

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

LIDIANA MARANESI SILVA

ARMAZENAMENTO ÓPTICO REVERSÍVEL EM FILMES *GUEST-HOST* CONTENDO COMPOSTOS AZOAROMÁTICOS EM FORMA DE V DISPERSOS EM UMA MATRIZ DE POLIMETILMETACRILATO

Poços de Caldas/MG

2019

LIDIANA MARANESI SILVA

ARMAZENAMENTO ÓPTICO REVERSÍVEL EM FILMES *GUEST-HOST* CONTENDO COMPOSTOS AZOAROMÁTICOS EM FORMA DE V DISPERSOS EM UMA MATRIZ DE POLIMETILMETACRILATO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas *campus* Poços de Caldas. Área de concentração: Materiais Poliméricos.
Orientador: Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Vivas

Poços de Caldas/MG

2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

S586a Silva, Lidiana Maranesi.

Armazenamento óptico reversível em filmes *guest-host* contendo compostos azoaromáticos em forma de V dispersos em uma matriz de polimetilmetacrilato / Lidiana Maranesi Silva. -- Poços de Caldas/MG, 2019.

81 f. –

Orientador(a): Marcelo Gonçalves Vivas.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2019.
Bibliografia.

1. Polímeros. 2. Dispositivos ópticos. 3. Fotoisomerização. I. Vivas,
Marcelo Gonçalves. II. Título.

CDD – 620.11

LIDIANA MARANESI SILVA

**Armazenamento Óptico Reversível em Filmes Guest-host contendo
Compostos Azoaromáticos em Forma de V dispersos em uma matriz de
Polimetilmetacrilato**

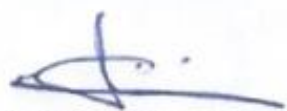
A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

Área de Concentração:
Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação de Materiais Poliméricos.

Aprovada em: 18 de setembro de 2019.


Prof(a.) Dr(a).Marcelo Gonçalves Vivas

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG


Prof(a.) Dr(a).Gael Yves Poirier

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG


Prof(a.) Dr(a).Jonathas de Paula Siqueira

Instituição: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Dedico esse trabalho aos meus pais

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Mariana e Jorge por todo o apoio e incentivo durante meu desenvolvimento e a minha irmã, Adriana, pelo suporte emocional, tudo que sou e conquistei devo a eles.

Agradeço ao meu orientador, Marcelo Gonçalves Vivas, por todo conhecimento transmitido, por sua paciência, motivação e por cada dia exigir mais de mim. Agradeço principalmente por ser um exemplo a se seguir, pelo seu amor incondicional a pesquisa e ao conhecimento.

Agradeço ao meu amigo e empregador, Bruno, por ser tão aberto e compreensível, possibilitando a conciliação nessa dupla jornada.

Agradeço também ao grupo de Espectroscopia Óptica e Fotônica da UNIFAL - Campus Poços de Caldas, pela ajuda e trabalhos em equipe desenvolvidos.

Aos professores e técnicos do PPGCEM UNIFAL que contribuíram para minha formação acadêmica. À UNIFAL, FAPEMIG e CNPq pelo aporte educacional e financeiro. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. E àqueles que direta ou indiretamente fizeram parte desta conquista.

Agradeço ainda aos amigos Anderson Maida, Andréia Padilha, Fernando de Assis, Letícia Heldt e Letícia Santos pela boa vontade em ajudar sempre que necessário.

*“Na vida, não existe nada a se temer,
apenas a ser compreendido.”*

(Marie Curie)

RESUMO

No ramo da ciência e engenharia de materiais podemos destacar o papel importante dos materiais poliméricos que tem sido utilizados no desenvolvimento de diversas tecnologias como diodos emissores de luz orgânicos, dispositivos de armazenamento óptico 2D e 3D, revestimento de materiais e filmes finos. Além disso, polímeros isolantes com propriedades mecânicas interessantes têm sido estudados como matrizes hospedeiras de cromóforos para finalidades ópticas. Dentre estes, podemos destacar o polimetilmetacrilato e suas aplicações tecnológicas em dispositivos ópticos que são o enfoque desse estudo. Neste contexto, o objetivo principal desse trabalho é o desenvolvimento de um dispositivo de armazenamento óptico de informação a partir de um filme *guest-host*, ou seja, que não possui ligação química entre o cromóforo e a matriz hospedeira, de um cromóforo azoaromático em forma de V (**YB3p25/YB3p91**). Para tanto, é necessário utilizar uma matriz hospedeira polimérica para o cromóforo que permita o alinhamento dos mesmos em uma região do espaço e ao mesmo tempo não perca a informação gravada. Os filmes poliméricos contendo compostos azoaromáticos (**DR13** (material padrão) e um composto a ser avaliado) foram feitos na forma de um filme *guest-host* visando alto alinhamento molecular após o armazenamento. A gravação de informação ocorre por fotoisomerização (isomerização da molécula com a utilização da energia fornecida pela fonte de luz), dessa forma os cromóforos tendem a ficar alinhados perpendicularmente a direção do campo elétrico da radiação incidente, aumentando o índice de refração nesta direção (birrefringência óptica). A birrefringência foi induzida através de um laser contínuo de diodo verde (532 nm) linearmente polarizado com intensidade variável e um segundo laser de HeNe (632,8 nm) com intensidade baixa foi usado como feixe de leitura. Dessa forma foi possível obter uma memória residual para o filme contendo de $(10,1 \pm 0,1)$ %, valor típico desse tipo de filme. Já para o **YB3p91** obteve-se o valor de $(50,8 \pm 0,1)$ % e o **YB3p25** de $(49,2 \pm 0,1)$ %, valores acima dos encontrados na literatura para filmes do tipo *guest-host*.

Palavras-chave: Fotoisomerização. Cromóforos. Azoaromáticos.

ABSTRACT

In the materials science and engineering's field we can highlight the important role of polymer materials that have been used in the development of several technologies such as light emitting organic diodes, 2D and 3D optical storage devices, coating materials and thin films. In addition, insulating polymers with interesting mechanical properties have been studied as host matrices of chromophores for optical purposes. Among these, we can highlight the polymethylmethacrylate and its technological applications in optical devices that will be the focus of this study. In this context, the main goal of this project is the development of an optical information storage device from a guest-host film, it has no chemical bond between the chromophore and the host matrix, of a V-shaped azoaromatic chromophore (**YB3p25/YB3p91**). In order to do this device, it is necessary to use a polymeric host matrix for the chromophore that allows its alignment in a region of the space and at the same time does not lose the recorded information. The polymer films contain azoaromatic compounds (**DR13** (standard material) and a compound to be evaluated) in the form of a guest-host film for high molecular alignment after storage. The information recording takes place by photoisomerization (isomerization of the molecule using the energy provided by the light source), in this way the chromophores tend to be aligned perpendicularly to the direction of the electric field of the incident radiation, increasing the refraction index in this direction (optical birefringence). The birefringence was induced by a continuous linearly polarized green diode laser (532 nm) with variable intensity and a second low intensity HeNe (632,8 nm) laser will be used as a reading device. Thus, it was possible to obtain a residual memory for the film containing **DR13** a value of $(10.1 \pm 0.1) \%$, the typical values of this type of film. For **YB3p91**, the value obtained was $(50.8 \pm 0.1) \%$ and $(49.2 \pm 0.1) \%$ were obtained for **YB3p25**, values above those found in the literature for guest-host type films.

Keywords: Photoisomerization. Chromophores. Azoaromatics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular de um composto azoaromático	13
Figura 2 – Estrutura molecular dos compostos azoaromáticos (a) DR13, (b) YB3p25/YB3p91. A estrutura molecular em forma de hélice do estado fundamental do YB3p25/YB3p91 obtido através do método de química quântica DFT é mostrado na parte (c).....	17
Figura 3 – Diagrama representativo do processo de fotoisomerização.....	19
Figura 4 – Figura ilustrativa dos cromóforos se orientando perpendicularmente ao campo elétrico da luz incidente devido o processo de fotoisomerização trans→cis→trans. Antes da excitação os cromóforos encontram-se distribuídos randomicamente e após a excitação com um feixe de luz ressonante, as moléculas tendem a se alinhar perpendicularmente a polarização do feixe de excitação.	21
Figura 5 – Curva de transmitância ao longo do tempo de um filme contendo HPDR13 em um filme de LB.....	22
Figura 6 – Curva de transmitância ao longo do tempo de um filme de Cd e DR13 em policarbonato	23
Figura 7 – Transmitância ao longo do tempo para copolímero contendo diferentes azos (a) CoDR6, (b) CoDR29, (c) CoDR37, (d) CoDR57, (e) CoDR77.....	24
Figura 8 – Grades de alívio de superfície de poli (cloridrato de alilamina) e azocomposto Amerelo Brilhante	25
Figura 9 – Curva característica de armazenamento óptico de um filme do tipo <i>guest-host</i> contendo azoaromático.	26
Figura 10 – Sistema óptico montado no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fotônica da UNIFAL/Poços de Caldas.	30
Figura 11 – Representação do campo elétrico da luz.....	32
Figura 12 – Transmitância do laser de leitura em função do tempo em que o processo de birrefringência está sendo induzido e relaxado.	34
Figura 13 – Imagem de um dispositivo de armazenamento de informação óptica 2D desenvolvido no Grupo de Fotônica do Instituto de Física de São Carlos – USP.	35

Figura 14 – Metodologia utilizada esquematizada.	37
Figura 15 – Soluções utilizadas e filmes obtidos	38
Figura 16 – Esquema do aparato experimental utilizado.....	39
Figura 17 – Aparato experimental montado no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fotônica da UNIFAL/Poços de Caldas.....	40
Figura 18 – Espectro de absorção para o YB3p25 em filme e em solução	41
Figura 19 – Espectro de absorção para o YB3p91 em filme e em solução	42
Figura 20 – Espectro de absorção para o DR13 em filme e em solução.....	43
Figura 21 – Tipos de agregados moleculares, em que FI indica fluorescência e CI conversão interna de energia.....	44
Figura 22 – Espectro FTIR dos filmes com PMMA e YB3p25, Ypb91, DR13.....	46
Figura 23 – Ampliação das regiões do Espectro	47
Figura 24 – Dependência do índice de refração com o comprimento de onda	49
Figura 25 – Imagens de microscópio da superfície do filme com DR13	51
Figura 26 – Imagens de microscópio da superfície do filme com YB3p91	52
Figura 27 – Imagens de microscópio da superfície do filme com YB3p25	53
Figura 28 – Imagens de microscópio da superfície do filme de PMMA	54
Figura 29 – Curva de transmitância em função do tempo para diferentes potências de excitação do filme polimérico contendo DR13	55
Figura 30 – Dados de tempo rápido e lento obtidos para diferentes potências em filme polimérico contendo DR13 durante a orientação dos cromóforos.....	56
Figura 31 - Curva de transmitância em função do tempo para diferentes potências de excitação do filme polimérico contendo YB3p91.....	58
Figura 32 – Dados de tempo rápido e lento obtidos para diferentes potências em filme polimérico contendo YB3p91 durante a orientação dos cromóforos.....	59
Figura 33 - Curva de transmitância em função do tempo para diferentes potências de excitação do filme polimérico contendo YB3p25.....	60
Figura 34 – Dados de tempo rápido e lento de indução obtidos para diferentes potências em filme polimérico contendo YB3p25 durante a orientação dos cromóforos.....	61
Figura 35 – Dados de tempo rápido e lento de relaxamento obtidos para diferentes potências em filme polimérico contendo DR13 durante o relaxamento dos cromóforos.....	62

Figura 36 – Dados de tempo rápido e lento de relaxamento obtidos para diferentes potências em filme polimérico contendo YB3p25 durante o relaxamento dos cromóforos.....	63
Figura 37 – Dados de tempo rápido e lento de relaxamento obtidos para diferentes potências em filme polimérico contendo YB3p91 durante o relaxamento dos cromóforos.....	64
Figura 38 – Relação entre memória residual e a potência de indução de birrefringência do filme contendo DR13.	65
Figura 39 – Relação entre memória residual e a potência de indução de birrefringência no filme contendo YB3p91.....	66
Figura 40 – Relação entre memória residual e a potência de indução de birrefringência no filme contendo YB3p25.....	67
Figura 41 – Variação do índice de Refração local DR13.	68
Figura 42 – Variação do índice de Refração local YB3p91.....	69
Figura 43 – Variação do índice de Refração local YB3p25.....	70
Figura 44 – Variação Normalizada da Transmitância do filme YB3p91.....	71

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 JUSTIFICATIVAS	16
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
4.1 COMPOSTOS AZOAROMÁTICOS.....	17
4.2 FOTOIZOMERIZAÇÃO EM COMPOSTOS AZOAROMÁTICOS.....	18
4.3 ESTADO DA ARTE	21
4.4 ARMAZENAMENTO ÓPTICO EM FILMES DO TIPO <i>GUEST-HOST</i> CONTENDO DR13.....	25
4.5 MODELOS DE FOTO-ORIENTAÇÃO.....	26
4.5.1 Modelo de Debye	27
4.5.2 Modelo de Kohlrausch Williams Watts	28
4.5.3 Modelos de Redistribuição Angular	28
4.5.4 Modelo bi-exponencial	28
5 MATERIAIS E MÉTODOS	30
5.1 APARATO EXPERIMENTAL	30
5.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES.....	35
5.2.1 Solução do composto azoaromático YB3p25	36
5.2.2 Solução do composto azoaromático YB3p91	36
5.2.3 Solução do composto azoaromático DR13	36
5.2.4 Preparação dos filmes	36
5.3 MICROSCOPIA ÓPTICA E MEDIDA DA ESPESSURA	38
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
6.1 ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VIS	41
6.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	45
6.3 DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA E QUALIDADE ÓPTICA DOS FILMES	47
6.4 ARMAZENAMENTO ÓPTICO.....	54
6.4.1 Tempo de indução de birrefringência	55
6.4.2 Tempo de Relaxamento	61

6.4.3 Memória Residual.....	65
6.5 QUANTIFICANDO A BIRREFRINGÊNCIA ÓPTICA FOTOINDUZIDA (Δ_N)	67
6.6 ANÁLISE DA BIRREFRINGÊNCIA REMANESCENTE	70
6.7 ANÁLISE DOS RESULTADOS OBTIDOS.....	71
7 CONCLUSÕES.....	75
REFERÊNCIAS.....	76

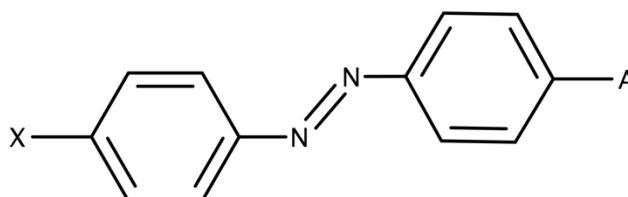
1 INTRODUÇÃO

A ciência e engenharia de materiais desenvolvem e aperfeiçoam materiais constantemente devido a alta demanda tecnológica. A busca por novos materiais ou o melhoramento de propriedades de materiais já existentes permite um grande desenvolvimento na área de tecnologia e de conhecimento científico. [1]

Dentre os estudos mais recentes, pode-se destacar o papel importante dos materiais poliméricos estudados para diversas finalidades ópticas. Uma das razões é sua capacidade para aplicações em óptica não linear, birrefringência opticamente induzida e armazenamento óptico. [2] Um exemplo são fibras óticas produzidas com polímeros devido sua flexibilidade e baixo custo quando comparada com fibras óticas de vidro. [3] Existem também aplicações na indústria têxtil com o intuito de iluminação ou *design*. [4] Além de aplicações como dispositivos de detecção flexíveis para monitoramento de saúde ou meio ambiente. [1] Outros materiais poliméricos como silicones, poliestirenos e elastômeros de policarbonato podem ser utilizados como guias de luz.[3] Além de estudos relacionados à absorção e emissão de luz, tanto do ponto de vista da pesquisa básica como em aplicações tecnológicas.[5,6]

Um exemplo desse tipo de materiais são os compostos azoarômáticos ou também chamados de azobenzênicos. De forma simplificada, esses materiais possuem um grupo azo (ligação dupla entre dois nitrogênios) ligados a anéis aromáticos (ver Figura 1), além dos diferentes elementos que podem ser ligados na estrutura caracterizando diferentes compostos de uma mesma família. [3,7] Os corantes azoarômáticos são amplamente difundidos e possuem diversas aplicações consolidadas do nosso cotidiano como na indústria têxtil, alimentícia, de papel, entre outras. [3,8] Além das suas aplicações tecnológicas como sensores ópticos de temperatura e armazenamento óptico, que é o enfoque desse trabalho. [9,10]

Figura 1 – Estrutura molecular de um composto azoarômático



Fonte: [11]

Os compostos azoaromáticos podem ser encontrados de duas formas, na configuração *trans*, que é uma estrutura mais estável, configuração em que os anéis aromáticos estão mais distantes um em relação ao outro e na *cis*, onde os anéis aromáticos estão mais próximos o que causa uma repulsão eletrônica, por isso uma configuração instável. Uma das maneiras de realizar a mudança de uma configuração geométrica para a de seu isômero é através da incidência de luz, a chamada fotoisomerização. Através da orientação molecular pelo processo de fotoisomerização é possível realizar o armazenamento óptico de informação, a birrefringência do meio. [7,12,13]

Em geral é necessário utilizar uma matriz hospedeira para o cromóforo que tem como função permitir o alinhamento dos cromóforos em uma determinada região do espaço e, conseqüentemente, armazenando a informação. Como matriz hospedeira para os cromóforos azoaromáticos foi utilizada o polimetilmetacrilato (PMMA). Esse material foi utilizado como matriz pois é um material de baixo custo, de fácil manuseio, translúcido, quimicamente estável, termoplástico, que em altas temperaturas tem comportamento viscoso e pode ser moldado e enrijece ao ser resfriado e resistente mecanicamente para utilização como filmes. [14]

Nesse trabalho foram estudados os filmes poliméricos contendo compostos azoaromáticos (**DR13** (vermelho disperso) e um composto em forma de V (**YB3p25/YB3p91**) [15], sendo que o composto **YB3p91** é mistura racêmica entre as moléculas com quiralidade R e L e o composto **YB3p25** possui apenas um dos isômeros, sendo assim quiral. Esses compostos foram incorporados em base polimérica visando um alto alinhamento molecular remanescente após o processo de armazenamento. Uma alta capacidade de armazenamento implica em uma maior eficiência do material estudado para aplicações em dispositivos de memória óptica.

Estes dispositivos podem ser utilizados em diversos sistemas de segurança como, por exemplo, no desenvolvimento de leitores de códigos de barras mais eficientes, uma vez que os atualmente utilizados possuem baixa segurança. O que pode ser prejudicial dependendo da aplicação.

O trabalho foi organizado da seguinte forma: inicialmente foi apresentada uma breve revisão da literatura sobre os compostos azoaromáticos, armazenamento óptico, métodos de gravação e modelos teóricos de foto-orientação. Posteriormente foi descrita a metodologia, que consiste na síntese dos filmes poliméricos e aparato experimental que foi usado para a gravação óptica.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de um dispositivo de armazenamento óptico de informação.

O trabalho visa o estudo do aumento da capacidade de armazenamento óptico através da comparação entre matrizes dopadas com diferentes corantes. Pretende-se obter filmes poliméricos com espessura da ordem de dezenas de micrometros contendo compostos azoaromáticos (**DR13**, **YB3p91** e **YB3p25**) incorporados ao polímero (PMMA) e caracterizá-los. Outro objetivo desse trabalho é a montagem de todo o sistema óptico do Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fotônica que será descrito posteriormente para gravação de informação e testes de capacidade de armazenamento óptico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Estudo sobre os compostos azoaromáticos utilizados nesse trabalho, armazenamento óptico, índice de refração de materiais, polarização e métodos de gravação;
- b) Preparar e caracterizar os filmes poliméricos quanto a sua espessura usando técnicas ópticas;
- c) Investigar o processo de aglomeração dos cromóforos durante a formação do filme através de espectro de absorção;
- d) Investigar o processo de incorporação dos compostos azoaromáticos na matriz polimérica através de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier;
- e) Analisar qualidade dos filmes através de microscopia óptica;
- f) Gravação de informação nos materiais sintetizados através de luz linearmente polarizada;
- g) Análise dos resultados obtidos e comparativo com material já estudado em literatura.

3 JUSTIFICATIVAS

O desenvolvimento de dispositivos ópticos de armazenamento de informação é um assunto de grande importância tanto do ponto de vista da pesquisa básica, que se refere ao conhecimento científico gerado nas universidades, como também no âmbito de desenvolvimento de tecnologia aplicada.

Neste contexto, pretende-se obter resultados por meio de embasamento teórico, fabricação de dispositivos de armazenamento óptico e análise técnico científica, uma contribuição para o desenvolvimento de conhecimento nessa área. Além disso, pretende-se também concretizar o desenvolvimento de um dispositivo com memória óptica residual maior que para aqueles materiais (da mesma classe de moléculas) já desenvolvidos através da utilização de um composto nunca utilizado para este fim.

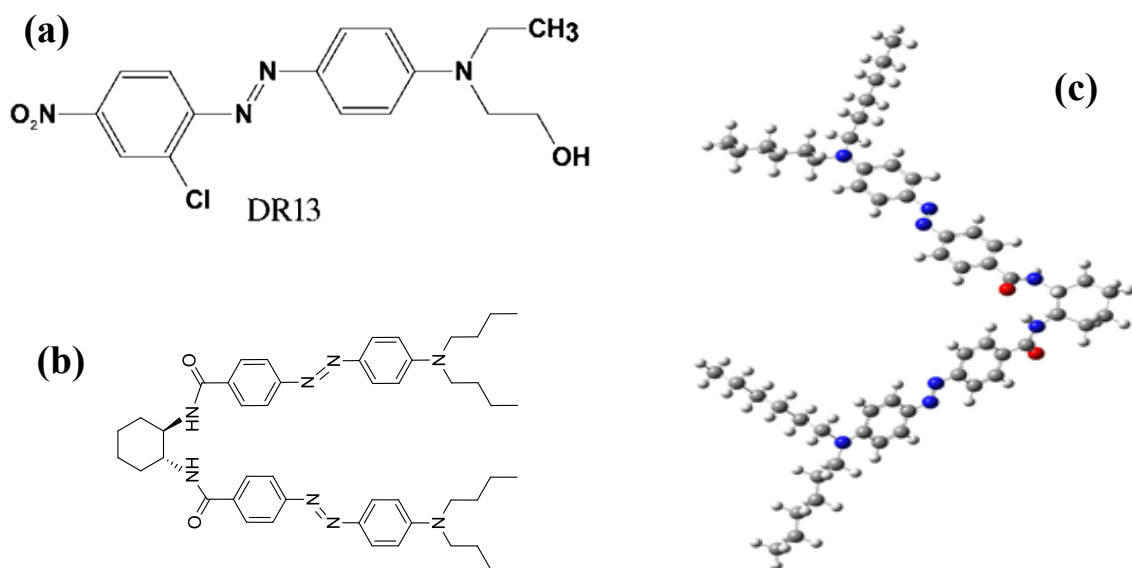
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 COMPOSTOS AZOAROMÁTICOS

Os azoaromáticos são materiais orgânicos que possuem uma dupla ligação entre dois nitrogênios, chamado grupo azo como pode ser observado na Figura 1. Esse grupo pode estar ligado a diferentes radicais e dependendo do grupo do radical que este está ligado, diferentes propriedades ópticas podem ser observadas. [16]

Outra característica importante dos compostos azoaromáticos é a presença de ligações π -conjugadas, as quais conferem ao cromóforo uma grande absorção óptica na região do visível, em especial na região do verde (que é o comprimento de onda do laser usado para a gravação). Estas moléculas também apresentam o mecanismo de isomerização reversível através de aplicação de campos eletromagnéticos, além de permitir alterações de estrutura com objetivo de obter melhores respostas ópticas. [3,5,8-10,17]

Figura 2 – Estrutura molecular dos compostos azoaromáticos (a) DR13, (b) YB3p25/YB3p91. A estrutura molecular em forma de hélice do estado fundamental do YB3p25/YB3p91 obtido através do método de química quântica DFT é mostrado na parte (c).



Fonte: [15]

A Figura 2 apresenta a estrutura molecular dos compostos azoaromáticos de

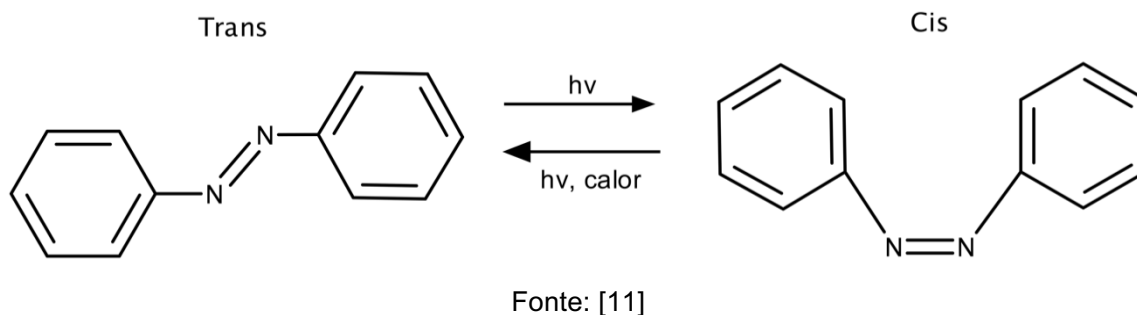
forma representativa. Na Figura 2 (a) observa-se o composto **DR13**, na Figura 2 (b) pode-se observar o composto em forma de V **YB3p25** e a geometria molecular de equilíbrio do estado fundamental do composto **YB3p25** calculada através de cálculos de química quântica (maiores detalhes na Ref. [15]) pode ser observada na Figura 2 (c). Como pode ser observado, este composto apresenta uma estrutura molecular contendo dois ramos azoaromáticos, formando uma estrutura em forma de V, devido a esta geometria o composto **YB3p25** possui quiralidade.[15]

Os azocompostos podem ser divididos em três grupos: os orgânicos, inorgânicos e organometálicos.[18] Dentre os compostos orgânicos, podemos destacar o composto azoaromático que é formado por dois anéis aromáticos ligados pelo grupo azo. A Figura 2 mostra a estrutura molecular de dois derivados de compostos azoaromáticos que foram estudados no presente trabalho. O composto **DR13** apresenta uma estrutura linear e é amplamente estudado para fabricação de dispositivos de armazenamento óptico. Já o composto **YB3p25**, sintetizado pelo grupo da Professora Chantal Andraud da Universidade de Lyon (França), é um composto com propriedades quirais e nunca foi utilizado para este fim. Acreditamos que, devido a sua estrutura em forma de V e suas cadeias de hidrocarbonetos em conjunto com sua grande absorvidade molar na região do visível, este material possa fornecer memórias ópticas interessantes. [15]

4.2 FOTOIZOMERIZAÇÃO EM COMPOSTOS AZOAROMÁTICOS

A gravação de informação utilizando os compostos azoaromáticos ocorre por um processo chamado fotoisomerização, que consiste na isomerização da molécula através da interação da molécula com os fótons emitidos por uma fonte de luz. Esses fótons ao interagir com as moléculas são capazes de excitar o cromóforo fazendo sua isomerização. Nesse processo o cromóforo passa de sua estrutura *trans* (mais estável, pelo maior distanciamento dos anéis benzênicos) para uma estrutura *cis* (menos estável). [18-22] Esse processo é demonstrado na Figura 3.

Figura 3 – Diagrama representativo do processo de fotoisomerização.



A refração da luz ocorre quando uma luz de frequência diferente da frequência de ressonância da molécula acontece uma alteração nas distribuições de cargas eletrônicas da molécula, de maneira que estas comecem a oscilar na mesma direção e frequência da luz incidente. A interação faz com que ocorra diminuição da velocidade da luz no meio. Por outro lado, quando as frequências da luz incidente e da ressonância da molécula são próximas, geralmente ocorre a excitação da molécula e estrutura eletrônica sofre salto para um estado mais energético e retorna para o estado fundamental, chamada absorção.

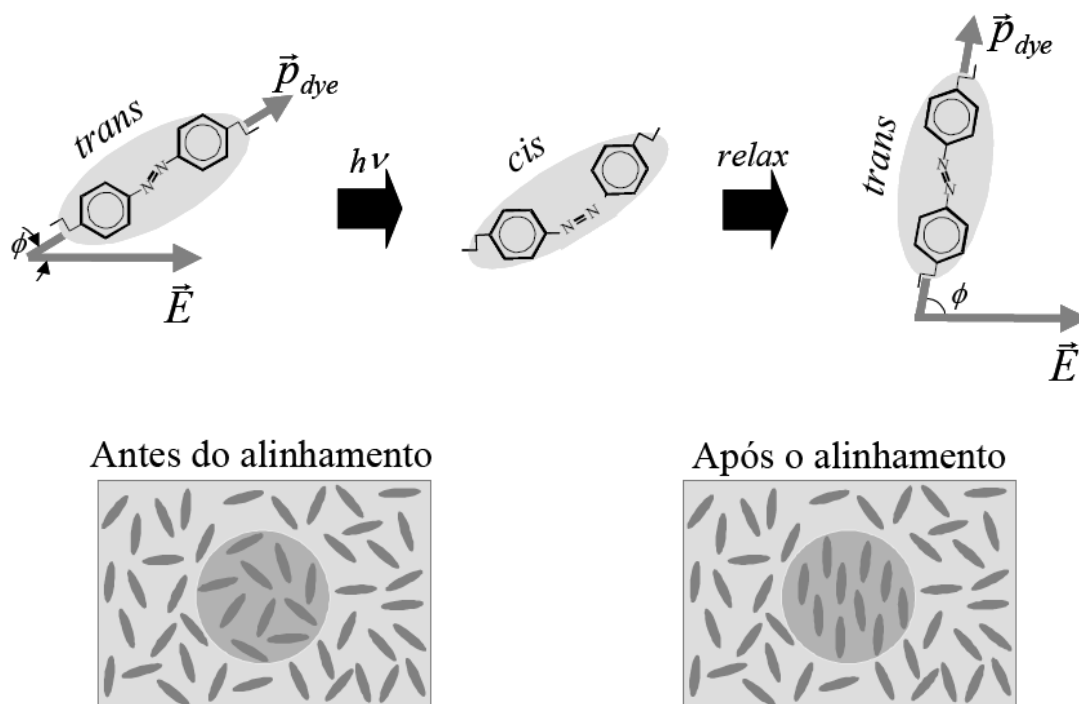
A fotoisomerização dos compostos azo aromáticos, *trans*→*cis*→*trans*, causa a reorientação angular dos dipolos dos cromóforos gerando a birrefringência do meio. Birrefringência é um fenômeno no qual um material possui diferentes índices de refração, n , dispostos perpendicularmente entre si. Por exemplo, no caso em que os índices de refração de um cristal para os três diferentes eixos é dado por $n_x = n_y \neq n_z$, temos um cristal uniaxial, cujo eixo de simetria (z) é chamado de eixo óptico (por exemplo, KDP (fostato monopotássico), quartzo, etc.). O índice de refração para a luz polarizada nesta direção é denominado de extraordinário (n_e), enquanto que para a luz com polarização nas direções x e y tem-se o índice de refração ordinário (n_o). [23] Portanto, tanto o KDP quanto o quartzo são materiais birrefringentes que possuem índices de refração diferente para a luz propagando com polarização na direção do eixo de simetria (eixo óptico) do cristal quando comparados aos eixos x e y .

Nos compostos azo aromáticos, a birrefringência fotoinduzida se dá pela reorientação angular dos dipolos dos cromóforos devido ao processo de fotoisomerização, *trans*→*cis*→*trans*. [24] Para entender este processo, vamos considerar o seguinte caso: Quando um meio que possui as moléculas orientadas

sem direção preferencial é excitado por uma radiação eletromagnética ressonante linearmente polarizada, a interação da radiação com a matéria provoca um alinhamento gradual dos cromóforos, que ocorre após diversos ciclos. Durante o processo de fotoexcitação, os cromóforos que tiverem o momento de dipolo (ou pelo menos uma projeção do momento de dipolo) na direção do campo elétrico da radiação, irão sofrer fotoisomerização *trans*→*cis*→*trans*. A cada ciclo de fotoisomerização (*trans*→*cis*→*trans*), os cromóforos tendem a ficar alinhados perpendicularmente a direção do campo elétrico da radiação incidente devido a sua mobilidade molecular. Quando o momento de dipolo do cromóforo está perpendicularmente alinhado ao campo aplicado, o material passa a não mais absorver radiação. Após uma série de ciclos consecutivos *trans*→*cis*→*trans*, os cromóforos vão se acumulando perpendicularmente orientado ao campo aplicado aumentando, conseqüentemente, o índice de refração nesta direção. [11,25] Dessa forma, o índice de refração nesta direção aumenta em relação ao eixo perpendicular devido a orientação dos dipolos, o que provoca a birrefringência fotoinduzida, ou seja, induzida por luz. Contudo, para que haja uma estabilidade no efeito da birrefringência fotoinduzida é necessário que o cromóforo (azoaromático) esteja alojado em uma matriz polimérica.

O papel da matriz polimérica é ao mesmo tempo permitir a birrefringência e fazer com que a mesma não seja desfeita, mesmo após a irradiação ser cessada. Esta estabilidade depende dentre outros fatores da mobilidade do corante na matriz bem como o tipo de interação entre ambos. A Figura 4 mostra um diagrama representativo do processo de birrefringência fotoinduzida em cromóforos azoaromáticos. Como pode ser observado, após a irradiação local por uma fonte de luz com polarização linear ao longo do eixo x, ocorre o alinhamento molecular dos cromóforos ao longo da direção y, ocasionando a birrefringência. [11]

Figura 4 – Figura ilustrativa dos cromóforos se orientando perpendicularmente ao campo elétrico da luz incidente devido o processo de fotoisomerização *trans*→*cis*→*trans*. Antes da excitação os cromóforos encontram-se distribuídos randomicamente e após a excitação com um feixe de luz ressonante, as moléculas tendem a se alinhar perpendicularmente a polarização do feixe de excitação.



Fonte: [11]

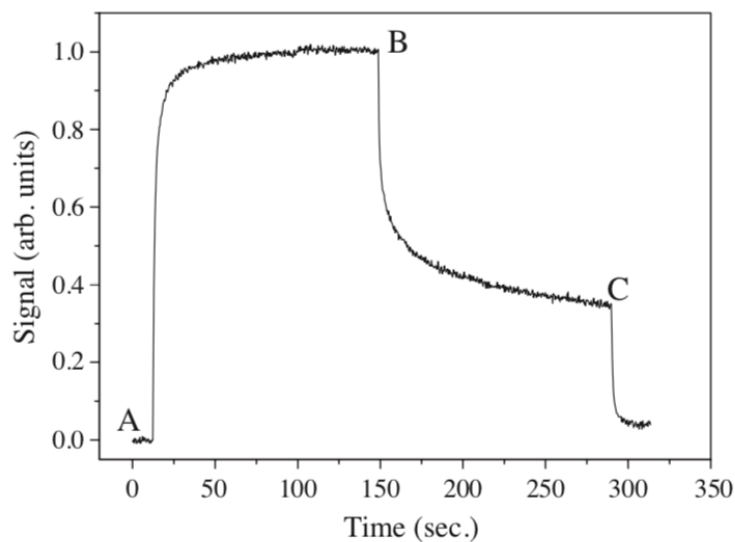
4.3 ESTADO DA ARTE

Uma birrefringência fotoinduzida mais alta pode ser alcançada quando a eficiência da isomerização é aumentada e a mobilidade do grupo azo é reduzida na direção oposta ao momento dipolar [26].

Um estudo que pode ser citado é o experimento de armazenamento óptico com um filme LB (Langmuir– Blodgett) de HPDR13 (poli [4-[[2- (metacrilóiloxi) etil] etilamino]-2-cloro-4-nitroazobenzeno]) que está apresentado na Figura 5. Pode-se notar que o valor de residual de transmitância no ponto C é cerca de 35% do valor de saturação, ou seja, um número significativo de moléculas permanece orientado. Essa taxa residual é um dos fatores mais importantes em aplicações de armazenamento óptico. No entanto, existem técnicas de fabricação de filmes que

apresentam melhores resultados de taxa residual.

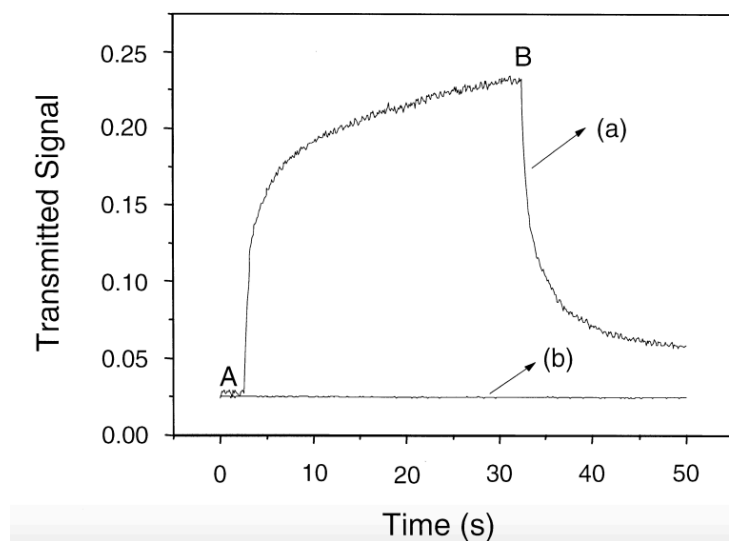
Figura 5 – Curva de transmitância ao longo do tempo de um filme contendo HPDR13 em um filme de LB



Fonte: [27]

Outro caso reportado na literatura é o **DR13** em policarbonato, em um filme do tipo *guest-host*. Como pode ser observado na Figura 6. A curva (b) da figura consiste em uma mistura de compostos (Cd e **DR13**) em um filme em camadas que não apresentou resultados em termos de orientação. [28]

Figura 6 – Curva de transmitância ao longo do tempo de um filme de Cd e **DR13** em policarbonato



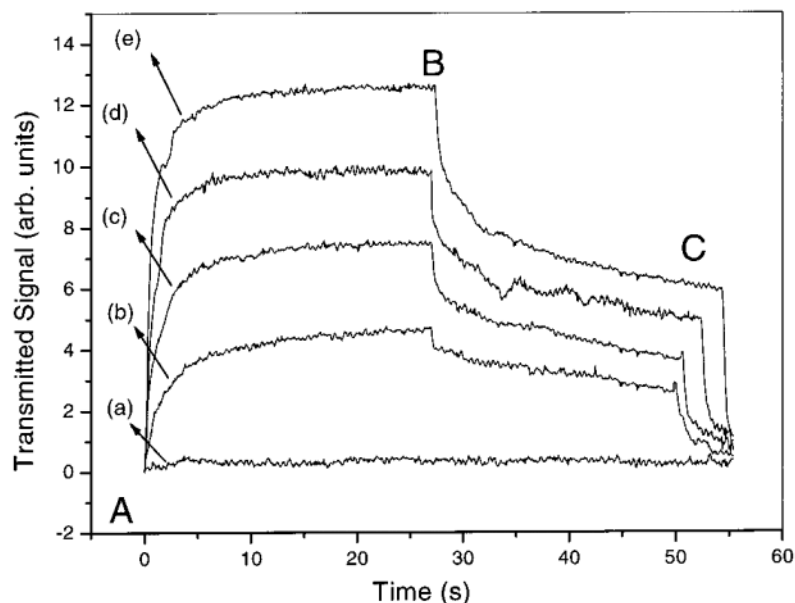
Fonte: [28]

Di-azo incorporados em matrizes poliméricas como poliestireno (PS) e PMMA apresentaram valores de memória residual em torno 20% da transmissão máxima. Esse sinal residual é característico dos filmes do tipo *guest-host*, devido a alta mobilidade, uma vez que os cromóforos não estão ligados a estrutura do polímero. O tempo típico de escrita, obtido para esses filmes variou de 100 a 130 s. [29]

Esses resultados podem ser destacados como típicos para esse tipo de interação entre matriz e cromóforos, valores considerados baixos para aplicações como grades de relevo, por exemplo.

Já os polímeros azo-funcionalizados, onde o cromóforo azobenzeno é covalentemente ligado ao polímero apresentam melhores resultados devido sua dificuldade de mobilidade. Polímeros contendo um grupo lateral di-azo apresentam alta birrefringência principalmente por ter dois grupos azo independentes que podem fotoisomerizar, além de possuir uma cadeia longa, reduzindo assim a mobilidade molecular. [9,10]. Outro exemplo são os co-polímeros contendo compostos a base de DR em filmes preparados pela sobreposição de camadas [30]. Para um filme contendo 15 camadas contendo o copolímero CoDR57 birrefringência diminui cerca de 50% do valor da saturação como demonstrado na Figura 7.

Figura 7 – Transmitância ao longo do tempo para copolímero contendo diferentes azos (a) CoDR6, (b) CoDR29, (c) CoDR37, (d) CoDR57, (e) CoDR77



Fonte: [47]

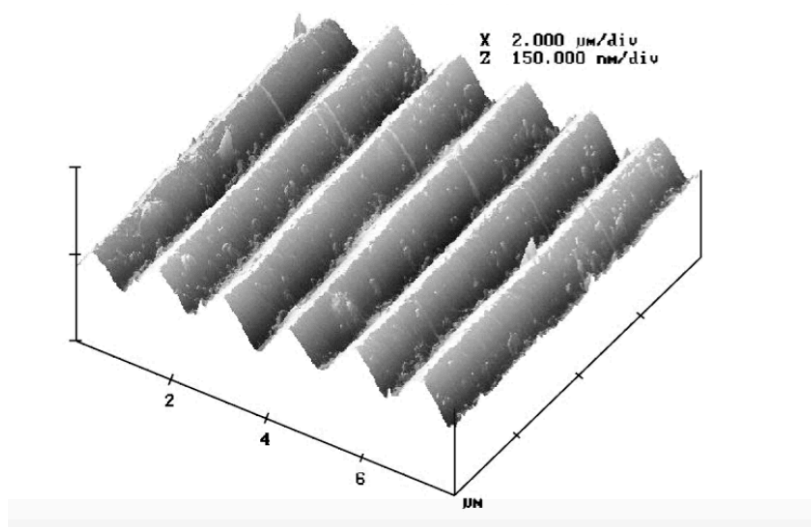
Devido a esses valores mais elevados que são obtidos quando existe uma ligação forte entre a matriz e o cromóforo facilitam aplicações que dependem de altas movimentações internas no material e posterior estabilidade do material formado.

Entre as aplicações podemos destacar as grades de relevo de superfície, esses materiais são fotoinscritos. Um exemplo são filmes por camadas adsorvidas ionicamente.

A fotoinscrição é realizada através de um laser de luz polarizada com intensidade que dificulte interferências térmicas. A partir de baixas

O transporte de massa é realizado através de diversos ciclos de fotoisomerização em filmes de azopolímeros, nesses casos a maioria dos estudos empregou filmes de azopolímeros, onde são ligados na cadeia lateral ou na cadeia principal polimérica. No entanto estudos em sistemas do tipo *guest-host* tem mostrado apenas pequenas modulações de superfície. No entanto filmes camada por camada (LBL) apresentam melhores resultados [31,32] como pode ser observado na Figura 8.

Figura 8 – Grades de alívio de superfície de poli (cloridrato de alilamina) e azocomposto Amarelo Brilhante



Fonte: [31]

Na fotoinscrição de superfícies de relevo utilizando filmes camada por camada, é possível controlar os mecanismos de transporte de massa envolvidos e o tempo necessário para a inscrição. Isso é feito através do controle das interações eletrostáticas ou de ligação H entre as camadas do filme. Para armazenamento óptico em filmes de azobenzeno, apesar do grande número de publicações, suas aplicações enfrentam limitações devido tempos de gravação envolvidos. [27]

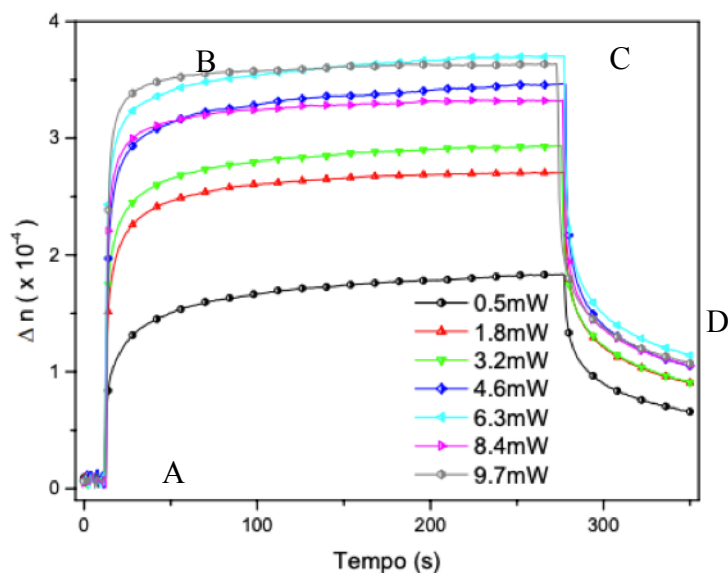
Filmes do tipo *guest-host* apresentam menores valores residuais de transmitância quando comparados àqueles que possuem ligações covalentes com a matriz polimérica, no entanto apresentam facilidade de manuseio e baixo custo de produção. A necessidade de materiais que apresentem valores altos de memória residual e alta estabilidade após o relaxamento do processo de birrefringência podem ser notadas através desses estudos.

4.4 ARMAZENAMENTO ÓPTICO EM FILMES DO TIPO *GUEST-HOST* CONTENDO DR13

Um resultado comum de indução da birrefringência para um filme polimérico do tipo *guest-host*, onde não há uma ligação química entre o cromóforo que sofre o processo de birrefringência e matriz hospedeira, composto de PMMA e o cromóforo **DR13** pode ser observado na Figura 9 em que é possível observar a variação do

índice de refração na amostra ao longo do tempo.

Figura 9 – Curva característica de armazenamento óptico de um filme do tipo *guest-host* contendo azoaromático.



Fonte: [11]

Inicialmente, o laser de escrita é ligado a variação do índice de refração aumenta de forma exponencial graças à orientação dos cromóforos, como pode ser observado no crescimento exponencial da curva da Figura 9 (A). Após essa etapa, onde a maioria dos cromóforos já foi orientada, o crescimento cessa até atingir um valor de saturação (B) devido ao efeito competitivo entre orientação induzida pelo feixe incidente e desorientação pelo aquecimento local ocasionado pelo feixe de luz laser ressonante. Ao final quando o laser de escrita é desligado (C), a variação do índice de refração reduz de forma repentina até um valor de saturação (D). Produz então uma memória residual de cerca de 10% do valor máximo, este é valor típico de filmes produzidos do tipo *guest-host* [33], onde não há ligação covalente entre os cromóforos e a estrutura do polímero, dessa forma, os cromóforos têm alta mobilidade para se desalinham aleatoriamente. [34,35]

4.5 MODELOS DE FOTO-ORIENTAÇÃO

Os modelos teóricos de foto-orientação são utilizados para interpretar o mecanismo de indução e do relaxamento do material, ou seja, modelar a dinâmica

de orientação. Um foco maior será dado ao modelo utilizado para ajuste das curvas de memória óptica obtidas experimentalmente, esse modelo é o bi-exponencial. A modelagem dos dados é necessária para obter os parâmetros relacionados aos tempos gastos pelo material para a realização do processo de orientação e desorientação. Esses dados são parâmetros quantitativos utilizados para comparação de diferentes materiais. Materiais que possuem tempos de orientação muito rápidos, ou seja, tem uma maior facilidade de orientação são mais atraentes do ponto de vista de menor energia e tempo gastos no processo. Já para os tempos de desorientação, uma característica interessante é que o material tem um tempo maior para se desorientar, caracterizando uma menor mobilidade do cromóforo dentro da matriz e conseqüentemente menor perda de informação.

4.5.1 Modelo de Debye

O modelo de Debye foi desenvolvido através da análise da rotação de um dipolo elétrico esférico em um meio de alta viscosidade. Através desse experimento, foi desenvolvido um modelo que descreve a birrefringência opticamente induzida, esse é um modelo exponencial como pode ser observado na Equação 1. [11,36,37]

$$A = A_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1)$$

Em que:

A é o sinal da birrefringência;

A₀ o sinal máximo de birrefringência;

τ é o tempo referente a relaxação;

t é o tempo do experimento.

No entanto, uma das desvantagens do modelo consiste na falta de abrangência do modelo a respeito do fenômeno de difusão térmica envolvido quando os grupos azoaromáticos começam a rotacionar devido a movimentação das cadeias poliméricas.

4.5.2 Modelo de Kohlrausch Williams Watts

Modelo também conhecido como modelo de exponencial estendida. Apesar de apresentar um bom ajuste em alguns dados da literatura, este modelo não fornece qual distribuição de tempos foi utilizada. Por este modelo, a birrefringência pode ser expressa de acordo com a Equação 2.[11,38]

$$A = A_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad (2)$$

Em que:

A é o sinal de birrefringência;

A₀ é o sinal da birrefringência máxima;

τ e **β** são parâmetros ajustáveis;

t é o tempo do experimento.

4.5.3 Modelos de Redistribuição Angular

Os modelos de Redistribuição angular são baseados em processos físicos e se tornam importantes devido sua característica de analisar a distribuição angular das moléculas azoaromáticas e como essa distribuição varia com o tempo durante o processo de fotoisomerização. Um exemplo é o modelo de Sekkat que relaciona a probabilidade de fotoisomerização da molécula azoaromática com o ângulo do momento de dipolo da molécula e a polarização da luz de indução.

Apesar dos modelos de Redistribuição angular serem modelos que abrangem diversos parâmetros oriundos dos efeitos físicos que ocorrem durante o processo, estes modelos não são muito utilizados pois a complexidade inerente faz com que diversos parâmetros tenham que ser ajustáveis e ainda assim, estes modelos não se ajustam de forma satisfatória a grande parte dos dados experimentais encontrados na literatura.[11,39]

4.5.4 Modelo bi-exponencial

A Função bi-exponencial é um modelo muito utilizado pois descreve tanto a

formação da birrefringência quanto o relaxamento ao longo do tempo. Para este modelo são considerados dois comportamentos diferentes durante o processo de armazenamento, um deles é a etapa lenta e a outra a etapa rápida do processo. [8]

A etapa lenta está relacionada com a movimentação das cadeias poliméricas quando não há volume livre disponível para o processo de orientação dos cromóforos. Já a etapa rápida está relacionada com a fotoisomerização que ocorre nos cromóforos, onde ocorre a isomerização *trans-cis-trans* e a orientação no volume livre disponível.

Já para o relaxamento, a etapa rápida deve-se a isomerização térmica *cis-trans*, enquanto a etapa lenta está diretamente ligada a difusão térmica rotacional dos grupos azoaromáticos pela movimentação das cadeias poliméricas.

A função bi-exponencial pode ser descrita para etapa de formação e relaxamento da birrefringência, como pode ser observado pelas Equações 3 e 4 respectivamente. [11,40]

$$\Delta n_S(t) = A_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{t_1}}\right) + A_2 \left(1 - e^{-\frac{t}{t_2}}\right) \quad (3)$$

$$\Delta n_D(t) = A_3 e^{-\frac{t}{t_3}} + A_4 e^{-\frac{t}{t_4}} \quad (4)$$

Em que:

$\Delta n_S(t)$ e $\Delta n_D(t)$ são a evolução temporal da formação e do relaxamento da birrefringência;

A_1 , A_2 , A_3 e A_4 são fatores pré-exponenciais;

t_1 e t_2 são as constantes de tempo para a formação da birrefringência;

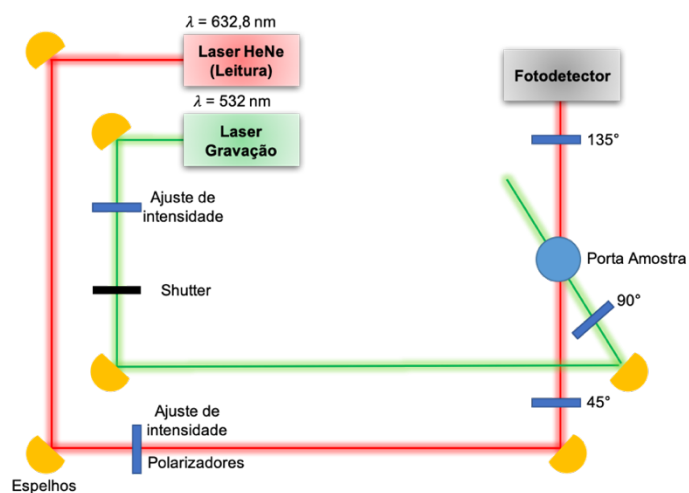
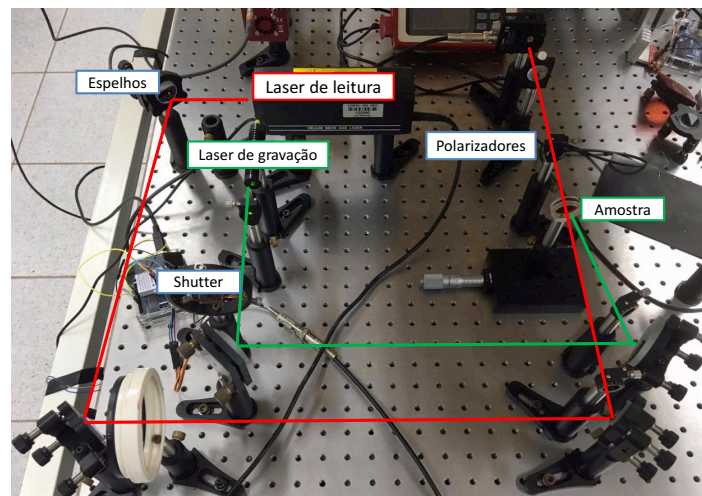
t_3 e t_4 as constantes de tempo para o relaxamento da birrefringência.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 APARATO EXPERIMENTAL

Para o armazenamento de memória óptica fotoinduzida em corantes azoaromáticos que é o objetivo do presente projeto, foi utilizado o aparato experimental ilustrado na Figura 10. Neste aparato, a birrefringência foi induzida através de um laser contínuo de diodo verde (de baixo custo, chamado de laser de escrita) linearmente polarizado com comprimento de onda de 532 nm, com intensidades variando de 1 a 20 mW. O comprimento de onda do laser de diodo está em ressonância com a banda de absorção mais baixa energia dos cromóforos azoaromáticos que foi estudado neste trabalho.

Figura 10 – Sistema óptico montado no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fotônica da UNIFAL/Poços de Caldas.



Fonte: Próprio autor.

Um segundo laser de HeNe com intensidade baixa (<0.1 mW, chamado laser de leitura), operando em 632,8 nm, ou seja, fora da região de absorção dos cromóforos, foi usado como feixe de leitura. Este feixe, também conhecido como laser de prova, passa por um polarizador (a 45°) para garantir que o feixe esteja linearmente polarizado, após passar pelo polarizador, o feixe incidirá sobre a amostra.

Para explicar quantitativamente esse processo considera-se apenas o campo elétrico da luz e um meio birrefringente, ou seja, que possui dois índices de refração diferentes em eixos perpendiculares entre si. Dessa forma podemos descrever o campo elétrico da luz em relação a esses eixos da amostra pelas equações 5, 6 e 7:

$$\vec{E} = \vec{E}_x + \vec{E}_y \quad (5)$$

$$\vec{E}_x = \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{[i(\omega t - n_x L)]\vec{i}} \quad (6)$$

$$\vec{E}_y = \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{[i(\omega t - n_y L)]\vec{j}} \quad (7)$$

Em que:

E_0 é a amplitude do campo elétrico;

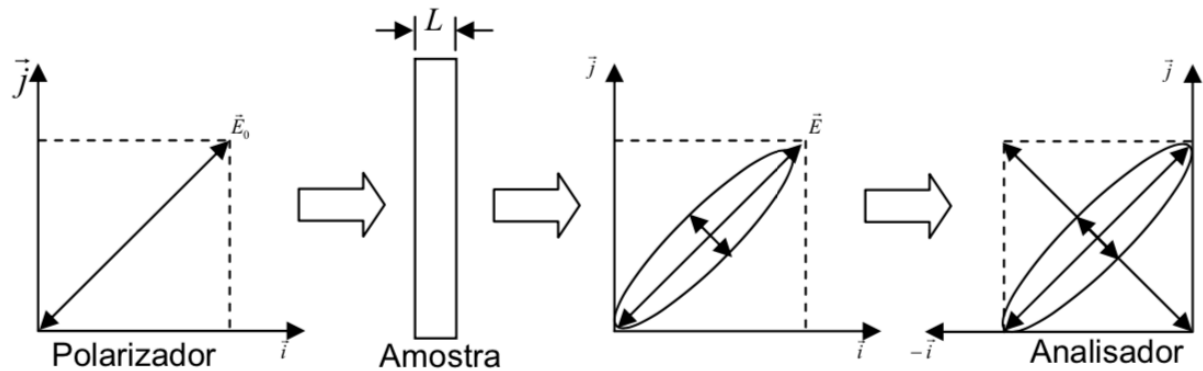
ω a frequência de oscilação da luz;

$n_{x,y}$ são os números de onda;

L é a distância percorrida na amostra pela luz.

Uma vez que o laser de escrita está desligado, o feixe de prova passa pelo meio isotrópico (que possui propriedades físicas independentes da direção), a amostra e sua polarização permanece inalterada, conseqüentemente, ele é interrompido pelo analisador, posicionado logo após a amostra, uma vez que este possui polarização em um ângulo de 90° em relação ao polarizador posicionado antes da amostra. Como resultado, nenhuma luz chega ao fotodetector.

Figura 11 – Representação do campo elétrico da luz



Fonte: [11]

Ao ligar o laser de escrita (laser de diodo verde) este induz a birrefringência. A Figura 11 é um diagrama representativo do campo elétrico da luz linearmente polarizada com um ângulo de 45° em relação aos eixos ópticos. Esse campo atravessa uma amostra fazendo com que sua polarização se torne elíptica [8] e chega ao analisador que está a -45° em relação ao polarizador. Por esse analisador apenas as componentes da luz que estão orientadas na direção de sua polarização irão passar e dessa forma é possível quantificar a birrefringência. Através da diferença do índice de refração dos eixos da amostra, as componentes do campo elétrico E_x e E_y apresentam uma diferença de fase entre elas. Dessa forma o campo elétrico que chega na amostra pode ser descrito pela Equação 8:

$$\vec{E} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{[i(\omega t - n_x L)]} \vec{i} + \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{[i(\omega t - n_y L)]} \vec{j} \quad (8)$$

A diferença de fase dependente da birrefringência fotoinduzida pode ser expressa pela Equação 9:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (n_x - n_y) L = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n L \quad (9)$$

onde o comprimento de onda da luz é λ , Δn a birrefringência da amostra. A equação 10 expressa o campo elétrico:

$$\vec{E} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{i(\omega t - \frac{2\pi L}{\lambda} n_x)} [\vec{i} + e^{-i\delta} \vec{j}] \quad (10)$$

Para pequenos valores de δ podemos chegar na Equação 11 da birrefringência:

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi L} \arcsen\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (11)$$

Em que:

I_0 é a intensidade de luz incidente;

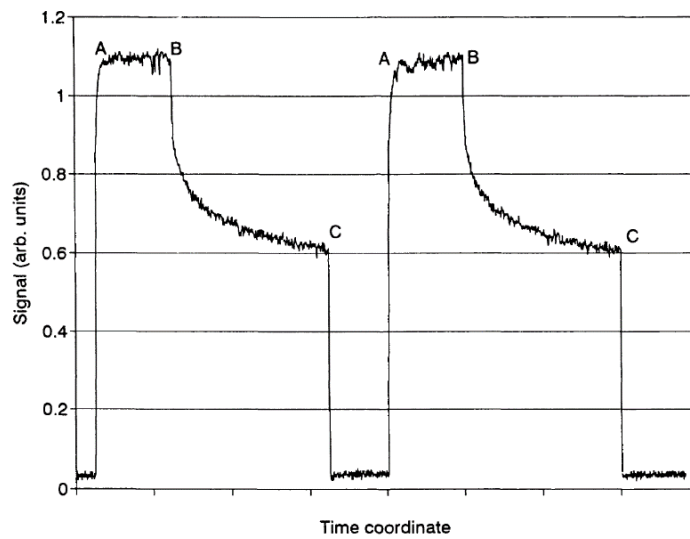
I é a intensidade de luz transmitida após o analisador.

Dessa forma, podemos usar a transmitância ($T = I/I_0$) do feixe de HeNe para monitorar a birrefringência fotoinduzida (variação do índice de refração induzido) ao longo do tempo. [21]

Um resultado típico nos experimentos de armazenamento óptico de informação é uma curva da transmitância em função do tempo de exposição do laser de escrita (532 nm), como mostrado na Figura 7.

Na Figura 12 existem três pontos designados como A, B e C que são de extrema importância para entender como ocorre o efeito de armazenamento óptico. Em A, o laser de escrita é ligado e começa a haver a orientação molecular dos cromóforos na matriz polimérica até que atinja um valor de saturação. Essa saturação ocorre entre um e cinco minutos após o laser de escrita ser ligado, dependendo dos materiais usados e da intensidade de luz do laser de escrita. [39] Essa saturação deve-se a uma competição entre os efeitos de orientação e desorientação do cromóforo [39]. Ao mesmo tempo em que a fonte de luz orienta os cromóforos ela causa uma desordem local devido ao aquecimento gerado pela fonte de radiação. Este efeito impede que todos os cromóforos se alinhem perpendicularmente ao campo elétrico da luz de excitação. [39]

Figura 12 – Transmitância do laser de leitura em função do tempo em que o processo de birrefringência está sendo induzido e relaxado.

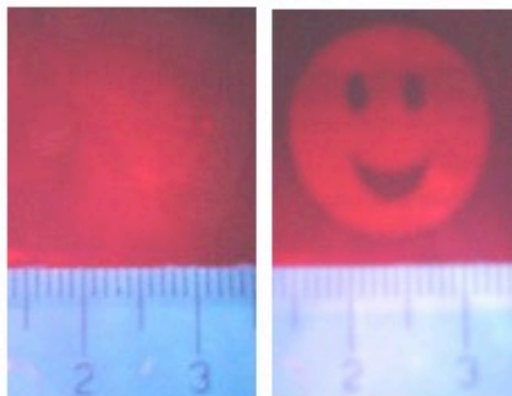


Fonte: [41]

No ponto B, o feixe de escrita é desligado e o sinal da transmitância diminui drasticamente. Mais especificamente, a transmitância diminui cerca de 55 % em 1 minuto (em geral) até atingir um ponto de saturação (C), ou seja, cerca de 45 % dos cromóforos na região irradiada ainda possuem seu momento de dipolo perpendicular ao feixe de escrita. Este percentual residual é o que chamamos de memória que foi possível ser armazenada no filme (chamado de memória óptica residual). Quanto maior a memória residual maior será a capacidade e qualidade de armazenamento de informação do dispositivo. Este, portanto, é o fator de qualidade do dispositivo óptico. O Ponto C indica o momento em que os dados armazenados são apagados da memória do filme, simplesmente aquecendo ou incidindo um feixe com luz circularmente polarizada sobre a amostra, de forma a desorientar as moléculas sem um eixo preferencial.

Como ilustração, a Figura 8 mostra uma imagem de um dispositivo de armazenamento de informação óptica desenvolvido pelo grupo de Fotônica do Instituto de Física de São Carlos – USP.

Figura 13 – Imagem de um dispositivo de armazenamento de informação óptica 2D desenvolvido no Grupo de Fotônica do Instituto de Física de São Carlos – USP.



Fonte: [27]

A Figura 13 (a) mostra a imagem do dispositivo de armazenamento óptico após a gravação dos dados, porém sem o dispositivo de leitura. Nesta situação, embora haja informação armazenada no dispositivo não é possível observar nada. Na Figura 13 (b) mostrados a mesma foto da Figura 8 (a), no entanto, agora usando o dispositivo de leitura. O dispositivo de leitura nada mais é do que utilizar entre a amostra dois polarizadores cruzados, como mostrado na Figura 10 (aparato experimental).

5.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES

O Polimetilmetacrilato (PMMA) é um polímero amplamente utilizado para a fabricação de filmes poliméricos devido ao seu baixo custo, fácil manuseio, estabilidade química, resistência e transparência. [14] Dessa forma inicialmente foram preparados três filmes para efeito comparativo utilizando esse polímero como base para todos, além de um filme sem a presença dos cromóforos, apenas do PMMA. Todos os filmes preparados contêm a mistura de PMMA com um solvente orgânico (clorofórmio Synth P.A. – A.C.S PM 119,38, teor 99,80%) em uma proporção de 200 mg de polímero por mililitro de solvente.

5.2.1 Solução do composto azoaromático YB3p25

O filme foi preparado com o composto azoaromático **YB3p25** de peso molecular de 897,29 g/mol, foi utilizado uma proporção de 2 mg de **YB3p25** para 200 mg de PMMA por mililitro de solvente. Inicialmente o composto foi solubilizado com clorofórmio. Em um segundo frasco foi solubilizado o composto **YB3p25** com o clorofórmio.

5.2.2 Solução do composto azoaromático YB3p91

O filme foi preparado com o composto azoaromático **YB3p91** de peso molecular de 897,29 g/mol, foi utilizada a mesma proporção do composto anterior. A única diferença entre os dois azos é que enquanto o **YB3p25** é um composto quiral devido a sua geometria helicoidal, o **YB3p91** é uma mistura racêmica, isto é, há a mesma quantidade de moléculas com quiralidade R (*right*) que L (*left*). Neste caso, o material **YB3p91** é não quiral.

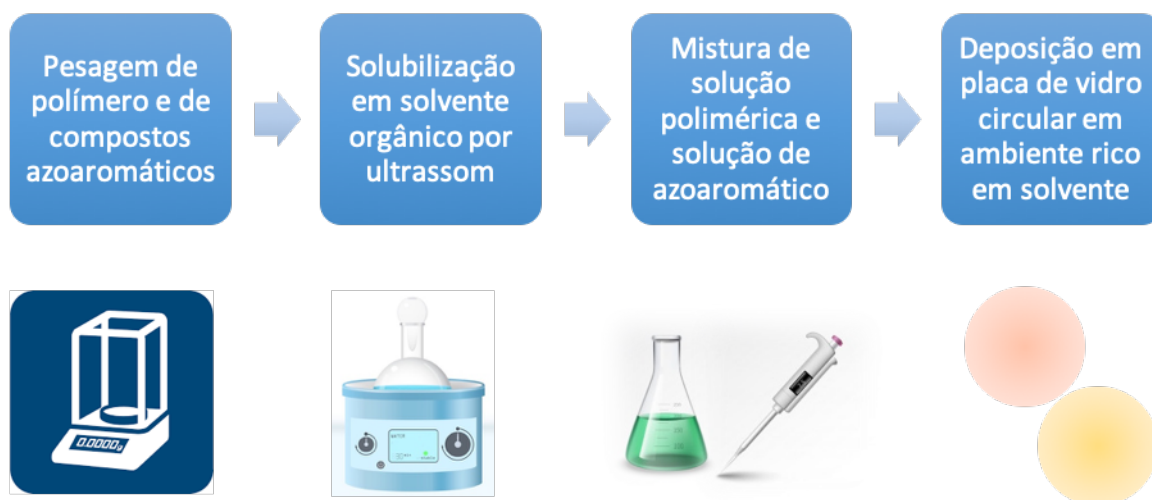
5.2.3 Solução do composto azoaromático DR13

Um filme foi preparado utilizando o **DR13** como material padrão com peso molecular de 348,787 g/mol. Como o **DR13** possui um peso molecular em torno de 2,57 vezes menor que no **YB3p25**, a concentração utilizada foi aumentada na mesma proporção, portanto foi utilizado 5,14 mg de **DR13** por mililitro de solvente. Esse ajuste em função da massa molar foi realizado com o intuito de obter um mesmo volume de moléculas, visto que os cromóforos se orientam, principalmente, no volume livre.

5.2.4 Preparação dos filmes

Uma solução de PMMA e clorofórmio também foi preparada utilizando a proporção de 200 mg de PMMA para 1 mililitro de solvente. Os filmes foram preparados seguindo a metodologia esquematizada na Figura 14.

Figura 14 – Metodologia utilizada esquematizada.

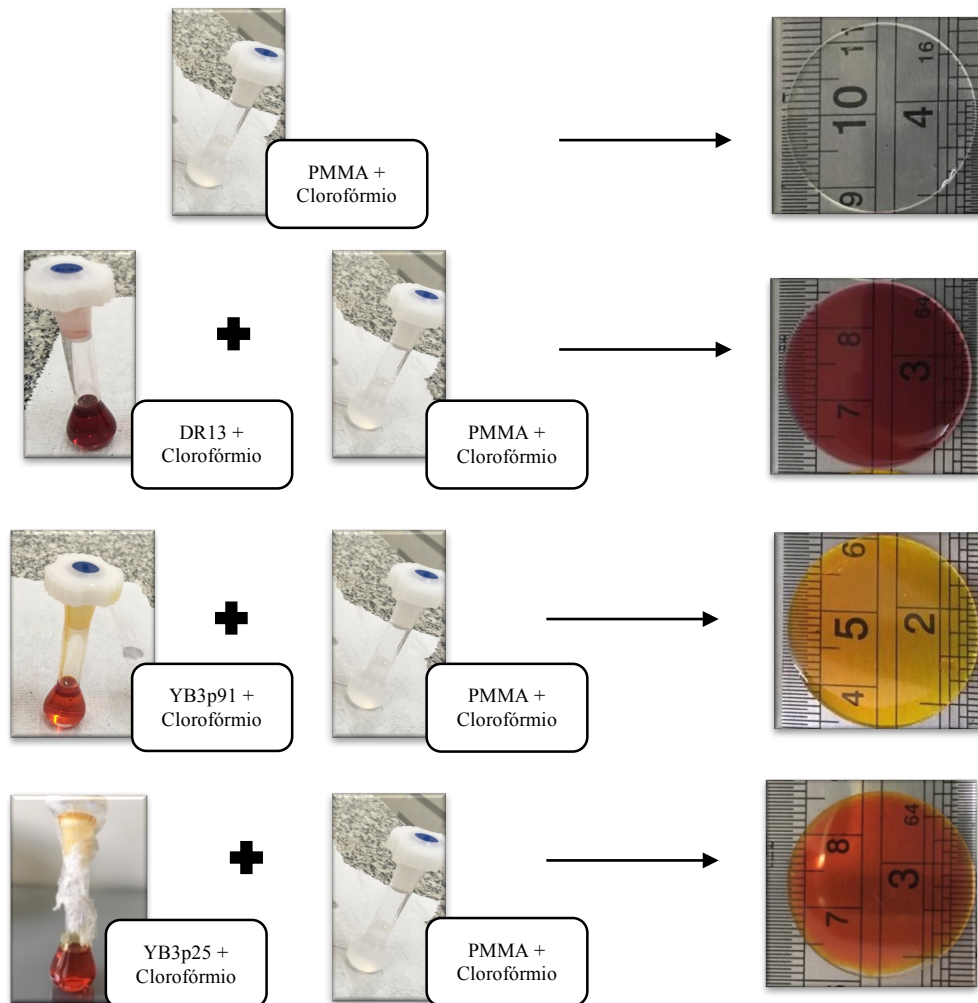


Fonte: Próprio autor.

Para a solubilização de todos os cromóforos foi utilizado um equipamento de ultrassom modelo GA008 onde as amostras de **DR13**, **YB3p25** e **YB3p91** foram deixadas por cerca de 2 minutos e o frasco contendo PMMA e solvente por 60 minutos até completa solubilização. Posteriormente foi misturado 1 mililitro de solução de PMMA com 1 mililitro de solução de **DR13** para a preparação do filme 2, a mesma proporção foi utilizada na preparação do filme 3, contendo **YB3p91** e da mesma forma para o composto **YB3p25**. Após a homogeneização das misturas, 400 μ l foram dispostos em cada placa de vidro circular em ambiente rico em clorofórmio para secagem gradual e formação dos filmes.

A partir dessa metodologia foi possível obter os três filmes analisados como é possível observar na Figura 15.

Figura 15 – Soluções utilizadas e filmes obtidos

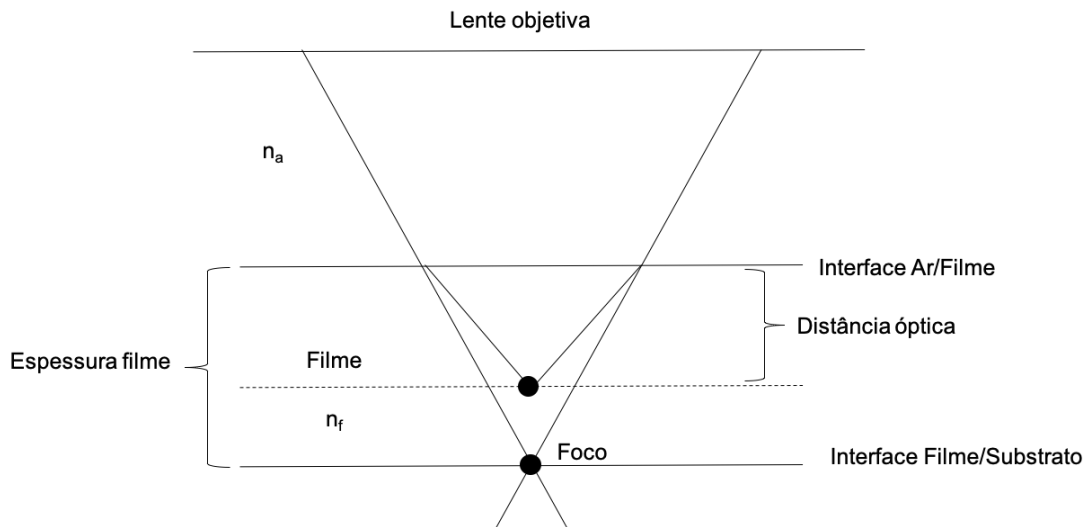


Fonte: Próprio autor.

5.3 MICROSCOPIA ÓPTICA E MEDIDA DA ESPESSURA

A microscopia óptica pode ser utilizada para medir a espessura de um filme. Através do microscópio óptico é realizado o deslocamento vertical do suporte da amostra de modo a mudar o foco, inicialmente para focar a interface do filme-Ar e posteriormente para focar a interface do filme-suporte. Como pode ser observado na Figura 16.

Figura 16 – Esquema do aparato experimental utilizado



Fonte: Próprio autor.

Dessa forma pode-se determinar a espessura do filme em uma relação de proporcionalidade com o deslocamento vertical medido. O valor medido pelo deslocamento da base do microscópio nos dá a distância óptica percorrida. Uma expressão para a constante de proporcionalidade, k_f , pode ser determinada a partir de uma análise geométrica do caminho da luz (mais detalhes na literatura [42]), ou seja, esse índice se dá pela razão entre o índice de refração do filme e do meio que faz a interface do filme entre a lente objetiva e a amostra. A espessura de qualquer película transparente pode ser determinada por microscopia de luz quando o índice de refração da película é conhecido. Dessa forma k_f pode ser descrito como:

$$k_f = \frac{n_f}{n_a} \quad (12)$$

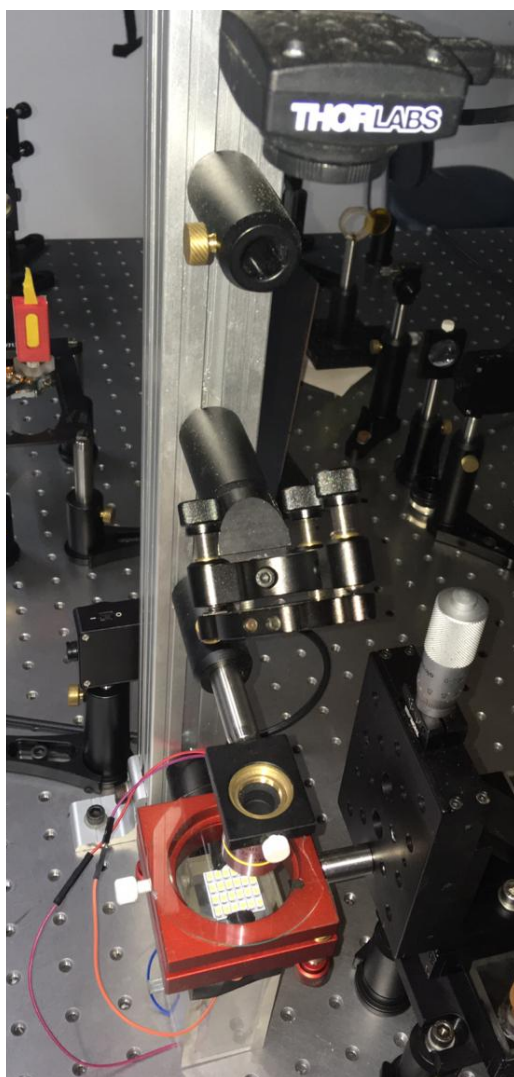
Em que:

n_a é o índice de refração do ar;

n_f é o índice de refração do filme.

Com base nesse esquema apresentado, o aparato foi reproduzido experimentalmente no laboratório de Espectroscopia Óptica e Fotônica da Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas como pode ser observado na Figura 17.

Figura 17 – Aparato experimental montado no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fotônica da UNIFAL/Poços de Caldas



Fonte: Próprio autor

O aparato experimental mostrado na Figura 12 consiste de uma câmera CCD (*charge-coupled device*) de alta resolução colorida ligado diretamente ao computador para geração de imagem, lente objetiva do aparato com aumento de 10 vezes, suporte para amostra acoplado a um sistema de posicionamento micrométrico (x,y,z) para deslocamento da base no eixo vertical, horizontal, e para o posicionamento do foco da objetiva. Além disso, a base é iluminada por um conjunto de LEDs branco ligado a um potenciômetro que regula a intensidade da iluminação.

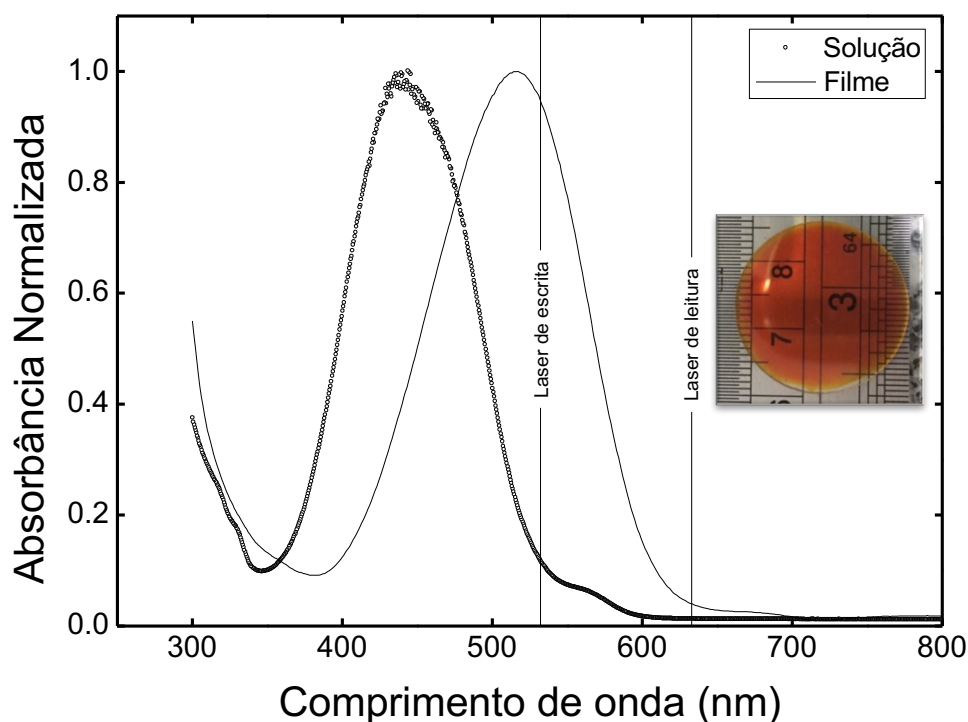
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VIS

Os espectros de absorção UV-vis foram medidos em um comprimento de onda de 300 até 800 nanômetros (nm) para a solução de cada um dos cromóforos sem a presença do PMMA e para o filme de PMMA contendo o cromóforo **DR13**, **YB3p25** e **YB3p91**. Este procedimento foi utilizado como uma análise para determinar em qual comprimento de onda deve-se incidir a luz para indução da birrefringência na amostra, indicando a região na qual os materiais absorvem luz visível.

A Figura 18 mostra o espectro de absorção UV-vis para o cromóforo **YB3p25** em solução (círculos) e na matriz de PMMA (linha).

Figura 18 – Espectro de absorção para o **YB3p25** em filme e em solução



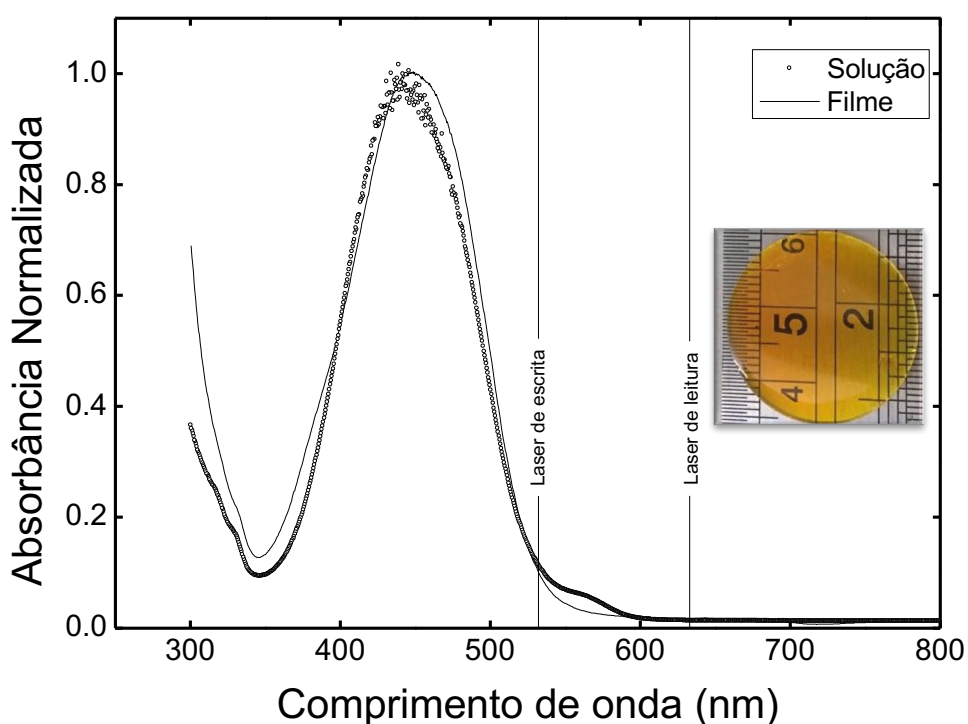
Fonte: Próprio autor.

Como pode ser notado, a solução de cromóforo/clorofórmio apresenta uma banda centrada em 439 nm e após o preparo do filme houve o deslocamento da banda para 516 nm, ou seja, um ΔE de 0,42 eV. Isto ocorre devido as diferentes

interações que os cromóforos estão submetidos quando em um filme do tipo *guest-host*. Neste contexto, há a formação de agregados moleculares. O **YB3p25** apresentou o maior deslocamento observado entre os componentes, como pode ser observado na Figura 13, o que indica uma modificação na resposta quando combinado com o PMMA na forma de filme.

A Figura 19 mostra o espectro para o **YB3p91** em filme e em solução variando em um comprimento de onda de 250 nm a 800 nm.

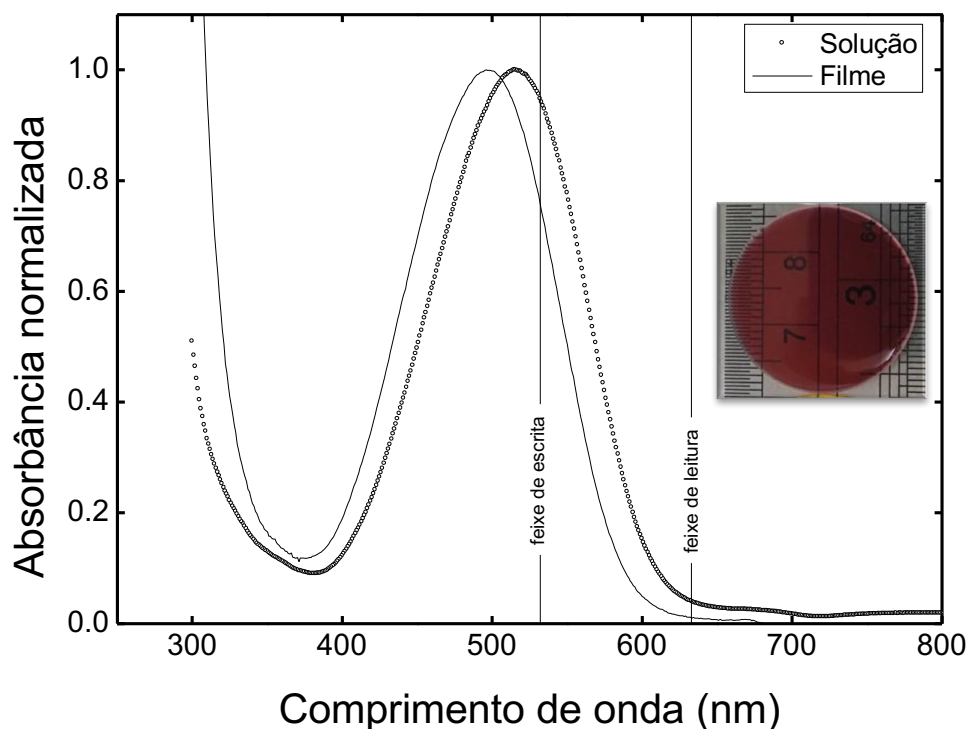
Figura 19 – Espectro de absorção para o **YB3p91** em filme e em solução



Para o **YB3p91** pode se observar um discreto deslocamento na direção de maiores comprimentos de onda do filme e relação com a solução.

A Figura 20 mostra o espectro do filme de PMMA contendo o composto **DR13** e da solução variando no mesmo intervalo de comprimento de onda utilizado para o composto anterior.

Figura 20 – Espectro de absorção para o **DR13** em filme e em solução



Fonte: Próprio autor.

O **DR13**, por sua vez, apresentou um deslocamento intermediário, comparado com os anteriores, no entanto na direção oposta ao deslocamento apresentado pelos dois outros filmes, em direção a um menor comprimento de onda.

Conforme pode ser visto nos 3 espectros referentes aos materiais estudados, os filmes possuem uma grande faixa de absorção relacionada com as transições ópticas entre estados conjugados π e π^* entre 400 e 550 nm que os elétrons dos cromóforos sofrem pela incidência da luz. [2]

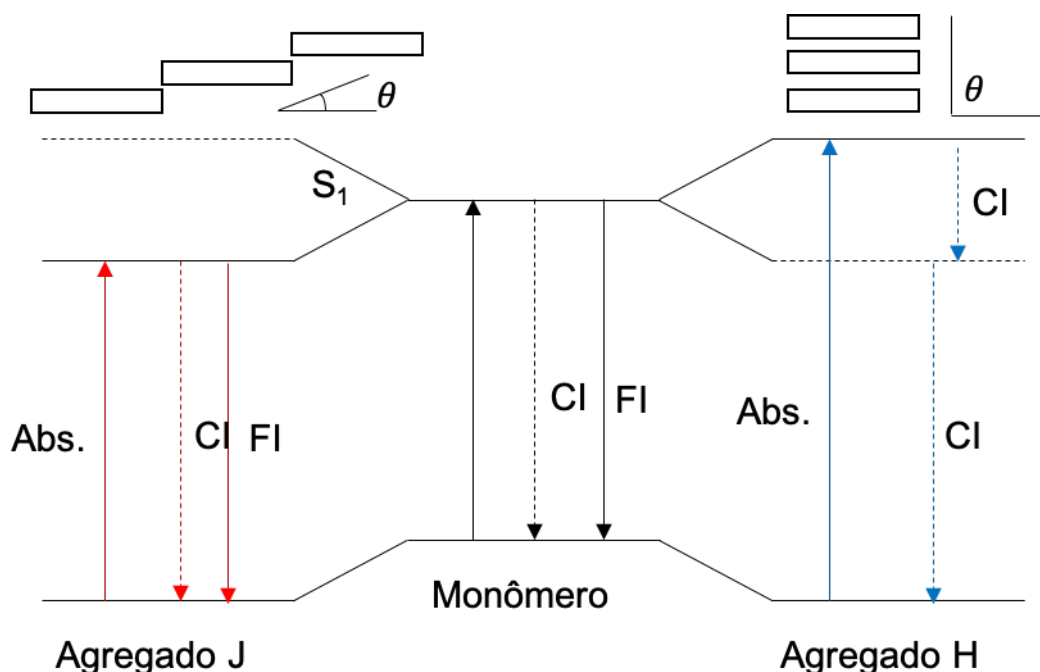
Com isso pode-se confirmar que há uma grande absorção entre 480 nm e 550 nm, o que justifica a escolha da luz de emissão para indução da birrefringência em 532 nm. Para a leitura, utiliza-se um comprimento de onda que tenha baixa absorção pelo filme para não interferir na indução. A escolha pode ser confirmada também nesse quesito com a escolha de um laser de hélio-neônio com comprimento de onda de 632,8 nm.

A maneira como as moléculas se organizam na estrutura do filme de PMMA exerce influência nas propriedades óticas observadas nos materiais, são os chamados agregados moleculares. Entre esses agregados moleculares, é importante ressaltar dois tipos de arranjos com elevada ordenação de suas

moléculas. De acordo com a forma que as moléculas estão organizadas são denominados os agregados J e H.

No agregado tipo J, as moléculas estão organizadas em formato linear, já para o agregado H as moléculas estão em um arranjo vertical. Pode ainda existir um arranjo misto entre as moléculas, onde os dois tipos de agregados (J e H) estão presentes, este tipo de organização é chamado agregado misto HJ. [43] Os agregados tipo H e tipo J podem ser observados na Figura 21.

Figura 21 – Tipos de agregados moleculares, em que FI indica fluorescência e CI conversão interna de energia.



Fonte: [44]

Os agregados do tipo H têm seu espectro de absorção deslocado para azul em relação ao monômero e geralmente apresentam uma queda acentuada da fluorescência. [39] Apesar do estado de maior energia vibracional ser ocupado pelo processo de absorção direta na maioria dos casos, a rápida conversão interna faz com que os elétrons rapidamente (picoessegundos) ocupem o estado inferior. Por outro lado, os agregados do tipo J exibem um espectro deslocado para o vermelho em comparação com o monômero e frequentemente são fluorescentes. [44] Em geral, agregados moleculares do tipo J apresentam maior momento de dipolo de transição e, portanto, maior absorção de luz na região do visível. [44]

Pode-se diferenciar entre estes dois tipos de agregados através do ângulo θ , ângulo entre as unidades monoméricas constituintes. Os agregados do tipo H são formados com $\theta > 54,7^\circ$ e os agregados J são formados quando $\theta < 54,7^\circ$. Os agregados H são comuns para muitos corantes orgânicos com estrutura π e os agregados J são mais raros. [44]

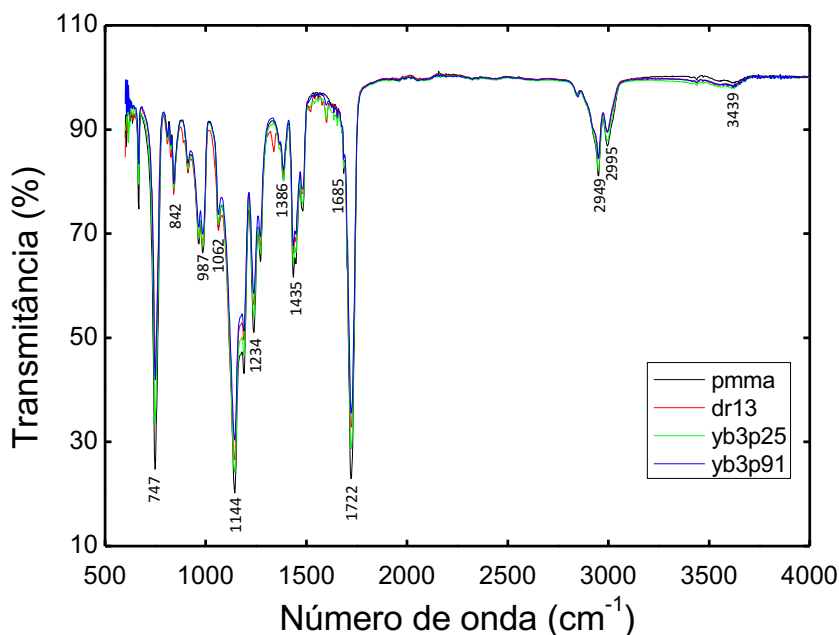
A estabilidade do agregado está relacionada a superfície de contato entre as moléculas formadoras, ou seja, agregados moleculares do tipo H possuem maior estabilidade. [39]. Por outro lado, agregados H tendem a ter seu momento de dipolo de transição diminuído, o que reduz a absorvidade molar do material.

Uma das principais características dos agregados moleculares do tipo J é o deslocamento da banda de absorção para comprimentos de onda maiores, ou seja, de menor energia. Já para o espectro de absorção do agregado tipo H, a banda apresenta um deslocamento para comprimentos de onda de maior energia. Assim, podemos concluir que apenas os filmes contendo o cromóforo **YB3p25 e YB3p91** apresentaram um agregado molecular do tipo J. [43] Como pode ser observado na Figura 18 e 19, após a preparação do filme o seu espectro se deslocou para um comprimento de onda de menor energia, indicando a presença do agregado molecular tipo J que possui um maior momento de dipolo de transição.

6.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foi realizada para os 3 filmes contendo os cromóforos **YB3p25, YB3p91, DR13** e para o filme contendo apenas a base polimérica de PMMA. Foi utilizada uma faixa de 600 a 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} para realizar a varredura dos filmes através do Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (Agilent Technologies modelo Cary 630). O espectro dos 4 filmes analisados pode ser observado na Figura 22.

Figura 22 – Espectro FTIR dos filmes com PMMA e YB3p25, Ypb91, DR13.



Fonte: Próprio autor.

Como pode ser observado, a Figura 17 mostra o espectro do FTIR para o filme de PMMA e para os filmes contendo cada um dos 3 diferentes cromóforos estudados. Pode-se observar uma banda de absorção em 1.144 cm^{-1} até 1.234 cm^{-1} que pode ser associada ao alongamento vibracional da ligação C-O-C. Já as bandas em 1.386 cm^{-1} e 747 cm^{-1} podem ser atribuídas as vibrações do grupo metil presente na cadeia polimérica. As bandas em 987 cm^{-1} , 1.062 cm^{-1} e 842 cm^{-1} são bandas características da absorção vibracional do PMMA.[45]

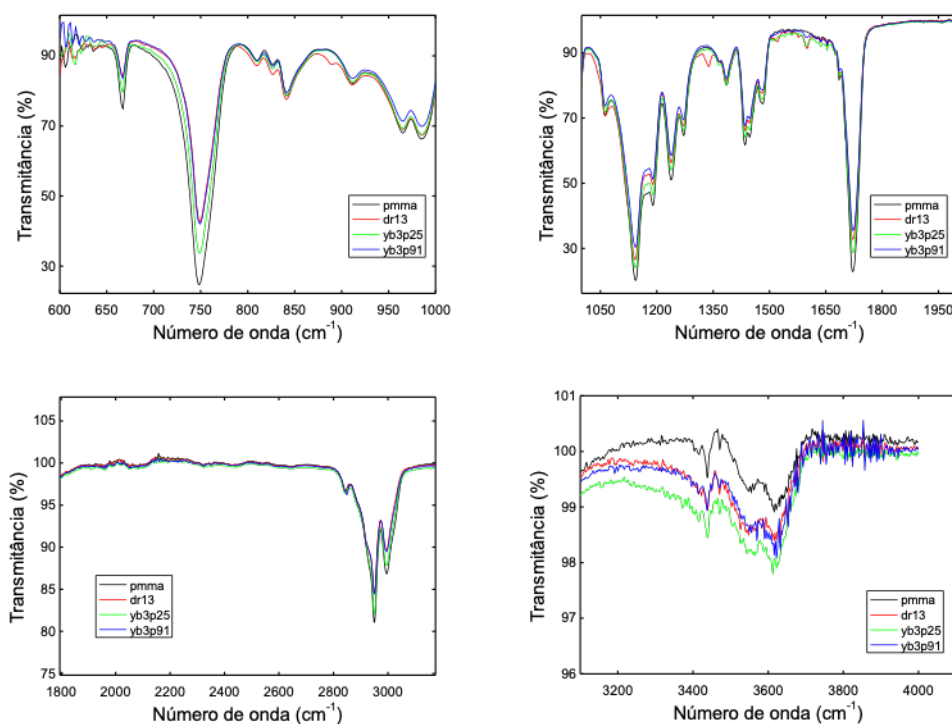
Outra banda evidente no espectro é a banda em 1722 cm^{-1} , essa banda mostra a presença do grupo de acrilato carboxílico. Também é importante ressaltar a banda em 1.435 cm^{-1} que pode ser relacionada a oscilação vibracional da ligação C-H do grupo metil (CH₃).

A banda em 2.995 cm^{-1} pode ser associada ao alongamento vibracional da ligação C-H do grupo metil e a 2949 cm^{-1} ao alongamento vibracional da ligação C-H do grupo etil (CH₂). [45]

Ainda se observa duas bandas discretas em 3.439 cm^{-1} e 1685 cm^{-1} que são atribuídas ao alongamento vibracional da hidroxila (-OH). Todas essas bandas podem ser observadas nos 4 espectros pois estão todas relacionadas ao polímero hospedeiro PMMA. [45]

Pode-se observar que os comportamentos foram muito similares entre as 4 amostras, como pode ser observado na Figura 23, o que indica que não houve alteração química da molécula hospedeira, confirmando a formação do filme do tipo *guest-host* (sem ligação química entre PMMA e os cromóforos). Não foi possível identificar mudanças significativas das bandas para relacioná-las a qualquer um dos cromóforos estudados, o que pode ser justificado pela proporção molecular utilizada entre os componentes (99% PMMA para 1% cromóforo). Não foi possível realizar a Espectroscopia por transformada de Fourier apenas com os cromóforos, sem a presença do PMMA.

Figura 23 – Ampliação das regiões do Espectro



Fonte: Próprio autor.

6.3 DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA E QUALIDADE ÓPTICA DOS FILMES

Através da microscopia óptica pode-se medir a espessura do filme e analisar a qualidade do filme. Para determinar a espessura dos filmes, a amostra foi posicionada em uma base do microscópio óptico montado no próprio Laboratório e esta base foi deslocada verticalmente com o auxílio de um micrômetro de forma a focar na interface superior do filme e, posteriormente, focar a interface entre a base

do microscópio e o substrato (vidro) do filme. Este mesmo procedimento é realizado para o substrato do filme. Assim a espessura do filme pode ser determinada pela relação entre o deslocamento vertical medido (diferença entre os deslocamentos verticais do substrato/filme e substrato) e o índice de refração dos materiais.

Para todos os filmes foi marcada a altura que estava o microscópio quando o foco estava na superfície superior do filme e posteriormente foi medido o segundo ponto quando o microscópio estava focado na interface entre o suporte e o filme e finalmente quando o equipamento estava focado na base do suporte como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1 – Relação das medidas de espessura medidas, índice de refração e espessura real do filme.

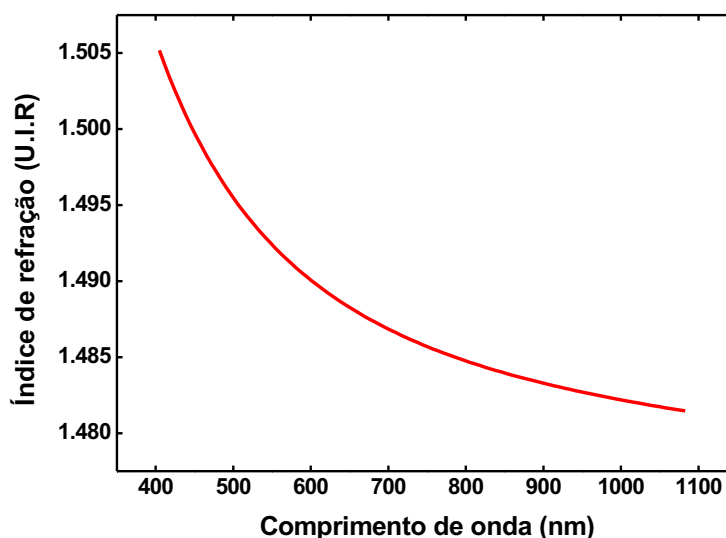
Filme	Interface Ar/Filme (mm)	Interface Suporte/Filme (mm)	Interface Suporte/base microscópio (mm)
PMMA + DR13	(3,28 ± 0,01)	(3,17 ± 0,01)	(2,57 ± 0,01)
PMMA + YB3p91	(3,30 ± 0,01)	(3,18 ± 0,01)	(2,56 ± 0,01)
PMMA + YB3p25	(3,38 ± 0,01)	(3,25 ± 0,01)	(2,59 ± 0,01)

Fonte: Próprio autor.

Os valores de k_f são a relação entre o índice de refração do filme e o índice de refração do meio que faz a interface do filme de acordo com a Equação 12. O índice de refração do ar foi considerado 1. Para os filmes foram considerados os índices de refração para o PMMA no comprimento de onda característico da luz transmitida de cada filme. A Figura 24 mostra o índice de refração em função do comprimento de onda para o PMMA reportados na literatura [46].

A relação que considera o índice de refração do PMMA foi utilizada pois a proporção de cromóforos em relação ao PMMA é muito pequena, considerando todo o filme, 99,01% de sua composição em massa deve-se ao PMMA e 0,9% apenas deve-se ao cromóforo. Para o **DR13** considerou o comprimento de onda de 650 nm, já para o **YB3p91** foi considerado 550 nm e por fim, para o filme contendo o cromóforo **YB3p25** foi considerado 600 nm.[46] Estes comprimentos de onda foram escolhidos devido a cor característica dos filmes quando iluminado com luz branca. Dessa forma foi possível calcular a espessura real de cada filme através da diferença entre os valores medidos da interface entre o ar e o filme e a interface entre o filme e o substrato e o seu respectivo índice de refração.

Figura 24 – Dependência do índice de refração com o comprimento de onda



Fonte: [46]

A espessura real e os índices de refração relativos a cada um dos filmes utilizados para a determinação da espessura real dos filmes podem ser observados na Tabela 2. A espessura dos filmes deve ser próxima entre os filmes para que seja possível a realização da comparação.

Tabela 2 – Relação dos índices de refração, espessuras óticas e espessuras reais dos filmes.

Filme	Espessura ótica ($10^2\mu\text{m}$)	k_f	Espessura real ($10^2\mu\text{m}$)
PMMA + DR13	$1,1 \pm 0,1$	1,4881	$1,64 \pm 0,1$
PMMA + YB3p91	$1,2 \pm 0,1$	1,4926	$1,79 \pm 0,1$
PMMA + YB3p25	$1,3 \pm 0,1$	1,4900	$1,94 \pm 0,1$

Fonte: Próprio autor.

Além da espessura dos filmes, o microscópio óptico também foi utilizado a fim de determinar a qualidade óptica dos filmes, para isso foram realizadas 6 (seis) imagens através de um microscópio com objetiva de ampliação de 10 vezes. A amostra foi movimentada 1 mm no eixo x para a captura de cada imagem a fim de fazer uma varredura na superfície dos filmes e analisar sua superfície, ou seja, a qualidade óptica do filme obtida durante a formação dos filmes. É importante ressaltar que a amostra foi movida 1 mm no eixo x com o objetivo de fazer uma maior varredura na superfície, sendo que as imagens obtidas não são contínuas. A uniformidade de sua superfície foi avaliada pela ausência de riscos, ausência de bolhas, ranhuras ou furos no material. A Figura 25 mostra as 6 imagens capturadas da superfície do filme de PMMA contendo o composto azoaromático **DR13**.

Figura 25 – Imagens de microscópio da superfície do filme com **DR13**

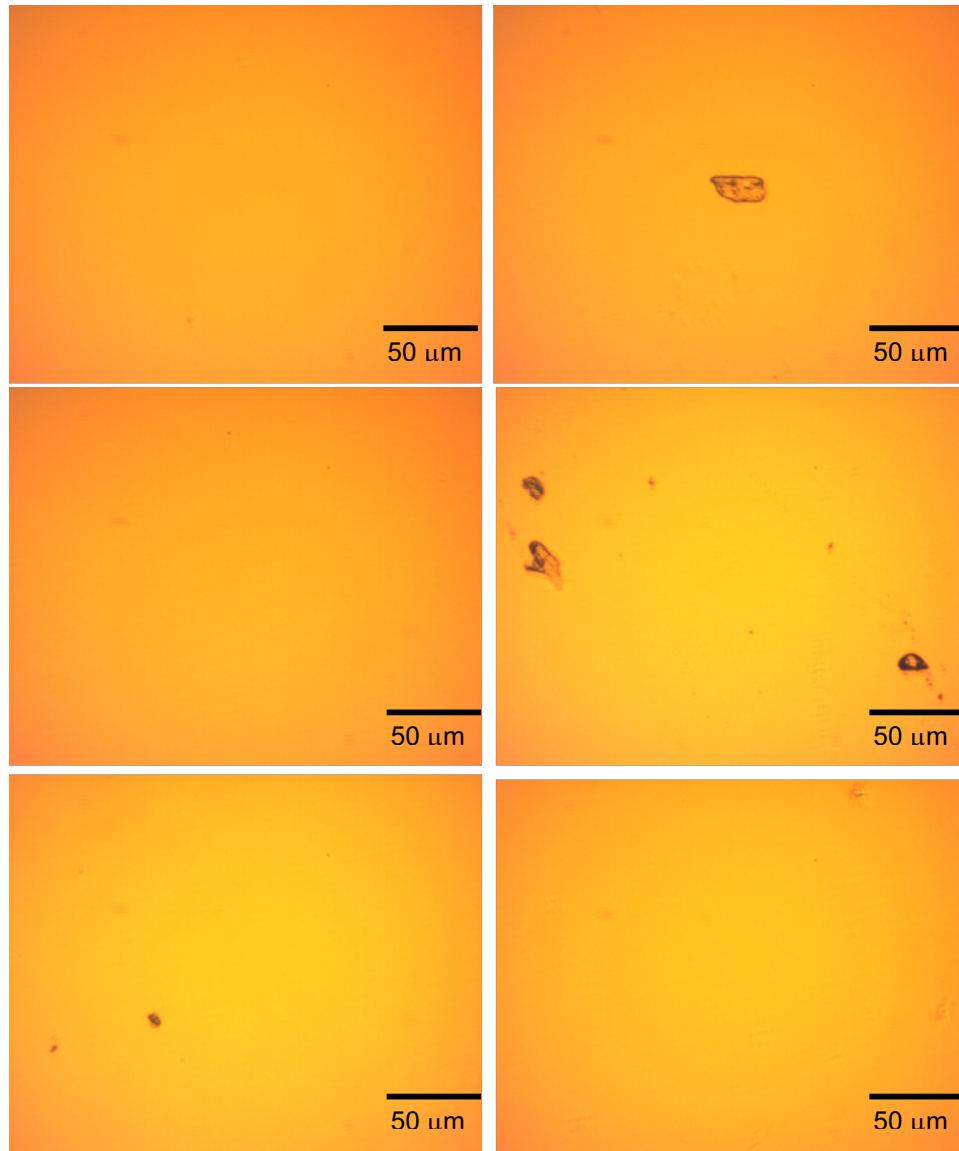
Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar uma uniformidade no filme, em sua superfície é possível notar algumas bolhas formadas durante o processo de secagem. O filme foi produzido pela técnica de *casting* em ambiente rico em clorofórmio, no entanto, não vedado, o que pode ter ocasionado bolhas durante a secagem. Outro fenômeno que pode ocorrer é formação de trincas quando a secagem ocorre de maneira rápida ou em ambiente com baixa concentração de solvente, o que não ocorreu nos filmes apresentados.

O microscópio também foi utilizado a fim de determinar a qualidade óptica do filme de PMMA contendo **YB3p91** nas mesmas condições que foi realizado com o

filme contendo **DR13**. A Figura 26 mostra as 6 imagens retiradas do filme de PMMA dopado com o composto **YB3p91**.

Figura 26 – Imagens de microscópio da superfície do filme com **YB3p91**

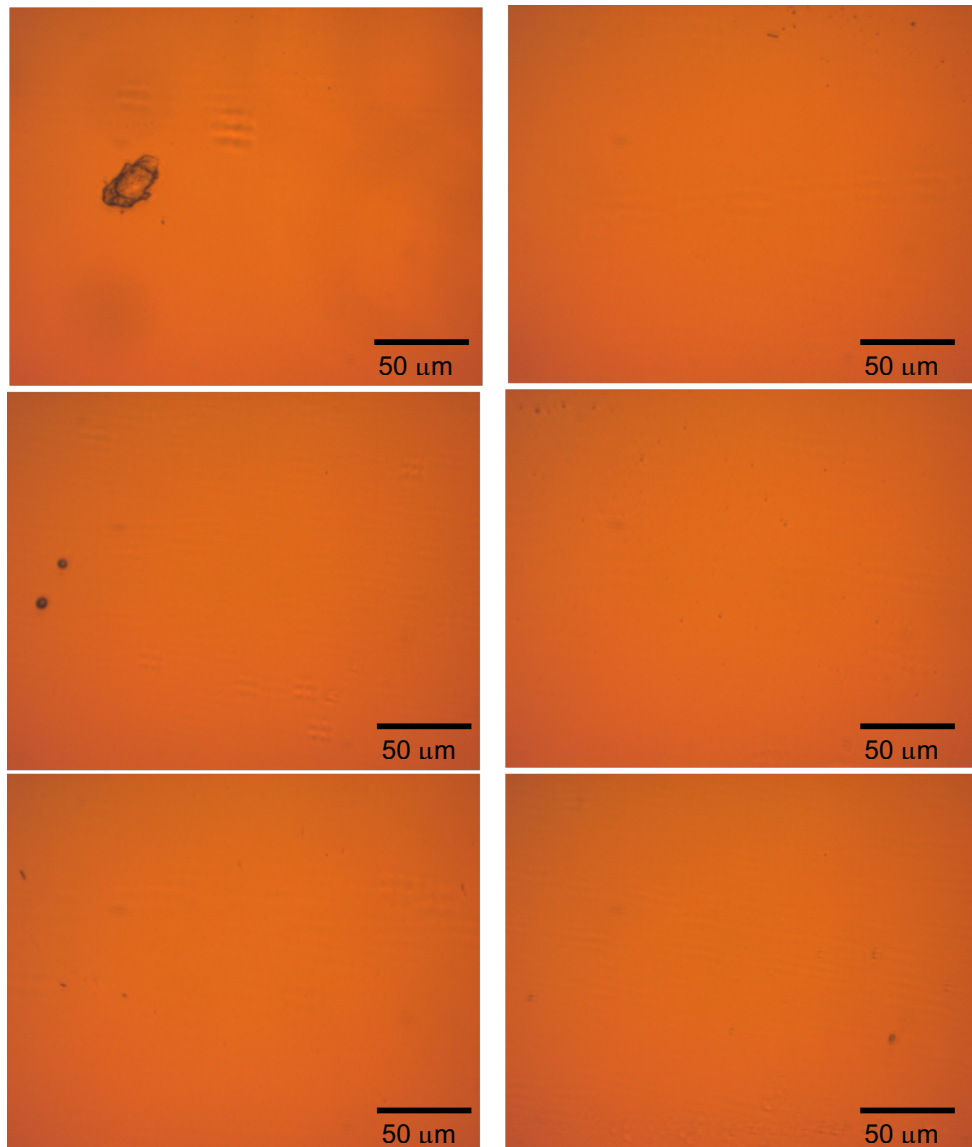


Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar uma uniformidade no filme muito satisfatória. Algumas bolhas podem ser observadas neste filme também devido ao processo de secagem, no entanto são defeitos pontuais.

O filme contendo PMMA e os cromóforos **YB3p25** também foi analisado pela mesma técnica em condições iguais como pode ser observado na Figura 27 contendo as 6 imagens da superfície do material.

Figura 27 – Imagens de microscópio da superfície do filme com **YB3p25**

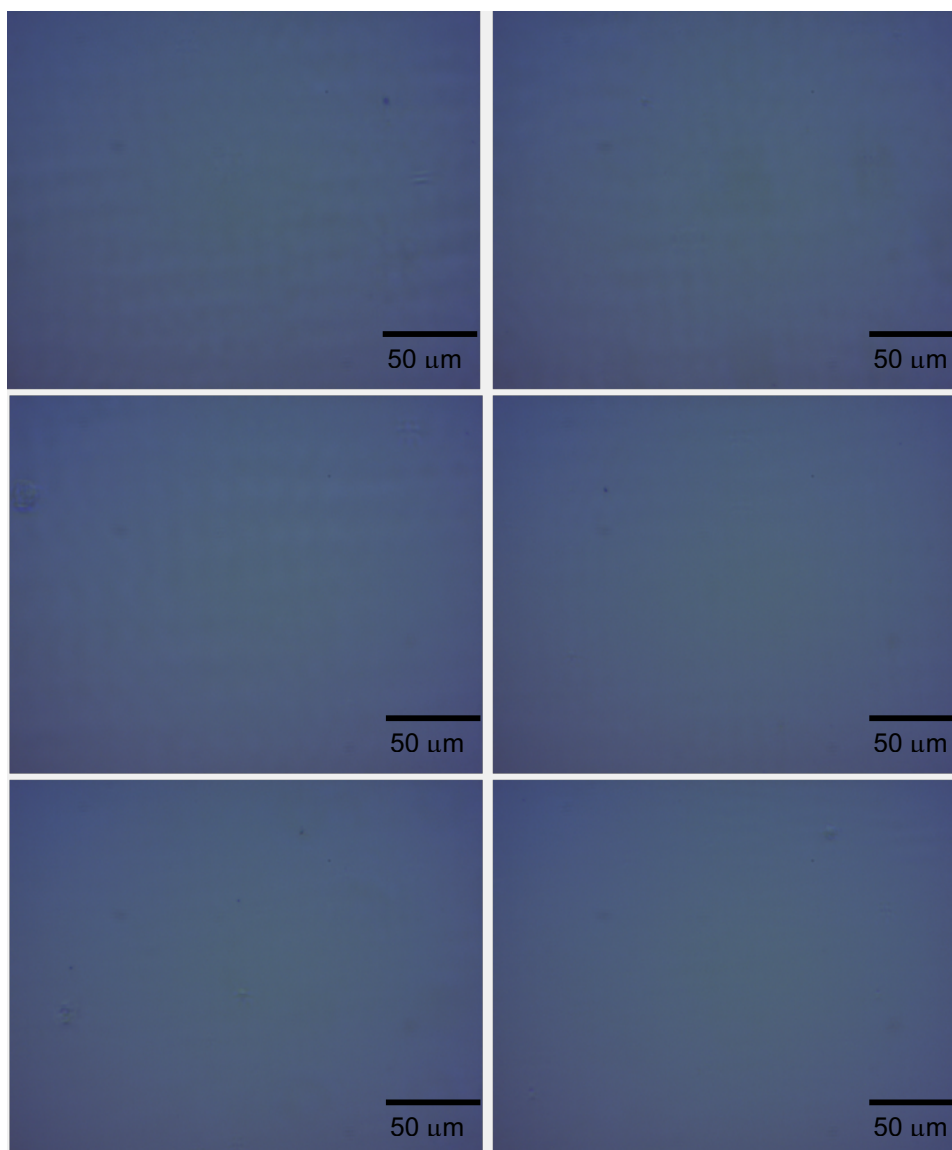


Fonte: Próprio autor.

Pode-se notar uma uniformidade no filme alta. As bolhas podem ser observadas apenas em dois pontos neste filme, nenhum outro tipo de defeito pode ser observado no material o que garante uma baixa interferência dos defeitos durante as medidas posteriores de suas propriedades ópticas.

E por último o filme de PMMA também foi analisado nas mesmas condições como pode ser observado na Figura 28 que mostra as 6 imagens da superfície do filme de PMMA sem nenhum cromóforo inserido em sua estrutura.

Figura 28 – Imagens de microscópio da superfície do filme de PMMA



Fonte: Próprio autor

Pode-se notar uma uniformidade no filme alta em todos os filmes. Inclusive o filme contendo apenas PMMA, as bolhas podem ser observadas apenas de forma pontual em todos os filmes analisados sem a presença de outros tipos de defeito oriundos do processo produtivo. Pode-se concluir uma alta qualidade nos filmes, tornando-os aptos a serem utilizados para os estudos de armazenamento óptico.

6.4 ARMAZENAMENTO ÓPTICO

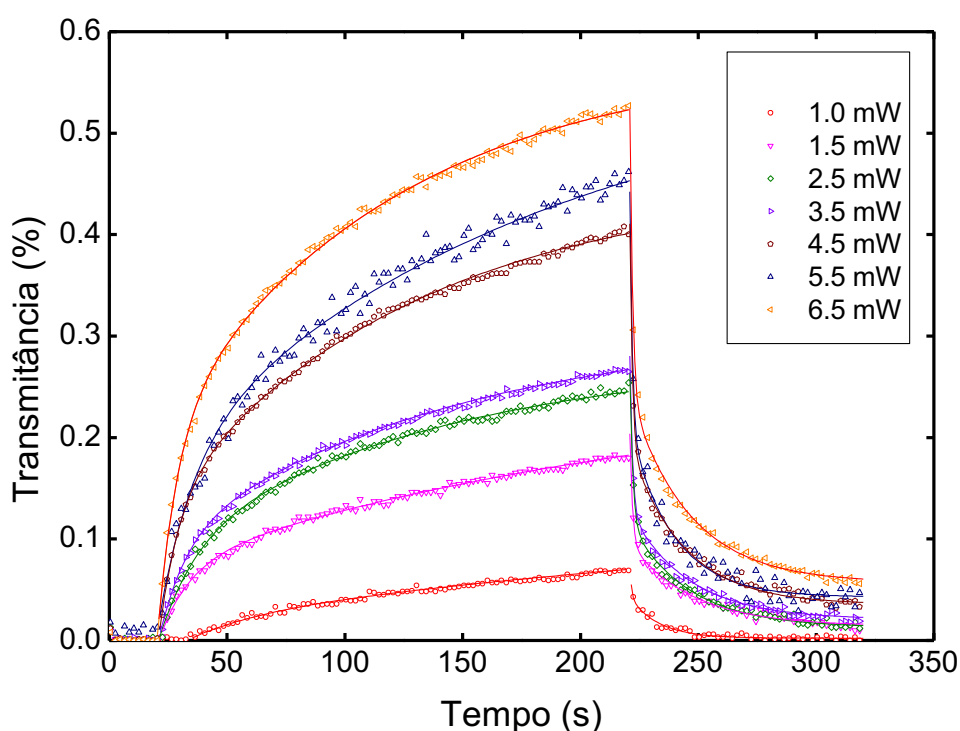
Para os dados de armazenamento óptico foram utilizadas diferentes potências para o laser de escrita com uma variação de 1 mW em cada medida com o intuito de

estudar o efeito da potência no mecanismo de indução de birrefringência.

6.4.1 Tempo de indução de birrefringência

A Figura 29 mostra os dados obtidos para o filme de polimetilmetacrilato contendo o azoaromático **DR13** em diferentes potências.

Figura 29 – Curva de transmitância em função do tempo para diferentes potências de excitação do filme polimérico contendo **DR13**



Fonte: Próprio autor.

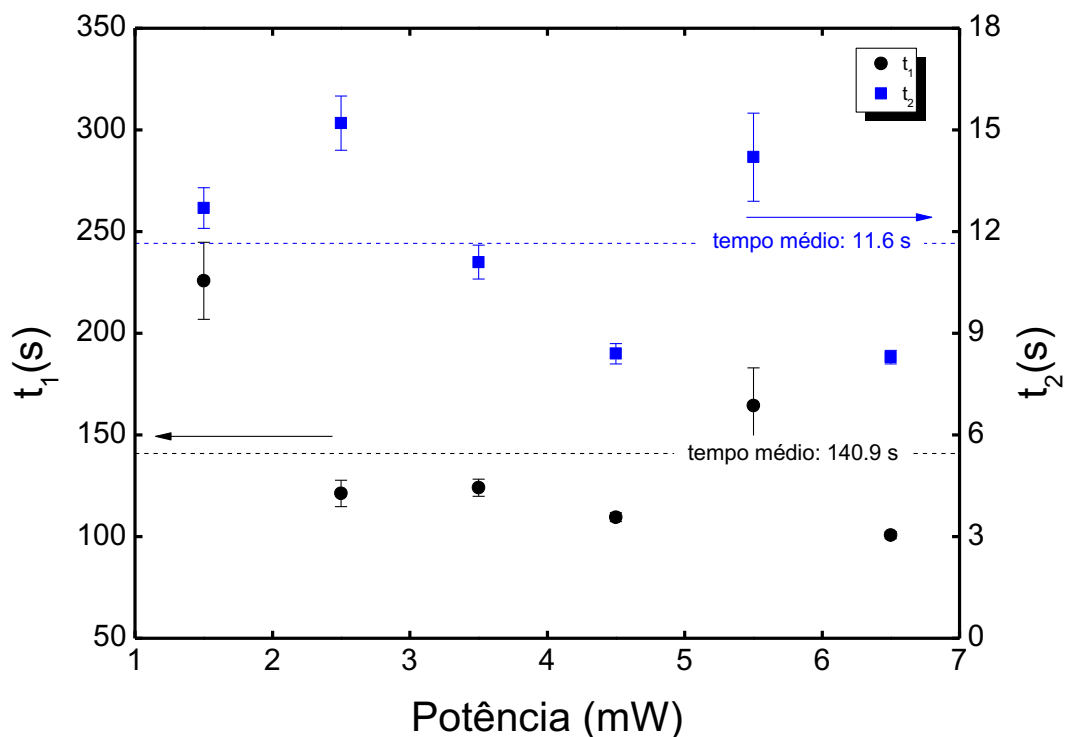
Nos 20 segundos iniciais o laser está desligado, pode-se observar o sinal nulo, o que indica que os cromóforos estão orientados de forma aleatória. Após esses 20 segundos o laser é acionado e a transmitância de sinal aumenta pela orientação dos cromóforos. Pode-se observar a orientação continua até um ponto de estagnação do sinal. Essa estagnação do sinal é justificada por uma situação onde a luz ao ser incidida no material possui um efeito de orientação, no entanto, também gera um aumento de temperatura na região de incidência do laser causando uma desorientação no sistema. Após 180 segundos de indução da birrefringência, o laser de escrita é desligado, dessa forma observa-se uma queda repentina. O

comportamento observado é o mesmo encontrado na literatura para este tipo de filme [26]. Onde não se obtém alta transmitância e o material não consegue reter essa orientação gerada pela energia fornecida através do feixe.

Para o **DR13** pode-se observar que apesar de uma alta potência de excitação houve um baixo alinhamento dos cromóforos (baixo sinal de transmitância obtido, máximo de 0,55 % para 6,5 mW de potência), além de uma baixa memória residual obtida após o desligamento do feixe, cerca de 10%.

Outro parâmetro importante a ser analisado é o tempo de alinhamento. O ajuste utilizado é de uma função bi-exponencial. Dessa forma é possível obter os tempos de alinhamento para o processo rápido e lento do sistema. Como pode ser observado na Figura 30. Esse modelo foi utilizado porque descreve o comportamento de indução da birrefringência e também o de relaxamento da orientação dos cromóforos após a interrupção de energia. Tanto para indução como para o relaxamento, o modelo trata como dois comportamentos distintos ocorrendo simultaneamente durante o processo de armazenamento, a etapa lenta e a etapa rápida do processo.

Figura 30 – Dados de tempo rápido e lento obtidos para diferentes potências em filme polimérico contendo **DR13** durante a orientação dos cromóforos.



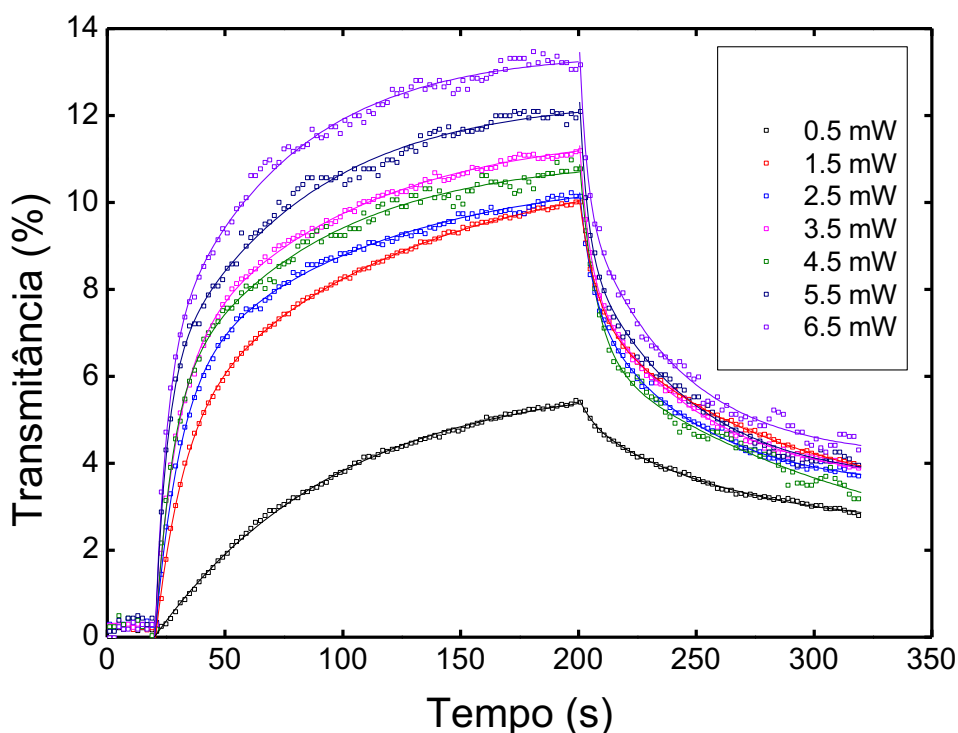
Fonte: Próprio autor.

É possível notar que os tempos rápidos (t_2) diminuíram, em sua maioria, com o aumento da potência, pois o alinhamento ocorre de maneira mais rápida devido a maior energia fornecida pelo feixe. Etapa esta que está relacionada com a fotoisomerização que ocorre nos cromóforos, onde ocorre a isomerização *trans-cis-trans* e a orientação no volume livre disponível.

Já o tempo lento (t_1) não mostrou comportamento dependente da potência, o que é justificado pelo mecanismo de competição entre a orientação pela incidência do feixe e a desorientação, pois com o aumento da potência ocorre um aumento de temperatura local e o aquecimento faz com que os cromóforos se desorientem. Esta etapa do processo está associada com a movimentação das cadeias poliméricas quando não há volume livre disponível para o processo de orientação dos cromóforos.

Já para dados do filme contendo o azoaromático **YB3p91** foram utilizadas potências com a variação de 1,0 mW iniciando em 0,5 mW até 6,5 mW. O comportamento nos 20 segundos iniciais, onde o laser de escrita encontra-se desligado, pode-se observar também o sinal nulo, indicando a aleatoriedade da orientação dos cromóforos (Figura 31). Após os 20 segundos, quando o laser é acionado pode-se observar o mesmo comportamento de aumento da orientação até um ponto de estagnação e posterior queda após seu desligamento. A transmitância obtida é superior aos valores obtidos para o filme contendo **DR13**.

Figura 31 - Curva de transmitância em função do tempo para diferentes potências de excitação do filme polimérico contendo **YB3p91**

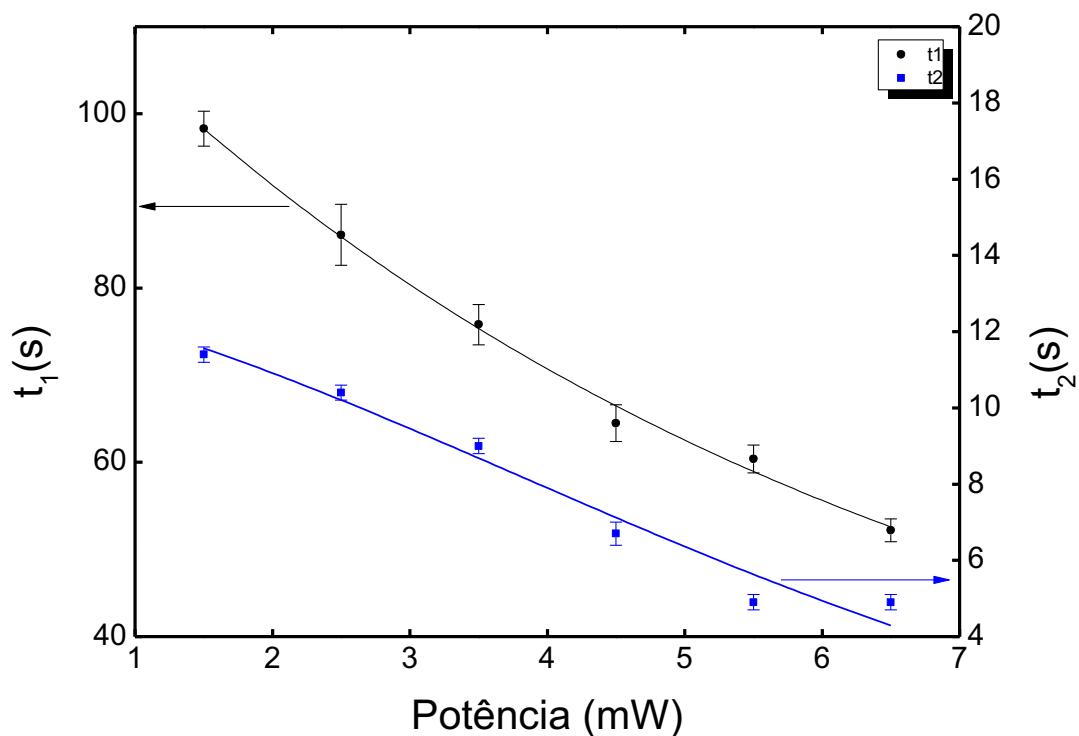


Fonte: Próprio autor.

Para o filme polimérico contendo o composto **YB3p91** pode-se observar uma birrefringência óptica fotoinduzida bem maior (transmitância de 13 % para 6,5 mW de potência do laser de escrita) que o **DR13** e também uma maior memória residual após o tempo de relaxamento. Os valores obtidos são muito superiores aos valores obtidos para outros materiais do tipo *guest-host*, [11,33] como é o caso do **DR13** composto utilizado para armazenamento óptico, além de apresentar uma maior memória residual, o composto consegue apresentar um alinhamento muito superior com uma potência de luz incidente bem menor que a necessária para orientação do **DR13**.

Assim como nas curvas do filme contendo **DR13** o tempo de alinhamento foi analisado utilizando a função bi-exponencial, dessa forma foi possível obter os tempos de alinhamento para o processo rápido e lento do sistema. Como pode ser observado na Figura 32.

Figura 32 – Dados de tempo rápido e lento obtidos para diferentes potências em filme polimérico contendo **YB3p91** durante a orientação dos cromóforos.

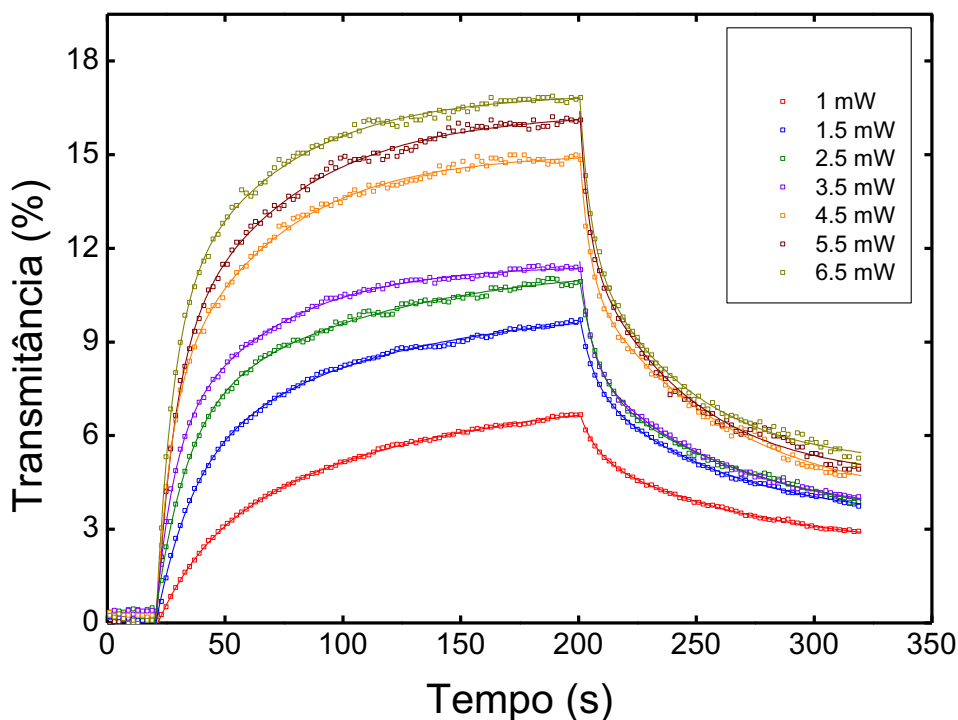


Fonte: Próprio autor.

É possível notar que os tempos rápidos (t_2) diminuíram com o aumento da potência, assim como no filme contendo **DR13** demonstrando a relação inversamente proporcional entre a potência e o tempo rápido de alinhamento dos cromóforos presentes no filme. Diferentemente do que ocorreu com o filme **DR13**, o tempo lento (t_1) diminuiu com o aumento da potência, o que é justificado pelo fato de que as potências necessárias foram menores para se obter um alinhamento muito superior ao observado no filme contendo **DR13**. O desalinhamento proveniente do aumento de temperatura foi minimizado com a utilização de potências mais baixas. Não foi possível ajustar os dados para a potência de 0,5 mW pois o material não exibiu o comportamento esperado devido a baixa potência utilizada e ausência de saturação dos valores de transmitância, pode-se notar que a curva apresenta um crescimento contínuo, para este caso específico seria necessário um tempo bem maior para a estagnação dos valores de transmitância.

Posteriormente realizou os mesmos testes para o filme contendo o azoaromático **YB3p25** nas mesmas condições utilizadas para o composto **YB3p91** como pode ser observado na Figura 33.

Figura 33 - Curva de transmitância em função do tempo para diferentes potências de excitação do filme polimérico contendo **YB3p25**

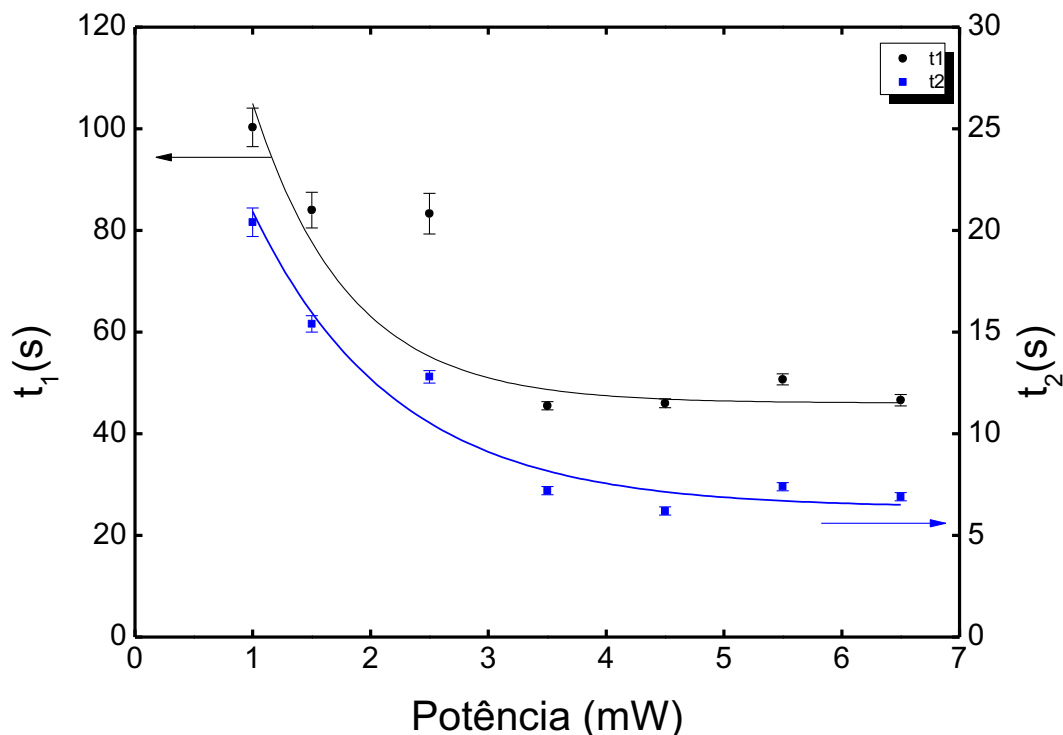


Fonte: Próprio autor.

Como pode-se notar para o filme polimérico contendo o composto **YB3p25** houve um alinhamento superior dos cromóforos comparado com os dois filmes apresentados anteriormente, exibindo os melhores resultados de orientação em mesmas condições experimentais.

O tempo de alinhamento foi analisado utilizando a função bi-exponencial, para que fosse possível obter os tempos de alinhamento para o processo rápido e lento do sistema. Como pode ser observado na Figura 34.

Figura 34 – Dados de tempo rápido e lento de indução obtidos para diferentes potências em filme polimérico contendo **YB3p25** durante a orientação dos cromóforos.



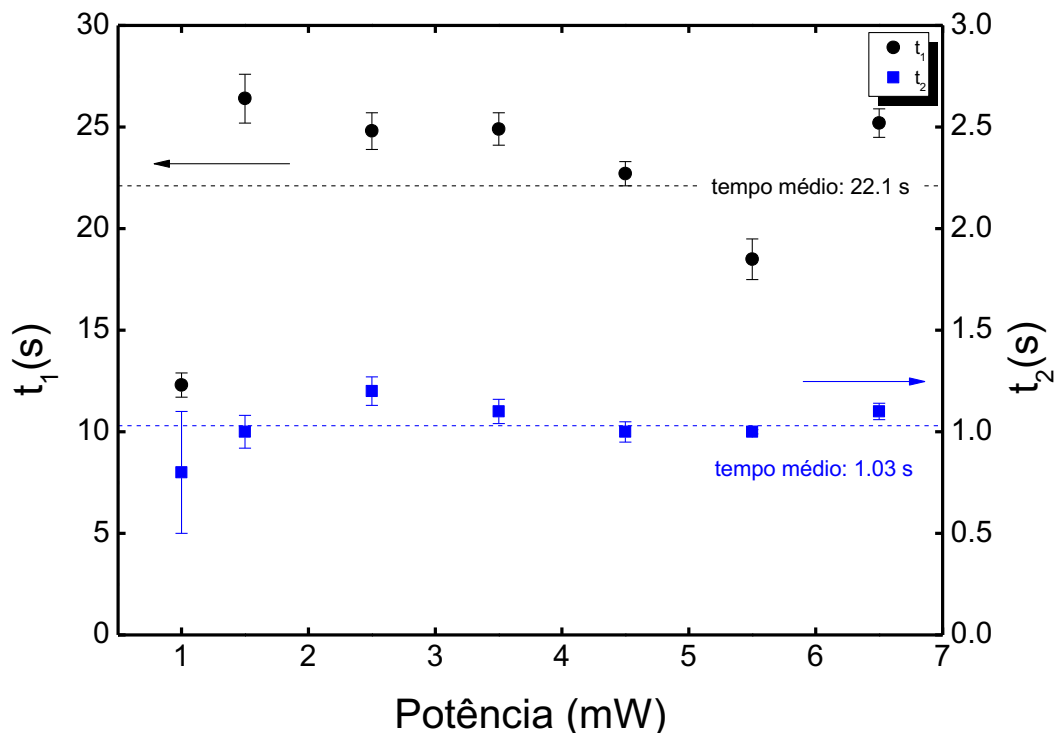
Fonte: Próprio autor.

Assim como ocorreu com o **YB3p91**, os tempos rápidos (t_2) apresentam uma relação inversamente proporcional a potência, ou seja, diminuíram com o acréscimo de potência. De forma análoga, o tempo lento (t_1) diminuiu com o aumento da potência. Como as potências utilizadas nos dois casos foram iguais, entende-se que as potências foram suficientemente baixas para não provocar aumento significativo da temperatura local e causar o desalinhamento dos cromóforos.

6.4.2 Tempo de Relaxamento

Após o desligamento do laser de escrita, a transmitância continuou a ser medida até que o valor se estabilizasse, o tempo utilizado para a queda foi de 100s para os 3 filmes, dessa forma pode-se estudar o mecanismo de relaxamento dos cromóforos após a interrupção de energia incidente. Pode-se notar um decaimento nos tempos lentos como pode ser observado na Figura 35.

Figura 35 – Dados de tempo rápido e lento de relaxamento obtidos para diferentes potências em filme polimérico contendo **DR13** durante o relaxamento dos cromóforos.



Fonte: Próprio autor.

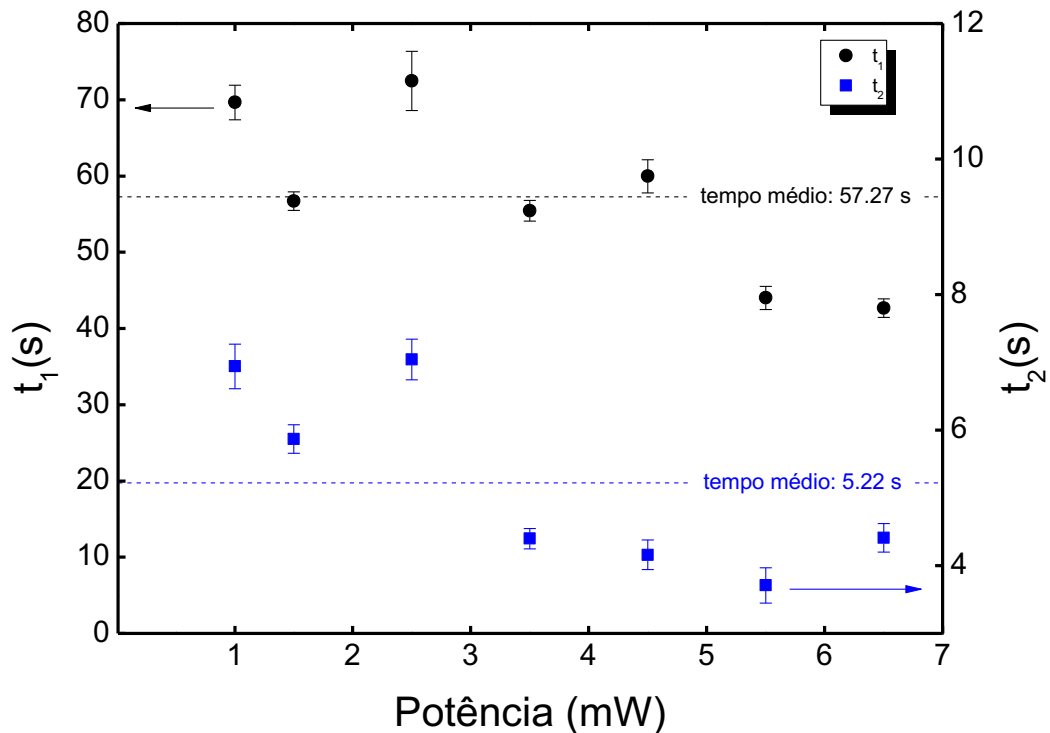
Como pode ser observado, os tempos rápidos de desorientação (t_2) não variaram de forma significativa com a potência, o que era esperado pois ao laser ser desligado parte dos cromóforos volta a sua posição inicial sem relação nenhuma com a potência, essa etapa rápida deve-se a isomerização térmica *cis-trans*.

No entanto, para os tempos lentos, pode-se notar uma discreta influência da potência o que pode ser justificado pelo fato de que o valor máximo de transmitância atingido pelo material varia de forma proporcional a potência, o que faz com que mais cromóforos sejam alinhados em potências mais elevadas. Esse maior alinhamento faz com que parte dos cromóforos tenham mais dificuldade para voltarem a sua posição original, levando um tempo maior para se desalinham, essa etapa lenta está associada a difusão térmica rotacional dos grupos azaromáticos pela movimentação das cadeias poliméricas.

No entanto para o **DR13** os dados foram muito próximos, não mostrando vantagens significativas para uso de potências tão elevadas.

Já a Figura 36 mostra os dados obtidos de tempo lento e tempo rápido de relaxamento para o **YB3p25**.

Figura 36 – Dados de tempo rápido e lento de relaxamento obtidos para diferentes potências em filme polimérico contendo **YB3p25** durante o relaxamento dos cromóforos.



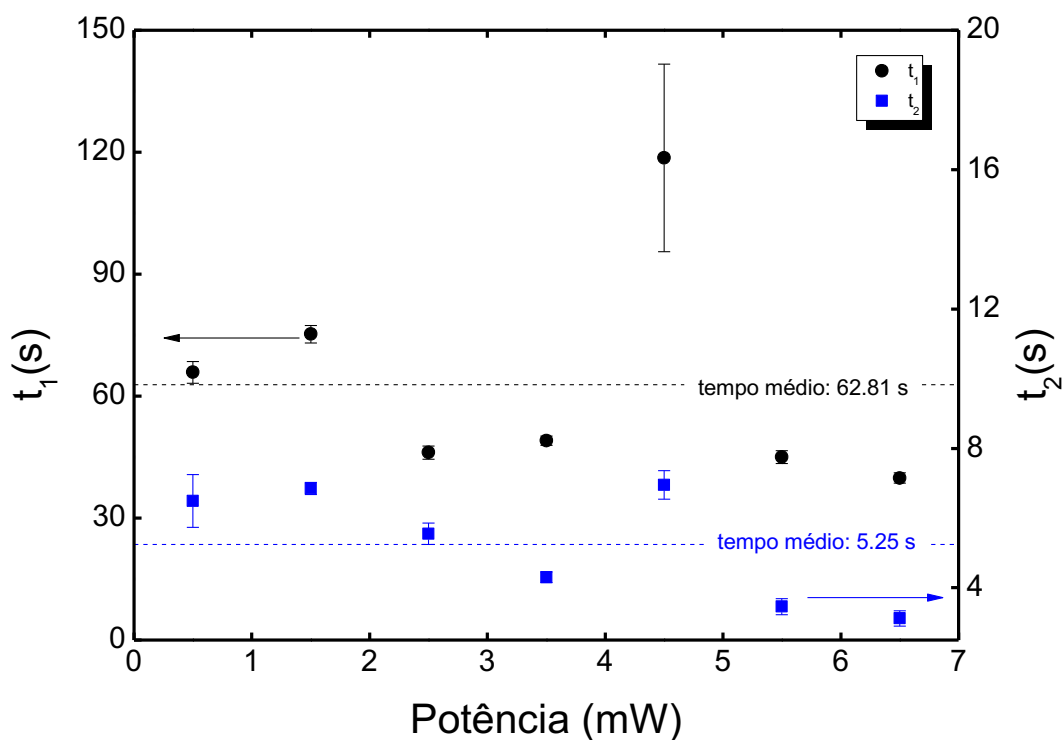
Fonte: Próprio autor.

Diferentemente da forma como acontece com o **DR13**, os tempos variam de forma significativa em função da potência, pode-se notar também uma diferença entre os comportamentos, para os tempos rápidos de relaxamento (t_2) nota-se uma variação mais evidente que a apresentada no **DR13** em função da potência, o que indica sua maior capacidade de manter a orientação mesmo após a energia ser interrompida. Mesmo para os cromóforos que possuem uma maior liberdade de movimento, ou seja, são esses que gastam um menor tempo para se desalinham. Em termos de tempos lentos, pode-se notar também a influência da potência devido ao valor máximo de transmitância atingido pelo material e pela geração de calor localizada gerada, em potências maiores o material apresenta menor dificuldade de voltar a posição original. O tempo rápido médio apresentado pelo **YB3p25** é cerca

de 5 vezes maior que o tempo gasto para o desalinhamento do **DR13** e o tempo lento médio é o dobro do valor gasto pelo **DR13** mesmo em potências inferiores.

Por fim, a Figura 37 mostra os dados obtidos de tempo lento e tempo rápido de relaxamento para o **YB3p91**.

Figura 37 – Dados de tempo rápido e lento de relaxamento obtidos para diferentes potências em filme polimérico contendo **YB3p91** durante o relaxamento dos cromóforos.



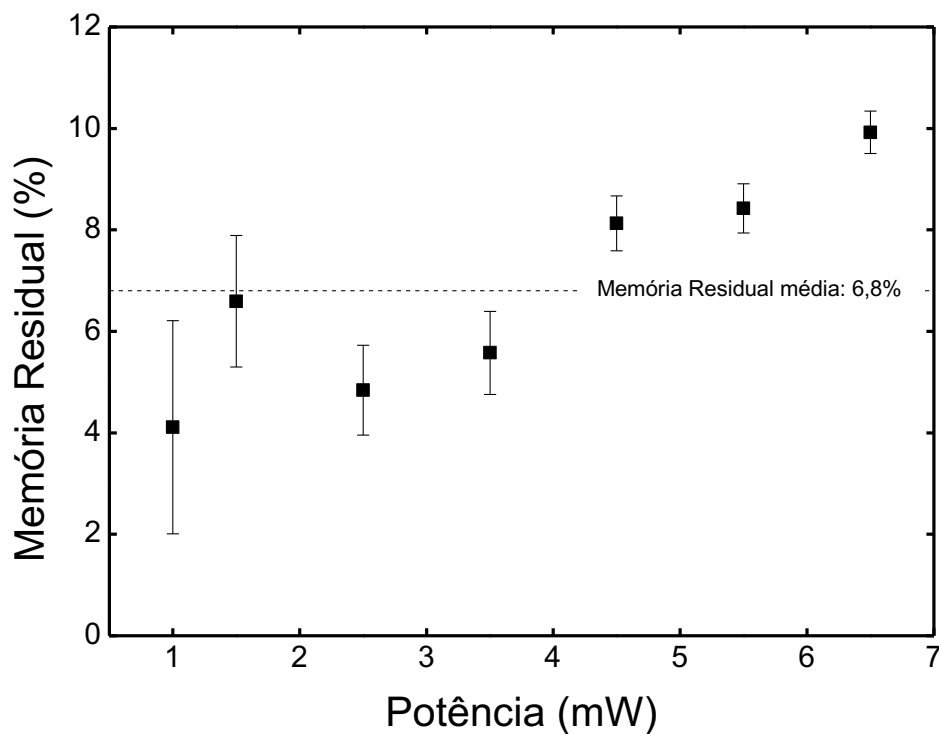
Fonte: Próprio autor.

O comportamento do **YB3p91** pode ser comparado ao do **YB3P25**, pois a variação em relação a potência é perceptível, no entanto seus valores médios de tempo rápido e lento são muito superiores aos apresentados pelo **DR13** e muito similares aos valores apresentados pelo **YB3p25**. Dessa forma pode-se concluir que esse material possui uma dificuldade para desorientação dos cromóforos após a gravação mesmo em baixas potências, o que é uma propriedade muito interessante.

6.4.3 Memória Residual

A memória residual foi calculada pela razão entre o último valor obtido de transmitância ao final do experimento e o máximo valor obtido durante a fase de indução da birrefringência, ou seja, a orientação que o material conseguiu reter após o período de excitação pelo laser de escrita. Os dados obtidos podem ser observados na Figura 38.

Figura 38 – Relação entre memória residual e a potência de indução de birrefringência do filme contendo **DR13**.



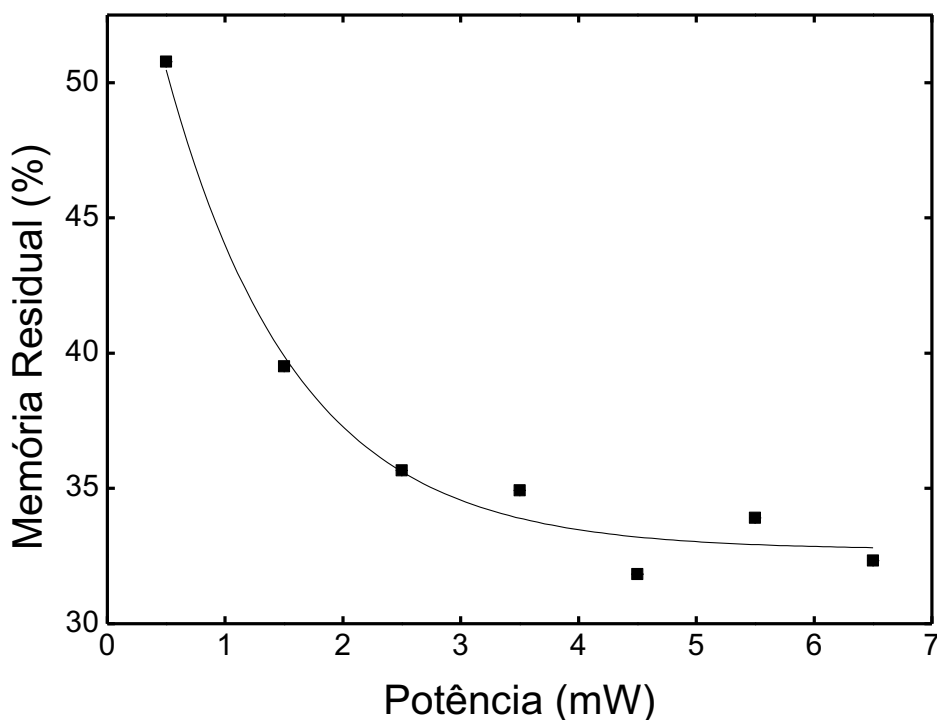
Fonte: Próprio autor.

Pode-se notar um aumento da memória residual em função do aumento de potência, o maior valor obtido de memória residual foi para 6,5 mW. Nota-se que o material possui uma dificuldade de orientação, pois mesmo com altas potências obteve-se baixa transmissão. No entanto, o maior valor obtido de memória residual foi de cerca de 10 %, valor característico do material. O valor residual obtido é típico de filmes *guest-host* de **DR13**, ou seja, um valor baixo pois possui uma alta mobilidade dentro da estrutura polimérica e dessa forma não é possível manter o alta alinhamento obtido durante a incidência do feixe. O comportamento apresentado

por este material foi diferente do comportamento observado para os outros cromóforos, como pode ser observado o material apresenta um aumento na memória residual a medida que a potência de indução é aumentada, isso pode ser justificado pelo fato que não obteve saturação dos valores, mesmo em altas potências, devido sua dificuldade de orientação.

A memória residual foi calculada também para o segundo filme contendo o **YB3p91**. Os dados obtidos podem ser observados na Figura 39.

Figura 39 – Relação entre memória residual e a potência de indução de birrefringência no filme contendo **YB3p91**.

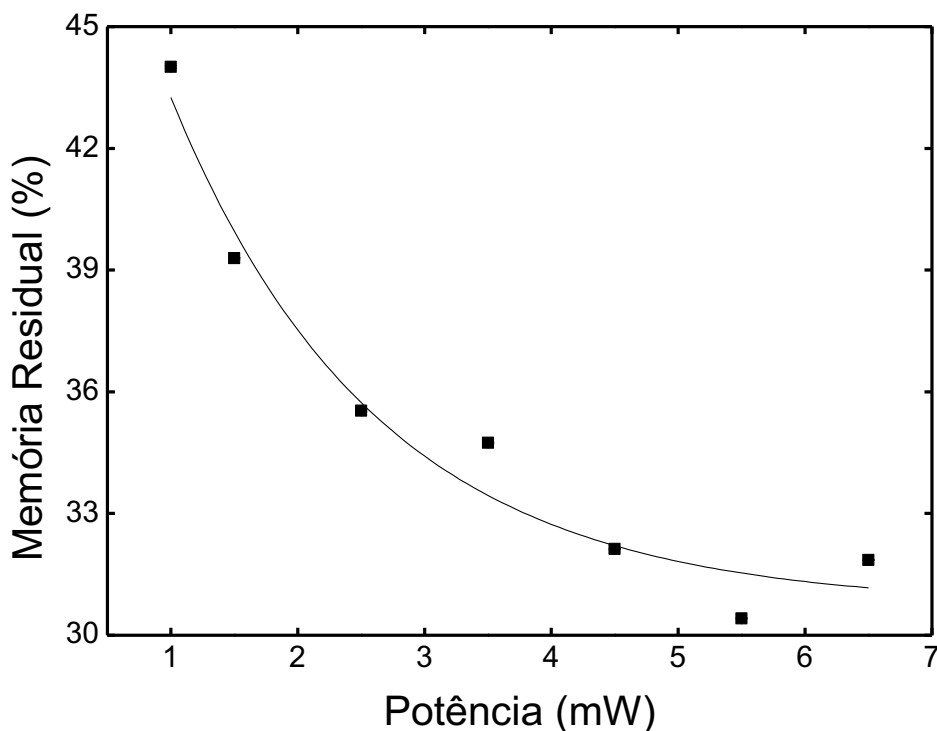


Fonte: Próprio autor.

Pode-se notar uma diminuição da memória residual em função do aumento de potência, o maior valor obtido de memória residual foi para 0,5 mW. Esse comportamento pode ser justificado pelo fato que em 0,5 mW é uma potência baixa o suficiente para não gerar aquecimento suficiente proveniente da energia incidida para desorientar os azoaromáticos.

Da mesma forma como calculado nos filmes anteriores, a memória residual foi calculada também para o filme contendo **YB3p25**. Os dados obtidos podem ser observados na Figura 40.

Figura 40 – Relação entre memória residual e a potência de indução de birrefringência no filme contendo **YB3p25**.



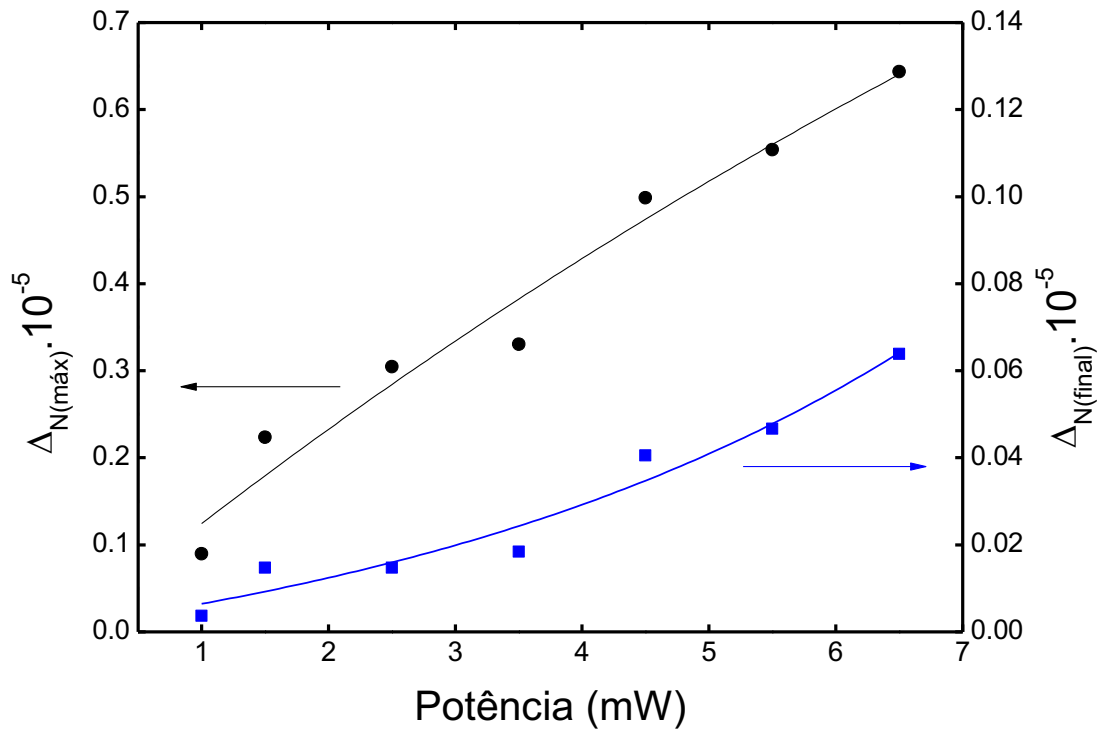
Fonte: Próprio autor.

A memória residual também reduziu à medida que a potência foi aumentada, ou seja, os melhores valores obtidos de memória residual foram nas menores potências conforme esperado, pois em potências mais baixas a desorientação proveniente do aquecimento local é minimizada.

6.5 QUANTIFICANDO A BIRREFRINGÊNCIA ÓPTICA FOTOINDUZIDA (Δ_N)

Para o cálculo da variação do índice de refração local após a orientação (birrefringência óptica fotoinduzida) foram utilizados os dados de espessura dos filmes calculados para o valor máximo obtido e para o valor final após o relaxamento, a especificação do laser de leitura de HeNe que possui um comprimento de onda de 632,8 nm e a transmitância medida. Através da Equação 11 foram calculados os índices de refração para o Filme contendo o cromóforo **DR13** como pode ser observado na Figura 41.

Figura 41 – Variação do índice de Refração local **DR13**.

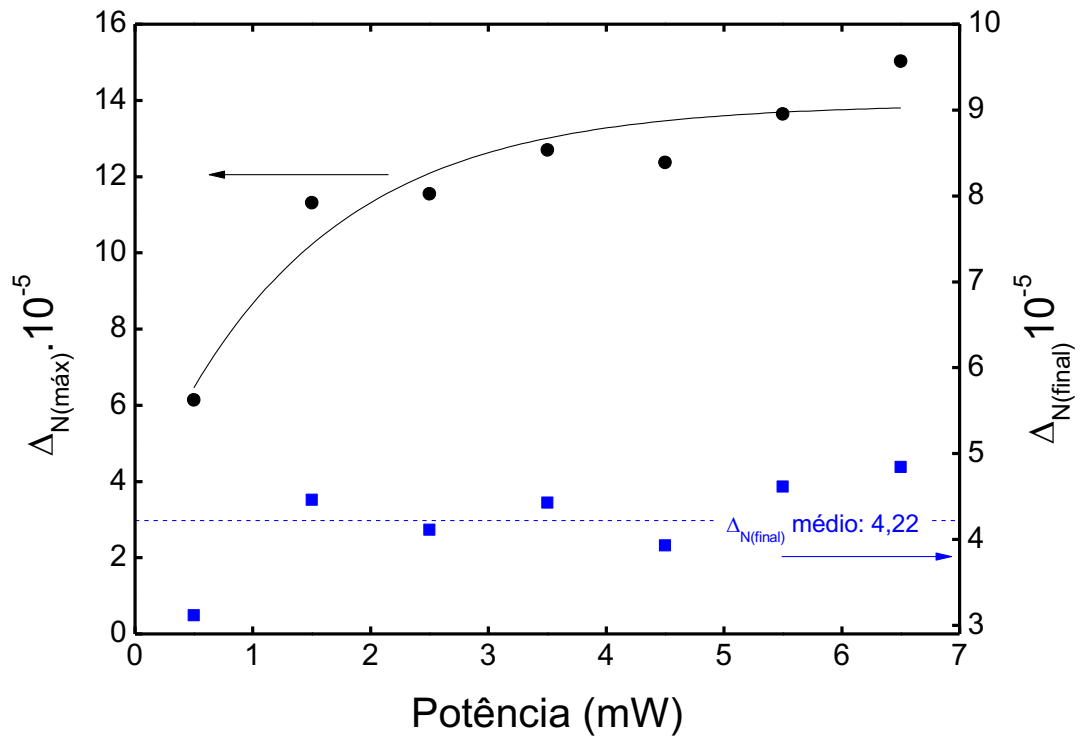


Fonte: Próprio autor.

A Figura 36 mostra a variação do índice de refração para o **DR13**, o $\Delta N_{(máx)}$ é referente ao maior valor obtido durante a excitação dos cromóforos pelo laser, já o índice de refração final deve-se ao valor obtido ao final do experimento após o relaxamento dos cromóforos. Para o **DR13** pode-se observar um índice de refração baixo, ou seja, o índice de refração local não teve alteração significativa. Além disso é possível observar que o comportamento não apresentou relação de proporcionalidade com a potência, o que indica que mesmo em altas potências não foi possível orientar os cromóforos de forma satisfatória. O valor médio obtido ao final do experimento foi de $0,03 \cdot 10^5$.

Por sua vez, a Figura 42 apresenta o comportamento do índice de refração nas diferentes potências analisadas para o filme contendo o azoaromático **YB3p91**.

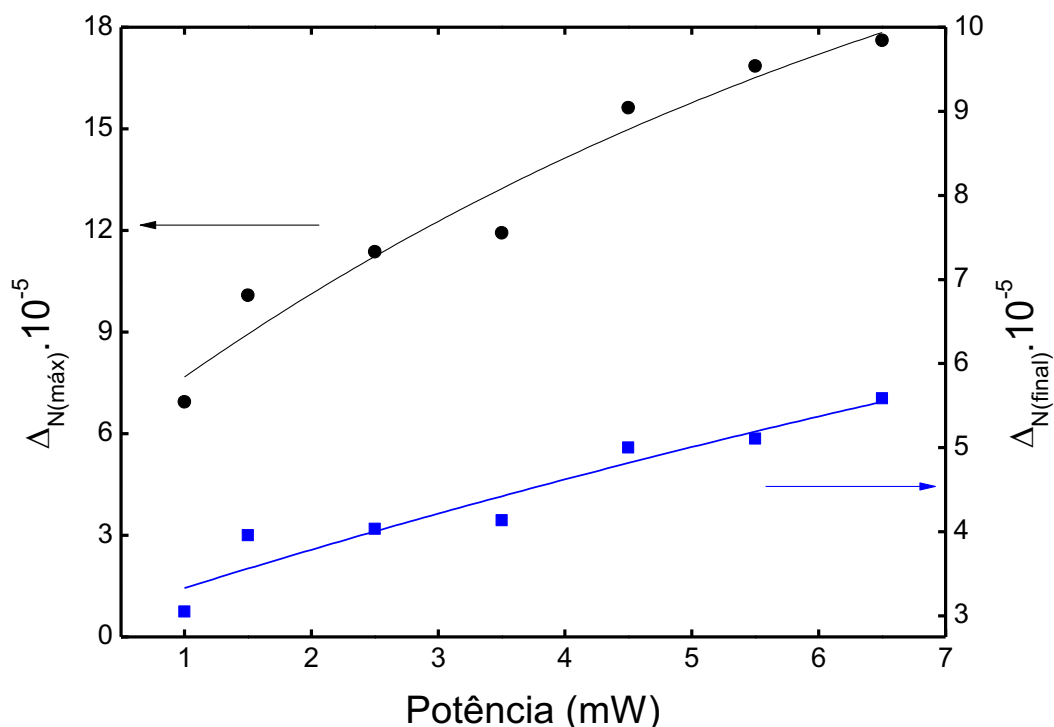
Figura 42 – Variação do índice de Refração local **YB3p91**.



Fonte: Próprio autor.

Para o cromóforo **YB3p91** o índice de refração máximo obtido apresenta relação com a potência, ou seja, a medida que a potência foi aumentada, o índice de refração também foi aumentado de forma exponencial. No entanto para o índice de refração final do filme, foi possível averiguar o aumento em função da potência com uma taxa menor. Ainda sim, os valores obtidos foram muito superiores aos obtidos para o filme contendo o **DR13**, cerca de 70 vezes maior.

Já na Figura 43 é apresentado o comportamento do índice de refração para o filme de PMMA contendo o composto quiral **YB3p25** nas diferentes potências analisadas.

Figura 43 – Variação do índice de Refração local **YB3p25**

Fonte: Próprio autor.

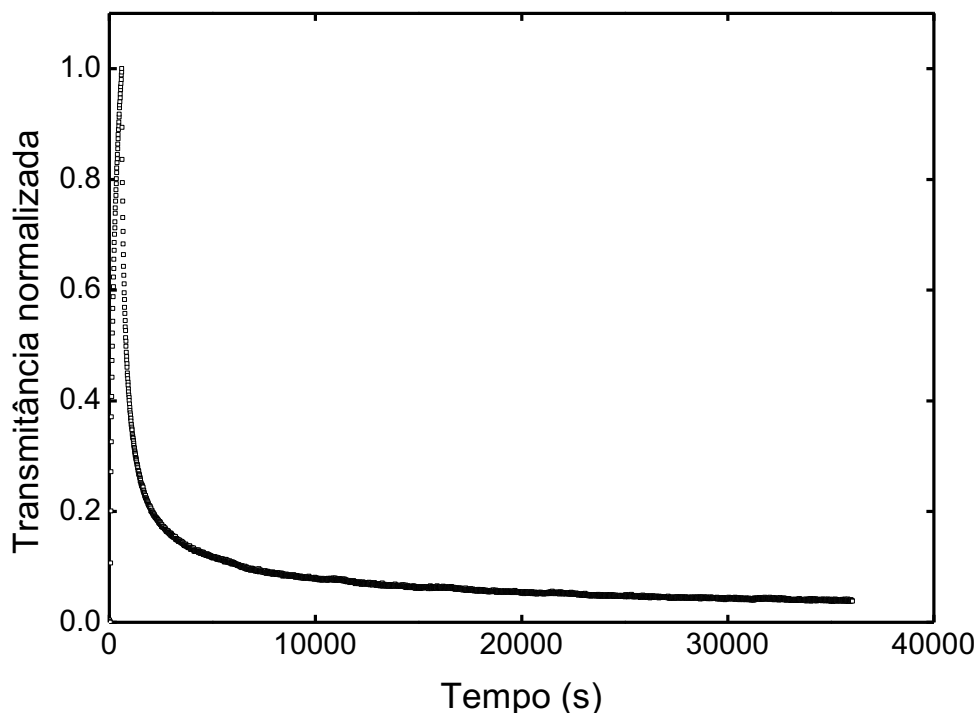
Para o cromóforo **YB3p25**, tanto o índice de refração máximo e o índice de refração final apresentam relação de crescimento linear com a potência, apresentando valores muito similares aos obtidos para o composto não quiral (**YB3p91**) e conseqüentemente superiores aos valores obtidos para o **DR13**.

6.6 ANÁLISE DA BIRREFRINGÊNCIA REMANESCENTE

Uma característica importante do material é manter a birrefringência mesmo após um longo período de tempo. Filmes do tipo *guest-host* onde não há uma ligação química entre o cromóforo e o polímero hospedeiro tendem a apresentar um comportamento em que após um longo período de tempo, o material volta a sua configuração original. As moléculas tendem a se desalinhar. [29,47] Visto isso, é importante analisar o comportamento do material depois de um longo período após a interrupção do fluxo de energia fornecido pelo feixe de luz laser de gravação. Dos três filmes estudados, os dois filmes contendo os cromóforos **YB3p25** e **YB3p91** foram os que apresentaram os melhores resultados, apresentando comportamentos

muito parecidos, no entanto, o filme contendo **YB3p91** apresentou uma melhor memória residual por isso foi escolhido para essa análise. A birrefringência foi induzida utilizando uma potência de 1,5 mW por 550 s e o comportamento do filme foi acompanhado por 10 horas como pode ser observado na Figura 44.

Figura 44 – Variação Normalizada da Transmitância do filme **YB3p91**



Fonte: Próprio autor.

Após 10 horas é possível notar que a transmitância não voltou a zero, o que pode-se concluir que a birrefringência induzida no material se mantém por um longo período de tempo. A memória remanescente após 10 horas é em torno de 10 %.

6.7 ANÁLISE DOS RESULTADOS OBTIDOS

Dessa forma, através da análise de todos os resultados obtidos é possível destacar os principais resultados obtidos.

Pelas análises do Espectro UV-VIS, o filme contendo o cromóforo **YB3p25** apresentou um deslocamento para uma banda de maior comprimento de onda, ou seja, de menor energia devido a formação de agregados moleculares do tipo J. Já para o **YB3p91** pode se observar um deslocamento praticamente nulo nas curvas

referentes ao filme e a solução (uma competição entre agregados do tipo H e J é uma possível justificativa para este deslocamento), no entanto com um discreto deslocamento também na direção de agregados moleculares do tipo J. Os agregados moleculares do tipo J apresentam maior absorção de luz na região do visível, além de um aumento no momento de dipolo de transição dessa forma uma melhor resposta óptica é esperada de materiais que forma esse tipo de agregado.

O **DR13** apresentou um deslocamento na direção oposta ao deslocamento apresentado pelos dois outros filmes, em direção a um menor comprimento de onda, ou seja, exibindo comportamento referente aos agregados moleculares do tipo H, se deslocando para regiões de maior energia. Os agregados moleculares do tipo H possuem maior estabilidade devido a sua área de contato entre as moléculas, justificando a dificuldade de movimentação das moléculas e dificuldade de alinhamento observado mesmo em altas potências.

Para os três filmes estudados, a faixa de absorção relacionada com as transições ópticas entre estados conjugados π e π^* entre 400 e 550 nm, justificando a escolha do laser de indução da birrefringência em 532 nm e para a leitura, utiliza-se um comprimento de onda fora da faixa de absorção do filme para não interferir na indução que é o caso do hélio-neônio com comprimento de onda de 632,8 nm. [48]

A análise do espectro FTIR mostrou bandas referentes ao alongamento vibracional da ligação C-O-C, bandas referentes a vibrações do grupo metil e alongamento vibracional da ligação C-H do grupo metil, além de alongamento vibracional da ligação C-H do grupo etil e bandas relacionadas ao alongamento vibracional da hidroxila (-OH). Todos esses, característicos do PMMA, podendo concluir que não houve alteração química da molécula hospedeira, confirmando a formação do filme do tipo *guest-host*.

A espessura dos filmes foi de $(1,64 \pm 0,1) \times 10^2 \mu\text{m}$ para o **DR13**, $(1,79 \pm 0,1) \times 10^2 \mu\text{m}$ para o **YB3p91** e $(1,94 \pm 0,1) \times 10^2 \mu\text{m}$ para o **YB3p25**, valores muito próximos entre si.

Através da microscopia óptica pode-se notar uma alta uniformidade nos filmes, as bolhas podem ser observadas apenas de forma pontual e sem a presença de outros tipos de defeitos oriundos do processo produtivo, o que garante uma baixa interferência durante as medidas posteriores de suas propriedades ópticas.

Para o **DR13** apesar de uma alta potência de excitação houve um baixo alinhamento dos cromóforos e uma baixa memória residual obtida, cerca de 10%, comportamento esperado devido sua alta absorvidade e formação de agregados do tipo J.

Os tempos rápidos para indução diminuíram com o aumento da potência devido a maior energia fornecida pelo feixe a isomerização *trans-cis-trans* e a orientação no volume livre disponível. Já o tempo lento aumentou com o aumento da potência pelo aumento de temperatura local.

É possível notar que os tempos rápidos de indução para **YB3p91** diminuíram com o aumento da potência. Assim como o tempo lento de indução, justificado por potências menores para se obter um alinhamento superior ao observado no filme contendo **DR13** e por sua menor absorção devido a formação de aglomerados H, diminuindo a temperatura local.

Como pode-se notar para o filme polimérico contendo o composto **YB3p25** houve um alinhamento superior dos cromóforos comparado com os dois filmes, exibindo os melhores resultados de orientação em mesmas condições experimentais e exibindo comportamento em relação aos tempos rápidos e lentos análoga ao composto **YB3p91**.

Em termos de memória residual pode-se notar um aumento da memória residual em função do aumento de potência para o **DR13**, o material possui uma dificuldade de orientação, pois mesmo com altas potências, o valor máximo obtido foi de 10,1 %, valor baixo devido a alta mobilidade dos cromóforos dentro da estrutura polimérica, no entanto é valor típico desse material. [49]

Para o **YB3p91** e para **YB3p25** pode-se notar uma diminuição da memória residual em função do aumento de potência pois em potências muito baixas o aquecimento proveniente da energia incidida é minimizado. Apresentando valores acima de 40% para memória residual, 4 vezes maior que o obtido para o **DR13**, se mostrando compostos muito atrativos para aplicações de armazenamento óptico.

Pode-se comparar os resultados com filmes com o composto PAZO fabricados pela mesma técnica, onde para esse tipo de filme os valores obtidos foram em torno de 10%, valores bem inferiores aos obtidos pelos compostos estudados. [50]

Os tempos rápidos de desorientação para o **DR13** não variaram de forma significativa com a potência. Para os tempos lentos, pode-se notar uma discreta

influência da potência. No entanto para o **DR13** os dados não mostram vantagens significativas para uso de potências mais elevadas.

Para o **YB3p25** nota-se uma variação em função da potência para os tempos rápidos e lentos de relaxamento. O tempo rápido médio apresentado pelo **YB3p25** é cerca de 5 vezes maior que o tempo gasto para o desalinhamento do **DR13** e o tempo lento médio é o dobro do valor gasto pelo **DR13**.

O comportamento do **YB3p91** não apresenta variação significativa em relação a potência e seus valores médios de tempo rápido e lento são muito próximos aos valores apresentados pelo **YB3p25**.

Em relação ao índice de refração, obteve-se um valor baixo para o **DR13** ($0,03 \cdot 10^{-5}$) sem relação evidente com a potência, o que indica que mesmo em altas potências não foi possível orientar os cromóforos de forma satisfatória.

Para o cromóforo **YB3p91** e **YB3p25** o índice de refração final dos filmes foram muito superiores aos obtidos para o filme contendo o **DR13**, cerca de 70 vezes maior. Ressaltando suas propriedades óticas muito superiores comparados a filmes do tipo *guest-host* como é o caso do **DR13**.

Por fim, pode-se concluir que o filme contendo **YB3p91** é capaz de manter a birrefringência por um longo período de tempo, após 10 horas o material permaneceu com uma memória residual de 38%. Característica não muito comum para materiais com interação do tipo *guest-host*.

7 CONCLUSÕES

Os resultados mostram que o filme contendo o cromóforo **YB3p25** apresentou a formação de agregados moleculares do tipo J e o filme contendo **DR13** apresentou um comportamento referente aos agregados moleculares do tipo H. Pode-se concluir que não houve alteração química da molécula hospedeira, confirmando a formação do filme do tipo *guest-host*.

Foi possível neste presente estudo obter filmes com espessuras muito próximas entre si com alta uniformidade o que garantiram uma baixa interferência durante as medidas.

Para o **DR13** houve um baixo alinhamento dos cromóforos e uma baixa memória residual obtida, cerca de 10%, no entanto para os filmes poliméricos contendo os compostos **YB3p25** e **YB3p91** foram obtidos valores acima de 40% para memória residual, 4 vezes maior que o obtido para o **DR13**, se mostrando compostos muito atrativos para aplicações de armazenamento óptico.

O tempo rápido médio apresentado pelo **YB3p25** é cerca de 5 vezes maior que o tempo gasto para o desalinhamento do **DR13**, ou seja, o composto possui maior capacidade de manter a informação gravada.

Em relação a variação de índice de refração induzida durante a birrefringência óptica, obteve-se máximo para o **DR13** um valor de $\Delta n = 0,06 \times 10^{-5}$ e para o cromóforo **YB3p91** e **YB3p25** obteve-se um valor cerca de 90 vezes maior ($5,58 \times 10^{-5}$), o que confirma sua superioridade de propriedades óticas comparados a filmes do tipo *guest-host* **DR13** utilizado como comparativo nesse trabalho. Além disso, os cromóforos **YB3p91** e **YB3p25** apresentam absorção de dois fótons consideráveis na região do infravermelho próximo o que permite a utilização desses materiais em armazenamento óptico 3D.

REFERÊNCIAS

- [1] VALE, M. M. **Guias de ondas poliméricos para sensoriamento óptico e conversão de comprimento de onda**. São Carlos: Edufscar, 2010. 102 p.
- [2] NEVES, U. M. D. **Estudo de armazenamento óptico e grades de relevo em poliuretano derivado de Azo-Polímero**. 2003. 89 f. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- [3] REIFLER, Felix A. et al. Polymer optical fibers for textile applications e Bicomponent melt spinning from cyclic olefin polymer and structural characteristics revealed by wide angle X-ray diffraction. **Polymer**, p. 5695-5707, 16 set. 2014.
- [4] DERKOWSKA-ZIELINSKA, B. et al. Functionalized polymers with strong push-pull azo chromophores in side chain for optical application. **Optical Materials**, [s.l.], v. 85, p.391-398, nov. 2018.
- [5] PETHRICK, R. A.. Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers Paras N. Prasad and David J. Williams, John Wiley & Sons, New York. **Polymer International**, [s.l.], v. 25, n. 3, p.199-199, 1991.
- [6] AGRAWAL G. P.; BOYD R. W. **Contemporary nonlinear optics**. New York; Academic Press, 1992.
- [7] DERKOWSKA-ZIELINSKA, B. *et al.* Optical characterization of heterocyclic azo dyes containing polymers thin films. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 421, p.361-366, nov. 2017.
- [8] NATANSOHN A. *et al.* Azo Polymers for Reversible Optical Storage .1. Poly 4'- 2-(Acryloyloxy)Ethyl Ethylamino-4-Nitroazobenzene. **Macromolecules**, [s.l.], v. 25, p.2268-2273, abr. 1992.
- [9] MENDONÇA, C. R. **Dinâmica de não linearidades ópticas em**

macromoléculas e oligômeros. 2000. 147 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

[10] BONI L. D. **Não linearidades ópticas em azocompostos.** 2004. 174 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

[11] CARDOSO, M.R., **Estudo da Birrefringência Fotoinduzida por Um e Dois Fótons em Compostos Azoaromáticos da Família Salen** 2005. 108 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

[12] JONES, Cliff; DAY, Sally. Shedding light on alignment. **Nature**, [s.l.], v. 351, n. 6321, p.15-15, maio 1991.

[13] GIBBONS, Wayne M. et al. Surface-mediated alignment of nematic liquid crystals with polarized laser light. **Nature**, [s.l.], v. 351, n. 6321, p.49-50, maio 1991.

[14] LI, Chuan et al. Fabrication and characterization of polymethylmethacrylate (PMMA) thin film by plasma polymerization used for cell culture. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 259, p.20-26, nov. 2014.

[15] VIVAS, Marcelo G. et al. Experimental and Theoretical Study on the One- and Two-Photon Absorption Properties of Novel Organic Molecules Based on Phenylacetylene and Azoaromatic Moieties. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 116, n. 50, p.14677-14688, 6 dez. 2012.

[16] RAU, H. **Photochemistry and Photophysics**; Ed.; CRC Press: Boca Raton, EUA, 1990.

[17] AGRAWAL, G. P.; BOYD, R. W. **Contemporary nonlinear optics**, New York, Academic Press, 1992.

[18] RUBIN, R.J. and P. Debye, A phenomenological model for the excluded volume problem. **Physical Review**, [s.l.], v. 87, n. 1, p.214-214, 1952.

[19] FIORINI, C et al. Molecular migration mechanism for laser induced surface relief grating formation. **Synthetic Metals**, [s.l.], v. 115, n. 1-3, p.121-125, nov. 2000.

[20] HE, Jin-an et al. Photochemical Behavior and Formation of Surface Relief Grating on Self-Assembled Polyion/Dye Composite Film. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 104, n. 45, p.10513-10521, nov. 2000.

[21] NATANSOHN, A.; ROCHON, P.. Photoinduced Motions in Azobenzene-Based Amorphous Polymers: Possible Photonic Devices. **Advanced Materials**, [s.l.], v. 11, n. 16, p.1387-1391, nov. 1999.

[22] CAMILO, C. S. et al. Surface-Relief Gratings and Photoinduced Birefringence in Layer-by-Layer Films of Chitosan and an Azopolymer. **Biomacromolecules**, [s.l.], v. 4, n. 6, p.1583-1588, nov. 2003.

[23] FOWLES, G.R., **Introduction to Modern Optics**. New York: Holt, Rinehart and Winston, 1968.

[24] JANSSENS, Stefaan et al. Photoinduced properties of Bis-azo chromophore host guest systems-birefringence and all optical tuneable polymer waveguide Bragg gratings. **Journal Of Applied Physics**, [s.l.], v. 122, n. 2, p.023107-023107-7, 14 jul. 2017.

[25] WANG, Yanwei; YE, Gang; WANG, Xiaogong. Photoinduced orientation in nunchaku-like azo molecular glass studied by birefringence characterization and FT-IR spectroscopy. **Journal Of Materials Chemistry**, [s.l.], v. 22, n. 15, p.7614-7621, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC).

[26] MENG, X.; NATANSOHN, A.; ROCHON, P.. Azo polymers for reversible optical storage: 13. Photoorientation of rigid side groups containing two azo bonds. **Polymer**, [s.l.], v. 38, n. 11, p.2677-2682, maio 1997.

[27] OLIVEIRA, Osvaldo N. et al. Optical storage and surface-relief gratings in azobenzene-containing nanostructured films. **Advances In Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 116, n. 1-3, p.179-192, nov. 2005.

[28] SANTOS, D.s. dos et al. Chromophore aggregation hampers photoisomerization in Langmuir–Blodgett films of stearyl ester of Disperse Red-13 (DR13St). **Chemical Physics Letters**, [s.l.], v. 317, n. 1-2, p.1-5, jan. 2000.

[29] MENDONÇA, C.r. et al. Photoinduced birefringence in di-azo compounds in polystyrene and poly(methyl methacrylate) guest–host systems. **Optical Materials**, [s.l.], v. 30, n. 2, p.216-221, out. 2007.

[30] DHANABALAN, A. et al. Storage Studies of Langmuir–Blodgett (LB) Films of Methacrylate Copolymers Derivatized with Disperse Red-13. **Macromolecules**, [s.l.], v. 32, n. 16, p.5277-5284, ago. 1999.

[31] ZUCOLOTTO, Valtencir et al. Mechanisms of surface-relief gratings formation in layer-by-layer films from azodyes. **Polymer**, [s.l.], v. 44, n. 20, p.6129-6133, set. 2003.

[32] ZUCOLOTTO, V. et al. Molecular engineering strategies to control photo-induced birefringence and surface-relief gratings on layer-by-layer films from an azopolymer. **Thin Solid Films**, [s.l.], v. 453-454, p.110-113, abr. 2004.

[33] MENDONÇA, C.R. et al. Two-photon induced anisotropy in PMMA film doped with Disperse Red 13. **Optics Communications**, [s.l.], v. 273, n. 2, p.435-440, mai. 2007.

[34] YADAVALLI, Nataraja Sekhar; SANTER, Svetlana. In-situ atomic force microscopy study of the mechanism of surface relief grating formation in photosensitive polymer films. **Journal Of Applied Physics**, [s.l.], v. 113, n. 22, p.224304-224304-11, 14 jun. 2013.

[35] LU, W. et al. Transient gratings in azo-dye-doped poly(methyl methacrylate) polymeric films. **Applied Physics B: Lasers and Optics**, [s.l.], v. 78, n. 5, p.623-627, 1 mar. 2004.

[36] RA, R. J., DEBYE, P. A Phenomenological Model for the Excluded Volume. **Phys Rev.** v. 87, n. 1, p.215, 1952.

[37] DALL' AGNOL, F. F. **Estudo da influência do volume livre sobre os mecanismos de foto-isomerização em azo-polímeros**, 2003. 116 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

[38] WILLIAMS, Graham; WATTS, David C.. Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. **Transactions Of The Faraday Society**, [s.l.], v. 66, p.80-85, 1970.

[39] DUMONT, Michel; OSMAN, Ahmad El. On spontaneous and photoinduced orientational mobility of dye molecules in polymers. **Chemical Physics**, [s.l.], v. 245, n. 1-3, p.437-462, jul. 1999.

[40] SONG, O.-k.; WANG, C. H.; PAULEY, M. A.. Dynamic Processes of Optically Induced Birefringence of Azo Compounds in Amorphous Polymers below T_g. **Macromolecules**, [s.l.], v. 30, n. 22, p.6913-6919, nov. 1997.

[41] XIE, S.; NATANSOHN, A.; ROCHON, P.. Recent developments in aromatic azo polymers research. **Chemistry Of Materials**, [s.l.], v. 5, n. 4, p.403-411, abr. 1993.

[42] BAKKE, R.; OLSSON, P.q.. Biofilm thickness measurements by light microscopy. **Journal Of Microbiological Methods**, [s.l.], v. 5, n. 2, p.93-98, jul. 1986.

[43] AMADO, A. M.. **Agregação da Acridina Laranja em soluções aquosas e na interação com micelas de SDS**. 2013. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, Riberão Preto, 2013.

[44] BAYDA, Malgorzata et al. Fluorescent H-aggregates of an asymmetrically substituted mono-amino Zn(ii) phthalocyanine. **Dalton Transactions**, [s.l.], v. 46, n. 6, p.1914-1926, 2017.

[45] PAVIA, Donald L. *et al.* **Introdução à espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

[46] SULTANOVA, N.; KASAROVA, S.; NIKOLOV, I.. Dispersion Properties of Optical Polymers. **Acta Physica Polonica A**, [s.l.], v. 116, n. 4, p.585-587, out. 2009.

[47] SOUZA, Nara C. de et al. Photoinduced orientation in natural rubber. **Chemical Physics Letters**, [s.l.], v. 531, p.110-113, abr. 2012.

[48] CHIDA, Toshifumi; KAWABE, Yutaka. Transient grating formation in azo-doped polymer and its application to DNA-based tunable dye laser. **Optical Materials**, [s.l.], v. 36, n. 4, p.778-781, fev. 2014.

[49] MOHAJERANI, Ezeddin; NATAJ, Nahid Hosain. Studying the temperature dependence of the laser induced birefringence in azo dye doped polymer films. **Optical Materials**, [s.l.], v. 29, n. 11, p.1408-1415, jul. 2007.

[50] MADRUGA, Carla et al. Birefringence dynamics of poly{1-[4-(3-carboxy-4-hydroxyphenylazo)benzenesulfonamido]-1,2-ethanediyl, sodium salt} cast films. **Thin Solid Films**, [s.l.], v. 519, n. 22, p.8191-8196, set. 2011.