

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PARMA**  
FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI  
CORSO DI LAUREA IN FISICA

CINETICHE DI RILASSAMENTO  
IN SEGUITO A FOTOPERTURBAZIONE  
DI AZO-POLIMERI IN SOLUZIONE

Relatore:

Prof. LUIGI CRISTOFOLINI

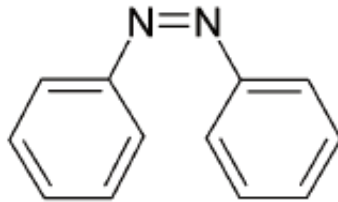
Correlatore:

Dott.sa Tatiana Berzina

Candidato:

MELFI DAVIDE

ANNO ACCADEMICO 2005/2006



Cinetiche di Rilassamento  
in Seguito a Fotoperturbazione  
di Azo-polimeri in Soluzione

Di

Melfi Davide

# Indice

## 1 Considerazioni Teoriche

1.1	Introduzione.....	3
1.2	Generalità sui polimeri.....	3
1.3	Il modello del cammino casuale per un polimero in soluzione.....	5
1.4	Le mesofasi termotropiche nei polimeri.....	8

## 2 Materiali - gli azopolimeri

2.1	Le molecole azobenzeniche e l'isomerizzazione cis-trans.....	11
2.2	Moti fotoindotti nei polimeri azobenzenici.....	12
2.3	Moti su scala molecolare.....	13
2.4	Moti su scala nanometrica.....	14
2.5	Moti su scala micrometrica.....	15
2.6	Superfici di comando ed effetti cooperativi.....	15
2.7	Cinetiche di rilassamento negli azopolimeri.....	16
2.8	L'andamento Arrhenius in un 'buon solvente'.....	17
2.9	Cinetiche di rilassamento nel polimero puro.....	17
2.10	La molecola studiata: il PA4.....	18

## 3 Strumentazione

3.1	Spettrofotometro.....	20
3.2	Sistema di controllo della temperatura.....	21
3.3	Sorgente UV.....	22

## 4 Fase Sperimentale

4.1	Introduzione.....	24
4.2	Spettri dell'azobenzene e del PA4 a confronto.....	24
4.3	Determinazione dell'assorbimento molare.....	26
4.4	Analisi delle cinetiche di rilassamento.....	29

---

5	<b>Conclusioni</b> .....	32
6	<b>Bibliografia</b> .....	33
7	<b>Appendice</b> .....	34
8	<b>Ringraziamenti</b>	

# 1 Considerazioni Teoriche

## 1.1 Introduzione

Le molecole azobenzeniche sono un'ampia classe di molecole che contengono all'interno della loro struttura due fenili collegati da un ponte  $-N=N-$ . Queste molecole presentano la capacità di cambiare di forma quando vengono irraggiate da una radiazione elettromagnetica di determinata frequenza. Le molecole azobenzeniche possono essere attaccate ad una matrice polimerica per formare i cosiddetti azopolimeri, macromolecole fotosensibili. Questo tipo di materiali sono stati oggetto di costante studio negli ultimi venticinque anni a causa della loro vasta gamma di proprietà: possono essere materiali mesogeni, presentano proprietà ottiche non-lineari e diventano birifrangenti a causa dell'isomerizzazione degli azogruppi. Grazie a queste capacità queste molecole sono le candidate ideali in applicazioni di olografia in luce polarizzata, microscrittura ottica di dati digitali e ottica integrata.

## 1.2 Generalità sui Polimeri

I polimeri sono molecole caratterizzate da un elevato peso molecolare (macromolecole) che si presentano in un'infinita varietà di composti. Questi hanno l'aspetto di lunghe catene costituite da unità di base, dette monomeri, collegate tra loro sempre dallo stesso tipo di legame.

Una tipica catena polimerica può arrivare a contenere anche migliaia di unità di base. Proprio perché le loro dimensioni si trovano tra la scala "atomica" e quella "microscopica", le proprietà dei polimeri dipendono maggiormente dal loro essere delle lunghe catene sottili che dal dettaglio chimico dei monomeri dei quali sono composti.

La creazione di un polimero può avvenire per addizione o per condensazione. Nel primo caso il monomero di partenza viene fatto reagire con un catalizzatore, detto radicale libero, che si lega a questo spezzando il doppio legame del carbonio. La molecola che si viene a creare è a sua volta un radicale libero che è in grado di propagare la reazione sino a quando la catena non raggiunge una molecola come quella di partenza o un'altra catena. Questo procedimento è di tipo esotermico ed avviene in modo estremamente veloce, la lunghezza del polimero può essere regolata dosando opportunamente le molecole di base. Nel metodo di condensazione, invece, si sfrutta la mutua interazione di due monomeri diversi. Questo metodo è tuttavia più lento e permette di creare solo catene di basso peso molecolare.

Indipendentemente dal metodo di sintesi, un determinato lotto di polimeri conterrà sempre una popolazione la cui lunghezza sarà distribuita casualmente. Alcuni parametri statistici fondamentali, che ci aiutano a descrivere una popolazione di polimeri sono:

- *Il grado di polimerizzazione (Degree of Polymerization)*: Indica il numero medio di unità di base che compongono la catena polimerica che si trova in un lotto.
- *La dispersione*: Indica la distribuzione statistica delle lunghezze all'interno di un lotto (il più delle volte questa è di tipo gaussiano).
- *Il peso molecolare medio numerale (Numeric average molar mass o  $M_n$ )*: Corrisponde alla media numerica dei pesi molecolari della popolazione di polimeri.
- *Il peso molecolare medio ponderato (Weight average molar mass o  $M_w$ )*: Corrisponde alla media ponderata dei pesi molecolari della popolazione di polimeri.
- *Rapporto di Polidispersione (Polydispersity index)*: E' definito come il rapporto tra  $M_w$  e  $M_n$  e può essere considerato una misura dell'ampiezza della distribuzione dei pesi molecolari. Nel caso ideale di un polimero monodisperso (in cui la lunghezza delle catene è sempre la stessa), il rapporto di polidispersione è uguale ad 1. Quando questo parametro è maggiore di 1, si avrà una distribuzione casuale dei pesi molecolari la cui larghezza aumenterà all'aumentare del rapporto di polidispersione

A causa dell'elevatissima quantità di composti possibili, è stato necessario costruire una nomenclatura apposita per catalogare i polimeri. La IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ha stabilito che un polimero venga chiamato con il nome del monomero di cui è costituito preceduto dal numero greco corrispondente al numero di unità di base di cui è composta la catena. Quando si indica un polimero con un non definito numero di monomeri si utilizza solamente il nome dell'unità di base.

Nel caso in cui un polimero abbia attaccato alla propria catena principale più di un gruppo chimico (copolimeri), è possibile catalogarlo in base alla propria configurazione. Questa può essere :

- **Isotattica**: Sono polimeri in cui i gruppi simili sono dalla stessa parte della catena.
- **Sindiotattica**: Sono polimeri in cui i gruppi simili si trovano su parti opposte della catena.
- **Atattica**: Sono polimeri in cui la disposizione dei gruppi è completamente casuale.

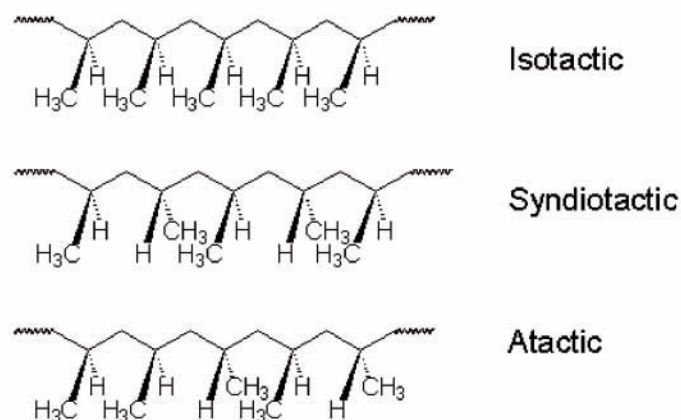


Fig1:Schema delle possibili disposizioni dei gruppi in un polimero a catena laterale (ref. Natansohn et al.; 2002)

Alle basse temperature i polimeri possono trovarsi in fase cristallina o in fase amorfa. Solo i polimeri con una struttura chimica regolare possono cristallizzare, ne consegue che raggiungono questa fase solo gli omopolimeri e i copolimeri isotattici o sindiotattici. La predisposizione del polimero a cristallizzare è funzione del grado di polimerizzazione. In generale polimeri con basso grado di polimerizzazione cristallizzano maggiormente, mentre polimeri con alto grado di polimerizzazione lo fanno più difficilmente poiché le catene tendono a non rimanere nei piani cristallini.

Tutti i polimeri che non cristallizzano hanno una temperatura Tg (temperatura di vetrificazione), sotto la quale solidificano formando uno stato amorfo. In pratica le molecole mantengono una disposizione non regolare, come in un liquido, ma la viscosità del materiale è talmente elevata da renderlo resistente agli sforzi di taglio, come in un solido.

### 1.3 Il modello del cammino casuale per un polimero in soluzione

Prima di trattare la dinamica di un polimero in soluzione è utile elaborare un modello in grado di descrivere la conformazione del polimero quando esso si trova, in condizioni statiche, disciolto all'interno del solvente. Il modello proposto è quello del cammino casuale, in pratica, si pensa alla catena polimerica come ad una persona che compia un percorso nello spazio: ogni passo è sempre della stessa lunghezza ma la sua direzione è casuale (ref. De Gennes; 1974).

Consideriamo una catena composta da N anelli, dove  $\vec{a}_i$  è il vettore che rappresenta l'i-esimo anello, se  $\vec{r}$  è il vettore congiungente il punto iniziale e finale della catena quest'ultimo potrà scriversi come:

$$\vec{r} = \sum_{i=1}^N \vec{a}_i$$

Siccome dato un numero N di passi il vettore  $\vec{r}$  è una variabile casuale possiamo indicare la sua media quadratica come:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = Na^2 + \left\langle \sum_{i \neq j} \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j \right\rangle$$

Il secondo termine del membro di destra dell'equazione precedente è la covarianza, assumendo che non vi sia correlazione tra l'orientazione spaziale delle unità monometriche, la covarianza assumerà valore nullo (ogni passo non ha memoria dei precedenti).

Grazie alla meccanica statistica è possibile definire una distribuzione di probabilità della variabile  $\vec{r}$  e si ottiene che per un numero N sufficientemente alto di anelli, la distribuzione di  $\vec{r}$  è di tipo gaussiano:

$$P(\vec{r}, N) = \left( \frac{2\pi Na^2}{3} \right)^{-\frac{3}{2}} \exp\left( -\frac{3\vec{r}^2}{2Na^2} \right)$$

Questa espressione è particolarmente importante perché ci permette di scrivere un parametro fondamentale per lo studio del nostro polimero, l'entropia associata alla conformazione della

macromolecola:

$$S(\bar{r}) = -\frac{3k_b\bar{r}^2}{2Na^2} + c$$

Si osservi come l'entropia configurazionale del polimero sia negativa e dipenda dal quadrato di  $\bar{r}$ . Questo significa che una catena stesa nello spazio avrà entropia minore rispetto ad una catena arrotolata su se stessa, a causa del fatto che quest'ultima potrà disporsi in un numero maggiore di modi rispetto ad una stesa. Dall'entropia si può ricavare anche un'espressione per l'energia libera di Helmholtz configurazionale:

$$F_{el} = \frac{3k_bT\bar{r}^2}{2Na^2} + c$$

Da questo risultato si deduce che il polimero si comporta come una molla, se viene srotolato aumentando il suo raggio quadratico medio, una forza lineare proporzionale alla sua estensione lo riporta alla configurazione ideale. L'unica differenza rispetto al caso della molla è che questo fenomeno non dipende da un aumento dell'energia interna del polimero ma è unicamente dovuto ad una variazione dell'entropia del sistema.

La catena casuale ideale, esposta in precedenza, è un modello interessante ma, insufficiente, per spiegare la conformazione del polimero in un solvente; possiamo tuttavia migliorarlo tenendo conto di tre fattori aggiuntivi: la correlazione tra gli anelli della catena, l'impossibilità della catena di intersecare se stessa e l'interazioni del polimero con se stesso e con le molecole del solvente. Il primo fattore è il più facile da includere. Se supponiamo, infatti che ogni anello della catena debba avere un angolo di legame  $\theta$  con il precedente, la correlazione tra un anello e l' $m$ -esimo precedente sarebbe:

$$\langle a_i \cdot a_{i-m} \rangle = a^2 \cos^m(\theta)$$

Siccome  $\cos(\theta)$  è minore di uno, la correlazione tende a svanire se consideriamo due anelli lontani fra loro. Questo significa che, per ritornare al caso della catena ideale, è sufficiente considerare al posto dei singoli monomeri delle unità strutturali sufficientemente grandi. Supponendo che ci siano  $g$  collegamenti in una di queste sottocatene e che con  $\vec{c}_i$  si indichino i vettori che li descrivono, si ha che :

$$\langle \bar{r}^2 \rangle = \frac{N}{g} \langle \vec{c}^2 \rangle = Nb^2$$

dove con  $b$  indichiamo la lunghezza di passo statistica.

Il secondo fattore da considerare è la correzione dovuta al volume escluso; infatti un determinato cammino tracciato da un polimero all'interno dello spazio non potrà mai intersecare se stesso a causa dell'incompenetrabilità della materia. L'inclusione nel nostro modello del volume escluso ha

come effetto un'espansione della catena maggiore di quella che si avrebbe con il cammino casuale semplice.

Tenendo conto di questo effetto l'espressione della media quadratica di  $\bar{r}$  diventa:

$$\langle \bar{r}^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = aN^{\nu}$$

dove il coefficiente  $\nu = \frac{3}{5}$ . Questo calcolo teorico è in buon accordo con i dati sperimentali dove per polimeri disciolti in buoni solventi si è trovato che  $\nu \cong 0.588$ .

È possibile anche stimare il contributo all'energia libera della condizione del volume escluso. Se pensiamo, infatti, che l'entropia per atomo venga ridotta di un fattore  $k_b \nu \frac{N}{V}$  dove  $\nu$  è il volume occupato da ogni atomo avremo che il contributo  $F_{rep}$  sarà:

$$F_{rep} = k_b T \nu \frac{N^2}{2\bar{r}^3}$$

Il terzo fattore da considerare riguarda tutte le interazioni che il polimero può avere con se stesso e con il solvente. È possibile riunire questo tipo di interazioni in un singolo parametro  $\chi$  e successivamente scrivere l'energia di interazione in funzione di  $\bar{r}$ :

$$U_{int} = -k_b T 2\nu\chi \frac{N^2}{2\bar{r}^3}$$

Dunque, sommando tutti i termini ricavati precedentemente dalla condizione del volume escluso e delle diverse interazioni energetiche del polimero, otteniamo l'espressione:

$$F_{rep} + U_{int} = k_b T \nu (1 - 2\chi) \frac{N^2}{2\bar{r}^3} + K$$

Come è facile vedere da quest'ultima equazione, dato un polimero, la sua energia libera dipende da due fattori: la temperatura e il coefficiente  $\chi$ . Il fattore  $\chi$ , in particolare, è determinante perché può annullare il contributo dovuto a  $F_{rep}$ , questo dà luogo a tre possibili conformazioni del polimero in funzione di  $\chi$ :

- $\chi < \frac{1}{2}$ : In questo caso le forze repulsive prevalgono su quelle attrattive del solvente e la catena è espansa con un raggio:

$$\langle r^2 \rangle^{\frac{1}{2}} \propto aN^{\frac{3}{5}}$$

Ritroviamo qui il risultato sperimentale accennato nella parte relativa alla condizione del volume escluso. Quando siamo in queste condizioni si dice che il solvente, in cui è disciolto il polimero, è un buon solvente.

- $\chi = \frac{1}{2}$ : In questo caso l'energia repulsiva è esattamente controbilanciata dall'energia attrattiva del solvente. La media quadratica di  $r^2$  diventa:

$$\langle r^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = a\sqrt{N}$$

Sotto questa condizione si trova che, il polimero, segue il cammino casuale ideale come se non fosse applicata la condizione di volume escluso e le interazioni energetiche del polimero con se stesso e con il solvente. Questo caso è conosciuto anche come condizione Theta.

- $\chi > \frac{1}{2}$ : In quest'ultimo caso gli effetti attrattivi prevalgono e la catena tende a collassare in un globulo compatto. Si osserva perciò quella che è chiamata transizione catena-globulo (coil-globule transition).

#### 1.4 Le mesofasi termotropiche nei polimeri

Una mesofase termotropica è uno stato di ordine che ha caratteristiche intermedie tra la fase solido-cristallina e la fase isotropa. Infatti, mentre in un cristallo esistono sia un ordine posizionale che orientazionale delle molecole, in una mesofase, il materiale, si trova in uno stato dove valgono solo alcuni gradi di ordine.

Le mesofasi si dividono in due grandi categorie:

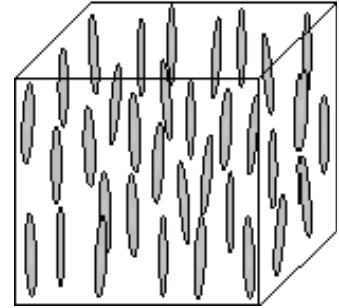
- La mesofase cristallina plastica; dove persiste un ordine posizionale ma in cui la direzione degli assi molecolari è casuale.
- Le mesofasi liquido-cristalline, che non possiedono ordine posizionale (quindi possono scorrere come i liquidi), ma in cui le molecole presentano, localmente, un ordine direzionale formando strutture a domini.

In quest'ultimo tipo di mesofasi i materiali hanno proprietà meccaniche, ottiche e dielettriche fortemente anisotrope ed è questo che rende i cristalli liquidi molto importanti in diverse applicazioni tecnologiche.

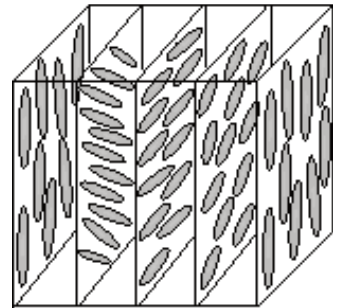
Le unità mesogeniche sono quelle che inducono le mesofasi nel materiale. Queste possono avere forma allungata o circolare (a seconda della struttura del gruppo) e per questo motivo vengono chiamate rispettivamente, bastoncelli e dischi. Un parametro che li caratterizza è quello del rapporto tra la loro lunghezza (diametro nel caso dei dischi) e quella della catena polimerica. È stato osservato sperimentalmente che, affinché un materiale formi una mesofase, la lunghezza del bastoncino deve essere almeno tre volte superiore alla sua larghezza.

Sono fondamentalmente quattro i tipi di mesofasi nei quali si possono trovare i cristalli liquidi, alle quali corrispondono altrettanti gradi di ordine dei mesogeni:

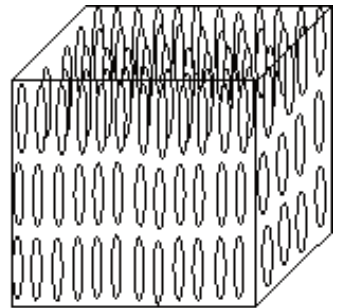
- Mesofase Nematica (fase N): Si trovano in questa mesofase solo i cristalli liquidi che hanno mesogeni a forma di bastoncino. E' la disposizione più semplice e meno ordinata che possono avere i cristalli liquidi. In questa mesofase non esiste un ordine posizionale dei bastoncini ma questi si dispongono  $s = \left\langle \frac{1}{2} (3 \cos^2(\theta) - 1) \right\rangle$  mediamente lungo una stessa direzione. In questa mesofase è possibile avere una misura dell'ordine del cristallo liquido attraverso il parametro d'ordine che è pari ad 1 quando vi è un allineamento perfetto lungo una direzione e 0 quando non vi è allineamento (il cristallo liquido in fase nematica si trova tra questi due stati).



- Mesofase Colesterica (Fase C): Questo tipo di mesofase si trova solamente in molecole di tipo chirale. Queste tendono a seguire un allineamento come nella fase N ma a causa della chiralità, mesogeni vicini tendono ad allinearsi ad un diverso angolo, creando così una disposizione a spirale.



- Mesofase Smettica (Fase S): E' una fase più ordinata della fase nematica. Anche in questo caso i bastoncini si dispongono lungo una direzione preferenziale, ma si conserva l'ordine posizionale lungo un solo asse. In pratica le molecole si dispongono allineate lungo la direzione in fogli sui quali sono disposte casualmente.



- Mesofase Discotica (Fase D): Questa fase è ancora più ordinata della fase smettica in quanto l'ordine posizionale viene mantenuto lungo 2 assi. Si dispongono in questo modo soprattutto i gruppi a forma di disco. In questa mesofase molecole si organizzano in colonne anche se, al loro interno, le molecole hanno una posizione casuale e sono dirette lungo la direzione



Fase	Ordine Posizionale	Ordine Orientazionale
Isotropia	nessuno	no
Nematica	nessuno	si
Smettica	monodimensionale	si
Discotica	bidimensionale	si
Solido-Cristallina	tridimensionale	si

Fig2: Tabella riassuntiva dei gradi di ordine nelle mesofasi

La formazione di un cristallo liquido è dovuta al fatto che, durante il cambiamento di fase, l'energia libera del sistema incontra un minimo dovuto ad un qualche tipo di interazione energetica tra le molecole che lo compongono. Ad esempio, la fase nematica è causata dal fatto che la distribuzione dei bastoncini lungo una direttrice, minimizza le forze repulsive tra le molecole e massimizza l'interazione di van der Waals. La fase smettica, invece, è dovuta principalmente ad una asimmetria tra l'interazione delle molecole lungo i loro assi, che porta durante la transizione di fase, a rompere i legami molecolari in una sola direzione.

In generale, in un polimero liquido cristallino, l'interazione tra i bastoncini è responsabile delle proprietà statiche del materiale come la birifrangenza e il dicroismo, mentre, la disposizione della catena, influenza le proprietà dinamiche come la viscosità ed i tempi di rilassamento lenti.

## 2 Materiali - gli azopolimeri

### 2.1 Le molecole azobenzeniche e l'isomerizzazione cis-trans

Le molecole azobenzeniche possono esistere in due isomeri distinti: la forma trans e la forma cis. Questi, pur avendo stessa formula e stessi legami, sono caratterizzati da forme geometriche ed energie differenti. Il passaggio da uno stereoisomero all'altro (isomerizzazione) comporta una diminuzione della distanza dei para-carboni dai circa 9 angstrom della forma 'trans' ai 5.5 della fase 'cis' ed un conseguente aumento del momento di dipolo da 0,5 D a circa 3 D .

L'isomerizzazione avviene quando la molecola viene irraggiata con fotoni di determinata energia. A causa della maggiore instabilità dello stereoisomero cis, la transizione cis-trans può avvenire anche spontaneamente attraverso il rilassamento termico.

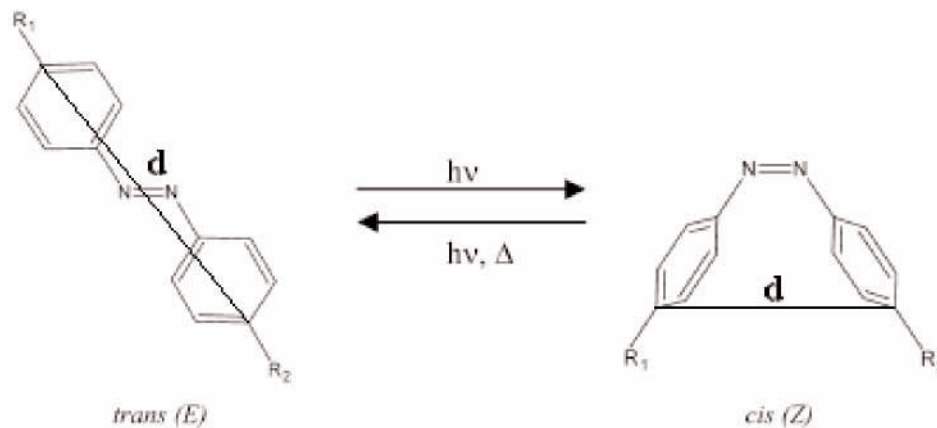


Fig3: Rappresentazione della disposizione geometrica degli isomeri trans e cis negli azogruppi

Siccome non sono stati riscontrati processi di emissione da parte di nessuno dei due stereoisomeri, possiamo concludere che i processi di isomerizzazione e rilassamento sono completamente efficienti. Questo significa che un aumento/diminuzione della popolazione di uno dei due isomeri corrisponde ad una diminuzione/aumento dell'altra. Non sono ancora completamente conosciute le modalità di questo cambiamento nella struttura della molecola. In particolare, non è ancora chiaro se il processo di fotoisomerizzazione, comporti una rotazione del gruppo azoaromatico attorno al legame -N=N-, o se comporti un'inversione attraverso una transizione ibrida sp. Per quanto riguarda il processo di rilassamento termico è generalmente riconosciuto che questo avvenga, attraverso un'inversione.

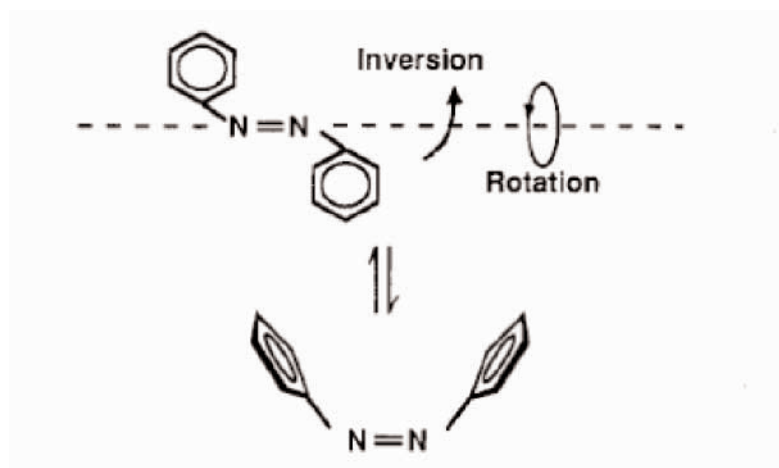


Fig4: Rappresentazione della disposizione geometrica degli isomeri trans e cis negli azogruppi (ref Xie, Natansohn; 1993)

Le esatte lunghezze d'onda alle quali avviene l'isomerizzazione dipendono dalla determinata struttura della molecola azobenzenica, ma è tuttavia possibile dividere questo tipo di molecole in tre classi: le molecole di tipo azobenzene, gli ammino-azobenzeni e gli pseudo-stilbeni (Ref. Ra; 1990). Queste azo-molecole sono rispettivamente, gialle, arancio e rosse a causa delle differenze nei loro spettri di assorbimento. Le molecole di tipo azobenzene sono caratterizzate, spettroscopicamente, da un assorbimento trans di bassa intensità nel visibile e da un assorbimento cis, ad alta intensità, nell'ultravioletto.

Gli ammino-azobenzeni sono caratterizzati, spettroscopicamente, da una grande vicinanza delle bande dei due stereoisomeri mentre, negli pseudo-stilbeni, le bande sono invertite sulla scala delle energie

## 2.2 Moti fotoindotti negli azopolimeri

Gli azo-polimeri sono una classe particolare di polimeri che contengono, al loro interno, molecole azobenzeniche. Un azo-polimero si definisce a catena laterale (side-chain) quando, l'azo-gruppo si trova su di un lato della catena mentre è definito, a catena principale, (main-chain o backbone) quando questi si trova lungo la catena di carboni.

La particolarità di questo tipo di materiali è la possibilità di poter indurre, utilizzando il processo di fotoisomerizzazione delle molecole azobenzeniche, dei moti che, modificano la disposizione della catena polimerica nello spazio. In linea teorica è dunque possibile cambiare alcune proprietà fisiche di questi materiali illuminandoli con opportune sorgenti luminose. I moti, dovuti all'isomerizzazione delle molecole azobenzeniche, si ripercuotono su diverse scale spaziali: la scala molecolare, la scala nanometrica e la scala micrometrica (ref. Natansohn et al. ; 2002).

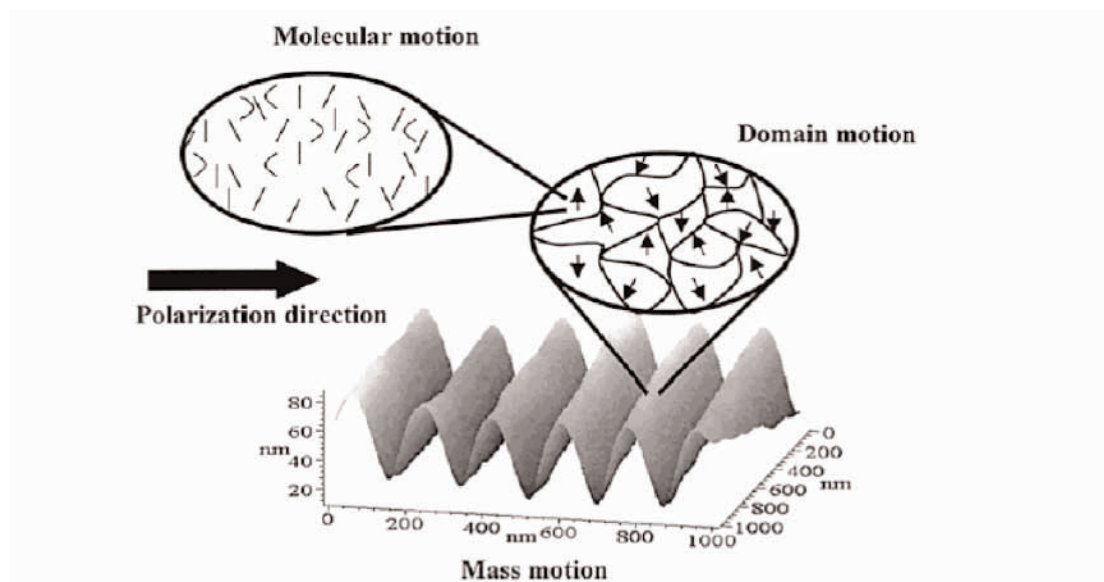


Fig5: Rappresentazione dei diversi tipi di moto fotoindotto negli azopolimeri (Natansohn et al.; 2002)

### 2.3 Moti su scala molecolare

A livello molecolare vi è il moto causato dal cambio di geometria del cromoforo. A causa della forma altamente anisotropa dell'azobenzene in fase *trans*, la luce linearmente polarizzata viene assorbita e perciò attiva l'isomerizzazione in maniera selettiva.

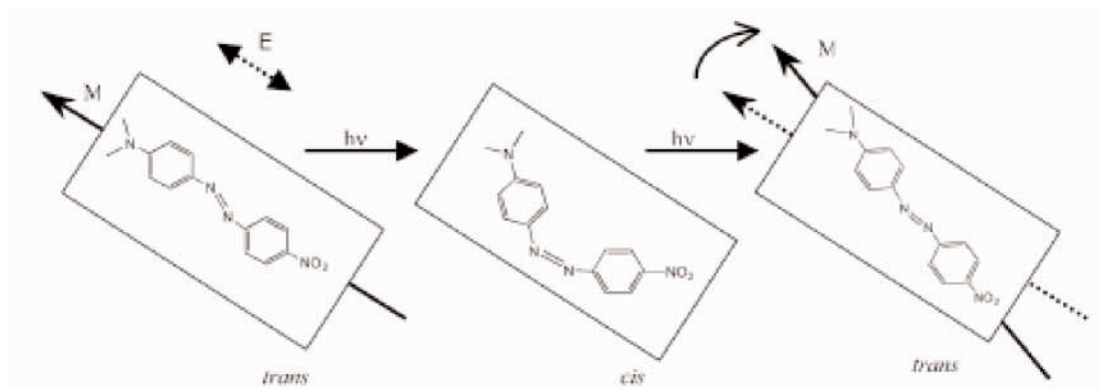


Fig6: Meccanismo di rotazione degli azogruppi in seguito ad assorbimento di luce polarizzata (ref. Natansohn et al.; 2002)

Siccome il momento di dipolo dell'azobenzene è solitamente diretto lungo il suo asse principale, la probabilità che l'azobenzene assorba il fotone è proporzionale a  $\cos^2(\varphi)$ , dove  $\varphi$  è l'angolo tra la direzione di polarizzazione della luce e l'asse di dipolo della molecola. Per questo motivo, solo le molecole che hanno una componente del loro asse di dipolo parallela a quella della luce, possono isomerizzare. Nella fase di rilassamento termico, l'asse della molecola di azobenzene può ruotare in direzione perpendicolare a quella di polarizzazione. Gli azobenzeni, che in questo modo si allineano

in direzione perpendicolare a quella del campo elettrico, non verranno più isomerizzati, poiché, la probabilità di assorbimento del fotone sarà pari a 0. Se la luce viene mantenuta per un tempo sufficientemente lungo, la concentrazione dei mesogeni perpendicolari alla polarizzazione della luce aumenta sino a raggiungere un livello di saturazione. In questo modo è possibile indurre proprietà di birifrangenza e di dicroismo in un film depositato di azopolimeri nello stato liquido cristallino.

E' possibile anche produrre un effetto diverso, utilizzando luce polarizzata circolarmente. In questi casi si induce un allineamento casuale negli azobenzeni che distrugge qualsiasi tipo di ordine indotto.

#### *2.4 Moti su scala nanometrica*

I moti su scala nanometrica coinvolgono diversi cromofori in maniera cooperativa. Questi hanno luogo in un ambiente organizzato come un cristallo liquido (LC) o come una struttura cristallina. Negli azopolimeri, l'isomerizzazione degli azobenzeni, può portare alla distruzione di questo ordine preconstituito o alla creazione di un nuovo ordine. Questo fenomeno è comunemente conosciuto come transizione di fase fotoindotta, ed è stato osservato anche nel caso in cui all'interno della struttura vi sia una bassa concentrazione di azobenzeni. In questo caso, l'effetto di fotoisomerizzazione permette ad un polimero anche con concentrazioni di azobenzene dell'1% di ritornare alla fase isotropa senza superare la temperatura di fusione. Il tipo più elementare di transizione di fase fotoindotta è la transizione N-I (da fase Nematica a Isotropa), dove l'ordine orientazionale a lungo raggio viene distrutto dal movimento degli azobenzeni.

Questo tipo di transizione ha interessanti applicazioni nel campo della creazione di supporti ottici per l'immagazzinamento di dati digitali. Ad esempio, con un laser sufficientemente sottile o con un microscopio SNOM, si è potuto indurre un cambiamento di fase in una piccola regione di LC e assegnare a questa un valore binario (ref Camorani et Al.; 2001). La lettura della superficie avverrebbe sfruttando le diverse risposte allo stimolo luminoso quando il materiale si trova in fase nematica o in fase isotropa. I problemi, connessi a questo tipo di applicazione sono dovuti alla stabilità della fase fotoindotta.

Nel caso in cui gli azobenzeni siano parte di una struttura a elica (fase colesterica) la fotoisomerizzazione può modificare questa struttura in molti modi. Se gli azopolimeri sono incorporati lateralmente si può avere un cambio nell'elicità; ad esempio un polipeptide con il 60% di elicità destrorsa, in soluzione al buio, si trasforma in una catena casuale con elicità del 15% se viene irradiato da luce a 360nm.

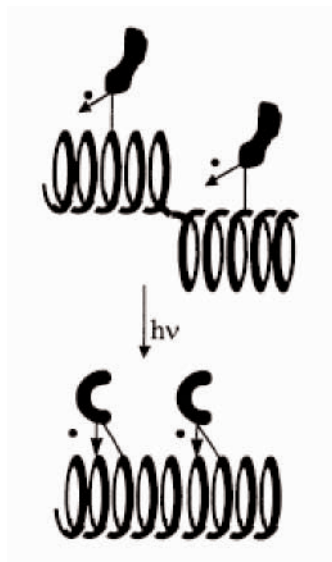


Fig7: Rappresentazione del cambio di elicità in un azo-polimero in seguito alla fotoisomerizzazione degli azogruppi (ref. Nathansohn et al; 2002)

Il caso complementare riguarda il fenomeno della chiralità fotoindotta, ossia quando un azo-polimero assume la conformazione ad elica a seguito di un'esposizione a luce polarizzata circolarmente. Questo fenomeno è fortemente influenzato dall'elicità della polarizzazione e dalle caratteristiche proprie del materiale. L'ordine che si riesce ad imprimere alle molecole, tuttavia, è molto diverso, dall'ordine costituito da un materiale che si trova spontaneamente in fase colesterica, in quanto, la disposizione che si riesce a dare gli azobenzeni è sopramolecolare.

### 2.5 Moti su scala micrometrica

Infine, su scala micrometrica, si osserva il moto di grosse quantità di molecole, dovuto principalmente ai gradienti di pressione causati da diversi gradi di isomerizzazione o a interazioni con il campo elettrico della luce. Questo tipo di movimento è stato scoperto solo di recente ed è possibile vederlo ad occhio nudo o con tecniche di topografia o di microscopia a forza atomica.

### 2.6 Superfici di comando ed effetti cooperativi

Tra i moti fotoindotti su scala nanometrica, si possono includere i cosiddetti moti cooperativi nei film sottili. Questi sono composti da uno strato sottilissimo di Cristallo liquido nel quale gli azobenzeni sono semplicemente disciolti. In questo caso quando gli azobenzeni si allineano allineano in modo perpendicolare alla polarizzazione della luce, il loro movimento coinvolge gruppi di forma simile che si allineano in maniera analoga. Questo significa che è possibile ottenere un cambiamento nell'orientazione dei bastoncelli in un cristallo liquido anche quando questo non è un azo-polimero. Un altro esempio di moto cooperativo si ha nelle cosiddette, superfici di comando; a differenza del caso precedente, queste sono costituite da una superficie ricoperta da un sottile strato molecolare

di azobenzene che confina con una cella riempita di molecole di LC. Quando la superficie viene irradiata l'isomerizzazione non produce solo un allineamento degli azobenzeni ma un allineamento complessivo di tutti i mesogeni del LC.

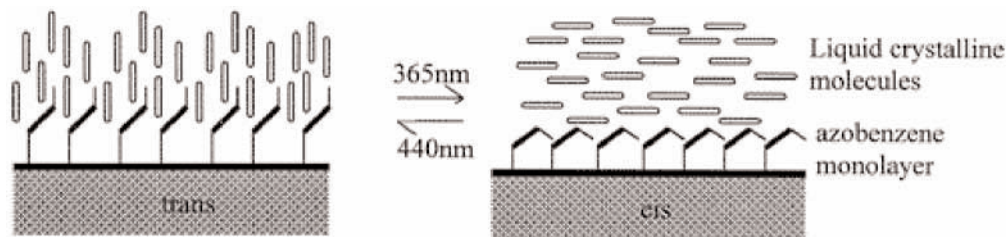


Fig8: Moto cooperativo dei mesogeni di un cristallo liquido attraverso l'utilizzo di una superficie di comando (ref. Ichimura ;1988)

La cosa più interessante delle superfici di comando è la cosiddetta amplificazione dell'allineamento, ossia la capacità delle superfici di comando di provocare un allineamento a cascata di migliaia di mesogeni del cristallo liquido, a partire da un numero di azobenzeni molto inferiore. In alcuni casi è stato possibile ottenere un fattore di amplificazione di (ref. Ichimura; 1988) .

## 2.7 Cinetiche di rilassamento negli azopolimeri

Fin qui sono stati descritti, in modo generale, processi nei quali si sfruttava la fotoisomerizzazione per cambiare alcune proprietà dei polimeri. E' possibile, tuttavia, sfruttare il processo opposto, ossia analizzare la dinamica di un moto-fotoindotto, per ricavare informazioni sulla configurazione del polimero. In questo senso, il cromoforo, può essere pensato come una "sonda" con la quale si è in grado di analizzare lo stato del sistema.

Una applicazione di questo metodo è rappresentato dallo studio delle cinetiche di rilassamento termico del polimero, ossia, la misura dell'evoluzione temporale della popolazione di molecole azobenzeniche in fase trans (o cis) in seguito ad una fotoperturbazione. Questo tipo di misura permette di analizzare indirettamente la risposta meccanica del nostro sistema, poiché il passaggio da un isomero all'altro induce uno sforzo meccanico sulla catena. L'informazione chiave da estrapolare in questo tipo di misura è il tempo caratteristico del rilassamento, poiché esso è una misura della viscosità del nostro sistema.

Tanto più un sistema è viscoso, tanto più lentamente le molecole azobenzeniche ritorneranno alla forma 'trans' su scale temporali osservabili. In un sistema molto viscoso è possibile persino che il rilassamento termico non avvenga, poiché i tempi caratteristici di questa trasformazione tendono a infinito.

In questo lavoro si è studiato in maniera principale, il caso più semplice di questo tipo di metodologia, ossia, il caso in cui il polimero viene disciolto in una soluzione.

## 2.8 L'andamento Arrhenius in un 'buon solvente'

Quando un azo-polimero si trova in soluzioni molto diluite in un buon solvente, il rilassamento avviene secondo una cinetica del primo ordine del tipo:

$$n_{trans} = n_{\infty} \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$$

Dove con  $n_{\infty}$  indichiamo il numero degli azobenzeni in fase trans nello stato di equilibrio del sistema, con  $\tau_0$  il tempo di rilassamento caratteristico e con  $n_{trans}$  la popolazione al tempo  $t$  di azobenzeni in fase trans.

Il modello che spiega questo tipo di cinetica è quello della buca di potenziale (o "gabbia"): il cromoforo viene assimilato ad una 'particella' eccitata che vibra all'interno di una buca di potenziale quadrata di profondità  $E$ , la cosiddetta 'gabbia' è il circondario del cromoforo costituito da altre particelle (la molecola di cui è composto solvente). La particella è in grado di fuggire dalla sua posizione al tempo grazie ad un 'salto' (attivato termicamente) verso un punto a minore energia. Il tempo  $\tau$  caratteristico che impiega questa particella a compiere il 'balzo' viene chiamato il tempo di rilassamento.

Possiamo fornire un modello microscopico semplice per questi salti attivati. Quando la particella si trova all'interno della gabbia vibrerà ad una frequenza caratteristica  $\nu$  e, per superarla, dovrà possedere un'energia  $E$ . Nel nostro modello assumiamo che, la probabilità che l'atomo possa avere quest'energia, sia data dalla probabilità di Boltzmann. Possiamo quindi stimare che il tempo caratteristico che l'atomo impiega per fuggire sarà:

$$\tau^{-1} = \nu \exp\left(-\frac{E}{k_b T}\right)$$

Secondo questo modello, i tempi di rilassamento dei cromofori in un azo-polimero, che si trova in un buon solvente, non dipenderanno da altri fattori se non dalla temperatura

## 2.9 Cinetiche di rilassamento nel polimero puro

Il rilassamento termico nel polimero puro, diversamente dal caso precedente, è molto più lento; questo è dovuto al fatto, che il circondario di ogni cromoforo, è costituito dagli altri cromofori attaccati al lato della catena. Una teoria molto interessante proposta da Adam e Gibbs (1965), introduce il concetto di regione di redistribuzione cooperativa (Cooperative Rearranging Region). Per regione di redistribuzione cooperativa si intende il numero minimo di molecole che devono essere mosse cooperativamente per permettere un qualsiasi moto.

Per alte temperature, le cinetiche, seguiranno l'andamento Arrhenius come nel caso dell'azopolimero in soluzione. Al diminuire della temperatura la CCR si allarga, e questo comporta un allungamento dei tempi di rilassamento a causa del fatto che il movimento di un singolo cromoforo necessita della redistribuzione degli altri cromofori che appartengono alla regione.

Quando il materiale raggiunge la temperatura di Kautzman, il tempo di rilassamento del cromoforo divergerà.

Se il polimero è in fase di cristallo liquido si osserva anche un altro fenomeno molto interessante. Le cinetiche, infatti, suggeriscono che in questi casi il modo di rilassamento non sia di tipo Arrhenius, ma di tipo multiesponenziale. In questo caso la cinetica può essere rappresentata da una funzione del tipo:

$$n_{trans} = n_{\infty} \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)^{\nu}$$

Dove il coefficiente  $\nu$  è un fattore di deformazione compreso tra 0 e 1.

E' come se nella regione esaminata dal fascio, una porzione degli azobenzeni, reagisse molto velocemente mentre, il resto seguisse una cinetica più lenta. La frazione di azobenzeni che reagisce in maniera anomala cresce lentamente col diminuire della temperatura.

Questo suggerisce che la CRR non sia la stessa per tutte le regioni esaminate ma cambi al variare della posizione. La cinetica osservata sarebbe quindi la media di cinetiche diverse, corrispondenti a regioni dove la materia è distribuita diversamente.

E' possibile anche, sotto determinate condizioni, eliminare completamente la fotoisomerizzazione impedendo il moto dei cromofori.

E' stato trovato che il minimo volume libero necessario per ottenere isomerizzazione è quello di una sfera di 4.5 Angstrom (circa 0.38 nm<sup>3</sup>) di raggio considerando l'ipotesi della rotazione del legame azoto (il calcolo basato sull'inversione del gruppo N-N come meccanismo dominante mostra un volume libero più piccolo). (Ref. Xie, Natansohn ; 1993)

Si può concludere dunque, che il processo di rilassamento degli azobenzeni è in generale fortemente influenzato dal circondario di ogni cromoforo.

### 2.10 La molecola studiata: il PA4

L'azo-polimero da me studiato è il poli[4-pentilossi-3metil-4-(acrilossielossi)]azobenzene] (PA4), un polimero liquido cristallino (a temperatura ambiente) a catena laterale. E' un polimero atattico il cui il peso molecolare medio ponderale è pari a circa 19000 g/mol. Questo corrisponde ad un grado di polimerizzazione di circa 40 unità.

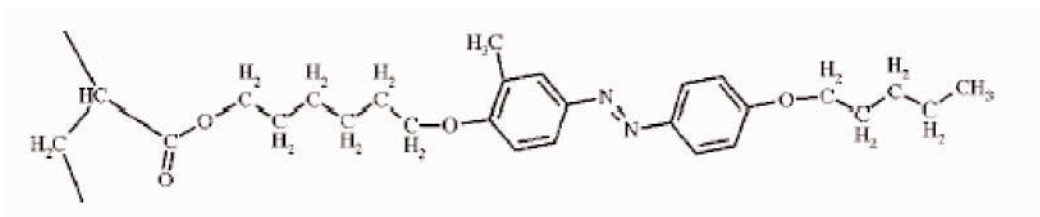


Fig9:Formula di struttura del poli[[4-pentilossi-3metil-4-(acrilossielossi)]azobenzene]

E' stato sintetizzato con una polimerizzazione radicalica a partire dal monomero corrispondente, una molecola di tipo azobenzene del peso molecolare di 452 g/mol. Il materiale si presenta, allo stato solido, come una polvere vetrosa molto fine di colore giallo (questo è dovuto alle code di assorbimento nella parte ad alta frequenza del visibile).

L'indice di dispersione polimerico dei campioni studiati è compreso tra 1.6 e 2.4. Il cromoforo è attaccato alla catena grazie ad uno spaziatore flessibile composto da 6 metileni, la coda è formata da una catena alchilica e un'ulteriore unità alchilica è attaccata alla posizione quattro del primo anello fenilico. La coda può essere formata da un diverso numero di metileni (2,4,5 e 9), nel nostro caso è stato usato il polimero con 4 metileni. Il PA4 presenta una mesofase nematica tra la sua fase isotropa e la sua fase solida non cristallina. La temperatura di vetrificazione  $T_g$  è di circa 293 K mentre la temperatura di passaggio alla fase isotropa  $T_i$  si trova tra i 363 K e i 368 K.

Come solvente è stato scelto il toluene a causa del fatto che è trasparente alle lunghezze d'onda corrispondenti alle transizioni trans e cis e per il fatto che evapora pochissimo. I tentativi di sciogliere il PA4 nel cloroformio si sono dimostrati deludenti a causa della sua estrema volatilità. La soluzione, dopo poco tempo, aumentava la propria concentrazione e rendeva le misure non attendibili specialmente se si svolgevano per un periodo di tempo molto lungo.

A causa dell'aggressività del toluene ho scelto di utilizzare una cuvette di quarzo di lato 1 cm, dotata di un piccolo tappo per prevenire l'evaporazione della soluzione. Le soluzioni di PA4 trattate in questo lavoro sono sempre state ricavate da soluzioni madre di concentrazione 1mM, ottenute in laboratorio disciogliendo PA4 in forma solida.

### 3 Strumentazione

#### 3.1 Spettrofotometro

Lo spettrofotometro utilizzato è un Jasco V-550 a doppio fascio, dotato di un'interfaccia per l'acquisizione dati per mezzo di un computer. La sorgente dell'apparecchio è costituita da due diverse lampade in modo da coprire 190 – 900 nm. Per la regione del visibile si utilizza una lampada a incandescenza mentre per la regione UV si usa una lampada a scarica di gas. Le lampade vengono opportunamente scambiate da un sistema automatico a seconda della regione dello



spettro che si vuole osservare; il valore di scambio è attorno ai 370 nm. La luce delle lampade, dopo essere stata incanalata in una fenditura, viene diretta contro un reticolo di diffrazione che la scompone nel suo spettro. Un sistema di specchi rotanti seleziona la parte dello spettro da analizzare e la dirige verso uno specchio semiriflettente che suddivide il fascio originario in due fasci distinti, ma con la stessa frequenza e intensità. I fasci di luce attraversano, successivamente una camera dove è montato il supporto per i due campioni, per poi essere raccolti da apposite fessure.

Il segnale di corrente si ottiene da un fotomoltiplicatore. Questo, non è altro che un dispositivo costituito da una serie di elettrodi ciascuno caricato ad un potenziale superiore al precedente. Il primo elettrone emesso per effetto fotoelettrico subisce una accelerazione a causa del campo elettrico e acquisisce energia cinetica. Quando l'elettrone colpisce il primo elettrodo del dinodo provoca l'emissione secondaria di diversi elettroni a minore energia. La struttura del sistema è progettata in modo che il segnale venga amplificato grazie ad un effetto cascata. L'interfaccia (una scheda di acquisizione dati) digitalizza il segnale proveniente dallo spettrofotometro e lo trasferisce al computer, convertendolo in una misura di intensità luminosa

Il software che gestisce l'intero apparato sperimentale è Spectra Manager e consente sia di misurare la trasmittanza, definita come:

$$T = \left( \frac{I_2}{I_1} \right)$$

, che l'assorbanza definite come:

$$Abs = \log_{10} \left( \frac{I_1}{I_2} \right)$$

dove con  $I_1$  si intende l'intensità prima dell'assorbimento e con  $I_2$  l'intensità dopo l'assorbimento. Tutti i dati ricavati dallo spettrofotometro in questo lavoro sono misurati in assorbanze.

Spectra manager consente inoltre di ottenere misurazione risolte nel tempo. L'utente fissa la lunghezza d'onda e lo spettrofotometro analizza le sue eventuali variazioni.

Ho verificato di persona i limiti dello strumento osservando il rumore di uno spettro con campione e riferimento uguale, e lo spettro di un campione con assorbimento altissimo. Nel primo caso ho trovato che la massima escursione del rumore è di circa 0.01 *abs*, dunque, ho deciso di prendere questo valore come errore strumentale. Nel secondo caso ho osservato che al di sopra delle 3 *abs* gli spettri presentano dei plateau di saturazione. E' importante, dunque, fare in modo che tutte le misure che si intendono svolgere ricadano tra questi due valori limite.

Il programma spectra manager permette anche di fissare diversi parametri dello spettrofotometro. Per ottenere una buona accuratezza durante le misure di scansione ho regolato a 5nm la larghezza di banda della radiazione incidente e ho regolato al minimo la velocità di scansione.

### 3.2 Sistema di controllo della temperatura



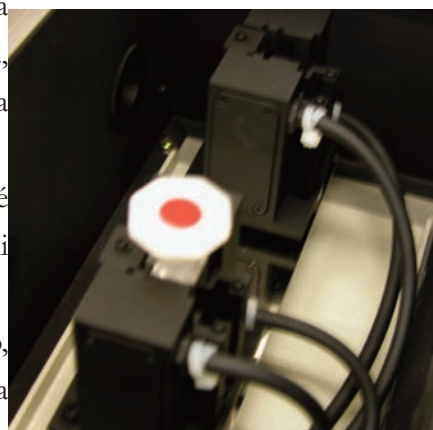
Per controllare la temperatura si è rivelato necessario l'utilizzo di una cella termostata. Il bagno termico è, sostanzialmente, una sorgente di temperatura posta a contatto con il campione per tenerne stabile la temperatura. Questo è costituito da un serbatoio d'acqua (mista a liquido anti-gelo per le misure a bassa temperatura) che viene riscaldato da una spira di metallo attraversata da corrente o raffreddata da una pompa di calore. Una termocoppia misura

costantemente la temperatura del serbatoio e, un sistema automatico, attiva la spira o la pompa di calore a seconda che la temperatura sia inferiore o superiore a quella stabilita.

La Jasco fornisce lo spettrofotometro V-550 di una maschera e di un portacuvette speciali per la preparazione della cella. E' possibile quindi creare un sistema idraulico in cui: l'acqua proveniente dal serbatoio a temperatura, arriva al portacuvette, mantiene il campione alla temperatura desiderata e infine ritorna al serbatoio.

L'utilizzo del bagno termico si è rivelato determinante, poiché come già detto, nel primo capitolo le cinetiche di rilassamento di un azo-polimero dipendono fortemente dalla temperatura.

Il seguente è un esempio di come, l'utilizzo del bagno termico, sia necessario per ottenere una buona misura della cinetica dell'azo-polimero.



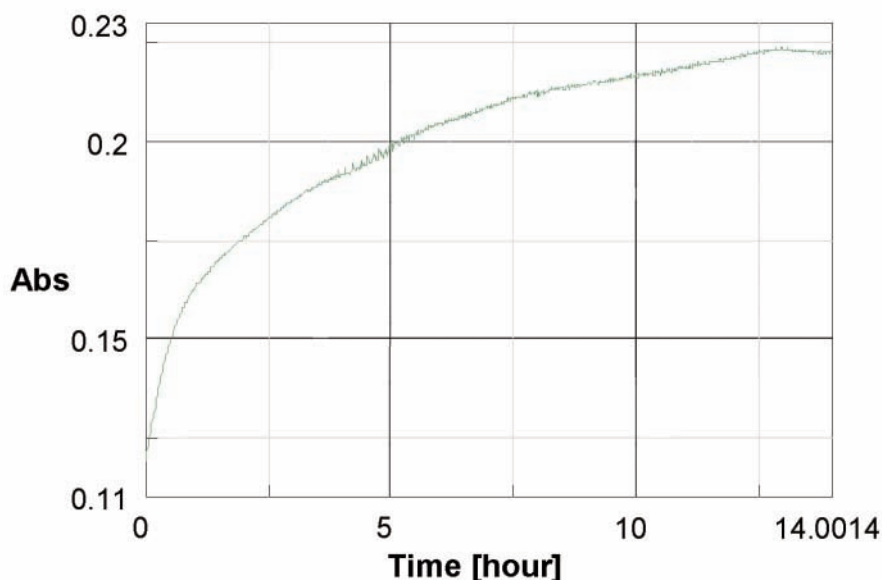


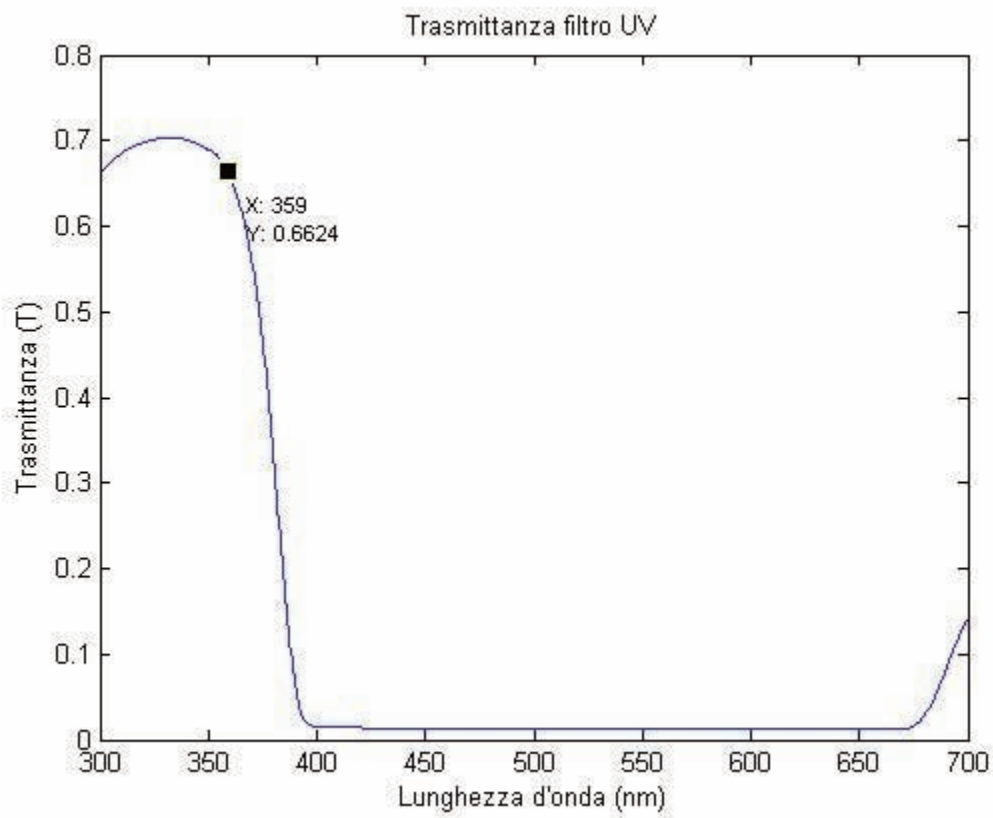
Fig10: Esempio di cinetica di rilassamento per il PA4 senza l'utilizzo del bagno termico

In questo caso, infatti, è evidente come dopo la 4a ora di misurazione, l'azo-polimero seguisse cinetiche diverse nel tempo a causa delle variazioni di temperatura che occorreano nel laboratorio. È importante notare che, la temperatura che si trova sul display del bagno termico, non necessariamente rispecchia quella a cui si trova il campione poiché, la termocoppia, misura la temperatura del bagno termico e non quella dei campioni. È necessario dunque, prima di ogni misura, aspettare che il campione stabilizzi la sua temperatura.

### 3.3 Sorgente UV

Per fornire la luce UV necessaria all'isomerizzazione del campione ho utilizzato una lampada a vapori di mercurio. La lampada è basata sull'emissione di radiazione elettromagnetica da parte di un plasma di gas ionizzato. La ionizzazione del gas è ottenuta per mezzo di una scarica elettrica tra due elettrodi all'interno della lampada. L'emissione dei vapori di mercurio è discreta, e una delle righe si trova nella regione ultravioletta ( $\lambda=359$  nm). Per prevenire fenomeni di rilassamento fotoindotto ho utilizzato un filtro ultravioletto per eliminare le righe di emissione nella regione del visibile. La lampada, all'accensione, non è subito efficiente, poiché è necessario che il materiale evapori o sublimi per effetto del calore prodotto dalla scarica nel gas accessorio. Sono necessari diversi minuti prima che l'intensità della luce si stabilizzi. Il seguente grafico rappresenta la trasmittanza del filtro UV utilizzato:





## 4 Fase Sperimentale

### 4.1 Introduzione

Di seguito includo un resoconto della mia attività di laboratorio. In particolare allego la descrizione delle metodologie utilizzate e l'esposizione dei risultati.

### 4.2 Spettri dell'azobenzene e del PA4 a confronto

Il primo passo compiuto nella mia attività di laboratorio, è stato quello di misurare e comparare gli spettri di assorbimento dell'azobenzene e del PA4.

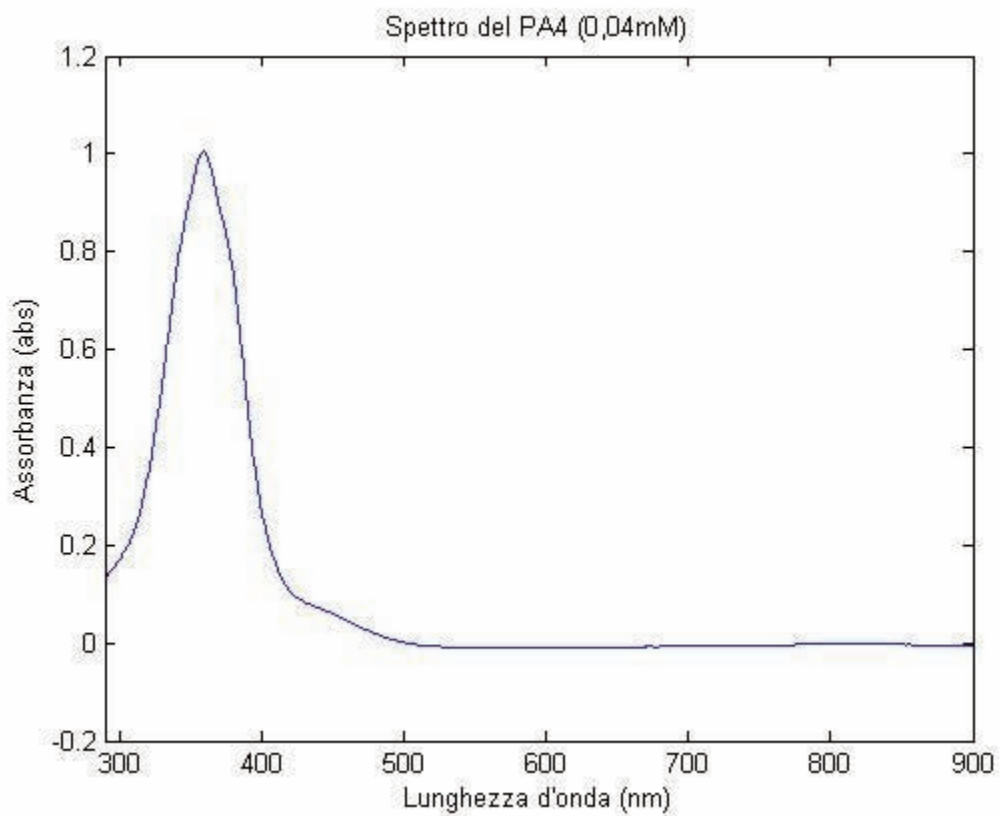
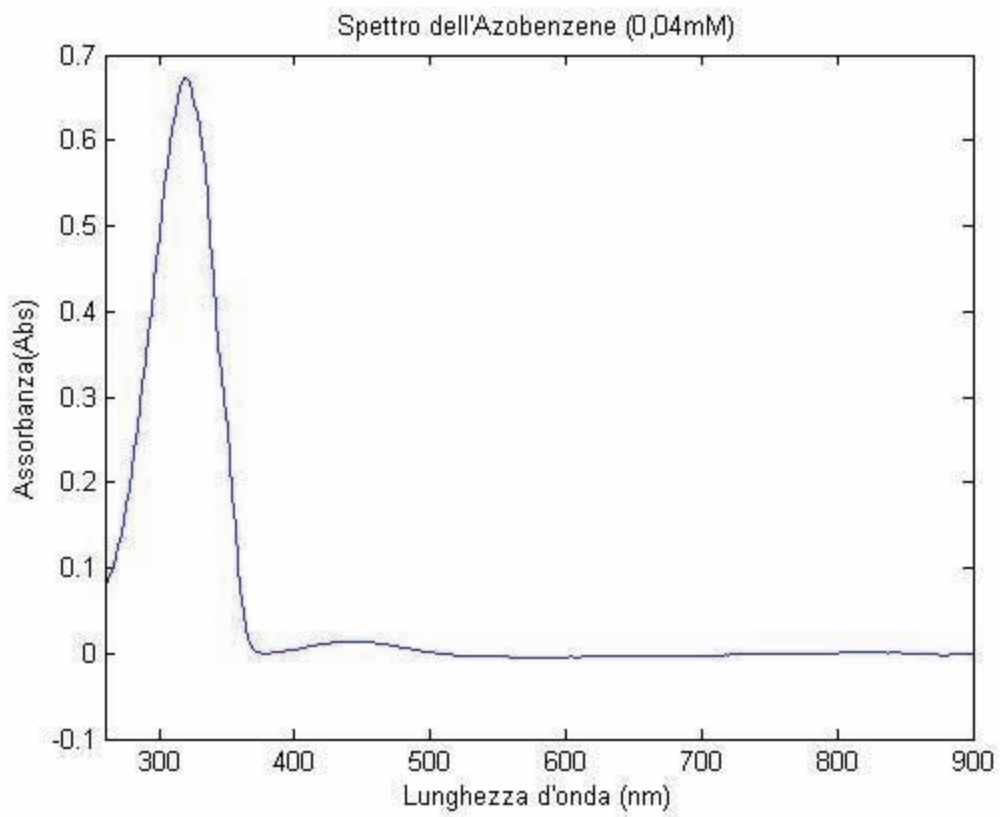
L'azobenzene presenta due picchi di assorbimento a 320 nm e a 434 nm, il primo è generalmente associato all'assorbimento dell'isomero trans, mentre il secondo a quello dell'isomero cis.

In particolare, le lunghezze d'onda alle quali si trovano i picchi, rappresentano le regioni dello spettro dove le transizioni hanno la massima probabilità di avvenire.

Il PA4 presenta, diversamente dal caso dell'azobenzene in soluzione, un picco più evidente a 359 nm, ed una 'spalla' nella regione compresa tra 425-450 nm dovuta all'assorbimento cis. In pratica, i due picchi di assorbimento, si sono avvicinati sino a confondersi ed il massimo di assorbimento dell'isomero cis viene nascosto dal grande assorbimento dell'isomero trans. Questa variazione nello spettro di assorbimento dell'azobenzene, quando si trova sotto forma di polimero, è dovuta all'interazione con la catena alchilica.

L'isomerizzazione del campione, in tutti e due i casi, provoca una variazione nell'altezza dei massimi di assorbimento. In particolare, nello spettro dell'azobenzene singolo, si nota un abbassamento del massimo a 320 nm e un innalzamento di quello a 434 nm, questo dipende dal fatto che dopo l'isomerizzazione, aumenta la popolazione di isomeri cis a scapito della popolazione di isomeri trans. Nel PA4 l'isomerizzazione produce un abbassamento del picco principale, mentre, nella regione tra 425-450 nm, si osserva un piccolo aumento dell'assorbimento.

E' stato osservato che, con la lampada a vapori di mercurio descritta nel capitolo 2, non è possibile isomerizzare completamente il campione, sia per l'azobenzene che per il PA4. Oltre una certa soglia di isomerizzazione, infatti, il sistema raggiunge un equilibrio dinamico in cui, la velocità di transizione trans-cis dovuta all'isomerizzazione, compensa esattamente la velocità di transizione cis-trans dovuta al rilassamento termico.



### 4.3 Determinazione dell'assorbimento molare

Il passo seguente è stato quello di ricavare le curve di assorbimento molare per l'azobenzene singolo e per il PA4 disciolti in toluene. Qualsiasi misura che si ottiene dallo spettrofotometro, infatti, è un'informazione di tipo ottico; non è possibile trarre da essa informazioni sulla natura del campione studiato. Si deve quindi ricercare una legge che permetta, di mettere in relazione l'energia assorbita dal sistema con una quantità che lo caratterizza. Questa è data dalla legge di Lambert-Beer, che permette di mettere in relazione l'assorbanza con la concentrazione di molecole assorbenti.

Assumendo che  $I$  sia l'intensità di una radiazione elettromagnetica di pulsazione  $\omega$ , che  $c$  sia la concentrazione di particelle assorbenti ed  $\varepsilon$  la loro assorbanza molare, la variazione di intensità dovuta ad assorbimento in uno spessore  $dx$  del nostro campione è:

$$-\frac{dI(\omega)}{I(\omega)} = c\varepsilon dx$$

Integrando per uno spessore totale  $l$  si ottiene:

$$\frac{I(\omega)}{I_0(\omega)} = e^{-N\varepsilon l}$$

Se si applica il logaritmo in base dieci ad entrambi i membri dell'equazione, si ottiene la legge di Lambert-Beer :

$$Abs = \log_{10} \left( \frac{I_0(\omega)}{I(\omega)} \right) = c\varepsilon l \log_{10}(e)$$

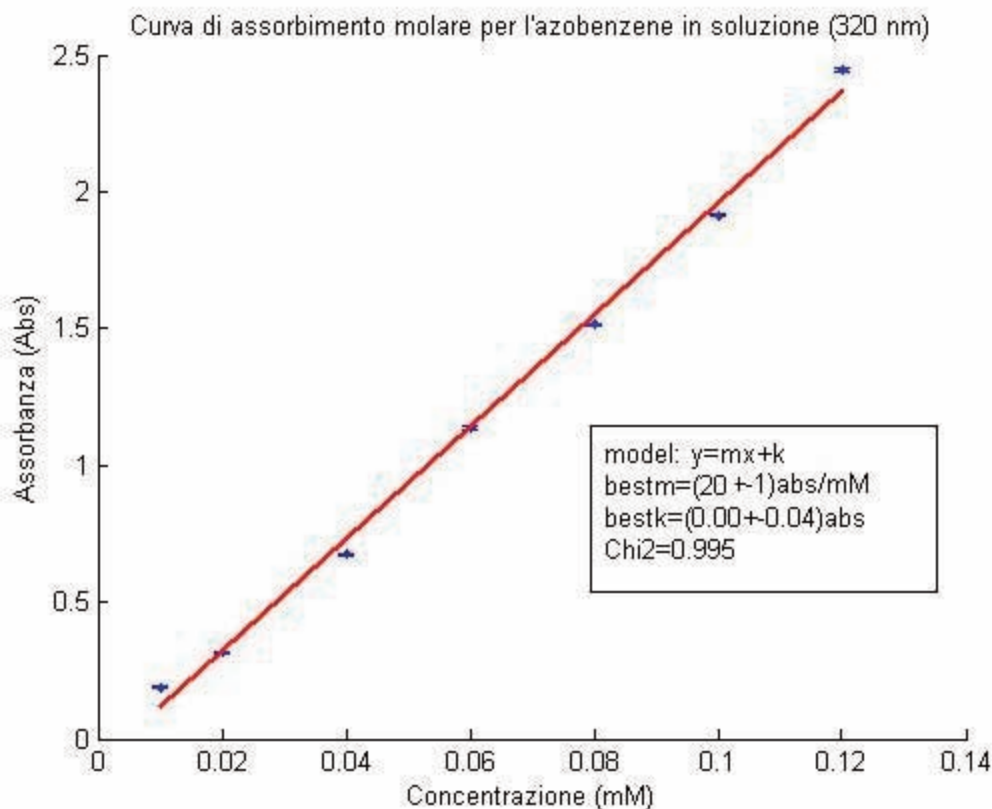
la concentrazione sarà, dunque:

$$c = \frac{Abs}{\varepsilon l \log_{10}(e)}$$

Il valore di  $\varepsilon$  è considerato costante per una data sostanza ad una data lunghezza d'onda, benché possa subire lievi variazioni con la temperatura. Inoltre, la sua costanza è garantita solo all'interno di un dato intervallo di concentrazioni, al di sopra delle quali, la linearità tra assorbanza e concentrazione, può essere inficiata da fenomeni chimico-fisici. Nel mio caso, questo tipo di fenomeni, è da escludersi visto che, come già detto nei capitoli precedenti, le soluzioni che ho utilizzato erano molto diluite affinché l'assorbimento ricadesse nella regione di massima sensibilità dello strumento.

Dal punto di vista pratico, questo tipo di misura, si ottiene misurando l'altezza dei massimi di assorbimento trans diluendo, progressivamente, la soluzione. Siccome i campioni di soluzione utilizzati sono sempre stati protetti da qualsiasi tipo di esposizione ultravioletta, ho sempre supposto, che, le successive diluizioni, aumentassero solamente la popolazione degli isomeri trans..

Il seguente grafico rappresenta la curva di titolazione dell' assorbimento dell'azobenzene disciolto in toluene:



I dati confermano l'andamento lineare previsto dalla legge di Lambert-Beer con un ottimo margine di errore, ed è possibile ottenere una misura del coefficiente di assorbimento molare dell'azobenzene in soluzione:

$$\varepsilon = \frac{bestm}{\log_{10} e \cdot l} = (47 \pm 2) \frac{abs}{mM \cdot cm}$$

Per quanto riguarda il PA4 in soluzione, da un punto di vista teorico, non è corretto utilizzare lo stesso modello usato per l'azobenzene singolo. In questo caso, infatti i picchi di assorbimento sono molto vicini e l'assorbimento misurato, sarà dovuto ad un contributo di entrambe gli isomeri.

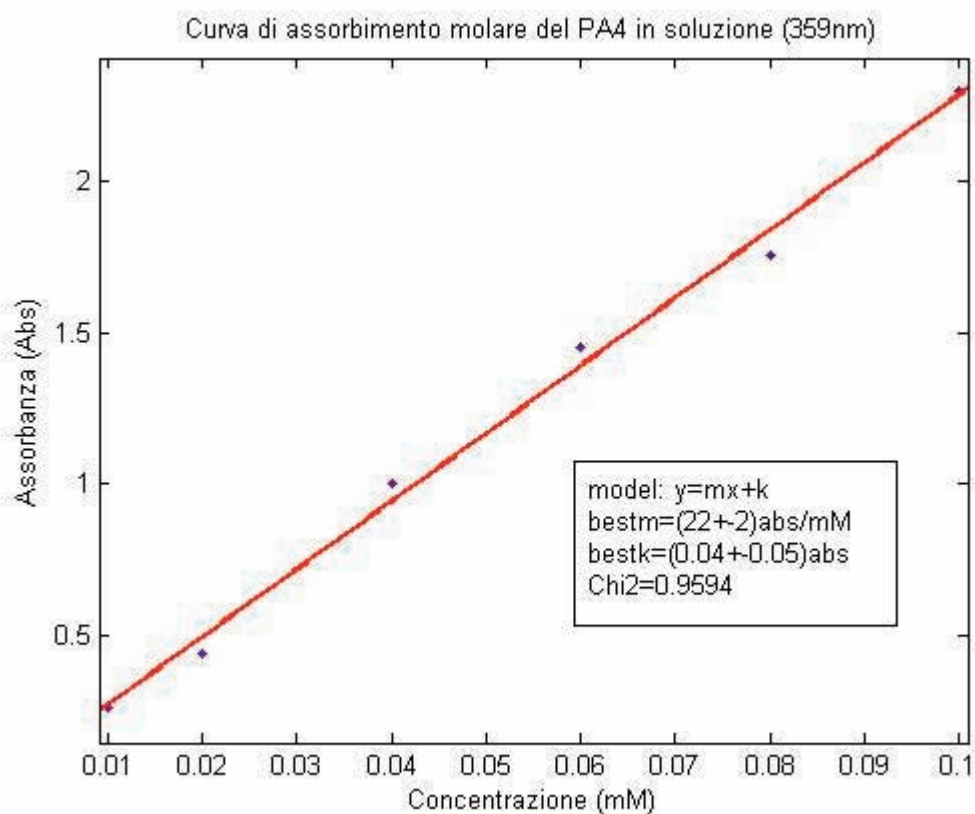
L'espressione lineare che abbiamo trovato prima, andrà corretta in questo modo:

$$abs = \log_{10} \left( \frac{I_0(\omega)}{I(\omega)} \right) = d(\varepsilon_{trans} c_{trans} + \varepsilon_{cis} c_{cis}) \log_{10}(e)$$

Dunque la concentrazione di azogruppi in forma trans sarà uguale a:

$$c_{trans} = \frac{abs - d\varepsilon_{cis} c_{cis} \log_{10}(e)}{d\varepsilon_{trans} \log_{10}(e)} = \frac{abs}{d\varepsilon_{trans} \log_{10}(e)} - \frac{\varepsilon_{cis}}{\varepsilon_{trans}} c_{cis}$$

Il seguente grafico rappresenta la curva di assorbimento molare per il PA4 nel toluene



Il valore del coefficiente di assorbimento molare per il PA4 è dunque:

$$\epsilon = \frac{bestm}{\log_{10} e \cdot l} = (51 \pm 5) \frac{abs}{mM \cdot cm}$$

La curva di assorbimento ottenuta segue, in maniera fedele, il modello proposto ed è sostanzialmente equivalente alla curva ottenuta per l'azobenzene singolo. Da questo possiamo dedurre che il collegamento dell'azobenzene ad una catena alchilica, non provoca un cambiamento nella probabilità di assorbimento della molecola.

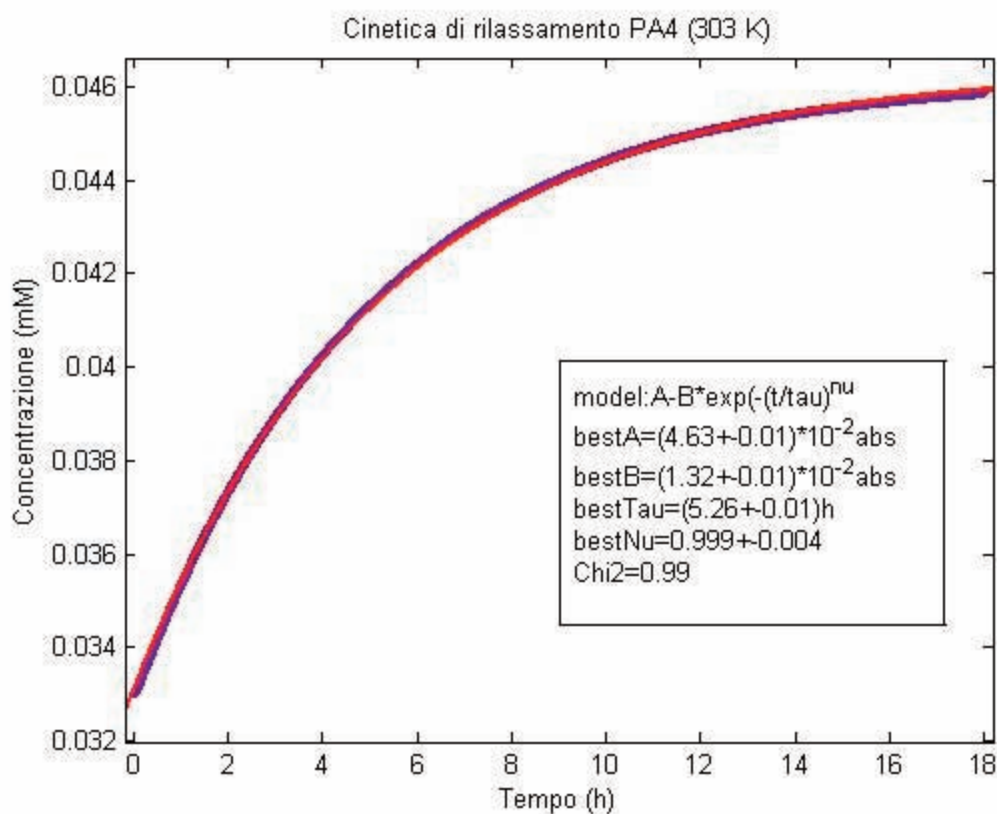
Inoltre, il fatto che l'intercetta della curva di assorbimento sia nulla entro gli errori sperimentali, è una conferma di come i campioni siano stati preparati con cura evitando che, una qualsiasi fonte ultravioletta, potesse aumentare sensibilmente la concentrazione di isomeri cis.

#### 4.4 Analisi delle cinetiche di rilassamento

Dopo la determinazione dell'assorbanza molare, necessaria per la titolazione ottica del polimero PA4, è possibile osservare le cinetiche di rilassamento del nostro campione. La regione migliore per osservare una cinetica di questo materiale è il picco di assorbimento a 359 nm, visto che qui l'assorbimento è massimo ed è quindi possibile osservare delle variazioni di assorbimento molto grandi, meglio misurabili dal nostro spettrofotometro. Le concentrazioni dei vari campioni sono state scelte in modo da misurare valori di assorbanza nella regione di massima sensibilità dello strumento ( $\cong 1\text{abs}$ ). I tempi di isomerizzazione dei campioni sono stati fissati a 30s circa, per fare in modo che, il picco di assorbimento a 359 nm, rimanesse nella regione di massima sensibilità dello strumento. I campioni sono sempre stati mescolati dopo ogni isomerizzazione per fare in modo che gli azobenzeni isomerizzati venissero uniformemente distribuiti in tutto il solvente. Ho deciso di utilizzare come modello per il fitting dei dati la funzione molto generale:

$$n_{trans} = n_{\infty} \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)^{\nu}$$

Si è scelto volutamente di utilizzare delle finestre temporali molto ampie per monitorare in maniera molto accurata il rilassamento. L'utilizzo di finestre temporali più piccole, infatti, può dare una cattiva stima dei parametri del fit. Il seguente è un esempio di rilassamento termico del PA4 in toluene:



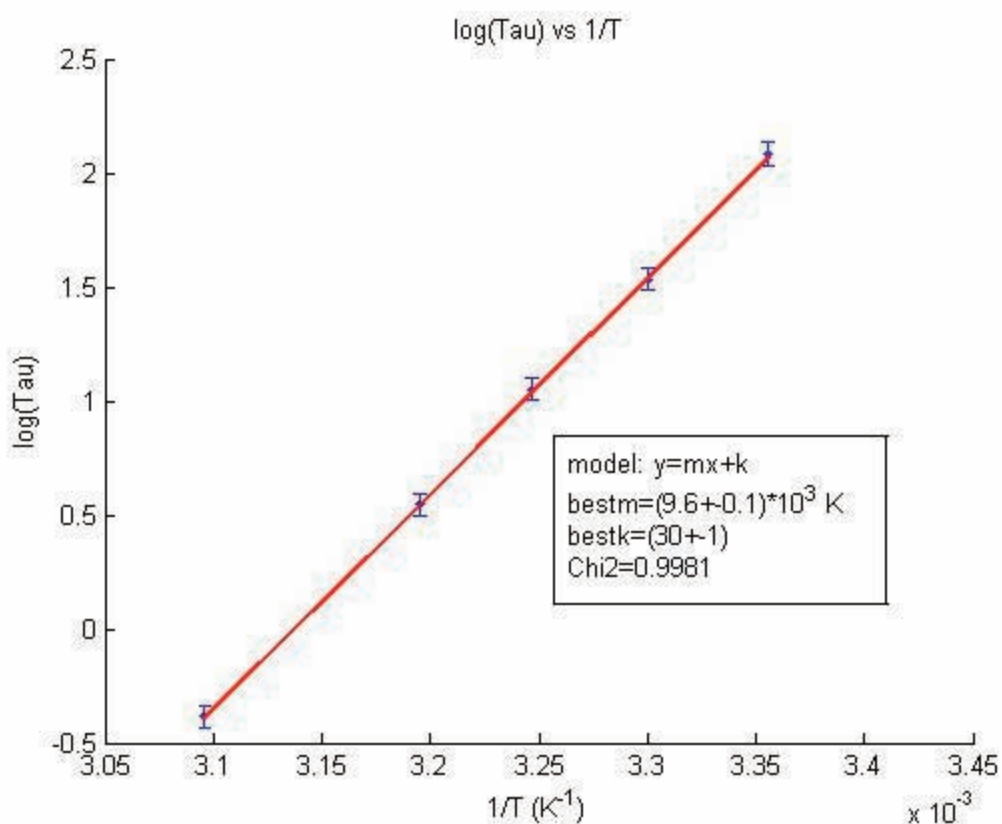
Per questa cinetica si è osservato un valore di  $\nu$  pari a:

$$\nu \cong 0.999 \pm 0.004$$

Questo conferma l'andamento di tipo Arrhenius in una soluzione diluita di PA4. Il tempo di rilassamento ottenuto dal fitting in questo caso è di:

$$\tau \cong (5.26 \pm 0.01)h$$

Ripetendo la stessa misura a diverse temperature ho ottenuto sempre degli esponenziali semplici (il coefficiente  $\nu$  è sempre uguale a 1 entro gli errori sperimentali) ma con valori di  $\tau$  diversi. Il grafico seguente riporta il logaritmo naturale dei tempi di rilassamento in funzione dell'inverso della temperatura:



Da questi dati si può dedurre che, la distribuzione dei tempi di rilassamento, segue in maniera molto fedele la legge di Arrhenius. Da questo grafico è facile ricavare l'energia di attivazione della transizione trans-cis:

$$E = \text{bestm} \cdot K_b \cdot N_a \cong (0.82 \pm 0.01)eV$$

Mentre una stima del tempo caratteristico di rilassamento  $\tau_0$  a temperatura infinita sarà:

$$\tau_0 = e^{\text{bestk}} = (3.3 \pm 0.1)ns$$

L'energia di attivazione della transizione trans-cis per il polimero PA4 in soluzione è molto minore del valore che si ricava per lo stesso polimero quando è in forma di cristallo liquido in un bulk. Il valore dell'energia di attivazione del PA4 in queste condizioni (Fontana et al.; 2001) è di circa:

$$E \cong 5.5eV$$

Questa grande differenza è da imputare alle interazioni che ogni cromoforo ha con i cromofori vicini che aumentano l'energia necessaria per attivare il processo di isomerizzazione.

Dai risultati ottenuti possiamo concludere che, il toluene in cui è disciolto il PA4, è un 'buon' solvente e che al suo interno l'azopolimero si disporrà nella soluzione con un raggio quadratico medio proporzionale a  $N^{3/5}$ .

## 5 Conclusioni

In questo lavoro ho imparato ad utilizzare uno spettrofotometro UV/vis e lo ho impiegato per valutare le cinetiche di rilassamento di un azo-polimero fotoperturbato disciolto in un solvente. La misura si è svolta in due fasi:

- Una prima fase, dove è stata ricavata una misura dell'assorbimento molare del PA4 in modo da ottenere una misura della concentrazione di isomeri trans in funzione dell'assorbimento ottico.
- Una seconda fase, dove ho misurato la variazione temporale dell'assorbimento in seguito ad una fotoperturbazione. In questa fase ho sfruttato, la curva di titolazione ottenuta, per osservare la variazione di concentrazione degli isomeri trans nella popolazione dei cromofori attaccati alla catena laterale del polimero.

I risultati ottenuti dalle nostre misure sono i seguenti:

- L'inserimento dell'azobenzene come gruppo laterale del polimero studiato, produce un piccolo cambiamento nello spettro di assorbimento dell'azobenzene ma non nella probabilità di transizione da un isomero all'altro.
- Le cinetiche di rilassamento seguono, per il PA4 in toluene, un andamento di tipo esponenziale. La distribuzione dei tempi caratteristici delle cinetiche conferma il modello previsto dalla teoria di Arrhenius; questi infatti dipendono dalla sola temperatura poiché i cromofori del polimero non risentono della loro mutua interazione. Il toluene è dunque un buon solvente e il polimero si disporrà al suo interno di modo che  $\langle r^2 \rangle^{\frac{1}{2}} \propto aN^{\frac{3}{5}}$ .
- Il valore dell'energia di attivazione della transizione cis-trans è pari a circa 0.82 eV, di molto inferiore al valore di 5.5 eV ricavato per la stessa molecola quando si trova in forma di film liquido cristallino.
- Nello studio delle cinetiche di rilassamento è fondamentale utilizzare una finestra temporale sufficientemente lunga per non tralasciare i moti di rilassamento più lenti.

## 6 Bibliografia:

### *Libri:*

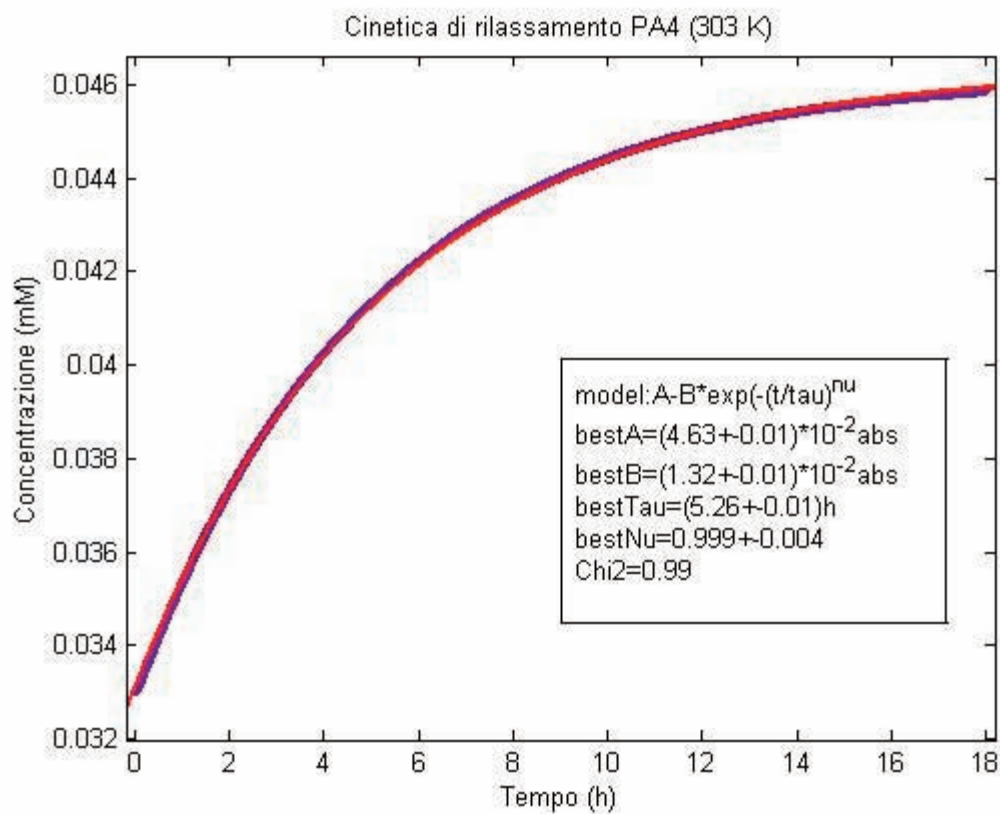
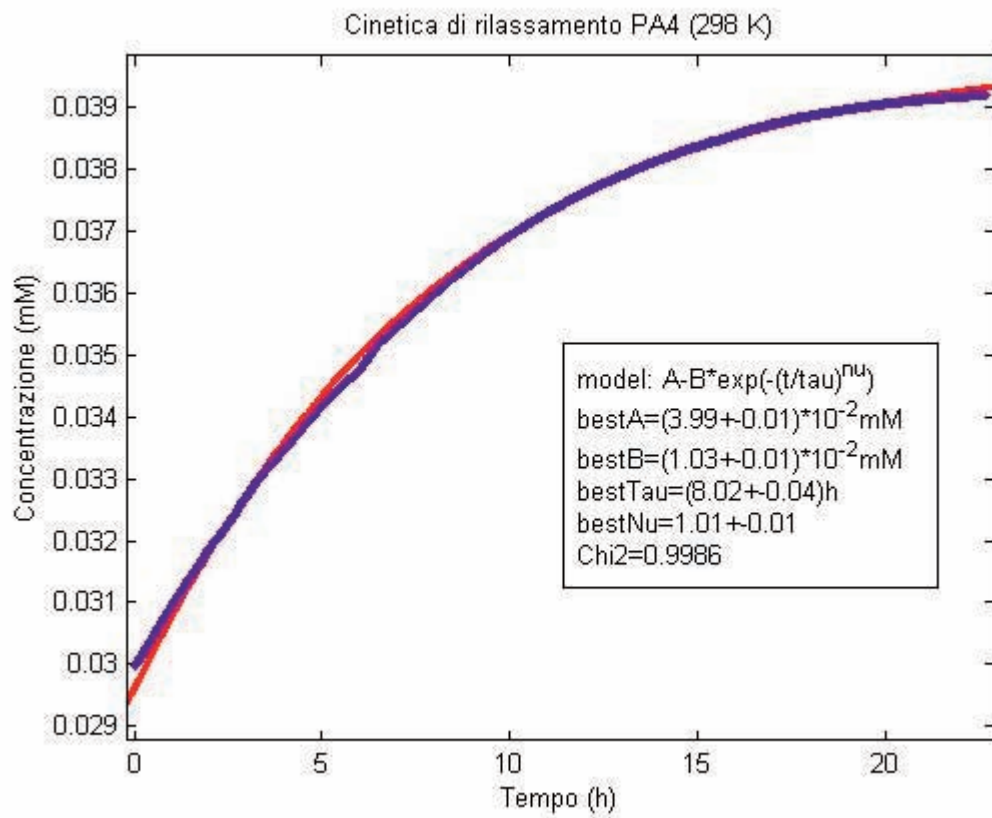
- P.G. De Gennes ; “Scaling Concepts in Polymer Physics” (1979)
- Rau, H. ; “Photochemistry and Photophysics” (1990)
- Hiromi Yamakawa ; “Modern Theory Of Polymer Solutions” (2001)
- Richard A.L. Jones ; “Soft Condensed Matter”(2002)

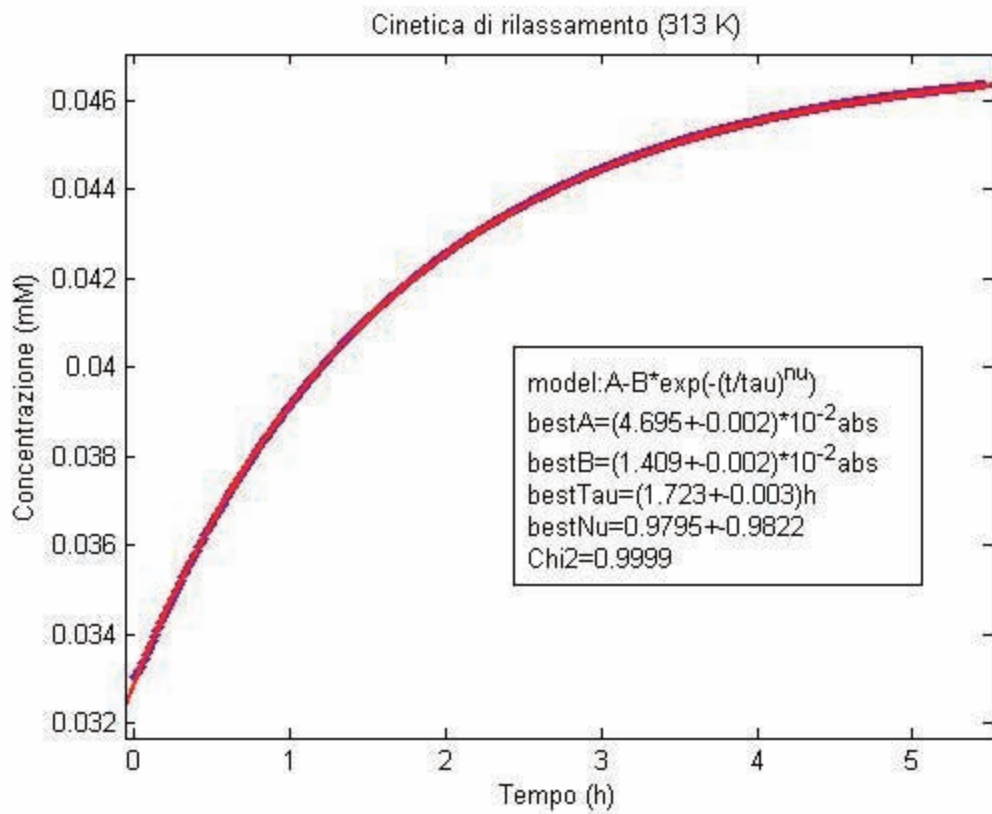
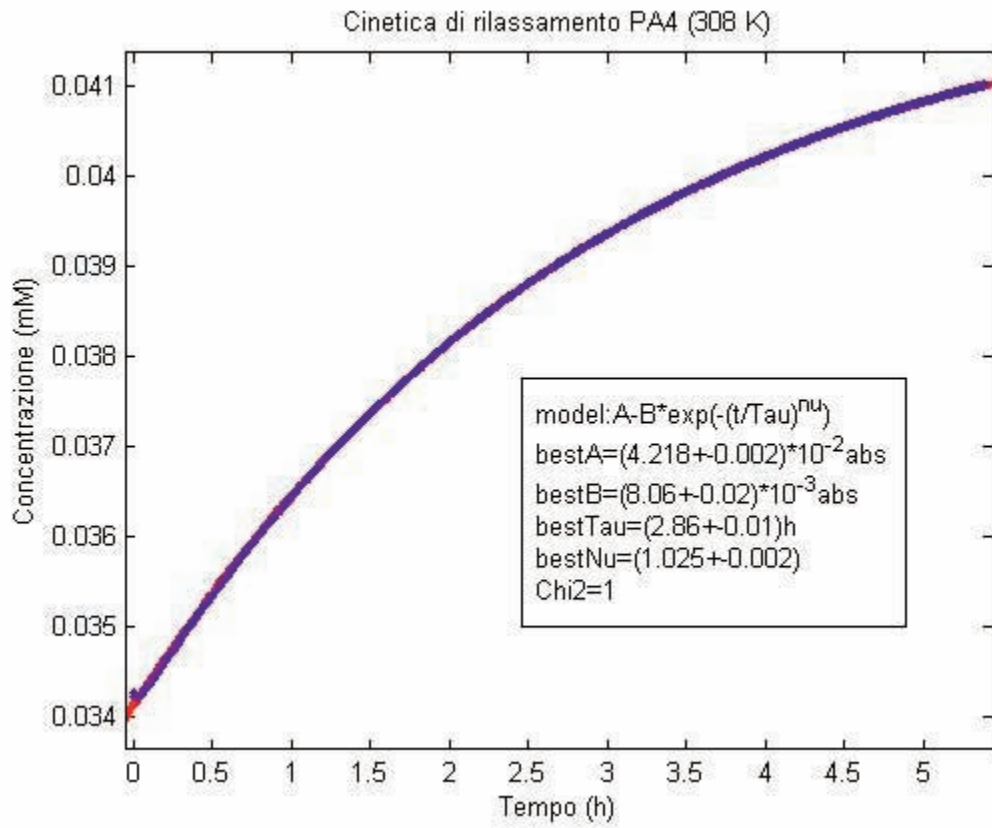
### *Articoli:*

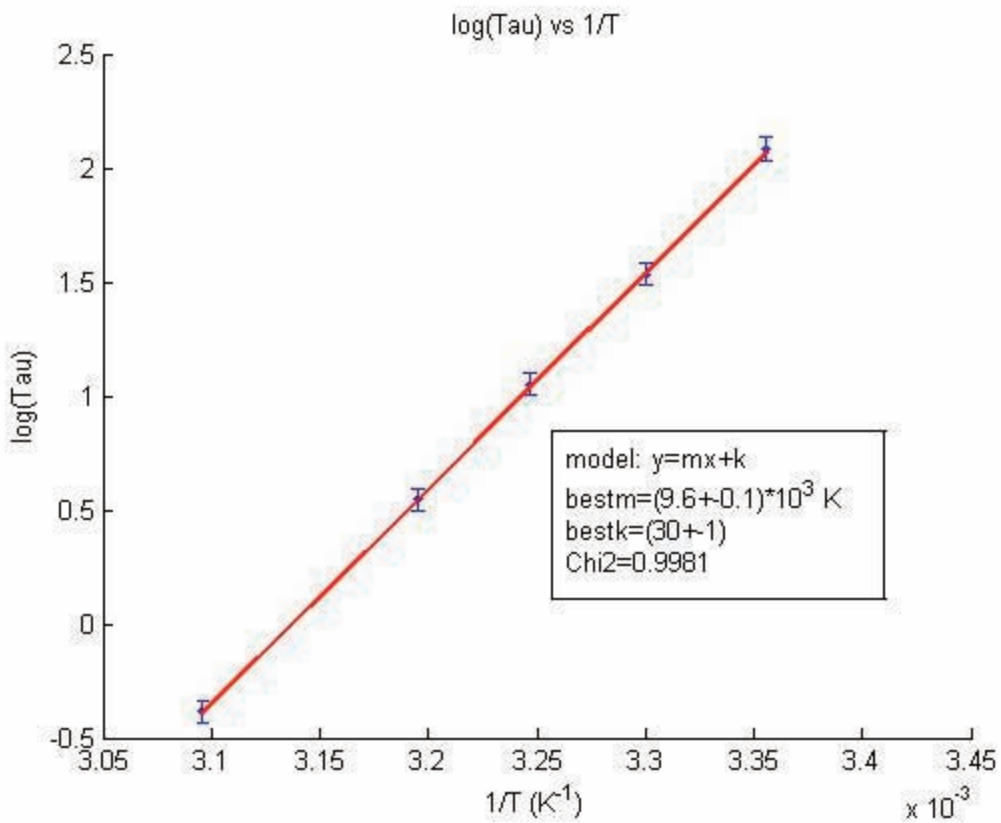
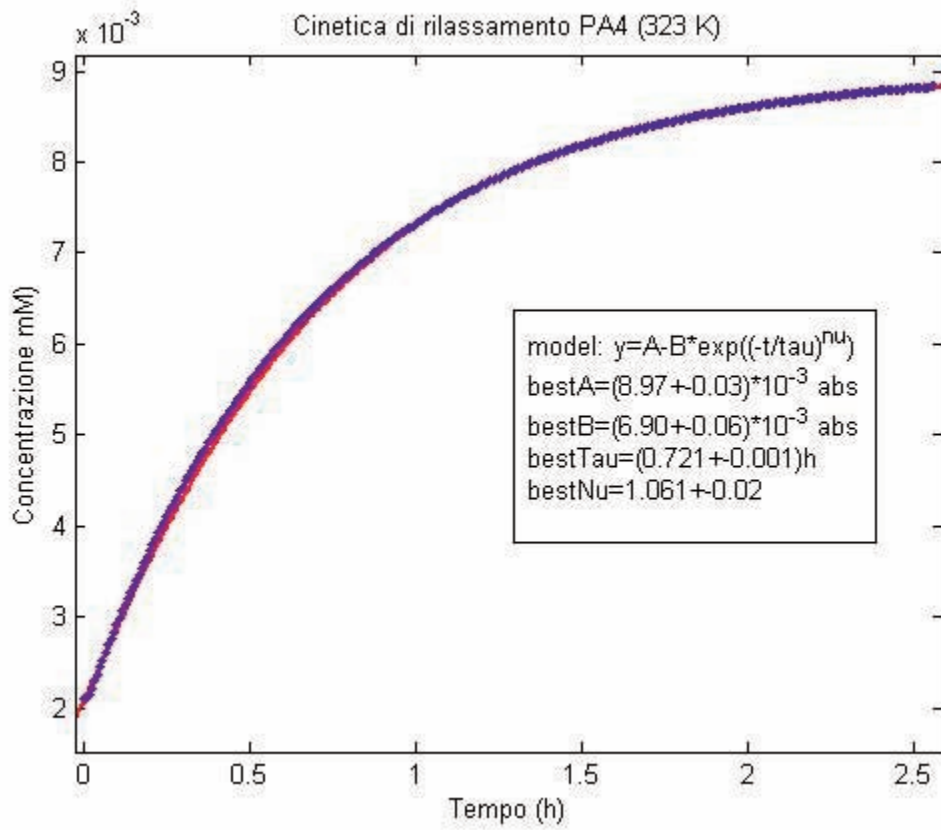
- K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki, K. Aoki “Reversible change in alignment mode of nematic liquid crystals regulated photochemically by command surfaces modified with an azobenzene monolayer” **Langmuir; 1988; 4(5); 1214-1216.**
- S.Kumar, D.C. Neckers “Photochemistry of Azobenzene-Containing Polymers” **Chem Rev (1989), 1915-1925.**
- Y.Imae, K. Naka, Y. Chujo “Isomerization Behavior of Azobenzene Chromophores Attached to the Side Chain of Organic Polymer in Organic-Inorganic Polymer Hybrids” **Macromol. (1989), 32, 1013-1017**
- S.Xie, A. Natansohn, P.Rochon “Recent Developments in Aromatic Azo Polymers Research” **Chem. Mater. (1993),5, 403-411**
- P.Camorani, M.Labardi , M. Allegrini “SNOM Imaging of Photoinduced Microstructures in Azo-Polyacrylates” **Mol. Crystal Liq. Crystal. (2001) ,4, 365-372**
- S. Arisi, P. Camorani, L. Cristofolini, M.P. Fontana, M. Laus “Photoinduced molecular reorientation and relaxation in a liquid crystalline polymer” **Mol. Crystal Liq. Crystal., 372, 241, (2001)**
- A.Natansohn, P. Rochon “Photoinduced Motions in Azo-containing polymers” **Chem. Rev.(2002), 102 , 4139-4175**

## **Appendice**

Riporto nell'appendice tutte le cinetiche di rilassamento del PA4 misuratee la curva di distribuzione dei tempi caratteristici.







## **Ringraziamenti**

Giunto al termine di questo mio lavoro vorrei ringraziare alcune persone in modo particolare. Innanzitutto desidero ringraziare i miei genitori poichè, senza i loro sacrifici, non avrei mai potuto seguire questo corso di studi, nè scrivere questo lavoro.

In secondo luogo desidero ringraziare il mio relatore professor Luigi Cristofolini per la grande disponibilità concessami e per la sua pazienza. Ringrazio vivamente anche tutti i membri del suo gruppo di lavoro, per gli utili consigli che mi hanno offerto nel periodo di tirocinio: il prof. Marco Fontana, , il dott. Viktor Erokhin, il dott. Paolo Camorani, la dott.sa Tatiana Berzina, la dott.sa Svetlana Erokhina, il dott. Paolo Camorani e la dott.sa Francesca Serra.

Un grazie molto speciale va alla mia ragazza Sara Badalotti per avermi convinto a non mollare tutto e alla mia cara amica Chiara Mantovani che, nel corso di questi anni, mi è sempre stata vicina.

Ringrazio i miei compagni di corso, in particolare: Alberto Lodi-Rizzini, Alice Caradente, Daniele Marmioli, Giulia Spaggiari, Paolo D'Agostino, Matteo Bronzoni, Rita Giuffredi e Nicola Zambelli per i bei momenti passati insieme al dipartimento. Un saluto affettuoso va ai mitici ragazzi di "Via Firenze 11" con i quali ho vissuto tre anni fantastici.

Infine un grazie, con tutto il cuore, alla numerosa schiera di amici di Mantova, Rovereto e Torino che mi hanno sostenuto in questi anni con il loro affetto e la loro simpatia.

Melfi Davide





