UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Filmes Ultrafinos de Polímeros Contendo Cromóforos de Azobenzeno

Josmary Rodrigues Silva

Orientador: Prof. Dr. José Alberto Giacometti Colaborador: Prof. Dr. Osvaldo N. de Oliveira Jr.

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de doutor em ciências: Física Aplicada.

USP/IFSC/SBI



SÃO CARLOS 2003 Silva, Josmary Rodrigues

Filmes ultrafinos de polímeros contendo cromóforos de azobenzeno. São Carlos, 2003.

153p.

Tese (doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, 2003. Orientador: Prof. Dr. José Alberto Giacometti Colaborador: Prof. Dr. Osvaldo N. de Oliveira Júnior

- 1. Polímeros contendo grupos azobenzênicos. 2. Filmes Langmuir-Blodgett.
- 3. Birrefringência fotoinduzida.
- I. Título

Av. Trabalhador São-carlense, 400 Caixa Postal 369 13560-970 - São Carlos - SP - Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE JOSMARY RODRIGUES SILVA, APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 17-01-2003.

COMISSÃO JULGADORA:

an fracomby
Prof. Dr. José Alberto Giacometti (Orientador e Presidente) – UNESP
Paulo Mirghola
Prof. Dr. Paulo Barbeitas Miranda – UNESP
Leva Dil Jambon at
Profa. Dra. Teresa Dib Zambon – UNICAMP
Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça – IFSC/USP
Prof. Dr. Tito José Bonagamba – IFSC-USP

DEDICATÓRIA

À minha esposa Nara Cristina pelo amor e apoio nos momentos difíceis

AGRADECIMENTOS

Ao professor Giacometti pela orientação e exemplo de seriedade, bom humor e extrema simplicidade.

Ao professor Osvaldo (Chú) pela colaboração e pelo constante otimismo, dinamismo, diplomacia e trato com as pessoas.

À pesquisadora Débora Balogh pelo auxílio no laboratório de química e pelas respostas educadas a perguntas de química que fiz do mestrado ao doutorado.

A todos os professores do Instituto de Física que participaram de minha formação.

A todos do grupo de polímeros Bernhard Gross, em especial a secretária Rosângela e os técnicos Ademir, Berto e Níbio pelo profissionalismo demonstrado aos alunos "estrangeiros" que vem batalhar na pós-graduação no grupo de polímeros.

Ao meu assessor de plano de pesquisa, que me acompanhou durante esses quatro anos.

Ao Fernando Dall'Agnol pela amizade e colaboração.

Ao prof. Cleber Mendonça pelo auxílio dado no início desta tese.

Ao Davi pelo companheirismo e colaboração.

Ao Arilson, Jefferson, Eduardo e Luciara pelos grandes momentos de descontração e amizade.

Ao pessoal de Goiânia que convivi durante a pós-graduação.

Aos alunos atuais e antigos que tive contato, pelo companheirismo.

À Alba Dourado, que nós deixou esse ano, por seu grande exemplo de como deve ser uma professora: entusiasmada, humilde, respeitadora dos limites de cada um, flexível. Não se prendendo a receitas prontas em folhas amareladas ou livros batidos, buscava meios de ensinar melhor a cada dia.

As ENS, pelos ensinamentos, amizade e apóio em São Carlos.

À cidade de São Carlos, pelo cenário ideal para estudar.

Aos serviços da biblioteca Bernhard Gross, pela grande competência exibida.

Aos meus pais de coração (Elpídio e Fátima) pelo grande incentivo nas horas difíceis.

À Márcia Christianne pelas conversas sobre evolução e caos em sistemas biológicos.

Ao meu compadre Márcio, minha comadre Fabiana e minha afilhada Isabela pelo carinho e confiança depositada.

Aos meus sobrinhos.

Aos meus irmãos.

Aos meus pais (José e Maria) pelo amor incondicional.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)

pelo apoio financeiro imprescindível.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE SÍMBOLOS	x
RESUMO	xiv
ABSTRACT	XV
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Fotoisomerização de grupos azobenzênicos	2
1.1.1 Classificação dos grupos azobenzênicos	4
1.2 Sistemas poliméricos contendo moléculas ou grupos azobenzêncos	5
1.3 Fotoisomerização e fenômenos associados em filmes poliméricos	
1.4 Filmes Langmuir-Blodgett (LB)	8
1.5 Revisão bibliográfica de fotoisomerização em sistemas poliméricos	10
1.6 Objetivos do trabalho	12
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	13
2.1 Modelos de orientação fotoinduzida	13
2.1.1 Modelo de Sekkat	13
2.1.2 Modelo de Hore	16
2.2 Teoria de volume livre local	22
2.3 Teoria de flutuação do volume livre local	23
2.4 Modelos de relaxação dipolar	24
2.4.1 Modelos no domínio do tempo	24
2.4.2 Modelos no domínio da temperatura	2€
3 PARTE EXPERIMENTAL	27
3.1 Materiais	2
3 1 1 Sistemas poliméricos	27

3.1.2 Preparação das soluções	28
3.1.3 Preparação dos substratos e metalização	29
3.1.4 Preparação da subfase	30
3.2 Métodos e técnicas experimentais	30
3.2.1 O método de ancoramento	30
3.2.2 Descrição da técnica LB	31
3.2.3 Instrumentação da técnica Langmuir e Langmuir-Blodgett	34
3.2.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	35
3.2.5 Espectroscopia de ultravioleta visível (UV-vis)	35
3.2.6 Difração de raios X	35
3.2.7 Isotermas de pressão superficial	36
3.2.8 Isotermas de potencial superficial (ΔV)	37
3.2.9 Birrefringência fotoinduzida	38
4 CARACTERIZAÇÕES GERAIS	42
4.1 Calorimetria diferencial de varredura	42
4.2 Investigações em filmes Langmuir	44
4.2.1 Isotermas de pressão superficial ($\pi \times A$)	44
4.2.2 Isotermas de potencial superficial ($\Delta V \times A$)	47
4.2.3 Comentários sobre as investigações em filmes Langmuir	49
4.3 Espectroscopia de ultravioleta visível	50
4.3.1 Solução	50
4.3.2 Filmes LB	51
4.4 Difração de raios X	52
4.4.1 Variação do número de camadas	53
4.4.2 Comparação entre os polímeros	54
4.4.3 Comentários	55

INVESTIGAÇÕES OTOINDUZIDA NOS FILM 5.1 Experimentos típicos	IES LB	BIRREFRINGÊNCIA
5.2 Procedimentos para o aju		
5.3 Experimentos típicos de l	birrefringência fotoinduzid	la
5.4 Filmes Langmuir-Blodge	ett mistos de HPDR13/Cd	St
5.4.1 Efeito do número de	e camadas	
5.4.2 Efeito da potência d	la luz de excitação	
5.4.3 Efeito da temperatu	ıra	••••••
5.4.4 Comentários finais	sobre os filmes LB de HPI	OR13/CdSt
5.5 Filmes LB mistos de MM	A-DR13/CdSt	••••••
5.5.1 Efeito do número d	e camadas	
5.5.2 Efeito da potência d	la luz de excitação	
5.5.3 Efeito da temperatu	ıra	
5.5.4 Comentários finais	sobre os filmes LB de MN	/IA-DR13/CdSt
5.6 Filmes LB mistos de IPD	DI-DR19Cl/CdSt	
5.6.1 Efeito do número	de camadas	
5.6.2 Efeito da potência	da luz de excitação	••••••
5.6.3 Efeito da temperat	tura	
5.6.4 Comentários finais	s sobre os filmes de IPDI-	DR19Cl/CdSt
5.7 Medidas em temperatura	as de 20 a 296 K	

LISTA DE FIGURAS

- Fig. 1.1 Dimensões da molécula de azobenzeno na forma trans e cis.
- Fig. 1.2 Diagramas esquemáticos do processo de fotoisomerização através das rotas de inversão (seta curvada) e rotação (seta circular). A inversão ocorre no plano do papel, enquanto a rotação ocorre saindo do plano do papel.
- Fig. 1.3 Sistemas poliméricos: (a) guest-host, (b) main-chain e (c) side-chain.
- Fig. 1.4 (a) Grupos azobenzênicos livres; (b) Grupos azobenzênicos ligados à cadeia e (c) Grupos azobenzênicos mesogênicos.
- Fig. 1.5 Diagrama esquemático dos processos associados ao fenômeno de fotoisomerização de grupos azobenzênicos.
- Fig. 1.6 Diagrama esquemático do ciclo de isomerização fotoinduzida mostrando a orientação de grupos azobenzêncios induzida pela luz linearmente polarizada (seta para direita) e desorientação induzida pela luz circularmente polarizado ou pela energia térmica (seta para esquerda).
- Fig. 2.1 Modelo simplificado de estados moleculares. Φ_{tc} é a eficiência quântica de fotoisomerização trans \rightarrow cis, Φ_{ct} é a eficiência quântica de fotoisomerização cis \rightarrow trans, σ_{tc} é a secção de choque de absorção de fótons pela forma *trans*, σ_{ct} é a secção de choque de absorção da forma *cis* e γ é a taxa de isomerização térmica.
- Fig. 2.2 Diagrama de estados de energia para o modelo de três estados de orientação fotoinduzida. A promoção para o estado π^* é mostrado apenas para a fotoisomerização $trans \rightarrow cis$. As moléculas cis relaxam termicamente para trans, e a redistribuição entre espécies trans também pode ocorrer.
- Fig. 2.3 Efeito da variação do parâmetro Γ previsto pelo modelo de Hore. As curvas são normalizadas pelo valor máximo de cada curva no intervalo fixo de tempo.
- Fig. 2.4 Sinal máximo em função da taxa de difusão térmica Γ.
- Fig. 2.5 Efeito da intensidade do feixe de luz laser de excitação previsto pelo modelo de Hore. Curvas normalizadas pelo valor máximo de cada curva.
- Fig. 2.6 Sinal máximo em função da intensidade do feixe de luz laser de excitação previsto pelo modelo de Hore.
- Fig. 2.7 Curvas características da densidade de corrente versus tensão elétrica de um dielétrico mostrando as dependências ôhmica, de carga espacial e na presença de armadilhas.
- Fig. 3.1 Estruturas químicas dos sistemas poliméricos investigados.

- Fig. 3.2 Esquema da reação de formação do CdSt.
- Fig. 3.3 Processo de preparação de um filme LB multicamadas tipo Y usando um substrato hidrofílico. No caso de substrato hidrofóbico, o processo se inicia com o substrato fora da subfase. A barreira é mostrada em verde e o substrato em vermelho.
- Fig. 3.4 Tipos de filme formados durante a deposição LB.
- Fig. 3.5 Cuba de Langmuir utilizada nos experimentos Langmuir e LB.
- Fig. 3.6 Diagrama esquemático do método para medir o potencial superficial. PR é o eletrodo /placa de referência; PV = eletrodo/placa vibrante; V_0 é a fonte variável de tensão e I é corrente elétrica.
- Fig. 3.7 Diagrama esquemático do experimento de birrefringência fotoinduzida.
- Fig. 3.8 Diagrama do arranjo experimental usado para a medida da birrefringência fotoinduzida.
- Fig. 4.1 Termogramas de DSC para o HPDR13, IPDI-DR19Cl e MMA-DR13. Taxa de varredura de 10 °C/min e curvas correspondentes ao terceiro ciclo de varredura térmica.
- Fig. 4.2 Isotermas de pressão superficial versus área molecular média para o CdSt e os materiais poliméricos.
- Fig. 4.3 Curvas de compressão/expansão mostrando o aparecimento de histerese para os três polímeros. Taxa de compressão/expansão de 10 mm/min.
- Fig. 4.4 Curvas de potencial superficial versus área molecular média para quatro materiais diferentes.
- Fig. 4.5 Comparação entre os espectros de absorção de UV-vis de uma solução (MMA-DR13/CdSt e clorofórmio) e um filme LB misto de MMA-DR13/CdSt de 21 camadas.
- Fig. 4.6 Espectros de absorção de UV-vis para filmes LB mistos, de 21 camadas, dos diferentes polímeros.
- Fig. 4.7 Difratogramas de DRX para filmes LB mistos de MMA-DR13/CdSt com diferentes números de camadas.
- Fig. 4.8 Difratogramas de DRX para filmes LB mistos de HPDR13/CdSt e MMA-DR13/CdSt com 32 camadas.
- Fig. 4.9 Diagrama esquemático de um modelo para a estrutura de um filme LB misto de polímero e CdSt. Para efeito de simplicidade o átomo de cádmio não é mostrado. As moléculas de polímeros são ilustradas em linhas azuis e os grupos azobenzênicos em vermelho. As moléculas de ácido esteárico são representadas pelas bolas azuis com hastes pretas.

- Fig. 5.1 Ajuste das curvas experimentais de crescimento (figura a esquerda) e decaimento (figura a direita) do sinal da birrefringência usando as duas funções exponenciais. Em vermelho mostra-se a curva de ajuste.
- Fig. 5.2 Ajuste das curvas experimentais de crescimento (figura a esquerda) e decaimento (figura a direita) do sinal da birrefringência usando a função de KWW. Em vermelho mostrase a curva de ajuste.
- Fig. 5.3 Sequência de crescimento, decaimento e apagamento do sinal da birrefringência fotoinduzida. O ponto A (0s) indica o momento no qual a luz de excitação linearmente polarizada começa a irradiar o filme, o ponto B (200s) indica quando ela para de irradiar e o ponto C (400s) indica quando o sinal começa a ser apagado pela luz circularmente polarizada.
- **Fig. 5.4** Chaveamento da birrefringência fotoinduzida. No ponto **A**, a luz de excitação linearmente polarizada começa a irradiar o filme. No ponto **B**, a luz circularmente polarizada irradia o filme causando o apagamento da orientação armazenada.
- Fig. 5.5 Curvas de crescimento e decaimento do sinal normalizado da birrefringência fotoinduzida de filmes LB mistos de HPDR13/CdSt com diferentes números de camadas.
- Fig. 5.6 Sinal máximo e armazenado da birrefringência fotoinduzida em função do número de camadas do filme LB.
- Fig. 5.7 Constantes de tempo, τ_a e τ_b , do processo de crescimento do sinal da birrefringência fotoinduzida, em função do número de camadas LB obtidas do ajuste das curvas com duas funções exponenciais.
- Fig. 5.8 Constantes de tempo, τ_c e τ_d , do processo de decaimento da birrefringência fotoinduzida em função do número de camadas LB, obtidas do ajuste das curvas com duas funções exponenciais.
- **Fig. 5.9** Constantes de tempo do processo de crescimento, τ_{cresc} , e decaimento, τ_{dec} , do sinal da birrefringência em função do número de camadas do filme LB, obtidas do ajuste das curvas com funções de KWW.
- Fig. 5.10 Curvas de crescimento e decaimento do sinal normalizado da birrefringência fotoinduzida em filmes LB mistos de 35 camadas de HPDR13/CdSt para diferentes potências da luz de excitação.
- Fig. 5.11 Sinal máximo e armazenado da birrefringência fotoinduzida em função da potência da luz de excitação.
- Fig. 5.12 Constantes de tempo do processo de crescimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da potência da luz de excitação obtidas do ajuste das curvas usando duas funções exponenciais.

- Fig. 5.13 Constantes de tempo do processo de decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da potência da luz de excitação obtidas do ajuste das curvas usando duas funções exponenciais.
- Fig. 5.14 Constantes de tempo do processo de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da potência da luz de excitação obtidas do ajuste das curvas usando funções de KWW.
- Fig. 5.15 Parâmetros β em função da potência da luz de excitação para o crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida.
- Fig. 5.16 Curvas de crescimento e decaimento do sinal normalizado da birrefringência fotoinduzida de um filme LB misto de 35 camadas de HPDR13/CdSt para diferentes temperaturas.
- Fig. 5.17 Sinal máximo e armazenado da birrefringência fotoinduzida em função da temperatura.
- Fig. 5.18 Constantes de tempo do processo de crescimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da temperatura obtidas do ajuste das curvas usando duas funções exponenciais.
- Fig. 5.19 Constantes de tempo do processo de decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função temperatura obtidas do ajuste das curvas usando duas funções exponenciais.
- Fig. 5.20 Gráfico Arrhenius do inverso da constante de tempo $(k_a=1/\tau_a)$ obtida do ajuste do crescimento do sinal da birrefringência fotoinduzida usando duas exponenciais.
- Fig. 5.21 Constantes de tempo do processo de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da temperatura, obtidas do ajuste das curvas usando funções de KWW.
- Fig. 5.22 Parâmetros β em função da temperatura para o crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida.
- Fig. 5.23 Gráfico Arrhenius do inverso da constante de tempo $(k_{dec}=1/\tau_{dec})$ obtida do ajuste do decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida usando a função de KWW.
- Fig. 5.24 Curvas de crescimento e decaimento do sinal normalizado da birrefringência fotoinduzida de filmes LB mistos de MMA-DR13/CdSt com diferentes números de camadas.
- Fig. 5.25 Sinal máximo e armazenado da birrefringência fotoinduzida em função do número de camadas do filme LB.
- Fig. 5.26 Constantes de tempo do processo de crescimento do sinal birrefringência em função do número de camadas LB obtidas do ajuste das curvas com duas funções exponenciais.

- Fig. 5.27 Constantes de tempo do processo de decaimento do sinal da birrefringência em função do número de camadas LB obtidas do ajuste das curvas com duas funções exponenciais.
- Fig. 5.28 Constantes de tempo do processo de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência em função do número de camadas LB obtidas do ajuste das curvas por funções de KWW.
- Fig. 5.29 Curvas de crescimento e decaimento do sinal normalizado da birrefringência fotoinduzida de filmes LB mistos com 35 camadas de MMA-DR13/CdSt para diferentes potências da luz de excitação.
- Fig. 5.30 Sinal máximo e armazenado da birrefringência fotoinduzida em função da potência da luz de excitação.
- Fig. 5.31 Constantes de tempo do processo de crescimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da potência da luz de excitação obtidas do ajuste das curvas usando duas funções exponenciais.
- Fig. 5.32 Constantes de tempo do processo de decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da potência da luz de excitação obtidas do ajuste das curvas usando duas funções exponenciais.
- Fig. 5.33 Constantes de tempo do processo de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da potência, obtidas do ajuste das curvas usando funções de KWW.
- Fig. 5.34 Curvas de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida de um filme LB misto de 35 camadas de MMA-DR13/CdSt para diferentes temperaturas.
- Fig. 5.35 Sinal máximo e armazenado da birrefringência fotoinduzida em função da temperatura.
- Fig. 5.36 Constantes de tempo do processo de crescimento da birrefringência em função da temperatura obtidas do ajuste das curvas usando duas funções exponenciais.
- Fig. 5.37 Constantes de tempo do processo de decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função temperatura obtidas do ajuste das curvas usando duas funções exponenciais.
- Fig. 5.38 Gráfico Arrhenius do inverso da constante de tempo $(k_a = 1/\tau_a)$ obtida do ajuste do crescimento do sinal da birrefringência fotoinduzida usando duas funções exponenciais.
- Fig. 5.39 Constantes de tempo do processo de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da temperatura obtidas do ajuste das curvas usando funções de KWW.

- Fig. 5.40 Parâmetros β em função da temperatura para o crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida.
- Fig. 5.41 Gráfico Arrhenius do inverso da constante de tempo ($k_{dec} = 1/\tau_{dec}$) obtida do ajuste do decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida usando a função de KWW.
- Fig. 5.42 Curvas de crescimento e decaimento do sinal normalizado da birrefringência fotoinduzida de filmes LB mistos de IPDI-DR19Cl/CdSt com diferentes números de camadas.
- Fig. 5.43 Sinal máximo e armazenado da birrefringência fotoinduzida em função do número de camadas de filme LB.
- Fig. 5.44 Constantes de tempo do processo de crescimento da birrefringência em função do número de camadas LB obtidas do ajuste das curvas usando duas funções exponenciais.
- Fig. 5.45 Constantes de tempo do processo de decaimento da birrefringência em função do número de camadas LB obtidas do ajuste das curvas usando duas funções exponenciais.
- Fig. 5.46 Constantes de tempo do processo de crescimento e decaimento da birrefringência em função do número de camadas LB obtidas do ajuste das curvas com funções de KWW.
- Fig. 5.47 Curvas de crescimento e decaimento do sinal normalizado da birrefringência fotoinduzida de filmes LB mistos com 35 camadas de IPDI-DR19Cl/CdSt para diferentes potências da luz de excitação.
- Fig. 5.48 Sinal máximo e armazenado do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da potência da luz de excitação.
- Fig. 5.49 Constantes de tempo do processo de crescimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da potência da luz de excitação obtidas do ajuste das curvas usando duas funções exponenciais.
- Fig. 5.50 Constantes de tempo do processo de decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da potência da luz de excitação obtidas do ajuste das curvas usando duas funções exponenciais.
- Fig. 5.51 Constantes de tempo do processo de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da potência da luz de excitação obtidas do ajuste das curvas usando funções de KWW.
- Fig. 5.52 Parâmetros β em função da potência da luz de excitação para o crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida.
- Fig. 5.53 Curvas de crescimento e decaimento do sinal normalizado da birrefringência fotoinduzida de um filme LB misto de 35 camadas de IPDI-DR19Cl/CdSt para diferentes temperaturas.
- Fig. 5.54 Sinal máximo e armazenado da birrefringência fotoinduzida em função da temperatura.

- Fig. 5.55 Constantes de tempo do processo de crescimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da temperatura obtidas do ajuste das curvas usando duas funções exponenciais.
- Fig. 5.56 Constantes de tempo do processo de decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função temperatura obtidas do ajuste das curvas usando duas funções exponenciais.
- Fig. 5.57 Gráfico Arrhenius do inverso da constante de tempo $(k_d = 1/\tau_d)$ obtida do ajuste do decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida usando duas funções exponenciais.
- Fig. 5.58 Constantes de tempo do processo de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da temperatura obtidas do ajuste das curvas usando funções de KWW.
- Fig. 5.59 Parâmetros β em função da temperatura para o crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida.
- Fig. 5.60 Crescimento e decaimento do sinal normalizado da birrefringência fotoinduzida para diferentes temperaturas de um filme LB de 35 camadas de MMA-DR13/CdSt.
- Fig. 5.61 Sinal máximo e armazenado da birrefringência fotoinduzida em função da temperatura.
- Fig. 5.62 Constante de tempo τ_{cresc} em função da temperatura para o processo de crescimento do sinal da birrefringência.
- Fig. 5.63 Gráficos tipo Arrhenius da constante de tempo τ_{cresc} em função da temperatura para o processo de crescimento do sinal da birrefringência.
- Fig. 5.64 Constante de tempo τ_{dec} em função da temperatura para o processo de decaimento do sinal da birrefringência. O detalhe na figura mostra que a curva ampliada na temperatura acima de 120 K.
- Fig. 5.65 Gráfico Arrhenius da constante de tempo τ_{dec} em função da temperatura para o processo de decaimento do sinal da birrefringência

LISTA DE TABELAS

- Tab. 4.1 Parâmetros das curvas de pressão superficial para os filmes Langmuir mistos.
- Tab. 4.2 Parâmetros obtidos das isotermas de potencial superficial para os filmes Langmuir mistos.
- **Tab. 5.1** Pesos das exponenciais de ajuste das curvas de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência para filmes LB de HPDR13/CdSt de diferentes números de camadas.
- **Tab. 5.2** Pesos das exponenciais de ajuste das curvas de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência para filmes LB de HPDR13/CdSt para diferentes potências de luz excitação.
- **Tab. 5.3** Pesos das exponenciais de ajuste das curvas de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência para filmes LB de HPDR13/CdSt para diferentes temperaturas.
- **Tab. 5.4** Comparação de resultados obtidos usando funções com duas exponenciais para analisar as curvas experimentais obtidas da variação dos parâmetros experimentais. E_a é a energia de ativação associada a constante de tempo τ_a . Apenas os resultados mis relevantes são mostrados.
- **Tab. 5.5** Comparação de resultados obtidos usando funções de KWW para analisar as curvas experimentais obtidas da variação dos parâmetros experimentais.
- **Tab. 5.6** Pesos das exponenciais de ajuste das curvas de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência para filmes LB de MMA-DR13/CdSt de diferentes números de camadas.
- **Tab. 5.7** Pesos das exponenciais de ajuste das curvas de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência para filmes LB de MMA-DR13/CdSt para diferentes potências de luz excitação.
- **Tab. 5.8** Pesos das exponenciais de ajuste das curvas de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência para filmes LB de MMA-DR13/CdSt para diferentes temperaturas.
- **Tab. 5.9** Comparação de resultados obtidos usando funções com duas exponenciais para analisar as curvas experimentais obtidas da variação dos parâmetros experimentais. E_a é a energia de ativação associada a constante de tempo τ_a .
- Tab. 5.10 Comparação de resultados obtidos usando funções de KWW para analisar as curvas experimentais obtidas da variação dos parâmetros experimentais.
- **Tab. 5.11** Pesos das exponenciais de ajuste das curvas de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência para filmes LB de IPDI-DR19Cl/CdSt de diferentes números de camadas.
- Tab. 5.12 Pesos das exponenciais de ajuste das curvas de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência para filmes LB de IPDI-DR19Cl/CdSt para diferentes potências de luz excitação.

- Tab. 5.13 Pesos das exponenciais de ajuste das curvas de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência para filmes LB de IPDI-DR19Cl/CdSt para diferentes temperaturas.
- Tab. 5.14 Comparação dos resultados obtidos para os filmes LB de IPDI-DR19Cl/CdSt usando duas funções exponenciais para analisar as curvas experimentais obtidas da variação dos parâmetros experimentais. E_d é a energia de ativação associada a constante de tempo τ_d .
- **Tab. 5.15** Comparação de resultados obtidos usando funções de KWW para analisar as curvas experimentais obtidas da variação dos parâmetros experimentais.
- Tab. 5.16 Tabela resumida para comparação dos resultados obtidos em altas e baixas temperaturas dos filmes LB mistos de MMA-DR13/CdSt.

LISTA DE SÍMBOLOS

- k Constante de Boltzmann.
- kT Energia térmica.
- hy Energia de um fóton de luz.
- π - π * Transição do orbital π para o π *.
- $n-\pi^*$ Transição do orbital n para o π^* .
- σ_t Seção de choque de absorção do grupo trans.
- σ_c Seção de choque de absorção do grupo cis.
- $\sigma_{/\!/}$ Seção de choque de absorção paralela ao eixo molecular ao longo de trans.
- σ_{\perp} Seção de choque de absorção perpendicular ao eixo molecular ao longo de trans.
- σ' Seção de choque de absorção média para a molécula trans.
- γ_Taxa de isomerização térmica cis para trans.
- τ_{cis} Tempo de vida do grupo cis.
- Φ_{tc} Eficiência quântica de trans para cis.
- Φ_{ct} Eficiência quântica de cis para trans.
- e Polarização da luz de excitação.
- $n_t(\Omega)$ Densidade de grupos azobenzênicos trans.
- $n_c(\Omega)$ Densidade de grupos azobenzênicos cis.
- $Q(\Omega' \rightarrow \Omega)$ Probabilidade de giro dos grupos azobenzênicos durante a isomerização cis para trans.
- $P^{tc}(\Omega' \rightarrow \Omega)$ Probabilidade de giro do grupo azobenzênico durante a isomerização trans para cis
- D_t e D_c Constante de difusão térmica do grupo azobenzênico trans e cis, respectivamente.

- R Operador rotacional.
- θ Ângulo entre o momento de dipolo elétrico do grupo azobenzênico e a direção de polarização da luz excitação.
- I_{exc} Intensidade da luz de excitação.
- I* Intensidade da luz de excitação modificada.
- I_T Intensidade da luz de excitação transmitida através da amostra.
- r^t Anisotropia molecular trans normalizada.
- N_t População de grupos azobenzênicos trans.
- N_c População de grupos azobenzênicos cis.
- N População total de grupos azobenzênicos.
- $T_{\prime\prime}$ População de grupos azobenzênicos trans paralela a direção de polarização da luz de excitação.
- T_{\perp} População de grupos azobenzênicos trans perpendicular a direção de polarização da luz de excitação.
- Γ Taxa de difusão térmica.
- C População de grupos azobenzênicos cis.
- <S> Parâmetro de ordem.
- Δn Birrefringência fotoinduzida.
- v Volume total.
- v_0 Volume ocupado.
- v_f Volume livre local.
- G(f) Função que descreve a distribuição de volume livre local.
- Λ Função gama.
- \bar{f} Valor médio da fração de volume livre local,
- $\Delta \kappa$ Diferença na compressibilidade entre os estados líquido e vítreo.

- T Temperatura.
- V_{θ} Volume do ambiente de relaxação a temperatura ambiente.
- τ Constante de tempo.
- t Tempo.
- T_g Temperatura de transição vítrea.
- E Energia de ativação.
- η Viscosidade.
- n Parâmetro que mede a desvio do comportamento de Debye.
- π Pressão superficial.
- 12 Tensão superficial da água.
- γ_1 Tensão superficial medida.
- A Área molecular média.
- A_0 Área de máximo empacotamento.
- θ_B Ângulo de Bragg.
- ΔV Potencial superficial.
- I₀ Intensidade do feixe de luz laser de prova.
- d Espessura ou caminho óptico.
- λ Comprimento de onda da luz.
- τ_a e τ_b Constantes de tempo do processo de crescimento do sinal da birrefringência.
- $\tau_{\rm c}$ e $\tau_{\rm d}$ Constantes de tempo do processo de decaimento do sinal da birrefringência.
- τ_{cresc} Constante de tempo da função KWW para o processo de crescimento do sinal da birrefringência.
- τ_{dec} Constante de tempo da função KWW para o processo de decaimento do sinal da birrefringência.

 β_{cresc} - Parâmetro da função de KWW que mede a distribuição de constantes de tempo para o crescimento do sinal da birrefringência.

 β_{dec} - Parâmetro da função de KWW que mede a distribuição de constantes de tempo para o decaimento do sinal da birrefringência.

 β - Parâmetro que mede a largura da distribuição de constantes de tempo.

RESUMO

Foram investigadas as propriedades de formação de filmes de Langmuir e as propriedades ópticas e elétricas de filmes mistos de Langmuir-Blodgett (LB) preparados com os polímeros HPDR13, MMA-DR13 e IPDI-DR19Cl com adição de estearato de cádmio (CdSt). Para caracterizar os polímeros foram usadas as técnicas de calorimetria diferencial de varredura, espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis) e difração de raios X. As medidas de isotermas de pressão e de potencial de superficie com os filmes Langmuir mostraram que ocorre agregação molecular associada a interações dipolares. Medidas de absorção no UV-Vis mostraram que os agregados dipolares formados são do tipo-J. As investigações dos sistemas poliméricos mostraram que o sinal da birrefringência fotoinduzida pode depender do número de camadas LB, potência da luz de excitação e temperatura. Funções com duas exponenciais e de Kohlrausch-Williams-Watts foram usadas de forma sistemática para analisar as curvas de crescimento e decaimento do sinal de birrefringência. As dependências das constantes de tempo das funções citadas também foram analisadas em função da temperatura. Observou-se que os filmes de IPDI-DR19Cl/CdSt apresentam os resultados mais regulares e mais reprodutíveis para a birrefringência fotoinduzida. Isso foi atribuído a maior homogeneidade desse tipo de filme devida a menor agregação dipolar. Experimentos realizados em baixa temperatura com o polímero MMA-DR13 mostraram que o sinal máximo da birrefringência fotoinduzida aumenta até 120 K e diminui acima desse valor. Os resultados abaixo de 120 K foram analisados a luz da teoria do volume livre local e dos mecanismos de fotoisomerização e difusão rotacional térmica. As medidas elétricas com os filmes LB mostraram que todos os filmes poliméricos apresentam um regime de condução ôhmico em baixos campos elétricos e um outro regime não ôhmico atribuído à injeção de portadores no volume do material. Concluiu-se das medidas elétrica que o CdSt determina as propriedades de condução dos filmes LB mistos.

ABSTRACT

The formation of Langmuir films and the optical and electrical properties of mixed Langmuir-Blodgett (LB) films were studied. Films were prepared using cadmium stearate (CdSt) and the polymers HPDR13, MMA-DR13 and IPDI-DR19Cl. These polymers were characterized with differential scanning calorimetry, visible-ultraviolet spectroscopy (UV-Vis) and X-ray diffraction. Surface pressure and surface potential isotherms of the Langmuir films indicated the presence of molecular aggregation due to dipolar interactions. UV-Vis spectroscopy suggested J-type aggregation of dipoles. Measurements on mixed LB films showed that the photoinduced birefringence depends on the number of LB layers, the power of excitation light and on the temperature. A double exponential function and the Kohlrausch-Williams-Watts function were used for analyzing the experimental curves of growth and decay of the birefringence signal. The dependence of time constants of such functions on the temperature was also analyzed. Mixed LB films of IPDI-DR19Cl/CdSt presented the most reproducible results of photoinduced birefringence, which was attributed to the better homogeneity of this type film probably due to the low dipolar aggregation. Experiments carried out with the polymer MMA-DR13 at low temperatures revealed that the maximum of birefringence increases up to 120 K and then decreases for higher temperatures. Results under 120 K were analyzed using the free local volume theory and included photoisomerization and thermal rotational diffusion processes. Electrical measurements of LB films showed that all LB films present an ohmic conduction regime at low electric fields and a non-ohmic regime attributed to charge carrier injection into the film bulk. It is concluded that CdSt determines the conduction properties of mixed LB films.

1

INTRODUÇÃO

Polímeros com propriedades de fotoisomerização e de não-linearidade óptica são materiais de grande interesse devido à possibilidade de construção de dispositivos para óptica integrada, tais como: moduladores, chaves eletro-ópticas [1] e memórias ópticas [2,3]. A facilidade de processamento e o baixo custo dos polímeros tornam esses materiais muito atraentes do ponto de vista tecnológico e comercial.

Para a investigação das propriedades de fotoisomerização empregam-se amostras do tipo filmes finos. Estudar esses filmes é uma vantagem, pois eles podem ser preparados a partir de soluções poliméricas viscosas que podem ser espalhadas sobre diferentes substratos. As técnicas de preparação de filmes são: espalhamento de solução por centrifugação (*spincoating*), espalhamento com uma régua (*casting*), imersão e retirada do substrato de uma solução fazendo com que o excesso escorra (*dip-coating*) [4], adsorção eletrostática de material polimérico camada por camada a partir de soluções (*layer-by-layer*, LBL) [5] e espalhamento de solução numa subfase líquida e a subseqüente transferência para um

substrato (Langmuir-Blodgett, LB) [6]. A técnica de filmes LB é preferível quando se exige o controle da ordem molecular e da espessura do filme em escala nanométrica.

1.1 Fotoisomerização de grupos azobenzênicos

Os azocorantes possuem entre os anéis aromáticos a ligação N=N, geralmente a fenila ou naftil. Em 1937, Hartley observou que a exposição do azobenzeno à luz produzia a isomerização que levava a formação de um estado cristalino, o qual era estável no escuro. Ele concluiu que existiam dois isômeros geométricos do azobenzeno: o *trans* e o *cis*. Moléculas derivadas do azobenzeno, que denominaremos de grupos azobenzênicos, também possuem duas geometrias moleculares com energias distintas, diferindo também em volume, momentos de dipolo e características espectroscópicas como a absorção no ultravioleta visível. A forma *trans* é termodinamicamente mais estável e, portanto, à temperatura ambiente, os grupos azobenzênicos preferem a forma *trans* ao invés da forma *cis*.

As dimensões para as duas formas isoméricas dos grupos azobenzênicos são mostradas esquematicamente na Fig. 1.1. Estudos mostraram que as moléculas com grupos azobenzênicos na forma *cis* (obtidas da transformação da *trans* planar) têm geometria globular, como mostrado na Fig. 1.2. Os grupos possuem anéis fenil que oscilam perpendicularmente ao plano determinado pela ligação C-N=N-C [7].

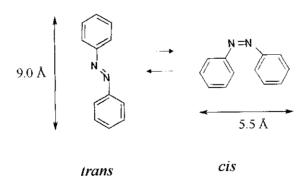


Fig. 1.1 Dimensões da molécula de azobenzeno na forma trans e cis.

O fenômeno de fotoisomerização pode ocorrer em moléculas com grupos azobenzênicos. Uma das condições necessárias para ocorrer a fotoisomerização é que essas moléculas possuam elétrons capazes de serem excitados. O processo de fotoisomerização do grupo azobenzênico é a mudança do arranjo geométrico espacial através da conversão do isômero da forma trans para cis (trans→cis) induzido por absorção de luz ou do cis para trans (cis→trans) induzida pela ação da luz [8]. Ao contrário da isomerização térmica a luz pode induzir as transformações em ambas as direções.

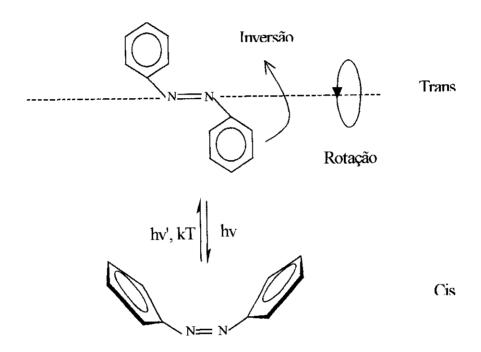


Fig. 1.2 Diagramas esquemáticos do processo de fotoisomerização através das rotas de inversão (seta curvada) e rotação (seta circular). A inversão ocorre no plano do papel, enquanto a rotação ocorre saindo do plano do papel.

Os mecanismos de isomerização podem ser explicados supondo que o fenômeno inicia pela excitação eletrônica do grupo azobenzênico no estado *trans* ou *cis*, e sua subsequente volta por decaimento não radiativo para o estado fundamental, ou na forma *trans* ou na *cis*, dependendo do isômero que estava excitado [9]. Como é mostrado na Fig. 1.2, a

isomerização pode ocorrer por duas rotas distintas: 1) *rotação:* atribuída à transição de alta energia π-π*, a qual leva à rotação em torno da ligação dupla -N=N- e 2) *inversão:* atribuída à transição de baixa energia *n*-π*, a qual induz a isomerização por meio de inversão em torno do átomo de nitrogênio. Saliente-se que as duas rotas levam o grupo azobenzênico para a mesma conformação final. Em solução estimou-se para a molécula de azobenzeno que a barreira de energia de ativação para a transição *trans→cis* é da ordem de 50 kJ/mol, enquanto que para a transição *cis→trans* é 16 kJ/mol [9]. As isomerizações em polímeros exigem um tamanho mínimo de volume livre na vizinhança do cromóforo (volume livre crítico). A rota de transição escolhida para o grupo azobenzênico isomerizar depende do volume livre disponível. A inversão é a rota preferida se o volume for pequeno enquanto que a rotação é preferida se houver um volume suficientemente grande. Naito *et al.* [10] estimaram que para ocorrer a inversão o volume crítico é de 0,12 nm³ e para ocorrer a rotação de um anel fenil no azobenzeno é de 0,25 nm³.

1.1.1 Classificação dos grupos azobenzênicos

Rau et al. [7] sugeriram a classificação dos compostos azobenzênicos de acordo com a ordem energética de suas bandas $n-\pi^*$ e $\pi^-\pi^*$: moléculas tipo azobenzeno, aminoazobenzeno e pseudoestilbeno. A molécula tipo azobenzeno é caracterizada por uma banda $n-\pi^*$ de baixa intensidade de absorção na região do espectro visível e uma outra banda de alta intensidade da região do UV. Pelo fato da isomerização térmica $cis \rightarrow trans$ ser relativamente lenta (ordem de horas dependendo da matriz que pode ser um polímero ou um solvente) é possível identificar o isômero cis do trans associando um tipo de isômero a cada banda. A molécula do tipo aminoazobenzeno é caracterizada pela proximidade das bandas de absorção $n-\pi^*$ e π^- e na prática elas são superpostas. A molécula tipo pseudoestilbeno tem uma larga banda

de absorção π-π* e a seqüência das transições n-π* e π-π* é invertida na escala de energia, que é similar ao estilbeno. A proximidade das bandas é manifestada pela sobreposição do espectro eletrônico. As moléculas dos tipos aminoazobenzeno e pseudoestilbeno possuem substituintes do tipo doador-receptor de elétrons (*push-pull*) e tem a volta *cis→trans* muito rápida (da ordem de milésimos de segundos) a temperatura ambiente. Como veremos no próximo capítulo, essas diferenças na cinética da isomerização *cis→trans→cis* de diferentes azogrupos são críticas na interpretação das propriedades dos azopolímeros. No nosso trabalho foram utilizados como derivados dos grupos azobenzênicos (vermelho disperso 13, DR13 e vermelho disperso 19, DR19) que são classificados como pseudoestilbeno (doador-aceitador).

1.2 Sistemas poliméricos contendo moléculas ou grupos azobenzênicos

Como mostrado na Fig. 1.3 existem três principais classes de materiais poliméricos com grupos azobenzênicos. A incorporação de grupos azobenzênicos em polímeros pode ser feita misturando-se as moléculas a uma matriz polimérica (guest-host) [11]; ligando-os (grupos funcionalizados) lateralmente à cadeia principal (side-chain) [12] ou ao longo da cadeia principal (main-chain) [13]. Têm-se ainda os sistemas reticulados, não mostrados aqui, nos quais as cadeias poliméricas são ligadas entre si pela molécula azobenzênica ou por uma molécula entrecruzadora.

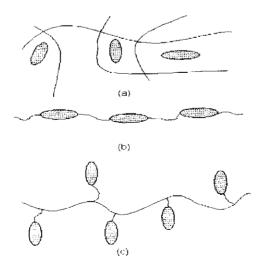


Fig. 1.3 Sistemas poliméricos: (a) guest-host, (b) main-chain e (c) side-chain.

Nos sistemas poliméricos *guest-host* a pequena solubilidade das moléculas hóspedes limita o seu uso prático em dispositivos. Por exemplo, o valor máximo de 2 % de dopagem de DR1 é conseguida em matriz de poliestireno. Nos sistemas *side-chain*, com grupos azobenzênicos ligados covalentemente as cadeias, é possível ter-se uma alta concentração de moléculas (~50% em massa para o sistema copolímero metacrílico com DR13). Outra classe de sistema muito estudada atualmente é o tipo cristal líquido (mesogênico). A Fig. 1.4 mostra arranjos possíveis para as unidades mesogênicas. Esse tipo de sistema é muito interessante, pois a ordem polar devida ao alinhamento espontâneo de dipolos pode ser grande. Os grupos mesogênicos além de servirem de guia para o alinhamento das moléculas também podem fotoisomerizar.

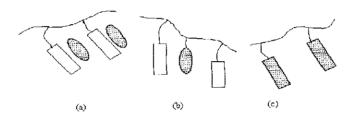


Fig. 1.4 (a) Grupos azobenzênicos livres; (b) Grupos azobenzênicos ligados à cadeia e (c) Grupos azobenzênicos mesogênicos

1.3 Fotoisomerização e fenômenos associados em filmes poliméricos

Os filmes poliméricos com grupos azobenzênicos fabricados pela técnica LB podem apresentar os efeitos de fotoisomerização, isto é, a mudança da conformação geométrica do azobenzeno de formas isoméricas [9]. Como já mencionamos esse fenômeno dá origem a diferentes efeitos (Fig. 1.5), tais como: orientação fotoinduzida, grades de relevo superficial [14], polarização elétrica assistida por luz [15] e polarização óptica total [16]. A grade de relevo superficial ocorre pelo movimento de massa de polímero induzida pela luz [17] enquanto que a polarização elétrica fotoassistida ocorre quando os grupos azo se orientam na

direção do campo elétrico aplicado estimulado pelo fenômeno de orientação fotoinduzida como discutido a seguir.

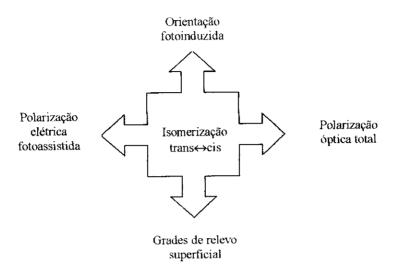


Fig. 1.5 Diagrama esquemático dos processos associados ao fenômeno de fotoisomerização de grupos azobenzênicos.

Quando a luz linearmente polarizada e com comprimento de onda na região de absorção do grupo azobenzênico atinge o polímero os grupos absorvem a luz e isomerizam da forma trans para o cis, voltando reversivelmente de cis para trans [9]. A sequência de ciclos de isomerização continua até que não haja mais grupos com dipolos orientados paralelamente a direção de polarização da luz de excitação. O resultado desse processo é a orientação dos grupos azobenzênicos na direção perpendicular à polarização da luz, produzindo a birrefringência fotoinduzida (Fig. 1.6). Essa quantidade pode ser medida usando-se um arranjo experimental com dois feixes de luz: um para induzir a birrefringência (feixe de excitação) e outro para monitorá-la (feixe de prova) [18]. Essa anisotropia ou alinhamento fotoinduzido, em geral, é muito pequena em soluções de baixa viscosidade, quando o tempo

de relaxação da orientação das moléculas é curto, ou seja, a agitação térmica restaura rapidamente a isotropia da orientação.

Em filmes poliméricos do tipo guest-host (Fig.1.3a) a mobilidade dos grupos azobenzênicos é relativamente grande a temperatura ambiente e o processo de fotoisomerização leva a fenômenos reversíveis, isto é, não há estabilidade orientacional [2]. Em filmes poliméricos funcionalizados do tipo side-chain com grupos azobenzênicos (Fig.1.3c), a mobilidade dos grupos é mais reduzida e o processo de fotoisomerização cria uma orientação permanente. Essa orientação pode ser usada para o desenvolvimento de memórias ópticas, ou efeitos ópticos não-lineares de segunda ordem (por exemplo, geração de segundo harmônico) [19].

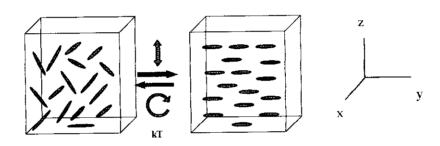


Fig. 1.6 Diagrama esquemático do ciclo de isomerização fotoinduzida mostrando a orientação de grupos azobenzêncios induzida pela luz linearmente polarizada (seta para direita) e desorientação induzida pela luz circularmente polarizado ou pela energia térmica (seta para esquerda).

1.4 Filmes Langmuir-Blodgett (LB)

Um filme de Langmuir é uma camada de moléculas anfifilicas (moléculas que possuem uma cabeça hidrofilica e uma cauda hidrofóbica) espalhadas sobre uma superficie aquosa tal como a água (chamada de subfase). Os filmes Langmuir-Blodgett são formados quando essas camadas são lateralmente comprimidas e posteriormente transferidas da superficie da subfase líquida para um substrato [6].

Há grande interesse nos filmes LB visando sua aplicação em eletrônica molecular, armazenagem de dados, engenharia molecular, sensores de gás, superficies lubrificantes, opto eletrônica e óptica não-linear [20]. O interesse decorre das características únicas desse tipo de filme, tais como: espessura que pode ser controlada com resolução nanométrica, alta uniformidade dos filmes e a orientação das moléculas de seus grupos funcionais. Este tipo de orientação é uma característica ausente em outros tipos de filmes.

Breve histórico da técnica Langmuir-Blodgett

A história de filmes de moléculas anfifilicas em superficies líquidas iniciou com o trabalho de Benjamin Franklin, em 1774. Ele observou que uma gota de óleo espalhado na superficie da água formava uma película de espessura de poucos nanômetros [21]. Lord Rayleigh, em 1890, foi quem primeiro sugeriu a formação de uma camada monomolecular [22]. Usando o aparato de Pockels, o qual mais tarde serviu como protótipo para a cuba de Langmuir, Rayleigh fez a primeira medida das dimensões das moléculas encontrando que a espessura mínima de um filme de óleo de rícino é da ordem de 1 nanômetro. Posteriormente Devaux e Hardy estabeleceram que as moléculas que não contém grupos funcionais polares não formam filmes de Langmuir na superfície da água.

Um estudo sistemático de monocamadas de moléculas anfifilicas na superficie de um líquido assim como as monocamadas que são transferidas para o substrato foram feitos durante o período de 1917 a 1930 por Langmuir e Blodgett. Eles desenvolveram a técnica de deposição de filmes monomoleculares sobre substratos sólidos, razão pela qual eles são chamados de filmes Langmuir-Blodgett (LB). Langmuir desenvolveu a cuba que leva o seu nome e foi o primeiro a determinar a orientação das moléculas anfifilicas na superficie da subfase líquida. Ele desenvolveu uma teoria de transições de fase para explicar as mudanças de inclinação nas isotermas de pressão versus área molecular média ocupada pelas moléculas.

Além disso, demonstrou pela primeira vez a possibilidade de transferência de monocamadas para a um substrato sólido. Os estudos de Langmuir lhe valeram o prêmio Nobel de química de 1932. Sua assistente Katharine Blodgett introduziu mudanças importantes na cuba de Langmuir adaptando-a para a produção de filmes multicamadas.

A estrutura dos filmes LB foi investigada através de medidas do potencial de superfície das monocamadas e isotermas de pressão superfícial. Entre 1920 a 1930 e após a Segunda Guerra Mundial foram períodos de estudos intensos e na década de 1960 e 1970 os estudos foram descontinuados. Posteriormente, sob a direção de H. Kuhn experimentos ópticos e fotoelétricos com multicamadas Langmuir foram feitos em Göttingen. Ele é o autor da idéia de arquitetura molecular (criação e manipulação de moléculas e suas monocamadas para aplicação específica). Entretanto, suas propostas não vingaram devido à baixa qualidade dos filmes obtidos até os anos 70 e pela dificuldade de sintetizar as substâncias necessárias. Isso gerou o lento desenvolvimento dos filmes LB. Mais recentemente a possibilidade de aplicação de filmes LB em eletrônica molecular e nanotecnologia novamente levou ao aumento no interesse por esse tipo de filmes.

1.5 Revisão bibliográfica de fotoisomerização em sistemas poliméricos

Na literatura nota-se que os principais sistemas poliméricos utilizados são do tipo grupo lateral (side-chain) [23,24]. As técnicas mais usadas para a preparação de filmes são spin-coating [24] e LB [25-27]. Filmes Langmuir de polímeros com grupos azobenzênicos também têm sido caracterizados por isotermas de pressão e potencial de superfície com o objetivo de analisar suas propriedades termodinâmicas [27-29]. O estudo das propriedades estruturais dos filmes LB dos polímeros com grupos azobenzênicos é feito, em geral, por técnicas de espectroscopia de ultravioleta visível (UV-vis) [26,27], infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) [2], difração de raios X [28] e microscopia de força atômica

(AFM) [26-30]. As propriedades térmicas desse azopolímeros são investigadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) [31].

O processo de orientação ou alinhamento fotoinduzido tem sido investigado usando medidas de birrefringência fotoinduzida ou dicroísmo. Na maioria dos casos são usados arranjos experimentais com luz ultravioleta (UV) [26,32] ou feixe de luz laser [25,33,34] para induzir a fotoisomerização. O estudo da orientação também pode ser feito através de medidas da susceptibilidade elétrica não-linear de segunda ordem [24], pois tanto a birrefringência quanto à susceptibilidade refletem diretamente a orientação molecular.

Os experimentos mostram que a orientação fotoinduzida depende de vários fatores, tais como: o momento de dipolo do grupo azobenzênico [35], do seu tamanho [36] e da temperatura [18,24]. Investigações da dinâmica de orientação por fotoisomerização tem sido feitas [29,31,37-40,44] com filmes dos tipos *cast*, *spin-coating* e *Langmuir-Blodgett* (LB). Modelos de fotoisomerização *trans* \leftrightarrow *cis*, campo médio e domínios de orientações de grupos azobenzênicos têm sido propostos [42]. Além disso, as curvas da dinâmica de crescimento e queda da birrefringência têm sido ajustadas usando-se funções com duas exponenciais e Kolrausch-Willians-Watts (KWW) [45].

Sekkat [9] e Hore [38] propuseram modelos para a dinâmica da orientação fotoinduzida considerando os processos de foto seleção dependente do ângulo das moléculas (angular hole burning), sua distribuição angular e sua difusão térmica rotacional. Para explicar os resultados experimentais de birrefringência fotoinduzida em função da temperatura foi proposto pelo Grupo de São Carlos um modelo derivado de Sekkat levando em conta a flutuação do volume livre local no sistema polimérico [46]. Também em São Carlos se demonstrou pela primeira vez a possibilidade de formar grades de relevo em filmes LB [25].

Pode-se afirmar que apesar de todo o esforço experimental e teórico feito até o momento, ainda falta muito para o conhecimento completo dos sistemas poliméricos contendo grupos azobenzênicos. Um dos principais problemas encontrados para o avanço das pesquisas é a dificuldade de comparação de resultados da literatura.

1.6 Objetivos do trabalho

O objetivo deste trabalho foi investigar as propriedades do fenômeno de fotoisomerização em filmes ultrafinos de Langmuir-Blodgett (LB) obtidos de polímeros contendo grupos azobenzênicos. Os sistemas poliméricos usados foram os polímeros HPDR13, IPDI-DR19Cl e o MMA-DR13, sempre na forma de filmes Langmuir-Blodgett mistos com o estearato de cádmio. Esses materiais foram escolhidos por exibirem o processo de fotoisomerização e devido ao fato que eles são regularmente sintetizados no Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross do IFSC/USP. Também foram investigadas as propriedades elétricas dos filmes LB tendo em consideração que elas são importantes quando se visa sua aplicação em dispositivos.

Esta tese é o primeiro trabalho que procura fazer a comparação sistemática das propriedades de fotoisomerização em filmes LB produzidos com diferentes materiais poliméricos. Procura-se contribuir principalmente para o estudo da dependência do fenômeno da birrefringência fotoinduzida em função das condições experimentais, ou seja, número de camadas, potência da luz de excitação e temperatura.

2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Este capítulo apresenta as teorias sobre os fenômenos associados a fotoisomerização dos grupos azobenzênicos e do processo de orientação fotoinduzida bem como as teorias de relaxação de dipolos, condução elétrica e corrente transiente. Na seção 2.1 são apresentados os modelos de Sekkat e Hore que descrevem a birrefringência fotoinduzida em polímeros. Na seção 2.2 é apresentada a teoria de volume livre e na seção 2.3 é discutida resumidamente a teoria de flutuação do volume livre local. Na seção 2.4 são discutidos os modelos de relaxação dipolar. Na seção 2.5 são discutidas as teorias de condução elétrica e para finalizar na seção 2.6 se discute os processos que geram correntes elétricas transientes.

2.1 Modelos de orientação fotoinduzida

2.1.1 Modelo de Sekkat

Um dos modelos usados para descrever a orientação molecular fotoinduzida, a qual dá origem à birrefringência fotoinduzida, foi proposto por Sekkat [9]. Assume-se que os grupos azobenzênicos possuem os estados de energia mostrados na Fig. 2.1, onde são considerados apenas dois estados de energia para cada forma isomérica. Essa representação é uma

aproximação, pois podem existir várias estados de energia. Por simplicidade se assume a existência de apenas um tempo de vida para esses estados. σ_t e σ_c são as secções de choque de absorção de um fóton para um grupo nas formas *trans* ou *cis.* γ é a taxa de isomerização térmica $cis \rightarrow trans$, igual ao inverso do tempo de vida do cis ($1/\tau_{cis}$) e Φ_{ct} , Φ_{tc} são as eficiências quânticas dos processos de fotoisomerizações $cis \rightarrow trans$ e $trans \rightarrow cis$ por fóton absorvido. Os parâmetros Φ_{ct} e Φ_{tc} podem ser determinados através de técnicas espectroscópicas [38].

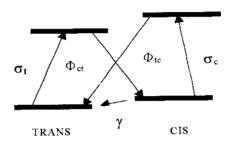


Fig. 2.1 Modelo simplificado de estados moleculares. Φ_{te} é a eficiência quântica de fotoisomerização trans \rightarrow cis, Φ_{et} é a eficiência quântica de fotoisomerização cis \rightarrow trans, σ_{te} é a secção de choque de absorção de fótons pela forma trans, σ_{et} é a secção de choque de absorção da forma cis e γ é a taxa de isomerização térmica.

Para descrever a orientação fotoinduzida dos grupos azobenzênicos produzido pela luz linearmente polarizada, Sekkat [9] analisando um sistema *side-chain* com grupo azobenzênico e usando luz de excitação de ultravioleta admitiu que somente os grupos na forma *trans* absorvem luz em 360 nm, na região do UV. Segundo ele, essa hipótese é coerente com os resultados experimentais, desde que a absorbância da forma *cis* em 360 nm é muito fraca, i.e., pelo menos 14 vezes mais baixa que a absorbância da forma *trans*. A evolução da distribuição angular dos grupos na amostra resulta dos processos denominados de fotoseleção (*angular hole-burning*), de redistribuição angular e difusão rotacional térmica. No processo *angular hole-burning* ocorre a foto seleção dos grupos azobenzênicos (regra de Fermi) que é dependente do ângulo entre a direção de polarização da luz de excitação e a

direção do dipolo de transição do grupo. A distribuição angular é a orientação dos grupos resultante dos ciclos de isomerização $trans \rightarrow cis \rightarrow trans$ e da difusão rotacional térmica dos grupos é causada pelo movimento micro-browniano devido à agitação térmica. Os grupos azobenzênicos nas formas trans e cis têm formatos anisotrópicos e, portanto, eles têm polarizabilidades moleculares que devem ser descritas por tensores. No modelo é assumida a simetria uniaxial considerando os grupos azobenzênicos com o formato cilíndrico. Assim, Sekkat propôs que a evolução das densidades de grupos trans, n_t , e as densidades cis, n_c , tem como equações gerais:

$$\frac{d}{dt}n_{t}(\Omega) = -I_{exc}\Phi_{tc}\sigma^{-t}[1 + er^{t}(3\cos^{2}\theta - 1)]n_{t}(\Omega) + \frac{1}{\tau_{c}}\iint Q(\Omega' \to \Omega)n_{c}(\Omega')d\Omega' + D_{t}R^{2}n_{t}(\Omega,t)$$
(2.1)
$$\frac{d}{dt}n_{c}(\Omega) = -\frac{1}{\tau_{c}}n_{c}(\Omega) + I_{exc}\Phi_{tc}\iint n_{t}(\Omega')\sigma^{-t}[1 + er^{t}(3\cos^{2}\theta - 1)]P^{tc}(\Omega' \to \Omega)d\Omega' + D_{c}R^{2}n_{c}(\Omega,t)$$
(2.2)

 $P^{tc}(\Omega \to \Omega)$ e $Q(\Omega \to \Omega)$ são as probabilidades que a molécula gire no processo de redistribuição angular durante a isomerização $trans \to cis$ e a isomerização térmica $cis \to trans$, respectivamente. É assumido que o processo de fotoseleção é dado pela probabilidade proporcional a $\cos^2\theta$, sendo θ o ângulo entre o eixo de dipolo do grupo e a direção de polarização da luz de excitação. Os últimos termos do lado direito das Eqs. 2.1 e 2.2 descrevem a difusão rotacional térmica caracterizada por uma constante de difusão $D_c(D_t)$ para a forma cis (trans). \mathbf{R} é o operador rotacional; $r^t = (\sigma_{ii}^t - \sigma_{\perp}^t)/(\sigma_{ii}^t + 2\sigma_{\perp}^t)$ representa a anisotropia molecular trans normalizada, σ_{ii}^t e σ_{\perp}^t são as seções de choques de absorção de

fótons nas direções paralelas e perpendiculares a do eixo molecular ao longo do grupo azobenzênico trans e $\overline{\sigma}^t = (\sigma_{ll}^t + 2\sigma_{\perp}^t)/3$ denota a secção de choque de absorção média. O valor e = -1/2 corresponde à luz circularmente ou não polarizada e o valor e = 1 corresponde à luz linearmente polarizada. I_{exc} é a intensidade da luz de excitação e expressa em fluxo de fótons por centímetro quadrado. As grandezas $n_t(\Omega)d\Omega$ e $n_c(\Omega)d\Omega$ são os números de grupos respectivamente nas formas trans e cis, cujos momentos de transição ao longo do seu eixo estão presentes no ângulo sólido $d\Omega$ e em torno da direção $\Omega(\theta, \varphi)$.

Deve ainda valer as relações:

$$\iint n_t(\Omega)d\Omega = N_t \qquad \qquad \iint n_c(\Omega)d\Omega = N_c \tag{2.3}$$

$$N_t + N_c = N ag{2.4}$$

$$\iint P^{\kappa}(\Omega' \to \Omega)d\Omega' = 1 \qquad \iint Q(\Omega' \to \Omega)d\Omega' = 1 \tag{2.5}$$

onde N_t e N_c são as populações de grupos nas formas *trans* e *cis*, respectivamente, e N é a população total de grupos azobenzênicos.

É importante ressaltar que o modelo de Sekkat foi elaborado para grupos azobenzênicos (ver seção 1.2) que têm as bandas de absorção distintas para as formas *trans* e *cis*, i.e., é possível identificar as populações *trans* e *cis* a partir do espectro de absorção no UV-Vis. Para os grupos azobenzênicos usados neste trabalho do tipo pseudoestilbeno (*push-pull*) não é possível identificar os dois isômeros, pois eles absorvem em bandas muito próximas (na prática elas aparecem sobrepostas como uma única banda no espectro de absorção de UV-vis). Assim, o modelo de Sekkat é mais complexo do que necessitamos para a interpretação dos resultados deste trabalho. Para nós, sua importância é a descrição dos processos físicos de fotoisomerização que levam a formação da birrefringência fotoinduzida.

2.1.2 Modelo de Hore

Hore [38] propôs um modelo mais simples, o qual também é baseado nos mecanismos físicos propostos por Sekkat. Como é mostrado na Fig. 2.2 podem existir quatro processos que contribuem para a orientação dos grupos azobenzênicos: (1) fotoisomerização trans->cis; (2) fotoisomerização cis->trans; (3) isomerização térmica cis->trans e (4) a redistribuição angular dos grupos. No modelo apenas as moléculas trans podem contribuir para o parâmetro de ordem, o qual é a medida da orientação dos grupos. Para simplificar, todos os ângulos possíveis nos quais os grupos se orientam são reduzidos a duas direções como mostrado na Fig. 1.6: paralela e perpendicular à direção de polarização da luz de excitação. Isso implica a absorção da luz com probabilidade unitária para os grupos paralelos e para os perpendiculares uma probabilidade nula.

Segundo os autores não é necessário levar em conta a fotoisomerização cis ot rans, pois a solução das equações não é alterada com a introdução desse processo. No modelo três populações são determinadas: cis (C) e trans (T_{II}) paralelas à polarização da luz de excitação e trans perpendicular (T_{\perp}). A intensidade modificada I^* cria grupos na forma cis que relaxam termicamente para o trans com um tempo de vida de $1/\gamma$. $I^* = I_{exc} \Phi_{tc} \sigma_t$, onde Φ_{tc} é a eficiência quântica da fotoisomerização $trans \to cis$ e σ_t é a secção de choque de absorção de trans de um fóton como também usado no modelo de Sekkat.

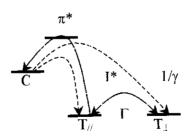


Fig. 2.2 Diagrama de estados de energia para o modelo de três estados de orientação fotoinduzida. A promoção para o estado π^* é mostrado apenas para a fotoisomerização $trans \rightarrow cis$. As moléculas cis relaxam termicamente para trans, e a redistribuição entre espécies trans também pode ocorrer.

1900年,1900年,1900年,1900年,1900年,1900年,1900年,1900年,1900年,1900年,1900年,1900年,1900年,1900年,1900年,1900年,1900年,1900年,19

As moléculas trans podem chavear entre as orientações perpendiculares com uma taxa de difusão térmica Γ . Ao contrário das constantes de difusão térmica D_t e D_c do modelo de Sekkat, que representam as difusões térmicas dos grupos azobenzênicos trans e cis separadamente, a taxa de difusão térmica Γ representa a difusão térmica de todos os grupos azobenzênicos.

O modelo é implementado através de três equações diferenciais acopladas (2.6, 2.7 e 2.8) que governam a taxa de variação de cada população com o tempo.

$$\frac{dT_{ii}}{dt} = -I^*T_{ii} + \frac{1}{2}\gamma C - \Gamma T_{ii} + \Gamma T_{\perp}$$
 (2.6)

A Eq. 2.6 mostra que a população T_{II} diminui pela ação da luz linearmente polarizada (I^*), pois ela causa a rotação para a direção perpendicular (ciclo $trans \rightarrow cis \rightarrow trans$) e aumenta pela isomerização térmica $cis \rightarrow trans$ (γ) e pela difusão rotacional (Γ). Admite-se também que a isomerização térmica $cis \rightarrow trans$ leva a uma orientação aleatória, isto é, contribui igualmente para os estados T_{II} e T_{\perp} e é ativada termicamente.

A Eq. 2.7 mostra que a população T_{\perp} cresce com a isomerização térmica $cis \rightarrow trans$ e é também susceptível a difusão rotacional térmica representada pela taxa de difusão térmica Γ .

$$\frac{dT_{\perp}}{dt} = \frac{1}{2}\gamma C + \Gamma T_{\text{H}} - \Gamma T_{\perp}. \tag{2.7}$$

Na Eq. 2.8, o número de grupos na forma cis aumenta pela ação da luz de excitação e diminui por isomerização térmica cis—trans (Fig. 2.2).

$$\frac{dC}{dt} = I^* T_{ii} - \gamma C \tag{2.8}$$

O parâmetro de ordem $\langle S \rangle$ é relacionado com a birrefringência através de

$$\langle S \rangle = \frac{T_{jj} - T_{\perp}}{T_{jj} + 2T_{\perp}} \propto \Delta n.$$
 (2.9)

O modelo de Hore descreve a orientação dos grupos através do parâmetro de ordem que é determinado pela evolução da população de grupos trans perpendiculares e paralelas à direção de polarização da luz de excitação. Ao passo que o modelo de Sekkat descreve a evolução da população trans e cis separadamente. Dessa forma, o modelo de Hore é mais adequado para descrever os sistemas poliméricos apresentados nesta tese, pois não se consegue distinguir se os grupos estão na forma trans e cis. Podemos inferir que há uma orientação perpendicular e outra paralela a polarização da luz de excitação, sem qualquer conhecimento das frações das populações trans ou cis orientadas. A hipótese de Sekkat no qual apenas as moléculas trans contribuem para a orientação não é conveniente para descrever os experimentos desta tese, pois não se pode identificar experimentalmente cada população dessas moléculas.

(A) Simulações do modelo de Hore

Esta seção apresenta as curvas de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência simuladas a partir do modelo de Hore. O objetivo é tentar avaliar as previsões do modelo para diferentes intensidades (ou potência da luz de excitação) e temperaturas na dinâmica de crescimento do sinal da birrefringência fotoinduzida. As simulações foram feitas usando os parâmetros com valores arbitrários visando apenas analisar o comportamento qualitativo das curvas.

(A.1) Efeito da taxa de difusão térmica Γ

A Fig. 2.3 mostra as curvas obtidas através da simulação do modelo de Hore [38] (Eqs. 2.6, 2.7 e 2.9) para valores arbitrários da taxa de difusão térmica Γ , que é associada à temperatura da amostra. Por esta razão no texto usamos a palavra temperatura ao invés do parâmetro Γ .

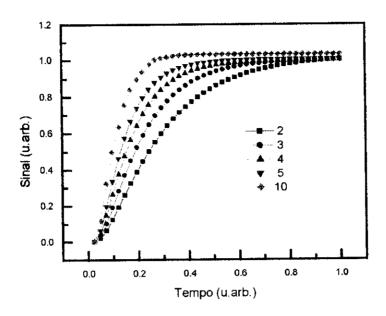


Fig. 2.3 Efeito da variação do parâmetro Γ previsto pelo modelo de Hore. As curvas são normalizadas pelo valor máximo de cada curva no intervalo fixo de tempo.

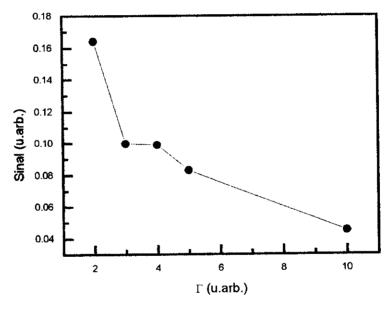


Fig. 2.4 Sinal máximo em função da taxa de difusão térmica Γ .

Nota-se da Fig. 2.3 que a velocidade de crescimento do sinal da birrefringência é acelerada com o aumento de Γ. Isso é coerente com o aumento da temperatura, pois os grupos azobenzênicos adquirem maior mobilidade. Na Fig. 2.4 o sinal máximo da birrefringência diminui com Γ. A diminuição do sinal é consistente, pois o parâmetro Γ pode ser associado à

mobilidade dos grupos azobenzênicos no sistema polimérico. O aumento da temperatura causa a diminuição da orientação imposta pela luz de excitação.

(A.2) Efeito da intensidade de excitação, I*

A Fig. 2.5 mostra as curvas normalizadas pelos valores máximos de cada curva obtidas a partir do modelo de Hore para diferentes intensidades da luz de excitação. O parâmetro que corresponde à intensidade da luz é o valor de I^* . Como no caso da temperatura, observa-se que a velocidade do crescimento da birrefringência aumenta com o parâmetro I^* . Isso é coerente com o aumento da intensidade, pois há um aumento da taxa de fótons produzindo maior taxa de isomerizações dos grupos azobenzênicos.

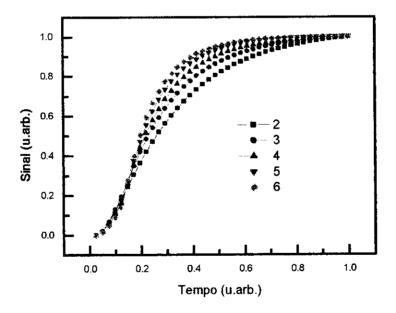


Fig. 2.5 Efeito da intensidade do feixe de luz laser de excitação previsto pelo modelo de Hore. Curvas normalizadas pelo valor máximo de cada curva.

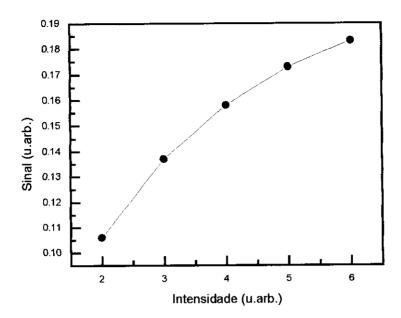


Fig. 2.6 Sinal máximo em função da intensidade do feixe de luz laser de excitação previsto pelo modelo de Hore.

Observamos na Fig. 2.6 que a intensidade máxima do sinal aumenta com a potência da luz de excitação tendendo a uma saturação. Como veremos no capítulo de resultados, apesar do comportamento sigmoidal das curvas do sinal da birrefringência em função da temperatura e intensidade, elas descrevem aproximadamente os resultados experimentais para o efeito da temperatura e potência.

2.2 Teoria de volume livre local

Os modelos de Sekkat e de Hore não são adequados para descrever os resultados experimentais obtidos a baixa temperatura [46] que serão descritos na seção 5.3. As equações apresentadas a seguir são um preâmbulo para podermos introduzir a análise desses resultados.

O conceito de volume livre local surgiu da descrição da variação da viscosidade, η , de polímeros no estado líquido, i.e., acima de T_g . A dependência da viscosidade com a temperatura foi proposta por Doolittle em termos da fração de volume livre local, f, como:

$$\ln \eta = a + \frac{b}{f} \tag{2.10}$$

onde a e b são constantes. A fração de volume livre local é definida como:

$$f = \frac{v - v_0}{v} = \frac{v_f}{v} \tag{2.11}$$

onde v_f é volume livre local, v é o volume total, v_0 é o volume ocupado.

2.3 Teoria de flutuação do volume livre local

Robertson [47] propôs uma teoria que leva em conta o processo de flutuação do volume livre local, f, em um ambiente polimérico. O tamanho do volume varia em torno de um valor do volume livre médio, sendo essa flutuação dependente da temperatura. Esse processo ocorre quando a fração de volume livre local varia com o tempo devido à agitação térmica. Robertson sugeriu uma distribuição, G(f), da fração do volume livre local f:

$$G(f) = \frac{\lambda_0}{\Lambda(\alpha)} (\lambda_0 f)^{\alpha - 1} e^{-\lambda_0 f}$$
 (2.12)

onde Λ é a função gama encontrada em livros texto, α e λ_0 são parâmetros característicos dos materiais dados por:

$$\alpha = \tilde{f}^2 V_0 / (\Delta \kappa k T) \tag{2.13}$$

e

$$\lambda_0 = \bar{f} V_0 / (\Delta \kappa k T) \tag{2.14}$$

onde \bar{f} é o valor médio da fração de volume livre local, $\Delta \kappa$ é a diferença na compressibilidade entre os estados líquido e vítreo, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e V_0 é o volume do ambiente de relaxação a temperatura ambiente.

2.4 Modelos de relaxação dipolar

2.4.1 Modelos no domínio do tempo

Esta seção descreve modelos e equações que geralmente são usados na descrição da relaxação (desorientação) de dipolos em dielétricos. Alguns desses modelos são válidos para nossos sistemas, pois os grupos azobenzênicos são dipolos que podem se orientar ou desorientar. O modelo mais simples de relaxação de dipolos é o modelo de Debye [48], que prevê uma relaxação exponencial do tipo:

$$y(t) = y_0 e^{-\frac{t}{\tau}} {2.15}$$

onde τ é a constante de tempo de relaxação dos dipolos (todos os dipolos possuem um único tempo de relaxação no modelo de Debye) e y_0 é a orientação inicial ($y(0) = y_0$). Em geral, o modelo de Debye não descreve a dependência da relaxação dipolar com o tempo para polímeros com grupos azobenzênicos. Para os sistemas poliméricos o ambiente microscópico no qual os dipolos estão inseridos geralmente não é similar e, em consequência, os tempos de relaxação de cada dipolo não são iguais. Na descrição devem ser levadas em conta as várias constantes de tempo de relaxação, ou seja, uma distribuição de constantes de tempo de relaxação. A expressão que descreve o decaimento da orientação seria dada por uma soma:

$$y(t) = \sum_{i} y_{i} e^{-\frac{t}{\tau_{i}}}$$
 (2.16)

onde τ_i é a constante de tempo de relaxação e y_i é o número de moléculas de *i-ésima* espécie. Na forma contínua a Eq. (2.16) é escrita usando uma função distribuição $\rho(\tau)$ da constante de tempo:

$$y(t) = \int_0^\infty \rho(\tau) e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau \tag{2.17}$$

Um caso particular de equação de distribuição de relaxação que tem sido usada é a função com duas exponenciais [1] que descreve o processo de decaimento apenas por duas constantes de tempo de relaxação, τ_1 e τ_2 :

$$y(t) = y_1 e^{-\left(\frac{t}{r_1}\right)} + y_2 e^{-\left(\frac{t}{r_2}\right)}$$
 (2.18)

onde y₁ e y₂ são constantes. A equação de van der Vorst e van Gassel é outra função que se baseia na modificação do modelo clássico de Debye. Sem justificativa teórica, assume-se que a constante de tempo de relaxação é função do tempo:

$$y(t) = y_0 e^{-(\frac{t}{\tau(t)})}, \quad \tau(t) = \tau_0 + At^B$$
 (2.19)

onde A, B e τ_0 são parâmetros ajustáveis.

Outra função de relaxação muito usada é a de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) [24]. Ela tem sido aplicada com bastante sucesso para descrever relaxações mecânicas e fenômenos de relaxações ópticos não-lineares de segunda ordem [49]. A função de KWW tem a seguinte forma:

$$y(t) = y_0 e^{-(\frac{t}{\tau})^{\beta}}$$
 (2.20)

onde τ é a constante de tempo de relaxação e β é o grau de não-exponencialidade ($0 < \beta \le 1$). O parâmetro β é considerado como a medida da "largura" da distribuição das constantes de tempo de relaxação. Para $\beta = 1$ recupera-se a Eq. (2.15) de Debye e para $\beta < 1$ temos uma distribuição de constantes de tempo de relaxação, que cresce com sua diminuição. O parâmetro β geralmente aumenta com a temperatura. Além dos modelos e equações acima descritos também existe o modelo de Dissado [50] o qual não é descrito aqui.

2.4.2 Modelos no domínio da temperatura

Há alguns modelos para descrever a relaxação estrutural de um polímero em função da temperatura. Em geral, eles são baseados em considerações fenomenológicas de entropia, volume livre, etc. Os mais comuns são o de Arrhenius, Williams-Landel-Ferry (WLF) e Adam-Gibbs [50]. O último modelo é o mais geral, pois se podem recuperar os demais selecionando as regiões de temperatura apropriadas. Esses modelos descrevem as constantes de tempo de relaxação ou suas taxas de relaxação em função da temperatura. Aqui são apresentados de forma resumida os dois primeiros modelos.

Abaixo de $T_{\rm g}$, a relaxação de moléculas em um polímero segue um processo termicamente ativado descrito por uma lei tipo Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 e^{\left(\frac{E}{kT}\right)} \tag{2.21}$$

onde E é a energia de ativação do processo e τ_0 é o fator pré-exponencial. A energia de ativação pode ser encontrada através da inclinação de uma reta em um gráfico de ln $1/\tau$ versus 1/T, freqüentemente denominado de gráfico de Arrhenius.

Acima da temperatura de transição vítrea, T_g , a relaxação da estrutura polimérica pode ser descrita pelo modelo WLF por uma expressão que relaciona a constante de tempo de relaxação à temperatura:

$$\tau = \tau_0 e^{(\frac{B}{T_0 - T})} \tag{2.22}$$

onde B e τ_0 são parâmetros ajustáveis e $T_{\rm e} \approx T_{\rm g} - 50\,{\rm ^o}C$.

3

PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo apresentamos os materiais empregados e os métodos usados para a realização dos experimentos desta tese.

3.1 Materiais

3.1.1 Sistemas poliméricos

A Fig. 3.1 mostra as estruturas químicas dos polímeros estudados neste trabalho, sendo: HPDR13 o homopolímero preparado a partir do monômero 4-[(N-etil, N-2-metacriloxi-etil)amino]-2'-cloro-4'-nitroazobenzeno; MMA-DR13 o copolímero preparado a partir dos monômeros metacrilato de metila e do monômero do HPDR13 citado acima e IPDI-DR19Cl o poliuretano preparado a partir do diisocianato de isofurona (IPDI) e do corante 4-[(N-bishidroxietil)amino]-2'-cloro-4'-nitroazobenzeno (DR13-Cl). Os polímeros usados neste trabalho foram sintetizados através de procedimentos descritos na literatura

[51,52]. As massas molares do HPDR13 e do IPDI-DR19Cl não puderam ser medidas por dificuldades técnicas. As massas molares do MMA-DR13 são Mn = 18000 g/mol e Mw = 35000 g/mol. Todos esses materiais poliméricos foram sintetizados no laboratório de química do Grupo de Polímeros Bernhard Gross do Instituto de Física de São Carlos. Em particular, o polímero IPDI-DR19Cl foi sintetizado pelo aluno de doutorado David Sotero dos Santos Jr.

HPDR13 MMA-DR13

IPDI-DR19C1

Fig. 3.1 Estruturas químicas dos sistemas poliméricos investigados.

3.1.2 Preparação das soluções

O ácido esteárico (Ast) foi adquirido da Aldrich e o clorofórmio adquirido da Merck.

Os filmes Langmuir e os filmes LB mistos, após serem formados na subfase, receberam a

denominação de HPDR13/CdSt, MMA-DR13/CdSt e IPDI-DR19Cl/CdSt devido a formação do estearato de cádmio CdSt. O processo de formação do estearato de cádmio é descrito na seção 3.2.1.

A solução utilizada para a fabricação dos filmes mistos Langmuir e Langmuir-Blodgett foi preparada da seguinte forma: colocou-se 1 mg de polímero e 1 mg de ácido esteárico (Ast) em um balão volumétrico de 10 mL, completando posteriormente o volume do balão com o solvente clorofórmio (CHCl₃). Obteve-se então uma solução com a concentração de polímero de 0,1 mg/mL.

3.1.3 Preparação dos substratos e metalização

Os substratos utilizados foram de vidro óptico BK7 e vidro com camada condutora de óxido de estanho e índio (*Indium Tin Oxide*, ITO). O vidro com a camada de ITO foi limpo com acetona, enquanto o BK7 foi hidrofilizado seguindo o seguinte procedimento:

- (a) Colocaram-se 300 mL de água (H₂O), 60 mL de amônia (NH₄OH) e 60 mL de peróxido
 (H₂O₂) em um béquer de 500 mL;
- (b) Agitou-se a solução usando um agitador magnético;
- (c) Colocaram-se as lâminas na solução ainda fria;
- (d) Aqueceu-se a solução até ~ 80 °C, mantendo-se essa temperatura durante 10 min;
- (e) Lavaram-se as lâminas com água por 10 min, e em seguida com água destilada pelo mesmo tempo e por último elas foram lavadas com água ultrapura durante 15 min;
- (f) Guardaram-se as lâminas BK7 hidrofilizadas em água ultrapura até o uso.

Nas medidas elétricas para formar uma configuração de placas paralelas foi depositado nas amostras usadas um segundo eletrodo. Os eletrodos foram depositados por evaporação de alumínio sob vácuo usando uma máscara de diâmetro de 13 mm. A espessura

desse segundo eletrodo foi de ~ 40 nm. O equipamento utilizado para a deposição foi a evaporadora AUTO 306 Vacuum Coater da EDWARDS.

Em particular, foi necessário usar substrato de safira para as medidas a baixa temperatura devido ao mascaramento do sinal da birrefringência quando a temperatura era diminuida no vidro BK7.

3.1.4 Preparação da subfase

Como subfase líquida para o estudo de filmes Langmuir foi utilizada água ultrapura produzida pelo sistema de purificação Milli-RO acoplado a um Milli-Q. As soluções foram preparadas com água ultrapura, cloreto de cádmio $4x10^{-4}$ M (CdCl) e bicarbonato de sódio 5×10^{-5} M (NaHCO₃). O uso desse tipo de subfase é justificado a seguir.

3.2 Métodos e técnicas experimentais

3.2.1 O método de ancoramento

As monocamadas mistas de Langmuir do polímero/CdSt obtidas em subfase de água ultrapura não mostraram ter estabilidade satisfatória, sendo também muito dificil sua posterior deposição para a formação de filmes LB. Para aumentar a estabilidade das monocamadas foi utilizado o método de ancoramento molecular, que consiste em criar um suporte molecular para as moléculas poliméricas [6]. O suporte molecular utilizado foi o estearato de cádmio (CdSt). O procedimento utilizado é descrito a seguir.

Adicionou-se cloreto de cádmio (CdCl₂) à subfase aquosa obtendo-se a seguinte reação, CdCl₂ + 2H₂O ↔ Cd(OH)₂ + 2HCl, onde o Cd(OH)₂ é uma base fraca e o HCl um ácido forte que produz a diminuição do pH da subfase para ~ 4,8 e consequentemente o grau de ionização do Ast. Para compensar uma eventual diminuição do pH da subfase, ou seja.

aumentá-lo novamente, adicionou-se bicarbonato de sódio (NaHCO₃) na subfase, que no equilíbrio fornece a reação:

$$NaHCO_3 + H_2O \leftrightarrow NaOH + H_2CO_3$$
,

onde o NaOH é uma base forte que produz o aumento do pH e o H₂CO₃ é um ácido fraco.

Utilizando o método acima descrito conseguiu-se aumentar o grau de ionização do Ast fazendo a sua *cabeça* hidrofilica dissociar, ou seja,

$$COOH \leftrightarrow COO^{-} + H^{'}$$
.

formando assim um complexo composto da *cabeça* hidrofilica (grupo COO) com o íon de Cd +2 (Fig. 3.2). Dessa forma consegue-se obter o estearato de cádmio (CdSt) que estabiliza a estrutura da monocamada e possibilita a boa formação do filme Langmuir e a sua posterior transferência para o substrato para formar o filme LB.

Fig. 3.2 Esquema da reação de formação do CdSt.

3.2.2 Descrição da técnica LB

A técnica convencional de deposição de filmes LB é iniciada com a deposição de uma solução de baixa concentração, formada de material anfifilico e um solvente inerte volátil sobre uma interface líquida (geralmente ar/água) [5,6]. Para compreender a descrição que segue veja a (Fig. 3.3). Após a evaporação do solvente, um filme monomolecular é formado pelas moléculas que podem estar orientadas com os grupos hidrofílicos (cabeça) e hidrofóbicos (cauda) em relação a superficie do líquido. As moléculas anfifilicas espalhadas

sobre a subfase são então comprimidas por uma barreira móvel, a uma velocidade constante, enquanto a pressão superficial e/ou o potencial de superficie da camada são monitorados.

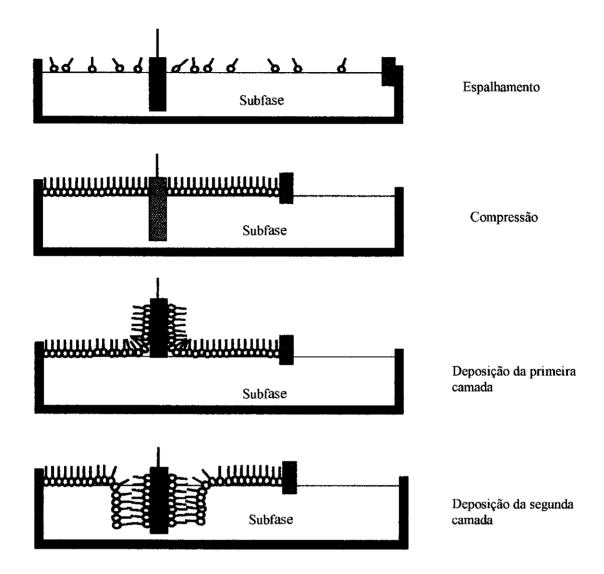


Fig. 3.3 Processo de preparação de um filme LB multicamadas tipo Y usando um substrato hidrofílico. No caso de substrato hidrofóbico, o processo se inicia com o substrato fora da subfase. A barreira é mostrada em verde e o substrato em vermelho.

Quando uma determinada área por molécula for alcançada durante a compressão do filme a pressão superficial sofre uma mudança abrupta, indicando a formação de uma monocamada condensada. Para transferir o filme para o substrato escolhe-se uma certa pressão superficial, na região na qual as moléculas estão condensadas, então o substrato é passado através do filme Langmuir fazendo com que as moléculas anfifilicas sejam

depositadas no substrato. Neste processo preserva-se o empacotamento e orientação das moléculas. Se o substrato for hidrofóbico, a primeira camada de molécula é orientada com sua cabeça hidrofóbica na direção do substrato. Se o substrato for hidrofílico, a extremidade hidrofílica é orientada para o substrato. Várias camadas podem ser depositadas no substrato pela sucessiva repetição do procedimento acima descrito. Dependendo das condições de deposição, é possível produzir diferentes tipos de filmes LB. Na Fig. 3.4 são mostrados os filmes com estrutura do tipo Y, nos quais as moléculas em camadas adjacentes têm orientações opostas, tipo X (extremidades hidrofóbicas das moléculas junto ao substrato) e tipo Z com extremidades hidrofílicas junto ao substrato.

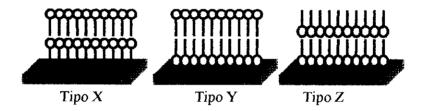


Fig. 3.4 Tipos de filme formados durante a deposição LB.

Para o monitoramento da deposição de filmes LB um dos parâmetros mais importantes a ser considerado é a taxa de transferência (*transfer ratio*, TR), que mede a eficiência de deposição da monocamada sobre o substrato. A taxa TR é definida como a razão entre a área de monocamada removida da superfície do filme Langmuir pela área do substrato fornecida para a deposição do filme. Uma boa deposição é obtida quando se tem TR da ordem de 1. Valores pequenos de TR indicam que o filme não foi totalmente transferido ou que algum outro fenômeno deve ter ocorrido.

A técnica LB pode ser também empregada para produzir filmes de materiais poliméricos, geralmente usando-se técnicas de engenharia molecular para se conseguir uma melhor formação das monocamadas. Por exemplo, mistura-se o polímero com ácidos graxos,

razão pela qual eles são denominados de filmes mistos [6,51]. Como é descrito na seção 3.2.1, filmes desse tipo foram usados para desenvolver o trabalho de pesquisa desta tese.

3.2.3 Instrumentação da técnica Langmuir e Langmuir-Blodgett

Os filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett foram preparados em uma cuba de Langmuir, modelo KSV 5000, instalada em uma sala limpa classe 10000 (Fig. 3.5).

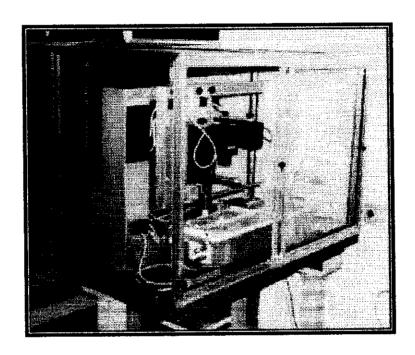


Fig. 3.5 Cuba de Langmuir utilizada nos experimentos Langmuir e LB.

Todos os experimentos foram feitos a temperatura de 22 °C. As monocamadas mistas dos polímeros e CdSt foram obtidas espalhando a solução de polímero e Ast na subfase com uma micro-seringa de 250 µl de capacidade volumétrica. Em todos os experimentos o volume espalhado foi de 200 µl. Durante os experimentos as monocamadas foram comprimidas pela barreira a uma velocidade de 10 mm/min. Para os cálculos de área molecular média das moléculas considera-se que a massa molar do ácido esteárico tem o valor igual a 284,5 g/mol.

3.2.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As medidas da temperatura de transição vítrea, T_g , dos polímeros foram feitas usando o calorímetro diferencial de varredura, modelo 2910 da TA Instruments. Os polímeros na forma de pó foram encerrados no cadinho de alumínio o qual é utilizado no aparato de DSC. As medidas foram realizadas em atmosfera inerte de nitrogênio usando-se a taxa de aquecimento de $10~^{0}$ C/min. As amostras foram submetidas a três varreduras de aquecimento para eliminar o efeito da liberação de solvente, o qual é caracterizado por um acentuado pico endotérmico no termograma DSC. A temperatura de transição vítrea, T_g , foi determinada a partir das curvas do terceiro ciclo de varredura.

3.2.5 Espectroscopia de ultravioleta visível

Os espectros de ultravioleta visível (UV-vis) foram obtidos no espectrofotômetro modelo U-2001 da Hitachi. As medidas foram feitas com polímeros em solução de clorofórmio com concentração de 0,1 g/L e com filmes LB depositados sobre vidro BK7.

3.2.6 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X é uma importante ferramenta para caracterização da estrutura cristalina de materiais. A organização estrutural de uma substância pode ser inferida pelos padrões de difração originários do arranjo espacial dos átomos no material [6]. No nosso caso o método foi usado para verificar a formação de estruturas regulares nos filmes LB. As amostras usadas foram filmes LB em substratos de vidro BK7. Foi utilizado um difratômetro de ânodo rotatório, no modo de varredura por passos de 0,02°, modelo Rigaku Rotaflex, Ru 200B, com goniômetro horizontal.

3.2.7 Isotermas de pressão superficial

Experimento Típico

A isoterma de pressão versus área, que abreviaremos por π -A, é rica em informações sobre estabilidade da monocamada na interface ar-água, a reorientação de moléculas no sistema bidimensional, transições de fase e transformações de conformação [5]. Em um experimento típico, uma gota de solução diluída (~ 1 %) de um material anfifilico em um solvente volátil, por exemplo, CHCl₃, é espalhada na interface água-ar da cuba. O solvente evapora deixando as moléculas espalhadas sobre a interface. Quando a distância entre as moléculas for grande denomina-se o sistema do filme Langmuir como gás bidimensional. Quando a barreira é movida ela provoca a compressão das moléculas na superfície da água até a formação de uma monocamada molecular e consequentemente o aumento da pressão superficial. A pressão superficial é a força por unidade de comprimento da barreira, ou seja, $\pi=\gamma_2-\gamma_1$ (em N/m). Então o valor de π é a diferença entre a tensão superficial da água pura (γ_2) e aquela da água coberta com a monocamada (γ_1) . Conhecendo-se o volume, concentração e massa molar das moléculas de polímero na solução derramada sobre a subfase e a área total que a monocamada de Langmuir ocupa sobre a subfase pode-se calcular a área por molécula, em geral em unidades Å². Com estas informações constroem-se as isotermas de pressão superficial versus área molecular, π -A, que descreve a pressão superficial como função da área por molécula.

A medida de pressão superficial é feita pelo método de Wihelmy usando a balança de Langmuir. A balança de Langmuir consiste de um flutuador que mede a diferença de forças entre a subfase sem a monocamada e com a monocamada. O flutuador está preso a uma balança ou a um transdutor que medem a força exercida pela monocamada. O sensor de Wilhelmy fica parcialmente imerso na água, suspenso por um fio e preso a uma

eletrobalança. A balança mede a força necessária para manter o sensor estacionário sob as variações de tensão superficial. A força exercida verticalmente pela tensão superficial é transformada em tensão elétrica por um amplificador diferencial, que fornece a leitura medida em pressão de superficie. O método de Wilhelmy possui uma sensibilidade de 10^{-3} mN/m, proporcionando uma medida absoluta do valor de π , entretanto devido as flutuações da subfase a precisão da medida que se consegue é da ordem de 10^{-2} mN/m.

3.2.8 Isotermas de potencial superficial

O método de potencial elétrico superficial do filme, ΔV , é uma outra importante ferramenta para análise de um filme *Langmuir*. Na interface ar-água, como mostrado na Fig. 3.6, mede-se a diferença de potencial elétrico entre a superficie do líquido e uma ponta de prova de metal imersa na subfase. A medida de ΔV é feita usando o método de Kelvin, isto é, do capacitor vibrante [5]. Emprega-se o método nulo, para comparar a voltagem que se quer medir com uma voltagem de referência.

A medida do potencial superficial, ΔV , tem como base à configuração de capacitor vibrante de placas paralelas e um circuito de compensação de corrente alternada. A superfície da subfase funciona como a placa inferior do capacitor ou placa de referência, PR. A placa superior, PV, é vibrante e colocada acima e paralelamente à superfície da subfase. A placa vibrante causa uma variação da capacitância gerando uma corrente alternada que flui através de uma resistência R. A voltagem através desse resistor é amplificada e medida por um voltímetro D. A fonte variável de tensão contínua, V_0 , é ajustada até que a corrente elétrica seja zerada (compensação), o que corresponde a um campo elétrico de valor nulo entre as placas do capacitor vibrante. Nesta condição o potenciômetro (previamente calibrado) fornece o valor de V_0 (tensão necessária para anular a corrente), o qual é o potencial na

37

superficie da monocamada [53]. A sensibilidade do potencial de superficie é da ordem de mV.

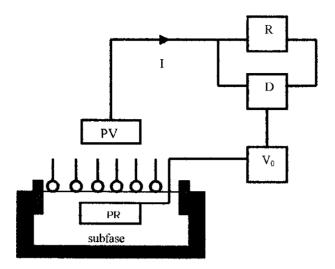


Fig. 3.6 Diagrama esquemático do método para medir o potencial superficial. PR é o eletrodo /placa de referência; PV = eletrodo/placa vibrante; V_0 é a fonte variável de tensão e I é corrente elétrica.

3.2.9 Birrefringência fotoinduzida

Neste item apresenta-se a expressão que relaciona a intensidade do feixe de luz de laser transmitido através da amostra com a birrefringência fotoinduzida, ou seja:

$$I_T = I_0 sen^2 (\pi d\Delta n / \lambda), \qquad (3.4)$$

onde I_T é a intensidade transmitida do laser de prova He-Ne, I_0 é a intensidade medida quando os polarizadores estão paralelos, d é o caminho óptico (espessura do filme), λ é o comprimento de onda do feixe laser de prova (feixe de leitura) e Δ n é a birrefringência [13].

A medida da birrefringência fotoinduzida foi feita em acordo com o esquema da Fig. 3.7 e com o arranjo experimental mostrado na Fig. 3.8. Vê-se da Fig. 3.7 que a luz de leitura

de He-Ne passa pelo polarizador tornando-se linearmente polarizada com o campo elétrico no plano x e y (fazendo 45° com os eixos x,y) e então atravessa a amostra.

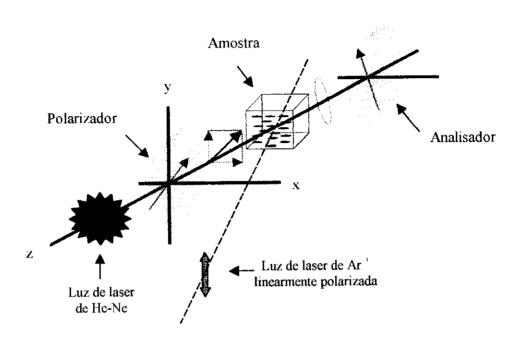


Fig. 3.7 Diagrama esquemático do experimento de birrefringência fotoinduzida.

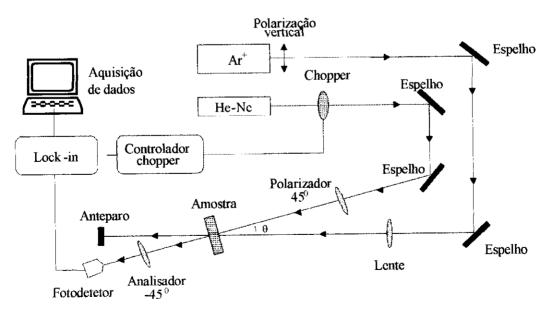


Fig. 3.8 Diagrama do arranjo experimental usado para a medida da birrefringência fotoinduzida.

Se a amostra tem grupos azobenzênicos dispostos aleatoriamente o analisador (segundo polarizador) não permite a passagem da luz para o detector, pois os polarizadores estão cruzados. Entretanto, se a luz de excitação linearmente polarizada na direção y (vinda do laser de Ar⁺) irradia a amostra, os grupos azobenzênicos se orientam na direção x e as componentes x e y do campo elétrico da luz de sonda ficam defasadas entre si tornando a luz de sonda elipticamente polarizada. Assim uma parte da luz é transmitida através do analisador. A intensidade de luz transmitida aumenta com a orientação dos grupos azobenzênicos manifestando o processo dinâmico de orientação. Deve-se ressaltar que no arranjo experimental (Fig. 3.8) os feixes de luz devem incidir normalmente sobre a amostra. Na montagem experimental o que se faz é usar o menor ângulo possível.

O comprimento de onda da luz para a excitação dos grupos azobenzênicos foi escolhido utilizando-se a raia da luz do laser Ar⁺ de comprimento de onda de 514 nm. O diâmetro do feixe (área irradiada pelo feixe laser de excitação) foi de 2 mm e a potência de 1,0 mW (exceto quando a potência era um parâmetro variável).

Da Eq. 3.10 o valor da birrefringência fotoinduzida em relação à intensidade do feixe de luz de leitura (laser He-Ne), transmitido através da amostra e medido no detector, é dado por:

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} sen^{-1} \sqrt{\frac{I_T}{I_0}} , \qquad (3.5)$$

A maioria das medidas foi realizada a temperatura ambiente e nelas as amostras foram cuidadosamente presas a um suporte mecânico com fita adesiva. Para as medidas de temperatura acima da ambiente, a amostra foi colocada em um pequeno forno com controle de temperatura. Para as medidas de birrefringência em baixa temperatura foi utilizado o

criostato da Cryogenics, com circulação fechada, modelo 9600-1, e a amostra presa ao suporte do próprio do criostato.

4

CARACTERIZAÇÕES GERAIS

4.1 Calorimetria diferencial de varredura

A determinação das temperaturas de transição vítrea, T_g , para os três polímeros estudados nesta tese (Fig. 3.1) foi feita utilizando a técnica de calorimetria diferencial de varredura (differential scanning calorimetry, DSC) [54]. O aparato e os procedimentos experimentais utilizados são descritos na seção 3.2.4.

A Fig. 4.1 mostra as curvas de DSC obtidas para os três polímeros: HPDR13, MMA-DR13 e IPDI-DR19Cl. Os polímeros apresentam transições vítreas bem definidas sendo o valor de T_g para o HPDR13 de ~ 78 0 C e para o MMA-DR13 de ~ 105 0 C, que é a mesma do poli(metacrilato de metila) (PMMA) [55]. Esses valores eram esperados, pois a estrutura do PMMA é muito semelhante à do MMA-DR13 (a cadeia principal é do tipo metacrílica). O menor valor de T_g obtido para o HPDR13 quando comparado ao do MMA-DR13 sugere um material com menor estabilidade orientacional com a temperatura, isto é, com maior mobilidade de cadeias. O polímero IPDI-DR19Cl apresenta a maior temperatura de transição,

 $T_{\rm g}\sim 112~{}^{\rm 0}{\rm C}$, dos três polímeros. Esse valor sugere que ele seria o material que teria a melhor estabilidade da birrefringência fotoinduzida a temperatura ambiente.

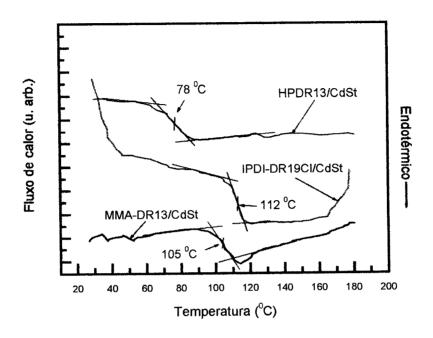


Fig. 4.1 Termogramas de DSC para o HPDR13, IPDI-DR19Cl e MMA-DR13. Taxa de varredura de $10\,^{\circ}$ C/min e curvas correspondentes ao terceiro ciclo de varredura térmica.

Saliente-se que os valores de T_g foram obtidos analisando as amostras poliméricas na forma de pó enquanto que os experimentos de birrefringência fotoinduzida são feitos em filmes LB mistos dos polímeros com o estearato de cádmio (CdSt) (ver seção 3.2.1). Não é possível determinar os valores de T_g dos filmes LB devido à limitação da técnica DSC utilizada que exige uma quantidade de massa (da ordem de mg) muito acima do que é possível obter de um filme LB. Assim, não se pode afirmar que a temperatura de transição vítrea do pó polimérico seja a mesma de um filme LB misto. Os valores da T_g determinados para os polímeros servem apenas como base para comparações relativas entre eles.

4.2 Investigações em filmes Langmuir

4.2.1 Isotermas de pressão superficial ($\pi \times A$)

Para investigar a formação da estrutura nas monocamadas sobre a subfase líquida, i.e. o filme de Langmuir, foi usada a medida da isoterma de pressão superficial, $\pi \times A$, descrita na seção 3.2.7 do capítulo experimental. Estas medidas visam compreender os mecanismos que levam a formação das estruturas organizadas que foram observadas nos filmes LB mistos.

Todas as curvas de $\pi \times A$ mostradas na Fig. 4.2 apresentam subidas suaves da pressão superficial, i.é., sem a ocorrência de transições de fases nos filmes. A Tabela 4.1 sumariza os parâmetros encontrados das curvas, onde π_c é pressão superficial de colapso do filme e A_0 é a área de máximo empacotamento. Os valores de A_0 são obtidos por extrapolação das curvas de subida para a pressão nula. Por efeito de simplicidade, a área por molécula, A, é obtida levando-se em conta apenas a existência das moléculas do ácido esteárico [51].

Tab. 4.1 Parâmetros das curvas de pressão superficial para os filmes Langmuir mistos.

MATERIAL	π_c (mN/m)	A_0 (A^2)
CdSt	65,2	23
HPDR13/CdSt	64,7	45
MMA-DR13/CdSt	66,4	58
IPDI-DR19Cl/CdSt	68,5	68

A isoterma do CdSt, que serve como referência, apresenta o comportamento esperado para ácido esteárico com adição de sais. Ela não apresenta a região líquida expandida a qual é normalmente observada para o ácido esteárico (Ast). Esse efeito é atribuído a complexação dos grupos polares do Ast com os íons de cádmio na subfase, formando o sal de estearato (veja a Fig. 3.2). O CdSt (Tab. 4.1) tem uma pressão superficial de colapso $\pi_c = 65,2$ mN/m comparável a do HPDR13/CdSt com o valor 64,7 mN/m; enquanto os demais materiais apresentam valores maiores, ou seja, de 66,4 mN/m para o MMA-DR13/CdSt e 68,5 mN/m

para o IPDI-DR19Cl/CdSt. Isso pode ser devido as diferentes estruturas dos materiais. A área máxima de empacotamento, A₀, aumenta na seqüência: CdSt (23 Å²) < HPDR13/CdSt (45 Å²) < MMA-DR13/CdSt (58 Å²) < IPDI-DR19Cl/CdSt (68 Å²). Isso sugere que a capacidade de empacotamento das cadeias diminui na seqüência citada.

O filme de Langmuir do HPDR13/CdSt é diferente dos outros filmes apresentando o menor A₀. Uma possível explicação é que este polímero tem pequena massa molar resultando no maior empacotamento quando o filme Langmuir é formado. Por este motivo haveria a formação de um filme com cadeias não entrelaçadas e sem muita interação ao contrário dos outros polímeros. As cadeias deste polímero não sendo entrelaçadas só seriam sustentadas pela matriz de CdSt, ficando elas espalhadas no filme e sem muita interação.

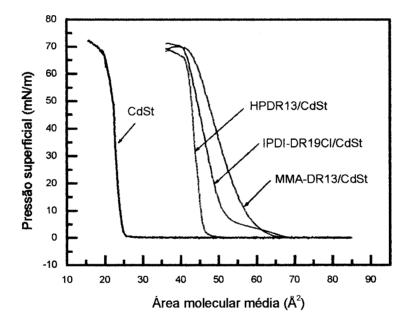


Fig. 4.2 Isotermas de pressão superficial versus área molecular média para o CdSt e os materiais poliméricos.

A evidência de que as moléculas do HPDR13 são de tamanho pequeno foi observada experimentalmente pelo fato do polímero não formar filmes do tipo *casting*. Quando se tentou formar esse tipo de filme, após a evaporação do solvente restou apenas um material

com aspecto granular. Uma medida direta da massa molar para este polímero não foi feita devido a problemas técnicos.

No caso do copolímero MMA-DR13, devido à presença de unidades repetitivas de MMA, ele forma facilmente filmes, pois exibe uma estrutura parcialmente semelhante ao seu polímero de origem o PMMA [55]. Para o copolímero IPDI-DR19Cl, a capacidade de formação de filme é também atribuída a estrutura da cadeia principal deste polímero que também mantém parcialmente as propriedades inerentes à poliuretana, que forma filmes facilmente.

(A) Histerese de pressão superficial

Para obter mais informações estruturais dos filmes mistos de Langmuir realizaram-se também medidas das curvas de histerese do ciclo de compressão/expansão da pressão superficial, π × A. A Fig. 4.3 mostra as curvas para os materiais estudados. Para o CdSt não foi observada nenhuma histerese nas curvas de compressão e expansão. O ácido esteárico com adição de sais não gera agregados que são a principal fonte de histerese [53]. Para os demais materiais observam-se as histereses nas curvas que indicam a formação de agregados nos filmes, que são os domínios formados pela interação entre as moléculas. Para o MMA-DR13/CdSt, a histerese é bem maior que para os demais materiais o que sugere a maior agregação de material [53]. Entretanto, a natureza da histerese observada para o MMA-DR13/CdSt e para o IPDI-DR13/CdSt não deve ser a mesma que é observada no HPDR13/CdSt. No caso do HPDR13/CdSt, as cadeias não são muito entrelaçadas devido a seu pequeno tamanho, permitindo uma maior capacidade de compressão e uma menor agregação.

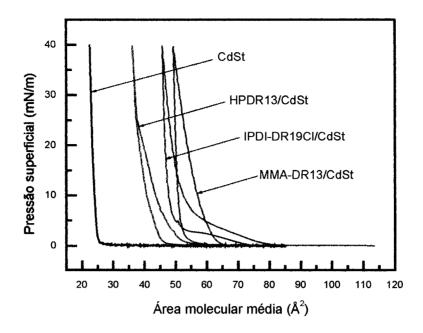


Fig. 4.3 Curvas de compressão/expansão mostrando o aparecimento de histerese para os três polímeros. Taxa de compressão/expansão de 10 mm/min.

Os filmes Langmuir de IPDI-DR19Cl/CdSt apresentam um comportamento intermediário de agregação molecular entre o HPDR13/CdSt e o MMA-DR13/CdSt.

4.2.2 Isotermas de potencial superficial ($\Delta V \times A$)

As curvas de potencial superficial versus área, ΔV×A, foram também usadas para investigar os filmes de Langmuir mistos. A Fig. 4.4 mostra as curvas obtidas para os materiais estudados onde se observaram comportamentos bastante distintos. A Tab. 4.2 mostra os parâmetros obtidos das curvas.

Como é mostrado na Tab. 4.2 todos os potenciais máximos, com exceção do IPDI-DR19Cl/CdSt, são maiores que o potencial de referência do CdSt. O maior potencial ocorre nos filmes de MMA-DR13/CdSt. Isso é atribuído às diferentes densidades dipolares efetivas de cada filme Langmuir.

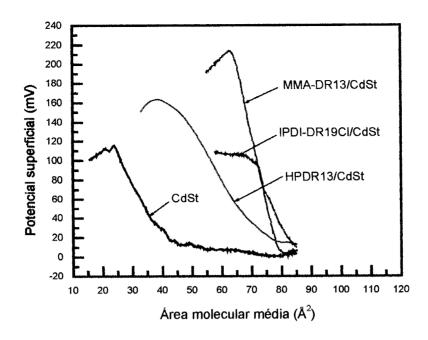


Fig. 4.4 Curvas de potencial superficial versus área molecular média para quatro materiais diferentes.

Para o caso do IPDI-DR19Cl/CdSt a densidade de grupos azobenzênicos deve ser menor que a dos outros polímeros devido a separação entre esses grupos ao longo da cadeia principal do IPDI-DR19Cl (veja a Fig. 3.1). Como os filmes de MMA-DR13/CdSt apresentam a maior agregação molecular é esperado que eles tenham grande densidade de dipolos, pois sua estrutura química é formada de grupos ésteres e grupos azobenzênicos. No caso dos filmes de HPDR13/CdSt também era esperado um grande potencial, pois esse material tem sua estrutura formada somente de grupos azobenzênicos que são bastante empacotados como sugere a Fig. 4.2, que mostra que este material tem a menor área de máximo empacotamento. Isso pode causar uma alta densidade de dipolos (grupos azobenzênicos) implicando também em um grande potencial superficial para os filmes de HPDR13/CdSt.

Tab. 4.2 Parâmetros obtidos das isotermas de potencial superficial para os filmes Langmuir mistos.

MATERIAL	$\Delta V_{máx} (mV)$		
CdSt	120		
HPDR13/CdSt	160		
IPDI-DR19Cl/CdSt	100		
MMA-DR13/CdSt	210		

A grande agregação do MMA-DR13/CdSt e o alta capacidade de empacotamento do HPDR13/CdSt pode favorecer a formação de agregações dipolares fazendo com que os filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett desses materiais sejam bastante heterogêneos. Por outro lado, os filmes IPDI-DR19Cl/CdSt por apresentarem uma densidade de dipolos menor não favorece tanto a agregação dipolar o que pode implicar na formação de filmes mais homogêneos.

4.2.3 Comentários sobre as investigações em filmes Langmuir

As medidas de isotermas de pressão superficial mostram que o HPDR13/CdSt é o sistema que apresenta maior capacidade de empacotamento que pode ser atribuído ao pequeno tamanho das moléculas desse material. Todos os filmes mistos de Langmuir apresentaram o efeito de histerese, sugerindo agregação das cadeias poliméricas onde pode ocorrer agregação dipolar. O MMA-DR13/CdSt apresenta a maior histerese dentre os polímeros, indicando grande agregação e, portanto, grande interação molecular. O potencial superficial do MMA-DR13/CdSt é o maior dentre os polímeros estudados, indicando grande momento de dipolo efetivo, provavelmente causado pela sua alta capacidade de formação de agregados.

Os filmes de IPDI-DR19Cl/CdSt apresentaram o menor potencial superficial, que pode ser atribuído a menor densidade de grupos azobenzênicos no filme Langmuir quando comparado aos outros materiais. Isso pode ser causado pela estrutura do IPDI-DR19Cl que

tem os grupos azobenzênicos bem afastados ao longo da cadeia principal (veja a Fig. 3.1). Supõe-se que apesar do IPDI-DR19Cl/CdSt formar agregados, como visto nas curvas histerese, esses agregados são constituídos de poucos grupos azobenzênicos o que deve implicar em uma maior homogeneidade dos filmes quando comparados aos outros filmes estudados.

4.3 Espectroscopia de ultravioleta visível

A determinação da região de absorção de UV-vis dos polímeros tem importância para os estudos de birrefringência fotoinduzida. Através do espectro escolhe-se o comprimento de onda adequado a ser utilizado para a excitação das moléculas derivadas de azobenzeno. Esse procedimento garante que irá ocorrer a absorção ressonante da luz pelos azobenzenos, a qual é a condição necessária para ocorrer o fenômeno de fotoisomerização. Além disso, a técnica de UV-vis permite a investigação da formação de agregados moleculares nos filmes.

4.3.1 Solução

Os espectros de absorção de polímeros em solução e em fase condensada são muitas vezes diferentes devido aos fenômenos de agregação [6]. A Fig. 4.5 mostra a comparação dos espectros de uma solução (MMA-DR13 e clorofórmio) e um filme LB misto do mesmo polímero. Nota-se que o pico de absorção para os dois sistemas tem os máximos localizados em comprimentos de onda que diferem de $\Delta\lambda \sim 10$ nm. O máximo para a solução é cerca de 490 nm, enquanto a do filme LB está em cerca de 500 nm. Foi observado que há um comportamento semelhante para os demais polímeros razão pela qual optou-se por mostrar apenas os espectros de um deles.

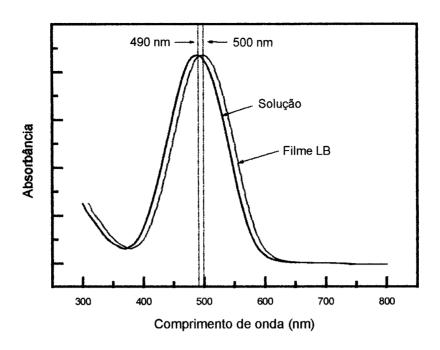


Fig. 4.5 Comparação entre os espectros de absorção de UV-vis de uma solução (MMA-DR13/CdSt e clorofórmio) e um filme LB misto de MMA-DR13/CdSt de 21 camadas.

A banda de absorção do DR13 observada a partir da solução não é surpresa, pois o pico de absorção do cromóforo DR13 é localizado em cerca de 490 nm. Esse resultado é coerente pois é fraca a interação das moléculas poliméricas na solução. Por outro lado, quando o MMA-DR13/CdSt está na forma de filme LB há interações dipolares capazes de gerar agregados tipo J [6]. Esses agregados geralmente são formados por dipolos alinhados e eles aparecem devido a interação desses dipolos na fase condensada do polímero. Essas estruturas produzem o deslocamento da banda de absorção em relação ao espectro da solução para maiores comprimentos de onda (deslocamento para o vermelho) [6,51].

4.3.2 Filmes LB

A Fig. 4.6 mostra os espectros de absorção de UV-vis dos filmes LB mistos dos polímeros estudados. A técnica de preparação e o procedimento experimental das medidas são descritos na seção 3.1.2. Para efeito de comparação mostram-se na figura as amplitudes

de forma relativa. Os picos de absorção dos três polímeros têm máximos em torno de 500 nm. Esse resultado era esperado para o HPDR13 e para o MMA-DR13, pois os filmes são derivados do mesmo grupo azobenzênico (DR13), o qual possui a banda de absorção com pico em torno de 490 nm. A posição do pico de IPDI-DR19 é similar a dos outros polímeros.

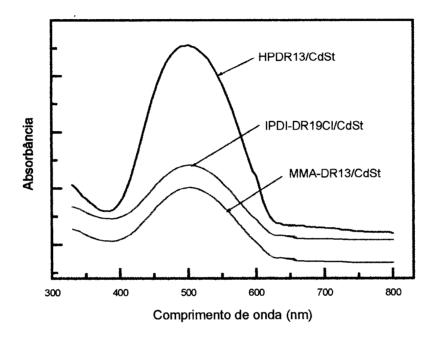


Fig. 4.6 Espectros de absorção de UV-vis para filmes LB mistos, de 21 camadas, dos diferentes polímeros.

4.4 Difração de raios X

A determinação da formação de estruturas organizadas em filmes LB é mais uma outra importante caracterização a ser feita. Para a investigação da eventual formação de estruturas dos filmes LB mistos foi utilizada a técnica de difração de raios X (DRX) (seção 3.2.6).

4.4.1 Variação do número de camadas

A Fig. 4.7 mostra os difratogramas de DRX para filmes LB mistos de MMA-DR13/CdSt com diferentes números de camadas. Pode-se notar a existência de vários picos de difração em todos os espectros indicando a organização estrutural dos filmes. O aumento do número de camadas causa o aparecimento de novos picos de pequena intensidade acima de $2\theta_{\rm B} \sim 10^{\rm 0}$. Isso pode ser atribuído ao fato de que o aumento do número de camadas do filme LB tornam esses picos observáveis em relação ao ruído de fundo do difratograma. A forma das curvas e as posições dos picos de difração são muito semelhantes à do CdSt puro. Além disso, o parâmetro de ordem das camadas é 5,0 nm o qual corresponde a uma camada dupla de CdSt. Esse resultado indica que a estrutura observada nos filmes LB mistos é originária do estearato de cádmio que forma domínios organizados como pode ser visto no desenho esquemático da Fig. 4.9.

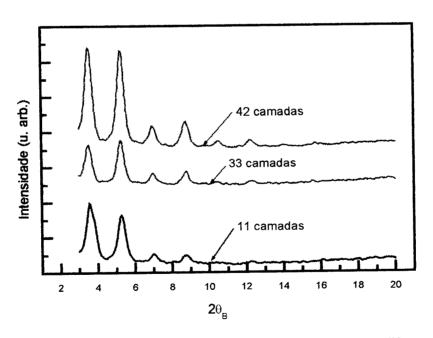


Fig. 4.7 Difratogramas de DRX para filmes LB mistos de MMA-DR13/CdSt com diferentes números de camadas.

4.4.2 Comparação entre os polímeros

A comparação dos sistemas poliméricos do ponto de vista estrutural também foi feita usando a técnica DRX. Escolheu-se comparar os resultados de apenas dois polímeros, pois foi notado que a ordem exibida pelas amostras é devido ao CdSt.

A Fig. 4.8 mostra as curvas de DRX para os filmes LB mistos HPDR13/CdSt e MMA-DR13/CdSt. Apresentam-se as intensidades dos picos com amplitudes relativas para facilitar a comparação dos resultados. Observa-se uma grande semelhança entre os polímeros HPDR13/CdSt e MMA-DR13/CdSt, sendo nos dois casos o parâmetro de rede igual ao do CdSt (5,0 nm). Isso sugere novamente que o CdSt determina a estrutura organizada dos filmes e que os polímeros dos filmes não afetam muito tal estrutura.

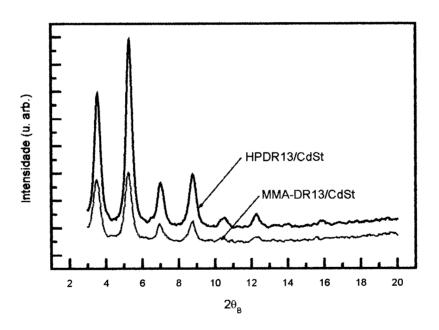


Fig. 4.8 Difratogramas de DRX para filmes LB mistos de HPDR13/CdSt e MMA-DR13/CdSt com 32 camadas.

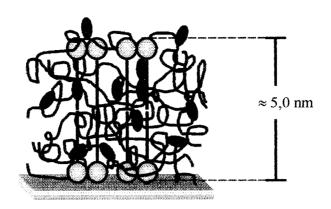


Fig. 4.9 Diagrama esquemático de um modelo para a estrutura de um filme LB misto de polímero e CdSt. Para efeito de simplicidade o átomo de cádmio não é mostrado. As moléculas de polímeros são ilustradas em linhas azuis e os grupos azobenzênicos em vermelho. As moléculas de ácido esteárico são representadas pelas bolas azuis com hastes pretas.

4.4.3 Comentários

O valor de T_g do IPDI-DR19Cl é maior que o do HPDR13 e MMA-DR13 indicando que a birrefringência fotoinduzida do primeiro material pode ter a maior estabilidade. A banda de absorção no UV-vis dos filmes LB de todos os materiais é de $\lambda \sim 500$ nm. Os filmes LB mistos dos três materiais estudados apresentaram agregação-J de dipolos. A estrutura ordenada dos filmes LB mistos é determinada pelo CdSt.

INVESTIGAÇÕES DA DINÂMICA DA BIRREFRINGÊNCIA FOTOINDUZIDA NOS FILMES LB

Este capítulo mostra os resultados das investigações da birrefringência fotoinduzida nos filmes LB mistos dos três polímeros usados nesta tese. É importante lembrar que a birrefringência fotoinduzida é a manifestação da orientação dos grupos azobenzênicos no material polimérico em forma de filmes LB (veja a Fig. 1.6). Por esta razão, muitas vezes ao longo desta tese o termo orientação de grupos azobenzênicos será usado para nos referirmos ao fenômeno da birrefringência fotoinduzida.

As curvas experimentais escolhidas para serem apresentadas mostram os sinais da birrefringência fotoinduzida. O sinal é o valor da intensidade da luz de leitura ou prova que atravessa a amostra (luz do laser de He-Ne). Para maiores detalhes veja o diagrama da

montagem experimental da Fig. 3.8. O sinal da birrefringência é mostrado em unidades arbitrárias, uma vez que se está interessado no comportamento dinâmico do fenômeno da birrefringência fotoinduzida. A birrefringência é proporcional à raiz quadrada do sinal medido no fotodetector (veja a equação 3.5), portanto, as curvas dos sinais da birrefringência variam mais lentamente durante o crescimento e decaimento quando comparadas com as curvas do valor da birrefringência.

Para as medidas de birrefringência fotoinduzida dos filmes LB foram variados os seguintes parâmetros experimentais: a potência da luz de excitação, número de camadas do filme LB e a temperatura do filme. Para todos os experimentos a potência da luz foi de 1,0 mW, com exceção daqueles que a potência era o parâmetro variável. O feixe de luz de excitação dos grupos azobenzênicos possuía um diâmetro de 2 mm.

Este capítulo é estruturado da seguinte forma: a seção 5.1 reapresenta as duas funções exponenciais e a função de *Kolrausch-Williams-Watts* (KWW) usadas para analisar as curvas experimentais e a seção 5.2 mostra os procedimentos de ajuste das curvas experimentais do sinal da birrefringência. A seção 5.3 mostra dois experimentos típicos associados à birrefringência fotoinduzida. O primeiro experimento é a seqüência de crescimento, decaimento e apagamento, enquanto que o segundo experimento é o chaveamento da birrefringência fotoinduzida. Nas seções 5.4, 5.5 e 5.6 são mostrados os estudos da birrefringência fotoinduzida para os diferentes filmes poliméricos variando-se o número de camadas dos filmes LB, a potência da luz de excitação e a temperatura. Por último, na seção 5.7 são apresentados os resultados da birrefringência na região de baixa temperatura para o polímero MMA-DR13/CdSt.

5.1 Introdução

Nas próximas seções será mostrado o estudo sistemático dos ajustes das curvas de birrefringência para determinarmos quais são as funções que melhor representam as curvas experimentais e obter resultados quantitativos para que se possa fazer uma análise crítica das interpretações. Antes de começar a apresentar os resultados reescreve-se as duas funções exponenciais e a função de KWW, as quais serão usadas para ajustar as curvas de crescimento e de decaimento do sinal de birrefringência fotoinduzida.

Para a análise dos resultados, as duas funções exponenciais descritas na seção 2.4.1, serão usadas na forma:

$$y_{cresc} = A_1(1 - e^{-\frac{t}{\tau_a}}) + B_1(1 - e^{-\frac{t}{\tau_b}})$$
 (5.1)

$$y_{dec} = C_1 e^{-\frac{t}{\tau_c}} + D_1 e^{-\frac{t}{\tau_d}}$$
 (5.2)

onde A_1 , B_1 , C_1 e D_1 são fatores pré-exponenciais, t é o tempo, τ_a e τ_b são as constantes de tempo para o crescimento do sinal da birrefringência, τ_c e τ_d são as constantes de tempo para o decaimento.

Na literatura, em geral, as curvas de crescimento e de decaimento do sinal de birrefringência tem sido ajustadas com duas funções exponenciais [18]. A constante de tempo obtida tem sido associadas à existência de um processo de orientação rápido e de um processo lento associados aos processos moleculares que podem ocorrer:

(a) No crescimento, a orientação rápida (representada por τ_a) é geralmente associada ao ciclo de fotoisomerização trans →cis →trans e a orientação lenta (representada por τ_b) ao ciclo de fotoisomerização ativado termicamente acompanhado do movimento das cadeias poliméricas. (b) No decaimento, a desorientação rápida (representada por τ_c) é associada à isomerização térmica cis →trans e a lenta (representada por τ_d) é atribuída principalmente a difusão rotacional térmica dos grupos azobenzênicos com movimento das cadeias poliméricas.

O uso de duas funções exponencial mostrou que, na maioria dos casos, elas permitem ajustar bem as curvas de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência. As constantes de tempo das funções exponenciais permitiram monitorar o comportamento das curvas quando foram variadas as condições experimentais. É importante ressaltar que as duas funções exponenciais são usadas para representar as curvas experimentais como forma de determinar parâmetros quantitativos que possam servir para monitorar seu comportamento. Neste trabalho procurou-se estudar a dependência das constantes de tempo com os parâmetros experimentais que foram variados (o tipo do material polimérico, número de camada dos filmes LB, potência da luz de excitação e temperatura) sem se preocupar na identificação de processos rápidos ou lentos. Não temos a intenção de usar as duas funções exponenciais como método de análise dos processos físicos de fotoisomerização, como muitas vezes é feito na literatura [18].

Outra função usada para a análise dos resultados experimentais é a função Kolrausch-Williams-Watts (KWW), descritas na seção 2.4.1, e dadas aqui por:

$$y_{cresc} = A_1 \left[1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau_{cresc}}\right)^{\beta_{cresc}}} \right]$$
 (5.3)

$$y_{dec} = B_1 e^{-\left(\frac{t}{\tau_{dec}}\right)^{\beta_{dec}}} \tag{5.4}$$

onde A_1 e B_1 são fatores pré-exponenciais, τ_{cresc} é a constante de tempo associada ao crescimento e τ_{dec} é a constante associada ao decaimento. O parâmetro β_{dec} mede a largura da distribuição de constantes de tempo. Se houver uma única constante de tempo tem-se $\beta_{dec} = 1$

(veja a seção 2.4.1) ou se for uma distribuição de constantes de tempo tem-se β_{dec} < 1. Os subscritos *cresc* e *dec* são usados para indicar respectivamente o processo de crescimento e decaimento. Faz-se necessário esclarecer que para os experimentos de efeito de número de camadas e potência, os valores de β indicam apenas valores numéricos e seu comportamento não tem significado físico (interpretado apenas como um parâmetro de ajuste). Por outro lado, nos experimentos do efeito de temperatura o comportamento de β tem significado físico indicando a largura da distribuição de constantes de tempo quando a temperatura é variada.

É importante ressaltar que a função de KWW (Eqs. 5.3 e 5.4) não descreve as curvas em processos de orientação ou desorientação rápidos ou lentos, como frequentemente supostos para os sistemas poliméricos com grupos azobenzênicos. Ela depende apenas de uma constante de tempo que representa a distribuição de constantes de tempo, descrevendo somente a orientação global durante o crescimento ou uma desorientação global durante o decaimento, onde podem ocorrer os ciclos de fotoisomerização trans—cis—trans, isomerização térmica e difusão rotacional térmica.

5.2 Procedimentos para o ajuste das curvas experimentais

Nesta seção apresentam-se os procedimentos de ajuste das curvas de crescimento e de decaimento do sinal de birrefringência fotoinduzida usando as duas funções exponenciais e as funções de KWW. O item 1 mostra um exemplo do ajuste de duas curvas experimentais usando duas funções exponenciais e o item 2 mostra o exemplo do ajuste da mesma curva usando as funções de KWW. As curvas experimentais tomadas como exemplos foram obtidas de medidas com um filme LB misto de 35 camadas de MMA-DR13/CdSt usando a potência de 1,0 mW a temperatura ambiente.

TOO TOO SERVICO DE CICLIOTECA

O método usado para ajustar as curvas foi o de regressão não linear baseado no algoritmo de Levenberg-Marquardt utilizando-se o programa comercial Origin. Neste método quando o processo de interação converge o valor da tolerância, χ^2 , atinge o valor mínimo.

5.2.1 Ajuste usando as duas funções exponenciais

A Fig. 5.1 mostra as curvas experimentais e as curvas ajustadas para o crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida usando as duas funções exponenciais. Os parâmetros obtidos com os respectivos erros padrões de cada parâmetro são mostrados nos detalhes dentro de cada figura. O valor de χ^2 é o parâmetro que mede a qualidade do ajuste, ou seja, quanto menor seu valor mais a função se aproxima da curva experimental. Na maioria dos ajustes feitos com as curvas experimentais o valor parâmetro χ^2 foi pequeno e menor que 10^{-4} , o que indica um bom ajuste.

Nestes ajustes determinam-se as amplitudes de cada função exponencial (peso de cada uma delas) e as constantes de tempo. Os desvios mostrados nas figuras correspondem aos desvios padrões do ajuste, fornecidos pelo programa comercial Origin [®].

Para facilitar a leitura do texto os valores de τ_a e τ_c serão associados as constantes de tempo de pequeno valor (constantes rápidas) e os valores de τ_b e τ_d as constantes de tempos de maior valor (constantes lentas).

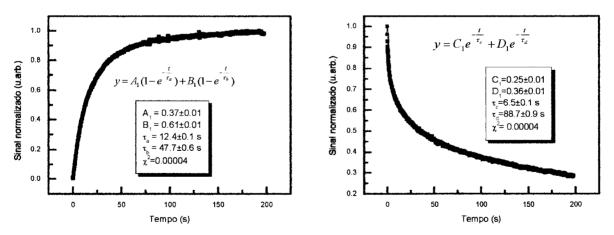


Fig. 5.1 Ajuste das curvas experimentais de crescimento (figura a esquerda) e decaimento (figura a direita) do sinal da birrefringência usando as duas funções exponenciais. Em vermelho mostra-se a curva de ajuste.

5.2.2 Ajuste usando as funções de KWW

A Fig. 5.2 mostra os ajustes do crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida usando as funções de KWW. Mostra-se que esta função também permite uma boa concordância dos resultados experimentais levando a valores bastante pequenos de χ^2 . Nestes ajustes determinam-se as constantes de tempo τ_{cresc} e τ_{dec} e os correspondentes valores das constantes β s. Os desvios dos parâmetros são os desvios padrões do ajuste fornecido pelo programa Origin.

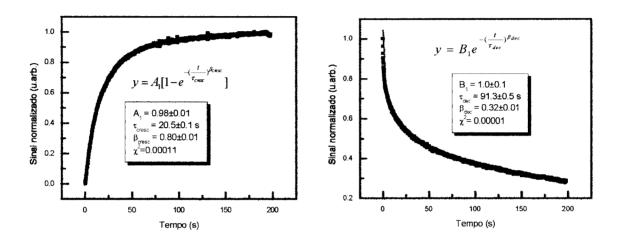


Fig. 5.2 Ajuste das curvas experimentais de crescimento (figura a esquerda) e decaimento (figura a direita) do sinal da birrefringência usando a função de KWW. Em vermelho mostra-se a curva de ajuste.

5.3 Experimentos típicos de birrefringência fotoinduzida

Para ilustrar o fenômeno da formação da birrefringência gerada pelos processos de fotoisomerização a Fig. 5.3 mostra a seqüência de crescimento, decaimento e apagamento do sinal da birrefringência fotoinduzida obtido em um filme LB misto de 21 camadas de MMA-DR13/CdSt. No ponto A, a luz de excitação (de laser de íon Argônio) linearmente polarizada começa a irradiar a amostra dando início ao processo da birrefringência fotoinduzida que produz o crescimento do sinal da birrefringência fotoinduzida. No ponto B, a luz de excitação

para de irradiar a amostra dando início ao processo de decaimento do sinal até se atingir um nível residual ou armazenado, demonstrando a propriedade de memória óptica desse polímero. No ponto C, a luz de excitação, agora circularmente polarizada, novamente irradia a amostra tornando a orientação dos grupos azobenzênicos aleatória (veja a Fig. 1.6), o que causa o apagamento do sinal armazenado.

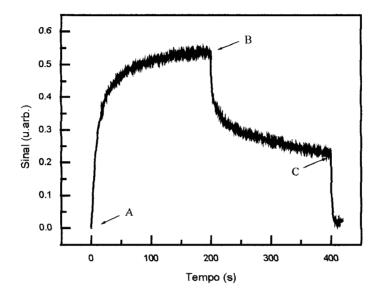


Fig. 5.3 Seqüência de crescimento, decaimento e apagamento do sinal da birrefringência fotoinduzida. O ponto A (0s) indica o momento no qual a luz de excitação linearmente polarizada começa a irradiar o filme, o ponto B (200s) indica quando ela para de irradiar e o ponto C (400s) indica quando o sinal começa a ser apagado pela luz circularmente polarizada.

A Fig. 5.4 mostra o experimento de chaveamento da birrefringência. No ponto A, a luz de excitação linearmente polarizada irradia a amostra, dando início ao processo de crescimento da birrefringência até o ponto B, onde a luz de excitação circularmente polarizada começa a irradiar a amostra até que o sinal seja nulo. A sequência pode ser repetida quantas vezes se queira. Esse tipo de experimento demonstra, a natureza reversível da birrefringência fotoinduzida nos filmes LB mistos dos polímeros usados neste trabalho.

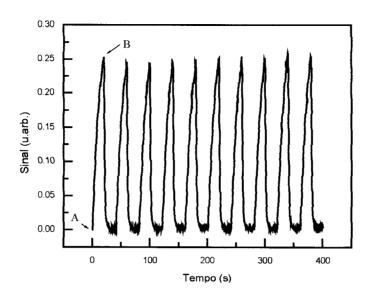


Fig. 5.4 Chaveamento da birrefringência fotoinduzida. No ponto A, a luz de excitação linearmente polarizada começa a irradiar o filme. No ponto B, a luz circularmente polarizada irradia o filme causando o apagamento da orientação armazenada.

5.4 Filmes Langmuir-Blodgett mistos de HPDR13/CdSt

Esta seção é organizada de forma a mostrar os resultados do sinal da birrefringência na seqüência: efeito do número de camadas, da potência da luz de excitação e efeito da temperatura. Além disso, uma discussão geral dos resultados é apresentada no final da seção. Como já mencionado, os ajustes das curvas experimentais serão feitos de forma sistemática usando duas funções exponenciais e funções de KWW. Quando o ajuste das curvas de birrefringência para diferentes temperaturas é conseguido, a dependência das constantes de tempo é também analisada usando-se gráficos de Arrhenius. Lembramos que a dependência de Arrhenius é aplicável para os nossos resultados uma vez que as temperaturas envolvidas são menores que as temperaturas de transição vítrea dos polímeros (veja a seção 2.4.2).

É importante chamar a atenção do leitor que muitos gráficos que mostram os tempos de relaxação tem duas escalas de tempo, a da direita e a da esquerda, que podem ter amplitudes muitos diferentes. Essas diferentes amplitudes permitem diferenciar o que nós chamamos de constantes de tempo rápida e lenta.

5.4.1 Efeito do número de camadas

A Fig. 5.5 mostra as curvas do sinal normalizado de crescimento e decaimento da birrefringência fotoinduzida obtidas de filmes LB mistos de HPDR13/CdSt para diferentes números de camadas depositadas, enquanto que a Fig. 5.6 mostra os correspondentes valores do sinal máximo no final do crescimento (medido em t = 600 s) e do sinal armazenado no final do decaimento (medido em t = 1200 s). As curvas são normalizadas pelo valor máximo do sinal da birrefringência de cada curva por efeito de comparação. As curvas experimentais mostram que as velocidades de crescimento e de decaimento parecem não ter um comportamento regular com o número de camadas.

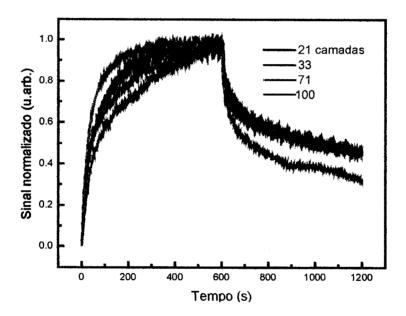


Fig. 5.5 Curvas de crescimento e decaimento do sinal normalizado da birrefringência fotoinduzida de filmes LB mistos de HPDR13/CdSt com diferentes números de camadas.

A Fig. 5.6 mostra que o sinal máximo e o armazenado aumentam com o número de camadas do filme LB. Os resultados foram obtidos de uma série de quatro medidas em um único filme e os desvios padrões não aparecem na figura por serem pequenos. Saliente-se que

estas medidas foram repetidas para um segundo conjunto de filmes LB e os comportamentos acima mencionados foram observados nos dois casos.

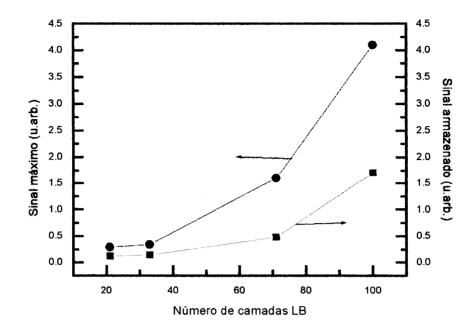


Fig. 5.6 Sinal máximo e armazenado da birrefringência fotoinduzida em função do número de camadas do filme LB.

O aumento do sinal máximo e armazenado era esperado, pois o sinal da birrefringência fotoinduzida depende da quantidade de grupos azobenzênicos [18], ou seja, quanto maior o número de camadas maior é o número de grupos azobenzênicos que se orientam e desorientam.

(A) Análise das curvas usando duas funções exponenciais

As curvas obtidas para diferentes números de camadas foram ajustadas usando as funções exponenciais dadas nas Eqs. 5.1 e 5.2. As Figs. 5.7 e 5.8 mostram os valores das constantes de tempo para o crescimento, τ_a e τ_b , e para o decaimento, τ_c e τ_d , do sinal da birrefringência em função do número de camadas. Vê-se que tanto para o crescimento quanto

para o decaimento todas as constantes não apresentam uma dependência regular com o número de camadas.

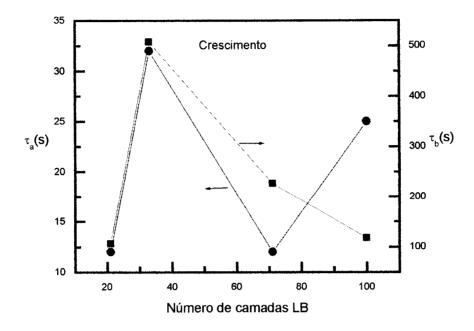


Fig. 5.7 Constantes de tempo, τ_a e τ_b , do processo de crescimento do sinal da birrefringência fotoinduzida, em função do número de camadas LB obtidas do ajuste das curvas com duas funções exponenciais.

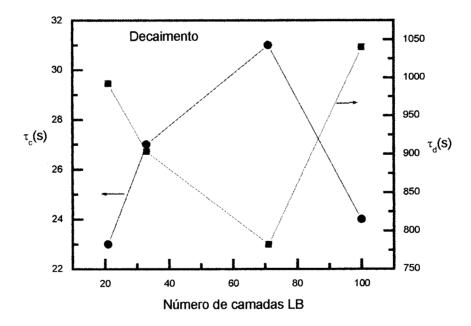


Fig. 5.8 Constantes de tempo, τ_c e τ_d , do processo de decaimento da birrefringência fotoinduzida em função do número de camadas LB, obtidas do ajuste das curvas com duas funções exponenciais.

Os pesos de cada função encontrados do ajuste das curvas com as duas funções exponenciais são mostrados na Tab. 5.1. A tabela mostra também que o sinal armazenado é cerca de 40 % do sinal máximo da birrefringência e como é esperado praticamente independente do número de camadas. Cada valor do peso mede a contribuição de cada função exponencial do ajuste das curvas experimentais. Os valores $A_n = \frac{A_1}{A_1 + B_1}$ e $B_n = \frac{B_1}{A_1 + B_1}$, representam os pesos normalizados associados com as curvas de crescimento do sinal da birrefringência. Os valores $C_n = \frac{C_1}{C_1 + D_1}$ e $D_n = \frac{D_1}{C_1 + D_1}$ representam os pesos normalizados associados com as curvas de decaimento.

Nota-se da Tab. 5.1 que os valores dos pesos mostram que ambas as exponenciais contribuem de forma significativa para o ajuste. Vê-se que os valores dos pesos são um pouco irregulares com o número de camadas, da mesma forma que foi observado para os valores das constantes de tempo. Entretanto, tanto para o crescimento e o decaimento os pesos indicam que a contribuição da exponencial rápida cresceu e a lenta diminuiu com o número de camadas. Não temos explicação para este comportamento uma vez que se esperava que os valores dos pesos fossem independentes do número de camadas.

Tab. 5.1 Pesos das exponenciais de ajuste das curvas de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência para filmes LB de HPDR13/CdSt de diferentes números de camadas.

Número de camadas	Crescimento		Decaimento		
	A _n	B _n	Cn	D _n	Sinal armazenado em % do sinal máximo
21	0,30	0,70	0,30	0,70	40
33	0,25	0,75	0,34	0,66	41
71	0,44	0,56	0,48	0,52	30
100	0,64	0,36	0,75	0,25	41

 $[*]A_n=A_1/(A_1+B_1); B_n=B_1/(A_1+B_1); C_n=C_1/(C_1+D_1); D_n=D_1/(C_1+D_1).$

(B) Análise das curvas usando funções KWW

A análise das curvas de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência utilizando as funções de KWW (veja as Eqs. 5.3 e 5.4) foi feita também.

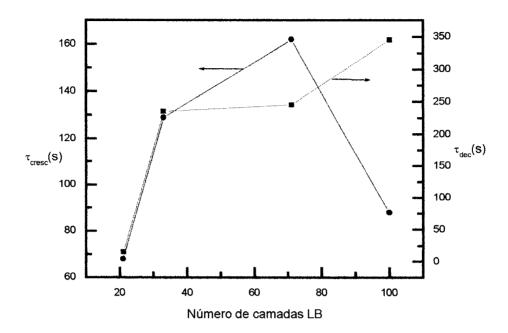


Fig. 5.9 Constantes de tempo do processo de crescimento, τ_{cresc} , e decaimento, τ_{dec} , do sinal da birrefringência em função do número de camadas do filme LB, obtidas do ajuste das curvas com funções de KWW.

Tanto no crescimento como para o decaimento da birrefringência como mostrado na Fig. 5.9 as constantes de tempo τ_{cresc} e τ_{dec} têm um comportamento irregular em função do número de camadas. Os parâmetros β_{cresc} e β_{dec} também têm valores irregulares com o número de camadas (as figuras com os valores de β_{cresc} e β_{dec} não são mostradas).

(C) Comentários

Os experimentos do sinal da birrefringência fotoinduzida em filmes LB com diferente número de camadas mostram que os sinais máximo e armazenado aumentam com o número de camadas resultado que era esperado, pois o sinal depende diretamente da quantidade de grupos azobenzênicos no filme. É também interessante notar que a razão do sinal armazenado

com o sinal máximo é constante, como era esperado, pois ambos devem aumentar proporcionalmente com o número de camadas.

A descrição dos resultados usando as duas funções exponenciais e de KWW mostram que no crescimento e no decaimento as constantes de tempo não exibem regularidade com o aumento do número de camadas. Em medidas realizadas em diferentes posições na superficie de um filme LB de HPDR13/CdSt (de uma determinada espessura) mostram que o comportamento de crescimento do sinal da birrefringência se altera muito. Essa variação pode ser causada pela falta de homogeneidade de espessura ou do arranjo estrutural do filme. Conclui-se que as constantes de tempo sem dependência definida podem refletir a falta de homogeneidade dos filmes de HPDR13/CdSt ou algum outro fenômeno desconhecido.

O comportamento regular do aumento do sinal da birrefringência pode indicar que esta quantidade não é sensível à heterogeneidade do filme LB, pois depende apenas da quantidade de grupos azobenzênicos. Por outro lado, o comportamento dinâmico do crescimento e decaimento pode depender dos processos de orientação molecular e, portanto, de interações moleculares.

5.4.2 Efeito da potência da luz de excitação

A Fig. 5.10 mostra as curvas do sinal normalizado da birrefringência fotoinduzida de filmes LB mistos com 35 camadas de HPDR13/CdSt em função da potência da luz de excitação. Nota-se das curvas que as velocidades de crescimento e decaimento parecem aumentar com a potência.

Na Fig. 5.11 é mostrado que durante o crescimento do sinal da birrefringência, o sinal máximo aumenta com a potência até atingir um valor de saturação, em torno de 3,5 unidades arbitrárias para a potência de 3,0 mW. A figura mostra também que o sinal armazenado no decaimento aumenta até a potência de 3,0 mW e diminui após esse valor. Saliente-se que os

experimentos foram realizados usando apenas uma mesma região do filme, mas o comportamento é reprodutível mesmo quando foram usados outros filmes LB. O aumento do sinal máximo era esperado, pois o aumento da potência da luz de excitação aumenta o número de grupos azobenzênicos que são orientados até atingir uma orientação máxima que corresponde ao valor de saturação observado. A diminuição do sinal armazenado acima de 3,0 mW pode ser causada pela desorientação dos grupos azobenzênicos devido ao aquecimento local provocada pela alta potência da luz. Esse efeito pode favorecer o aumento da taxa de isomerização térmica cis→trans.

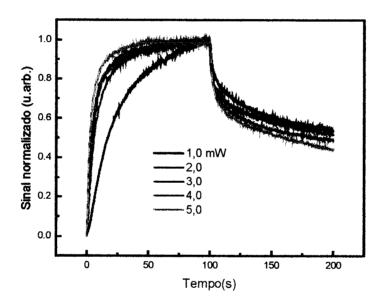


Fig. 5.10 Curvas de crescimento e decaimento do sinal normalizado da birrefringência fotoinduzida em filmes LB mistos de 35 camadas de HPDR13/CdSt para diferentes potências da luz de excitação.

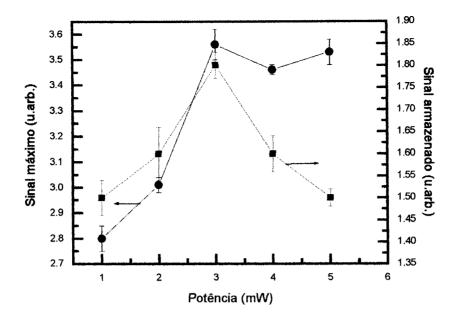


Fig. 5.11 Sinal máximo e armazenado da birrefringência fotoinduzida em função da potência da luz de excitação.

(A) Análise das curvas usando duas funções exponenciais

No crescimento do sinal da birrefringência a Fig. 5.12 mostra que a constante de tempo τ_a diminui com o aumento da potência, enquanto que τ_b tem um comportamento irregular. As barras de erros mostradas na figura são os erros padrões do ajuste. A diminuição dos valores da constante de tempo τ_a com a potência tem sido explicada considerando que o aumento da potência aumenta a taxa de fótons fornecidos à amostra e, conseqüentemente, a taxa de isomerizações $trans \rightarrow cis \rightarrow trans$ dos grupos azobenzênicos também aumenta causando uma orientação mais rápida [38]. O comportamento errático dos valores de τ_b em função da potência pode indicar que as duas funções exponenciais parecem não ser uma boa escolha para o ajuste das curvas experimentais.

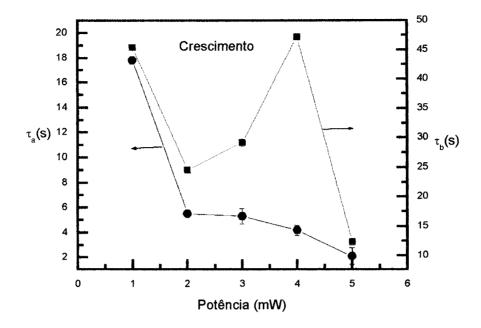


Fig. 5.12 Constantes de tempo do processo de crescimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da potência da luz de excitação obtidas do ajuste das curvas usando duas funções exponenciais.

Como mostrado na Fig. 5.13 para o decaimento, a constante de tempo τ_c diminui com a potência, enquanto a τ_d exibe um comportamento irregular, apesar da figura sugerir o contrário, tal irregularidade foi verificada em outros ajustes de curvas obtidas com medidas realizadas com outras amostras. A diminuição de τ_c indica o aumento da velocidade de decaimento com o aumento da potência, assim como foi observado para τ_a para o crescimento. Uma explicação razoável para esse comportamento ainda não foi obtida. Considerando que não há irradiação da luz de excitação durante o decaimento, a velocidade de decaimento não deveria depender da potência da luz de excitação, a não ser que haja aquecimento da amostra.

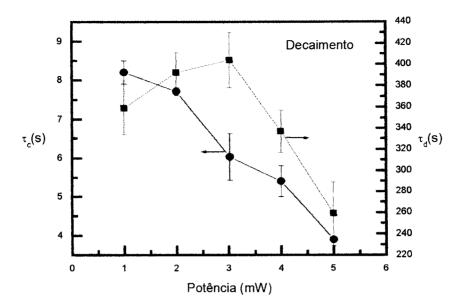


Fig. 5.13 Constantes de tempo do processo de decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da potência da luz de excitação obtidas do ajuste das curvas usando duas funções exponenciais.

Tab. 5.2 Pesos das exponenciais de ajuste das curvas de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência para filmes LB de HPDR13/CdSt para diferentes potências de luz excitação.

Potência (mW)	Cresc	Crescimento Decaimento			
	An	B _n	Cn	D _n	Sinal armazenado em % do sinal máximo
1,0	0,54	0,46	0,71	0,29	53
2,0	0,65	0,35	0,75	0,25	53
3,0	0,79	0,21	0,69	0,31	51
4,0	0,79	0,21	0,76	0,24	46
5,0	0,65	0,35	0,65	0,35	42

O valor percentual do sinal armazenado e os pesos normalizados encontrados do ajuste das curvas por duas funções exponenciais são mostrados na Tab. 5.2. Nota-se da tabela que as duas exponenciais contribuem de forma significativa para o ajuste das curvas. Os valores dos pesos são um pouco irregulares com a potência mas há indicação clara que o peso de cada uma delas é aproximadamente constante. Nota-se que a porcentagem do sinal armazenado diminui com a potência, provavelmente devido ao aquecimento local da amostra.

(B) Análise das curvas usando a função de KWW

Os parâmetros τ e β encontrados do ajuste das curvas experimentais pela função de KWW são mostrados nas Figs. 5.14. e 5.15. No crescimento do sinal da birrefringência fotoinduzida, a constante de tempo τ_{cresc} diminui com o aumento da potência enquanto que os valores de β_{cresc} não apresentam um comportamento regular, apresentando valores na faixa de 0,81 a 0,98.

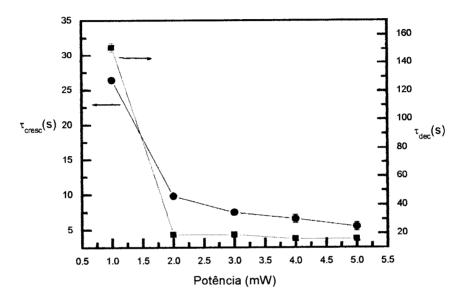


Fig. 5.14 Constantes de tempo do processo de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da potência da luz de excitação obtidas do ajuste das curvas usando funções de KWW.

A diminuição da constante de tempo τ_{cresc} com a potência da luz de excitação é um resultado similar ao obtido com a função de duas exponenciais indicando o aumento da velocidade crescimento das curvas com a potência. Como é mostrado nas Figs. 5.14 e 5.15, no decaimento tanto a constante de tempo τ_{dec} como o valor de β_{dec} diminuem com a potência. Os valores de β_{dec} ficam na faixa de 0,12 a 0,24 indicando uma variação da distribuição de constantes de tempo em função da potência. Isso pode ocorrer devido à variação de temperatura local na amostra durante o crescimento.

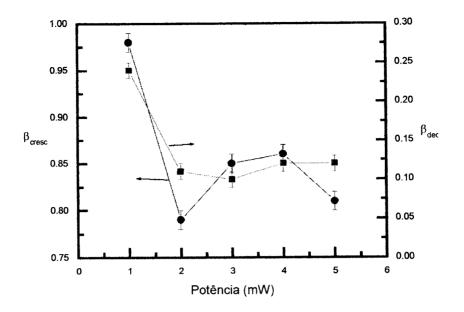


Fig. 5.15 Parâmetros β em função da potência da luz de excitação para o crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida.

(C) Comentários

Nos experimentos para os filmes de HPDR13/CdSt observou-se que o sinal máximo e o sinal armazenado aumentam com a potência até em torno de 3,0 mW. Por outro lado, a razão entre os sinais armazenado e máximo diminui com a potência a partir de 3,0 mW. Isto pode indicar um efeito cumulativo do aquecimento da amostra que ocorre durante as medidas em potências elevadas, pois a temperatura de equilíbrio é maior que causa a diminuição da relação dos sinais.

Para o crescimento, as descrições fornecidas pelas funções de KWW e com duas exponenciais mostraram que o comportamento da constante tempo τ_a da função com exponenciais e a τ_{cresc} da KWW são semelhantes; ambas indicaram o aumento da velocidade do crescimento com o aumento da potência. Para o decaimento do sinal, as constantes de tempo τ_c do ajuste do crescimento com duas exponenciais e τ_{dec} do ajuste do decaimento com a função KWW também têm comportamentos semelhantes.

Os resultados das análises indicam maior coerência quando as curvas experimentais são ajustadas usando as funções de KWW, pois na representação das curvas experimentais por duas exponenciais, apenas uma constante de tempo tem comportamento regular com a potência da luz de excitação, apesar de que os pesos de cada exponencial são aproximadamente constantes. Estes resultados podem indicar que essa representação não é a mais adequada.

As simulações do crescimento do sinal da birrefringência fotoinduzida feitas a partir do modelo de Hore, variando-se a intensidade da luz de excitação (ou potência), concordam qualitativamente com os resultados obtidos. Observa-se na simulação (veja a Fig. 2.5) que com aumento da intensidade de excitação há o aumento da velocidade do crescimento do sinal da birrefringência fotoinduzida. O sinal máximo calculado pelo modelo (veja a Fig. 2.6) aumenta com a intensidade da luz de excitação, assim como observado nos resultados experimentais.

5.4.3 Efeito da temperatura

A investigação do efeito da temperatura no comportamento do sinal da birrefringência fotoinduzida foi feita para os filmes de HPDR13/CdSt. Além de se apresentar a análise das curvas experimentais com as funções exponenciais e de KWW são mostradas as dependências das constantes de tempo com a temperatura usando a relação de Arrhenius.

A Fig. 5.16 mostra as curvas de crescimento e decaimento dos sinais normalizados da birrefringência fotoinduzida para diferentes temperaturas para um filme LB misto de HPDR13/CdSt com 35 camadas depositadas. A figura mostra que as velocidades de crescimento e de decaimento aumentam com a temperatura.

A Fig. 5.17 mostra que o sinal máximo e o armazenado da birrefringência fotoinduzida diminuem com a temperatura. O sinal máximo da birrefringência pode ser determinado pela competição de dois processos (veja os processos descritos no modelo de Sekkat): a orientação dos grupos azobenzênicos devida ao ciclo de fotoisomerização trans — cis — trans e a desorientação dos grupos azobenzênicos devido à difusão rotacional térmica produzida pela agitação térmica. Quando a temperatura aumenta, o segundo processo predomina causando a diminuição do sinal máximo [24]. Por outro lado, em relação ao sinal armazenado não há competição dos dois processos, pois a luz de excitação não está atuando. A diminuição do sinal pode ser atribuída somente à isomerização térmica trans — cis e a difusão rotacional térmica.

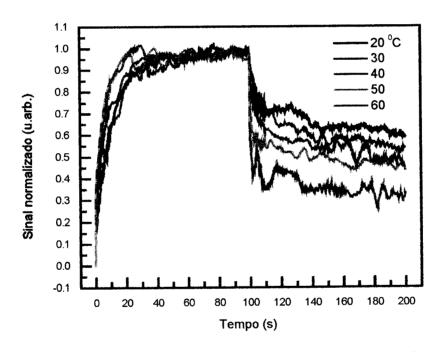


Fig. 5.16 Curvas de crescimento e decaimento do sinal normalizado da birrefringência fotoinduzida de um filme LB misto de 35 camadas de HPDR13/CdSt para diferentes temperaturas.

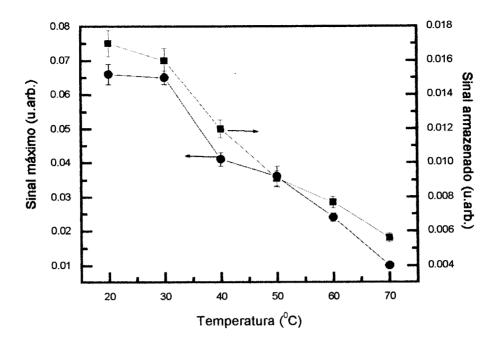


Fig. 5.17 Sinal máximo e armazenado da birrefringência fotoinduzida em função da temperatura.

(A) Análise das curvas usando duas funções exponenciais

As Figs. 5.18 e 5.19 mostram as constantes de tempo determinadas através do ajuste das curvas do sinal da birrefringência com as duas funções exponenciais. Para o crescimento do sinal da birrefringência fotoinduzida, como mostrado na Fig. 5.18, as constantes de tempo τ_a e τ_b diminuem com o aumento da temperatura. A diminuição das constantes de tempo do crescimento indica que esse processo aumenta sua velocidade com a temperatura em acordo com o comportamento das curvas de crescimento mostradas na Fig. 5.16. A constante de tempo τ_a geralmente apresenta um comportamento típico de Arrhenius, o que possibilitou estimar a energia de ativação do processo (a constante de tempo τ_b não tem essa dependência).

Para o decaimento, como mostrado na Fig. 5.19, as constantes de tempo τ_c e τ_d não apresentam comportamento regular com a temperatura. Isso pode indicar que a função com duas exponenciais não representa adequadamente o processo de decaimento.

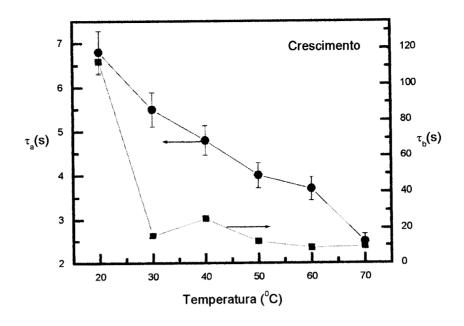


Fig. 5.18 Constantes de tempo do processo de crescimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da temperatura obtidas do ajuste das curvas usando duas funções exponenciais.

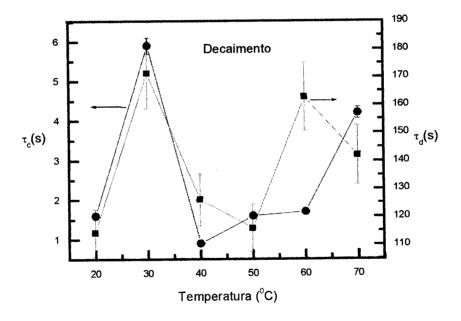


Fig. 5.19 Constantes de tempo do processo de decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função temperatura obtidas do ajuste das curvas usando duas funções exponenciais.

Tab. 5.3 Pesos das exponenciais de ajuste das curvas de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência para filmes LB de HPDR13/CdSt para diferentes temperaturas.

	Crescimento		Decaimento		
Temperatura (°C)	A"	B _n	C _n	D _n	Sinal armazenado em % do sinal máximo
20	0,91	0,09	0,35	0,65	60
30	0,73	0,27	0,35	0,65	53
40	0,84	0,16	0,44	0,56	48
50	0,59	0,41	0,42	0,58	45
60	0,24	0,76	0,36	0,64	33
70	0,21	0,79	0,50	0,50	20

O sinal armazenado percentual e os pesos normalizados encontrados do ajuste das curvas usando as duas funções exponenciais são mostrados na Tab. 5.3. Para o crescimento, o peso A_n em geral diminui enquanto B_n aumenta com a temperatura indicando que o termo exponencial rápido, τ_a , domina a temperaturas suficientemente baixas e que em temperaturas suficientemente altas o termo lento, τ_b , domina. Para o decaimento, o peso C_n é menor que o D_n a temperatura ambiente indicando que o segundo termo domina na maioria das temperaturas, mas sem haver comportamento muito regular dos pesos com a temperatura.

A seguir analisa-se a dependência da constante de tempo τ_a em função da temperatura. A Fig. 5.20 mostra o gráfico Arrhenius da taxa $k_a = 1/\tau_a$ que pode ser associada ao ciclo de fotoisomerização $trans \rightarrow cis \rightarrow trans$, onde se encontrou a energia de ativação de ~14 kJ/mol. Song et~al.~ [18] relataram o valor de energia E = 27,6 kJ/mol para filmes do tipo casting de um polímero amorfo com grupos DR19 pendentes a cadeia, enquanto Wu et~al.~ [31] relataram o valor E = 520,5 kJ/mol para os filmes tipo casting de um polímero de cristal líquido. Como pode ser notado, o valor de energia encontrado neste trabalho de 14 kJ/mol tem metade do

valor do encontrado por Song e é muito menor que a encontrada por Wu. O maior valor encontrado por Song pode ser devido a estrutura do sistema utilizado permitir menor mobilidade as cadeias que no caso do sistema do HPDR13/CdSt. No caso do polímero cristal líquido (veja a Fig. 1.4) há tendência das cadeias a se alinharem espontaneamente requerendo uma energia muito maior para a orientação dos grupos nesse tipo de sistema. O fato da constante τ_b ser independente da temperatura parece não ter significado físico indicando que a função com duas exponenciais não representa adequadamente o processo.

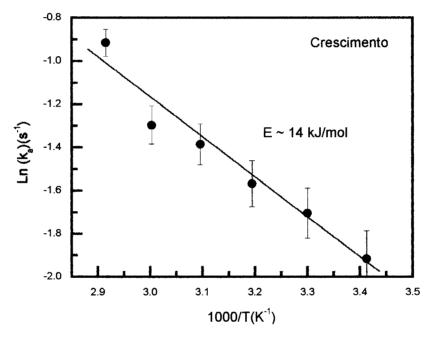


Fig. 5.20 Gráfico Arrhenius do inverso da constante de tempo $(k_a=1/\tau_a)$ obtida do ajuste do crescimento do sinal da birrefringência fotoinduzida usando duas exponenciais.

(B) Análise das curvas usando as funções de KWW

Os parâmetros τ e β encontrados no ajuste das curvas do sinal da birrefringência com a função de KWW são mostrados na Figs. 5.21 e 5.22.

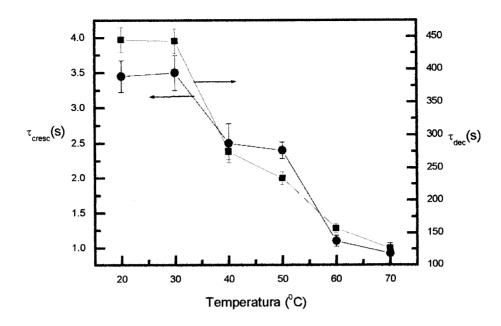


Fig. 5.21 Constantes de tempo do processo de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da temperatura, obtidas do ajuste das curvas usando funções de KWW.

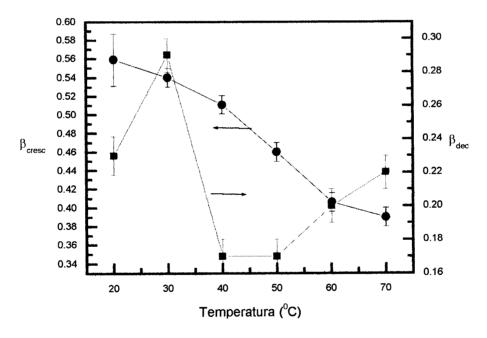


Fig. 5.22 Parâmetros β em função da temperatura para o crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida.

Para o crescimento da birrefringência a constante τ_{cresc} da Fig. 5.21 mostra um comportamento regular com a temperatura e os resultados da Fig. 5.22 mostram que o

parâmetro β_{cresc} diminui indicando o aumento da largura da distribuição das constantes de tempo para o processo de crescimento em função da temperatura.

Para o decaimento τ_{dec} exibe uma diminuição com a temperatura e β_{dec} mostra um comportamento irregular. A diminuição de τ_{cresc} e τ_{dec} com a temperatura representam bem o aumento da velocidade dos processos de crescimento e decaimento observados das curvas experimentais da Fig. 5.16.

Da Fig. 5.23 encontra-se que a energia de ativação obtida do gráfico de Arrhenius de $k_{dec} = 1/\tau_{dec}$ versus 1/T é de $E \sim 25$ kJ/mol. O processo de decaimento é usualmente associado a movimento grupos azobenzênicos devido à isomerização térmica $cis \rightarrow trans$ e a difusão rotacional térmica dos grupos junto com movimento das cadeias poliméricas [18,24]. Valores dessa ordem indicam que o decaimento pode ser determinado principalmente pelo processo de desorientação associado à isomerização térmica $cis \rightarrow trans$ sem muita influência do movimento de cadeias poliméricas. O valor de 25 kJ/mol é da ordem do valor encontrado por Song, mas aqui ele foi obtido com o ajuste da função de KWW e não com duas exponenciais.

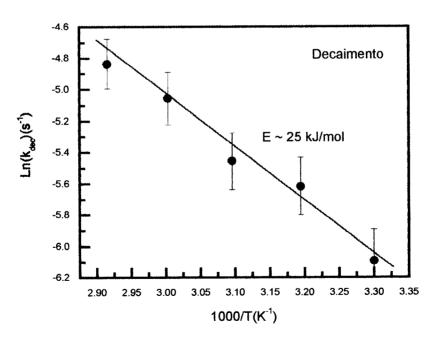


Fig. 5.23 Gráfico Arrhenius do inverso da constante de tempo $(k_{dec}=1/\tau_{dec})$ obtida do ajuste do decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida usando a função de KWW.

(C) Comentários

Variando-se a temperatura encontrou-se que o sinal máximo e o armazenado da birrefringência fotoinduzida diminuem com o aumento da temperatura indicando a competição entre processos de orientação e desorientação.

A função exponencial representa o processo de crescimento com constantes de tempo que dependem de forma previsível com a temperatura. Nessa representação a diminuição das constantes de tempo para o crescimento corresponde ao aumento da velocidade de crescimento do sinal da birrefringência com o aumento da temperatura. As análises feitas do decaimento usando as duas funções exponenciais mostram que as constantes de tempo têm um comportamento sem regularidade, enquanto que as constantes de tempo encontradas da função de KWW mostram diminuição com a temperatura indicando que a última função melhor descreve as curvas experimentais.

O modelo de Hore mostra (veja a Fig. 2.3) que há um aumento da velocidade do crescimento com o aumento da taxa de difusão (associada à temperatura) e que o sinal máximo da birrefringência fotoinduzida (veja a Fig. 2.4) diminui com o aumento da taxa de difusão térmica. Esse resultado é consistente com os resultados encontrados nos experimentos. Isso sugere que o processo de difusão rotacional térmica tem um papel importante no comportamento da birrefringência. Apesar do caráter simples do modelo de Hore ele parece descrever de forma qualitativa os resultados experimentais.

Considerando que as descrições por funções com duas exponenciais e de KWW têm formas diferentes não é possível comparar valores de energia obtidos dessas funções. O valor da energia de ativação encontrado pelo uso do ajuste com duas exponenciais para o processo de crescimento pôde ser comparado com aqueles relatados na literatura. A energia encontrada com o uso da função de KWW não pôde ser comparada, pois não há relatos de estimativa da energia calculada desta forma para sistemas com grupos azobenzênicos.

5.4.4 Comentários finais sobre os filmes LB de HPDR13/CdSt.

Os resultados obtidos dos experimentos de variação dos parâmetros experimentais e com o uso de ajustes das curvas de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida são mostrados de forma resumida nas Tabelas 5.4 e 5.5. Estas tabelas têm como objetivo permitir uma consulta rápida aos principais resultados obtidos nos experimentos.

Os resultados obtidos pelo ajuste das curvas experimentais para o sistema HPDR13/CdSt indicam que não se pode garantir qual das funções leva ao melhor ajuste para as curvas sem antes testá-las. As funções exponenciais e de KWW podem fornecer os mesmos comportamentos das constantes de tempo ou não.

Tab. 5.4 Comparação de resultados obtidos usando funções com duas exponenciais para analisar as curvas experimentais obtidas da variação dos parâmetros experimentais. E_a é a energia de ativação associada a constante de tempo τ_a . Apenas os resultados mis relevantes são mostrados.

			Decaimento					
	$ au_{\mathbf{a}}$	$ au_{ m b}$	E _a (kJ/mol)	Sinal máximo	$ au_{ m c}$	$ au_{ m d}$	Energia (kJ/mol)	Sinal armazenado
Número de camadas	-	-	-	Aumenta	-	-	-	Aumenta
Potência da luz de excitação	Diminui	-	-	Aumenta e satura	Diminui	-	-	Aumenta e diminui
Temperatura	Diminui	Diminui	14	Diminui	-	-	-	Diminui

Tab. 5.5 Comparação de resultados obtidos usando funções de KWW para analisar as curvas experimentais obtidas da variação dos parâmetros experimentais.

	(Cresciment	0	Decaimento		
	$ au_{\mathrm{cresc}}$	eta_{cresc}	E _{cresc} (kJ/mol)	$ au_{ m dec}$	$eta_{ m dec}$	E _{dec} (kJ/mol)
Número de camadas	-	-	-	-	-	-
Potência da luz de excitação	Diminui	-	-	Diminui	Diminui	-
Temperatura	Diminui	Diminui	-	Diminui	-	25

Do ponto de vista conceitual muito autores sempre associam a exponencial rápida ao processo de orientação causado pelos ciclos de fotoisomerização *trans→cis→trans*, enquanto que a exponencial lenta à orientação por fotoisomerização, mas acompanhada do movimento das cadeias poliméricas. Como vimos aqui, a representação com duas exponenciais às vezes não é a mais adequada para descrever os dados experimentais. Isso pode ocorrer pelo fato de que o processo de orientação responsável pelo crescimento da birrefringência fotoinduzida e o processo de desorientação responsável pelo decaimento da birrefringência não podem ser separados como é proposto na literatura, pois a orientação e a desorientação ocorrem de forma contínua. As duas funções exponenciais podem fornecer constantes de tempo que apresentam dependências regulares ou irregulares com a variação do parâmetro experimental. Isso não garante que a hipótese de separação dos processos em rápido e lento, cada um associado aos mecanismos microscópicos, é valida no caso de encontrarmos regularidade ou não válida no caso de encontrarmos irregularidade na dependência dos parâmetros com a variável experimental.

A energia de ativação encontrada (veja a Tab. 5.4) para o crescimento da birrefringência (14 kJ/mol) é bem menor do que a energia da barreira para o processo de

isomerização trans→cis, igual a 50 kJ/mol, e determinada para as moléculas de azobenzeno em solução. A energia de ativação encontrada para o decaimento (25 kJ/mol) é maior do que aquela encontrada para a isomerização térmica cis→trans igual a 16 kJ/mol, também encontrada com moléculas de azobenzeno em solução. A comparação dos valores dessas energias não é possível, pois elas foram obtidas de formas diferentes e, além disso, as energias obtidas por nós correspondem aos processos de orientação que são oriundos das isomerizações trans→cis ou cis→trans separadamente. Saliente-se que na literatura existe pouca informação sobre as energias de ativação. Portanto, será necessário um estudo mais sistemático de outros tipos de polímeros e diferentes métodos de preparação de filmes de HPDR13/CdSt.

Será fundamental também compreender melhor a forma de analisar os resultados obtidos com estes materiais, isto é, a melhor compreensão dos modelos físicos deve ser buscada. Pelo fato das medidas realizadas com este tipo de polímero serem pouco reprodutíveis temos a indicação que deve existir algum problema experimental ou mecanismos desconhecidos que não foram controlados durante o processo de preparação dos filmes LB de HPDR13/CdSt.

5.5 Filmes LB mistos de MMA-DR13/CdSt

Nesta seção repetiremos os mesmos procedimentos de medidas e de análises feitas na seção anterior para os filmes de HPDR13/CdSt. Nestes filmes de MMA-DR13/CdSt o sinal máximo e o sinal armazenado da birrefringência foram medidos respectivamente para os tempos de 200 e 400 segundos do início de irradiação dos filmes.

5.5.1 Efeito do número de camadas

A Fig. 5.24 mostra as curvas do sinal normalizado da birrefringência fotoinduzida para os filmes LB mistos de MMA-DR13/CdSt com diferentes número de camadas depositadas. Os filmes foram preparados como descrito do capítulo 3. Da figura fica claro que a velocidade de crescimento e decaimento não obedece a uma sequência regular com o número de camadas, como também foi observado para os filmes mistos de HPDR13/CdSt (Fig. 5.5).

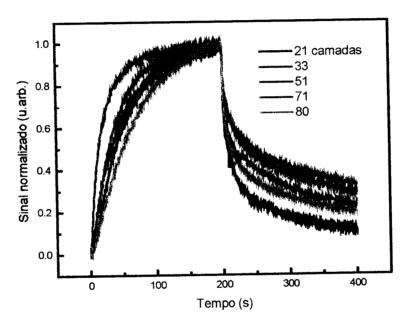


Fig. 5.24 Curvas de crescimento e decaimento do sinal normalizado da birrefringência fotoinduzida de filmes LB mistos de MMA-DR13/CdSt com diferentes números de camadas.

A Fig. 5.25 mostra que o sinal máximo e o sinal armazenado da birrefringência fotoinduzida aumentam com o aumento do número de camadas, da mesma forma que foi observado para os filmes de HPDR13/CdSt (como mostrado na Fig. 5.6).

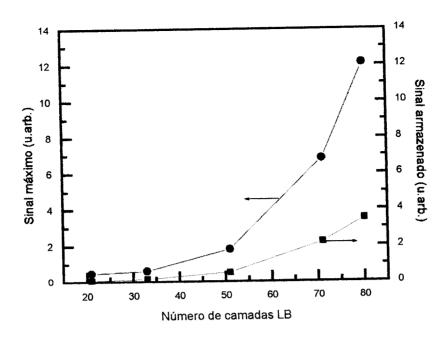


Fig. 5.25 Sinal máximo e armazenado da birrefringência fotoinduzida em função do número de camadas do filme LB.

Para os experimentos de variação de número de camadas em filmes de MMA-DR13/CdSt tivemos os mesmos problemas de reprodutibilidade de comportamento das curvas experimentais de crescimento e decaimento observadas para os experimentos nos filmes de HPDR13/CdSt.

(A) Análise das curvas usando duas funções exponenciais

As curvas do sinal da birrefringência fotoinduzida foram ajustadas usando as duas funções exponenciais. Os resultados mostrados na Fig. 5.26 para o crescimento do sinal as constantes de tempo τ_a e τ_b tem um comportamento irregular com o número de camadas. Para o decaimento do sinal da birrefringência a Fig. 5.26 mostra também um comportamento irregular das duas constantes de tempo τ_c e τ_d . Portanto, como foi observado nos filmes LB de HPDR13/CdSt não foi possível encontrar uma dependência definida das constantes de tempo em função do número de camadas.

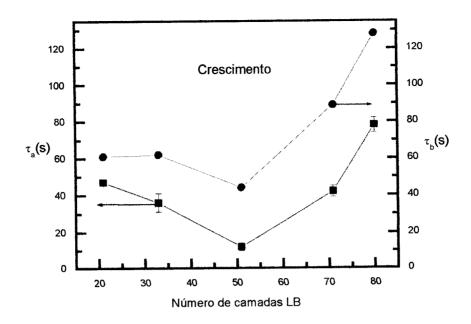


Fig. 5.26 Constantes de tempo do processo de crescimento do sinal birrefringência em função do número de camadas LB obtidas do ajuste das curvas com duas funções exponenciais.

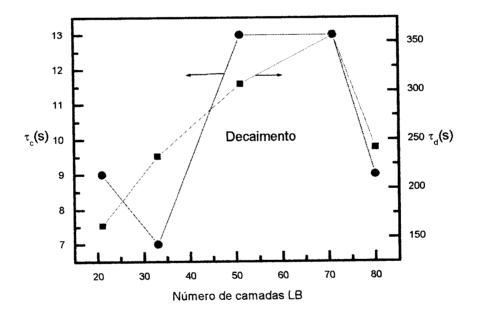


Fig. 5.27 Constantes de tempo do processo de decaimento do sinal da birrefringência em função do número de camadas LB obtidas do ajuste das curvas com duas funções exponenciais.

Os pesos normalizados das exponenciais encontrados do ajuste das curvas por duas funções exponenciais são mostrados na Tab. 5.6. Para o crescimento, o peso da exponencial

rápida A_n aumenta enquanto o B_n diminui com o aumento do número de camadas. Para o decaimento, os pesos não mostram um comportamento muito bem definido apesar de que a contribuição de cada exponencial parece ser constante. O sinal armazenado percentual também não apresenta muita regularidade com o número de camadas, mas eliminando-se o resultado para o filme mais fino há indicação que o sinal é independente do número de camadas, como na Tab. 5.1 para os filmes mistos de HPDR13/CdSt.

Tab. 5.6 Pesos das exponenciais de ajuste das curvas de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência para filmes LB de MMA-DR13/CdSt de diferentes números de camadas.

Número de	Cresci	imento	Decair	mento	
camadas -	A _n	Bn	Cn	D _n	Sinal armazenado em % do sinal máximo
21	0,50	0,50	0,52	0,48	10
33	0,45	0,55	0,38	0,62	23
51	0,60	0,40	0,33	0,67	28
71	0,95	0,05	0,32	0,68	32
80	0,96	0,04	0,50	0,50	29

 $^{{}^{\}star}A_{n}\!\!=\!\!A_{l}\!/\!(A_{1}\!+\!B_{1});\,B_{n}\!\!=\!\!B_{l}\!/\!(A_{1}\!+\!B_{1});\,C_{n}\!\!=\!\!C_{l}\!/\!(C_{1}\!+\!D_{1});\,D_{n}\!\!=\!\!D_{l}\!/\!(C_{1}\!+\!D_{1}).$

(B) Análise das curvas usando funções de KWW

As curvas do sinal da birrefringência mostradas na Fig. 5.25 foram ajustadas com funções de KWW. A Fig. 5.28 mostra para o crescimento que a constante de tempo τ_{cresc} tem um comportamento irregular com o número de camadas. O parâmetro β_{cresc} também varia irregularmente. Para o decaimento da birrefringência a constante de tempo τ_{dec} também assume valores irregulares e β_{dec} tem valores irregulares na faixa de 0,16 a 0,31. Assim como para os filmes HPDR13/CdSt não foi possível encontrar um comportamento definido das constantes de decaimento de tempo da função de KWW em função do número de camadas do filme LB.

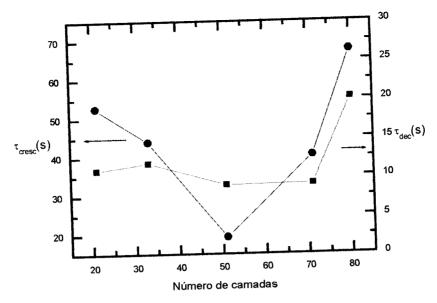


Fig. 5.28 Constantes de tempo do processo de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência em função do número de camadas LB obtidas do ajuste das curvas por funções de KWW.

(C) Comentários

Nos filmes de MMA-DR13/CdSt tanto o sinal máximo quanto o armazenado da birrefringência aumentam com o número de camadas LB. A velocidade de crescimento e decaimento das curvas experimentais do sinal da birrefringência fotoinduzida não depende do número de camadas para esse tipo de sistema assim como foi observado para o HPDR13/CdSt. A descrição das curvas do sinal da birrefringência fotoinduzida com duas funções exponenciais e de KWW mostrou que todas as constantes de tempo (para o crescimento e decaimento) não têm comportamentos regulares em função do número de camadas LB.

Da mesma forma que observamos para os filmes de HPDR13/CdSt, os filmes LB mistos de MMA-DR13 não apresentam uniformidade adequada com o aumento do número de camadas suficiente para que se observe um comportamento regular do crescimento do sinal da birrefringência fotoinduzida quando se troca de amostra.

5.5.2 Efeito da potência da luz de excitação

A Fig. 5.29 mostra as curvas do sinal normalizado da birrefringência fotoinduzida de filmes LB mistos com 35 camadas de MMADR13/CdSt para diferentes potências da luz de excitação. Fica evidente da figura a maior velocidade do crescimento e do decaimento do sinal para as potências mais elevadas.

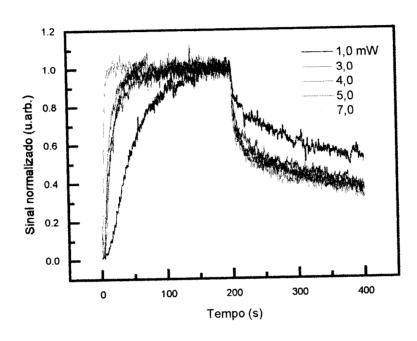


Fig. 5.29 Curvas de crescimento e decaimento do sinal normalizado da birrefringência fotoinduzida de filmes LB mistos com 35 camadas de MMA-DR13/CdSt para diferentes potências da luz de excitação.

A Fig. 5.30 mostra que o sinal máximo aumenta com a potência até atingir um patamar em torno de 3,0 mW a partir do qual não há alterações significativas. O sinal armazenado indica uma diminuição com a potência acima a partir de 3,0 mW. Esses resultados são semelhantes aos encontrados para o HPDR13/CdSt.

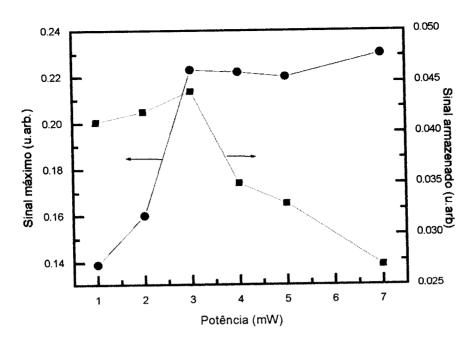


Fig. 5.30 Sinal máximo e armazenado da birrefringência fotoinduzida em função da potência da luz de excitação.

(A) Análise das curvas usando duas funções exponenciais

As curvas foram ajustadas com duas funções exponenciais da mesma forma do experimento de efeito de número de camadas. Para o crescimento, a constante de tempo τ_a diminui com o aumento da potência, mas como mostrado na Fig. 5.31 os valores de τ_b não apresentam comportamento regular, assim como foi observado para o HPDR13/CdSt. A diminuição de τ_a com a potência pode ser explicada através do aumento da taxa de isomerizações dos grupos azobenzênicos, como discutido para os filmes de HPDR13/CdSt.

A Fig. 5.32 mostra que para o decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida as constantes de tempo τ_c e τ_d diminuem com a potência. Como foi discutido para o caso do HPDR13/CdSt não temos uma explicação razoável para esse efeito.

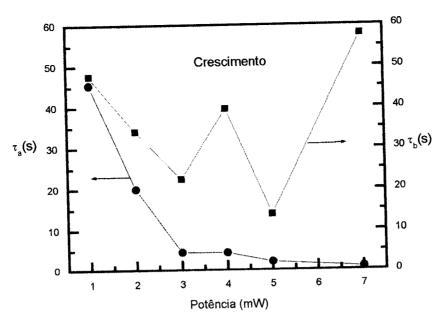


Fig. 5.31 Constantes de tempo do processo de crescimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da potência da luz de excitação obtidas do ajuste das curvas usando duas funções exponenciais.

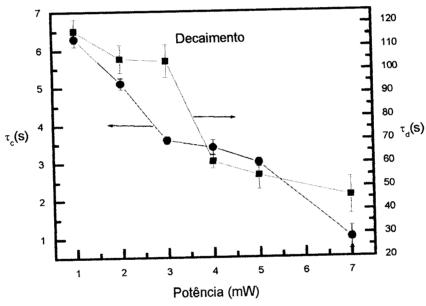


Fig. 5.32 Constantes de tempo do processo de decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da potência da luz de excitação obtidas do ajuste das curvas usando duas funções exponenciais.

Os pesos normalizados encontrados do ajuste das curvas por duas funções exponenciais são mostrados na Tab. 5.7. Para o crescimento, o peso A_n em geral é maior que o B_n indicando o domínio da exponencial com constante de tempo rápida, τ_a . Para o

decaimento, o peso C_n domina indicando também o domínio da exponencial rápida, τ_c . O sinal armazenado em porcentagem diminui com a potência.

Tab. 5.7 Pesos das exponenciais de ajuste das curvas de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência para filmes LB de MMA-DR13/CdSt para diferentes potências de luz excitação.

Potência (mW)	Cresci	mento	Decaim	ento	
	An	B _n	Cn	Dn	Sinal armazenado em % do sinal máximo
1,0	0,50	0,50	0,69	0,31	29
2,0	0,80	0,20	0,60	0,40	26
3,0	0,90	0,10	0,60	0,40	20
4,0	0,80	0,20	0,60	0,40	16
5,0	0,97	0,03	0,95	0,05	15
7,0	0,50	0,50	0,69	0,31	12

(B) Análise usando funções de KWW

As curvas do sinal da birrefringência fotoinduzida foram ajustadas por funções de KWW. Para o crescimento, o ajuste das curvas usando a função de KWW só foi possível partir da potência de 4,0 mW. Como mostrado na Fig. 5.33, a constante de tempo τ_{cresc} diminui com o aumento da potência e β_{cresc} tem um comportamento com valores irregulares na faixa de 0,68 a 1,0. A Fig. 5.33 mostra também que para o decaimento da birrefringência a constante de tempo τ_{dec} aumenta e a constante β_{dec} tem valores irregulares na faixa de 0,30 a 0,36. A curva de crescimento obtida com potência de 7,0 mW não pôde ser ajustada pela função de KWW.

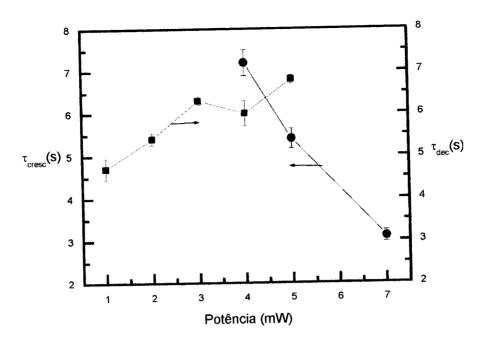


Fig. 5.33 Constantes de tempo do processo de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da potência, obtidas do ajuste das curvas usando funções de KWW.

(C) Comentários

O sinal máximo da birrefringência fotoinduzida no filme de MMA-DR13/CdSt aumenta com a potência até atingir um valor de saturação em 3,0 mW. O sinal armazenado aumenta com a potência até um pico em 3,0 mW e então diminui. Esse comportamento é similar ao observado para o filme de HPDR13/CdSt.

A descrição das curvas experimentais com as funções de ajuste mostra que a velocidade do crescimento do sinal birrefringência aumenta com a potência da luz de excitação. Os resultados indicam que as funções de KWW não representam bem as curvas experimentais. As duas funções exponenciais ajustam melhor as curvas e mostram regularidade nos valores das constantes de tempo em função da potência. Os resultados experimentais encontrados estão de acordo com a previsão do modelo de Hore (veja a seção 2.1.2), o sinal máximo da birrefringência e a velocidade de crescimento aumentam com a intensidade, a qual é proporcional a potência da luz de excitação.

5.5.3 Efeito da temperatura

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos do crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida para diferentes temperaturas, além de fazer uma análise das mesmas. A Fig. 5.34 mostra as curvas de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em um filme LB mistos de MMA-DR13/CdSt com 35 camadas depositadas para diferentes temperatura (As curvas normalizadas não são mostradas, pois a sua visualização não é boa).

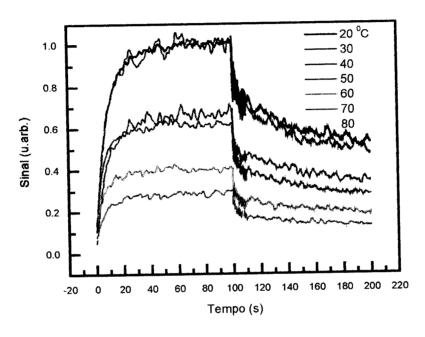


Fig. 5.34 Curvas de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida de um filme LB misto de 35 camadas de MMA-DR13/CdSt para diferentes temperaturas.

A Fig. 5.35 mostra que o sinal máximo da birrefringência fotoinduzida diminui com a temperatura assim como o sinal armazenado. A explicação para este efeito é a mesma dada para os filmes de HPDR13/CdSt onde se considera a competição entre a orientação devida ao ciclo de fotoisomerização e desorientação devido a isomerização térmica e difusão rotacional térmica.

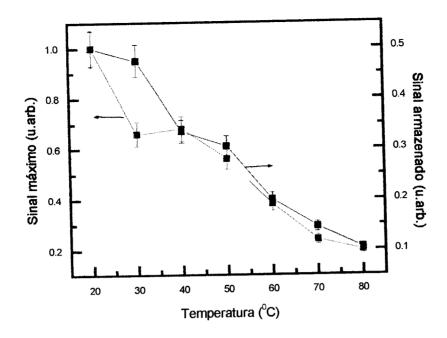


Fig. 5.35 Sinal máximo e armazenado da birrefringência fotoinduzida em função da temperatura.

(A) Análise usando duas funções exponenciais

A Fig. 5.36 e 5.37 mostram os resultados encontrados pelo ajuste das curvas do sinal da birrefringência fotoinduzida usando duas funções exponenciais.

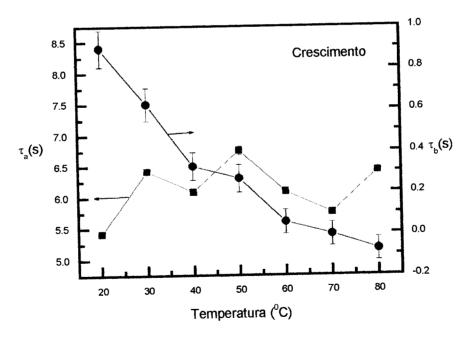


Fig. 5.36 Constantes de tempo do processo de crescimento da birrefringência em função da temperatura obtidas do ajuste das curvas usando duas funções exponenciais.

A Fig. 5.36 mostra que para o crescimento a constante de tempo τ_b diminui indicando aumento da velocidade de crescimento, enquanto τ_a é independente da temperatura tem a valor muito pequeno.

Para o decaimento a Fig. 5.37 mostra que as constantes de tempo τ_c e τ_d diminuem com o aumento da temperatura indicando que a velocidade do processo de decaimento para os filmes de MMA-DR13/CdSt aumenta.

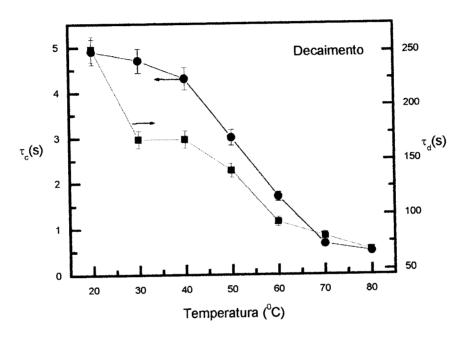


Fig. 5.37 Constantes de tempo do processo de decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função temperatura obtidas do ajuste das curvas usando duas funções exponenciais.

Para o crescimento do sinal o gráfico de Arrhenius da Fig. 5.38 do inverso da constante de tempo fotoisomerização τ_a , encontra-se a energia de ativação de $E\sim 9$ kJ/mol sendo próxima ao valor encontrado para o sistema HPDR13/CdSt ($E\sim 14$ kJ/mol). Isso indica que os processos de orientação dos grupos azobenzênicos durante o crescimento nos dois sistemas são semelhantes.

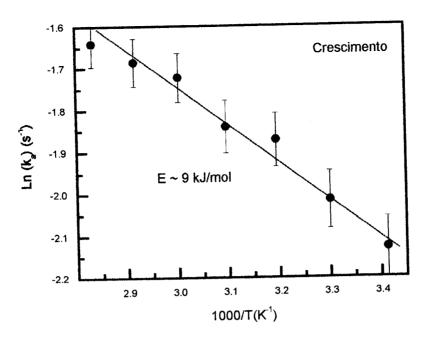


Fig. 5.38 Gráfico Arrhenius do inverso da constante de tempo $(k_a = 1/\tau_a)$ obtida do ajuste do crescimento do sinal da birrefringência fotoinduzida usando duas funções exponenciais.

Os pesos normalizados encontrados do ajuste das curvas com as duas funções exponenciais são mostrados na Tab. 5.8. Todos os valores de pesos das funções não apresentam muita regularidade com a temperatura.

Tab. 5.8 Pesos das exponenciais de ajuste das curvas de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência para filmes LB de MMA-DR13/CdSt para diferentes temperaturas.

	Crescimento		Decaim	ento	
Temperatura	Au	B _n	Cn	D _n	Sinal armazenado em % do sinal máximo
20	0,63	0,37	0,33	0,67	50
30	0,62	0,38	0,46	0,54	35
40	0,57	0,43	0,71	0,29	51
	0,51	0,49	0,61	0,39	46
50	0,51	0,41	0,31	0,69	47
60 70	,	0,52	0,45	0,55	41
70 80	0,48 0,51	0,32	0,36	0,64	42

(B) Análise usando funções de KWW

As curvas de birrefringência também foram ajustadas usando a função de KWW. A Fig. 5.39 mostra que para o crescimento do sinal da birrefringência fotoinduzida a constante de tempo τ_{cresc} diminui com o aumento da temperatura e na Fig. 5.40 o valor de β_{cresc} também diminui assumindo valores na faixa de 0,40 a 0,58. Na Fig. 5.39 mostra-se que para o decaimento o valor τ_{dec} diminui e apresentado uma dependência do tipo exponencial. Na Fig. 5.40 mostra-se que o parâmetro β_{dec} tem valores na faixa de 0,26 a 0,54 diminuindo também com a temperatura. A diminuição dos parâmetros β_{cresc} e β_{dec} indica que as larguras das distribuições de constantes de tempo aumentam.

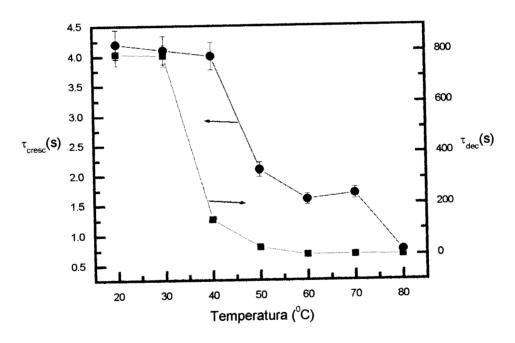


Fig. 5.39 Constantes de tempo do processo de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da temperatura obtidas do ajuste das curvas usando funções de KWW.

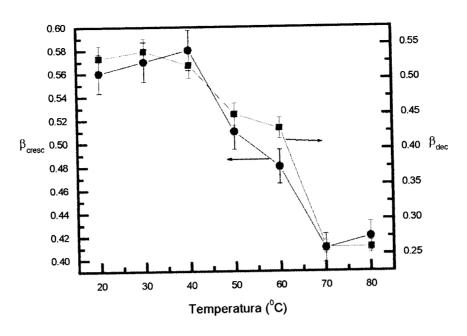


Fig. 5.40 Parâmetros β em função da temperatura para o crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida.

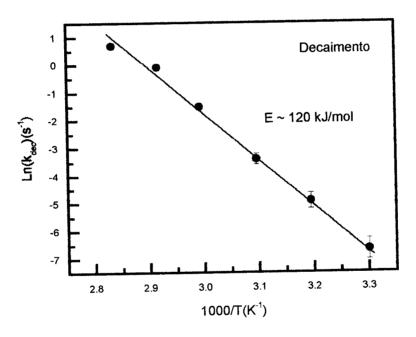


Fig. 5.41 Gráfico Arrhenius do inverso da constante de tempo $(k_{dec} = 1/\tau_{dec})$ obtida do ajuste do decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida usando a função de KWW.

A partir do gráfico Arrhenius da Fig. 5.41, do inverso da constante de tempo τ_{dec} versus temperatura, encontra-se a energia de ativação de $E\sim 120$ kJ/mol. O grande valor da energia de ativação do MMA-DR13/CdSt em relação ao HPDR13/CdSt (25 kJ/mol) pode ser

atribuído a maior rigidez estrutural do primeiro material que restringe o movimento dos grupos azobenzênicos. Isso é coerente com os valores de $T_g \sim 105~^{0}C$ para MMA-DR13/CdSt e $T_g \sim 78~^{0}C$ para o HPDR13/CdSt que indica que as cadeias do último polímero tem maior mobilidade.

(C) Comentários

Os sinais máximos e armazenados da birrefringência fotoinduzida diminuem com a temperatura. As análises usando funções de ajuste mostram que as velocidades de crescimento e decaimento aumentam com a temperatura. O modelo de Hore mostra que o aumento da taxa de difusão térmica (associada à temperatura) produz uma diminuição do sinal máximo (veja a Fig. 2.4) e a velocidade das curvas de crescimento aumentam (veja a Fig. 2.3). Portanto, nesta faixa de temperatura (20 a 80 °C) as simulações do modelo de Hore são consistentes com os resultados obtidos para o efeito da temperatura.

5.5.4 Comentários finais sobre os filmes LB de MMA-DR13/CdSt.

As Tabs. 5.9 e 5.10 mostram o resumo dos resultados obtidos dos experimentos de variação dos parâmetros experimentais e com o uso de ajustes das curvas de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida dos filmes de MMA-DR13/CdSt.

Pelas Tabs. 5.9 e 5.10 nota-se para o efeito do número de camadas que não é possível encontrar regularidade das constantes de tempo para os filmes de MMA-DR13/CdSt, mas que

o sinal máximo e armazenado aumenta com o número de camadas. Assim como foi observado para os filmes de HPDR13/CdSt.

Para o efeito da potência o sinal máximo aumenta alcançando uma saturação e o armazenado aumenta e diminui. Além disso, a velocidade de crescimento e decaimento aumentam com a potência da luz de excitação. Esses resultados são semelhantes aos encontrados para os filmes de HPDR13/CdSt.

O aumento da temperatura causa a diminuição do sinal máximo e armazenado e aumento da velocidade de crescimento e decaimento. Para o crescimento, encontrou-se para o MMADR13/CdSt a energia de 9 kJ/mol calculada através das duas exponenciais de crescimento, enquanto do HPDR13/CdSt foi de 14 kJ/mol indicando processos de orientação similares. Para o decaimento, encontrou-se o valor de 120 kJ/mol através das função de KWW, enquanto a do HPDR13/CdSt foi de 25 kJ/mol sugerindo maior estabilidade de orientação do MMA-DR13/CdSt.

Tab. 5.9 Comparação de resultados obtidos usando funções com duas exponenciais para analisar as curvas experimentais obtidas da variação dos parâmetros experimentais. E_a é a energia de ativação associada a constante de tempo τ_a .

	Crescimento						Decaimento				
Parâmetro experimental	$ au_{R}$	$ au_{ m b}$	E _a (kJ/mol)	Sinal máximo	$ au_{ m c}$	$ au_{ m d}$	Sinal armazenado				
Número de camadas	-	-	-	Aumenta	-	-	Aumenta				
Potência da luz de excitação	Diminui	-	-	Aumenta e satura	Diminui	Diminui	Aumenta e diminui				
Temperatura	-	Diminui	9	Diminui	Diminui	Diminui	Diminui				

Tab. 5.10 Comparação de resultados obtidos usando funções de KWW para analisar as curvas experimentais obtidas da variação dos parâmetros experimentais.

	(rescimento	•	Decaimento			
Parâmetro experimental	τ _{cresc}	eta_{cresc}	Energia (kJ/mol)	$ au_{ m dec}$	$\beta_{ m dec}$	Energia (kJ/mol)	
Número de camadas	-	-	-	-	-		
Potência da luz de excitação	Diminui	-	-	Aumenta	-	-	
Temperatura	Diminui	Diminui	-	Diminui	Diminui	120	

5.6 Filmes LB mistos de IPDI-DR19Cl/CdSt

Como nas seções anteriores segue-se aqui a mesma forma de apresentação dos resultados. Como se verá durante a apresentação dos resultados os filmes LB preparados com o IPDI-DR19Cl/CdSt, eles foram os que apresentaram resultados mais reprodutíveis e as interpretações com as funções exponenciais e a de KWW foram muito mais consistentes que aquelas obtidas com os outros materiais poliméricos.

5.6.1 Efeito do número de camadas

A Fig. 5.42 mostra as curvas do sinal normalizado da birrefringência fotoinduzida dos filmes LB mistos de IPDI-DR19Cl/CdSt para diferentes números de camadas depositadas. A figura mostra que o crescimento e decaimento os filmes com maior número de camadas têm velocidade menor. Saliente-se que este comportamento é diferente daqueles observados para os outros materiais poliméricos que tinham uma velocidade que não dependia regularmente com o número de camadas.

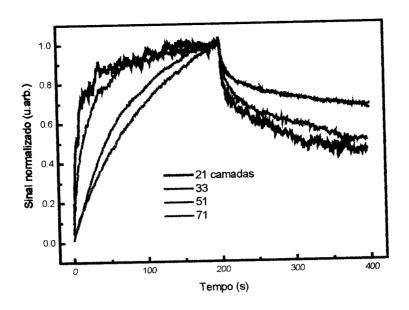


Fig. 5.42 Curvas de crescimento e decaimento do sinal normalizado da birrefringência fotoinduzida de filmes LB mistos de IPDI-DR19Cl/CdSt com diferentes números de camadas.

A Fig. 5.43 mostra o sinal máximo e armazenado da birrefringência fotoinduzida em função do número de camadas. Os dois sinais aumentam com o número de camadas assim como observado para os filmes de HPDR13/CdSt (veja a Fig. 5.4) e MMA-DR13/CdSt (veja a Fig. 5.23).

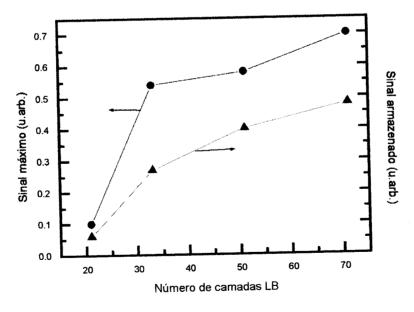


Fig. 5.43 Sinal máximo e armazenado da birrefringência fotoinduzida em função do número de camadas de filme LB.

Os sinais máximos e armazenados das curvas experimentais do sinal da birrefringência obtidas para o IPDI-DR19/CdSt tiveram boa reprodutibilidade, o que parece indicar uma maior homogeneidade de estrutura desse tipo de filme. Estes resultados foram diferentes dos filmes de HPDR13/CdSt e MMA-DR13/CdSt que apresentaram reprodutibilidade ruim.

(A) Análise usando duas funções exponenciais

As curvas do sinal da birrefringência fotoinduzida foram ajustadas usando duas funções exponenciais. As Figs. 5.44 e 5.45 mostram as constantes de tempo em função do número de camadas LB para os processos de crescimento e decaimento. Para os dois processos as constantes de tempo aumentam com o aumento do número de camadas. Para este tipo de filme, surpreendentemente as constantes de tempo apresentam um comportamento regular com o número de camadas, o que não ocorre com os outros tipos filmes investigados.

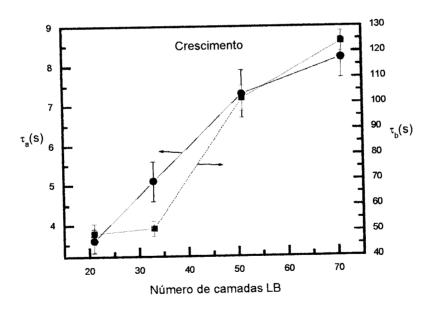


Fig. 5.44 Constantes de tempo do processo de crescimento da birrefringência em função do número de camadas LB obtidas do ajuste das curvas usando duas funções exponenciais.

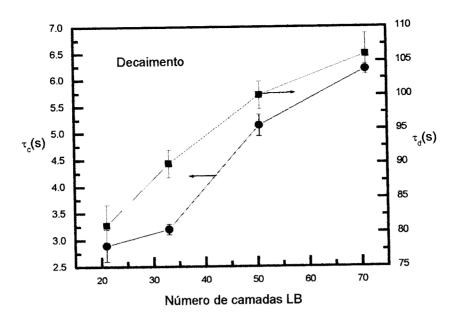


Fig. 5.45 Constantes de tempo do processo de decaimento da birrefringência em função do número de camadas LB obtidas do ajuste das curvas usando duas funções exponenciais.

O percentual do sinal armazenado e os valores dos pesos de cada função exponencial encontrados do ajuste das curvas por duas funções exponenciais são mostrados na Tab. 5.11. O sinal percentual é pouco dependente do número de camadas como era esperado. Os pesos apesar de não apresentarem uma boa regularidade com o número de camadas e indicam que o peso das funções exponenciais com constante de tempo rápida diminui com o número de camadas enquanto que a parte lenta aumenta.

Tab. 5.11 Pesos das exponenciais de ajuste das curvas de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência para filmes LB de IPDI-DR19Cl/CdSt de diferentes números de camadas.

Número de camadas	Cresci	mento	Decaim	ento	
	A _n	B _n	Cn	D _n	Sinal armazenado em % do sinal máximo
21	0,65	0,35	0,56	0,44	60
33	0,36	0,64	0,28	0,72	50
51	0,32	0,68	0,22	0,78	69
71	0,09	0,91	0,21	0,79	68

(B) Análise por funções de KWW

As curvas do sinal da birrefringência foram analisadas usando a função de KWW. A Fig. 5.46 mostra o comportamento das constantes de tempo em função do número de camadas. Para o crescimento do sinal a constante de tempo τ_{cresc} aumenta com o número de camadas LB, o que corresponde a velocidades menores de crescimento do sinal. Os valores da constante β_{cresc} não têm um comportamento regular ficando na faixa de 0,45 a 0,85. Para o decaimento τ_{dec} também aumenta e os valores de β_{dec} também não exibem uma dependência regular com o número de camadas assumindo valores na faixa de 0,13 a 0,30.

A descrição dos resultados com duas funções exponenciais mostra para o crescimento da birrefringência que as constantes de tempo τ_a e τ_b aumentam com o número de camadas, resultados que são consistentes com o obtido com o uso da função de KWW nesta seção. Para o decaimento as duas funções exponenciais e as constantes de tempo τ_c e τ_d também aumentam com o número de camadas, também em concordância com o observado na constante τ_{dec} usando a função de KWW.

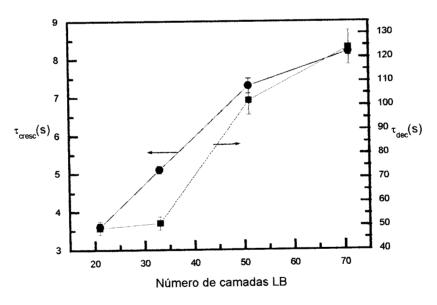


Fig. 5.46 Constantes de tempo do processo de crescimento e decaimento da birrefringência em função do número de camadas LB obtidas do ajuste das curvas com funções de KWW.

(C) Comentários

Em resumo, o sinal máximo e armazenado da birrefringência fotoinduzida aumentam com o número de camadas para os filmes de IPDI-DR19Cl/CdSt. Os ajustes das curvas experimentais mostraram, através das constantes de tempo, que as velocidades de crescimento e de decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida diminuem com o número de camadas. Do ponto de vista de regularidade das constantes de tempo, tanto as duas funções exponenciais quanto as funções de KWW são boas escolhas para ajustar as curvas experimentais obtidas para os filmes com diferente número de camadas.

Os resultados obtidos com o ajuste das curvas experimentais com duas funções exponenciais são semelhantes aos obtidos por Rochon et al. [8] em um filme casting. A diminuição da velocidade do crescimento e do decaimento com a espessura é atribuída à atenuação da luz de excitação pela absorção dos grupos azobenzênicos, pois a quantidade de grupos presentes no filme aumenta com a espessura [37,38]. Com maior espessura a orientação máxima levaria mais tempo para ser alcançada, pois a luz de excitação atravessa uma espessura maior sendo atenuada ao longo da amostra. Dessa forma, espera-se que as constantes de tempo sejam dependentes da espessura.

Em contraste, Rochon, Song et al. [18] não observaram variações nas constantes de tempo quando a espessura de seus filmes do tipo *casting* foi variada. Esse comportamento pode ser devido à pequena faixa de valores de espessura usadas pelos autores, de 1,25 a 2,5 µm, que provavelmente não permitiu uma avaliação adequada da dependência. Outra possibilidade para explicar as contradições é que os autores podem ter tido a mesma dificuldade encontrada neste trabalho no tocante da homogeneidade dos filmes, como os resultados não conclusivos que encontramos para os filmes LB mistos de HPDR13/CdSt e MMA-DR13/CdSt.

5.6.2 Efeito da potência da luz de excitação

A Fig. 5.47 mostra as curvas de sinal normalizado da birrefringência fotoinduzida para diferentes potências da luz de excitação. As curvas são normalizadas pelos valores máximos de cada curva para efeito de comparação e apenas cinco curvas são apresentadas nas figuras para melhor clareza. Na figura pode-se ver que a velocidade de subida é maior para os filmes irradiados com maior potência de excitação.

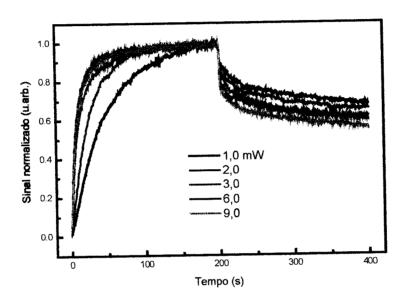


Fig. 5.47 Curvas de crescimento e decaimento do sinal normalizado da birrefringência fotoinduzida de filmes LB mistos com 35 camadas de IPDI-DR19Cl/CdSt para diferentes potências da luz de excitação.

Como mostrado na Fig. 5.48 o sinal máximo aumenta com a potência até atingir um patamar em torno de 3,0 mW, a partir do qual não há alterações significativas. O sinal armazenado aumenta até 3,0 mW e após esse ponto ele diminui. A diminuição do sinal armazenado acima de 3,0 mW tem o mesmo comportamento observado para os filmes de HPDR13/Cdt e MMA-DR13/CdSt, sendo explicado pelo aquecimento local da amostra, o qual favorece a desorientação dos grupos azobenzênicos.

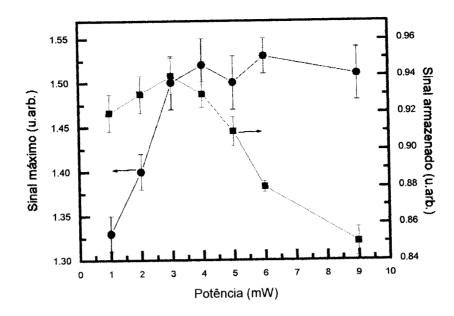


Fig. 5.48 Sinal máximo e armazenado do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da potência da luz de excitação.

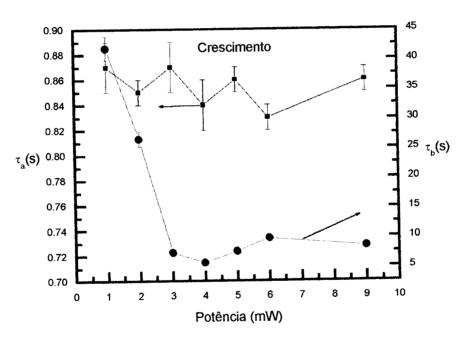


Fig. 5.49 Constantes de tempo do processo de crescimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da potência da luz de excitação obtidas do ajuste das curvas usando duas funções exponenciais.

(A) Análise das curvas usando duas funções exponenciais

As Figs. 5.49 e 5.50 mostram o comportamento das constantes de tempo de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da potência da

luz de excitação obtidas do ajuste das curvas usando duas funções exponenciais. Como é mostrado na Fig. 5.49 para o crescimento a constante de tempo τ_a não depende da potência, por outro lado, τ_b diminui com ela. Para o decaimento vê-se na Fig. 5.50 que ambas constantes de tempo τ_c e τ_d diminuem com o aumento da potência. A diminuição da constante de tempo τ_b pode ser explicada da mesma forma que para o HPDR13/CdSt e MMA-DR13/CdSt, onde se considerou que o aumento da potência de excitação aumenta a taxa de isomerizações dos grupos azobenzênicos causando o aumento da velocidade do crescimento. A irregularidade de τ_a indica que a representação com duas funções exponenciais não é a ideal.

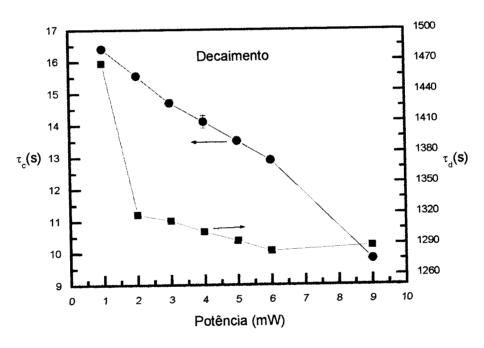


Fig. 5.50 Constantes de tempo do processo de decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da potência da luz de excitação obtidas do ajuste das curvas usando duas funções exponenciais.

Tab. 5.12 Pesos das exponenciais de ajuste das curvas de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência para filmes LB de IPDI-DR 19Cl/CdSt para diferentes potências de luz excitação.

Potência (mW)	Cresci	mento	Decaimento		
	A _n	B _n	C _n	D _n	Sinal armazenado em % do sinal máximo
1,0	0,49	0,51	0,37	0,63	69
2,0	0,52	0,48	0,38	0,62	66
3,0	0,53	0,47	0,50	0,50	62
4,0	0,59	0,41	0,55	0,45	61
5,0	0,60	0,40	0,58	0,42	61
6,0	0,61	0,39	0,57	0,43	57
9,0	0,62	0,38	0,59	0,41	56

O percentual do sinal armazenado e os pesos normalizados encontrados do ajuste das curvas experimentais usando as duas funções exponenciais são mostrados na Tab. 5.12. Para o crescimento, os valores dos pesos A_n e C_n aumentam ligeiramente com a potência enquanto que os valores de B_n e D_n diminuem. Estes resultados indicam que as exponenciais rápidas predominam quando a potência é maior. O percentual do sinal armazenado diminui com a potência da luz como foi observado para os demais polímeros.

(B) Análise usando funções de KWW

A Fig. 5.55 mostra as constantes de tempo obtidas do ajuste das curvas experimentais de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida usando as funções de KWW. Para o crescimento do sinal a constante de tempo τ_{cresc} diminui até 3,0 mW e, então permanece constante coincidindo com a saturação do sinal máximo (veja a Fig. 5.48). Aqui vale a mesma explicação dada acima para a análise com duas exponenciais, isto é, o aumento da velocidade de crescimento pelo aumento da taxa de isomerizações com a potência. A Fig. 5.52 mostra que o parâmetro β_{cresc} diminui com a potência e tem valores na faixa de 0,64 a 0,97.

A constante de tempo τ_{dec} aumenta com a potência da luz de excitação discordando da descrição de τ_c e τ_d encontradas com duas funções exponenciais nas qual as duas constantes diminuem com a potência. Na Fig. 5.50 vê-se que o parâmetro β_{dec} aumenta com a potência e tem valores na faixa entre 0,06 a 0,18. O comportamento dos β não tem significado físico, podendo-se apenas afirmar que eles são valores determinados a partir do ajuste das curvas. O ajuste de KWW parece não ser um bom ajuste das curvas experimentais.

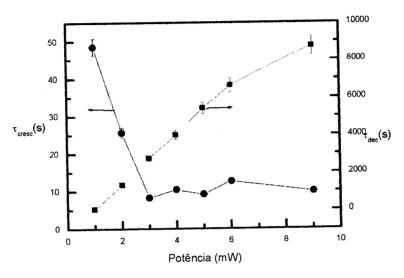


Fig. 5.51 Constantes de tempo do processo de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da potência da luz de excitação obtidas do ajuste das curvas usando funções de KWW.

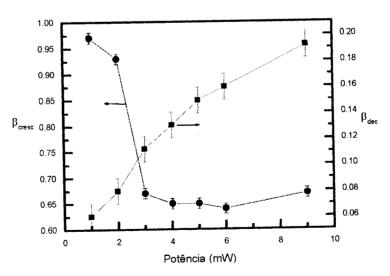


Fig. 5.52 Parâmetros β em função da potência da luz de excitação para o crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida.

(C) Comentários

A investigação do efeito da potência da luz de excitação mostrou que o sinal máximo da birrefringência fotoinduzida aumenta com a potência até um valor de saturação em 3,0 mW. O sinal armazenado aumenta com a potência até um valor de pico de então diminui a partir dele. O comportamento dos sinais máximo e armazenado para os filmes de IPDI-DR19Cl/CdSt seguem basicamente o mesmo comportamento dos filmes de HPDR13/CdSt e MMA-DR13/CdSt.

As análises do comportamento de crescimento e decaimento usando as funções de ajuste mostram que a velocidade do crescimento e do decaimento dependem da potência da luz de excitação. Do ponto de vista de regularidade a função com duas exponenciais melhor representam as curvas experimentais do IPDI-D19Cl/CdSt. O aumento da velocidade de crescimento e decaimento nos filmes de IPDI-DR19Cl com a potência é semelhante aos resultados obtidos para o HPDR13/CdSt e MMA-DR13/CdSt para o mesmo experimento de variação da potência.

O modelo de Hore prevê que com aumento da intensidade de excitação há o aumento da velocidade do crescimento do sinal da birrefringência fotoinduzida (veja a Fig. 2.5). O sinal máximo obtido pelo modelo (veja a Fig. 2.6) aumenta com a intensidade, assim como observado nos resultados experimentais.

5.6.3 Efeito da temperatura

O efeito da temperatura no sinal da birrefringência fotoinduzida foi investigado para filmes de IPDI-DR19Cl/CdSt visando a comparação com os resultados obtidos com os filmes LB mistos de HPDR13/CdSt e MMA-DR13/CdSt. Estes filmes foram investigados na região de temperatura acima da ambiente na faixa de 30 a 80 °C.

A Fig. 5.53 mostra o crescimento e decaimento do sinal normalizado da birrefringência fotoinduzida em várias temperaturas para filmes LB mistos de 35 camadas de IPDI-DR19Cl/CdSt. As curvas para temperaturas mais elevadas têm a subida mais rápida e um decaimento mais brusco como em todos os outros filmes caracterizados.

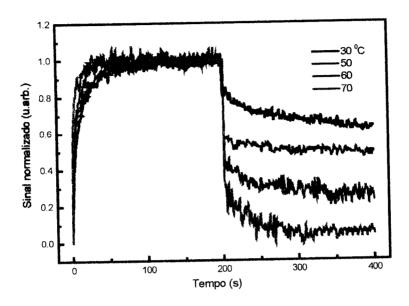


Fig. 5.53 Curvas de crescimento e decaimento do sinal normalizado da birrefringência fotoinduzida de um filme LB misto de 35 camadas de IPDI-DR19Cl/CdSt para diferentes temperaturas.

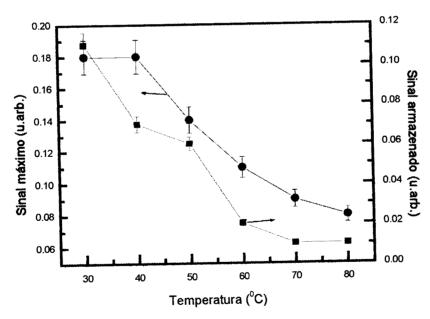


Fig. 5.54 Sinal máximo e armazenado da birrefringência fotoinduzida em função da temperatura.

A Fig. 5.54 mostra o sinal máximo e o sinal armazenado da birrefringência fotoinduzida diminuem em função da temperatura. Apesar do sinal máximo diminuir as curvas de crescimento e o decaimento da birrefringência tornam-se mais rápidas. Supõe-se que a temperaturas acima da ambiente poucos grupos azobenzênicos são orientados devido à grande difusão rotacional térmica, mas por outro lado eles têm maior mobilidade podendo orientar-se mais rapidamente.

(A) Análise usando duas funções exponenciais

As Figs. 5.55 e 5.56 mostram as constantes de tempo em função da temperatura obtida usando duas funções exponenciais para descrever as curvas experimentais.

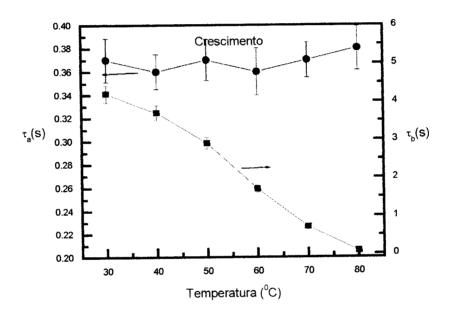


Fig. 5.55 Constantes de tempo do processo de crescimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da temperatura obtidas do ajuste das curvas usando duas funções exponenciais.

Para o crescimento do sinal da birrefringência fotoinduzida os valores da constante de tempo τ_a mostrados na Fig 5.55 são independentes da temperatura. Entretanto, a constante de tempo τ_b apresenta uma diminuição com o aumento da temperatura. Para o decaimento a Fig.

5.56 mostra que a constante de tempo τ_c é praticamente independente da temperatura, enquanto que o valor de τ_d diminui com a temperatura.

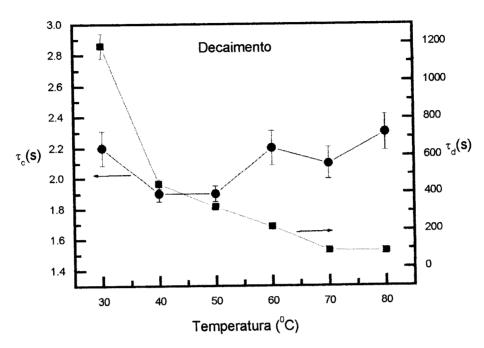


Fig. 5.56 Constantes de tempo do processo de decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função temperatura obtidas do ajuste das curvas usando duas funções exponenciais.

A Fig. 5.57 mostra que a constante de tempo τ_d apresenta um comportamento do tipo Arrhenius possibilitando a estimativa da energia de ativação associada ao processo de decaimento. Encontra-se que a energia de ativação tem o valor de ~ 44 kJ/mol. Essa energia é associada ao processo de desorientação de grupos azobenzênicos relacionada à isomerização térmica *cis→trans* e difusão rotacional térmica, provavelmente com o domínio do último processo.

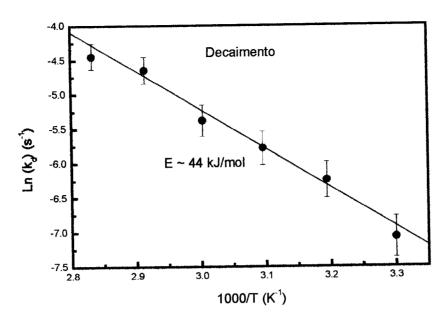


Fig. 5.57 Gráfico Arrhenius do inverso da constante de tempo $(k_d=1/\tau_d)$ obtida do ajuste do decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida usando duas funções exponenciais.

O percentual do sinal armazenado e os pesos encontrados do ajuste das curvas com duas funções exponenciais são mostrados na Tab. 5.13. Todos os valores dos pesos não apresentam muita regularidade com a temperatura. O percentual do sinal armazenado diminui com a temperatura sugerindo que o aquecimento faz com que o sinal armazenado não seja proporcional ao sinal máximo para esse material.

Tab. 5.13 Pesos das exponenciais de ajuste das curvas de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência para filmes LB de IPDI-DR19Cl/CdSt para diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Crescimento		Decaim	ento	
	An	Bn	Cn	D _n	Sinal armazenado em % do sinal máximo
20	0,52	0,48	0,29	0,71	60
30	0,59	0,41	0,42	0,58	61
40	0,60	0,40	0,59	0,41	39
50	0,61	0,39	0,80	0,20	43
60	0,72	0,28	0,89	0,11	18
70	0,71	0,29	0,91	0,09	11
80	0,52	0,48	0,29	0,71	12

(B) Análise das curvas usando funções de KWW

A Fig. 5.58 mostra as constantes de tempo do processo de crescimento e decaimento da birrefringência fotoinduzida obtidas do ajuste das curvas com funções de KWW. Para o crescimento a constante de tempo τ_{cresc} diminui com o aumento da temperatura e como mostrado na Fig. 5.59 o valor de β_{cresc} também diminui assumindo valores na faixa de 0,41 a 0,62. A diminuição da constante de tempo τ_{cresc} é semelhante aos resultados obtidos pelo ajuste das curvas usando a função com duas exponenciais onde se observou a diminuição da constante de tempo τ_b .

Para o decaimento a Fig. 5.58 mostra que a constante de tempo τ_{dec} diminui e os valores de β_{dec} mostrados na Fig. 5.59 aumentam com a temperatura possuindo valores na faixa de 0,06 a 0,35. O aumento de β_{dec} indica que a largura da distribuição das constantes tempos diminui com o aumento da temperatura. Isso indica a tendência dos grupos azobenzênicos a ter um valor único de constante de tempo com o aumento da temperatura.

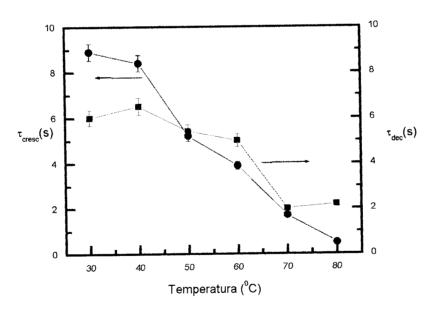


Fig. 5.58 Constantes de tempo do processo de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida em função da temperatura obtidas do ajuste das curvas usando funções de KWW.

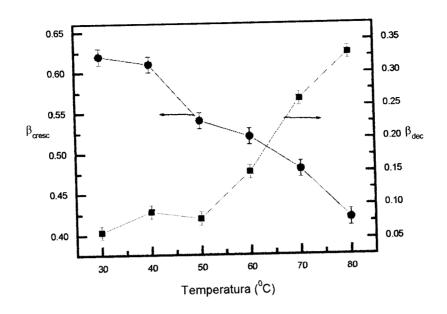


Fig. 5.59 Parâmetros β em função da temperatura para o crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida.

(C) Comentários

O experimento do efeito da temperatura indica que o sinal máximo e o armazenado da birrefringência fotoinduzida diminuem com o aumento da temperatura, assim como foi notado para os filmes de HPDR13/CdSt e MMA-DR13/CdSt. As análises usando as funções de ajuste mostram o aumento da velocidade de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência com o aumento da temperatura. As simulações do modelo de Hore (veja a seção 2.1.2) são coerentes com os resultados encontrados pois a velocidade de crescimento do sinal aumenta com a temperatura e a amplitude máxima diminui.

Foi possível encontrar a energia de ativação para a constante de tempo τ_d associada ao processo de decaimento, ajustando as curvas usando duas funções exponenciais. As funções de KWW forneceram comportamentos bastante regulares para o crescimento e para o decaimento. O comportamento da distribuição de constantes de tempo para o processo de crescimento e para o de decaimento com a temperatura ficou evidente pela dependência do parâmetro β com a temperatura, onde se observou que para o decaimento esse parâmetro

aumenta com a temperatura indicando a diminuição da largura da distribuição de constantes de tempo.

5.6.4 Comentários finais sobre os filmes de IPDI-DR19Cl/CdSt

As Tabs. 5.14 e 5.15 mostram os resumos dos resultados obtidos dos experimentos de variação dos parâmetros experimentais e com o uso de ajustes das curvas de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida.

Tab. 5.14 Comparação dos resultados obtidos para os filmes LB de IPDI-DR19Cl/CdSt usando duas funções exponenciais para analisar as curvas experimentais obtidas da variação dos parâmetros experimentais. E_d é a energia de ativação associada a constante de tempo τ_d .

	<u></u>	Cresci	mento		Decaimento				
Parâmetro Experimental	$ au_a$	$ au_{\mathrm{b}}$	Energia (kJ/mol)	Sinal máximo	$ au_{ m c}$	$ au_{ m d}$	E _d (kJ/mol)	Sinal armazenado	
Número de camadas	Aumenta	Aumenta	-	Aumenta	Aumenta	Aumenta	-	Aumenta	
Potência da luz de excitação	-	Diminui	-	Aumenta e satura	Diminui	Diminui	-	Aumenta e diminui	
Temperatura	-	Diminui	-	Diminui	-	Diminui	44	Diminui	

Comparando as Tabs. 5.4 e 5.5, 5.9 e 5.10 com as Tabs. 5.14 e 5.15 desta seção notase que para o efeito do número de camadas só foi possível encontrar regularidade para o caso do IPDI-DR19Cl/CdSt, onde observa-se o aumento do sinal máximo e armazenado e a diminuição da velocidade de crescimento e decaimento. Nos filmes LB mistos dos três polímeros observa-se que para o efeito da potência o sinal máximo aumenta alcançando uma saturação e o armazenado aumenta e diminui. Além disso, a velocidade de crescimento e decaimento aumentam com a potência da luz de excitação.

Tab. 5.15 Comparação de resultados obtidos usando funções de KWW para analisar as curvas experimentais obtidas da variação dos parâmetros experimentais.

Parâmetro experimental Número de camadas	(Crescimento		Decaimento			
	$ au_{ m cresc}$	eta_{cresc}	Energia (kJ/mol)	$ au_{ m dec}$	β _{dec}	Energia (kJ/mol)	
	Aumenta	-	-	Aumenta	-	-	
Potência da luz de excitação	Diminui	Diminui	-	Aumenta	Aumenta	-	
Temperatura	Diminui Diminui -		-	Diminui	Aumenta	-	

O aumento da temperatura implica na diminuição do sinal máximo e armazenado e aumento da velocidade de crescimento e decaimento. Através desse experimento encontrouse para o HPDR13/CdSt a energia de 14 kJ/mol, calculada através das duas exponenciais de crescimento, e de 25 kJ/mol calculada usando as funções de KWW de decaimento. Para o MMA-DR13/CdSt encontrou-se as energias de 9 kJ/mol através das exponenciais de crescimento e de 120 kJ/mol através das funções de KWW de decaimento. Para o IPDI-DR19Cl/CdSt encontrou-se a energia de 44 kJ/mol através da duas exponenciais de decaimento.

A grande regularidade observada para os filmes de IPDI-DR19CI/CdSt pode ser devida a sua homogeneidade. Apesar dos outros filmes não apresentarem evidências de falta de homogeneidade, acredita-se que o IPDI-DR19CI/CdSt tenha características mais homogêneas do que a dos outros filmes. Por apresentar tais características é o mais promissor para estudos mais aprofundados das propriedades de armazenamento óptico e dos processos de fotoisomerização. Uma abordagem da relação entre a estrutura e propriedade é conveniente neste caso para determinar que tipo de mecanismos pode afetar a estrutura desse tipo de filme e qual seu papel na estruturação dos filmes.

5.7 Medidas em temperaturas de 20 a 296 K (-253 a 23 °C)

Nesta seção mostram-se os resultados do sinal de birrefringência fotoinduzida obtidos na região de baixa temperatura (abaixo da ambiente) para filmes LB mistos de MMA-DR13/CdSt. Estes resultados não foram mostrados na seção 5.5, pois eles têm um comportamento diferente daqueles que se obtém acima da temperatura ambiente.

Nestas medidas foram utilizados substratos de safira para depositar os filmes LB. O uso desse substrato foi necessário porque nos substratos de vidro BK7 há o surgimento de sinais parasitas da birrefringência quando a temperatura era abaixada. Esse tipo de birrefringência é causado pela tensão que surge no vidro durante a diminuição da temperatura.

Nesta seção, só se utiliza a função de KWW para ajustar as curvas de crescimento e decaimento da birrefringência fotoinduzida. Os ajustes obtidos com duas funções exponenciais não foram adequados, pois nem todas as curvas experimentais na região de temperatura usada eram ajustadas por essas funções. Por esse motivo decidiu-se usar apenas as funções de KWW, desde que elas fornecem um ajuste completo das curvas experimentais em todas as temperaturas utilizadas.

A Fig. 5.60 mostra as curvas de crescimento e decaimento do sinal normalizado da birrefringência fotoinduzida para diferentes temperaturas (20–296 K), em um filme LB misto de MMA-DR13/CdSt com 35 camadas depositadas sobre o substrato de safira. As velocidades do crescimento e decaimento das curvas são maiores para as temperaturas mais elevadas (como já observado nos filmes de HPDR13/CdSt e IPDI-DR19/CdSt). Outro resultado interessante e até surpreendente é que mesmo à temperatura de 20 K (-253 0 C), perto do zero absoluto, o fenômeno da birrefringência continua a existir.

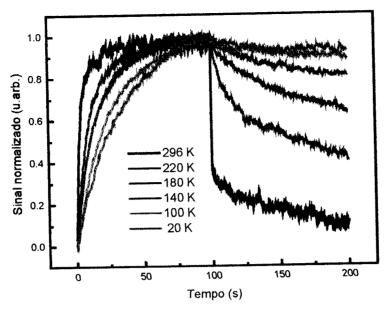


Fig. 5.60 Crescimento e decaimento do sinal normalizado da birrefringência fotoinduzida para diferentes temperaturas de um filme LB de 35 camadas de MMA-DR13/CdSt.

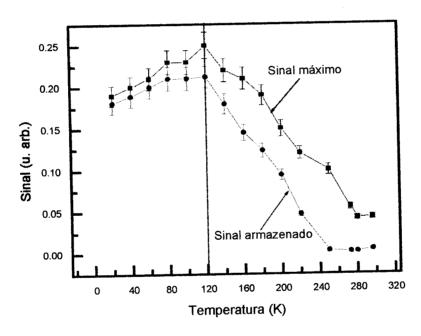


Fig. 5.61 Sinal máximo e armazenado da birrefringência fotoinduzida em função da temperatura.

A Fig. 5.61 mostra o sinal máximo e o sinal armazenado da birrefringência em função da temperatura, correspondentes as curvas de crescimento da Fig. 5.60. Identifica-se dois regimes, um abaixo de 120 K (-153 0 C) e outro acima dessa temperatura. Para o primeiro

regime de baixa temperatura os sinais aumentam com a temperatura, enquanto no segundo eles diminuem. O segundo regime é semelhante ao observado acima da temperatura ambiente para os todos os outros tipos de filmes.

Para o sinal de crescimento da birrefringência fotoinduzida, no regime de alta temperatura admite-se que o processo de fotoisomerização é dominado pela difusão rotacional térmica e isomerização térmica *cis→trans*, que fazem o sinal diminuir com a temperatura (veja as Figs. 5.15, 5.33 e 5.52). Entretanto, apenas esses mecanismos não explicam o aumento do sinal no regime de baixas temperaturas. Em temperaturas suficientemente baixas deve-se, além dos mecanismos citados, considerar o processo chamado de flutuação do volume livre. Então, a teoria de flutuação de volume livre local, descrita na seção 2.3 [47,62], pode ser usada para a descrição qualitativa dos resultados. Nessa teoria assume-se que há um volume livre crítico em torno dos grupos azobenzênicos (veja a seção 1.1) para que ocorra a isomerização.

Se o volume livre for maior que o volume crítico, o grupo azobenzênico terá a possibilidade de isomerizar e se for menor ele não poderá isomerizar. Além disso, cada volume livre local varia seu tamanho no tempo (flutuação). Essa flutuação é descrita pela distribuição de volume livre dada pela função G(f) [47,62], que depende da temperatura. A flutuação do volume livre permite a ocorrência da orientação ou desorientação dos grupos azobenzênicos mesmo a baixa temperatura. É claro que se a temperatura for pequena acabase obtendo um pequeno sinal de birrefringência, pois mesmo a essas temperaturas a flutuação térmica do volume ainda é suficiente para permitir o processo de fotoisomerização.

O crescimento do sinal máximo com a temperatura é explicado pelo aumento da flutuação do volume livre com a temperatura, ou seja, a largura da distribuição de volume livre em torno do grupo azobenzênico, dada pela Eq. 2.12, aumenta liberando-o cada vez mais com o aumento da temperatura. Como se tem volumes livres de diferentes tamanhos no

polímero, eles começam a contribuir para a orientação à medida que sua flutuação permita que ocorra a fotoisomerização do grupo. Isso implica no aumento do sinal máximo até o valor de pico em 120 K. Como já mencionado a partir dessa temperatura passa a vigorar o domínio do processo de difusão rotacional térmica e aumento da taxa de isomerização térmica cis—trans fazendo os sinais diminuírem com a temperatura.

O comportamento do sinal armazenado se encaixa no mesmo esquema da teoria de flutuação de volume livre e é explicado da mesma forma que o sinal máximo, com a diferença (como se sabe) que os processos que causam a desorientação responsável pela curva de decaimento são a isomerização térmica e a difusão rotacional térmica.

Dall'Algnol e colaboradores [46] investigaram a birrefringência no sistema polimérico guest-host (veja a seção 1.2) composto de vermelho disperso 1 em matriz de poliestireno [46]. No trabalho citado encontrou-se o mesmo comportamento de aumento e diminuição do sinal da birrefringência em função da temperatura. Além disso, encontrou-se que a constante de tempo associada ao termo exponencial responsável pela orientação nomeada de rápida aumenta e diminui com a temperatura.

Uma diferença entre os resultados apresentados e os encontrados na literatura é que o ponto de cruzamento de regimes ocorre em torno 180 K e não em 120 K como se observou para os filmes de MMA-DR13/CdSt. Isso pode ser causado pela diferentes características do filme e diferentes mobilidades de orientação dos grupos azobenzenos na matriz de poliestireno. O comportamento da constante de tempo não pode ser comparada, pois os ajustes feitos neste trabalho são com a função de KWW e não com duas exponenciais. No trabalho de Dall'Algnol e colaboradores [46] é proposto um modelo baseado na teoria de Robertson, comentada acima, para explicar quantitativamente os resultados obtidos no poliestireno com DR1. Através desse modelo, as curvas da constante de tempo do decaimento

obtidas pelo ajuste das curvas experimentais com duas funções exponenciais puderam ser simuladas encontrado-se bom acordo entre o modelo e o resultados experimentais.

A Fig. 5.62 mostra as constantes de tempo τ_{cresc} da função de KWW em função da temperatura para o processo de crescimento do sinal da birrefringência fotoinduzida. O valor de τ_{cresc} diminui com a temperatura e a constante β_{cresc} tem valores irregulares (0,78 a 0,98). A Fig. 5.63 mostra o gráfico Arrhenius do inverso da constante de tempo τ_{cresc} do crescimento da birrefringência fotoinduzida. Têm-se duas regiões lineares associadas a diferentes energias de ativação, que podem indicar dois processos de orientação termicamente ativados. O processo ativado em baixas temperaturas (80-180 K) ou (-193 a -93 0 C) com energia de \approx 0,8 kJ/mol pode estar associado à orientação (através do ciclo de fotoisomerização $trans \rightarrow cis \rightarrow trans$) dos grupos azobenzênicos com volume livre suficiente e aquele em temperaturas mais elevadas (180-296 K) ou (-93 a 27 0 C) com energia de \approx 5 kJ/mol pode ser associado a orientação dos grupos azobenzênicos que tem maiores energias de ativação exigindo mais flutuação do volume livre.

As duas energias de ativação observadas para o crescimento são coerentes com os dois regimes de sinal máximo vistos na Fig. 5.61. O valor de energia (0,8 kJ/mol) encontrado no intervalo de 80-180 K pode ser associada ao aumento do sinal máximo no intervalo de 20-120 K, onde somente alguns grupos azobenzênicos com energias de ativação baixa fotoisomerizam. O valor de energia encontrado no intervalo de 180-296 K pode estar associado a diminuição do sinal máximo no intervalo de 120-296 K.

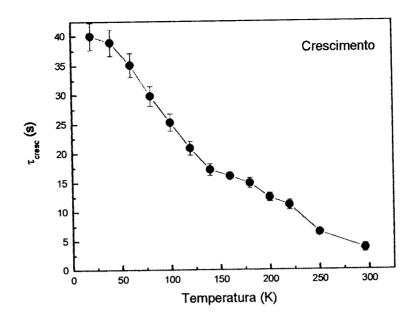


Fig. 5.62 Constante de tempo τ_{cresc} em função da temperatura para o processo de crescimento do sinal da birrefringência.

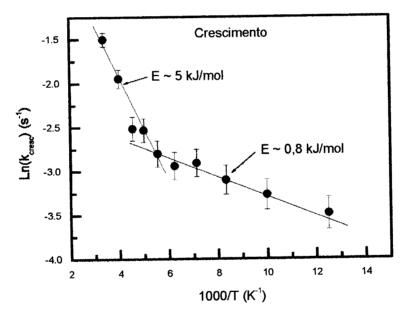


Fig. 5.63 Gráficos tipo Arrhenius da constante de tempo τ_{cresc} em função da temperatura para o processo de crescimento do sinal da birrefringência.

A Fig. 5.64 mostra a constante de tempo τ_{dec} em função da temperatura para o processo de decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida. O valor de τ_{dec} diminui com o aumento da temperatura. A constante β_{dec} tem valores aleatórios (0,18 a 0,27). A Fig. 5.65

mostra o gráfico Arrhenius do inverso da constante de tempo τ_{dec} . Tem-se duas regiões lineares sugerindo duas energias de ativação. A primeira região ocorre na faixa de temperatura de 140 a 220 K (-133 a -53 0 C) e tem energia de \approx 10 kJ/mol. A segunda região de temperatura de 220 a 285 K (-133 a 12 0 C), tem energia de \approx 30 kJ/mol.

O processo ativado em baixas temperaturas com energia de ≈ 10 kJ/mol pode estar associado à desorientação (através da isomerização *cis→trans*) dos grupos azobenzênicos com grande volume livre exigindo baixa energia de ativação e aquele em temperaturas mais elevadas com energia de ≈ 30 kJ/mol pode ser associado a desorientação dos grupos azobenzênicos (através da isomerização térmica *cis→trans* e difusão rotacional térmica) que exigem maiores energias de ativação para se orientar.

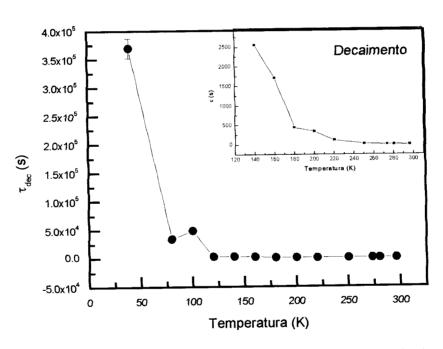


Fig. 5.64 Constante de tempo $\tau_{\rm dec}$ em função da temperatura para o processo de decaimento do sinal da birrefringência. O detalhe na figura mostra que a curva ampliada na temperatura acima de 120 K.

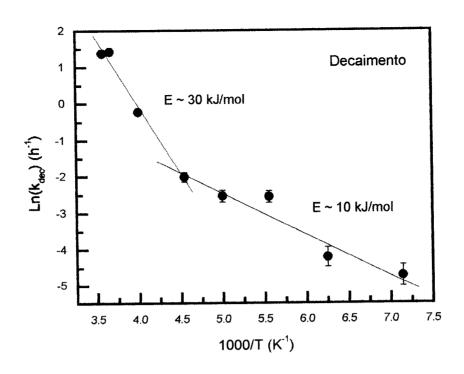


Fig. 5.65 Gráfico Arrhenius da constante de tempo τ_{dec} em função da temperatura para o processo de decaimento do sinal da birrefringência.

Como se pode notar dos resultados experimentais, as previsões do modelo de Hore para o sinal da birrefringência (veja a Fig. 2.5) e sua velocidade de crescimento (veja a Fig. 2.4) em diferentes taxas de difusão térmicas, que são proporcionais à temperatura, não concordam com os resultados obtidos na região de 20 a 120 K, onde se observou que o sinal máximo aumenta com a temperatura. Uma das razões pode ser que o modelo de Hore não leva em conta processo de flutuação do volume livre local.

A Tab. 5.16 resume os resultados obtidos para o experimento de baixa temperatura mostrando uma comparação entre os resultados obtidos para o filme de MMA-DR13/CdSt em experimentos de temperatura de -253 a 23 °C e de 20 a 80 °C. O sinal máximo e armazenado em temperaturas baixas aumenta e diminui e os mesmos sinais em temperaturas altas concordam com esse comportamento como era de se esperar, pois a difusão rotacional térmica aumenta com a temperatura causando maior desorientação dos grupos azobenzênicos. As constantes de tempo do crescimento e do decaimento sempre diminuem indicando que os

processos são termicamente ativados. Em baixa temperatura, as energias de crescimento e de decaimento são diferentes. Isso é atribuído a diferença de processos que determinam o crescimento e decaimento. Vê-se na tabela que para o decaimento em temperaturas altas, a energia de ativação de 120 kJ/mol, que é bem maior que a encontrada em baixas temperaturas de 10 e 30 kJ/mol. Isso pode ser explicado considerando que nas temperaturas elevadas a relaxação estrutural (movimento de cadeias), que exige grandes energias de ativação, passa a fazer um papel importante durante o decaimento.

Tab. 5.16 Tabela resumida para comparação dos resultados obtidos em altas e baixas temperaturas dos filmes LB mistos de MMA-DR13/CdSt.

	Crescimento				Decaimento			
	$ au_{ m cresc}$	β _{cresc}	Energia (kJ/mol)	Sinal máximo	τ _{dec}	$eta_{ m dec}$	Energia (kJ/mol)	Sinal armazenado
Temperatura baixa (-253 a 23 °C)	Diminui	-	0,8 e 5	Aumenta e diminui	Diminui	-	10 e 30	Aumenta e diminui
Temperaturas alta (20 a 80 °C)	Diminui	Diminui	*	Diminui	Diminui	Diminui	120	Diminui

6

CONCLUSÕES

Caracterização geral dos polímeros

Os materiais poliméricos HPDR13, MMA-DR13 e IPDI-DR19Cl em forma de pó foram estudados por calorimetria diferencial de varredura. Das medidas encontrou-se que o valor da temperatura de transição vítrea do polímero IPDI-DR19Cl é ligeiramente maior que os valores encontrados para os polímeros HPDR13 e MMA-DR13. Os filmes mistos de Langmuir-Blodgett com os materiais poliméricos e o estearato de cádmio foram estudados por espectrofotometria UV-Vis e difração de raios X. A banda de absorção no UV-vis de todos os filmes mistos de LB tem um máximo em 500 nm. Com o polímero dissolvido em clorofórmio foi observado que o pico de absorção tem o máximo localizado em 490 nm. O deslocamento para o vermelho nos filmes LB indicam que eles apresentam agregação tipo J sugerindo interação entre dipolos

alinhados. A difração de raios X mostra que as camadas LB depositadas formam uma estrutura ordenada nos filmes mistos de LB cujo espaçamento regular é determinado pela organização das moléculas do CdSt.

Caracterização dos filmes Langmuir

As medidas de isotermas de pressão superficial dos filmes mistos de Langmuir dos polímeros mostraram que o HPDR13/CdSt é o sistema que apresenta menor área de empacotamento, sugerindo que isso pode ser causado pelo pequeno tamanho das cadeias moleculares desse material. Todos os filmes mistos de Langmuir apresentaram o efeito de histerese nas curvas de pressão superficial, indicando o processo de agregação de moléculas poliméricas. O MMA-DR13/CdSt apresentou a maior histerese dentre os polímeros indicando a sua maior agregação.

Observou-se que os filmes Langmuir de HPDR13/CdSt e do MMA-DR13/CdSt tem os maiores valores do potencial elétrico superficial quando comparados com os filmes de IPDI-DR19Cl/CdSt. Isso pode ser causado pela estrutura mais empacotada das moléculas que fornecem a maior densidade de dipolos que levou a formação de mais agregados moleculares nos filmes de HPDR13/CdSt e de MMA-DR13. A maior capacidade de formação de agregados tornou mais heterogêneo o filme desses materiais poliméricos.

Os filmes Langmuir de IPDI-DR19Cl/CdSt apresentaram o menor potencial superficial fato este consistente com a estrutura do polímero IPDI-DR19Cl que possui grupos azobenzênicos mais afastados ao longo da cadeia principal. Com a menor densidade de dipolos há menor agregação dipolar, o que levou a obtenção de filmes LB mais homogêneos.

Os experimentos de birrefringência a temperatura ambiente mostraram que os três tipos de filmes utilizados no trabalho apresentam birrefringências máximas da ordem de 10⁻². Os resultados obtidos também mostraram que não se pôde concluir qual o tipo de polímero que possui a maior birrefringência.

O crescimento e o decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida foram investigados para os filmes LB dos três polímeros em função do número de camadas do filme LB, potência do feixe de luz do laser de excitação e a temperatura da medida. Para os experimentos de variação de número de camadas LB notou-se que os filmes de IPDI-DR19Cl/CdSt mostram os resultados mais regulares. Isso é atribuído a maior homogeneidade desses filmes LB.

Tomou-se como procedimento padrão ajustar as curvas de crescimento e decaimento por duas funções exponenciais e a função *Kohlrausch-Williams-Watts* (KWW). A partir dos resultados dos ajustes se obtém as constantes de tempo, amplitudes, valores de β da função de KWW e das amplitudes das duas exponenciais. Dos valores obtidos desses parâmetros foi feita uma análise sistemática procurando compreender suas dependências com os parâmetros experimentais.

Birrefringência - Dependência com o número de camadas do filme LB

Os experimentos de variação do número de camadas dos filmes LB revelaram para todos os materiais poliméricos os sinais máximo e armazenado aumentaram com o número de camadas. Para o crescimento e decaimento do sinal da birrefringência para os polímeros MMA-DR13/CdSt e HPDR13/CdSt as constantes de tempo encontradas através do ajuste com as duas funções exponenciais e a de KWW mostraram comportamento irregular. Isso foi atribuído a heterogeneidade dos filmes LB devido a

formação de agregações. No caso dos filmes de IPDI-DR19Cl/CdSt as constantes de tempo do crescimento e decaimento aumentaram com o número de camadas. Esse comportamento foi atribuído a melhor homogeneidade desse tipo de filme e a variação da intensidade do feixe de bombeio ao longo das amostras mais espessas.

Birrefringência - Variação da potência da luz de excitação

Dos experimentos de variação da potência da luz de excitação encontrou-se para todos os materiais estudados um comportamento padrão onde os sinais máximo e armazenado aumentam até a potência de 3 mW. Acima desta potência eles atingem um valor de saturação ou diminuem. O comportamento acima de 3 mW foi atribuído ao aquecimento local. O ajuste das curvas de crescimento e decaimento foram mais adequados quando se usou as duas funções exponenciais. As constantes de tempo encontradas com o ajuste com as duas funções exponenciais diminuem com a potência indicando a aceleração da dinâmica de crescimento e de decaimento do sinal da birrefringência fotoinduzida. A função de KWW levou a resultados contraditórios.

Birrefringência – Efeito da temperatura

Nos experimentos a temperaturas acima da ambiente encontrou-se como comportamento geral, para todos os três materiais estudados, que os sinais máximo e armazenado diminuem com a temperatura. Esse efeito foi atribuído a competição entre processos de foto-orientação e desorientação térmica dos grupos azobenzênicos. As constantes de tempo do crescimento e decaimento, em geral, diminuem indicando o aumento da velocidade desses processos.

Medidas a baixas temperaturas

Medidas do sinal da birrefringência para o MMA-DR13/CdSt em baixa temperatura indicam que os ciclos de isomerização trans→cis→trans podem ocorrer mesmo em temperaturas extremamente baixas (20 K). A existência da birrefringência a essas temperaturas foi atribuída a existência de volume livre em torno do grupo azobenzênico para ocorrer a fotoisomerização. Nas medidas a baixa temperatura os sinais máximo e o armazenado da birrefringência têm dois regimes distintos: aumentam na região de 20 a 120 K e diminuem para temperaturas acima de 120 K. Esse comportamento foi qualitativamente explicado pela teoria de flutuação do volume livre local e pelos processos de difusão rotacional térmica e fotoisomerização.

Modelo de Hore

Os resultados experimentais foram comparados qualitativamente com as previsões do modelo de Hore que descreve a dinâmica do fenômeno de birrefringência. Apesar da natureza extremamente simples do modelo de Hore há razoável concordância com os resultados experimentais obtidos em função da potência da luz de excitação e da temperatura.

Comentários sobre as energias de ativação

Neste trabalho de tese seguiu-se o procedimento de calcular a energia de ativação usando a dependência das constantes de tempo com a temperatura. Este procedimento tem sido frequentemente utilizado em trabalhos publicados anteriormente. Na literatura cada constante de tempo tem sido associada aos processos de orientação rápido e lento dos grupos azobenzênicos. No crescimento do sinal da birrefringência o

processo rápido tem sido atribuído ao ciclo de fotoisomerização trans→cis→trans enquanto que o lento ao movimento de cadeias. No decaimento do sinal de birrefringência o processo rápido tem sido atribuído à isomerização térmica cis→trans enquanto que o lento a desorientação dos grupos azobenzênicos devido ao movimento das cadeias poliméricas. Entretanto, os resultados obtidos aqui de forma sistemática indicam que não é razoável assumir que a orientação e desorientação são determinadas pelos processos definidos acima, pois em vários casos estudados não se pôde ajustar adequadamente os resultados experimentais com as duas funções exponenciais. Além disso, os valores obtidos por nós para as energias de ativação parecem ter valores aleatórios e sem significado físico quando comparados para os diferentes materiais poliméricos estudados.

Nos experimentos a baixa temperatura foi observado que tanto o processo de crescimento quanto o de decaimento aparentam ter dois regimes com energias de ativação que podem ser associados aos diferentes regimes observados para a amplitude da birrefringência. Quanto maior a temperatura mais rápida a dinâmica da birrefringência, sendo isso também explicado pela teoria de flutuação térmica de volume livre.

Contribuições do trabalho

Esta tese contribui ao estudo do fenômeno de birrefringência fotoinduzida em filmes de Langmuir-Blodgett, resultados estes que já publicamos na revista Polymer. A tese também contribui para a ampliação do conhecimento sobre diferentes sistemas poliméricos. É a primeira vez que se faz o uso da técnica Langmuir-Blodgett para a preparação de filmes levando ao avanço no controle da qualidade das amostras e sua organização molecular para os estudos das propriedades de fotoisomerização em

polímeros. A maioria dos trabalhos publicados sempre foram usadas amostras preparadas com a técnica de *casting*, nas quais não se tem nenhum controle da estrutura da amostra.

É também feita pela primeira vez uma análise sistemática das curvas experimentais dos sinais de birrefringência com duas funções exponenciais e com a função de KWW. Como já mencionamos esta análise mostrou resultados não compatíveis com os processos freqüentemente usados na literatura para descrever os resultados experimentais.

As investigações dos processos de crescimento e decaimento do sinal de birrefringência fotoinduzida em função da temperatura foi outra importante contribuição desse trabalho. Por exemplo, os experimentos de birrefringência fotoinduzida a baixa temperatura ainda não tinham sido relatados na literatura dando origem a trabalhos inéditos. Já publicamos um artigo no Macromolecular Rapid Communications sobre o sistema polimérico do tipo *guest-host* (trabalho de doutorado de F.F. Dall'Algnol) e outro artigo na revista Synthetic Metals sobre os nossos resultados em filmes LB.

ANEXO

PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS FILMES LB

O conhecimento das propriedades elétricas dos filmes LB é útil tanto do ponto de vista de investigação básica dos materiais como para o estudo do fenômeno de polarização elétrica fotoinduzida. A orientação dos grupos azobenzênicos ao longo da direção de um campo elétrico externo (processo esse que pode se auxiliado pela luz) [14] depende da condução elétrica através do filme. Tendo isso em vista, deu-se início a investigação dos filmes LB mistos realizando medidas corrente versus tensão elétrica (*I - V*) e corrente versus tempo (*I - I*). Todas as medidas foram feitas com pequenos valores de tensões elétricas de até 3,0 *V*, para evitar a ruptura elétrica do filme devido à pequena espessura dos filmes LB (~ 2,5 nm por camada depositada). Todos os filmes utilizados foram preparados depositando-se 42 camadas de filmes Langmuir, que corresponde à espessura da ordem 100 nm. A aplicação da tensão elétrica de 1 V produz um campo elétrico no interior da amostra da ordem de 10 MV/m o qual é um valor relativamente alto para dielétricos. Os filmes LB mistos foram estudados variando-se a tensão elétrica e medindo a corrente, e também fixando a tensão e medindo-se a

corrente elétrica em função do tempo. O tempo de espera para estabilização da corrente em cada tensão fixa foi de 15 min. Para a realização das medidas elétricas foi utilizado o eletrômetro Keithley, modelo 6517A, com sensibilidade da ordem de centésimos de pA. Os dados experimentais são coletados por um sistema automático de aquisição de dados. O eletrodo superior, de alumínio, foi sempre polarizado positivamente em relação ao eletrodo inferior de ITO.

Saliente-se de antemão que as medidas elétricas em filmes ultrafinos são muito delicadas de serem realizadas. Medidas em função da temperatura e com tensão alternada foram tentadas, mas a reprodutibilidade dos resultados foi muito ruim e por essa razão elas não foram incluídas nesta tese. A preparação das amostras para este tipo de medida foi outro problema enfrentado. Além de requerer um tempo bastante longo para se depositar o número suficiente de camadas, o processo de metalização das amostras muitas vezes produzia um curto circuito entre os eletrodos inutilizando a amostra. Além disto, por causa dos defeitos existentes nos filmes LB a configuração de eletrodos tipo sanduíche tem a desvantagem de favorecer a ruptura elétrica dos filmes. As medidas foram realizadas em ambiente de vácuo para melhorar sua reprodutibilidade, pois os experimentos de condução elétrica são afetados pela atmosfera na qual se realiza a medida. Apesar desses problemas a configuração sanduíche é simples de preparar sendo uma geometria muito usada para medidas elétricas.

Os polímeros com grupos azobenzênicos, tal como os usados nesta tese, não podem ser transferidos na sua forma pura para o substrato [51] e não formam filmes de Langmuir. Como foi descrito na seção 3.2.1, a preparação de filmes mistos com o ácido esteárico e a adição de sais na subfase foi utilizada para obter filmes LB de boa qualidade. Então, para estudar as propriedades elétricas dos filmes LB mistos necessita-se também estudar os filmes dos materiais que o compõem, ou seja, os filmes de ácido esteárico e o estearato de cádmio.

O objetivo foi estudar os mecanismos de condução nos polímeros, no ácido esteárico e no estearato de cádmio. As medidas feitas para os polímeros HPDR13 e IPDI-DR19Cl não foram reprodutíveis, razão pela qual são mostradas apenas as medidas para o MMA-DR13. Os filmes de ácido esteárico e estearato de cádmio foram preparados de forma análoga a preparação dos filmes LB mistos de polímeros. A única diferença foi que o para os filmes de Ast, a subfase era de água ultrapura sem adição de sais e para os filmes de CdSt, houve adição de cloreto de cádmio (CdCl) e bicarbonato de sódio (NaHCO₃) (veja seção 3.1.4).

Curvas características I - V

A Fig. 1 mostra as curvas I-V características dos filmes LB do MMA-DR13/CdSt, do ácido esteárico e do estearato de cádmio. Todos os filmes foram preparados com a deposição de 42 camadas sobre o substrato de vidro com ITO. Em todos os três materiais utilizados há dois regimes distintos de condução. Abaixo da tensão de 1,0 V a curva I-V tem uma dependência linear e acima desse valor há uma mudança abrupta encontrando-se uma dependência cúbica.

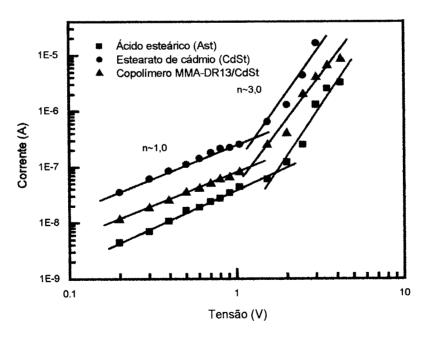


Fig. 1 Características de corrente versus tensão elétrica para os diferentes filmes LB de 42 camadas depositados sobre ITO.

A dependência linear indica um comportamento ôhmico, ou seja, a corrente é dominada pelos portadores de carga (elétrons e/ou íons) intrínsecos do material [48,58,59]. A condutividade elétrica ôhmica dos filmes LB do Ast é ~ 2×10⁻¹³ S/cm, a do CdSt de 2×10⁻¹² S/cm e do MMA-DR13/CdSt de 4×10⁻¹³ S/cm que correspondem a valores de condutividade na faixa que compreende os dielétricos com baixa condutividade [48]. Vê-se que o valor obtido para a condutividade do CdSt é maior que a do Ast e do MMA-DR13/CdSt e que os últimos materiais apresentam condutividades elétrica próximas. Isso pode ser causado pela presença de portadores de carga devido a presença de sais nos filmes de CdSt que tem mobilidade maior que quando estão nos filmes de MMA-DR13/CdSt.

Para a dependência cúbica tem-se o comportamento superôhmico indicando um outro processo de condução elétrica durante a aplicação da tensão. O modelo de corrente limitada por carga espacial (SCLC) descrito na seção 2.5.2 não explica os resultados encontrados, pois a corrente seria proporcional ao quadrado da tensão aplicada. Entretanto, os resultados podem ser explicados pela teoria desenvolvida por Roberts e Tredgold [60,61], que considera a injeção de cargas pelos dois eletrodos, prevê uma corrente proporcional ao cubo da tensão aplicada. A análise dos resultados também nos levou a descartar outros mecanismos de condução, pois as curvas características são bastante diferentes dos modelos que se apresenta na seção 2.5. No caso particular do ácido esteárico há relatos na literatura que em filmes LB com 11 camadas a condução elétrica é dominada pelo efeito de Poole-Frenkel [62]. Todavia, os resultados aqui encontrados são diferentes provavelmente devido às condições experimentais usadas, isto é, utilizou-se um número maior número de camadas no filme LB e o substrato empregado foi uma camada de ITO.

Correntes transientes de carga

As medidas das correntes de carga durante a aplicação da tensão elétrica e as de descarga em curto circuito em função do tempo (correntes transientes) são os meios para se explorar o fenômeno de relaxação de dipolos ou transporte de portadores de carga em um material dielétrico. As medidas apresentadas nessa seção são de corrente de carga e apesar delas incluirem uma componente de corrente de condução a análise dos resultados não foi prejudicada por este fato.

Variação da tensão elétrica aplicada

A Fig. 2 apresenta o gráfico log-log da corrente de carga versus o tempo para duas tensões aplicadas em um filme LB misto de MMA-DR13/CdSt com 42 camadas, a temperatura ambiente. Como era esperado do princípio da superposição, o resultado mostra que a amplitude da corrente transiente é proporcional ao valor da tensão. O decaimento da corrente pode ser descrito pela lei universal de resposta dielétrica e pode ser interpretado através de um processo de relaxação de dipolos e/ou portadores de carga em dielétricos [62]. As curvas seguem o comportamento universal dos dielétricos [63] (veja seção 2.6), ou seja:

$$I = At^{-n} (6.1)$$

onde I é a corrente, A é uma constante arbitrária e n é um parâmetro que representa a medida da distribuição de tempos de relaxação sendo maior que zero. Nas medidas mostradas na Fig.2 encontra-se que $n \sim 0,2$ para as duas tensões aplicadas.

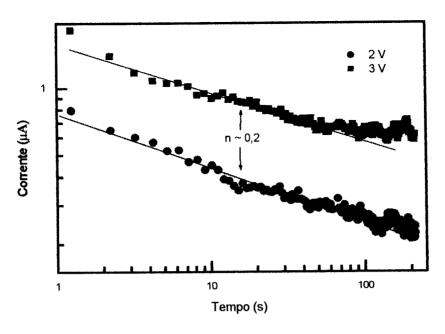


Fig. 2 Gráfico log-log das correntes transientes de carga para as tensões de 2 e 3V para filmes LB mistos de 42 camadas de MMA-DR13/CdSt.

Comparação das correntes transientes dos materiais

A Fig. 3 mostra o gráfico log - log das correntes transientes de carga, normalizadas por seus valores máximos, para o ácido esteárico, estearato de cádmio e MMA-DR13/CdSt com a aplicação da tensão de 3,0 V. As curvas da corrente foram ajustadas usando a função da equação 6.1 e determinados os valores de n. Para o ácido esteárico (Ast) encontrou-se $n \sim 0,1$ e para o estearato de cádmio (CdSt) e para o MMA-DR13/CdSt os valores foram $n \sim 0,2$. Os valores para os filmes de CdSt e MMA-DR13/CdSt são muito semelhantes sugerindo que o comportamento de decaimento da corrente é determinado pelo CdSt. Por outro lado, os valores de n para as curvas de Ast e CdSt são bem distintos, indicando que provavelmente a estrutura formada pelo cádmio com o ácido esteárico provoca o estreitamento da distribuição de tempos de relaxação.

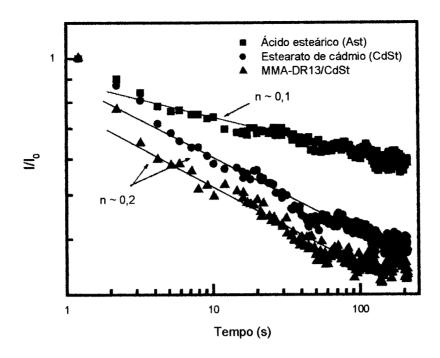


Fig. 3 Gráfico log-log da corrente transiente normalizada de carga para filmes LB mistos e filmes de estearato de cádmio e de ácido esteárico.

Comentários finais

Considerando que o comportamento da corrente versus tensão elétrica para os filmes de MMA-DR13/CdSt e para os filmes de CdSt são muito semelhantes pode-se concluir que muito provavelmente o processo de condução elétrica nos filmes LB mistos é dominado pelo CdSt. Assim, esse tipo de medida não é interessante para o estudo dos polímeros com grupos azobenzênicos usados nos filmes LB mistos uma vez que se tem evidências que os mecanismos de condução e relaxação nos filmes são provenientes do CdSt.

Em investigações da condução elétrica em filmes *casting* de MMA-DR13 [64], observou-se que as curvas características *I - V* podem ser influenciadas pela natureza dos eletrodos, polaridade de tensão elétrica aplicada, atmosfera de medida e temperatura. Experimentos realizados a temperatura ambiente, com tensão positiva aplicada eletrodo superior de alumínio e negativa nos eletrodos inferiores de ITO mostraram que pode haver injeção de portadores de carga no volume da amostra a partir de campos elétricos

suficientemente grandes. Para campos elétricos pequenos observou-se um comportamento ôhmico enquanto que para campos elevados foi observada uma dependência quadrática, ou seja, de corrente limitada por carga espacial descrita na seção 2.5.2. A comparação de resultados obtidos com os filmes LB e com os filmes do tipo *casting* não é confiável devido as diferentes técnicas de preparação de cada tipo de filme. Têm-se filmes com composições bastante diferentes pois os filmes LB dos polímeros tem em sua composição sais e ácido esteárico. No caso dos filmes *casting* de MMA-DR13 os filmes são puros e preparados a partir de solução do clorofórmio que evapora durante a preparação do filme.

Devido às dificuldades experimentais os efeitos da temperatura, dos eletrodos e da polaridade da tensão elétrica aplicada não foram investigados nos filmes LB. Acreditamos que eles devem desempenhar um papel importante nos processos de condução estudados aqui.

Saliente-se também que o estudo de propriedades elétricas de filmes LB não é muito explorado na literatura e para aprofundar o seu conhecimento mais experimentos serão necessários.

REFERÊNCIAS

- [1] Wang, W. et al. Appl. Phys. Lett., v.65, p.929, 1994.
- [2] Natansohn, A.; Barret, C.; Rochon, P. Adv. Mater., v.11, n.16, p.1387, 1999.
- [3] Kawata, S.; Kawata, Y. Chem. Rev., v.100, p.1777, 2000.
- [4] Tsukruk, V. V. Prog. Polym. Sci., v.22, p.247. 1997.
- [5] Ulman, A. An introduction to ultrathin organic films: from Langmuir-Blodgett to self-assembly, Academic Press, New York, 1991.
- [6] Petty, M.C. Langmuir-Blodgett films: an introduction, Cambridge University Press, New York, 1996.
- [7] Rau, H. Photochemistry and Photophysics; CRC Press: Boca Raton, 1990.
- [8] Xie, S.; Natansohn A.; Rochon P. Chem. Mater., v.5, p.403, 1993.
- [9] Sekkat, Z.; Wood, J.; Knoll, W. J. Phys. Chem. v.99, p.17226, 1995.
- [10] Naito, T.; Hore, K.; Mita, I. Macromolecules, v.24, p.2907, 1991.
- [11] Stahelin, M. et al. Appl. Phys. Lett. v.61, p.1626, 1992.
- [12] Shi, Y. et al. Appl. Phys. Lett. v.63, p.2168, 1993.
- [13] Todorov, T.; Nikolova, L.; Tomova, N. Appl. Optics., v.23, p.4309, 1984.
- [14] Delaire, J. A.; Nakatani, K. Chem. Rev, v.100, p.1817, 2000.
- [15] Dumont, M. Mol. Cryst. Liq. Cryst., v.282, p.437, 1996.
- [16] Charra, F.et al. Phys. Rev. Lett. v.68, p.2440, 1992.
- [17] Rochon, P. et al. Polym. Prepr. v.35, p.154, 1994.
- [18] Song, O.-K.; Wang, C. H.; Pauley, M. A. Macromolecules, v.30, p.6913, 1997.
- [19] Blanchard, P. M.; Mitchel, G. R. Appl. Phys. Lett. v.63, n.15, p.2038, 1993.
- [20] Petty, A. C. Thin Solid Films, v.210/211, p.417, 1992.
- [21] Franklin, B. Phil. Trans. R. Soc., v.64, p.445, 1774.
- [22] Rayleigh, F. R. S. Phil. Mag. v.48, p.32, 1899.
- [23] Okada, S. et al. Jpn. J. Appl. Phys, v.31, p.365,1992.

- [24] Xu, G. et al. J. Appl. Phys. v.85, n. 2, p.681, 1999.
- [25] Mendonça, C.R. et al. Macromolecules, v.32, p.1493, 1999.
- [26] Matsumoto, M.et. al. J. Am. Chem. Soc. v.120, p.1479, 1998.
- [27] Sato, T.; Ozaki, Y.; Iriyama, K. Langmuir, v.10, p.2363, 1994.
- [28] Dhanabalan, A. et al. Macromolecules, v.15, p.4560, 1999.
- [29] Maack, J.; Ahuja, R.C.; Möbius, D. Thin Solid Films, v.242, p.122, 1994.
- [30] Vèlez M., Mukhopadhyay S., Muzikante I., Matisova G.; Vieira S., Langmuir, v.13, p.870, 1997.
- [31] Wu, Y.; Kanazawa, A.; Shiono, T.; Ikeda, T.; Zhang, Q. Polymer, v.40, p.4787, 1999.
- [32] Büche, M. et al. Langmuir, v.11, n.11, p.4463, 1995.
- [33] Rochon, P.; Gosselin, J.; Natansohn, A.; Xie, S. Appl. Phys. Lett., v.60, n.1, p.4, 1992.
- [34] Egami, C. et al. Appl. Phys. B. v.64, p.471, 1997.
- [35] Brown, D.; Natansohn, A.; Rochon, P. Macromolecules, v.28, p.6116, 1995.
- [36] Tawa, K.; Kamada, K.; Sakaguchi, T.; Ohta, K. Polymer, v.41, p.3235, 2000.
- [37] Natansohn, A.; Rochon, P. Macromolecules, v.31, p.7960, 1998.
- [38] Hore, D.; Natansohn, A.; Rochon, P. Can. J. Chem. v.76, p.1648, 1998.
- [39] Cha, S.W.; Choi, D. H.; Jin Jung-Il. Adv. Funct. Mat. v.11, n.5, p.355, 2001.
- [40] Markava, E. et al. Supram. Sci. v.4, p.369, 1997.
- [41] Lee, G. J.; Kim, D.; Lee, M. Applied Optics, v.34, n.1, p.138, 1995.
- [42] Imamura, Y.; Yamaguchi, Y.; Tran-Cong, Q. J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys. v.38, p.682, 2000.
- [43] Yokoyama, S.; Kakimoto, Masa-aki.; Imai, Y. Thin Solid Films, v.242, p.183, 1994.
- [44] Ono, H.; Kowatari, N.; Kawatsuki, N. Opt. Mater. v.15, p.33, 2000.
- [45] Shane, C. B.; Hayden, L. M. J. Polym Sci: Part. B: Polym. Phys., v.36, p.1013, 1998.
- [46] Dall'Agnol, F. F.; Silva, J. R.; Zílio, S. C.; Oliveira Jr, O. N.; Giacometti, J. A. Macromolecular Rapid Communications, v.23, p.948, 2002.

- [47] Robertson, R. E. J Polym. Sci. Polym. Symp., v.63, p.173, 1978.
- [48] Blyte, A. R. Electrical properties of polymers, Cambridge University Press, New York, 1971.
- [49] Stähelin, M.; Walsh, C. A.; Burland D. M. et al. J. Appl. Phys. v.73, n.12, p.8471, 1993.
- [50] Dureiko, R.D.; Schuele, D.E.; Singer, K.D. J Opt Soc Am B, v.15, n.1, p.338, 1998.
- [51] Dhanabalan A, Balogh DT, Riul A Jr,. Giacometti JA, Oliveira ON Jr. Thin Solid Films, v.323, p.257, 1998.
- [52] Nahata A, Shan J, Yardley J.T, Wu C. J Opt Soc Am B., v.10, p.1553, 1993.
- [53] Bonardi C., Potencial de superficie de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett, Tese de mestrado, IFSC, São Carlos-SP, 1995.
- [54] Hatakeyama, T.; Quinn, F.X. Thermal Analyses: Fundamentals and Applications to Polymer Science, John Wiley & Sons, Great Britain, 1994.
- [55] Mudarra, M.; Belana, J.; Cañadas, J. C.; Diego, J. A. J. of Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. v.36, p.1971, 1998.
- [56] Seymour R.B., Carraher Jr, C. E. Estructure-Property Relationships in Polymers, Plenum Press, New York, 1984.
- [57] Mita, I.; Horie, K.; Hirao K. Macromolecules, v.22, p.558, 1989.
- [58] Lampert, M. A.; Mark, P. Current Injection in Solids; Academic: New York, 1970.
- [59] Ieda, M.; Nagao, M.; Hikita, M. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, v.1, n.5, p.934, 1994.
- [60] Roberts, G. G.; Tredgold, R. H. Physics Letters, v.14, n.2, p.94, 1965.
- [61] Lindmayer, J.; Slobodskoy A. Solid State Electronics, v.35, p.495, 1963.
- [62] Nathoo, M. H. Jonscher A. K, J. Phys. C: Solid St. Phys. v.4, p.L301, 1971.
- [63] Jonscher, A. K., Nature, v.267, p.673, 1977.
- [64] Silva, J.R. Estudo do copolimero metacrilato com grupo lateral derivado do vermelho disperso 13, Tese de mestrado, IFSC, São Carlos-SP, 1998.

Trabalhos produzidos durante o doutorado

- 1. <u>Silva, J. R.</u>; Dall'Agnol, F. F.; Oliveira Jr, O. N.; Giacometti, J. A. Temperature dependence of photoinduced birefringence in mixed Langmuir-Blodgett (LB) films of azobenzene-containing polymers. *Polymer*, v. 43, p.3753 3757, 2002.
- 2. Dall'Agnol, F. F.; Silva, J. R.; Zílio, S. C.; Oliveira Jr, O. N.; Giacometti, J. A. Temperature dependence of photoinduced birefringence in polystirene doped with disperse red-1. *Macromolecular Rapid Communications*, v. 23, p. 948-951, 2002.
- 3. <u>Silva, J. R.</u>; de Souza N. C.; dos Santos Jr D.S.; de Vicente F. S.; Marletta, A.; Oliveira Jr O. N.; Giacometti, J.; A. Morphology changes induced by laser on DR13 films prepared by physical vapor deposition (PVD). *Synthetic Metals*, 2002. (Em publicação).
- 4. <u>Silva, J. R.</u>; Dall'Agnol, F. F.; de Souza N. C.; Oliveira Jr, O. N.; Giacometti, J. A. Photoinduced birefringence at low temperatures in Langmuir-Blodgett films of azobenzene-functionalized copolymers. *Synthetic Metals.*, 2002. (Em publicação)
- 5. de Souza, N. C.; Silva, J. R.; Rodrigues, C. A.; Hernandes, A.C.; Giacometti, J. A.; Oliveira Jr, O. N. Diffusion-controlled growth of aggregates in layer-by-layer films of poly(o methoxyaniline). Synthetic Metals, 2002. (Em publicação)
- 6. de Souza N. C.; <u>Silva, J. R.</u>; Rodrigues C. A.; Costa L. F., Giacometti, J. A.; Oliveira Jr, O. N. Surface morphology in layer-by-layer films of poly(o-methoxyaniline): the role of aggregation. *Thin Solid Films*, 2002. (Em publicação)
- 7. de Souza N. C.; <u>Silva, J. R.</u>; Pereira-da-Silva M. A.; Raposo M., Faria, R. M.; Giacometti, J. A.; Oliveira Jr, O. N. Using the dynamic scale theory in the characterization of surface morphology of layer-by-layer films from poly(o-methoxyaniline). *Nanotechnology*, 2002. (Submetido)
- 8. de Souza, N. C.; Silva, J. R.; Di Thommazo R.; Raposo M.; Balogh, D. T.; Giacometti, J. A.; Oliveira Jr, O. N. On the influence from solution treatment on the adsorption and morphology of poly(o-methoxyaniline), 2002. (Submetido)