

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Instituto de Ciências Exatas**  
**Programa de Pós-Graduação em Física**

Maria Victoria Heiderick Machado

**ESTUDO DA ORDEM SUPRAMOLECULAR EM SISTEMAS DE MISTURAS DE  
ÁCIDOS FOSFÔNICOS DE UMA E DUAS CABEÇAS**

Belo Horizonte  
2021

Maria Victoria Heiderick Machado

**ESTUDO DA ORDEM SUPRAMOLECULAR EM SISTEMAS DE MISTURAS DE  
ÁCIDOS FOSFÔNICOS DE UMA E DUAS CABEÇAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Física do Instituto de Ciências  
Exatas da Universidade Federal de Minas  
Gerais como requisito parcial para obtenção do  
título de Mestre em Física

Orientador: Ângelo Malachias de Souza

Belo Horizonte  
2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

M149e Machado, Maria Victoria Heiderick.  
Estudo da ordem supramolecular em sistemas de misturas de ácidos  
fosfônicos de uma e duas cabeças / Maria Victoria Heiderick Machado. – 2021.  
64 f. : il.

Orientador: Ângelo Malachias de Souza.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais,  
Departamento de Física.  
Bibliografia: f. 52-54.

1. Moléculas. 2. Raios X, Difração. 3. Microscopia de força atômica.  
I. Título. II. Souza, Ângelo Malachias de. III. Universidade Federal de Minas  
Gerais, Departamento de Física.

CDU – 535.4 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

### ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

**ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 656ª DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA DEFENDIDA POR MARIA VICTORIA HEIDERICK MACHADO**, orientada pelo professor Ângelo Malachias de Souza para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA**. Às 09:30 horas de catorze de abril de 2021, por videoconferência, reuniu-se a Comissão Examinadora, composta pelos professores **Ângelo Malachias de Souza** (Orientador - Departamento de Física/UFMG), **Ariete Righi** (Departamento de Física/UFMG) e **Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni** (Departamento de Física/UFMG) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo a bacharel **MARIA VICTORIA HEIDERICK MACHADO** à arguição de seu trabalho de dissertação, que recebeu o título de **“Estudo da ordem supramolecular em sistemas de misturas de ácidos fosfônicos de uma e duas cabeças”**. A candidata fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos. Após esta, os membros da comissão prosseguiram com a sua arguição e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho, concluindo pela aprovação da candidata.

Belo Horizonte, 14 de abril de 2021.

Prof. Ângelo Malachias de Souza

Orientador da estudante

Departamento de Física/UFMG

Profa. Ariete Righi

Departamento de Física/UFMG

Prof. Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni

Departamento de Física/UFMG

**Candidata:** Maria Victoria Heiderick Machado

---



Documento assinado eletronicamente por **Ariete Righi, Professora do Magistério Superior**, em 14/04/2021, às 13:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Angelo Malachias de Souza, Membro de comissão**, em 14/04/2021, às 14:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Maria Victoria Heiderick Machado, Usuário Externo**, em 14/04/2021, às 15:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Mario Sergio de Carvalho Mazzoni, Membro**, em 14/04/2021, às 16:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0675554** e o código CRC **376D9DCD**.

---



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

### FOLHA DE APROVAÇÃO

A presente dissertação, intitulada “**Estudo da ordem supramolecular em sistemas de misturas de ácidos fosfônicos de uma e duas cabeças**” de autoria de **MARIA VICTORIA HEIDERICK MACHADO**, submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA** em 14 de abril de 2021.

Belo Horizonte, 14 de abril de 2021.

Prof. Ângelo Malachias de Souza

Orientador da estudante

Departamento de Física/UFMG

Profª. Ariete Righi

Departamento de Física/UFMG

Prof. Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni

Departamento de Física/UFMG



---

Documento assinado eletronicamente por **Ariete Righi, Professora do Magistério Superior**, em 14/04/2021, às 13:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



---

Documento assinado eletronicamente por **Angelo Malachias de Souza, Membro de comissão**, em 14/04/2021, às 14:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



---

Documento assinado eletronicamente por **Mario Sergio de Carvalho Mazzoni, Membro**, em 14/04/2021, às 16:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0675561** e o código CRC **B3CE4865**.

---

Referência: Processo nº 23072.219395/2021-15

SEI nº 0675561

## **AGRADECIMENTOS**

Sou grata ao Dr. Ângelo Malachias por dividir seu conhecimento comigo e à toda equipe do Laboratório de Nanoscopia UHV e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

Também gostaria de agradecer à CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo auxílio financeiro.

## RESUMO

Moléculas auto-organizadas exibem funcionalidades chave para o desenvolvimento de novas tecnologias e aplicações. Normalmente, os sistemas moleculares que exibem uma ordem posicional de longo alcance são empregados em sua forma pura. Neste trabalho, observamos que uma combinação de uma molécula anfifílica, o ácido tetradecil-fosfônico (TPA) e uma molécula de difosfonato com um comprimento semelhante, o ácido 1,10-decildifosfônico (DdPA), induz a formação de estruturas ordenadas distintas com ordem de longo alcance, dependendo do volume relativo de diluições usado para a deposição por gotejamento. A partir de soluções de etanol diluídas com 0,2 mM de cada tipo molecular efetuamos combinações de ambas em proporções distintas que variam de 1:20 a 20:1, fomos capazes de identificar estruturas moleculares periódicas que consistem em três ou cinco moléculas de TPA e DdPA arranjadas em simetrias que foram observadas por difração de raios-X síncrotron. A possibilidade de formação determinística de tais estruturas pode ser desenvolvida para induzir comportamentos de superfície e de volume que se adaptam melhor a aplicações como revestimentos para estudos químicos e biológicos, bem como para camadas de dispositivos usados em aplicações eletrônicas orgânicas.

**Palavras-chave:** Moléculas Auto-ordenadas, Difração de Raio-X, Microscopia de Força Atômica.

## ABSTRACT

Self-assembled molecules exhibit key functionalities for the development of novel technologies and applications. Usually, molecular systems that exhibit long-range positional order are employed in their pure form. In this work we observe that a combination of an amphiphilic molecule, Tetradecyl-phosphonic Acid (TPA), and a diphosphonate molecule with similar length, 1,10-decyldiphosphonic acid (DdPA) induces distinct long-range ordered structures depending on the relative volume of dilutions used for drop coating on Si substrates with native SiO<sub>2</sub> layer. Besides phase segregation observed for systems with large DdPA relative amount we were able to identify volume-dominant periodic molecular structures for mixtures with larger TPA relative volumes that consist of 3 and 5 molecules of TPA and DdPA arranged in specific symmetries, retrieved by synchrotron X-ray diffraction. Atomic Force Microscopy measurements indicate that, despite such bulk ordered supramolecular mixing, exceeding TPA molecules cap ordered domains, encapsulating the DdPA:TPA mixed layers into a single-component surface termination.

**Keywords:** Self-assembly Molecules, X-Ray Diffraction, Atomic Force Microscopy.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>2. MOLÉCULAS AUTO-ORDENADAS</b> .....	<b>14</b>
<b>2.1. Moléculas anfifílicas e ácidos fosfônicos</b> .....	<b>15</b>
<b>3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</b> .....	<b>19</b>
<b>3.1. Deposição controlada de moléculas orgânicas</b> .....	<b>19</b>
<b>3.2. Avaliação da topografia local por varredura por sonda</b> .....	<b>20</b>
3.2.1 Microscopia de Força Atômica.....	20
<b>3.3. Difração de Raio-X</b> .....	<b>23</b>
3.3.1. Setup experimental .....	24
3.3.2. Modelo cinemático para espalhamento de multicamadas .....	25
<b>4. RESULTADOS</b> .....	<b>29</b>
<b>4.1. Sistemas de um único tipo molecular</b> .....	<b>29</b>
4.1.1 AFM .....	29
4.1.2 Difração de raio-X .....	32
<b>4.2. Misturas</b> .....	<b>36</b>
4.2.1 AFM .....	36
4.2.2 Difração de raio-X .....	39
<b>4.3. Discussão</b> .....	<b>46</b>
<b>5. CONCLUSÃO</b> .....	<b>50</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>52</b>
<b>APÊNDICE A</b> .....	<b>55</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O auto-ordenamento em moléculas consiste em produzir estruturas supramoleculares de maneira espontânea e é uma propriedade chave em diversos sistemas orgânicos na natureza. Moléculas com tal propriedade geralmente são anfifílicas, isto é, são compostas por uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica. Em meio aquoso, a fim de proteger o grupo metil que é hidrofóbico, tais moléculas produzem micelas que se rompem quando a solução é depositada sobre um substrato. Através de tal mecanismo essas moléculas são capazes de produzir facilmente filmes de multicamadas ordenadas, tendo fácil aderência aos mais variados tipos de substratos. O que é interessante para aplicação de tais moléculas em escala industrial em diversos dispositivos eletrônicos.

Uma classe especial de moléculas anfifílicas auto ordenáveis são os ácidos fosfônicos. Aqui, neste trabalho, buscamos explorar as possibilidades de um sistema composto por dois ácidos fosfônicos, o ácido tetradecilfosfônico – TPA e o ácido 1,10-decildifosfônico – DdPA. Ambas as moléculas, separadamente, são capazes de produzir estruturas supramoleculares, o DdPA geralmente forma monocamadas ligadas ao substrato e o TPA pode formar multicamadas. Tal fato já é reportado na literatura, mas aqui exploramos sistemas onde os dois tipos moleculares são diluídos em solução em diferentes concentrações, produzindo sistemas de misturas de ácidos fosfônicos com maneiras de ordenamento diferentes, que dependem da concentração utilizada de cada ácido.

Para obter a estrutura das amostras produzidas, utilizamos um microscópio de força atômica, uma técnica não destrutiva e relativamente simples, mas que apura somente a superfície da amostra. Através de tais imagens obtemos a imagem de topografia das amostras, indicando ordenamento em amostras com mais TPA, e a ausência de ordenamento nas amostras com mais DdPA. Com tal técnica não foi possível determinar a maneira na qual os sistemas estavam ordenados, portanto, recorreremos à difração de raio-X, medida no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

Através de um programa escrito no Matlab utilizando o modelo cinemático de espalhamento, descrito no capítulo 3, foi determinada a maneira de ordenamento das

amostras mistas e puras dos ácidos, obtendo parâmetros intrínsecos a cada amostra, como ângulo de inclinação e a quantidade de bicamadas empilhadas.

## 2 MOLÉCULAS AUTO-ORDENADAS

Moléculas orgânicas auto-organizadas são encontradas na natureza em diversos sistemas, algumas constituindo estruturas sólidas e rígidas e em outros casos formando aglomerados de moléculas em meio aquoso. Os processos de auto-organização molecular podem ser responsáveis pela formação de estruturas biológicas maiores – como o caso da membrana celular – ou ainda responsáveis pela manutenção e reconstrução dessas estruturas.

São exemplos de sistemas que apresentam auto-organização na natureza: (1) moléculas fosfolípídicas (classe especial de lipídios) são macromoléculas compostas por um radical fosfato (hidrofílico) e por cadeias de ácido graxo (hidrofóbicas). A membrana plasmática e todas as outras membranas celulares são formadas por bicamadas lipídicas, conforme ilustrado na figura 2.1 [1]; (2) fibra da seda, capaz de se ordenar formando estruturas com vários metros de comprimento embora uma fibra tenha apenas um micrômetro [2]; (3) a dupla hélice do DNA, estruturas que podem atingir 1,2 cm de extensão embora cada nucleotídeo que constitui a organização possui apenas 0,34 nm de comprimento [3]; (4) fibras de colágeno, que constituem o maior componente da pele de muitos animais; (5) fibras de queratina, encontradas em lã, cabelos, chifres, seda, teias de aranha [4]; (6) sistemas de proteínas presentes na biomineralização de conchas; (7) dentes de mamíferos que são construídos primeiramente devido à auto-organização de proteínas que tem a função de realizar a síntese de cálcio necessária na biomineralização [5].

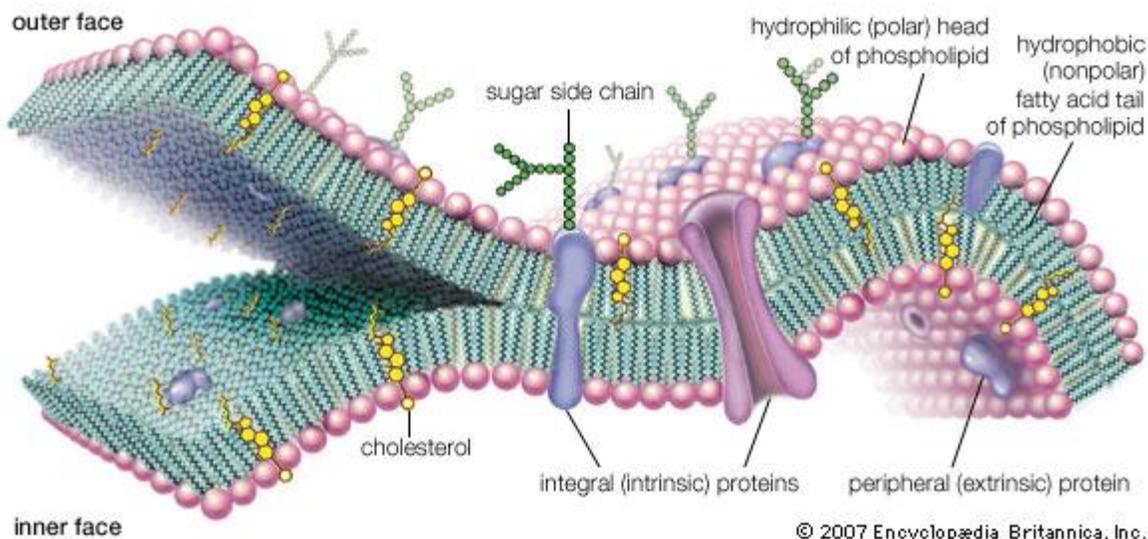


Fig. 2.1 Exemplo de moléculas orgânicas auto-ordenadas na natureza. A membrana celular é formada por bicamadas de fosfolípidios. Fonte: Enciclopédia Britânica, 2007.

Tendo em vista a grande variedade de sistemas orgânicos auto-organizados na natureza, inúmeros estudos têm sido desenvolvidos com o intuito de entender e manipular moléculas com tal característica. Tais moléculas são capazes de formar estruturas de longo alcance através de métodos simples de deposição como *spin coating*, *dip coating* e *drop coating*. Este fato faz com que moléculas orgânicas sejam materiais viáveis para aplicação em escala industrial. Dentre algumas das aplicações tecnológicas nas quais moléculas lineares auto-ordenadas (como as estudadas neste trabalho) podemos ressaltar: telas de cristais líquidos [6], camada isolante em dispositivos eletrônicos [7-10], revestimentos em metais [10-13] e componentes ópticos [14-15].

## 2.1. Moléculas anfífilas e ácidos fosfônicos

Moléculas anfífilas são relevantes por sua capacidade de se ligar a substratos polares e apolares com a mesma qualidade de revestimento. Os ácidos fosfônicos são moléculas anfífilas, que se ordenam em uma ampla variedade de substratos, do

silício ao grafeno e são formadas por uma cabeça hidrofílica (grupo fosfato) e uma cauda hidrofóbica (grupo metil).

Dois diferentes ácidos fosfônicos foram estudadas neste trabalho: um com apenas uma cabeça fosfônica - Ácido Tetradecilfosfônico (TPA)  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]$  - e outro com duas cabeças fosfônicas, uma em cada extremidade - Ácido 1,10-Decildifosfônico (DdPA)  $[(\text{OH})_2(\text{O})\text{P}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)_8(\text{CH}_2)\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]$ , conforme pode ser visto na Fig. 2.2. Outra diferença entre as duas moléculas é o comprimento da cadeia carbônica. Dessa forma, a molécula de TPA possui 19 Å de comprimento, enquanto a molécula de DdPA possui 16 Å.

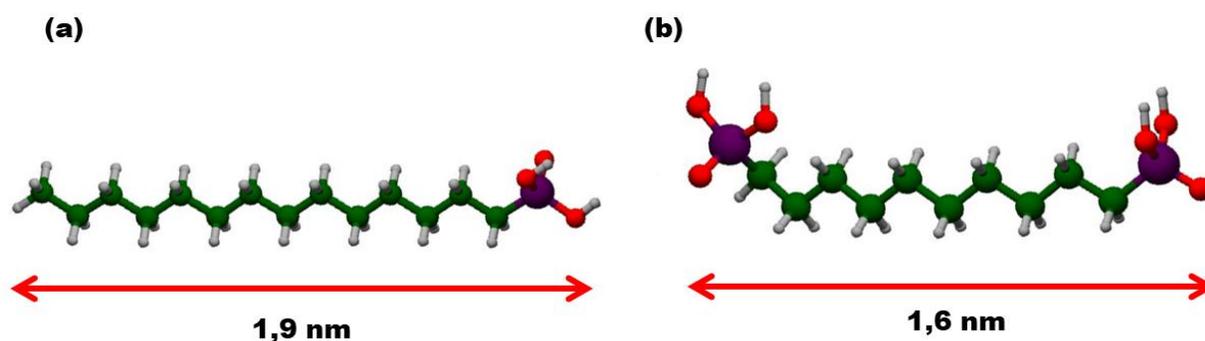


Fig. 1.2 Representação das moléculas de (a) TPA (b) DdPA. Átomos de C, P e O são representados em esferas verde, violeta e vermelho, respectivamente.

Devido ao seu formato e característica química, o TPA tem a capacidade de se ordenar espacialmente, formando padrões de organização cristalinos tanto verticalmente (ordenamento lamelar) como também no plano (ordenamento planar). Esta molécula é conhecida por formar monocamadas através da deposição por *dip coating* [16] e multicamadas quando depositado por *drop coating* [17-18]; enquanto o DdPA é majoritariamente usado como revestimento para funcionalizar nanopartículas e superfícies com nanoporos [19-20].

Quando as moléculas anfífilas são dissolvidas em um solvente como etanol, elas se organizam em aglomerados conhecidos como vesículas. A formação dessas

estruturas ocorre principalmente devido ao caráter anfifílico das moléculas, ou seja, as vesículas são formadas para proteger o grupo metil (hidrofóbico) do contato com a água. A cabeça hidrofílica da molécula fica posicionada na camada externa da estrutura, como esquematizado na Fig. 2.3. Após a solução ser depositada sobre um substrato sólido e o solvente ser evaporado, as vesículas se rompem e estruturas ordenadas bem definidas podem ser observadas dependendo do substrato utilizado. Se o substrato é hidrofílico ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Mica, etc...), observa-se usualmente ligações entre cabeça fosfônica e substrato, fazendo com que as cadeias alquílicas (hidrofílicas) apontem aproximadamente na direção da normal à superfície. Se o substrato é hidrofóbico (grafite, grafeno, plástico ou filmes poliméricos) as moléculas podem aderir à superfície pelas suas cadeias alquílicas, que ficarão paralelas ao plano da superfície.

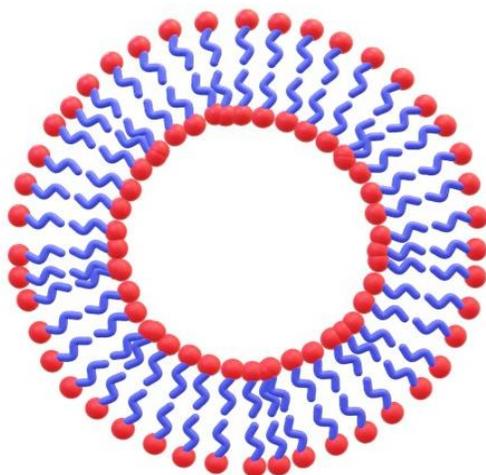


Fig. 2.3 Moléculas orgânicas anfifílicas em solução formando aglomerados conhecidos como vesículas ou micelas. A cabeça hidrofílica é representada pelas esferas vermelhas e a cauda hidrofóbica em azul.

O modo como as moléculas se organizam está relacionado a fatores extrínsecos tais como (a) solvente utilizado: possibilidade do solvente ser polar ou apolar; (b) concentração da solução: existe a possibilidade de usar soluções concentradas ou diluídas; (c) característica do substrato: a superfície do substrato onde a solução é depositada pode ser hidrofóbica ou hidrofílica ou ainda pode passar por algum

tratamento de passivação para facilitar a ligação das moléculas com o substrato; (d) tratamento pós-deposição: aquecimento da amostra, lavagem, corrosão são exemplos de tratamentos que podem ser realizados após a deposição da solução sobre o substrato.

As moléculas de TPA e DdPA podem se auto-organizar de formas distintas: o padrão de ordenamento lamelar observado pode ser de (i) monocamada – filme compacto com altura de uma única molécula com eixo longo perpendicular ao plano do substrato [21] – conforme figura 2.4(b); (ii) em monocamadas empilhadas (uma molécula em cima da outra – mantendo a mesma orientação) [22] ou ainda em (iii) bicamada ou bicamadas empilhadas (a repetição do ordenamento é de duas moléculas – a orientação apresentada é cabeça-cauda-cauda-cabeça) [23], figura 2.4(a). Neste trabalho partimos da premissa de que ordenamentos tais como os representados na fig. 2.4 são comuns e tendem a se formar espontaneamente em substratos hidrofílicos mesmo quando há mais de um tipo molecular envolvido.

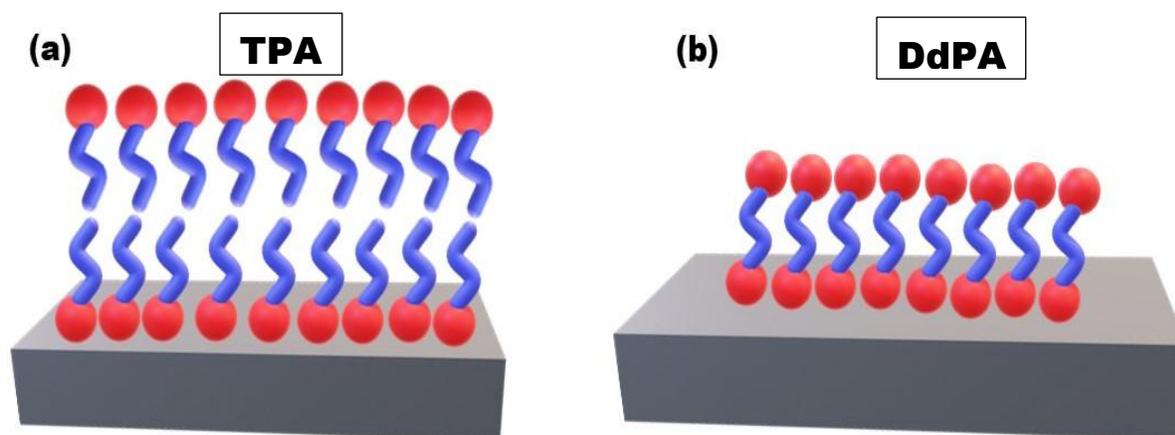


Fig. 2.4 (a) Formas possíveis de ordenamento das moléculas de TPA em bicamadas. (b) O DdPA não auto ordena em multicamadas, mas monocamadas podem aderir ao substrato.

### 3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Este capítulo apresentará as técnicas experimentais empregadas para produzir e analisar as moléculas orgânicas descritas no capítulo anterior ao longo do estudo.

#### 3.1 Deposição controlada de moléculas orgânicas

Moléculas orgânicas podem ser facilmente depositadas em substratos com superfícies planas através de técnicas simples como *spin coating*, *spray coating*, *dip coating* ou *drop coating*. Cada uma das variantes de deposição mencionadas acima possui características específicas e utiliza soluções com concentrações moleculares distintas, podendo ou não ser estendidas a superfícies rugosas ou com perfis topográficos diversificados. Por simplicidade consideraremos apenas as superfícies lisas, que formam um plano bidimensional bem definido e apresentam maior facilidade de estudo pelas técnicas experimentais aqui utilizadas.

O *spin coating* consiste em aplicar o material a ser depositado em um substrato, que gira, utilizando assim a força centrífuga para depositar o material uniformemente. Já o *dip coating* consiste em mergulhar o substrato em uma solução onde esteja dissolvido o material, permitindo que moléculas se liguem à superfície por afinidade química mesmo quando existem poros ou alterações topográficas (recobrimento mais próximo ao conforme). O *drop coating*, utilizado neste trabalho, consiste em gotejar o material dissolvido em solução no substrato e deixá-lo secar na atmosfera, com ou sem fluxo de nitrogênio ou outros gases.

Utilizando os dois tipos de ácidos fosfônicos descritos no capítulo anterior, adquiridos do fabricante *Sigma-Aldrich*, foram preparadas duas soluções, uma de DdPA na concentração de 0,2 mM, e outra de TPA na mesma concentração. A partir destas soluções também foram preparadas soluções de misturas dos ácidos, nas proporções volumétricas 20:1, 15:1, 10:1, 5:1, 1:1, 1:5, 1:10, 1:15, 1:20 (TPA:DdPA). As soluções de TPA e DdPA puros assim como as misturas foram gotejadas sobre Si(100) coberto com o óxido nativo, utilizando uma micro-pipeta de 5 µl, e deixadas para secar

em atmosfera em condições de baixa umidade relativa (<50%, controlada por higrômetro).

### **3.2 Avaliação da topografia local por varredura por sonda**

Nesta seção apresentaremos a técnica de varredura por sonda utilizada neste trabalho, a microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy - AFM*), utilizada para investigar a superfície das amostras geradas a partir da mistura dos dois ácidos fosfônicos.

#### **3.2.1 Microscopia de Força Atômica**

A Microscopia de força atômica (*Atomic force microscopy - AFM*) é uma técnica de grande destaque dentre as técnicas de varredura por sonda, por ser relativamente simples, permitindo a medição de amostras condutoras ou isolantes requerendo pouca ou nenhuma preparação prévia da amostra (desde que a topografia estudada tenha variação inferior a 200 nm) e sem degradação da amostra (técnica não-destrutiva). Com equipamento AFM utilizado é possível obter uma imagem 3D das superfícies de amostras com uma resolução melhor que 0.2nm no eixo Z, além de permitir uma resolução da ordem de 1 nm nos eixos X e Y (para sondas padrão utilizadas).

Um microscópio de força atômica consiste em uma sonda gerada por litografia ou corrosão química seletiva (a extremidade da sonda possui  $\sim 100\text{\AA}$ ), acoplada ou colada a uma alavanca. Esta sonda interage com os átomos da amostra, sendo atraída ou repelida por esta. A força (sinal) registrado por um sistema de monitoramento e atuação piezoelétrico é mantida constante através de um sistema de *feedback*. Manter a força entre a amostra e a ponta constantes significa manter a distância entre ambas constante também. Assim, o movimento do eixo Z realizado pelo sistema de varredura que controla a sonda corresponde à diferença de altura na superfície da amostra e é ajustado através da tensão aplicada ao piezoelétrico. Através desse sinal eletrônico enviado a um computador pela leitura de um fotodetector dividido

em quatro quadrantes, podemos obter um perfil topográfico da superfície da amostra. Um esquema simples deste tipo de montagem é visto na fig. 3.1.

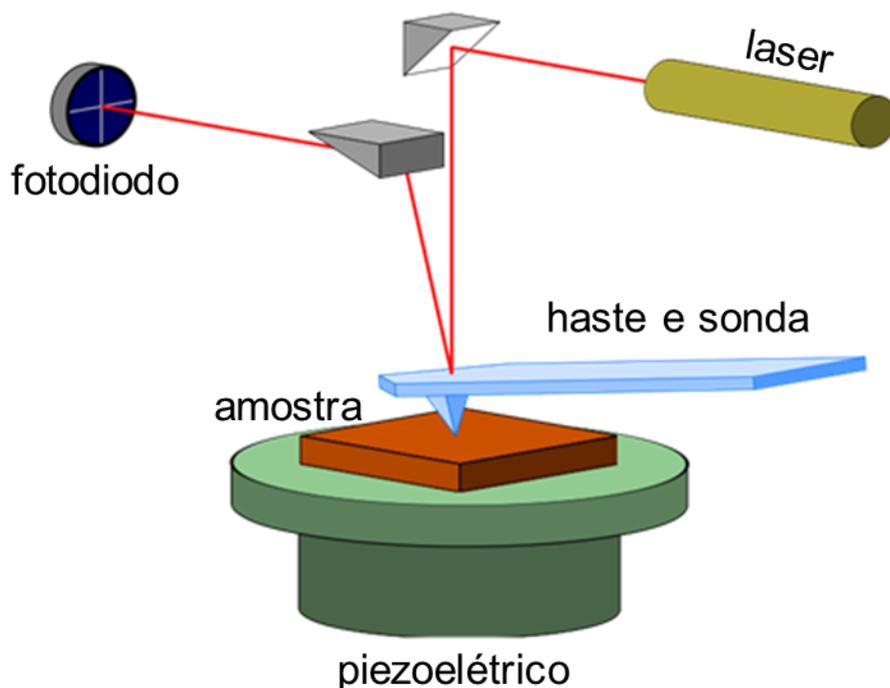


Fig. 3.1 Esquema mostrando o funcionamento simplificado de um microscópio de força atômica. Fonte: Wikipédia.

As forças que atuam sobre a sonda do AFM podem ser atrativas ou repulsivas. A fig. 3.2 ilustra uma curva simplificada de força  $\times$  distância. Para distâncias maiores que  $1\ \mu\text{m}$ , não há interação (não há deflexão na alavanca). Para distâncias menores que  $50\ \text{nm}$  passam a agir forças atrativas, geralmente de Van der Waals, e para distâncias da ordem de grandeza de separações interatômicas, aproximadamente  $0.5\ \text{nm}$ , as forças passam a ser repulsivas devido à interação entre as nuvens eletrônicas dos átomos da sonda e da amostra. Cada intervalo de força descrito e representado na fig. 3.2 determina um *modo de operação* do AFM, que consistem em:

Modo de contato ( $d < 50\text{nm}$ ): Neste modo, a sonda está sempre em contato direto com a amostra. Faz imagens em alta resolução e é o modo de aquisição de perfis

topográficos mais veloz. No entanto, a sonda pode danificar ou alterar a superfície da amostra; ou a sonda pode ser alterada ou danificada no processo, o que pode gerar uma imagem distorcida.

Modo não-contato: este é um modo sem contato físico, em que a sonda oscila geralmente em sua frequência de ressonância. Ao se aproximar da amostra, alterações na frequência e na amplitude da oscilação são usadas para se inferir a força entre amostra e sonda, enquanto um sistema de *feedback* ajusta a distância entre sonda e amostra. Neste modo, a sonda opera no limite de força atrativo. Possui uma resolução menor, mas não danifica amostra/sonda como no modo contato.

Modo contato intermitente: a sonda, também submetida a uma frequência de oscilação próxima de sua ressonância, opera nos regimes de força atrativo e repulsivo, com contato físico com a superfície da amostra numa fração pequena do tempo total de varredura. Permite imagens em alta resolução sem a desvantagem do modo contato, isto é, como a sonda oscila no ar e toca a amostra periodicamente, sonda/amostra não são danificadas no processo por arraste, o que não gera imagens distorcidas.

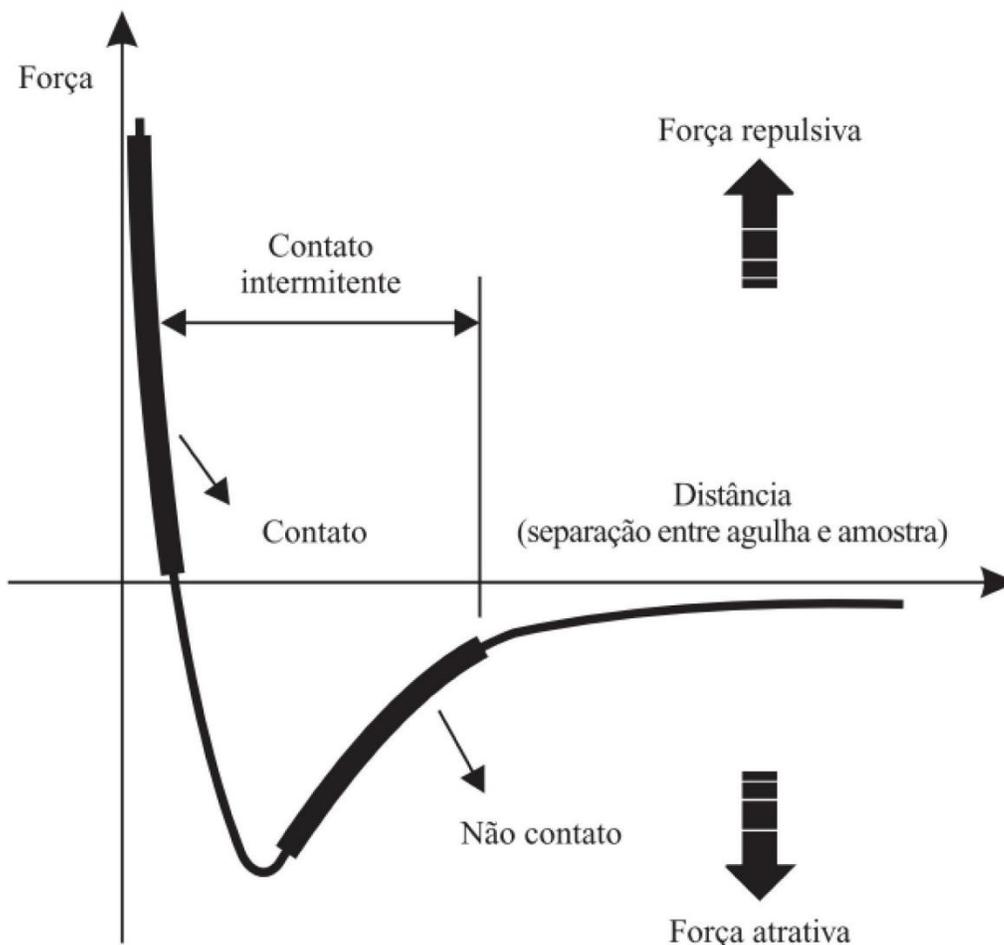


Fig. 3.2 Força em função da distância mostrando os regimes de funcionamento de um AFM. Fonte: Bentham Open.

### 3.3. Difração de Raio-X

A microscopia de força atômica sofre da grande limitação de estar restrita à superfície e não aferir propriedades do volume da amostra. Desta forma é necessário recorrer a outra técnica para investigar a organização molecular. Para acessar de maneira estatisticamente relevante o volume de moléculas depositadas e sua forma de ordenamento, foram empregadas técnicas de espalhamento de raio-X. Em particular, a difração de raio-X é uma técnica não destrutiva que consiste em incidir um feixe de

fótons monocromáticos com comprimento de onda de alguns angstroms sobre uma amostra e monitorar a intensidade dos raios refletidos em função da variação angular.

### 3.3.1. Setup experimental

As medidas de difração de raio-X reportadas neste trabalho foram obtidas na linha XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A linha é equipada com um espelho Rh, um monocromador onde a definição de energia é feita por dois cristais de silício (111), utilizados para focar o feixe de 3 mm (horizontal) x 0,7 mm (vertical) na amostra. A amostra a ser estudada é posicionada em um difratômetro de (4 + 2) círculos equipado com um detector de área Pilatus 100 K.

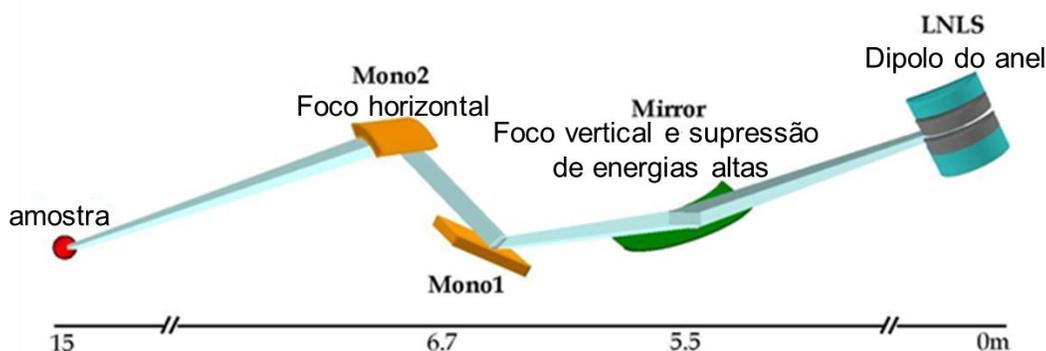


Fig.3.3 Representação esquemática do setup óptico da linha de luz XRD2 utilizada para a realização das medidas de difração. Fonte: SOUZA, Angelo M. X-ray Study of Strain, Composition, Elastic energy and Atomic ordering in Ge islands on Si(001).

Um feixe monocromático incide sobre a amostra e o feixe refletido é coletado pelo detector. Em todas as medidas vistas aqui foi utilizada a geometria coplanar, ou seja, o ângulo de incidência ( $\theta$ ) do feixe e do detector ( $2\theta$ ) foram movimentados de forma a manter sempre a relação  $\theta = 2\theta/2$ .

### 3.3.2. Modelo cinemático para espalhamento de multicamadas

O feixe incidente, com momento por fóton igual a  $\mathbf{k}_i = 2\pi/\lambda$  e o feixe refletido  $\mathbf{k}_f$  (com mesmo módulo, pois o espalhamento é elástico) são mostrados na figura 3.4(a). O vetor transferência de momento  $\mathbf{q}$ , é dado por  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ . Os ângulos de incidência e reflexão são iguais neste caso. Utilizando a geometria coplanar só é possível adquirir informação sobre a componente z do vetor  $\mathbf{q}$ . O feixe é refletido pelas interfaces paralelas à superfície com diferentes densidades eletrônicas na amostra. Desta forma, trabalhando com sistemas de múltiplas camadas, o feixe é refletido inúmeras vezes entre as interfaces molécula-molécula gerando um padrão de picos de superestrutura. Um esquema mostrando o feixe incidente, refletido e o vetor transferência de momento é mostrado na fig. 3.4.

Medidas de refletividade de raios-X (à baixos ângulos) fornecem informações estruturais a respeito das interfaces com diferentes densidades eletrônicas existentes na amostra. No caso de amostras de filmes com camada simples, ilustrados na Fig. 3.5(a), o perfil de refletividade possui um padrão conforme o observado na Fig. 3.5(b). A intensidade total dos raios refletidos é obtida pelo somatório das intensidades dos raios refletidos em cada interface da amostra. Devido à diferença de caminho entre os raios refletidos (superfície e interface filme/substrato), os raios sofrem interferência que pode ser construtiva ou destrutiva. Neste caso  $q_z = 4\pi/\lambda \cdot \sin(2\theta/2)$ , e quando  $q_z = n2\pi/D$  temos como consequência a equação conhecida como lei de Bragg:

$$n\lambda = 2D\sin(2\theta/2), \quad (1)$$

onde D é a distância das interfaces,  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe incidente e n é um número inteiro.

Neste estudo com moléculas lineares, a distância entre as interfaces, dada por D na equação (1), no espaço dos momentos (ou espaço recíproco) pode ser avaliada por:

$$D = 2\pi/\Delta q_z. \quad (2)$$

Assim, a distância entre picos regulares na escala de  $q_z$  em um difratograma fornece o inverso da distância entre duas interfaces, ou seja, a distância de uma

monocamada ou bicamada de moléculas à outra (dependendo da simetria de ordenamento).

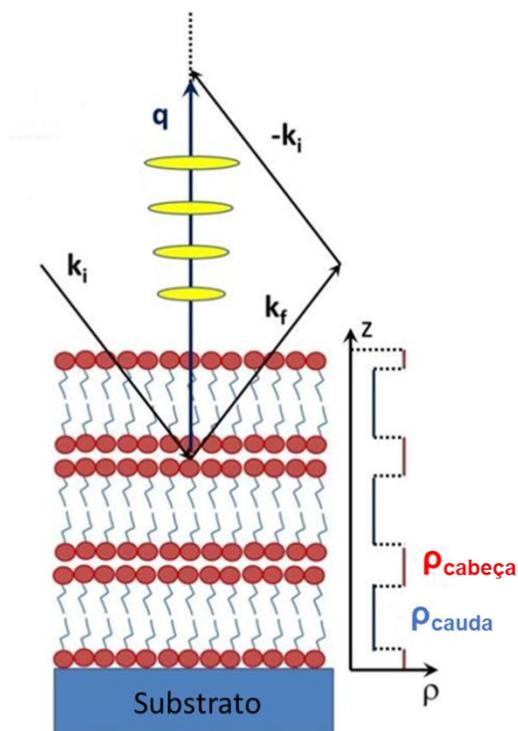


Fig 3.4 Representação dos feixes incidente  $k_i$ , feixe refletido  $k_f$  e o vetor transferência de momento  $q$  em um cristal de bicamadas de moléculas. No detalhe à direita se encontra um esquema da distribuição eletrônica do sistema.

Na Fig. 3.5(c) temos a representação de uma amostra de multicamadas, constituída por bicamadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$  empilhadas sobre substrato de silício [24]. A medida de refletividade de uma amostra de multicamadas com 8 períodos de repetição de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$  é mostrada na Fig. 3.5(d). Podemos perceber que além dos picos de refletividade observados nas medidas de um filme simples, picos maiores chamados de picos de superestrutura são vistos. Estes picos fornecem informações acerca do ordenamento de repetição das bicamadas. No estudo realizado com multicamadas de ácidos fosfônicos, a distância entre os planos equivale a periodicidade de repetição cabeça-cauda-cauda-cabeça – das bicamadas ordenadas.

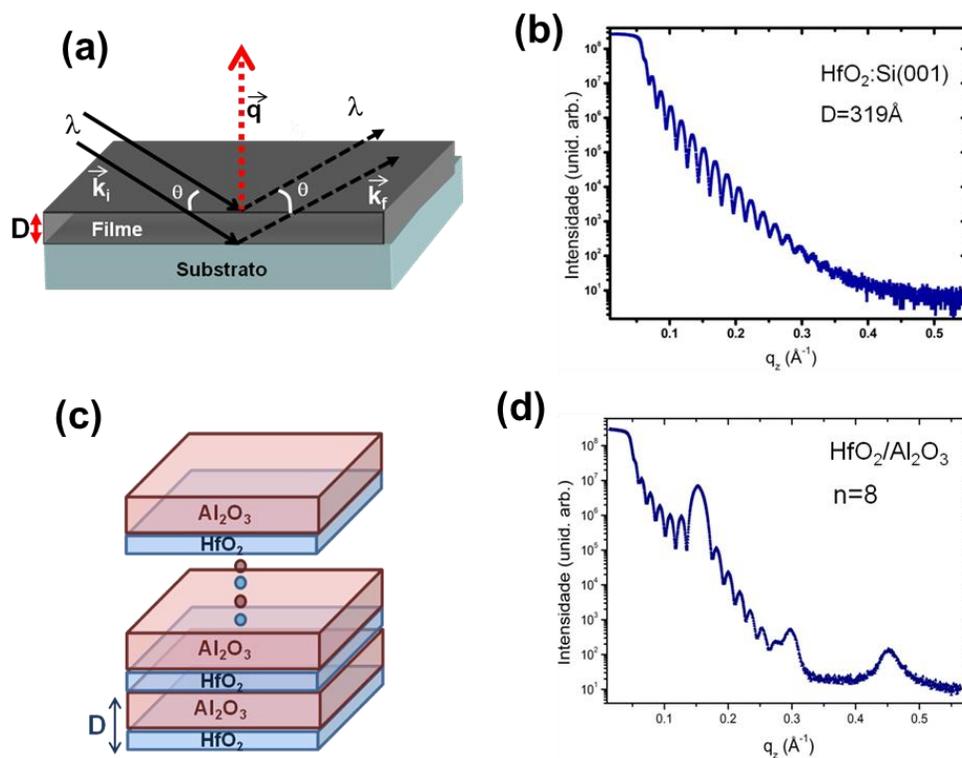


Fig. 3.5 (a) Representação esquemática da refletividade de raios-x em um filme depositado sobre o substrato. (b) Padrão de refletividade de raios-x para um filme de camada simples de  $\text{HfO}_2$ . (c) Representação de uma amostra de multicamadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$  (repetição de bicamadas). (d) Padrão de refletividade para a amostra da figura (c) com 8 bicamadas.

Para reproduzir os picos experimentais, utilizamos um modelo cinemático. Neste modelo captura-se as reflexões entre as interfaces com grande contraste de densidade eletrônica. Isso é possível pois a rugosidade do material é suficientemente baixa para que o feixe refletido internamente sofra interferência construtiva forte em uma varredura coplanar (ou especular).

A intensidade final do feixe refletido é dada pela soma da intensidade do fator de superestrutura (que leva em conta a simetria da célula unitária do sistema) e do fator de forma (que considera o número de células unitárias empilhadas):

$$F_{forma} = |\sum_{n=1}^N \exp(i \cdot d \cdot n \cdot q_z \cdot \cos\theta')|^2, \quad (3)$$

onde N é o número de moléculas empilhadas, d é o tamanho da camada,  $\theta'$  é ângulo de inclinação da molécula,  $q_z$  o vetor transferência na direção z. Para uma célula unitária. O fator de estrutura é dado por:

$$F_{estrutura} = \sum_{n=1}^N \exp(i \cdot q \cdot (l_k + l_{NA}) \cdot \cos\theta), \quad (4)$$

onde NA é o número de átomos, e l é o comprimento da molécula. Para obtermos a intensidade medida (I) fazemos o quadrado dos fatores de forma e estrutura, resultando em

$$I_{total} = F_{forma}^2 \cdot F_{estrutura}^2 \cdot \frac{e^{-(\sigma q)^2}}{q^2}, \quad (5)$$

onde  $\sigma$  é a rugosidade média das camadas.

Com essas informações a respeito do sistema estudado, foi escrito um código no Matlab, capaz de reproduzir as curvas dos difratogramas através dos parâmetros do sistema.

## 4 RESULTADOS

Neste capítulo descrevemos os resultados obtidos para as onze amostras produzidas: as de um único tipo molecular, TPA ou DdPA; e as misturas dos dois ácidos fosfônicos nas concentrações: 20:1, 15:1, 10:1, 5:1, 1:1, 1:5, 1:10, 1:15, 1:20. Todas as amostras foram preparadas utilizando *drop coating* sobre Si(100).

### 4.1. Sistemas de um único tipo molecular

Descrevemos nesta seção os resultados obtidos em amostras produzidas a partir das soluções de ácidos fosfônicos puros gotejados sobre Si(100). Estes substratos são cobertos com óxido nativo ( $\text{SiO}_2$ ) e foram investigados por microscopia de força atômica e difração de raio-X (DRX) em fonte síncrotron (LNLS-Campinas), utilizando um comprimento de onda do feixe de  $\lambda=1,5 \text{ \AA}$ .

#### 4.1.1. AFM

Foram realizadas imagens de microscopia de força atômica utilizando o aparelho Naio AFM Nanosurf no modo de força dinâmica (modo *tapping*, ou modo de contato intermitente). O raio da ponta da sonda utilizada era de aproximadamente 6 nm (TAP190-G, do fabricante BudgetSensors).

#### TPA

As imagens de topografia por AFM de amostras com TPA puro mostram camadas com degraus e contornos bem definidos e altura bem delimitada como mostrado nas Figs. 4.1(a), (b) e (c). A Fig. 4.1(d) mostra um corte lateral (perfil topográfico) ao longo da linha vermelha tracejada vista na Fig. 4.1(a). A área recoberta por moléculas pode ser estimada em 40%~50% da área total da superfície. É importante ressaltar, entretanto, que as moléculas de TPA podem formar filmes compostos de monocamadas ou poucas camadas na superfície do substrato e que

filmes de tal natureza não são detectados pela difração de raio-X de alto ângulo utilizada.

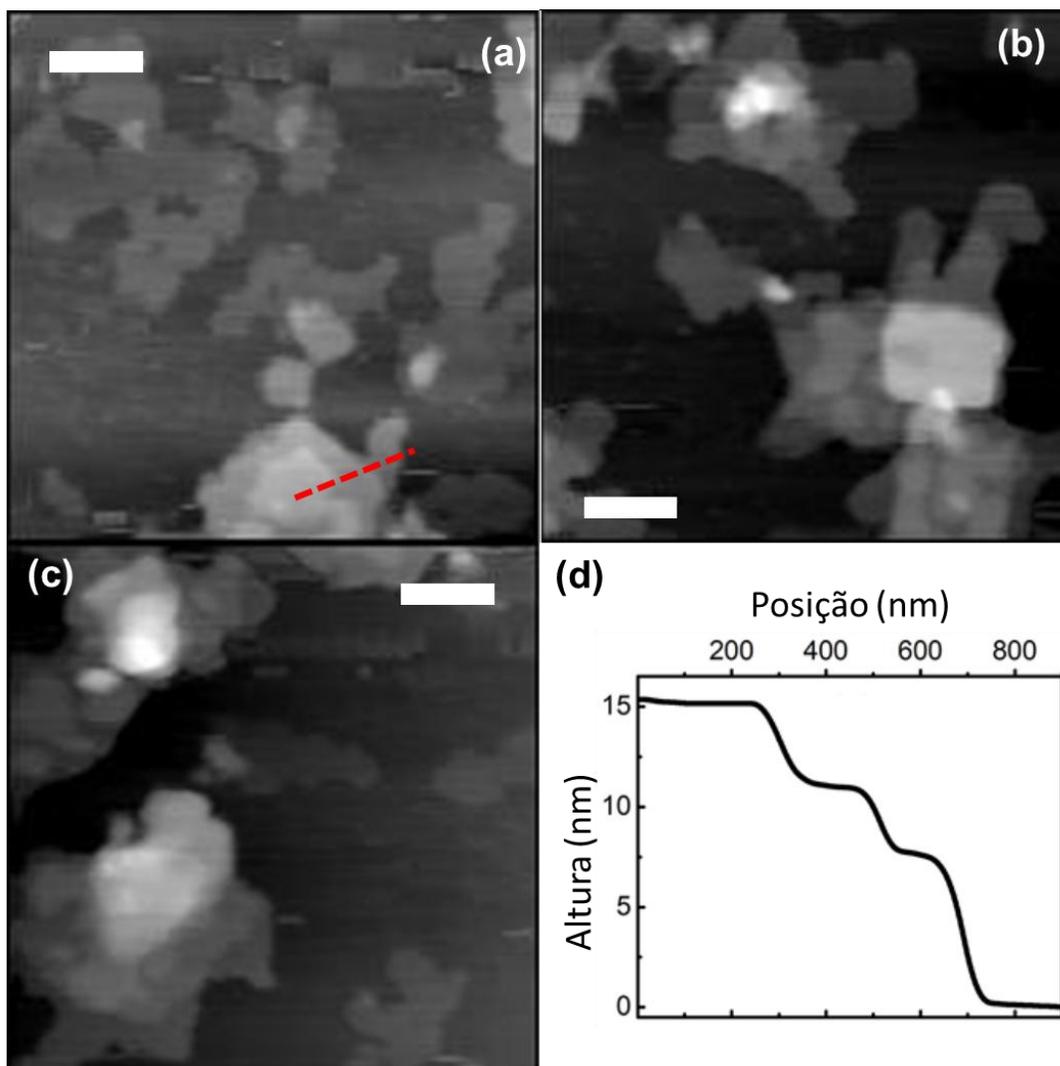


Figura 4.1 (a), (b) e (c) Imagens de AFM para 5  $\mu$ l de uma solução de TPA diluído em etanol PA com concentração de 0,2mM, depositada em um substrato de Si(100). A barra de escala equivale a 500 nm. (d) Corte lateral da linha tracejada vermelha na Fig 3.1 (a) indicando o perfil de altura.

## DdPA

Amostras produzidas com DdPA, por outro lado, não exibem perfis de topografia com degraus bem definidos e sim estruturas em forma de gota, sem qualquer homogeneidade de altura em relação ao substrato, mas em geral mais altas que as estruturas formadas pelo TPA. Isto implica que o DdPA não forma filmes espalhados com cobertura ampla de multicamadas lamelares como o TPA, embora o DdPA também possa formar filmes de mono ou poucas camadas ligadas ao substrato por uma das cabeças fosfônicas, como demonstrado em [12].

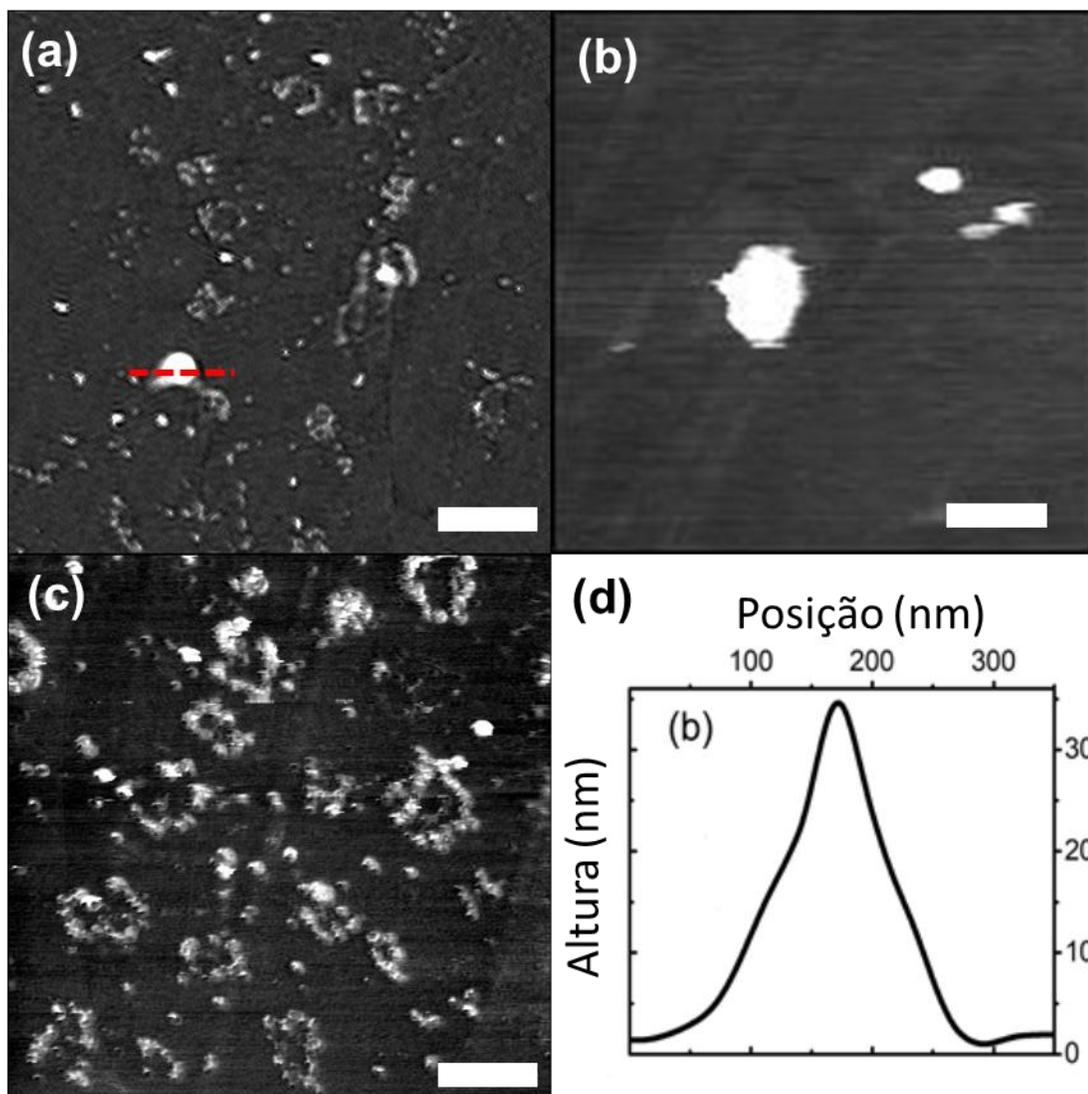


Figura 4.2 (a), (b) e (c) Imagens de AFM para 5  $\mu\text{l}$  de uma solução de DdPA diluído em etanol PA com concentração de 0,2 mM, depositada em Si(100). A barra de escala equivale a 500 nm. (d) Corte lateral da linha tracejada vermelha na Fig 3.2(a) indicando o perfil de altura.

#### 4.1.2 Difração de Raio-X

A Fig. 4.3 mostra os modelos para a densidade eletrônica utilizados na simulação do modelo cinemático para reproduzir os picos observados no difratograma das amostras de TPA puro, DdPA puro, nas misturas com maior concentração de DdPA e TPA, como será explicado nas seções seguintes.

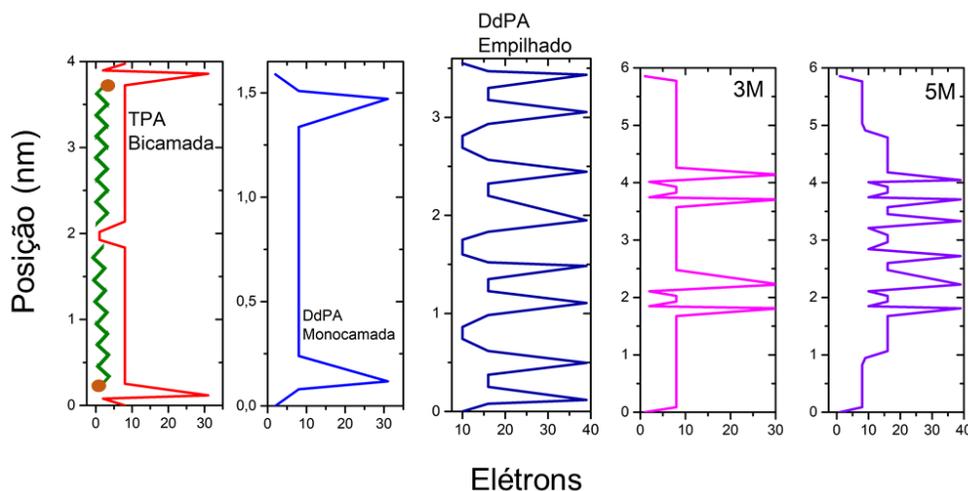


Fig. 4.3 Perfis de densidade eletrônica para cada uma das configurações empregadas nas simulações para reproduzir os resultados experimentais dos difratogramas: TPA bicamada, DdPA monocamada, DdPA empilhado, o arranjo 3M e 5M. Note que o modelo “DdPA alinhado” nada mais é que monocamadas de DdPA empilhadas. No primeiro painel, na representação do TPA bicamada, há uma bicamada de TPA para representar a relação entre a densidade eletrônica e o posicionamento da cauda fosfônica e da cadeia alquílica.

## TPA

A evidência mais contundente da organização do TPA em multicamadas vem da difração de raios-X. Na Fig. 4.4 os picos principais, isto é, os de maior intensidade representam duas periodicidades distintas, que são 3,85(1) nm e 3,68(1) nm, que possuem volume relativo de 1:2 entre si. Tais periodicidades correspondem a bicamadas empilhadas de TPA com ângulos de inclinação de 16,0° e 21,3° em relação a normal, respectivamente. Estes ângulos de inclinação geralmente são introduzidos devido ao encaixe (intertravamento) dos grupos CH<sub>2</sub> ao longo da cauda anfifílica, como mostrado na Fig. 4.1(d). As simulações foram realizadas para domínios lamelares coerentes formados por 7 bicamadas (14 moléculas empilhadas). A quantidade pequena de moléculas empilhadas do TPA comparado com outros ácidos fosfônicos de cadeia alquílica é responsável pelos picos largos, que indicam uma considerável flexibilidade no padrão empilhamento do TPA (em relação a outros sistemas investigados no passado). Tal fato será explorado em maior detalhe adiante.

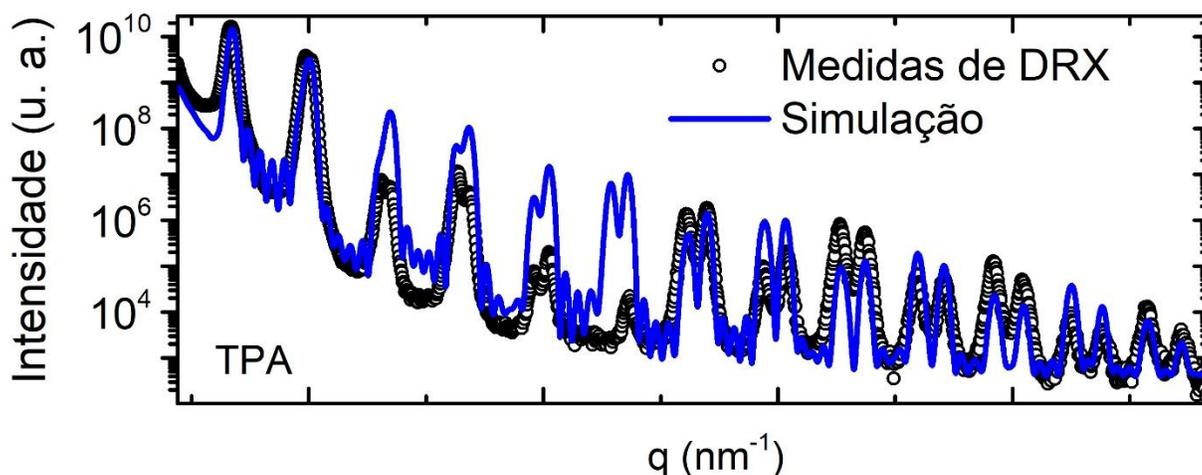


Fig. 4.4 Medidas de difração de raio-X (círculos pretos) da amostra de multicamadas de TPA sobre Si(100). Simulação realizada utilizando modelo cinemático com 7 bicamadas de TPA inclinadas em 16,0° e 21,3° em relação a normal à superfície.

## DdPA

Dos resultados do AFM, espera-se a ausência de picos de DRX. Apesar disso, observa-se picos regularmente espaçados, com uma periodicidade de  $\Delta q = (2\theta/1,60) \text{ nm}^{-1}$ . Estes picos correspondem a moléculas empilhadas com um ângulo de  $9,9^\circ$  em relação à normal à superfície ou alinhadas com um ângulo de  $12,5^\circ$  (as configurações empilhada e alinhada são mostradas na Fig. 4.2(d)). Comparando com as medidas de DRX da amostra de TPA puro podemos notar que a intensidade dos picos é bem menor. Isto indica a existência de um grande volume relativo de moléculas sem qualquer ordem supramolecular estrutural.

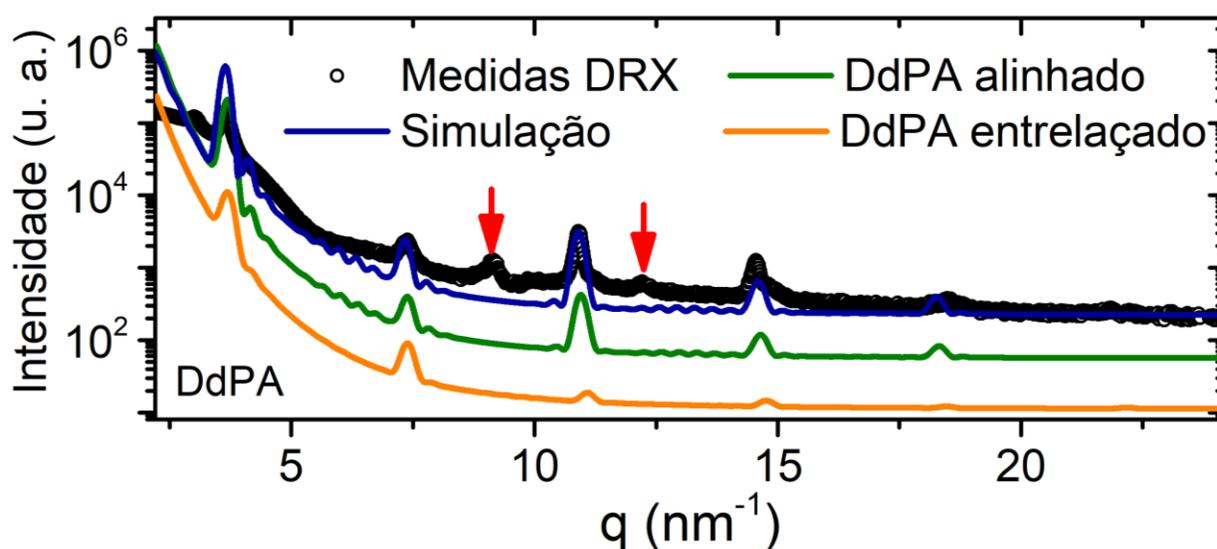


Fig. 4.5 Medidas de difração de raio-X (pontos pretos) da amostra de multicamadas de DdPA sobre Si(100). Simulação realizada utilizando modelo cinemático de moléculas de DdPA com alinhamento entre cabeças fosfônicas consecutivas (linha verde) e entrelaçamento entre cabeça-cauda alquílica (linha amarela), inclinadas em  $12,5^\circ$  e em  $9,9^\circ$  em relação a normal à superfície, respectivamente.

Duas configurações distintas para o ordenamento do DdPA podem ser utilizadas e satisfazem as posições dos picos em  $\Delta q$ . Tais configurações são vistas na Fig. 4.2(d). A primeira, alinhada, consiste no alinhamento lateral de cabeças fosfônicas e caudas alquílicas, que são empilhadas formando interfaces de densidade eletrônica alta e baixa, no plano das cabeças e no plano das caudas, respectivamente. O segundo modelo, chamado aqui de engatado (*interlocked*), consiste em cabeças e caudas posicionadas de maneira intercalada, de maneira que a molécula de DdPA tenha sua cabeça fosfônica no centro da cauda alquílica da molécula adjacente. A Fig. 4.3 mostra o perfil de densidade eletrônica para ambas as configurações, engatada e alinhada.

A simulação utilizando o modelo cinemático para ambas as configurações é vista na Fig. 4.5, representadas como as linhas contínuas verde e laranja. Foram utilizadas 10 células unitárias de cada configuração. O melhor ajuste, representado pela linha azul, é composto de uma soma de 80% de moléculas alinhadas e 20% de moléculas engatadas.

A ausência de imagens de topografia que indicassem degraus nas imagens de AFM para a amostra de DdPA puro pode indicar que o ordenamento desse tipo molecular ocorre em forma de “fibras”, como uma pequena fração dentro do volume depositado. Uma segunda evidência que reforça essa tese são os picos de correlação lateral, marcados em vermelho na Fig. 4.5, que não possuem correspondentes na simulação. Estes picos correspondem às distâncias de correlação de planos perpendiculares à direção de empilhamento lamelar representada na fig. 4.2(d). O primeiro pico, localizado em  $q = 9.15 \text{ nm}^{-1}$ , corresponde à uma distância de  $d=0,69 \text{ nm}$ , que pode representar a distância entre cabeça-cabeça e cauda-cauda no modelo engatado. Já o segundo pico, em  $q = 12.2 \text{ nm}^{-1}$ , corresponde a uma distância de  $0,52 \text{ nm}$ . Essa distância pode ser relacionada com a distância cabeça-cabeça ou cauda-cauda na configuração alinhada para o empilhamento do DdPA.

## 4.2. Misturas

A partir das soluções de TPA e DdPA diluídos em etanol PA com concentração de 0,2 mM foram produzidas nove soluções com as seguintes proporções de TPA:DdPA: 20:1, 15:1, 10:1, 5:1, 1:1, 1:5, 1:10, 1:15, 1:20. As soluções foram gotejadas sobre Si(100) recoberto com óxido nativo ( $\text{SiO}_2$  2 nm) e foram investigadas por microscopia de força atômica e difração de raio-X em síncrotron.

### 4.2.1. AFM

As amostras com maior concentração de DdPA exibem perfis topográficos em forma de gota, semelhantes às imagens de AFM feitas para as amostras 10:1 e 20:1 (DdPA:TPA), mostradas na Fig. 4.6. Observando a figura ainda podemos notar ao fundo um indicativo da formação de camadas planares ordenadas em degraus no nível do substrato, o que a princípio poderia indicar que as moléculas de TPA são segregadas com a presença majoritária do DdPA com algumas poucas bicamadas ligando-se ao substrato, formando os platôs observados, que possuem cerca de 5~10 nm de altura.

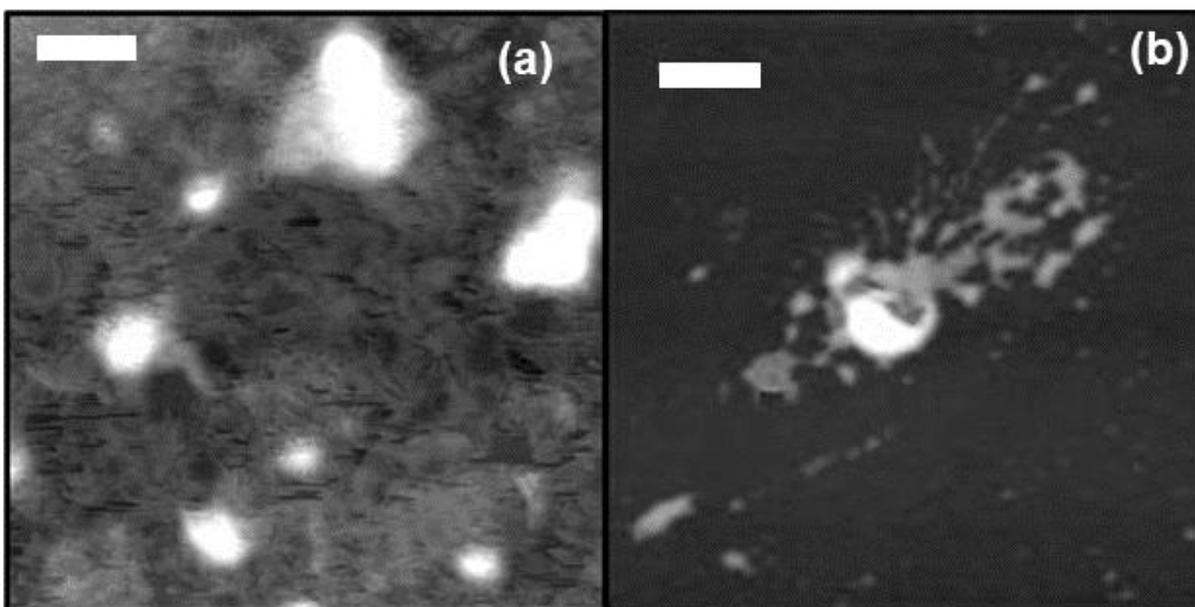


Fig. 4.6 Imagens da topografia das amostras mistas com maior concentração de DdPA, nas proporções (TPA:DdPA) 1:10 (painel esquerdo) e 1:20 (painel direito). As barras possuem 500 nm.

À medida que a concentração relativa de TPA se torna maior, acima de 1:1, as estruturas em forma de platôs se tornam mais relevantes, como vemos na Fig. 4.7(b), para a concentração 5:1. Neste caso, podemos observar platôs com área fragmentada e poucos degraus, além de observar algumas estruturas em formato de gota como nas amostras com DdPA predominante. Na amostra 10:1 notamos platôs com áreas maiores e domínios menos fragmentados, além de algumas poucas estruturas em formato de gota. Já na amostra 20:1 os degraus já se tornam dominantes, com menos estruturas do tipo gota.

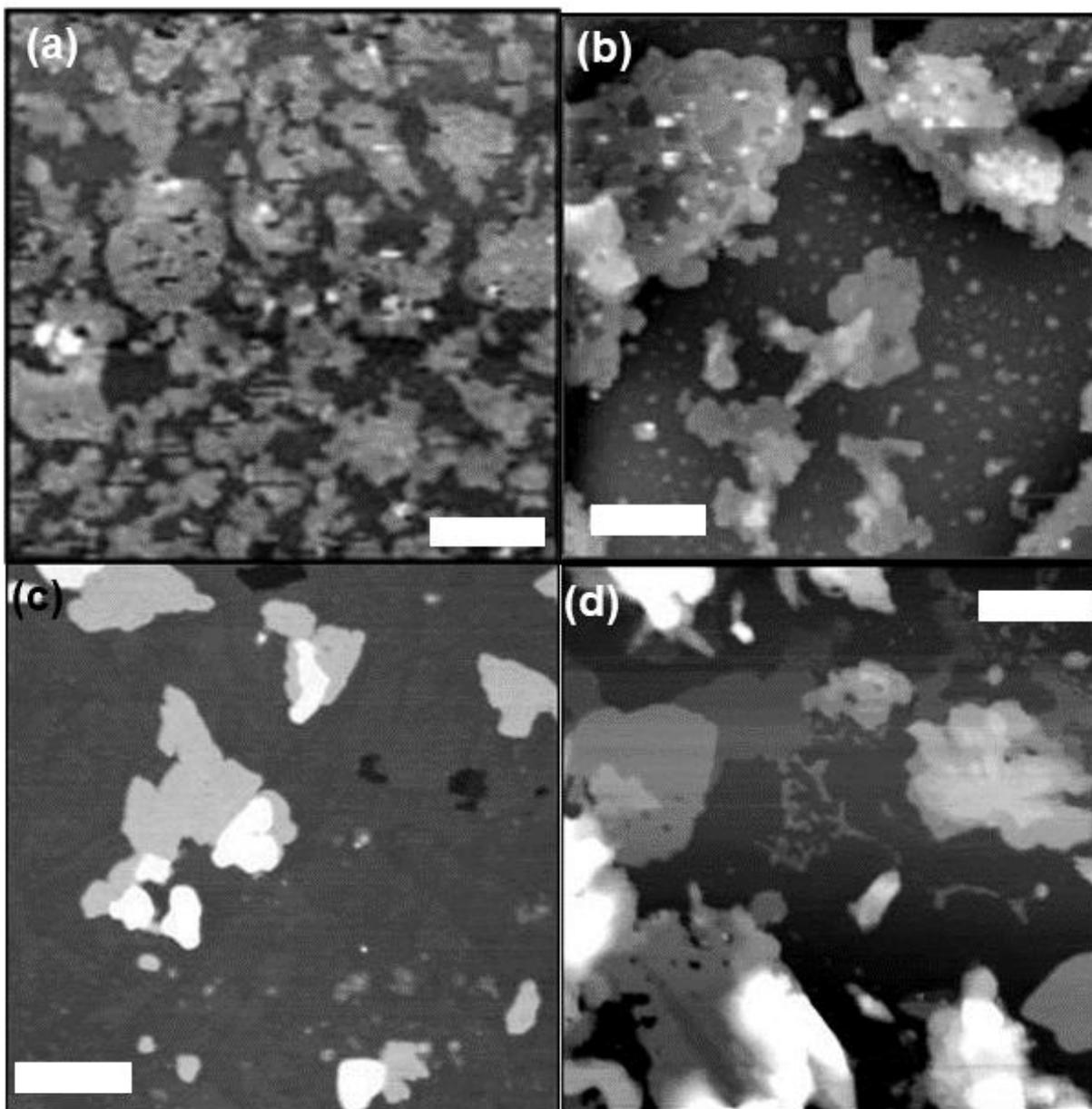


Fig. 4.7 Imagens da topografia das amostras mistas com maior concentração de TPA, nas concentrações (a) 5:1, (b) 10:1, (c) 15:1 e (d) 20:1 (TPA:DdPA). As barras possuem 500 nm.

## 4.2.2. Difração de Raio-X

### Amostras com maior concentração de DdPA

Os dados e a simulação para a DRX para este grupo de amostras constam na Fig. 4.8. Os pontos representam os dados experimentais para as amostras 1:5, 1:10 e 1:20 (TPA:DdPA), da curva superior até a curva inferior, respectivamente; enquanto a linha sólida é a simulação do modelo cinemático para a molécula de DdPA pura inclinada em 5°.

Pode-se notar que os picos permanecem praticamente os mesmos, com exceção dos picos de correlação lateral localizados em  $q = 9.15 \text{ nm}^{-1}$  e  $q = 12.2 \text{ nm}^{-1}$  na fig. 3.5 Tal fato, associado às mudanças de intensidade observadas nos picos de 2ª, 3ª e 4ª ordem do difratograma, indicam que o alinhamento das moléculas ao longo da cadeia alquílica pode ser afetada pela presença do TPA. Isto é um indicativo de que o TPA é inserido entre as fibras do DdPA, esteja ele alinhado ou emaranhado. A completa segregação do TPA implicaria na observação de picos de difração de bicamadas do material, o que não é observado, ou dos picos de correlação lateral observados para o DdPA puro. Parte das moléculas de TPA pode aderir também à superfície do substrato, formando uma camada de poucas moléculas empilhadas, que não são suficientes para gerar picos estreitos de difração.

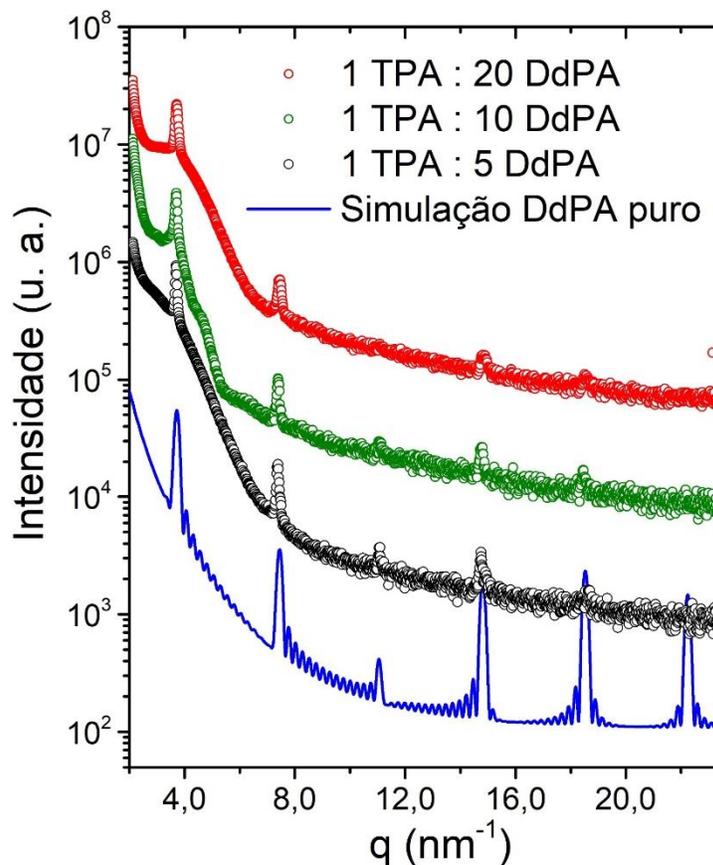


Fig. 4.8 A linha azul sólida representa a simulação de várias camadas de DdPA empilhadas, formando um ângulo de  $5^\circ$  em relação à normal ao substrato. Os pontos pretos, verdes e vermelhos são, respectivamente, os dados experimentais para as amostras 1:5, 1:10 e 1:20 (TPA: DdPA).

### Amostras com maior concentração de TPA

Para as amostras 5:1, 10:1 e 20:1 o difratograma indicava periodicidades de cerca de 4,7 nm, o que é maior que uma bicamada de TPA ( $\sim 3,8$  nm) ou uma monocamada de DdPA ( $\sim 1,6$  nm). Para explicar as estruturas formadas neste tipo de amostra, foram propostos modelos de arranjos supramoleculares que correspondem à periodicidade encontrada nas medidas experimentais de tais amostras. Vários arranjos foram testados com diferentes proporções entre os dois tipos moleculares, sendo os

que melhor reproduzem os dados experimentais selecionados e nomeados como modelos 3M e 5M. O primeiro consiste em uma molécula de DdPA centralizada e ligada pela cabeça fosfônica a duas moléculas de TPA, como visto na Fig. 4.9 (a). A célula unitária para este arranjo molecular está destacada em azul. As moléculas podem formar um ângulo em relação à normal à superfície (que é o parâmetro  $\theta$  representado nas equações (2) e (3)), que otimiza o empacotamento da cadeia alquílica devido ao intertravamento dos grupos  $\text{CH}_2$  adjacentes.

O segundo modelo, denominado 5M, possui em sua célula unitária cinco moléculas, um DdPA ligado pela cabeça fosfônica à duas moléculas de TPA em cada extremidade e duas moléculas de TPA ligadas pela cabeça fosfônica, como mostrado na Fig. 4.9 (b). Este modelo desfavorece as ligações entre cabeças fosfônicas enquanto prioriza o empacotamento entre as caudas alquílicas.

A simulação para bicamadas de TPA, para as configurações 3M e 5M, ambos inclinados em  $36^\circ$  são vistas nos quadros (c), (d) e (e) da Fig. 4.9, respectivamente. É importante notar que nem as periodicidades em  $\Delta q$  e nem as variações abruptas de intensidade nos difratogramas das misturas podem ser reproduzidas por simulações das moléculas de TPA ou suas bicamadas, nem de DdPA, e nem mesmo de uma soma de uma combinação de dois modelos que utilizam apenas um tipo molecular.

A Fig 4.9 (d) apresenta a simulação para a configuração 5M, que foi encontrada nas amostras com concentração 10:1 e 20:1, representando 60% e 49% do volume total ordenado contemplado pela simulação, respectivamente. A configuração 3M, mostrada no quadro (e), é encontrada nas amostras de concentração 10:1, 15:1, 20:1, representando 40%, 100% e 51% do volume total ordenado, respectivamente. Os ajustes realizados em cada uma das concentrações 10:1, 15:1 e 20:1 encontram-se nos quadros (f), (g) e (h) da Fig. 4.9.

O ajuste para a configuração 10:1 foi realizado utilizando 10 células unitárias da configuração 3M inclinada em  $36,3^\circ$  e uma segunda família na mesma configuração inclinada em  $37,7^\circ$ , e 10 células unitárias da configuração 5M inclinada em  $36,3^\circ$ . Para a amostra 15:1 foram utilizados domínios ordenados de 30 células unitárias, e é possível notar no gráfico da Fig. 4.9 (g) que existem duas periodicidades distintas, que representam duas famílias da configuração 3M empilhadas com ângulos de  $38,8^\circ$  e

34,3° em relação à normal. A amostra 20:1 foi ajustada utilizando domínios com 10 células unitárias para cada configuração, inclinadas na configuração 3M em 35,8° e 37,2° e na configuração 5M inclinadas em 34,6° e 36,0°. Estas informações estão resumidas na tabela 1.

Ordem	3M		5M		TPA Bicamada		DdPA empilhado		DdPA alinhado	
Amostra	% ordenado	$\theta$	% ordenado	$\theta$	% ordenado	$\theta$	% ordenado	$\theta$	% ordenado	$\theta$
TPA puro	-	-	-	-	100	16,0° e 21,3°				
20:1	49	35,8° e 37,2°	51	34,6° e 36,0°		-	-	-	-	-
15:1	100	34,3° e 38,8°	-	-	-	-	-	-	-	-
10:1	60	36,3° e 37,7°	40	36,3°	-	-	-	-	-	-
1:5 1:10 1:20	-	-	-	-	-	-	-	-	100	5,0°
DdPA puro	-	-	-	-	-	-	87,5	9,9°	12,5	12,5°

Tabela 1 – Configurações obtidas pelo modelo cinemático de difração de raios-X para as amostras estudadas;

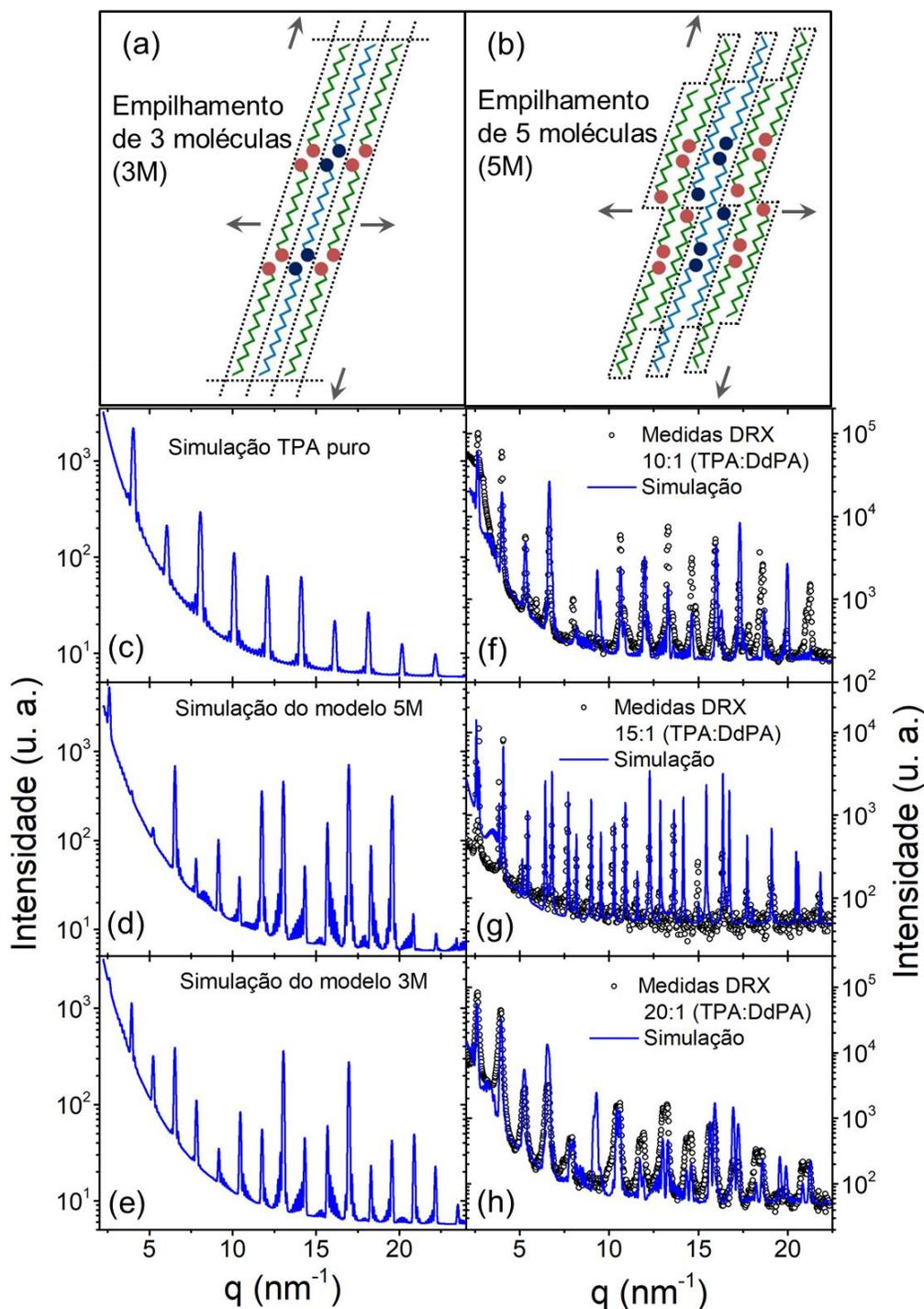


Fig. 4.9 Modelos teóricos de empilhamentos supramoleculares utilizados para reproduzir os dados experimentais das amostras com maior concentração de TPA, nomeados em referência ao número de moléculas na célula unitária de (a) 3M e (b) 5M.

A célula unitária utilizada para a simulação está destacada em azul e limitada pelas linhas pontilhadas. (c) Simulação utilizando o modelo cinemático para bicamadas de TPA puro inclinadas em  $36^\circ$ . (d) Simulação para o perfil de difração da configuração 5M, inclinada em  $36^\circ$ . (e) Simulação para o perfil de difração da configuração 3M, inclinada em  $36^\circ$ . (f), (g) e (h) mostram os dados experimentais em pontos pretos para a DRX e as linhas contínuas em azul são a simulação para as amostras 10:1, 15:1 e 20:1 (TPA:DdPA) respectivamente.

Observando os dados experimentais representados pelos círculos pretos da Fig. 4.9 podemos notar que a periodicidade das amostras mistas não corresponde à periodicidade do TPA, em qualquer inclinação que as bicamadas deste estejam. Comparando com os resultados da DRX do DdPA puro também pode-se notar que não seria possível reproduzir os dados experimentais de tais amostras.

Outro detalhe importante é que os picos das amostras 10:1 e 15:1 são mais finos até mesmo que a amostra de TPA puro, o que indica maior tamanho de domínio e aumento do volume ordenado. Tal fato pode indicar que nestas concentrações há uma otimização do interligamento das cadeias alquílicas nas configurações 3M com estabilidade superior ao intertravamento observado nos ácidos puros, o que pode gerar uma estabilidade maior das multicamadas, aumentando o volume cristalino.

### **Amostras Intermediárias - 5:1 (TPA:DdPA) e 1:1**

As amostras com concentrações similares de TPA e DdPA, 5:1 e 1:1, são interessantes para se entender a transição de sistemas mistos com DdPA dominante para o ordenamento supramolecular encontrado nos sistemas de TPA predominante, apesar da forma de ordenamento da maior parte do sistema não ter sido determinada. Como mostrado na Fig. 4.10(a), o difratograma para a amostra 1:1 apresenta alguns poucos picos coincidentes com a simulação para bicamadas de TPA e o DdPA, representados pelas linhas sólidas em azul e vermelho, respectivamente. Nesta situação é esperada a entropia máxima do sistema, sem predileção pelo ordenamento de nenhum dos dois tipos moleculares considerados. Assim, uma separação de fase

parcial é notada, com domínios segregados de TPA e DdPA com poucas moléculas (cerca de 5) ordenadas. Os modelos supramoleculares obtidos para as amostras anteriormente citadas não obtiveram sucesso em reproduzir os dados experimentais da amostra 1:1. Os picos largos podem surgir de condições de empilhamento precárias ou pela presença de um maior volume relativo de material amorfo.

Por outro lado, a amostra 5:1 (TPA:DdPA) apresenta um difratograma cujo perfil de grande parte dos picos pode ser reproduzido com uma simulação utilizando o modelo 3M, como mostrado na Fig. 4.10(b). Entretanto, alguns picos não são contemplados pela simulação, e a presença de picos largos indica ordenamento precário. Apesar disso, essa amostra encontra-se em uma condição limiar para o surgimento do empacotamento supramolecular entre TPA e DdPA.

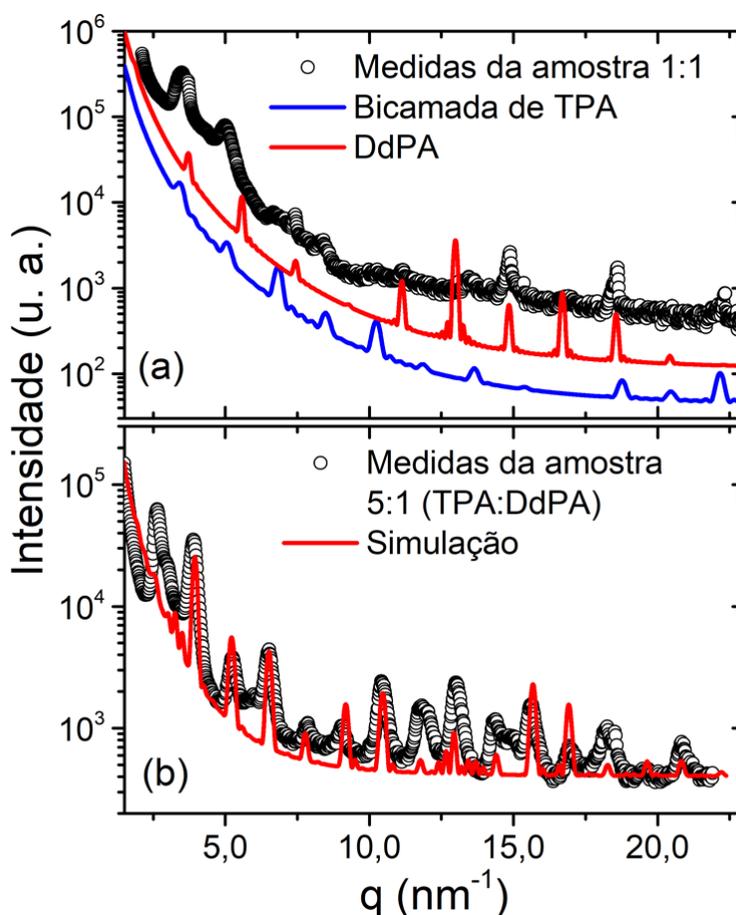


Fig. 4.10 (a) Difratoograma da amostra 1:1 (círculos pretos). A simulação para bicamadas de TPA está representada pela linha sólida azul e para o DdPA puro está representada pela linha vermelha. (b) DRX para a amostra 5:1 representada por pontos vermelhos. A linha vermelha é a simulação utilizando o empacotamento supramolecular 3M.

### 4.3. Discussão

A Fig. 4.11 mostra alguns histogramas que sumarizam os resultados deste trabalho. Levando em conta o tamanho de ordem de milímetros do feixe de raio-X e o tamanho da área limitada na qual o gotejamento das soluções foi realizado. Podemos concluir que os resultados da DRX obtidos são suficientes para obter informações a respeito do volume ordenado de cada amostra de maneira global. A integração da área sob a curva de cada difratograma subtraída da curva de fundo que é a refletividade difusa do substrato nos dá o volume ordenado (relativo) de cada amostra, explicitado no histograma da Fig. 4.11(a).

A Fig. 4.11 (b) traz mais informações relevantes acerca do sistema. A área sob a curva de cada simulação foi normalizada pela área total sob a curva do difratograma para cada amostra. Assim, obtivemos o volume relativo de cada configuração de ordenamento, representado pelas barras coloridas. Volumes do difratograma não contemplados por nenhum modelo são marcados em verde como não identificados. Pode-se observar que para grandes volumes de DdPA o sistema apresenta segregação de fase e apenas o ordenamento do DdPA é observado, além de baixo volume ordenado. Isto pode indicar que interações polares entre cabeça-cabeça são dominantes e suprimem ordenamentos supramoleculares onde as relações cauda-cauda teriam maior relevância, como no caso de bicamadas de TPA. Um transiente do modo de ordenamento onde as ligações cabeça-cabeça são predominantes para um modo de ordenamento onde as caudas alquílicas passam a ser mais relevantes é observado nas amostras de concentração 1:1 e 5:1 (TPA:DdPA). A primeira apresenta um ordenamento precário e com segregação de fase de bicamadas de TPA e poucas camadas de DdPA, com um amplo volume amorfo ou desconhecido; enquanto o segundo apresenta o ordenamento 3M, mas com um amplo volume de material com

empilhamento desconhecido. A configuração 3M começa a tornar-se relevante, já que otimiza as relações cabeça-cabeça e cauda-cauda.

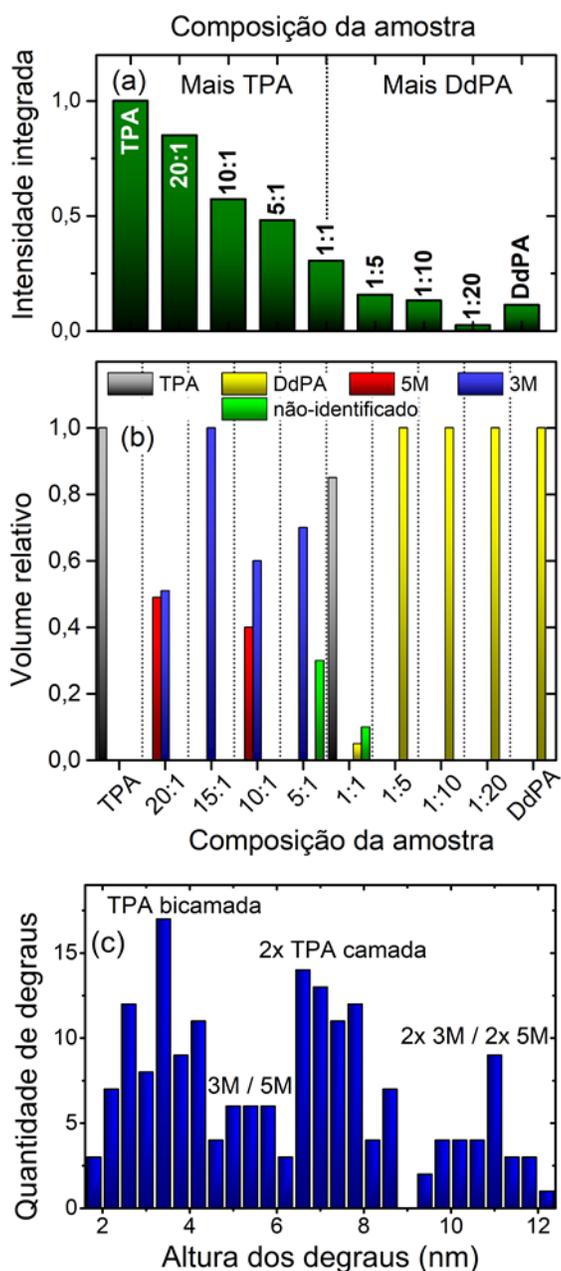


Fig. 4.11 (a) Histograma das intensidades integradas de todos os picos da DRX no intervalo de  $q$  entre  $2 \text{ nm}^{-1}$  até  $22 \text{ nm}^{-1}$ . O gráfico mostra que o TPA tende a ter um maior volume ordenado. (b) Parâmetro de ordem normalizado para as amostras estudadas, representando a contribuição relativa de cada empacotamento para a

intensidade difratada. O volume não contemplado por nenhum modelo considerado é colocado como não-identificado e está representado por barras verdes. (c) Histograma da altura dos degraus encontrados na superfície da amostra 10:1. Os picos centrados em 3.5 nm e 7.0 nm indicam predominância de bicamadas de TPA na superfície.

Apesar da estabilidade do empacotamento 3M nas concentrações 5:1 até 20:1, ele coexiste com a segunda ordem supramolecular 5M, que possivelmente é formada devido ao empacotamento incomensurável ou moléculas ausentes ao longo do empilhamento. O surgimento do empacotamento 5M demonstra a larga flexibilidade do sistema com a adição das interações cauda-cauda, que podem ser facilmente quebradas e/ou modificadas. Por outro lado, a presença das cabeças fosfônicas de DdPA suprime a formação de domínios de TPA puros.

A quantidade de TPA residual da formação dos empilhamentos 3M e 5M podem entrar no empacotamento como moléculas intersticiais ou material desordenado entre lamelas e fibras adjacentes. O histograma da Fig. 4.11 (c) foi obtido adquirindo a altura dos degraus da superfície da amostra com concentração 10:1, e nos dá uma pista sobre o destino do TPA excedente nos sistemas mistos. A área total avaliada, de 250  $\mu\text{m}^2$ , mostra que as alturas encontradas são coerentes com bicamadas de TPA na superfície, uma vez que o histograma se encontra centrado em 3.5 nm e 7.0 nm. Picos menos pronunciados também estão centrados se encontram próximos a 5.2 nm e 10.5 nm, que correspondem à altura de uma e duas células unitárias dos empacotamentos 3M e 5M (não é possível distingui-los somente pela altura) respectivamente. Podemos concluir que a presença de bicamadas de TPA na superfície é predominante em relação às moléculas no empilhamento 3M e 5M. Portanto, esperamos que as moléculas de TPA formem uma cobertura com altura de 2-4 moléculas na superfície das amostras mistas com maior volume relativo de TPA. Tal cobertura não é suficientemente espessa para gerar picos de DRX.

De maneira resumida, o mecanismo que explica o comportamento do sistema conforme a concentração de um dos tipos moleculares é variada pode ser descrito

como uma competição entre sistemas onde ou as ligações entre cabeças fosfônicas ou as ligações entre caudas alquílicas predominam. Um exemplo de sistema onde há predominância das ligações entre cabeças fosfônicas pode ser ilustrado pelas amostras com mais DdPA, onde cada cauda alquílica possui em sua vizinhança mais de uma cabeça fosfônica. Aqui, o sistema otimiza as interações entre cabeças, produzindo domínios de DdPA onde o TPA é segregado. Conforme o volume relativo de caudas aumenta junto com a concentração de TPA, o empacotamento 3M surge, aumentando o volume ordenado, porque prioriza o encaixe entre as cadeias e também otimiza as ligações entre cabeças, enquanto o excesso de TPA recobre parte da superfície. Em tais condições o empacotamento 5M surge como uma condição metaestável, na qual a interação entre cabeças fosfônicas vizinhas são maximizadas localmente. A coexistência dos dois empacotamentos pode surgir do efeito entre a evaporação do solvente e a segregação do TPA à superfície, sendo a configuração 3M a situação ideal, enquanto o empacotamento 5M surge se a proporção das moléculas não for localmente ideal ou a secagem do solvente ocorrer muito rapidamente.

## 5 CONCLUSÃO

Este trabalho apresenta as propriedades de auto-ordenamento de moléculas lineares explorando suas propriedades anfifílicas e polares. Trabalhamos com dois tipos moleculares, o TPA, cujas características permitem formar multicamadas ordenadas; e o DdPA, que a princípio adere ao substrato, mas sem formar multicamadas. Estes dois tipos moleculares foram misturados em nove diferentes proporções e depositados em Si(001) com óxido nativo. A morfologia das superfícies e as condições de empilhamento foram obtidas através do AFM, e as mudanças na topografia das amostras conforme a proporção de um dos tipos moleculares foram investigadas através da DRX a fim de obter informações sobre o ordenamento das amostras.

Para amostras com maior concentração de TPA parece haver uma flexibilidade maior no sistema, que concilia as interações entre cabeças fosfônicas e também o engatamento (*interlock*) entre as caudas alquílicas. Essa flexibilidade permitiu o surgimento dos arranjos supramoleculares observados. Análises acerca da altura dos degraus formados indicam que parte das moléculas de TPA, excedentes na formação dos arranjos supramoleculares, são segregadas para a superfície do sistema.

Nas amostras com maior proporção de DdPA foi encontrado um ordenamento residual (com fraco sinal de difração) indicando a formação de fibras apenas deste tipo molecular. Evidências indicam que as moléculas de TPA nesses casos se mantêm entre as fibras alterando o ordenamento do DdPA. Neste sistema, as ligações entre cabeças fosfônicas parecem prevalecer sobre o intertravamento das cadeias alquílicas.

O processo de ordenamento descrito também ocorre com outros tipos de moléculas lineares e planares [26-28] e pode ser estudado para estabelecer modelos moleculares para estudos de interação local ou sítios regularmente espaçados para processos de agregação de quimissorção. Para generalizar o processo de ordenamento

aqui considerado, alguns dos fatores a serem levados em conta são: (i) o tamanho dos dois tipos moleculares, que deve ser similar; (ii) uso de sistemas com relativa flexibilidade, o que permite um empacotamento molecular com regularidade espacial e

formação de cadeias de longo alcance e; (iii) potencial químico de interação intermolecular que seja suficientemente forte para privilegiar as interações entre moléculas vizinhas. Estes são os requerimentos mínimos, mas para outros sistemas algumas outras variáveis têm de ser consideradas, como por exemplo o método de deposição, o tempo de secagem do solvente e a escolha do substrato.

O processo de ordenamento descrito neste trabalho pode ser ampliado na forma de filmes finos em revestimentos para ajustar propriedades tais como constante dielétrica, índice de refração e afinidade eletrônica da superfície entre outros. Poucas camadas ou monocamadas deste sistema podem ser produzidas por *dip coating*, que consiste na imersão do substrato em uma solução na qual estejam dissolvidas as moléculas a serem depositadas, seguida de uma lavagem do excesso de material - já que geralmente as ligações entre a cabeça fosfônica e o substrato são mais forte que as ligações intramoleculares. O processo de deposição também pode ser generalizado para grandes áreas, que consiste no *spray coating*, no qual a solução contendo os tipos moleculares é borrifada sobre a superfície sob condições controladas (volume aspergido e velocidade de passagem do substrato).

## REFERÊNCIAS

- [1] Schnur, J. M. Lipid Tubules: A Paradigm for Molecularly Engineered Structures. *Science*. 1993, 262 (5140), 1669-1676.
- [2] Zhang, S. Molecular Self-Assembly. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier Science, Oxford, p. 5822-5829, 2001
- [3] Dunham, I.; Shimizu, N.; Roe, B. A.; Chissoe, S. et al. The DNA Sequence of Human Chromosome 22. *Nature*. 1999, 402 (2), 489-495.
- [4] Feughelman, M. Natural Protein Fibers. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, 22, 566-571.
- [5] Martin, J. W. *Concise Encyclopedia of the Structure of Materials*. Elsevier, Oxford. 2007. p. 269
- [6] Andrienko, D. Introduction to liquid crystals. *J. Mol. Liq.* 2018, 276, 520–541.
- [7] Collet, J.; Tharaud, O.; Chapoton, A.; Vuillaume, D. Low-voltage, 30 nm channel length, organic transistors with a self-assembled monolayer as gate insulating films. *Appl. Phys. Lett.* 2000, 76 (14), 1941–1943.
- [8] De Pauli, M.; Zschieschang, U.; Barcelos, I. D.; Klauk, H.; Malachias, A. Tailoring the Dielectric Layer Structure for Enhanced Carrier Mobility in Organic Transistors: The Use of Hybrid Inorganic/Organic Multilayer Dielectrics. *Adv. Electron. Mater.* 2016, 2, 1500402.
- [9] Zheng, C.; Liao, Y.; Han, S.; Zhou, Y. Interface Modification in Three-Terminal Organic Memory and Synaptic Device. *Adv. Electron. Mater.* 2020, 6, 2000641.
- [10] Katagiri, C.; Akaike, K.; Miyamae, T. Relationship between the surface structure of the gate insulator and the performance of organic thin-film transistors. *Org. Electron.* 2020, 86, 105928.
- [11] Kinlen, P. J.; Ding, Y.; Silverman, D.C. Corrosion Protection of Mild Steel Using Sulfonic and Phosphonic Acid-Doped Polyanilines. *Corrosion*. 2002, 58 (6), 490–497.
- [12] Losego, M. D.; Guske, J. T.; Efremenko, A.; Maria, J.-P.; Franzen, S. Characterizing the Molecular Order of Phosphonic Acid Self-Assembled Monolayers on Indium Tin Oxide Surfaces. *Langmuir*. 2011, 27 (19), 11883–11888.

- [13] Zhao, R.; Rupper, P.; Gaan, S. Recent Development in Phosphonic Acid-Based Organic Coatings on Aluminum. *Coatings*. 2017, 7, 133.
- [14] Takazawa, K.; Kitahama, Y.; Kimura, Y.; Kido, G. Optical Waveguide Self-Assembled from Organic Dye Molecules in Solution. *Nano Lett.* 2005, 5 (7), 1293–1296.
- [15] Zhuo, M.-P.; Tao, Y.-C.; Wang, X.-D.; Wu, Y., Chen, S.; Liao, L. S.; Jiang, L. 2D Organic Photonics: An Asymmetric Optical Waveguide in Self-Assembled Halogen-Bonded Cocrystals. *Angew. Chem.* 2018, 130, 1–6.
- [16] Vega, A.; Thissen, P.; Chabal, Y. J. Environment-Controlled Tethering by Aggregation and Growth of Phosphonic Acid Monolayers on Silicon Oxide. *Langmuir*. 2012, 28 (21), 8046–8051.
- [17] De Pauli, M.; Prado, M. de C.; Matos, M. J. S.; Fontes, G. N.; Perez, C. A.; Mazzone, M. S. C.; Neves, B. R. A.; Malachias, A. Thermal Stability and Ordering Study of Long- and Short-Alkyl Chain Phosphonic Acid Multilayers. *Langmuir*. 2012, 28 (43), 15124–15133.
- [18] Fontes, G. N.; Malachias, A.; Magalhães-Paniago, R.; Neves, B. R. A. Structural Investigations of Octadecylphosphonic Acid Multilayers. *Langmuir*, 2003, 19 (8), 3345–3349.
- [19] Chryssikos, D.; Wiesinger, M.; Bienek, O.; Wiggers, H.; Stutzmann, M.; Cattani-Scholz, A.; Pereira, R. N. Assembly, Stability, and Electrical Properties of Sparse Crystalline Silicon Nanoparticle Networks Applied to Solution-Processed Field-Effect Transistors. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2020, 2, 692–700.
- [20] Nguyen, Q.H.; Mandla, C.; Emer, W.; Yu, F.; Bakin, A.; Tornow, M. Organophosphonate Functionalization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Coated Nanopores. 2019 IEEE 14th International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS), 2019, 1, 412.
- [21] Klauk, H. Molecular self-assembly and applications of designer peptide amphiphiles. *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 2643-2666.
- [22] Neves, B. R. A.; Salmon, M. E.; Russel, P. E.; Troughton Jr, E. B. Spread Coating of OPA on Mica: From Multilayers to Self-Assembly Monolayers. *Langmuir*. 2001, 17, 8193.

- [23] Fontes, G. N.; Malachias, A.; Magalhães-Paniago, R.; Neves, B. R. A. Structural Investigations of Octadecylphosphonic Acid Multilayers. *Langmuir* 2003, 19, 8, 3345-3349.
- [24] de Pauli, M.; Malachias, A.; Westfahl Jr., H. et al. Study of roughness evolution and layer stacking faults in short-period atomic layer deposited HfO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayers. *J. Appl. Phys.* 2011, 109, 063524.
- [25] Als-Nielsen; J.; McMorrow; D. *Elements of Modern X-Ray Physics*. 1<sup>a</sup> edição. Wiley. 2001.
- [26] Kato, T. Self-Assembly of Phase-Segregated Liquid Crystal Structures. *Science*. 2002, 295 (5564), 2414–2418.
- [27] Ishida, T.; Terada, K.; Hasegawa, K.; Kuwahata, H.; Kusama, K.; Sato, R.; Nakano, M.; Naitoh, Y.; Haga, M. Self-assembled monolayer and multilayer formation using redox-active Ru complex with phosphonic acids on silicon oxide surface. *Appl. Surf. Sci.* 2009, 255 (21), 8824–8830.
- [28] Jalili, R.; Aboutalebi, S. H.; Esrafilzadeh, D.; Konstantinov, K.; Moulton, S. E.; Razal, J. M.; Wallace, G. G. Organic Solvent-Based Graphene Oxide Liquid Crystals: A Facile Route toward the Next Generation of Self-Assembled Layer-by-Layer Multifunctional 3D Architectures. *ACS Nano*, 2013, 7 (5), 3981–3990.

**APÊNDICE A – Artigo “Emergence of Supramolecular Order from Combined  
Linear Amphiphilic and Diphosphonate Molecules”**

# Emergence of Supramolecular Order from Combined Linear Amphiphilic and Diphosphonate Molecules

Maria Victoria Heiderick Machado, Gilberto Rodrigues-Junior, and Angelo Malachias\*



Cite This: <https://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00075>



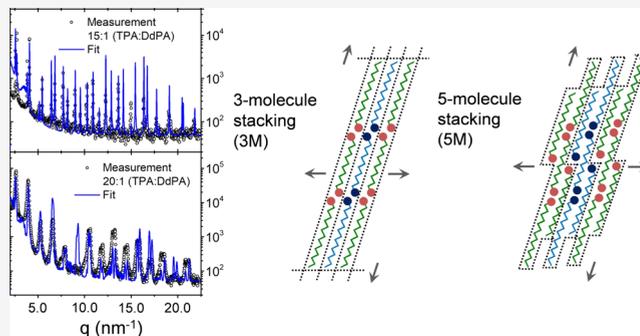
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

**ABSTRACT:** Self-assembled molecules exhibit key functionalities for the development of novel technologies and applications. Usually, molecular systems that exhibit long-range positional order are employed in their pure form. In this work, we observe that a combination of an amphiphilic molecule, tetradecyl-phosphonic acid (TPA), and a diphosphonate molecule with a similar length, 1,10-decyldiphosphonic acid (DdPA), induces distinct long-range ordered structures depending on the relative volume of dilutions used for drop coating. Starting from 0.2 mM diluted ethanol solutions of each molecule and combining both in distinct proportions that range from 1:20 to 20:1, we were able to identify periodic molecular structures that consist of three and five molecules of TPA and DdPA arranged in symmetries and were



retrieved by synchrotron X-ray diffraction. The possibility of deterministically building up such structures can be further developed to induce surface and bulk behaviors that better suit applications such as coatings for chemical and biological studies, as well as to engineer layers used in organic electronic applications.

## INTRODUCTION

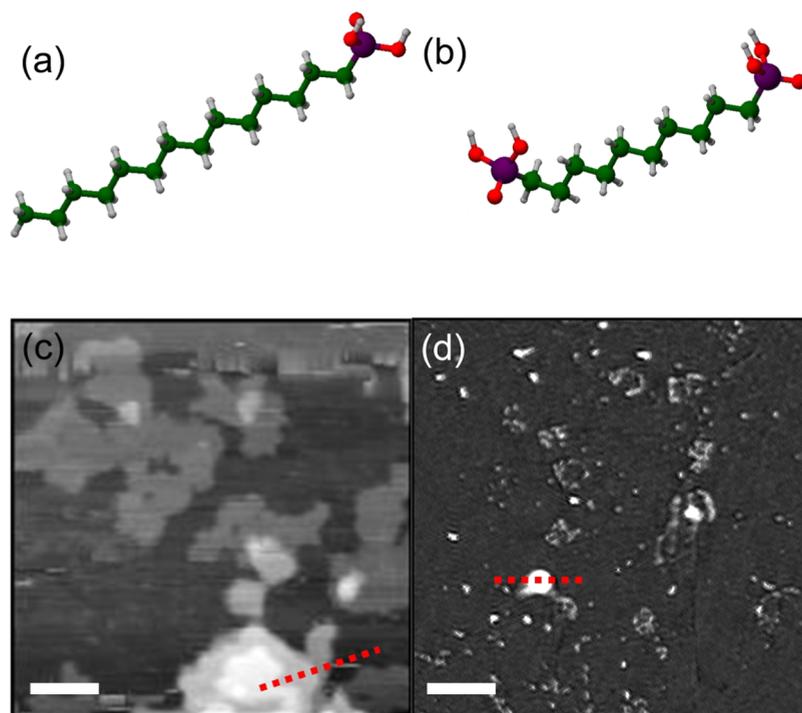
Molecules with linear chains exhibit remarkable self-assembly properties, with applications ranging from liquid crystal devices<sup>1</sup> to insulating monolayers in organic devices,<sup>2–5</sup> coatings,<sup>6–8</sup> optical components,<sup>9,10</sup> among others. Recently, they have been used to induce doping of inorganic layers through a technique called monolayer doping (MLD) that allows for the development of high-quality shallow junctions in semiconductor devices.<sup>11–15</sup> Generally, these systems are employed to achieve long-range order in their pure form, i.e., a single compound that exhibits structurally perfect positional registry under simple deposition methods such as spin coating or drop coating.<sup>16</sup> Such ability to produce a self-assembled registry is of economic interest since scale-up fabrication processes can be easily envisaged.

In particular, amphiphilic molecules are relevant due to their capability of bonding to polar or nonpolar substrates with similar coating quality. A simple system that fulfills these requirements is the family of phosphonic acids, which was shown to order in substrates ranging from Si to graphene with predictable and reliable structural arrangements.<sup>17,18</sup> Such remarkable characteristics made them a powerful prototype tool, used even as a mimetic template for cellular membrane compatibility tests.<sup>19</sup> Besides the usual phosphonic acid structure with a single phosphonic head attached to an alkyl chain with varying lengths, one can look whether ordered patterns take place in molecules with both endings terminated in phosphonic heads (diphosphonates). Among representatives

of both types of molecules are tetradecyl-phosphonic acid (TPA, with a single phosphonic head) and 1,10-decyldiphosphonic acid (DdPA, with one phosphonic head at each ending). Schematic representations of both molecules (TPA and DdP) are shown in Figure 1a,b, respectively. The length of these molecules retrieved by our X-ray diffraction analysis are similar: 1.92 nm for TPA and 1.60 nm for DdPA, considering the on-axis distance between the atoms located at their endpoints (molecule lengths experimentally extracted from periodicities of stacked layers can be larger due to the interaction of electron clouds). TPA is known to self-assemble in monolayers by dip coating,<sup>20</sup> as well as into multilayers by drop coating,<sup>18,21</sup> while DdPA is mainly used as monolayer coating to functionalize nanoparticles and nanopore surfaces<sup>22,23</sup> and to produce polar monolayer surface terminations on organic/inorganic phosphonates that are applied as field-effect transistor layers.<sup>24,25</sup> We investigate here the possibility of combining both molecules to obtain modified long-range order and stable layered structures.

Received: January 11, 2021

Revised: March 4, 2021



**Figure 1.** (a) Representation of a TPA molecule, with carbon, phosphorous and oxygen atoms depicted in green, purple, and red, respectively (H atoms are small gray spheres). (b) Similar representation of a DdPA molecule. (c) Atomic force microscopy (AFM) topographic image of TPA deposits obtained in Si(001) by drop coating of 5  $\mu\text{l}$  of 0.2 mM TPA solution. (d) Topographic image obtained by AFM for DdPA deposits on Si(001) produced by drop coating. Selected height profiles along the dashed red lines are shown in Figure 2. Lateral scale bars in panels (c) and (d) are equivalent to 500 nm length.

In this work, we carry out synchrotron X-ray diffraction (SXRD) measurements and atomic force microscopy (AFM) to investigate molecular long-range order in mixed TPA/DdPA systems. We show that depending on the TPA/DdPA concentration in a mixed dilution of ethanol, distinct supramolecular order can be achieved with or without noticeable segregation of exceeding molecules. The ordered structures observed lead to different packing behaviors as a consequence of the ordered domain size and possible segregation of disordered material. Well-defined topographic plateaus are observed by AFM in TPA-rich conditions and may coexist with drop-like structures depending on the used concentration. Finally, these morphologies indicate surface terminations that may be suitable for applications that require modified surface charges, surface roughness, or an intermediate condition between polar and nonpolar characteristics.

## METHODS

**Dilution and Drop Coating of Si Substrates.** All samples were prepared by drop coating of Si(001) substrates with native  $\text{SiO}_2$  layers (surface roughness of approximately 2  $\text{\AA}$ ). The solutions used here were prepared in PA ethanol, using a concentration of 0.2 mM for both DdPA and TPA solutions. Both solutions were agitated in an ultrasonic bath for 4 min to dilute eventual molecular clusters. From these pure solutions, mixed solutions were produced with TPA/DdPA concentrations of 20:1, 15:1, 10:1, 5:1, 1:1, 1:5, 1:10, 1:15, and 1:20. A micropipette was used to drop 5  $\mu\text{l}$  of solution into Si(001) substrates, and the solvent was left for evaporation in ambient conditions with low relative humidity ( $\text{RH} < 50\%$ ).

To produce multilayers of phosphonic acid and phosphonate molecules with long-range registry under dry ambient conditions, it is necessary to choose a weakly polar solvent. The evaporation dynamics of this solvent must be sufficiently fast to avoid the formation of encapsulated droplets in the multilayer but also not faster than

necessary to allow diffusion and energy minimization under molecule–molecule interactions. In this sense, PA ethanol was found to favor both conditions. Ethanol is also suitable since it allows the formation of micelles in solution, which can be easily flattened after evaporation of a solvent with weak polarity to generate stacked lamellar layers.<sup>17,18,21</sup>

**Structural Characterization.** The structural characterization of all samples was carried out using a Naio AFM (Nanosurf), operating in dynamic force mode (tapping mode, or intermittent contact mode). Standard probes with about 6 nm tip radius were used. The retrieved morphologies for pure TPA layers were compatible with previous studies.<sup>18,21</sup> The molecule length values reported in the Introduction section were retrieved by our X-ray diffraction model, using the drop-coating sample preparation. Slightly different values (5% difference) are retrieved by force-field calculations or by X-ray diffraction measurement references available in crystallographic databases for similar systems of pure molecule dry powders.<sup>26–28</sup>

Synchrotron X-ray diffraction measurements were performed at the XRD2 beamline of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS). This beamline is equipped with a cylindrically bent Rh-coated mirror and a sagittal Si(111) double-crystal monochromator, which are used to focus the monochromatic X-ray beam to a spot of 3 mm (horizontal)  $\times$  0.7 mm (vertical) in the experimental hutch, which impinges the sample sitting on a 4 + 2 circle diffractometer equipped with a Pilatus 100K detector. All measurements were carried out in coplanar (specular) geometry, varying the out-of-plane momentum transfer  $q$ , given by  $q = (4\pi/\lambda)\sin(2\theta/2)$ , where  $2\theta$  is the scattering angle and  $\lambda$  is the wavelength. The photon energy was fixed to 8.000 keV ( $\lambda = 0.155\text{nm}$ ).

**Kinematical Diffraction Model.** Since the investigated systems consist of stacked molecules with an order registry length of few tens of nanometers, the X-ray diffraction results can be interpreted within the kinematical framework. In our case, the used models were generated by simplified electronic profiles describing the charge distribution within each molecular type. They were then combined in

supramolecular arrangements to retrieve the best fit to the measured intensities.

The simulated scattered intensity is obtained for a general molecular assembly as

$$I(q) = A_n \left| \sum_{m=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} f_j \exp(iq(r_j + mD_n)) \right|^2 \frac{\exp(-(\sigma q)^2)}{q^2} \quad (1)$$

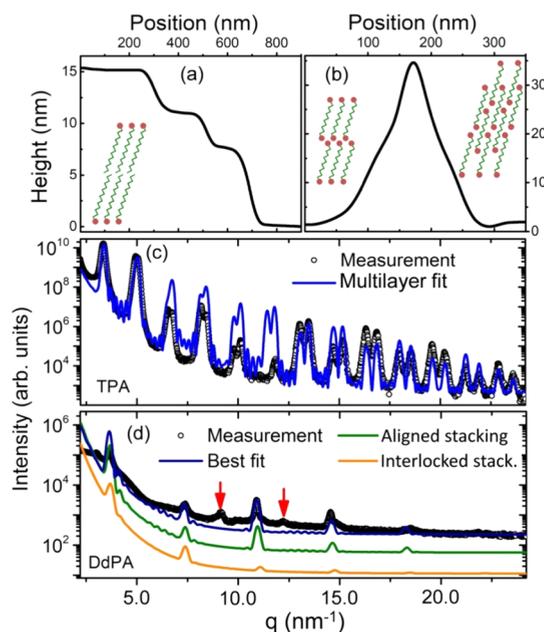
where  $N_a$  is the number of atoms inside each molecular arrangement (monolayer, bilayer, or few-layer packing),  $r_j$  is the position of the  $j$ th atom in the molecular arrangement,  $N_1$  accounts for the number of repetition periods comprising the coherently ordered domain with a given configuration,  $D$  is the thickness of a supramolecular arrangement, and  $\sigma$  is the mean interface roughness between the repetition units that are composed of the organic multilayered structures, acting as a static Debye–Waller attenuation factor. For tilted bilayers,  $r_j$  and  $D$  represent the projection of the atom's position and of the bilayer periodicity, respectively, in the  $z$ -direction for a given tilt angle  $\theta$ . Since only the momentum transfer vector along the substrate normal direction is varied in our measurements and the investigated multilayer systems are organized as lamellar stacks, only the  $z$ -projection of the molecule electron density profile is necessary to reproduce the observed diffraction features.<sup>18,21</sup> If two or more supramolecular configurations coexist for a given molecular mixing/dilution, the final intensity in this model is obtained by the incoherent sum of intensities for all coexisting periodicities, each one with a relative volume fraction. Similar procedures were successfully employed for the description of lamellar molecular systems, explored in refs 18, 21, 29, and 30.

## RESULTS AND DISCUSSION

For the used molecules, distinct topographic profiles are observed after drop coating of Si/SiO<sub>2</sub> substrates. The TPA molecules self-organize into terraces with well-defined step size and a limited height, as observed in Figure 1c. The surface fraction that is covered by multiple layers of molecules is estimated from AFM measurements to range between 40 and 50% for all measured samples. It is known, nevertheless, that these molecules can form monolayer-thin films bonded to the substrate by a phosphonic head. Such monolayer coverage, which may also take place in our TPA samples, will not be accounted here since it cannot be probed by large-angle X-ray diffraction measurements. On the other hand, DdPA molecules do not form planar layers but cluster into drop-like three-dimensional structures with the absence of topographic profiles that denote stacked organization in AFM images, as shown in Figure 1d. In this case, structures tend to be higher than those observed for drop-coated samples obtained from pure TPA solutions with similar concentrations, resulting in an extremely reduced surface coverage. Besides large DdPA agglomerates, small clusters are also observed, pointing out that these molecules do not produce a wet, two-dimensional layered film.

Detailed height profiles along the dashed red lines depicted in Figure 1c,d are shown in Figure 2a,b, respectively. One clearly observes 3.7 nm height steps (the lower step is a multiple of this value, with a 7.3 nm height), which are equivalent to stacked bilayers, as also observed in similar molecules with alkyl chains containing 18 and 8 carbon atoms.<sup>18,21,29</sup> The profile extracted from the DdPA AFM images, shown in Figure 2b, suggests an amorphous or poorly organized molecular clustering. Among all DdPA samples, no steplike or terracelike feature was retrieved by AFM analysis.

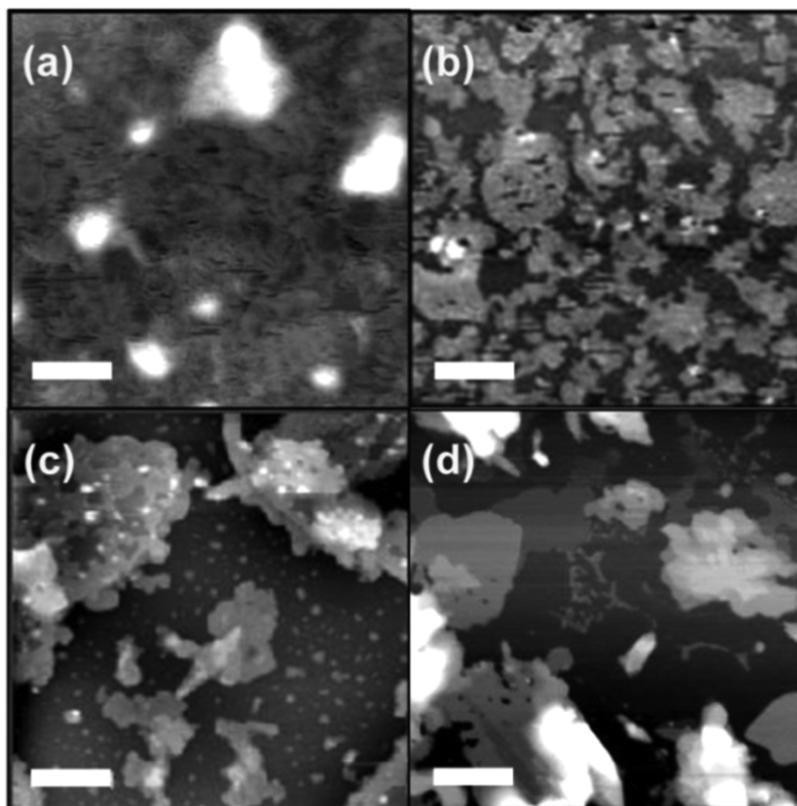
A clear evidence of long-range order in the self-organized TPA multilayer system is provided by the X-ray diffraction result shown in Figure 2c. In this profile, many peaks are



**Figure 2.** (a) AFM topography profile for TPA layers extracted from the AFM image shown in Figure 1c along the red dashed line. A sketch of the TPA bilayer configuration used for X-ray diffraction simulations along this work is shown as inset. (b) Topographic profile for DdPA molecules deposited on Si, extracted from the AFM image shown in Figure 1d along the dashed line path. Possible DdPA structures are represented in the inset. (c) X-ray diffraction measurement (dots) of a pure TPA multilayer sample and kinematical fit using TPA bilayer stacking (solid line). (d) X-ray diffraction measurement (dots) and simulations (solid lines) of pure DdPA deposits on Si.

observed with two major periodicities of 3.85(1) and 3.68(1) nm. The smaller periodicity is related to a larger tilt angle with respect to the surface normal, generally induced by the local interlock of adjacent TPA molecules, as also observed in similar systems<sup>18,21</sup> and represented by the molecule sketch in the inset of the figure. The simulations were carried out for coherent lamellar domains of 7 stacked bilayers (14 molecules), with a relative volume of 1:2 for bilayers with heights of 3.85 and 3.68 nm, respectively. Such a relatively reduced amount of stacked bilayers, if compared to results on phosphonic acids with other alkyl chain lengths,<sup>18,29</sup> is responsible for the observed broad peaks, indicating a degree of structural flexibility of TPA multilayers, which will be further explored here.

For the DdPA sample, although an absence of discrete diffraction intensity is expected from the AFM results, regularly spaced peaks indicate the existence of stacked or aligned molecules with a 1.58 nm periodicity, which is equivalent to a 10° tilt with respect to the surface normal. In both cases, our X-ray measurements and the kinematical simulation are sensitive solely to the projection of the local electronic density along the surface normal. Hence, the model is a simplification of molecule stacking since it does not account for a volume of molecules lying with the alkyl chains parallel to the substrate or in an amorphous configuration. One notices that the overall intensity of DdPA XRD peaks is much smaller than the intensities observed in the TPA sample. This points out to the presence of a volume of molecules without any structural supramolecular order. Besides, two models can be envisaged for DdPA stacking. The first one, named here as Aligned



**Figure 3.** AFM topography of mixed TPA/DdPA layers. All panels show a lateral scale bar of 500 nm and a gray height scale that spans over 30 nm. TPA/DdPA mixtures follow the following proportions: (a) 1:10, (b) 5:1, (c) 10:1, and (d) 20:1.

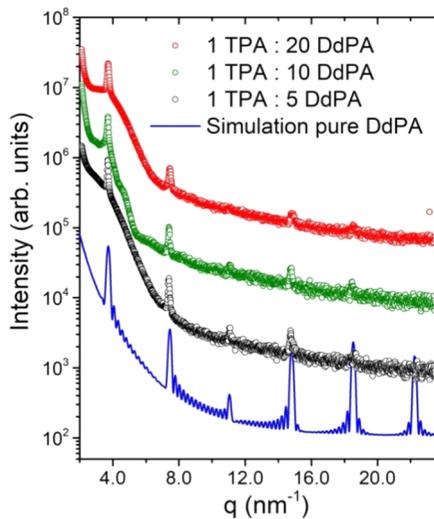
Stacking, is based on the lateral alignment of heads and tails, which are stacked forming naturally occurring interfaces with alternate high and low electronic density, at the molecules head plane and chain planes, respectively. Such a condition forms a stacked system with overall lower electronic density compared to that of the alternative model (described in the following lines). The second model, hereafter referred to as Interlocked Stacking, presents intercalation of heads and alkyl chains, providing a better packed system concerning electronic densities. These models are represented in the inset of Figure 2b, and their diffraction intensity profiles are shown by the lower solid lines in Figure 2d. In both cases, the simulation of a 10-layer stack of molecules was used to generate the solid line fits shown in Figure 2d. The best fit, represented by the blue solid line superimposed to the measurement points, is obtained by assuming relative volumes of 20% of Interlocked stacking and 80% of Aligned stacking.

The absence of steps in the AFM profiles points out to the possibility of such ordered DdPA domains to show up in the form of molecular fibers. This is supported by the additional peaks marked with red arrows in the figure, which correspond to correlation distances within the planes that are perpendicular to the stacking/fiber chain direction. The first peak that is not captured by our simulation at  $q = 9.15 \text{ nm}^{-1}$  represents a relatively large distance of 0.69 nm, which may be related to the average head-to-head or chain-to-chain distance along the planes of the Interlocked Stacking model, where the periodicity distance in the direction perpendicular to the alkyl chains is achieved after one additional molecular column. A second peak that shows no corresponding simulated feature is measured at  $q = 12.2 \text{ nm}^{-1}$  and may be related to the head-to-head distance

of 0.52 nm in the Aligned Stacking configuration, assigned to adjacent heads and chains. Therefore, the previously observed locked-in structural configuration that takes place between alkyl chains of single-headed phosphonic acids organized in multilayers does not play a significant role in the DdPA order.

AFM images of mixed samples with a larger DdPA relative volume exhibit a topography consisting mostly of droplet-like structures. An example is provided in Figure 3a for the 1:10 TPA/DdPA mixing proportion. In this image, one can observe large DdPA deposits, with a faint indication of small steplike structures at the substrate level. Part of the TPA molecules may be bonded in few-layer (1–5 molecules) stacks on the substrate, forming the observed plateaus at the background, with 5–10 nm height. As the TPA concentration is increased above 1:1, the steplike TPA order becomes more relevant. Figure 3b shows a 5:1 mixture of TPA/DdPA. In this case, one can observe plateaus with small lateral size with remaining medium-sized droplets of DdPA. This apparent phase separation will be better examined in the analysis of XRD results, which are sensitive to in-depth molecular packing (while AFM is sensitive to surface conditions, solely). For a 10:1 mixture of TPA/DdPA, pronounced changes are again observed, with larger plateaus and very small DdPA-like droplets. At a 20:1 concentration, the steplike order is clearly dominant, with very small features that resemble DdPA deposits. XRD measurements show that the dominant supramolecular order varies for the systems shown in Figure 3b–d. Such results, described in the following paragraphs, indicate that DdPA molecules can be introduced within the TPA organization matrix under well-defined and stable configurational conditions.

We start our description of XRD measurements of mixed systems with a larger DdPA volume with respect to TPA. In these systems, all peaks observed in pure DdPA deposits remain almost unchanged, as shown in Figure 4. The lower

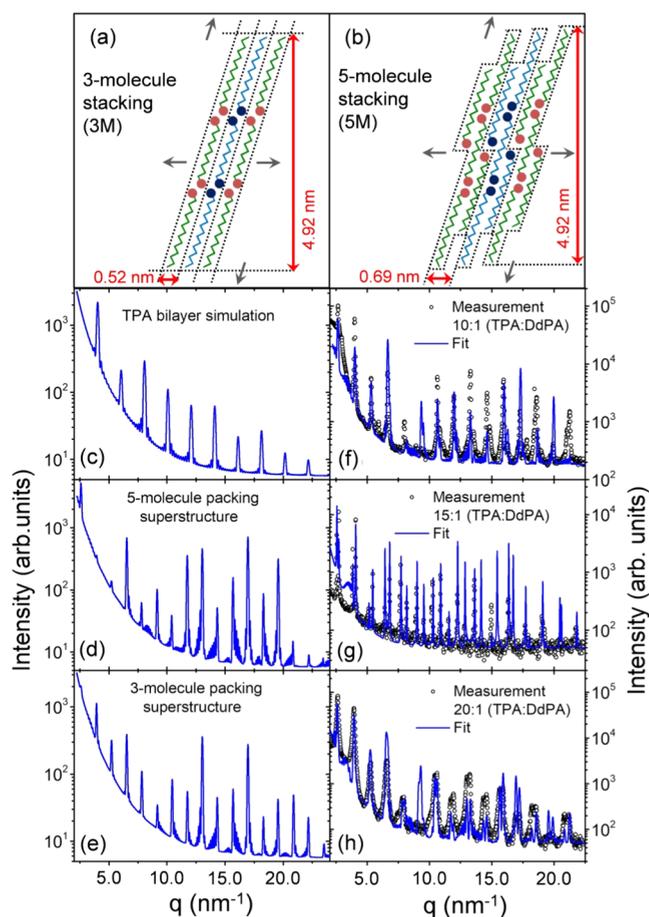


**Figure 4.** DdPA X-ray diffraction simulation (lower solid line) and measurements (dots) for mixed TPA/DdPA systems with a larger volume of DdPA molecules.

solid line in this figure represents the kinematic simulation for the pure DdPA sample, serving as a guide to the eye with respect to the expected peak positions. The dots represent experimental data for DdPA/TPA proportions of 5:1, 10:1, and 20:1, from the bottom to the upper experimental curve, respectively. One notices that the diffraction peaks remain the same, regardless of the relative TPA concentration. Some intensity changes are observed in the peaks of second-, third-, and fourth-order in the diffractogram, indicating that the alignment of molecules along the alkyl chain direction is mildly affected by the presence of TPA molecules. The most relevant difference with respect to the pure DdPA diffraction profile shown in Figure 2d is the absence of lateral correlation peaks (marked by arrows). The vanishing of such intensities indicates that the molecule-to-molecule positional registry along the direction perpendicular to the alkyl chain axis is severely reduced by the inclusion of TPA molecules. Since the diffraction from the molecular chains still remains, this may point out to the inclusion of TPA molecules within supramolecular fibers, with no preferential position or order. A complete segregation scenario with phase separation of TPA and DdPA molecules would imply the presence of TPA diffraction peaks (not observed) and/or the existence of lateral correlation peaks for the DdPA supramolecular structure, as those observed in Figure 2d. Hence, this is a preliminary indication that TPA molecules are capable to partially mix into the DdPA arrangements.

The analysis of mixed samples with a larger TPA volume begins with a description of the molecular packing used to simulate the observed results. Among several structural models that were tested for XRD fitting in this work, combining distinct proportions of TPA and DdPA molecules, two models became remarkably suitable for fitting most of the observed peaks. The first model, hereafter named 3M stacking (a combination of 3 molecules), consists of two TPA molecules bonded to a single DdPA molecule by their phosphonic heads.

This model is represented in Figure 5a, with the unit cell highlighted by molecule depicted in blue-tone colors. The



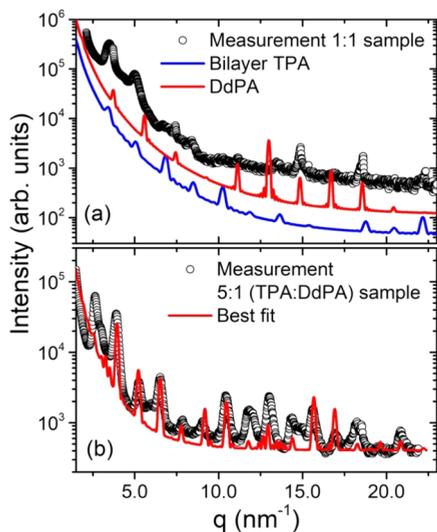
**Figure 5.** (a) Representation of the 3M packing structure, with a DdPA molecule bonded to two TPA molecules by their phosphonic heads. Unit cells for X-ray diffraction simulations in this system are shown by dashed lines, with periodic conditions in the in-plane and stacking directions represented by arrows. The set of three molecules that belong to a single unit cell is also highlighted by the blue-tone drawings as a guide to the eye. (b) Sketch of the 5M packing structure, with the unit cell represented by dashed lines, and periodic conditions indicated by arrows. Blue-tone molecules were drawn as a guide to the eye to recognize which of them are inserted into the X-ray diffraction simulation unit cell. In panels (a) and (b), the lateral and vertical dimensions of the most representative unit cell ( $36.3^\circ$  tilt) for both 3M and 5M systems are shown by red arrows. (c) Pure TPA simulated diffraction intensity. (d) Simulated diffraction profile for the 5M structure. (e) Simulated diffraction profile for the 3M structure. In panels (c)–(e), a fixed molecular tilt  $\theta = 36^\circ$  with respect to the surface normal was used in simulations. One notices that for larger TPA compositions (ranging from pure TPA to the DdPA-rich 3M order), the peak intensity variation along the depicted  $q$ -range is less abrupt while larger DdPA volumes modify the diffraction profile, introducing more abrupt intensity variations. (f)–(h) Measurements (dots) and fits (solid lines) for the 10:1, 15:1, and 20:1 TPA/DdPA mixed systems.

chains can be tilted with respect to the surface normal (using the implicit projection parameter  $\theta$  in eq 1) and are closely packed in the direction perpendicular to the alkyl chains due to the interlock of adjacent  $\text{CH}_2$  groups. Another model, named 5M (a combination of five molecules), has also shown a large degree of success in fitting the observed results. Its molecular

packing is depicted in Figure 5b, with the unit cell highlighted in blue-tone colors, consisting of four TPA and one DdPA molecules (at the center of the structure). This model slightly reduces the adjacent head-to-head interaction while remains favorable to a partial interlock of alkyl chains. Both models have a common length of the molecular packing along the alkyl chain axis direction: 5.85 nm. This value is reduced (in the  $z$ -projection) by the tilt of the molecules with respect to the surface normal that satisfy the energy minimization due to interlocking of alkyl chains, resulting in the projection lengths depicted in Figure 5a,b. Figure 5c–e compares simulated data of the most relevant packed molecular structures that were retrieved. The simulation for the TPA molecule, which indicates the formation of bilayers, is repeated in Figure 5c, with a single tilt angle, for clarity and comparison with the mixed structures. One can notice that no abrupt variation of peak intensity is perceived along the  $q$ -range shown here.

On the other hand, measurements in the mixed systems exhibit  $q$ -intervals in which the intensity of diffraction peaks varies considerably and their periodicity is strongly modified. Such conditions cannot be reproduced with the simple coexistence of the previously used TPA and DdPA models or any combination of both. Distinct packing structures were simulated, and only a few were able to reproduce the measured data. Figure 5d shows the simulated result of the 5M supramolecular molecular structure. This arrangement was found to be present in the mixture range that spans from 10:1 to 20:1. The simulation of the 3M structure is shown in Figure 5e. Such condition generates the intensity maximum contrast among XRD peaks within the measured range and is retrieved along with the relative composition range from 20:1 to 5:1 (explored in Figure 6), being the dominant packing for the 15:1 system. To fit the experimental results shown in Figure 5f–h, we used these two most dominant packing systems, with the tilt angles specified below.

Measurements shown by the solid dots in Figure 5f–h are here fitted with the blue solid lines that correspond to a

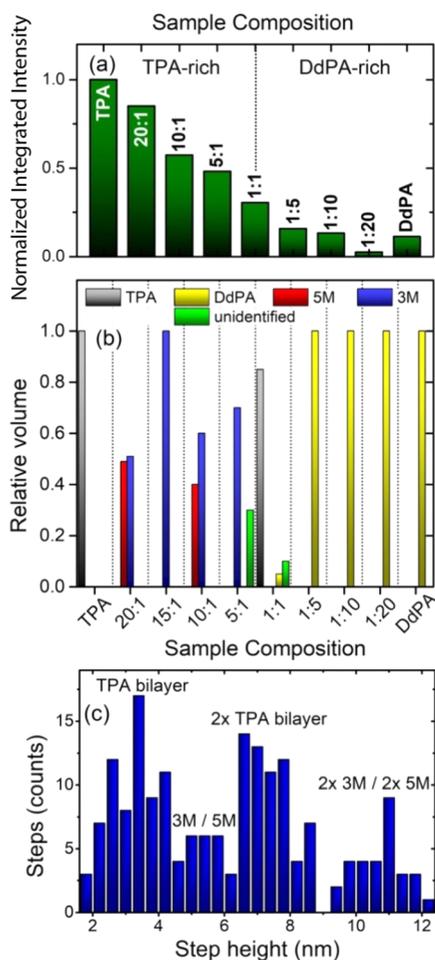


**Figure 6.** (a) X-ray diffraction measurements (dots) in the 1:1 TPA/DdPA system, with few pronounced peaks, denoting poor order and phase segregation. The solid lines are fits for pure TPA and DdPA molecules and serve as a guide to the eye. (b) Measurements (dots) and simulation (solid line) using the 3M supramolecular structure type.

combination of two dominant packing systems. In all cases shown in this figure, none of the detected periodicities could be fitted to pure TPA or pure DdPA diffraction patterns. One notices that the peak width is narrower in the 10:1 combination when compared to the pure TPA and DdPA samples. Such peak width is again decreased in the 15:1 system, which indicates a better registry of the mixed supramolecular arrangements with respect to the pure phosphonic acids. We ascribe this behavior to a large molecular diffusion of TPA molecules, which have amphiphilic character and may retrieve distinct bonding conditions depending on the relative molecular concentration. An ordered system in which the interlock of alkyl chains is maximized (such as the 3M case) seems to add stability to the overall supramolecular structure, increasing the crystalline domain size. Such condition renders the 3M order more stable and with larger detected relative volumes with respect to the 5M order in this concentration range.

The XRD profile shown in Figure 5f for the 10:1 sample exhibits a mixture of 3M and 5M configurations, with specific amplitude factors (eq 1) that are proportional to the relative volume of each order type inside the sample. Such relative volumes are depicted in Figure 7. The tilts used here were  $\theta_{3M} = 36.3^\circ$ ,  $\theta_{3M'} = 37.7^\circ$ , and  $\theta_{5M} = 36.3^\circ$ , respectively, while the amounts of stacked molecules used were 30 and 50 for 3M and 5M structures, respectively. A surprisingly direct fit was obtained for the 15:1 mixture shown in Figure 5g, in which the 3M packing is able to solely fit most of the observed features with two tilt angles  $\theta_{3M} = 34.3^\circ$  and  $\theta_{3M'} = 38.8^\circ$ . Here, the number of stacked molecules was also increased to 90, much larger than the usual domain size of 20–40 molecules observed in the pure TPA and pure DdPA samples. Finally, when the system evolves into a much large TPA concentration, as shown in Figure 5h for the 20:1 TPA/DdPA ratio, a coexistence of 3M and 5M ordered structures is needed to fit the diffraction profile. Peaks become broad again, and the intensity contrast of peaks along the measured range decreases, which is a partial signature of pure TPA domains (further explored in the Discussion section).

Interesting, intermediate cases, which cannot be nicely fitted but shed some light on the transition from dominant DdPA diffraction profiles to the observation of mixed supramolecular structures, are found in samples with concentrations of 1:1 and 5:1 TPA/DdPA. As shown in Figure 6a, for the 1:1 case, coincident peaks can be retrieved for pure TPA and pure DdPA simulations, as represented by solid lines. Here, the maximum entropy of mixing is expected without any preferential order for intercalated molecular types. A partial phase separation is observed, with TPA and DdPA domains with a size of few molecules (broad peaks corresponding to 4–5 ordered molecules). Attempts to fit models that account for distinct ordered structures did not succeed for peak coincidence in more than two peaks along the whole diffractogram. The large peaks and humps that do not correspond to any simulated condition may arise from amorphous or poorly ordered molecular assemblies. On the other hand, the 5:1 (TPA/DdPA) sample presents an XRD profile, shown in Figure 6b, for which the 3M superstructure is retrieved as the dominant structure for peak matching. Again one cannot carry out a proper fit, but the coincidence of several (broad) peaks denotes that besides poorly ordered domains of mixed and segregated molecules, an onset of TPA/DdPA supramolecular packing is observed.



**Figure 7.** (a) Histogram of the XRD integrated intensities of all diffraction peaks observed in the  $q$ -range from 2 to 22  $\text{nm}^{-1}$ , suggesting an overall higher order degree at pure TPA deposits. (b) Normalized order parameter phase composition for investigated mixed samples, depicting the relative contribution of each molecular packing to the diffracted intensity. The intensity of peaks that could not be fitted by any model is computed by the “unidentified” green bars. (c) Histogram of step height statistics obtained in a 10:1 (TPA/DdPA) mixed sample, indicating that the surface is mostly formed by TPA bilayers.

Figure 7 summarizes the main results of this work, providing a guideline for the discussions developed within this section. Taking advantage of the millimeter-sized X-ray beam and the limited area in which the dropped coating was ascribed, we were able to evaluate the relative ordered volume of molecules along the concentration range studied here. This was possible since the beam illuminates the whole area of the Si substrate covered by molecules. The evaluation of the sum of diffraction peak areas along the  $q$ -range comprises between 2.0 and 22  $\text{nm}^{-1}$ , with the subtraction of a smooth background, leads to the histogram shown in Figure 7a. One observes from this graph that TPA-rich samples clearly exhibit a higher degree of order if compared to DdPA-rich samples. The highest order degree is observed at pure TPA multilayers.

More detailed information is given in Figure 7b, where the total relative ordered volume for each TPA/DdPA proportion was normalized to zero while the relative order of each packing structure simulated is represented by color bars. Peak areas that were not matched by any simulated structure are

described as unidentified volume in this graph. One notices here that for high DdPA concentration, the system is most likely to be driven by phase segregation and only DdPA domains are observed. This implies that polar head-to-head interactions are dominant and do not allow the appearance of any order type that depends on tail-to-tail interactions (such as that observed in the TPA bilayer case). A transient between phosphonic-head-driven order and alkyl-chain-driven packing is observed at the 1:1 and 5:1 (TPA/DdPA) concentrations: first with phase segregation of pure DdPA and TPA domains (1:1), and later with an onset of the 3M supramolecular order in the 5:1 (TPA/DdPA) condition. The 3M packing seems to be relevant since it optimizes both head-to-head and tail-to-tail interlock interactions in the unit cell body. Such packing dominates the diffraction of TPA-rich mixed systems.

Albeit its stability along with the 5:1–20:1 (TPA/DdPA) range, 3M packing is shown to coexist with the alternative 5M supramolecular order, which can be formed possibly as a consequence of incommensurate packing or missing molecules in the stack. The appearance of a 5-molecule unit cell indicates, on the one hand, a larger flexibility that the system acquires with the addition of tail-to-tail interactions (easily modified/broken), and, on the other hand, the impossibility of generating pure TPA domains due to the strong interactions of DdPA phosphonic heads.

The extra amount of TPA molecules that do not order as 3M or 5M structures may enter the packing as interstitial molecules or disordered material between adjacent lamellae/fibers. AFM statistics on step size of the 10:1 (TPA/DdPA) sample provide an additional clue of the final condition of excess TPA molecules. As shown in Figure 7c, the step height distribution at the sample surface evaluated by AFM images comprising a total area of 250  $\mu\text{m}^2$  shows a clear prevalence of TPA bilayer steps, which are found to form histogram peaks with distributions centered at 3.5 and 7.0 nm. Less pronounced distribution humps and peaks observed near 5.2 and 10.5 nm, which correspond to 3M or 5M packing (or a double step with such structure), show that the presence of such packing structures at the surface is uncommon. Hence, we expect that a considerable fraction of TPA molecules in the bilayer packing is present at the surface of molecular deposits, forming a cap layer with an out-of-plane domain size of the order of 2 or 3 bilayers (insufficiently ordered to generate peaks on XRD measurements).

Finally, we summarize below our proposed explanation for the changes in self-assembly behavior that take place as the TPA and DdPA proportions are varied. The underlying mechanism for such changes must be related to a competition between phosphonic-head-driven molecular packing and alkyl-chain-driven molecular packing. A scenario of clear dominance of interactions between polar phosphonic heads is observed in conditions with larger amounts of DdPA up to the 1:1 mixture. In this range, each alkyl chain has on average more than one neighboring phosphonic head. The system will order in such a way that maximizes head-to-head interactions inside the multilayer, producing ordered DdPA domains and segregating TPA to disordered volumes. As the relative amount of alkyl chains increases (ranging from 5:1 to 20:1 TPA/DdPA mixtures), the 3M packing is favored since it allows for maximizing the multilayer volume of both head-to-head polar interactions while generating aligned alkyl chains interlock. The excess of TPA molecules segregates to the surface, without a specific long-range order registry (no pure TPA order

observed in X-ray diffraction data). In such conditions, the 5M order appears as a metastable packing, in which the interaction among neighboring phosphonic heads is maximized only locally but remains as the major driving force due to its polar behavior. The coexistence of 3M and 5M orders observed for some mixtures in this range results from the interplay of solvent evaporation and TPA segregation toward the surface. If the dynamics of both mechanisms are matched, one obtains a system with strong dominant 3M order (such as in the 15:1 condition). If the proportion of molecules deviates from the optimal amount for the formation of multilayers with pure 3M phase, 5M domains will appear as a result of local fluctuations of the assembly process.

## CONCLUSIONS

The present work shows the possibility of obtaining self-assembled structures of linear molecules with amphiphilic and polar character. Surface morphology and its molecular stacking conditions are determined by AFM measurements for pure compounds as well as for controlled mixed configurations. Remarkable modifications of the surface aspects are followed by changes in the XRD profiles, which show poor order for DdPA-rich mixtures, while TPA-rich mixtures tend to exhibit supramolecular packed structures that are driven by strong interactions of neighboring phosphonic heads as well as by the interlocking of alkyl chains for both acids. The structures retrieved reveal the flexibility of the used compounds to produce stacked layers for a broad window of relative compositions. AFM step height statistics indicate that exceeding TPA molecules may cap the ordered domains, encapsulating the DdPA:TPA mixed layers into a single-component surface termination.

The ordering processes shown here also take place among other linear and planar molecular types<sup>31–33</sup> and can be studied as potential systems to establish molecular templates for local interaction studies or regularly spaced sites for chemisorption aggregation processes. The criteria for achieving supramolecular order observed here can be partially extended to other linear molecules, although not fully generalized. Two major requirements were observed here and are crucial if one desires to induce the positional order of distinct molecules. The first one is the combination of molecules of similar lengths or with sufficient conformational flexibility, allowing molecular packing with spatial regularity and long-range registry. The second requirement is related to their chemical potentials, which are determinants of the interactions with neighboring molecules. Here, molecules possessing phosphonic heads and alkyl chains were used (in spite of distinct symmetries). Systems with similar molecular lengths and chemical interaction potentials possess minimum requirements needed for long-range order. Other variables such as deposition processes, solvent choice, and solvent evaporation may be tuned to achieve or improve crystalline quality from positional mixing.

We believe that these order processes can be scaled up to tune thin film and few-layer coating properties such as dielectric constant, refraction index, and surface electronic affinity, among others. As for similar phosphonic acid and phosphonate systems used in the coating of surfaces, coating with our mixtures can be scaled up for mono- (few-) or multilayers. Monolayers (or few-layers) can be achieved by dip coating, immersing the desired surface in a molecule solution, and washing out the excess of molecules (since the bonding of

phosphonic heads to a hydrophilic substrate is usually stronger than intermolecular bonding). For producing multilayers on large areas, the solution with both molecules can be sprinkled over a surface under controlled conditions (e.g., moving the substrate/surface with a constant speed).

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

Angelo Malachias – *Physics Department, Federal University of Minas Gerais, 6692 Belo Horizonte, Brazil*; [orcid.org/0000-0002-8703-4283](https://orcid.org/0000-0002-8703-4283); Email: [angelomalachias@gmail.com](mailto:angelomalachias@gmail.com)

### Authors

Maria Victoria Heiderick Machado – *Physics Department, Federal University of Minas Gerais, 6692 Belo Horizonte, Brazil*

Gilberto Rodrigues-Junior – *Physics Department, Federal University of Minas Gerais, 6692 Belo Horizonte, Brazil*

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.langmuir.1c00075>

### Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors contributed equally to measurements, data interpretation, and modeling.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge CNPq, FAPEMIG, and CAPES for financial support and CNPEM/LNLS for beamtime allocation.

## REFERENCES

- (1) Andrienko, D. Introduction to liquid crystals. *J. Mol. Liq.* **2018**, *276*, 520–541.
- (2) Collet, J.; Tharaud, O.; Chapoton, A.; Vuillaume, D. Low-voltage, 30 nm channel length, organic transistors with a self-assembled monolayer as gate insulating films. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 1941–1943.
- (3) De Pauli, M.; Zschieschang, U.; Barcelos, I. D.; Klauk, H.; Malachias, A. Tailoring the Dielectric Layer Structure for Enhanced Carrier Mobility in Organic Transistors: The Use of Hybrid Inorganic/Organic Multilayer Dielectrics. *Adv. Electron. Mater.* **2016**, *2*, No. 1500402.
- (4) Zheng, C.; Liao, Y.; Han, S.; Zhou, Y. Interface Modification in Three-Terminal Organic Memory and Synaptic Device. *Adv. Electron. Mater.* **2020**, *6*, No. 2000641.
- (5) Katagiri, C.; Akaike, K.; Miyamae, T. Relationship between the surface structure of the gate insulator and the performance of organic thin-film transistors. *Org. Electron.* **2020**, *86*, No. 105928.
- (6) Kinlen, P. J.; Ding, Y.; Silverman, D. C. Corrosion Protection of Mild Steel Using Sulfonic and Phosphonic Acid-Doped Polyanilines. *Corrosion* **2002**, *58*, 490–497.
- (7) Losego, M. D.; Guske, J. T.; Efremenko, A.; Maria, J.-P.; Franzen, S. Characterizing the Molecular Order of Phosphonic Acid Self-Assembled Monolayers on Indium Tin Oxide Surfaces. *Langmuir* **2011**, *27*, 11883–11888.
- (8) Zhao, R.; Rupper, P.; Gaan, S. Recent Development in Phosphonic Acid-Based Organic Coatings on Aluminum. *Coatings* **2017**, *7*, No. 133.
- (9) Takazawa, K.; Kitahama, Y.; Kimura, Y.; Kido, G. Optical Waveguide Self-Assembled from Organic Dye Molecules in Solution. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1293–1296.

- (10) Zhuo, M.-P.; Tao, Y.-C.; Wang, X.-D.; Wu, Y.; Chen, S.; Liao, L. S.; Jiang, L. 2D Organic Photonics: An Asymmetric Optical Waveguide in Self-Assembled Halogen-Bonded Cocrystals. *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 11470–11474.
- (11) Longo, R. C.; Cho, K.; Thissen, P.; Hohmann, S. Mechanism of Phosphorus Transport through Silicon Oxide during Phosphonic Acid Monolayer Doping. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 10088–10095.
- (12) Yitzchaik, S.; Gutierrez, R.; Cuniberti, G.; Yerushalmi, R. Diversification of Device Platforms by Molecular layers: Hybrid Sensing Platforms, Monolayer Doping, and Modeling. *Langmuir* **2018**, *34*, 14103–14123.
- (13) Ye, L.; Pujari, S. P.; Zuilhof, H.; Kudernac, T.; de Jong, M. P.; van der Wiel, W. G.; Huskens, J. Controlling the dopant dose in silicon by mixed-monolayer doping. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 3231–3236.
- (14) Sgarbossa, F.; Carturan, S. M.; De Salvador, D.; Rizzi, G. A.; Napolitani, E.; Maggioni, G.; Raniero, W.; Napoli, D. R.; Granozzi, G.; Carnera, A. Monolayer doping of germanium by phosphorus-containing molecules. *Nanotechnology* **2018**, *29*, No. 465702.
- (15) O'Connell, J.; Biswas, S.; Duffy, R. Chemical approaches for doping nanodevice architectures. *Nanotechnology* **2016**, *27*, No. 342002.
- (16) Ben Amara, F.; Dionne, E. R.; Kassir, S.; Pellerin, C.; Badia, A. Molecular Origin of the Odd-Even Effect of Macroscopic Properties of n-Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers: Bulk or Interface? *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 13051–13061.
- (17) Prado, M. C.; Nascimento, R.; Moura, L. G.; Matos, M. J. S.; Mazzoni, M. S. C.; Cancado, L. G.; Chacham, H.; Neves, B. R. A. Two-Dimensional Molecular Crystals of Phosphonic Acids on Graphene. *ACS Nano* **2011**, *5*, 394–398.
- (18) De Pauli, M.; Prado, M.; de, C.; Matos, M. J. S.; Fontes, G. N.; Perez, C. A.; Mazzoni, M. S. C.; Neves, B. R. A.; Malachias, A. Thermal Stability and Ordering Study of Long- and Short-Alkyl Chain Phosphonic Acid Multilayers. *Langmuir* **2012**, *28*, 15124–15133.
- (19) Fabre, R. M.; Okeyo, G. O.; Talham, D. R. Supported Lipid Bilayers at Skeletonized Surfaces for the Study of Transmembrane Proteins. *Langmuir* **2012**, *28*, 2835–2841.
- (20) Vega, A.; Thissen, P.; Chabal, Y. J. Environment-Controlled Tethering by Aggregation and Growth of Phosphonic Acid Monolayers on Silicon Oxide. *Langmuir* **2012**, *28*, 8046–8051.
- (21) Fontes, G. N.; Malachias, A.; Magalhães-Paniago, R.; Neves, B. R. A. Structural Investigations of Octadecylphosphonic Acid Multilayers. *Langmuir* **2003**, *19*, 3345–3349.
- (22) Chryssikos, D.; Wiesinger, M.; Bienek, O.; Wiggers, H.; Stutzmann, M.; Cattani-Scholz, A.; Pereira, R. N. Assembly, Stability, and Electrical Properties of Sparse Crystalline Silicon Nanoparticle Networks Applied to Solution-Processed Field-Effect Transistors. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2020**, *2*, 692–700.
- (23) Nguyen, Q. H.; Mandla, C.; Emer, W.; Yu, F.; Bakin, A.; Tornow, M. In *Organophosphonate Functionalization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Coated Nanopores*, 2019 IEEE 14th International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS), 2019; pp 412–417.
- (24) Cattani-Scholz, A.; Liao, K.-C.; Bora, A.; Pathak, A.; Hundschell, C.; Nickel, B.; Schwartz, J.; Abstreiter, G.; Tornow, M. Molecular Architecture: Construction of Self-Assembled Organophosphonate Duplexes and Their Electrochemical Characterization. *Langmuir* **2012**, *28*, 7889–7896.
- (25) Tripuramallu, B. K.; Das, S. K. Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization of Metal Organophosphonate Oxide Materials: Role of Metal-Oxo Clusters in the Self-Assembly of Metal Phosphonate Architectures. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 2426–2434.
- (26) McLauchlan, C. C.; Ziegler, A. J.; Herlinger, A. W. Pentane-1, 5-bisphosphonic acid. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2005**, *61*, 1359–1361.
- (27) van Meegen, M.; Frank, W.; Reiss, G. J. A comparative structural study of alkane- $\alpha$ ,  $\omega$ -diphosphonic acids. *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2015**, *230*, 485–494.
- (28) Schulz, P. C. Crystalline Structure of N-Decane and N-Dodecane Phosphonic Acids and their Mono- and Disodic Salts. *An. Asoc. Quim. Argent.* **1983**, *71*, 271–286.
- (29) De Pauli, M.; Magalhães-Paniago, R.; Malachias, A. Phase-dependent premelting of self-assembled phosphonic acid multilayers. *Phys. Rev. E* **2013**, *87*, No. 052402.
- (30) De Pauli, M.; Matos, M. J. S.; Siles, P. F.; Prado, M. C.; Neves, B. R. A.; Ferreira, S. O.; Mazzoni, M. S. C.; Malachias, A. Chemical Stabilization and Improved Thermal Resilience of Molecular Arrangements: Possible Formation of a Surface Network of Bonds by Multiple Pulse Atomic Layer Deposition. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 9792–9799.
- (31) Kato, T. Self-Assembly of Phase-Segregated Liquid Crystal Structures. *Science* **2002**, *295*, 2414–2418.
- (32) Ishida, T.; Terada, K.; Hasegawa, K.; Kuwahata, H.; Kusama, K.; Sato, R.; Nakano, M.; Naitoh, Y.; Haga, M. Self-assembled monolayer and multilayer formation using redox-active Ru complex with phosphonic acids on silicon oxide surface. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 8824–8830.
- (33) Jalili, R.; Aboutalebi, S. H.; Esrafilzadeh, D.; Konstantinov, K.; Moulton, S. E.; Razal, J. M.; Wallace, G. G. Organic Solvent-Based Graphene Oxide Liquid Crystals: A Facile Route toward the Next Generation of Self-Assembled Layer-by-Layer Multifunctional 3D Architectures. *ACS Nano* **2013**, *7*, 3981–3990.