



**NOVA**  
NOVA SCHOOL OF  
SCIENCE & TECHNOLOGY

DEPARTAMENTO  
DE FÍSICA

**RICARDO MENDES BRÁS**

Licenciado em Ciências de Engenharia Física

# ESTUDO DE DINÂMICAS DE CRIAÇÃO DE BIRREFRINGÊNCIA EM MATERIAIS COM AZOBENZENOS

MESTRADO EM ENGENHARIA FÍSICA

Universidade NOVA de Lisboa  
Novembro, 2022



# ESTUDO DE DINÂMICAS DE CRIAÇÃO DE BIRREFRINGÊNCIA EM MATERIAIS COM AZOBENZENOS

**RICARDO MENDES BRÁS**

Licenciado em Ciências de Engenharia Física

**Orientador:** Paulo António Martins Ferreira Ribeiro

*Professor Associado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa*

**Coorientadora:** Maria de Fátima Guerreiro da Silva Campos Raposo

*Professora Associada com Agregação, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa*

## Júri:

**Presidente:** André João Maurício Leitão do Valle Wemans

*Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa*

**Arguente:** Quirina Alexandra Tavares Ferreira

*Investigadora, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa*

**Orientador:** Paulo António Martins Ferreira Ribeiro

*Professor Associado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa*

## **Estudo de Dinâmicas de Criação de Birrefringência em Materiais com Azobenzenos**

Copyright © Ricardo Mendes Brás, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

*Aos meus pais Rui e Teresa*

*À minha irmã Margarida*

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Paulo Ribeiro agradeço toda a ajuda e orientação na bancada ótica e ao seu espírito positivo e divertido, que juntamente com outros fatores me proporcionaram a melhor tese do DF.

À Professora Maria Raposo agradeço os seus conselhos e a sua perícia em filmes e por sempre me dizer de forma honesta quando estava a fazer um bom trabalho, dando-me sempre força para continuar.

Ao meu terceiro orientador, Manuel Mendes, agradeço os conhecimentos que me passou e pela sua contribuição, assistência e disponibilidade, e por estar a uma mensagem de distância sempre que precisei.

Aos meus colegas de Lab agradeço a companhia durante a birrefringência. Especialmente ao Renato Ferreira pelo companheirismo e compreensão ao longo do semestre e ao José Loja por toda a ajuda ao longo dos semestres que antecederam a tese.

Aos meus colegas do MIEC agradeço por terem tornado a minha entrada no mundo académico uma entrada especial. Aos meus colegas do MIEF agradeço a integração, e principalmente aos meus amigos d'A Elite por terem dado mais sentido a esta jornada.

Ao Diogo Santos, ao Francisco Monteiro, à Laura Moreira e ao Cláudio Pedrosa, agradeço os incontáveis momentos inesquecíveis que a nossa amizade proporcionou, por me terem ajudado a crescer enquanto pessoa através das diferentes perspetivas de vida que me ofereceram, e por me terem sempre apoiado ao longo do meu percurso.

Acima de tudo agradeço à minha família, pelo apoio constante, não só nos últimos 5 anos, mas também nos 18 anteriores. Agradeço especialmente aos meus pais e à minha irmã, pela ajuda na tomada das decisões mais difíceis da minha vida que ao longo destes 5 anos foram abundantes, por sempre acreditarem nas minhas capacidades mais do que eu próprio muitas vezes acredito, e por sempre estarem presentes nos momentos mais importantes da minha vida.

*“The size of your success is measured by the strength of your  
desire; the size of your dream; and how you handle  
disappointment along the way.” (Robert T. Kiyosaki)*

## RESUMO

Neste trabalho estudou-se as dinâmicas de criação e relaxação de birrefringência em materiais contendo azobenzenos, em função de parâmetros como o comprimento de onda e a potência do laser de escrita, a criação de birrefringência em ciclos sucessivos e o tratamento térmico das amostras.

Nesse sentido, foram preparados filmes finos camada sobre camada a partir dos polieletrólitos Poli[1-[4-(3-carboxi-4-hidroxifenilazo) - benzenesulfonamida)-1,2-etanodiil] . sal de sódio] (PAZO) e Poli(cloreto de alilamina) (PAH) e filmes de derramamento de PAZO. O crescimento de filmes camada sobre camada foi analisado através da medição da sua absorvância, que foi medida com recurso a espectrofotometria de ultravioleta-visível. As medições das dinâmicas de escrita e relaxação de birrefringência dos filmes foram efetuadas com recurso a uma montagem experimental de criação de birrefringência com lasers de escrita de 532, 450 e 405nm e um laser de medida de 633nm.

Os resultados experimentais mostram que o crescimento de filmes camada sobre camada depende do aumento da concentração de PAZO, do número de bicamadas e do tempo de exposição a PAZO. Quanto ao crescimento da birrefringência, este é afetado tanto pelo comprimento de onda do laser de escrita como pela sua potência. Os efeitos térmicos são muito atenuados após o primeiro ciclo de escrita. O valor de birrefringência máximo calculado é de 0.155.

## ABSTRACT

In this project, birefringence creation and relaxation dynamics in azobenzene containing materials were studied, as a function of parameters such as the wavelength and power of the writing laser, the creation of birefringence in successive cycles and the thermal treatment of the samples.

In this regard, layer-by-layer thin films were prepared from Poly[1-[4-(3-carboxy-4-hydroxyphenylazo)-benzenesulfonamide)-1,2-ethanediyl] polyelectrolytes. sodium salt] (PAZO) and Poly(allylamine chloride) (PAH) and casting thin films were prepared using PAZO. The growth of layer-by-layer films was analyzed by measuring their absorbance, which was measured using ultraviolet-visible spectrophotometry. Measurements of the birefringence creation and relaxation dynamics of the films were performed using an experimental setup of birefringence creation with 532, 450 and 405nm writing lasers and a 633nm measuring laser.

The experimental results show that the growth of layer-by-layer films depends on the increase in PAZO concentration, the number of bilayers and the time of exposure to PAZO. As for the growth of birefringence, it is affected both by the wavelength of the writing laser and by its power. Thermal effects are greatly mitigated after the first writing cycle. The maximum calculated birefringence value is 0.155.

# ÍNDICE

<b>Índice de Figuras</b>	<b>xi</b>
<b>Siglas</b>	<b>xiv</b>
<b>Símbolos</b>	<b>xv</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Considerações Teóricas</b>	<b>3</b>
2.1 Azobenzenos . . . . .	3
2.1.1 Classificação . . . . .	4
2.1.2 Fotoisomerização . . . . .	5
2.1.3 Estados Energéticos . . . . .	6
2.2 Criação de Birrefringência Fotoinduzida . . . . .	7
2.2.1 Técnicas de Medição . . . . .	8
2.3 Produção de Filmes Finos . . . . .	10
2.4 Enquadramento Científico . . . . .	12
<b>3 Materiais e Métodos Experimentais</b>	<b>13</b>
3.1 Técnicas de Caracterização de Amostras . . . . .	13
3.1.1 Espectrofotometria de UV-visível . . . . .	13
3.1.2 Perfilometria . . . . .	14
3.2 Polímeros e Suportes . . . . .	15
3.2.1 Azopolímero . . . . .	15
3.2.2 Policatão . . . . .	16
3.2.3 Lamelas de Vidro . . . . .	17
3.3 Preparação de Filmes Finos . . . . .	18
3.3.1 Preparação de Soluções . . . . .	18
3.3.2 Filmes Camada Sobre Camada . . . . .	18
3.3.3 Filmes de Derramamento . . . . .	19
3.4 Sistema de Medição de Birrefringência Fotoinduzida . . . . .	20
3.4.1 Medidas de Birrefringência . . . . .	20
3.4.2 Construção do Sistema de Medição . . . . .	20

3.4.3	Etapas do Ciclo de Criação-Relaxação-Apagar de Birrefringência	21
<b>4</b>	<b>Adsorção e Caracterização de Filmes</b>	<b>23</b>
4.1	Efeitos no Crescimento de Filmes Camada Sobre Camada . . . . .	23
4.1.1	Efeito do Tempo . . . . .	23
4.1.2	Efeito da Concentração . . . . .	26
4.2	Linearidade no Crescimento de Filmes Camada Sobre Camada . . . . .	29
<b>5</b>	<b>Dinâmicas da Escrita e Relaxação de Birrefringência</b>	<b>31</b>
5.1	Criação e Relaxação de Birrefringência . . . . .	31
5.2	Criação e Relaxação de Birrefringência em Filmes de Derramamento . .	33
5.3	Criação e Relaxação de Birrefringência em Filmes Camada Sobre Camada	35
5.4	Efeito da Potência dos Lasers . . . . .	38
5.5	Efeito de Ciclos Sucessivos de Escrita . . . . .	40
5.6	Efeito do Tratamento Térmico na Dinâmica de Criação e Relaxação de Birrefringência . . . . .	44
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>46</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>48</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

2.1	Estrutura de uma molécula de azobenzeno. . . . .	3
2.2	Compostos azobenzênicos de acordo com a classificação de Rau Hermann: a) azobenzeno, b) aminoazobenzeno e c) pseudoestilbeno. R1 e R2 representam os substituintes dos benzenos. [1] . . . . .	4
2.3	Espetros de absorção de azobenzeno, aminoazobenzeno e pseudoestilbeno. [9]	4
2.4	Representação da reação de fotoisomerização de uma molécula de azobenzeno. [1] . . . . .	5
2.5	Ilustração das conformações <i>trans</i> e <i>cis</i> das moléculas de azobenzeno e as respectivas dimensões. [1] . . . . .	5
2.6	Estados energéticos de um azobenzeno. [1] . . . . .	6
2.7	Orientação dos cromóforos por incidência de luz [1]. . . . .	7
2.8	Orientação de uma molécula de azobenzeno [1]. . . . .	8
2.9	Ilustração da preparação de filme camada sobre camada. [1] . . . . .	10
2.10	Preparação de filme de derramamento. . . . .	11
3.1	Esquema da estrutura molecular do Poli[1-[4-(3-carboxi-4-hidroxifenilazo) - benzenesulfonamida)-1,2-etanodii] . sal de sódio] (PAZO). [1] . . . . .	15
3.2	Espetro da molécula de PAZO. . . . .	16
3.3	Esquema da estrutura molecular do Poli(cloreto de alilamina) (PAH). [1] . .	16
3.4	Espetro da molécula de PAH. [1] . . . . .	17
3.5	Etapas da técnica camada sobre camada. [1] . . . . .	19
3.6	Esquema do sistema de medição de birrefringência fotoinduzida. . . . .	20
3.7	Exemplo de um gráfico do sinal de birrefringência em função do tempo para um filme de derramamento. . . . .	22
4.1	Evolução do espectro de absorvância do filme de PAH/PAZO preparado com tempos de adsorção da camada de PAZO de 180s. . . . .	24
4.2	Evolução do espectro de absorvância do filme de PAH/PAZO preparado com tempos de adsorção da camada de PAZO de 1000s. . . . .	25
4.3	Absorvância a 360nm dos filmes de PAH/PAZO preparados com tempos de adsorção da camada de PAZO de 180s e 1000s em função do número de bicamadas adsorvidas. . . . .	25

4.4	Espectro de absorvância para filme com 12, 24 e 36 bicamadas preparado com concentrações de $10^{-2}$ M de PAH e PAZO. . . . .	26
4.5	Espectro de absorvância para filme com 12, 24 e 36 bicamadas preparado com concentrações de $10^{-2}$ M de PAH e de $10^{-1}$ M de PAZO. . . . .	27
4.6	Espectro de absorvância para filme com 12, 24 e 36 bicamadas preparado com concentrações de $10^{-1}$ M de PAH e PAZO. . . . .	27
4.7	A absorvância a 360nm medida nos filmes com 12, 24 e 36 bicamadas preparados com concentrações de $10^{-2}$ M de PAH e de PAZO, $10^{-2}$ M de PAH e de $10^{-1}$ M de PAZO e $10^{-1}$ M de PAH e de PAZO, obtida a partir dos espectros mostrados nas figuras 4.4, 4.5 e 4.6. As linhas a cheio correspondem à adaptação dos resultados a retas. . . . .	28
4.8	Espectros de absorção de filme camada sobre camada de (PAH/PAZO) <sub>36</sub> . . .	29
4.9	Ajuste linear dos valores de absorvância correspondentes a 360.0nm do gráfico 4.8. . . . .	30
5.1	Curvas de escrita e relaxação de birrefringência num filme de derramamento com os 3 lasers de escrita. . . . .	33
5.2	Curvas de escrita e relaxação de birrefringência num filme camada sobre camada com os 3 lasers de escrita (532nm, 450nm e 405nm). . . . .	35
5.3	Comparação dos sinais de birrefringência obtidos num filme de derramamento e num filme camada sobre camada para o laser de escrita de 532nm. . . . .	36
5.4	Comparação dos sinais de birrefringência obtidos num filme de derramamento e num filme camada sobre camada para o laser de escrita de 450nm. . . . .	36
5.5	Comparação dos sinais de birrefringência obtidos num filme de derramamento e num filme camada sobre camada para o laser de escrita de 405nm. . . . .	37
5.6	Comparação dos sinais de birrefringência para diferentes valores de potência do laser de 450nm (1.5W, 2.0W e 2.5W). . . . .	38
5.7	Constantes de tempo em função da potência. . . . .	39
5.8	Curvas de escrita e relaxação de birrefringência obtidas num ponto do mesmo filme de derramamento com 1 minuto de intervalo após o final da curva anterior, para o laser de escrita de 532nm e 60mW. . . . .	40
5.9	Curvas de escrita e relaxação de birrefringência obtidas num ponto do mesmo filme de derramamento com 1 minuto de intervalo após o final da curva anterior, para o laser de escrita de 450nm e 2000mW. . . . .	41
5.10	Curvas de escrita e relaxação de birrefringência obtidas num ponto do mesmo filme de derramamento com 1 minuto de intervalo após o final da curva anterior, para o laser de escrita de 405nm e 250mW. . . . .	41
5.11	Constantes de tempo em função do ciclo, para o comprimento de onda de 532nm. . . . .	43
5.12	Constantes de tempo em função do ciclo, para o comprimento de onda de 405nm. . . . .	43

5.13 Ciclos de criação e relaxação de birrefringência obtidos em vários pontos num filme obtido por derramamento à temperatura de 100°C com o laser de escrita de 532nm. . . . .	44
5.14 Ciclos de criação e relaxação de birrefringência obtidos em vários pontos num filme obtido por derramamento à temperatura de 100°C com o laser de escrita de 450nm. . . . .	45

## SIGLAS

<b>CENIMAT</b>	Centro de Investigação de Materiais 14
<b>FCT</b>	Faculdade de Ciências e Tecnologia 13, 14, 20
<b>LIBPhys</b>	Laboratório de Instrumentação, Engenharia Biomédica e Física da Radiação 13, 20
<b>PAH</b>	Poli(cloreto de alilamina) xi, xii, 2, 16, 17, 18, 19, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 35, 46
<b>PAZO</b>	Poli[1-[4-(3-carboxi-4-hidroxifenilazo) - benzenesulfonamida)-1,2-etanodiil] . sal de sódio] xi, xii, 2, 13, 15, 16, 18, 19, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 35, 46, 47
<b>UNL</b>	Universidade NOVA de Lisboa 13, 14, 20

## SÍMBOLOS

$\Delta n$	Birrefringência Fotoinduzida 9, 34
$I_0$	Valor inicial do sinal de birrefringência 31
$I_0$	Intensidade da luz incidente na amostra 9
$I_0$	Intensidade da luz incidente na amostra 9
$I$	Sinal de birrefringência 31, 32
$I$	Intensidade da luz transmitida pelo analisador 9
$I_{e1}$	Constante pré-exponencial do processo rápido de escrita 32
$I_{e2}$	Constante pré-exponencial do processo lento de escrita 32
$I$	Intensidade da luz transmitida pela amostra 9
$\lambda$	Comprimento de onda do laser de medida 9
$l$	Espessura do filme 9
$n - \pi^*$	Transição eletrônica de uma orbital $n$ para uma orbital $\pi^*$ 4, 15
$\pi - \pi^*$	Transição eletrônica de uma orbital $\pi$ para uma orbital $\pi^*$ 4, 5, 15
$\tau$	Tempo característico de decaimento 31
$\tau_{e1}$	Constante de tempo do processo rápido de escrita 32
$\tau_{e2}$	Constante de tempo do processo lento de escrita 32
$t$	Tempo 31, 32
$\theta$	Ângulo entre as direções de polarização do polarizador e do analisador 9



## INTRODUÇÃO

Embora utilizada como meio de comunicação desde há muitos anos, a luz só começou a ser aplicada na área das telecomunicações, após a invenção do laser e da fibra ótica. Por permitir a transferência de informação a velocidades elevadas, a luz tem tido uma presença cada vez mais significativa no processamento de informação [1] [2]. Nesta conformidade existe uma necessidade crescente de se desenvolverem novos materiais e dispositivos suscetíveis de serem utilizados no processamento ótico de sinal a velocidades elevadas, bem como de armazenamento ótico de informação conformado a criação de um ótica integrada [2]. Para isso, é necessário não só o desenvolvimento de novos dispositivos, mas também o aperfeiçoamento das técnicas de integração agora adaptadas a dispositivos óticos. De entre outros os materiais contendo compostos azobenzênicos interessantes para o desenvolvimento de alguns dispositivos óticos em questão, tais como, guias de onda, comutadores, limitadores, filtros, acopladores de luz, memórias óticas, e criação de holografia [2]. Os azobenzenos são moléculas que apresentam fotoisomerização e podem apresentar momentos dipolares elevados, o que permite a criação de um meio óticamente anisotrópico através da orientação dos seus grupos azobenzênicos pela incidência de luz de comprimento de onda adequado [3].

Para o desenvolvimento dos dispositivos óticos de azobenzeno, estas moléculas podem ser incorporadas em filmes finos produzidos a partir de solução recorrendo a técnicas já conhecidas, como por exemplo a técnica de derramamento seguida de secagem ou da técnica de produção de multicamadas. De entre estas últimas importa aqui destacar a técnica de camada sobre camada. Esta técnica apresenta várias vantagens, mas foram também produzidos filmes por derramamento (ou *casting*) que apresentam maiores valores de adsorção.

Os filmes finos de azobenzeno apresentam alteração das propriedades óticas quando incididos por luz polarizada de um determinado comprimento de onda, uma dessas propriedades é a criação de anisotropia no meio que se traduz numa orientação molecular e birrefringência [4]. Por este motivo, este estudo tem por objetivo a análise das dinâmicas de criação e relaxação de birrefringência nos filmes mencionados. Dessa forma, foi necessário desenvolver e otimizar uma bancada ótica para medida de birrefringência. Esta bancada recorre a lasers de escrita, que induz a criação de birrefringência nos filmes, e de medida, que mede o sinal transmitido pelo meio. O sinal transmitido foi adquirido por um programa de aquisição de dados.

Os filmes de derramamento apresentam elevados sinais de birrefringência para iguais concentrações de materiais contendo azobenzenos em comparação com os filmes camada sobre camada. No entanto, a técnica de camada sobre camada apresenta diversas vantagens, tais como a simplicidade do método, os baixos custos envolvidos, a utilização de água como solvente (o que não é prejudicial para o ambiente), o controlo da espessura do filme (e a sua uniformidade) e a facilidade de produção em escalas industriais [1]. Dessa forma, este estudo tem por objetivo a análise da criação de birrefringência a diferentes comprimentos de onda utilizando filmes de PAZO preparados pelos métodos de camada sobre camada e derramamento, o que implica o estudo da técnica camada sobre camada e a otimização do sistema de medição de birrefringência, por forma a que os filmes camada sobre camada produzam o maior sinal possível de birrefringência, tendo como referência o sinal dos filmes de derramamento. Este projeto contribuirá para o avanço da investigação nesta área, nomeadamente ao considerar fatores que ainda não foram estudados até ao momento, como concentrações mais elevadas dos polieletrólitos e comprimentos de onda menores dos lasers utilizados na montagem experimental da birrefringência.

Esta dissertação reporta os resultados obtidos do estudo da dinâmica de criação e relaxação de birrefringência fotoinduzida em filmes finos de azopolímeros em termos de parâmetros fundamentais, nomeadamente comprimento de onda e potência da luz de escrita, espessura e concentração de azopolímero dos filmes.

A dissertação encontra-se estruturada em 6 capítulos. O capítulo 2 apresenta os conceitos teóricos necessários para a compreensão deste projeto, fundamentados pela revisão bibliográfica para esse efeito. O capítulo 3 descreve os materiais utilizados na produção de filmes, tais como as moléculas PAH e PAZO, mas também aos diversos componentes da bancada ótica. Para além disso, são detalhados os métodos de produção de filmes camada sobre camada e de derramamento, tal como é esquematizada a montagem ótica desenvolvida. O capítulo 4 descreve o procedimento efetuado no estudo do crescimento e absorção das multicamadas dos filmes camada sobre camada, por espetrofotometria de ultravioleta-visível. No capítulo 5 são estudados os processos de escrita e relaxação de birrefringência. Por fim, o capítulo 6 apresenta as conclusões do trabalho.

## CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Este capítulo apresenta os conceitos fundamentais conducentes à compreensão do trabalho que se segue nomeadamente no que diz respeito aos materiais contendo azobenzenos, a produção de filmes finos baseados nestes materiais e as suas propriedades óticas. Também serão abordados os progressos científicos nesta área que servem de base para este estudo.

### 2.1 Azobenzenos

Um azobenzeno é uma molécula orgânica constituída por dois anéis aromáticos que estão unidos por uma ligação covalente dupla entre dois átomos de azoto, conforme ilustra a figura 2.1. Os átomos presentes nos anéis benzénicos absorvem radiação a determinados comprimentos de onda, oferecendo-lhes diferentes colorações consoante os constituintes dos anéis. Por esse motivo, estes grupos de átomos são designados de cromóforos. Os comprimentos de onda absorvidos pelos cromóforos de azobenzeno encontram-se na gama do ultravioleta-visível. [1] [5] [6] [7] [8]

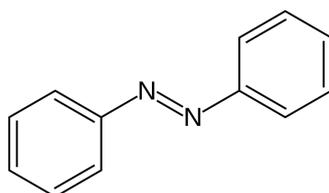


Figura 2.1: Estrutura de uma molécula de azobenzeno.

### 2.1.1 Classificação

Os compostos azobenzênicos foram classificados por Hermann Rau [9] de acordo com as energias das suas bandas de absorção na região do ultravioleta-visível e que correspondem às transições  $n - \pi^*$  e  $\pi - \pi^*$ , onde  $\pi$  é a orbital ligante e  $\pi^*$  a não ligante. Estes foram classificados em três tipos: azobenzenos, aminoazobenzenos e pseudoestilbenos [10]. O aminoazobenzeno é caracterizado pelo seu grupo amino ( $H_2N$ ) ligado a um dos anéis benzênicos, enquanto que o pseudoestilbeno possui um grupo aceitador de elétrons ( $H_2N$ ) e um grupo doador ( $NO_2$ ) [11]. A figura 2.2 esquematiza a situação descrita. [1]

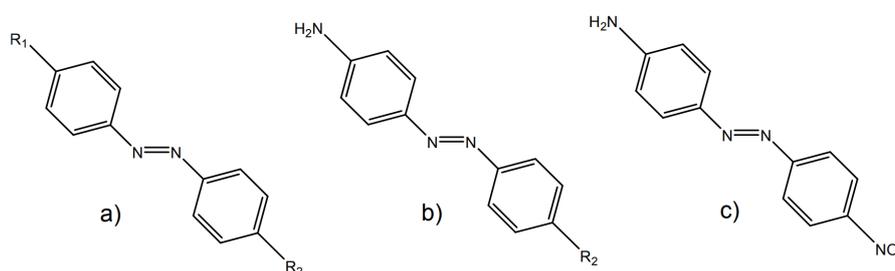


Figura 2.2: Compostos azobenzênicos de acordo com a classificação de Rau Hermann: a) azobenzeno, b) aminoazobenzeno e c) pseudoestilbeno. R1 e R2 representam os substituintes dos benzenos. [1]

A figura 2.3 apresenta o espectro de absorvância dos três tipos de moléculas em função dos seus comprimentos de onda.

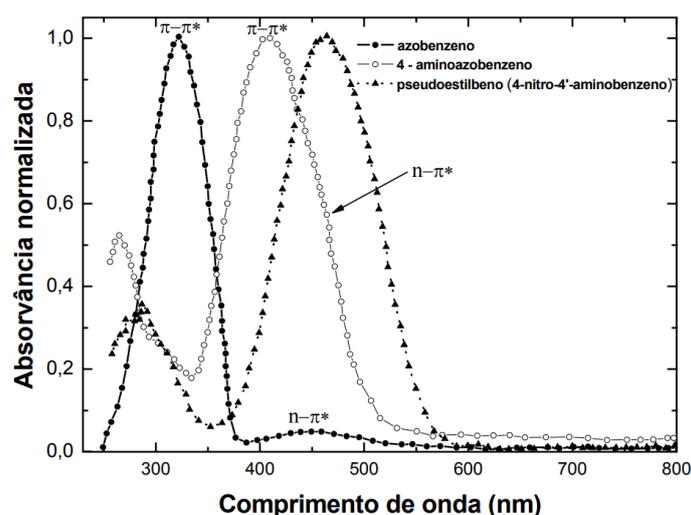


Figura 2.3: Espectros de absorção de azobenzeno, aminoazobenzeno e pseudoestilbeno. [9]

Conforme a figura 2.3, a banda  $n - \pi^*$  do azobenzeno possui uma baixa absorção na

região do visível e a banda  $\pi - \pi^*$  possui uma elevada intensidade na região do ultravioleta. O aminoazobenzeno apresenta uma grande proximidade entre as duas bandas, o que se reflete numa sobreposição no espectro. O pseudoestilbeno tem a ordem das bandas invertida em relação aos dois anteriores e apresenta uma banda  $\pi - \pi^*$  muito larga.

### 2.1.2 Fotoisomerização

A fotoisomerização (isomerização induzida por luz) é um processo que conduz a uma mudança de arranjo geométrico das moléculas de azobenzeno, através da conversão de um isómero de uma forma *trans* para *cis*, ou vice-versa. A conversão de uma conformação *trans* para *cis* (*trans*  $\rightarrow$  *cis*) é induzida por absorção de luz, no entanto a passagem de uma conformação *cis* para *trans* (*cis*  $\rightarrow$  *trans*), pode ser induzida pela ação da luz ou calor, dado que à temperatura ambiente, a conformação *trans* corresponde ao estado mais estável [12] [10]. O processo de fotoisomerização é reversível, e por isso a esta reação dá-se o nome de uma foto-reação limpa. [1] [6]

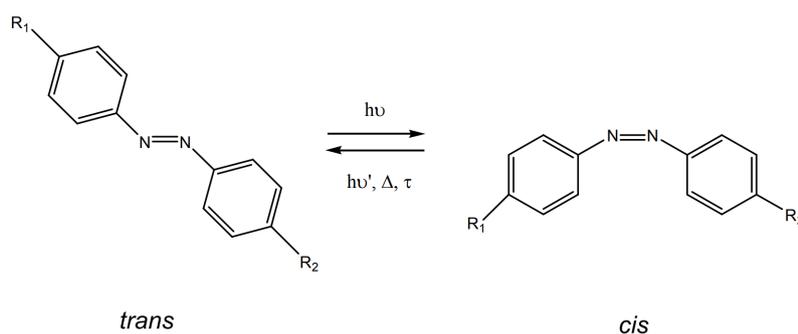


Figura 2.4: Representação da reação de fotoisomerização de uma molécula de azobenzeno. [1]

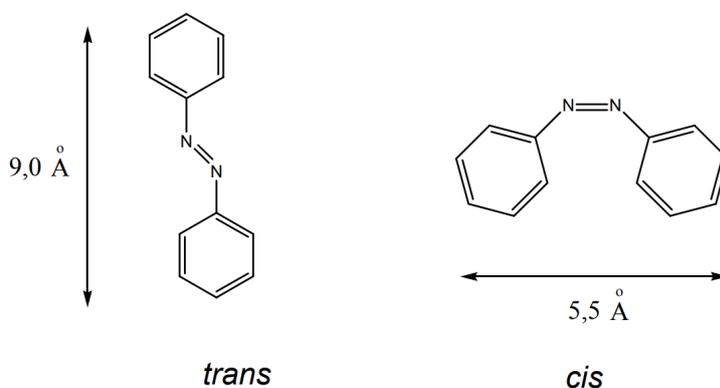


Figura 2.5: Ilustração das conformações *trans* e *cis* das moléculas de azobenzeno e as respectivas dimensões. [1]

### 2.1.3 Estados Energéticos

O modelo utilizado para descrever os estados energéticos de um azobenzeno proposto por Zouheir Sekkat [13] está apresentado na figura 2.6. Pela figura observa-se que cada conformação corresponde a dois estados de energia e aquando da fotoisomerização, estas transitam do estado fundamental para o estado excitado com uma energia de cerca de 200kJ/mol [1]. Segue-se uma desexcitação para a outra conformação representadas por  $F_{trans}$  e  $F_{cis}$  e que depende da taxa de isomerização térmica ( $k$ ). Por ser mais estável, uma passagem para a conformação *trans* ronda os 16kJ/mol e pode durar duas horas [14] enquanto que para a *cis* o valor é da ordem de 50kJ/mol [15] e o intervalo tempo é de picosegundos [10].

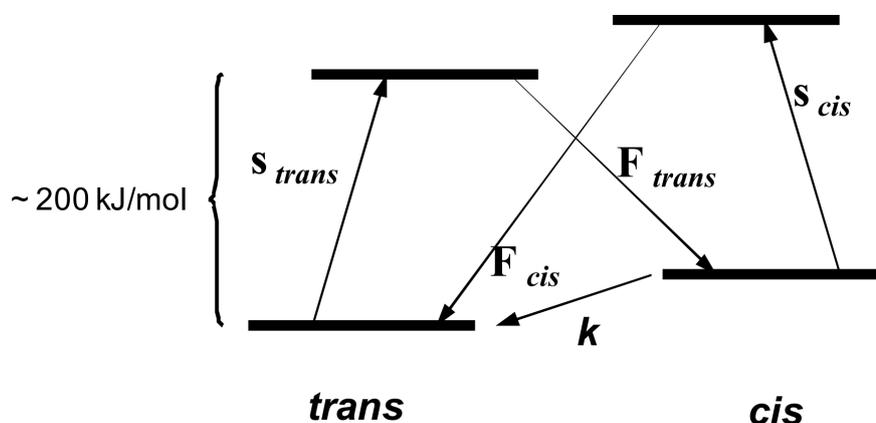


Figura 2.6: Estados energéticos de um azobenzeno. [1]

No modelo de estados energéticos  $s_{cis}$  e  $s_{trans}$  correspondem às secções eficazes das formas *cis* e *trans*, respetivamente.  $F_{cis}$  e  $F_{trans}$  são as eficiências quânticas das fotoisomerizações  $cis \rightarrow trans$  e  $trans \rightarrow cis$ , respetivamente.  $k$  é a taxa de isomerização térmica.

## 2.2 Criação de Birrefringência Fotoinduzida

Ao fazer-se incidir radiação linearmente polarizada, o processo de fotoisomerização leva a um alinhamento dos cromóforos dipolares preferencialmente na direção perpendicular à da polarização da luz, ou seja, a região do material em que a luz incide, fica com os cromóforos orientados na direção perpendicular à do campo elétrico da luz, conforme ilustrado na figura 2.7 [16]. A probabilidade de um cromóforo absorver fótons é proporcional a  $\cos^2\theta$ , em que  $\theta$  corresponde ao ângulo entre o campo elétrico da luz incidente e a direção do momento dipolar da molécula [17]. Dessa forma, os cromóforos que têm igual orientação na direção do campo elétrico da luz têm maior probabilidade de absorver, enquanto que os que estão desfazados de  $90^\circ$  não sofrem fotoisomerização. Assim, o índice de refração no meio diminui na direção paralela à polarização da luz e aumenta na direção perpendicular. [1]

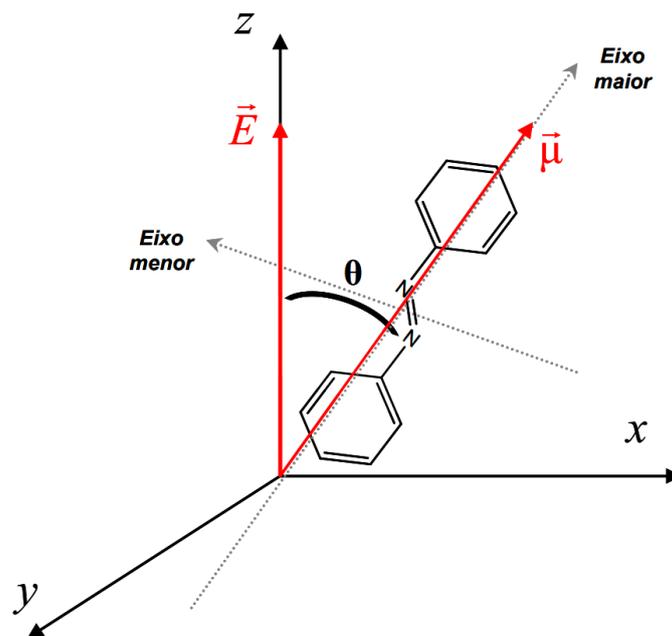


Figura 2.7: Orientação dos cromóforos por incidência de luz [1].

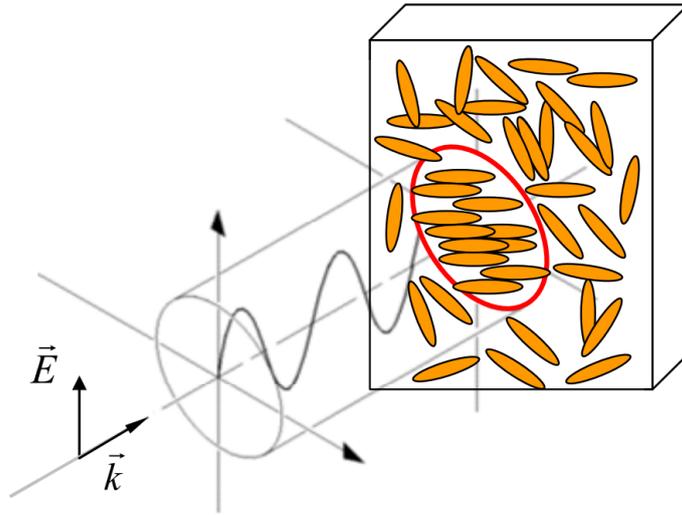


Figura 2.8: Orientação de uma molécula de azobenzeno [1].

Ao processo de criação de birrefringência através da fotoisomerização, dá-se o nome de escrita. Conforme foi referido anteriormente, a escrita é induzida através da incidência de luz linearmente polarizada e consequente sucessivos ciclos de isomerização *trans*  $\rightarrow$  *cis* [1]. No entanto, a birrefringência induzida pode ser apagada através da incidência de luz circularmente polarizada, ou através de exposição a calor, pela isomerização *cis*  $\rightarrow$  *trans*, o que se traduz novamente numa distribuição isotrópica dos cromóforos [18].

A relaxação é um outro processo importante e que ocorre imediatamente após a escrita. Neste, não é feito incidir luz no meio, o que faz com que alguns azobenzenos se desorientem [18]. Na relaxação, o sinal de birrefringência diminui em relação ao máximo da escrita, mas acaba por estabilizar, sem a necessidade de incidir luz.

Após vários ciclos de fotoisomerização, vai existir um elevado número de dipolos alinhados na direção perpendicular ao campo elétrico da luz, o que faz com que o sinal de birrefringência aumente até atingir um valor de saturação, que depende do número de cromóforos na amostra e das respetivas interações no meio. [1]

### 2.2.1 Técnicas de Medição

Para a medição do sinal de birrefringência é necessário um laser de escrita, que vai induzir a criação de birrefringência no meio, e um laser de medida, cuja intensidade medida num fotodetector, permite medir a birrefringência induzida. O meio birrefringente é um filme fino e deve estar entre dois polarizadores cruzados (com um ângulo de  $90^\circ$  entre si) a serem atravessados pelo laser de medida. Dessa forma, de acordo com a lei de Mallus, equação 2.1, o fotodetector medirá um valor mínimo de intensidade de luz previamente à criação de birrefringência [19]. O segundo polarizador a ser atravessado pelo feixe de

medida é chamado de analisador e é de realçar que o laser de escrita não o atravessa.

$$I = I_0 \cdot \cos^2(\theta) \quad (2.1)$$

De forma a detetar os dois índices de refração do meio, o laser de escrita tem uma polarização linear de 45° em relação ao ângulo de medida que é alcançada através de um polarizador com essa orientação à saída do feixe [20] [21]. A incidência de luz circularmente polarizada é efetuada através de uma placa de quarto de onda ( $\lambda/4$ ) colocada entre o laser de escrita e o polarizador que define o seu estado de polarização.

Na primeira etapa de medição de birrefringência, designada de escrita, é ligado o laser de escrita iniciando-se o processo de criação de birrefringência como resultado de sucessivos processos de fotoisomerização a que o meio foi sujeito. à medida que o sinal transmitido pelo analisador vai aumentando, a birrefringência também aumenta [22]. Numa segunda fase, é desligado o laser de escrita e observa-se o processo de relaxação que se traduz numa diminuição do sinal de birrefringência medido no fotodetector. Por fim, o apagar da birrefringência é feito mediante aplicação de luz circularmente polarizada, efetuada recorrendo a uma placa de quarto de onda colocada a jusante do polarizador. A birrefringência fotoinduzida é medida através da medição da intensidade do laser de medida que atravessa os polarizadores cruzados, pela expressão 2.2 [6] [23], em que  $\Delta n$  corresponde à diferença entre os dois índices de refração do meio [24] [25] [26].

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi \cdot l} \cdot \sin^{-1} \left( \sqrt{\frac{I}{I_0}} \right) \quad (2.2)$$

### 2.3 Produção de Filmes Finos

Ao longo deste trabalho foram produzidos e otimizados filmes finos baseados em azopolímeros, quer por derramamento quer pela técnica camada sobre camada. Os filmes camada sobre camada baseiam-se na adsorção alternada de polieletrólitos de cargas opostas sobre suportes sólidos. Esta consiste na imersão de um suporte de vidro ótico hidrofílicado (BK7) numa solução polimérica com carga positiva e de seguida num solução de lavagem de água ultra pura que serve para remover as partículas não adsorvidas. Assim forma-se uma camada que é seguidamente imersa numa outra solução de um polímero de carga negativa e novamente numa outra solução de lavagem. Forma-se assim, uma bicamada, conforme exemplificado na figura 2.9. O filme camada sobre camada resulta então da repetição deste processo e a consequente formação de multicamadas. [1] [5] [6]

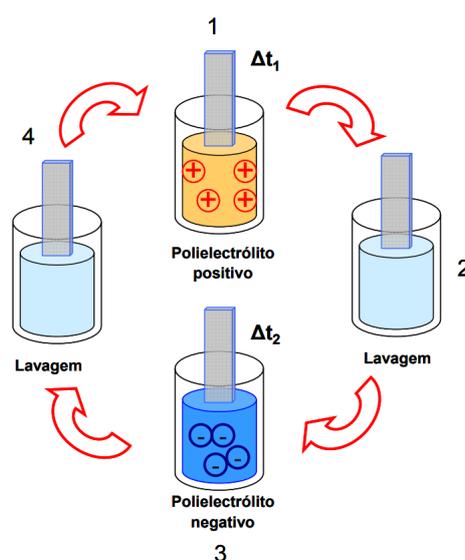


Figura 2.9: Ilustração da preparação de filme camada sobre camada. [1]

Os filmes de derramamento são fabricados através da deposição de uma solução polimérica dissolvida em metanol, com recurso a uma pipeta, num suporte de vidro ótico (BK7) hidrofílicado. Ao fim de um tempo, a solução cobrirá toda a superfície da lamela, formando o filme fino.

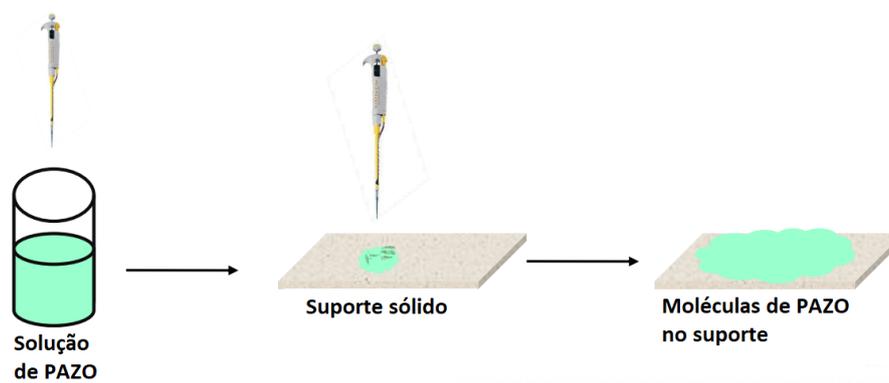


Figura 2.10: Preparação de filme de derramamento.

## 2.4 Enquadramento Científico

O trabalho laboratorial a descrever nos próximos capítulos assenta na otimização de técnicas mencionadas em estudos anteriores. Consequentemente, importa introduzir os progressos científicos realizados anteriormente, por forma a compreender o trabalho descrito nesta dissertação.

Quirina Ferreira [1] estudou a formação de filmes camada sobre camada para a medição de birrefringência com recurso aos mesmos materiais utilizados neste projeto. No entanto, contrariamente ao estudo anterior, neste trabalho não se vai recorrer a adição de sais nos polieletrólitos, nem à alteração do pH das soluções dos mesmos, dois fatores que contribuem significativamente para o crescimento dos filmes. Conforme observado por Ferreira a adição de sais provoca a sua aglomeração em redor dos grupos iónicos dos polieletrólitos. Como neste estudo pretende-se a criação de filmes finos com a maior uniformidade possível, estes não serão utilizados. Já a utilização de uma solução tampão para alterar o pH dos filmes recorre à utilização de químicos que são prejudiciais para o ambiente e nesse sentido, a utilização de água como solvente é mais segura. [7]

Os estudos referidos anteriormente mostram que, na medição de birrefringência de filmes finos, o aquecimento dos mesmos produzia alterações significativas ao sinal medido [5] e que a produção de mais do que um ciclo de escrita no mesmo ponto de um determinado material influencia o sinal [6]. Considera-se um ciclo de birrefringência, quando se cria, relaxa, e se apaga o sinal por esta ordem.

## MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo apresenta os materiais e os procedimentos utilizados para a produção de filmes finos, bem como as técnicas de caracterização a que se recorreu para a análise dos mesmos. Também é descrito o sistema de medição de birrefringência e os respetivos componentes.

### 3.1 Técnicas de Caracterização de Amostras

A caracterização dos filmes camada sobre camada foi feita através de um espectrofotómetro de UV-visível, que permite avaliar a adsorção das moléculas no filme. Os filmes de derramamento, por não poderem ser observados por espectrofotometria, foram analisados quanto à sua espessura por perfilometria.

#### 3.1.1 Espectrofotometria de UV-visível

Para a medição da quantidade adsorvida de PAZO nos filmes produzidos, foi utilizado o espectrofotómetro de duplo feixe Shimadzu UV – 2101 PC do Laboratório de Instrumentação, Engenharia Biomédica e Física da Radiação (LIBPhys) - Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) Universidade NOVA de Lisboa (UNL). Esta técnica serve para compreender o crescimento do filme e a sua escolha deve-se ao facto de a absorção do PAZO ser na zona do ultravioleta e do visível. Foram recolhidos dados num intervalo de 300nm a 800nm com uma resolução de 0.5nm. As amostras utilizadas no equipamento foram lamelas de vidro ótico BK7 onde haviam sido depositados os filmes camada sobre camada. Como referência, foi utilizada uma lamela de vidro sem filme.

### **3.1.2 Perfilometria**

Para esta técnica foi utilizado o perfilómetro do [Centro de Investigação de Materiais \(CENIMAT\) \(FCT-UNL\)](#). Este é um equipamento que permite medir a espessura do filme fino. Para isso, fez-se uma risca no filme de derramamento de forma a revelar o vidro.

## 3.2 Polímeros e Suportes

Nesta secção são descritos os materiais utilizados na preparação dos filmes finos.

### 3.2.1 Azopolímero

O azopolímero utilizado neste estudo foi o **PAZO** - Poli[1-[4-(3-carboxi-4-hidroxifenilazo) - benzenesulfonamida)-1,2-etanodil] . sal de sódio ( $C_{15}H_{12}N_3NaO_5S$ ), adquirido à Sigma -Aldrich, cujo peso molecular por monómero é de 369.328g/mol. Este material é classificado como irritante pelo que devem ser utilizados equipamentos de proteção.

A estrutura da molécula de **PAZO** encontra-se representada na figura 3.1. Por apresentar uma ligação dupla  $N=N$  entre os dois anéis benzénicos é classificado como um azobenzeno, por isso sofre fotoisomerização, sendo que o estado *trans* é o que é termodinamicamente mais estável. O grupo de cromóforos de **PAZO** contém uma tonalidade alaranjada e a um dos anéis estão ligados um ião carboxilato ( $COO^-$ ) e um contraíão de sódio ( $Na^+$ ), que compensa a carga do anterior [1]. Através da presença deste grupo iónico, a molécula de **PAZO** pode ser dissolvida em água, adquirindo um papel de polieletrólito.

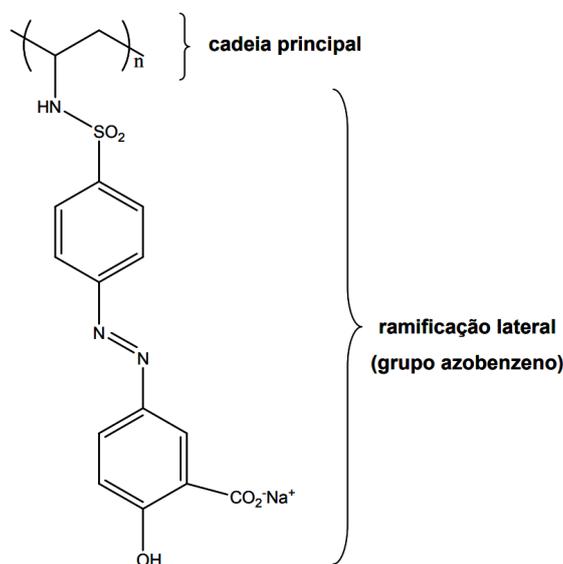


Figura 3.1: Esquema da estrutura molecular do **PAZO**. [1]

O valor máximo de absorvância no espetro do **PAZO** corresponde ao comprimento de onda de 360nm, associado à transição  $\pi - \pi^*$ , na região do ultravioleta. Este também possui, no comprimento de onda de 491nm (região do visível), uma banda de menor intensidade correspondente à transição  $n - \pi^*$ . A figura 3.2 apresenta o espetro de absorção de **PAZO** nas regiões referidas. [7]

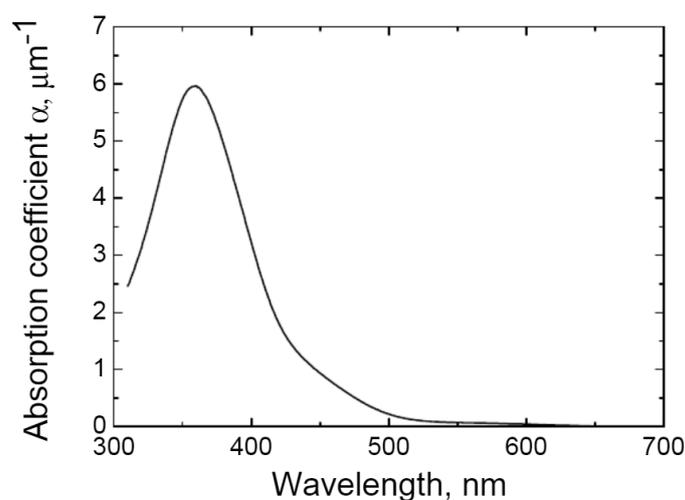


Figura 3.2: Espectro da molécula de PAZO.

### 3.2.2 Policatión

Conforme referido na secção 2.3, os filmes camada sobre camada recorrem a outro polieletrólito, para além do azopolímero PAZO. O policatión em questão é o PAH, adquirido à Sigma–Aldrich, de peso molecular médio 17.500g/mol. Este material é, do ponto de vista da segurança, classificado como irritante pelo que devem ser tomadas as devidas precauções.

A estrutura da molécula de PAH está representada na figura 3.3. O monómero desta substância é caracterizado por um grupo iónico  $NH_3$  ligado a contraíção  $Cl^-$ .

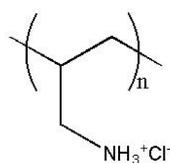


Figura 3.3: Esquema da estrutura molecular do PAH. [1]

O PAH não absorve radiação na zona do visível. De acordo com Quirina Ferreira [1], este tem uma banda de absorção na zona do ultravioleta (entre 200nm e 157nm) associado às transições electrónicas referentes ao ião amino protonado  $NH_3$ . A figura 3.4 apresenta o espectro de absorção de PAH obtido por Quirina Ferreira por espectroscopia de ultravioleta de alto vácuo nas regiões referidas [1].

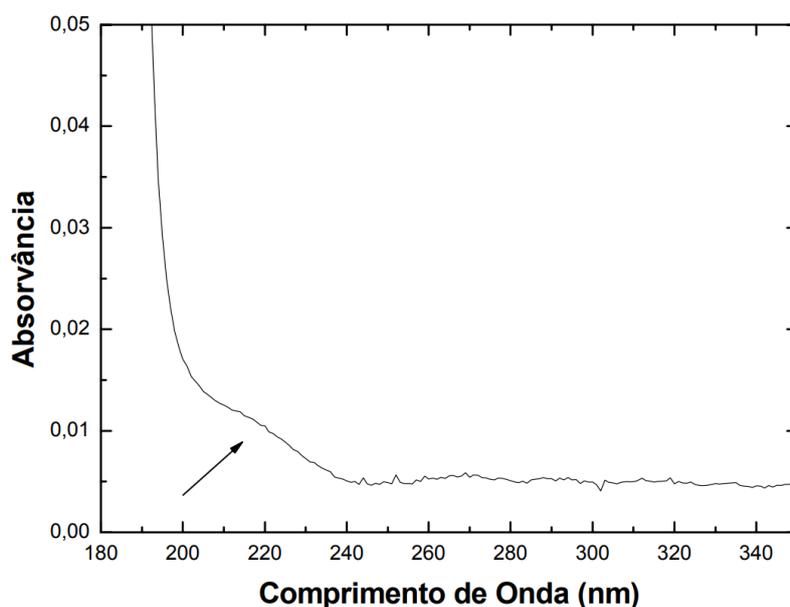


Figura 3.4: Espectro da molécula de PAH. [1]

### 3.2.3 Lamelas de Vidro

Os suportes utilizados para os filmes camada sobre camada são lamelas retangulares de vidro ótico BK7 que possuem uma transmissão de cerca de 90% para comprimentos de onda superiores a 300nm, e que se adequam a análises por espectrofotometria de ultravioleta-visível. Os suportes utilizados para os filmes de derramamento são cortados com uma ponta de diamante, por forma a obter uma lamela que tenha uma forma quadrada, de modo a que o filme tenha facilidade em espalhar e manter a uniformidade.

As lamelas utilizadas na produção de filmes finos foram previamente expostas um processo de hidrofilição através de uma solução conhecida por solução piranha. Esta é composta por 15mL de peróxido de hidrogénio ( $H_2O_2$ ) e 35mL de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ). Esta solução produz uma reação exotérmica que atinge os 80°C, imediatamente após o derrame do ácido sobre a base, por esse motivo requer cuidados especiais tais como a utilização de luvas, de bata e de óculos de proteção. A sua preparação é feita numa *hotte*, assim como a medição das quantidades do ácido e da base com recurso a provetas. Após uma hora de terem sido inseridos os substratos a hidrofiliar, estes são amplamente lavados com água ultra-pura de forma garantir que a solução desaparecia completamente da superfície das lamelas. De seguida, estas são transferidas para um gobelé de água ultra-pura onde permanecem, sendo que são secas com fluxo fraco de azoto imediatamente antes da sua utilização. Para além de limpar as lamelas, esta solução torna-as mais hidrofílicas, o que faz com que a água seja mais atraída por elas, ou seja, o vidro que as compõe torna-se mais rugoso (com carga muito negativa), o que facilita a adsorção de PAH. Uma maior adsorção implica que as moléculas se depositam nas superfícies com mais facilidade.

### 3.3 Preparação de Filmes Finos

Conforme já mencionado, a produção de filmes finos de azobenzeno foi efetuada através de dois métodos e os filmes estudados são camada sobre camada e de derramamento. Nesta secção são descritos ambos os métodos, bem como a preparação das soluções de PAH e PAZO.

#### 3.3.1 Preparação de Soluções

Para as soluções de derramamento, a quantidade de PAZO pesada foi introduzida num balão volumétrico onde se acrescentou metanol, até completar a quantidade padrão do balão. Para as soluções referentes à produção dos filmes de camada sobre camada, a quantidade de PAZO ou PAH pesada foi inserida num balão volumétrico que se completou água ultra-pura proveniente de um equipamento *Watermax* da *diwer technologies*, cuja resistividade é de  $19.8\text{M}\Omega/\text{cm}^2$ . Para dissolver as soluções de forma eficaz e de maneira a uniformizá-las foram utilizados agitadores magnéticos. Também foi utilizada um banho de ultrassons no caso de soluções em que grandes quantidades sólidas de polímero se mantiveram no topo dos balões volumétricos e a barra magnética não os conseguiu alcançar.

#### 3.3.2 Filmes Camada Sobre Camada

Conforme mencionado anteriormente, os filmes camada sobre camada são compostos por ambos PAZO e PAH. Para a fabricação deste tipo de filmes, são dispostos 4 gobelés. Num deles está a solução de PAH, noutra a solução de PAZO e os outros dois correspondem às soluções de lavagem e contêm apenas água ultra-pura. Conforme o método camada sobre camada, o suporte vai ser alternadamente mergulhada em cada um dos quatro gobelés através de uma pinça e vai ser intermediada por etapas de secagem. Primeiramente, o substrato negativamente carregado é imerso na solução de PAH (polieletrólito positivamente carregada) durante um tempo determinado. Depois o suporte foi transferido para uma solução de lavagem de modo a retirar as moléculas não adsorvidas ou outras agregados que prejudicassem a uniformidade do filme [27]. De seguida procede-se a uma etapa de secagem que pode ocorrer de duas formas distintas. Inicialmente, a etapa de secagem consistiu em suspender a lamela na vertical, o que originou filmes pouco uniformes. De forma a contornar esta situação, recorreu-se a um processo de secagem através de um jato de azoto. Após a formação de uma monocamada positivamente carregada de PAH, o filme é mergulhado na solução de polieletrólito carregado negativamente, PAZO, por um dado tempo. Repete-se a etapa de lavagem, desta vez no outro gobelé para esse efeito e mais uma vez repete-se a etapa de secagem. Para a fabricação de  $n$  bicamadas ( $2 \cdot n$  monocamadas) este processo é repetido  $n$  vezes [28]. A cada 3 bicamadas, foi renovada

a água ultra pura das soluções de lavagem, de forma a minimizar a contaminação do filme quando este é mergulhado durante a limpeza. A figura 3.5 apresenta o processo anteriormente descrito.

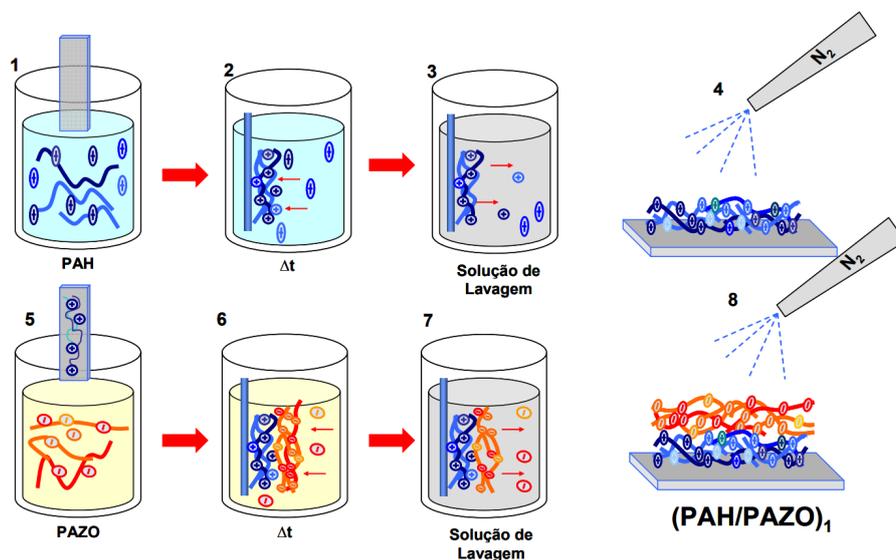


Figura 3.5: Etapas da técnica camada sobre camada. [1]

Neste projeto foram produzidos filmes camada sobre camada através de soluções de  $10^{-2}\text{M}$  e de  $10^{-1}\text{M}$  PAZO em água e de duas soluções de  $10^{-2}\text{M}$  e de  $10^{-1}\text{M}$  PAH em água. Fabricaram-se filmes de 9, 12, 24, 36 e 72 bicamadas. Alguns foram analisados no espectrofotômetro a cada bicamada e outros a cada 12 bicamadas. A maioria dos filmes teve um tempo de imersão de 60 segundos em PAH e 60 segundos em PAZO, no entanto foram produzidos filmes de 180 segundos em cada e de 180 segundos em PAH e 1000 segundos em PAZO.

### 3.3.3 Filmes de Derramamento

Para fabricar os filmes de derramamento, dispõe-se de uma lamela quadrada de vidro hidrofílica onde, através de uma pipeta, são depositadas gotas da solução de PAZO em metanol. Após uma hora e meia, as gotas de PAZO cobrirão a superfície da lamela, formando o filme fino na sua superfície. A figura 2.10 apresenta o processo descrito.

Neste projeto foram produzidos filmes de derramamento através de duas soluções de PAZO em metanol. A primeira recorreu a uma concentração de  $5.4 \cdot 10^{-2}\text{M}$  e a segunda a  $10^{-2}\text{M}$ . Foram produzidos filmes de  $50\mu\text{L}$  e de  $100\mu\text{L}$  de volume de solução.

### 3.4 Sistema de Medição de Birrefringência Fotoinduzida

Após produzidos os filmes, foram caracterizadas as suas dinâmicas de criação e relaxação de birrefringência. Este estudo recorre à construção do sistema de medição de birrefringência foto-induzida numa bancada ótica. Nesta montagem foram analisados tanto os filmes de derramamento como os camada sobre camada.

#### 3.4.1 Medidas de Birrefringência

Há alguns procedimentos que são essenciais à montagem da bancada ótica. Um dos mais importantes é a limpeza dos componentes. Todos os componentes foram limpos, anteriormente à sua utilização, com pano para óculos. Durante a montagem de cada componente ao longo da bancada ótica, teve-se o cuidado de os alinhar e de conservar o alinhamento dos feixes.

#### 3.4.2 Construção do Sistema de Medição

O sistema de medição de birrefringência desenvolvido no LIBPhys (FCT-UNL) encontra-se representado na figura 3.6.

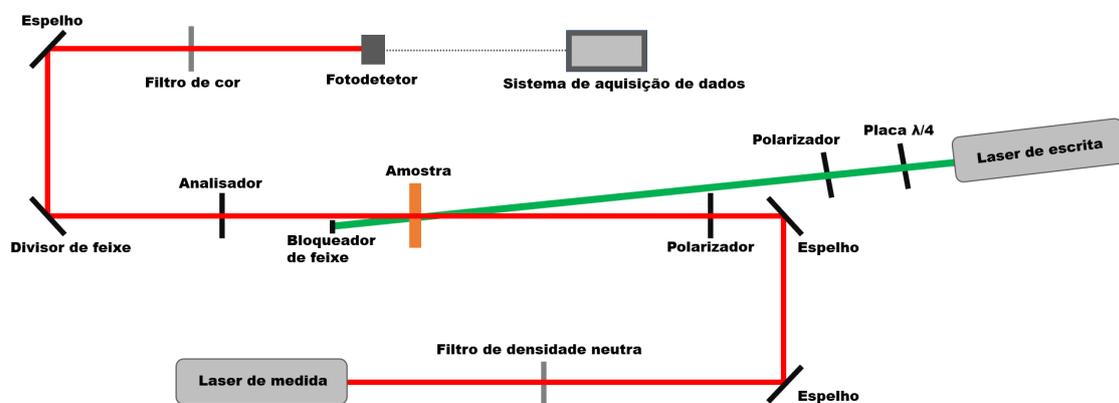


Figura 3.6: Esquema do sistema de medição de birrefringência fotoinduzida.

No sistema de medição de birrefringência foram utilizados quatro lasers de escrita e um de medida. O laser de medida é um laser vermelho  $He - Ne$  de 633nm e os de escrita são dois díodo laser verde de 532nm, um díodo laser azul de 450nm e um díodo laser ultravioleta-visível de 405nm, com valores de potência máxima de 200mW, 2500mW e 500mW, respetivamente.

Para uma maior eficiência, teve-se o cuidado de orientar o feixe do laser de medida com um ângulo de  $0^\circ$  em relação à normal dos componentes. Por não ser possível colocar

os lasers de escrita na mesma orientação, estes ficaram o mais afastados possível da amostra (ponto onde o laser de medida cruza o de escrita), por forma a reduzir o ângulo entre os feixes de escrita e medida. Este ângulo foi ajustado para  $5^\circ$  e um bloqueador de feixe foi utilizado, por forma a evitar que o feixe de medida perturbasse a medição. Esta é uma estratégia que já havia sido utilizada em estudos anteriores [29].

Na frente do fotodetector, foi colocado um filtro de cor de 633nm, por forma a remover quaisquer outros comprimentos de onda que possam perturbar a medição. O fotodetector está conectado a um sistema de aquisição de dados pré-concebido em *Arduino* que foi conectado a um programa em *Python*, também ele pré-concebido, por forma a obter os resultados e a visualizá-los em tempo real. O sistema de aquisição de dados apresenta um valor máximo de tensão de entrada de 2047mV, para não saturar o equipamento foi utilizado um filtro de densidade neutra à saída do laser de medida. Além disso, um divisor de feixe ótico foi utilizado após o analisador para diminuir a intensidade do feixe.

#### 3.4.3 Etapas do Ciclo de Criação-Relaxação-Apagar de Birrefringência

Uma medição de birrefringência consiste num período de aproximadamente uma hora e quinze minutos. Os primeiros 45 minutos dizem respeito à criação de birrefringência. Para isso, liga-se o laser de escrita que já está previamente alinhado com o laser de medida, por forma a que se intersetem na amostra. O tempo escolhido é suficiente para a birrefringência atingir o valor de saturação, seguidamente há um período de 20 minutos que corresponde à relaxação. Neste período, o feixe de escrita é bloqueado por forma a não atingir a amostra. Por fim, coloca-se a placa de quarto de onda no local do feixe de escrita de forma a que esta a atravesse e os últimos 10 minutos são relativos ao apagar da birrefringência. O gráfico da figura 3.7 apresenta um exemplo do sinal transmitido, medido no fotodetector em função do tempo, em que os primeiros 2700 segundos correspondem à escrita, desse valor até aos 3800 segundos vêm a relaxação, e a última curva corresponde ao apagar.

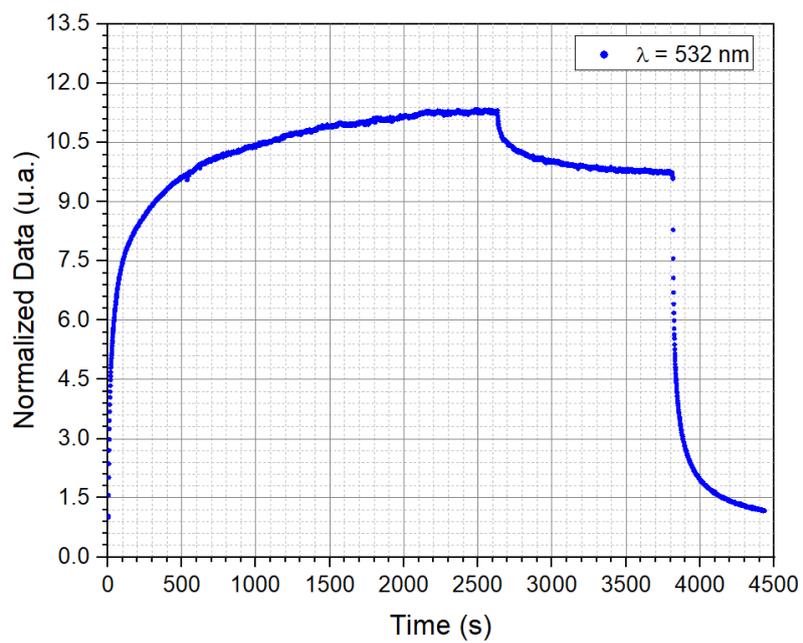


Figura 3.7: Exemplo de um gráfico do sinal de birrefringência em função do tempo para um filme de derramamento.

## ADSORÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES

Este capítulo refere-se ao crescimento de filmes camada sobre camada (PAH/PAZO)<sub>n</sub> através da técnica camada sobre camada e à sua caracterização por espectrofotometria.

### 4.1 Efeitos no Crescimento de Filmes Camada Sobre Camada

O estudo da cinética de adsorção de camadas de PAZO efetuado por Quirina Ferreira [1], demonstrou que a adsorção de PAZO aumenta com a concentração da solução de polieletrólitos e que a secagem do filme após cada camada contribui para o seu crescimento. Através da secagem do filme com fluxo de azoto entre cada bicamada verificou-se que esta favorecia a adsorção, pelo facto de remover algumas moléculas de água ligadas aos grupos iónicos dos polieletrólitos, as quais bloqueiam sítios onde possam ocorrer novas interações conducentes à adsorção [1]. Também se demonstrou que para promover uma maior adsorção, pode-se aumentar o tempo de adsorção de PAZO para cerca de 1000s, fixando o tempo de adsorção de PAH para entre 60s e 180s, no entanto, para o presente estudo é necessário compreender se este é de facto o processo mais rápido para o crescimento de filmes. Para além disso, no trabalho referido, a concentração máxima de PAZO utilizada não excedeu  $10^{-2}$ M, mas foi demonstrado que o aumento da concentração contribui para o crescimento dos filmes, pelo que neste trabalho foram realizados estudos de adsorção de PAZO a partir de soluções mais concentradas.

#### 4.1.1 Efeito do Tempo

Para estudar o efeito de tempo na adsorção das camadas de polieletrólitos foram preparados dois tipos de filmes camada sobre camada em iguais condições de preparação,

exceto no que diz respeito ao tempo de adsorção da camada de PAZO. Ambos os tipos de filmes foram preparados recorrendo-se a uma concentração de  $10^{-2}M$ , tanto de PAH, como de PAZO. Em ambos os tipos de filme, o tempo de adsorção da camada de PAH foi de 180s, no entanto, enquanto que um dos tipos de filme esteve exposto a PAZO durante 180s, o outro teve um tempo de adsorção de PAZO de 1000s. Para se analisar o crescimento foi recolhido um espectro de absorvância de cada bicamada criada. Os gráficos das figuras seguintes, mostram a evolução dos espectros de UV-visível dos dois tipos de filmes preparados com tempos de adsorção das camadas de 180s e 1000s, respetivamente.

A partir da figura 4.3 pode-se observar que ao fim de 9 bicamadas de tempo de deposição de PAZO de 1000s, a absorvância no pico é menor que à correspondente aos 180s em relação à 17ª bicamada. Por este motivo pode-se concluir que não compensa utilizar maiores tempos de adsorção de PAZO, pois o processo de crescimento de filmes acaba por ser mais demorado. Por esse motivo, os restantes filmes fabricados para este estudo possuem um tempo de deposição para ambos PAH e PAZO de 60s, que Quirina Ferreira [1] demonstrou estar no mesmo patamar de absorvância do correspondente a 180s. A figura 4.3 compara as absorvâncias apresentadas nas figuras 4.1 e 4.2.

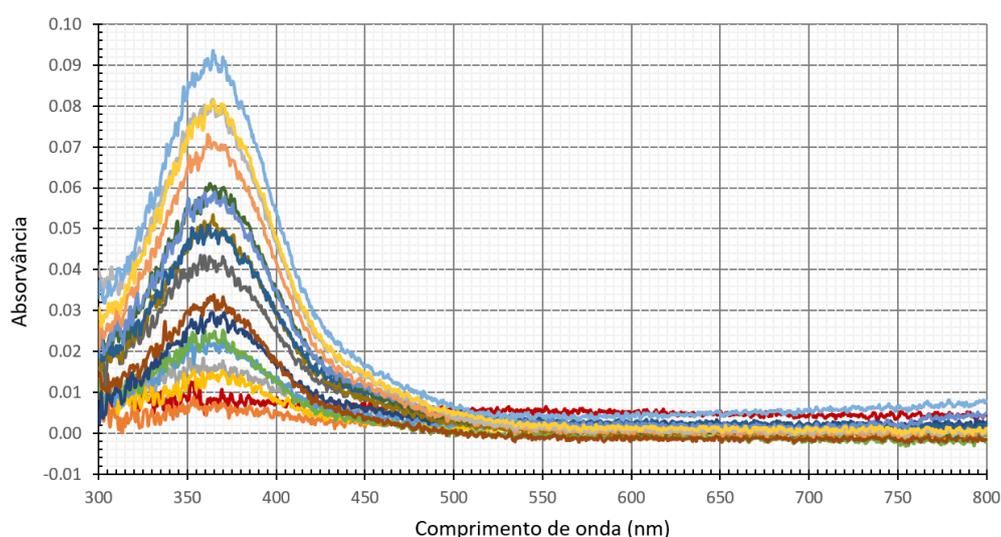


Figura 4.1: Evolução do espectro de absorvância do filme de PAH/PAZO preparado com tempos de adsorção da camada de PAZO de 180s.

#### 4.1. EFEITOS NO CRESCIMENTO DE FILMES CAMADA SOBRE CAMADA

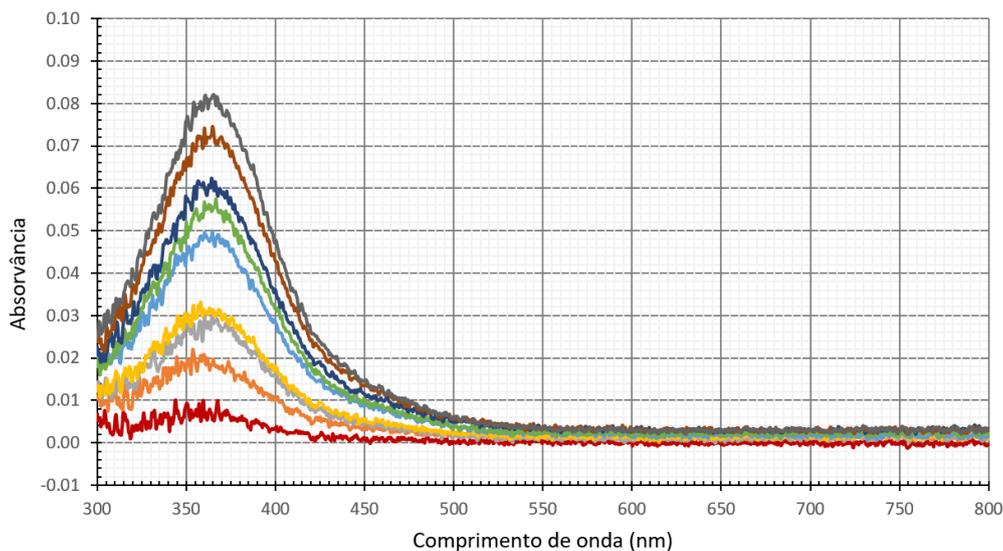


Figura 4.2: Evolução do espectro de absorvância do filme de PAH/PAZO preparado com tempos de adsorção da camada de PAZO de 1000s.

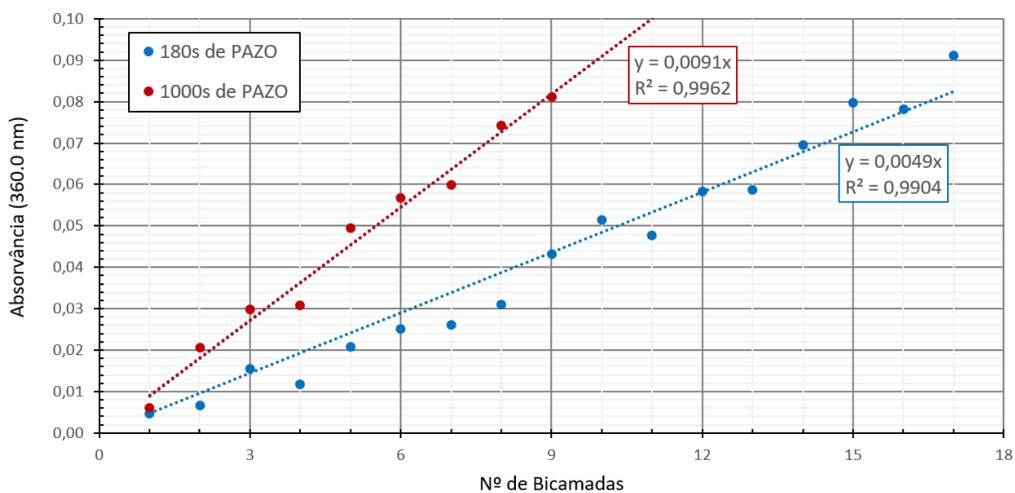


Figura 4.3: Absorvância a 360nm dos filmes de PAH/PAZO preparados com tempos de adsorção da camada de PAZO de 180s e 1000s em função do número de bicamadas adsorvidas.

Tabela 4.1: Parâmetros do ajuste das retas da figura 4.3.

$t$ (PAZO)	180s	1000s
$m$	$0.0049 \pm 0.0001$	$0.0091 \pm 0.0002$
$R^2$	$0.9904 \pm 0.0050$	$0.9962 \pm 0.0034$

### 4.1.2 Efeito da Concentração

O estudo elaborado por Quirina Ferreira [1] provou que para concentrações maiores, o crescimento dos filmes é maior, mas não foram estudadas concentrações acima de 10mM. Neste trabalho não serão utilizados sais que contribuem de forma bastante significativa para o crescimento dos filmes, pelo que é necessário procurar maneiras de fazer crescer os filmes camada sobre camada sem prejudicar a sua estrutura. Para isso, para além de as concentrações de  $10^{-2}$ M de PAH e PAZO foram preparados também filmes a partir de soluções desses polieletrólitos com concentrações de  $10^{-1}$ M.

Nesta etapa, foram preparados filmes camada sobre camada nas mesmas condições, exceto nas concentrações de PAH e PAZO. Os tempos de adsorção das camadas de PAH e de PAZO foi 60s. Os gráficos das figuras 4.4, 4.5 e 4.6 mostram os espectros destes filmes com 12, 24 e 36 bicamadas preparados a partir de soluções de PAH e PAZO com concentrações de  $10^{-2}$ M em ambos os polieletrólitos, de  $10^{-2}$ M de PAH e de  $10^{-1}$ M de PAZO e de  $10^{-1}$ M em ambos os polieletrólitos, respetivamente.

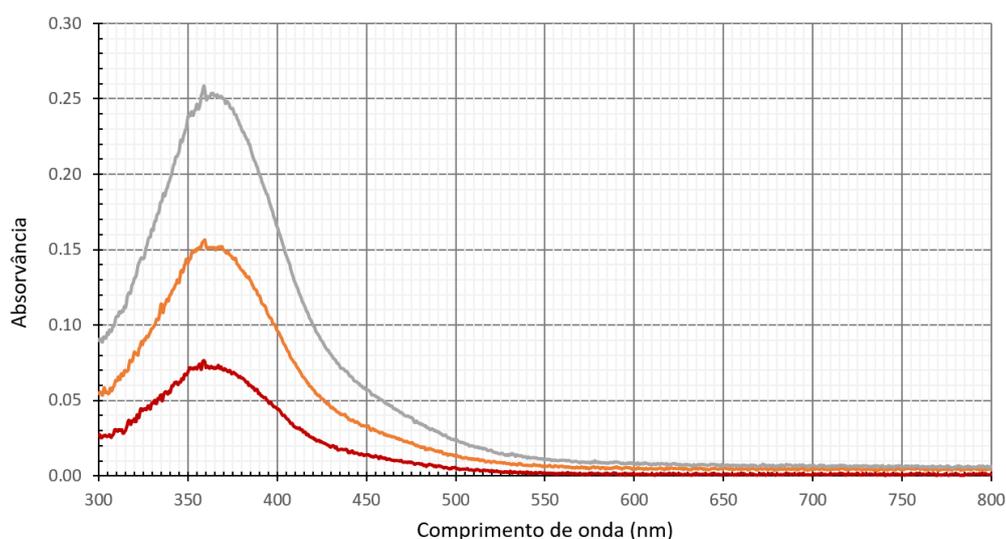


Figura 4.4: Espectro de absorvância para filme com 12, 24 e 36 bicamadas preparado com concentrações de  $10^{-2}$ M de PAH e PAZO.

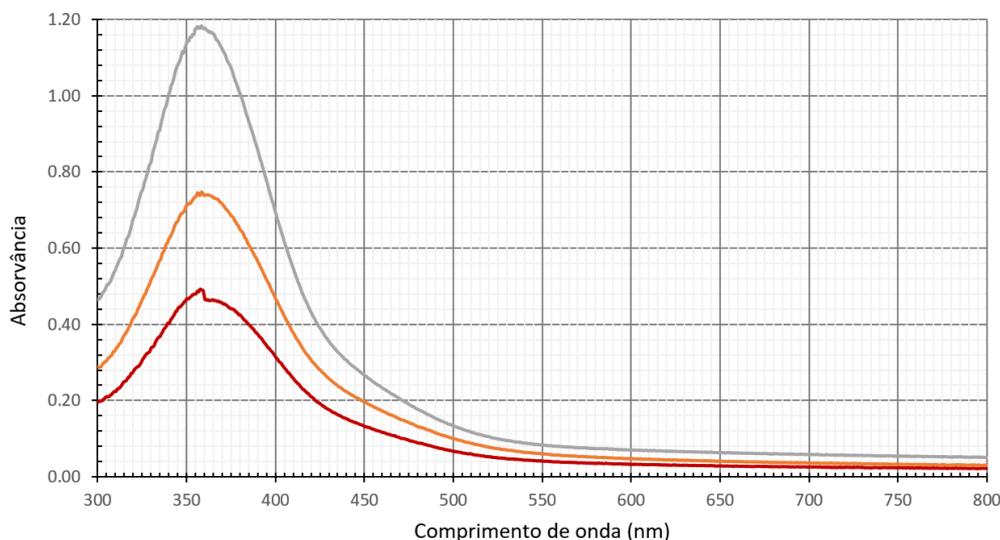


Figura 4.5: Espectro de absorvância para filme com 12, 24 e 36 bicamadas preparado com concentrações de  $10^{-2}$ M de PAH e de  $10^{-1}$ M de PAZO.

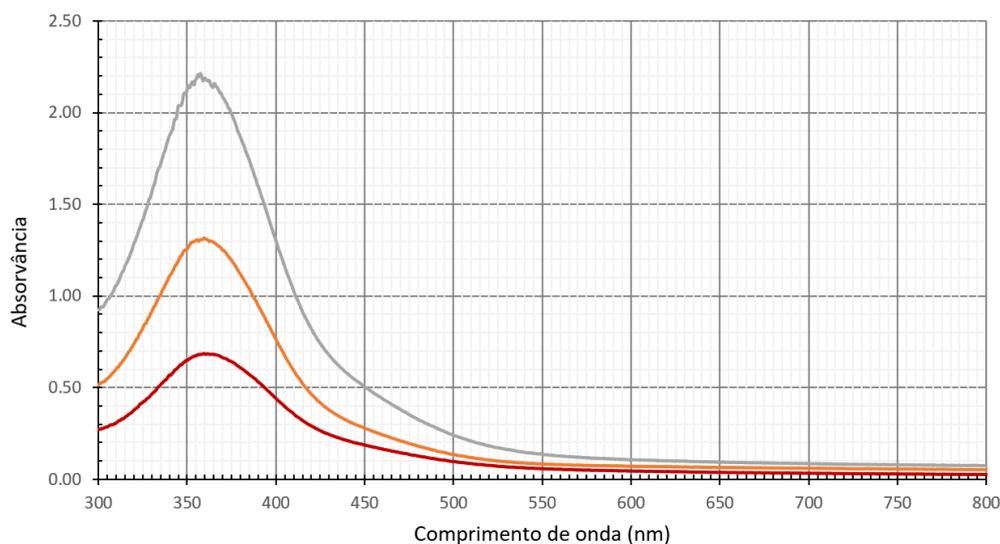


Figura 4.6: Espectro de absorvância para filme com 12, 24 e 36 bicamadas preparado com concentrações de  $10^{-1}$ M de PAH e PAZO.

A figura 4.7 mostra os valores de absorvância obtidos a 360nm para os filmes preparados com diferentes concentrações de polieletrólitos e cujos espectros se encontram representados nas figuras 4.4, 4.5 e 4.6. Os pontos experimentais foram adaptados por retas cujos declives se encontram listados na tabela 4.2. Pelo gráfico da figura 4.7, ao comparar os filmes que apresentam valores de absorvância mais elevados, os filmes preparados com concentrações de  $10^{-1}$ M de PAH e de PAZO, com os preparados com concentração de  $10^{-2}$ M de PAH e de PAZO e que apresentam valores de absorvância menores, pode-se notar que embora se tenha gasto uma quantidade de material 10 vezes superior

para o primeiro, o crescimento do filme também corresponde aproximadamente a essa razão e o processo demorou o mesmo tempo, pelo que se pode concluir que o aumento da concentração é um fator determinante para o crescimento de filmes camada sobre camada.

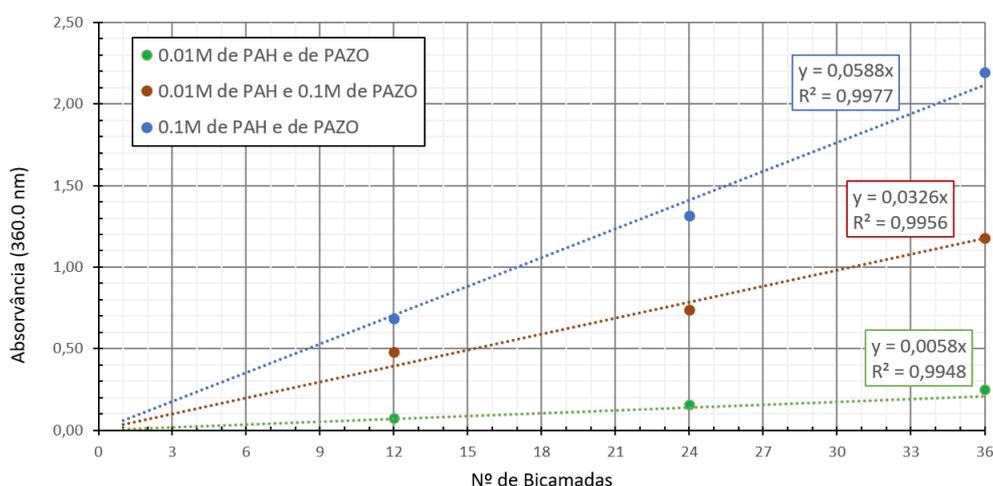


Figura 4.7: A absorvância a 360nm medida nos filmes com 12, 24 e 36 bicamadas preparados com concentrações de  $10^{-2}$ M de PAH e de PAZO,  $10^{-2}$ M de PAH e de  $10^{-1}$ M de PAZO e  $10^{-1}$ M de PAH e de PAZO, obtida a partir dos espectros mostrados nas figuras 4.4, 4.5 e 4.6. As linhas a cheio correspondem à adaptação dos resultados a retas.

Tabela 4.2: Parâmetros do ajuste das retas da figura 4.7.

$M$	0.01	0.01 e 0.1	0.1
$m$	$0.0058 \pm 0,0002$	$0.0326 \pm 0,0015$	$0.0588 \pm 0,0020$
$R^2$	$0.9948 \pm 0,0104$	$0.9956 \pm 0,0685$	$0.9977 \pm 0,0105$

## 4.2 Linearidade no Crescimento de Filmes Camada Sobre Camada

Através da medição das quantidades adsorvidas de PAZO por bicamada, observa-se que os filmes camada sobre camadas possuem um crescimento linear em função do número de bicamadas. No entanto, devido à carga e à rugosidade do substrato utilizado, a referida linearidade pode não estar presente em algumas situações. Contrariamente ao PAH, o PAZO contém bandas de absorção intensas na região visível do espectro da luz, portanto o crescimento de bicamadas é controlado através da medição dos espectros de absorção nesta região. [1]

De acordo com Quirina Ferreira [1], os fatores que mais contribuem para um aumento da adsorção de PAZO à temperatura ambiente são concentrações mais elevadas e secagem com azoto. A figura 4.8 apresenta um espectro de absorção de um filme camada sobre camada de 36 bicamadas, com um tempo de absorção de 60 segundos em cada polieletrólito e dissolvidos em água com uma concentração de  $10^{-2}M$  e com um processo de secagem por jato de azoto. A figura 4.9 apresenta o ajuste linear do referido filme.

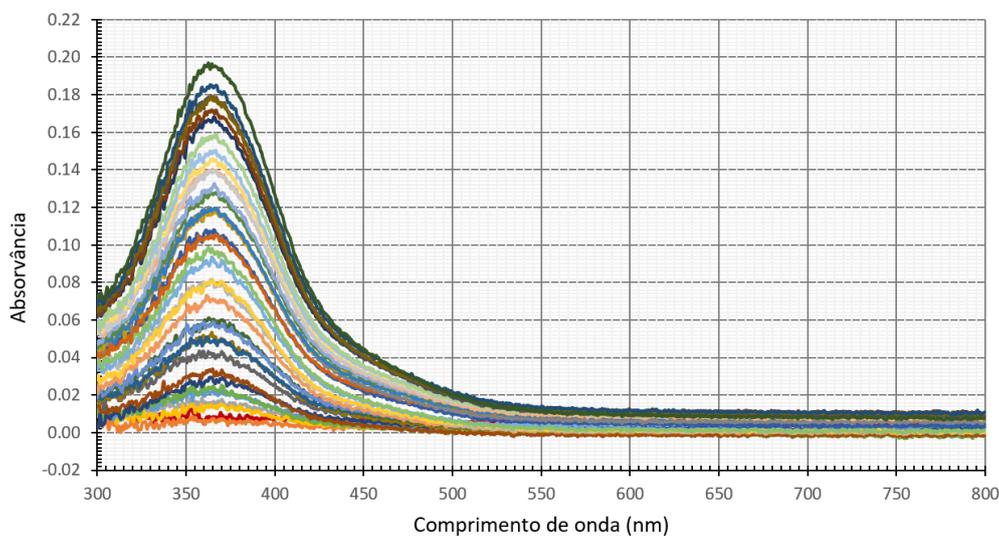


Figura 4.8: Espectros de absorção de filme camada sobre camada de (PAH/PAZO)<sub>36</sub>.

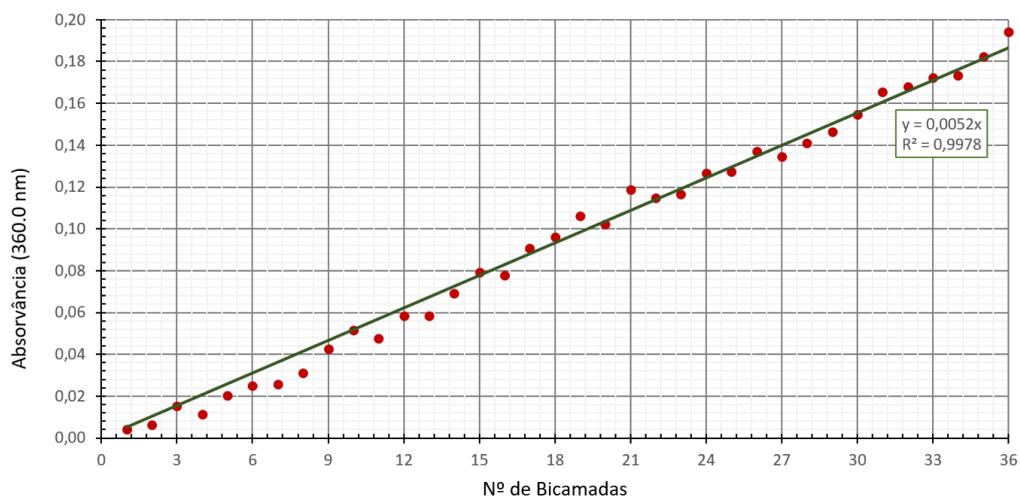


Figura 4.9: Ajuste linear dos valores de absorvância correspondentes a 360.0nm do gráfico 4.8.

Através da linearidade presente no gráfico da figura 4.9, pode-se concluir que a quantidade adsorvida de PAZO é aproximadamente a mesma em cada bicamada formada.

Tabela 4.3: Parâmetros do ajuste das retas da figura 4.9.

$m$	$0,0049 \pm 0,0001$
$R^2$	$0,9904 \pm 0,0052$

## DINÂMICAS DA ESCRITA E RELAXAÇÃO DE BIRREFRINGÊNCIA

Este capítulo descreve as dinâmicas de criação e relaxação de birrefringência em filmes de PAZO de derramamento e camada sobre camada. O estudo foi feito através da variação da concentração dos filmes, do comprimento de onda e da potência do laser de escrita, do comprimento de onda do laser de medida, da temperatura das amostras, do número de ciclos de birrefringência dos filmes.

### 5.1 Criação e Relaxação de Birrefringência

Os processos de criação e de relaxação de birrefringência fotoinduzida podem ser descritos por modelos que permitem fazer o ajuste destas dinâmicas à sua evolução temporal. Os modelos a considerar neste estudo foram realçados por Quirina Ferreira [1] [6] e são os de Debye e de Dall’Agnoll. O modelo de Debye refere-se à relaxação de birrefringência e consiste num decaimento exponencial dado pela equação 5.1.

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (5.1)$$

Os ajustes gráficos realizados neste estudo recorreram ao modelo de Dall’Agnoll. Este modelo considera a curva de criação de birrefringência como a soma de duas exponenciais, uma que corresponde a um processo rápido e outra que corresponde a um processo lento, conforme a equação 5.2. O processo rápido diz respeito aos ciclos de fotoisomerização da molécula de azobenzeno e depende da mobilidade dos cromóforos da mesma. Já o tamanho das cadeias poliméricas, a sua mobilidade e as interações da mesma com o meio

traduzem-se num processo lento.

$$I_{escrita} = I_{e1} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{e1}}}\right) + I_{e2} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{e2}}}\right) \quad (5.2)$$

## 5.2 Criação e Relaxação de Birrefringência em Filmes de Derramamento

De forma, a compreender os processos que produzem os melhores sinais de birrefringência, foram utilizados os filmes de derramamento produzidos com as condições referidas em 3.3.3. Para efetuar as medições de birrefringência foi utilizado o sistema referido em 3.4.2.

A figura 5.1 apresenta a medição de um sinal de birrefringência ao longo de 4500 segundos em três filmes de derramamento produzidos nas mesmas condições para comprimentos de onda dos lasers de escrita de 532nm, 450nm e 405nm e os respectivos ajustamentos. Note-se que aos lasers referidos foram selecionados valores de potência de 60mW, 2000mW e 250mW, respetivamente. Estes valores foram utilizados em todos os procedimentos, exceto se for referido o contrário.

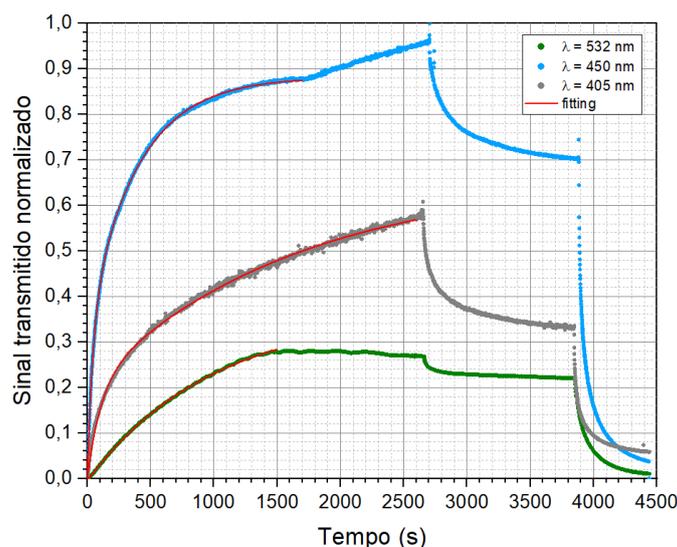


Figura 5.1: Curvas de escrita e relaxação de birrefringência num filme de derramamento com os 3 lasers de escrita.

Como é possível verificar através do comportamento da figura 5.1 foi também estudado o efeito do comprimento de onda dos lasers de escrita. O comprimento de onda dos lasers utilizados é um fator que afeta a escrita no material. Sabendo que o pico de absorção do PAZO é de 360nm, os lasers de escrita que possuem comprimentos de onda mais próximos deste valor causam maiores sinais de birrefringência fotoinduzida. Nesse sentido foram obtidas medidas através dos três lasers de escrita mencionados. No entanto, é de notar que a potência dos lasers também afeta a medição e que neste caso, o laser com maior potência é o que produz o maior sinal. Este fator será analisado na secção 5.4.

A tabela 5.1 apresenta os valores dos coeficientes referidos na expressão 5.2 em função do comprimento de onda.

Tabela 5.1: Parâmetros de birrefringência de um filme de derramamento em função do comprimento de onda.

$\lambda$ (nm)	532	450	405
$I_{e1}$	0.369	0.545	0.459
$\tau_{e1}$	981.981	391.642	1622.419
$I_{e2}$	-0.005	0.338	0.202
$\tau_{e2}$	10.928	45.167	105.658
$R^2$	1.000	1.000	0.999

O valor de birrefringência máxima obtido foi calculado através da expressão 2.2 e corresponde a 0.155 conforme apresentado em 5.3.

$$\Delta n = \frac{633 \cdot 10^{-9}}{\pi \cdot 800 \cdot 10^{-9}} \cdot \sin^{-1} \left( \sqrt{\frac{2.0}{6.0}} \right) = 1.55 \cdot 10^{-1} \quad (5.3)$$

### 5.3 Criação e Relaxação de Birrefringência em Filmes Camada Sobre Camada

À semelhança do que foi apresentado na secção 5.2, foram obtidas 3 curvas de criação, relaxação e apagar de birrefringência para o filme camada sobre camada apresentado no capítulo 4 na figura 4.6. Este foi produzido com as condições referidas em 3.3.2 corresponde ao filme em que se obtiveram os maiores valores de absorvância, com uma concentração de de  $10^{-1}M$  de PAH e de PAZO e 60s de exposição aos mesmos em cada camada. A figura 5.2 apresenta a medição de um sinal de birrefringência ao longo de 9000 segundos, dado que a birrefringência nestes filmes demora mais a estabilizar do que num filme de derramamento.

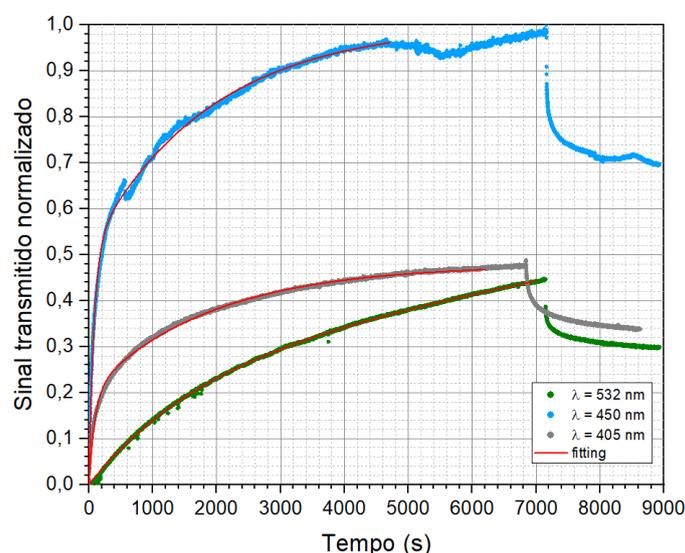


Figura 5.2: Curvas de escrita e relaxação de birrefringência num filme camada sobre camada com os 3 lasers de escrita (532nm, 450nm e 405nm).

A tabela 5.2 apresenta os valores dos coeficientes referidos na expressão 5.2 em função do comprimento de onda.

Tabela 5.2: Parâmetros de birrefringência de um filme camada sobre camada em função do comprimento de onda.

$\lambda$ (nm)	532	450	405
$I_{e1}$	3.353	0.493	0.277
$\tau_{e1}$	123225.797	1885.447	1892.499
$I_{e2}$	0.263	0.509	0.201
$\tau_{e2}$	1786.843	78.292	95.325
$R^2$	1.000	0.996	0.996

As figuras 5.3, 5.4 e 5.5 apresentam a comparação entre o sinal de birrefringência dos filmes camada sobre camada da figura 5.2 e os filmes obtidos por derramamento da figura 5.1. Nas figuras 5.3, 5.4 e 5.5 analisa-se isoladamente o comprimento de onda do laser de escrita. Note-se que o sinal produzido pelos filmes de derramamento é consideravelmente superior, o que se deve a uma quantidade de material também ela superior.

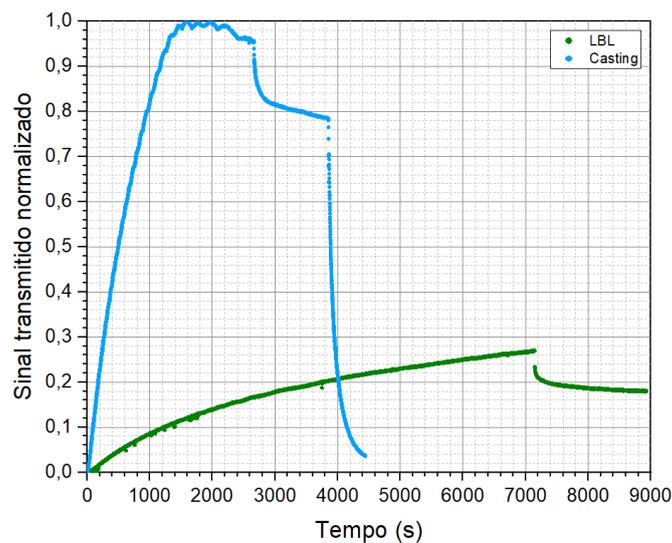


Figura 5.3: Comparação dos sinais de birrefringência obtidos num filme de derramamento e num filme camada sobre camada para o laser de escrita de 532nm.

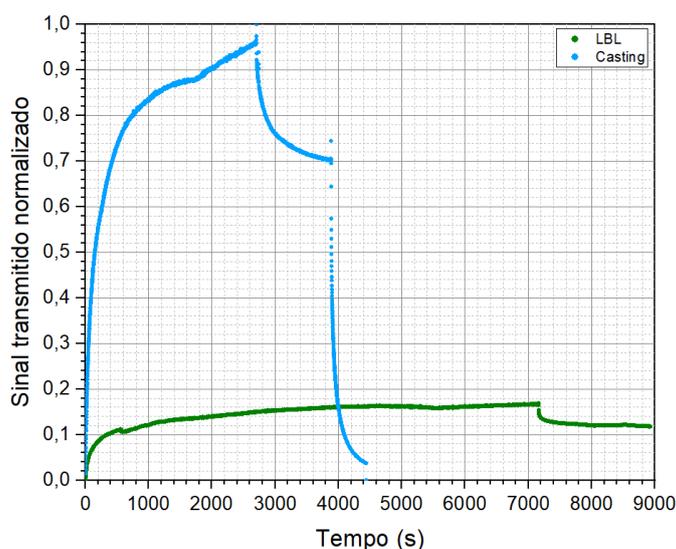


Figura 5.4: Comparação dos sinais de birrefringência obtidos num filme de derramamento e num filme camada sobre camada para o laser de escrita de 450nm.

### 5.3. CRIAÇÃO E RELAXAÇÃO DE BIRREFRINGÊNCIA EM FILMES CAMADA SOBRE CAMADA

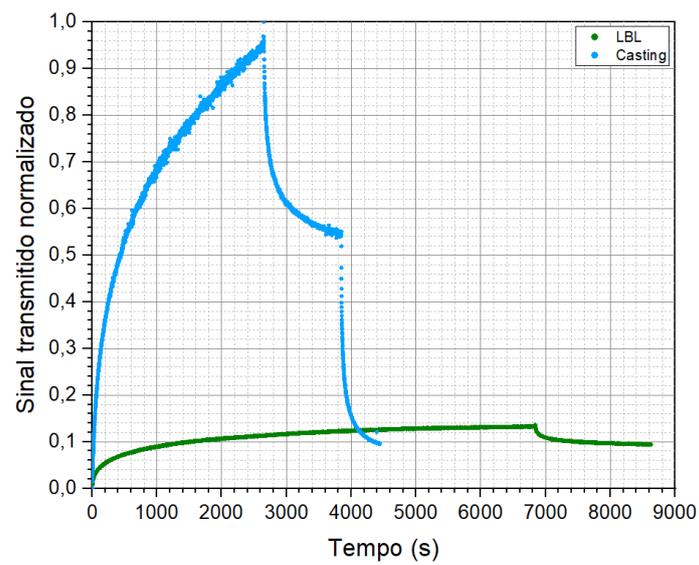


Figura 5.5: Comparação dos sinais de birrefringência obtidos num filme de derramamento e num filme camada sobre camada para o laser de escrita de 405nm.

## 5.4 Efeito da Potência dos Lasers

Um aspecto a considerar é a potência dos lasers. Uma maior potência à partida implica que o sinal de birrefringência é maior, porém é necessário que a potência utilizada não danifique os componentes, e no caso dos lasers de medida, que não sature o sistema de aquisição de dados. Nesse sentido, o filtro de densidade neutra dos lasers de medida que é utilizado para diminuir a potência dos mesmos, pode ser retirado na medição de filmes camada sobre camada para que os mesmos tenham um sinal maior, ou seja, maior resolução na mesma escala. Já para os lasers de escrita, a potência foi fixa em valores que são seguros para os componentes, mas suficientemente elevados para o estudo pretendido. A figura 5.6 compara a potência do laser de escrita de comprimento de onda 450nm entre os valores 1.5W, 2W e 2.5W. Pela análise da figura, é de notar que a curva de 2.5W apresenta um sinal muito instável, de maneira que 2W é a potência máxima recomendada para este laser, pelo que esta foi a potência utilizada em todas as outras medições.

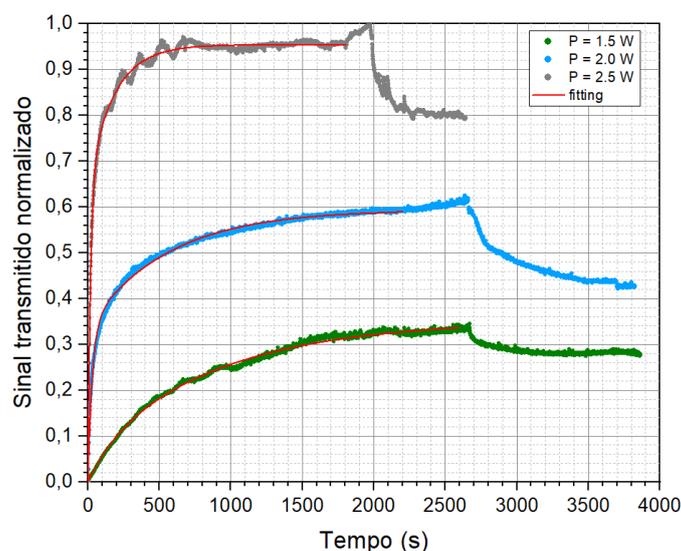


Figura 5.6: Comparação dos sinais de birrefringência para diferentes valores de potência do laser de 450nm (1.5W, 2.0W e 2.5W).

A tabela 5.3 apresenta os valores dos coeficientes referidos na expressão 5.2 em função do comprimento de onda.

Tabela 5.3: Parâmetros de birrefringência em função da potência do laser de 40nm.

$P$ (W)	1.5	2.0	2.5
$I_{e1}$	0.291	0.256	0.302
$\tau_{e1}$	896.996	556.773	181.126
$I_{e2}$	0.061	0.339	0.652
$\tau_{e2}$	181.323	30.661	18.4945
$R^2$	0.996	0.994	0.986

O gráfico da figura 5.7 apresenta as constantes de tempo  $\tau_{e1}$  e  $\tau_{e2}$  em função dos diferentes valores de potência.

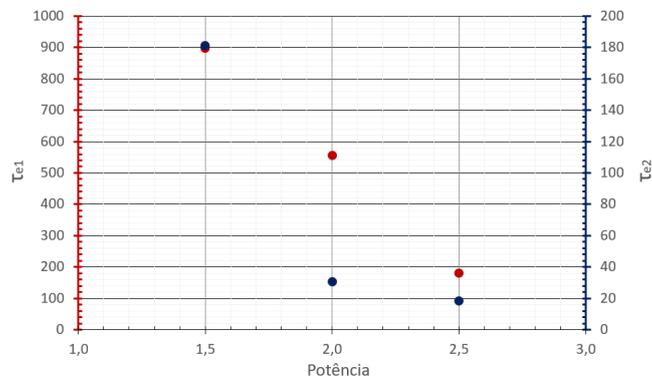


Figura 5.7: Constantes de tempo em função da potência.

## 5.5 Efeito de Ciclos Sucessivos de Escrita

Foi também estudado o efeito que o número de ciclos das dinâmicas de birrefringência produzem numa amostra. As figuras 5.8, 5.9 e 5.10 apresentam três curvas de birrefringência que foram obtidas a partir do mesmo ponto de um filme de derramamento e cada medida foi seguida de um minuto de intervalo anteriormente ao começo da seguinte. Estas medidas foram obtidas nas mesmas condições, com recurso ao laser de medida de 633nm e aos lasers de escrita de 532nm, 450nm e 405nm.

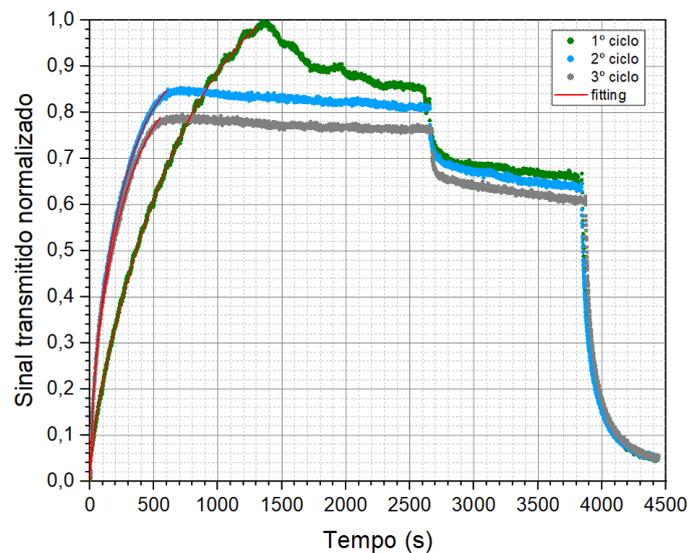


Figura 5.8: Curvas de escrita e relaxação de birrefringência obtidas num ponto do mesmo filme de derramamento com 1 minuto de intervalo após o final da curva anterior, para o laser de escrita de 532nm e 60mW.

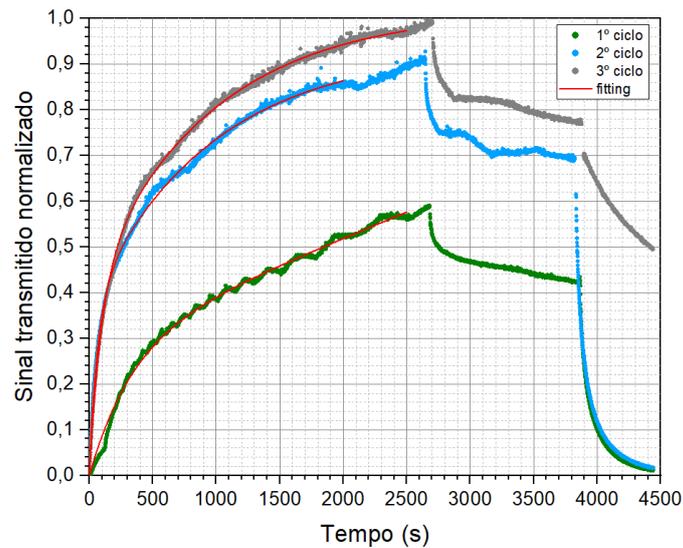


Figura 5.9: Curvas de escrita e relaxação de birrefringência obtidas num ponto do mesmo filme de derramamento com 1 minuto de intervalo após o final da curva anterior, para o laser de escrita de 450nm e 2000mW.

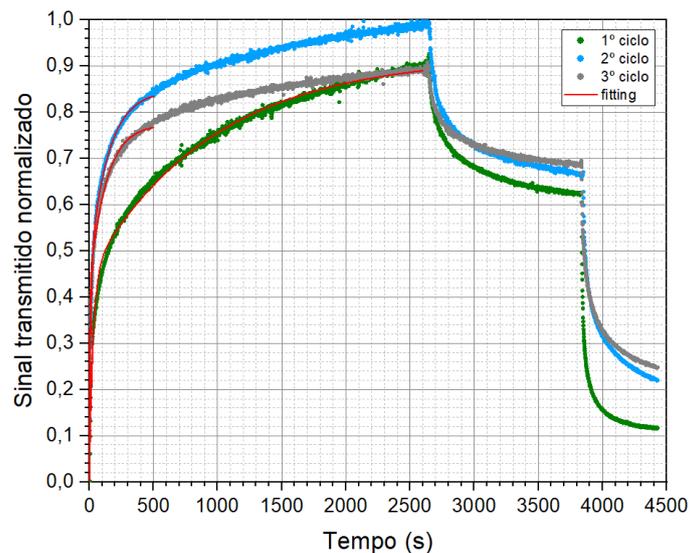


Figura 5.10: Curvas de escrita e relaxação de birrefringência obtidas num ponto do mesmo filme de derramamento com 1 minuto de intervalo após o final da curva anterior, para o laser de escrita de 405nm e 250mW.

De acordo com a figura 5.8 é possível observar que a escrita no primeiro ciclo é mais lenta que nos restantes. Embora no primeiro ciclo o sinal seja distorcido possivelmente devido a efeitos térmicos na amostra, estes desaparecem nos ciclos seguintes. Contrariamente ao primeiro ciclo que atinge um valor de saturação durante a escrita antes de estabilizar, os ciclos seguintes estabilizam durante a escrita de birrefringência. Esta situação também se pode dever à alteração do volume livre das moléculas devido a efeitos

térmicos. Por fim, é de notar, que cada curva de birrefringência produz um sinal ligeiramente menor que a anterior.

Pela análise da figura 5.9 pode-se observar um comportamento que contraria o gráfico da figura 5.8 no sentido em que cada curva apresenta um sinal maior do que a que lhe precede. É também possível verificar um aumento considerável da primeira curva para a segunda. Tal como na figura 5.8, nesta situação a primeira curva também apresenta um sinal mais distorcido que as restantes, possivelmente devido a efeitos térmicos.

A partir da figura 5.10 é possível concluir que, como seria de esperar, a primeira curva apresenta um crescimento mais lento que as restantes. No entanto, a segunda curva é a que atinge os valores mais elevados de birrefringência, sendo que a primeira e a terceira saturam em valores similares.

A tabela 5.4 apresenta os valores dos coeficientes referidos na expressão 5.2 em função do comprimento de onda.

Tabela 5.4: Parâmetros de birrefringência a cada ciclo de escrita em função do comprimento de onda.

$\lambda$ (nm)	532			450			405		
Ciclo	1	2	3	1	2	3	1	2	3
$I_{e1}$	1.107	0.763	0.721	0.290	0.559	0.600	0.470	0.381	0.354
$\tau_{e1}$	775.110	275.945	288.199	336.960	953.039	956.602	958.883	146.202	127.159
$I_{e2}$	0.085	0.171	0.175	1482.486	0.373	0.417	0.451	0.466	0.420
$\tau_{e2}$	34.517	27.685	27.107	1.292	65.031	94.686	29.584	12.017	4.686
$R^2$	0.999	0.999	0.999	0.996	0.998	0.999	0.994	0.996	0.979

O gráficos das figuras 5.11 e 5.12 apresentam as constantes de tempo  $\tau_{e1}$  e  $\tau_{e2}$  em função do número do ciclo.

## 5.5. EFEITO DE CICLOS SUCESSIVOS DE ESCRITA

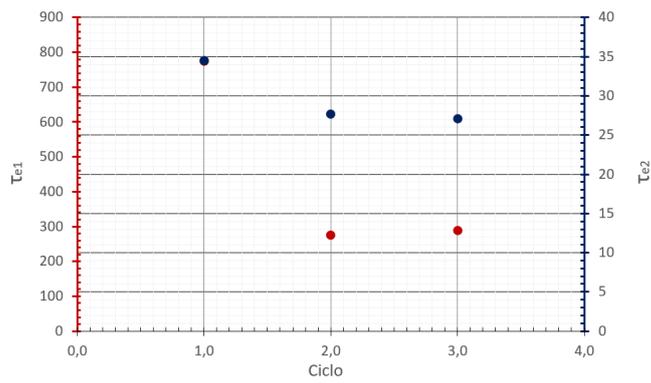


Figura 5.11: Constantes de tempo em função do ciclo, para o comprimento de onda de 532nm.

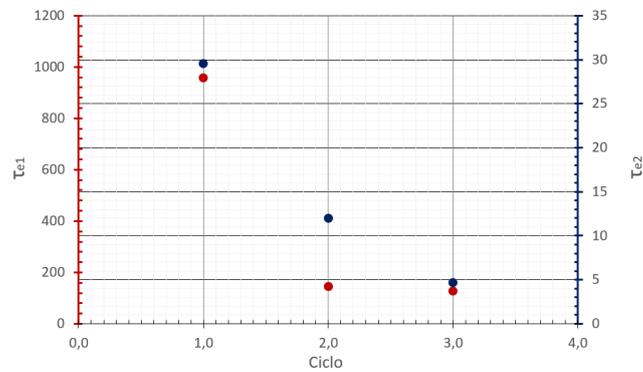


Figura 5.12: Constantes de tempo em função do ciclo, para o comprimento de onda de 405nm.

## 5.6 Efeito do Tratamento Térmico na Dinâmica de Criação e Relaxação de Birrefringência

O aquecimento através da utilização de um forno na montagem ótica produz sinais de birrefringência menores quanto maior a temperatura a que se expõe a amostra [1]. Neste estudo não se pretendem obter sinais menores do que aqueles obtidos à temperatura ambiente, contudo seria ideal contornar os efeitos térmicos observados em filmes finos. Através da implementação de um forno apenas para pré-aquecimento da amostra e posterior arrefecimento da mesma induzido por exposição à temperatura ambiente, os efeitos térmicos podem ser evitados. Por este motivo, o pré-aquecimento é um meio ideal para analisar a uniformidade dos filmes de derramamento.

Neste estudo foram pré-aquecidas amostras de derramamento até aos 100°C e de seguida foram arrefecidas lentamente até à temperatura ambiente (25°C). De seguida, foram medidos os sinais de birrefringência em 3 pontos diferentes de um filme de derramamento, com recurso aos lasers de medida de 532nm e 450nm. As figuras 5.13 e 5.14 apresentam respetivamente esses sinais.

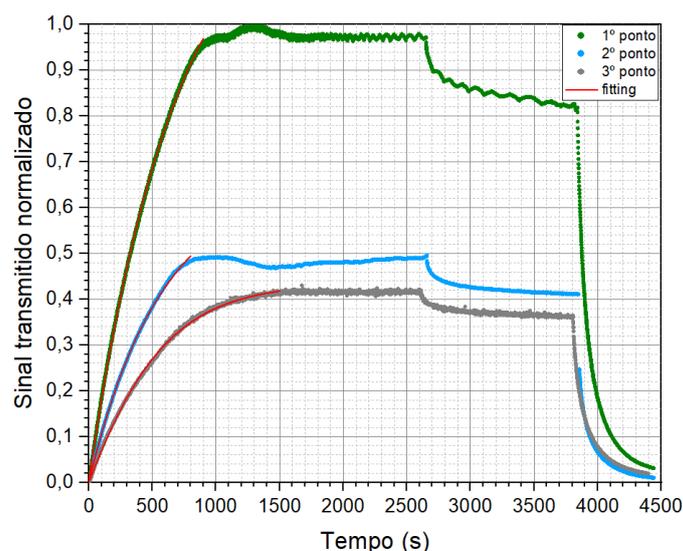


Figura 5.13: Ciclos de criação e relaxação de birrefringência obtidos em vários pontos num filme obtido por derramamento à temperatura de 100°C com o laser de escrita de 532nm.

## 5.6. EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NA DINÂMICA DE CRIAÇÃO E RELAXAÇÃO DE BIRREFRINGÊNCIA

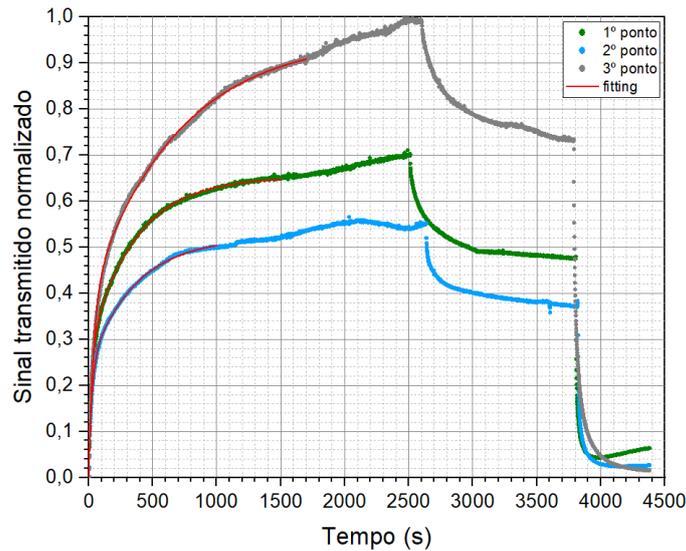


Figura 5.14: Ciclos de criação e relaxação de birrefringência obtidos em vários pontos num filme obtido por derramamento à temperatura de 100°C com o laser de escrita de 450nm.

Nas figuras 5.13 e 5.14, o primeiro e o terceiro pontos foram obtidos nas extremidades das amostras, enquanto que o segundo ponto foi obtido no centro, onde esta é mais uniforme. Pela análise dos gráficos, pode-se notar que um dos pontos de extremo apresenta um sinal consideravelmente superior ao segundo ponto, enquanto que o outro extremo apresenta um sinal semelhante. Na figura 5.13, a primeira curva apresenta efeitos térmicos, porém, estes não são observados na primeira curva da figura 5.14.

A tabela 5.5 apresenta os valores dos coeficientes referidos na expressão 5.2 em função do comprimento de onda.

Tabela 5.5: Parâmetros de birrefringência por efeito do tratamento térmico em função do comprimento de onda.

$\lambda$ (nm)	532			450		
	1	2	3	1	2	3
$I_{e1}$	1.039	0.455	5.347	0.373	0.279	0.564
$\tau_{e1}$	690.915	566.010	350.487	358.360	360.205	689.312
$I_{e2}$	0.292	0.197	-4.914	0.280	0.242	0.392
$\tau_{e2}$	690.746	565.960	338.049	23.812	25.247	40.037
$R^2$	1.000	1.000	0.999	0.999	0.998	0.999

## CONCLUSÕES

O objetivo desta dissertação é o estudo de dinâmicas de criação e relaxação de birrefringência em materiais contendo azobenzenos de forma a compreender as capacidades destes materiais para o desenvolvimento de dispositivos estáveis. Desta forma, foram produzidos filmes camada sobre camada a partir de soluções com diferentes concentrações, números de bicamadas e tempos de adsorção, bem como filmes de derramamento para comparação. Foi também desenvolvida uma banca ótica para medição de birrefringência, onde foram estudados os efeitos de ciclos sucessivos de escrita, do pré-aquecimento das amostras, da variação dos comprimentos de onda dos lasers e da variação das concentrações dos filmes.

Através da cinética de adsorção foi possível constatar que o método que melhor se ajusta à indústria para a formação de filmes camada sobre camada de PAH e PAZO é a criação de bicamadas de 60s em cada solução. Para além disso, verifica-se que a utilização de maiores concentrações dos polieletrólitos favorece o crescimento dos filmes camada sobre camada. É evidente que o aumento do número de bicamadas contribui para a formação dos filmes, que crescem linearmente com cada bicamada.

Pelas medições obtidas no sistema de medição de birrefringência, observa-se que tanto o comprimento de onda do laser de escrita como a sua potência afetam a medida, especialmente dado que em todas as medidas obtidas, o laser de 405nm teve um sinal de birrefringência inferior ao de 450nm por ter uma potência oito vezes menor. No que diz respeito aos ciclos sucessivos de birrefringência, é de notar que após o primeiro os efeitos térmicos são muito atenuados e podem até mesmo desaparecer. Em relação à morfologia dos filmes de derramamento, é de notar que estes não são tão uniformes como os camada

---

sobre camada e este é um fator tão evidente que o tratamento térmico não afeta as conclusões da medida no sentido que a dispersão de medidas continua a verificar-se de ponto para ponto da amostra. O valor de birrefringência máximo foi calculado e é de 0.155.

Esta dissertação permitiu compreender melhor as características de birrefringência em filmes finos de azobenzeno, a partir do estudo da adsorção e crescimento dos mesmos. Por conseguinte, foram desenvolvidos filmes camada sobre camada, cujas propriedades podem ser interessantes em estudos tais como a criação de grades óticas de relevo ou o fabrico de placas de meia onda ou quarto de onda. Assim, esta investigação permitiu favorecer a integração de filmes camada sobre camada na criação de dispositivos com um papel importante para a área da fotónica. É também inevitável a apuração de métodos que facilitem a assimilação das medidas obtidas da escrita nos filmes e da relaxação dos cromóforos azobenzénicos. Para isso, seria ideal que fossem estudados estes efeitos com concentrações mais elevadas de azobenzeno, com maior número de bicamadas e lasers de medida e escrita com comprimentos de onda mais próximos do valor máximo de adsorção de PAZO.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Q. Ferreira. “Estudo da Formação de Filmes Nanoestruturados para Aplicação em Fotónica”. Em: *Universidade Nova de Lisboa* (2007) (ver pp. 1–8, 10, 12, 15–17, 19, 23, 24, 26, 29, 31, 44).
- [2] P. Ribeiro. “Caracterização Dielétrica e Eletroóptica do Copolímero Acrílico Funcionalizado com o Cromóforo 4-[Netil-N-(2-hidroxietyl)]amino-2'-cloro-4'-nitroazobenzeno”. Em: *Universidade de São Paulo* (1999) (ver p. 1).
- [3] T. Todorov, L. Nikolova e N. Tomova. “Polarization holography 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence”. Em: *Optical Society of America* (1984) (ver p. 1).
- [4] M. Medhat, N. Hendawy e A. Zaki. “Interferometric Method to Determine the Birefringence for an Anisotropic Material”. Em: *Egypt. J. Sol* (2003) (ver p. 2).
- [5] A. R. Timóteo et al. “Dynamics of creation photoinduced birefringence on (PAH/PAZO)<sub>n</sub> layer-by-layer films: Analysis of consecutive cycles”. Em: *Optical Materials* (2016) (ver pp. 3, 10, 12).
- [6] Q. Ferreira et al. “Long-Term Stability at High Temperatures for Birefringence in PAZO/PAH Layer-by-Layer Films”. Em: *American Chemical Society* (2012) (ver pp. 3, 5, 9, 10, 12, 31).
- [7] Q. Ferreira, P. Ribeiro e M. Raposo. “Villain’s fractal growth of poly[1-[4-(3-carboxy-4-hydroxyphenylazo) benzenesulfonamido]-1.2-ethanediyl. sodium salt] J-aggregates onto layerby-layer films and its effect on film absorbance spectrum”. Em: *American Institute of Physics* (2013) (ver pp. 3, 12, 15).
- [8] Q. Ferreira et al. “Determination of Degree of Ionization of Poly(allylamine hydrochloride) (PAH) and Poly[1-[4-(3-carboxy-4 hydroxyphenylazo)benzene sulfonamido]-1.2-ethanediyl. sodium salt] (PAZO) in Layer-by-Layer Films using Vacuum Photoabsorption Spectroscopy”. Em: *Langmuir* (2012) (ver p. 3).
- [9] R. Hermann. “Photoisomerization of Azobenzenes”. Em: *Academic Press* (2002) (ver p. 4).
- [10] T. Mello. “Preparação e caracterização de filmes fotossensíveis de TEOS/PMMA obtidos a partir do processo sol - gel”. Em: *Rio Claro - SP* (2013) (ver pp. 4–6).

- 
- [11] N. Viswanathan et al. "Surface relief structures on azo polymer films". Em: *Journal of Chemistry* (1999) (ver p. 4).
- [12] M. Dumont e A. Osman. "On spontaneous and photoinduced orientational mobility of dye molecules in polymers". Em: *Elsevier* (1999) (ver p. 5).
- [13] Z. Sekkat, J. Wood e W. Kmoll. "Reorientation Mechanism of Azobenzenes within the trans cis photoisomerization". Em: (1995) (ver p. 6).
- [14] K. Yager e C. Barrett. "All-optical patterning of azo polymer films". Em: *Pergamon* (2001) (ver p. 6).
- [15] P. Veer. "Investigation of the Surface Relief Grating formation on amorphous azobenzene polymer films". Em: *Universitat Siegen* (2009) (ver p. 6).
- [16] C. Camilo et al. "Surface-Relief Gratings and Photoinduced Birefringence in Layer-by-Layer Films of Chitosan and an Azopolymer". Em: *American Chemical Society* (2003) (ver p. 7).
- [17] J. Delaire e K. Nakatani. "Linear and Nonlinear Optical Properties of Photochromic Molecules and Materials". Em: *American Chemical Society* (2000) (ver p. 7).
- [18] J. Chen et al. "Highly Stable Optically Induced Birefringence and Holographic Surface Gratings on a New Azocarbazole-Based Polyimide". Em: *Macromolecules* (1999) (ver p. 8).
- [19] F. Labarthe, P. Rochon e A. Natansohn. "Polarization analysis of diffracted orders from a birefringence grating recorded on azobenzene containing polymer". Em: *Applied Physics Letters* (1999) (ver p. 8).
- [20] Y. Yusuf, Y. Sumisaki e S. Kai. "Birefringence measurement of liquid single crystal elastomer swollen with low molecular weight liquid crystal". Em: *Chemical Physics Letters* (2003) (ver p. 9).
- [21] I. Moreno et al. "Birefringent filter with amplitude beats". Em: *Optics Communications* (2006) (ver p. 9).
- [22] C. Montarou e T. Gaylord. "Two-wave-plate compensator method for single-point retardation measurements". Em: *Optical Society of America* (2004) (ver p. 9).
- [23] F. Shimizu et al. "Kinetics of Photoinduced Birefringence in the Guest-Host System of Poly(methyl methacrylate) Doped with Azobenzene-Containing Crown Ethers". Em: *Wiley InterScience* (2006) (ver p. 9).
- [24] L. Bernardo e O. Soares. "Birefringence Interference Patterns and Their Relation to Refraction Indices". Em: *Journal of Modern Optics* (1988) (ver p. 9).
- [25] J. Shields e J. Ellis. "Dispersion of Birefringence of Quartz in the Near Infrared". Em: *Journal of the Optical Society Of America* (1956) (ver p. 9).
- [26] G. Ghosh. "Dispersion-equation coefficients for the refractive index and birefringence of calcite and quartz crystals". Em: *Optics Communications* (1999) (ver p. 9).

- [27] S. Clark e P. Hammond. "Engineering the Microfabrication of Layer-by-Layer Thin Films". Em: *Advanced Materials* (1998) (ver p. 18).
- [28] F. Leite et al. "Study on the adsorption of poly(o-ethoxyaniline) nanostructured films using atomic force microscopy". Em: *Science Direct* (2005) (ver p. 18).
- [29] O. Oliveira Jr. et al. "Optical storage and surface-relief gratings in azobenzene-containing nanostructured films". Em: *Advances in Colloid and Interface Science* (2005) (ver p. 21).

