



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**GISELE ELIAS NUNES**

**ESTUDO DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE  
AZOCORANTES PARA ALINHAMENTO DE CRISTAIS  
LÍQUIDOS**

**Florianópolis/SC  
2010**



**GISELE ELIAS NUNES**

**ESTUDO DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE  
AZOCORANTES PARA ALINHAMENTO DE CRISTAIS  
LÍQUIDOS**

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de MESTRE EM FÍSICA, na área de concentração de FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.

Florianópolis, agosto de 2010.

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold  
(FSC/UFSC-Orientador)

Prof. Dr. Roberto Cid Fernandes Junior  
(FSC/UFSC - Coordenador do Curso)

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold  
(FSC/UFSC - Presidente)

Profa. Dra. Elisabeth Andrioli de Oliveira  
(FSC/USP)

Prof. Dr. Alexandre da Cas Viegas  
(FSC/UFSC)

Prof. Dr. Lucio Satori Farenzena  
(FSC/UFSC)



*Aos meus pais  
Manoel e Pedra*



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à Deus e Nossa Senhora Aparecida pelo conforto e amparo em todos os momentos.

A algumas pessoas muito importante: minhas irmãs Cristiane e Cristina, meu irmão Marcos, meus cunhados Tovar e Jakson, a minha tia Arlete e meu namorado Fabian, agradeço por todo amor, carinho e apoio nesta etapa de minha vida.

Ao prof. Dr. Ivan H. Bechtold, pela oportunidade, orientação, atenção, paciência e acima de tudo pela amizade.

Ao prof. Dr. Christiano de Matos da Divisão de Tecnologia da Informação (DTI), Instituto Presbiteriano Mackenzie – São Paulo, por ter fornecido as fibras ópticas utilizadas neste trabalho.

Aos amigos do grupo: Alessandra, André, Bruno, Daniel, Edilson, Fabrício, Juliana, Mariana, George, Paulo e Marta pelas ajudas prestadas e fazerem do laboratório um ambiente descontraído.

Aos amigos: Juliano, Maicon, Tiago, Kleber, Ronaldo, Priscila, Dani, Carol e Guga.

A todos que estiveram presentes de alguma forma.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.





## RESUMO

Esta dissertação descreve a fabricação, caracterização e possíveis aplicações de filmes automontados contendo grupos azocorante. Estes grupos têm sido estudados devido a possibilidade de aplicação em armazenamento óptico, sensores, etc... O fator predominante destes grupos é a possibilidade de orientação molecular induzida por luz, através do processo de fotoisomerização reversível *tran-cis-trans* do grupo azo. Neste trabalho foram produzidos filmes automontados de Poli (alilamina hidrociorada) com os azocorantes, vermelho do congo e amarelo brilhante em lâminas de vidro e no interior de fibras ópticas microestruturadas. O crescimento dos filmes foi monitorado através de medidas de espectroscopia UV-VIS, a morfologia e espessura dos filmes nos substratos planos foram analisadas com um microscópio de força atômica (AFM) e nas fibras ópticas a partir da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Estes filmes foram posteriormente utilizados como superfícies para alinhamento de cristais líquidos. Neste estudo foi variada a densidade de energia utilizada no fotoalinhamento dos grupos azo, que por sua vez alinham as moléculas de cristal líquido pela afinidade molecular. Estas superfícies se mostraram bastantes eficientes nesta tarefa, apresentado energias de ancoramento intensas, o que possibilitou a elaboração de display de cristal líquido. Também foi realizado um estudo do efeito de competição no alinhamento de cristal líquido entre dois potenciais de alinhamento distintos induzidos na mesma superfície, porém em direções distintas. Com relação as fibras microestruturadas, demonstramos que esta técnica pode ser muito útil na elaboração de sensores ópticos.

**Palavras Chaves:** Filmes Nanoestruturados, Técnica LBL (Layer-by-Layer), Azocorantes, Cristais Líquidos.



## ABSTRACT

This thesis describes the preparation, characterization and possible applications of self-assembling films containing azo-dye groups. These groups have been studied due to the possible applications in optical storage, sensors, etc. The main factor of these groups is the possibility of molecular orientation induced by light through the photoisomerization reversible process (*trans-cis-trans*) of the azo group. On this work were produced self assemble films of Poly (allilamine hydrochloride) with the azo-dye, congo red and Brilliant yellow on bare glass plate and inside microstructured optical fibers. The films growing was monitored through UV-VIS spectroscopy, the morphology and thickness of the films on the plane substrates were analyzed with atomic force microscopy (AFM) and inside the optical fibers through scanning electron microscopy (SEM). These films were lately used as surfaces for liquid crystals alignment. In this study was changed the density energy used was varied for the photoalignment of the azo group, which in turn align the liquid crystal molecules by molecular affinity. These surfaces showed really effective in this task, presenting intensive anchoring energy, which enabled a liquid crystal display elaboration. A study was also realized about the effect of competition on the alignment of liquid crystal between two distinct alignment potentials induced on the same surface, but in distinct directions. About the microstructured fibers, it was shown that this technique can be really usefull for optical sensing.

Keywords: Nanostructured films, Layer-by-Layer (LBL) technique, Azo-dye, Liquid Crystals.



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LBL - Layer-by-Layer  
LB - Lanmuir-Blodgett  
CLs – Cristais Líquidos.  
AFM - Microscópio de Força Atômica  
MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura  
CLL - Cristais Líquidos Liotrópicos  
CLT - Cristais Líquidos Termotrópicos  
ITO - Indium Tin Oxide - um material transparente condutor.  
PAH - Poli (alilamina hidroclorada)  
BY – (Brilliant Yellow)  
CR - Congo Red.  
PVA - polyvinyl alcohol (ou Poli(vinil álcool))  
E7 - CL nemático comercial.  
LCDs - Liquid Crystal Displays  
UV-VIS – Espectroscopia no ultravioleta-visível  
PDAC – poli(cloreto de dialildimetil amônio)  
ddp – Diferença de potencial



## LISTA DE SÍMBOLOS

$n$  – vetor diretor – (direção de alinhamento adotada pelo CL)

$K_{11}, K_{22}$  e  $K_{33}$  – constantes *splay*, *twist* e *Bend*

$\mathbf{n}_0$  – “eixo fácil”, corresponde à direção preferencial de alinhamento do CL

$\varphi$  – é o ângulo “*twist*”

$w_\varphi$  – Energia de Ancoramento Azimutal

$\lambda$  – comprimento de onda

P – Polarização

E – Campo elétrico

V – voltagem (ddp)

$\tau_i$  – Tempo característico de inscrição da birrefringência

$\tau_{r1}, \tau_{r2}$  – Tempos característicos de relaxação

$\beta$  – Parâmetro de ordenamento molecular





## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Deposição de uma camada molecular da superfície da água para um substrato sólido, após a compressão do filme..... 29
- Figura 2:** Processo LBL: Parte A: O substrato hidrofílicizado e carregado negativamente é mergulhado num béquer contendo a solução de polycátions por um determinado período de tempo e enxaguado na solução lavagem para remover as moléculas depositadas em excesso e/ou ligadas fracamente à superfície, em seguida é secado com jato de nitrogênio  $N_2$ . Parte B: o substrato com uma primeira monocamada positiva é mergulhado na solução de poliânions, e após ser novamente lavado em água e secado com fluxo de nitrogênio  $N_2$  tem-se uma bicamada. Em C: temos a representação esquemática de 1 bicamada adsorvida. .... 30
- Figura 3:** Isomerização do azobenzeno, ilustrando as conformações trans e cis. .... 31
- Figura 4:** Ilustração do processo de fotoalinhamento. .... 33
- Figura 5:** Representação esquemática do aparecimento das mesofases líquido cristalinas, a variação da temperatura pode aumentar o grau de desordem. .... 34
- Figura 6:** Representa as moléculas anfifílicas solúveis em água. Os agregados representam as micelas. .... 35
- Figura 7:** (a) Estrutura esquemática na fase nemática de CLS termotrópicos constituída de moléculas alongadas alinhadas numa direção preferencial, embora sem nenhum ordenamento posicional. (b) Ilustração do ângulo entre o diretor  $n$  e o eixo maior (eixo de simetria) da molécula de CL ..... 36
- Figura 8:** Tipos de deformação do vetor diretor  $n$ : splay; Twist e Bend..... 39
- Figura 9:** Os três tipos de orientações induzida ao CL perto da superfície de contato: homeotrópico, inclinada e planar homogênea..... 39
- Figura 10:** Estrutura química dos compostos utilizados na fabricação dos filmes automontados. .... 43
- Figura 11:** Estruturas e nomes comerciais dos quatro componentes do CL nemático E7..... 44

<b>Figura 12:</b> Esquema experimental da montagem utilizada para a fabricação das microranhuras, antes da formação dos filmes automontados de PAH com azocorante. (a) vista em perspectiva, e (b) vista lateral. ....	46
<b>Figura 13:</b> AFM Nanosurf Easyscan 2,0 utilizado nas medidas de morfologia e espessura.....	49
<b>Figura 14:</b> Mostra o aparato experimental utilizado para induzir o fotoalinhamento cromóforos de azobenzenos.....	49
<b>Figura 15:</b> Utilização do MOLP para determinação da orientação induzida ao CL no processo de competição fotoalinhamento x Ranhura ou esfregamento. ....	52
<b>Figura 16:</b> Representação da montagem com mesa ótica para estudo da competição de orientação.....	52
<b>Figura 17:</b> Esquema do método da cela híbrida (também conhecida como cela nemática torcida). ....	54
<b>Figura 18:</b> Esquema da montagem de um display de cristal líquido....	55
<b>Figura 19:</b> Espectro de absorção dos filmes, de 5 bicamadas de PAH/CR com variação do tempo de imersão. ....	57
<b>Figura 20:</b> Espectro de absorbância, no comprimento de onda de máxima absorção, em função do tempo para os filmes de PAH/CR.....	58
<b>Figura 21:</b> Espectro de absorção UV-VIS do filme de PAH/BY com variação do número de bicamadas. Inserido está a absorbância a 450 nm, em função do número de bicamadas.....	59
<b>Figura 22:</b> Espectro UV-VIS do filme de PAH/CR com variação do número de bicamadas. Inserido na está a absorbância a 500 nm, em função do número de bicamadas. ....	59
<b>Figura 23:</b> Espectros eletrônicos de absorção do CR em soluções aquosas para diversos valores de pH.....	61
<b>Figura 24:</b> No lado esquerdo temos o gráfico do comprimento de onda em função do pH e no lado direito temos os valores da absorbância no pico de máxima absorção em função do pH.....	61
<b>Figura 25:</b> Espectro de absorção UV-VIS do filme de PAH com azocorante CR para diversos valores de pH em função do comprimento de onda.....	62
<b>Figura 26:</b> A esquerda temos o gráfico do comprimento de em função do pH e a direita temos os valores da absorbância no pico de máxima absorção em função do pH.....	63

<b>Figura 27:</b> Espectro de absorção UV-VIS do filme de PAH com CR imerso por 30 segundos em água com diversos valores de pH.....	63
<b>Figura 28:</b> No lado esquerdo temos o gráfico do comprimento de onda em função do pH e no lado direito temos os valores da absorbância em função do pH. ....	64
<b>Figura 29:</b> Imagem no AFM. A esquerda temos em (a) a imagem da lâmina de vidro com ranhura, em (b) o substrato de vidro com filme depositado sobre a ranhura e em (c) esfregamento feito na superfície do filme de PAH/BY (filme apenas esfregado, sem microranhuras). As setas em cada imagem representam as direções que foram realizados os tratamentos de superfície. A direita é mostrado um corte transversal especificando o tamanho dos canais produzidos na superfície dos substratos. ....	66
<b>Figura 30:</b> A esquerda a topografia do filme, onde foi traçada uma reta, atravessando o degrau; a direita o valor da espessura medida a partir do degrau entre o risco e a região vizinha que contém o filme. ....	67
<b>Figura 31:</b> Medida da espessura em função do número de bicamadas.	68
<b>Figura 32:</b> Imagens AFM da topografia dos filmes de PAH/CR, onde em (a) foram depositadas 5 bicamadas com pH=5 e em (b) 10 bicamadas com pH=8. ....	69
<b>Figura 33:</b> Curva de fotoalinhamento e apagamento da informação para um filme LBL PAH/CR. No trecho AB está acontecendo alinhamento das moléculas do azo, no trecho BC quando a exposição a luz linear polarizada é desligada e no trecho CD o apagamento através da incidência de luz circular polarizada. ....	70
<b>Figura 34:</b> Gráfico da transmitância em função do tempo de exposição durante dois processos de fotoalinhamento e apagamento do alinhamento consecutivos em um filme de PAH/CR. A imagem acima é a foto do mesmo filme com regiões irradiadas (quadrados claros). ....	71
<b>Figura 35:</b> Ilustra o gráfico da transmitância em função do tempo de exposição durante o processo de fotoalinhamento e apagamento da orientação induzida no filme. ....	72
<b>Figura 36:</b> Espectro eletrônico de absorção UV-VIS das polarizações paralelas e perpendiculares em relação ao fotoalinhamento para o filme de PAH/CR de 30 bicamadas.....	73

<b>Figura 37:</b> Espectro eletrônico de absorção UV-VIS das polarizações paralelas e perpendiculares em relação ao fotoalinhamento para o filme de PAH/BY de 76 bicamadas. ....	74
<b>Figura 38:</b> Processo de fotoalinhamento para o filme de PAH/CR com 5 bicamadas e irradiado com uma potência de 50mW na presença de CL (vermelho) e sem CL (preto). ....	76
<b>Figura 39:</b> Comportamento do processo de inscrição para o filme de PAH/CR irradiado sem CL, com ajuste uni-exponencial. .	77
<b>Figura 40:</b> Comportamento do processo de relaxação para o filme de PAH/CR irradiado sem CL, com ajuste bi-exponencial. ...	78
<b>Figura 41:</b> (a) Polarizadores cruzados, amostra à 0°. (b) Polarizadores cruzados, amostra à 45°. As linhas indicam a direção de orientação do CL. ....	79
<b>Figura 42:</b> Direções dos tratamentos de superfície. A ranhura (R) e o esfregamento (E) foram realizados na direção paralela ao eixo maior do substrato que contém o filme nanoestruturado e o fotoalinhamento (F) foi realizado a um ângulo de 45° em relação à ranhura/ esfregamento. ....	81
<b>Figura 43:</b> Gráfico da intensidade da luz transmitida pela amostra em função do ângulo de giro da amostra. O ponto de mínimo (32°) corresponde ao ângulo adotado pelo CL no processo de competição. ....	81
<b>Figura 44:</b> Ângulo medido que corresponde aos valores adotados por n na competição entre a direção de alinhamento induzida pelo fotoalinhamento e a induzida pela ranhura para os filme de PAH/CR quando fotoalinhado na presença ou não CL. ....	83
<b>Figura 45:</b> Ângulo medido que corresponde aos valores adotados por n na competição entre a direção de alinhamento induzida pelo fotoalinhamento e a induzida pela ranhura para os filme de PAH/BY quando fotoalinhado na presença ou não CL. ....	84
<b>Figura 46:</b> Ângulo medido que corresponde aos valores adotados por n na competição entre a direção de alinhamento induzida pelo fotoalinhamento e a induzida pelo esfregamento para os filmes de PAH/CR quando fotoalinhado na presença ou não de CL. ....	85
<b>Figura 47:</b> Interface da região fotoalinhada (direita) na cela híbrida, onde em (c) amostra girada é 45°. ....	86
<b>Figura 48:</b> Funcionamento de um display de CL, em detalhe a parte ativa do dispositivo. Em (a) e (c) condições em que existe transmitância de luz. Em (b) e (d) condição em que a passagem de luz é bloqueada. ....	88

<b>Figura 49:</b> Intensidade de luz transmitida em função da ddp. ....	89
<b>Figura 50:</b> Fotos tiradas no microscópio ótico da gravação da letra N no dispositivo. ....	90
<b>Figura 51:</b> Imagem de MEV da fibra Y. ....	91
<b>Figura 52:</b> Espectro de absorção UV-VIS do filme de PAH/CR com variação do número de bicamadas. Inserido na figura mostra a absorbância a 500 nm, em função do número de bicamadas. ....	92
<b>Figura 53:</b> Em (a) imagem de MEV da fibra hollow core e (b) espectro de absorção UV-VIS do filme de PAH/CR com 4 bicamadas. ....	93
<b>Figura 54:</b> Em (a) Imagem de MEV da fibra solid core e em (b) o espectro de absorção UV-VIS do filme PAH/CR com 3 bicamadas depositadas. ....	93
<b>Figura 55:</b> Em (a) imagem de MEV da fibra LMA em (b) o espectro de absorção UV-VIS do filme de PAH/CR com 10 bicamadas depositada. ....	94



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Valores das mediadas AFM para espessuras do filmes de PAH/CR.....	67
<b>Tabela 2:</b> Valores das mediadas AFM da rugosidade dos filmes de PAH/CR, para alguns pHs e para diferentes bicamadas. ....	69
<b>Tabela 3:</b> Mostra os valores de $\beta$ calculados para os filmes estudados neste trabalho. ....	75
<b>Tabela 4:</b> Valores dos tempos característicos para a inscrição e a relaxação da birrefringência.....	78





## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO E OBJETIVO .....</b>	<b>25</b>
1.1 Objetivos .....	26
<b>2 FUNDAMENTOS EXPERIMENTAIS E TEÓRICOS .....</b>	<b>27</b>
2.1 Técnicas de fabricação de Filmes Ultrafinos.....	27
2.1.1 Técnica Casting .....	28
2.1.2 Técnica de Centrifugação ou Spin-Coating.....	28
2.1.3 Técnica Langmuir-Blodgett (LB).....	29
2.1.4 Técnica LBL.....	29
2.2 Azobenzenos .....	31
2.2.1 Fotoalinhamento.....	32
2.3 Cristais Líquidos .....	33
2.3.1 Histórico.....	33
2.3.2 Definição de Cristal líquido .....	34
2.3.3 Mesofase Nemática .....	36
2.3.4 Orientação induzida ao CL por efeito de superfície.....	39
2.3.5 Determinação da intensidade de ancoramento azimutal.....	41
<b>3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>43</b>
3.1 Material .....	43
3.2 Fabricação dos Filmes Automontados .....	44
3.3 Fabricação da ranhura .....	45
3.4 Esfregamento.....	46
3.5 Preparação das celas.....	46
3.6 Caracterização dos filmes automontados .....	47
3.6.1 Espectroscopia na região do UV-VIS.....	47
3.6.2 MEV.....	47
3.6.3 Microscopia de Força Atômica (AFM) .....	48
3.6.4 Medidas de Fotoalinhamento .....	49
3.7 Técnica de Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP).....	51
3.8 Técnica experimental para determinação da energia de Ancoramento .....	53
3.9 Construção do Display de Cristal Líquido .....	54
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>57</b>
4.1. Espectroscopia no UV-ViS .....	57
4.1.1 Variação do tempo .....	57
4.1.2 Variação do número de bicamadas.....	58
4.1.3 Variação do pH.....	60

4.2 Medidas AFM .....	65
4.3 Fotoalinhamento .....	69
4.3.1 Anisotropia dos filmes .....	73
4.3.2 Inscrição e Relaxamento no processo de fotoalinhamento .....	75
4.3.3 Competição de Orientação .....	80
4.3.3.1 Competição Fotoalinhamento (F) x Ranhura (R).....	82
4.3.3.2 Competição Fotoalinhamento (F) x Esfregamento (E) .....	84
4.3.4 Ancoramento.....	86
4.3.5 Display.....	87
4.3.6 Fibras Ópticas Microestruturadas .....	91
4.3.6.1 Fibra Piece ou Fibra Y .....	91
4.3.6.2 Fibra Hollow Core .....	92
4.3.6.3 Fibra Solid Core.....	93
4.3.6.4 Fibra LMA .....	93
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>95</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>97</b>

# 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVO

A procura por novos materiais que possam ser modificados em nível molecular tem sido objetivo de numerosas pesquisas no mundo inteiro. As técnicas de automontagem camada a camada (em inglês *Layer-by-Layer* - LBL) [1] e de Langmuir-Blodgett (LB) [2] têm sido as mais utilizadas para tais propósitos, uma vez que permitem a construção de sistemas de multicamadas com um controle preciso da espessura na ordem de nanômetros, além de propiciar um alto controle na arquitetura molecular. A técnica LBL, em particular, tem uma grande vantagem devido a sua simplicidade e versatilidade experimental, e, além disso, ela pode ser aplicada a vários tipos de substrato sem restrição ao tamanho ou formato. Em geral, essa técnica consiste em interações eletrostáticas de camadas de materiais com cargas de sinais opostos.

A técnica LBL tem sido explorada para uma ampla variedade de materiais, incluindo os que contêm grupos azocorante, dentre eles os materiais que possuem grupos azobenzeno na sua estrutura são excelentes candidatos em aplicações de dispositivos óticos como armazenamento óptico [3], formação de grades de relevo superficiais [3,4], placas de onda, etc... O que possibilita essa aplicação é o processo de foto-isomerização reversível *trans-cis-trans* dos cromóforos de azobenzeno. O armazenamento óptico é obtido através da orientação dos cromóforos em uma direção preferencial utilizando luz linearmente polarizada com comprimento de onda adequado, com a vantagem de ser um processo reversível.

O uso de polímeros fotossensíveis para alinhamento de cristais líquidos (CLs) tem direcionado o estudo de vários pesquisadores. Estes materiais são normalmente baseados em grupos azocorante ligado lateralmente (*side-chain*) ou fazendo parte da cadeia principal do polímero (*main-chain*) [5-7]. Desta forma, o processo de fotoalinhamento é altamente promissor do ponto de vista tecnológico por ser considerado “limpo”, sem contato mecânico na preparação do substrato, e reversível; ao contrário do processo de esfregamento (processo mais utilizado na fabricação de displays de CL) de uma superfície polimérica, o que pode introduzir impurezas e cargas prejudicando o bom desempenho dos dispositivos [8].

A motivação para o estudo dos CLs deve-se ao fato de eles constituírem-se num sistema extremamente interessante devido a possibilidade de aplicações tecnológicas, tais como mostradores de calculadoras, relógios digitais, telas de computadores e TVs, etc... Do

ponto de vista destas aplicações, é de grande importância o conhecimento da orientação molecular do meio, quando em contato com o substrato sólido. Em geral, as propriedades da superfície e, de modo particular, as características de ancoramento molecular de CLs (grandeza que caracteriza a interação de CL com a superfície) tornam-se importantes no desempenho desses dispositivos.

Os assuntos abordados nessa Dissertação estão organizados da seguinte maneira: No capítulo 2, descreveremos quatro tipos de técnicas de fabricação de filmes finos, dando ênfase a técnica automontagem; serão apresentados os materiais com azocorante e uma descrição do fenômeno de fotoisomerização; e também será feito um estudo referente aos CLs, introduzindo as propriedades relevantes.

No capítulo 3 serão descritos os materiais, a técnica experimental para preparação das amostras, para a fabricação do filme e os métodos experimentais utilizados para caracterizá-los.

No capítulo 4 apresentaremos e discutiremos nossos resultados experimentais. Por fim, no capítulo 5 as conclusões e as perspectivas para os trabalhos futuros.

## **1.1 OBJETIVOS**

O principal objetivo desse trabalho é produzir e caracterizar filmes LBL de PAH com os azocorantes BY e CR e estudar sua aplicação como superfície para alinhamento de CLs. Em trabalhos anteriores foram utilizados filmes poliméricos contendo grupos azocorantes na matriz polimérica ou ligados como cadeia lateral do polímero, onde foi demonstrada a aplicação destes materiais na maioria dos casos na forma de filmes finos produzidos por spin-coating ou casting. Até onde sabemos é a primeira vez que são utilizados filmes LBL para alinhamento de CLs, sendo que essa técnica tem a vantagem, em relação as outras citadas, em produzir filmes mais finos, homogêneos e que permite uma maior precisão no controle da espessura. Também produziremos filmes LBL no interior de fibras ópticas microestruturadas, com o objetivo de utilizá-las em aplicações como sensores de pH.

## 2 FUNDAMENTOS EXPERIMENTAIS E TEÓRICOS

Dentre o conjunto de materiais orgânicos utilizados na fabricação de filmes finos, o interesse desse trabalho está centrado nos compostos contendo grupos azocorante, pois filmes finos fabricados com esse material são importantes candidatos para muitas aplicações como armazenamento óptico e alinhamento de CLs.

Neste capítulo são apresentadas quatro técnicas de fabricação de filmes, porém nosso foco será a técnica LBL, pois é a principal técnica utilizada neste trabalho. É apresentada uma revisão sobre os principais conceitos teóricos envolvidos no estudo dos fenômenos opticamente induzidos em moléculas de azobenzeno e uma introdução sobre CLs.

### 2.1 TÉCNICAS DE FABRICAÇÃO DE FILMES ULTRAFINOS

O desenvolvimento de técnicas de fabricação de filmes ultrafinos foi impulsionado pela necessidade de se obter estruturas organizadas, com controle de espessura e de propriedades em escala molecular. Os métodos de Langmuir-Blodgett (LB) e de automontagem despontam como os mais promissores neste aspecto [9]. A técnica LB requer equipamento especial, além da exigência de ambientes de trabalho extremamente limpos e isolados, o que eleva o seu custo, além disso, tem sérias limitações em relação à topologia e ao tamanho do substrato. [1,9].

Na década de 1980, Sagiv e colaboradores [10], demonstraram a possibilidade de construir filmes compostos por multicamadas quimicamente adsorvidas. Este método consiste na imersão do substrato sólido, quimicamente modificado, numa solução contendo moléculas bifuncionais, como fosfonatos metálicos e organossilanos [9]. Estes materiais podem ser imobilizados através da formação de uma ligação covalente com o substrato, o que os mantém fortemente adsorvidos. Como as moléculas destes materiais são bifuncionalizadas, a extremidade que não se liga ao substrato fica em condições de adsorver quimicamente uma nova monocamada. A repetição sistemática deste processo de adsorção permite a construção de um filme de multicamadas, esta técnica foi chamada automontagem camada a camada (*Layer-by-Layer* – LBL). A obtenção de multicamadas via adsorção química, requer a síntese de moléculas com funcionalidades adequadas, o que não é tarefa fácil e limita o método.

Na década de 1990, Decher e colaboradores [1,11] propuseram um novo método de obter filmes finos por LBL. Ao invés de adsorção química entre camadas, o método proposto por Decher baseia-se em interação físicas (eletrostáticas) entre cargas opostas. Assim é possível adsorver alternadamente num substrato sólido espécies catiônicas e aniônicas, sendo que nenhuma ligação covalente precisa ser formada na fabricação das bicamadas, como na técnica descrita por Sagiv. Existem ainda relatos na literatura de filmes automontados produzidos pela técnica LBL em que ambas as soluções possuem mesma carga, neste caso, a adsorção das moléculas pode ocorrer por interações estéricas e ligações de hidrogênio [12].

Apresentaremos a seguir as quatro técnicas utilizadas na fabricação de filmes finos.

### ***2.1.1 Técnica Casting***

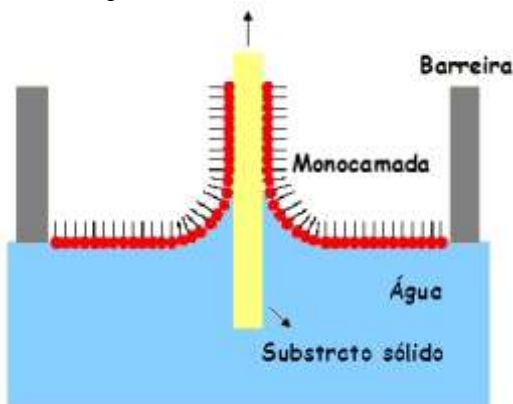
A técnica *casting* consiste na deposição da solução polimérica sobre um substrato sólido. O filme é obtido pela evaporação do solvente. Esse método não permite muita precisão no controle da espessura dos filmes, que na maioria das vezes não é uniforme sobre o substrato, além disso, as moléculas dos materiais se depositam sem um ordenamento. A espessura do filme pode ser controlada, ajustando parâmetros como, a concentração do polímero na solução ou a quantidade de solução sobre o substrato. A técnica *casting* é aplicada para fabricar filmes da ordem de vários micrometros.

### ***2.1.2 Técnica de Centrifugação ou Spin-Coating***

A técnica spin-coating consiste na deposição da solução com o polímero dissolvido sobre o substrato sólido através do movimento de rotação. A solução tende a se espalhar mais uniformemente e o solvente evapora mais rapidamente, devido à rotação. Parâmetros como concentração da solução, velocidade e tempo de rotação do substrato são importantes para permitir um maior controle da espessura e para construção de filmes mais homogêneos. A técnica permite a fabricação de filmes mais finos e com maior controle da espessura comparado a técnica casting. São obtidos filmes da ordem de centenas de nanômetros.

### 2.1.3 Técnica Langmuir-Blodgett (LB)

Filmes Langmuir-Blodgett são fabricados a partir da transferência de camadas monomoleculares da superfície da água para um substrato sólido. Nesta técnica uma pequena quantidade de um composto anfifílico (que contém parte hidrofílica e parte hidrofóbica) é dissolvida num solvente orgânico volátil apropriado e, posteriormente, dispersada sobre a superfície da água, contida numa cuba, conhecida como cuba de Langmuir. A cuba é dotada de um sistema de compressão, em que barreiras pressionam horizontalmente as moléculas dispersas, até que uma camada compacta seja formada. Esta camada possui a espessura igual ao comprimento da molécula dispersa, ou seja, é monomolecular, e pode ser transferida para um substrato adequado, como ilustrado na Figura 1. Imersões e retiradas sucessivas do mesmo substrato geram filmes na forma de multicamadas, podendo ser depositadas até centenas de camadas num único substrato. As principais características desses filmes são o alto grau de ordenamento estrutural, a uniformidade da superfície e por permitir construir filmes com camadas muito finas e com alta precisão na espessura.



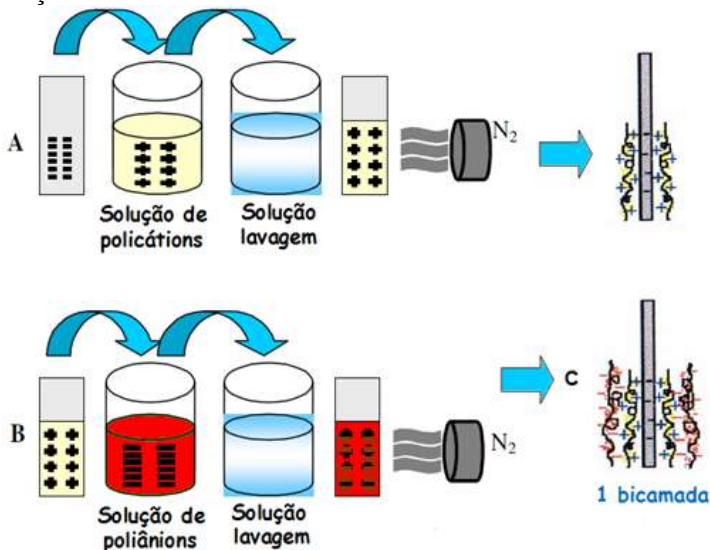
**Figura 1:** Deposição de uma camada molecular da superfície da água para um substrato sólido, após a compressão do filme.

### 2.1.4 Técnica LBL

Esta técnica permite uma maior precisão no controle de espessura comparando com as técnicas *spin-coating* e *casting*.

Nesta técnica, descrita por Decher, um substrato sólido

previamente limpo, carregado, negativamente, por exemplo, é imerso numa solução catiônica, de modo que uma camada do polycation adsorva na superfície do substrato. Em seguida, o substrato é imerso na solução aniônica de maneira que o poliânion seja adsorvido na camada previamente adsorvida do polycation. Obtém-se assim uma bicamada. A repetição desse processo permite a fabricação de filmes de quantas bicamadas forem necessárias. A figura 2 ilustra o processo de construção do filme.



**Figura 2:** Processo LBL: Parte A: O substrato hidrofílico e carregado negativamente é mergulhado num béquer contendo a solução de polycations por um determinado período de tempo e enxaguado na solução lavagem para remover as moléculas depositadas em excesso e/ou ligadas fracamente à superfície, em seguida é secado com jato de nitrogênio  $N_2$ . Parte B: o substrato com uma primeira monocamada positiva é mergulhado na solução de poliânions, e após ser novamente lavado em água e secado com fluxo de nitrogênio  $N_2$  tem-se uma bicamada. Em C: temos a representação esquemática de 1 bicamada adsorvida.

Uma das principais vantagens da técnica LBL é a simplicidade dos aparatos experimentais utilizados na fabricação dos filmes. Além disso, a técnica pode ser utilizada para o recobrimento de superfícies de qualquer forma ou tamanho. Outra vantagem refere-se ao solvente geralmente utilizado ser a água.

A versatilidade da técnica permite sua aplicação em diversos

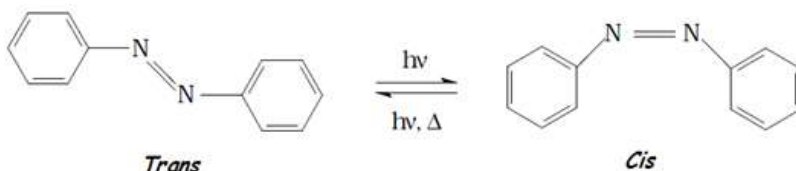


sistemas, tais como polímeros condutores [13], corantes [3,14], materiais cerâmicos [15], moléculas biológicas [16,17], etc. A utilização de automontagem na fabricação de filmes finos foi estendida para polímeros condutores com os trabalhos de Rubner e colaboradores [13,18], inicialmente utilizando o polímero poli (*p*-fenileno vinileno) (PPV), para a aplicações em diodos orgânicos emissores de luz. Materiais biológicos constituem outra classe de interesse, cujos filmes apresentam um enorme potencial de aplicação em biosensores [19]. Muitas macromoléculas biológicas são solúveis em água, o que facilita seu processamento pelo método de automontagem.

## 2.2 AZOBENZENOS

Os Azocorantes pertencem a uma classe de moléculas orgânicas que são usados como corantes e pigmentos. Estes compostos contêm uma dupla ligação do grupo azo ( $\text{N}=\text{N}$ ) entre anéis aromáticos, geralmente fenila ou naftil. A estrutura molecular mais simples representativa dessa classe de moléculas é a do azobenzeno. As moléculas de azobenzeno são formadas por dois anéis de benzeno ligados pelo grupo azo.

Uma importante característica do grupo azobenzeno é a de possuir duas conformações moleculares com energias distintas, formando dois isômeros, as formas *cis* e *trans* ilustradas na figura 3.



**Figura 3:** Isomerização do azobenzeno, ilustrando as conformações *trans* e *cis*.

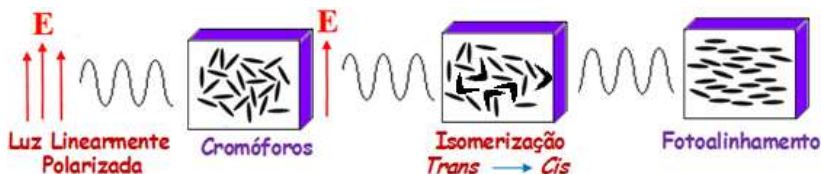
A forma *trans* é termodinamicamente mais estável, portanto essa é a forma com que encontramos predominantemente os cromóforos à temperatura e luz ambiente. Porém, se uma radiação com comprimento de onda adequado é aplicada, o equilíbrio é alterado, e um número maior de isômeros *cis* é observado. Estes isômeros *cis* podem retornar a forma *trans* espontaneamente e/ou ativada termicamente. Este processo, denominado fotoisomerização dos cromóforos de azobenzeno, é a chave para o grande número de aplicações desses materiais, tais como, armazenamento óptico [20-22], fotoinscrição de grades de relevo [16,

23, 24], etc.

A quase totalidade dos estudos realizados em polímeros contendo azobenzenos é feita com materiais na forma de filmes finos, empregados nas técnicas descritas anteriormente.

### 2.2.1 Fotoalinhamento

Propriedades como birrefringência opticamente induzida podem ser exploradas em polímeros contendo cromóforos de azobenzeno para armazenamento óptico [21,22]. A técnica experimental consiste em incidir luz linearmente polarizada na amostra, induzindo a orientação dos grupos azo do polímero. Como a polarizabilidade da molécula de azocorante é dominante ao longo do eixo maior na forma *trans*, então para essa molécula absorver energia da luz o campo elétrico ( $\vec{E}$ ) precisa ter uma componente neste eixo. As moléculas posicionadas perpendicularmente ao campo ( $\vec{E}$ ) da luz tem probabilidade muito pequena de absorver energia. Desta forma, quando luz de comprimento de onda adequado é aplicada sobre um filme de azocorante inicialmente isotrópico (onde os cromóforos se encontram aleatoriamente orientados), os cromóforos que possuem uma componente do momento de dipolo paralela a direção do campo ( $\vec{E}$ ) da luz, podem absorver energia da luz e serem promovidos da conformação *trans* para a conformação *cis*. Ao retornarem à conformação *trans*, por relaxação térmica ou mesmo por fotoindução, os cromóforos podem adquirir qualquer orientação com aproximadamente a mesma probabilidade. Eventualmente, alguns cromóforos podem adquirir uma direção perpendicular à direção de polarização P (direção do campo ( $\vec{E}$ )), esses não serão mais afetados, pois nessa situação a probabilidade de absorção é mínima. Aqueles cromóforos que adquiriram uma direção diferente continuam absorvendo luz e sofrendo uma série de conversões *trans* – *cis* – *trans*. Assim, após vários ciclos de isomerização haverá um aumento da população de cromóforos orientados perpendicularmente à direção de polarização da luz. Um dos efeitos observáveis durante este processo é o aumento da birrefringência da amostra (anisotropia óptica, caracterizada por dois índices de refração distintos), relacionada com o alinhamento dos grupos azocorante no filme. Esse processo é chamado de fotoalinhamento. Ver figura 4.



**Figura 4:** Ilustração do processo de fotoalinhamento.

Quando a fonte de luz é desligada, pode ocorrer a relaxação molecular. Entretanto, um número considerável de moléculas, mantém sua orientação, obtendo-se assim um padrão de birrefringência estável, ou seja, tem-se armazenamento óptico de informação. Através da incidência de luz circularmente polarizada ou por aquecimento do filme até um valor acima da temperatura vítrea do material, o padrão de birrefringência induzido na amostra pode ser eliminado e os cromóforos voltam ao estado isotrópico, ou seja, ocorre uma perda do alinhamento gravado anteriormente (a informação é apagada) fazendo com que as moléculas adotem uma organização aleatória na amostra. A birrefringência é detectada pela mudança na transmitância de um feixe de luz com comprimento de onda pouco absorvido pela amostra (feixe de leitura), que passa através de polarizadores cruzados.

## 2.3 CRISTAIS LÍQUIDOS

Nesta seção será introduzido o conceito de CL, apresentando suas propriedades e uma descrição do parâmetro de ordem, da teoria elástica contínua e dos efeitos de superfície no alinhamento das moléculas de CLs.

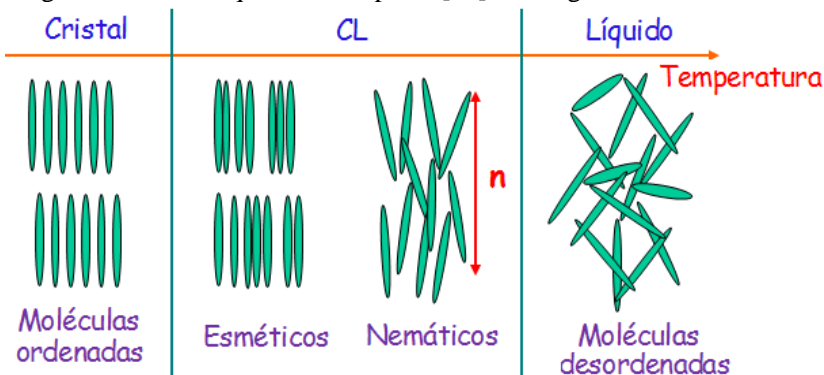
### 2.3.1 Histórico

A descoberta dos CLs é atribuída a Friedrich Reinitzer em 1888. Este botânico austríaco observou a existência de dois pontos de fusão de uma substância presente em certas plantas, o Benzoato de Colesterila [25]. Reinitzer observou em seu experimento que pelo aquecimento de uma amostra sólida deste composto, ocorria uma transição para um líquido turvo, e que se continuasse a ser aquecido o material transitava para um líquido transparente. Na mesma época o físico alemão Otto Lehmann (1889) observou que substâncias como oleato de amônio e p-

azoxi-fenetol fundiam, passando por um estado no qual o líquido mostrava-se birrefringente [26]. Lehmann denominou este novo estado da matéria de Cristal Líquido, enfatizando ser um estado intermediário entre a fase sólida cristalina e a fase isotrópica.

### 2.3.2 Definição de Cristal líquido

Os três estados da matéria mais conhecidos são: sólido, líquido e gasoso. Para entender o que é um CL é fundamental que, em primeiro lugar, entendamos um pouco sobre sólidos cristalinos e os líquidos isotrópicos. Um material do estado sólido cristalinos possuem forma e volume bem definidos. Um sólido apresenta ordem orientacional e posicional de longo alcance. Os líquidos apresentam características como fluidez e adaptam ao formato do recipiente, as moléculas não possuem posição e orientação fixas, elas são distribuídas ao acaso e não existe nenhuma relação entre as posições das moléculas. Os líquidos são as moléculas que não apresentam ordem posicional e nem orientacional, por isso são chamados de isotrópicos (suas propriedades são as mesmas em qualquer direção). O grau de ordem nesta fase é menor que nos sólidos. Os CLs são materiais que podem apresentar uma estrutura molecular com características intermediárias entre a ordem orientacional e posicional de longo alcance dos sólidos cristalinos e desordem de longo alcance dos líquidos isotrópicos [27]. Ver figura 5 abaixo:

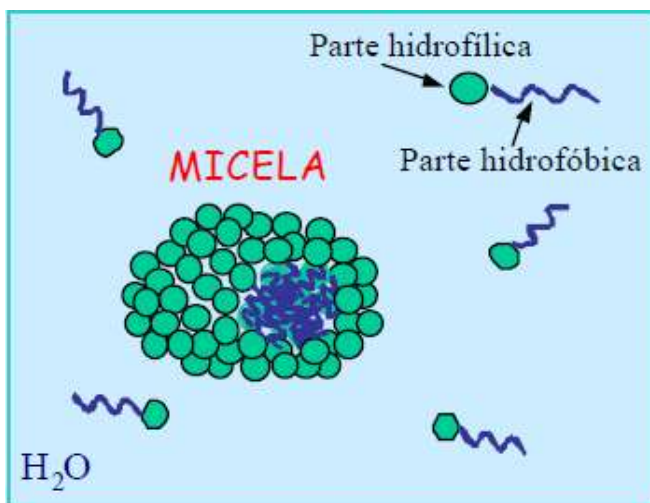


**Figura 5:** Representação esquemática do aparecimento das mesofases líquido cristalinas, a variação da temperatura pode aumentar o grau de desordem.

Os CLs apresentam propriedades mecânicas semelhantes aos líquidos, o que caracteriza sua fluidez e propriedades reservadas aos

sólidos cristalinos, isto é, anisotropia (propriedades que variam com a direção) em suas propriedades óticas, elétricas e magnéticas. São classificados em mesofases essencialmente por sua simetria e grau de ordenamento. É importante enfatizar que essas mesofases estão presentes apenas em materiais cujas moléculas ou agregados de moléculas apresentam anisotropia de forma (alongada, achatada, biaxiais, etc...).

Os CLs são divididos em duas grandes categorias, os termotrópicos e os liotrópicos. Os cristais líquidos liotrópicos (CLLs) são sistemas químicos compostos por dois ou mais constituintes. Eles são compostos por moléculas conhecidas como anfifílicas, por apresentarem na mesma molécula uma cabeça polar (parte hidrofílica, altamente solúvel em água ou outros solventes polares) e uma longa cauda carbônica apolar (parte hidrofóbica, altamente solúvel em hidrocarbonetos ou solvente não-polares), dissolvida em um solvente, que usualmente é a água. Devido à bipolaridade das moléculas anfifílicas, quando estas estão na presença do solvente, e acima de certa concentração crítica, as moléculas anfifílicas agregam-se de forma particular, sendo que estes agregados recebem a denominação de micelas. Na figura 6 representamos uma solução de moléculas anfifílicas em água. Variações da temperatura, pressão e concentração podem determinar, nos CLLs, as transições de fase [28].



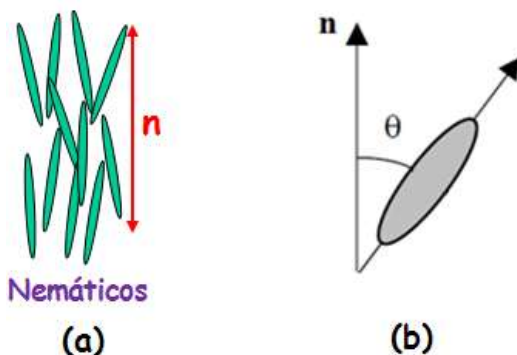
**Figura 6:** Representa as moléculas anfifílicas solúveis em água. Os agregados representam as micelas.

Os cristais líquidos termotrópicos (CLTs) são constituídos por moléculas orgânicas anisométricas e os parâmetros relevantes nas transições de fase são basicamente a temperatura, e em menor grau a pressão. Atualmente os termotrópicos são amplamente estudados graças ao seu diverso interesse tecnológico. A principal aplicação é na produção dos populares “displays” (mostradores), que deram origem aos modernos e compactos “LCDs” (em inglês, Liquid Crystal Displays) utilizados em monitores para computador, televisores e celulares.

Os CLs foram classificados de acordo com suas propriedades estruturais e ordem molecular, em três classes: *nemáticas*, *colestéricas* e *esméticas* [29]. Esse trabalho foi realizado exclusivamente com CLs termotrópicos, particularmente nos CLs nemáticos.

### 2.3.3 Mesofase Nemática

A mesofase mais conhecida dos CLs é a nemática, cujas moléculas que a compõe possuem a forma alongada (calamíticos) ou forma de disco (discótica). Ela é caracterizada por não apresentar ordem posicional (como um líquido), mas apresentar ordem orientacional de longo alcance. A figura 7(a) representa a configuração geométrica das moléculas de um CL calamítico na fase nemática, onde podemos observar que as moléculas estão em média orientadas em uma direção preferencial, que é representada através de um vetor unitário  $\mathbf{n}$ , denominado de vetor diretor.



**Figura 7:** (a) Estrutura esquemática na fase nemática de CLS termotrópicos constituída de moléculas alongadas alinhadas numa direção preferencial, embora sem nenhum ordenamento posicional. (b) Ilustração do ângulo entre o diretor  $\mathbf{n}$  e o eixo maior (eixo de simetria) da molécula de CL.

A seguir apresentaremos as idéias básicas de um modelo fenomenológico elaborado para descrever a ordem orientacional de CLs na mesofase nemática, que é mais comum nas aplicações em displays eletro-ópticos.

A direção de orientação média do eixo maior da molécula é definida pelo vetor diretor  $\mathbf{n}$ , podendo ser representada por uma seta como mostrado na figura 7(b). O ângulo  $\theta$  define a direção entre o diretor e o eixo maior da molécula (eixo de simetria).

Definido um vetor diretor  $\mathbf{n}$  surgem novos parâmetros físicos para caracterizar a amostra. Se tivermos uma direção de alinhamento média, nem todas as moléculas apontam na mesma direção, implicando que cada molécula tem sua própria direção, assim, a mesofase nemática de um CL pode ser caracterizada por uma grandeza que indica o grau de ordenamento molecular coletivo, denominado parâmetro de ordem microscópico.

A identificação de um parâmetro de ordem apropriado para CLs nemáticos pode ser feita considerando a estrutura observada e a simetria que a fase exhibe [30]. Como a simetria da fase nemática é menor que a da fase líquida isotrópica, isso pode ser expresso quantitativamente, definindo-se um parâmetro de ordem que seja diferente de zero na fase nemática e nulo, por questões de simetria, na fase isotrópica.

O parâmetro de ordem microscópico apropriado para determinar o grau de ordem orientacional presente nos CLs nemáticos pode ser dado pela seguinte equação [31]:

$$S = \langle P_2(\cos \theta) \rangle \quad (2.1)$$

onde  $S$  é definido como uma medida do alinhamento da fase,  $\theta$  é o ângulo que o eixo de simetria da molécula faz com o diretor  $\mathbf{n}$  e  $P_2$  o Polinômio de Legendre de segunda ordem.

Assim, para fases nemáticas completamente ordenadas  $S = 1$  e para fases isotrópicas desordenadas  $S = 0$ . Valores intermediários descrevem graus de ordenamento intermediários entre a fase completamente ordenada e o líquido isotrópico. [32]

A tendência das moléculas se alinharem paralelas entre si leva a uma condição conhecida como anisotropia. Os CLs apresentam importantes aplicações tecnológicas exatamente porque são anisotrópicos e esta é responsável por propriedades ópticas que são vastamente exploradas pelos pesquisadores.

Em um CL nemático ideal, as moléculas estão em média alinhadas ao longo de uma orientação preferencial  $\mathbf{n}$ . Porém em condições reais a conformação observada não é uniforme, devido a

efeitos de campos externos ou condições de contorno nas superfícies. Ocorrem então deformações ou distorções no alinhamento das moléculas, ou seja, a direção de  $\mathbf{n}$  varia de um ponto para outro no volume da amostra. Nas situações usuais, as variações de  $\mathbf{n}$  ocorrem em distâncias maiores que as dimensões moleculares, de modo que podemos considerar o meio como contínuo, sem descontinuidade na função  $\mathbf{n} = \mathbf{n}(\mathbf{r})$ . Isso significa que se introduzimos uma distorção, esta se propaga até distâncias maiores que as dimensões moleculares. Tipicamente essas distorções propagam-se até distâncias de  $1 \mu\text{m}$ , e as dimensões moleculares são da ordem de  $20\text{\AA}$ .

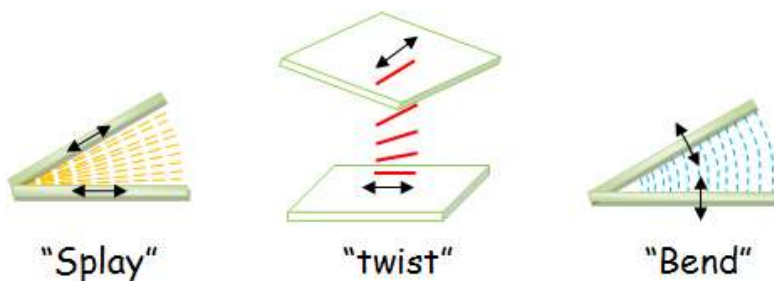
Portanto, podemos descrever o meio nemático como um meio contínuo, sem considerar os detalhes da estrutura na escala microscópica (molecular). Para construir uma teoria adequada, deve-se expressar uma densidade de energia livre em termos de  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  e suas derivadas.

O estado distorcido passa a ser descrito em termos de um campo vetorial  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ , que a princípio não tem orientação preferencial no espaço, a não ser que seja imposta uma condição de contorno (superfície). No entanto, devem-se respeitar as propriedades de simetria no meio, ou seja,  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  é um vetor unitário onde os sentidos ( $\mathbf{n}$  e  $-\mathbf{n}$ ) são equivalentes. Consideram-se então apenas os termos de ordem quadrática da expansão da energia livre, o que resulta nos termos da forma  $(dn_\alpha/dx_\beta)^2$  (onde  $x$  é a variável espacial e  $\alpha, \beta = 1, 2, 3$  representam os 3 eixos cartesianos ortogonais). Dessa forma, esses termos podem ser considerados como o parâmetro de distorção, onde o sistema distorcido representa um estado de energia mais alto que o estado fundamental [32].

Em analogia com o sistema massa-mola, associa-se a cada distorção uma constante elástica que quantifica a intensidade da distorção. Pode-se identificar três tipos básicos de deformações chamadas de *splay*, *twist* e *Bend* (figura 8), as quais estão associadas as constantes elásticas  $K_{11}$ ,  $K_{22}$  e  $K_{33}$ , respectivamente. Dessa forma, para um CL nemático, a densidade de energia associada às distorções no diretor é dada por [33]:

$$f_d = \frac{1}{2} \{ K_{11} [\nabla \cdot \mathbf{n}]^2 + K_{22} [\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n}]^2 + K_{33} [\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}]^2 \} \quad (2.2)$$





**Figura 8:** Tipos de deformação do vetor diretor  $n$ : splay; Twist e Bend.

### 2.3.4 Orientação induzida ao CL por efeito de superfície

O estudo dos fenômenos de superfícies nos CLs tornou-se importante devido ao interesse científico e tecnológico, visto que para isso, os CLs são geralmente confinados em celas para serem orientados. As paredes do substrato impõem condições de contorno às camadas superficiais, as quais se propagam ao volume, interferindo na configuração da amostra. Esta importância ficará clara através da demonstração do funcionamento de um display, construído nesse trabalho, onde se percebe que a torção induzida no volume da amostra de CL dá-se apenas devido a interação entre as moléculas de CL e a superfície tratada. [29]

A figura 9 mostra uma representação de três tipos básicos de alinhamento que podem ser induzidos através de tratamento de superfície de contorno.



**Figura 9:** Os três tipos de orientações induzidas ao CL perto da superfície de contato: homeotrópico, inclinada e planar homogênea.

A orientação é dita homeotrópica, quando as moléculas se orientam perpendiculares ao plano do substrato. No microscópio de luz polarizada a imagem aparecerá sempre escura (não passa luz). Na orientação dita inclinada uniforme, as moléculas apesar de se orientarem na direção do plano do substrato, também possuem uma componente

fora do plano. Na orientação planar do substrato, as moléculas orientam-se paralelas ao plano do substrato. Existem duas formas de alinhamento planar: i) Quando existe uma direção bem definida de orientação numa dada direção do plano ela é chamada de não-degenerada ou planar homogênea. Através de um microscópio de luz polarizada observa-se quatro alternâncias entre escuro e claro, numa rotação de  $360^\circ$  da amostra. As posições de escuro ocorrem quando a direção de orientação coincide com a direção do polarizador ou analisador. ii) a segunda é chamada de degenerada, todas as orientações do plano são igualmente prováveis, neste caso as diferentes direções no plano geram domínios com alinhamento uniforme do diretor, mas num microscópio não se observa a alternância de intensidade quando a amostra é girada. Portanto dependendo do tipo de orientação desejada utilizam-se diferentes tratamentos de superfície.

Vários métodos de tratamento têm sido empregados, no entanto, os mecanismos responsáveis pelo alinhamento não são bem conhecidos [34,35]. O método mais utilizado no tratamento de superfície para construção de displays de CL é a técnica de esfregamento, que é um tratamento mecânico obtido através do esfregamento de uma superfície polimérica e que induz um alinhamento planar as moléculas de CL. O método de esfregamento, apesar de ser um dos mais utilizados devido à sua simplicidade, pode depositar partículas e criar cargas na superfície, as quais podem induzir defeitos orientacionais no CL, prejudicando o bom desempenho dos dispositivos [8]. Métodos alternativos de alinhamento de CLT têm sido investigados, entre eles, a utilização de polímeros fotossensíveis com azo corantes atraiu a atenção da comunidade científica por ser um processo “limpo”, reversível e reprodutível. A técnica de fotoalinhamento, também induz um alinhamento planar, e como vamos ver neste trabalho, se mostrou bastante eficaz na construção de um display de CL.

A grandeza que caracteriza a interação do CL com a superfície é chamada de energia de ancoramento. Em geral, as interações entre os CLs e a superfície são descritas com uma abordagem fenomenológica, relacionadas a uma energia superficial anisotrópica  $f_s$ .

A expressão mais simples para  $f_s$  foi proposta por Rapini e Papoular [36]

$$f_s = - \left( \frac{W}{2} \right) (\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_0)^2 \quad (2.3)$$

Onde  $W$  é definido como intensidade da energia de ancoramento e  $\mathbf{n}_0$  é chamado de “eixo fácil”, o qual corresponde à direção preferencial de

alinhamento do CL imposta pela superfície de contorno. A forma da expressão mostra se tratar de uma energia elástica que considera as distorções entre  $\mathbf{n}_0$  e  $\mathbf{n}$  (direção de alinhamento adotada pelo CL).

Valores típicos de  $W$  para CLs termotrópicos estão entre  $10^{-6}\text{J/m}^2$  e  $10^{-4}\text{J/m}^2$ . Para um CL nemático em contato com uma superfície de contorno, ou sob a ação de algum campo externo, a energia livre total do sistema é dada pela soma das contribuições no volume ( $f_v$ ) e das contribuições de superfície ( $f_s$ ). A minimização da energia livre total do sistema, levando em conta as condições de equilíbrio apropriadas, leva à determinação da configuração de equilíbrio do diretor na amostra.

### 2.3.5 Determinação da intensidade de ancoramento azimutal

As propriedades de ancoramento de CLs termotrópicos têm sido bastante investigadas nos últimos anos, motivadas principalmente pela aplicação desses materiais na fabricação de mostradores de calculadoras, relógios digitais, monitores e televisores [32].

Na presença de um campo externo existem duas situações possíveis para o ancoramento: i) quando o ancoramento é fraco, a orientação das moléculas no volume da amostra pode ser diferente daquela imposta pelo substrato. ii) quando o ancoramento é forte, o tratamento de superfície faz com que as moléculas fiquem fixas nessa superfície, ou seja, a condição imposta pela superfície de contorno é mantida. Para um bom desempenho do funcionamento de um display, é necessário que o material utilizado induza um ancoramento forte. O azocorante utilizado neste trabalho mostrou muita eficiência em induzir propriedades de ancoramento forte ao CL (E7).

A energia de ancoramento azimutal pode ser determinada através da construção da chamada cela híbrida (também conhecida como cela nemática torcida) preenchida com CL, impondo-se uma torção do tipo “*twist*” ao diretor na amostra. O método da cela híbrida para determinação da energia de ancoramento azimutal será descrita no próximo capítulo na seção 3.8.

O eixo preferencial de orientação das moléculas de CLs imposto pelas superfícies de contorno, também denominada de eixo fácil ( $\mathbf{n}_0$ ), que é um parâmetro importante na descrição da energia de ancoramento, pode ser controlado através de tratamentos superficiais.

O cálculo da energia de ancoramento azimutal foi desenvolvido por *Vorflusev et al* [37], utilizando a teoria elástica contínua para CLs e impondo as devidas condições de contorno, tem-se que:

$$W_{\varphi} = \frac{2K_{22}\varphi}{d \sin(2\varphi)} \quad (2.4)$$

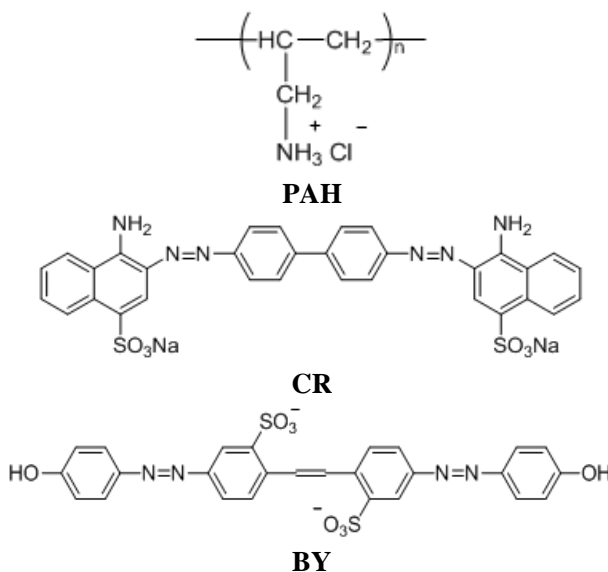
$K_{22}$  é a constante de “twist”,  $d$  a espessura da amostra, e  $\varphi$  é o ângulo “twist” que corresponderá ao ângulo entre a direção imposta pelo eixo fácil, (considerando que nessa superfície a energia de ancoramento é muito forte) e a direção de alinhamento encontrada na superfície que está sendo estudada.

### 3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 MATERIAL

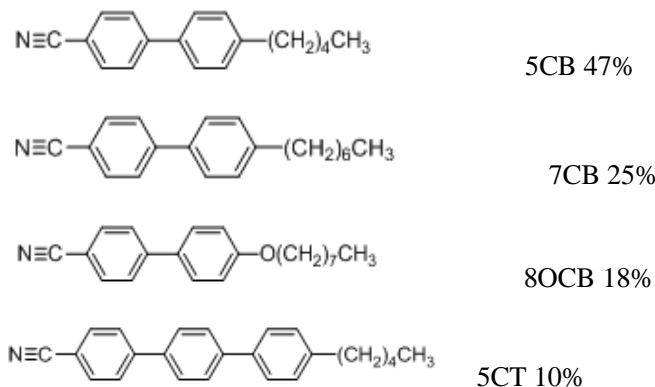
Neste trabalho foram utilizados como substratos: lâminas de vidro, lâminas de vidro recobertas com ITO (Indium Tin Oxide) e fibras ópticas microestruturadas.

Os filmes foram fabricados pela técnica LBL utilizando como policação a Poli (alilamina hidroclorada) (PAH) e como espécies aniônicas foram utilizados os azocorantes: Amarelo Brillante (*Brilliant Yellow*, ou BY) e o Vermelho do congo (*Congo Red* ou CR). Estes materiais foram adquiridos comercialmente da empresa Aldrich e foram utilizados como recebidos. A figura 10 mostra as estruturas químicas desses materiais.



**Figura 10:** Estrutura química dos compostos utilizados na fabricação dos filmes automontados.

Foi utilizado o CL nemático comercial, E7, adquirido da empresa Merck. Ele é uma mistura composta de quatro tipos de CLs: (**5CB**) (47%), (**7CB**) (25 %), (**80CB**) (18%), e (**5CT**) (10%), como mostrado na figura 11 [38]. O (**5CB**) é o componente principal do complexo. O composto apresenta fase nemática entre  $-10^\circ\text{C}$  e  $58^\circ\text{C}$  [39].



**Figura 11:** Estruturas e nomes comerciais dos quatro componentes do CL nemático E7.

### 3.2 FABRICAÇÃO DOS FILMES AUTOMONTADOS

Os filmes automontados de PAH com azocorante foram fabricados sobre lâminas de vidro com e sem ranhura, em lâminas de ITO e no interior de fibras ópticas.

As lâminas foram limpas com detergente e água, lavadas uma a uma e levadas ao ultra-som durante 30 minutos em uma solução com acetona, mais 30 minutos no álcool e por último 30 minutos em água destilada.

Posteriormente, as lâminas foram hidrofílicas da seguinte maneira: Os substratos devidamente limpos foram colocados em um béquer e foi adicionada uma solução de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) com ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) numa proporção volumétrica de 3:7, respectivamente e levados ao ultra-som durante 1 hora. E posteriormente levadas ao ultra-som, num período de 30 minutos em uma solução de água (deionizada), peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e hidróxido de amônia ( $NH_4OH$ ) na proporção volumétrica de 5:1:1, respectivamente. Foram lavadas e deixadas na solução com água deionizada (milli q) até a fabricação do filme.

A deposição das bicamadas foi feita mergulhando-se o substrato nas soluções do PAH (polication), do azocorante (polianion), o enxaguando-os em soluções lavagem e posteriormente secos com jato de nitrogênio. A deposição dos filmes nas fibras ópticas foi realizada a partir

adsorção alternada do policátion e poliânion respectivamente, utilizando uma seringa, sendo, a fibra óptica colocada dentro da agulha da seringa e vedada com Araldite, evitando a entrada do ar. O processo de deposição das bicamadas foi realizado manualmente.

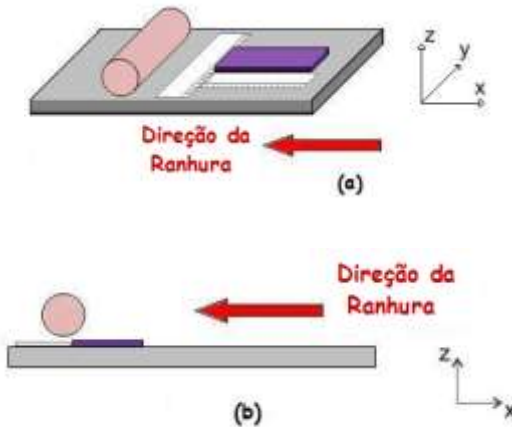
Parâmetros como tempo de imersão do substrato, concentração e pH das soluções foram ajustados em cada sistema visando-se a otimização da deposição. As concentrações utilizadas para preparar as soluções foram: para os filmes de PAH/CR 1,6g/L de PAH e de CR. Foram fabricados filmes de PAH/CR variando o pH de 3 até 10, onde o pH das soluções poliméricas e das soluções lavagem foi ajustado utilizando-se  $(NH_4OH)$  (para aumentar) e  $HCl$  (para baixar o pH). Foram construídas de 2 até 30 bicamadas. E para os filmes de PAH/BY foi utilizada uma concentração de 2,0g/L para PAH e para o BY. Foram depositadas de 2 até 76 bicamadas.

A fabricação dos filmes utilizando a técnica LBL foi procedida manualmente, com o auxílio de uma máquina fabricada no grupo para controlar o mergulho dos substratos. A fabricação de filmes por esse método exige um procedimento repetitivo e que podem durar muitas horas, dependendo do número de bicamadas a serem depositadas. E o fato de cada bicamada demorar, em média 10 minutos para se produzir, muitas vezes pode tornar a construção do filme um pouco desgastante. Porém, apesar de todo o trabalho, o tempo foi recompensado, conseguimos obter resultados satisfatórios, nossos filmes ficaram bem homogêneos.

### 3.3 FABRICAÇÃO DA RANHURA

O processo de fabricação da ranhura, consiste em depositar em cada lâmina de vidro esferas de sílica (diâmetro das esferas de aproximadamente 1 $\mu$ m) e esfregar a superfície do substrato numa direção preferencial. A montagem experimental da fabricação da ranhura no substrato é mostrada na figura 12.

Na Figura 3.3 o substrato é fixo, preso entre as duas réguas, de modo que fique imóvel em cima de uma superfície plana (mesa). As esferas de sílica são depositadas sobre o substrato e com um cilindro recoberto com um tecido (foi utilizado veludo neste estudo) o substrato é esfregado manualmente numa direção preferencial, criando assim microranhuras na lâmina de vidro.



**Figura 12:** Esquema experimental da montagem utilizada para a fabricação das microranuras, antes da formação dos filmes automontados de PAH com azocorante. (a) vista em perspectiva, e (b) vista lateral.

### 3.4 ESFREGAMENTO

O processo de esfregamento do filme PAH com azocorante sobre o substrato através da técnica LBL também foi realizado como mostra a figura 12. Neste caso, tomando a precaução do cilindro recoberto com veludo tocar levemente à superfície do filme para fazer um esfregamento suave (sem realizar muita pressão) para evitar remoção do material, visando apenas criar uma anisotropia no filme.

É importante perceber que a ranhura é fabricada antes da deposição do filme, logo, não há risco de contaminação do mesmo, comparando com o esfregamento que é realizado após o filme formado.

### 3.5 PREPARAÇÃO DAS CELAS

Neste trabalho vamos estudar a competição entre os dois potenciais de alinhamento distintos, ou seja, vamos induzir duas direções diferentes de alinhamento ao CL. Em uma cela vamos estudar o processo de competição devido à ranhura (construída antes da formação do filme) e outra devido ao fotoalinhamento, e investigar a direção da orientação obtida pelo diretor CL. Da mesma forma, em outra cela será feito uma competição entre a direção de orientação induzida ao diretor



devido ao processo de esfregamento do filme (já formado sem microranhuradas) e a direção de orientação induzida pela fotoisomerização do azocorante.

Para estudar a concorrência no alinhamento induzido ao diretor devido as duas direções distintas de tratamentos de superfície, montamos celas com lâminas paralelas entre superfícies. As celas foram construídas com uma das superfícies contendo um filme de PMMA (poly (methyl) metacrilato), e a outra superfície revestida com filme automontado de PAH com azocorante. A deposição do filme de PMMA foi feita utilizando a técnica *spin coating*, ajustando os parâmetros de tempo em 30 segundos a 3000 rotações por minuto (rpm), para uma concentração de 1% em massa, usando clorofórmio como solvente. Em seguida, foram aquecidos durante aproximadamente 1 hora em um forno a 50° para evaporação total do solvente. Foram utilizados espaçadores de 11 $\mu$ m para manter o espaçamento entre as lâminas, em seguida as laterais da cela foram vedadas com cola Araldite. O CL (E7) foi inserido por capilaridade à temperatura ambiente. Para descobrir a direção de orientação induzida ao diretor, utilizamos a Técnica de Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP) que será descrita na seção 3.7.

### **3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES AUTOMONTADOS**

#### ***3.6.1 Espectroscopia na região do UV-VIS***

De acordo com as condições experimentais descritas acima, foram preparados filmes de 10 até 76 bicamadas para um filme de PAH/By, de 2 até 15 bicamadas para PAH/CR em substratos de vidro e filmes de 2 até 10 bicamadas em fibras ópticas. Foram realizadas medidas de espectroscopia no UV-VIS na caracterização das soluções do azocorante e no monitoramento do crescimento dos filmes durante o processo de deposição das bicamadas. As medidas de absorção foram realizadas com um espectrofotômetro Ocean Optics USB4000 existente em nosso grupo de pesquisa.

#### ***3.6.2 MEV***

Medidas de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da

Universidade Federal de Santa Catarina para analisar as fibras óticas microestruturadas. O aparelho utilizado para obtenção das medidas foi o JEOL JSM-6390LV Scanning Electron Microscope, que é um microscópio de varredura convencional com filamento de tungstênio; voltagem de aceleração: 0.5 a 30KV; Magnificação 25x a 300000x; Resolução alta tensão: 3nm e baixa tensão: 4nm; Modo baixo vácuo incluído – Permite observar com excesso de água; Acomoda amostras de até 15 cm de diâmetro. Esses dados foram obtidos no site do LCME: <http://www.lcme.ufsc.br> .

### **3.6.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)**

Nos últimos anos, a técnica de microscopia de força atômica (*atomic force microscopy* – AFM), tem se tornado, uma das principais ferramentas na análise de superfícies de materiais sólidos, com resoluções que podem atingir escalas nanométricas. A técnica baseia-se na varredura da superfície do material por uma ponta de prova (que chamaremos de ponteira) registrando-se as forças de atração e repulsão que esta sofre, devido ao contato (físico ou não) com a superfície.

Os modos de fazer as imagens referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a ponteira e a amostra, no momento da varredura, e às formas de movimentar a ponteira sobre a superfície a ser estudada. Esses modos podem ser divididos em três tipos: operação em contato, não-contato e *Tapping Mode (Intermitente)*. A escolha do modo apropriado depende da aplicação específica que se deseja fazer. O *Tapping Mode* (modo intermediário entre o contato e o não-contato) é recomendado para obter imagens de materiais mais “macios” como, por exemplo, polímeros. Não é recomendado utilizar a operação em contato para amostras macias, porque a ponta pode danificar a amostra. Ao passar a sonda por diferentes regiões da amostra, revela-se a morfologia, que permite determinar rugosidade da superfície.

Em nosso trabalho, a espessura e a morfologia dos filmes foram analisados utilizando um AFM, modelo Nanosurf Easyscan, existente em nosso grupo de pesquisa. A figura 13 ilustra esse equipamento.

As medidas de espessura dos filmes foram obtidas fazendo um risco (com uma agulha), suficientemente profundo para se atingir a superfície do substrato, formando dessa maneira um degrau. Durante a medida a ponteira percorre a superfície do filme medindo o degrau entre o risco e a região vizinha que contém o filme, determinando deste modo a espessura.

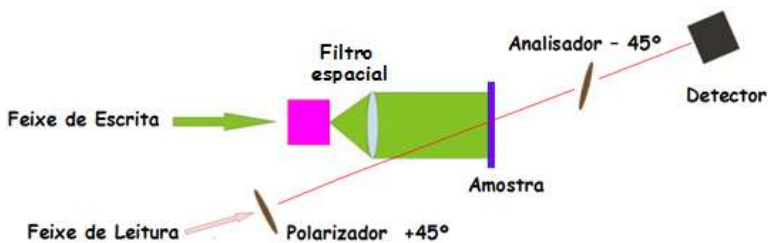


**Figura 13:** AFM Nanosurf Easyscan 2,0 utilizado nas medidas de morfologia e espessura.

As medidas de espessura foram realizadas para filmes de 5, 10 e 20 bicamadas para os valores de pH das soluções aproximadamente 8, e de 10 bicamadas para pH em torno de 10. Medidas de rugosidade foram feitas para filmes de 5,10 e 20 bicamadas (para pH fixo em 8) e também variando o pHs dos filmes em torno de 3,5 e 8 (para um número fixo de 5 bicamadas). Foi utilizado o modo Tapping, com velocidade de 1 linha por segundo, resolução de 256 x 256 linhas, variando-se o tamanho da imagem conforme necessário.

### 3.6.4 Medidas de Fotoalinhamento

O fotoalinhamento foi medido com o aparato experimental mostrado na figura 14. A técnica experimental consiste em colocar a amostra entre dois polarizadores cruzados no caminho de um laser de leitura cujo comprimento de onda não seja absorvido pelo material, enquanto outro laser (escrita) irradia a amostra com comprimento de onda absorvido pelo material da amostra incidindo nesta no mesmo ponto do laser de leitura.



**Figura 14:** Mostra o aparato experimental utilizado para induzir o fotoalinhamento cromóforos de azobenzenos.

Neste esquema, o laser de estado sólido, operando com comprimento de onda  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , é o feixe de escrita (verde). Esse feixe incide em um conjunto formado por um pequeno orifício e uma lente arranjados de tal maneira a expandir e uniformizar o feixe de luz. Esse conjunto é conhecido como filtro espacial. O orifício tem a função de limitar o feixe de luz, permitindo apenas que a parte central do feixe atravesse o dispositivo, obtendo-se assim um feixe homogêneo. Um feixe luminoso de baixa intensidade de He:Ne (com comprimento de onda  $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) atua como feixe de leitura (vermelho), monitorando em um software o aumento da birrefringência da amostra através da medida de transmitância no filme de azocorante. O laser de leitura está polarizado com um ângulo de  $45^\circ$  em relação a direção de polarização da luz (laser de escrita). A luz atravessa a amostra e incide em um segundo polarizador que está cruzado com o primeiro polarizador. A fração de luz incidente que atravessa esse segundo polarizador e incide no detector depende da birrefringência induzida na amostra. Os polarizadores são posicionados a  $+45^\circ$  e  $-45^\circ$ , porque a direção de polarização do laser de escrita é  $0^\circ$ , então as moléculas se alinharão a  $90^\circ$ .

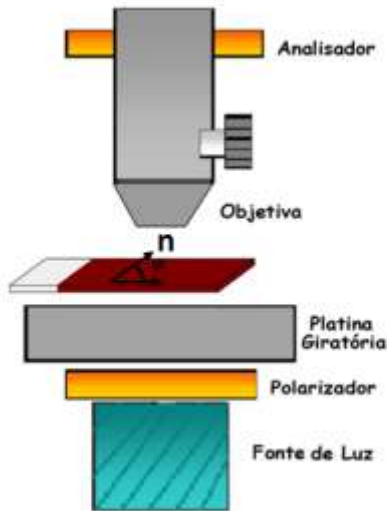
O procedimento para o armazenamento óptico é realizado de seguinte maneira: primeiramente ligamos o feixe de leitura (vermelho) e iniciamos a aquisição via software, com a fonte de escrita ainda desligada, como o feixe de leitura que passa pela amostra está localizado entre os polarizadores cruzados, um mínimo de luz chega ao detector. Após aproximadamente 15 segundos (para observar se os dados estão sendo capturados via software), liga-se o laser de escrita, dando início ao processo de fotoalinhamento na superfície do filme, induzindo uma birrefringência na amostra, que produz um alinhamento a  $45^\circ$  dos polarizadores e dessa forma gradualmente aumentando a intensidade de luz que chega ao detector. A irradiação é feita até que o valor de transmitância atinja um valor máximo, conhecido como valor de saturação da transmitância. Esse valor de saturação depende principalmente da quantidade de cromóforos presentes no filme, da intensidade, e do tempo de irradiação. Quando desligamos a fonte de escrita observa-se um fenômeno de relaxação da orientação dos cromóforos, caracterizado pela diminuição da transmitância medida, entretanto um número considerável de moléculas mantém sua orientação, ou seja, tem-se um armazenamento óptico de informação. O alinhamento gravado anteriormente na amostra pode ser completamente apagado por aquecimento ou pela incidência de luz circularmente polarizada.

### 3.7 TÉCNICA DE MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA (MOLP)

Este método é o mais utilizado na caracterização de propriedades dos CLs. Um MOLP possui um par de polarizadores acoplado ao microscópio, um dos polarizadores localizado abaixo do porta-amostra e o outro polarizador (denominado analisador) acima da lente objetiva. Ao cruzarmos os polarizadores, ou seja, polarizador e analisador ficam perpendiculares entre si, a luz emitida por uma fonte é inicialmente polarizada através do polarizador. A luz polarizada atravessa a amostra a ser estudada, passando em seguida pelo outro polarizador (analisador). No caso de materiais isotrópicos, é plausível esperarmos uma imagem completamente escura, ou seja, a luz é completamente extinguida no analisador, e conseqüentemente nenhuma intensidade de luz é transmitida pelo microscópio. Porém, no caso de materiais anisotrópicos, a luz não é extinta, chegando ao observador. A anisotropia óptica permite que passe alguma componente da luz, formando uma imagem denominada textura. Se a amostra possuir uma orientação planar homogênea, e esta direção estiver paralela a um dos polarizadores, uma imagem totalmente escura é observada. Porém se a amostra estiver em qualquer outra posição relativa aos polarizadores, uma região clara é observada. Quando estiver alinhada em uma direção de  $45^\circ$  em relação aos polarizadores, um máximo de luz é transmitido pelo microscópio.

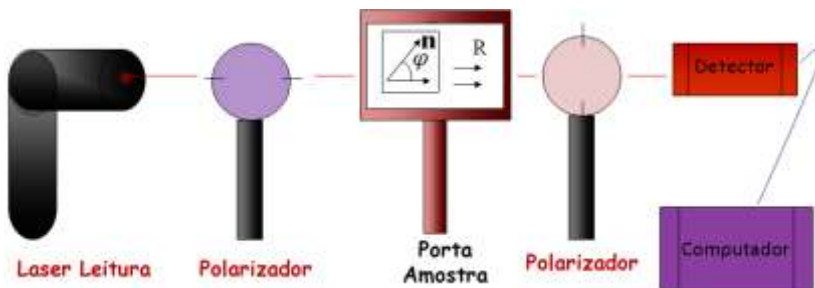
Utilizamos a técnica de transmissão de luz polarizada para identificar a direção que o diretor do CL(n) adotou na competição fotoalinhamento x ranhura ou esfregamento. Utilizamos essa técnica com aparatos experimentais distintos, mas com os mesmos princípios. No primeiro foi utilizando um microscópio ótico onde a amostra é colocada entre dois polarizadores cruzados e o detector é o nosso olho; No segundo foi utilizando uma mesa ótica onde a amostra também é colocada entre dois polarizadores cruzados, porém utiliza-se um laser de leitura incidindo em um detector.. Descreveremos a seguir cada um.

Primeiro Método: Inserimos nossa amostra (uma cela de lâmina paralela como a descrita na seção 3.5) entre os polarizadores cruzados (polarizador  $0^\circ$  e analisador  $90^\circ$ ). Giramos a amostra, mantendo os polarizadores cruzados, até encontrar um ponto de mínimo de luz transmitida no microscópio, o valor do ângulo medido ao girar a amostra corresponde à direção adotada pelo diretor. Uma esquematização do método é ilustrada na figura 15.



**Figura 15:** Utilização do MOLP para determinação da orientação induzida ao CL no processo de competição fotoalinhamento x Ranhura ou esfregamento.

Segundo Método: Este método consiste em colocar a amostra entre dois polarizadores cruzados, da mesma forma como no MOLP, mas agora um laser atravessa o sistema e incide sobre um detector de intensidade acoplado ao computador. A amostra é posicionada inicialmente com a direção da ranhura (ou esfregamento) paralela ao polarizador e essa posição é definida como  $0^\circ$  (Ver montagem experimental figura 16):



**Figura 16:** Representação da montagem com mesa ótica para estudo da competição de orientação.

A amostra é girada de 3 em 3 graus (no sentido horário) e os valores de intensidade são capturados, quando a intensidade de luz que chega ao detector se tornar mínima sabe-se que o diretor está paralelo ao polarizador e assim determinamos o ângulo de orientação adotado pelo diretor. Um gráfico do ângulo medido será mostrado em resultados na seção 4.3.3.

### 3.8 TÉCNICA EXPERIMENTAL PARA DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ANCORAMENTO

A energia de ancoramento dos azocorantes CR e BY foi obtida através do método da cela híbrida [40], que consiste em montar uma cela, utilizando duas lâminas sobrepostas com as direções de alinhamento impostas pelas superfícies de contorno perpendiculares entre si, como exemplificado na figura 17. Uma das superfícies foi revestida com um material que garantisse uma condição de contorno que correspondesse a uma energia de ancoramento forte. O material escolhido foi o *polyvinyl alcohol* (PVA). A deposição do filme foi feita utilizando a técnica *spin coating*, ajustando os parâmetros de tempo em 30 segundos a 3000 rotações por minuto (rpm), para uma concentração de 1% em massa, usando água como solvente. Em seguida, foram aquecidos durante aproximadamente 1 hora em um forno a 90°C para evaporação total do solvente. Realizamos o processo de esfregamento no PVA em uma dada direção, induzindo o alinhamento das moléculas de CL nesta direção para impor um ancoramento forte ao CL ( $W_{\phi} \approx 1,5 \times 10^{-5} \text{ J/m}^2$ ) [41]. A outra superfície possuía o filme de azocorante fotoalinhado sob estudo. Montamos a cela de modo que a direção do fotoalinhamento ficasse perpendicular a direção do esfregamento da PVA. Foram utilizados espaçadores de  $11\mu\text{m}$  para fixar a separação entre as lâminas e em seguida vedamos as laterais da cela com cola Araldite e inserimos o CL (E7) por capilaridade na temperatura ambiente (24°).

Utilizamos a técnica de MOLP para encontrar o ângulo de *twist* ( $\phi$ ), que representa o ângulo de torção induzido ao CL no volume da amostra. A medida no MOLP é feita introduzindo-se a amostra entre o polarizador e o analisador, de modo que a direção de esfregamento do PVA fique paralela ao polarizador. Dessa forma, a direção de alinhamento do CL no azocorante pode ser obtida girando-se o

analisador até encontrar a condição de máximo de luz transmitida. O ângulo entre a direção de alinhamento imposta pelo PVA (considerando que nessa superfície a energia de ancoramento é muito forte) e a direção de alinhamento encontrada no azocorante, representa  $\varphi$ .

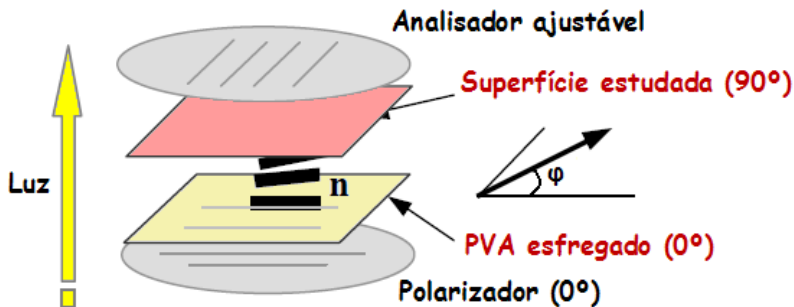


Figura 17: Esquema do método da cela híbrida (também conhecida como cela nemática torcida).

Quando a energia de ancoramento na superfície da amostra estudada também é forte, espera-se  $\varphi \approx 90^\circ$ , o que significa um “*twist*” total. No entanto, se a energia de ancoramento é muito fraca espera-se  $\varphi \approx 0^\circ$ , o que significa que em toda a amostra (inclusive na superfície investigada) o diretor assume a direção de alinhamento imposta pela superfície com PVA.

### 3.9 CONSTRUÇÃO DO DISPLAY DE CRISTAL LÍQUIDO

A seguir serão descrito os materiais que utilizamos para a preparação das celas de CL e o procedimento que realizamos na construção de um display.

Lâminas de vidro recobertas com ITO (Indium Tin Oxide) (um material transparente condutor que permite aplicação de tensão entre as lâminas) foram cortadas em pedaços de  $1,5\text{cm} \times 2,5\text{cm}$ , lavadas conforme descrito anteriormente e sobre elas depositado filme LBL de PAH/CR.

A cela foi montada logo após o fotoalinhamento, sobrepondo as lâminas com a superfície recoberta com ITO no lado interno, de modo

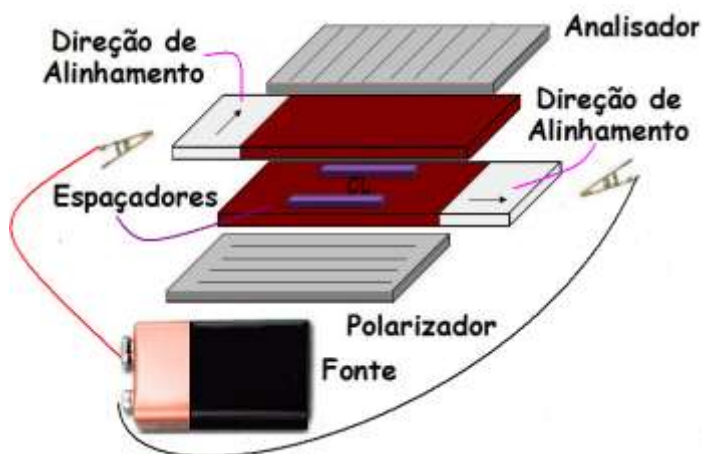


que as direções de fotoalinhamento das lâminas inferior e superior fossem perpendiculares entre si. Como em algumas amostras nem toda a cela foi irradiada, foi tomado cuidado na hora de montar a cela, sobrepondo as regiões fotoalinhadas.

Foram utilizados espaçadores (de Mylar) com  $6\mu\text{m}$  de espessura para fixar a separação entre as lâminas, e as laterais da cela foram vedadas com cola Araldite, deixando as outras duas extremidades abertas para inserção do CL. O CL utilizado foi o E7, e inserido por efeito de capilaridade à temperatura ambiente.

Foi utilizado uma bateria de 9 Volts para aplicar a tensão entre as lâminas. Também foram necessários dois pedaços de fio, onde as extremidades dos mesmos foram soldados sobre um prendedor (jacarezinho) para o contato elétrico sobre o recobrimento de ITO e a outra extremidade dos fios foi conectada à bateria.

Para finalizar a construção do display de CL, foram utilizados polarizadores lineares, com os eixos óticos paralelos a direção do fotoalinhamento de cada uma das lâminas. A figura 18 ilustra esquematicamente a montagem do display.



**Figura 18:** Esquema da montagem de um display de cristal líquido.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

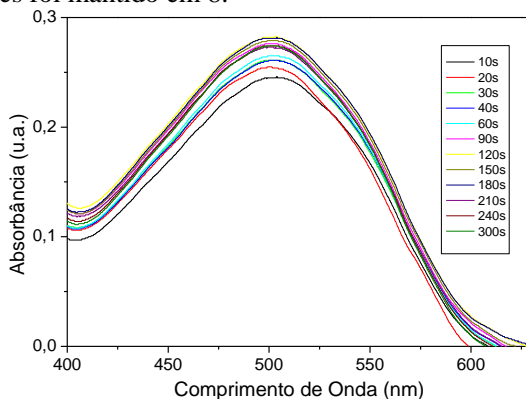
### 4.1. ESPECTROSCOPIA NO UV-VIS

Os filmes de PAH com os azocorantes foram fabricados segundo os parâmetros especificados no capítulo 3. Nesta seção vamos mostrar a caracterização óptica dos filmes LBL produzidos. Foram realizadas medidas de espectroscopia UV-VIS para monitorar o crescimento dos filmes em função do número de bicamadas, variamos os tempos de imersão para encontrar o tempo de saturação de deposição das bicamadas e também foi realizado um estudo da variação do pH em solução e em forma de filme para os azocorantes CR e BY.

#### 4.1.1 Variação do tempo

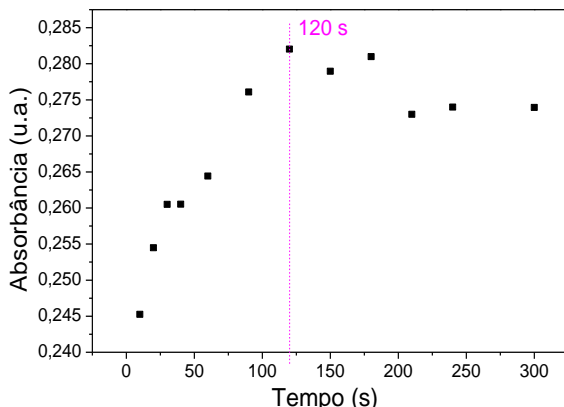
O objetivo desse estudo foi investigar o tempo de saturação para a formação das bicamadas, ou seja, encontrar o tempo mínimo em que a superfície fica completamente adsorvida de moléculas.

O processo foi monitorado por medidas de absorção dos filmes, pois é esperado que a partir do tempo de saturação a absorção permaneça constante. A figura 19 mostra o espectro de absorção dos filmes onde foram depositadas 5 bicamadas variando o tempo de imersão nas soluções de PAH e CR entre 10 segundos e 300 segundos, e foi fixado o tempo da imersão nas soluções lavagem em 1 minuto. O pH das soluções foi mantido em 8.



**Figura 19:** Espectro de absorção dos filmes, de 5 bicamadas de PAH/CR com variação do tempo de imersão.

A figura 20 mostra o valor do máximo de absorbância, em 500 nm, em função do respectivo tempo de imersão. Pode-se observar que o tempo de saturação para os filmes de PAH/CR é cerca de 120 segundos. Para o filme de PAH/BY o tempo de saturação encontrado foi de 180 segundos.

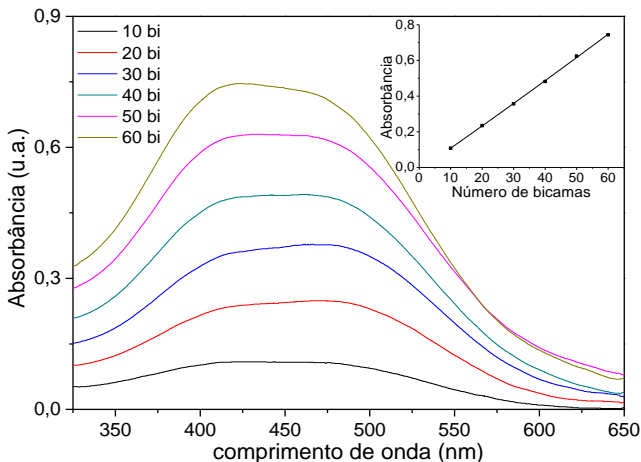


**Figura 20:** Espectro de absorbância, no comprimento de onda de máxima absorção, em função do tempo para os filmes de PAH/CR.

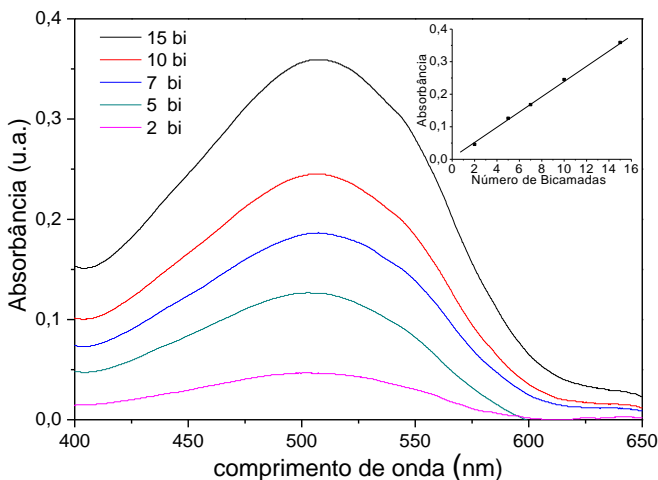
A partir daí em todos os filmes fabricados consideramos um tempo de inserção de 120 s para o PAH/CR e de 180 s para o PAH/BY.

#### **4.1.2 Variação do número de bicamadas**

O crescimento dos filmes de PAH com os azocorantes também foi estudado com medidas de absorção à medida que depositávamos as bicamadas. A figura 21 e a figura 22 mostram os espectros de absorção, variando o número de bicamadas para os filmes de PAH/BY e PAH/CR respectivamente. O pH das soluções foi mantido fixo em pH=8.



**Figura 21:** Espectro de absorção UV-VIS do filme de PAH/BY com variação do número de bicamadas. Inserido está a absorbância a 450 nm, em função do número de bicamadas.



**Figura 22:** Espectro UV-VIS do filme de PAH/CR com variação do número de bicamadas. Inserido na está a absorbância a 500 nm, em função do número de bicamadas.

A inserção na figura 21 e figura 22 mostra o processo de crescimento dos filmes monitorado pelo pico de máxima absorbância em 450 nm para o BY e 500 nm para o CR, em função do número de

bicamadas. O comportamento linear da curva para os dois compostos indica que o processo de adsorção ocorre de maneira homogênea, com uma mesma quantidade de material adsorvido a cada etapa de deposição de bicamadas.

#### ***4.1.3 Variação do pH***

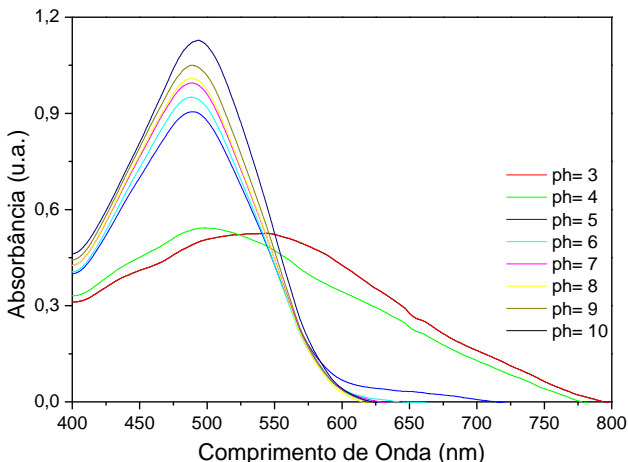
Mudanças de cor são verificadas em muitos corantes, e alguns deles são utilizados como indicadores de pH. Foi observado uma mudança de cor nas soluções do BY e do CR, devido a alterações no pH. O BY apresenta uma cor amarelada para baixos pHs, laranja para  $\text{pH}=7$  (neutro) e vermelha para altos pHs. O CR apresenta uma mudança de cor do vermelho para o azul escuro com a diminuição do pH. Portanto, o CR e BY, poderiam ser bons candidatos para aplicações em sensores de pH.

Através de análises a respeito do que está acontecendo com o pico de máxima absorvância do espectro das soluções de CR, que vamos mostrar a seguir, é possível observar esta mudança causada pela variação no pH.

Para o CR foram realizadas medidas de variação do pH, de três maneiras distintas: i) em forma de solução, dissolvido em água; ii) em forma de filme; iii) variando o pH da solução teste, e medindo a absorção de um filme de 5 bicamadas após mergulhado nas soluções. Detalharemos essas três maneiras a seguir.

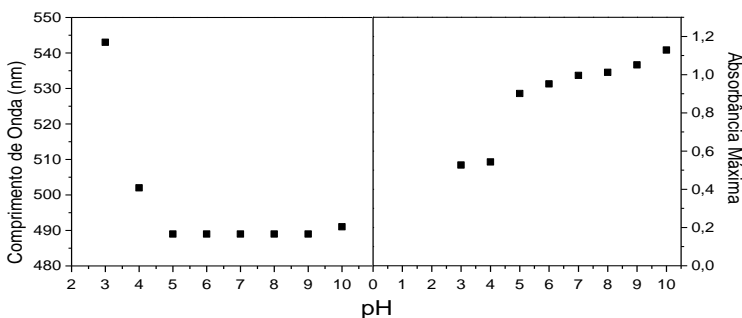
##### **i) Variação do pH para CR em solução.**

Na figura 23 estão os espectros eletrônicos de absorção das soluções aquosas em vários pHs. Podemos observar que para valores de pHs acima de 5 o pico de máxima absorvância do material ocorre no mesmo comprimento de onda, porém para pH abaixo de 4 ocorre um deslocamento do pico de máxima absorvância, para maiores comprimentos de onda.



**Figura 23:** Espectros eletrônicos de absorção do CR em soluções aquosas para diversos valores de pH.

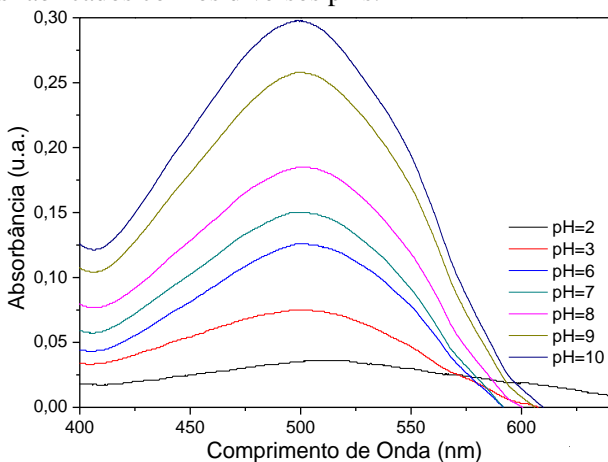
A Figura 24 mostra no lado esquerdo o gráfico do comprimento de onda no pico de máxima absorção em função do pH, onde podemos observar que para pH em torno de 3 o material absorve aproximadamente em 543 nm e para pH em torno de 4 em 502 nm. Para os pHs acima de 5, o material absorve de forma constante em 490 nm, sendo que existe um aumento na absorção a medida que o pH das soluções aumenta, o qual está sendo mostrado no lado direito da figura 24.



**Figura 24:** No lado esquerdo temos o gráfico do comprimento de onda em função do pH e no lado direito temos os valores da absorbância no pico de máxima absorção em função do pH.

## ii) Variação do pH em forma de filme nanoestruturado de PAH/CR

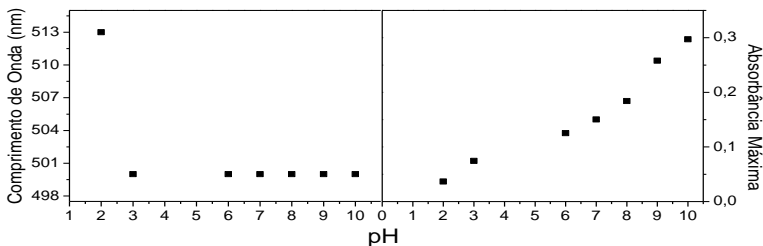
Foram depositadas 5 bicamadas de filmes de PAH/CR, variando o pH das soluções. De modo que, a cada deposição para um pH diferente, por exemplo, para  $\text{pH} = 2$ , as soluções de PAH, CR e as soluções lavagem foram ajustadas para ficarem todas com  $\text{pH} = 2$  e assim para os demais pHs, com exceção do  $\text{pH} 10$ , pois as soluções lavagem foram ajustadas com  $\text{pH} 8$ , e as soluções de PAH e CR em  $\text{pH} 10$ . Porém ao final da deposição das bicamadas foi medido o pH dessas soluções e todas apresentaram pHs próximos de 10. A figura 25 mostra o espectro com um pico de máxima absorção em cerca de 500 nm, para os filmes fabricados com os diversos pHs.



**Figura 25:** Espectro de absorção UV-VIS do filme de PAH com azocorante CR para diversos valores de pH em função do comprimento de onda.

Podemos observar no gráfico a esquerda da figura 26 que para pH acima de 3 o pico de máxima absorção ocorre em  $\lambda_{\text{máx}} = 500 \text{ nm}$  e abaixo de 3 ocorre um pequeno deslocamento para  $\lambda_{\text{máx}} = 513 \text{ nm}$ . O gráfico a direita da figura 26 mostra que existe um aumento na intensidade de absorção à medida que o aumentamos o pH das soluções na deposição dos filmes.

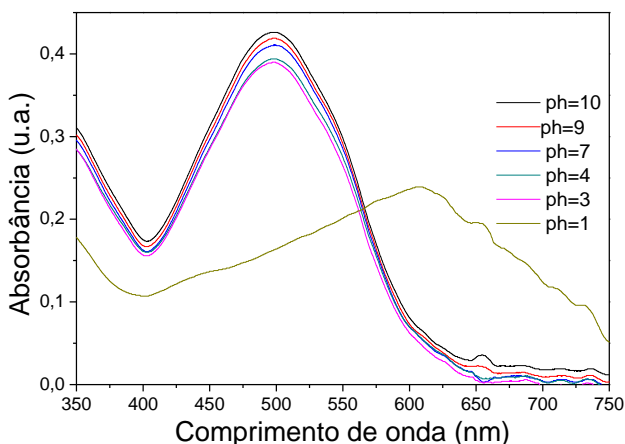




**Figura 26:** A esquerda temos o gráfico do comprimento de em função do pH e a direita temos os valores da absorbância no pico de máxima absorção em função do pH.

### iii) Variação do pH da solução teste para o filme de PAH/CR

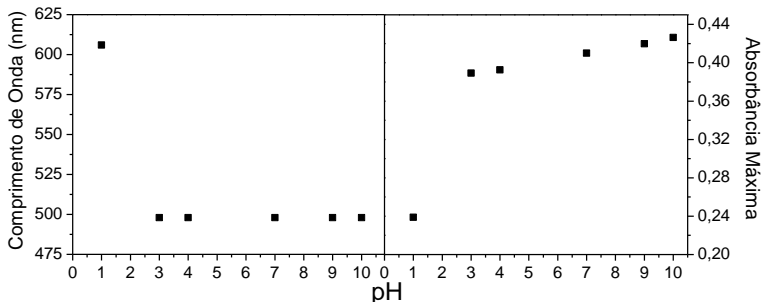
Para fazer a medida de espectroscopia UV-VIS, primeiramente depositamos 5 bicamadas de PAH/CR, fixando o pH em 8. O substrato com o filme depositado foi imerso por 30 segundos em um béquer com água deionizada (soluções teste), onde variamos o pH da água de 1 até 10, medindo dessa forma o espectro eletrônico de absorção para os diversos pHs, os quais é mostrado na figura 27.



**Figura 27:** Espectro de absorção UV-VIS do filme de PAH com CR imerso por 30 segundos em água com diversos valores de pH.

Com base no gráfico a esquerda da figura 28 é possível verificar uma absorção mais fortemente em  $\lambda_{\text{máx}} = 500 \text{ nm}$  de maneira constante para os valores de pH acima de 3 e para pH=1 ocorre um

deslocamento para  $\lambda_{\text{máx}} = 600 \text{ nm}$ . O gráfico a direita da figura 28 mostra que a absorbância diminui quando baixamos o pH da solução teste, existindo uma descontinuidade para pH abaixo de 3.



**Figura 28:** No lado esquerdo temos o gráfico do comprimento de onda em função do pH e no lado direito temos os valores da absorbância em função do pH.

Queremos enfatizar, que as soluções do filme de 5 bicamadas fabricado para esse estudo possuía pH=8, apresentando uma coloração vermelho fraco. Quando imerso em pH alto a variação da cor não era tão significativa quanto a imersão em pH baixo. Ao imergir a lâmina de 5 bicamadas por 30 segundos na solução lavagem com pH 3 e menores que 3 ocorria uma mudança de cor do filme na lâmina para um azul escuro, porém no secar a lâmina com jato de  $N_2$  e até chegar com a mostra no espectrofotômetro para realização da medida, o filme já havia retornado à cor vermelha. O único pH que conseguimos pegar a medida da cor azul escuro, foi para o pH=1, mas essa cor foi observada para os pHs 2 e 3 também, porém não foi possível medir o espectro em tempo.

A partir dos resultados acima pode-se ver que em todos os casos o comprimento de onda do máximo de absorbância é constante com a diminuição do pH até o valor pH=5 quando o CR está em solução e em torno de pH=3 quando adsorvido no filme automontado. Isto pode estar relacionado com a interação do CR com o PAH no filme, alterando seus níveis eletrônicos de energia.

Para determinar o comprimento de onda da luz que deve ser usado para a indução da birrefringência na amostra é imprescindível conhecer a região na qual o material absorve luz. Através da análise de nossos resultados mostrados acima, podemos dizer que o CR em solução aquosa e em forma de filme LBL, absorvem em torno dos comprimentos de onda 490 nm e 500 nm respectivamente, para pHs acima de 5. A

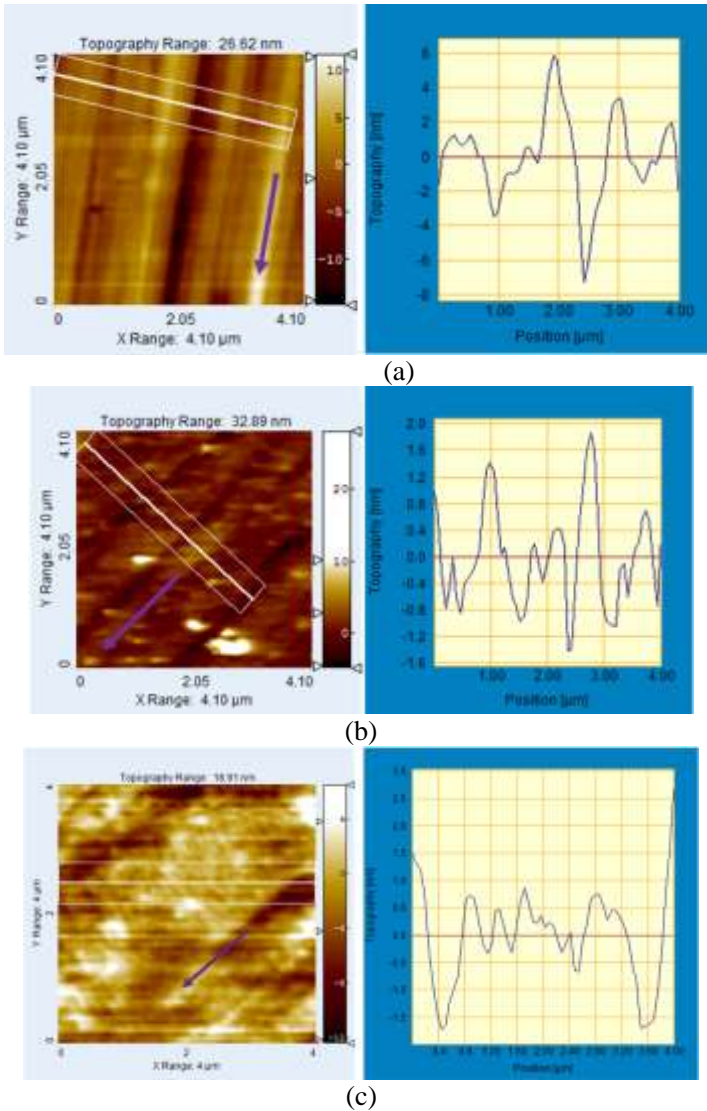
medida do espectro eletrônico de absorção do BY mostra que este material absorve em aproximadamente 450 nm. Portanto, como os espectros de absorção para o CR e para o BY mostraram que a luz é fortemente absorvida aproximadamente em 500 nm e em 450 nm, respectivamente, utilizar um laser que emite em 532 nm para indução da birrefringência está dentro do espectro de absorção do CR e do BY e condizente com nosso trabalho. Assim como, para monitoração, a luz deve ser pouco absorvida para não interferir no processo de escrita. Nesse caso, utilizamos um laser de hélio-neônio, que produz luz num comprimento de onda de 632,8 nm e que podemos perceber que é muito pouco absorvido pelos azocorantes.

## 4.2 MEDIDAS AFM

Nesta seção vamos apresentar os resultados obtidos pela técnica de AFM realizadas no estudo da morfologia dos substratos, da espessura e rugosidade dos filmes.

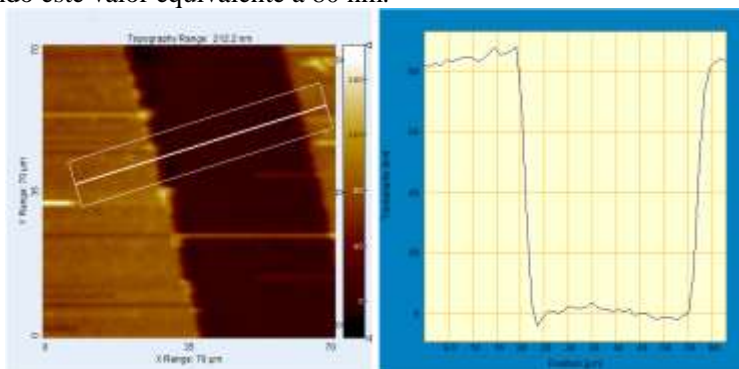
A figura 29 (a, b e c) mostra as imagens topográficas obtidas pela técnica de AFM sobre os tratamentos de superfície realizados. Podemos observar na parte esquerda que existem canais na superfície, criados pelos tratamentos de superfície, sendo indicados pelas setas em cada imagem. À direita das figuras realizamos um corte transversal para quantificar esses canais.

A figura 29(a) representa as ranhuras criadas na superfície de vidro pelo esfregamento com as esferas de sílica com  $1\mu\text{m}$  de diâmetro, onde percebemos que os canais tem cerca de 500 nm de diâmetro e profundidade média de 4 nm. Na figura 29(b) foi depositado um filme de 10 bicamadas de PAH/BY sobre as ranhuras, neste caso, como era de se esperar, ocorreu uma diminuição na amplitude média dos canais para 1 nm. Já a figura 29(c) representa os canais criados pelo esfregamento de um filme automontado de PAH/CR de 10 bicamadas previamente depositadas sobre uma lâmina de vidro, onde percebe-se canais da ordem de 400 nm com profundidade em torno de 1,5 nm.



**Figura 29:** Imagem no AFM. A esquerda temos em (a) a imagem da lâmina de vidro com ranhura, em (b) o substrato de vidro com filme depositado sobre a ranhura e em (c) esfregamento feito na superfície do filme de PAH/BY (filme apenas esfregado, sem microranhuras). As setas em cada imagem representam as direções que foram realizados os tratamentos de superfície. A direita é mostrado um corte transversal especificando o tamanho dos canais produzidos na superfície dos substratos.

A figura 30 mostra como foi realizada a medida da espessura do filme de PAH/CR, de 10 bicamadas com  $\text{pH} = 10$ . No lado esquerdo da figura 30 pode-se observar a topografia do filme, onde as regiões mais claras são correspondentes à superfície que contém o filme e a parte escura onde o filme foi removido. Um corte transversal entre o canal e as regiões vizinhas onde contém o filme foi feito para encontrar a espessura do filme, e o resultado é mostrado no lado direito da figura 29, sendo este valor equivalente a 80 nm.



**Figura 30:** A esquerda a topografia do filme, onde foi traçada uma reta, atravessando o degrau; a direita o valor da espessura medida a partir do degrau entre o risco e a região vizinha que contém o filme.

A tabela 1 mostra os valores encontrados para a espessura dos filmes LBL de PAH/CR para  $\text{pH} = 8$ , onde foi variado o número de bicamadas.

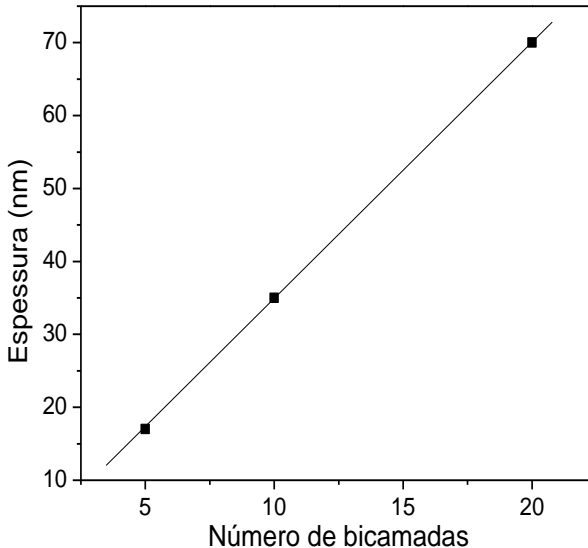
**Tabela 1:** Valores das mediadas AFM para espessuras do filmes de PAH/CR.

Número de bicamadas	Espessura	pH
5	17 nm	8
10	35 nm	8
20	70 nm	8
10	80 nm	10

Comparando os valores encontrados para os filmes de 10 bicamadas para dois pHs diferente (8 e 10), podemos observar pela tabela 1 que a espessura do filme aumenta com o aumento do pH, este

resultado concorda com resultados encontrados na literatura [23].

Através dos valores mostrados na tabela 1, para  $\text{pH}=8$ , montamos o gráfico da figura 31 onde se pode observar que o valor da espessura aumenta linearmente com o número de bicamadas, concordando com a variação linear da absorção com o número de bicamadas.



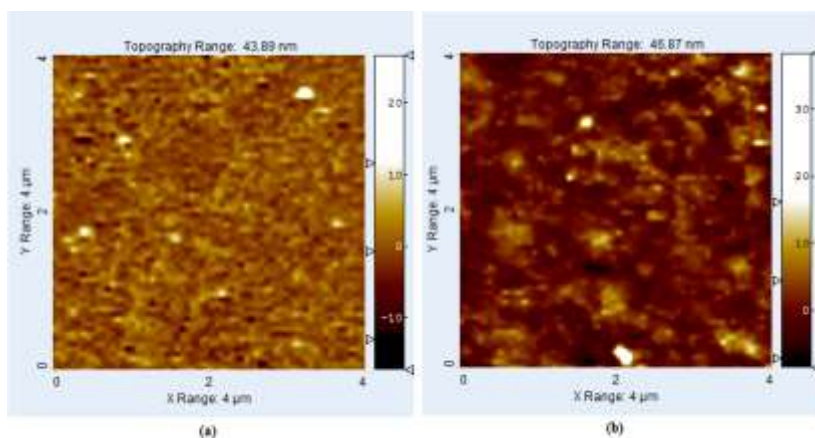
**Figura 31:** Medida da espessura em função do número de bicamadas.

Outro estudo neste trabalho utilizando a técnica AFM, foi a medida da rugosidade dos filmes em função do  $\text{pH}$  e do número de bicamadas. A tabela 2 mostra os valores encontrados e a figura 32 (a e b) mostram a imagem da topografia para dois filmes de PAH/CR utilizados para encontrar o valor da rugosidade.

Pelos resultados listados na tabela 2 podemos perceber que para os filmes LBL de PAH/CR a rugosidade diminui com o aumento do  $\text{pH}$ , mas aumenta a medida que aumentamos o número de bicamadas para um  $\text{pH}$  fixo.

**Tabela 2:** Valores das mediadas AFM da rugosidade dos filmes de PAH/CR, para alguns pHs e para diferentes bicamadas.

pH	Número de bicamadas	Rugosidade
3	5	2,84 nm
5	5	1,43 nm
8	5	1,39 nm
8	10	2,70 nm
8	20	4,45 nm



**Figura 32:** Imagens AFM da topografia dos filmes de PAH/CR, onde em (a) foram depositadas 5 bicamadas com pH=5 e em (b) 10 bicamadas com pH=8.

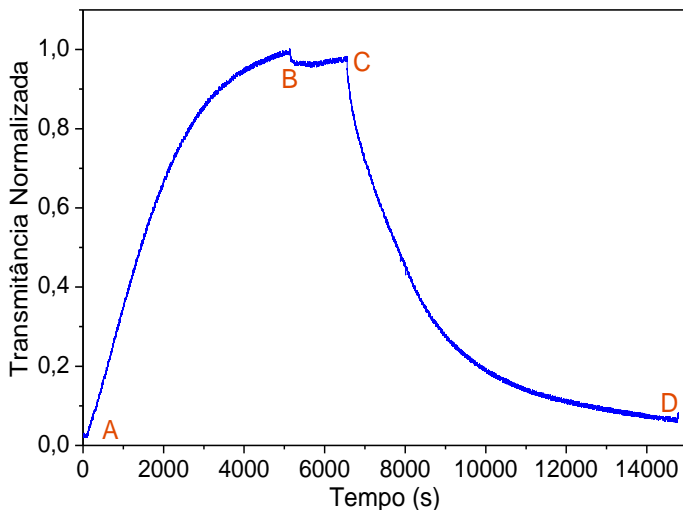
### 4.3 FOTOALINHAMENTO

O alinhamento foto-induzido das moléculas de CL tem recebido muita atenção devido ao fato do método não exigir contato mecânico com o substrato, à sua alta reprodutibilidade, reversibilidade e excelente uniformidade. Vários métodos de fotoalinhamento têm sido propostos, entre eles o método foto-isomerização *trans-cis-trans* de grupos azocorante, que foi o método que utilizamos neste trabalho [9].

O estudo do fenômeno de fotoalinhamento ou armazenamento óptico pode ser feito através da birrefringência induzida ao filme, causada pelo alinhamento dos grupos azo. A princípio, o material se encontra com os grupos azobenzenos distribuídos com ordenação

aleatória na superfície do filme. Conforme o tempo de exposição vai aumentando, maior é o número de moléculas alinhadas perpendicular à direção de polarização da luz incidente, e maior é a birrefringência induzida no filme. A birrefringência é detectada pela mudança na intensidade de luz transmitida pelo feixe de leitura polarizado, que chega ao detector.

Na curva típica de armazenamento óptico, mostrada na figura 33 para um filme de PAH/CR depositado através da técnica LBL, praticamente nenhuma transmissão é observada no filme entre os dois polarizadores enquanto o laser de escrita está desligado, indicando a orientação aleatória dos cromóforos no filme (ponto A). Quando o laser de escrita é ligado há um aumento no sinal transmitido, que é proporcional à birrefringência, chegando ao ponto B (escrita) em que existe uma quantidade de cromóforos orientados em um patamar quase de saturação do efeito de fotoisomerização. Quando o laser é desligado no ponto B, a transmissão decai para o ponto C, porém muitas moléculas mantêm o alinhamento. Incidindo-se luz circularmente polarizada no instante C, as moléculas voltam a posições aleatórias no, ponto D.

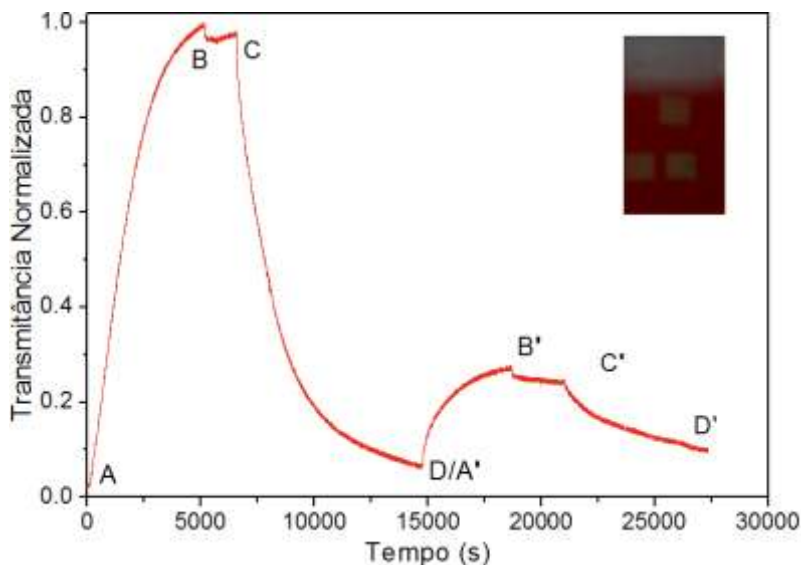


**Figura 33:** Curva de fotoalinhamento e apagamento da informação para um filme LBL PAH/CR. No trecho AB está acontecendo alinhamento das moléculas do azo, no trecho BC quando a exposição a luz linear polarizada é desligada e no trecho CD o apagamento através da incidência de luz circular polarizada.



Uma importante aplicação para estudo do fotoalinhamento está no fato de poder registrar uma memória óptica, ou seja, podemos gravar uma informação no filme através da incidência de luz linearmente polarizada, pois esses filmes são fotossensíveis e essa informação é mantida como mostram os trechos ABC. Essa informação pode ser apagada como mostra o trecho CD da figura 33.

O fotoalinhamento pode ser um processo reversível, ou seja, podemos gravar uma informação, apagar e gravar outra. Novamente realizamos o processo de escrita e apagamos esse fotoalinhamento em um filme automontado de PAH/CR, em seguida realizamos um novo alinhamento (pontos A', B', C' e D') na mesma região que a anterior e o resultado é mostrado na figura 34.

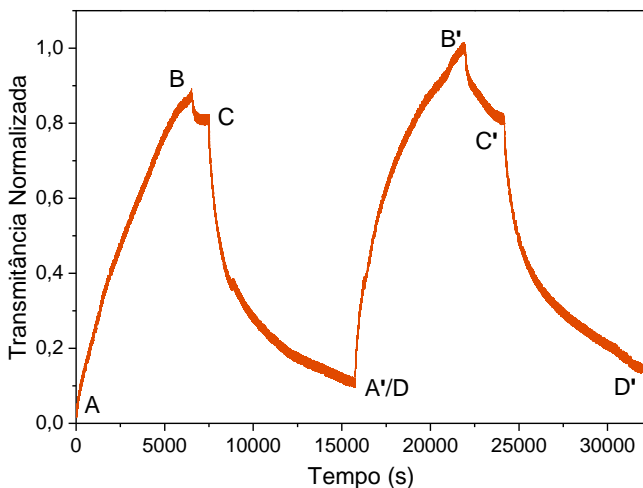


**Figura 34:** Gráfico da transmitância em função do tempo de exposição durante dois processos de fotoalinhamento e apagamento do alinhamento consecutivos em um filme de PAH/CR. A imagem acima é a foto do mesmo filme com regiões irradiadas (quadrados claros).

Podemos observar na figura 34 que o segundo processo de escrita não foi tão eficiente quanto o primeiro. Esses resultados foram encontrados para várias medidas. Após o fotoalinhamento dos filmes de PAH/CR pode-se observar visualmente uma mudança de cor no filme; o filme inicialmente vermelho torna-se mais transparente. Uma foto do substrato que contém o filme PAH/CR é mostrada na parte superior da

figura 34, onde os quadrados representam a parte irradiada. Na literatura encontramos resultados para filmes LBL de PDAC/CR, que foram submetidos ao processo de inscrição de grades de relevo, sendo que por meio de medidas de microscopia Raman observou-se um processo de degradação nas regiões irradiadas [24]. Porém, queremos enfatizar que os primeiros fotoalinhamentos se mostram muito eficientes.

Realizamos esse mesmo estudo para o filme de PAH/BY e o resultado é mostrado na figura 35, onde apresentamos o gráfico da medida da transmitância em função do tempo de exposição do filme ao primeiro processo de fotoalinhamento e apagamento, seguido de um novo fotoalinhamento (A', B', C' e D') na mesma região.



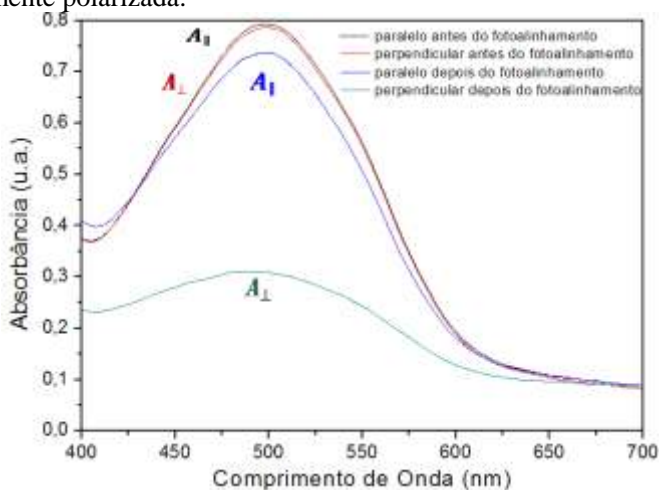
**Figura 35:** Ilustra o gráfico da transmitância em função do tempo de exposição durante o processo de fotoalinhamento e apagamento da orientação induzida no filme.

Na figura acima podemos observar que o processo de escrita e apagamento para o filme de PAH/BY é um processo reversível mais eficiente do que no filme de PAH/CR. Podemos armazenar uma informação, apagar e gravar outra informação sem perder nenhuma propriedade do filme. Realizamos esse procedimento para alguns filmes, e todos mostraram que a capacidade de armazenar as informações não é perdida nos processos de escrita e apagamento.

### 4.3.1 Anisotropia dos filmes

Neste estudo, nós investigamos a anisotropia fotoinduzida no plano dos filmes de PAH com azocorantes. Medimos o espectro de absorção UV-VIS com luz polarizada para avaliar a anisotropia no plano de orientação molecular dos filmes de PAH com os grupos azocorante CR e BY fotoalinados.

Nas figuras abaixo,  $A_{\perp}$  e  $A_{\parallel}$  são as medidas de absorção UV-VIS polarizadas perpendicularmente e paralelamente ao fotoalinamento, respectivamente. As figuras 36 e 37 mostram os espectros eletrônico de absorção UV-VIS para os filmes de PAH/CR e PAH/BY, antes do fotoalinamento e após serem expostos à luz linearmente polarizada.

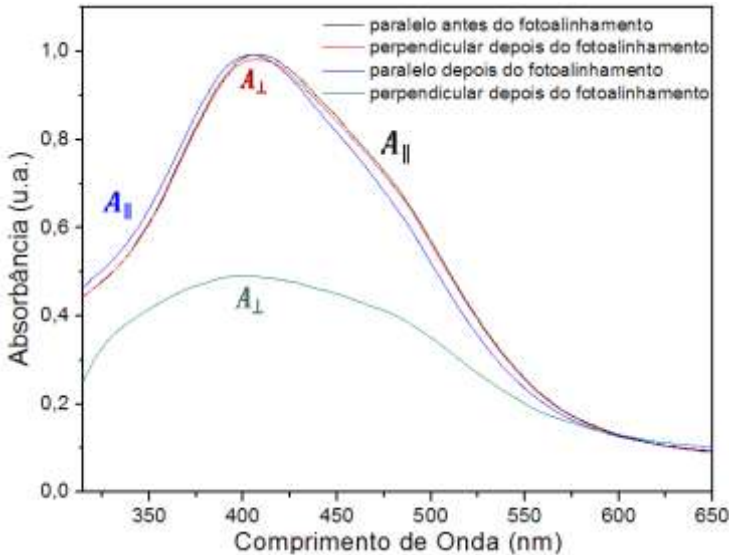


**Figura 36:** Espectro eletrônico de absorção UV-VIS das polarizações paralelas e perpendiculares em relação ao fotoalinamento para o filme de PAH/CR de 30 bicamadas.

Tanto para os filmes de PAH/CR como PAH/BY (figuras 36 e 37 respectivamente) percebe-se que antes do fotoalinamento os filmes eram praticamente isotrópicos, ou seja,  $A_{\parallel} \simeq A_{\perp}$ . Porém, após o fotoalinamento, uma anisotropia óptica é induzida onde  $A_{\parallel} > A_{\perp}$ .

Por meio da absorção polarizada podemos obter algumas informações importantes a respeito do ordenamento molecular dos filmes LBL. Para quantificar os espectros das figuras 36 e 37 calculamos o parâmetro de ordem molecular ( $\beta$ ) em 500 nm e em 450

nm, relativos à região onde ocorre absorbância máxima do filme de PAH/CR e PAH/BY, respectivamente.



**Figura 37:** Espectro eletrônico de absorção UV-VIS das polarizações paralelas e perpendiculares em relação ao fotoalinhamento para o filme de PAH/BY de 76 bicamadas.

O parâmetro de ordenamento molecular ( $\beta$ ) que nos dá informações de como as moléculas estão orientadas no plano do filme pode ser calculado através das absorções polarizadas,  $A_{\parallel}$  e  $A_{\perp}$  é definido por [7]:

$$\beta = \frac{(A_{\parallel} - A_{\perp})}{(A_{\parallel} + A_{\perp})} \quad (4.1)$$

De acordo com essa definição esse parâmetro pode variar de  $-1,0$  a  $+1,0$ . Sendo que  $\beta = 0$ , significa que o filme absorve igualmente nas direções paralelas e perpendiculares, mostrando que este filme é pouco ordenado (isotrópico) e as moléculas estão igualmente distribuídas em todas as direções. Se  $\beta = -1$  ou  $\beta = +1$  significa que todas as moléculas estão perpendiculares ou paralelas à direção do fotoalinhamento, respectivamente.

**Tabela 3:** Mostra os valores de  $\beta$  calculados para os filmes estudados neste trabalho.

		$\beta$
PAH/BY	Antes do Fotoalinhamento	0,0046
	Depois do Fotoalinhamento	0,34
PAH/CR	Antes do Fotoalinhamento	0,0032
	Depois do Fotoalinhamento	0,41

Com base nos dados obtidos na tabela 3 verificamos que os filmes de PAH/BY e PAH/CR, antes de serem fotoalinhamados apresentam valores de  $\beta$  próximos de zero, o que significa que as moléculas desses filmes estão distribuídas aleatoriamente. Após a irradiação dos filmes com luz linearmente polarizada, apesar da relaxação, muitas moléculas mantêm o alinhamento induzido opticamente, o qual pode ser observado através dos valores de  $\beta > 0$ . Vemos que a anisotropia devido ao fotoalinhamento é maior para o filme de PAH/CR.

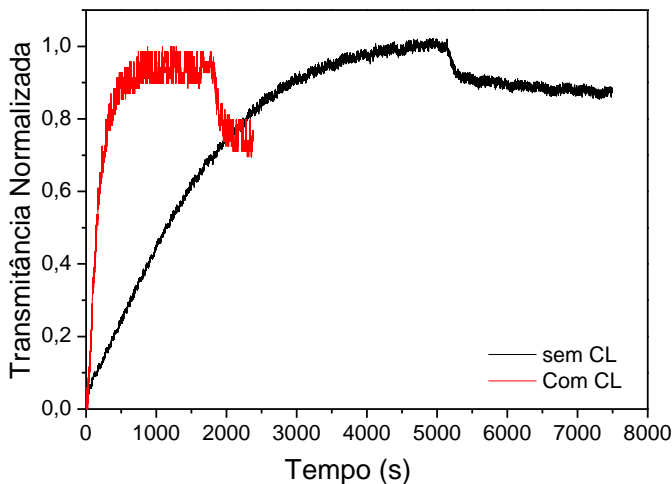
#### 4.3.2 Inscrição e Relaxamento no processo de fotoalinhamento

Nesta seção vamos realizar um estudo comparativo entre a inscrição e a relaxação para um filme de PAH/CR que foi fotoalinhado na presença de CL e outro fotoalinhado sem CL. Para a medida na presença de CL foi preparada uma cela com  $11\mu\text{m}$  de espessura onde uma das lâminas continha o filme de PAH/CR. A irradiação foi feita na lâmina contendo o filme, antes da luz passar pelo CL. A figura 38 mostra a medida da transmitância normalizada em função do tempo de exposição para esses dois fotoalinhamentos.

Pela figura 38 podemos observar que em ambos os casos os filmes foram irradiados até alcançarem a saturação, e depois de desligado o laser de escrita, foi monitorada a relaxação.

Freqüentemente se ajustam as curvas experimentais da birrefringência com funções exponenciais, podendo-se assim determinar e se associar tempos característicos para as dinâmicas de processos de inscrição e relaxação. Extensos estudos foram realizados por Natansohn et al [20,22,42], considerando que o aumento da birrefringência pode ser descrita por uma função bi-exponencial, que consiste em um processo rápido relacionado ao movimento dos grupos azobenzeno (dependendo

da taxa de isomerização trans-cis-trans e do volume livre ao redor do grupo azo) e um processo lento que envolve alguns movimentos da cadeia principal (que depende da interação entre o grupo azo e as cadeias poliméricas e a mobilidade das cadeias). No processo de decaimento da birrefringência, a desorientação rápida envolve principalmente os movimentos do grupo azobenzenos (dependendo da taxa de isomerização térmica cis-trans) e de um processo lento, que envolve alguns movimentos da cadeia principal.



**Figura 38:** Processo de fotoalinhamento para o filme de PAH/CR com 5 bicamadas e irradiado com uma potência de 50mW na presença de CL (vermelho) e sem CL (preto).

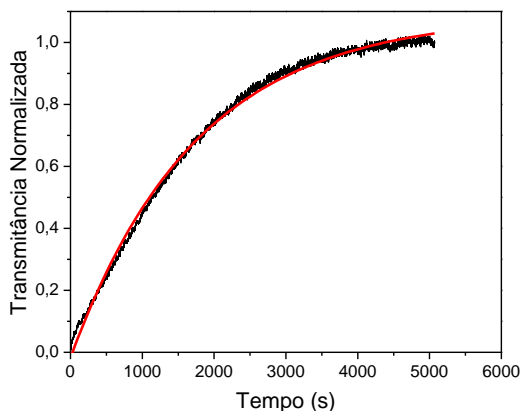
As curvas para o aumento da birrefringência induzida e para o relaxamento foram ajustadas utilizando o programa Origin. Foi feito um teste utilizando-se dois ajustes: um uni-exponencial e um bi-exponencial, e foi verificado que o modelo uni-exponencial se ajusta bem às curvas no processo de inscrição, portanto existe somente um tempo característico de inscrição (eq. 4.2) [43]. Porém, ao se realizar o ajuste para a relaxação, a utilização do modelo bi-exponencial foi necessária (eq. 4.3) [20].

$$I(t) = A_1 \left( 1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) \right) \quad (4.2)$$

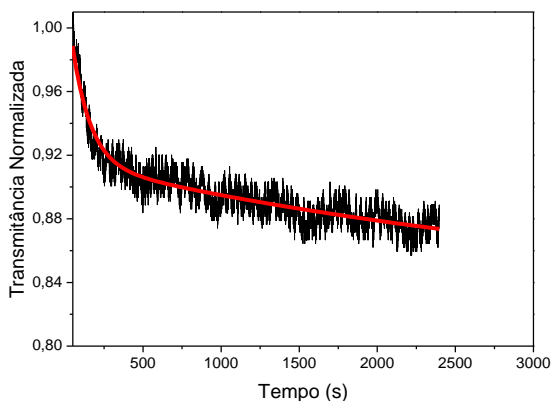
$$I(t) = A_2 \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau_{r1}}\right) + A_3 \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau_{r2}}\right) + E \quad (4.3)$$

onde,  $\tau_i$  é o tempo característico de inscrição,  $\tau_{r1}$  e  $\tau_{r2}$  são os tempos característicos de relaxação.  $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_3$  são as amplitudes de cada função exponencial.

As figuras 39 e 40 mostram os ajustes realizados para a inscrição e relaxação da birrefringência no filme de PAH/CR fotoalinhado sem CL. Os valores dos tempos característicos encontrado para este ajuste e para o caso do filme fotoalinhado na presença de CL são mostrados na tabela 4.



**Figura 39:** Comportamento do processo de inscrição para o filme de PAH/CR irradiado sem CL, com ajuste uni-exponencial.



**Figura 40:** Comportamento do processo de relaxação para o filme de PAH/CR irradiado sem CL, com ajuste bi-exponencial.

**Tabela 4:** Valores dos tempos característicos para a inscrição e a relaxação da birrefringência.

	Na presença de CL	Sem CL
Inscrição	$\tau_1 = 173,3 \text{ s}$	$\tau_1 = 1743 \text{ s}$
Relaxação	$\tau_1 = 59,7 \text{ s}$ $\tau_2 = 2,4 \times 10^7 \text{ s}$	$\tau_1 = 115,2 \text{ s}$ $\tau_2 = 3660,1 \text{ s}$

Podemos observar através da tabela 4 que o tempo característico no processo de inscrição é muito menor para o filme fotoalinhado na presença de CL que para o filme irradiado sem CL, como pode ser percebido na figura 38 em que o alinhamento na presença de CL satura bem antes.

Como discutido anteriormente, o processo de alinhamento é um processo em que as moléculas de azocorante absorvem energia da luz, passam para o estado conformacional *cis* e depois decaem novamente ao estado *trans*, sendo que se uma dada molécula decair de forma que seu eixo maior estiver perpendicular a direção de polarização da luz, a mesma terá probabilidade mínima de repetir o processo. A saturação da inscrição ocorre quando todas (ou praticamente todas) as moléculas estiverem alinhadas perpendicularmente a direção de polarização da luz. É preciso lembrar que o decaimento do estado *cis* para *trans* é aleatório, ou seja, não existe uma direção preferencial de decaimento. Entretanto, na condição em que as moléculas de CL estão em contato com o filme, devido à forte interação molecular, moléculas de CL já orientadas na vizinhança de moléculas de azocorante em processo de fotoisomerização *trans-cis-trans* podem induzir uma direção preferencial de decaimento, fazendo com que o alinhamento dos azocorantes na superfície seja facilitado. Dessa forma, fazendo com que o tempo de inscrição na presença de CL seja menor.

O fato do processo de inscrição depender de apenas um tempo característico pode ser entendido pela característica do filme LBL, em que os grupos azo não estão ligados a uma cadeia polimérica (seja cadeia principal ou como grupo lateral). Portanto, o processo associado ao movimento das cadeias poliméricas não ocorre aqui. Este resultado está coerente com a literatura [43].

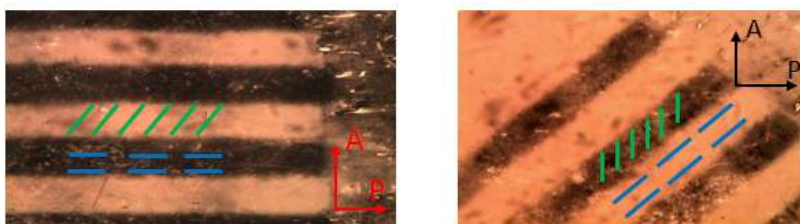
Por outro lado, o processo de relaxação é descrito por dois tempos característicos, mas neste caso, o processo lento não pode ser relacionado ao movimento das cadeias poliméricas (pelo mesmo motivo



descrito acima), acreditamos que após o laser de escrita ser desligado, existe uma reorganização mais lenta devido à forte interação entre as moléculas dos azocorantes com as do PAH. Percebemos que neste processo lento  $\tau_2$  é quatro ordens de grandeza maior na presença do CL, indicando que a interação dos grupos azocorante com as moléculas de CL compete com a sua interação com o PAH. Já o tempo característico  $\tau_1$  é menor na presença de CL, isso pode estar relacionado com as flutuações térmicas inerentes ao meio líquido-cristalino, contribuindo para uma relaxação térmica mais eficiente. O que concorda com um valor residual da birrefringência ser menor na presença do CL ( $\approx 75\%$ ) enquanto é ( $85\%$ ) sem CL.

O alinhamento do CL induzido pelo fotoalinhamento do filme azocorante está ilustrado na figura 41. Utilizamos um filme de PAH/BY, onde realizamos dois processos de fotoalinhamento. O primeiro, na direção do eixo maior da lâmina, e o segundo, na mesma superfície, porém a  $45^\circ$  em relação ao primeiro, utilizando uma máscara de metal em forma de grade com fendas que permite a passagem de luz em certas regiões e outras não. Dessa forma obtemos linhas com orientações que diferem de  $45^\circ$  entre si (ver linhas na figura 41).

Montamos uma cela de lâminas paralelas, sendo uma das superfícies revestidas com PMMA e a segunda superfície com filme contendo as duas direções de fotoalinhamento. O CL E7 foi inserido por capilaridade e a amostra observada no MOLP. Com os polarizadores cruzados posicionamos a amostra de modo que a direção do primeiro alinhamento ficasse paralela ao polarizador.



**Figura 41:** (a) Polarizadores cruzados, amostra à  $0^\circ$ . (b) Polarizadores cruzados, amostra à  $45^\circ$ . As linhas indicam a direção de orientação do CL.

Podemos observar na figura 41 (a) regiões claras e escuras. Isso ocorre porque as moléculas de CL obedecem ao alinhamento induzido pela superfície, onde em algumas regiões estão orientadas paralelas a um dos polarizadores e nessa condição um mínimo de luz é transmitido pelo microscópio, enquanto que outras regiões o ordenamento está a  $45^\circ$

dos polarizadores, nesta condição um máximo de luz é transmitido. As linhas na imagem ilustram as direções de alinhamento do CL. Em (b) mantivemos os polarizadores cruzados e giramos a amostra de 45° em relação a figura 41 (a). Neste caso podemos observar alternância entre claro e escuro. Portanto, pelos resultados apresentados é possível mostrar que: i) a orientação do CL pode ser induzida por um filme fotoalinhado; e ii) um segundo fotoalinhamento em uma direção diferente do primeiro pode ser empregado para alterar uma orientação inicialmente induzida ao CL.

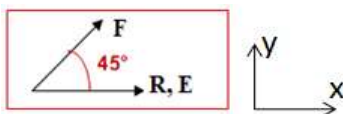
### ***4.3.3 Competição de Orientação***

Nesta seção investigamos o efeito de competição de orientação induzido ao CL quando em contato com dois potenciais de alinhamento distintos em uma mesma superfície. Para este estudo foram utilizados dois tratamentos de superfície: ranhura e esfregamento para competir com o fotoalinhamento dos grupos azo.

O processo de orientação é induzido através de interações entre o substrato e as moléculas de CL. Utilizamos filmes de azocorantes, onde foi realizado um processo de ranhura (antes da fabricação do filme) ou um processo de esfregamento (na superfície do filme já formado), estes processos provocam uma orientação das moléculas de CL paralelamente à direção da ranhura ou do esfregamento, respectivamente. Os filmes foram então fotoalinhados, em uma direção fazendo um ângulo de 45° em relação à ranhura ou ao esfregamento, criando deste modo um efeito de competição entre os dois potenciais de alinhamento distintos sobre a mesma superfície. A escolha do ângulo de 45° é uma questão técnica para identificar a direção de orientação adotada pelo CL, pois entre polarizadores cruzados uma amostra birrefringente alinhada apresenta um mínimo de transmissão quando paralela a um dos polarizadores e um máximo quando posicionada exatamente na posição média, ou seja, de 45°. A competição entre os potenciais de alinhamento foi analisada na presença de CL ou sem CL durante a irradiação da amostra com luz linearmente polarizada. A figura 42 mostra com mais clareza a direção de alinhamento induzida ao CL pela ranhura (R) ou esfregamento (E) e a direção de alinhamento induzida ao CL pelo fotoalinhamento (F).

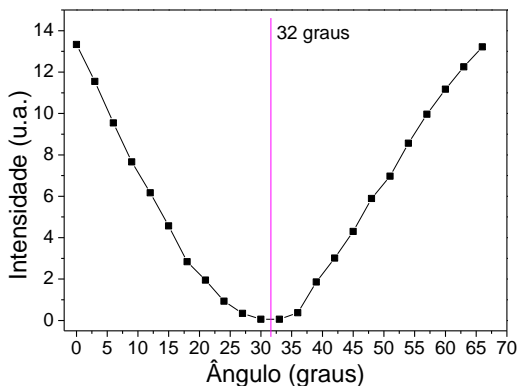
A orientação induzida ao CL por essa superfície foi investigada com celas de lâminas-paralelas, onde a outra superfície foi coberta com PMMA. O ângulo adotado pelo diretor ( $n$ ) do CL pode ser determinado

pela técnica de MOLP (descrita na seção 3.7). Se a orientação das moléculas de CL é completamente devido ao fotoalinhamento do azo-corante, é de esperar que  $n$  adote um ângulo de  $45^\circ$ . Se a orientação das moléculas de CL é completamente devido à ranhura ou esfregamento, é de esperar que  $n$  adote um ângulo de  $0^\circ$ . No entanto, se o ângulo adotado pelo CL está entre  $0^\circ$  e  $45^\circ$  isto aponta para uma competição entre a orientação induzida pela ranhura/ou esfregamento e pelo alinhamento do azo-corante.



**Figura 42:** Direções dos tratamentos de superfície. A ranhura (R) e o esfregamento (E) foram realizados na direção paralela ao eixo maior do substrato que contém o filme nanoestruturado e o fotoalinhamento (F) foi realizado a um ângulo de  $45^\circ$  em relação à ranhura/ esfregamento.

Na seção 3.7 foi apresentado um método utilizando uma montagem óptica para medir este ângulo (segundo método), a figura 43 ilustra uma medida.



**Figura 43:** Gráfico da intensidade da luz transmitida pela amostra em função do ângulo de giro da amostra. O ponto de mínimo ( $32^\circ$ ) corresponde ao ângulo adotado pelo CL no processo de competição.

A vantagem da utilização desse método é que o mínimo de intensidade de luz transmitida é encontrado através da aquisição de dados em um software medidos através do laser de leitura, o que parece

mais confiável que a medida do mínimo de luz transmitida no microscópio observado visualmente. Mas enfatizamos que os dois métodos foram utilizados para este caso e ambos foram muito coerentes. A seguir, apresentaremos os resultados encontrados para o processo de competição de orientação.

#### 4.3.3.1 Competição Fotoalinhamento (F) x Ranhura (R)

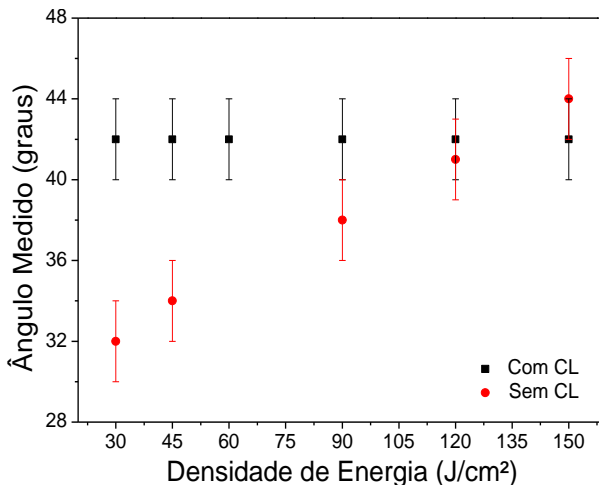
Nesta seção apresentaremos os resultados dos estudos de competição entre fotoalinhamento x ranhura para os filmes de PAH/CR e PAH/BY, de 5 bicamadas, com pH ajustado entre 9 e 9,5 para CR e entre 8 e 8,5 para BY.

Os valores do tempo de exposição e da potência incidente foram escolhidos de forma a fazer um estudo em função da densidade de energia ( $u$ ), a qual será definida como a energia incidente por unidade de área,  $u = \frac{\text{Energia}}{\text{Área}}$ . A energia foi calculada em função do produto entre a potência incidente (fixa em  $50mW$ ) e o tempo de exposição (variado de 600 a 3000 segundos), ou seja,  $E = \text{Potência} \cdot \text{tempo}$ . A área representa a área ativa do detector utilizado para medir a potência do laser.

Investigando a figura 44 podemos perceber que para o processo de competição entre a direção de alinhamento induzida pelo fotoalinhamento e a direção de alinhamento induzida pela ranhura para o filme de PAH/CR quando fotoalinhado antes de inserir o CL (pontos vermelho) o alinhamento devido ao fotoalinhamento foi mais eficiente. O diretor  $n$  adotou uma orientação mais próxima da direção imposta pelo fotoalinhamento, até mesmo para a menor densidade de energia estudada (pois o ângulo é maior que  $22,5^\circ$ , que seria o valor médio). Quando o fotoalinhamento do filme foi realizado na presença do CL (pontos pretos) o fotoalinhamento também foi mais eficiente para todas as densidades de energia. Podemos observar também que tanto para a menor,  $\left(\frac{30J}{cm^2}\right)$ , quanto para maior densidade de energia,  $\left(\frac{150J}{cm^2}\right)$ , o  $n$  adotou a direção de  $42^\circ$ , praticamente na direção do fotoalinhamento. Uma possível explicação para esse resultado está no fato de que para a densidade de energia de  $\frac{30J}{cm^2}$  já ocorreu a saturação do processo de fotoisomerização das moléculas do azocorante.

É interessante notar que a competição é equivalente para a

densidade de energia de  $\frac{120J}{cm^2}$  com e sem CL presente durante o processo de fotoalinhamento. Se olharmos para a figura 38, esse valor equivale ao tempo de aproximadamente 2500 s, em que o fotoalinhamento sem CL está se aproximando da saturação. Acima desse valor de densidade de energia o efeito sem CL passa a dominar e chega quase a atingir 45°.



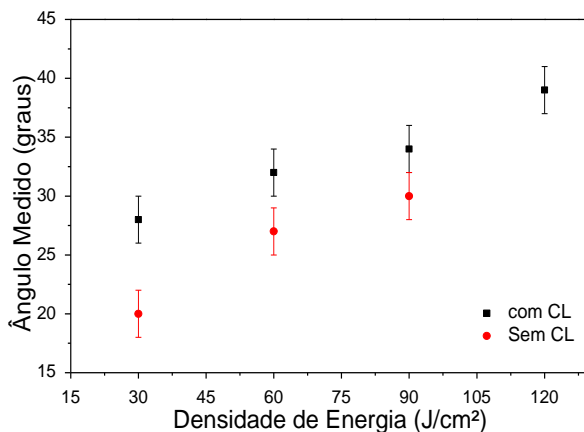
**Figura 44:** Ângulo medido que corresponde aos valores adotados por  $n$  na competição entre a direção de alinhamento induzida pelo fotoalinhamento e a induzida pela ranhura para os filme de PAH/CR quando fotoalinhado na presença ou não CL.

Comparando as direções adotadas pelo  $n$  na presença de CL e os valores adotados pelo diretor sem CL podemos observar que para o filme de PAH/BY o fotoalinhamento foi um pouco mais eficiente para o filme irradiado na presença de CL. (Ver figura 45)

Podemos observar também que para o caso da competição para o filme irradiado sem CL, para a menor densidade de energia o alinhamento induzido ao CL pela ranhura prevaleceu. Para as demais densidades de energia, o alinhamento induzido ao CL pelo fotoalinhamento foi mais eficiente.

Comparando as figuras 44 e 45 para os filmes na presença de CL, podemos perceber que no caso do filme de PAH/CR para  $\frac{30J}{cm^2}$  a direção de orientação adotada pelo  $n$  foi de 42° e esse valor foi constante com o aumento da densidade de energia. No caso do filme de PAH/BY a

eficiência do fotoalinhamento em relação à ranhura é maior com aumento da densidade de energia, porém para  $\frac{120J}{cm^2}$ , o diretor adota uma direção de  $39^\circ$ , um ângulo menor que o valor encontrado para a menor densidade de energia do PAH/CR. Se analisarmos o espectro eletrônico de absorção desses filmes podemos perceber que o filme de PAH/CR absorve mais fortemente em 532 nm que o filme de PAH/BY, logo o processo de inscrição para esse último filme deve ser um pouco mais lento. Isso pode ser confirmado pela figura 35 em que para 5000 s a curva ainda está longe da saturação. Para o caso dos filmes fotoalinhados sem CL ambos aumentam a eficiência do fotoalinhamento com o aumento da densidade de energia.



**Figura 45:** Ângulo medido que corresponde aos valores adotados por  $n$  na competição entre a direção de alinhamento induzida pelo fotoalinhamento e a induzida pela ranhura para os filme de PAH/BY quando fotoalinhado na presença ou não CL.

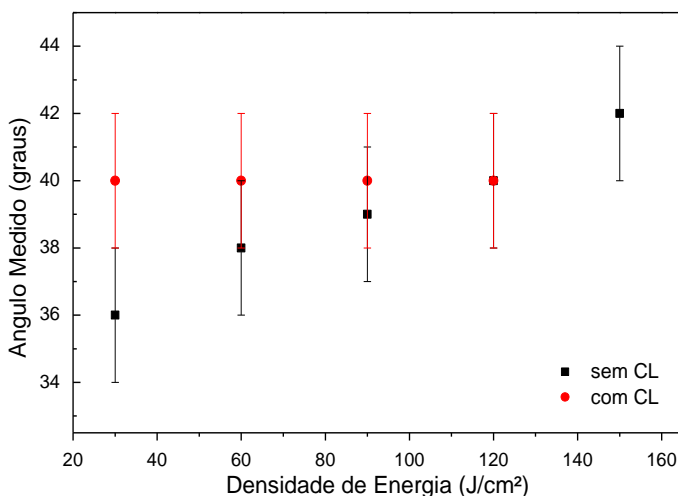
#### 4.3.3.2 Competição Fotoalinhamento ( $F$ ) x Esfregamento ( $E$ )

Estudando a figura 46 podemos observar que para os filmes PAH/CR irradiados na presença de CL e irradiados sem CL, o alinhamento induzido através do fotoalinhamento foi mais eficiente.

Comparando com a figura 44, notamos que o processo de ranhura antes da deposição do filme e o processo de esfregamento sobre o filme produzem competições similares com o fotoalinhamento. Isso concorda com a morfologia dos filmes após estes processos serem realizados

(figuras 29 (b) e (c)), pois como elas são muito parecidas, o efeito induzido no alinhamento do CL também deve ser equivalente.

Como os dois processos produzem praticamente o mesmo efeito para competição com fotoalinhamento no alinhamento do CL, podemos sugerir a utilização do processo de ranhura em qualquer aplicação prática, pois como dito anteriormente, neste caso, a interação mecânica para produção dos canais é anterior a deposição do filme, sendo considerado, dessa forma, como um processo limpo. Além disso, o esfregamento posterior do filme precisa ser realizado com muito cuidado para não remover o filme, nem depositar impurezas.



**Figura 46:** Ângulo medido que corresponde aos valores adotados por  $n$  na competição entre a direção de alinhamento induzida pelo fotoalinhamento e a induzida pelo esfregamento para os filmes de PAH/CR quando fotoalinhado na presença ou não de CL.

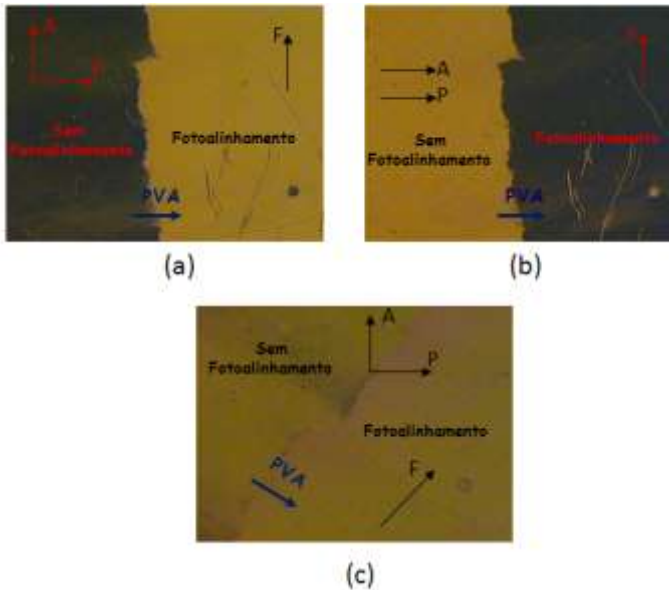
Para o caso do filme de PAH/BY com o processo de esfregamento, a competição com o fotoalinhamento também foi similar aos resultados obtidos com os filmes de PAH/BY utilizando ranhuras do substrato (figura 45). Portanto, as conclusões são condizentes com as dos filmes PAH/CR.

### 4.3.4 Ancoramento

Foi feita uma investigação a respeito da energia de ancoramento nos filmes de PAH/CR e PAH/BY, em função da densidade de energia. Para isto, foi utilizada a técnica da cela híbrida descrita na seção 3.8.

A amostra foi levada ao MOLP para encontrar o ângulo de twist ( $\varphi$ ). A seqüência esquemática das fotos tiradas mostra nossos resultados referentes ao ângulo de twist encontrado para o azocorante BY.

A figura 47 é uma fotografia, tirada no MOLP, da interface de uma região fotoalinhada (direita) com uma região em que não foi realizado o fotoalinhamento (esquerda). As setas indicam as direções de esfregamento do PVA e fotoalinhamento do filme PAH/BY.



**Figura 47:** Interface da região fotoalinhada (direita) na cela híbrida, onde em (c) amostra girada é  $45^\circ$ .

Na figura 47(a) a parte escura (esquerda) representa apenas o alinhamento induzido ao CL pelo PVA esfregado e como nessa condição os polarizadores estão cruzados temos um mínimo de luz sendo transmitido pelo analisador. Na imagem à direita temos os dois tratamentos de superfície montados perpendicularmente entre si (PVA



numa superfície e fotoalinhamento na outra). Nessa região está ocorrendo um máximo de transmitância de luz, indicando um ângulo de torção de  $90^\circ$ .

Para confirmar o ângulo de twist de  $90^\circ$ , gira-se apenas o analisador até encontrar a posição onde a transmitância é mínima; nesta posição sabemos que a direção do diretor na superfície do azocorante (superfície de saída da luz) é perpendicular à posição do analisador. A figura 47(b) mostra que o polarizador e analisador estão paralelos entre si, ou seja, que o analisador foi girado de  $90^\circ$ , e como a imagem a direita encontra-se escura, um mínimo de luz está sendo transmitido pelo microscópio, então  $\varphi = 90^\circ$ , o que confirma que a superfície estudada induz um ancoramento forte ao CL, com a magnitude da mesma ordem do PVA.

A figura 47(c) mostra a imagem da amostra girada de  $45^\circ$  e mantendo o polarizador e o analisador cruzados. Nesta condição, a região que possui os dois tratamentos de superfície montados perpendiculares entre si, apresenta um máximo de luz sendo transmitida pelo microscópio, bem como na região do PVA esfregado.

Tanto os filmes PAH/BY como PAH/CR induziram um ancoramento forte às moléculas de CL, quando o fotoalinhamento é realizado na presença do CL ou sem CL (CL inserido logo após a montagem da cela).

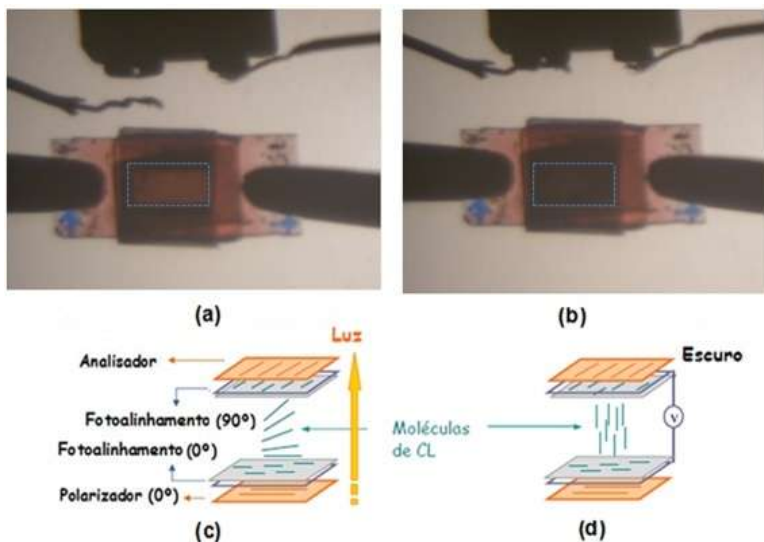
Como o ancoramento forte é essencial para aplicações em displays, nossos resultados sugerem que estas superfícies podem ser aplicadas nestes dispositivos. Por isso, testamos um dispositivo com elas.

### **4.3.5 Display**

O display de CL nemático torcido que elaboramos foi preparado como descrito na seção 3.9. A figura 48 representa a fotografia do funcionamento deste dispositivo.

Na parte superior da figura 48 apresentamos um protótipo construído em nosso laboratório, onde podemos observar a simplicidade da fabricação do dispositivo. As imagens (a) e (b) da figura 48 são fotografias do dispositivo tiradas de sua projeção com a utilização de um retro-projetor. Na figura 48(a), podemos observar a transmissão de luz na parte ativa, região de aproximadamente ( $1\text{ cm}^2$ ) do dispositivo, quando o contato entre os polos da bateria está aberto. Isso pode ser

mais esclarecido se olharmos a figura 48(c), onde inicialmente, a orientação induzida ao CL devido ao tratamento de superfície da lâmina inferior se propaga pelo volume da amostra com uma torção até atingir a orientação induzida pela lâmina superior, formando um *twist* total ( $\varphi = 90^\circ$ ). Isto acontece porque como vimos na seção 4.3.4 o material utilizado no tratamento de superfície induz um ancoramento forte às moléculas de CL, dessa forma a condição imposta por cada uma das superfícies de contorno é mantida, enquanto que a interação de longo alcance entre as moléculas no volume produz a torção. Portanto, a luz incide na superfície inferior com polarização linear paralela ao tratamento de superfície, segue a orientação do CL e sai na outra extremidade, assim o observador vê o dispositivo transmitindo luz.



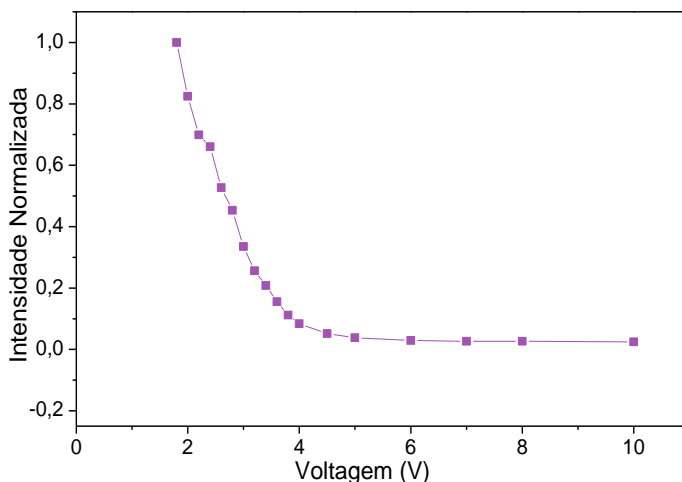
**Figura 48:** Funcionamento de um display de CL, em detalhe a parte ativa do dispositivo. Em (a) e (c) condições em que existe transmitância de luz. Em (b) e (d) condição em que a passagem de luz é bloqueada.

Na figura 48(b), quando o contato entre os pólos da bateria é fechado, observa-se que a passagem de luz é bloqueada, o que pode ser entendido, olhando para a figura 48(d). Ao se aplicar uma diferença de potencial (ddp) entre as lâminas, as moléculas de CL tendem a se alinhar na direção do campo elétrico (perpendicularmente à superfície de contorno), provocando uma quebra na torção das moléculas no volume, e com isso a luz polarizada que entra na parte inferior não é mais

desviada, encontrando o segundo polarizador cruzado, impedindo a sua passagem. Esta situação é equivalente a um alinhamento homeotrópico, como discutido na seção 2.3.4.

É importante lembrar que este processo é reversível, quando o contato com a bateria é retirado, a interação entre as moléculas de CL no volume e em contato com a superfície faz com que a torção se reestabeleça.

A eficiência do dispositivo foi testada com uma fonte de tensão variada e o sinal captado por um laser que atravessa o dispositivo e atinge o detector. A medida foi feita colocando a amostra entre dois polarizadores cruzados de modo que o primeiro polarizador ficasse paralelo ao primeiro tratamento de superfície. Fizemos o contato a uma fonte de tensão de 30V, inicialmente desligada. Ligamos o laser vermelho, com a fonte em 0 V, e começamos a aquisição dos dados. Inicialmente como um twist total estava ocorrendo, devido as superfícies induzirem um ancoramento forte, uma intensidade de luz estava sendo transmitida e captada pelo programa utilizado na aquisição dos dados. A tensão foi variada e a partir de 2 V a intensidade de luz começou a diminuir, até o bloqueio completo da luz em 4V, o que é mostrado na figura 49.

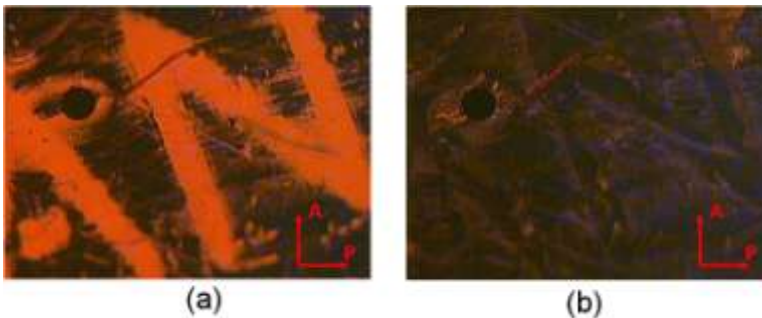


**Figura 49:** Intensidade de luz transmitida em função da ddp.

A figura 49 mostra a intensidade de luz transmitida no dispositivo em função da diferença de potencial aplicada (V). Um CL nemático pode mudar sua orientação em função do potencial elétrico aplicado e, em virtude disso, permitir ou não a passagem de luz. Acima de 4 V,

como as moléculas de CL passam a se orientar na direção do campo elétrico, a intensidade de luz é mínima e essa condição corresponde ao que mostramos na figura 48 (b) e também na figura 50(b) que mostraremos a seguir. Para voltagens entre 2V e 4V existe uma transmissão parcial.

A figura 50(a) e a figura 50(b) são fotos tiradas no microscópio ótico, onde a letra N é equivalente a parte ativa da figura 50(a). Quando não há nenhum circuito acionado, figura 50(a), a torção induzida ao volume da amostra da-se apenas devido à interação entre as moléculas de CL e a superfície tratada, temos uma condição de twist total e a luz atravessa a amostra. Quando aplicamos uma diferença de potencial, figura 50(b), as moléculas de CL se orientam em relação ao campo, dessa forma a direção de polarização da luz não é alterada pela propagação no CL, porque o eixo ótico do meio está perpendicular à direção de propagação da luz, logo a luz não atravessa o segundo polarizador e veremos uma região escura.



**Figura 50:** Fotos tiradas no microscópio ótico da gravação da letra N no dispositivo.

Na figura 48 demonstramos que os filmes automontados de PAH/CR e PAH/BY podem ser utilizados para aplicações em displays de CL. Na figura 50 mostramos com a utilização de máscaras que permitem iluminar a amostra durante o fotoalinhamento (por exemplo, a letra N) é possível criar partes ativas nas mais variadas formas. Então com o uso de técnicas litográficas é possível inscrever padrões de ordem micrométrica sobre os filmes, os quais se tornarão as partes ativas do dispositivo.

### 4.3.6 Fibras Ópticas Microestruturadas

Neste trabalho foi possível depositar com eficiência filmes LBL de PAH/CR no interior de fibras ópticas microestruturadas, mostrando dessa maneira que a técnica LBL independe do formato e do tamanho do substrato.

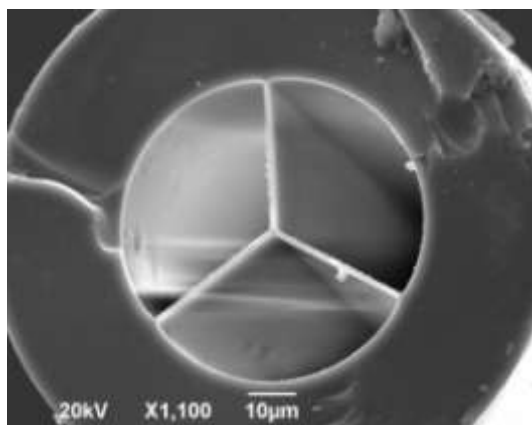
A utilização da técnica LBL para construção de filmes nanoestruturado no interior das fibras surgiu de uma parceria com o prof. Dr. Christiano de Matos da Divisão de Tecnologia da Informação (DTI), Instituto Presbiteriano Mackenzie – São Paulo. O qual forneceu as fibras utilizadas.

A motivação para este estudo surgiu da possível aplicações em sensores de pH, pois os nossos resultados sobre a variação do pH dos azocorantes, apresentaram as características necessárias para este tipo de aplicação.

Apresentaremos a seguir as medidas de espectroscopia UV-VIS do filme de PAH/CR depositado no interior das fibras microestruturadas e as imagens feitas no MEV.

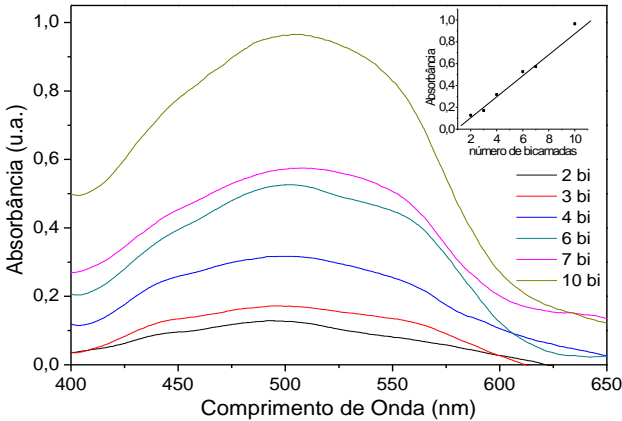
#### 4.3.6.1 Fibra Piece ou Fibra Y

A figura 51 mostra uma imagem de MEV da fibra Y com o filme depositado. A área de cada buraco da fibra Y é cerca de  $1200\mu\text{m}^2$  e o diâmetro do núcleo da fibra é da ordem de  $1\mu\text{m}$ .



**Figura 51:** Imagem de MEV da fibra Y.

Devido ao fato de o filme formado nas paredes internas da fibra ser da ordem de nanômetros, através desta imagem de MEV não é possível a visualização do mesmo. Porém através de medidas de espectroscopia UV-VIS, como mostra a figura 52 foi possível estudar o crescimento da deposição das bicamadas.



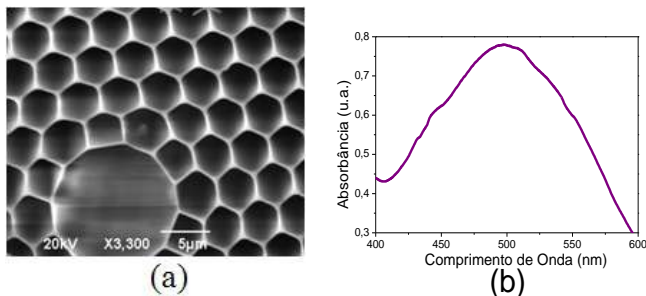
**Figura 52:** Espectro de absorção UV-VIS do filme de PAH/CR com variação do número de bicamadas. Inserido na figura mostra a absorbância a 500 nm, em função do número de bicamadas.

A figura 52 mostra um estudo do crescimento dos filmes de PAH/CR no interior da fibra Y. A inserção mostra a etapa de crescimento dos filmes monitorada pelo pico de máxima absorbância em função do número de bicamadas, indicando um processo similar a deposição no vidro, em que a mesma quantidade de material é depositada a cada bicamada.

#### 4.3.6.2 Fibra Hollow Core

A figura 53 (a) mostra a imagem do MEV para a fibra *hollow core*. Esta fibra é composta por um núcleo oco com um diâmetro de aproximadamente  $11 \mu\text{m}$  e com orifícios de apoio ao redor do núcleo, sendo o diâmetro desses orifícios de aproximadamente  $4 \mu\text{m}$ .

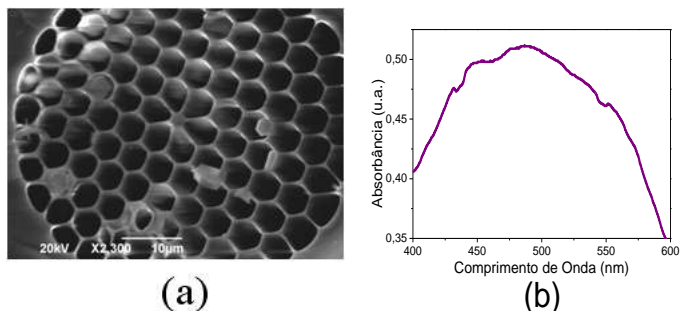
Neste caso foi possível apenas a deposição de 4 bicamadas no interior da fibra. A dimensão pequena dos orifícios inviabiliza a deposição de uma quantidade maior. A figura 53(b) mostra a medida do espectro eletrônico de absorção dessa fibra.



**Figura 53:** Em (a) imagem de MEV da fibra hollow core e (b) espectro de absorção UV-VIS do filme de PAH/CR com 4 bicamadas.

#### 4.3.6.3 Fibra Solid Core

Na figura 54(a) temos a imagem do MEV para a fibra *solid core*. Esta fibra é composta por um núcleo sólido com um diâmetro de aproximadamente  $2,5 \mu\text{m}$  e com orifícios de apoio ao redor do núcleo, sendo o diâmetro desses orifícios de aproximadamente  $4,5 \mu\text{m}$ . Foi possível a deposição de 3 bicamadas na superfícies interna da fibra *Solid Core*. A figura 54(b) mostra a medida do espectro eletrônico de absorção dessa fibra.

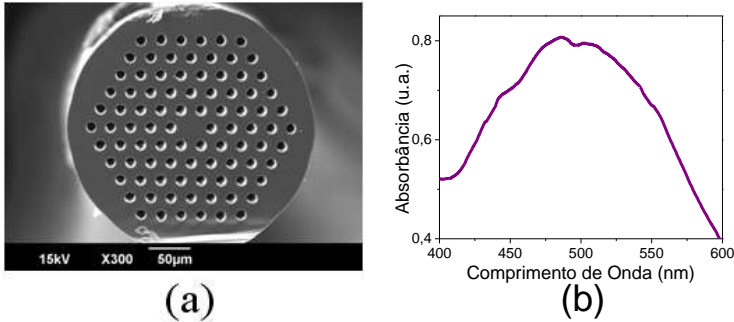


**Figura 54:** Em (a) Imagem de MEV da fibra solid core e em (b) o espectro de absorção UV-VIS do filme PAH/CR com 3 bicamadas depositadas.

#### 4.3.6.4 Fibra LMA

A figura 55(a) mostra a imagem do MEV para a fibra LMA. Esta fibra é composta por um núcleo sólido e com orifícios ao redor do

núcleo, sendo o diâmetro desses orifícios de aproximadamente  $12\mu\text{m}$ . Foram depositadas 10 bicamadas na superfície interna da fibra *LMA*. O espectro eletrônico de absorção dessa fibra é mostrado na figura 55(b).



**Figura 55:** Em (a) imagem de MEV da fibra *LMA* em (b) o espectro de absorção UV-VIS do filme de PAH/CR com 10 bicamadas depositada.

Tentamos propor uma abordagem para a construção de um sensor de pH utilizando estas fibras, baseado na mudança do espectro de absorção do CR com variação do pH, como apresentado na seção 4.1.3. O nosso trabalho não mostrou resultados satisfatórios, aparentemente o ácido clorídrico (HCl) que utilizamos para baixar o pH da solução teste, parece danificar a fibra. Uma alternativa seria trabalhar com outro tipo de ácido para o estudo de baixos pHs, ou fibras de outros materiais. Porém este estudo ainda não foi realizado neste trabalho, mas como objetivamos futuramente a dedicação nos estudos de sensores, esta pesquisa poderá ter continuidade.



## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, utilizamos moléculas de azocorantes para a produção de filmes nanoestruturados utilizando a técnica LBL. Um dos propósitos foi a introdução deste método experimental com estes materiais em nosso grupo de pesquisa, pois é uma técnica simples, de baixo custo, permite um excelente controle da espessura dos filmes e também pode ser aplicada em substrato de qualquer formato e tamanho. Um exemplo da utilização dessa técnica mostrado neste trabalho foi a capacidade de deposição do filme LBL no interior de fibras ópticas microestruturadas.

O crescimento dos filmes PAH/BY e PAH/CR em função do número de bicamadas apresentou um caráter linear, mostrando que a mesma quantidade de material é adsorvida a cada bicamada depositada. Para o PAH/CR estudamos a dependência da espessura com o número de bicamadas utilizando a técnica AFM a qual também apresentou um aspecto linear, concordando com os dados espectroscópicos de absorção.

A espessura média de uma bicamada de PAH/CR para pH 8 é 3,5 nm sendo que este valor aumenta com o aumento do pH (para pH 10  $\Rightarrow$  8nm/bicamadas). A rugosidade média da superfície destes filmes é bem baixa ( $\approx$  3 nm) indicando ser uma superfície bastante homogênea. Outro parâmetro que foi estudado na formação do filme de CR foi a variação do pH, e podemos destacar que este filme apresentou resultados que possibilitam a sua aplicação em sensores de pH, o que poderá ser um objeto de estudo futuramente.

Estes filmes após fotoalinhados foram utilizados com sucesso no alinhamento de CLs. A partir daí foram aplicados no estudo de competição entre diferentes agentes de orientação, esfregamento ou ranhura competindo com o fotoalinhamento, sendo que o fotoalinhamento demonstrou ser mais eficiente que a orientação induzida às moléculas de CL pela ranhura ou pelo esfregamento. O fotoalinhamento também foi realizado com sucesso na presença do CL, resultando numa orientação bastante homogênea do meio líquido-cristalino. Além disso, neste caso o processo de fotoalinhamento é muito mais rápido, o que parece estar relacionado com a forte interação entre as moléculas de CL e o azocorante durante a isomerização dos grupos azo.

Os filmes de PAH/CR e PAH/BY utilizados neste trabalho mostraram induzir propriedades de ancoramento forte para o CL comercial E7. Devido a essa propriedade foi possível elaborar um

display de CL nemático, mostrando uma ótima eficiência no seu funcionamento. Dessa forma, este trabalho contribui para o estabelecimento de um método simples, bastante controlável e “limpo” para aplicações tecnológicas de CLs. Até onde sabemos é a primeira vez que filmes LBL de azocorante foram utilizados na orientação de CLs e aplicação em displays.

Vale ressaltar que a utilização destas superfícies permite o uso de técnicas litográficas e interferométricas para produzir o fotoalinhamento em regiões na escala micrométrica. Portanto, pode-se controlar o tamanho e forma da parte ativa de um display. Além disso, estas regiões podem ser apagadas e reescritas mesmo na presença do CL, permitindo alterar a funcionabilidade do dispositivo.

## REFERÊNCIAS

- [1] Decher, G., *Science*, 277, 1232, (1997).
- [2] Armand, F., Cabezón, B., Martínez-Díaz M. V., Ruaudel-Teixie, A., Torres, T., *J. Mater. Chem.*, 7(9), 1741, (1997).
- [3] Zucolotto, V., Barbosa Neto, N. M., Rodrigues, J. J. Jr., Constantino, C. J. L., Zílio, S. C., Mendonça, C. R., *J. Nanosci. Natech.* 4, 855, (2004).
- [4] Jin-Na He, Shaoping Bian, Lian Li, Jayant Kumar, Sukant K. Tripathy, Lynne A. Samuelson, *Appl. Phys. Lett.*, 76, 3233, (2000).
- [5] Yaroshchuk, O., Zaakrevskyy, Y., Kumar, S., Kelly, J., Chien, L.-C., Lindau, J., *Phys. Rev. E*, 69, 011702, (2004).
- [6] Thieghi, L.T., Barberi, R., Bonvent, J.J., Oliveira, E.A., Giacometti, J.A., Balogh, D.T., *Physical Review E*, 67, 041701, 2003.
- [7] Usami, K., Sakamoto, K., Tamura, N., Sugimura, A., *Thin Solid Films*, 518, 729, (2009).
- [8] Bechtold, I. H., Santo, M.P., Bonvent, J. J., Oliveira, E.A., Barberi, R., Rasing, Th., *Liq. Cryst.*, 30, 591, 2003.
- [9] Paterno L. G., Mattoso L. H. C., de Oliveira O. N., Jr. *Quim. Nova*, 24, 228, (2001).
- [10] Netzer, L., Sagiv, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 674, (1983).
- [11] Lvov, Y., Decher, G., Möhwald, H., *Langmuir*, 9, 481, (1993).
- [12] Pereira, A., Alves, S., Casanova, M., Zucolotto, V., Bechtold, I.H., *J. Nanopart. Res.*, DOI 10.1007/s11051-010-9855-z (2010 in press).
- [13] Cheung, J.H., Stockton, W.B., Rubner, M.F., *Macromolecules*, 30,

2712, (1997).

- [14] Ariga, K., Lvov, Y., Kunitake, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 2224, (1997).
- [15] Lvov, Y., Ariga, K., Onda, M., Ichinose, I., Kunitake, T., *Langmuir*, 13, 6195, (1997).
- [16] Crespilho, F. N., Zucolotto, V., Siqueira, J. R. Jr., Constantino, C. J. L., Nart, F. C., Oliveira, O. N. Jr., *Environ. Sci. Technol.*, 39, 5385, (2005).
- [17] Crespilho, F. N., Zucolotto, V., Brett, C. M. A., Oliveira, O. N. Jr., Nart, F. C., *J. Phys. Chem. B*, 110, 17478, (2006).
- [18] Ferreira, M., Rubner, M.F., *Macromolecules*, 28, 7107, (1995).
- [19] Lvov, Y., Ariga, K., Ichinose, I., Kunitake, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 6117, (1995).
- [20] Meng, X., Natansohn, A., Rochon, P., *J. Polym. Sci., Part-B: Polym. Phys.*, 34, 1461, (1996).
- [21] Natansohn, A., Rochon, P., Barret, C., Hay, A., *Chem. Mater.*, 7, 1612, (1995).
- [22] Ho, M., Natansohn, A., Rochon, P., *Macromolecules*, 29, 44, (1996).
- [23] Zucolotto, V., Strack, P. J., Santos, F. R., Balogh, D. T., Constantino, C. J. L., Mendonça, C. R., Oliveira, O. N. Jr., *Thin Solid Films*, 453-454, 110, (2004).
- [24] Oliveira, O.N. Jr., Santos, D. S. Jr., Balogh, D. T., Zucolotto, V., Mendonça, C. R., *Adv. Col. Int. Sci*, 116, 179, (2005).
- [25] Reinitzer, F. *Mh. Chem.* 9, 421, (1888).
- [26] Lehmann, O., *Z. Phys. Chem.*, 4, 462, (1889).

- [27] Gray, G. W., Winson, P. A., *Liquid Crystals and Plastic Crystals* (Ellis Horwood Limited, New York, (1974).
- [28] Bechtold, I.H., *Efeitos de Superfícies de Contorno na Orientação de Cristais Líquidos Liotrópicos*, Dissertação de Mestrado do Instituto de Física da USP / São Paulo, (2000).
- [29] Bechtold, I.H., *Efeitos de Superfícies e de Confinamento na Ordem Orientacional de Cristais Líquidos*, Tese de Doutorado do Instituto de Física da USP / São Paulo, (2004).
- [30] Priestley, E.B., “*Introduction to Liquid Crystal*”, Plenum Press, New York, (1979).
- [31] De Gennes, P.G., “*The Physics of the Liquid Crystals*”, 2<sup>nd</sup> ed., Clarendon, Oxford, (1993).
- [32] Bechtold, I. H., *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 27, 333, (2005).
- [33] Frank, F.C., *Faraday Soc. Disc.*, 25, 19, (1985).
- [34] Jérôme, B., *Rep. Prog. Phys.* 54, 391, (1991).
- [35] Haaren, J. v., *Nature*, 392, 331, (1998).
- [36] Rapini, A., Papoular, M., *J. Phys, Colloq.* 30, C4-54, (1964).
- [37] Vorflusev, V.P., Kitzerov, H-S. and Chigrinov, V.G., *Jpn. J. Appl. Phys.* 34, L1137, (1995).
- [38] Donghwan Cho, Gyeongmo Yang, *Journal of Luminescence*, 117, 199, (2006).
- [39] Zhong, Z.Z., Shuele, D.E., Gordon, W.L., Adamic, K.J., Akins, R.B., *J. Poltm. Sci. Polym. Phys.*,30, 1443, (1992).
- [40] Bryan-Brown, G.P., I Sage,.C., *Liq. Cryst.*, 20, 825, (1996).

- [41] Schadt, M., Schmitt, K., KozinKov, V., Chigrinov, V.G., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, 2135, (1992).
- [42] Ho, M. S., Natansohn, A., Rochon, P., *Macromolecules*, 28, 6124, (1995).
- [43] Dos Santos, D.A. Jr., Bassi, A., Rodrigues, J.J. Jr., Misoguti, L., Oliveira, O. N. Jr., and Mendonça, C. R., *Biomacromolecules*, 4, 1502, (2003).