

Estudo da birrefringência fotoinduzida em filmes de éteres de coroa com Azobenzeno incorporado. Andréia B. Brito, José A. Giacometti, Flávio M. Shimizu, Diogo Volpati - Departamento de Física, Química e Biologia – Faculdade de Ciências e Tecnologia Campus de Presidente Prudente.

Neste projeto foram estudados filmes tipo *casting* de PMMA com éteres de coroa.. Um éter de coroa típico é uma molécula composta de átomos de hidrogênio, carbono e oxigênio. Cada átomo de oxigênio é ligado entre dois átomos de carbono em forma de anel (coroa). O éter de coroa original foi descoberto por Charles Pedersen e tem seis átomos de oxigênio voltados para a parte interna do anel. Quando um átomo de elemento metálico tal como o potássio passa através do centro do anel ele pode se ligar aos oxigênios e se encaixar na estrutura. O anel (coroa) pode atuar como hospedeiro podendo levar seu *hóspede* em um lugar onde ele não poderia ir, por exemplo, através da membrana celular. Essa propriedade de seletividade dos éteres de coroa pode ser usada, por exemplo, para capturar elementos radioativos como o cézio, servindo desse modo como substância para eliminação de contaminação radioativa. As moléculas a serem estudadas são sistemas híbridos formados de parte de uma molécula de éter de coroa típico e uma unidade azobenzeno. As investigações serão focadas nas propriedades de birrefringência fotoinduzida produzida pela fotoisomerização dos azobenzenos incorporados na molécula de éter de coroa.

A birrefringência fotoinduzida é produzida incidindo luz linearmente polarizada sobre o filme polimérico com um comprimento de onda específico causando uma mudança conformacional de trans para cis. Ao decair para o estado trans os grupos azobenzenos podem assumir uma nova orientação aleatória e tendem a se alinhar em uma direção perpendicular as direção de polarização da luz e nesta posição não mais interagem ocorrendo assim um acúmulo das moléculas nessa direção, dando origem à birrefringência da amostra.

O objetivo deste projeto, foi investigar o papel da temperatura sobre o crescimento e decaimento da orientação fotoinduzida para filmes *casting* de éteres de coroa com azobenzeno incorporado.

As moléculas de éteres de coroa com o grupo azobenzênico incorporado e utilizadas neste trabalho são mostradas na Figura 1, onde n determina o tamanho da coroa. Na figura é também mostrado as duas formas da molécula, no estado trans e no estado cis, e os processos de isomerização induzidos por luz .

As moléculas foram sintetizadas por pesquisadores da Universidade de Gdansk, Polônia e os filmes foram preparados pelo método de *casting*, que consiste na dissolução do polímero em um solvente volátil e posterior deposição da solução sobre um substrato de vidro e evaporação do solvente. A espessura dos filmes pode ser controlada ajustando a concentração de material polimérico na solução. As concentrações nas matrizes de PMMA são da ordem de 1wt% (2 - 10 mol/dm).

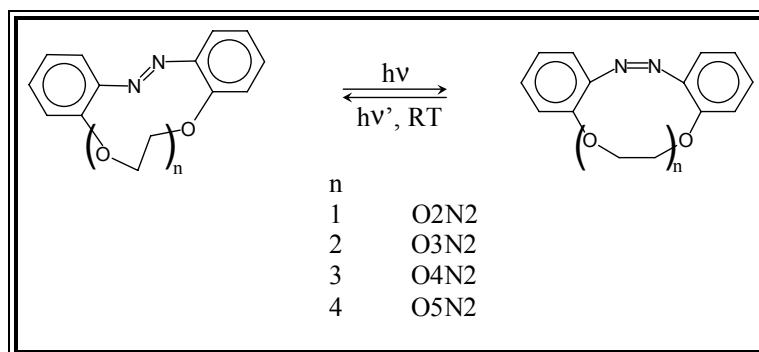


Figura 01 – Estrutura da molécula de éter de coroa e as suas formas trans e cis.

Foram feitas medidas nos filmes de PMMA contendo éteres de coroa com incorporação do grupo azobenzênico dos tipos O2N2, O3N2, O5N2 mostrados na Figura 01. A Figura 02 mostra um exemplo das curvas de subida e decaimento do sinal de birrefringência fotoinduzida no filme de PMMA contendo os éteres de coroa O2N2, O3N2, O5N2. Vê-se que a velocidade de subida é dependente do tipo do tamanho das moléculas.

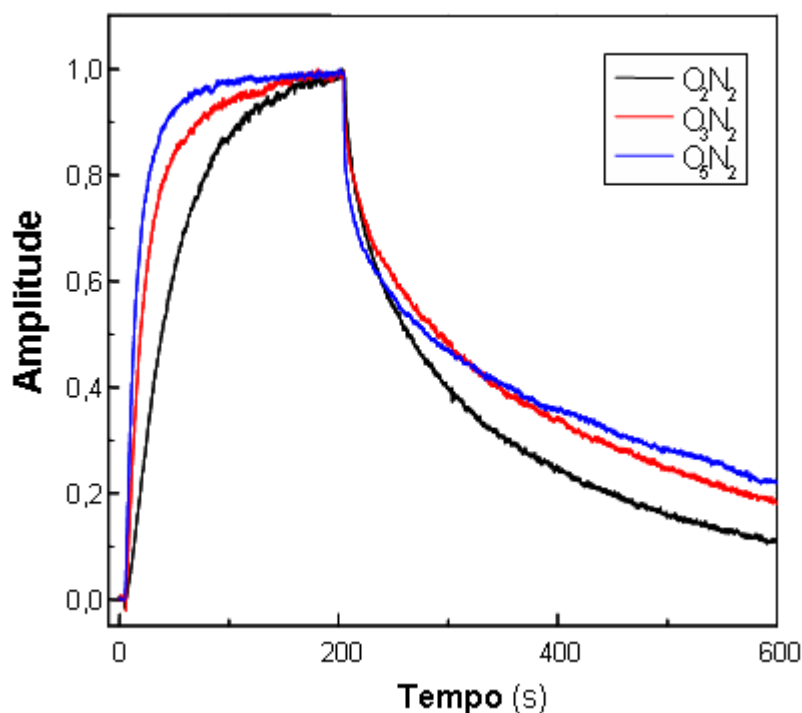


Figura 02 - Curvas de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência em filmes de éteres de coroa, para diferentes moléculas a temperatura de 30° C.

Na figura 3 observa-se as amplitudes máximas do sinal para as moléculas de O3N2, O5N2 em função das temperatura 30°, 45° e 60°.

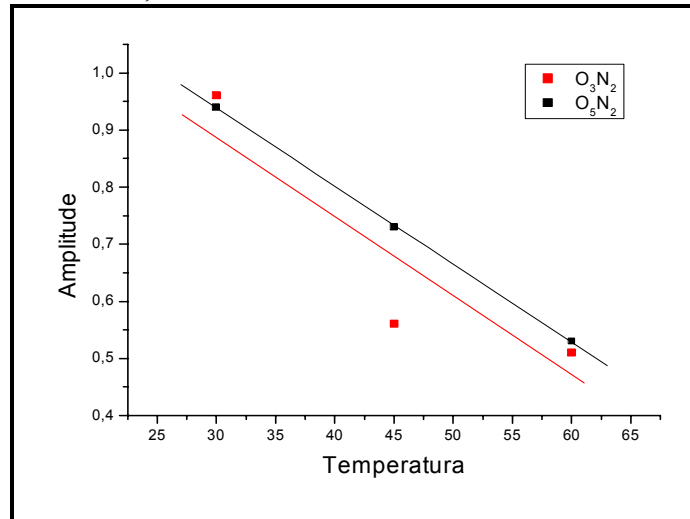


Figura3: Amplitude máxima do sinal para as moléculas de O3N2 e O5N2 em função das temperaturas 30°, 45° e 60°.

A Figura 04 mostra um exemplo das curvas de subida e decaimento do sinal de birrefringência fotoinduzida no filme de PMMA contendo os éteres de coroa O2N2, com diferentes temperaturas.

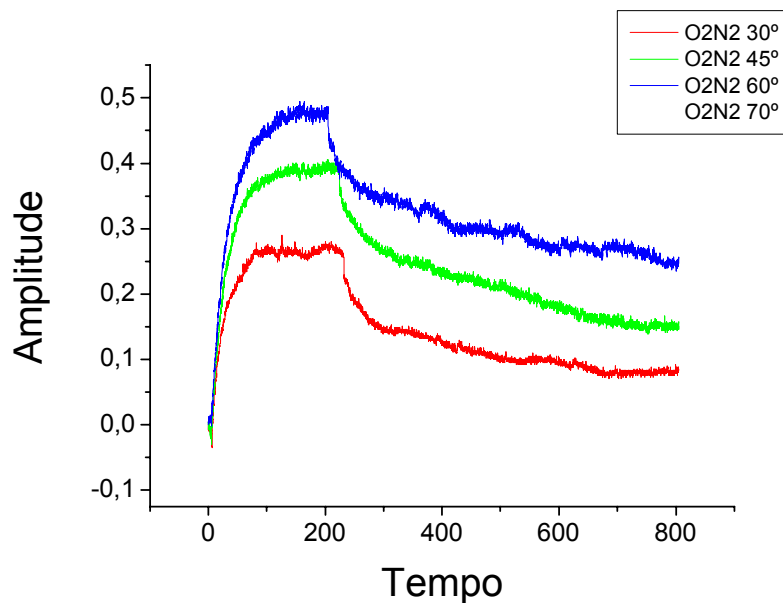


Figura 04 Curvas de crescimento e decaimento do sinal da birrefringência em filmes de éteres de coroa, para diferentes temperaturas e mesma molécula, (molécula O2N2).

Foram determinadas as constantes de tempo através do ajuste das curvas do sinal de birrefringência com as duas funções exponenciais. Pode-se observar na Figura 04 que conforme aumenta-se a temperatura, há uma diminuição do tempo de fotoisomerização das moléculas de O5N2, a sua velocidade de crescimento aumenta para as duas constantes.

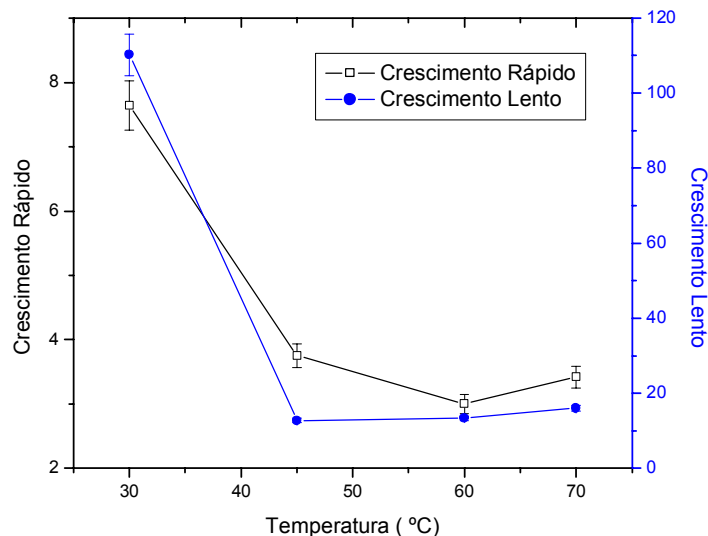


Figura 04. Constantes de tempo obtidas dos ajustes das curvas experimentais de crescimento do sinal de birrefringência em função da temperatura para filmes com O5N2.

Os resultados experimentais do crescimento da birrefringência foram ajustados com duas funções exponenciais em função da temperatura. Nessa representação as diminuições das constantes de tempo para o crescimento correspondem ao aumento da velocidade de crescimento do sinal da birrefringência com o aumento da temperatura.

Referência Bibliográficas

Zucolotto, V., Strack, P.J., Santos F.R., Balogh, D.T., Constantino, C.J.L., Mendonça, C.R., Oliveira Jr., O.N., *Thin Solid Films*, 453-454 (2004) 110-113

T. Fukuda, J.Y. Kim, D. Barad and K. Yase, submetido pelos autores no J. Photochem. Photobiol. A.

CNPq/Pibic