}(\omega_i)} \quad (33)$$

O campo de Soma de Frequência parece ser gerado da camada de constante dielétrica ε_s entre os meios 1 e 2 por uma polarização induzida (Equação 30). Entretanto, $P_s^{(2)}(\omega_3)$ ou $\chi_s^{(2)}(\omega_3)$ têm contribuições tanto da interface quanto do volume, ou seja,

$$\chi_{s,ijk}^{(2)} = \chi_{ss,ijk}^{(2)} + \frac{\chi_{V,ijk}^{(2)}}{k_{2z}(\omega_3) + k_{2z}(\omega_1) + k_{2z}(\omega_2)}. \quad (34)$$

O primeiro termo na Equação 34 é a contribuição da interface, e o segundo é a contribuição do volume. É claro que a contribuição do volume dominará se $\chi_v^{(2)}$ é não-nulo num meio sem simetria de inversão (na aproximação do dipolo elétrico). Assim, para estudos de superfície e interfaces com SFG, nós requeremos um meio cujo volume tenha simetria de inversão e, portanto $\chi_v^{(2)} = 0$. Vale a pena observar que num cristal, por exemplo, o volume e a superfície têm diferentes simetrias estruturais. Isso leva a $\chi_{ss}^{(2)}$ e $\chi_v^{(2)}$ com diferentes tipos de simetria, isto é, elementos nulos para um, mas não-nulos para o outro. É então possível escolher uma

combinação apropriada de polarização dos feixes que pode efetivamente suprimir a contribuição do volume e fazer $\chi_{ss}^{(2)}$ específico a superfícies.

O sinal SFG refletido pode ser calculado a partir da Equação 31 e da Equação 32. Se os sinais de entrada são pulsados com duração do pulso T e a secção reta da superposição dos feixes na interface é A , então a saída SFG em termos de fótons por pulso é dada por⁶⁰

$$S(\omega_3) = \frac{8\pi^3 \omega_3 \sec^2 \theta_{\omega_3}}{c^3 \hbar \sqrt{\epsilon_1(\omega_3) \epsilon_1(\omega_1) \epsilon_1(\omega_2)}} \left| e(\omega_3) \cdot \chi_s^{(2)} : e(\omega_1) e(\omega_2) \right|^2 I_1(\omega_1) I_2(\omega_2) AT \quad (35)$$

onde $e(\Omega) = L \cdot \hat{e}(\Omega)$, e $\hat{e}(\Omega)$ é o vetor unitário que descreve a polarização do campo com frequência Ω , θ_3 é o ângulo de reflexão do sinal SFG com relação à direção normal à superfície, e $I(\omega_i)$ é a intensidade do laser de entrada com frequência ω_i .

Para se ter uma idéia a respeito da eficiência da geração de soma de frequências numa interface (com um volume centrossimétrico), podemos estimar o valor típico de $\chi_{ss}^{(2)}$. Para um campo elétrico atômico da ordem de $E_{at} \sim 10^9$ V/cm aplicado num volume, $\chi_v^{(2)}$ será da ordem de $1/E_{at}$ em meios não-centrossimétricos, ou $\chi_v^{(2)} \cong 10^{-10}$ cm/V. Com relação ao $\chi_s^{(2)}$ na interface, podemos aproximar $|\chi_{ss}^{(2)}| \sim |\chi_v^{(2)} a|$, onde a é a espessura da superfície ou interface (cerca de algumas dezenas de angstroms), seu valor será da ordem de $\sim 10^{-17} - 10^{-19}$ cm/V. No entanto, com o valor típico de $\chi_s^{(2)} \sim 10^{-18}$ cm/V, e com feixes de laser com intensidade de pico de $\sim 10^{10}$ W/cm², a geração de fótons será de $\sim 10^4$ fótons/pulso, o que é facilmente detectável.

2.4.2 Implicações da SFG em interfaces

Consideremos agora uma superfície plana entre dois meios distintos, isotrópica e simétrica em torno da direção normal à superfície, possuindo assim um eixo de rotação C_∞ , conforme ilustra a Figura 14. Com esse tipo de simetria (C_∞), mudanças nas direções dos eixos x e y são indiferentes ($x = -x$ e $y = -y$). Mas para o eixo z , o mesmo não acontece, ou seja, $z \neq -z$. Para uma superfície com simetria C_∞ , as componentes não-nulas de $\chi_{ijk}^{(2)}$ não devem ser alteradas se o sinal de x e y são trocados, mas a regra de seleção mostrada na Equação 27 deve ainda permanecer válida. A consequência é que somente um número

limitado de combinações vetoriais dos feixes incidente e saída pode satisfazer estas regras: $\chi_{ijk}^{(2)}$ deve ter um número par de índices x e de índices y , e essas direções são equivalentes. A Tabela 4 mostra as componentes não-nulos para uma superfície isotrópica C_∞ ⁵⁸. Além disso, se os feixes visível e soma (ω_1 e ω_3) estiverem longe de ressonâncias eletrônicas, pode-se permutar os dois primeiros índices de $\chi_{ijk}^{(2)}$, pois o tensor Raman $P_{\alpha\beta}$ (Equação 23) é simétrico (não considerado na Tabela 4).

Figura 14 - Representação de uma superfície com simetria planar em torno da normal.

Tabela 4 - Elementos não-nulos de $\chi_{ijk}^{(2)}$ para o caso de uma superfície isotrópica⁵⁸.

Componentes que potencialmente geram sinal SFG
$\chi_{zxx}^{(2)} \equiv \chi_{zyy}^{(2)}$
$\chi_{xzx}^{(2)} \equiv \chi_{yzy}^{(2)}$
$\chi_{xxz}^{(2)} \equiv \chi_{yyz}^{(2)}$
$\chi_{zzz}^{(2)}$

Se considerarmos a direção x paralela à superfície e contida no seu plano de incidência, o feixe de polarização p pode ser decomposto em componentes x e z , e o feixe de polarização s só pode ser resolvido em uma única componente na direção y (ver Figura 13). Com a combinação específica de polarização dos feixes, é possível selecionar as componentes da susceptibilidade apropriadas. A polarização do sinal de SFG medido é determinada pelo

polarizador no sistema de detecção que, portanto seleciona as componentes não-nulas de $\chi_{ijk}^{(2)}$ que estão sendo medidas. A Tabela 5 mostra todas as possíveis combinações de polarização para o caso de uma superfície com eixo de simetria C_∞ . As polarizações são escritas seguindo a ordem sinal SFG, feixe visível, feixe infravermelho.

Tabela 5 - As possíveis combinações de polarizações e elementos de $\chi_{ijk}^{(2)}$ que podem contribuir para o espectro SFG⁵⁸.

Combinação de polarização	Elementos de $\chi_{ijk}^{(2)}$
<i>pss</i>	$\chi_{zyy}^{(2)}$
<i>sps</i>	$\chi_{yzy}^{(2)}$
<i>ssp</i>	$\chi_{yyz}^{(2)}$
<i>ppp</i>	$\chi_{zzz}^{(2)}, \chi_{zxx}^{(2)}, \chi_{xzx}^{(2)}, \chi_{xxz}^{(2)}$

A expressão completa para as susceptibilidades efetivas (que inclui a contribuição não-ressonante e a ressonante, Equação 29) para cada uma das combinações de polarização acima relativas a uma superfície isotrópica (C_∞) é:⁶⁶

$$\chi_{eff,SSP}^{(2)} = L_{yy}(\omega_3)L_{yy}(\omega_1)L_{zz}(\omega_2)\sin\theta_2\chi_{yyz}^{(2)} \quad (36)$$

$$\chi_{eff,SPS}^{(2)} = L_{yy}(\omega_3)L_{zz}(\omega_1)L_{yy}(\omega_2)\sin\theta_1\chi_{yzy}^{(2)} \quad (37)$$

$$\chi_{eff,PSS}^{(2)} = L_{zz}(\omega_3)L_{yy}(\omega_1)L_{yy}(\omega_2)\sin\theta_3\chi_{yyz}^{(2)} \quad (38)$$

$$\begin{aligned} \chi_{eff,PPP}^{(2)} = & -L_{xx}(\omega_3)L_{xx}(\omega_1)L_{zz}(\omega_2)\cos\theta_3\cos\theta_1\sin\theta_2\chi_{xxz}^{(2)} \\ & - L_{xx}(\omega_3)L_{zz}(\omega_1)L_{xx}(\omega_2)\cos\theta_3\sin\theta_1\cos\theta_2\chi_{xzx}^{(2)} \\ & + L_{zz}(\omega_3)L_{xx}(\omega_1)L_{xx}(\omega_2)\sin\theta_3\cos\theta_1\cos\theta_2\chi_{zxx}^{(2)} + \\ & L_{zz}(\omega_3)L_{zz}(\omega_1)L_{zz}(\omega_2)\sin\theta_3\sin\theta_1\sin\theta_2\chi_{zzz}^{(2)} \end{aligned} \quad (39)$$

Os ângulos θ_i se referem aos ângulos de incidência e reflexão dos feixes nas frequências ω_i , com $i = 1, 2, 3$, ou de outra maneira, temos o feixe 1 como o visível (*vis*), o feixe 2 como o infravermelho (*IR*), e o feixe 3 como o soma (*sum*). (ver Figura 13).

2.4.3 Interpretação do espectro SFG

Para espectroscopia SFG, um dos feixes incidentes é sintonizável e portanto é ajustado para fazer uma varredura no intervalo de frequências apropriado que contenha as frequências vibracionais dos grupos que se deseja estudar. Como esses modos vibracionais estão no infravermelho médio (IR), um deles faz essa varredura no IR enquanto o outro é fixo, geralmente no visível. Quando a frequência ω_{IR} se aproxima de um modo normal de vibração, ocorre o aumento ressonante de $I(\omega_{sum})$. A Figura 15 mostra o diagrama de energia na geração do sinal SFG próximo de uma absorção vibracional ressonante.

Figura 15 - Diagrama de energia na geração do sinal de SFG próximo de uma ressonância.

As ressonâncias nos espectros de SFG possuem quatro características notáveis, que são a posição do pico (ω_q), a sua largura (Γ_q), sua intensidade (A_q)* e a fase do sinal com relação a $\chi_{NR}^{(2)}$. Essas características podem fornecer informações a respeito da conformação molecular de um filme na interface.

Para a geração de um sinal de SFG ressonante, há a necessidade de que as moléculas da interface sejam simultaneamente ativas nos espectros Infravermelho e Raman,

* $A_q = (P_{\alpha\beta}Q_\gamma)_q$. Ver Equação 25.

conforme se pode concluir da Equação 22. Como exemplo, grande parte do trabalho realizado com SFG tem sido focada nos modos vibracionais CH, que também serão investigados nesta Tese. Algumas das frequências de ressonância desses modos estão mostradas na Tabela 6.

Conforme o empacotamento das moléculas, e considerando as condições de simetria da amostra, tem-se uma determinada configuração de picos referentes aos modos CH. Isto é aproveitado para fornecer informação sobre a orientação média e conformação da cadeia principal de moléculas poliméricas.

A análise quantitativa dos espectros SFG é complicada pela forma de linha peculiar que as ressonâncias podem assumir, devido aos efeitos de interferência entre picos vizinhos e entre ressonâncias e a resposta não-ressonante. Esse aspecto importante da espectroscopia SFG será discutido a seguir.

Tabela 6 - Atribuições ressonantes e números de onda dos modos estiramentos dos grupos C-H^{67,68,69,70}.

Modo	Descrição	Frequência / cm ⁻¹
CH ₃ (sim.)	Estiramento simétrico do CH ₃	~2878
CH ₃ (sim, FR)	Estiramento simétrico do CH ₃ (ressonância de Fermi)	~2945
CH ₃ (assim., np)	Estiramento anti-simétrico no plano	~2962
CH ₃ (assim., fp)	Estiramento anti-simétrico fora do plano	~2952
CH ₂ (sim.)	Estiramento simétrico do CH ₂	~2846
CH ₂ (sim., FR)	Estiramento simétrico do CH ₂ (ressonância de Fermi)	~2890
CH ₂ (assim.)	Estiramento anti-simétrico do CH ₂	~2920
CH aromático	Estiramento C-H aromático	~3060

Um simples pico ressonante pode ser expresso por

$$\chi_R^{(2)} = \frac{P_{\alpha\beta}Q_{\gamma}}{\omega_{IR}-\omega_0+i\Gamma} = \frac{A}{\omega_{IR}-\omega_0+i\Gamma}. \quad (40)$$

Expressando essa susceptibilidade ressonante numa forma complexa, temos:

$$\chi_R^{(2)} = \frac{A}{\omega_{IR}-\omega_0+i\Gamma} \frac{\omega_{IR}-\omega_0-i\Gamma}{\omega_{IR}-\omega_0-i\Gamma} = \frac{A(\omega_{IR}-\omega_0)}{(\omega_{IR}-\omega_0)^2+\Gamma^2} - i \frac{A\Gamma}{(\omega_{IR}-\omega_0)^2+\Gamma^2}. \quad (41)$$

Na equação acima se destacam as partes real e imaginária de $\chi_R^{(2)}$. Em coordenadas polares, $\chi_R^{(2)}$ pode ser escrito como

$$\chi_R^{(2)} = |\chi_R^{(2)}| e^{i\delta}, \quad (42)$$

onde $|\chi_R^{(2)}|$ e δ são o módulo e a fase (mais especificamente, a mudança de fase com relação ao feixe incidente), respectivamente, da susceptibilidade ressonante.

Figura 16 - Perfis de: (a) parte real e (b) imaginária de $\chi_{eff}^{(2)}$ da Equação 41 para uma só ressonância (3500 cm^{-1}); (c) módulo e (d) fase de $\chi_{eff}^{(2)}$, como na Equação 41 (para $A < 0$). Os valores usados foram: $\Gamma = 10 \text{ cm}^{-1}$ e $A = 10 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{m/V}$.

A Figura 16 mostra as partes real e imaginária e ainda o módulo e a fase de uma única ressonância de $\chi_{eff}^{(2)}$. A fase do sinal ressonante é útil na interpretação do espectro SFG, pois os vários picos vizinhos podem interferir entre si e entre a susceptibilidade não-ressonante, dando origem a formas espectrais características e diferentes daquelas observadas em espectroscopia convencional (ver Figura 17). Além disso, a medida direta da fase da

amostra, a partir do padrão de interferência entre o sinal da amostra e o de uma referencia, fornece o sinal de A, que está relacionado à orientação média absoluta dos grupos vibracionais em estudo (para cima ou para baixo, em média). Medidas desse tipo foram realizadas para caracterizar os filmes por SFG e por SHG, e serão apresentadas adiante (Capítulo 3 e Capítulo 4, respectivamente).

Figura 17 - Possíveis formas espectrais de uma ressonância. O sinal é proporcional a $\left| \chi_{NR}^{(2)} + \frac{A}{\omega_{IR} - \omega_0 + i\Gamma} \right|^2$. Nos gráficos temos: a) $\chi_{NR}^{(2)}$ é real e tem sinal oposto a A; b) $|\chi_{NR}^{(2)}| \ll \left| \frac{A}{\Gamma} \right|$; c) $\chi_{NR}^{(2)}$ é real, mas com mesmo sinal de A; d) $\chi_{NR}^{(2)}$ é imaginário e tem mesmo sinal de $\left| \frac{A}{\Gamma} \right|$, e ainda $|\chi_{NR}^{(2)}| > \left| \frac{A}{\Gamma} \right|$. [gráficos baseados na Ref. 59; parâmetros: $\omega = 3500 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma = 10 \text{ cm}^{-1}$, $\chi_{NR}^{(2)} = 1 \text{ m/V}$]

2.5 Geração de segundo harmônico em interfaces – SHG

A Geração de Segundo Harmônico (SHG) é um caso especial da SFG. Ela advém de um dos termos da Equação 17, proporcional a $\cos 2\omega t$, quando somente um campo à frequência ω é aplicado:

$$\vec{P}^{(2)}(2\omega = \omega + \omega) = \vec{\chi}^{(2)}: \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega). \quad (43)$$

Ou do caso mais geral, da Equação 18, quando um campo $\vec{E}(t) = \vec{E}_1 \cos \omega_1 t + \vec{E}_2 \cos \omega_2 t$ é aplicado, resultando em termos proporcionais a $\cos 2\omega_1 t$ e a $\cos 2\omega_2 t$.

2.5.1 Intensidade na geração de segundo harmônico

Se, nas equações de Geração de Soma de Frequências, fizermos $\omega_1 = \omega_2 = \omega$, então o sinal coletado será $\omega + \omega = 2\omega$. Daí, a intensidade do sinal pode ser derivada a partir da Equação 35 (após algumas mudanças), ou seja,

$$S(\omega_3) = \frac{8\pi^3 2\omega \sec^2 \theta_{\omega_3}}{c^3 \hbar \sqrt{\epsilon_1(2\omega) \epsilon_1(\omega)}} \left| e(2\omega) \cdot \chi_s^{(2)} : e(\omega) e(\omega) \right|^2 I^2(\omega) AT. \quad (44)$$

Figura 18 - Geometria da Geração de Segundo Harmônico a partir da interface entre dois meios.

Como um efeito óptico de segunda ordem, ou como um caso especial da SFG, a SHG também obedece às mesmas condições de simetria que o SFG. Assim, a geração de segundo harmônico está proibida em meios com simetria de inversão, mas permitido na interface entre dois meios distintos. A Figura 18 ilustra a Geração de Segundo Harmônico a partir de interface entre dois meios.

2.5.2 Orientação molecular

Como foi visto acima (Seção 2.3, Equação 21), a grandeza macroscópica $\chi_{ijk}^{(2)}$ está relacionada à grandeza microscópica $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ através de uma matriz de rotação:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = N \sum \langle R(\psi)R(\theta)R(\varphi) \rangle \beta_{\alpha\beta\gamma}. \quad (45)$$

$\chi_{ijk}^{(2)}$ é um tensor que descreve macroscopicamente a relação entre as componentes do vetor polarização $\vec{P}$ às componentes do campo elétrico $\vec{E}$. Analogamente, $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ é um tensor que descreve microscopicamente a relação entre as componentes do vetor momento de dipolo $\vec{p}$ da molécula às componentes do campo elétrico local $\vec{E}_{local}$.

Figura 19 – Geometria da molécula com grupo azo – N = N – em relação ao plano do filme.

Para moléculas com elétrons deslocalizados predominantemente ao longo de uma única direção, a hiperpolarizabilidade $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ possuirá somente um único elemento, ou seja, $\beta_{\xi\xi\xi}$, ao longo da direção ξ da molécula (eixo da molécula), conforme indica a Figura 19. Portanto, para o caso de uma monocamada molecular adsorvida sobre uma superfície plana, a Equação 45 fica

$$\chi_{ijk}^{(2)} = N \sum \langle (\hat{i} \cdot \hat{\xi})(\hat{j} \cdot \hat{\xi})(\hat{k} \cdot \hat{\xi}) \rangle \beta_{\xi\xi\xi}. \quad (46)$$

Na equação acima se fez $\hat{\alpha} = \hat{\beta} = \hat{\gamma} = \hat{\xi}$. Assim, a mudança de coordenadas do referencial da molécula $\hat{\alpha}, \hat{\beta}$ e $\hat{\gamma}$ para o referencial da amostra $\hat{i}, \hat{j}$ e $\hat{k}$ é dada por

$$\hat{i} \cdot \hat{\xi} = \sin\theta \cos\varphi, \quad (47)$$

$$\hat{j} \cdot \hat{\xi} = \sin\theta \sin\varphi, \quad (48)$$

$$\hat{k} \cdot \hat{\xi} = \cos\theta. \quad (49)$$

Considerando uma distribuição média de simetria C_{1v} para as moléculas no plano xy (xz é o plano de simetria da amostra), obtemos seis elementos independentes do tensor $\chi_{ijk}^{(2),71}$:

$$\chi_1 = \chi_{zzz}^{(2)} = N \langle \cos^3\theta \rangle \beta_{\xi\xi\xi}, \quad (50)$$

$$\chi_2 = \chi_{xxx}^{(2)} = N \langle \sin^3\theta \cos^3\varphi \rangle \beta_{\xi\xi\xi}, \quad (51)$$

$$\chi_3 = \chi_{yyz}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)} = \chi_{yzy}^{(2)} = N \langle (\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos^2\varphi) \rangle \beta_{\xi\xi\xi}, \quad (52)$$

$$\chi_4 = \chi_{xxz}^{(2)} = \chi_{zxx}^{(2)} = \chi_{xzx}^{(2)} = N \langle (\cos\theta - \cos^3\theta)\cos^2\varphi \rangle \beta_{\xi\xi\xi}, \quad (53)$$

$$\chi_5 = \chi_{xzz}^{(2)} = \chi_{zxx}^{(2)} = \chi_{zzx}^{(2)} = N \langle (\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\varphi \rangle \beta_{\xi\xi\xi}, \quad (54)$$

$$\chi_6 = \chi_{xyy}^{(2)} = \chi_{yyx}^{(2)} = \chi_{yyx}^{(2)} = N \langle (\cos\varphi - \cos^3\varphi)\sin^3\theta \rangle \beta_{\xi\xi\xi}, \quad (55)$$

Portanto, a determinação dos elementos descritos nas equações acima permite a definição da orientação média da monocamada adsorvida, que pode ser feita através de medidas de geração de segundo harmônico com combinação de polarização diversas, como $S_{in}S_{out}$, $S_{in}P_{out}$, $P_{in}S_{out}$, $P_{in}P_{out}$, $M_{in}S_{out}$, $M_{in}P_{out}$, onde a primeira polarização é a do feixe de bombeio em ω e a outra polarização é a do feixe gerado em 2ω . S indica a polarização com o campo elétrico na direção perpendicular ao plano de incidência, e P se refere à polarização onde o campo elétrico oscila no plano de incidência. A polarização M é aquela onde o campo elétrico tem componentes iguais no plano de incidência e perpendicular a ele (polarização

mista). A Figura 18 mostra a polarização dos feixes S e P. (Ver também a Figura 13 para o SFG).

2.5.3 Interpretação das medidas SHG

Devemos observar, entretanto, que em geral o sistema de coordenadas dos campos elétricos incidente e gerado (referencial do laboratório, definido pelo plano de incidência) XYZ não coincide com o sistema de coordenadas da amostra xyz (definido pelo seu plano de simetria xz). Definimos então o ângulo Ω que descreve a relação entre os dois sistemas de coordenadas, conforme ilustrado na Figura 19.

A Equação 44 expressa a dependência do sinal SHG com a suscetibilidade efetiva de segunda ordem $\chi_s^{(2)}$. O termo $\chi_{eff}^{(2)} = e(2\omega) \cdot \chi_s^{(2)} : e(\omega)e(\omega)$ é a suscetibilidade efetiva, como na Equação 34 para o SFG. Os fatores e estão relacionados aos fatores de Fresnel da Equação 33. Portanto, para determinar completamente $\chi_{eff}^{(2)}$ no referencial do laboratório, precisamos realizar mais uma transformação de coordenadas do referencial da amostra (xyx) para o referencial do laboratório (XYZ). Obtém-se assim $\chi_{eff}^{(2)}$ para as seis possíveis combinações de polarização em termos das componentes independentes χ_1 a χ_2 (Equação 50 à 55), que caracterizam a distribuição de orientações da molécula em questão:

$$\chi_{eff,SS}^{(2)} = L_{yy}(2\omega)L_{yy}^2(\omega)[\sin^3(\Omega)\chi_2 + 3\sin(\Omega)\cos^2(\Omega)\chi_6], \quad (56)$$

$$\chi_{eff,SP}^{(2)} = \sin(\alpha)L_{zz}(2\omega)L_{yy}^2(\omega)[\cos^2(\Omega)\chi_3 + \sin^2(\Omega)\chi_4] -$$

$$\cos(\alpha)L_{xx}(2\omega)L_{yy}^2(\omega)[\cos(\Omega)\sin^2(\Omega)\chi_2 + (\cos^3(\Omega) - 2\sin^2(\Omega)\cos(\Omega))\chi_6], \quad (57)$$

$$\begin{aligned} \chi_{eff,PS}^{(2)} = & \cos^2(\alpha)L_{yy}(2\omega)L_{xx}^2(\omega)[\sin(\Omega)\cos^2(\Omega)\chi_2 + (\sin^3(\Omega) - 2\sin(\Omega)\cos^2(\Omega))\chi_6] \\ & + 2\cos(\alpha)\sin(\alpha)L_{yy}(2\omega)L_{zz}(\omega)L_{xx}(\omega)[\sin(\Omega)\cos(\Omega)(\chi_4 - \chi_3)] \\ & + \sin^2(\alpha)L_{yy}(2\omega)L_{zz}^2(\omega)\sin(\Omega)\chi_5, \end{aligned} \quad (58)$$

$$\begin{aligned}
\chi_{eff,PP}^{(2)} = & -\cos^3(\alpha)L_{xx}(2\omega)L_{xx}^2(\omega)[\cos^3(\Omega)\chi_2 + (3\sin^2(\Omega)\cos(\Omega))\chi_6] \\
& + [\sin(\alpha)\cos^2(\alpha)L_{zz}(2\omega)L_{xx}^2(\omega) \\
& - 2\cos^2(\alpha)\sin(\alpha)L_{xx}(2\omega)L_{xx}(\omega)L_{zz}(\omega)][\sin^2(\Omega)\chi_3 - \cos^2(\Omega)\chi_4] \\
& + [2\sin^2(\alpha)\cos(\alpha)L_{zz}(2\omega)L_{xx}(\omega)L_{zz}(\omega) \\
& - \cos(\alpha)\sin^2(\alpha)L_{xx}(2\omega)L_{zz}^2(\omega)][\cos\Omega\chi_5] \\
& + \sin^3(\alpha)L_{zz}(2\omega)L_{zz}^2(\omega)\sin(\Omega)\chi_1, \tag{59}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\chi_{eff,MS}^{(2)} = & \frac{1}{2}L_{yy}(2\omega)L_{yy}^2(\omega)[\sin^3\Omega\chi_2 + (3\sin\Omega\cos^2\Omega)\chi_6] \\
& + \frac{1}{2}\cos^2\alpha L_{yy}(2\omega)L_{xx}^2(\omega)[\sin(\Omega)\cos^2(\Omega) \\
& + (\sin^3(\Omega) - 2\sin(\Omega)\cos^2\Omega)\chi_6] + \frac{1}{2}\sin^2(\alpha)L_{yy}(2\omega)L_{zz}^2(\omega)[\sin(\Omega)]\chi_5 \\
& + \cos(\alpha)L_{yy}(2\omega)L_{yy}(\omega)L_{xx}(\omega)[\cos\Omega\sin^2(\Omega)\chi_2 \\
& + (\cos^3\Omega - 2\sin^2(\Omega)\cos(\Omega))\chi_6] \\
& + \sin(\alpha)L_{yy}(2\omega)L_{yy}(\omega)L_{zz}(\omega)[\cos^2\Omega\chi_3 + \sin^2(\Omega)\chi_4] \\
& + \sin(\alpha)\cos(\alpha)L_{yy}(2\omega)L_{xx}(\omega)L_{zz}(\omega)[\sin(\Omega)\cos(\Omega)(\chi_4 - \chi_3)], \tag{60}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\chi_{eff,MP}^{(2)} = & -\frac{1}{2}\cos(\alpha)L_{xx}(2\omega)L_{yy}^2(\omega)[\sin^2(\Omega)\cos(\Omega)\chi_2 + (\cos^3\Omega - 2\sin^2(\Omega)\cos(\Omega))\chi_6] \\
& - \frac{1}{2}\cos^3(\alpha)L_{xx}(2\omega)L_{xx}^2(\omega)[\cos^3\Omega\chi_2 + 3\sin^2(\Omega)\cos(\Omega)\chi_6] \\
& - \cos^2\alpha L_{xx}(2\omega)L_{yy}(\omega)L_{xx}(\omega)[\sin\Omega\cos^2\Omega\chi_2 \\
& + (\sin^3\Omega - 2\sin\Omega\cos^2\Omega)\chi_6] \\
& + \frac{1}{2}\cos^2\alpha L_{zz}(2\omega)L_{yy}^2(\omega)[\cos^2\Omega\chi_3 + \sin^2(\Omega)\chi_4] \\
& + \frac{1}{2}\sin^3\alpha L_{zz}(2\omega)L_{zz}^2(\omega)\chi_1 \\
& + \sin(\alpha)L_{yy}(2\omega)L_{yy}(\omega)L_{zz}(\omega)[\cos^2\Omega\chi_3 + \sin^2(\Omega)\chi_4] \\
& + \sin(\alpha)\cos(\alpha)L_{yy}(2\omega)L_{xx}(\omega)L_{zz}(\omega)[\sin(\Omega)\cos(\Omega)(\chi_4 - \chi_3)]. \tag{61}
\end{aligned}$$

A medida SHG consiste em medir a intensidade do sinal de SH em função do ângulo azimutal Ω para as várias combinações de polarização. A partir delas determina-se as componentes independentes χ_1 a χ_6 , que estão relacionadas à distribuição orientacional das moléculas na amostra. Por exemplo, no caso da amostra ser isotrópica ao longo do seu plano xy , apenas χ_1 e $\chi_3 = \chi_4$ serão não-nulos, de modo que todos os $\chi_{eff}^{(2)}$ tornam-se independentes do ângulo azimutal Ω , como esperado. Nesse caso, a razão $\frac{\chi_1}{\chi_3} = \frac{\langle \cos^3 \theta \rangle}{\langle \cos \theta - \cos^3 \theta \rangle}$ depende apenas da inclinação média da molécula em relação à normal (ângulo polar θ). Assim, as medidas podem ser interpretadas de forma qualitativa e imediatamente determinar se as amostras são isotrópicas ou não ao longo do plano, se a orientação polar varia significativamente, e caso haja anisotropia, qual o ângulo azimutal Ω do plano de simetria da amostra.

3 ESTUDO DA ADSORÇÃO DE FILMES AUTOMONTADOS DE POLIELETRÓLITOS ATRAVÉS DE SFG

3.1 Parte experimental

3.1.1 Preparação das amostras

Para o estudo da adsorção, filmes automontados foram preparados a partir de soluções de polycation PAH (*Aldrich*, $M_w = 15.000$) e de poliânion PSS (*Aldrich*, $M_w = 70.000$), com concentrações de 0,5 mg/mL, e vários valores de pH. O pH inicial das soluções de polieletrólitos foi de 4,36 para o PAH e 7,5 para o PSS. Para o ajuste do pH, foram utilizadas soluções de HCl (*Qhemis*, 37% PA) e NaOH (*Aldrich*, 99.99% de pureza). Todas as soluções foram feitas utilizando-se água ultra-pura (Milli-Q), com resistividade maior do que 18 M Ω ·cm.

Os substratos utilizados foram janelas de quartzo amorfo (SiO₂, Esco Products Inc, EUA) – com baixo teor de OH, próprio para espectroscopia infravermelha – tanto para medidas de filmes *in situ* (amostras em contato com a solução) quanto de filmes *ex situ* (filmes secos). As janelas de quartzo foram limpas com solução de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio (H₂SO₄ + H₂O₂) na proporção de 7:3 (“solução piranha”), por um período de 30 minutos, seguido por extenso enxágüe com água pura e secagem com jato de nitrogênio.

O tempo de adsorção foi de no mínimo 3 minutos. As medidas de SFG realizadas *in situ* duraram aproximadamente 12 minutos e foram realizadas utilizando-se uma célula de Teflon (ver Figura 23). Após a medida, a célula de Teflon foi esvaziada e preenchida com a solução lavagem. Nova medida foi realizada e, em seguida foi utilizada a solução do outro polieletrólito. Os passos seguiram até o número de camadas desejadas. Para as medidas *ex situ*, esses filmes foram armazenados por 48 horas em discos de Petri para evitar a contaminação. Somente após esse tempo, as medidas SFG foram tomadas. Nota-se que

nenhuma secagem por jato de N_2 entre a adsorção das camadas foi feita. Isso foi feito pelo fato de esse procedimento produzir filmes menos homogêneos que a secagem espontânea²³.

3.1.2 Instrumentação SFG

Para a obtenção de espectro de SFG foi utilizado um espectrômetro da EKSPLA (Lituânia) cujo arranjo experimental está ilustrado na Figura 20. Nele, um laser pulsado (30 ps, taxa de repetição de 20 Hz) de Nd^{+3} :YAG emite luz de comprimento de onda $\lambda = 1064$ nm e excita uma Unidade Geradora de Harmônicos (HGU). Essa unidade produz feixes de 2º harmônico a $\lambda = 532$ nm (visível) e de 3º harmônico a $\lambda = 355$ nm (UV), além de ainda permitir um sinal de saída no fundamental ($\lambda = 1064$ nm). Este fundamental e o UV excitam um Gerador/Amplificador Paramétrico Óptico (OPO/OPA), responsável pela geração do feixe infravermelho (IR) sintonizável que incidirá na amostra (λ_{IR}). Parte do feixe no visível ($\lambda_{VIS} = 532$ nm) produzido na UGH será o outro feixe incidente.

Figura 20 - Layout do sistema de SFG. O sistema é composto por um laser de Nd^{+3} :YAG que emite no comprimento de onda de 1064 nm e bombeia uma Unidade Geradora de Harmônicos e um Gerador/Amplificador Paramétrico Óptico.

O OPO/OPA pode então gerar luz pulsos IR numa faixa 2300-10000 nm, com 3 cm^{-1} de largura espectral, através de um estágio Gerador de Diferença de Frequências (DFG). O IR gerado pode variar num intervalo pré-determinado conforme a faixa de varredura que se deseja estudar. Portanto, o sinal de Soma de Frequências varia conforme a combinação dos

feixes ω_{IR} do OPA e do feixe ω_{VIS} da HGU. O sinal SFG é então detectado por um conjunto monocromador/fotomultiplicadora, e frações dos pulsos visível e IR são monitoradas simultaneamente por fotodetectores. Através de um programa em LABVIEW e sistema de aquisição de dados, estes são coletados num PC.

Os ângulos de incidência dos feixes de incidência e energia por pulso foram $\phi_{VIS} \cong 61,4^\circ$, $\phi_{IR} \cong 54,8^\circ$, e $E_{VIS} \cong 800 \mu J$, $E_{IR} \cong 150 \mu J$, ambos com secção reta elipsoidal, cujos eixos medem $290 \mu m$ e $1000 \mu m$ para o feixe visível (532 nm), e $170 \mu m$ e $410 \mu m$ para o feixe infravermelho (esses tamanhos localizam o ponto onde a intensidade vale $1/e$ da intensidade no centro do feixe). Assim, pela relação de casamento de fase temos $\vec{k}_{SFG} = \vec{k}_{VIS} + \vec{k}_{IR}$, ou ainda, $k_{SFG} \sin \phi_{SFG} = k_{VIS} \sin \phi_{VIS} + k_{IR} \sin \phi_{IR}$, resultando num sinal de soma de frequências com ângulo $\phi_{SFG} \cong 60,5^\circ$. O ponto da superposição dos feixes visível e infravermelho sobre as amostras tinha área de aproximadamente 2 mm^2 , e a combinação de polarização utilizada em todas as medidas foi a SSP, para os feixes SFG, visível e infravermelho, respectivamente.

Os espectros SFG são obtidos ponto-a-ponto, sintonizando-se o feixe IR em cada frequência e medindo-se a média do sinal gerado por 100 pulsos do laser. Eles foram normalizados utilizando-se como referência um substrato de quartzo cristalino. Assim, inicialmente faz-se uma medida na referência, e em seguida divide-se o sinal SFG da mesma pelo produto das intensidades dos feixes infravermelho e visível. Depois, para cada amostra, repete-se o mesmo procedimento e então se divide o resultado obtido com a amostra com o obtido com a referência. A expressão abaixo expressa o procedimento:

$$S_{SFG} = N \left[\frac{I_{soma}}{(I_{IR})(I_{VIS})} \right]_{Amostra}, \quad (62)$$

onde $N = \left[\frac{(I_{IR})(I_{VIS})}{I_{soma}} \right]_{Referência}$ é um fator de normalização (referência) obtido a partir de um cristal de quartzo na posição da amostra. Assim, é possível comparar as amplitudes dos sinais das diferentes amostras. Além disso, eliminam-se as flutuações do sinal SFG devidas às flutuações de intensidade do feixe visível (~ 1 a 2%) e do feixe IR (~ 10 a 30%), bem como variações da superposição dos feixes incidentes e da eficiência do sistema de detecção enquanto o IR é sintonizado também são normalizadas com esse procedimento.

Todo o aparato é montado em uma mesa óptica com sistema de isolamento pneumático de vibrações, a fim de evitar que vibrações externas interfiram nas medidas. A Figura 21 mostra fotos do Laboratório de Espectroscopia Não-linear de Interfaces – LENI, e do espectrômetro SFG utilizado para a obtenção dos espectros. À esquerda pode-se ver o laser de $\text{Nd}^{+3}:\text{YAG}$, a Unidade Geradora de Harmônicos, e o OPO/OPA. À direita temos o estágio de detecção.

Figura 21 - Fotos do LENI. À esquerda: 1- laser pulsado de $\text{Nd}^{+3}:\text{YAG}$, 2- Unidade Geradora de Harmônicos, e 3- Gerador/Amplificador Paramétrico Óptico. À direita: 4- monocromadora/fotomultiplicadora, 5- estágio da amostra.

3.1.3 Arranjo experimental para estudo *in situ* e *ex situ*

Figura 22 - Arranjo experimental para medidas. Em a) temos o arranjo geométrico para as medidas *ex situ*. Aqui, a superposição dos feixes ocorre na face superior do substrato, onde está localizado o filme previamente adsorvido. Em b), o arranjo geométrico para as medidas *in situ*. Neste arranjo, a superposição dos feixes ocorre na face inferior do substrato.

Para as medidas em filmes *in situ* e filmes *ex situ*, o arranjo experimental é diferente em virtude de suas particularidades. As amostras secas automontadas sobre o substrato (*ex situ*) foram medidas segundo arranjo experimental descrito na Figura 22-a. Nela, os dois feixes se superpõem na face superior do substrato onde se encontra o filme adsorvido. Entretanto, para o estudo *in situ*, utilizou-se uma célula de Teflon para o suporte do substrato (quartzo). A célula está representada na Figura 22-b, onde temos em cinza a janela de quartzo

(substrato), e em azul, o espaço para a solução de polieletrólito. Como pode ser observado, os feixes incidentes se superpõem agora na face inferior da janela, uma vez que se pretende estudar a adsorção do filme no substrato ainda molhado. A Figura 23 é uma foto da célula de Teflon utilizada neste trabalho. A solução de polieletrólito é colocada na câmara interna da célula através do orifício que aparece em primeiro plano. Os quatro orifícios laterais são utilizados para que o ar na câmara possa sair. No centro da câmara está um filtro de cor que serve para eliminar o espalhamento do feixe de luz visível que atravessa a janela e incide no fundo da célula de Teflon.

Figura 23 – Célula de teflon utilizada nas medidas *in situ*.

Os filmes *ex situ* também foram construídos na mesma célula. Para simular o mergulho vertical da lâmina de vidro dentro de cada béquer de soluções, após cada inserção de solução na câmara da célula e passado o tempo para que a adsorção ocorresse (~3 min.), retirou-se a janela de forma inclinada, de maneira a erguê-la cuidadosamente por uma borda (e sempre a mesma borda) até a sua completa retirada da célula.

3.2 Efeito do pH sobre o ordenamento molecular

Nesta seção, apresentaremos os resultados obtidos a partir da Espectroscopia Vibracional por SFG de filmes automontados de polieletrólitos. Investigamos a adsorção dos

polieletrólitos realizando medidas *in situ* (em contato com a solução) e *ex situ* (filme seco) variando-se o pH das soluções.

Para as medidas *in situ*, a região espectral foi de 2800 a 3800 cm^{-1} coletando-se pontos a cada 10 cm^{-1} , e para as medidas *ex situ*, de 2800 a 3100 cm^{-1} , coletando-se os pontos a cada 3 cm^{-1} . Todas as medidas foram normalizadas segundo o procedimento descrito anteriormente (ver Equação 62).

Inicialmente os resultados mostrados são de filmes *in situ* obtidos sobre o substrato de quartzo amorfo (sílica) a partir de soluções com alguns valores de pH que variam de 4 a 12. A seguir, os resultados para os mesmos filmes secos (*ex situ*). Lembramos que o PAH é um polieletrólito fraco, ficando muito carregado em ambiente com pH baixo, mas pouco carregado se o pH é alto (ver Figura 5). Com relação ao PSS, este se trata de um polieletrólito forte, com densidade de carga praticamente constante em qualquer valor de pH.

Quanto ao substrato, a sílica também tem sua densidade de carga superficial dependente do pH ambiente. Assim, a química de superfície do quartzo indica a ocorrência de grupos Si-OH que podem ser negativamente carregados pela desprotonação na água com uma concentração suficientemente baixa de prótons, ou seja, em altos valores de pH^{72,74}. A superfície do quartzo é totalmente ionizada (grupos Si-O⁻) para pHs maiores que 10. Para pH ~ 2 , a superfície do quartzo é neutra, mas pode ser levemente positiva para pH mais baixos que 2. Nessas condições, as moléculas de água na interface adquirem uma orientação preferencial com os pares de elétrons do O apontando em direção ao substrato, para realizarem ligações de H com os grupos Si-OH. Além disso, a rede de ligações de H entre as moléculas de água na interface é bem ordenada, como no gelo⁷⁴. Para altos valores de pH, as cargas negativas podem dar origem a um forte campo elétrico na interface com a solução (dupla camada elétrica). Este campo pode então orientar algumas monocamadas de moléculas de água interfaciais com seus momentos de dipolo apontando em direção ao quartzo (H apontando para o substrato) e formando uma rede de ligações de H ordenada. Dessa forma, o pH do volume de água pode determinar a intensidade do campo elétrico na interface, o que afeta diretamente a orientação das moléculas de água na interface e por consequência, a intensidade do sinal SFG, como veremos adiante. Em pH intermediário ($3 < \text{pH} < 8$, aproximadamente), há uma competição entre o ordenamento devido ao campo elétrico e as ligações de H com o substrato, resultando em uma rede de ligações de H desordenada e um sinal SFG mais fraco.

Antes de analisarmos os resultados das medidas SFG, apresentaremos resultados das medidas de absorbância UV-vis a fim de confirmar a formação dos filmes. A Figura 24 mostra o espectro UV-vis típico de filmes de PAH/PSS. A Figura 25 mostra medidas de absorbância de UV-vis a 225 nm (devido aos grupos cromóforos dos monômeros do PSS) para filmes automontados de PAH/PSS fabricados a partir de soluções de diferentes valores de pH: 4, 7, 9 ou 12.

Figura 24 - Espectro UV-vis característico de filmes de PAH/PSS. No caso, os filmes foram montados a pH 7, sem sal adicionado, com concentração de 0,5 mg/mL.

Como pode ser visto, o filme se forma para todos os casos. No entanto, a absorbância é mais intensa para filmes a pH 7 que para os outros valores de pH. A pH 4, a sílica está relativamente menos carregada, enquanto o PAH e o PSS estão muito carregados. Devido à baixa densidade de carga do substrato, a quantidade de material adsorvido na primeira camada de PAH não é grande. Assim, a formação do filme é principalmente determinada pela densidade de carga do substrato.

Para pH 7, o PAH, por ser um polieletrólito fraco, tem sua densidade de carga reduzida (~85%, ver Figura 5). No entanto, essa diminuição é compensada pelo aumento da densidade de carga do substrato que está mais carregado do que a pH 4. O efeito resultante é uma quantidade maior de material adsorvido logo na primeira camada de PAH, favorecendo a adsorção das camadas seguintes.

Figura 25 - Espectros UV-vis de filmes PAH/PSS para pH 4, 7, 9 ou 12.

Por fim, a pH 9 e 12, a sílica está com sua densidade de carga próxima do máximo, o que é alcançado a pH 10. No entanto, o PAH está muito pouco carregado ($\sim 50\%$ e $\sim 0\%$, respectivamente), e, portanto ocorrerá pouca adsorção na primeira camada, definindo a adsorção das camadas seguintes. Vale lembrar que, segundo Choi *et al.*,³⁶ a densidade de carga de um polieletrólito fraco pode aumentar em relação ao valor em solução, após sua adsorção. Por isso, mesmo que o grau de dissociação do PAH em solução seja 0% em pH 12 (ver Figura 5), a adsorção pode ocorrer, conforme verificamos na Figura 25, devido à mudança na densidade de carga durante a formação do filme, visto que a superfície negativamente carregada atrai íons H^+ , resultando em um pH local mais baixo que o do volume da solução. Esse comportamento do crescimento do filme em função do pH será discutido novamente após a apresentação dos resultados de espectroscopia SFG.

3.2.1 Medidas *in situ* variando o pH

A seguir, passamos aos resultados de espectroscopia SFG dos filmes automontados dos polieletrólitos PAH e PSS. Esses resultados são uma extensão natural do trabalho desenvolvido no Mestrado⁷³, no qual foram estudados filmes produzidos nas condições extremas de pH 4 e 12 somente. Aqui, estendemos esse estudo a valores intermediários

objetivando estabelecer um entendimento da influência do pH da solução de polieletrólito sobre o ordenamento do filme automontado. As medidas foram realizadas tanto *in situ* quanto *ex situ* na intenção de acompanhar todas as etapas de formação do filme.

Figura 26 - Espectros SFG da interface quartzo/água para o valores de pH estudados.

A Figura 26 mostra os espectros da interface água/substrato para os vários valores de pH, concordando com a literatura^{74,75,76}. Dois picos característicos aparecem próximos a 3200 cm^{-1} e a 3400 cm^{-1} , respectivamente, e ainda um terceiro menos visível em torno de 3700 cm^{-1} . O pico a 3200 cm^{-1} é comumente atribuído ao modo estiramento simétrico de grupos O-H de moléculas de água tetraedricamente coordenadas por ligações H, como no caso do gelo. O pico a 3400 cm^{-1} é controverso, sendo que alguns pesquisadores atribuem-no ao estiramento simétrico de moléculas de água assimetricamente ligadas, ou seja, moléculas de água com algumas ligações de hidrogênio fortes e outras fracas em suas vizinhanças, como no caso da água líquida. Estas serão as posições assumidas na interpretação desses picos. Outros pesquisadores ainda sugerem que o pico a 3400 cm^{-1} ocorra devido a ligações de hidrogênio bifurcadas. De qualquer forma, o pico em 3200 cm^{-1} indica uma rede ordenada de ligações de H, enquanto que o pico a 3400 cm^{-1} está relacionado à desordem na rede de ligações de H das moléculas de água.

Finalmente, o pico em torno de 3700 cm^{-1} é geralmente atribuído a estiramentos anti-simétricos de grupos O-H de moléculas de água ligadas assimetricamente⁷⁴ ou ainda a grupos “O-H livres”, ou seja, sem realizar ligações de H⁷⁵.

Apesar da descrição acima ser a mais aceita e a que iremos adotar nesta Tese, as atribuições das ressonâncias dos estiramentos OH são ainda muito controversas. Recentemente, Sovago *et al.*⁷⁷ propuseram uma explicação alternativa para a origem da estrutura de pico duplo na região H-ligado: segundo eles, os picos são devidos à ressonância de Fermi entre o estiramento simétrico ν_{sim} ($\sim 3300\text{ cm}^{-1}$) e um harmônico do modo de dobramento 2δ ($\delta = \sim 1650\text{ cm}^{-1}$) da molécula H_2O .

A ressonância de Fermi ocorre quando um modo vibracional tem um harmônico numa frequência muito próxima de outro modo fundamental de mesma simetria. Devido a um pequeno acoplamento entre os dois modos, notam-se duas bandas intensas onde deveria existir somente a do fundamental. Essas duas bandas aparecem em frequências mais baixas e mais altas em relação àquelas onde deveriam ser notados o harmônico e o fundamental sem que houvesse perturbação⁷⁸. O artigo de Sovago *et al.* rendeu uma longa discussão, mostrando que a atribuição definitiva dos picos é ainda um assunto em aberto. Y.-R. Shen *et al.*^{79,80,81} alertaram coerentemente para o fato da necessidade de se medir diretamente (experimentalmente) as partes real e imaginária do espectro de $\chi^{(2)}$, a fim de facilitar a decomposição e atribuição do espectro SFG, em oposição à interpretação somente do ajuste teórico de curvas ao espectro de intensidade SFG.

Com relação ao sinal SFG proveniente da interface sílica/água (Figura 26), tem-se considerado que sua origem está relacionada a contribuições de ordem superior para a polarização não-linear, mesmo sendo o SFG um processo de segunda ordem⁸². Devido a uma densidade de carga superficial no substrato (sílica), um campo eletrostático E_0 surge na região interfacial, contribuindo juntamente com E_{vis} e E_{IR} para o sinal SFG através de uma polarização de terceira ordem:

$$E_{\text{sum}} \propto P_{\text{sum}} = \epsilon_0 \left(\chi^{(2)} E_{\text{vis}} E_{\text{IR}} + \chi^{(3)} E_{\text{vis}} E_{\text{IR}} \varphi(0) \right), \quad (63)$$

onde $\varphi(0) = \int_0^\infty E_0(z) dz$ é o potencial elétrico da superfície devido ao campo eletrostático E_0 integrado sobre todo o volume da solução à frente da interface (ver Figura 3).

Aplicando o modelo de Gouy-Chapman²⁹, o potencial interfacial pode ser expresso como:⁸²

$$\varphi(0) = \frac{2kT}{Ze} \sinh^{-1} \left[\sigma \left(\frac{1}{8\epsilon k T I} \right)^{1/2} \right], \quad (64)$$

Figura 27 - Amplitude do campo elétrico do sinal SHG da interface quartzo/água em função do pH no volume da água. (A partir da ref. 83)

Na Equação 64 acima, Z é a valência do íon, σ é a densidade de carga superficial, e I é a força iônica, dada pela Equação 13. Portanto, a ação combinada de $\chi^{(2)}$ e de $\chi^{(3)}$ em conjunto com o potencial da superfície $\varphi(0)$ produzem o sinal SFG a partir do ordenamento de camadas de água. A Figura 27 mostra a intensidade do campo SHG em unidades arbitrárias gerada na interface quartzo/água variando-se o pH da água no volume. Os pontos são os dados experimentais e a linha é o ajuste a partir da Equação 64, levando em conta as variações de σ e I em função do pH. Note que a descrição da intensidade SFG pela Equação 63 é aproximada, pois na verdade os próprios valores de $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ devem depender de E_0 , devido à mudança na estrutura da água sob ação de um campo elétrico intenso (note, por exemplo, que a *forma de linha* do espectro SFG varia bastante em função de E_0 – Figura 26). Entretanto, qualquer que seja a interpretação do fenômeno, o fato é que a intensidade do sinal SFG da água na dupla camada elétrica aumenta quanto maior for a densidade de carga superficial e menor for a força iônica da solução^{84,85,83}. Usaremos então a intensidade do espectro SFG da água como um indicador qualitativo do potencial de superfície (na verdade, $I_{\text{SFG}} \sim |\varphi(0)|^2$), que por sua vez depende da densidade superficial de carga líquida na superfície (substrato mais filme adsorvido) e da força iônica da solução.

Figura 28 - Espectros SFG de polieletrólitos PAH/PSS *in situ* para vários valores de pH. A linha azul (+) se refere ao espectro da interface água/quartzo; a linha preta (■), ao espectro da solução de polieletrólito; e a linha vermelha (●), ao espectro da solução de enxágüe. Na mesma linha, da esquerda para a direita: aumento do número de camadas; na mesma coluna, de cima para baixo: aumento do pH das soluções.

A Figura 28 mostra os resultados das medidas *in situ* (soluções) para filmes de PAH/PSS (curva preta – em contato com as soluções de polieletrólitos, curva vermelha – em contato com a solução de enxágüe, curva azul – espectro da interface quartzo/água). Para todos os valores de pH estudados, nenhum sinal de estiramento CH proveniente da cadeia das moléculas é observado. Apenas foi observado sinal da água em 3200 e 3400 cm^{-1} , referentes ao estiramento de grupos OH com ligações H fortes e fracas, respectivamente. Nota-se que o perfil dos espectros se alterna conforme a solução de polieletrólitos para um mesmo pH. Podemos assim monitorar indiretamente a adsorção dos polieletrólitos pelo espectro SFG da água na interface. Este é um resultado semelhante ao obtido por Cremer *et al.*⁸⁶ Eles observaram que a intensidade do sinal SFG a partir de filmes *in situ* de polieletrólitos PDDA e PSS diferia daquele obtido a partir da interface quartzo/água, apresentando comportamento oposto com a variação do pH. Entretanto, nenhuma referência foi feita à conformação/ordenamento das cadeias dos polieletrólitos na interface durante a adsorção.

Num outro trabalho, Cremer *et al.*⁸⁷ analisaram (assim como nós) o efeito do pH, além da concentração de eletrólitos e da quantidade de polieletrólito adsorvida. Entretanto, seu foco continuou a ser a mudança na interação do quartzo com a água (evidenciada através do espectro SFG) pela modificação da superfície do quartzo (substrato) pela adsorção de *uma única* camada de polieletrólito. Nossa motivação é acompanhar *todas as etapas* da formação de filmes LBL multicamadas (adsorção, enxágüe e secagem). Vale destacar que em alguns dos filmes investigados na Ref. 87 (interface quartzo/PDDA/água) foi possível detectar intenso sinal de estiramentos CH (2800-3000 cm^{-1}), o que não foi observado em nenhum de nossos espectros da Figura 28. Atribuímos essa diferença ao uso de soluções de polieletrólitos mais concentradas que as nossas (1 g/l *versus* 0,5 g/l no nosso caso).

Como o sinal SFG está relacionado à orientação média na interface (filme), a ausência de sinal na região de estiramentos CH indica um ordenamento médio nulo das cadeias poliméricas adsorvidas, como um resultado de uma conformação aleatória. Segundo o modelo descrito por Schönhoff⁴¹ e Joanny⁸⁸, as moléculas adsorvem com a mesma conformação que tinham em solução. Assim, seu comprimento de persistência deve ser levado em conta na descrição da conformação/ordenamento molecular nos filmes. Ainda segundo esse modelo, a supercompensação de cargas é vista meramente como um efeito da conformação das cadeias depositadas, com laços carregados da cadeia (“loops” ou “tails”) emergindo da camada em direção a solução. Nossos resultados indicam que em média há a mesma quantidade de grupos carregados apontando em direção ao substrato (ou filme anterior) e em direção à solução.

Como a interação eletrostática é a força motriz para a formação (adsorção) das multicamadas LBL, é esperado que a supercompensação de cargas ocorra e resulte numa inversão da carga líquida na interface (substrato+filme)/solução de polieletrólitos. Devido a essa inversão de cargas, o campo elétrico responsável pela orientação das moléculas de água é alternante conforme a seqüência da adsorção, ora apontando para o substrato (densidade de cargas negativas) ora apontando para longe do filme (densidade de cargas positivas), causando uma reorientação das moléculas de água na interface que é evidenciada nos espectros SFG.

Embora os espectros da Figura 28 mostrem claramente a alternância do campo elétrico na dupla camada devido à adsorção dos polieletrólitos, o sentido do campo não pode ser determinado a partir desses resultados, pois a intensidade do sinal é proporcional ao

quadrado do potencial de superfície, sendo a mesma para um campo elétrico de mesma magnitude, mas apontado em sentidos opostos. Embora o modelo da supercompensação de cargas seja bem validado em situações usuais ($\text{pH} \sim 7$, com ou sem adição de sal)²⁶, seria interessante comprová-lo nas condições extremas de pH dos nossos experimentos (pH 4 e 12). O sinal relativo do campo elétrico pode ser obtido a partir do ajuste de curvas dos espectros SFG medidos (Figura 28) e da Equação 40, visto que $\chi_R^{(2)}$ troca de sinal quando a orientação média das moléculas é invertida. Os resultados dos ajustes de curva da Figura 28 estão mostrados na Figura 29. Os dados completos estão no APÊNDICE A. Obtivemos as amplitudes dos osciladores A, as frequências de vibração ω_0 , e as larguras das ressonâncias Γ . O sinal nos picos expressa o sinal relativo de A da Equação 40 para as frequências de ressonância dos estiramentos OH comparados com o sinal de $\chi_{NR}^{(2)}$, que foi ajustado com valores positivos obrigatoriamente. Para pH 4 (primeira linha), ocorre inversão do sinal para todos os picos à medida que o filme cresce, indicando a mudança do sinal do campo elétrico e assim, a mudança da carga na interface, ou seja, a supercompensação de cargas. Isso já é sugerido grosso modo pelo perfil dos espectros num mesmo valor de pH (mesma linha da Figura 28), pois ele é sensível à interferência entre $\chi_{NR}^{(2)}$ e os vários picos de $\chi_R^{(2)}$. O mesmo ocorre para filmes a pH 5,5 e 7,0.

Figura 29 - Resultados dos ajustes das curvas referentes às soluções de polieletrólitos da Figura 28 (curvas pretas). A leitura é a mesma da Figura 28.

Para pH 9,0, o ajuste de curvas foi particularmente difícil, haja vista a baixa intensidade dos sinais e do alargamentos dos picos, que torna difícil distingui-los e portanto inferir com grande precisão seus sinais relativos. Para pH 9, o melhor ajuste de curvas mostrou valores negativos para o espectro da água, mas ocorrendo inversão de sinal (positivos) para as demais camadas, indicando inversão na primeira camada de PAH e assim permanecendo, mesmo com sinais de baixa intensidade. Entretanto, uma análise qualitativa das formas de linha dos espectros ampliados (ver Figura 67 do APÊNDICE A) sugere que a inversão de fase pode estar ocorrendo, como em pH 7.

Já para pH 12, o melhor ajuste mostrou ressonâncias positivas para todos os espectros, não havendo inversão em nenhuma camada adsorvida. Isto é estranho por dois motivos. Primeiramente, o filme LBL está crescendo (veja Figura 25) mesmo sem inversão de carga, ou seja, a camada de PSS adsorve sobre uma superfície cuja carga líquida ainda é negativa, e portanto experimentando uma *repulsão* eletrostática. Em segundo lugar, porque o aumento do pH favorece o aumento da carga negativa no substrato, e portanto esperaríamos que os picos da interface quartzo/água aumentassem mantendo o sinal negativo dos outros pHs. Veremos adiante que tudo isso é de fato explicável. Entretanto, antes de propor uma interpretação para esses resultados surpreendentes em pH 12, precisamos confirmar os sinais relativos das ressonâncias que foram extraídos dos ajustes. Isso porque quando $\chi_{NR}^{(2)}$ é comparável a $\chi_R^{(2)}$, o ajuste de curvas é capaz de extrair com facilidade os sinais relativos dos picos. Contudo, nossos espectros apresentam $\chi_{NR}^{(2)} \ll \chi_R^{(2)}$, e a confiabilidade dos sinais relativos pode ficar prejudicada. Além disso, foi feita a hipótese de que $\chi_{NR}^{(2)}$ é sempre positivo, o que precisa ser justificado.

A fim de confirmar a inversão de carga após a adsorção de cada camada através da alternância dos sinais da Figura 29, nós realizamos as medidas diretas da fase de $\chi^{(2)}$, através da interferência entre o sinal da amostra e um sinal SFG proveniente de um *crystal* de quartzo (referência) altamente não-linear. A interferência entre os dois sinais permite determinar a fase relativa de $\chi^{(2)}$ (em uma certa frequência IR) para as diferentes amostras, fornecendo o sentido do campo elétrico via orientação das moléculas de água próximas das camadas de polieletrólitos.

O arranjo experimental para medidas de fase está ilustrado na Figura 30. Os feixes de luz incidentes na interface sílica/solução são refletidos e direcionados para a superposição no volume de um cristal de quartzo através de uma lente. Ao mesmo tempo, o sinal

proveniente da amostra gerado na interface sílica/solução é feito coincidir com o sinal gerado no volume do cristal. É essencial que os sinais da amostra e da referência se propaguem de maneira colinear para que seja possível promover a interferência entre os dois sinais. O compensador é usado para variar a diferença de caminho óptico l dos feixes incidentes no cristal. A fotomultiplicadora detecta então o resultado da interferência entre os dois sinais, e a intensidade é medida em função do ângulo de rotação do compensador ou da variação do comprimento óptico.

Figura 30 - Arranjo experimental para a medida de fase SFG.

Devido à interferência entre os campos das ondas SFG geradas na amostra e no cristal de referência, a susceptibilidade efetiva medida nesse experimento é^{89,90}:

$$\chi_{efetivo}^{(2)} = |\chi_{ref}^{(2)}| e^{i\phi_{ref}} + |\chi_{filme}^{(2)}| e^{i\phi_{filme}}$$

Como o sinal SFG é proporcional ao quadrado de $\chi_{ef}^{(2)}$, temos

$$\begin{aligned} |\chi_{efetivo}^{(2)}|^2 &= \left| |\chi_{ref}^{(2)}| e^{i\phi_{ref}} + |\chi_{filme}^{(2)}| e^{i\phi_{filme}} \right|^2 = \\ &= |\chi_{ref}^{(2)}|^2 + |\chi_{filme}^{(2)}|^2 + 2|\chi_{ref}^{(2)}| |\chi_{filme}^{(2)}| \cos(\phi_{filme} - \phi_{ref}) \end{aligned} \quad (65)$$

A diferença de fase $\Delta\phi = \phi_f - \phi_{ref}$ pode ser então variada alterando-se o caminho óptico percorrido pelos três feixes ao se propagarem através do compensador. No nosso aparato, $\Delta\phi$ (proporcional ao caminho óptico) é dado por

$$\Delta\phi \propto l = \frac{d}{\cos\theta}, \quad (66)$$

onde $d = 3$ mm é a espessura do compensador (janela de sílica ou CaF_2), e θ é o ângulo entre a direção normal ao compensador e a direção de incidência dos feixes, conforme se vê na Figura 30, e l é o comprimento óptico.

Figura 31 - Medidas da fase de $\chi^{(2)}$ para filmes *in situ* de PAH e PSS (em contato com as soluções de polieletrólitos) para três valores de pH. A medida foi realizada em $\omega_{\text{IR}} = 3200 \text{ cm}^{-1}$.

Os valores de pH foram escolhidos de modo a investigar a adsorção em três regimes diferentes: i) o PAH está muito carregado enquanto o substrato está pouco carregado (pH 4); ii) o PAH está pouco carregado enquanto que o substrato está muito carregado (pH12), e iii) em comparação com um pH ótimo, em torno de 7, quando ambos têm uma densidade de carga intermediária. A inversão de carga em pH 7 já foi confirmada por medidas de potencial Zeta²⁶ e também em nosso laboratório através da medida de fase SFG⁹¹. Os resultados estão ilustrados na Figura 31. Como pode ser visto, para pH 4, o sinal proveniente da água (curva preta no gráfico) apresenta interferência inicialmente destrutiva (redução da intensidade do padrão de interferência com pequenos valores de l). Como o quartzo está negativamente carregado neste pH, o campo elétrico gerado aponta em direção a ele. Esta será nossa referência. Trocando-se a solução na célula de Teflon pela solução de PAH, observamos que agora a curva mostra interferência construtiva para os primeiros valores de l (curva vermelha). Isso indica que o campo elétrico tem agora direção oposta à anterior, isto é,

apontando em direção oposta ao substrato, sendo somente possível se a carga na interface é positiva: ocorreu a inversão de cargas. Com a solução de PSS, o padrão volta ao aspecto da curva preta (água), mostrando nova inversão do campo elétrico: a interface (sílica+filme)/solução de PSS tem saldo negativo de cargas. O processo se repete para as duas camadas seguintes.

Para os filmes adsorvidos a pH 7, o padrão de interferência é semelhante e portanto é fácil concluir que a inversão de carga também está ocorrendo, pois o padrão de interferência inverte-se a cada camada adsorvida. Devemos observar ainda uma diferença entre os padrões de interferência para pH 4 e pH 7, mesmo havendo inversão de cargas em ambos. Comparando-se essas medidas, nota-se que a defasagem entre as oscilações para pH 7 é de 180° , enquanto que para pH 4, é defasada em mais de 180° para soluções de PAH e defasadas em menos que 180° para soluções de PSS, com relação à água. Isso é devido ao fato de $\chi^{(2)}$ na frequência medida ter a contribuição de duas ressonâncias complexas (em ~ 3200 e $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$) que se superpõem. Em pH 7, a inversão de cargas troca o sinal das amplitudes dos dois picos, e como a forma de linha é semelhante para todos os espectros, a contribuição relativa de cada ressonância complexa é a mesma e $\chi^{(2)}$ troca de sinal perfeitamente (defasagem de 180°). Entretanto, para pH 4, o campo elétrico não é tão intenso e por isso o ordenamento da rede de ligações de H entre as moléculas de água é menor. Conseqüentemente, a contribuição do pico em 3400 cm^{-1} é maior, e sua razão em relação ao pico em 3200 cm^{-1} varia conforme a última camada é PAH ou PSS. Assim, mesmo com a troca dos sinais das duas amplitudes devido à inversão de carga, a fase complexa do $\chi^{(2)}$ resultante não é alterada de exatamente 180° .

Finalmente, para pH 12, a inversão de cargas não ocorre para nenhuma adsorção, como é óbvio pelos padrões de interferência na Figura 31. Isso pode ser devido ao fato de o PAH estar pouco carregado, enquanto o substrato e o PSS estão muito carregados (negativamente). Conforme as medidas de UV-vis mostradas na Figura 25, o filme cresce, mas a uma taxa de deposição menor que para os outros dois. Há casos na literatura em que o filme cresce sem inversão de carga, mas em geral isso ocorre alternando-se atração eletrostática para uma camada, e neutralidade de carga para outra^{26,92}. O surpreendente nesse caso é que o filme cresce mesmo contra uma intensa *repulsão* eletrostática. Sem a inversão de cargas, poderíamos a princípio descartar a interação eletrostática como a força motriz para a formação do filme, e atribuir a sua formação a interações secundárias, como força de Van der

Waals ou ligações de hidrogênio. Entretanto, deve-se lembrar que mesmo que o PAH esteja completamente neutro em solução, como mostra a Figura 5, na região da dupla camada devida a uma superfície negativamente carregada, há um acúmulo de íons H^+ em relação ao volume da solução, o que corresponde a um menor pH interfacial. Isso causa uma pequena protonação do PAH próximo ao substrato ou filme de PSS já adsorvido, promovendo a sua adsorção. Sem supercompensação de cargas, a superfície quartzo/PAH continua negativamente carregada e a repulsão eletrostática diminui a concentração local de PSS na interface pelo fator de Boltzmann $e^{-\left[\frac{Ze\phi(0)}{kT}\right]}$. Entretanto, a concentração de PSS próxima ao filme de PAH adsorvido não é nula e a adsorção do PSS pode ocorrer via uma complexação local com partes da cadeia de PAH expostas à solução. Isso explica por que a quantidade de PSS adsorvida por camada é pequena (só ele está sendo medido nos espectros da Figura 24), embora a camada de PAH seja bastante espessa, pois a sua cadeia está bastante enovelada em altos pHs^{34,35}.

Figura 32 - Medida da cinética de crescimento a pH 4 ou 12 de filmes de (PAH/PSS)₁ para tempos de imersão de 3 minutos para o PAH e tempo variável para o PSS.

Esse modelo proposto pode ser validado por medidas da cinética de adsorção da camada de PSS. Quando ocorre supercompensação de carga (por exemplo, em pH 4), o PSS é atraído em direção à superfície e a cinética de adsorção envolve a difusão do polieletrólito da solução até a interface, causando uma cinética de adsorção caracteristicamente lenta, com tempos de adsorção tipicamente da ordem de minutos. No caso do pH 12 (ausência de supercompensação de cargas), ocorre uma repulsão das cadeias da solução para longe da

interface, e a adsorção se dá apenas para uma pequena fração do PSS que já se encontra próximo à interface. Esta adsorção inicial aumenta a repulsão eletrostática e o processo torna-se auto-limitado, sem envolver a difusão de cadeias da solução à interface. Esperamos portanto que a cinética de adsorção do PSS seja mais rápida, embora a quantidade adsorvida seja menor. Uma medida da cinética de adsorção para filmes de uma bicamada de PAH/PSS em que se manteve fixo o tempo de imersão na solução de PAH em 3 minutos, mas variou-se o tempo de imersão na solução de PSS, é mostrada na Figura 32, para pH 4 e 12. Observa-se que a adsorção do PSS a pH 12 é estabilizada logo nos primeiros instantes (em torno de 15 segundos), mas que para pH 4, o crescimento do filme cessa em aproximadamente 180 segundos. Isso corrobora nossas expectativas e dá suporte ao modelo de adsorção mesmo com repulsão eletrostática.

Com base nos resultados apresentados para as medidas *in situ*, apresentamos na Figura 33 abaixo um modelo de adsorção para os filmes de PAH e PSS. Com o aumento do pH, a densidade de carga do substrato aumenta e a do PAH diminui. Os espectros da Figura 28 alternam-se perfeitamente a cada bicamada para todos os pHs; isso indica que cada bicamada (PAH/PSS) é eletricamente neutra, e a interação do PAH com o substrato na primeira camada dita a quantidade de material adsorvido subsequente. Observe que para pH 12, não ocorre supercompensação de carga e a densidade de carga do conjunto PAH/sílica é negativa, mas a interação local entre o anel aromático do PSS (–) e as poucas cargas do PAH (+) expostas em direção à solução promovem uma adsorção das moléculas de PSS. Entretanto, a quantidade de moléculas de PSS é bem menor do que nos outros valores de pH.

Figura 33 - Modelo da adsorção de filmes automontados para diferentes pHs.

3.2.2 Medidas *ex situ* variando o pH

Com relação aos filmes secos, como descrito anteriormente nas referências 23 e 73, observou-se intenso sinal nos espectros SFG, referentes aos estiramentos dos grupos CH, já apresentados na Tabela 6 (página 67). Este efeito é resultado do processo de secagem espontânea e lenta, que permite que as cadeias alcancem uma conformação molecular no filme que otimiza a interação eletrostática, gerando homogeneidade e ordenamento (sinal referente aos estiramentos CH). Por outro lado, foi também verificado que a secagem por jato de N₂ gera filmes menos homogêneos e menos ordenados. Isso ocorre devido à retirada brusca de água, fazendo com que as cadeias assumam um estado vítreo (congelado), mantendo a configuração que tinham em solução^{23,73}. Neste trabalho, exploramos outros valores de pH como os das medidas *in situ*, considerando ainda a homogeneidade das amostras fabricados sob secagem espontânea. Os espectros da Figura 34 a Figura 38 mostram as medidas *ex situ*. A princípio, não há muita diferença entre os conjuntos de espectros obtidos a diferentes pHs, a não ser suas intensidades. Para os valores extremos de pH, o sinal é mais intenso do que para valores intermediários, indicando que os grupos CH das cadeias poliméricas têm um maior grau de alinhamento médio perpendicular à superfície. Isso pode representar um efeito resultante do ordenamento promovido pelas altas densidades de carga do PAH e da sílica, que varia de maneira oposta em função do pH. Para pH 4, a densidade de carga do PAH é alta e da sílica é baixa, enquanto que em pH 12 ocorre o oposto. Em pHs intermediários, tanto a sílica quanto o PAH não estão muito carregados. Nessa “zona de competição”, $\sim 6 \leq \text{pH} \leq \sim 9$, temos apenas o PSS com alta densidade de carga. Aparentemente só é possível obter um bom ordenamento orientacional dos grupos CH (conformação ordenada das cadeias) quando pelo menos dois dos três componentes do sistema (substrato, polycation e polianion) têm alta densidade de carga.

Nota-se também que todos os filmes apresentam um alto grau de homogeneidade, não importando o pH das soluções, que por sua vez determina a densidade de carga do substrato e dos polieletrólitos fracos (PAH). Isto sugere que a homogeneidade está relacionada apenas à etapa de secagem; desde que ela ocorra de forma lenta, espontânea, os filmes obtidos são homogêneos em todas as condições de formação do filme.

Figura 34 - Espectros SFG de filmes *ex situ* depositados a pH 4,0. Em cada gráfico, estão mostrados três espectros obtidos em três diferentes pontos da amostra, como ilustra o detalhe à direita. Nas figuras que seguem de espectros de filmes *ex situ*, o mesmo se aplica.

Figura 35 - Espectros SFG de filmes *ex situ* depositados a pH 5,5.

Figura 36 - Espectros SFG de filmes *ex situ* depositados a pH 7,0.

Figura 37 - Espectros SFG de filmes *ex situ* depositados a pH 9,0.

Figura 38 - Espectros SFG de filmes *ex situ* depositados a pH 12,0.

Outra característica já conhecida dos filmes produzidos a pH 4 e 12 é a alternância dos espectros a cada camada adsorvida, e em particular do sinal em $\sim 3050 \text{ cm}^{-1}$, referente ao estiramento do anel aromático do PSS. Como descrito anteriormente nas referências 73 e 91, a alternância deste sinal ocorre porque as camadas de PAH adsorvidas sobre as de PSS alteram a conformação das cadeias reorientando os anéis aromáticos do PSS, tal como ilustra a Figura 39. Com as amostras estudadas aqui, vê-se que esse efeito também é independente do grau de ionização dos polieletrólitos e da carga do substrato (independência do pH), embora o ordenamento seja significativamente menor para pHs intermediários, pelos motivos discutidos anteriormente.

Figura 39 - Modelo para filmes de PAH/PSS. (A partir da Ref. 91)

O fato do filme de PSS adsorver em pH 12 sem que haja supercompensação de carga suscita uma dúvida: os grupos estireno sulfonado do PSS adquirem uma orientação média apontando em direção ao PAH, como nos outros pHs, ou apontam para fora do filme devido à repulsão da carga líquida negativa do substrato+filme de PAH? Para esclarecer esse ponto, nós investigamos a orientação relativa do anel aromático do PSS para filmes de uma bicamada PAH/PSS produzidos nos pH 4 e 12, usando a mesma técnica de interferência para medida de fase de $\chi^{(2)}$ descrita anteriormente. A Figura 40 mostra que a orientação dos grupos sulfato é a mesma para os dois filmes (as medidas foram realizadas na mesma instrumentação). Portanto, para filmes sobre a sílica, se considerarmos a pH 4 que a orientação média dos anéis aromáticos da primeira camada de PSS é em direção ao PAH (devido à interação eletrostática), então para pH 12, a orientação é a mesma, ou seja, em direção ao PAH, mesmo que o saldo de cargas do (quartzo/PAH) seja negativo. Entretanto, a densidade de grupos SO_3^- que aponta em direção ao PAH é pequena para pH 12.

Figura 40 - Padrão de interferência na frequência do anel aromático, 3050 cm^{-1} , para filmes de 1 bicamada de PAH/PSS, nos pH 4 e 12.

3.3 Efeito da força iônica sobre o ordenamento molecular

O estudo da adsorção dos filmes de PAH e PSS também foi realizado variando-se a força iônica das soluções, pois até agora nada se conhece a respeito da influência da

presença de sal sobre o *ordenamento* desses filmes. A Figura 41 mostra a absorbância a 225 nm em função do número de bicamadas para filmes fabricados com soluções de pH 7 contendo três diferentes concentrações de NaCl. O crescimento é irregular, especialmente para $C = 1,0$ molar, em virtude da recristalização do sal sobre o substrato durante a secagem, o que torna o filme translúcido e afeta sua transmissão óptica. Observa-se que o crescimento do filme é semelhante para concentrações de 0 e 0,1 molar. Inicialmente, apresentaremos as medidas *in situ* para os três valores da força iônica mostrados na Figura 41, e em seguida os espectros para os filmes secos.

Figura 41 - Espectros UV-vis de filmes PAH/PSS para pH 7 com concentração de NaCl de 0,0, 0,1 ou 1,0 M.

3.3.1 Medidas *in situ* variando a força iônica

As medidas *in situ* realizadas em nosso laboratório mostraram consideráveis alterações no espectro SFG, alterando o ordenamento das moléculas de água sob efeito do campo elétrico na interface. A Figura 42 mostra os espectros SFG *in situ* de filmes de PAH/PSS a pH 7 para os três valores de concentração de NaCl.

Figura 42 - Espectros SFG das medidas in situ a pH 7. A convenção de cores é a mesma da Figura 28: linha azul (+) para o espectro da interface água/quartzo; linha preta (■) para o espectro da solução de polieletrólito; e linha em vermelho (●) para o espectro da solução de enxágüe. Na mesma linha, da esquerda para a direita: aumento do número de camadas; na mesma coluna, de cima para baixo: aumento da concentração de NaCl adicionado nas soluções.

Com relação a esses espectros, o que primeiro se nota é a redução da intensidade com o aumento da força iônica. Com o aumento da concentração de íons próximos à interface (superfície do substrato), a Equação 64 mostra que o potencial de superfície $\varphi(0)$ decresce com a força iônica I , como ilustra a Figura 43. Portanto, a redução do sinal SFG com o aumento da força iônica está associada à redução da contribuição de terceira ordem do espectro, conforme a Equação 63. Esse efeito devido à redução de $\varphi(0)$ pode ser considerado como devido à blindagem eletrostática do campo elétrico da dupla camada, reduzindo o comprimento de Debye, e conseqüentemente o potencial de superfície $\varphi(0)$ e a quantidade de moléculas de água parcialmente orientadas pelo campo elétrico. Devido ao aumento da concentração de íons na solução, ocorre também a supercompensação extrínseca, reduzindo a complexação das multicamadas e dificultando a formação do filme. Portanto, em relação à Figura 41, concluímos que para 1 molar de NaCl, a absorbância é maior que para 0 molar e

0,1 molar, mas não devido ao aumento da massa adsorvida, mas devido ao aumento do espalhamento de luz pelo filme como consequência da cristalização do sal.

Figura 43 - Forma funcional do potencial de superfície $\phi(0)$ em função da força iônica I , definida pela Equação 64. O valor adotado para a densidade de carga foi de 1 carga / nm².

De maneira semelhante aos espectros *in situ* variando o pH, também não se observou sinal de vibrações CH. Qualitativamente, os espectros apresentam as mesmas ressonâncias, mas intensidades que se reduzem com o aumento da força iônica. Nota-se também que a diferença entre os espectros com a solução de polieletrólito e com a solução de enxágüe fica cada vez menor, pois a variação da força iônica da solução pela adição de polieletrólito passa a ser desprezível com altas concentrações de NaCl adicionado.

3.3.2 Medidas *ex situ* variando a força iônica

Os espectros dos filmes secos a partir de soluções com diferentes forças iônicas mostraram consideráveis diferenças em relação aos filmes nos quais se variou o pH (ver Seção 3.2.2). A Figura 44 mostra os espectros para filmes *ex situ* a partir de soluções com 0,1 molar de NaCl. Em comparação com a Figura 36, feita sem adição de sal, observa-se que as medidas são menos homogêneas, especialmente no filme de uma bicamada (PAH/PSS), mas o sinal referente ao pico do anel aromático (3050 cm⁻¹) permanece alternando-se com o número de camadas.

Figura 44 - Espectros SFG de filmes *ex situ* feitos a partir de soluções a 0,1 M de NaCl. Em cada gráfico, estão mostrados três espectros obtidos em três diferentes pontos da amostra, como ilustra o detalhe à direita. Nas figuras que seguem de espectros de filmes *ex situ*, o mesmo se aplica.

Com relação aos filmes fabricados com soluções contendo 1,0 molar de NaCl, Figura 45, mostraram-se ainda menos homogêneos, e com sinal consideravelmente reduzido em relação aos filmes com 0,0 e 0,1 molar. Além da inomogeneidade, os espectros da Figura 45 não apresentaram mais o pico do anel aromático do PSS (dentro da incerteza experimental), e os sinais da região de estiramento CH tornaram-se fracos e pouco definidos.

Obviamente, a razão para essa inomogeneidade e redução do sinal nos espectros da Figura 44 e da Figura 45 é o efeito de blindagem através da supercompensação extrínseca. Com os grupos sulfato do anel aromático parcialmente neutralizados por íons Na^+ presentes na solução, seu ordenamento fica comprometido, dificultando o aparecimento do sinal a 3050 cm^{-1} . Portanto, o aumento da concentração de sal nas soluções de polieletrólitos produz filmes menos homogêneos e menos ordenados. Essas observações são consistentes com a noção de que o ordenamento dos grupos CH depende das interações eletrostáticas entre as camadas, que são consideravelmente reduzidas em altas concentrações de sal.

Figura 45 - Espectros SFG de filmes ex situ feitos a partir de soluções a 1,0 M de NaCl.

4 ESTUDO DA ORIENTAÇÃO MOLECULAR DE FILMES AUTOMONTADOS DE AZOPOLÍMEROS ATRAVÉS DE SHG

4.1 Parte experimental

4.1.1 Preparação das amostras

Para o estudo da orientação molecular de filmes automontados de azopolímeros, foram preparadas soluções de PAH (*Aldrich*, $M_w = 15.000$) e de poliânion Poly S-119 (*Aldrich*, M_w desconhecido; ver Figura 9, página 48), ambas com concentração de 1 mg/mL. O pH foi ajustado com solução de HCl ou NaOH para diversos valores. Todas as soluções foram feitas utilizando-se água ultra-pura (Milli-Q), com resistividade maior do que 18 M Ω -cm.

Figura 46 - Absorbância UV-vis em 445 nm dos filmes de PAH/PS-119 para vários pHs.

Os substratos utilizados foram janelas de vidro BK7 (10 x 30 mm², espessura: 4 mm) que foram limpas com solução de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio (H₂SO₄ + H₂O₂) na proporção de 7:3 (“solução piranha”), por um período de 30 minutos, seguido por extenso enxágüe com água pura e secagem com jato de nitrogênio. Os filmes foram fabricados através da técnica de automontagem eletrostática. O tempo para a adsorção de cada camada foi de 3 minutos, seguindo-se um enxágüe em solução lavagem (água pura a pH igual às soluções de polieletrólitos). Todos os filmes foram preparados com secagem espontânea a fim de manter sua homogeneidade, conforme será descrito na Seção 4.2.

A Figura 46 mostra a absorbância dos filmes a 445 nm em função do número de bicamadas para os valores de pH estudados. O filme cresce de maneira linear, sugerindo que a mesma quantidade do azopolímero é adsorvida a cada bicamada. Nota-se que o crescimento é mais eficaz para pH 10, mesmo que o PAH não esteja tão carregado. Isso pode ser entendido como um efeito da maior densidade de carga do substrato, que promove maior adsorção do PAH, e do maior enovelamento e aumento da rugosidade das camadas de PAH, facilitando a adsorção (criação de sítios de adsorção) do PS-119. Esse comportamento é oposto ao da Figura 25 para filmes de PAH e PSS. Entretanto, o comportamento do crescimento dos filmes pelas medidas UV-vis de filmes de PAH e PS-119 em função do pH mostrado na Figura 46 está de acordo com o observado em outras referências⁹³. A explicação para essa diferença é que além das interações eletrostáticas, há também a contribuição de outras interações, especialmente ligações de hidrogênio, que influenciam a adsorção e o crescimento do filme.

4.1.2 Instrumentação SHG

Além do fato da instrumentação SHG ser bem mais simples de montar e as medidas serem substancialmente mais fáceis de serem realizadas do que o SFG, temos ainda a vantagem de o PS-119 ser fortemente ativo na geração de segundo harmônico (532 nm) quando excitado por um feixe de laser em 1064 nm, enquanto que o PAH é opticamente inativo. Assim, estamos monitorando somente um dos polieletrólitos (PS-119), enquanto o outro serve apenas como par na formação do filme, o que facilita a interpretação dos resultados.

Para os estudos da orientação molecular em filmes automontados de azopolímeros, foi montada uma estação de SHG no Laboratório de Espectroscopia Não-linear de Interfaces. A Figura 47 mostra a estação montada, que é constituída de um estágio de rotação/translação. O primeiro promove a rotação da amostra em torno do eixo azimutal Ω , enquanto que o segundo promove o translado da amostra no plano horizontal xy .

Figura 47 - Estação de detecção de SHG.

O arranjo experimental completo para o estudo de SHG está mostrado na Figura 48. O mesmo laser de $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ usado para a obtenção dos espectros SFG foi usado também para bombear a amostra nos estudos SHG. Os polarizadores determinam a combinação de polarização. A taxa de repetição foi também 20 Hz, e a energia de bombeio do feixe IR em 1064 nm foi de 2,0 mJ e a área do feixe na amostra era de aproximadamente 2 mm^2 . Os ângulos de incidência/reflexão foram de 60° , obedecendo-se à equação $\vec{k}_{\text{SHG}} = 2\vec{k}_{\text{IR}}$, ou $k_{\text{SHG}} \sin \alpha_{\text{SHG}} = 2k_{\text{IR}} \sin \alpha_{\text{IR}}$, que fornece $\alpha_{\text{SHG}} = \alpha_{\text{IR}}$.

Figura 49 - Medidas SHG para superfície do quartzo e do ouro para combinação de polarização $S_{in}P_{out}$.

Como uma medida-controle, um espectro foi obtido a partir de uma amostra de quartzo *z-cut* e também de uma superfície de ouro. Como podemos ver na Figura 50, a medida para o quartzo apresenta seis orientações onde o sinal é máximo, refletindo a simetria C_{3v} dessa superfície do cristal de quartzo. Para a superfície do ouro, a sua estrutura eletrônica permite uma susceptibilidade não-ressonante de segunda ordem muito alta⁵⁸, característica dos metais, devido à ressonância eletrônica. Assim, o sinal SHG a partir do ouro independe da orientação e é relativamente intenso.

Figura 50 - Medidas de SHG em três diferentes pontos de dois filmes de PAH/PS-119 com 1 bicamada, fabricados por secagem espontânea, a partir de soluces com pH 10 e 7.

A Figura 50, mostra medidas de SHG em função do ângulo azimutal Ω em filmes de 1 bicamada, obtidas em três pontos diferentes de cada amostra para dois valores de pH estudados. Esses resultados estão de acordo com aqueles já encontrados para filmes de PAH/PSS²³. O oposto foi observado para filmes automontados de PAH/Ma-co-DR13, fabricados com secagem a jato de nitrogênio, e onde foi observado, a partir de medidas de BAM (microscopia a ângulo de Brewster), a existência de domínios orientacionais e inhomogeneidade^{94,95}.

Figura 51 - Medida SHG ($S_{in}P_{out}$) para filmes $(PAH/PS-119)_{10}$ com e sem secagem com jato de N_2 , a pH 10.

Como verificação adicional a respeito da influência do efeito da secagem sobre o ordenamento desses filmes preparou-se dois filmes de 10 bicamadas – $(PAH/PS-119)_{10}$, um com secagem por jato N_2 e outro por secagem espontânea por 40 horas. A Figura 51 mostra que a secagem por jato N_2 gera um ordenamento preferencial, embora não exatamente da direção de secagem (correspondente a $\Omega = 0$). Em contraste, a secagem espontânea não promove ordenamento. Vale acrescentar que para esta e para todas as demais medidas de SHG deste texto, a orientação para 0° é aquela para a qual o substrato estava na direção de mergulho nas soluções de polieletrólitos.

Figura 52 - Sinal SHG em função da energia do bombeio para um filme de 10 bicamadas de PAH/PS-119. A curva vermelha é um ajuste com uma função quadrática.

A Figura 52 mostra a dependência do sinal SHG em função da energia do bombeio em 1064 nm, mostrando uma dependência aproximadamente quadrática, em concordância com a literatura¹⁰².

Figura 53 - Medidas SHG para filmes de número de camadas crescente para pH 7.

As medidas SHG em função do ângulo Ω acompanhando o crescimento dos filmes de PAH/PS-119 preparados a pH 7 (Figura 53) mostraram que os filmes são

isotrópicos no plano da amostra, pois apresentam intenso sinal com combinação de polarização SP que independe da orientação da amostra. Além disso, nota-se que o sinal SP sofre alguma alteração com o número de camadas. Entretanto, o sinal com polarização SS é praticamente nulo seja qual for o número de camadas, indicando que as amostras são microscopicamente isotrópicas. De modo semelhante ao estudo dos filmes de PAH/PSS do capítulo anterior, para esse valor de pH há uma alternância das intensidades SP conforme a última camada do filme é PAH ou PS-119. Para os demais valores de pH, as amostras continuam isotrópicas, e portanto a Figura 54 mostra as intensidades médias das medidas azimutais com polarização SP em função do número de camadas para os três valores de pH estudados. Alguns grupos^{96,97,98,99} têm relatado um crescimento linear de $\chi^{(2)}$ com o número de bicamadas, especialmente acima de 10 bicamadas. Como observamos na Figura 54, o sinal SHG e a sua raiz quadrada (que está relacionado ao valor efetivo de $\chi^{(2)}$) não crescem linearmente com o número de bicamadas. Para pH 10, o sinal cai rapidamente com o número de camadas até 20 camadas, mas permanece aproximadamente constante para pH 7 (como visto na Figura 53). Já para pH 3,5 temos um aumento do sinal com o número de bicamadas até 10, mas o sinal é reduzido para filmes mais espessos, e o sinal é significativamente reduzido para 30 bicamadas. Além disso, nota-se sempre a alternância de intensidade a cada camada adsorvida, pelo menos para as primeiras bicamadas. Especificamente para os filmes de PAH/PS-119 a pH 3,5 as refs. 96 e 97 afirmam o crescimento linear de $\chi^{(2)}$ para filmes de até 100 bicamadas, embora não tenham medido o sinal SHG em função de Ω . Entretanto, nós observamos que para esse mesmo valor de pH o sinal cresce inicialmente com o número de bicamadas, mas também se alternando conforme a última camada seja de PAH ou PS-119, e decresce a partir de ~10 bicamadas, em desacordo com as refs. 96, 97 e 99. Notamos também certa irregularidade na intensidade SHG para filmes muito finos, ou seja, para 2 e 2,5 bicamadas [(PAH/PS-119)₂ e (PAH/PS-119)₂/PAH, respectivamente]. Mesmo para os outros filmes, o crescimento não foi linear. Esse comportamento foi reproduzido em outro conjunto de amostras fabricadas com outras soluções. Efeito semelhante foi observado para filmes de PDDA/PAZO onde se observou um crescimento de $\chi^{(2)}$ para até 5 bicamadas, mas um declínio para filmes mais espessos⁵¹. No momento não temos nenhuma explicação para essa discordância entre os nossos resultados experimentais e os das refs. 96, 97 e 99. Ressaltamos, entretanto, que tendo em vista os resultados do capítulo anterior (mudança conformacional após adsorção da camada subsequente – Figura 39), seria surpreendente um crescimento linear de $\chi^{(2)}$, pois isso significaria que cada camada de PS-119 teria um ordenamento médio idêntico ao das outras, e no mesmo sentido, especialmente se considerarmos efeitos como

interpenetração de camadas e o aumento da rugosidade com o número de camadas, como já foi observado para filmes de POMA/PVS¹⁰⁰, e PAH/Ma-co-DR13¹⁰¹.

Figura 54 - Intensidade do sinal SHG e de sua raiz quadrada em função do número de bicamadas para filmes de PAH e PS-119 fabricados a pH 10, 7 e 3,5.

Em resumo, comparando as intensidades na Figura 54, vemos que para poucas bicamadas o sinal cresce com o número de camadas para pH baixo (3,5), diminui para pH alto (10,0), e permanece quase inalterado para pH neutro (7,0). Quando o número de bicamadas é alto, observamos que o sinal SHG decresce consideravelmente.

Como a quantidade de PS-119 por bicamada é constante para os três valores de pH, como visto das medidas de absorbância na Figura 46, vemos que as cadeias de azopolímero não permanecem com mesmo grau de ordenamento à medida que o filme cresce. Especificamente, para haver um decréscimo do sinal com o aumento do número de camadas, é necessário que a adsorção da última camada seja afetada pelo ordenamento médio das anteriores. Se as primeiras camadas fossem ordenadas e as seguintes passassem a ter um arranjo isotrópico, o sinal SHG deveria inicialmente crescer e então saturar em um valor constante para filmes espessos.

Para valores de pH 3,5, o PAH tem densidade de carga de aproximadamente 100%, enquanto o vidro está pouco ionizado (9%, ver Tabela 7), e a primeira camada de PAH se forma de maneira que, devido à alta densidade de carga nas cadeias, esperaríamos que a camada fosse consideravelmente fina. Entretanto, devido à força iônica (ver Tabela 1), a blindagem torna as cadeias de PAH um pouco mais enoveladas. Portanto, nesses filmes ligeiramente mais espessos a pH 3,5 temos um pequeno aumento da rugosidade, bem como uma redução das interações eletrostáticas por conta do aumento da força iônica. Tudo isso faz com que o sinal seja reduzido como mostra a Figura 54. Para pH 10, o vidro está muito carregado, mas o PAH tem apenas cerca de 30% de ionização, formando camadas bem mais enoveladas do que a pH 3,5. Assim, a quantidade adsorvida é grande, mas são poucos os sítios da camada de PAH disponíveis para complexação com o PS-119, diminuindo portanto o sinal SHG. Para pH 7, temos o substrato mais carregado e o PAH bastante ionizado, além de uma baixa força iônica, favorecendo as interações eletrostáticas e permitindo um crescimento do filme com certa estabilidade do sinal SHG.

Tabela 7 - Grau de ionização do PAH e Poly S-119 e densidade de carga relativa do vidro em função do pH das soluções de polieletrólitos, segundo as ref. 36 e 83.

pH	Vidro	PAH	Poly S-119
3,5	~9%	~100%	~100%
7,0	~13%	~85%	~100%
10,0	~50%	~30%	~100%

Outro detalhe apresentado na Figura 54 é a alternância do sinal SHG para filmes de poucas bicamadas. Por exemplo, para o filme de 3 camadas, ou 1,5 bicamadas – (PAH/PS-119)/PAH, geralmente o sinal é anulado ou bastante reduzido, exceto para pH 7, onde há alternância mas os sinais são todos intensos. Na discussão a seguir, vamos considerar apenas os filmes formados em pH 3,5 e 10, que apresentam um comportamento diferente do observado no capítulo anterior para as variações do ordenamento em função do número de bicamadas. Em comparação ao filme de 1 bicamada, PAH/PS-119, que apresenta considerável sinal SHG, o filme (PAH/PS-119)/PAH tem um novo ordenamento dos grupos azo do PS-119, com configuração aleatória ou simétrica na direção z de crescimento do filme. No caso do filme de 1 bicamada, inicialmente o PS-119 está orientado em média para a camada de PAH. No filme de 3 camadas, o sinal é bastante reduzido. A terceira camada de PAH modifica a camada de PS-119 já adsorvida, reduzindo assim o sinal SHG. Em particular, para pH 3,5 o sinal é quase anulado indicando uma configuração quase perfeitamente simétrica dos grupos ativos do azopolímero. Isso é razoável porque as duas camadas de PAH do filme PAH/PS-119/PAH estão muito e igualmente carregadas, exercendo praticamente a mesma influência sobre a camada central.

Figura 55 - Arranjo experimental para a medida de fase SHG.

Para investigar em mais detalhes a orientação dos grupos azo do PS-119 em filmes muito finos, na região do comportamento anômalo do ordenamento em função do crescimento para pH 3,5 (veja Figura 54), nós realizamos a medida direta da fase de $\chi^{(2)}$ para a combinação de polarização $S_{in}P_{out}$, usando como referência um filme fino de sulfeto de zinco, ZnS. A Figura 55 mostra o arranjo experimental para a medida de fase relativa entre o sinal da

amostra e o sinal proveniente do filme de ZnS. A montagem aqui é mais simples do que aquela para a medida de fase do sinal SFG, mostrada na Figura 30, página 92. Tal como a Figura 30, o ângulo θ do compensador determina o caminho óptico adicional percorrido pelos feixes SHG da amostra e de bombeio, que determina a diferença de fase $\Delta\phi$ entre os sinais SHG:

$$\Delta\phi \propto l = \frac{d}{\cos\theta}, \quad (67)$$

com $d = 3$ mm. A teoria é análoga à descrita na página 92 para a medida de fase no SFG.

Figura 56 - Padrão de interferência de filmes de PAH e PS-119 a pH 3,5 para vários números de camadas.

A Figura 56 mostra que a fase do sinal SHG da amostra, ou seja, o sentido da orientação média do azopolímero, é sempre a mesma para filmes formados em pH 3,5 com número inteiro de bicamadas. Para esses filmes, a última camada é de azopolímero, que recobre a última das camadas de PAH, altamente carregado positivamente. Para a primeira bicamada, é de se esperar que o ordenamento preferencial dos grupos azo do PS-119 seja em direção à camada altamente carregada de PAH. Assim, este comportamento se conserva para todos os filmes terminados com o Poly S-119. Uma vez que o sinal para o filme de 3 camadas, PAH/PS-119/PAH, é nulo, pode-se entender que ocorre rearranjo dos cromóforos em direção a ambas as camadas de PAH, tal como observado para filmes de PAH/PSS e ilustrado na Figura 39. Portanto, os resultados da Figura 56 confirmam nossas suposições a cerca da orientação dos grupos do azopolímero.

Figura 57 - Padrão de interferência de filmes de PAH e PS-119 a pH 3,5. Aqui podemos ver a inversão dos grupos azo para o filme de 2,5 bicamadas.

Para filmes de 2 e 2,5 bicamadas, cujos sinais são pouco intensos, a medida de fase, apesar de difícil de ser realizada, permitiu confirmar que ocorre o reordenamento dos grupos azo, como se pode ver na Figura 57. O sinal dos filmes de 2 e 2,5 bicamadas é muito pequeno, e por isso foram ampliados para melhor visualização. Quando o filme é finalizado por uma camada de PAH, os cromóforos do PS-119 sofrem uma reorientação e passam então a ter em média um pequeno ordenamento resultante no sentido oposto ao substrato, causando uma inversão da fase do sinal SHG. Ou seja, filmes com número par de camadas apresentam a mesma fase, enquanto o filme com 2,5 camadas apresentou orientação oposta.

4.3 Efeito da temperatura sobre o ordenamento de filmes com azopolímeros

A estabilidade térmica dos filmes automontados de azopolímeros é importante para muitas de suas aplicações e, portanto resolvemos investigá-la na tentativa de se observar possíveis transições de fase e também obter informações sobre a relevância das interações intercadeias e intercadas dos filmes para sua estabilidade térmica. Para isso, os filmes estudados na seção anterior foram submetidos a um tratamento térmico no qual se monitorou o sinal SHG enquanto se variava a temperatura do filme. A energia de bombeio do feixe a

1064 nm foi mantida em 2,0 mJ e a combinação de polarização foi SP. A Figura 58 mostra a montagem para a medida do sinal SHG em função da temperatura, que foi controlada por um controlador de temperatura (CT).

A temperatura da amostra foi monitorada por um termopar posicionado sobre o filme. O aquecimento foi programado para uma rampa de $\sim 0,34\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, desde a temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$), a até aproximadamente 190°C . A Figura 58 também mostra a célula de aquecimento utilizada no experimento.

Figura 58 - Aparato para a medida do sinal SHG em função da temperatura.

Com o aumento da temperatura, espera-se que as moléculas adquiram maior mobilidade, resultando em aumento na desordem e reduzindo assim o sinal SHG, que depende do ordenamento orientacional. Para um sistema constituído de somente um material, esperaríamos uma variação abrupta do sinal quando o material adquirisse a temperatura de transição vítrea, T_g , como pode ser visto na Figura 10, página 50. A Figura 59 mostra os resultados para filmes de PAH/PS-119 fabricados a partir de soluções a pH 7. Como pode ser observado, não há uma variação abrupta do sinal SHG, mas uma redução gradual que chega a praticamente nulo nos filmes mais finos (até 4 camadas). Para filmes mais espessos, o sinal não é completamente anulado. Comportamento semelhante tem sido observado também para alguns sistemas, como por exemplo, filmes de 1 e 4 bicamadas de PDDA/PAZO⁵¹.

Outro fato interessante sobre esses resultados é que as Ref. 96, 98 e 102 (as mesmas que descreveram o crescimento linear de $\chi^{(2)}$ com o número de bicamadas) descrevem a estabilidade térmica de filmes de PAH/PS-119, afirmando que o sinal SHG cai

somente 20% de seu valor quando o filme é aquecido até cerca de 150°C, acima portanto da T_g , que foi aferida como 140°C. Aqui, temos dois pontos que merecem discussão.

Figura 59 - Medida da intensidade do sinal SHG em função da temperatura para filmes de PAH/PS-119 (pH 7,0).

O primeiro ponto surge logo ao observar os gráficos da Figura 59: a estabilidade térmica dos nossos filmes não foi verificada, pois o sinal varia muito, chegando a anular-se. Por exemplo, para o filme de uma bicamada, a 150°C o sinal é cerca de 25% do sinal inicial, a 20°C: uma redução de 75% e não de 20%, como citaram as referências 96, 98, 102. O segundo ponto é que não se menciona a maneira como essa T_g foi medida. Não está claro se essa temperatura foi medida no filme (e com qual técnica), do complexo, e ainda como foi levado em consideração o efeito do substrato.

O fato de não observarmos uma variação brusca do sinal advém de haver outras interações agindo no filme, tanto lateralmente (relação intercadeias, na mesma camada) quanto na direção de crescimento (relação intercamadas) além de não termos apenas um só

material, mas dois tipos de moléculas. Fora isso, há ainda o efeito do substrato, pois os filmes aqui estudados têm ainda poucas monocamadas, estando sob forte influência das interações eletrostáticas substrato/polímero, conforme foi comentado na Seção 4.2. A Figura 46 serve para ilustrar o papel do substrato nos filmes estudados. Pode-se ainda verificar que o sinal SHG cai a quase zero nos filmes até 2 bicamadas, e não mais sendo possível anular o sinal para filmes mais espessos. Para estes filmes, fica então mais difícil causar a desordem por agitação térmica, apontando uma maior estabilidade térmica e uma complexação mais eficiente das cadeias.

Figura 60 - Medida da intensidade do sinal SHG em função da temperatura para filmes de PAH/PS-119 (pH 3,5).

Talvez a falta de estabilidade térmica dos nossos filmes, quando comparados aos das Refs. 96, 98, 102, seja devido ao diferente valor de pH utilizado na preparação das amostras (pH 7 no nosso caso, *versus* pH 3,5 no deles). Portanto, investigamos também a estabilidade térmica das amostras fabricadas em pH 3,5. Mesmo para esses filmes produzidos as mesmas condições das referências [96, 98, 102] (pH 3,5), verificamos que os filmes não são termicamente estáveis, como mostra a Figura 60. A intensidade do sinal aumenta com o número de camadas, conforme ilustra a Figura 54, mas o perfil de temperatura é semelhante ao da Figura 59 para filmes a pH 7. Entretanto, para todos os três filmes o sinal é completamente anulado, diferente do que se observou nos filmes a pH 7, onde somente os

filmes com 1, 1,5 e 2 bicamadas tiveram esse comportamento. Para filmes a pH 3,5, até mesmo os filmes espessos de 5 e 10 bicamadas tiveram o sinal SHG quase completamente extinto. A Figura 61 mostra a razão entre $\chi^{(2)}$ a 180°C e a 30°C em função do número de bicamadas dos filmes. Vê-se que filmes mais espessos são mais estáveis a pH 7, enquanto que os filmes a pH 3,5 permanecem praticamente com o mesmo comportamento térmico independentemente da espessura. Há entretanto uma pequena diferença na temperatura na qual o sinal vai a zero para os filmes a pH 3,5. Para o filme de 1 bicamada, o sinal é extinto a 180°C, enquanto que para os filmes de 5 e 10 bicamadas, as temperaturas são de aproximadamente ~160°C. Esse comportamento sugere uma forte influência da carga do substrato sobre as primeiras bicamadas, reduzindo o efeito de complexação entre camadas e reduzindo a estabilidade térmica dos filmes a pH 7. Para filmes mais espessos, a complexação/interpenetração das cadeias não é tão perturbada e a estabilidade térmica aumenta. Em pH 3,5, o substrato é menos carregado e portanto tem menor influência na complexação entre as camadas, e a estabilidade térmica passa a ser praticamente independente da espessura dos filmes. Entretanto, as camadas são provavelmente mais espessas e enoveladas devido a uma maior força iônica na solução, resultando numa menor complexação e interação eletrostática, que explicaria sua menor estabilidade térmica.

Figura 61 - Redução de $\chi_{ef}^{(2)}$ devido ao aquecimento em função do número de camadas para filmes fabricados a pH 7 e 3,5.

A fim de verificar o efeito resultante do aquecimento sobre a estrutura dos filmes, medimos o sinal SHG de filmes a pH 3,5 após a rampa de aquecimento, seguida por um resfriamento lento. O resultado está mostrado na Figura 62. Observa-se que o efeito da desordem provocada pela agitação térmica não é permanente, pois após retornarem à temperatura ambiente, o sinal SHG é recuperado. Isso ocorre de maneira semelhante à secagem espontânea, pois à medida que o filme esfria, as cadeias vão perdendo mobilidade, mas de maneira lenta o suficiente para que recuperem a melhor configuração definida pela interação eletrostática, ordenando novamente as moléculas e restaurando assim o sinal SHG de intensidade similar àquela obtida antes do aquecimento.

Figura 62 - Intensidade do sinal SHG em função do número de bicamadas para filmes a pH 3,5, para combinação de polarização SP.

As medidas do sinal SHG dos filmes a pH 3,5 após o aquecimento apresentaram a mesma aparência isotrópica que na Figura 53. Entretanto, o mesmo não foi observado para filmes fabricados em pH 10, onde se observou que após o aquecimento, os filmes se apresentaram anisotrópicos, como pode ser visto na Figura 63 para 1 bicamada de PAH/PS-119. Isso sugere que os filmes a pH 10 – sendo muito mais espessos, pois o PAH está pouco carregado e muito enovelado – têm uma maior mobilidade, que permite um rearranjo das cadeias para formar domínios macroscópicos (~ centenas de μm) com orientação preferencial ao longo do plano.

Figura 63 - Medidas SHG (polarizações SS e SP) da bicamada (PAH/PS-119)₁ (pH 10) antes e depois do aquecimento a 190°C.

5 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados de Espectroscopia Vibracional por Geração de Soma de Frequências (SFG) e de Geração de Segundo Harmônico (SHG) aplicados a filmes de polieletrólitos possibilitaram o entendimento a nível molecular do fenômeno da adsorção e o ordenamento de filmes automontados sobre substratos hidrofílicos de sílica.

Foi possível concluir, a partir das medidas *in situ*, que durante o mergulho do substrato na solução de polieletrólito e de lavagem as cadeias adsorvem, mas se encontram em média com uma conformação desordenada devido à grande agitação molecular na solução. Pôde-se comprovar *in situ* que a adsorção ocorre, e monitorar a variação do campo elétrico na interface filme/água.

Verificou-se o papel da etapa de secagem sobre a fabricação do filme, podendo-se concluir que a secagem com jato de nitrogênio diminui o ordenamento molecular e torna o filme inomogêneo, podendo até mesmo destruir o ordenamento por completo. Filmes secados por evaporação espontânea da água tendem a adquirir maior grau de ordenamento e homogeneidade. Acreditamos que a lenta evaporação da água diminua o efeito de arraste hidrodinâmico que a frente de secagem do filme produz sobre as cadeias adsorvidas, havendo tempo para que elas interajam de maneira a maximizar a interação eletrostática numa conformação ordenada. Ao contrário, a secagem rápida “congela” (configuração “*frozen*”) as cadeias na conformação em solução (configuração amorfa) que não gera sinal SHG ou SFG. Além disso, o arraste durante a secagem com jato de N₂ pode concentrar moléculas numa região do filme em detrimento de outras, provocando inomogeneidade.

Observou-se ainda que, variando-se o pH da solução de polieletrólitos, pôde-se determinar a densidade de carga na interface (substrato+filme adsorvido)/solução, que é responsável pela adsorção. As medidas de fase e o ajuste de curvas confirmaram a supercompensação de cargas para todos os pHs, exceto em pH 12, quando ocorre crescimento do filme mesmo sem a supercompensação de cargas. Neste caso, supusemos um mecanismo de supercompensação local, que é responsável pela formação do filme mesmo numa situação onde a densidade de carga do polieletrólito é pequena e onde não há inversão da carga líquida

total. Essa hipótese foi suportada pelas medidas de fase em filmes secos que indicaram uma orientação preferencial dos grupos estireno do PSS em direção à camada de PAH tanto para pH 4 (onde há inversão de cargas) quanto a pH 12. A baixa densidade superficial de carga das camadas de polieletrólitos facilitaria a complexação local das cargas opostas das cadeias poliméricas (maior efeito de campo local e correlação nas interações eletrostáticas).

O aumento da força iônica, com a adição de sal nas soluções de polieletrólito, resultou em filmes menos homogêneos e mais desordenados. Isso se deve ao efeito de blindagem e conseqüente redução das interações eletrostáticas e do comprimento de persistência, promovendo o enovelamento das cadeias e aumento da espessura média das camadas. Assim, os filmes apresentaram-se amorfos (centrossimétrico na direção de crescimento), destruindo o sinal SFG.

Entretanto, uma das principais conclusões foi que camadas de polieletrólitos posteriormente adsorvidas influenciam o ordenamento das camadas previamente adsorvidas. Esse efeito pôde ser observado para todos os filmes de PAH/PSS fabricados em diferentes pHs, através da alternância do sinal do anel aromático do PSS nos filmes secos. Essa ressonância só pôde ser observada na primeira bicamada de (PAH/PSS), indicando orientação preferencial do anel aromático em direção à primeira camada de PAH. Com a adsorção de uma terceira camada (PAH), o sinal do PSS foi extinto, indicando um rearranjo centrossimétrico dos grupos do PSS. O sinal reaparece quando a quarta camada (PSS) é adsorvida, pois esta última interage somente com a camada previamente adsorvida de PAH. Esse resultado é de considerável importância na determinação das propriedades específicas de um filme quando ele é destinado a uma determinada aplicação, e tal informação seria difícil de ser obtida com outra técnica experimental.

Dessa forma, a técnica de Espectroscopia SFG se mostrou uma ferramenta poderosa na elucidação dos mecanismos de adsorção de filmes LBL, fornecendo informação a nível molecular sobre a estrutura desses filmes durante cada passo do processo da automontagem.

Por outro lado, através da Geração de Segundo Harmônico, foi possível concluir que o ordenamento por camada nesses filmes de PAH/PS-119 não é constante, pois a susceptibilidade não-linear não cresceu linearmente com o número de bicamadas, contrariamente ao que aparece na literatura, mas apresentou comportamento que dependeu do

pH das soluções das quais os filmes foram fabricados: para pH baixo (pH 3,5), ela cresceu (não-linearmente) com o número de bicamadas, mas tornou-se nula para filmes mais espessos, provavelmente devido ao aumento da rugosidade. Para pH alto (pH 10), o sinal é intenso para os filmes mais finos, mas caiu consideravelmente para filmes com maior número de bicamadas. Finalmente, em pH intermediário (pH 7), o ordenamento apresentou-se aproximadamente constante. Observa-se ainda que, independente do pH, os filmes apresentaram-se isotrópicos no plano da amostra, sem apresentar qualquer direção preferencial que possa estar relacionada à direção de mergulho nas soluções, ocorrendo isto somente quando os filmes são secados com jato de N_2 (efeito da secagem).

Foi possível também sondar a estabilidade térmica de filmes automontados de PAH/PS-119. Nossos resultados indicaram que, contrariamente ao que consta na literatura, os filmes não são termicamente estáveis, tornando-se desordenados em altas temperaturas (aproximadamente 160°C). Entretanto, esse desordenamento não é permanente, pois após um lento resfriamento, o sinal volta a ter a mesma isotropia e intensidade quase igual à obtida antes do aquecimento.

Foi também possível verificar a influência do substrato na estabilidade térmica desses filmes. Em pH baixo, onde a densidade de carga do substrato é menor, a temperatura na qual todo o ordenamento foi destruído ($\sim 140^\circ\text{C}$) é menor do que em pH mais alto ($\sim 180^\circ\text{C}$). Além disso, filmes mais espessos apresentaram-se mais estáveis, embora o sinal seja ainda anulado em altas temperaturas. Nesses filmes, não foi possível observar uma transição de fase, provavelmente por causa da natureza complexa das interações intermoleculares no filme automontado.

Os resultados apresentados até agora sobre o ordenamento e adsorção de filmes automontados de polieletrólitos são de grande importância na otimização das aplicações desses filmes, pois fornecem informação detalhada que dificilmente seriam obtidas com técnicas tradicionais.

Além do que foi feito nesta Tese, seria interessante verificar outros sistemas de filmes multicamadas, como filmes LB ou LBL a partir de outros pares de polieletrólitos, e também os fabricados a partir de interações secundárias, como aqueles construídos por outras interações como Van der Waals, ligações de H etc., ou interações específicas. Poderíamos assim investigar se os fenômenos aqui observados são de caráter geral para esses outros tipos

de filmes. Uma das principais aplicações dos filmes automontados é como biossensores. Assim, o estudo *in situ* e *ex situ* do ordenamento de filmes de polieletrólitos imobilizando proteínas terá uma contribuição relevante no aprimoramento desses sensores, fornecendo informação sobre a conformação e envelhecimento do filme.

REFERÊNCIAS

- 1 DERVEAUX, S.; GEEST, B. G.; ROELANT, C.; BRAECKMANS, K.; DEMEESTER, J. ; SMEDT, S. C., Multifunctional layer-by-layer coating of digitally encoded microparticles, **Langmuir**, v. 23, n. 20, p. 10272-10279, 2007.
- 2 DELONGCHAMP, D.; HAMMOND, P. T., Layer-by-layer assembly of PEDOT/polyaniline electrochromic devices, **Advanced Materials**, v. 13, n. 19, p. 1455-1459, 2001.
- 3 XU, J.-J., ZHAO, W., LUO, X.-L., CHEN, H.-Y., A sensitive biosensor for lactate based on layer-by-layer assembling MnO₂ nanoparticles and lactate oxidase on ion-sensitive field-effect transistors, **Chemical Communication**, p. 792, 2005. DOI: 10.1039/b416548a
- 4 FERREIRA, M., RUBNER, M. F., Molecular-level processing of conjugated polymers. 1. Layer-by-layer manipulation of conjugated polyions, **Macromolecules**, v. 28, n. 21, p. 7107-7114, 1995.
- 5 CHEUNG, J. H., STOCKTON, W. B., RUBNER, M. F., Molecular-level processing of conjugated polymers. 3. Layer-by-layer manipulation of polyaniline via electrostatic interactions, **Macromolecules**, v. 30, n. 9, p. 2712-2716, 1997.
- 6 ZUCOLOTTI, V., DAGHASTANLI, K. R. P., HAYASAKA, C. O., RIUL JR., A., CIANCAGLINI, P., OLIVEIRA JR., O. N., Using capacitance measurements as the detection method in antigen-containing layer-by-layer films for biosensing, **Analytical Chemistry**, v. 79, n. 5, p. 2163-2167, 2007.
- 7 SHIRSAT, M. D.; TOO, C. O.; WALLACE, G. G., Amperometric glucose biosensor on layer by Layer assembled carbon nanotube and polypyrrole multilayer film, **Electroanalysis**, v. 20, n. 2, p. 150-156, 2008.
- 8 FERREIRA, M., FIORITO, P. A., OLIVEIRA JR., O. N., TORRESI, S. I. C., Enzyme-mediated amperometric biosensors prepared with the layer-by-layer (LBL) adsorption technique, **Biosensors and Bioelectronics**, v. 19, n. 12, p. 1611-1615, 2004.

9 HOSHI, T.; SAGAE, N.; DAIKUHARA, K.; ANZAI, J.-I., Multilayer membranes via layer-by-layer deposition of ascorbate oxidase and Au nanoparticles on the Pt electrode for reduction of oxidation current derived from ascorbate, **Talanta**, v. 71, n. 2, p. 644-647, 2007.

10 DOYLE, A. W., FICK, J., HIMMELHAUS, M., ECK, W., GRAZIANI, I., PRUDOVSKY, I., GRUNZE, M., MACIAG, T., NEIVANDT, D. J., Protein deformation of lipid hybrid bilayer membranes studied by sum frequency generation vibrational spectroscopy, **Langmuir**, v. 20, n. 21, p. 8961-8965, 2004.

11 WANG, J., BUCK, S. M., CHEN, Z., Sum frequency generation vibrational spectroscopy studies on protein adsorption, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 44, p. 11666-11672, 2002.

12 CHENG, Y., WANG, X., CHENG, J., SUN, L., XU, W., ZHAO, B., Structure and phase transition in self-assembled films of an anti-ferroelectric liquid crystal studied by two-dimensional correlation FTIR spectroscopy, **Spectrochimica acta. Part A: molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 61, n. 5, p. 905-911, 2005.

13 GRECH, J. M. R.; MANO, J. F.; REIS, R. L. J. Chitosan beads as templates for layer-by-layer assembly and their application in the sustained release of bioactive agents. **Journal of Bioactive Compatible Polymers**, v. 23, p. 367-380, 2008.

14 DECHER, G., HONG, J. D., SCHIMTT, J., Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. **Thin Solids Films**, v. 210-211, p.831-835, 1992.

15 LVOV, Y., ARIGA, K., ICHINOSE, I., KUNITAKE, T., Molecular film assembly via layer-by-layer adsorption of oppositely charged macromolecules (linear polymer, protein and clay) and concanavalin a and glycogen. **Thin Solid Films**, v. 284-285, p. 797-801, 1996.

16 LVOV, Y. M., **Handbook of surfaces and materials: nanostructured materials, micelles, and colloids**. New York: Academic Press, 2001. v. 3. Edited by H. S. Nalwa.

17 OLIVEIRA JUNIOR, O. N., RAPOSO; DHANABALAN. **Handbook of surfaces and interfaces of materials**. New York: Academic Press, 2001. v.4.Edited by H. S. Nalwa.

18 OLIVEIRA JUNIOR., O. N.; HE, J.-A.; ZUCOLOTTTO, V.; BALASUBRAMANIAN, S.; LI, L.; NALWA, H. S.; KUMAR, J.; TRIPATHY, S. K. **Handbook of polyelectrolytes and**

their applications, Los Angeles: American Scientific Publishers, 2001. v. 1. Edited by S. K. Tripathy, J. Kumar and H. S. Nalwa.

19 ILER, R., Multilayers of colloidal particles. **Journal of Colloid and Interface, Science**, v.21, n. 6, p. 569-594, 1966.

20 NETZER, L., SAGIV, J., A new approach to construction of artificial monolayer assemblies. **Journal of American Chemistry Society**, v.105, n. 3, p. 674-676, 1983.

21 NETZER, L.; ISCOVICI, R.; SAGIV, J. Adsorbed monolayers versus langmuir-blodgett monolayers-why and how? I: from monolayer to multilayer, by adsorption, **Thin Solid Films**, v. 99, n. 1-3, p. 235-241, 1983.

22 LVOV, Y.; DECHER, G.; MÖHWALD, H. Assembly, structural characterization, and thermal behavior of layer-by-layer deposited ultrathin films of poly(vinyl sulfate) and poly(allylamine). **Langmuir**, v. 9, n. 2, p. 481-486, 1993.

23 SILVA, H. S.; UEHARA, T. M.; BERGAMASKI, K.; MIRANDA, P. B. Molecular ordering in layer-by-layer polyelectrolyte films studied by sum-frequency vibrational spectroscopy: the effects of drying procedures. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, n. 7, p. 3399–3405, 2008.

24 ZUCOLOTTO, V. **Compósitos poliméricos nanoestruturados de azocorantes, ftalocianinas e polímeros luminescentes**. 2003. 112p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

25 DEJEU, J.; BUISSON, L.; GUTH, M. C.; ROIDOR, C.; MEMBREY, F.; CHARRAUT, D.; FOISSY, A. Early steps of the film growth mechanism in self-assembled multilayers of PAH and PSS on silica: polymer uptake, charge balance and AFM analysis. **Colloids and Surfaces A**, v. 288, n. 1-3, p. 26-35, 2006.

26 BOSIO, V.; DUBREUIL, F.; BOGDANOVIC, B.; FERY, A. Interactions between silica surfaces coated by polyelectrolyte multilayers in aqueous environment: comparison between precursor and multilayer regime, **Colloids and Surfaces A: physicochemistry engineering aspects**, v. 243, n. 1-3, p.147–155, 2004.

27 WANG, J.; BUCK, S. M.; EVEN, M. A.; CHEN, Z. Molecular response of proteins at different interfacial environments detected by sum frequency generation vibrational

spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 44, p. 13302-13305, 2002.

28 KIM, J.; SAMORJAI, G. A. Molecular packing of lysozyme, fibrinogen, and bovine serum albumin on hydrophilic and hydrophobic surfaces studied by infrared-visible sum frequency generation and fluorescence microscopy. **Journal of the American Chemical Society**, v.125, n. 10, p. 3150-3158, 2003.

29 ADAMSON, A. W. **Physical chemistry of surfaces**. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1990.

30 MANING, G. Limiting laws and counter ion condensation in polyelectrolyte solutions: IV. the approach to the limit and the extraordinary stability of the charge fraction. **Biophysical Chemistry**, v. 7, n. 2, p. 95-102, 1977.

31 SCHÖNHOF, M. Layered polyelectrolyte complexes: physics of formation and molecular properties. **Journal of Physics: condensed matter** v. 15, n. 49, p. R1781-R1808, 2003.

32 SPITERI, M. N.; BOUÉ, F.; LAPP, A.; COTTON, J. P. Polyelectrolyte persistence length in semidilute solution as a function of the ionic strength. **Physica B: condensed matter** v. 234-236, p. 303-305, 1997.

33 DAVIS, R. M. Analysis of dilute solutions of (carboxymethyl)cellulose with the electrostatic wormlike chain theory. **Macromolecules**, v.24, n. 5, p. 1149-1155, 1991.

34 SHIRATORI, S. S.; RUBNER, M. F. pH-dependent thickness behavior of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes. **Macromolecules**, v. 33, n. 11, p. 4213-4219, 2000.

35 ELZBIECIAK, M.; KOLASINSKA, M.; WARSZYNSKI, P. Characteristics of polyelectrolyte multilayers: the effect of polyion charge on thickness and wetting properties. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering. aspects**, v. 321, n. 1-3, p. 258-261, 2008.

36 CHOI, J.; RUBNER, M. R. Influence of the degree of ionization on weak polyelectrolyte multilayer assembly. **Macromolecules**, v. 38, n. 1, p. 116-124, 2005.

37 VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. São Paulo: Ed. Mestre Jou, 1981.

- 38 KURTH, D. G.; VOLKMER, D.; KLITZING, R. V. **Multilayers in solids planar substrates: from structure to function.** New York: WILEY-VCH, 2003. Edited by Gero Decher and Joseph B. Schlenoff.

- 39 KURTH, D. G., VOLKMER, D., KLITZING, R. V. Multilayers on solid planar substrates: From structure to function. In: DECHER, Gero; SCHLENOFF, Joseph B.(Ed.) **Multilayer thin films, sequential assembly of nanocomposite materials.** Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

- 40 STEITZ, R.; LEINER, V.; SIEBRECHT, R.; KLITZING, R. V. Influence of the ionic strength on the structure of polyelectrolyte films at the solid/liquid interface. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, v. 163, n. 1, p. 63–70, 2000.

- 41 SCHLENOFF, J. B. Charge balance and transport in polyelectrolyte multilayers. In: DECHER, Gero; SCHLENOFF, Joseph B.(Ed.) **Multilayer thin films, sequential assembly of nanocomposite materials.** Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

- 42 DAVYDOV, B. L.; DERKACHEVA, L. D.; DUNINA, V. V.; ZHABOTINSKII, M. E.; ZOLIN, V. F.; KORENEVA, L. G.; SAMOKHINA, M. A. Connection between charge transfer and laser second harmonic generation. **JEPT Letters**, v. 12, p. 16, 1970.

- 43 ZYSS, J. Nonlinear organic materials for integrated optics: a review, **Journal of Molecular Electronics**, v. 1, p. 25, 1985.

- 44 CHEMLA, D. S.; ZYSS, J. (Ed). **Nonlinear optics properties of organic molecules and crystals.** New York: Academic Press, 1987. v. 1 e 2.

- 45 NALWA, H. S.; WATANABE, T.; MIYATA, S. Organic materials for second-order nonlinear optics. In: NALWA, H. S.; MIYATA, S. **Nonlinearoptics of organic molecules and polymers.** New York: CRC Press, 1997.

- 46 FORREST, J. A., DALNOKI-VERESS, K., The glass transition in thin polymer films, **Advanced in Colloid and Interface Science**, v. 94, p. 167-196, 2001.

- 47 LUTKENHAUS, J. L., HRABAK, K. D., McENNIS, K., HAMMOND, P. T., Elastomeric Flexible Free-Standing Hydrogen-Bonded Nanoscale Assemblies, **Journal of American Chemical Society**, v. 127, p.17228-17234, 2005.

- 48 SHAO, L.; LUTKENHAUS, J. L. Thermochemical properties of free-standing electrostatic layer-by-layer assemblies containing poly(allylamine hydrochloride) and poly(acrylic acid). **Soft Matter**, v. 6, p. 3363–3369, 2010.
- 49 LIEM, H., CABANILLAS-GONZALEZ, J., ETCHEGOIN, P. BRADLEY, D. D. C., Glass transition temperatures of polymer thin films monitored by Raman scattering, **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, p. 721-728, 2004.
- 50 HAN, S. H.; BELKIN, M. A.; SHEN, R. R. Optically active second-harmonic generation from a uniaxial fluid medium. **Optics Letters**, v. 29, p. 1527-1529, 2004.
- 51 LVOV, Y.; YAMADA, S.; KUNITAKE, T. Non-linear optical effects in layer-by-layer alternate films of polycations and an azobenzene-containing polyanion, **Thin Solid Films**, v. 300, p. 107-112, 1997.
- 52 BOYD, R. W. **Nonlinear optics**. New York: Academic Press, 2004.
- 53 SHEN, Y. R. **Principles of nonlinear optics**. New York: John Wiley, 1984.
- 54 BLOEMBERGEN, N. **Nonlinear optics**. New York: Addison-Wesley, 1992.
- 55 SUTHERLAND, R. L. **Handbook of nonlinear optics**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1996.
- 56 PRASAD, P. N.; WILLIAMS, D. J. **Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers**. New York: John Wiley & Sons, 1991.
- 57 SHEN, Y. R.; HUNT, J. H.; GUYOT-SIONNEST, P. Observation of C-H stretch vibrational of monolayers of molecules optical sum-frequency generation. **Chemistry Physics Letter**, v. 133, n. 3, p. 189-192, Jan. 1987.
- 58 LAMBERT, A. G.; DAVIS, P.B.; NEIVANDT, D. J. Implementing the theory of sum frequency generation vibrational spectroscopy: a tutorial review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 40, n. 2, p. 103-145, 2005.

59 SHEN, Y. R. **Nonlinear spectroscopy for molecular structure determination**. Oxford: Blackwell Science, 1998. Edited by R. W. Field, E. Hirota, J. P. Maier and S. Tsuchiya.

60 SHEN, Y. R. Surfaces probed by nonlinear optics. **Surface Science**, v. 299/300, n. 1-3, p. 551-562, Jan.1994.

61 CHEN, X.; CLARKE, M. L.; WANG, J.; CHEN, Z. Sum frequency generation vibrational spectroscopy studies on molecular conformation and orientation of biological molecules at interfaces. **International Journal of Modern Physics B**, v. 19, n. 4, p. 691-713, Feb. 2005.

62 SHEN, Y. R. Surface properties probed by second-harmonic and sum-frequency generation. **Nature**, v. 337, n.6027, p 519-525, Feb.1989.

63 SHEN, Y. R. A few select applications of surface nonlinear optical spectroscopy. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 93, p. 12104-12111, Oct. 1996.

64 FISCHER, P.; BUCKINGHAM, A. D. Surface second-order nonlinear optical activity. **Journal of Optical Society of America B**, v. 15, n. 12, p. 2951-2957, Dec. 1998.

65 BLOEMBERGEN, N.; PERSHAN, P. S. Light waves at the boundary of nonlinear media. **Physical Review**, v. 128, n. 2, p. 606-622, 1962.

66 GAN, W.; WU, D.; ZHANG, Z.; FENG, R. R.; WANG, H.-F. Polarization and experimental configuration analyses of sum frequency generation vibrational spectra, structure, and orientational motion of the air/water interface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 11, p. 114705, Mar. 2006.

67 SNYDER, R. G.; STRAUSS, H.L.; ELLIGER, C. A. C-H stretching modes and the structure of n-alkyl chains. 1: long, disordered chains. **Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 26, p. 5145-5150, 1982. DOI: 10.1021/j100223a018.

68 STRAUSS, H. L.; SNYDER, R. G.; MACPHAIL, R. A. C-H stretching modes and the structure of n-alkyl chains. 2. long, all-trans chains. **Journal of Physical Chemistry**, v.88, n. 3, p.334-341, Feb.1984. DOI: 10.1021/j150647a002.

69 GRUNZE, M.; BUCK, M.; HIMMELHAUS, M. Self-Assembly of n-alkanethiol monolayers. a study by IR-visible sum frequency spectroscopy (SFG). **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 3, p. 576-584, Dec. 2000.

- 70 LEBAS, J. M.; G-LAGRANGE, C.; JOSIEN, M-L. Étude comparée des spectres de vibration des dérivés p-disubstitués du benzène, **Spectrochimica Acta**, v. 15, n. 1, p. 225-235, 1959.
- 71 SHEN, Y. R. Optical second harmonic generation at interfaces. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 40, p. 327-350, Oct. 1989.
- 72 ILER, R. K. **The chemistry of silica**. New York: Wiley, 1979.
- 73 SILVA, H. S. **Espectroscopia vibracional de filmes automontados de polieletrólitos através da geração de soma de frequências**. 2007. 105p. Dissertação (Mestrado em Ciência) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- 74 DU, Q.; FREYSZ, E.; SHEN, Y. R. Vibrational spectra of water molecules at quartz/water interfaces. **Physical Review Letters**, v. 72, n. 2, p. 238-241, 1994.
- 75 SHEN, Y. R.; OSTROVERKHOV, V. Sum-frequency spectroscopy on water interfaces: polar orientation of water molecular at interfaces. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 4, p. 1140-54, 2006.
- 76 MIRANDA, P. B.; SHEN, Y. R. Liquid interfaces: a study by sum-frequency vibrational spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 17, p. 3292-3307, 1999.
- 77 SOVAGO, M.; CAMPEN, R. K.; WURPEL, G. W. H.; MÜLLER, M.; BAKKER, H. J.; BONN, M. Vibrational response of hydrogen-bonded interfacial water is dominated by intramolecular coupling, **Physical Review Letters**, v. 100, n. 17, p. 173901, May 2008.
- 78 COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to infrared and Raman spectroscopy**. San Diego: Academic Press, 1990.
- 79 TIAN, C. S.; SHEN, Y.-R. Comment on “vibrational response of hydrogen-bonded interfacial water is dominated by intramolecular coupling”. **Physical Review Letters**, v. 101, n. 13, p. 139401, 2008.

80 JI, N.; OSTROVERKHOV, V.; TIAN, C. S.; SHEN, Y.R. Characterization of vibrational resonances of water-vapor interfaces by phase-sensitive sum-frequency spectroscopy. **Physical Review Letters**, v. 100, 096102, p. 1-4, 2008.

81 SOVAGO, M.; CAMPEN, R. K.; WURPEL, G. W. H. M.; MÜLLER, H. J.; BAKKER, H.J.; BONN,M. Reply. **Physical Review Letters** v. 101, n. 13, 139402, 2008.

82 GRAGSON, D. E.; RICHMOND, G. L. Investigations of the structure and hydrogen bonding of water molecules at liquid surfaces by vibrational sum frequency spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 20, p. 3847-3861, 1998.

83 EISENTHAL, K. B. Liquid interfaces probed by second-harmonic and sum-frequency spectroscopy. **Chemical Reviews**, v. 96, p. 1343-1360, 1996.

84 MIRANDA, P. B.; DU, Q.; SHEN, Y. R. Interaction of water with a fatty acid Langmuir film. **Chemical Physics Letters**, v. 286, n. 1, p. 1-8, Apr. 1998.

85 ONG, S.; ZHAO, X.; EISENTHAL, K. B. Polarization of water molecules at a charged interface: second harmonic studies of the silica/water interface, **Chemical Physics Letters**, v. 191, n. 3,4, p. 327-335, 1992.

86 KIM, J.; CREMER, P. S. IR-visible SFG investigations of interfacial water structure upon polyelectrolyte adsorption at the solid/liquid interface. **Journal of American Chemical Society**, v. 122, n. 49, p. 12371-12372, 2000.

87 KIM, J.; KIM, G.; CREMER, P. S. Investigations of polyelectrolyte adsorption at the solid/liquid interface by sum frequency spectroscopy: evidence for long-range macromolecular alignment at highly charged quartz/water interfaces. **Journal of American Chemical Society**. v. 124, n. 29, p. 8751-56, 2002.

88 JOANNY, J. F. Polyelectrolyte adsorption and charge inversion. **European Physics Journal B**, v. 9, n. 1, p. 117-122, 1999.

89 SUPERFINE, R.; HUANG, J. Y.; SHEN, Y. R. Phase measurement for surface infrared-visible sum-frequency generation, **Optics Letters**, v. 15, n. 22, p. 1276-78, 1990.

- 90 JI, N.; OSTROVERKHOV, V.; CHEN, C.Y.; SHEN, Y.R. Phase-sensitive sum-frequency vibrational spectroscopy and its application to studies of interfacial alkyl chains, **Journal of American Chemistry Society**, v. 129, p. 10056-10057, 2007.
- 91 SILVA, H. S.; MIRANDA, P. B. Molecular ordering of layer-by-layer polyelectrolyte films studied by sum-frequency vibrational spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 30, p. 10068-71, 2009.
- 92 WONG, J. E.; ZASTROW, H.; JAEGER, W.; VON KLITZING, E. Specific ion versus electrostatic effects on the construction of polyelectrolyte multilayers. **Langmuir**, v. 25, n. 24, p. 14061-14070, 2009.
- 93 PERINOTTO, A. C. **Estudo de birrefringência fotoinduzida em filmes automontados de azopolímeros e azocorantes**. 2005. 69p. Dissertação (Mestrado em Ciência), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- 94 LOPES, F. J. S., **Estudo da orientação molecular em filmes automontados de azopolímeros por meio da técnica de geração de segundo harmônico (SHG)**. 2006. 116p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais), Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- 95 LOPES, F. J. S., SILVA, H. S., MIRANDA, P. B., Molecular orientation of the self-assembled azopolymeric films studied by second harmonic generation, manuscrito em preparação.
- 96 FIGURA, C. C. **Second order nonlinear optics in ionically self-assembled thin films**, 1999. (Master thesis) - Faculty of Virginia Polytechnic, Institute and State University, Virginia, 1999.
- 97 NEYMAN, P. J. **Second-order nonlinear optical characteristics of nanoscale self-assembled multilayer organic films**. (Master thesis) - Faculty of Virginia Polytechnic, Institute and State University, Virginia, 2004.
- 98 HEFLIN, J. R.; GUZY, M. T.; NEYMAN, P. J.; GASKINS, K. J.; BRANDS, C.; WANG, Z.; GIBSON, H. W.; DAVIS, R. M.; VAN COTT, K. E. Efficient, termally stable, second order nonlinear optical response in organic hybrid covalent/ionic self-assembled films **Langmuir**, v. 22, n. 13, p. 5723-5727, 2006.

99 HEFLIN, J. R.; FIGURA, C.; MARCIU, D.; LIU, Y.; CLAUS, R. O. Thickness dependence of second-harmonic generation in thin films fabricated from ionically self-assembled monolayers, **Applied Physics Letters**, v. 74, n. 4, p. 495-97,1999.

100 LOBO, R. F. M.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; RAPOSO, M.; FARIA, R. M.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N. The morphology of layer-by-layer films of polymer polyelectrolyte studies by atomic force microscopy. **Nanotechnology**, v. 14, n. 1, p. 101–108, 2003.

101 SOUZA, N. C.; ZUCOLOTTI, V.; SILVA, J. R.; SANTOS, F. R.; SANTOS JUNIOR, D. S.; BALOGH, D. T.; OLIVEIRA JUNIOR., O. N.; GIACOMETTI, J. A. Morphology characterization of layer-by-layer films from PAH/MA-co-DR13: the role of film thickness. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 285, p. 544–550, 2005.

102 FIGURA, C.; NEYMAN, P. J.; MARCIU, D.; BRANDS, C.; MURRAY, M. A.; HAIR, S.; DAVIS, R. M.; MILLER, M. B.; HEFLIN, J. R. Thermal stability and immersion solutions dependence of second order nonlinear optical ionically self-assembled films. In: BRADLEY, Donald D. C.; KIPPELEN, Bernard (Ed.) **Organic photonic materials and devices II**. San Jose, CA: SPIE, 2000. **Proceedings of SPIE**, v. 3939, p.214-222,2000. doi:10.1117/12.386378.

APÊNDICE

Resultados do ajuste de curva da Figura 28.

A.1. Resultados para pH 4,0

Figura 64 - Gráficos do ajuste de curva para os espectros SFG *in situ* a pH 4, a partir dos valores apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Dados do ajuste de curva para pH 4.

	Água	PAH	PAH/PSS	(PAH/PSS)/ PAH	(PAH/PSS) ₂
A ₁	-68.913±3.229	106.625±4.201	-67.839±3.267	99.34±4.168	-67.537±3.260
A ₂	-29.624±3.042	32.355±3.578	-30.000±3.063	35.195±3.630	-29.814±3.0482
A ₃	3.481±0	-7.657±0	3.655±0	-4.654±0	2.645±0
ω ₁			3200.809±2.373		
ω ₂			3393.582±2.920		
ω ₃			3686.203±4.281		
Γ ₁			150±3.760		
Γ ₂			102.128±6.661		
Γ ₃			30±0		
χ ⁽²⁾ _{NR}	0.05124±0	0.1138±0	0.02257±0	0.12993±0	0.01931±0

A.2. Resultados para pH 5,5

Figura 65 - Gráficos do ajuste de curva para os espectros SFG *in situ* a pH 5,5, a partir dos valores apresentados na Tabela 8.

Tabela 9 - Dados do ajuste de curva para pH 5,5.

	Água	PAH	PAH/PSS	(PAH/PSS)/ PAH	(PAH/PSS) ₂
A ₁	-59.390±5.449	109.913±8.063	-69.995±5.658	104.824±8.007	-69.774±5.670
A ₂	-34.905±5.751	29.164±5.756	-28.187±5.034	29.980±5.701	-27.899±4.991
A ₃	-1.742±0.776	-8.548±2.408	1.271±1.062	-8.407±2.402	-0.536±0.954
ω ₁			3202.742±2.804		
ω ₂			3394.142±3.094		
ω ₃			3654.935±4.524		
Γ ₁			149.000±6.732		
Γ ₂			97.184±8.984		
Γ ₃			30±7		
χ ⁽²⁾ _{NR}	0.114±0.014	0.118±0.014	0.029±0.012	0.129±0.014	0.028±0.012

A.3. Resultados para pH 7,0:

Figura 66 - Gráficos do ajuste de curva para os espectros SFG *in situ* a pH 7, a partir dos valores apresentados na Tabela 8.

Tabela 10 - Dados do ajuste de curva para pH 7.

	Água	PAH	PAH/PSS	(PAH/PSS)/ PAH	(PAH/PSS) ₂
A ₁	-92.840±6.985	112.493±7.865	-97.588±7.856	139.541±8.680	-84.753±5.625
A ₂	-31.961±7.764	19.760±6.483	-32.335±7.790	14.550±6.263	-20.743±5.920
A ₃	6.297±2.604	-22.037±6.471	9.172±3.265	-17.950±6.040	1.783±2.278
ω ₁			3204.404±5.295		
ω ₂			3401.845±4.677		
ω ₃			3616.221±6.201		
Γ ₁			146.771±7.262		
Γ ₂			89.896±11.615		
Γ ₃			60±13.851		
χ ⁽²⁾ _{NR}	0.135±0.0225	0.033±0.020	0.075±0.021	0.055±0.021	0.109±0.020

A.4. Resultados para pH 9,0

Figura 67 - Gráficos do ajuste de curva para os espectros SFG *in situ* a pH 9, a partir dos valores apresentados na Tabela 8.

Tabela 11 - Dados do ajuste de curva para pH 9.

	Água	PAH	PAH/PSS	(PAH/PSS)/PAH	(PAH/PSS) ₂
A ₁	-84.90±9.43	26.78±5.68	24.26±5.40	26.38±5.73	31.17±5.57
A ₂	-65.26±12.98	46.81±7.71	37.46±5.26	47.26±7.86	38.23±5.76
A ₃	13.15±2.50	-27.08±3.94	9.34±2.32	-26.82±4.00	8.10±2.23
ω ₁			3201.73±3.90		
ω ₂			3387.17±5.81		
ω ₃			3600.0±4.6		
Γ ₁			104.62±6.80		
Γ ₂			134.67±14.35		
Γ ₃			60.0±8.12		
χ ⁽²⁾ _{NR}	0.105±0.018	0.075±0.019	0.070±0.023	0.063±0.020	0.069±0.020

A.5. Resultados para pH 12,0

Figura 68 - Gráficos do ajuste de curva para os espectros SFG *in situ* a pH 12, a partir dos valores apresentados na Tabela 8.

Tabela 12 - Dados do ajuste de curva para pH 12.

	Água	PAH	PAH/PSS	(PAH/PSS)/ PAH	(PAH/PSS) ₂
A ₁	181.51±19.42	132.62±13.96	172.10±16.21	120.96±13.89	178.912±17.13
A ₂	128.56±18.89	72.39±11.566	86.244±15.112	80.710±11.048	93.141±15.794
A ₃ [†]	0	0	0	0	0
ω ₁	3207.790±2.339				
ω ₂	3403.989±4.334				
ω ₃	-				
Γ ₁	139.253±6.388				
Γ ₂	140.07±11.58				
Γ ₃	-				
χ ⁽²⁾ _{NR}	0.308±0.025	0.393±0.026	0.270±0.023	0.457±0.027	0.314±0.024

[†] As curvas obtidas considerando-se somente duas ressonâncias ajustaram-se melhor que aquelas feitas com três ressonâncias, como mostradas na Tabela 12.

Lista de publicações

Artigos publicados em revistas internacionais

- 1) Heurison S. Silva, Paulo B. Miranda, **Molecular Ordering of Layer-by-Layer Polyelectrolyte Films Studied by Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy**, *Journal of Physical Chemistry B*, 113, 10068-10071 (2009)
- 2) Felipe J. Pavinatto, Cauê P. Pacholatti, Erica A. Montanha, Luciano Caseli, Heurison S. Silva, Paulo B. Miranda, Tapani Viitala, Osvaldo N. Oliveira Jr., **Cholesterol Mediates Chitosan Activity on Phospholipid Monolayers and Langmuir-Blodgett Films**, *Langmuir*, 25, 10051–10061 (2009)
- 3) Thatyane M. Nobre, Heurison de Sousa e Silva, Rosa P. M. Furriel, Francisco A. Leone, Paulo B. Miranda, Maria Elisabete D. Zaniquelli, **Molecular View of the Interaction between ι -Carrageenan and a Phospholipid Film and Its Role in Enzyme Immobilization**, *Journal of Physical Chemistry B*, 113, 7491–7497 (2009)
- 4) Heurison S. Silva, Thiers M. Uehara, Kleber Bergamaski, Paulo B. Miranda, **Molecular Ordering in Layer-by-Layer Polyelectrolyte Films Studied by Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy: The Effects of Drying Procedures**, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8, 3399–3405 (2008)
- 5) Felipe J. Pavinatto, Luciano Caseli, Adriana Pavinatto, David S. dos Santos, Jr., Thatyane M. Nobre, Maria E. D. Zaniquelli, Heurison S. Silva, Paulo B. Miranda, Osvaldo N. de Oliveira, Jr., **Probing Chitosan and Phospholipid Interactions Using Langmuir and Langmuir-Blodgett Films as Cell Membrane Models**, *Langmuir*, 23, 7666-7671 (2007)

Artigos em preparação

- 1) Effects of the pH and Ionic Strength on the Molecular Ordering of Polyelectrolyte Layer-by-Layer Films as Studied by Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy
- 2) Influence of Substrate on the Ordering of the Layer-by-layer Films by Nonlinear Optical Spectroscopy: Films on Calcium Fluoride

- 3) Electrostatic Layer-by-layer Azopolymeric Films Are Not Thermally Stable
- 4) Molecular Orientation of the Self-Assembled Azopolymeric Films Studied by Second Harmonic Generation