

ESTUDO DE PROPRIEDADES FOTOCRÔMICAS E TERMOCRÔMICAS EM FILMES DE SÍLICA/PMMA COM RODAMINA 610.

Leiliane Cristina Cossolino, Dario Antonio Donatti, Dimas Roberto Vollet, Alberto Ibañez Ruiz, Andresa Deoclidia Soares Côrtes, Fábio Rodrigues Gatto – Física – Física – Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Unesp – Campus Rio Claro.

Resultados recentes observados em nosso laboratório mostraram que xerogéis de sílica preparados através da hidrólise do Tetraethoxysilane (TEOS) estimulada por Ultra-som (sonogéis) e dopados com Rodamina 610 [1], tinham sua cor alterada após tratamento térmico em temperaturas superiores a 100°C. Tal comportamento é característico de materiais termocrômicos que podem ser utilizados como sensores ou transdutores de temperatura monitorada opticamente. Foi observado também que se uma pequena área desse xerogel fosse iluminada por luz solar focada por uma lente, a região da amostra fortemente iluminada tornava-se transparente de forma irreversível [2], figura 1.

Segundo *Rao et al* [3] amostras de xerogéis preparadas de forma convencional e dopadas com Rodhamina 610, também exibem as propriedades acima, mas recuperam a coloração e tornam-se homogêneas após permanecer na ausência de luz por períodos superiores a dois dias. Tal comportamento pode ser explicado pela diferença entre as densidades, o tamanho e a distribuição de poros encontrados para os xerogéis e sonogéis [4], o que permite que a rodhamina, presente nos xerogéis, migrem para sua vizinhança. O fato de nossas amostras apresentarem um efeito irreversível pela ação da luz indica que a Rodhamina decompôs ou migrou dos poros para “fora” do sonogel e durante a permanência na ausência de luz, a Rodamina presente na região de vizinhança não conseguiu migrar ou voltar para o local que foi iluminado (descolorido).



Figura 1: Amostra de Xerogel apresentando um local descolorido pela luz solar

Esses resultados motivaram-nos a realizar um estudo mais detalhado com diferentes matrizes. Optamos então a preparar amostras em forma de filmes utilizando TEOS misturado com frações do polímero Polimetilmetacrilato (PMMA) e dopados com Rodhamina 610. Todas as amostras foram preparadas através da hidrólise convencional do TEOS em meio ácido. Até o presente momento, foi possível prepararmos amostras contendo 100% Si + 0% PMMA, 75% SI + 25% PMMA e 50% Si + 50% PMMA (em peso). Amostras com 100% Si foram preparadas utilizando TEOS:H₂O:Etanol:HCl obedecendo a seguinte relação molar 1:2.5:1.4:0.003. As amostras mistas foram preparadas de forma idêntica às puras, onde foram adicionadas porções de PMMA diluído em Tetrahidrofurano (THF) nas concentrações acima estabelecidas. Após a preparação as soluções permaneceram em agitação magnética por aproximadamente 24 horas. As dopagens foram realizadas adicionando às soluções solução de Etanol com Rodamina ou Rodamina em pó. A deposição dos filmes foi efetuada em lâminas de vidro através da técnica de dip-coating com velocidades de emersão de aproximadamente 2 cm/s e a secagem foi efetuada em estufas convencionais por períodos de 15 a 60 minutos. Em alguns casos foi possível sobrepor até 15 camadas sem perda de aderência.

Espectros de Absorção UV/Vis mostram que alguns filmes mistos (TEOS+PMMA) e puros exibem propriedades anti-reflexivas e que alguns dopados apresentam dímeros (agregados de moléculas) que dependem da concentração de Rodhamina e da forma como foram dopados. Na figura 2 apresentamos os espectros de absorção UV/Vis em função do número de camadas depositadas na lâmina para uma amostra composta de 50% de TEOS e 50% de PMMA, dopada com solução de Etanol com Rodamina. Nota-se facilmente que a banda de absorção centrada em 557 nm, aumenta com o número de camadas atingindo o valor máximo de ~1.1 densidade óptica para uma amostra composta de 15 camadas. Na região situada em ~520 nm, observamos uma pequena banda de absorção

sobreposta a banda central (557nm), que exibe acréscimo semelhante ao observado para a banda central.

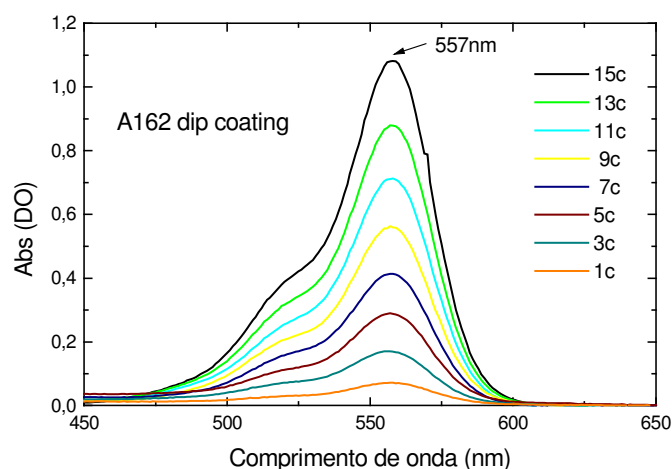


Figura2: Espectro de Absorção com diferentes camadas

A figura 3 apresenta o espectro de absorção UV/Vis obtido para duas amostras dopadas por diferentes métodos: A162 dopada com solução de Etanol com Rodamina e A164I3 dopada com Rodamina em pó. Apesar da amostra A164I3 apresentar menor banda de absorção centrada em 557 nm e conseqüentemente uma menor concentração, a banda centrada em ~520 nm apresenta-se mais pronunciada, indicando a presença de um maior número de dímeros.

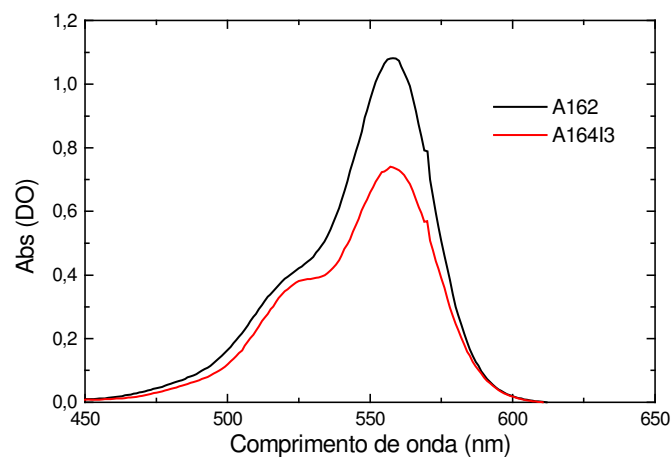


Figura 3: Espectro de Absorção de filmes de TEOS+PMMA dopados com rodamina 610 por diferentes processos: A162: Solução de Etanol com Rodamina 610; A164I3: Rodamina 610 em pó.

O comportamento das duas bandas de absorção da Rodamina em função da temperatura de tratamento pode ser observado na figura 4. Todas as amostras apresentam um decréscimo irreversível nas duas bandas de absorção após tratamento em temperaturas superiores a 100° C (efeito termocrômico) e sua completa extinção em temperatura igual ou superior a 250 °C. Isso indica que o

número de monômeros e dímeros cujas bandas de absorção estão centrada em 557 nm e ~520 nm, respectivamente, diminuem com o aumento da temperatura.

Nas rodaminas, os monômeros apresentam alta eficiência na luminescência, o que permite serem utilizadas como meio ativo para lasers [5]. Já os dímeros são poucos ou nada luminescentes. Nossas amostras mostraram que o aparecimento de dímeros é influenciado pela técnica utilizada na dopagem. Isto é, as amostras dopadas com solução de Etanol com Rodamina possuem menor banda de absorção centrada em 520 nm e luminescência superior quando comparadas às dopadas com o pó na ausência de Etanol. Tal comportamento era esperado, pois o Etanol, devido sua natureza apolar, dificulta a formação de dímeros de Rodamina e conseqüentemente apresentam uma maior luminescência. Um fato interessante e até o momento não citado na literatura, é que apesar do número de monômeros presentes na amostra, ou melhor, medidos pela intensidade da banda de absorção centrada em 557 nm diminuir com o tratamento térmico, observa-se um aumento da luminescência da rodamina quando as amostras são tratadas em temperaturas de até 175 °C, figura 5. Tal resultado demonstra que além dos dímeros serem poucos luminescentes, atrapalham, ou melhor, inibem a luminescência dos monômeros de Rodamina.

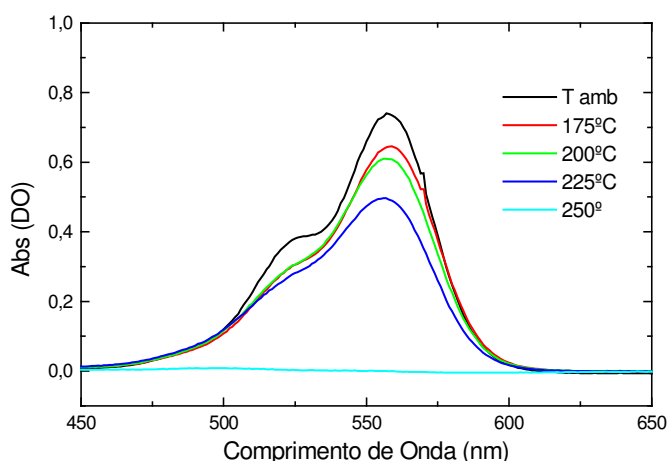


Figura 4: Comportamento da banda de absorção da Rodamina B em função do tratamento térmico em temperaturas de até 250 °C.

Observamos também que nossas amostras (filmes) apresentam uma descoloração irreversível mesmo quando iluminadas por alguns minutos com lasers didático de He-Ne de apenas 4 mW e comprimento de onda $\lambda = 543,5$ nm. (efeito fotocrômico). Como citado anteriormente, em nossos sonogéis a descoloração somente foi observada quando ele era exposto à luz solar de alta intensidade. Com o intuito de estudar a aplicabilidade de nossas amostras como sensores de temperatura monitorada opticamente, estamos quantificando os resultados das medidas de absorção e emissão UV/Vis em função da temperatura do tratamento térmico. Todos os filmes estão sendo caracterizados via índice de refração pelo método de Brewster e medidas de sua espessura estão sendo realizadas com um elipsômetro construído em nosso laboratório. Tais medidas permitirão a realização de um estudo do coeficiente de absorção em função do número de camadas.

Paralelamente estamos estudando as propriedades anti-refletivas das amostras não dopadas e a possibilidade de gravarmos uma rede de difração em nossos filmes.

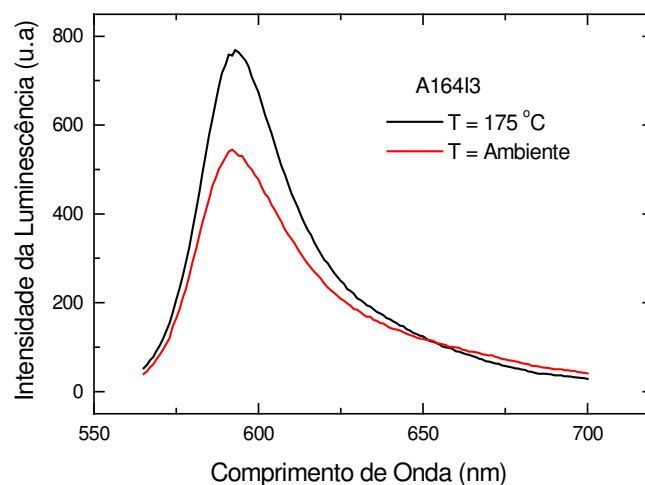


Figura 5: Espectro de Emissão com excitação em 555 nm, para a mesma amostra tratada em temperatura ambiente e em 175 °C.

Referências Bibliográficas:

- [1] Maeda, M., Laser Dyes, Properties of Organic Compounds for Dye Laser, Academic Press, New York, 1984.
- [2] Sabaris, T.P.P., Dissertação de mestrado, IGCE – UNESP, Rio Claro – 2006.
- [3] Rao, A.P; Rao, A. V., Science and Technology of Advanced Materials 4 (2003) 121-129.
- [4] Vollet, D.R., Torres, R.R., Donatti, D.A., Ruiz, A.I., Structural characteristics of gels prepared from sonohydrolysis and conventional hydrolysis, Physica Status Solidi A- Applied Research 2005.
- [5] Schaefer, F. P., Topics in Applied Physics, Dye Lasers, second ed., 1, Springer, Berlin, 1977.

Bolsa: FAPESP