

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

*Compósitos Poliméricos Nanoestruturados de
Azocorantes, Ftalocianinas e Polímeros
Luminescentes*

USP/IFSC/SBI



8-2-001569

Valtencir Zucolotto

Tese apresentada à Área de Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Jr.

São Carlos
Outubro de 2003

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECAS
INFORMAÇÃO

Zucolotto, Valtencir
Compósitos poliméricos nanoestruturados de azocorantes
ftalocianinas e polímeros luminescentes / Valtencir Zucolotto.
– São Carlos, 2003.

Tese (Doutorado) -- Escola de Engenharia de
São Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Instituto
de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo,
2002

Área: Ciência e Engenharia de Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Jr.

1. Nanocompósitos. 2. Automontagem. 3. Fotoisomerização.
4. Compostos de Coordenação. 5. Transferência de Energia.

I. Título.



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE VALTENCIR ZUCOLOTTO APRESENTADA À ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 31-10-2003.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Junior (Orientador e Presidente) – IFSC-USP

Prof. Dr. Maurício da Silva Baptista – IQ-USP

Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars – UNICAMP

Profa. Dra. Elizabeth Andreoli de Oliveira – IF-USP

Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta – IFSC-USP

Dedicatória

A Deus, pelo presente inigualável da vida;

Aos meus Pais Adolpho e Jandyra, e aos

meus irmãos Walmeir e Wânia

Vitae

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, 1997.

Mestre em Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM) da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, 1999.

Agradecimentos

Durante estes quatro anos muita gente contribuiu, de várias maneiras, para a realização desse trabalho. Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos:

Agradeço acima de tudo a Deus, por chegar até aqui, e por poder continuar....

Ao meu orientador, prof. Osvaldo Novais de Oliveira Jr. (Chú): não só pela excelente orientação, mas também pelo exemplo de vida a ser seguido, pessoal e profissionalmente. Agradeço pelo apoio, amizade, confiança e paciência depositadas ao longo destes anos, desde a iniciação científica. Sua competência e diplomacia nos motivam a seguir em frente. Agradeço também à Cris e às crianças pela acolhida e excelente estadia na *Algonquim Road*. MUITÍSSIMO obrigado por tudo o que tem feito por mim, e por todos nós. Espero apenas que um dia eu possa retribuir.

Agradeço ao prof. José Alberto Giacometti e à sua família pela amizade, descontração e confiança demonstradas ao longo destes anos.

Aos professores Roberto M. Faria, Guilherme Ferreira, Débora Gonçalves e Mariângela Figueiredo, pela amizade e confiança.

Aos professores Cleber R. Mendonça e Sérgio Carlos Zílio, pela amizade, companheirismo e pela ajuda nos experimentos de óptica, fundamental para a realização deste trabalho.

Ao professor Ricardo Aroca, da Universidade de Windsor, Canadá. Agradeço pela estadia em Windsor, e principalmente pelas discussões sobre micro-espectroscopia Raman.

Ao prof. Francisco Guimarães do IFSC, pela amizade e pela ajuda indispensável nos experimentos de PL.

Aos demais professores do IFSC, especialmente Richard C. Garratt, Ana Paula e Antonio C. Hernandez, pela amizade e confiança.

Agradeço aos professores Sukant K. Tripathy (*in memoriam*) e Jayant Kumar, meus supervisores durante meu estágio no Center for Advanced Materials, em Lowell, Massachussets (EUA).

Publicações Originadas no Período do Doutorado

Capítulo de Livros:

OLIVEIRA JR., O.N., HE, J-A., ZUCOLOTTI, V., BALASUBRAMANIAN, S., LI, L., NALWA H.S., KUMAR, J., TRIPATHY, S.K. *Layer-by-layer polyelectrolyte films for electronic and photonic applications*. IN: KUMAR, J., NALWA, H.S. **Handbook of Polyelectrolytes and Their Applications**, 1st Ed. Los Angeles, CA, American Scientific Publishers, 2002. v.1, Cap. 1, p. 1-37.

FERREIRA, M., ZUCOLOTTI, V., FERREIRA, M., WOHNATH, K., OLIVEIRA JR., O.N. *Layer-by-layer (LBL) and Langmuir-Blodgett (LB) films from nanoparticles and complexes*. Capítulo de livro aceito para publicação em H. S. Nalwa Ed., **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, American Scientific Publishers, Los Angeles, CA.

Publicação em Revistas Científicas:

ZUCOLOTTI, V., STRACK, P.J., SANTOS, F.R., BALOGH, D.T., CONSTANTINO, C.J.L., MENDONÇA, C.R., OLIVEIRA JR., O.N., *Molecular Engineering Strategies to Control Photoinduced Birefringence and Surface-Relief Gratings on Layer-by-Layer Films From an Azopolymer*, **Thin Solid Films**, no Prelo.

ZUCOLOTTI, V., HE, J-A., CONSTANTINO, C., BARBOSA NETO, N.M., RODRIGUES JR., J.J., MENDONÇA, C.R., ZÍLIO, S.C., LI, L., AROCA, R.F., OLIVEIRA JR., O.N., KUMAR, J., *Mechanisms of surface-relief gratings formation in layer-by-layer films from azodyes*, **Polymer**, v.44, n.20, p.6129-6133, 2003.

FERREIRA, M., HUGUENIN, F., ZUCOLOTTO, V., PEREIRA DA SILVA, J.E., CÓRDOBA DE TORRESI, S.I., TEMPERINI, M.L.A., TORRESI, R.M., OLIVEIRA JR., O.N. *Electroactive Multilayer films of Polyaniline and Vanadium Pentoxide*, **J. Physical Chemistry B**, v. 107, p.8351-8354, 2003.

ZUCOLOTTO, V., FERREIRA, M., CORDEIRO, M.R., CONSTANTINO, C.J.L., BALOGH, D.T., ZANATTA, A.R., MOREIRA, W.C., OLIVEIRA JR., O.N. *Unusual Interactions Binding Iron Tetrasulfonated Phthalocyanine and Poly(allylamine hydrochloride) in Layer-by-Layer Films*, **J. Physical Chemistry B**, v.107, p.3733-3737 2003.

ZUCOLOTTO, V., FERREIRA, M., CORDEIRO, M.R., CONSTANTINO, C.J.L., MOREIRA, W., OLIVEIRA JR., OSVALDO. N. *Electroactive Layer-by-Layer Films of Iron Tetrasulfonate Phthalocyanine*, **Synthetic Metals**, v.137, n. 1-3, p.945-946, 2003.

FERREIRA, M., ZUCOLOTTO, V., CONSTANTINO, C.J.L., TORRESI, R.M., TEMPERINI, M.L.A., OLIVEIRA JR., OSVALDO. N. *Layer-By-Layer Hybrid Films of Polyaniline and Vanadium Oxide (V_2O_5)*, **Synthetic Metals**, v.137, n.1-3, p.969-970, 2003.

EIRAS, C., ZUCOLOTTO, V., CONSTANTINO, C.J.L., FARIA, R.M., OLIVEIRA JR., O.N., GONÇALVES, D. *Electrochemical Synthesis of Polypyrrole-Azo Dyes Composite Films*, **Synthetic Metals**, v.135-136C, p.161-162, 2003.

ZUCOLOTTO, V., GREGÓRIO FILHO, R., AVLYANOV, J., MATTOSO, L.H.C. *Influência de Negro de Fumo Modificado com Polianilina na Estrutura de Compósitos com Poli(Fluoreto de Vinilideno)*, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.12 n.3, p.213-219, 2002.

ZUCOLOTTO, V., MENDONÇA, C. R., DOS SANTOS JR., D.S., BALOGH, D.T., ZILIO, S.C., OLIVEIRA JR., O.N., CONSTANTINO, C.J.L., AROCA, R.F. *The Influence of Electrostatic and H-Bonding Interactions on the Optical Storage of Layer-by-Layer Films of an Azopolymer*, **Polymer**, v.43,n.17, p.4645-4650, 2002.

CONSTANTINO, C.J.L., AROCA, R.F., HE, J.-A., ZUCOLOTTO, V., LI, L., OLIVEIRA JR., O.N., KUMAR, J., TRIPATHY, S.K. *Raman microscopy and mapping as a probe for photodegradation in surface-relief gratings recorded on layer-by-layer films of Congo Red/polyelectrolyte*, **Applied Spectroscopy**, v.56, n.2, p.187-191, 2002.

OLIVEIRA JR., O.N., YANG, S., ZUCOLOTTO, V., HE, J.-A., CONSTANTINO, C.J.L., CHOLLI, A.L., LI, L., AROCA, R.F., KUMAR, J., TRIPATHY, S.K. *Surface Relief Gratings on Azobenzene-Containing Films. Mechanisms and Recent Developments*, **Molecular Cryst. Liq. Cryst.**, v.374, p.67-76, 2002.

FERREIRA, MARYSTELA, ZUCOLOTTO, VALTENCIR, HUGUENIN, FRITZ, TORRESI, ROBERTO M., OLIVEIRA JR., OSVALDO. N. *Layer-by-Layer Nanostructured Hybrid Films of Polyaniline and Vanadium Oxide*, **J. Nanoscience and Nanotechnology**, v.2, n.1, p.29-32, 2002.

CONSTANTINO, C.J.L., AROCA, R.F., YANG, S., ZUCOLOTTO, V., LI, L., OLIVEIRA JR., O.N., CHOLLI, A.L., KUMAR, J., TRIPATHY, S.K. *Raman microscopy and mapping of surface-relief gratings recorded on azocellulose films*, **J. Macromolecular Science – Pure and Applied Chemistry**, v.38, p.1549-1557, 2001.

Sumário

<i>Dedicatória</i>	i
<i>Vitae</i>	ii
<i>Agradecimentos</i>	iii
<i>Publicações Originadas no Período do Doutorado</i>	v
<i>Sumário</i>	viii
<i>Lista de Figuras</i>	xi
<i>Lista de Tabelas</i>	xvii
<i>Lista de Abreviaturas e Siglas</i>	xviii
<i>Lista de Símbolos</i>	xx
<i>Resumo</i>	xxi
<i>Abstract</i>	xxii
<i>Capítulo 1. Introdução</i>	1
1.1 Referências	3
<i>Capítulo 2. Filmes Automontados</i>	5
2.1 Histórico	5
2.2 Recentes Avanços na Técnica de Automontagem	7
2.2.1 Filmes automontados produzidos a partir de polieletrólitos altamente carregados.....	7
2.2.2 Filmes Automontados produzidos a partir de polieletrólitos parcialmente carregados.....	9
2.2.3 Filmes Automontados Adsorvidos via Interações Secundárias	9
2.2.4 Filmes Automontados Adsorvidos via Interações muito Específicas.....	10
2.3 Referências	10
<i>Capítulo 3. Experimental</i>	13
3.1 Materiais	13
3.2 Fabricação dos Filmes Automontados.....	14
3.2.1 Nanocompósitos à base de Azobenzeno.....	14
3.2.2 Nanocompósitos de PAH/FeTsPc	15
3.2.3 Nanocompósitos à base de PPV e Azocorante (BY)	15
3.3 Caracterização dos Filmes Automontados	17
3.3.1 Espectroscopia na região do UV-VIS.....	18
3.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho	18

3.3.3	Medidas de Espessura.....	18
3.3.4	Microscopia de Força Atômica	18
3.3.5	Espalhamento Ramam e Micro-Espectroscopia Raman.....	19
3.3.6	Medidas de Armazenamento Óptico.....	19
3.3.7	Fotoinscrição de Grades de Relevo Superficiais.....	20
3.3.8	Fotoluminescência	22
3.4	Referências	22
	<i>Capítulo 4. Nanocompósitos à Base de Azobenzeno.....</i>	<i>23</i>
4.1	Azobenzenos.....	23
4.2	Propriedades Ópticas dos Materiais Contendo Azobenzeno.....	25
4.2.1	Armazenamento Óptico	25
4.2.2	Grades de Relevo Superficiais (Surface Relief Gratings, SRGs)	27
4.2.2.1	Força Proveniente do Gradiente de Pressão.....	29
4.2.2.2	Modelo do Gradiente de Campo Óptico	30
4.3	Resultados para o Sistema PAH/Ma-co-DR13	34
4.3.1	Fabricação dos Filmes	34
4.3.2	Análise Morfológica por Microscopia de Força Atômica.....	36
4.3.3	Cinética de Deposição de uma Camada de Ma-co-DR13	39
4.3.4	Birrefringência Fotoinduzida em Filmes do Sistema PAH/MA-co-DR13	42
4.3.5	Grades de Relevo Superficiais Fotoinduzidas em filmes de PAH/Ma-co-DR13.....	51
4.4	Resultados Referentes ao Sistema PAH/BY	53
4.4.1	Fabricação dos Filmes	54
4.4.2	Armazenamento Óptico em Filmes de Azocorantes.....	55
4.4.3	Fabricação de Grades de Relevo Superficiais.....	57
4.4.4	Análise das Grades por micro-Espectroscopia Raman e seu Emprego ao Estudo da Fotodegradação Presente nos Filmes	61
4.5	Conclusões.....	70
4.6	Referências	71
	<i>Capítulo 5. Filmes Automontados de Ftalocianinas.....</i>	<i>75</i>
5.1	Filmes Automontados de Compostos de Coordenação Macrocíclicos.....	75
5.2	Resultados Referentes ao Sistema PAH/FeTsPc.....	77
5.3	Conclusões.....	87
5.4	Referências	87
	<i>Capítulo 6. Filmes Automontados de PPV-Azocorantes.....</i>	<i>89</i>
6.1	Fotoluminescência do Poli(<i>p</i> -fenileno vinileno) (PPV)	90
6.2	Filmes Automontados de Polímeros Luminescentes	91
6.3	Controle da Luminescência em Filmes Nanoestruturados de Polímeros	92
6.4	Modelos de Transferência de Energia – Förster.....	93
6.5	Resultados Referentes ao Sistema PPV-BY	95
6.5.1	Filmes Automontados de PPV sobre Grades de Relevo.....	95
6.5.2	Controle da Luminescência em Filmes de PPV através de Transferência de Energia.....	97

6.6	Conclusões.....	106
6.7	Referências	107
	<i>Capítulo 7. Conclusões.....</i>	<i>109</i>
	<i>Capítulo 8. Sugestões para Trabalhos Futuros.....</i>	<i>112</i>

Lista de Figuras

- Figura 2-1** - Representação esquemática do processo de fabricação de filmes finos pela técnica de automontagem ou LBL. A repetição do ciclo permite a fabricação de filmes contendo o número desejado de bicamadas.6
- Figura 2-2** - Mecanismo de deposição e equação de equilíbrio no processo de automontagem.6
- Figura 3-1** - Estrutura química dos materiais utilizados na fabricação dos filmes automontados. 14
- Figura 3-2** - Arquitetura dos filmes de PPV depositados sobre grades de relevo inscritas em filmes de azopolímero. 15
- Figura 3-3** – Arquitetura em blocos dos filmes do tipo doador/receptor de PPV e BY. 16
- Figura 3-4** – Montagem experimental utilizada nas medidas de armazenamento óptico. 20
- Figura 3-5** – Arranjo experimental utilizado na fabricação de grades de relevo. A lâmina de $\frac{1}{2}$ onda permite comutar entre as polarizações p ou s . O filtro espacial é utilizado para eliminar a parte mais externa do feixe, acentuando a parte gaussiana. Lentes colimadoras são utilizadas para expandir o feixe. 21
- Figura 3-6** – Definição para as polarizações p e s utilizadas na inscrição das grades.... 21
- Figura 3-7** – Arranjo experimental utilizado nos experimentos de fotoluminescência. A direção relativa entre o polarizador e o analisador pode ser variada automaticamente. 22
- Figura 4-1** – Isomerização do azobenzeno. A forma *cis* é também denominada forma *Z*, sendo a forma *trans* chamada de forma *E*. 24
- Figura 4-2** - Imagens AFM da deformação superficial causada por luz (a) linearmente polarizada, e (b) circularmente polarizada. As simulações teóricas correspondentes são apresentadas em (c) e (d). As figuras foram gentilmente cedidas pelo “Center for Advanced Materials”, Lowell, MA – USA. 31

- Figura 4-3** – Espectro de UV-VIS a cada bicamada depositada em um filme contendo 10 bicamadas. 34
- Figura 4-4** – Valor máximo de absorbância e espessura em função do número de bicamadas depositadas de um filme contendo 20 bicamadas. 35
- Figura 4-5** – Imagens de AFM de filmes automontados de PAH/MacoDR13 contendo diferentes números de bicamadas, como indicado. A janela de varredura para as imagens foi de $5 \times 5 \mu\text{m}$ 37
- Figura 4-6** – Absorbância máxima em função do tempo de imersão do substrato na solução de Ma-co-DR13. Os pontos correspondem ao valor médio de 3 filmes analisados. 41
- Figura 4-7** – Ciclo completo de escrita e apagamento (armazenamento óptico) em um filme contendo 40 bicamadas de PAH/Ma-co-Dr13. 43
- Figura 4-8** - Curvas de armazenamento óptico (mostrando somente o processo de escrita) para um filme automontado de PAH/Ma-co-DR13 em diferentes situações: a) recém depositado; b) após imersão em água por 5 min.; c) após imersão em água por 3 h e d) após o filme ‘descansar’ por 4 dias no escuro em atmosfera ambiente. 44
- Figura 4-9** – Curvas de armazenamento óptico para filmes *cast* da mistura de PAH + Ma-co-DR13, seco, ou imersos em água por 5 min ou 3 h, conforme legenda. 46
- Figura 4-10** - Espectros de FTIR obtidos em uma amostra de PAH/MA-co-DR13 contendo 40 bicamadas: inicial, após 5 min. Em água e após 3 h em água, conforme indicado. 47
- Figura 4-11** – Espectros de espalhamento Raman obtidos em uma amostra de PAH/MA-co-DR13 em duas situações: seca ou após imersão em água por 5 min. Laser de excitação em 514,5 nm. 48
- Figura 4-12** – Espectro de fluorescência superposto ao espectro Raman para um filme automontado de PAH/MA-co-DR13 com 40 bicamadas, seco e após imersão em água por 5 min. 50
- Figura 4-13** – Esquema ilustrativo mostrando a presença de moléculas de água de solvatação entre as camadas de um filme automontado de PAH/Ma-co-DR13. 51

- Figura 4-14** – Grade de relevo inscrita com polarização p em um filme de PAH/MacoDR13 contendo 140 bicamadas: Imagem original. b) Imagem obtida utilizando-se transformada de Fourier. 52
- Figura 4-15** – Grade de relevo inscrita com polarização s em um filme de PAH/MacoDR13 contendo 140 bicamadas: Imagem original. b) Imagem obtida utilizando-se transformada de Fourier. 52
- Figura 4-16** – Incremento do pico de absorvância em função do número de bicamadas para filmes de PAH/BY e PDAC/BY. No *inset* são mostrados os espectro UV-VIS de um filme contendo 40 bicamadas de PAH/BY e de um filme contendo 160 bicamadas de PDAC/BY..... 55
- Figura 4-17** – Curva de armazenamento óptico em um filme automontado de PAH/BY contendo 130 bicamadas. Intensidade do laser = 200 mW/cm^2 56
- Figura 4-18** – Imagens de AFM em duas e três dimensões de uma grade de relevo inscrita em um filme com 130 bicamadas de PAH/BY. 58
- Figura 4-19** – Intensidade da 1ª ordem de difração em função do tempo de inscrição para grades inscritas com polarização p e s 59
- Figura 4-20** – Imagens de AFM e análise da seção transversal de uma grade de relevo inscrita utilizando-se feixes de laser com polarização P. Amplitude de 70 nm e período de $1,4 \mu\text{m}$ 60
- Figura 4-21** – Imagens de AFM e análise da seção transversal de uma grade de relevo inscrita utilizando-se feixes de laser com polarização S. Amplitude de 18 nm e período de $1,4 \mu\text{m}$ 60
- Figura 4-22** – Decaimento da absorvância máxima em função do tempo de exposição ao laser. Os resultados referentes ao sistema PDAC/BY foram cedidos por pesquisadores do grupo de Lowell. 61
- Figura 4-23** – Imagem óptica de uma grade de relevo obtida no microscópio óptico do equipamento de micro-espectroscopia Raman. Aumento = 100 x. 62
- Figura 4-24** – Espectros de espalhamento Raman obtidos em três regiões diferentes de um filme automontado de PAH/BY: a) linha escura na imagem óptica, b) fora da grade, c) linha clara na imagem óptica..... 63

- Figura 4-25** – Espectros de espalhamento Raman obtidos em três regiões diferentes de um filme automontado de PAH/BY: a) fora da grade, b) linha clara na imagem óptica, c) linha escura na imagem óptica. 64
- Figura 4-26** – Espectros de espalhamento Raman obtidos em três regiões diferentes de um filme automontado de PDAC/CR. Figura extraída da referência [56]. 65
- Figura 4-27** – Espectro de espalhamento Raman obtido na mesma amostra apresentada na figura 4.24, após irradiação com laser de alta intensidade por 2 h. 66
- Figura 4-28** – Espectro de fluorescência coletado no equipamento de micro-espectroscopia Raman, para o filme de PDAC/BY, com laser de excitação em 514,5 nm. 67
- Figura 4-29** – Espectro de fluorescência coletado no equipamento de micro-espectroscopia Raman, para o filme de PAH/BY, com laser de excitação em 514,5 nm. 67
- Figura 4-30** – Variação de intensidade do pico a 1597 cm^{-1} (*inset*) ao longo de $30\text{ }\mu\text{m}$ sobre uma grade de relevo em um filme PAH/BY. 69
- Figura 4-31** - Imagem tridimensional da variação dos espectros de Raman obtidos no mapeamento. A parte superior da curva revela a modulação da grade. 69
- Figura 5-1** – Espectros de absorção eletrônica para solução aquosa de FeTsPc e para um filme automontado contendo 55 bicamadas de PAH/FeTsPc. 77
- Figura 5-2** – Incremento da absorbância em 615 e 676 nm em função do número de bicamadas depositadas de PAH/FeTsPc. 78
- Figura 5-3** – Espectros de FTIR para PAH e FeTsPc e para um filme automontado de PAH/FeTsPc sobre silício e sobre ouro (modo reflexão, RAIRS). 79
- Figura 5-4** – Modelo ilustrativo da interação entre os grupos NH_2 da PAH e o átomo de ferro da FeTsPc. 81
- Figura 5-5** – Espectros de espalhamento Raman para PAH e FeTsPc puras e para um filme automontado contendo 55 bicamadas de PAH/FeTsPc. 82
- Figura 5-6** – Voltamogramas cíclicos para um filme de 50 bicamadas de PAH/FeTsPc em 0,1 M de LiClO_4 em acetonitrila a diferentes taxas de varredura. 84

- Figura 5-7** – Dependência linear da corrente do pico anódico com a raiz quadrada da taxa de varredura. 85
- Figura 5-8** – Voltamogramas cíclicos para um filme de PAH/FeTsPc sobre ITO : a) Inicial, b) na presença de 9×10^{-5} mM de dopamina e c) após lavagem do substrato. 86
- Figura 6-1** – Representação do processo de fotoexcitação e decaimento radiativo em um polímero conjugado..... 91
- Figura 6-2** – Imagens de AFM de uma grade de relevo inscritas em um filme de HEMA-DR13 após a deposição e conversão térmica de 10 bicamadas de PPV..... 95
- Figura 6-3** – Espectros de PL coletados em um filme de PPV depositado sobre um filme de HEMA-DR13 sobre a grade e em uma região fora da grade de relevo. 96
- Figura 6-4** – Absorção eletrônica e emissão do PPV e de absorção eletrônica do BY.. 97
- Figura 6-5** – a) Ilustração esquemática do processo de transferência de energia entre moléculas de PPV e BY no filme automontado. b) Diagrama de energia para o PPV e BY..... 98
- Figura 6-6** – Espectros de PL do PPV em função do número de camadas espaçadoras de PAH/PVS. 99
- Figura 6-7** – Fotoalinhamento e apagamento da informação em um filme contendo blocos de PPV e BY, com 5 camadas espaçadoras de PAH/PVS, utilizado nos estudos de transferência de energia. 100
- Figura 6-8** - Intensidade integrada da luminescência em função do tempo de alinhamento dos cromóforos de BY: O sinal de PL aumenta com o alinhamento perpendicular do cromóforo em relação às cadeias de PPV. Potência do laser de excitação: 5 mW. 101
- Figura 6-9** – Intensidade da PL em função do ângulo entre analisador e polarizador, para um filme de contendo blocos de PPV e BY com 5 bicamadas de PAH/PVS (espaçadoras) e diferentes estiramentos. Potência do laser de excitação: 20 mW.102
- Figura 6-10** – Ajuste dos pontos superiores e inferiores da curva referente ao estiramento de 6 mm, mostrada na figura 6.9..... 104

- Figura 6-11** – Intensidade da PL em função do ângulo entre analisador e polarizador, para excitação com luz linearmente ou circularmente polarizada. Potência do laser de excitação: 20 mW..... 105
- Figura 6-12** – Ajuste dos pontos inferiores da curva referente ao estiramento de 6 mm, mostrada na figura 6.9 e dos valores médios da curva com excitação circular, mostrada na figura 6.11..... 106

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Descrição das soluções utilizadas na preparação dos filmes PAH/BY.....	17
Tabela 4.1 – Diâmetro do grão e rugosidade média para os filmes automontados de PAH/Ma-co-DR13.....	38
Tabela 4.2 - Parâmetros da Eq. 4.8 obtidos pelo ajuste aos dados experimentais das figura 4.6.....	41
Tabela 4.3 – Atribuição dos picos Raman referentes aos espectros de uma amostra de PAH/Ma-co-DR13.....	49
Tabela 5.1 – Atribuição das bandas de FTIR para PAH, FeTsPc e para um filme automontado contendo 50 bicamadas de PAH/FeTsPc.....	80
Tabela 5.2 - Atribuição das bandas de espalhamento Raman para PAH e FeTsPc em pó e para um filme automontado contendo 55 bicamadas de PAH/FeTsPc.....	83
Tabela 6.1 - Aumento da PL em função do estiramento em filmes de PPV/BY que foram fotoalinhados durante 10 min.....	103

Lista de Abreviaturas e Siglas

-
- AFM** – Atomic force microscopy
- BY** – Brilliant Yellow
- C₆₀** – Fulereno
- CoTsPc** – Ftalocianina tetrasulfonada de cobalto
- CR** – Congo red
- CVD** – Chemical vapor deposition
- DA** – Dopamina
- DBS** - Dodecil benzeno sulfonato de sódio
- DMF** – N,N-dimetil formamida
- DR13** – Disperse Red 13
- ELBL** – Electrostatic layer-by-layer
- FeTsPc** – Ftalocianina tetrasulfonada de ferro
- FTIR** – Fourier transform infrared spectroscopy
- GPC** – Gel permeation chromatography
- HEMA-DR13** – poli{(2-hidroxietil - metacrilato)-co-[4'-[[2-(metacriloiloxi) etil] etilamino]-2-cloro-4-nitroazobenzeno]}
- HOMO** – Highest occupied molecular orbital
- ITO** – Indium-tin oxide
- LB** – Langmuir-Blodgett
- LBL, LbL** – Layer-by-Layer
- LED** – Light emitting diode
- LUMO** – Lowest unoccupied molecular orbital
- Ma-co-DR13** - poli(ácido metacrílico-co-4'-(metacriloxi-etil, etilamino)-4 nitrobenzeno))
- MEK** – Metil etil cetona
- MH-PPV** - poli(2-metoxi-5-hexiloxi-*p*-fenileno vinileno)
- M_w** – Massa molar média em massa
- NiTsPc** - Ftalocianina tetrasulfonada de níquel
- PAA** – Poli(ácido acrílico)
- PAAm** – Poli(acrilamida)
- PAH** – Poli(alilamina hidroclorada)
- PANI** – Polianilina

PDAC - poli(cloreto de dialildimetil amônio)
PEO – Poli(óxido de etileno)
PMA – Poli(ácido metacrílico)
POMA – Poli(*o*-metoxi anilina)
PPV – Poli(fenileno vinileno)
PPY – Polipirrol
PSS – Poli(estireno sulfonado)
PTAA - poli(tiofeno-3-ácido acético)
PTHT - Poli(cloreto de *p*-xileno tetrahidrotiofeno)
PVA – Poli(vinil álcool)
PVI – poli(vinil imidazol)
PVP – Poli(vinil pirrolidona)
PVS – Poli(ácido vinil sulfônico)
RAIRS – Reflection absorption infrared spectroscopy
SAXS – Small angle X-ray scattering
SRG – Surface relief gratings (grades de relevo superficiais)
Tg – Temperatura de transição vítrea
TiO₂ – Dióxido de titânio
UV-VIS. – Espectroscopia no ultravioleta-visível

Lista de Símbolos

-
- K_e – Constante de equilíbrio
 λ - Comprimento de onda
 Δn – Birrefringência fotoinduzida
 Λ - Período da grade de relevo
 \vec{k} - vetor diretor da grade de relevo
 $f(r)$ – força proveniente do gradiente do campo óptico
P - Polarização
E – Campo eletro-óptico
 ϵ_0 – Permissividade do vácuo
 χ' – Mudança na susceptibilidade opticamente induzida
 α - Coeficiente de absorção
 v_s – Velocidade superficial limite
 μ - coeficiente de viscoelasticidade
 τ_1, τ_2 – Tempos característicos para a cinética de adsorção do polímero ao substrato
 k_c – Taxa de transferência de carga
Z – Pré-fator efetivo
 β - Distância efetiva de decaimento
 K_D – Taxa de decaimento radiativo do doador
 K_A - Taxa de decaimento radiativo do receptor
 K_{Di}, K_{Ai} – Constantes de desativações não radiativas
 ν_E – Frequência de excitação do doador
 ν_D – Frequência de emissão do doador
 ν_A – Frequência de emissão do receptor
 K_T – Taxa de transferência de energia
 R_0 – Raio de Förster
 K^2 – Fator de orientação
 Q_D – Tempo de vida do doador na ausência do receptor
J – *Overlap* entre os espectros de emissão do doador e de absorção do receptor
 N_{AV} – Número de avogadro

Resumo

Esta tese descreve a fabricação, caracterização e possíveis aplicações de compósitos poliméricos nanoestruturados obtidos pela técnica de automontagem. Três sistemas distintos foram analisados: i) nanocompósitos contendo azopolímeros e azocorantes, ii) nanocompósitos contendo compostos de coordenação macrocíclicos (ftalocianinas), e iii) nanocompósitos contendo materiais do tipo doador-receptor, à base de poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV) e azocorantes. Nos compósitos contendo azobenzeno, exploramos as propriedades de birrefringência e a formação de grades de relevo fotoinduzidas. Dois compostos contendo azobenzeno foram utilizados: um copolímero com cromóforos de azobenzeno ligados covalentemente à cadeia principal (Ma-co-DR13) e um azocorante comercial de baixo peso molecular, Brilliant Yellow (BY). Verificou-se através de experimentos de armazenamento óptico que o tempo de escrita até a saturação é muito maior (cerca de 30 min.) que em filmes de azopolímeros produzidos por outras técnicas como *casting*, em que este tempo é da ordem de dezenas de segundos. O longo tempo foi atribuído às fortes interações eletrostáticas entre as camadas dos filmes automontados, restringindo o processo de reorientação molecular, necessário à indução da birrefringência. Verificamos também que a presença de água entre as camadas do filme exerce influência significativa sobre o tempo de escrita. O tempo característico de escrita diminui de 8 min. para um filme seco para 2 min. após imersão em água. Este efeito é completamente reversível, ou seja, o tempo característico volta a aumentar se o filme for mantido em dessecador durante alguns dias. Grades de relevo foram inscritas nos filmes de BY e analisadas com micro-espectroscopia Raman. Os resultados mostraram um grau variável de fotodegradação no processo de inscrição das grades, dependendo do policátion ou dos parâmetros de fabricação dos filmes, como o pH das soluções. Qualitativamente, a menor ocorrência de fotodegradação foi observada em filmes de poli(alilamina hidrocloreada) (PAH) e BY, preparados em soluções de pH = 10. Para os filmes fabricados com ftalocianina tetrasulfonada de ferro (FeTsPc), a combinação das técnicas de espectroscopia no UV-VIS. e no infravermelho (modos transmissão e reflexão) revelou a existência de ligações não-usuais específicas entre o átomo central de ferro da FeTsPc e os grupos não ionizados (NH₂) da PAH, usada como policátion. A existência dessas interações ainda não havia sido relatada na literatura e é devida à estrutura de camadas extremamente finas de PAH e FeTsPc. A espessura média de uma bicamada de PAH/FeTsPc foi estimada em cerca de 10 Å. No terceiro tópico abordado, estudamos o processo de transferência de energia entre camadas automontadas de poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV) e do azocorante BY. A transferência de energia pôde ser controlada não só pela variação da distância entre doador e receptor, mas principalmente pelo fotoalinhamento das moléculas do BY (receptor) numa direção perpendicular à direção preferencial de emissão do PPV. Esse fotoalinhamento diminui a transferência de energia entre PPV e BY, resultando em um aumento de até 4 vezes na intensidade da fotoluminescência do filme.

Abstract

This thesis describes the fabrication and possible applications of layer-by-layer (LBL) nanostructured films for three distinct systems comprising i) azopolymers and azodyes, ii) organometallic molecules (phthalocyanines) and iii) luminescent polymers and azodyes. Optically induced birefringence and surface relief gratings (SRGs) were studied in the azobenzene-containing composites, using a side-chain azopolymer (Ma-co-DR13) and a commercially available azodye, *viz.* Brilliant Yellow (BY). Optical storage experiments showed that the writing time required to induce birefringence (up to the saturation) in LBL films of Ma-co-DR13 is *ca.* 30 min, which is considerably longer than the times required in cast films of azopolymers (tens of seconds). The long writing time was attributed to the electrostatic interactions between the layers in the LBL film, which preclude photoisomerization or the reorientational processes for the azobenzene molecules. In addition, entrained water in the films was found to affect the writing time. For example, the characteristic writing time decreases from 8 min. for a dry film to *ca.* 2 min. for a film immersed for some minutes in water. This effect was completely reversible. Surface relief gratings were inscribed on LBL films from BY and analyzed with micro-Raman spectroscopy. The Raman spectra revealed that the process for SRG inscription is not entirely light-driven, with the occurrence of photodegradation. Such photodegradation can be minimized upon the appropriate choice of the polycations as well as the experimental conditions used for film fabrication. The lowest level of photodegradation was observed for films of poly(allylamine hydrochloride) (PAH) and BY fabricated from pH 10 solutions. Organometallic supramolecular composites were built using iron tetrasulfonated phthalocyanine (FeTsPc) and PAH as polycation. The combination of electronic and vibrational spectroscopic techniques showed the presence of unusual specific interactions between the central atom of FeTsPc and non-protonated groups from PAH (NH₂). These interactions are believed to occur due to the intimate contact between the materials in the very thin PAH/FeTsPc LBL films, whose thickness was 10 Å per bilayer. In the poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) (donor) and BY (acceptor) system, the resonant energy transfer process was exploited to control luminescence. The quenching in luminescence could be controlled by varying the distance between the PPV and BY layers, similarly to what has been reported in the literature. The novelty in this work, however, was the fine-tuning of luminescence achieved with the photoalignment of the acceptor molecules (BY). For example, the intensity of the photoluminescence increased 4 times upon the photoalignment for 10 min. of the BY chromophores.

Capítulo 1. Introdução

O desenvolvimento de novos materiais com propriedades específicas e controláveis tem sido, ao longo dos anos, objeto de estudo de um número grande de pesquisadores. A possibilidade de estudar e controlar estas propriedades em nível molecular é explorada em áreas como nanociência ou nanotecnologia, que focalizam esforços no entendimento e aplicação das propriedades únicas exibidas pelos materiais quando estruturados em escala nanométrica (em geral descritas na faixa de 1 a 100 nm). A quase totalidade dos materiais chamados nanoestruturados refere-se a materiais obtidos na forma de partículas nanométricas (nanopartículas) ou na forma de filmes ultrafinos, geralmente dispostos em camadas com espessuras nanométricas. Dentre as técnicas normalmente empregadas na fabricação de filmes finos nanoestruturados de materiais orgânicos (ou híbridos metálicos e compósitos orgânicos), pode-se citar as técnicas de Langmuir-Blodgett (LB) ^[1,2] e de Automontagem ou *Layer by Layer* (LbL) ^[3-6]. Ambas se caracterizam por permitir um alto controle de parâmetros como espessura e arquitetura molecular. Devido ao elevado custo experimental necessário à produção de filmes LB, muitos pesquisadores têm descrito a técnica de automontagem como uma alternativa viável para a produção de filmes finos orgânicos e inorgânicos, principalmente devido à sua simplicidade experimental.

A aplicação da técnica de automontagem à fabricação de nanocompósitos, em particular, tem sido explorada para uma ampla variedade de sistemas ^[7-11]. Este interesse vem da possibilidade de obter uma estrutura de camadas ultrafinas, que pode promover a maximização das interações entre os materiais constituintes dos nanocompósitos. Esta maximização pode levar a um efeito sinérgico, fazendo com que o filme apresente propriedades específicas que não seriam verificadas em filmes mais espessos dos mesmos constituintes, produzidos por outra técnica, como *casting* ou *spin-coating*.

Nos últimos anos, o Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross do Instituto de Física de São Carlos, USP, tem estudado uma série de sistemas nanoestruturados produzidos pela técnica de LB ou automontagem, com polímeros condutores e complexos metálicos ^[12,13], ou polímeros contendo azobenzênio ^[14,15]. Para o caso dos

complexos metálicos ^[12,13], ou polímeros contendo azobenzeno ^[14,15]. Para o caso dos polímeros a base de azobenzeno em particular, o interesse é explorar as propriedades de fotoisomerização *trans-cis-trans*, que estes materiais apresentam quando irradiados com luz adequada, na indução de fenômenos como birrefringência ou fabricação de grades de relevo superficiais (do inglês, *Surface Relief Gratings*, - SRGs).

Neste trabalho, a técnica de automontagem é explorada na fabricação, e principalmente no controle molecular, de três sistemas nanoestruturados distintos:

- i) Sistemas contendo azopolímeros e azocorantes, onde se verifica a influência do tipo de interações que ocorrem entre as camadas do filme automontado sobre fenômenos fotoinduzidos como birrefringência e formação de grades de relevo superficiais.
- ii) Sistemas contendo compostos de coordenação macrocíclicos (ftalocianinas), onde ênfase é dada ao entendimento de ligações específicas que ocorrem nestes materiais quando dispostos em estruturas supramoleculares.
- iii) Sistemas do tipo doador-receptor, à base de poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV) e de um azocorante, *Brilliant Yellow* (BY), onde o controle da fotoluminescência é obtido em nível molecular através do alinhamento preferencial de moléculas de PPV sobre grades de relevo ou pelo controle do processo de transferência de energia entre PPV e (BY).

Embora aparentemente distintas, essas três linhas de trabalho possuem em comum o fato de explorarem a versatilidade da técnica de automontagem na fabricação de filmes ultrafinos de materiais orgânicos, poliméricos ou compostos de coordenação macrocíclicos. Por exemplo, algumas propriedades interessantes exibidas por estes três sistemas, só puderam ser exploradas ou impostas aos filmes devido à técnica de automontagem. Dentre estas, podemos citar a fabricação de heteroestruturas dispostas em camadas ultrafinas que permitiram o controle da luminescência em filmes de polímeros luminescentes.

Os assuntos abordados nesta tese estão dispostos da seguinte maneira: No **capítulo 2**, descrevemos a técnica de automontagem, mostrando aspectos teóricos e experimentais, desde seu advento até os recentes avanços em áreas como nanotecnologia. Os materiais utilizados e o procedimento experimental empregado são

descritos no **capítulo 3**. Uma revisão da literatura sobre cada sistema, juntamente com os resultados e discussões são apresentados separadamente para cada um dos três tópicos abordados, nos **capítulos 4, 5 e 6**, referentes aos sistemas com azobenzenos, ftalocianinas e polímeros luminescentes, respectivamente. Conclusões e referências bibliográficas específicas sobre cada tema são apresentadas no final de cada capítulo. No **capítulo 7** apresentamos as conclusões finais do trabalho juntamente com propostas para trabalhos futuros.

1.1 Referências

- [1] BLODGETT, K. B., *J. Am. Chem. Soc.*, v. 56, p. 495, 1934.
- [2] DYNAROWICZ-LATKA, P., DHANABALAN A., OLIVEIRA JR., O. N., *Advances in Colloid and Interface Science*, v.91, 221, 2001.
- [3] DECHER, G., HONG, J.D., SCHMITT, J., *Thin Solid Films*, v. 210/211, p.831, 1992.
- [4] LVOV, Y., DECHER, G., MÖHWALD, H., *Langmuir*, v.9, p. 481, 1993.
- [5] DECHER, G., *Science*, v.277, p.1232, 1997.
- [6] OLIVEIRA JR., O.N., HE, J-A., ZUCOLOTTI, V., BALASUBRAMANIAN, S., LI, L., NALWA H.S., KUMAR, J., TRIPATHY, S.K. Layer-by-layer polyelectrolyte films for electronic and photonic applications. IN: KUMAR, J., NALWA, H.S. *Handbook of Polyelectrolytes and Their Applications*, 1st Ed. Los Angeles, CA, American Scientific Publishers, 2002. v.1, Cap. 1, p. 1-37.
- [7] SHIRATORI, S.S., RUBNER, M.F., *Macromolecules*, v.33, p.4213, 2000.
- [8] LVOV, Y., ARIGA, K., ICHINOSE, I., KUNITAKE, T., *J. Am. Chem. Soc.*, v.117, p.6117, 1995.
- [9] HE, J-A., VALLUZZI, R., YANG, K., DOLUKHANYAN, T., SUNG, C., KUMAR, J., TRIPATHY, S. K., SAMUELSON, L., BALOGH, L., TOMALIA, A., *Chem. Mater.*, v.11, p.3268, 1999.
- [10] CHEUNG, J. H., FOU, A. F., RUBNER, M.F., *Thin Solid Films*, v.244, p. 985, 1994.
- [11] S. KELLER, W., KIM, H-N., MALLOUK, T.E., *J. Am. Chem. Soc.*, v.116, p.8817, 1994.
- [12] WOHNATH, K., GARCIA, J. R., NART, F.C., BATISTA, A.A., OLIVEIRA JR., O.N. *Thin Solid Films*, v.402, p.272, 2002.
- [13] FERREIRA, M., RIUL, A., WOHNATH, K., FONSECA, F.J., OLIVEIRA, O.N., MATTOSO, L.H.C. *Anal. Chem.*, v.75, n.4, p.953, 2003.

- [14] DHANABALAN, A., MENDONÇA, C.R., BALOGH, D.T., MISOGUTI, L., CONSTANTINO, C.J.L., GIACOMETTI, J.A., ZILIO, S.C., OLIVEIRA JR., O.N., *Macromolecules*, v.32, p.5277, 1999
- [15] ZUCOLOTTO, V., HE, J-A., CONSTANTINO, C., BARBOSA NETO, N.M., RODRIGUES JR., J.J., MENDONÇA, C.R., ZÍLIO, S.C., LI, L., AROCA, R.F., OLIVEIRA JR., O.N., KUMAR, J., *Polymer*, v.44, n.20, p.6129, 2003.

Capítulo 2. Filmes Automontados

2.1 Histórico

A técnica de automontagem tem como principal vantagem a simplicidade dos aparatos experimentais utilizados na fabricação de filmes ultrafinos poliméricos. A princípio, a técnica pode ser utilizada para o recobrimento de superfícies de qualquer forma ou tamanho. O advento da técnica de automontagem, ou *layer by layer* (LBL), foi baseado em dois trabalhos pioneiros: A idéia de adsorção alternada com interações eletrostáticas foi pela primeira vez descrito por Iler et colaboradores ^[1] para partículas coloidais com cargas opostas. Duas décadas mais tarde, o termo *self-assembly* foi aplicado por Sagiv e colaboradores ^[2,3] à construção de sistemas denominados multicamadas, baseados em interações químicas (geralmente ligações covalentes) entre as camadas depositadas. Este processo, no entanto, requer a síntese de moléculas com funcionalidades específicas a serem utilizadas na construção das camadas, fato este considerado como limitante do método.

Para superar essas limitações, Decher e colaboradores ^[4-6] propuseram um novo método de obtenção de filmes finos por automontagem. Em vez da adsorção química entre as camadas, a técnica descrita por Decher baseia-se em interações físicas de camadas de materiais com cargas de sinais opostos. Desta forma, pode-se adsorver alternadamente espécies aniônicas e catiônicas sobre substratos sólidos. Recentemente, o termo *ELBL*, ou *electrostatic layer by layer*, tem sido utilizado para designar a fabricação de filmes finos de polieletrólitos por esta técnica. Ao contrário da técnica utilizada por Sagiv, nenhuma ligação covalente precisa ser formada na construção das bicamadas. Um substrato sólido, carregado, por exemplo, negativamente, é imerso na solução catiônica, de maneira que uma camada do polycation adsorva na superfície do substrato. Em seguida, o substrato é imerso na solução aniônica, promovendo a adsorção do poliânion na camada previamente adsorvida de polycation. Obtém-se assim uma bicamada. A repetição do processo permite a fabricação de filmes compostos por

quantas camadas forem desejadas. A figura 2.1 ilustra esquematicamente o processo de adsorção das bicamadas em filmes automontados.

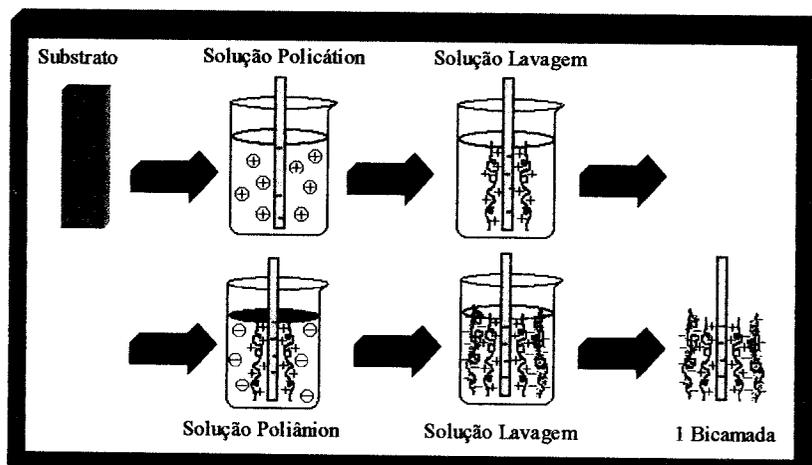


Figura 2.1 - Representação esquemática do processo de fabricação de filmes finos pela técnica de automontagem ou LBL. A repetição do ciclo permite a fabricação de filmes contendo o número desejado de bicamadas.

Embora a técnica de automontagem seja baseada em interações eletrostáticas entre espécies com cargas opostas, é importante notar que a força motriz para a formação do filme é primariamente entrópica [7]. Este fato advém do balanço de complexação de cargas e de pares em solução [8]. A complexação dos poliíons por uma superfície carregada libera contraíons de baixa massa molar, aumentando a entropia do sistema. O esquema apresentado na figura 2.2 ilustra o mecanismo e a equação de equilíbrio incluindo a troca de contraíons no sistema.

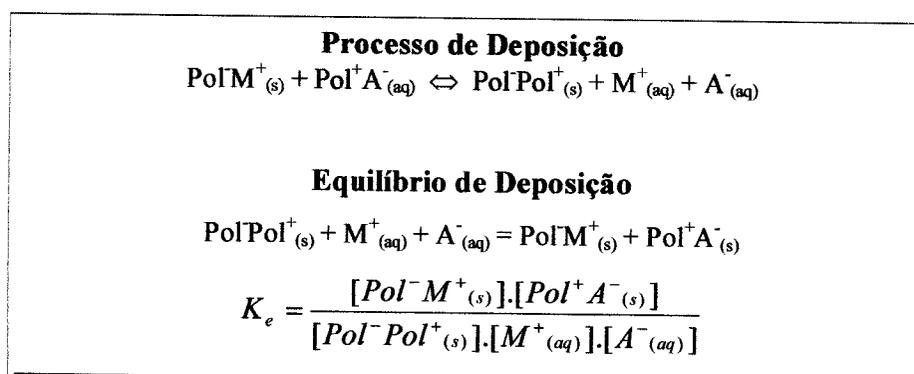


Figura 2.2 - Mecanismo de deposição e equação de equilíbrio no processo de automontagem.

A utilização da técnica de automontagem na fabricação de filmes finos de polímeros condutores que possam ser utilizados em dispositivos para micro/optoeletrônica iniciou-se na metade da década passada quando Rubner e colaboradores^[9-12] produziram filmes automontados, inicialmente utilizando o polímero poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV), para aplicações em diodos orgânicos emissores de luz. Outro avanço a se considerar foram os trabalhos desenvolvidos por Cheung^[13], na preparação de filmes automontados de polímeros condutores não carregados. Nesta nova abordagem da técnica, não há necessidade de se empregar polímeros contendo grupos ionizáveis (polications ou poliânions). As cargas positivas do polímero condutor não são criadas pela ionização de grupos laterais fixos, como no caso de polieletrólitos, mas simplesmente pela deslocalização parcial dos defeitos existentes ao longo da cadeia polimérica, resultante do processo de dopagem.

De maneira geral, pode-se estimar o grande potencial de aplicação da técnica de automontagem pela variedade dos tipos de materiais empregados, podendo-se se citar, além dos descritos acima, os polímeros com corantes^[14,15], materiais biológicos^[16,17] e materiais cerâmicos^[18,19].

2.2 Recentes Avanços na Técnica de Automontagem

Do ponto de vista do mecanismo envolvido na adsorção das camadas poliméricas em filmes automontados, podemos classificá-los em quatro tipos diferentes: 1) filmes produzidos a partir de polieletrólitos altamente carregados; 2) filmes obtidos a partir de polieletrólitos parcialmente carregados; 3) filmes adsorvidos somente através de ligações secundárias como pontes de hidrogênio ou interações hidrofóbicas, ou em conjunto com interações eletrostáticas; e 4) filmes automontados produzidos através de interações muito específicas como as interações do tipo biotina-avidina.

2.2.1 Filmes automontados produzidos a partir de polieletrólitos altamente carregados.

Neste tipo de filmes são utilizados polieletrólitos altamente carregados, onde a adsorção é devida às interações iônicas (eletrostáticas), obtendo-se camadas altamente

estáveis. A maioria dos filmes produzidos desta forma segue os trabalhos iniciais descritos por Decher ^[4,5]. Este mecanismo de adsorção é autolimitado, ou seja, a adsorção termina quando um equilíbrio entre as forças se estabelecer. As forças advêm das interações eletrostáticas entre as cargas da camada previamente depositada e das cargas presentes na solução da camada a ser depositada. Devido ao alto grau de repulsão entre as cargas presentes ao longo das macromoléculas, estas assumem uma conformação de *random coil* estendidas, o que leva à formação de multicamadas extremamente finas (da ordem de 1 nm de espessura) e bastante homogêneas. A estrutura em camadas para estes tipo de filmes pode ser comprovada através de estudos de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS, do inglês *small angle X-ray scattering*) ou refletividade de nêutrons ^[20-21]. A construção das multicamadas é possível devido à forte compensação de cargas quando uma camada de polieletrólito é depositada sobre outra de sinal contrário. Esta compensação de cargas foi confirmada por medidas de potencial-*zeta* em filmes produzidos com poli(vinil imidazol) (PVI) e poli(ácido acrílico) (PAA) ^[22].

A natureza de multicamada dos filmes automontados foi avaliada por Lösche et al ^[23] em sistemas contendo poli(estireno sulfonado) (PSS) e poli(alilamina hidrocloreada) (PAH), através de medidas de refletometria de nêutrons. Os autores observaram um nível de estratificação bastante alto entre as camadas adjacentes de policação/poliânion. Foi observado ainda que devido ao aumento da rugosidade com o número de bicamadas, há o aparecimento de um maior número de sítios disponíveis à adsorção, fazendo com que a espessura de cada bicamada aumente com o número de bicamadas adsorvidas. Este aumento, no entanto, satura após um certo número de bicamadas devido à interpenetração das camadas adjacentes.

Em filmes automontados produzidos a partir de polieletrólitos altamente carregados, a espessura pode ainda ser controlada por parâmetros como concentração e força iônica das soluções. Um aumento da força iônica da solução pode resultar na diminuição da repulsão entre as cargas ao longo da cadeia polimérica, fazendo com que a cadeia assuma uma conformação menos estendida, resultando em maiores espessuras das camadas depositadas ^[24].

2.2.2 Filmes Automontados produzidos a partir de polieletrólitos parcialmente carregados.

Como visto no item anterior, a fabricação de filmes a partir de polieletrólitos fortes, altamente carregados, leva à obtenção de camadas com espessura de dimensões moleculares. A utilização de polieletrólitos fracos, por outro lado, permite que a espessura das camadas depositadas seja variada até uma ordem de grandeza. Neste tipo de filme, no entanto, os mecanismos de adsorção são também governados por interações iônicas. A diferença está no fato de que o número de cargas ao longo das macromoléculas pode ser variado ajustando-se o pH das soluções de polieletrólitos fracos como PAA ou PAH. Ocorre que em polieletrólitos fracos, com altos valores de pKa, parte da cadeia polimérica pode não dissociar, em função do pH, de tal maneira que esta parte adsorverá na forma de *loops*, que não está efetivamente adsorvida, aumentando a espessura das camadas. Park *et al* ^[25] mostraram que em filmes automontados de PAH e PAA, a espessura média das camadas pôde ser variada desde 0,25 nm até 8 nm, com apenas uma pequena variação do pH das soluções. Variações ainda maiores são relatadas em filmes a base de PAH, cuja espessura de cada bicamada pôde ser variada de 10 Å a 240 Å, variando-se o pH das soluções numa faixa de 4 a 10 ^[26].

O interesse na produção de filmes contendo camadas extremamente espessas advém de suas possíveis aplicações em dispositivos eletro-ópticos e revestimentos, onde este requisito pode ser importante.

2.2.3 Filmes Automontados Adsorvidos via Interações Secundárias

Neste tipo de filmes, o processo de adsorção não é devido somente às forças iônicas, como visto nos itens anteriores. A adsorção das macromoléculas pode ocorrer inteiramente através de ligações de hidrogênio, interações de van der Waals ou hidrofóbicas, ou em conjunto com interações iônicas. Stockton e Rubner ^[27] foram os primeiros a sugerir que filmes automontados poderiam ser produzidos via interações por ligações de hidrogênio. Em outro trabalho ^[28], os autores produziram filmes automontados de polianilina (PANI), alternados com uma série de polímeros não iônicos, como poli(vinil pirrolidona) (PVP), Poli(vinil álcool) (PVA), poli(acrilamida)

(PAAm), poli(óxido de etileno) (PEO). A adsorção de polianilina nestes sistemas é eficiente desde que os polímeros contenham grupos capazes de formarem ligações de hidrogênio com os grupos amina e imina da polianilina. A espessura de cada bicamada nestes sistemas pôde ser variada desde 1 até 12,5 nm. Uma das propriedades mais interessantes destes filmes é a possibilidade de se obter adsorção não-autolimitada ^[29].

2.2.4 Filmes Automontados Adsorvidos via Interações muito Específicas

Embora este tipo de filmes seja bastante incomum, é interessante mencionarmos, principalmente pelo fato de se utilizar um mecanismo totalmente diferente na adsorção das bicamadas. Anzai et al. ^[30] relataram a adsorção de multicamadas a partir de avidina e poliamina funcionalizada com biotina. A adsorção alternada e o crescimento das multicamadas foram possíveis devido às fortes e específicas interações entre a biotina e a avidina, apesar de que tanto a avidina como a poliamina estivessem positivamente carregadas. Neste caso, as interações secundárias superam as repulsões eletrostáticas entre avidina e poliamina. Multicamadas com diferentes espessuras foram obtidas variando-se a geometria da poliamina utilizada, por exemplo, multicamadas mais finas foram obtidas utilizando-se poliamina na forma de dendrímeros, ao passo que camadas mais espessas foram obtidas com poliaminas lineares ou ramificadas.

Em outro trabalho, Shimazaki et al. ^[31] utilizaram-se de um outro tipo de interação na construção de filmes automontados de poli[2-(9-carbazol)etil metacrilato] e poli[2-[(3,5-dinitrobenzoil)oxil]etil metacrilato]. Nestes polímeros, os grupos laterais possuem caráter de doador ou aceitador de elétrons, respectivamente. Alternando-se camadas desses polímeros sobre substratos recobertos com ouro, foram obtidas multicamadas com interações de transferência de carga.

2.3 Referências

- [1] ILER, R., *J. Colloid Interface Sci.*, v.21, p.569, 1966.
- [2] NETZER, L., SAGIV, J., *J. Am. Chem. Soc.*, v.105, p.674, 1983.
- [3] NETZER, L., ISCOVICI, R., SAGIV, J., *Thin Solid Films*, v.99, p.235, 1983.

- [4] DECHER G., HONG, J.D., SCHMITT, J., *Thin Solid Films*, v.210/211, p.831, 1992.
- [5] LVOV, Y., DECHER, G., MÖHWALD, H., *Langmuir*, v.9, p.481, 1993.
- [6] DECHER, G., *Science*, v.277, p.1232, 1997.
- [7] ARYS, X., JONAS, A.M., LASCHEWSKY, A., LEGRAS, R. Supramolecular Polyelectrolyte Assemblies. IN: CIFERRI, A. *Supramolecular Polymers*, New York, Dekker, 2000. p. 505.
- [8] OKUBO, T., SUDA, M., *J. Colloid Interface Sci.*, v.213, p.565, 1999.
- [9] FERREIRA M., RUBNER, M.F., *Macromolecules*, v.28, p.7107, 1995.
- [10] FOU A.C., RUBNER M.F., *Macromolecules*, v.28, n.21, p.7115, 1995.
- [11] CHEUNG, J.H., STOCKTON, W.B., RUBNER, M.F., *Macromolecules*, v.30, p.2712, 1997.
- [12] STOCKTON, W.B., RUBNER, M.F., *Macromolecules*, v.30, p.2717, 1997.
- [13] CHEUNG, J.H., FOU, A.F., RUBNER, M.F., *Thin Solid Films*, v.244, p.985, 1994.
- [14] ARIGA, K., LVOV, Y., KUNITAKE, T., *J. Am. Chem. Soc.*, v.119, p.2224, 1997.
- [15] HE, J.A., SAMUELSON, L., LI, L., KUMAR, J., TRIPATHY, S.K., *Langmuir*, v.14, p.1674, 1998.
- [16] LVOV, Y., ARIGA, K., ICHINOSE, I., KUNITAKE, T., *Thin Solid Films*, v.284, p.797, 1996.
- [17] ONDA, M., LVOV, Y., ARIGA, K., KUNITAKE, T., *Jpn J. Appl. Phys.*, v.2, n.36, p.L1608, 1997.
- [18] LVOV, Y., ARIGA, K., ICHINOSE, I., KUNITAKE, T., *J. Am. Chem. Soc.*, v.117, p.6117, 1995.
- [19] LVOV, Y., ARIGA, K., ONDA, M., ICHINOSE, I., KUNITAKE, T., *Langmuir*, v.13, n.23, p.6195, 1997.
- [20] KELLOGG, G. J., MAYES, A. M., STOCKTON, W. B., FERREIRA, M., RUBNER, M. F., SATIJA, S.K., *Langmuir*, v.12, p.5109, 1996.

- [21] DECHER, G., LVOV, Y., SCHMITT, J., *Thin Solid Films*, v.244, p.772, 1994.
- [22] HOOGEVEEN, N.G., COHEN-STUART, M. A., FLEER, G. F., BÖHMER, M.R.,
Langmuir v.12, p.3675, 1996.
- [23] LÖSCHE, M., SCHMITT, J., DECHER, G., BOUWMAN, W.G., KJAER, K.,
Macromolecules, v.32, p.8893, 1998.
- [24] LVOV, Y.M., DECHER, G., *Crystallography Reports*, v.39, p.628, 1994.
- [25] PARK, S.Y., BARRETT, C.J., RUBNER, M.F., MAYES, A.M., *Macromolecules*,
v.34, p.3384, 2001.
- [26] ZUCOLOTTI, V., STRACK, P.J., SANTOS, F.R., BALOGH, D.T.,
CONSTANTINO, C.J.L., MENDONÇA, C.R., OLIVEIRA JR., O.N., *Thin
Solid Films*, no Prelo.
- [27] STOCKTON, W.B., RUBNER, M.F., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, v.328, p.257
1994.
- [28] STOCKTON, W.B., RUBNER, M.F., *Macromolecules* v.30, p.2717, 1997.
- [29] PONTES, R.S., RAPOSO, M., CAMILO, C.S., DHANABALAN, A., FERREIRA,
M. AND OLIVEIRA JR., O.N., *Physica Status Solidi (a)*, v.173, p.41 1999.
- [30] ANZAI, J., KOBAYASHI, Y., NAKAMURA, N., NISHIMURA, M., HOSH, T.,
Langmuir, v.15, p.221, 1999.
- [31] SHIMAZAKI, Y., MITSUISHI, M., ITO, S., YAMAMOTO, M., *Langmuir*, v.13,
p.1385, 1997.

Capítulo 3. Experimental

3.1 Materiais

A figura 3.1 mostra as estruturas químicas dos materiais utilizados. Os seguintes materiais foram adquiridos comercialmente e utilizados como recebidos:

-Poli(alilamina hidrocloreada) (PAH), policação, $M_w = 70.000$ g/mol, Aldrich Co.

-Poli(ácido vinil sulfônico) (PVS), poliânion, M_w (monômero) = 130 g/mol.

-*Brilliant Yellow* (BY), aniônico, $M_w = 624,56$ g/mol, TCI Co.

-Dodecil benzeno sulfonato de sódio (DBS), aniônico, $M_w = 348,48$, Aldrich Co.

-Poli(cloreto de *p*-xileno tetrahidrotiofeno) (PTHT), policação, precursor do PPV, M_w (do monômero) 228,8, Aldrich Co. Obs: M_w do polímero não fornecido pelo fabricante.

O poli(ácido metacrílico-co-4'-(metacriloxi-etil, etilamino)-4 nitrobenzeno)), Ma-co-DR13, poliânion, $M_w = 101.700$ g/mol e $M_w/M_n = 3,7$ (dados obtidos por cromatografia de permeação em gel, GPC), foi sintetizado em nosso grupo através da reação de polimerização entre ácido metacrílico e um monômero derivado do ácido metacrílico com corante DR13 (Disperse Red 13), também sintetizado em nosso grupo.

Ftalocianina tetrasulfonada de ferro (FeTsPc), aniônica, foi sintetizada pela Profa. Wânia Moreira, do IQ, UFSCar conforme o método proposto por Weber e Busch [1]. Sucintamente, uma mistura sólida de ácido 4-sulfoftálico, cloreto de amônio, uréia, heptamolibdato de amônio e sulfato ferroso foi adicionada a nitrobenzeno a 180°C. A suspensão foi aquecida sob agitação a 160-190°C por 6 h. O sólido obtido foi então lavado e purificado.

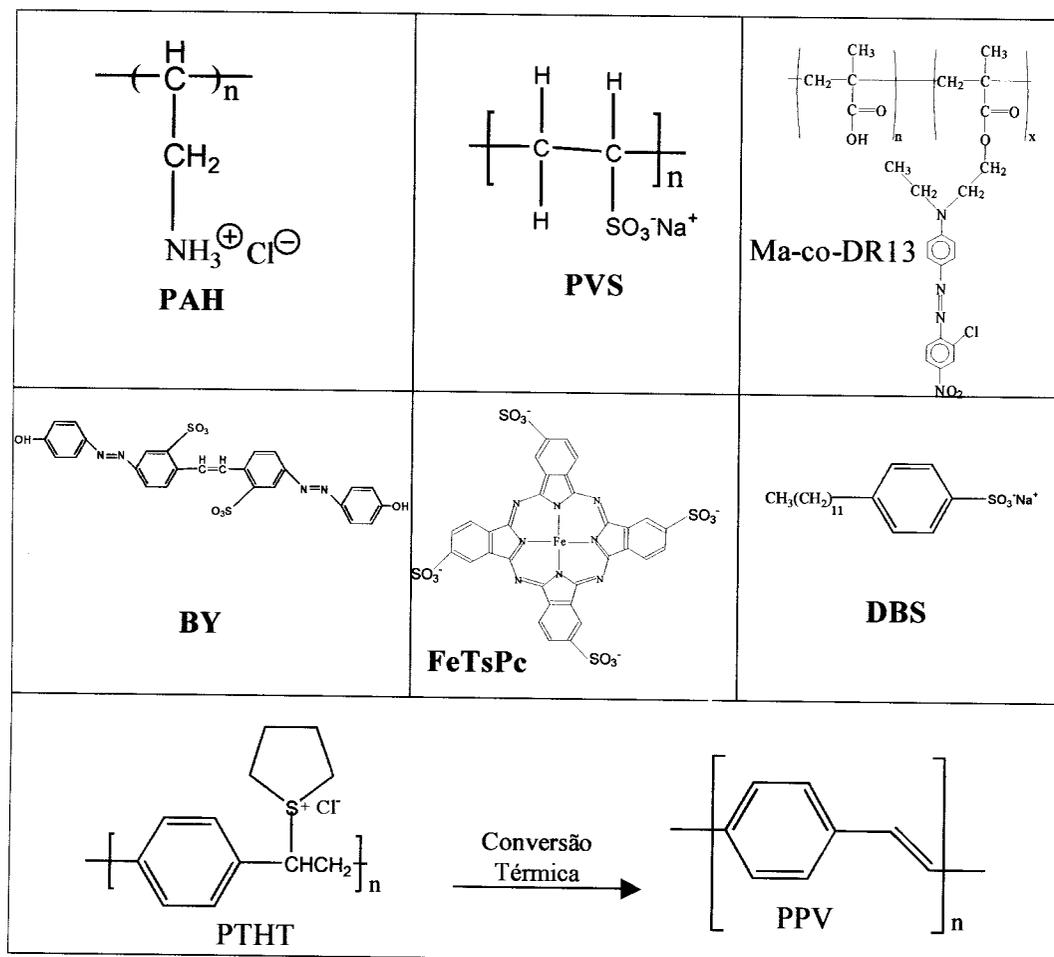


Figura 3.1 - Estrutura química dos materiais utilizados na fabricação dos filmes automontados.

3.2 Fabricação dos Filmes Automontados

Descrevemos a seguir o processo de fabricação dos filmes, para os três sistemas analisados. Os parâmetros de deposição utilizados em cada sistema são detalhados na tabela 3.1.

3.2.1 Nanocompósitos à base de Azobenzeno

Os filmes automontados de PAH/Ma-co-DR13 ou PAH/BY foram fabricados sobre substratos de vidro previamente limpos e hidrofílicos [2] e sobre lâminas de silício. A deposição das bicamadas foi feita imergindo-se o substrato nas soluções de polícatión e poliânion respectivamente, com posterior secagem em fluxo de nitrogênio.

O processo de deposição foi realizado manualmente ou utilizando-se um sistema automatizado de deposição, *Dipping machine*, marca HMS Slide Stainer. Neste processo, a imersão dos substratos nas soluções é feita de maneira automatizada, e não há fluxo de N₂ durante a etapa de secagem. Parâmetros como tempo de imersão e concentração e pH das soluções de partida foram adequadamente ajustados em cada sistema visando-se à otimização da deposição e qualidade óptica dos filmes.

3.2.2 Nanocompósitos de PAH/FeTsPc

Os filmes a base de PAH/FeTsPc foram obtidos em lâminas de vidro hidrofílicas, lâminas de silício e sobre lâminas de vidro recoberto com óxido condutor (ITO) (para experimentos de eletroquímica) e sobre lâminas de vidro recobertas com ouro, utilizadas nos experimentos de espectroscopia no infravermelho por reflexão. A deposição das bicamadas foi feita automaticamente, sem o processo de secagem, como descrito acima.

3.2.3 Nanocompósitos à base de PPV e Azocorante (BY)

Filmes automontados de PPV foram depositados sobre grades de relevo previamente inscritas em filmes obtidos por *casting* do azopolímero poli{(2-hidroxietilmetacrilato)-co-[4'-[[2-(metacrililoxi)etil]etilamino]-2-cloro-4-nitroazobenzeno]}} Hema-DR13, como mostrado no esquema da figura 3.2.

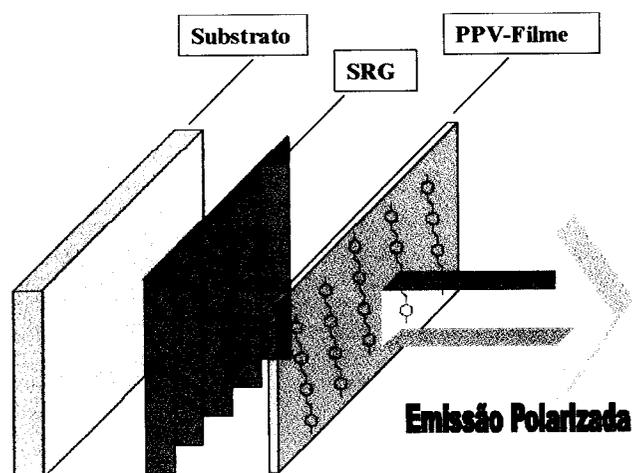


Figura 3.2 - Arquitetura dos filmes de PPV depositados sobre grades de relevo inscritas em filmes de azopolímero.

Os filmes utilizados no estudo de transferência de energia foram construídos em blocos, sobre substratos de vidro ou filmes de Teflon[®], como mostrado no esquema ilustrativo da figura 3.3.

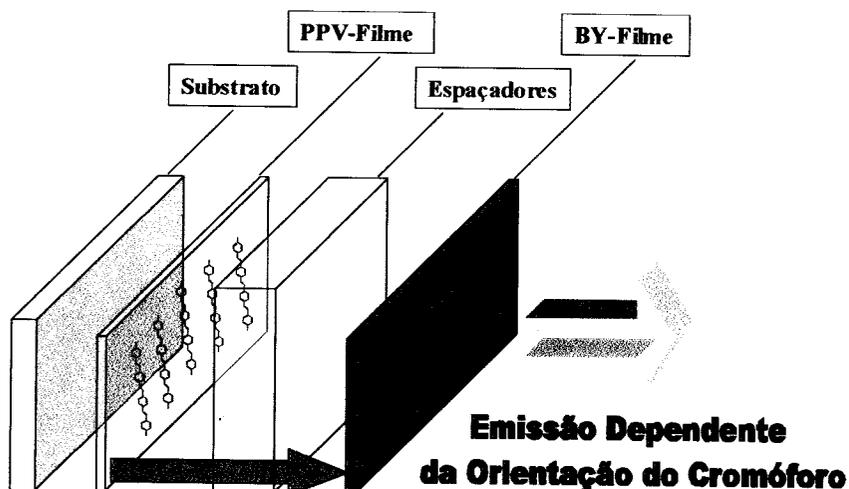


Figura 3.3 – Arquitetura em blocos dos filmes do tipo doador/receptor de PPV e BY.

Este tipo de arquitetura é facilmente obtido pela técnica de automontagem e possibilita o controle da distância entre os blocos do PPV (doador) e do BY (receptor). A arquitetura final dos filmes corresponde a quatro blocos de PTHT/DBS e 4 blocos de PAH/BY, onde cada bloco é composto por 5 bicamadas de PTHT/DBS ou PAH/BY. Entre cada bloco são inseridas bicamadas espaçadoras de PAH/PVS. O número de bicamadas de espaçadores foi de 2, 5, 10 e 15. Para comparação, foi construído um filme sem espaçadores, composto por 20 bicamadas de PTHT/BY.

Após a montagem, os filmes foram aquecidos a 110°C, por 30 min, sob vácuo, promovendo a conversão do PTHT em PPV.

Tabela 3.1 - Descrição das soluções utilizadas na preparação dos filmes PAH/BY.

Solução	Concentração	pH	Tempo Deposição (min)
Sistema PAH/Ma-co-DR13 ou PAH/BY			
PAH	0,8 g/L	10	3
Ma-co-DR13	0,5 g/L	10	3
BY	1,0 g/L	9-10	3
Sol. Lavagem	H ₂ O/NH ₄ OH	10	1
Sistema PAH/FeTsPc			
PAH	0,3 g/L	8	5
FeTsPc	4,0 g/L	8	5
Sol. Lavagem	H ₂ O/NaOH	8	2
Sistema PPV/Espaçadores/BY			
Bloco Emissor			
PTHT (precursor PPV)	0,5 g/L	5	1
DBS	10 ⁻² M	5	1
Bloco Espaçador			
PAH	0,5 g/L	8	3
PVS	0,5 g/L	8	3
Bloco Receptor			
PAH	0,5 g/L	8	3
BY	1,0 g/L	8	3

As soluções tiveram o pH ajustado utilizando-se NaOH ou HCl 1 M. O mesmo se aplica ao ajuste do pH da água utilizada nas soluções de lavagem.

3.3 Caracterização dos Filmes Automontados

3.3.1 Espectroscopia na região do UV-VIS.

Medidas de espectroscopia no UV-VIS foram realizadas na caracterização das soluções poliméricas e no monitoramento do crescimento dos filmes, na etapa de deposição das bicamadas. Foi utilizado um espectrofotômetro Hitachi U-2001.

3.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Análises por FTIR (do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) foram realizadas em um equipamento Bomem (Hartmann & Braun), modelo MB-102, com resolução de 4 cm^{-1} .

3.3.3 Medidas de Espessura

Medidas de espessura dos filmes foram realizadas em um equipamento Talystep - Taylor Hobson. As medidas foram obtidas fazendo-se um sulco na superfície do filme com uma ponta metálica, profundo o bastante para se atingir a superfície do substrato. Durante a realização das medidas, uma sonda percorre a superfície do filme, medindo o desnível entre o sulco e a região vizinha que contém o filme, registrando-se então a espessura do filme.

3.3.4 Microscopia de Força Atômica

A técnica de microscopia de força atômica (*atomic force microscopy*), AFM, tem se tornado, nos últimos anos, uma das principais ferramentas na análise de superfícies de materiais sólidos, com resoluções que podem atingir escalas nanométricas. Seu emprego ao estudo e caracterização de polímeros iniciou-se em 1988 ^[3], algum tempo após sua invenção. A técnica baseia-se na varredura da superfície do material por uma ponta de prova (tip), registrando-se as forças de atração e repulsão que esta sofre, devido ao contato com a superfície. Ao passar o tip por diferentes regiões da amostra, revela-se a morfologia, relevo, rugosidade da superfície, rigidez do material, etc. Em nossos trabalhos, a técnica de AFM foi utilizada na análise da morfologia e da rugosidade dos filmes produzidos, com um equipamento SPM Multimode – Nanoscope III, da Digital Instruments.

3.3.5 *Espalhamento Raman e Micro-Espectroscopia Raman*

A técnica de micro-espectroscopia Raman difere em alguns aspectos da técnica de espectroscopia Raman convencional. A principal diferença é a utilização de um microscópio, que permite focalizar o feixe de laser incidente numa área de aproximadamente $1 \mu\text{m}^2$. Esta peculiaridade é de grande valia ao estudo das grades de relevo superficiais, pois permite obter espectros Raman especificamente nos picos e nos vales das grades. Outra ferramenta poderosa para o estudo das grades foi o mapeamento Raman, através do qual vários espectros são coletados em distâncias determinadas ao longo de uma linha imaginária na superfície da amostra. Desta maneira, obtém-se um perfil de distribuição de espectros na amostra, ou seja, uma imagem química tridimensional da superfície analisada.

Os experimentos de micro-espectroscopia Raman apresentados aqui foram realizados no Grupo de Ciência dos Materiais na Universidade de Windsor, Canadá, sob a supervisão do Prof. Ricardo Aroca e do Dr. Carlos Constantino. Foi utilizado um equipamento Renishaw Research Raman Microscópio, sistema RM 2000. O RM 2000 usa um microscópio Leica (série DMLM). Três linhas de laser foram usadas para excitação do espalhamento de luz, 514, 633 e 780 nm. O mapeamento Raman foi realizado coletando-se espectros ponto a ponto ao longo de uma linha de $60 \mu\text{m}$ transversal a uma grade de relevo, com passo de $0,5 \mu\text{m}$. Os espectros foram coletados com 5 acumulações e tempo de coleta de 1 s. Os dados foram adquiridos e analisados usando os softwares WiRE Windows e Galactic Industries GRAMS/32TM C software, incluindo pacote 3D.

3.3.6 *Medidas de Armazenamento Óptico*

A figura 3.4 ilustra o aparato experimental utilizado nas medidas de armazenamento óptico. Inicialmente, o feixe de leitura (vermelho) não atinge o detetor devido aos polarizadores cruzados. Entretanto, ao se ligar o feixe de escrita (azul), incidindo sobre o mesmo ponto da amostra, ocorrem reorientações moleculares, resultando em birrefringência, e que alteram a polarização do feixe de leitura, fazendo com que este seja detectado. Este padrão de birrefringência induzido na amostra pode

ser completamente apagado por aquecimento ou pela incidência de luz circularmente polarizada.

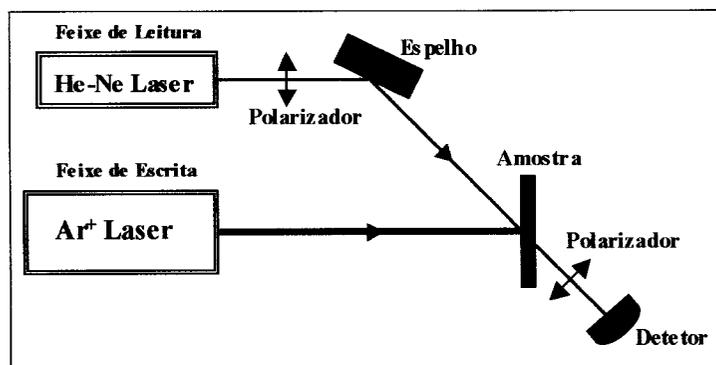


Figura 3.4 – Montagem experimental utilizada nas medidas de armazenamento óptico.

Um laser de Nd-YAG, $\lambda = 532$ nm ou de íon argônio, Ar^+ , $\lambda = 488$ nm, foram utilizados como laser de escrita, com potências de algumas dezenas de miliwatts. Como laser de leitura, utilizou-se um laser He-Ne, $\lambda = 632,8$ nm, com potências menores que 1 mW, com polarização de 45° em relação ao laser de escrita. A birrefringência fotoinduzida na amostra pode então ser calculada a partir da equação 3.1.

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \sin^{-1} \sqrt{\frac{I}{I_0}} \quad (3.1)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe incidente, I corresponde à intensidade do feixe no detector, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e d é a espessura da amostra.

3.3.7 Fotoinscrição de Grades de Relevo Superficiais

As grades de relevo em filmes automontados foram produzidas inicialmente nos laboratórios do *Center for Advanced Materials*, em Lowell, e posteriormente no grupo de óptica do IFSC – USP. Grades de relevo foram inscritas fazendo-se interferir dois feixes de laser linearmente polarizados, criando assim um padrão de interferência bem definido na superfície da amostra. Foi utilizado um laser de Ar^+ , com $\lambda = 488$ nm e com intensidades de 100 a 200 mW/cm². A evolução das grades foi avaliada através do monitoramento da primeira ordem de difração de um feixe de laser de He-Ne em 633 nm, de baixa intensidade, que passa através da amostra.

De maneira geral, a amplitude das grades pode ser controlada através do tempo de exposição da amostra. O período da grade pode ser ajustado a partir da relação de Bragg:

$$\Lambda = \lambda/2 \text{ sen } (\theta/2) \quad 3.2$$

onde Λ é o período da grade, λ é o comprimento de onda do laser e θ o ângulo entre os dois feixes de laser que criam o padrão de interferência. A figura 3.3 ilustra o arranjo experimental para a fabricação de grades de relevo.

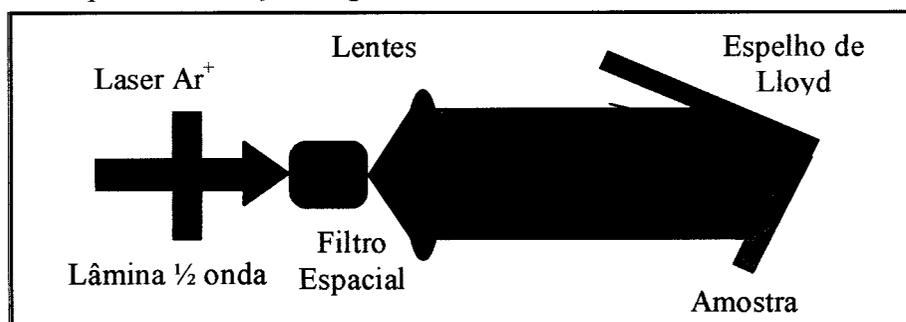
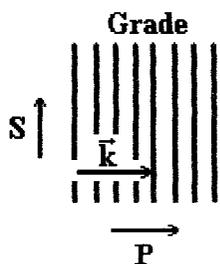


Figura 3.5 – Arranjo experimental utilizado na fabricação de grades de relevo. A lâmina de $\frac{1}{2}$ onda permite comutar entre as polarizações p ou s . O filtro espacial é utilizado para eliminar a parte mais externa do feixe, acentuando a parte gaussiana. Lentes colimadoras são utilizadas para expandir o feixe.

Na fabricação de grades, o período foi variado entre 1,4 e 2 μm . Foram utilizadas polarizações p e s na inscrição das grades. Os termos p e s são definições arbitrárias e referem-se às polarizações do campo elétrico do laser em relação ao padrão de interferência gerado na superfície da amostra, na fabricação das grades. A figura 3.6



ilustra estas definições. Ao definirmos o vetor \vec{k} como vetor diretor da grade, na polarização do tipo p , o campo elétrico dos feixes incidentes está paralelo a \vec{k} , contido no plano de incidência. Na polarização s o campo elétrico dos feixes incidentes seria perpendicular a \vec{k} .

Figura 3.6 – Definição para as polarizações p e s utilizadas na inscrição das grades.

3.3.8 Fotoluminescência

Experimentos de fotoluminescência foram realizadas no Grupo de Espectroscopia do IFSC, em colaboração com o prof. Francisco E. G. Guimarães, utilizando-se o aparato experimental mostrado na figura 3.7. Basicamente, um laser de He-Cd, operando em 441 nm, com potências variando de 1 a 40 mW, irradia a amostra, promovendo excitação dos cromóforos do PPV. Este processo é acompanhado de emissão radiativa, cuja luz é colimada por um sistema óptico e coletada por um monocromador, passando depois por uma fotomultiplicadora. Todas as análises foram realizadas a temperatura ambiente, sob vácuo, para impedir a fotodegradação.

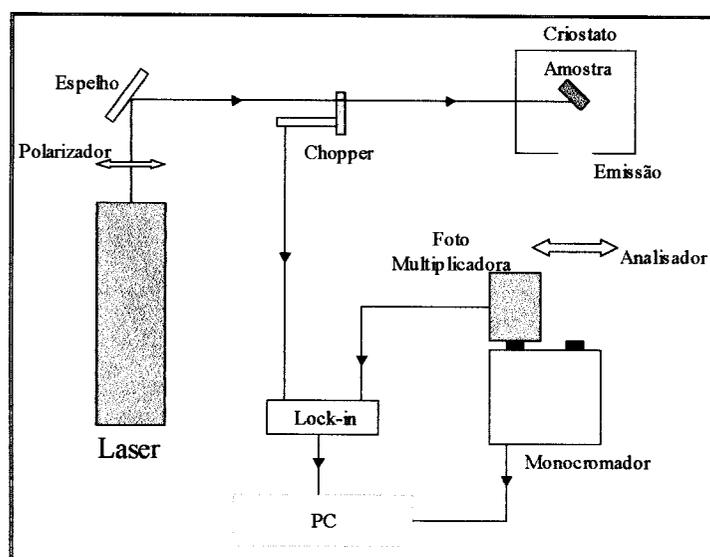


Figura 3.7 – Arranjo experimental utilizado nos experimentos de fotoluminescência. A direção relativa entre o polarizador e o analisador pode ser variada automaticamente.

3.4 Referências

- [1] WEBER, J.H., BUSCH, D.H., *Inorg. Chem.*, v.4, p. 469, 1965.
- [2] KERN W., *Semiconductor International*, 94, Ap. 1984.
- [3] ALBRECHT, T.R., DOVEK, M.M., LANG, C.A., GRÜTTER, P., QUATE, C.F., KUAN, S.N.J., FRANK, C.W., PEASE, R.F.W., *J. Appl. Phys.*, v.64, p.1178, 1988.

Capítulo 4. Nanocompósitos à Base de Azobenzeno

Os modelos teóricos de formação de grades de relevo estão bem aceitos e fundamentados para o caso de filmes de azopolímeros amorfos de alta T_g , produzidos por técnicas de *casting*, onde as intensidades de laser utilizadas são moderadas (dezenas de mW/cm^2). A aplicação desses modelos ao estudo de formação de grades de relevo em filmes automontados, no entanto, não é trivial, devido ao grande número de variáveis que devem ser incorporadas ao modelo, como as fortes interações entre as camadas, espessura e grau de interpenetração das camadas, etc. Além disso, trabalhos recentes mostram que o processo de fotoinscrição de grades em filmes automontados é sempre acompanhado por fotodegradação do cromóforo.

Neste trabalho, ênfase é dada ao entendimento do processo de fotoindução de birrefringência e de grades de relevo em filmes automontados produzidos com um azopolímero (polímero que contém um azocromóforo ligado covalentemente à cadeia polimérica), ou com um azocorante de baixa massa molar. Para o caso de fotoinscrição de grades de relevo, em particular, enfatizamos a investigação do papel da fotodegradação neste processo, em filmes à base de azocorantes. Para esses filmes, é importante ressaltar que a parte opticamente ativa é um azocorante de baixo peso molecular, não ligado à matriz polimérica, de maneira que o transporte de massa necessário à formação das grades ocorre devido às interações eletrostáticas entre as camadas do corante e do polieletrólito utilizado (neste caso, a PAH), no filme automontado.

Uma revisão sobre os principais conceitos teóricos envolvidos no estudo dos fenômenos opticamente induzidos em moléculas de azobenzeno é apresentado a seguir.

4.1 Azobenzenos

O termo azobenzeno tem sido utilizado na literatura para descrever uma ampla variedade de materiais, que possuem, em comum, um cromóforo de azobenzeno na

molécula ^[1]. Uma das características do grupo azobenzeno e seus derivados é a de possuir duas conformações moleculares com energias distintas, as formas *cis* e *trans*, ilustradas na figura 4.1. A forma *trans* é termodinamicamente mais estável, sendo portanto a forma predominantemente adotada pelos cromóforos à temperatura e luz ambiente. Contudo, se radiação ultravioleta é aplicada, o equilíbrio é alterado, e um número maior de isômeros *cis* é observado. Esses isômeros *cis* são estáveis a baixas temperaturas e no escuro, mas tendem a reverter lentamente à forma *trans* segundo uma cinética de primeira ordem ^[2]. Este processo, denominado fotoisomerização dos cromóforos de azobenzeno, é a chave para o grande número de aplicações desses materiais.

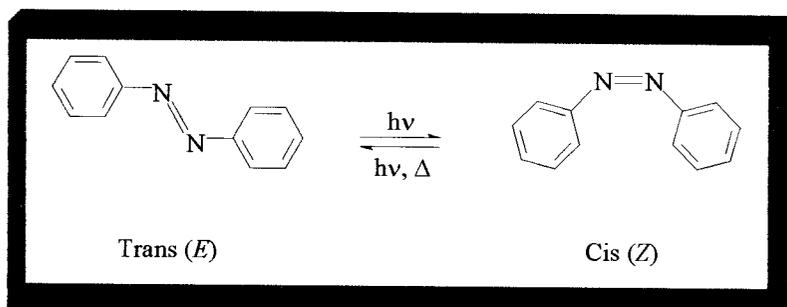


Figura 4.1 – Isomerização do azobenzeno. A forma *cis* é também denominada forma *Z*, sendo a forma *trans* chamada de forma *E*.

Segundo Rau ^[1], os azocompostos podem ser divididos em três classes de acordo com o ordenamento energético das transições $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$, características destes materiais: i) compostos do tipo azobenzeno, ii) compostos do tipo aminoazobenzeno e iii) compostos do tipo dos pseudo-estilbenos. Os compostos do tipo azobenzenos são caracterizados por uma banda de absorção correspondente à transição $n-\pi^*$, de baixa intensidade, na região do visível; e uma banda de absorção $\pi-\pi^*$ de maior intensidade na região do ultravioleta. Os aminoazobenzenos podem ser obtidos pela substituição *orto* ou *para* do grupo azobenzeno com um grupo amina. Esta substituição faz com que a banda de transição $\pi-\pi^*$ seja deslocada para a região do visível. Assim, estes compostos são caracterizados pela grande proximidade (e até mesmo sobreposição) das bandas das transições $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$, na região do violeta. Este efeito é devido a um aumento de energia do orbital π , juntamente com um decréscimo de energia do orbital π^* . Se esta

substituição ocorrer utilizando-se um grupo doador/receptor de elétrons, do tipo *push-pull*, obtém-se um composto do tipo dos pseudo-estilbenos. Estes compostos são caracterizados por um aumento do caráter de transferência de carga da transição $\pi\text{-}\pi^*$, deslocando a banda de absorção correspondente para a região do vermelho, “encobrendo” a banda de transição $n\text{-}\pi^*$ [1].

Um fato interessante no processo de isomerização dos azobenzenos é que a forma *cis* ocupa um volume maior que a forma *trans*, tornando-se necessário um ‘volume livre’ ao redor dos cromóforos para que a isomerização ocorra em amostras no estado sólido. Uma das formas de se contornar este problema é a síntese química de polímeros com cromóforos ligados à cadeia principal, ou como grupos laterais [3]. Esta nova classe de polímeros possui um vasto campo de aplicações em dispositivos ópticos e eletro-ópticos, dentre os quais podemos ressaltar dispositivos para óptica não-linear [4,5], chaveamento óptico [6], armazenamento óptico [7,8], fotoinscrição de grades de relevo [9,10], hologramas [11] moduladores ópticos [12] e recentemente motores monomoleculares [13]. A quase totalidade dos estudos realizados em polímeros contendo azobenzenos é feita com materiais na forma de filmes finos. Dentre as várias técnicas de preparação destes filmes, podemos citar a técnica de LB [14,15], *spin coating* [10,16-18], *casting* em sistemas do tipo *guest-host* [19,20] e automontagem [21-24].

4.2 Propriedades Ópticas dos Materiais Contendo Azobenzeno

4.2.1 Armazenamento Óptico

Propriedades como birrefringência ópticamente induzida podem ser exploradas em polímeros contendo cromóforos de azobenzeno, como armazenamento óptico [7,8,25]. A técnica experimental consiste em incidir luz linearmente polarizada na amostra, induzindo a orientação espacial dos cromóforos do polímero. Quando a luz polarizada é aplicada sobre a amostra, os cromóforos são promovidos da conformação *trans* para a conformação *cis*, de maior energia. Os cromóforos retornam à conformação *trans*, por relaxação térmica ou mesmo por fotoindução, de forma que a indução óptica *trans-cis* implica em ciclos *trans-cis-trans*, e ao fazê-lo podem adotar qualquer orientação.

Aqueles cromóforos que se orientarem com o momento de dipolo perpendicular à direção de polarização da luz incidente (feixe de escrita) não mais serão afetados, pois nesta situação a interação com a luz é mínima ou zero. Assim, após vários ciclos de isomerização *trans-cis-trans*, haverá um excesso de cromóforos orientados perpendicularmente à polarização do laser, que causa a birrefringência (processo de escrita). Quando a fonte de luz é desligada, ocorre relaxação molecular, entretanto, um número considerável de moléculas mantém sua orientação, obtendo-se assim um padrão de birrefringência estável (armazenamento). Esta birrefringência é detectada pela mudança na transmitância de um feixe de luz fraco (feixe de leitura), que passa através de polarizadores cruzados. Poderá ser eliminada pela incidência de luz circularmente polarizada ou aquecimento da amostra.

O processo de evolução da birrefringência em polímeros contendo azobenzeno pode ser descrito por uma cinética de dois estágios. O primeiro estágio, rápido, é geralmente associado à taxa de fotoisomerização *trans-cis-trans*, à eficiência quântica e à mobilidade local dos grupos azobenzênicos. Este processo é afetado por parâmetros como tamanho do grupo azobenzeno, volume livre ao redor dos azobenzenos e magnitude das interações entre os grupos azobenzeno e a cadeia polimérica [26]. O segundo estágio, mais lento, está relacionado principalmente com o tipo de ligação do grupo azobenzeno com a cadeia polimérica e com a mobilidade dos segmentos poliméricos.

Uma série de azopolímeros tem sido explorada em armazenamento óptico [27-31] em filmes automontados. Uma das características importantes do armazenamento óptico em filmes automontados é de que o tempo de escrita (tempo necessário à orientação dos cromóforos) é muito maior do que aqueles observados em filmes do tipo *cast*. Geralmente, este tempo é uma ordem de grandeza maior do que para os outros sistemas. Este maior tempo de escrita é associado à maior dificuldade de isomerização e reorientação dos cromóforos devido às interações eletrostáticas entre as camadas do filme [28], conforme será discutido nas seções seguintes. Além das interações entre as camadas do filme, tem sido observado que os processos de fotoisomerização e armazenamento óptico em filmes automontados são fortemente influenciados por

parâmetros como força iônica das soluções de partida, tipo e estrutura do polímero e espessura dos filmes^[29].

4.2.2 Grades de Relevo Superficiais (*Surface Relief Gratings, SRGs*)

Desde a primeira observação de grades de birrefringência em polímeros contendo azobenzenos, por Todorov et al^[32], as propriedades de fotoisomerização têm sido amplamente estudadas para uma grande variedade de materiais contendo azobenzeno. A fotoinscrição de grades de relevo superficiais (SRGs) em um único passo foi inicialmente descrita por dois grupos simultaneamente: O grupo liderado pelo Prof. S. Tripathy^[33] em Lowell, EUA e o grupo liderado pela Profa. A. Natansohn, Canadá^[34]. Ambos relataram a formação de grades de relevo com grande amplitude em filmes do tipo *spin-coated* de polímeros acrílicos, epoxi ou estirênicos, contendo grupos de azobenzeno ligados covalentemente à cadeia como grupos laterais. A inscrição de grades é feita incidindo-se dois feixes de laser na superfície dos filmes, de modo que um padrão de interferência seja criado nesta superfície, à temperatura ambiente. Amplitudes de modulação da ordem de 100 a 1000 nm podem ser obtidas, podendo o período das grades ser ajustado variando-se o ângulo entre os dois feixes de laser, como mencionado na seção 3.3.6.

A quase totalidade de sistemas poliméricos contendo azobenzenos, susceptíveis à fotoinscrição de SRGs, possui temperatura de transição vítrea, T_g , muito acima da temperatura ambiente, entre 100 e 190°C. Este aspecto torna ainda mais interessante o processo de fotoinscrição de grades. Acredita-se que a fotoisomerização molecular seja responsável por um abaixamento local da viscosidade do polímero (plastificação), que aliado a uma força originada pelo gradiente do campo eletro-óptico induzido na amostra, são responsáveis pelo movimento em larga escala das cadeias poliméricas. Uma abordagem mais detalhada sobre a origem destas forças será dada a seguir. A formação de SRGs tem sido explorada não só em polímeros amorfos como já mencionado, mas também em sistemas contendo cristais líquidos poliméricos^[35,36], compósitos poliméricos do tipo *guest-host* contendo corantes de azobenzeno de baixo peso molecular^[18], filmes Langmuir-Blodgett^[15] e mais recentemente em filmes obtidos pela técnica de automontagem^[21-23, 37] ou ainda obtidos pela técnica de *sol-gel*^[38]. A

inscrição de grades em filmes tipo *guest-host* contendo corantes, contudo, não é eficiente. A explicação é que os cromóforos, por não estarem quimicamente ligados à matriz polimérica, não conseguem promover o arraste das cadeias poliméricas, necessário à formação das grades. A exceção em sistemas contendo azocorantes não ligados à cadeia polimérica são os filmes automontados. Nestes filmes, grades são inscritas com sucesso mesmo utilizando-se corantes de baixo peso molecular que conseguem mover as cadeias do polímero devido às fortes interações entre as camadas de corante e do polímero ^[21-23, 37].

A possibilidade de fotoinscrição de SRGs em sistemas poliméricos de alta T_g tem chamado a atenção de um número grande de grupos de pesquisa que buscam elucidar os mecanismos responsáveis pela migração em larga escala de cadeias poliméricas durante a formação das SRGs ^[39]. Descreve-se a seguir os principais mecanismos propostos na literatura acerca da formação de grades de relevo em sistemas poliméricos.

- 1) Transporte de massa totalmente óptico: Neste processo, as macromoléculas do polímero movem-se das regiões iluminadas para as regiões não iluminadas do padrão de interferência. O processo é dito puramente óptico, pois efeitos térmicos ou de ablação podem ser desprezados devido às potências relativamente baixas do laser de escrita. As grades assim formadas são defasadas em π com relação ao padrão de interferência (ou seja, regiões iluminadas passam a ser vales das grades e vice-versa). Podem ser apagadas termicamente, ou aplicando-se luz de polarização apropriada. Uma dependência muito forte com a polarização dos feixes de laser é verificada.
- 2) Formação de grades por ablação (desgaste): Grades de relevo formadas por este mecanismo são resultado da aplicação de um pulso de laser muito intenso ou aplicação de laser contínuo de alta potência. Grades formadas desta maneira não podem ser apagadas opticamente, apenas via aquecimento. As grades são defasadas em π em relação ao padrão de interferência do laser. Embora em alguns casos tenha sido observada alguma dependência com a polarização dos feixes de laser, esta dependência não pode ser explicada até o momento.

- 3) Transporte de massa juntamente com fotodegradação: Este processo ocorre principalmente em sistemas automontados contendo azopolímeros ou azocorantes^[21-23, 37]. Foi também observado em filmes do tipo *spin-coated* de azopolímeros de alta Tg^[10], em que não houve dependência significativa com a polarização dos feixes de laser.
- 4) Transporte de massa em azopolímeros líquido-cristalinos: Neste caso, dois efeitos devem ser considerados: efeitos térmicos, devido às altas potências de laser necessárias à fotoinscrição das grades e ao comportamento cooperativo das unidades mesogênicas. As grades assim produzidas estão em fase com o padrão de interferência e apresentam forte dependência com a polarização dos feixes de laser^[36, 40, 41].

Dentre os diversos sistemas poliméricos utilizados para inscrição de grades de relevo, aqueles compostos de azopolímeros amorfos de alta Tg, na forma de filmes *cast* ou *spin-coated*, são sem dúvida os mais estudados. Neste tipo de filmes, intensidades moderadas de laser são utilizadas, de maneira que os efeitos térmicos podem ser desprezados. Assim, o processo de formação de grades passa a ser puramente óptico. São apresentados a seguir os principais modelos que tratam da formação de grades de relevo em processos puramente ópticos.

4.2.2.1 Força Proveniente do Gradiente de Pressão

Inicialmente descrito por Barret et al^[42], o modelo considera que a força responsável pelo movimento de massa advém do gradiente de pressão induzido opticamente na amostra, devido à fotoisomerização dos cromóforos de azobenzeno. Tal processo ocorre somente nas regiões iluminadas do padrão de interferência na superfície da amostra. Assim, regiões de alta taxa de fotoisomerização são criadas ao lado de regiões de baixa isomerização. O gradiente de pressão surge porque a forma *cis* possui maior volume que a forma *trans*. Desta maneira, a região de alta isomerização possui maior pressão, induzindo um fluxo viscoelástico de material na direção da região de menor pressão, levando à modulação da superfície. O aparecimento deste fluxo viscoso foi posteriormente estudado usando a teoria de Navier-Stokes, para um fluido viscoso em regime laminar^[43]. O modelo explica um grande número de resultados

experimentais, como o aumento da taxa de inscrição de grades com o aumento da potência do laser, ou ainda a relação entre facilidade de inscrição e peso molecular do polímero utilizado. Prevê também que as grades formadas sejam defasadas em π em relação ao padrão de interferência, consistente com os resultados experimentais. Entretanto, o modelo do gradiente de pressão não explica a dependência da formação de grades com a polarização dos feixes incidentes. Por exemplo, o modelo não prevê a diferença entre grades feitas com polarização paralela ou perpendicular à direção do vetor da grade, vide figura 3.6, ao contrário da evidência experimental de forte dependência.

4.2.2.2 *Modelo do Gradiente de Campo Óptico*

Este modelo é baseado na força originada do gradiente de campo elétrico opticamente induzido, conforme proposto por Ashikin et al ^[44]. Na concepção do modelo, pesquisadores do Grupo de Lowell, USA ^[45] postularam que a força responsável pelo movimento em larga escala das cadeias poliméricas advém da combinação da mudança na susceptibilidade induzida opticamente na amostra e do gradiente do campo eletro-óptico. A média temporal da força do gradiente é dada por:

$$f(\mathbf{r}) = \langle [\mathbf{P}(\mathbf{r},t) \cdot \nabla] \mathbf{E}(\mathbf{r},t) \rangle = \langle [\varepsilon_0 \chi' \mathbf{E}(\mathbf{r},t) \cdot \nabla] \mathbf{E}(\mathbf{r},t) \rangle = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi' \mathbf{E}(\mathbf{r}) \cdot \nabla \mathbf{E}(\mathbf{r}), \quad (4.1)$$

onde $\mathbf{P}(\mathbf{r},t)$ é a polarização, $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$ é o campo eletro-óptico, $\langle \rangle$ representa a média temporal, ε_0 é a permissividade do vácuo e χ' é a mudança de susceptibilidade opticamente induzida no filme. Deve-se ressaltar que de acordo com o modelo, as cadeias poliméricas estarão sujeitas à força somente na direção onde houver uma componente do campo eletro-óptico. A força resultante será nula quando a polarização for perpendicular ao gradiente do campo. Além disso, a interação entre o campo óptico e o azocromóforo induz mudança na susceptibilidade, devido à birrefringência. A mudança induzida na susceptibilidade depende fortemente da direção do campo eletro-óptico total induzido na amostra, que resulta da superposição dos campos no padrão de interferência.

Este modelo tem sido satisfatoriamente aplicado à fabricação de grades de relevo em filmes de azopolímeros amorfos com alta T_g , desde que efeitos térmicos possam ser

desprezados. A eficiência e aplicabilidade do modelo são relatadas de maneira aprofundada em dois trabalhos ^[16, 46], onde são apresentados os resultados para várias combinações de polarização dos feixes incidentes e também para a aplicação de um feixe único de distribuição gaussiana.

Para investigar minuciosamente a relação entre a fase do padrão do campo óptico e a modulação da superfície, o grupo de Lowell empregou um feixe de laser com distribuição de intensidade gaussiana e focalizou-o no filme de polímero ^[16]. As cadeias poliméricas na região clara migraram para a região escura ao longo da direção da polarização do campo, como mostrado na figura 4.2.

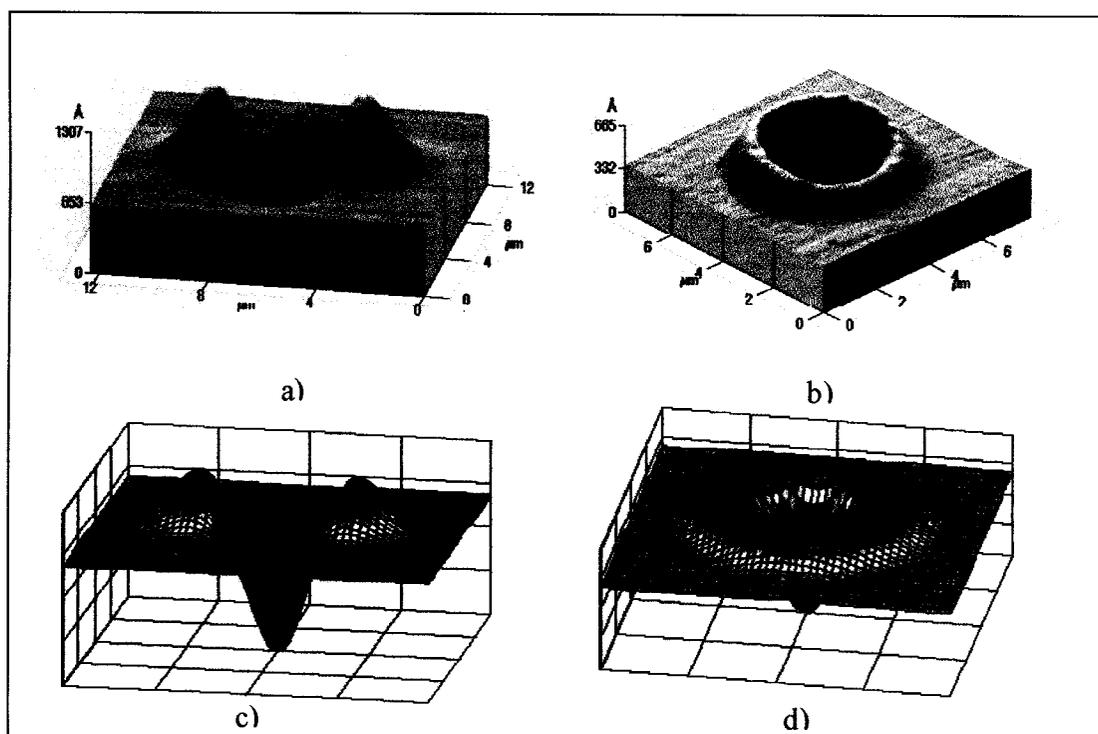


Figura 4.2 - Imagens AFM da deformação superficial causada por luz (a) linearmente polarizada, e (b) circularmente polarizada. As simulações teóricas correspondentes são apresentadas em (c) e (d). As figuras foram gentilmente cedidas pelo “Center for Advanced Materials”, Lowell, MA – USA.

A deformação fotoinduzida da superfície depende da polarização, com máxima deformação na direção da polarização do laser (figura 4.2 a). O feixe circularmente polarizado gera uma deformação circularmente simétrica quando a polarização e o campo óptico são variados em todas as direções, numa medida com integração do sinal

no tempo (figura 4.2 b). As figuras. 4.2 c) e d) mostram simulações teóricas da deformação superficial causada por feixes gaussianos, polarizados linearmente e circularmente, respectivamente. Tais simulações foram baseadas num modelo descrito brevemente abaixo. Os cálculos foram realizados utilizando parâmetros experimentais e de ajuste.

Nos experimentos com um único feixe, a direção da força resultante, devida a uma combinação de susceptibilidade induzida e gradiente do campo, é paralela à polarização da luz, e na formação de SRGs é paralela ao vetor diretor da grade. Para um único feixe gaussiano, toma-se a superfície da amostra no plano x - y , com a polarização na direção x . Uma vez que a penetração do laser no polímero ($0.1 - 0.3 \mu\text{m}$) é muito menor do que o comprimento de Rayleigh ($\sim 25 \mu\text{m}$) do feixe gaussiano empregado experimentalmente, e a amostra é colocada no plano focal, a densidade da força exercida nos azocromóforos é ^[10]:

$$\mathbf{f}(x,y,z) = \frac{1}{4} \epsilon_0 \chi' \exp(-\alpha z) \frac{\partial I(x,y)}{\partial x} \mathbf{x}_0, \quad (4.2)$$

onde $I(x,y)$ é a distribuição gaussiana de intensidade no plano focal e \mathbf{x}_0 é o versor na direção x . Os resultados do experimento com feixe único (figura 4.2), em que as cadeias poliméricas se afastaram das regiões de maior intensidade, sugerem que a força é dirigida para fora do centro do feixe gaussiano, ao longo da direção da polarização.

Sabe-se também que a formação de SRGs é um fenômeno iniciado na superfície ^[47]. A superfície livre do polímero pode ser tratada como uma camada fina e móvel, com um arraste viscoso entre camadas dominado pela força $\mathbf{f}(x,y,z)$. A velocidade superficial limite, \mathbf{v}_s , devida a essa força é:

$$\mathbf{v}_s(x,y,z) = \mu \mathbf{f}(x,y,z), \quad (4.3)$$

onde μ é um coeficiente que é função da viscoelasticidade do polímero fotoalterado. No nível molecular, este coeficiente está relacionado com a conformação das cadeias, inclusive o arranjo adotado pelos cromóforos. O coeficiente μ incorpora os efeitos do arraste viscoso entre a camada móvel e o volume da amostra. Para efeito de cálculos, μ foi tomado como uma constante, independente da intensidade luminosa (quando baixas intensidades foram empregadas) e do tempo. Na equação acima, o transiente da variação

da velocidade no início da deformação foi desprezado, pois a escala de tempo para a aceleração transiente é muito menor do que o tempo de escrita das SRGs. Para um polímero incompressível, a taxa de deformação de superfície $v_z(x,y,0)$ pode ser obtida da equação da continuidade, com a condição de contorno $v_z(x,y,d) = 0$, como sendo:

$$v_z(x,y,0) = \frac{1}{4} h \mu \varepsilon_0 \chi' \frac{\partial^2 I(x,y)}{\partial x^2}. \quad (4.4)$$

Para um feixe gaussiano linearmente polarizado com o campo na direção x , $f(x,y,z)$ só tem componente x , como pode ser visto da Eq. (4.2). Portanto, a deformação superficial induzida por um feixe gaussiano linearmente polarizado, na aproximação de pequenas amplitudes, e usando a aproximação de que a intensidade I é função só de x (Eq. 4.2), é dada por:

$$S(x,y,t) = \int_0^t v_z(x,y,0) dt' = \frac{1}{4} h \mu \varepsilon_0 \chi' \frac{\partial^2 I(x,y)}{\partial x^2} t. \quad (4.5)$$

A deformação superficial causada por um feixe gaussiano circularmente polarizado, de acordo com a análise acima, é:

$$S(r,t) = \frac{1}{4} h \mu \varepsilon_0 \chi' \frac{\partial^2 I(r)}{\partial r^2} t. \quad (4.6)$$

As Eqs. (4.5) e (4.6) indicam que o perfil da deformação superficial é proporcional à derivada segunda da intensidade com relação à direção de polarização, o que é comprovado pelos resultados experimentais. A formação de SRGs pode também ser descrita usando o modelo acima, substituindo-se a intensidade $I(x) = \sin(kx)$ na Eq. (4.5), o que leva a

$$S(x,t) = -\frac{1}{\Lambda^2} \pi^2 h \mu \varepsilon_0 \chi' \sin(kx) t, \quad (4.7)$$

onde $\Lambda = 2\pi/k = \lambda/[2\sin(\theta/2)]$ é o período do padrão de interferência, λ é o comprimento de onda do laser, e θ é o ângulo entre os feixes que interferem. Quando há um padrão de campo elétrico variável no espaço devido à interferência de dois feixes polarizados, a mudança induzida de susceptibilidade (χ') é tratada como um tensor, que inclui a susceptibilidade do material antes do processo de escrita (χ'_{xy}) e a variação espacial da mudança de susceptibilidade (χ'_{xy}) devida ao dicroísmo e birrefringência induzidos ^[46]. Os valores da parte real (birrefringência) e imaginária (dicroísmo) da

susceptibilidade induzida podem ser medidos experimentalmente usando feixes de escrita com diferentes polarizações. O tratamento teórico descrito acima prevê o padrão de uma grade de relevo, dado o padrão de superposição do campo óptico, e ainda fornece uma medida do parâmetro viscoelástico, μ , do azopolímero. As simulações empregando as Eqs. (4.6) e (4.7) resultaram nas figuras 4.2 c e 4.2 d, que explicam os resultados experimentais mostrados nas figuras 4.2. a e 4.2. b, a despeito das simplificações no modelo.

4.3 Resultados para o Sistema PAH/Ma-co-DR13

4.3.1 Fabricação dos Filmes

A construção dos filmes foi monitorada por espectroscopia no UV-VIS a cada bicamada depositada. A figura 4.3 a) ilustra os espectros de absorção para um filme de PAH/Ma-co-DR13.

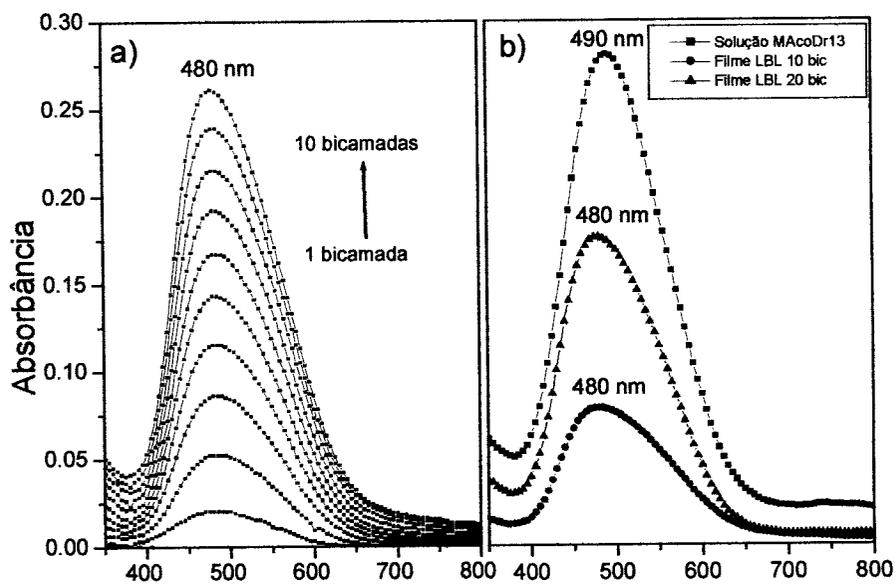


Figura 4.3 – Espectro de UV-VIS a λ (nm) cada bicamada depositada em um filme contendo 10 bicamadas.

Os espectros mostram um pico de absorção por volta de 480 nm, correspondente à superposição das transições $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$ do polímero contendo o azobenzeno (Ma-co-DR13). Na figura 4.3 b) pode ser detectado um leve deslocamento do pico de absorção de 490 nm na solução, para 480 nm, nos filmes. Embora não muito marcante, este deslocamento para um menor comprimento de onda, ou *blue shift*, evidencia a formação de agregados do tipo H ^[48]. Estes agregados podem afetar o processo de fotoisomerização do azopolímero, com a eventual diminuição do volume livre necessário ao processo de reorientação molecular. Não é observada nenhuma variação significativa da posição do pico desde a 1ª até a 10ª bicamada depositada, além disto, nota-se que o incremento da absorbância do pico parece ocorrer de forma linear. Esta linearidade pode ser mais bem visualizada na figura 4.4, onde é mostrado o valor da absorbância em 480 nm, em função do número de bicamadas depositadas, juntamente com os valores de espessura dos filmes.

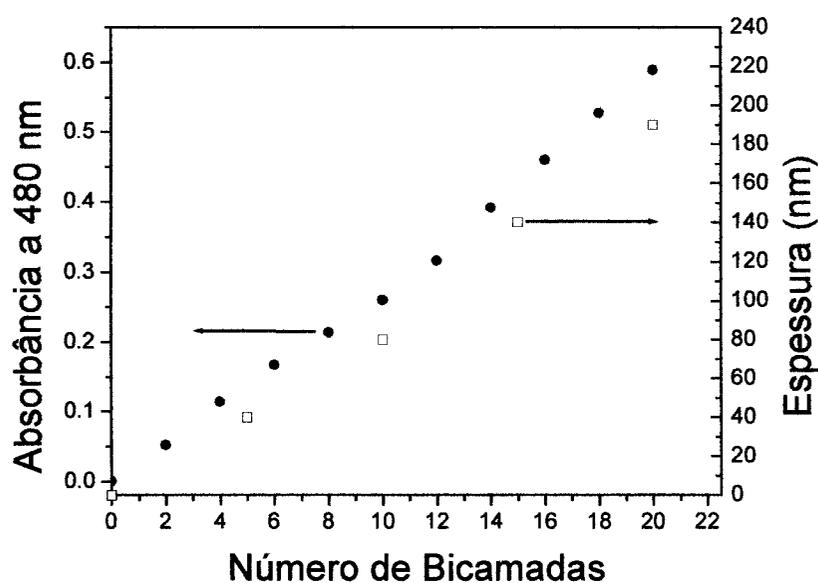


Figura 4.4 – Valor máximo de absorbância e espessura em função do número de bicamadas depositadas de um filme contendo 20 bicamadas.

O aumento linear da absorbância indica que a cada deposição, uma mesma quantidade de material é adsorvida. Em relação à espessura, o ajuste dos pontos revela um valor de espessura médio para cada bicamada de 10,2 nm (para maior clareza, este ajuste não é mostrado no gráfico). Este valor de espessura para cada bicamada é maior

do que outros encontrados na literatura para filmes automontados, a saber: Ferreira et al ^[49] obtiveram valores de 1 a 2,3 nm por bicamada para o sistema poli(tiofeno-3-ácido acético) e PAH, PTAA/PAH, dependendo da concentração das soluções. Raposo et al ^[50] verificaram que em filmes automontados de POMA/PVS, a espessura de cada bicamada é por volta de 3,5 nm. A diferença entre os valores de espessura está no grau de ionização do polícatión, PAH. O grupamento amina NH₂ da PAH apresenta valores de pKa por volta de 9,7 ^[51]. Desta maneira utilizando-se valores de pH abaixo deste valor, é possível variar o grau de ionização dos grupos NH₂. Em pHs mais baixos, a cadeia apresenta maior número de cargas positivas, o que, devido à repulsão eletrostática, faz com que esta adquira uma conformação *random coil* estendida. A adsorção destas moléculas ao substrato leva à formação de camadas com espessuras de dimensões moleculares. Para pHs maiores, diminui-se a quantidade de cargas ao longo da cadeia, fazendo com que esta assuma uma configuração mais enovelada. Com a menor repulsão entre os grupos, são formadas, na adsorção, camadas mais espessas. Neste trabalho, utilizamos soluções com pH próximo a 10, resultando na deposição de camadas bem mais espessas do que as de outros trabalhos na literatura. Nestes filmes, são esperadas interações eletrostáticas em conjunto com ligações de hidrogênio dos grupos não protonados, como descrito no item 2.2.2.

4.3.2 *Análise Morfológica por Microscopia de Força Atômica*

Para investigar a morfologia dos filmes automontados de PAH/Ma-co-Dr13, principalmente nos primeiros estágios de deposição, foram realizadas análises por AFM no modo contato da superfície de filmes contendo 1, 2, 4, 5, 10 e 20 bicamadas. Todos os filmes foram preparados nas mesmas condições experimentais. A figura 4.5 ilustra as imagens de AFM com topografias correspondendo à camada de Ma-co-DR13.

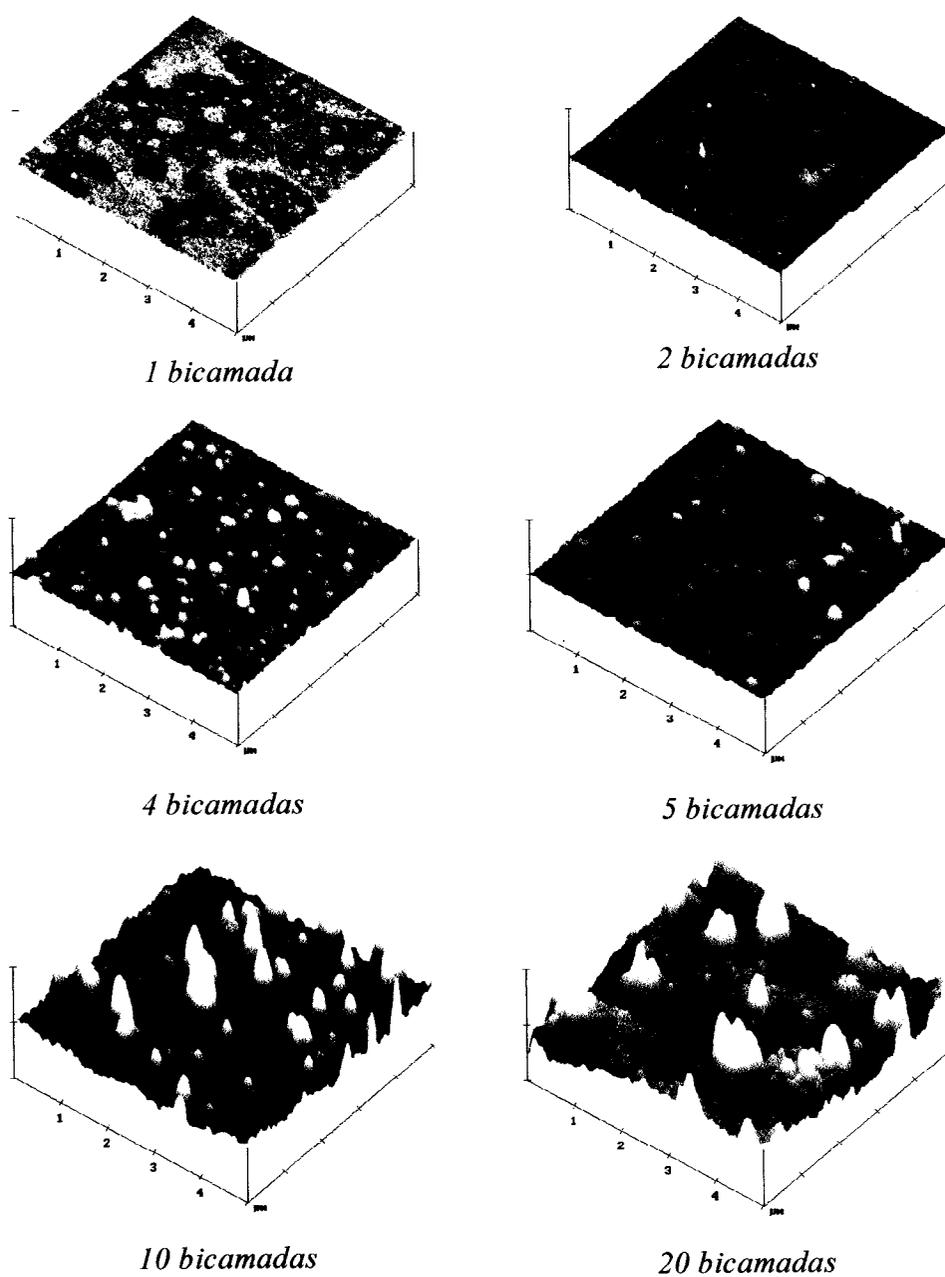


Figura 4.5 – Imagens de AFM de filmes automontados de PAH/MacoDR13 contendo diferentes números de bicamadas, como indicado. A janela de varredura para as imagens foi de $5 \times 5 \mu\text{m}$.

Nenhuma estrutura bem definida é observada para os filmes contendo 1 e 2 bicamadas. Isto pode estar relacionado aos efeitos da superfície do substrato na deposição das primeiras bicamadas dos polímeros. Além disso, é sabido que a primeira

bicamada geralmente não recobre totalmente o substrato. Nas imagens de filmes contendo 4 e 5 bicamadas, o arranjo das cadeias revela uma morfologia aparentemente definida, com grãos coalescentes e algumas protuberâncias, referidas na literatura como “crescimento colunar”. Nota-se que no filme contendo 5 bicamadas, estas estruturas são mais definidas e de maior tamanho.

Nas imagens dos filmes com 10 e 20 bicamadas, nota-se, em primeira instância, que a estrutura de grãos coalescentes observada nos filmes com 4 e 5 bicamadas se mantém, entretanto com colunas mais altas. Comparando-se os filmes com 10 e 20 bicamadas, pode-se notar que neste último, um número menor de protuberâncias é encontrado, além disso, estas são aparentemente mais ‘suavizadas’. Este fato leva a crer que a superfície do filme tende a ter o número e a altura das protuberâncias saturadas para um número ainda maior de bicamadas. Isso é confirmado pelos dados de rugosidade média dos filmes, apresentados na tabela 4.1. São apresentados também os tamanhos de grãos referentes às imagens da figura 4.5, para filmes contendo de 1 a 20 bicamadas de PAH/Ma-co-DR13. Os valores de rugosidade média foram obtidos utilizando-se o software Nanoscope III, da Digital Instruments, para uma janela de $1 \times 1 \mu\text{m}$.

Tabela 4.1 – Diâmetro do grão e rugosidade média para os filmes automontados de PAH/Ma-co-DR13.

Número de bicamadas	Diâmetro do grão (nm)	Rugosidade média (nm) ($1 \times 1 \mu\text{m}$)
1	49	1.7
2	63	1.4
4	156	3.5
5	173	2.7
10	197	14.5
20	198	16.8

Pelos dados da tabela 4.1 é possível observar que a rugosidade aumenta lentamente para um pequeno número de camadas, e depois bruscamente a partir de um determinado número, que foi de 10 bicamadas para os filmes investigados aqui. Tal comportamento já foi observado em filmes automontados de poli(o-metoxianilina) POMA ^[52], e parece ser geral para filmes poliméricos. Comportamento similar foi observado para escalas de varredura de 5 μm x 5 μm e 10 μm x 10 μm .

4.3.3 Cinética de Deposição de uma Camada de Ma-co-DR13

Um dos aspectos mais importantes para a fabricação e aplicação de filmes automontados diz respeito ao processo de adsorção das moléculas em solução sobre o substrato, especialmente sobre os tempos envolvidos. O entendimento desses processos fornece informações sobre o tempo necessário para a completa adsorção de um material ao substrato, além da magnitude das energias envolvidas na transferência de moléculas da solução para o substrato ^[53]. Para isso, são realizados, na maioria das vezes, estudos sobre a cinética de adsorção de uma camada de material ao substrato. Estudos da cinética de adsorção foram utilizados em filmes do tipo PAH/Ma-co-DR13, monitorando-se o crescimento de uma camada do copolímero, por espectroscopia UV-VIS (tomando-se o valor do pico de absorbância) em função do tempo de imersão do substrato na respectiva solução polimérica. A deposição foi feita adotando-se determinados intervalos de tempo de imersão, seguida da etapa de lavagem, e secagem em fluxo de N₂. Os estudos foram feitos para a primeira camada do copolímero depositada sobre uma camada de PAH, (primeira bicamada) e também para a quinta e décima bicamadas, ou seja, para as camadas de Ma-co-DR13 depositadas sobre um filme contendo 4 e 9 bicamadas completas de PAH/Ma-co-DR13 mais uma de PAH, respectivamente.

Estudos anteriores realizados no Grupo de Polímeros Bernhard Gross sobre a cinética de adsorção de uma camada de poli(o-metoxianilina), POMA, mostraram que o processo de adsorção ocorre em dois estágios ^[53]. O modelo proposto é expresso na equação 4.8:

$$A = k_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}\right) + k_2 \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)^n}\right) \quad 4.8$$

Onde k_1 , k_2 e n são constantes; τ_1 e τ_2 são tempos característicos associados aos processos rápido e lento, respectivamente. A primeira exponencial corresponde a uma cinética de primeira ordem, com tempos característicos por volta de 10 s, ao passo que a segunda exponencial difere de uma cinética de primeira ordem, pela presença do parâmetro t^n , conhecida como equação de Johnson-Mehl-Avrami. A incorporação deste termo ao modelo foi necessária para o caso da POMA devido ao aparecimento de um patamar intermediário seguido de uma inflexão antes da saturação. O tempo característico deste segundo processo é da ordem de 100 - 300 s.

Embora a interpretação no nível molecular do processo de adsorção não seja trivial, podemos assumir que no primeiro processo, rápido, as moléculas sejam atraídas da solução para o substrato devido às interações e forças eletrostáticas. O segundo processo, lento, corresponde principalmente à etapa de rearranjo estrutural das moléculas já adsorvidas, buscando minimizar as energias de ligação. Por analogia, podemos empregar os termos de nucleação e crescimento (utilizados para materiais metálicos), ou seja, na primeira etapa ocorrerá basicamente nucleação, ao passo que a segunda etapa é controlada pelo crescimento dos domínios poliméricos.

A figura 4.6 ilustra a absorvância máxima em função do tempo de imersão do substrato para a 1^a, 5^a e 10^a camada de Ma-co-DR13, respectivamente, a partir da solução de concentração 0,5 g/L. Os valores apresentados no gráfico da figura 4.6 representam a média aritmética dos valores obtidos utilizando-se três filmes diferentes. Podemos observar que o processo de adsorção tende à saturação após aproximadamente 400 s de imersão. Os parâmetros que melhor descrevem o ajuste das curvas são mostrados na tabela 4.2.

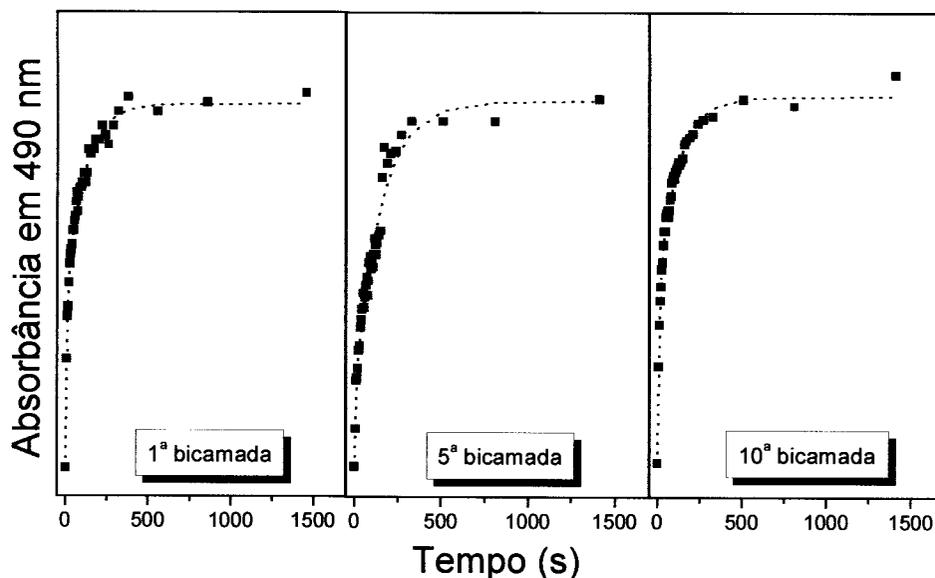


Figura 4.6 – Absorbância máxima em função do tempo de imersão do substrato na solução de Ma-co-DR13. Os pontos correspondem ao valor médio de 3 filmes analisados.

Tabela 4.2 - Parâmetros da Eq. 4.8 obtidos pelo ajuste aos dados experimentais das figura 4.6.

Bicamada	k_1	τ_1	k_2	τ_2	n
1	0,011	6,5	0,014	116,0	1
5	0,011	6,5	0,05	129,0	0,9
10	0,02	8,1	0,03	116,0	1

Os valores de k_1 , k_2 , τ_1 e τ_2 para as três camadas analisadas estão muito próximos daqueles obtidos para a deposição de POMA^[53], ou seja, os tempos característicos envolvidos em ambos os processos são os mesmos, sugerindo a viabilidade da hipótese de adsorção em dois estágios. Contudo, uma diferença significativa foi encontrada para os valores de n . Para o caso da POMA, foram encontrados valores de n entre 1,5 a 2,2. De acordo com a literatura,^[54] a presença do termo t^n na segunda exponencial sugere que o segundo processo seja controlado por difusão molecular, ou seja, a etapa de nucleação já está praticamente completa e o crescimento dos “grãos” ocorre basicamente

por difusão. Para estes casos, os valores de n deveriam estar entre 1,5 e 2,5, como encontrado para a POMA. No caso da adsorção de Ma-co-DR13, observou-se que os valores de n são praticamente iguais a 1. Assim, podemos inferir que para a adsorção de Ma-co-DR13, não há a necessidade do termo t^n no modelo teórico, com ambas as exponenciais representadas por uma cinética de primeira ordem. Fenomenologicamente, isto implica dizer que o mecanismo de adsorção é o mesmo para as duas etapas, ou seja, num processo rápido, devido à disponibilidade de muitos sítios de ancoramento no substrato, muitas moléculas adsorvem. Com o tempo, a disponibilidade destes sítios diminui, devido às moléculas já adsorvidas, e o processo de migração de cadeias da solução para o substrato é mais lento. Contudo, nada podemos inferir sobre o mecanismo envolvido no segundo processo.

4.3.4 Birrefringência Fotoinduzida em Filmes do Sistema PAH/MA-co-DR13

Birrefringência foi opticamente induzida em filmes de PAH/Ma-coDR13, onde se verificou que o tempo necessário à saturação é consideravelmente maior do que para filmes *cast* de azopolímeros até então relatados na literatura [2]. Este maior tempo de escrita foi atribuído às interações eletrostáticas entre as camadas do filme automontado. Foi observado também que a água contida no filme poderia influenciar o tempo de escrita. A figura 4.7 ilustra uma curva típica de escrita e apagamento de um experimento de armazenamento óptico (indução de birrefringência) para um filme automontado de PAH/MA-co-DR13. O laser de escrita é ligado no ponto A. Birrefringência é induzida na amostra, fazendo com que o feixe de leitura seja parcialmente transmitido até atingir a saturação (escrita) após cerca de 35 min., que corresponde a uma birrefringência Δn de aproximadamente 0,068 (calculada a partir da equação 3.1). Em filmes obtidos por técnicas de *casting* ou *spin-coating*, este tempo é da ordem de alguns segundos [2]. O feixe de escrita é desligado no ponto B. A partir daí, uma certa relaxação dos cromóforos é observada, mas o sinal se estabiliza por volta de 60% do sinal máximo (armazenamento óptico). No ponto C, luz circularmente polarizada é incidida na amostra, fazendo com que os cromóforos percam qualquer orientação preferencial, eliminando praticamente toda a birrefringência induzida (apagamento).

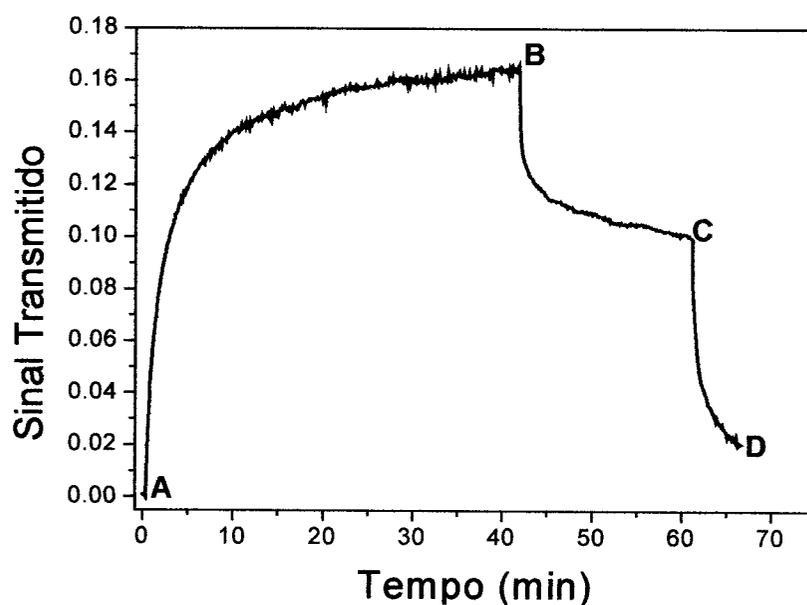


Figura 4.7 – Ciclo completo de escrita e apagamento (armazenamento óptico) em um filme contendo 40 bicamadas de PAH/Ma-co-Dr13.

Um dos aspectos mais interessantes do processo de armazenamento óptico para este sistema foi a verificação da influência da água no filme sobre o tempo de escrita. Foi observado que o processo de escrita é muito mais lento para um filme inicialmente seco (mantido em dessecador por alguns dias após sua fabricação), ou seja, um tempo mais longo é necessário para que o sinal atinja saturação. Após a imersão do filme em água por apenas 5 min e posterior secagem com fluxo de nitrogênio, o processo de escrita é consideravelmente mais rápido. A figura 4.8 ilustra o efeito da água para um filme com 40 bicamadas de PAH/Ma-co-DR13. Apenas o processo de escrita é mostrado na figura.

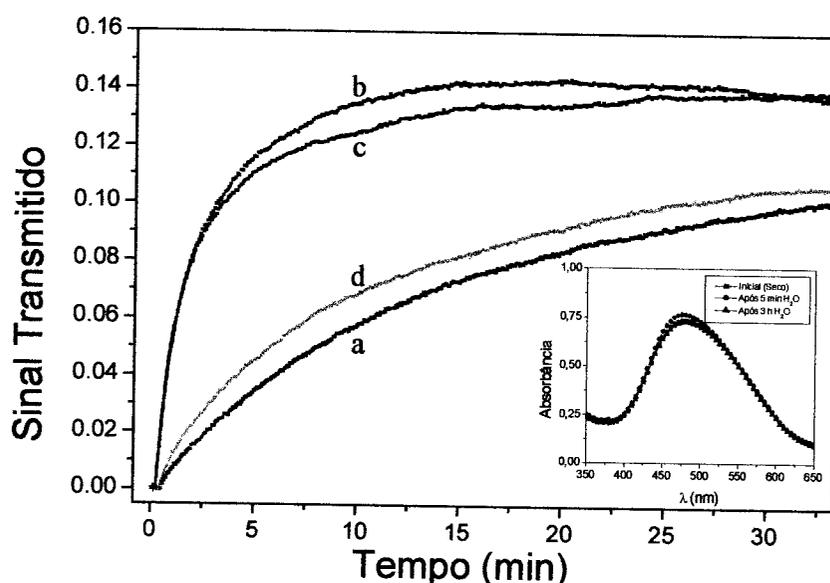


Figura 4.8 - Curvas de armazenamento óptico (mostrando somente o processo de escrita) para um filme automontado de PAH/Ma-co-DR13 em diferentes situações: a) recém depositado; b) após imersão em água por 5 min.; c) após imersão em água por 3 h e d) após o filme ‘descansar’ por 4 dias no escuro em atmosfera ambiente.

Pela figura 4.8, observa-se que o tempo característico (por definição, o tempo necessário para que o sinal atinja 50% da máxima birrefringência) diminui de aproximadamente 8,5 min. para o filme seco (curva a) para menos de 2 min. para o filme imerso por 3 min. em água (curva b). A imersão mais prolongada do filme na água não altera os resultados de maneira significativa (curva c). Observa-se também que o efeito é reversível, ou seja, após o filme permanecer por 4 dias em dessecador, o tempo de escrita volta a ser longo (curva d). Efeito similar foi observado para filmes de várias espessuras (20, 30 e 50 bicamadas).

A fim de verificar se a mudança no tempo de escrita poderia estar relacionada a diferentes níveis de agregação dos cromóforos nos filmes estudados, foram realizadas análises de absorção eletrônica para um filme seco e após imersão em água por 5 min e 3h, como mostrado no *inset* da figura 4.8. Os espectros mostram que não houve deslocamento do pico de absorção, ou seja, não há variação significativa na agregação do polímero para um filme seco ou após ser imerso em água.

Dois fatores poderiam ser responsáveis pelo efeito verificado: Primeiramente, a água no filme poderia estar causando “inchamento do filme”, ou seja, plastificação do

polímero, o que aumentaria o volume livre necessário ao processo de reorientação dos cromóforos. De fato, mudanças morfológicas causadas por exposição à umidade foram verificadas por Seki et al.^[55] em filmes monomoleculares de polímeros contendo grupos de azobenzeno, sugerindo que um processo similar ao de inchamento poderia estar ocorrendo. Em segundo, poderíamos supor que as moléculas de água diminuam as interações iônicas entre as camadas do filme, devido à sua alta constante dielétrica. Isso proporcionaria maior grau de liberdade aos cromóforos durante o processo de reorientação. Esta hipótese está de acordo com o proposto por Lee et al.^[27] em que as interações entre as camadas de um filme automontado tendem a restringir os processos de fotoisomerização e reorientação molecular.

Para decidir entre os dois fenômenos, o mesmo experimento foi realizado para filmes obtidos a partir da simples evaporação da mistura das soluções aquosas de PAH + Ma-co-DR13, com espessura aproximada à dos filmes automontados (filmes do tipo *cast*). A idéia é que neste filme não existem as interações do filme automontado. Portanto, se verificada a redução do tempo de escrita após a imersão do filme em água, a redução seria devida ao processo de inchamento. Os resultados apresentaram dois aspectos interessantes: Primeiro, o tempo de escrita para todos os filmes *cast* foi consideravelmente menor do que aqueles apresentados pelo filme automontado de PAH/Ma-co-DR13 mostrado na figura 4.7, como pode ser verificado pela figura 4.9 que ilustra o processo de armazenamento óptico para um filme *cast* proveniente da mistura das soluções de PAH e Ma-co-DR13 (as mesmas utilizadas na construção do filme mostrado na figura 4.7). Segundo, observa-se que o tempo de escrita não é afetado pela água, mesmo após a imersão do filme por 3 h em água, o que sugere que o efeito da redução do tempo de escrita seja devido à diminuição das interações eletrostáticas pela presença de moléculas de água. Os mesmos resultados foram obtidos para filmes *cast* do polímero Ma-co-DR13 puro, obtidos a partir de soluções aquosas ou de uma mistura de metil etil cetona e dimetil formamida (MEK/DMF). Conclui-se então que o processo de inchamento, se existir, não afeta o processo de reorientação molecular. Vale a pena ressaltarmos ainda que a birrefringência residual após o desligamento do laser é maior no filme automontado em relação ao apresentado na figura 4.9. Podemos dizer que as

interações existentes no filme automontado dificultam tanto o processo de reorientação quanto o processo de relaxação molecular.

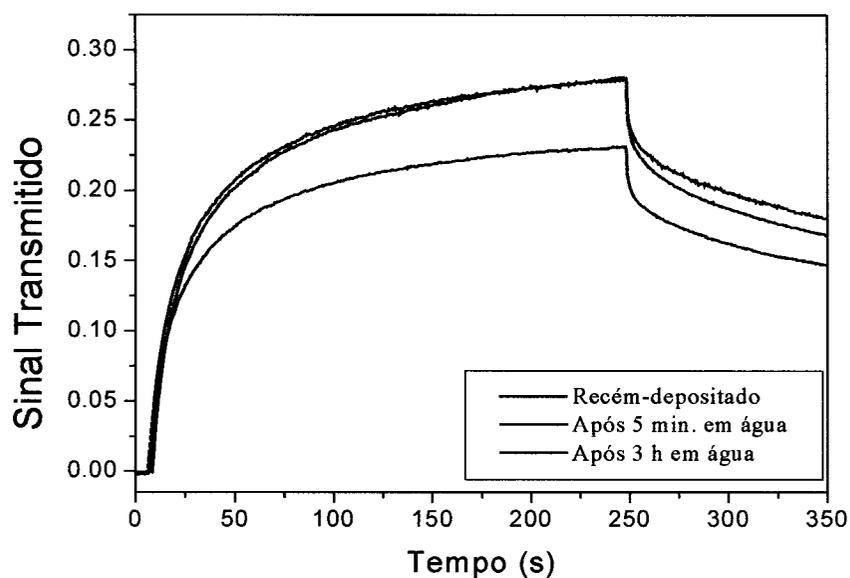


Figura 4.9 – Curvas de armazenamento óptico para filmes *cast* da mistura de PAH + Ma-co-DR13, seco, ou imersos em água por 5 min ou 3 h, conforme legenda.

A presença de água no interior dos filmes foi confirmada por medidas de FTIR em filmes automontados sobre substratos de silício pelo aumento da intensidade da banda de absorção da região entre 3100 e 3600 cm^{-1} , característica do grupo O-H, como mostrado na figura 4.10. Como em qualquer medida, o filme foi secado previamente em fluxo de N_2 , a água detectada deve ser de solvatação (*entrained water*).

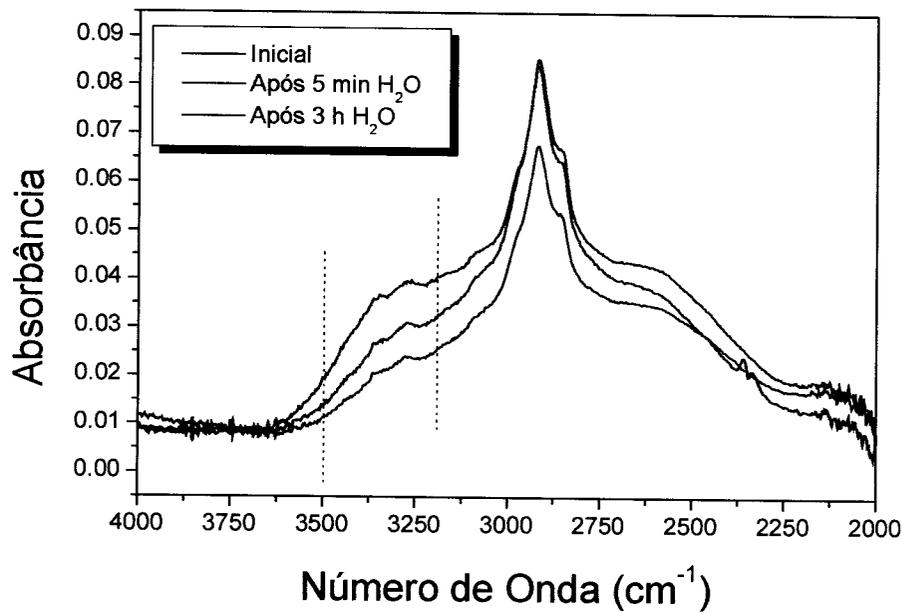


Figura 4.10 - Espectros de FTIR obtidos em uma amostra de PAH/MA-co-DR13 contendo 40 bicamadas: inicial, após 5 min. Em água e após 3 h em água, conforme indicado.

Espectros de espalhamento obtidos por micro-espectroscopia Raman em filmes automontados, inicialmente secos, e após imersão em água por 5 min. são mostrados na figura 4.11. Embora as diferenças sejam sutis, é possível observar um aumento da intensidade do pico para bandas referentes a grupos altamente polares, como NO₂, (1332 cm⁻¹, indicado na figura), que são propensas à solvatação. A atribuição dos picos Raman é apresentada na tabela 4.3.

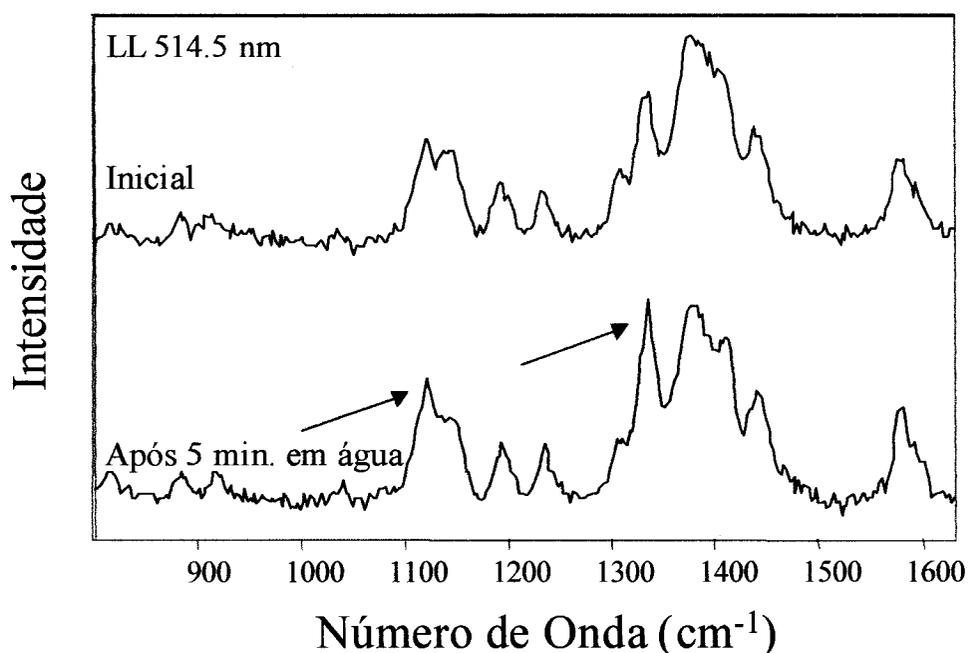


Figura 4.11 – Espectros de espalhamento Raman obtidos em uma amostra de PAH/MA-co-DR13 em duas situações: seca ou após imersão em água por 5 min. Laser de excitação em 514,5 nm.

Para que haja indução da birrefringência (armazenamento óptico) dois processos distintos são necessários: fotoisomerização *trans-cis-trans* e reorientação molecular do cromóforo. Tal reorientação será a responsável em última instância pela birrefringência. Embora a fotoisomerização possa ocorrer sem reorientação molecular, o contrário não é verdadeiro. Para verificar a influência da água sobre estes dois processos, os filmes foram analisados por micro-espectroscopia Raman, com a detecção da fluorescência proveniente dos filmes, nas condições estudadas. As análises baseiam-se na idéia de que ao absorver energia proveniente do laser, o cromóforo poderá fotoisomerizar entre as conformações *trans* e *cis*. Entretanto para tal mudança de conformação é necessário que exista um certo volume livre ao redor do cromóforo, uma vez que o volume da conformação *cis* é ligeiramente maior que o da *trans*. Caso não haja volume livre suficiente, o cromóforo poderá voltar ao seu nível original de energia decaindo

radiativamente, ou fluorescendo. Ou seja, a intensidade da fluorescência está relacionada com o grau de liberdade de que os cromóforos dispõem no processo de fotoisomerização.

Tabela 4.3 – Atribuição dos picos Raman referentes aos espectros de uma amostra de PAH/Ma-co-DR13.

Pico (cm ⁻¹)	Atribuição
1120	C—O; C-N (amina)
1144	Anel aromático; C-N (amina); N=N
1190	Anel aromático e N=N
1236	CH ₂ deformação angular
1305	CH ₂ deformação angular
1332	NO ₂ estiramento
1390	Estiramento anel aromático; N=N
1406	Estiramento anel aromático
1440	CH ₂ ; C=O carboxilato
1580	Estiramento C=C anel aromático

A figura 4.12 mostra os espectros de fluorescência de um filme contendo 40 bicamadas de PAH/MA-co-DR13 obtidos por micro-espectroscopia Raman com excitação em 633 nm. A emissão ocorre numa ampla faixa do espectro. Entretanto, é interessante notar que a fluorescência é maior para um filme seco. Após a imersão do filme em água por 5 min, o sinal de fluorescência cai consideravelmente. Este resultado corrobora a hipótese de que a água diminui as interações entre as camadas do filme, proporcionando maior liberdade ao processo de isomerização dos cromóforos, resultando em menor fluorescência. Contudo, existe também a hipótese de a eficiência de fotoisomerização ser a mesma para as duas situações (filme seco ou imerso em água), sendo a diferença observada na fluorescência devida a um aumento da eficiência dos processos não radiativos, como vibrações de fônon, principalmente.

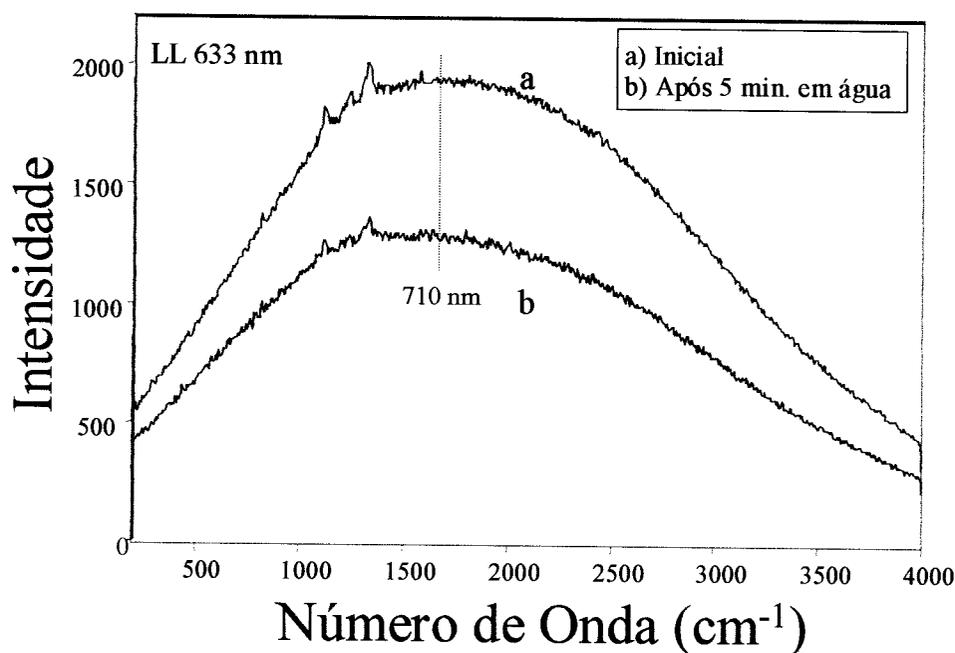


Figura 4.12 – Espectro de fluorescência superposto ao espectro Raman para um filme automontado de PAH/MA-co-DR13 com 40 bicamadas, seco e após imersão em água por 5 min.

Com base nos resultados obtidos, sugere-se que as interações eletrostáticas entre as camadas do filme restringem o movimento dos cromóforos durante o processo de isomerização devido aos relativamente altos valores de campo elétrico formados localmente entre as camadas. Moléculas de água, contudo, podem solvatar os grupos onde ocorrem interações iônicas, diminuindo localmente a magnitude das interações entre PAH e Ma-co-DR13, resultando em maior eficiência do processo de fotoreorientação molecular. A figura 4.13 ilustra esquematicamente este efeito.

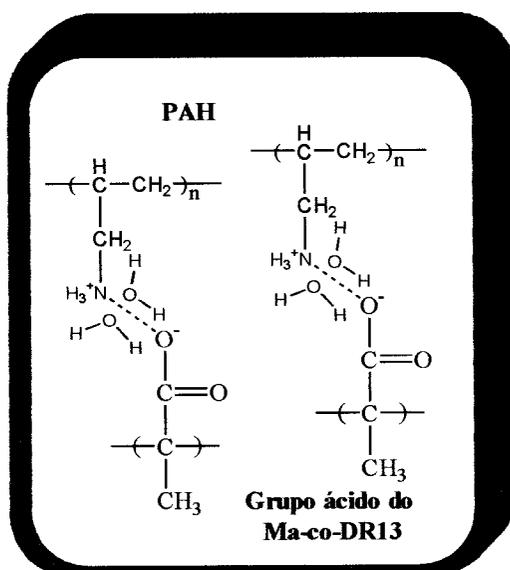


Figura 4.13 – Esquema ilustrativo mostrando a presença de moléculas de água de solvatação entre as camadas de um filme automontado de PAH/Ma-co-DR13.

4.3.5 Grades de Relevos Superficiais Fotoinduzidas em filmes de PAH/Ma-co-DR13

Filmes automontados de PAH/Ma-co-DR13 foram submetidos à inscrição de grades de relevo utilizando-se dois feixes de laser de Ar^+ em 488 nm, nas polarizações p e s e com intensidade de 200 mW/cm^2 . Entretanto, grades de relevo de boa qualidade não foram observadas devido à alta rugosidade superficial dos filmes. As figuras 4.14 e 4.15 mostram imagens de AFM de regiões submetidas à fotoinscrição de grades de relevo em um filme de PAH/Ma-co-DR13 contendo 140 bicamadas nas polarizações p e s , respectivamente. Nas imagens originais (4.14-a) e 4.15-a)), um leve padrão de listras pode ser identificado. As figuras 4.14 b e 4.15 b ilustram imagens obtidas utilizando-se a transformada de Fourier da imagem original correspondente. Este tratamento foi realizado utilizando-se o software Nanoscope III, da Digital Instruments. Nestas imagens o perfil de modulação torna-se evidente.

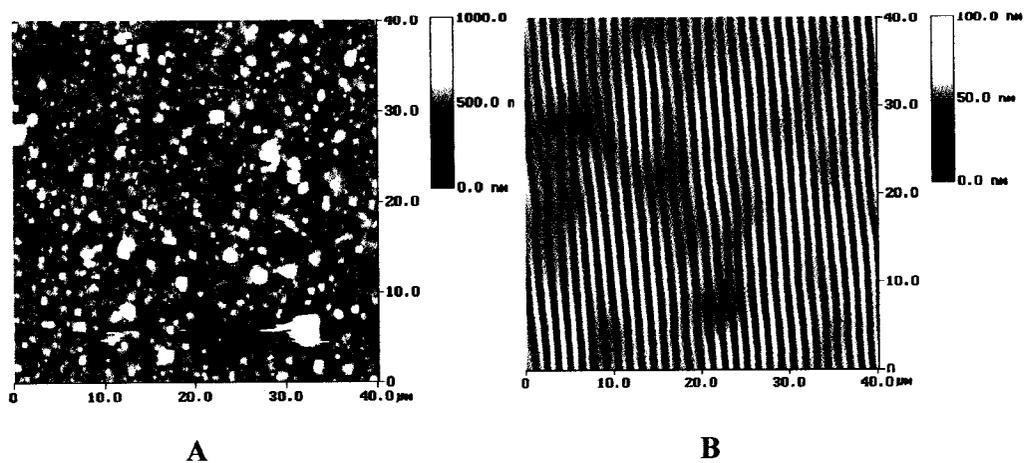


Figura 4.14 – Grade de relevo inscrita dom polarização p em um filme de PAH/MacoDR13 contendo 140 bicamadas: Imagem original. b) Imagem obtida utilizando-se transformada de Fourier.

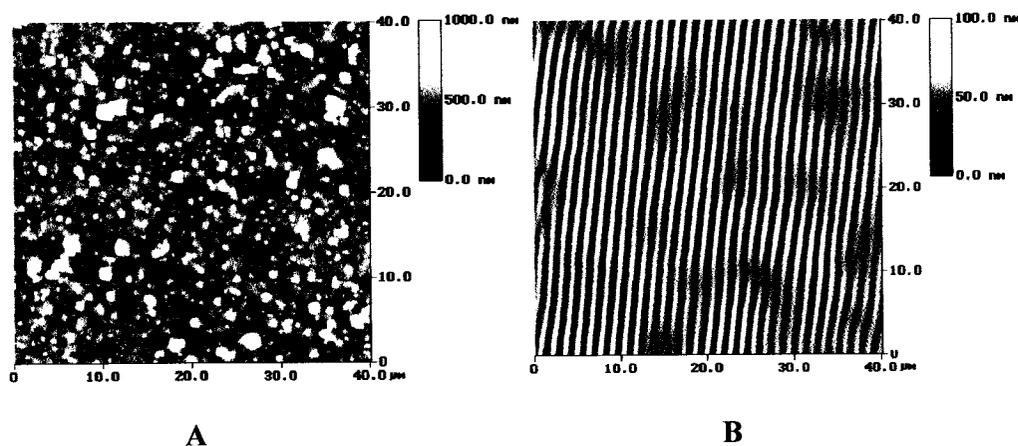


Figura 4.15 – Grade de relevo inscrita com polarização s em um filme de PAH/MacoDR13 contendo 140 bicamadas: Imagem original. b) Imagem obtida utilizando-se transformada de Fourier.

As grades apresentaram período de $1,4 \mu\text{m}$. Amplitudes da ordem de $35 - 40 \text{ nm}$ foram observadas para ambas as polarizações. Este fato não é previsto pelo modelo do gradiente da força média ^[45], que prevê que para polarização p a fotoinscrição de grades seja muito mais eficiente. Uma explicação para o fato é de que o processo não seja óptico e sim devido à fotodegradação, conforme já verificado em outros sistemas

contendo azocorantes em filmes automontados ^[23]. Além disso, a complexidade estrutural da molécula do copolímero Ma-co-DR13 juntamente com as fortes interações entre as camadas do filme impedem o transporte de massa necessário para que o processo seja puramente óptico. Conforme discutido anteriormente, estas interações, contudo, são desejáveis em filmes automontados de azocorantes, uma vez que a fotoindução de birrefringência e grades de relevo só é possível devido a estas forças de coesão entre as camadas. Em filmes de polímeros onde o grupo azobenzênio é quimicamente ligado à cadeia polimérica, tais forças podem atuar impedindo o movimento de massa no processo de fotoinscrição das grades. É necessário, portanto, que em filmes automontados de azopolímeros que apresentem moléculas complexas, as interações possuam uma magnitude ideal, de tal maneira que não impeçam a movimentação do azocromóforo e por outro lado possibilitem o arraste do outro polímero pelo azocromóforo.

4.4 Resultados Referentes ao Sistema PAH/BY

A possibilidade de explorar as propriedades ópticas de filmes automontados de azocorantes foi relatada pela primeira vez por He et al ^[23]. Os autores mostraram ser possível a formação de grades utilizando-se azocorantes, diferentemente dos azopolímeros, onde o grupo azobenzênio estava quimicamente ligado à cadeia polimérica. O ponto mais interessante neste sistema é que tanto a reorientação molecular necessária à indução da birrefringência quanto o transporte de massa para formação de grades são possíveis devido às interações iônicas entre as camadas do polímero opticamente inerte (polieletrólito) e o azocorante, uma vez que o corante não está ligado ao polieletrólito. Os estudos referentes ao sistema poli(cloreto de dialildimetil amônio) (PDAC) e vermelho do congo ou *congo red* (CR) ^[23] mostraram que o mecanismo responsável pela formação de grades não era puramente óptico. Foi observada fotodegradação dos cromóforos durante o processo de inscrição das grades. Dentro deste contexto, iniciamos um estudo sobre a influência do polycation no processo de formação de grades e de armazenamento óptico em filmes automontados do corante *Brilliant Yellow* (BY), cuja estrutura química é bastante similar ao do CR. A idéia principal foi

verificar a ocorrência ou não de fotodegradação, variando-se os parâmetros de deposição e os polímeros utilizados. Para isto, fabricamos filmes de PAH/BY nas condições experimentais descritas no capítulo 3. Na análise da presença de fotodegradação como mecanismo coadjuvante na formação das grades de relevo, avaliamos também filmes automontados de PDAC/BY, que já vinham sendo produzidos no grupo de Lowell. Esses filmes foram preparados a partir de soluções de pH 7,6 (tanto para o PDAC quanto para o BY). Grande parte destes estudos foi realizada durante meu estágio na Universidade de Massachusetts, em Lowell, USA, sob a supervisão dos professores Sukant K. Tripathy e do Prof. Jayant Kumar. As análises de micro-espectroscopia Raman foram realizadas na Universidade de Windsor, CA, sob a supervisão do Prof. Ricardo Aroca e do Dr. Carlos J. L. Constantino.

4.4.1 *Fabricação dos Filmes*

Os filmes de PAH/BY foram fabricados segundo os parâmetros especificados no capítulo 3. A figura 4.16 ilustra a etapa de crescimento dos filmes monitorada pelo incremento do pico de absorvância em função do número de bicamadas, juntamente com filmes de PDAC/BY. O aspecto linear da curva indica que o processo de adsorção ocorre de maneira homogênea, com uma mesma quantidade de material adsorvido a cada etapa de deposição. Medidas de perfilometria indicaram que os filmes de PAH/BY apresentam espessura da ordem de 20 nm por bicamada. Para os filmes de PDAC/BY, a espessura de cada camada foi de 3 nm. O *inset* da figura 4.16 mostra os espectros de absorção para filmes automontados de PDAC/BY e PAH/BY. São observados dois picos de absorção, sendo o de menor intensidade, por volta de 260 nm, atribuído à transição do tipo $\pi-\pi^*$, e o segundo, de maior intensidade, por volta de 490 nm devido à transição $n-\pi^*$ característicos do grupo azobenzênico.

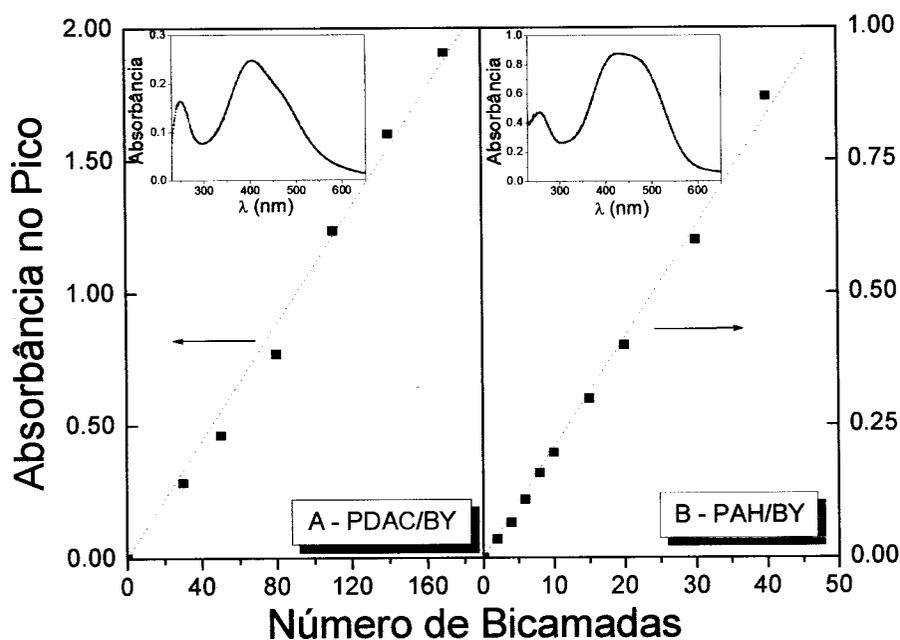


Figura 4.16 – Incremento do pico de absorvância em função do número de bicamadas para filmes de PAH/BY e PDAC/BY. No *inset* são mostrados os espectro UV-VIS de um filme contendo 40 bicamadas de PAH/BY e de um filme contendo 160 bicamadas de PDAC/BY.

4.4.2 Armazenamento Óptico em Filmes de Azocorantes

A birrefringência fotoinduzida (armazenamento óptico) foi analisada para o sistema PAH/BY. Analogamente ao descrito no item 4.3.4, o processo de escrita é bastante lento, se comparado a filmes do tipo *cast*. Trabalhos sobre armazenamento óptico em filmes automontados de corantes não ligados à cadeia polimérica não constam na literatura. A figura 4.17 ilustra uma curva de armazenamento óptico para um filme de PAH/BY contendo 130 bicamadas (apenas o processo de escrita). Observa-se um tempo de escrita da ordem de 1000-1500 s. O fato interessante aqui é que o grupo azobenzeno no corante BY não está ligado quimicamente à cadeia polimérica de PAH.

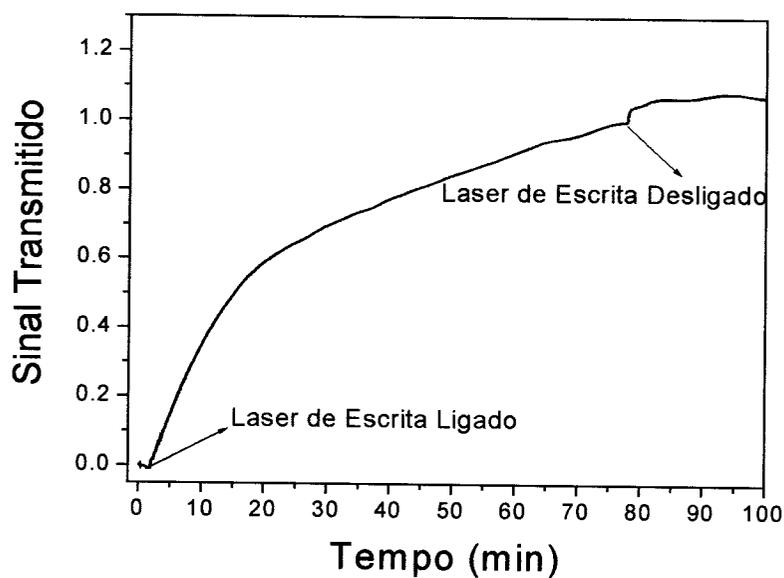


Figura 4.17 – Curva de armazenamento óptico em um filme automontado de PAH/BY contendo 130 bicamadas. Intensidade do laser = 200 mW/cm^2 .

Como mostrado na figura 4.17, o sinal devido à birrefringência não decai após o laser de escrita ser desligado, ao contrário do que acontece para todos os sistemas à base de azobenzeno relatados na literatura (independentemente do processo utilizado na fabricação dos filmes). Surpreendentemente observa-se que o sinal possui uma pequena evolução e se mantém estável por um período muito longo. Estes resultados foram observados para uma série de filmes analisados.

A evolução do sinal após o desligamento do laser merece especial atenção: É provável que este efeito seja devido à agregação do corante. Enquanto o laser está ligado, os cromóforos fotoisomerizam e tendem a se alinhar paralelamente entre si (numa direção perpendicular à direção da polarização do laser). Este alinhamento é favorável à agregação dos cromóforos, interagindo através das nuvens eletrônicas do anel benzênico, ou *π -stacking*. Contudo, efeitos térmicos e o processo de fotoisomerização contribuem de modo a que esta agregação seja minimizada. Ao se desligar o laser, qualquer efeito térmico antes presente é retirado, e como as moléculas já

estão alinhadas preferencialmente na direção induzida pelo laser, ocorre agregação. Esta agregação poderia intensificar o efeito de orientação e contribuir para o aumento do sinal.

O não decaimento do sinal implica que apesar dos altos valores do tempo de escrita, este sistema poderia ser aplicado em dispositivos para apenas leitura, uma vez que toda orientação induzida é conservada em condições ambientes por um tempo muito longo, devido às fortes interações eletrostáticas entre as camadas do filme.

4.4.3 *Fabricação de Grades de Relevo Superficiais*

A fotoinscrição de grades de relevo superficiais em filmes automontados de corantes de azobenzeno havia sido relatada anteriormente^[23] para o sistema PDAC/CR. Foi verificado através de medidas de espectroscopia de UV-VIS e FT-Raman que o mecanismo de formação de grades não era puramente óptico. Evidenciou-se que a fotodegradação dos cromóforos tem um papel importante no mecanismo de formação das grades, ou seja, o volume colapsado nas regiões iluminadas colabora para a deformação da superfície. Quanto ao sistema PAH/BY, estudos preliminares realizados pelo grupo de Lowell haviam indicado que grades não podiam ser eficientemente inscritas nesses filmes. Assim, optamos por preparar filmes automontados de PAH/BY modificando alguns parâmetros de deposição, principalmente o pH das soluções. Os filmes foram produzidos a partir de soluções com pHs próximos de 10. Neste pH, a solução de PAH está acima de seu valor de pKa (estimado em 9,7 para o grupo NH₂), e espera-se, portanto, que mais de 50% dos grupos amina não estejam protonados. Isto poderia diminuir a magnitude das interações eletrostáticas entre as camadas do filme, tornando mais fácil a fotoisomerização necessária à fabricação das grades. A idéia é obter um perfeito equilíbrio entre as forças de interação no filme, entre as cadeias poliméricas e as moléculas de corante. Tais interações não devem ser muito fortes para que o processo de isomerização possa ocorrer, e ao mesmo tempo devem ser suficientes para que o azocorante ancore e arraste as moléculas do polieletrólito (PAH ou PDAC) no processo de fotoinscrição das grades. Desta maneira, pôde-se inscrever com sucesso grades de relevo em filmes de PAH/BY. A figura 4.18 ilustra as imagens de AFM de uma grade de relevo inscrita em um filme automontado contendo 130 bicamadas de

PAH/BY. Foi usada polarização p para os feixes de escrita. O período selecionado foi de $2\ \mu\text{m}$, que é confirmado pela imagem de AFM. A amplitude da grade é da ordem de $190\ \text{nm}$.

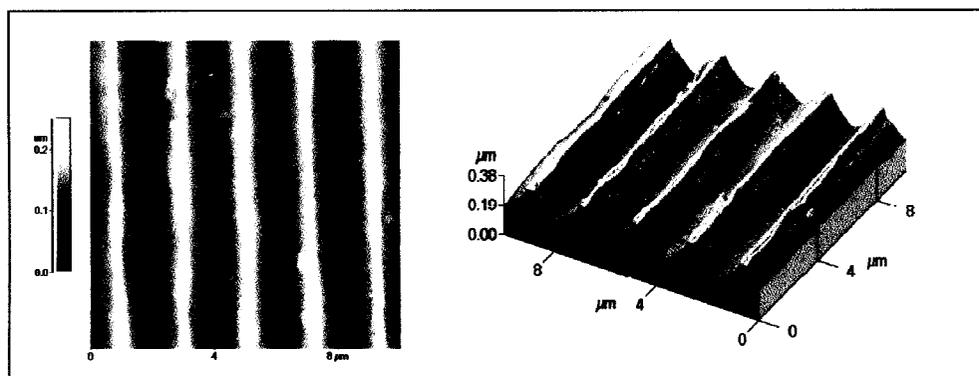


Figura 4.18 – Imagens de AFM em duas e três dimensões de uma grade de relevo inscrita em um filme com 130 bicamadas de PAH/BY.

A etapa subsequente à fabricação das grades foi a investigação dos mecanismos envolvidos no processo, principalmente se o transporte de massa é puramente óptico, como para o caso de filmes *cast* de polímeros de alta T_g , e da presença ou não de fotodegradação. Caso o processo envolvido seja puramente óptico, então o modelo do gradiente da força média ^[45] poderia ser aplicado. Uma das maneiras mais fáceis de testar a validade do modelo é investigar a dependência da polarização do feixe de laser no processo de fotoinscrição das grades. Como previsto pelo modelo ^[45], uma significativa deformação da superfície só é alcançada se existir uma componente do gradiente do campo elétrico na direção do vetor diretor da grade. O que significa afirmar que a utilização de feixes de laser com polarização s não levaria à formação de grades. A figura 4.19 mostra a intensidade do sinal difratado de 1ª ordem em função do tempo de inscrição de grades, para polarizações p e s .

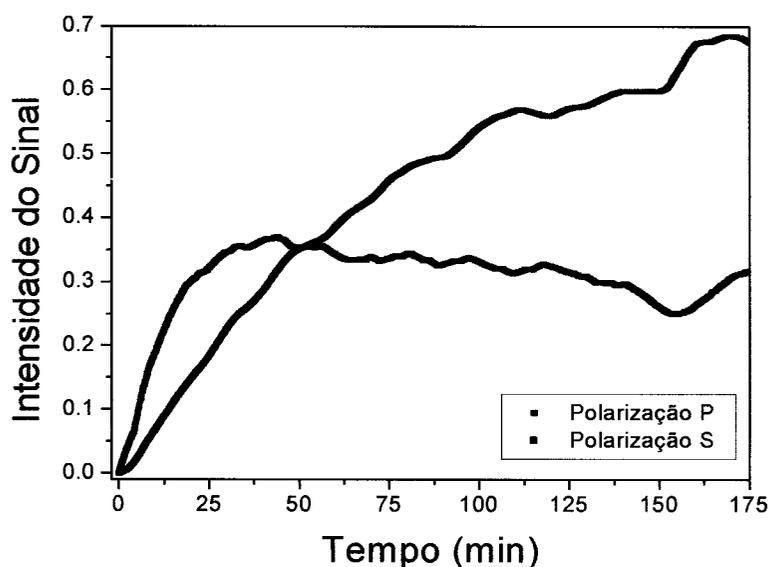


Figura 4.19 – Intensidade da 1ª ordem de difração em função do tempo de inscrição para grades inscritas com polarização p e s .

Para a polarização p , o sinal evolui e tende à saturação somente por volta de 160 min. Para polarização s , no entanto, o sinal satura logo após 35 min. A intensidade do sinal referente à polarização p é somente duas vezes maior do que para a polarização s , o que não era esperado de acordo com o modelo do gradiente da força ^[45]. Imagens de AFM, no entanto, revelam que a diferença na deformação no relevo para cada polarização é mais significativa. As figuras 4.20 e 4.21 ilustram as imagens de AFM de grades com amplitudes de 70 nm e 18 nm, produzidas com polarizações p e s respectivamente, em um filme contendo 150 bicamadas de PAH/BY.

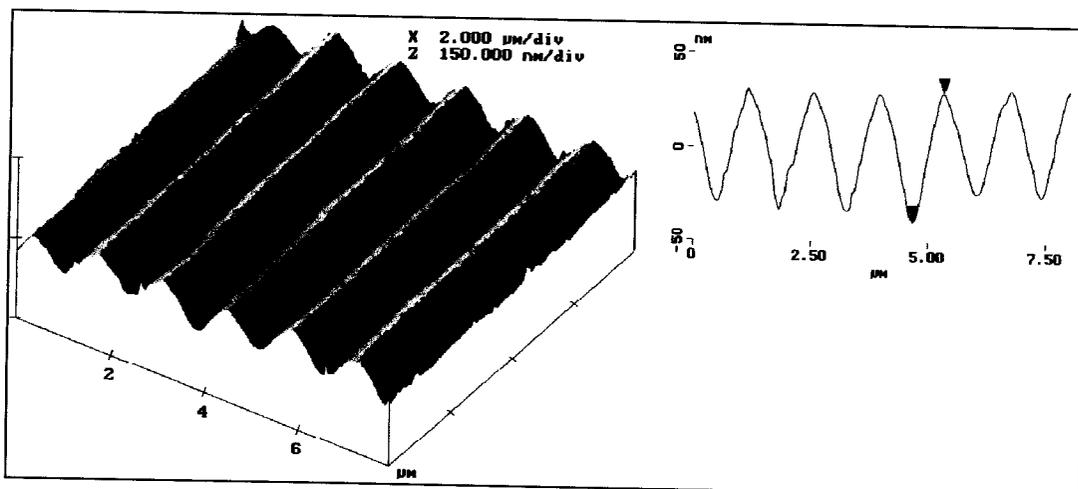


Figura 4.20 – Imagens de AFM e análise da seção transversal de uma grade de relevo inscrita utilizando-se feixes de laser com polarização P. Amplitude de 70 nm e período de 1,4 μm .

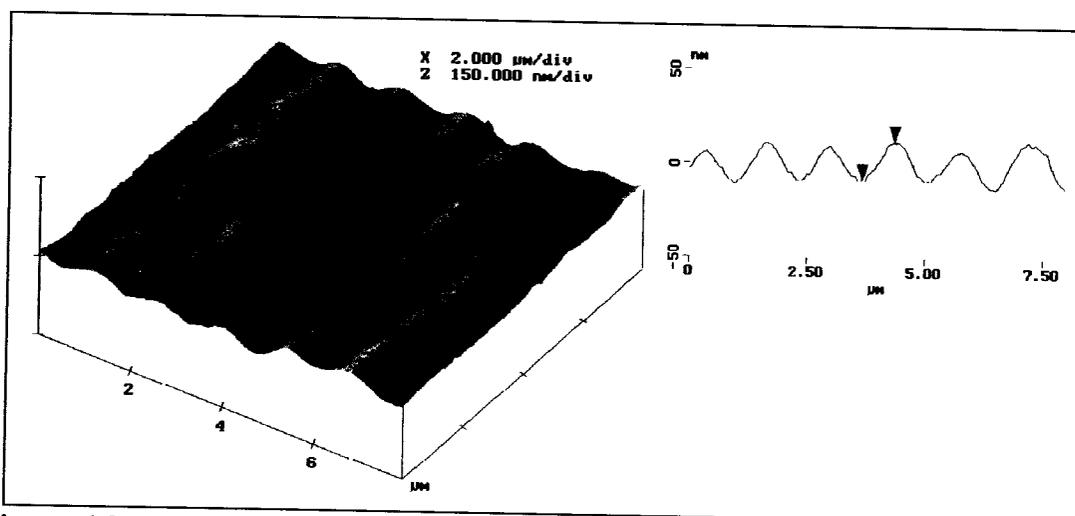


Figura 4.21 – Imagens de AFM e análise da seção transversal de uma grade de relevo inscrita utilizando-se feixes de laser com polarização S. Amplitude de 18 nm e período de 1,4 μm .

A análise das figuras indica um processo mais eficiente de formação de grades para polarizações do tipo p , apresentando amplitudes cerca de 4 vezes maiores em comparação à grade inscrita com polarização s . Vale ressaltar que nos filmes de PDAC/CR ^[23], grades inscritas com polarização p apresentaram somente o dobro da amplitude das grades inscritas com polarização s . Contudo, a amplitude das grades com

polarização s nos filmes de PAH/BY não é desprezível, ao contrário do que era esperado pelo modelo, sugerindo alguma influência da fotodegradação, entretanto não tão marcante quanto em outros sistemas ^[56].

4.4.4 Análise das Grades por micro-Espectroscopia Raman e seu Emprego ao Estudo da Fotodegradação Presente nos Filmes

A fotodegradação posterior ao processo de fabricação de grades foi avaliada inicialmente por espectroscopia UV-VIS. Os estudos foram realizados em filmes automontados de PAH/BY submetidos à irradiação de um feixe de laser de mesma intensidade daquele utilizado na fabricação das grades. Para comparação, os resultados são mostrados juntamente com os de um filme automontado do sistema PDAC/BY, na figura 4.22.

Comparado ao sistema PDAC/BY apresentado na figura 4.22, os filmes produzidos com PAH/BY apresentaram decaimento da absorção eletrônica, devido ao processo de fotodegradação, relativamente menor. Ressalta-se ainda que os níveis de fotodegradação encontrados para ambos os sistemas da figura 4.23 são menores que os relatados para os filmes de PDAC/CR ^[56]. De fato, através de medidas de micro-espectroscopia Raman, apresentadas a seguir, foi possível detectar fotodegradação no sistema PDAC/BY, mas não no sistema PAH/BY.

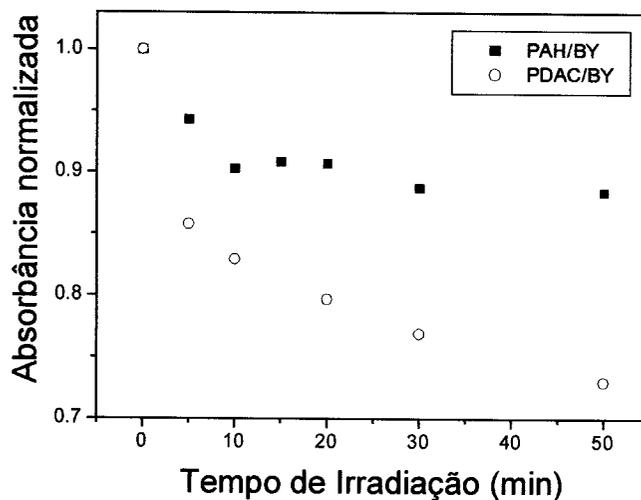


Figura 4.22 – Decaimento da absorbância máxima em função do tempo de exposição ao laser. Os resultados referentes ao sistema PDAC/BY foram cedidos por pesquisadores do grupo de Lowell.

A figura 4.23 mostra a imagem óptica de uma grade de relevo superficial inscrita em um filme automontado de PAH/BY, visualizada no equipamento de micro-Raman. Pode-se observar que o período da grade é de $2\ \mu\text{m}$, consistente com a grade mostrada na figura 4.18. As linhas brilhantes correspondem aos vales das grades enquanto as linhas escuras correspondem aos picos.



Figura 4.23 – Imagem óptica de uma grade de relevo obtida no microscópio óptico do equipamento de micro-espectroscopia Raman. Aumento = 100 x.

Como o feixe de laser utilizado na obtenção do espalhamento Raman pode ser focado em uma área de cerca de $1\ \mu\text{m}^2$, tem-se a possibilidade de obter espectros de espalhamento diretamente do vale ou do pico da grade, além de uma região fora da grade, utilizada como referência. As figuras 4.24 e 4.25 mostram os espectros de espalhamento Raman obtidos para estas três regiões: fora da grade, no pico e no vale de uma grade inscrita em um filme PAH/BY com 130 bicamadas e um filme de PDAC/BY com 160 bicamadas, respectivamente. Os espectros mostrados da figura 4.24 não possuem correção de linha de base. É importante destacar que não há variação nenhuma em relação à intensidade relativa dos picos, ou seja, a taxa sinal-ruído é a mesma para os espectros coletados fora (região não iluminada), ou dentro das grades (região iluminada).

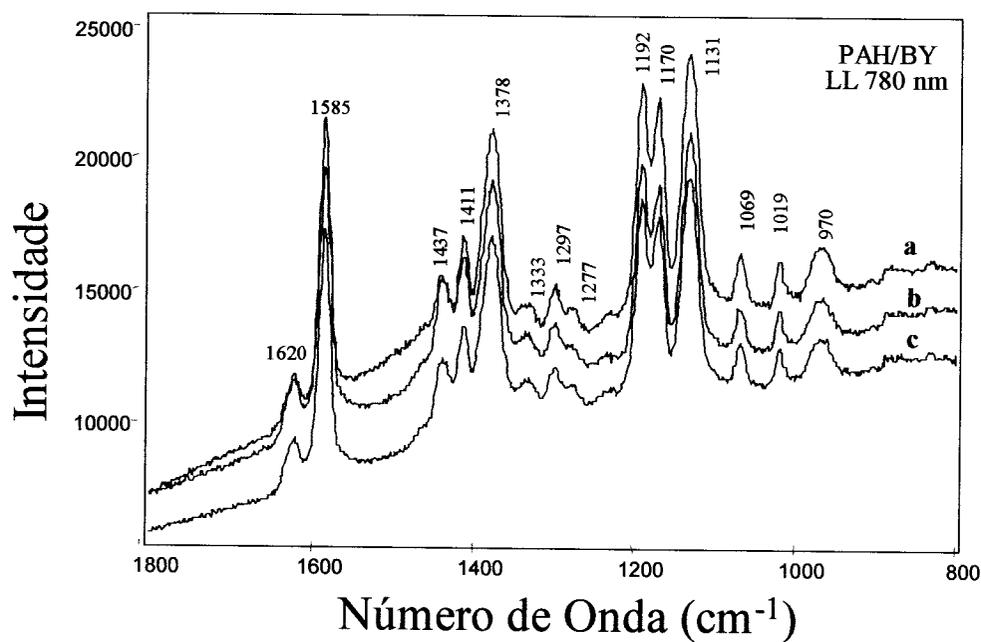


Figura 4.24 – Espectros de espalhamento Raman obtidos em três regiões diferentes de um filme automontado de PAH/BY: a) linha escura na imagem óptica, b) fora da grade, c) linha clara na imagem óptica.

Resultado similar é observado na figura 4.25, para um filme de PDAC/BY, ou seja, não se observam diferenças entre as intensidades relativas dos espectros coletados fora ou no interior da grade. Embora seja possível observar uma diminuição na intensidade de todo o background nas regiões do interior da grade não se pode afirmar que seja devido à fotodegradação.

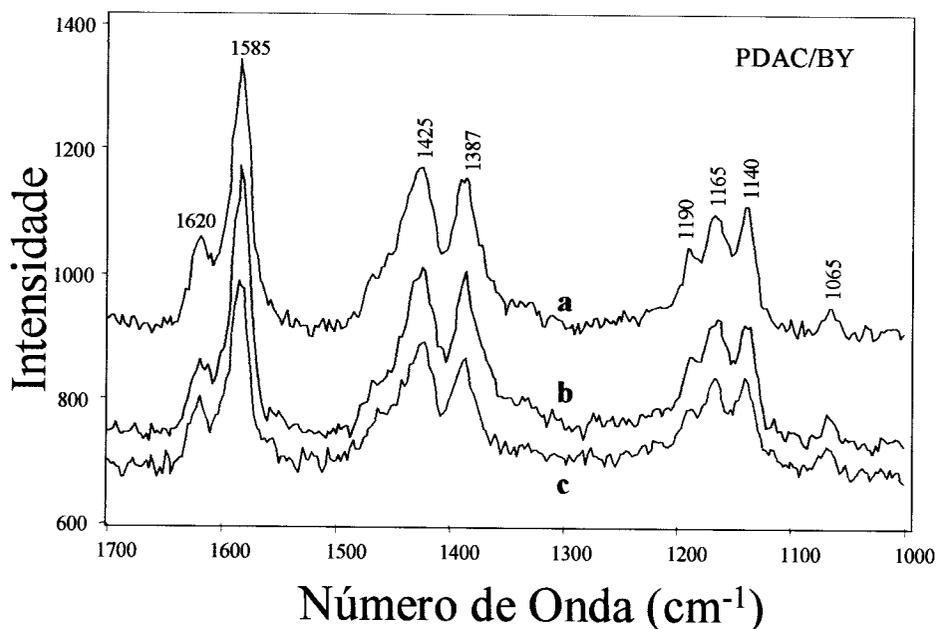


Figura 4.25 – Espectros de espalhamento Raman obtidos em três regiões diferentes de um filme automontado de PAH/BY: a) fora da grade, b) linha clara na imagem óptica, c) linha escura na imagem óptica.

Esperávamos que se ocorresse fotodegradação durante a inscrição das grades, haveria diferença nas intensidades dos picos Raman, como observado em filmes de PDAC/CR ^[56] em que se constatou degradação. Para maior clareza, apresentamos na figura 4.26 os espectros de espalhamento Raman coletados fora e dentro de grades inscritas em um filme de PDAC/CR. Estes resultados são descritos na referência [56]. Nos filmes de PDAC/CR, além da variação bastante evidente na intensidade dos picos dos espectros coletados no interior da grade, aparece uma banda em torno de 1500 cm⁻¹, proveniente de estruturas de carbono-carbono termodegradadas ^[57]. Tais evidências de fotodegradação, no entanto, não puderam ser visualizadas nos filmes produzidos com o corante BY.

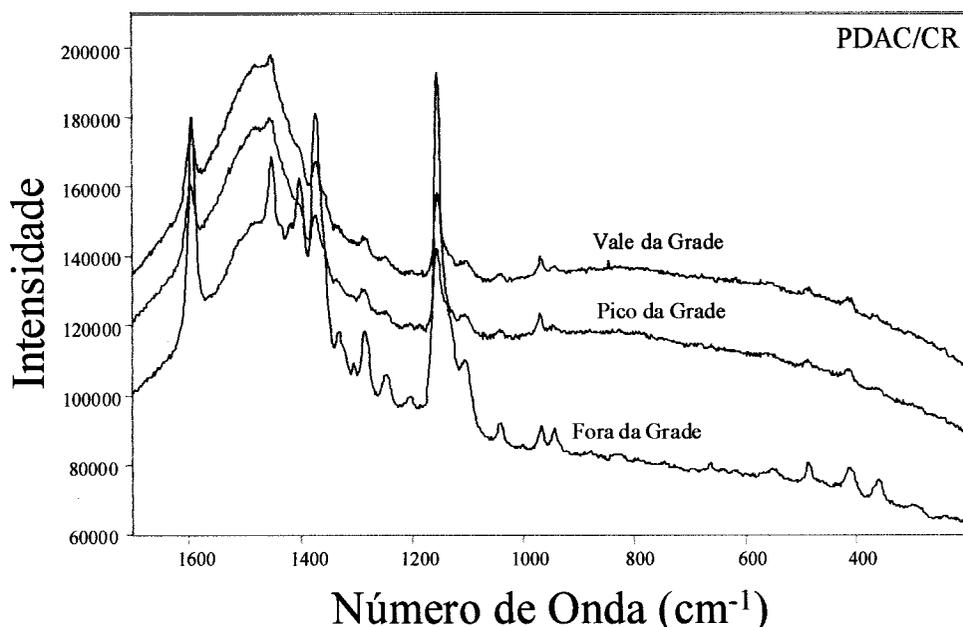


Figura 4.26 – Espectros de espalhamento Raman obtidos em três regiões diferentes de um filme automontado de PDAC/CR. Figura extraída da referência [56].

Para evidenciar que o processo de fotodegradação nos filmes PAH/BY poderia ser visualizado por micro espectroscopia Raman, foi irradiada uma região da mesma amostra utilizada na figura acima, com um feixe de laser em 514 nm, de alta intensidade (aproximadamente $1,5 \text{ W/cm}^2$). O resultado é mostrado na figura 4.27, com um espectro bastante diferente daqueles apresentados na figura 4.24. Pode-se notar o aparecimento de uma banda larga em torno de 1500 cm^{-1} , além de um ‘background’ abaixo de todo espectro, evidências do processo de fotodegradação, como observado nos filmes de PDAC/CR (figura 4.26) [56].

O fato de fotodegradação ter sido observada por espectroscopia eletrônica nos filmes irradiados, mas não por Raman, não é surpreendente. Material fotodegradado apresenta normalmente baixo espalhamento, o que contribui para o incremento do *background* nos espectros de Raman. Portanto, um decaimento da absorção eletrônica deveria corresponder a uma diminuição dos picos de espalhamento Raman, o que resultaria numa menor relação sinal-ruído, como observado para o sistema PDAC/CR [56]. Contudo, é possível que a não observação de fotodegradação por Raman no sistema PAH/BY seja devida ao menor grau de fotodegradação neste sistema.

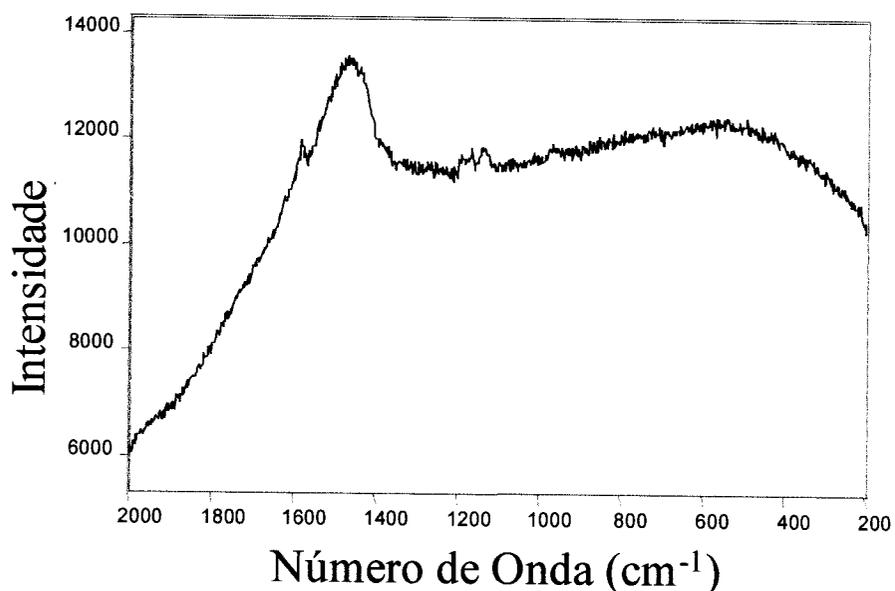


Figura 4.27 – Espectro de espalhamento Raman obtido na mesma amostra apresentada na figura 4.24, após irradiação com laser de alta intensidade por 2 h.

Uma maneira alternativa de investigarmos a presença de fotodegradação nos sistemas PDAC/BY e PAH/BY foi pela análise da fluorescência coletada no equipamento de micro-espectroscopia Raman, comparando-se os espectros de uma determinada região do filme, antes e depois de ser irradiada com luz laser. Como já havíamos observado anteriormente, no sistema PDAC/CR ^[56], a fotodegradação faz com que haja uma diminuição significativa no espectro de fluorescência. Estas análises são mostradas nas figuras 4.28 e 4.29, para os filmes de PDAC/BY e PAH/BY, respectivamente. Os filmes foram irradiados com laser em 514,5 nm, intensidade de 125 mW/cm², durante 1,5 h.

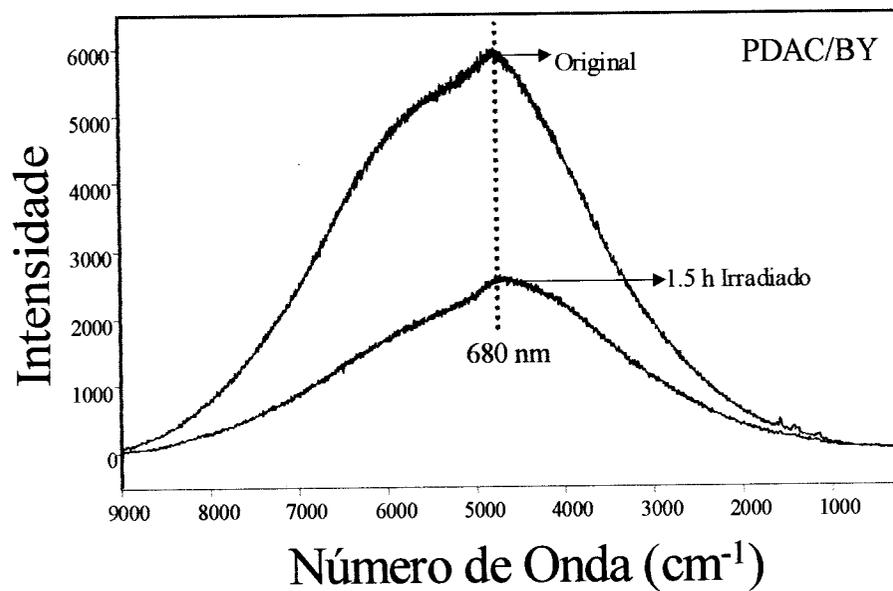


Figura 4.28 – Espectro de fluorescência coletado no equipamento de micro-espectroscopia Raman, para o filme de PDAC/BY, com laser de excitação em 514,5 nm.

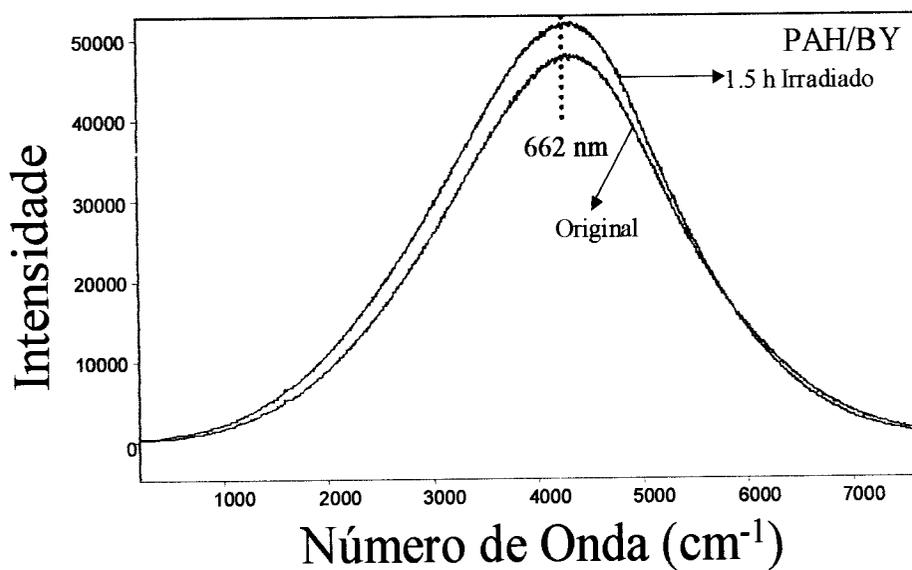


Figura 4.29 – Espectro de fluorescência coletado no equipamento de micro-espectroscopia Raman, para o filme de PAH/BY, com laser de excitação em 514,5 nm.

A investigação da presença de fotodegradação por fluorescência mostrou-se mais eficaz, em comparação à análise dos espectros de espalhamento Raman, pois permitiu verificar que a intensidade da fluorescência diminuiu cerca de 60% após a irradiação do filme de PDAC/BY. Esse decaimento é característico da presença de material fotodegradado. Para o filme de PAH/BY, no entanto, este decaimento não foi observado. Ao contrário do que esperávamos, um pequeno aumento da intensidade da fluorescência foi observado após a irradiação da amostra. A explicação para este fato inusitado não é trivial. Contudo, podemos sugerir que o aumento da fluorescência seja devido, por exemplo, à mudanças na rugosidade da amostra durante a irradiação, tornando mais eficiente o espalhamento Raman. De qualquer forma, o fato interessante é que se pôde verificar matéria degradada nos filmes de PDAC/BY, mas não nos de PAH/BY.

A versatilidade da técnica de micro-espectroscopia Raman foi também explorada no estudo de mapeamento em linha. Conforme descrito no item 3.3.4, neste processo, vários espectros são coletados ao longo de uma linha sobre a amostra. A partir destes espectros, o software permite *plotar* a intensidade de apenas um pico (geralmente o mais proeminente) ao longo da distância analisada. Desta forma, obtemos uma curva do tipo mostrado na figura 4.30, em que a intensidade do pico a 1597 cm^{-1} varia ao longo da grade, sendo maior nos picos do que nos vales da grade. Essa diferença na intensidade está relacionada com o ajuste de foco do equipamento: O foco é ajustado em uma região plana, ao passar por picos e vales, a intensidade do sinal é aumentada ou diminuída, respectivamente. Assim, obtém-se a modulação da grade em duas dimensões. Pode-se observar que a quantidade de pontos de máxima ou mínima intensidade por um determinado comprimento corresponde ao período de $2\text{ }\mu\text{m}$, consistente com o período observado por microscopia óptica ou AFM. A resolução, contudo, não é tão grande quanto nas imagens de AFM.

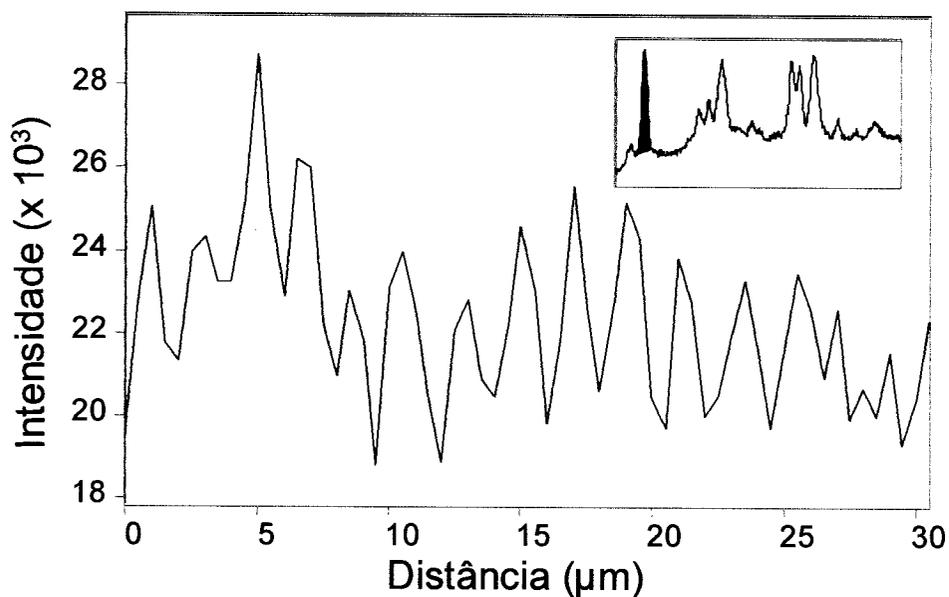


Figura 4.30 – Variação de intensidade do pico a 1597 cm^{-1} (*inset*) ao longo de $30\text{ }\mu\text{m}$ sobre uma grade de relevo em um filme PAH/BY.

Se ao invés de plotarmos a intensidade de apenas um pico, plotarmos a variação de intensidade de todos os espectros coletados no mapeamento em um gráfico em 3 dimensões, obtemos uma imagem da modulação da grade de relevo, como mostra a figura 4.31.

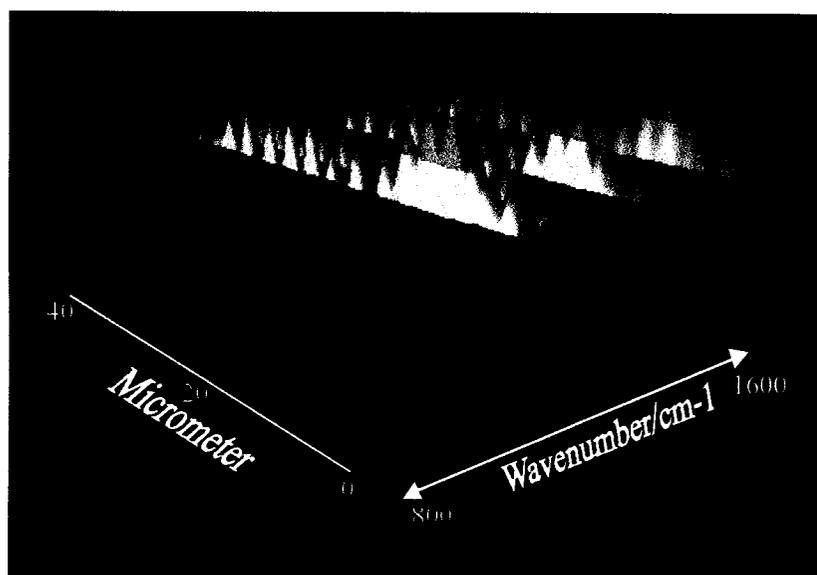


Figura 4.31 – Imagem tridimensional da variação dos espectros de Raman obtidos no mapeamento. A parte superior da curva revela a modulação da grade.

As cores estão relacionadas com a intensidade do sinal. A modulação da grade é aparente na parte superior da curva, e todo o espectro segue esta modulação.

A análise por mapeamento Raman foi satisfatoriamente aplicada à avaliação da defasagem entre as grades de relevo e o padrão de interferência aplicado à amostra para o sistema PDAC/CR ^[56]. Comparando-se o mapeamento de apenas um pico com o mapeamento de todo o *background*, foi observado que os picos das grades correspondiam às regiões menos iluminadas da amostra, que continham menor quantidade de material degradado. Isto mostrou que as grades eram defasadas de 180° em relação ao padrão de interferência. Análise similar não foi possível para o sistema PAH/BY, novamente devido à não visualização de fotodegradação nos espectros. Assim, nada se pode inferir a respeito da defasagem das grades para o sistema PAH/BY.

Em resumo, foi possível verificarmos que o nível de material fotodegradado nos filmes feitos com BY é significativamente menor, se comparados aos filmes de PDAC/CR. Além disso, a quantidade de material degradado em filmes de PDAC/BY é maior do que em filmes de PAH/BY, nos quais não foi possível detectarmos fotodegradação por micro-espectroscopia Raman. A causa desta diferença está provavelmente associada às diferenças nos procedimentos experimentais utilizados nos dois sistemas.

4.5 Conclusões

Fenômenos fotoinduzidos como birrefringência e inscrição de grades de relevo foram explorados com sucesso em filmes automontados de um copolímero contendo um cromóforo de azobenzeno (Ma-co-DR13) ou a base de uma azocorante (BY). Uma análise da morfologia em filmes de PAH/Ma-co-DR13 revela uma estrutura definida composta de grão coalescente, referida na literatura como crescimento colunar. O processo de adsorção de uma camada do copolímero ao substrato ocorre em dois estágios, sendo um lento e um rápido, com tempos característicos da ordem de 6 e 100 s, respectivamente. Além disto, verificamos que o processo de adsorção satura após cerca de 400 s de imersão.

Os filmes de PAH/Ma-co-DR13 mostraram-se susceptíveis à fotoindução da birrefringência, porém, com tempos de escrita superiores aos relatados em sistemas do tipo *cast*. Este tempo, no entanto, pode ser controlado pela presença ou não de água no filme. Estudos sobre o efeito da água no tempo de escrita mostraram que a presença de água nos filmes reduz a magnitude das interações iônicas entre as camadas, aumentando a mobilidade e a capacidade do cromóforo de fotoreorientar, diminuindo significativamente o tempo de escrita.

Grades de relevo superficiais foram inscritas em filmes contendo o azocorante BY. Mostramos por análises de micro-espectroscopia Raman que o nível de fotodegradação em filmes de PDAC/BY é maior do que para os filmes de PAH/BY. Esta diferença está provavelmente associada às diferenças no polieletrólito e nas condições experimentais de fabricação dos filmes.

4.6 Referências

- [1] RAU, H. Azo Compounds. IN: DÜRR, H. *Photochromism*, Amsterdam, The Netherlands, Elsevier Science Publishers B.V., 1990; Ch. 4, p.165-192.
- [2] XIE, S., NATANSOHN, A., ROCHON, P. *Chem. Mater.*, v.5, p.403, 1993.
- [3] MENG, X., NATANSOHN, A., ROCHON, P. *J. Polym. Sci., Part-B: Polym. Phys.*, v.34, p.1461, 1996.
- [4] OKADA, S., MATSUDA, H., MASAKI, A., NAKANISHI, H., ABE, T., ITO, H. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v.31, p.365, 1992.
- [5] CHEN, M., YU, L., DALTON, L.R., SHI, Y., STEIER, W.H. *Macromolecules*, v.24, p.5421, 1991.
- [6] MAACK, J., AHUJA, R.C., MOBIUS, D., TACHIBANA, H., MATSUMOTO, M. *Thin Solid Films*, v.242, p.122, 1994.
- [7] NATANSOHN, A., ROCHON, P., BARRET, C., HAY, A. *Chem. Mater.*, v.7, p.1612, 1995.
- [8] HO, M., NATANSOHN, A., ROCHON, P. *Macromolecules*, v.29, p.44, 1996.
- [9] LEE, T.S., KIM, D.Y., JIANG, X.L., LI, L., KUMAR, J., TRIPATHY, S.K. *Macromol. Chem. Phys.*, v.198, p.2279, 1997.
- [10] BIAN, S., WILLIAMS, J.M., KIM, D.Y., LI, L., BALASUBRAMANIAN, S., KUMAR, J., TRIPATHY, S.K. *J. Appl. Phys.*, v.86, n.8, p.4498, 1999.

- [11] ITOH, M., HARADA, K., MATSUDA, H., OHNISNI, S., PARFENOV, A., TAMAOKI, N., YATAGAI, T. *J. Phys. D, Appl. Phys.*, v.31, p.463, 1998.
- [12] SAIBI, R.L., NAKATANI, K., DELAIRE, J.A., DUMONT, M., SEKKAT, Z. *Chem. Mater.*, v.5, p.229, 1993.
- [13] HUGEL, T., HOLLAND, N.B., CATTANI, A., MORODER, L., SEITZ, M., GAUB, H.E. *Science*, v.296, p.1103, 2002.
- [14] DHANABALAN, A., MENDONÇA, C.R., BALOGH, D.T., MISOGUTI, L., CONSTANTINO, C.J.L., GIACOMETTI, J.A., ZILIO, S.C., OLIVEIRA JR., O.N. *Macromolecules*, v.32, p.5277, 1999.
- [15] MENDONÇA, C.R., DHANABALAN, A., BALOGH, D.T., MISOGUTI, L., SANTOS JR., D.S., PEREIRA-DA SILVA, M. A., GIACOMETTI, J. A., ZILIO, S.C., OLIVEIRA JR., O. N. *Macromolecules*, v.32, p.1493, 1999.
- [16] BIAN, S., LI, L., KUMAR, J., KIM, D.Y., WILLIAMS, J., TRIPATHY, S.K. *Appl. Phys. Lett.*, v.73, n.13, p.1817, 1998.
- [17] GILLBERG, G., LEUBE, H., MCKENZIE, L., PRUKSARNUKUL, L., REEDER, L. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.53, p.687, 1994.
- [18] YAMAMOTO, T., YONEYAMA, S., TSUTSUMI, O., KANAZAWA, A., SHIONO, T., IKEDA, T. *J. Appl. Phys.*, v.88, p. 2215, 2000.
- [19] BROWER, S.C., HAYDEN, L.M. *Appl. Phys. Lett.*, v.63, n.15, p.2059, 1993.
- [20] STÄHELIN, M., BURLAND, D.M., EBERT, M., MILLER, R.D., SMITH, B.A., TWIEG, R. J., VOLKSEN, W., WALSH, C.A. *Appl. Phys. Lett.*, v.61, n.14, p.1626, 1992.
- [21] LVOV, Y., YAMADA, S., KUNITAKE, T. *Thin Solid Films*, v.300, p.107, 1997.
- [22] LEE, S.H., BALASUBRAMANIAN, S., KIM, D.Y., VISWANATHAN, N.K., BIAN, S., KUMAR, J., TRIPATHY, S.K. *Macromolecules*, v.33, p.6534, 2000.
- [23] HE J-A., BIAN S.P., LI L., KUMAR J., TRIPATHY S.K., SAMUELSON L.A. *Appl. Phys. Lett.*, v.76, p.3233, 2000.
- [24] – HE, J-A., BIAN, S., LI, L., KUMAR, J., TRIPATHY, S.K. *J. Phys. Chem. B*, v.104, p.10513, 2000.
- [25] NATANSOHN, A., ROCHON, P., GOSELIN, J., XIE, S. *Macromolecules*, v.25, p.2268, 1992.
- [26] HO M.-S., NATANSOHN, A., BARRET, C., ROCHON, P. *Can. J. Chem.*, v.73, p.1773, 1995.
- [27] SAREMI, F., TIEKE, B. *Adv. Mat.*, v.10, p.388, 1998.
- [28] ZUCOLOTTO, V., MENDONÇA, C. R., DOS SANTOS JR., D.S., BALOGH, D.T., ZILIO, S.C., OLIVEIRA JR., O.N., CONSTANTINO, C.J.L., AROCA, R.F. *Polymer*, v.43, n.17, p.4645, 2002.

- [29] DANTE,S., ADVINCULA, R., FRANK, C.W., STROEVE, P. *Langmuir*, v.15, p.193, 1999.
- [30] TOUTIANOUSH, A., SAREMI, F., TIEKE, B. *Materials Sci. and Engineering C*, v.8-9, p.343, 1999.
- [31] HONG, J.-D., PARK, E.-S., PARK, A.-L. *Langmuir*, v.15, p.6515, 1999.
- [32] TODOROV, T., NIKOLOVA, L., TOMOVA, N. *Appl. Opt.*, v.23, p.4309, 1984.
- [33] KIM, D.Y., TRIPATHY, S.K., LI, L., KUMAR, J. *Appl. Phys. Lett.*, v.66, p.1166, 1995.
- [34] ROCHON, P., BATALLA, E., NATANSOHN, A. *Appl. Phys. Lett.*, v.66, p.136, 1995.
- [35] RAMANUJAM, P.S., HOLME, N.C.R., HVILSTED, S. *Appl. Phys. Lett.*, v.68, p.1329, 1996.
- [36] HOLME, N.C.R., NIKOLOVA, L., RAMANUJAM, P.S., HVILSTED, S. *Appl. Phys. Lett.*, v.70, p.1518, 1997.
- [37] ZUCOLOTTO, V., HE, J-A., CONSTANTINO, C., BARBOSA NETO, N.M., RODRIGUES JR., J.J., MENDONÇA, C.R., ZÍLIO, S.C., LI, L., AROCA, R.F., OLIVEIRA JR., O.N., KUMAR, J., *Polymer*, v.44, n.20, p.6129, 2003.
- [38] FREY, L., DARRACQ, B., CHAPUT, F., LAHLIL, K., JONATHAN, J.M., ROOSEN, G., BOILOT, J.P., LEVY, Y. *Opt Commun.*, v.173, p.11, 2000.
- [39] OLIVEIRA JR., O.N., LI, L., KUMAR, J., TRIPATHY, S.K. Surface relief gratings on azobenzene-containing films. IN: SEKKAT, Z., KNOLL, W. *Photoreactive Organic Thin Films*, 1st Ed. San Diego, CA, Academic Press, 2002, p.429-486.
- [40] HOLME, N.C.R., NIKOLOVA, L., NORRIS, T.B., HVILSTED, S., PEDERSEN, M., BERG, R.H., RASMUSSEN, P.H., RAMANUJAM, P.S. *Macromolecular Symposia*, v.137, p.83, 1999.
- [41] HOLME, N.C.R., NIKOLOVA, L., HVILSTED, S., RASMUSSEN, P.H., BERG, R.H., RAMANUJAM, P.S. *Appl. Phys. Lett.*, v.74, p.519, 1999.
- [42] BARRETT, C.J., NATANSOHN, A.L., ROCHON, P.L. *J. Phys. Chem.*, v.100, p.8836, 1996.
- [43] BARRETT, C.J., ROCHON, P.L., NATANSOHN, A.L. *J. Chem. Phys.*, v.109, p.1505, 1998.
- [44] ASHKIN, A., DZIEDZIC, J.M., BJORKHOLM, J.E., CHU, S. *Opt. Lett.*, v.11, p.288, 1986.
- [45] KUMAR, J., LI, L., JIANG, X.L., KIM, D.Y., LEE, T.S., TRIPATHY, S. *Appl. Phys. Lett.*, v.72, p.2096, 1998.
- [46] VISWANATHAN, N.K., BALASUBRAMANIAN, S., LI, L., TRIPATHY, S.K., KUMAR, J. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v.38, p.5928, 1999.

- [47] VISWANATHAN, N.K., BALASUBRAMANIAN, S., LI, L., KUMAR, J., TRIPATHY, S.K. *J. Phys. Chem.B*, v.102, p. 6064, 1998.
- [48] MENZEL, H., WEICHART, B., SCHMIDT, A., PAUL, S., KNOLL, W., STUMPE, J., FISCHER, T., *Langmuir*, v.10, p.1926, 1994.
- [49] FERREIRA, M. Filmes Poliméricos Ultra-Finos Fabricados pela Técnica de Langmuir Blodgett e Automontagem, São Carlos, 1994. 124p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [50] RAPOSO, M.F.C. Processos de Adsorção em Filmes Automontados de Poli(o-metoxianilina): Evidência de Pontes de Hidrogênio além da Interação Iônica, São Carlos, 1999. 237p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [51] TSUKRUK, V.V., RINDERSPACHER, F., BLIZNYUK, V.N. *Langmuir*, v.13, p.8, 1997.
- [52] SOUZA, N.C., OLIVEIRA JR, O.N., Comunicação Pessoal.
- [53] RAPOSO, M., PONTES, R.S., MATTOSO, L.H.C., OLIVEIRA JR. O.N. *Macromolecules*, v.30 n.20, p.6095, 1997.
- [54] MACHLIN E.S. *An Introduction to Aspects of Thermodynamics and Kinetics Relevant to Materials Science*, Giro Press: Croton-on-Hudson, NY, 1991, p. 192.
- [55] SEKI, T., KOJIMA, J., ICHIMURA, K. *Macromolecules*, v.33, p.2709, 2000.
- [56] CONSTANTINO, C.J.L.; AROCA, R.F.; HE, J.-A.; ZUCOLOTTI, V.; LI, L.; OLIVEIRA JR., O.N.; KUMAR, J.; TRIPATHY, S.K. *Appl. Spectroscopy*, v.56, n.2, p.187, 2002.
- [57] TSANG, J.C., DEMUTH, J.E., SANDA, P.N. AND KIRTLEY, J.R. *Chem. Phys. Letters*, v.76, p.54, 1980.

Capítulo 5. Filmes Automontados de Ftalocianinas

5.1 Filmes Automontados de Compostos de Coordenação Macrocíclicos

Dentre os compostos de coordenação macrocíclicos organometálicos, as porfirinas e ftalocianinas metálicas têm sido bastante estudadas pelas suas potenciais aplicações em micro-eletrônica, dispositivos fotosensíveis, sensores analíticos, memória óptica, etc. Tais aplicações são responsáveis pelo grande interesse que estes materiais despertam em áreas como a eletrônica molecular ^[1]. Dentre as propriedades que as tornam atraentes podemos citar sua intensa coloração, alta estabilidade química e térmica, atividade eletroquímica bem definida e semicondutividade e não-toxicidade.

A fabricação de filmes finos de compostos de coordenação macrocíclicos tem sido relevante em muitos aspectos devido às vantagens obtidas pela manipulação destes materiais no estado sólido, permitindo que parâmetros como espessura e arquitetura molecular sejam controlados e otimizados para aplicações específicas. Embora a maioria dos filmes produzidos com ftalocianinas advenha de técnicas de sublimação ou *chemical vapor deposition* (CVD), devido à solubilidade bastante restrita desses materiais, um número grande de trabalhos tem sido realizado com filmes ultrafinos de ftalocianinas através da técnica de LB ^[2-4]. Além desta técnica, alguns poucos trabalhos recentes mostram o emprego de ftalocianinas metálicas na fabricação de filmes automontados. A chave para a fabricação destes filmes é a incorporação de grupos sulfônicos às ftalocianinas, conferindo solubilidade e a possibilidade de que estes materiais sejam empregados em conjunto com polieletrólitos convencionais nos filmes automontados.

Em uma série de trabalhos, Li et al. ^[5-7] relataram a fabricação e o estudo de filmes automontados de ftalocianina tetrasulfonada de níquel (NiTsPc). Experimentos de refletividade de raios X em filmes de NiTsPc e poli(cloreto de dialildimetil amônio) (PDAC) depositados sobre lâminas de silício indicaram que as primeiras bicamadas possuem espessura de 2 nm. Este valor decresce até aproximadamente 0,8 nm com o aumento do número de bicamadas. Neste caso, com base em resultados de espectroscopia por FTIR, os autores sugerem que nas primeiras bicamadas, as moléculas

de ftalocianinas são depositadas com orientação perpendicular ao substrato. Para filmes depositados sobre lâminas de vidro, este efeito não foi verificado, com a espessura das bicamadas mantendo-se constante em cerca de 1 nm. Estes valores de espessura foram utilizados como constantes em medidas de elipsometria, na determinação de parâmetros como índice de refração e coeficiente de extinção. Os filmes apresentaram valores de índice de refração entre 1,6 e 1,8.

Filmes automontados de NiTsPc foram também empregados na modificação das propriedades eletrônicas de superfícies condutoras ou semicondutoras de vidro recobertos com TiO₂ ou óxido condutor (ITO), respectivamente [8-10]. Os autores verificaram que a deposição de camadas de PDAC ou NiTsPc faz com que a função trabalho do ITO seja variada de 500 mV a 100 mV, dependendo de qual seja a última camada: PDAC ou NiTsPc, respectivamente. De posse desses resultados, filmes automontados de PDAC/NiTsPc foram também analisados em função de suas propriedades fotovoltaicas.

As propriedades eletroquímicas de filmes automontados com ftalocianina tetrasulfonada de cobalto (CoTsPc) e PDAC foram analisadas por Lvov et. al. [11]. Os autores mostraram que o processo de oxi-redução em filmes contendo de 1 a 5 bicamadas é controlado por difusão, com o coeficiente de difusão de cargas estimado em 10^{-13} cm²/s, para um filme com 5 bicamadas.

Nos trabalhos acima citados, mostra-se através de técnicas espectroscópicas que as interações entre a ftalocianina e o polieletrólito ocorrem entre os grupos ionizados do poliacrílico (geralmente grupos NH₃⁺) e os grupos sulfônicos (SO₃⁻) da ftalocianina. Em nossos trabalhos com filmes de PAH/FeTsPc, no entanto, verificamos que além destas interações, é possível haver ligações entre os grupos não ionizados do polieletrólito (no nosso caso, os grupos NH₂ da PAH) e o átomo central metálico da ftalocianina. Estes resultados são mostrados a seguir.

5.2 Resultados Referentes ao Sistema PAH/FeTsPc

Os filmes automontados de PAH/FeTsPc foram preparados de acordo com as condições descritas no item 3. A figura 5.1 ilustra os espectros de absorção UV-VIS para FeTsPc em solução aquosa e para um filme automontado de PAH/FeTsPc contendo 55 bicamadas. A absorbância é devida à FeTsPc, pois a PAH não absorve nesta região. O pico em 676 nm, correspondente à banda Q da ftalocianina, é devido à absorção eletrônica de espécies monoméricas, ao passo que o ombro em 615 nm é devido à absorção por espécies diméricas, geralmente ligadas por moléculas de O₂ [1, 12, 13]. Observa-se um deslocamento do pico em 676 nm na solução para 667 nm no filme, que pode estar relacionado a dois fatores: i) empilhamento ou π -stacking das moléculas de FeTsPc em uma conformação face a face ou ii) presença de interações entre o átomo de ferro com grupamentos NH₂ não protonados da PAH. Esta última hipótese é corroborada por espectroscopia FTIR e será discutida adiante.

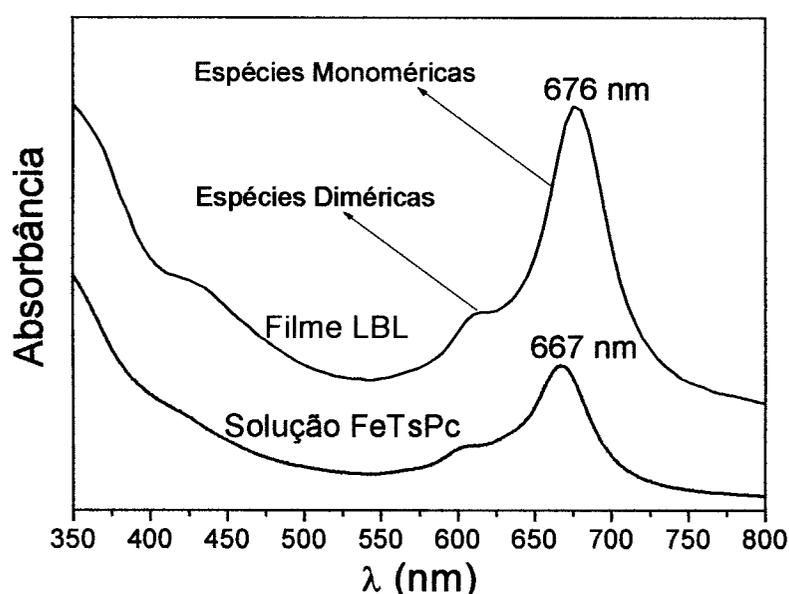


Figura 5.1 – Espectros de absorção eletrônica para solução aquosa de FeTsPc e para um filme automontado contendo 55 bicamadas de PAH/FeTsPc.

A figura 5.2 mostra que a absorção no pico do espectro UV-VIS e no ombro em 615 nm cresce linearmente com o número de bicamadas de PAH e FeTsPc sobre um substrato de vidro. Ou seja, uma mesma quantidade de moléculas de FeTsPc é adsorvida a cada etapa de deposição. A espessura média dos filmes, obtida por perfilometria, é de 11 Å por bicamada, para os filmes depositados sobre vidro. Segundo a literatura, filmes automontados de PDAC e ftalocianina tetrasulfonada de níquel, PDAC/NiTsPc, têm espessura de 10,5 Å por bicamada para filmes depositados sobre quartzo ^[6]. Neste mesmo trabalho, os autores observaram que para filmes depositados sobre lâminas de silício, a espessura de cada bicamada foi de 20 Å para as primeiras bicamadas depositadas, sugerindo que as moléculas de NiTsPc estariam orientadas perpendicularmente ao substrato, o que poderia explicar os elevados valores da espessura para as primeiras bicamadas.

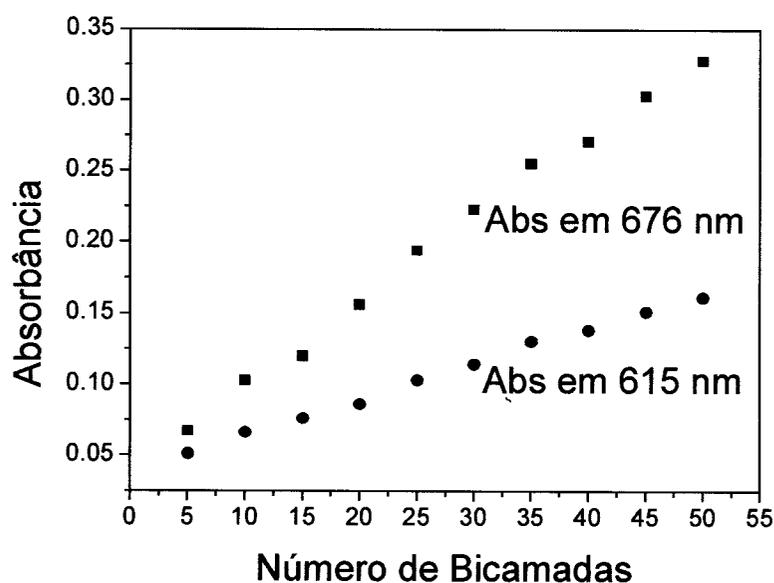


Figura 5.2 – Incremento da absorbância em 615 e 676 nm em função do número de bicamadas depositadas de PAH/FeTsPc.

As interações moleculares entre PAH e FeTsPc foram estudadas por espectroscopia FTIR modo transmissão, espectroscopia no infravermelho modo reflexão, (*Reflection Absorption Infrared Spectroscopy* - RAIRS) e micro-espectroscopia Raman. Análises de FTIR foram realizadas em filmes de PAH pura (filmes *cast*), de

FeTsPc pura (em pastilhas de KBr) e em filmes automontados de PAH/FeTsPc com 50 bicamadas, depositados sobre lâminas de silício. Os espectros são mostrados na figura 5.3.

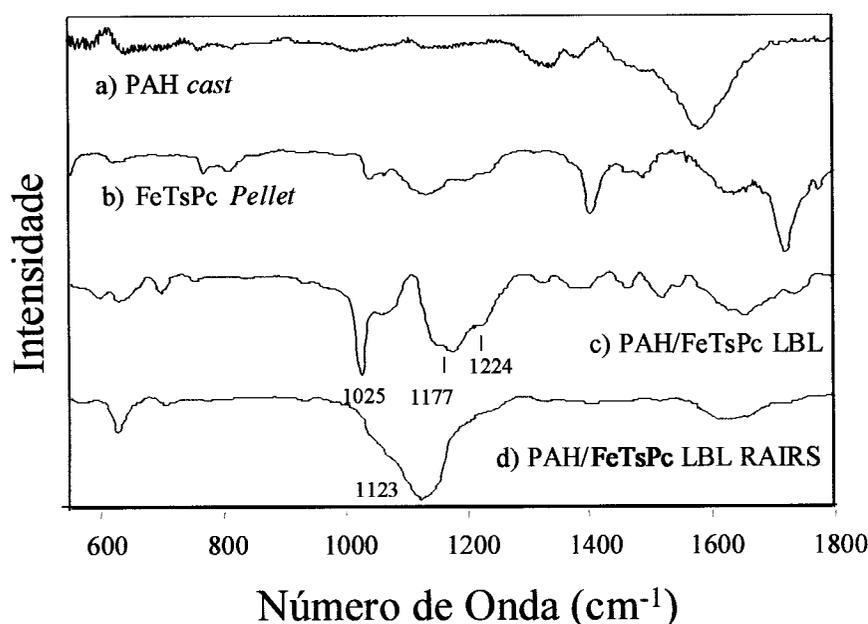


Figura 5.3 – Espectros de FTIR para PAH e FeTsPc e para um filme automontado de PAH/FeTsPc sobre silício e sobre ouro (modo reflexão, RAIRS).

A atribuição dos picos é apresentada na tabela 5.1. As bandas principais da PAH são observadas em 1576 cm^{-1} (deformação angular N-H) e em 1383 e 1335 cm^{-1} (deformação angular C-H). Para a FeTsPc pura, as seguintes bandas são observadas, em cm^{-1} : 769 (respiração do anel, deformação C-H), 994 (Fe-Pc), 1042 (estiramento SO_3), 1134 (deformação angular C-H), 1199 (estiramento SO_3), 1406, 1489 (estiramento do isoindol), 1630 (C=C estiramento benzeno). A banda em 1720 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do grupo carbonila da molécula do ácido sulfotálico, remanescente da síntese da FeTsPc, coordenada com o metal. A banda em 1042 cm^{-1} , devida ao estiramento do SO_3 no espectro (b), aparece com maior intensidade e deslocada para 1025 cm^{-1} no filme de PAH/FeTsPc (espectro (c)). Além disto, a banda em 1199 cm^{-1} (estiramento do SO_3) se divide em duas novas bandas em 1177 e 1224 cm^{-1} com um aumento de intensidade relativa nos filmes automontados em comparação com a FeTsPc pura.

Tabela 5.1 – Atribuição das bandas de FTIR para PAH, FeTsPc e para um filme automontado contendo 50 bicamadas de PAH/FeTsPc.

Atribuição	PAH	FeTsPc	PAH/FeTsPc 50 bicamadas
Vibração Macro ciclo			600
Vibração Macro ciclo		621	
Vibração Macro ciclo			632
			698
Respiração Anel Pc		769	
Vibração Macro ciclo		809	
Fe-Pc		994	
Estiramento SO ₃			1025
Estiramento SO ₃		1042	
Estiramento SO ₃		1065	1063
Deformação angular C-H		1134	
			1177
Estiramento SO ₃		1199	1224
Estiramento Pirrol			1326
Deformação angular C-H	1335		
Deformação C-H			1346
Deformação angular C-H	1383		
Estiramento Isoindol		1406	
Estiramento Isoindol			1464
Estiramento Isoindol		1489	
C=C, C=N Estiramento Pirrol			1517
			1548
Deformação angular N-H	1576		
Estiramento Benzeno		1630	1625
			1655
Fe- ligante axial		1720	
			1730

As mudanças citadas ocorrem devido à formação de pontes do tipo $\text{SO}_3^- \text{--} \text{NH}_3^+$, que atuam como ponte de ligação entre a PAH e a FeTsPc nos filmes automontados^[8,10]. A banda em 1720 cm^{-1} aparece com grande intensidade no espectro da FeTsPc pura, mas diminui drasticamente no espectro do filme de PAH/FeTsPc. Além disso, observa-se que as bandas atribuídas ao estiramento do grupo isoindol e pirrol e da respiração do anel de Pc também são deslocadas no espectro do filme automontado. Estas variações indicam mudanças nos arredores do centro metálico do anel ftalocianina, com uma possível troca do grupo que está coordenando com o átomo central da FeTsPc. Nos filmes automontados, o outro grupo capaz de coordenar com o átomo de ferro seria o grupo NH_2 da PAH. Estes resultados indicam que além das ligações entre os grupos $\text{SO}_3^- \text{--} \text{NH}_3^+$, existem interações adicionais, que até então não haviam sido descritas na literatura, entre o átomo de ferro da FeTsPc e grupos NH_2 não protonados da PAH, como sugerido esquematicamente na figura 5.4. Uma vez que os valores de pKa para o grupo amina estão por volta de 9,7^[14], em pH 8, onde foram feitos os filmes, é esperado que o número de grupos NH_3^+ seja 50 vezes maior que o número de grupos NH_2 . Mesmo assim, um número considerável de grupos NH_2 estará disponível para coordenar com o átomo metálico da FeTsPc.

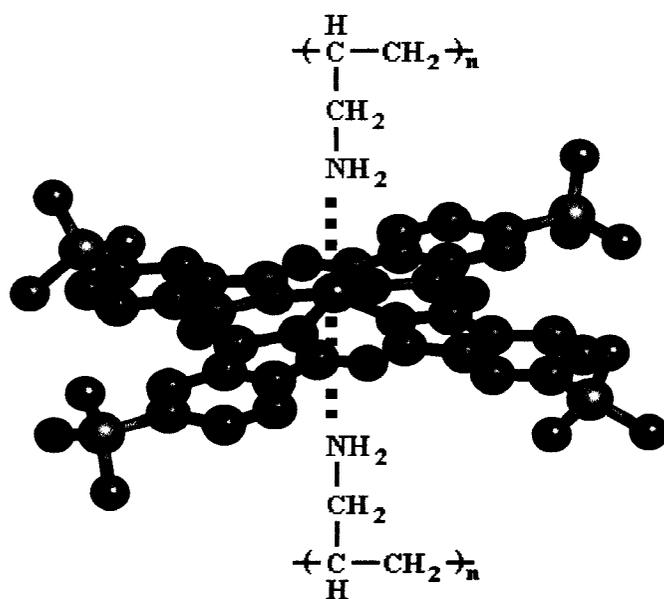


Figura 5.4 – Modelo ilustrativo da interação entre os grupos NH_2 da PAH e o átomo de ferro da FeTsPc.

As análises de RAIRS (espectro d) foram realizadas em um filme automontado de PAH/FeTsPc contendo 20 bicamadas depositado sobre substratos de vidro recobertos com ouro. As análises consideram as regras de seleção ^[15] para a superfície do filme e são baseadas nas bandas características da FeTsPc em 1123 e 1066 cm^{-1} , atribuídas à deformação angular C-H no plano e as bandas entre 700-800 cm^{-1} atribuídas à deformação fora do plano. A banda em 1123 cm^{-1} no espectro d) é a de maior intensidade para o filme automontado, enquanto no modo de transmissão, esta banda é praticamente extinta. De acordo com as regras de seleção, o campo elétrico da radiação incidente está no plano do substrato, para o modo transmissão (incidência normal da luz). Espera-se então que os momentos de dipolo orientados perpendicularmente ao plano de substrato apareçam com maior intensidade no modo RAIRS, ao passo que os que estão orientados paralelos ao substrato surgirão com maior intensidade no modo transmissão. Como a banda em 1123 cm^{-1} possui maior intensidade no modo RAIRS, e é quase nula para o modo transmissão, podemos concluir que as moléculas de FeTsPc estão orientadas perpendicularmente ao substrato. Os espectros de espalhamento Raman para PAH e FeTsPc puras e para um filme de 55 bicamadas são mostrados na figura 5.5.

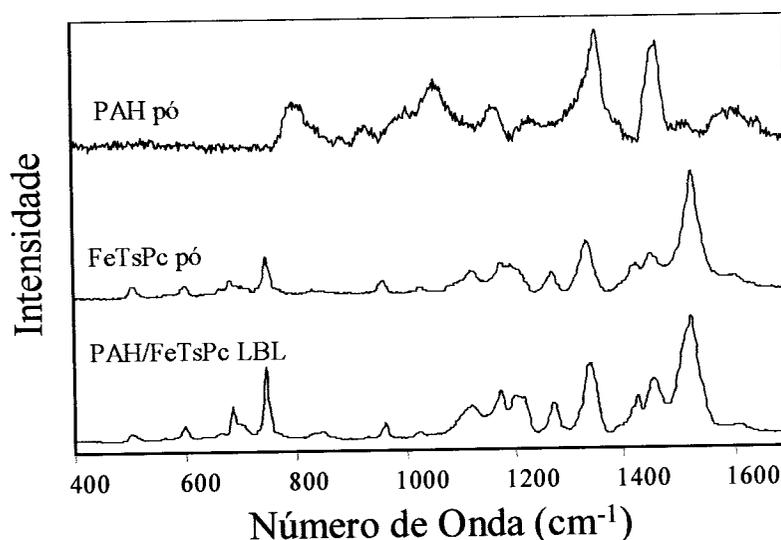


Figura 5.5 – Espectros de espalhamento Raman para PAH e FeTsPc puras e para um filme automontado contendo 55 bicamadas de PAH/FeTsPc.

Os resultados de micro-espectroscopia Raman confirmam o observado nas medidas de FTIR, sendo a atribuição dos picos mostrada na tabela 5.2. Embora não

sejam observadas diferenças significativas como para os espectros de FTIR, pode-se notar o aparecimento de uma nova banda em 1217 cm^{-1} no espectro do filme automontado. Esta banda é atribuída às pontes do tipo $\text{SO}_3^- \text{--} \text{NH}_3^+$ entre as camadas de PAH e FeTsPc, consistente com os resultados de FTIR.

Tabela 5.2 - Atribuição das bandas de espalhamento Raman para PAH e FeTsPc em pó e para um filme automontado contendo 55 bicamadas de PAH/FeTsPc.

Atribuição	PAH	FeTsPc	PAH/FeTsPc 55 bicamadas
Deformação Isoindol		508	506
Vibração Macrocielo		601	600
Vibração Macrocielo		680	688
Vibração Macrocielo		749	748
	809		
			846
	930		
Respiração Benzeno		962	962
Deformação angular C-H		1030	1023
Deformação angular C-H	1061		
Deformação angular C-H		1121	1119
Deformação angular C-H	1166		
		1174	1171
Estiramento SO_3		1196	1200
			1213
Deformação angular C-H		1269	1269
Estiramento Pirrol		1331	1336
Deformação C-H	1353		
Estiramento Isoindol		1418	1421
Estiramento Isoindol		1447	1450
Estiramento C-N	1461		
			1504
C=C, C=N Estiramento Pirrol		1525	1520
	1583		
Estiramento Benzeno	1600	1600	1600

Além disto, pequenas diferenças podem ser observadas na região correspondente ao estiramento do isoindol e do pirrol, como o deslocamento do ombro em 1504 cm^{-1} no filme automontado. Sugere-se que estas mudanças estejam associadas às interações entre os grupos NH_2 e o átomo central metálico da FeTsPc.

A eletroatividade dos filmes foi estudada através de medidas de voltametria cíclica em filmes de PAH/FeTsPc como eletrodo de trabalho, em acetonitrila e $0,1\text{ M}$ de LiClO_4 como eletrólito. Os resultados de voltametria cíclica são mostrados na figura 5.6 para um filme automontado de PAH/FeTsPc contendo 50 bicamadas sobre substrato de ITO, para as velocidades de varredura de $20, 50, 100$ e 200 mV/s . Picos simétricos de oxi-redução são observados em $1,07$ e $0,81\text{ V}$, respectivamente, para um intervalo de potencial de $0,4$ e $1,4\text{ V}$. Este comportamento é atribuído ao processo $\text{Fe}_2^+/\text{Fe}_3^+$ da FeTsPc.

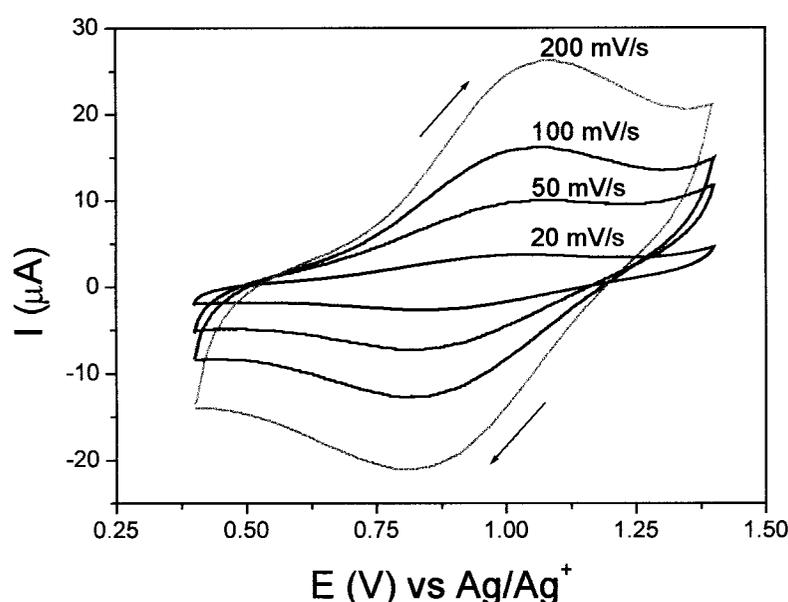


Figura 5.6 – Voltamogramas cíclicos para um filme de 50 bicamadas de PAH/FeTsPc em $0,1\text{ M}$ de LiClO_4 em acetonitrila a diferentes taxas de varredura.

O pico de corrente anódica (I_{pa}) varia linearmente com a raiz quadrada da taxa de varredura, como ilustrado na figura 5.7. Isto indica que o processo é controlado por difusão, em concordância ao encontrado na literatura ^[11]. Análises complementares de voltametria cíclica foram realizadas irradiando-se a amostra com luz vermelha (660 nm)

simultaneamente à varredura de potencial. Os valores de absorbância do filme mudaram aproximadamente 3%, indicando que os filmes não apresentam eletrocromismo.

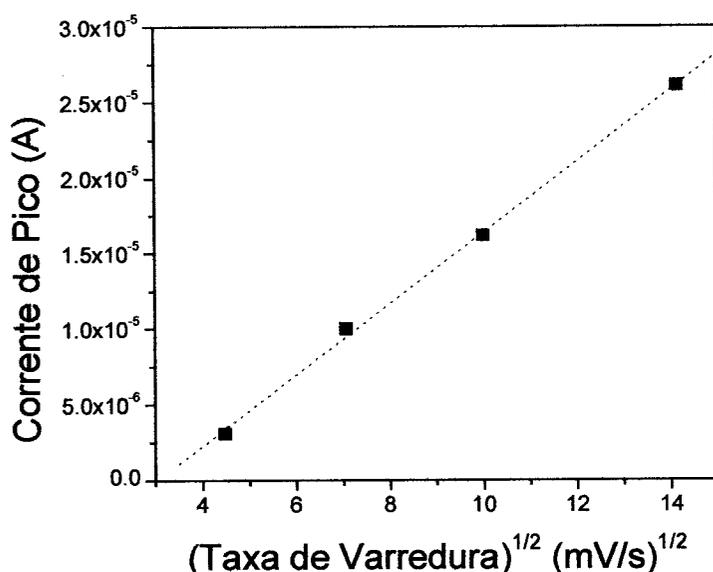


Figura 5.7 – Dependência linear da corrente do pico anódico com a raiz quadrada da taxa de varredura.

A eletroatividade dos filmes de PAH/FeTsPc sugeriu que eles podem ser aproveitados como sensores. Por exemplo, o efeito catalítico de eletrodos modificados com ftalocianinas para detecção eletroquímica de dopamina tem sido discutido na literatura. Kang et al. ^[16] observaram que a corrente de oxidação anódica é 3 vezes maior em eletrodos de carbono vítreo modificados com ftalocianina de níquel em relação a eletrodos não modificados. Trabalhos na literatura indicam que FeTsPc e dopamina (DA) reagem formando um complexo do tipo $[(DA^+)\{FeTsPc\}]^{4+}$ via transferência interna de elétrons ^[17] (para ambos em solução), o que requer a coordenação de ambos os átomos de oxigênio da dopamina com o átomo central metálico da FeTsPc. Em vista disto, era de se esperar algum grau de interação entre dopamina e eletrodos de ITO recobertos com PAH/FeTsPc. Contudo, esta interação deveria ocorrer entre a dopamina e o átomo central de ferro da FeTsPc. Uma vez que o átomo de ferro já estava coordenado com os grupos NH_2 da PAH, a eletroatividade da FeTsPc poderia ser suprimida na presença de dopamina. Para checar tais hipóteses, foram realizadas

medidas eletroquímicas utilizando-se filmes automontados de PAH/FeTsPc depositados sobre ITO, na presença de dopamina na solução eletrolítica. Os experimentos foram realizados nas mesmas condições descritas anteriormente, para a figura 5.6. A figura 5.8 ilustra os voltamogramas cíclicos de um eletrodo de ITO recoberto com 50 bicamadas de PAH/FeTsPc a 50mV/s (curva a), na presença de 9×10^{-5} M de dopamina (curva b) e após a remoção da dopamina e lavagem do eletrodo com água (curva c). Observa-se que na presença de dopamina, ocorre o desaparecimento dos picos de oxi-redução do eletrodo. Contudo, este efeito é reversível, tendo também sido observado para outras concentrações de dopamina. Duas análises podem ser feitas a partir desses experimentos: Primeiro, a passivação do eletrodo na presença de dopamina pode ser causada pela adsorção de moléculas de dopamina sobre o eletrodo, impedindo a troca de carga entre o eletrodo e a solução eletrolítica. Segundo, como é sabido que FeTsPc e dopamina podem reagir para formar um complexo, a não observância de nenhum pico sugere que os átomos de Fe da ftalocianina não estejam disponíveis para interagir com a dopamina, uma vez que já estão coordenados com os grupos NH_2 da PAH. Esta última observação corrobora a idéia original discutida antes de que ocorrem interações entre o ferro da FeTsPc e os grupos não protonados da PAH.

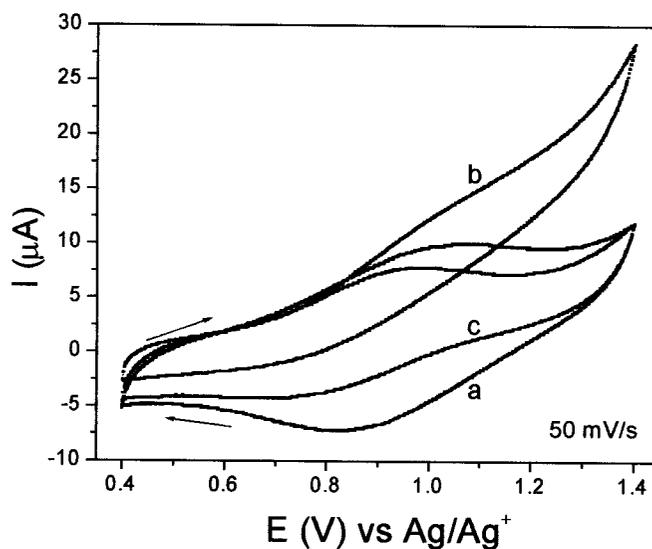


Figura 5.8 – Voltamogramas cíclicos para um filme de PAH/FeTsPc sobre ITO : a) Inicial, b) na presença de 9×10^{-5} mM de dopamina e c) após lavagem do substrato.

5.3 Conclusões

Filmes eletroativos de ftalocianina de ferro foram fabricados utilizando-se PAH como polication. As multicamadas foram construídas via interações iônicas entre os grupos SO_3^- - NH_3 , da FeTsPc e PAH, respectivamente. Houve também evidências da formação de ligações não usuais entre o átomo central de ferro da FeTsPc e os grupos não dissociados da PAH (NH_2). Essas interações ocorrem, provavelmente, devido à estrutura de camadas muito finas do filme, o que maximiza o contato entre os materiais. Análises espectroscópicas combinadas de FTIR e RAIRS revelaram que as moléculas de FeTsPc estão orientadas perpendicularmente ao plano do substrato, nos filmes fabricados sobre lâminas de vidro recobertos com ouro.

Os filmes de PAH/FeTsPc são eletroativos, apresentando picos de oxi-redução em 1,07 V e 0,81 V. Esta eletroatividade, no entanto, é eliminada na presença de dopamina, ao contrário do que esperávamos. A não ocorrência de interações entre dopamina e FeTsPc corrobora o fato de que os átomos de ferro da FeTsPc já estejam coordenados com os grupos NH_2 da PAH. Entretanto, sendo possível controlar a quantidade de grupos ionizados da PAH através do pH das soluções, seria possível controlar a quantidade das interações com o átomo de ferro da FeTsPc. Uma vez que existam átomos de ferro coordenados, estes estariam disponíveis à detecção de dopamina.

5.4 Referências

- [1] SMITH, W.E., ROSPENDOWSKI, B.N. Raman Spectra of Phthalocyanines. IN: LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, New York, VCH Publishers, 1993. v.3, Ch 4, p.167-225.
- [2] AROCA R., BOLOURCHI, H., BATTISTI, D., NAJAFI, K. *Langmuir*, v.9, p.3138, 1993.
- [3] GAFFO L., CONSTANTINO, C.J.L., MOREIRA, W.C., AROCA, R.F., OLIVEIRA JR., O.N. *Langmuir*, v.18, p.3561, 2002.
- [4] TSUCHIDA, M., TSUJITA, W., MAJIMA, Y., IWAMOTO, M. *Coll. Surfaces A*, v.198, p.729, 2002.
- [5] LÜTT, M., FITZSIMMONS, M.R., LI, D.Q. *J. Phys. Chem. B*, v.102, p.400, 1998.

- [6] LI, D.Q., LÜTT, M., FITZSIMMONS, M.R., SYNOWICKI, R., HAWLEY M.E., BROWN, G.W. *J. Am. Chem. Soc.*, v.120, p.8797, 1998.
- [7] LI, D.Q., BISHOP, A., GIM, Y., SHI, X.B., FITZSIMMONS, M.R., JIA, Q.X. *Appl. Phys. Lett.*, v.73, n.18, p.2645, 1998.
- [8] LI, L.S., WANG, R., FITZSIMMONS, M., LI, D.Q. *J. Phys. Chem. B*, v.104, p.11195, 2000.
- [9] LI, L.S., LI, A.D.Q. *J. Phys. Chem. B*, v.105, p.10022, 2001.
- [10] LI, L.S., JIA, Q.X., LI, A.D.Q. *Chem. Mat.*, v.14, p.1159, 2002.
- [11] LVOV, Y.M., KAMAU, G.N., ZHOU, D.-L., RUSLING, J.F. *J. Coll Int. Sci.*, v.212, p.570, 1995.
- [12] GUO, L., MA, G., LIU, Y., MI, J., QIAN S., QIU, L. *Appl. Phys. B*, v.74, p.253, 2002.
- [13] KASUGA, K., TSUTSUI, M. *Coordination Chem. Reviews*, v.32, p.67, 1980.
- [14] TSUKRUK, V.V., RINDERSPACHER, F., BLIZNYUK, V.N. *Langmuir*, v.13, p.2171, 1997.
- [15] ANTUNES, P.A., CONSTANTINO, C.J.L., DUFF, J., AROCA, R. *Appl. Spectroscopy*, v.55, p.1341, 2001.
- [16] KANG, T-F., SHEN, L-G., YU, R-Q. *Anal. Chim. Acta*, v.356, p.245, 1997.
- [17] ONI, J., NYOKONG, T. *Polyhedron*, v.19, p.1355, 2000.

Capítulo 6. Filmes Automontados de PPV- Azocorantes

A descoberta da condução metálica do poliacetileno dopado com iodo, em 1977^[1], deu origem a uma nova classe de materiais, os chamados polímeros condutores. A importância desse trabalho resultou na concessão do prêmio Nobel de Química, em 2000, aos professores H. Shirakawa, A. G. McDiarmind e A. J. Heeger. Devido ao alto impacto dessa descoberta, vários grupos de pesquisa têm concentrado esforços no estudo das propriedades únicas exibidas por estes materiais, ou no desenvolvimento de novos materiais similares para aplicações específicas. Dentre esses materiais, alguns se destacam pela facilidade de síntese, alta estabilidade química ou possibilidade de utilização em dispositivos eletrônicos. Este é o caso das polianilinas (PANI), polipirróis (PPY), ou ainda do poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV). Este último, em particular, tem sido amplamente utilizado em dispositivos foto ou eletroluminescentes^[2, 3]. Nestes dispositivos, é necessário que o polímero esteja disposto na forma de um filme fino. Praticamente todas as técnicas de fabricação de filmes finos poliméricos têm sido empregadas com sucesso na fabricação de dispositivos poliméricos emissores de luz. No tocante à técnica de automontagem, em particular, vários trabalhos a têm descrito como uma maneira viável de se construir dispositivos luminescentes de PPV, devido à simplicidade e ao controle de espessura oferecidos pela técnica. Neste capítulo, contudo, descrevemos uma nova abordagem para o controle da luminescência em dispositivos automontados de PPV, onde um fino controle da luminescência, até então não relatado na literatura, pode ser conseguido pela superposição de dois processos distintos, a saber: i) transferência de energia entre camadas do PPV e de um cromóforo de azobenzeno, onde o controle de luminescência é obtido pela distância entre as camadas doadoras (PPV) e receptoras (cromóforo) e ii) pelo fotoalinhamento dos cromóforos de azobenzeno na camada receptora. Uma vez que a transferência de energia é um processo direcional (dipolo-dipolo), o fotoalinhamento dos cromóforos atua como um controle adicional da luminescência.

6.1 Fotoluminescência do Poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV)

Dentre as várias aplicações tecnológicas propostas para os polímeros conjugados (ou polímeros condutores), uma das mais atraentes tem sido seu emprego em dispositivos emissores de luz, que faz uso das propriedades de fotoluminescência e/ou eletroluminescência apresentadas por esses materiais. A estrutura eletrônica para um polímero conjugado é convenientemente descrita em termos da sobreposição de orbitais p_z provenientes da hibridização sp^2+p_z dos seus átomos de carbono. Assim, ligações σ (formadas pela sobreposição dos orbitais híbridos sp^2) unem os átomos de carbono na cadeia polimérica principal, enquanto ligações π (formadas pela sobreposição dos orbitais p_z) dão origem a orbitais ocupados π e vazios π^* . Nessa configuração estrutural, os elétrons pertencentes aos orbitais π são deslocalizados e podem se mover ao longo do segmento conjugado, ao invés de estarem confinados a uma região particular da molécula^[4]. Denominados de HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e de LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), a diferença de energia entre esses orbitais (*gap* ou *gap* π - π^*) situa-se entre 1,5 e 4,0 eV, conferindo a esses materiais propriedades eletrônicas importantes.

O processo de fotoluminescência ocorre através da fotoexcitação de elétrons do orbital HOMO para o orbital LUMO, que depois podem se recombinar em um segmento da cadeia, formando um éxciton singlete, e decair emitindo um fóton. A Fig. 6.1^[5, 6] exemplifica o mecanismo de PL mostrando: (a) a excitação do polímero, (b) a formação do éxciton singlete e (c) a recombinação do éxciton singlete emitindo um fóton (emissão). Os éxcitons também podem decair não radiativamente em estados tripletos, ou ainda serem capturados por defeitos (armadilhas), o que limita a emissão, ou eficiência, desse processo.

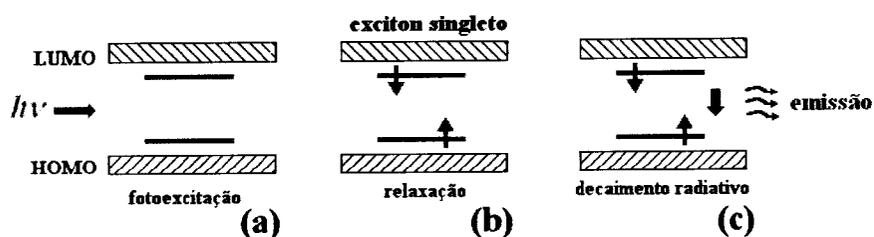


Figura 6.1 – Representação do processo de fotoexcitação e decaimento radiativo em um polímero conjugado.

6.2 Filmes Automontados de Polímeros Luminescentes

A utilização de PPV como camada ativa em filmes automontados é baseada nos trabalhos pioneiros do Prof. Michael Rubner, do *Massachusetts Institute of Technology* - MIT, USA ^[7, 8]. Nesses trabalhos, os autores mostraram ser possível a adsorção de camadas de PPV em conjunto com polieletrólitos convencionais ou com outros polímeros conjugados a partir de um polímero precursor do PPV, o poli(cloreto de *p*-xileno tetrahidrotiofeno) (PTHT), usado como policátion. Após a etapa de deposição, o PTHT é convertido termicamente em PPV a temperaturas por volta de 200°C, sob vácuo. Em dois trabalhos posteriores ^[9, 10], o grupo do MIT relatou a fabricação de diodos emissores de luz (LEDs) com PPV automontado com dois poliânions diferentes: poli(estireno sulfônico), PSS, ou poli(ácido metacrílico), PMA. Os dispositivos foram construídos pela deposição de camadas de PPV/PSS ou PPV/PMA sobre substratos de ITO, com subsequente deposição de contatos de alumínio sobre os filmes. Foram observadas diferenças significativas nos valores de luminância e no comportamento retificador dos dispositivos em função do poliânion utilizado.

Desde então, uma série de trabalhos tem relatado a fabricação de dispositivos eletroluminescentes de PPV utilizando automontagem ^[11-14]. É importante ressaltar, no entanto, os trabalhos recentes desenvolvidos no Grupo de Polímeros Bernhard Gross ^[15-17], onde foram produzidos filmes de PPV utilizando-se PTHT (policátion) em conjunto com um sal sulfônico de cadeia estendida, dodecil benzeno sulfonato de sódio (DBS). A

vantagem da utilização do DBS na construção das bicamadas está no fato de que os filmes podem ser convertidos a temperaturas por volta de 100°C, muito abaixo dos valores encontrados na literatura em trabalhos que utilizam polieletrólitos convencionais em conjunto com PTHT.

6.3 Controle da Luminescência em Filmes Nanoestruturados de Polímeros

A utilização de nanoestruturas em dispositivos foto/eletroluminescentes é atraente por permitir um controle fino dos processos de foto/eletroluminescência, que vão desde o controle da intensidade da luminescência ^[18], até o ajuste da emissão em diferentes cores ^[19] e também de emissão de luz polarizada. A emissão de luz linearmente polarizada em dispositivos de PPV e seus derivados pode ser obtida em filmes nanoestruturados ultrafinos, produzidos a partir da técnica de automontagem ^[15], ou LB ^[16], que possuam um alto grau de anisotropia estrutural. Tal anisotropia advém do alinhamento preferencial das moléculas de maior comprimento de conjugação, de maneira que após a excitação, a energia seja transferida das cadeias de menor comprimento de conjugação (maior energia) para as de maior comprimento de conjugação (menor energia) através de mecanismos conhecidos de transferência de energia. O controle da intensidade da luminescência pode ser conseguido em sistemas automontados de PPV via transferência de carga ^[18] ou de energia ^[20, 21] entre as camadas de PPV (doadores) e camadas de materiais que atuam como receptores (de carga ou de energia). Nestes sistemas, a emissão pode ser completamente extinta ou recuperada dependendo da distância entre os grupos doadores e receptores.

O estudo da transferência de carga em filmes automontados foi relatado por Ferreira et al, onde camadas de PPV foram intercaladas com camadas de C₆₀ ou PTAA ^[18, 22]. Neste caso, o controle da luminescência é obtido puramente através de transferência de carga (elétrons), uma vez que PTAA ou C₆₀ não estão em ressonância com a emissão do PPV. A luminescência é completamente extinta quando as camadas de PPV são adjacentes às camadas de C₆₀ ou PTAA. Porém, quando camadas de polieletrólitos inertes (como PAH/PVS) são inseridas entre as camadas do doador e do receptor, a luminescência pode ser gradativamente recuperada. A recuperação da

luminescência, neste caso, pode ser teoricamente explicada pressupondo que a taxa de transferência de carga (k) é descrita por ^[22]:

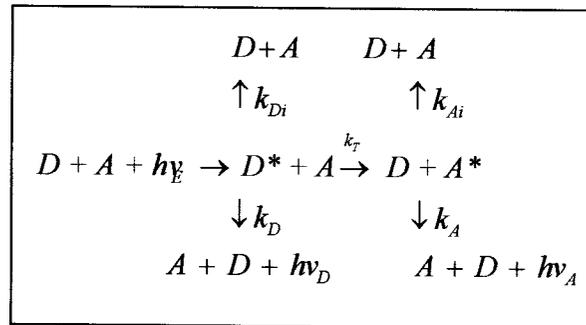
$$k_c = Z \exp(-\beta r) \dots\dots\dots \text{Eq. 6.1}$$

onde Z é um pré-fator efetivo, β é a distância efetiva de decaimento e r a distância entre as camadas doadora e receptora.

Resultados similares de controle da luminescência podem ser obtidos em sistemas ressonantes, através de processos de transferência de energia, (normalmente descritos pela teoria de Förster, que será apresentada com maior detalhamento na Seção 6.4), entre camadas de materiais doadores e receptores. Nestes casos, no entanto, é necessário que haja sobreposição das bandas de emissão do doador e da absorção do receptor. Tal processo foi explorado por Rubner et al. ^[21] no estudo do grau de interpenetração entre camadas de polieletrólitos em filmes automontados de PPV (doador) e poli(p-fenileno) (PPP-receptor). A distância entre as camadas do doador e receptor foi controlada pela inserção de camadas do polímero PAH alternadas com os seguintes poliânions: poli(ácido acrílico) (PAA), poli(ácido metacrílico) (PMA) ou poli(estireno sulfonado) (PSS). Verificou-se que o processo de transferência ocorre de maneira eficiente até distâncias da ordem de 50-60 Å entre as camadas de PPV e PPP.

6.4 Modelos de Transferência de Energia – Förster

Quando um sistema polimérico composto por cromóforos A e D é iluminado pode haver absorção de um fóton pelo cromóforo D. Com a absorção, o cromóforo excitado D (doador) pode relaxar através de processos radiativos (luminescência), não radiativos ou ainda transferir a sua energia a uma molécula vizinha (receptor), caracterizando o processo de transferência de energia ressonante (*Resonance Energy Transfer - RET*) entre moléculas. Caso ocorra a transferência de energia para a molécula receptora, esta ainda pode relaxar através de processos radiativos e não radiativos. O mecanismo de transferência de energia está descrito a seguir ^[23]:



onde k_D e k_A são as taxas de decaimento radiativo do doador e do receptor, respectivamente. A taxa de transferência de energia é descrita por k_T , onde h é a constante de Planck e ν_E , ν_D e ν_A são as frequências de excitação do doador, da luminescência do doador e luminescência do receptor, respectivamente e as constantes k_{Di} , k_{Ai} são referentes às desativações não-radiativas do doador e do receptor.

A taxa de transferência de energia entre moléculas k_T é obtida a partir do tempo de vida do doador na presença e na ausência da transferência, da distância (R) entre os cromóforos e do raio R_0 , dada por ^[23]:

$$K_T = (k_D + k_{Di}) \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad \text{Eq. 6.2}$$

onde $\tau_D = 1/(k_D + k_{Di})$ é o tempo de vida do estado do emissor na ausência do doador e R_0 é a distância crítica de transferência ou raio de Förster.

O modelo de Förster trata as moléculas como um conjunto de dipolos oscilando em um intervalo de frequências, com uma vertente quântica publicada em 1948 e revisada em 1965 e outra com tratamento clássico publicada em 1951. Sendo as moléculas receptoras e doadoras dipolos oscilantes orientados na direção do vetor campo elétrico oscilante e com a mesma frequência de oscilação, ocorrerá transferência de energia entre os dipolos quando ambos estiverem compreendidos em uma região delimitada por ^[23, 24]:

$$R_0^6 = \frac{9000(\ln 10)K^2 Q_D J}{128\pi^5 n^4 N_{AV}} \quad \text{Eq. 6.3}$$

onde K^2 é o fator de orientação, Q_D é o tempo de vida do doador na ausência do receptor, J corresponde ao *overlap* entre os espectros de emissão do doador e absorção

do receptor, separadamente, n é o índice de refração do meio onde doador e receptor estão imersos e N_{av} é o número de Avogadro. A equação 6.3 define a distância crítica de transferência ou raio de Förster (R_0). Assim, a teoria de Förster para a transferência de energia é assegurada apenas se a distância doador-receptor estiver entre 10 e 100 Å. Essa teoria tem sido muito usada para a compreensão e controle dos processos de transferência de energia em polímeros conjugados orientados [25].

6.5 Resultados Referentes ao Sistema PPV-BY

6.5.1 Filmes Automontados de PPV sobre Grades de Relevô

Filmes automontados de PPV foram depositados sobre grades de relevô previamente inscritas em um filme do tipo *cast* do azopolímero HEMA-DR13, de acordo com o processo descrito no item 3. Os filmes contendo 10 bicamadas de PPV foram obtidos pela conversão térmica de seu precursor PTHT utilizando-se DBS como solução aniônica. A figura 6.2 mostra a imagem de AFM do filme contendo 10 bicamadas de PPV depositado sobre a grade. O processo de conversão térmica do PPV a 110°, durante 20 min., não afetou a grade de relevô. A grade possui amplitude de cerca de 40 nm, com período de 2 µm.

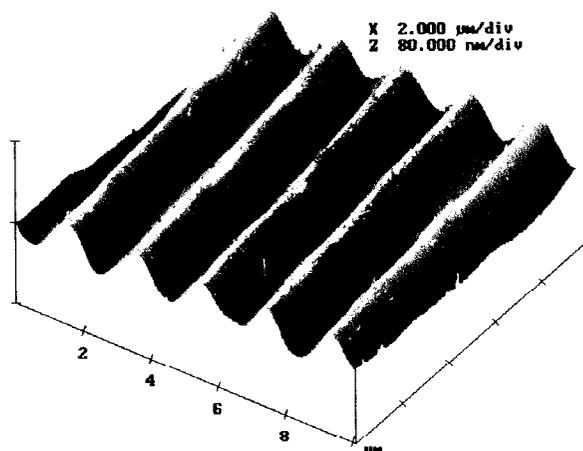


Figura 6.2 – Imagens de AFM de uma grade de relevô inscritas em um filme de HEMA-DR13 após a deposição e conversão térmica de 10 bicamadas de PPV.

A figura 6.3 ilustra os espectros de PL do filme de PPV depositado sobre a grade de relevo, ou em uma região fora da grade, coletados de acordo com o arranjo experimental descrito no item 3.

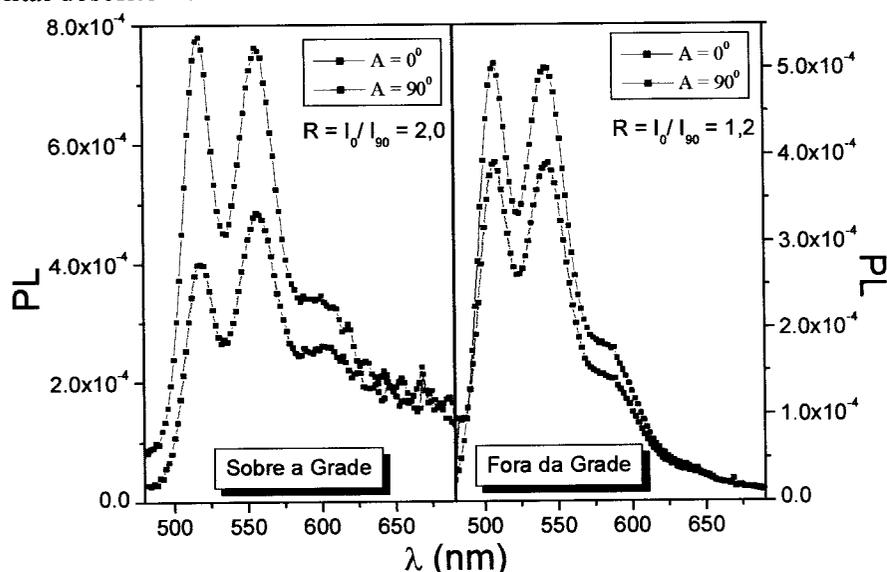


Figura 6.3 – Espectros de PL coletados em um filme de PPV depositado sobre um filme de HEMA-DR13 sobre a grade e em uma região fora da grade de relevo.

A PL da figura 6.3 foi coletada em duas situações diferentes, com o analisador paralelo (0°) ou perpendicular (90°) ao polarizador. A excitação foi feita com uma laser de He-Cd em 441 nm, com potência de 20 mW. No arranjo experimental utilizado, o polarizador teve seu eixo de transmissão ajustado e mantido fixo paralelamente às linhas da grade de relevo.

Observamos que a emissão do PPV ocorre preferencialmente na direção paralela à grade de relevo com analisador paralelo ao polarizador, ou seja, $A = 0^\circ$. A razão entre as intensidades paralelas e perpendiculares à grade (I_0/I_{90}) para o pico a 516 nm é por volta de 2. Esta anisotropia é significativamente menor para os espectros de PL coletados no mesmo filme, numa região fora da grade de relevo ($I_0/I_{90} = 1,2$). Tal anisotropia advém do alinhamento preferencial das moléculas do PPV sobre a grade de relevo. Este alinhamento foi anteriormente verificado em filmes de PPV^[16] ou de um de seus derivados, como o poli(2-metoxi-5-hexiloxi-*p*-fenileno vinileno) (MH-PPV), obtidos pela técnica LB^[26]. No caso dos filmes depositados sobre as grades de relevo, em particular, a emissão polarizada advém do processo de adsorção do PTHT por

automontagem, onde as moléculas de maior comprimento tendem a se alinharem no sentido da grade de relevo. Este alinhamento é preservado, mesmo após o processo de conversão térmica, resultando em emissão polarizada. O efeito da grade de relevo é, portanto, de aumentar a anisotropia.

6.5.2 Controle da Luminescência em Filmes de PPV através de Transferência de Energia

O controle da luminescência por transferência de energia foi estudado em filmes automontados compostos por blocos de PPV/DBS (doador) e PAH/BY (receptor) separados por camadas de PAH/PVS (espaçadores). A fabricação dos filmes e o processo de aquisição da PL estão descritos no item 3. Na figura 6.4 são mostrados os espectros de absorção e emissão para o PPV e de absorção do BY.

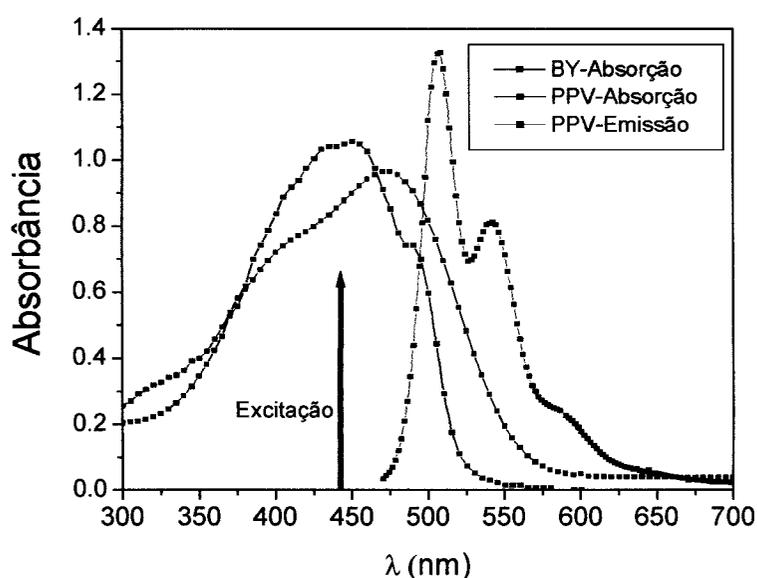


Figura 6.4 – Absorção eletrônica e emissão do PPV e de absorção eletrônica do BY.

Após a excitação, parte da energia é transferida entre as cadeias do PPV, de maneira que a emissão radiativa ocorra preferencialmente nas cadeias de maior comprimento de conjugação. Durante este processo, no entanto, uma parte da energia pode ser transferida para as moléculas do BY. Este processo é dipolar, e sua eficiência não é constante no tempo, como discutiremos a seguir. Além disto, a transferência de

energia depende da distância e da orientação relativa entre as moléculas do PPV (doador) e BY (receptor). A figura 6.5 ilustra as possíveis rotas de transferência de energia entre PPV e BY. Pode ocorrer transferência de energia entre as cadeias do PPV (no sentido das de menores para as de maiores comprimentos de conjugação) ou mesmo entre as moléculas de PPV e BY.

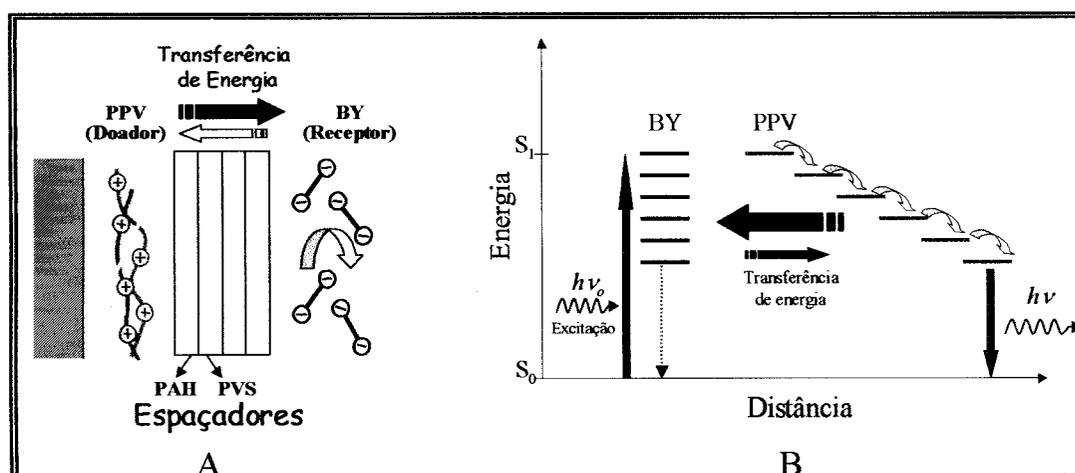


Figura 6.5 – a) Ilustração esquemática do processo de transferência de energia entre moléculas de PPV e BY no filme automontado. b) Diagrama de energia para o PPV e BY.

Na figura 6.6, são mostrados os espectros de PL em função do número de bicamadas espaçadoras entre os blocos de PPV e BY. A emissão é devida somente ao PPV. A espessura média de cada bicamada de PAH/PVS, usada como bloco espaçador, foi estimada em cerca de 2,5 nm, por microscopia de força atômica. Nas análises apresentadas a seguir, utilizou-se um número máximo de 15 bicamadas espaçadoras, correspondendo a uma distância de cerca 37,5 nm entre os blocos de PPV e BY.

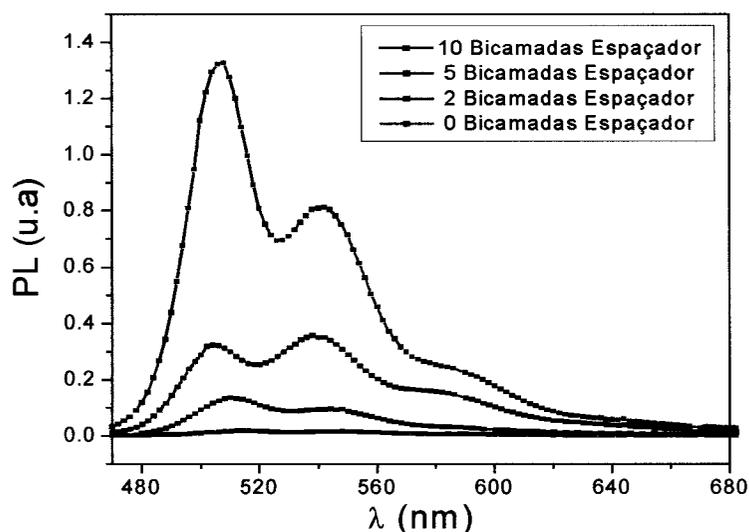


Figura 6.6 – Espectros de PL do PPV em função do número de camadas espaçadoras de PAH/PVS.

A figura 6.6 mostra que a luminescência é completamente aniquilada para os filmes onde o PPV está diretamente em contato com BY. Contudo, a luminescência é gradualmente recuperada com o aumento do número de bicamadas dos espaçadores, em conformidade com a hipótese de que o mecanismo de transferência de energia entre PPV e BY seja tipo Förster.

A extinção e a recuperação da fotoluminescência em filmes automontados de PPV não é inédita, já tendo sido observada na literatura, como citado no item 6.3. A novidade, neste trabalho, está no fato de que além do controle da emissão pela interposição das camadas espaçadoras como mostrado na figura 6.6, um controle ainda maior pode ser obtido pelo fotoalinhamento das moléculas de BY na camada receptora. Para ilustrarmos que é possível fotoalinhar as moléculas do BY, é apresentado na figura 6.7 um ciclo de escrita e apagamento em um filme contendo blocos de PPV e BY, com 5 bicamadas de PAH/PVS (espaçadores). O experimento é o mesmo descrito no item 3, para birrefringência fotoinduzida. Utilizamos um laser de escrita em 441 nm, com potência de 5 mW.

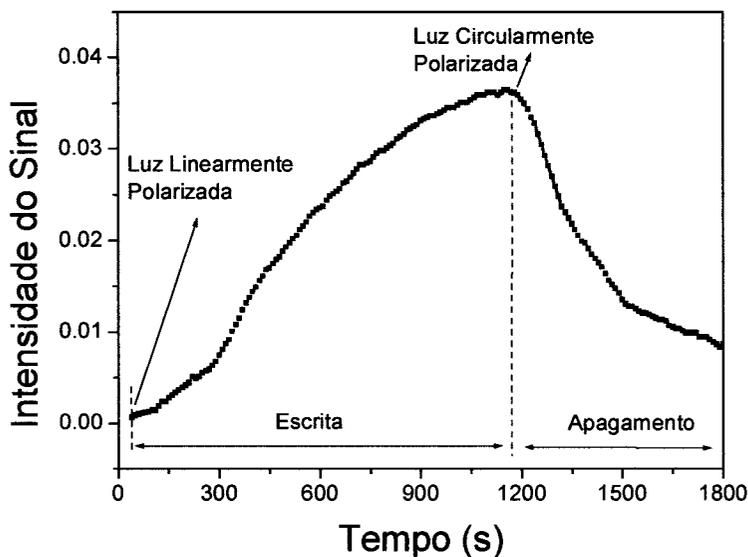


Figura 6.7 – Fotoalinhamento e apagamento da informação em um filme contendo blocos de PPV e BY, com 5 camadas espaçadoras de PAH/PVS, utilizado nos estudos de transferência de energia.

A figura 6.7 mostra que o fotoalinhamento tende à saturação após cerca de 1000 s. A birrefringência, contudo, é eliminada pela aplicação de luz circularmente polarizada.

Uma vez verificada a possibilidade de fotoalinhar as moléculas de BY, foram realizados experimentos de fotoluminescência com laser de excitação linearmente polarizado, nas amostras contendo diferentes números de camadas espaçadoras. Os resultados são mostrados na figura 6.8. Ressalta-se que o fotoalinhamento ocorre apenas para as moléculas de BY.

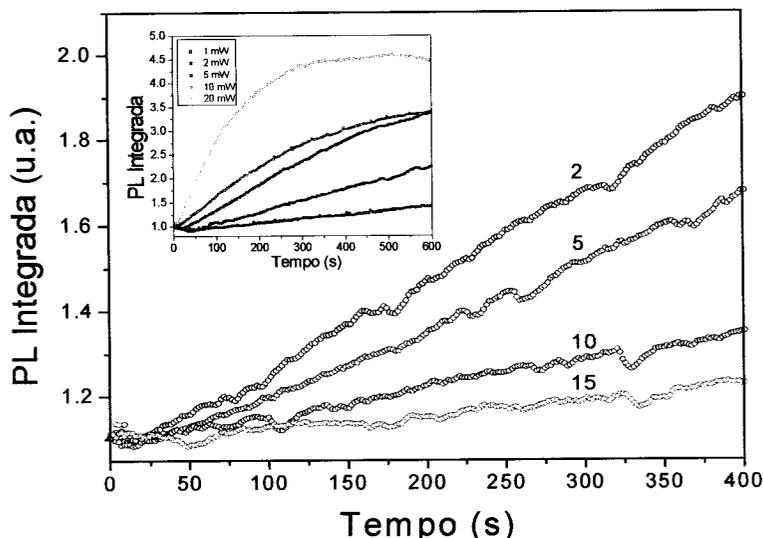


Figura 6.8 - Intensidade integrada da luminescência em função do tempo de alinhamento dos cromóforos de BY: O sinal de PL aumenta com o alinhamento perpendicular do cromóforo em relação às cadeias de PPV. Potência do laser de excitação: 5 mW.

Para melhor comparação e visualização, as curvas foram deslocadas no eixo y, com todas iniciando no mesmo ponto. Observa-se que a intensidade de PL aumenta com o tempo de irradiação do laser. Este aumento é devido ao fotoalinhamento dos cromóforos de azobenzeno na direção perpendicular à polarização do laser. Como a emissão do PPV é consideravelmente maior na direção da polarização do laser de excitação ^[16], com o tempo a irradiação leva a uma diminuição da eficiência da transferência de energia, favorecendo a PL. Isto ocorre porque os cromóforos de azobenzeno tendem a se alinhar perpendicularmente às moléculas de PPV que estão sendo fotoexcitadas.

Como era de se esperar, o aumento da intensidade da PL é mais significativo para um menor número de camadas espaçadoras, onde a troca de energia é mais eficiente (este efeito é visualizado pela diferença nas inclinações das curvas). Além disto, o processo tende à saturação quando alinhamento dos cromóforos satura. Este último efeito é mais bem visualizado no *inset* da figura 6.7, que mostra o aumento da intensidade da PL com o tempo para várias potências do laser de excitação, para um filme contendo 2 bicamadas de espaçadores entre cada bloco de PPV e BY. Para 10 mW de potência, o sinal de PL tende à saturação por volta de 600 s, ao passo que para a

potência de 20 mW, a intensidade da PL satura em 300 s. Ressaltamos que este aumento da PL não é observado em filmes automontados contendo somente PPV (não mostrado). Nesses experimentos, o analisador foi alinhado paralelamente ao polarizador, e mantido fixo durante todo o experimento, conforme ilustrado na figura 3.7.

Em experimentos posteriores, decidimos verificar também o processo de transferência de energia para os filmes de PPV e BY depositados sobre filmes de Teflon[®]. A vantagem é que se pode estirar os filmes mecanicamente, o que aumenta significativamente a emissão polarizada do PPV ^[27]. Com um maior alinhamento, e conseqüentemente maior emissão polarizada do PPV, o processo de transferência de energia entre PPV e BY deveria ser mais eficiente. A influência do estiramento sobre a fotoluminescência dos filmes é ilustrada na figura 6.9. O arranjo experimental utilizado foi o mesmo descrito na figura 3.7, com a diferença de que um sistema automatizado promovia a variação do ângulo do analisador em relação ao polarizador (este último, mantido fixo). Assim, foi possível avaliar a evolução da luz emitida pelo filme na mesma direção da excitação (ângulos de 0°, 180°, etc.) ou perpendicular à direção de excitação (ângulos de 90°, 270°, etc.). Para que fosse atingida a saturação, utilizou-se laser com potência de 20 mW.

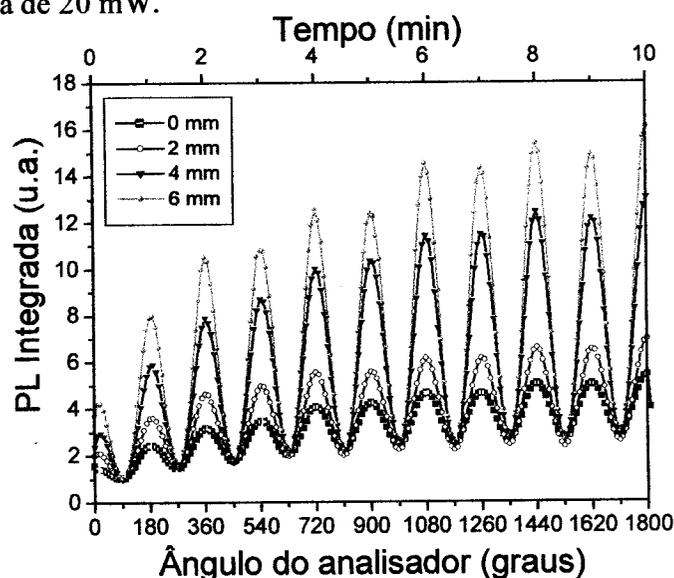


Figura 6.9 – Intensidade da PL em função do ângulo entre analisador e polarizador, para um filme de contendo blocos de PPV e BY com 5 bicamadas de PAH/PVS (espaçadoras) e diferentes estiramentos. Potência do laser de excitação: 20 mW.

O filme analisado possuía 5 bicamadas de PAH/PVS como espaçador. As medidas foram realizadas de maneira estática, ou seja, inicialmente a PL foi coletada num filme original, em seguida o filme foi estirado, aumentando seu comprimento original em 2 mm, e novamente analisado. Este processo foi repetido várias vezes, como indicado na figura.

Pela figura 6.9, verificamos que a intensidade do sinal é máxima quando o analisador está paralelo ao polarizador, e mínima quando está perpendicular. Esta anisotropia é significativamente aumentada pelo estiramento do filme. No entanto, o ponto mais importante a destacar é o aumento da PL na parte superior da curva (emissão paralela), em função do tempo. Este aumento, como já mencionamos, é devido ao fotoalinhamento das moléculas de BY numa direção perpendicular às moléculas do PPV, alinhadas pelo estiramento mecânico. O fotoalinhamento diminui a eficiência da transferência de energia, resultando no aumento da PL. A tabela 6.1 mostra os valores do aumento da PL em função do estiramento do filme, após 10 min, em relação ao valor inicial.

Tabela 6.1 - Aumento da PL em função do estiramento em filmes de PPV/BY que foram fotoalinhados durante 10 min.

Estiramento (mm)	Aumento da PL após 10 min. (vezes o valor inicial)
0	2,6
2	3,4
4	4,4
6	3,9

Na parte inferior da curva, correspondente à emissão de luz na direção na qual as moléculas de BY estão sendo alinhadas, no entanto, não era esperado nenhum aumento da PL. Em vez disso, era esperado um decréscimo da PL, pois o processo de transferência de energia seria facilitado pelo alinhamento das moléculas do BY nessa direção, diminuindo a PL. Para melhor visualização, um ajuste das partes superior e inferior da curva referente ao estiramento de 6 mm é mostrado na figura 6.10.

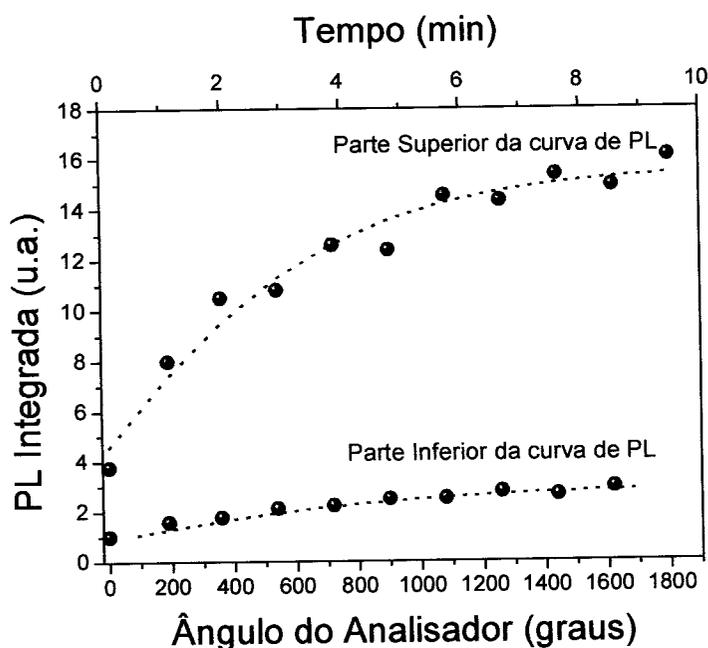


Figura 6.10 – Ajuste dos pontos superiores e inferiores da curva referente ao estiramento de 6 mm, mostrada na figura 6.9.

É possível que o pequeno aumento da PL na região inferior da curva seja devido a que, durante o processo de fotoalinhamento, uma pequena parte das moléculas de BY seja orientada fora do plano do filme. Este alinhamento das moléculas fora do plano das camadas do filme também contribui para o aumento da PL, pois diminui a eficiência da transferência de energia. A fim de verificar esta hipótese, foram realizados experimentos complementares de PL, utilizando-se luz linearmente ou circularmente polarizadas na excitação, em um filme estirado de 6 mm. Os resultados são mostrados na figura 6.11. O tempo total da análise foi de 10 min.

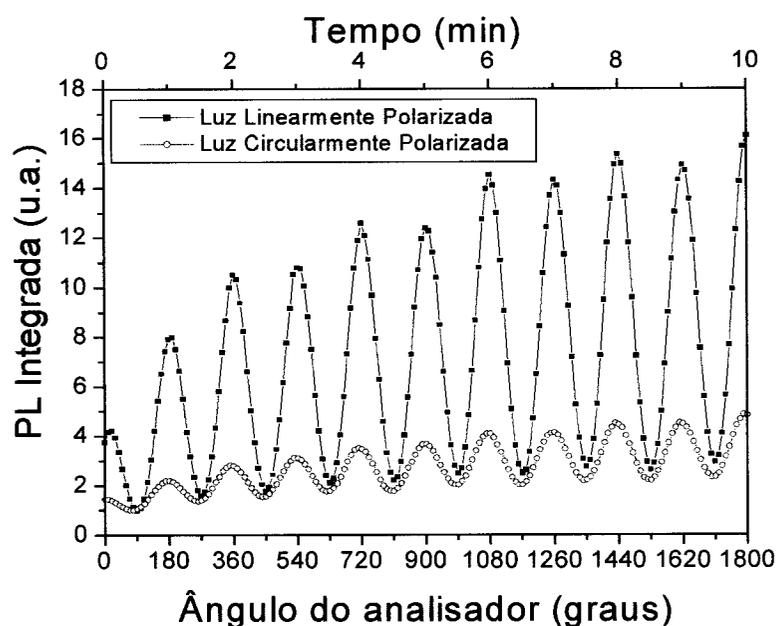


Figura 6.11 – Intensidade da PL em função do ângulo entre analisador e polarizador, para excitação com luz linearmente ou circularmente polarizada. Potência do laser de excitação: 20 mW.

Em ambas as curvas, observamos que a intensidade do sinal é máxima quando o analisador está paralelo ao polarizador, e mínima quando está perpendicular, como já verificado anteriormente. Esta diferença, no entanto, é notavelmente maior no caso da aplicação de luz linearmente polarizada. Para o caso da aplicação de luz circular, o aumento da amplitude ainda pode ser verificado, contudo, em escala muito menor. Uma vez que não é esperado que a aplicação de luz circularmente polarizada promova o alinhamento dos cromóforos de BY, este efeito corrobora a idéia de que parte dos cromóforos de BY está sendo alinhada fora do plano do substrato. A similaridade nos comportamentos da parte inferior da curva de PL com excitação linearmente polarizada e da curva de PL com excitação circularmente polarizada é mais bem visualizada na figura 6.12. A figura ilustra os pontos da parte inferior da curva de PL, exatamente igual à curva mostrada na figura 6.10, em comparação com uma curva referente à excitação com luz circularmente polarizada. Essa última foi construída a partir de pontos coletados sobre a curva referente à excitação com luz circular da figura 6.11, onde a intensidade de

PL corresponde a valores intermediários entre o máximo e o mínimo sinal, ou seja a partir de pontos de uma reta que passa pelo centro da curva.

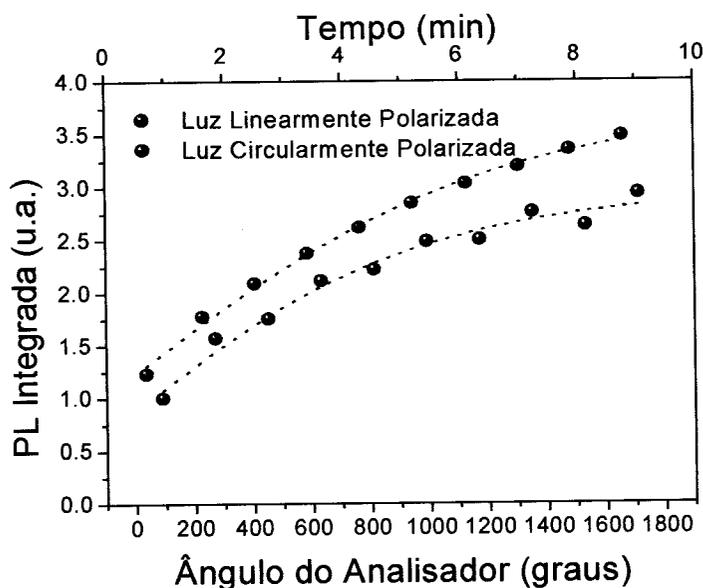


Figura 6.12 – Ajuste dos pontos inferiores da curva referente ao estiramento de 6 mm, mostrada na figura 6.9 e dos valores médios da curva com excitação circular, mostrada na figura 6.11.

Como pode ser verificado na figura 6.12, o aumento da PL na direção perpendicular à polarização da excitação (parte inferior da curva de PL, mostrada na figura 6.10) é praticamente o mesmo daquele observado irradiando-se a amostra com luz circularmente polarizada. Este fato confirma a hipótese de fotoalinhamento das moléculas de BY fora do plano das camadas do filme.

6.6 Conclusões

A emissão de luz linearmente polarizada em filmes automontados de PPV foi explorada utilizando-se como substrato grades de relevo previamente inscritas em filmes de um azopolímero. A anisotropia do filme de PPV, que resulta na emissão de luz polarizada, advém do alinhamento preferencial das moléculas do polímero sobre a grade. Este alinhamento, por sua vez, deve ocorrer no processo de deposição do filme por automontagem, e se mantém mesmo após a conversão térmica do PTHT em PPV.

A utilização de filmes do tipo doador-receptor dispostos em heteroestruturas a base de PPV e BY permitiu controlar as propriedades fotoluminescentes do filme, pelo controle do processo de transferência de energia. Este controle é inédito na literatura, e é baseado no fotoalinhamento preferencial da camada receptora de BY. Observamos que além do aniquilamento e recuperação da luminescência pela interposição de camadas de espaçadores, o fotoalinhamento dos cromóforos de BY leva a um aumento significativo na PL, de até 4 vezes, devido à menor transferência de energia. Embora bastante promissores, esses estudos ainda não estão completamente concluídos. Trabalhos futuros devem focalizar o entendimento e o controle dos processos envolvidos e as possíveis aplicações para estes materiais.

6.7 Referências

- [1] SHIRAKAWA, H., LOUIS, E.J., MACDIARMID, A.G., CHIANG, C.K., HEEGER, A.J. *J. Chem. Comm.*, p.578, 1977.
- [2] KRAFT, A., GRIMSDALE, A.C., HOLMES, A.B. *Angew. Chem. Int.*, v.37, p.402, 1998.
- [3] AKCELRUD, L. *Prog. Polym. Sci.*, v.28, p.875, 2003.
- [4] BLYTHE, A.R. *Electrical Properties of Polymer*, Oxford, The Aldem Press, 1979.
- [5] GREENHAM N.C., FRIEND R.H. *Sol. Stat. Phys.*, v.49, p.1, 1995.
- [6] HOLMES A.B., BRADLEY D.D.C., BROWN A.R., BURN P.L., BURROUGHES J.H., FRIEND R.H., GREENHAM N.C., GYMER R.W., HALLIDAY D.A., JACKSON R.W., KRAFT A., MARTENS J.H.F., PICHLER K. SAMUEL I.D.W. *Synth. Met.*, v.55-57, p.4031, 1993.
- [7] FERREIRA M., RUBNER, M.F., *Macromolecules*, v.28, p.7107, 1995.
- [8] FERREIRA, M., CHEUNG, J.H., RUBNER, M.F. *Thin Solid Films*, v.244, p.806, 1994.
- [9] FOU, A.C., ONITSUKA, O., FERREIRA, M., RUBNER, M.F., HSIEH, B.R. *J. Appl. Phys.*, v.79, n.10, p.7501, 1996.
- [10] ONITSUKA, O., FOU, A.C., FERREIRA, M., HSIEH, B.R., RUBNER, M.F. *J. Appl. Phys.*, v.80, n.7, p.4067, 1996.
- [11] ONODA, M., YOSHINO, K. *J. Appl. Phys.*, v.78, n.7, p.4456, 1995.
- [12] HONG, H., TARABIA, M., CHAYET, H., DAVIDOV, S., FARAGGI, E.Z., AVNY, Y., NEUMANN, R., KIRSTEIN, S., *J. Appl. Phys.* v.79, p.3082, 1996.

- [13] MATTOUSSI, H., RADZIŁOWSKI, L.H., DABBOUSI, B.O., THOMAS, E.L., BAWENDI, M.G., RUBNER, M.F. *J. Appl. Phys.*, v.83, n.12, p.7965, 1998.
- [14] MATTOUSSI, H., RUBNER, M.F., ZHOU, F., KUMAR, J., TRIPATHY, S.K., CHIANG, L.Y. *Appl. Phys. Lett.*, v.77, n.10, p.1540, 2000.
- [15] MARLETTA, A., CASTRO, F.A., GONÇALVES, D., OLIVEIRA JR., O.N., FARIA, R.M., GUIMARÃES F.E.G. *Synth. Met.*, v.121, p.1447, 2001.
- [16] MARLETTA, A., GONÇALVES, D., OLIVEIRA JR., O.N., FARIA, R.M., GUIMARÃES, F.E.G. *Macromolecules*, v.33, p.5886, 2000.
- [17] MARLETTA, A., GONÇALVES, D., OLIVEIRA JR., O.N., FARIA, R.M., GUIMARÃES, F.E.G., *Adv. Mat.*, v.12, p.69, 2000.
- [18] FERREIRA, M., ONITSUKA, O., STOCKTON, W.B., RUBNER, M.F., *ACS Symposium Series*, v.72, p.437, 1997.
- [19] MA, D.G., WANG, D.K., HONG, Z.Y., ZHAO, X.J., JING, X.B., WANG, F.S. *Synth. Met.*, v.91, n.1-3, p. 331, 1997.
- [20] RICHTER B., KIRSTEIN S. *J. Chem. Phys.*, v.111, n.11, p.5191, 1999.
- [21] BAUR, J. W., RUBNER, M. F., REYNOLDS, J. R., KIM, S. *Langmuir*, v.15, p.6460, 1999.
- [22] LEITE, V.B.P., FERREIRA, M., OLIVEIRA JR., O.N. *Chem. Phys. Lett.*, v.316, p.343, 2000.
- [23] MEER, B.W. VAN DER, COKER, G., CHEN, S.Y. S. *Resonance energy transfer: theory and data*. New York, VCH, 1994.
- [24] BACCHIOCCHI, C., ZANNONI, C. *Physical Review E*, v.58, p.3237, 1998.
- [25] NGUYEN, T., WU, J., DOAN, V., SCHWARTZ, B., TOLBERT, S. *Science*, v.288 p.652, 2000.
- [26] FERREIRA, M., CONSTANTINO, C.J.L., OLIVATI, C.A., VEGA, M.L., BALOGH, D.T., AROCA, R.F., FARIA, R.M., OLIVEIRA JR., O.N. *Langmuir*, No Prelo.
- [27] SMILOWITZ L., HAYS A., HEEGER A.J., WANG G., BOWERS J.E. *J. Chem. Phys.*, v.98 n.8, p.6504, 1993.

Capítulo 7. Conclusões

Áreas de pesquisa recentemente desenvolvidas como nanociência e nanotecnologia requerem cada vez mais que determinadas propriedades dos materiais sejam controladas no nível molecular. O processamento de materiais em escala nanométrica faz-se necessário não só por questão de miniaturização, como foi o caso dos desenvolvimentos ocorridos na microeletrônica há algumas décadas, mas principalmente pelo fato de determinadas propriedades serem exibidas apenas em materiais nanoestruturados. Nesta tese, mostramos que a técnica de automontagem é uma ferramenta valiosa na fabricação de compósitos de diferentes classes de materiais, onde a conjugação das propriedades pode ser otimizada, por exemplo, pelo controle das interações presentes no filme ou ainda pela construção de heteroestruturas.

Em filmes fabricados com moléculas fotoreativas de azobenzeno, foram explorados os fenômenos fotoinduzidos como birrefringência e inscrição de grades de relevo. Os tempos de escrita envolvidos na indução da birrefringência nestes filmes são relativamente maiores do que aqueles observados para filmes obtidos por *casting*. A explicação para este fato é a presença de fortes interações eletrostáticas ou de ponte de hidrogênio entre as camadas poliméricas no filme, que restringem o processo de reorientação molecular. Verificou-se também que o tempo de escrita pode ser influenciado pela presença de água no filme. Moléculas de água entre as camadas de um filme automontado diminuem as interações eletrostáticas locais (devido ao alto valor de constante dielétrica da água) e facilitam tanto o processo de fotoisomerização quanto o de reorientação molecular necessários à indução de birrefringência. Este efeito é totalmente reversível, ou seja, pode-se variar o tempo de escrita colocando-se ou retirando-se água de um mesmo filme repetidamente.

Filmes do sistema PAH/BY mostraram-se susceptíveis ao armazenamento óptico e fotoinscrição de grades de relevo superficiais. Nas medidas de armazenamento óptico, o sinal não decai mesmo após o laser de escrita ser desligado. O fato interessante nas propriedades ópticas destes filmes advém do uso de azocorantes de baixo peso molecular, não ligados covalentemente à cadeia polimérica da PAH. Novamente, tanto a

reorientação molecular quanto o transporte de massa necessário à fotoinscrição de grades são atribuídos às interações existentes entre as camadas do filme automontado.

Grades de relevo de excelente qualidade óptica foram inscritas em filmes contendo BY. Em todos os sistemas analisados, os mecanismos envolvidos na fotoinscrição das grades parecem não ser puramente ópticos, com a presença, em maior ou menor intensidade, de fotodegradação. O grau de fotodegradação é influenciado pelos parâmetros de fabricação de filmes. Análises qualitativas indicaram que os filmes do sistema PAH/BY apresentaram menor fotodegradação em comparação aos sistemas PDAC/BY e PDAC/CR. De fato, análises de micro-espectroscopia Raman revelaram a presença de fotodegradação nos sistemas PDAC/CR e PDAC/BY, mas não no sistema PAH/BY.

Com relação aos compósitos fabricados a partir de PAH e FeTsPc, verificamos que além das interações iônicas entre os grupos SO_3^- - NH_3^+ , da FeTsPc e PAH, respectivamente, há evidências da formação de ligações não usuais entre o átomo central de ferro da FeTsPc e os grupos não dissociados da PAH (NH_2). Essas interações ocorrem devido à estrutura de camadas muito finas do filme, o que maximiza o contato entre os materiais. Neste tópico foi importante a utilização de técnicas espectroscópicas para a identificação de interações no nível molecular entre os materiais constituintes do filme automontado. A interação com o átomo de ferro da ftalocianina, por exemplo, serve de inspiração para o emprego dos filmes em sensores eletroquímicos.

O controle sobre a emissão de luz linearmente polarizada e sobre a eficiência do processo de transferência de energia ressonante foi obtido com sucesso em filmes estruturados do tipo doador-receptor, compostos de blocos de PPV (doador) e BY (receptor). Filmes contendo PPV depositados sobre grades de relevo emitiram luz linearmente polarizada. Tal anisotropia advém do alinhamento preferencial das moléculas do polímero sobre a grade. Este alinhamento, por sua vez, deve ocorrer no processo de deposição do filme por automontagem, e se mantém mesmo após a conversão térmica do PTHT em PPV.

O controle sobre as propriedades fotoluminescentes de filmes de PPV e BY foi obtido com sucesso ou pela variação da distância entre os blocos emissores e receptores do filme ou pelo controle direcional no processo de transferência de energia. Este

controle foi relatado pela primeira vez, e é baseado no fotoalinhamento preferencial da camada receptora de BY. Observamos que além do aniquilamento e recuperação da luminescência pela interposição de camadas de espaçadores, o fotoalinhamento dos cromóforos de BY leva a um aumento significativo na PL, devido à menor transferência de energia. Esforços no entendimento dos processos envolvidos, assim como na busca de possíveis aplicações para estes materiais, serão empregados no futuro.

Em resumo, além dos estudos e caracterizações envolvidos no processamento dos diferentes nanocompósitos, dos quais trata esta tese, destacamos como contribuições mais importantes os seguintes resultados inéditos:

- i) O efeito da água sobre o processo de indução da birrefringência em filmes automontados de um azopolímero.
- ii) A verificação da existência de interações adicionais entre as camadas dos filmes automontados de FeTsPc e PAH, pelo átomo central metálico.
- iii) Controle da luminescência em filmes automontados de PPV pelo fotoalinhamento das moléculas do azocorante.

Capítulo 8. Sugestões para Trabalhos Futuros

Como continuação dos trabalhos apresentados nesta tese, destacamos de maior importância os seguintes tópicos.

Otimização dos processos fotoinduzidos como birrefringência e inscrição de grades de relevo em filmes contendo cromóforos de azobenzeno através da variação do tipo de polieletrólitos e dos parâmetros de fabricação dos filmes.

Estudos sistemáticos em filmes automontados contendo vários tipos de ftalocianinas metálicas que focalizem as possíveis aplicações destes materiais em sensores analíticos.

Utilização do controle da fotoluminescência em filmes de PPV e azocorantes pelo fotoalinhamento dos receptores em dispositivos eletroluminescentes orgânicos.