

**Sistemas Orgânicos Auto-Construídos
Formados por Ligações de Hidrogênio**

Giselle Nogueira Fontes

Agosto de 2006

Sistemas Orgânicos Auto-Construídos Formados por Ligações de Hidrogênio

Giselle Nogueira Fontes

Orientador: Prof. Bernardo Ruegger Almeida Neves

Co-orientadores: Prof. Peter H. Beton e Doutor Luís M. A. Perdigão (Universidade de Nottingham, UK)

Dissertação apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE
MINAS GERAIS, como requisito parcial para a obtenção do
grau de DOUTOR EM FÍSICA

Agosto de 2006

“Do Senhor é a terra e a sua plenitude, o mundo e aqueles que nele habitam.”
Salmo 24:1

Publication List

L. M. A. Perdigão, **G. N. Fontes**, G. Goretzki, N. L. Champness, P. H. Beton, *Hindered formation of long-range ordered structures of NTCDI and melamine mixtures on Ag-Si(111)*, em fase de redação;

C. P. L. Rubinger, R.L. Moreira, L.A. Cury, **G. N. Fontes**, B. R. A. Neves, A. Meneguzzi, C. A. Ferreira, *Langmuir–Blodgett and Langmuir–Schaefer films of poly (5-amino-1-naphthol) conjugated polymer*, *Applied Surface Science*, (2006) – disponível online em www.sciencedirect.com;

G. N. Fontes, B. R. A. Neves, *Effects of substrate polarity and chain length on conformational and thermal properties of phosphonic acid self-assembled Bilayers*, *Langmuir* **21**, 11113 (2005);

G. N. Fontes, Moreira R. L, Neves B. R. A, *Thermally induced stacking of octadecylphosphonic acid self-assembled bilayers*, *Nanotechnology* **15**, 682 (2004);

G. N. Fontes, A Malachias, R Magalhaes-Paniago, B. R. A. Neves, *Structural investigations of octadecylphosphonic acid multilayers*, *Langmuir* **19**, 3345 (2003);

S. O. Ferreira, E. C. Paiva, **G. N. Fontes**, B. R. A. Neves, *Characterization of CdTe quantum dots grown on Si(111) by hot wall epitaxy*, *J. Appl. Phys.* **93**, 1195 (2003);

S. O. Ferreira, E. C. Paiva, **G. N. Fontes**, B. R. A. Neves, *AFM characterization of the initial growth stages of CdTe on Si(111) substrate*, *Phys. Stat. Sol. B-basic research* **232**, 173 (2002).

Agradecimentos

Durante este tempo, foi tanto trabalho, tanta coisa aconteceu... 4 anos são suficientes pra mudar a vida da gente...E falando em gente, se não fosse essa gente toda me ajudando, sei não...Então eu vou tentar citar nessas páginas as pessoas que mais colaboraram comigo, que fazem parte da minha vida e que de alguma forma foram importantes pra que esse doutorado saísse. Se seu nome não está aqui, desculpas sinceras. É porque minha memória anda meio abalada depois de escrever uma tese toda, mas sua importância pra mim é grande do mesmo jeito!

- Deus – Nada que eu disser vai poder representar o tamanho da gratidão que eu tenho porque o Senhor resolveu, sei lá porque, derramar a Sua infinita graça sobre mim...
- Meus pais – Quer pais mais legais que aqueles que te acham o máximo o tempo inteiro, independente do que você escolhe pra fazer na vida? Esses são os meus! Eles devem ser tão doidos quanto eu de ter me deixado fazer Física! Obrigada por esse amor todo. Espero que vocês saibam que meu esforço é também retribuição a ele;
- Renato, Regis, Miriam e Aline – Irmãos tão loucos (ou mais!) quanto eu! Amo vocês!
- Minha família – Cada tio, tia, primo, prima...cada um de vocês é especial pra mim. O amor que recebo de vocês, a preocupação e o carinho. Tudo isso me ajuda a continuar a cada dia. Muito obrigada por estarem comemorando comigo também;
- Professor Bernardo Neves – Meu orientador desde o Mestrado, sempre disponível, paciente. Não lembro de nenhuma vez ter pedido a ajuda dele e ele ter se recusado. Acho que orientar bem um aluno é um dom que, sem dúvida, o meu orientador tem!
- Professor Rogério Paniago – Muito obrigada por toda a ajuda com as medidas de Raios X. Sua ajuda foi valiosíssima;
- Professor Roberto Moreira – Não teria saído medida de Infravermelho nenhuma se você não tivesse me ajudado. Sem contar o quanto foi divertido conversar cada vez que eu precisava de uma nova medida!

- Colegas do Laboratório de Nanoscopia – Ana Paula, Bráulio, Elis, Lino, Mari, Ivone, Samuel, turminha inteligente pra valer, amigos do peito! Vocês não sabem o quanto foram (e são!) importantes pra mim;
- Ângelo e Ângela; Edelma e André; Zé Coelho, Juliana e Jéssica; Isabela e Eduardo – meus amigos de coração, de perto e de longe, pra sempre.
- Colegas do Departamento de Física – Indhira, Daniel Maia, Gustavo, Humberto, Antonio, Let, Pará, Natália, Carlos Viol, Camilla, Mancebo, Costela, Xubaca, Paulinha, Ive, Além, Catão, Bira, Miquita, Aline...Ai, ai, ai...não quero esquecer de ninguém...pessoal do Semicondutores, do Laboratório do Luiz Orlando, do M.B.E., da Sala Limpa, do laboratório do Oscar. Obrigada, gente!
- Dandan e Coisa – Obrigação pelo suporte todo aqui e enquanto eu estava em terras distantes;
- Demais professores e funcionários do Departamento de Física – obrigada pela amizade, ajuda, conselhos, conversas, sorrisos...Vocês todos foram de alguma forma importantes;
- Turma da aula de dança – A gente só dança no bom sentido! Obrigada pela força;
- Pedro – Obrigada pelas conversas e pela torcida enquanto eu tava na terra do chá com leite;
- Rodolfo – Obrigada pelas longas conversas “debaixo do pé de laranjeira”;
- Pessoal da Comunidade Cristã do Céu Azul e da Igreja Batista do Caiçara – nem dá pra falar aqui o quanto cada um de vocês, o quanto cada conversa e cada oração me ajudaram...
- Pessoal da ABU no ICEX – Obrigada pela amizade e pelas orações;
- Alessandra e Gui, Keziah e Charles, Renata e Glênon – vocês são amigos muito especiais, dá até orgulho!
- Cláudio, Vanessa, Christie, Daniel e demais amigos da AKET – mesmo que alguns de vocês tenham entrado na minha vida há tão pouco tempo eu já posso dizer que são pedaço importante da minha história;
- Little Luis e Guel – obrigada silenciosos pingüim e corujinha, amiguinhos de pelúcia e companheiros durante a redação da tese :o)

- Patrícia – Por salvar o manuscrito do ataque do feijão, da Fanta uva e da água (mesmo sendo incapaz de salvá-lo do café!);
- UFMG, CAPES, CNPq, LNLS – Instituições que contribuíram com infra-estrutura ou financeiramente para a realização deste trabalho;

Acknowledgements

During the 10 months I lived in UK, lots of people helped me. Living in a different country, with people you have never seen before can be a challenge. Some people find it so difficult that they become sad and sometimes, they give up. That could have been my story. But because I found such wonderful people in Nottingham, things were completely different. So, I want to acknowledge here some of these important people who helped me:

- God – You promised to never forget me or forsake me. Thanks because You are such a loyal and perfect God that I can experience this promise in my life every single day;
- Professor Peter H. Beton – Thanks for receiving me in your group and giving me the opportunity to work in an exciting subject. Thanks for all your support and help;
- Luís – Thank you so much for your help...You were helpful in every possible sense, since the first day we met. Thanks for your friendship, support, help and care. Without your help I could easily have given up everything;
- Linda Wightman – Thanks for helping me so much, specially during my first days in Nottingham;
- Nanoscience Group – You all were very friendly. Thank you so much for help, friendship and good moments. Special thanks to Paul and Janine, for helping with the STM;
- Ben (the knee breaker!) – Thanks for friendship, for playing Karate Kid and James Bond with me through the corridors, making life at work to be very funny!
- Everybody in office B141 – Thanks for good chats, thanks for help and friendship. I do miss you all;
- All the staff at Nottingham University, specially at the School of Physics and Astronomy – Thanks for receiving me and helping me whenever I needed you;
- People at Cornerstone Church – Thank you for receiving me so warmly, for prayers, friendship and help. Special thanks to everybody in the house groups central A and B (the best house group ever!), Miriam and Sam;
- Lisa – Best friend since the first time we met. I do thank God for your life;
- Mike – Your friendship means a lot to me;

- Gemma – Thanks for all your friendship and prayers;
- Roger (“Pinguim”) – Thanks for all good moments at home, for being my oldest brother, for making me laugh when I felt like crying;
- Mr. Pinguim (the only red and green penguin in the whole world) – thank you little fluffy toy friend!
- University of Nottingham.

RESUMO

Neste trabalho, propriedades estruturais e térmicas de Sistemas Auto-Construídos formados por moléculas orgânicas foram estudadas. Dentre estas moléculas, foram estudados os Ácidos Fosfônicos: OPA - OctadecylPhosphonic Acid, TPA - TetradecylPhosphonic Acid e OcPA - OctylPhosphonic Acid. Além destes ácidos, também foram estudados: NTCDI (1,4,5,8-Naphthalene-Tetracarboxylic-Diimide), 2Br-PTCDI (1,7-Dibromo-3,4,9,10-Perylene-Tetracarboxylic-Diimide) e estas moléculas depositadas sobre um substrato juntamente com Melamina (1,3,5-Triazine-2,4,6-Triamine). Microscopia de Força Atômica (Atomic Force Microscopy - AFM), Microscopia de Varredura por Tunelamento (Scanning Tunneling Microscopy - STM), Difração de Raios X e Infravermelho ATR (Attenuated Total Reflectance Infrared - ATR/IR) foram utilizadas como técnicas experimentais. Técnicas como Raios X ou Infravermelho são necessárias no estudo de Ácidos Fosfônicos uma vez que a técnica de AFM fornece apenas informações sobre a superfície, não dando qualquer informação sobre a estrutura interna do material. OPA, TPA e OcPA formam camadas espessas quando depositados sobre mica (substrato polar) e adquirem uma configuração diferente, como “faixas” quando depositadas sobre grafite (apolar). Além disso, quando aquecidas, as estruturas se “empilham” e “desempilham” (em mica) e formam domínios maiores (em grafite) dependendo da temperatura à qual elas são submetidas. NTCDI e 2Br-PTCDI formam cadeias (unidimensionais) e domínios (bidimensionais) quando depositados sobre uma superfície de silício terminado com prata (Ag/Si(111)). Quando depositados juntamente com Melamina, eles formam estruturas estáveis, que são comensuráveis com o substrato. Redes hexagonais foram formadas pelo sistema 2Br-PTCDI-Melamina e estas redes se mostraram eficazes na captura de outras moléculas (heptâmeros de C₆₀) em seus poros.

ABSTRACT

In this work, structural and thermal properties of Self-Assembled Systems formed by organic molecules were studied. Amongst them, the following Phosphonic Acids were studied: OPA - OctadecylPhosponic Acid, TPA – TetradecylPhosponic Acid and OcPA – OctylPhosponic Acid). Besides the Phosphonic Acids, NTCDI (1,4,5,8-Naphthalene-Tetracarboxylic-Diimide), 2Br-PTCDI (1,7-Dibromo-3,4,9,10-Perylene-Tetracarboxylic-Diimide) and these molecules deposited together with Melamine (1,3,5-Triazine-2,4,6-Triamine) on a substrate were studied. Atomic Force Microscopy (AFM), Scanning Tunneling Microscopy (STM), X Ray Diffraction and Attenuated Total Reflectance Infrared (ATR/IR) were used as experimental techniques. Techniques such as X Ray or Infrared were necessary to study Phosphonic Acids since AFM is not able to give any information about the material bulk, but investigates only surfaces. OPA, TPA and OcPA showed to form thick layers on mica (polar) and to acquire a different configuration, like “stripes” on graphite (non-polar). Furthermore, when annealed, the structures showed to stack and unstack (on mica) and to form bigger domains, depending on the temperature they are submitted to. NTCDI and 2Br-PTCDI form chains (unidimensional) and domains (bidimensional) when deposited on Silver Terminated Silicon (Ag/Si(111)). When deposited together with Melamine, they showed to form stable structures, which are commensurable with the substrate. Besides, hexagonal networks were formed in the system 2Br-PTCDI and these networks showed to be able to entrap other molecular species (C₆₀ heptamers) on its pores.

ÍNDICE

RESUMO

ABSTRACT

INTRODUÇÃO.....1

CAPÍTULO I – Técnicas Experimentais.....7

1- O Microscópio de Varredura por Sonda.....	8
A Família SPM	9
a) Microscopia de Força Atômica.....	10
Modo Contato.....	11
Modo Não-Contato.....	11
Modo Contato Intermitente (“Tapping”).....	11
O AFM do Laboratório de Nanoscopia – UFMG.....	16
<i>Visão geral do Laboratório.....</i>	<i>16</i>
<i>O AFM.....</i>	<i>17</i>
<i>O Acessório de Aquecimento.....</i>	<i>18</i>
b) Microscopia de Varredura por Tunelamento.....	19
Teoria do STM.....	19
Além da Topografia.....	21
<i>Aproximação Hamiltoniana para o Tunelamento.....</i>	<i>22</i>
<i>Espectroscopia com STM.....</i>	<i>23</i>
<i>Imagem de STM Dependente da Voltagem.....</i>	<i>24</i>
<i>Técnicas de Modulação – STS.....</i>	<i>24</i>
Modos de Operação.....	25
<i>Visão Geral do Sistema de Vácuo.....</i>	<i>24</i>
<i>O STM.....</i>	<i>26</i>

<i>Preparação da Ponta</i>	29
<i>Fontes de Deposição</i>	31
c) Outras Técnicas de SPM	31
2 – Difração de Raios – X.....	31
3 – Espectroscopia de Infravermelho.....	34
a) Moléculas Diatômicas	35
b) Regras de Seleção	35
c) Moléculas Poliatômicas	36
d) ATR/IR	39
Referências do Capítulo I.....	41
CAPÍTULO II – Materiais e Métodos	43
1 – Substratos.....	44
a) Mica	44
b) Grafite	46
c) Si(111)-7x7 e Ag/Si(111)-$\sqrt{3}x\sqrt{3}$ R30°	46
Si(111)-7x7.....	46
Ag/Si(111)- $\sqrt{3}x\sqrt{3}$ R30°.....	50
<i>Preparação da Superfície</i>	52
2 – Moléculas.....	52
a) Ácidos Fosfônicos	52
b) NTCDI	54
c) 2Br-PTCDI	54
d) Melamina	56
e) C₆₀	56
3 – Métodos de Preparação das Amostras.....	58
a) Preparação das Amostras de Ácidos Fosfônicos	58
Gotejamento.....	58
Preparação das Amostras para as Medidas de Difração de Raios X.....	60
Aquecimento <i>ex situ</i>	61

Aquecimento <i>in situ</i>	62
Medidas de Infravermelho.....	62
b) Preparação das Amostras de NTCDI e 2Br-PTCDI.....	63
Referências do Capítulo II.....	65
CAPÍTULO III – Considerações Finais sobre o Aquecimento do OPA.....	68
1 – Estudos Anteriores.....	69
2 – Resultados e Discussão.....	71
a) Aquecimento <i>in situ</i>.....	71
Variando-se o tempo de Aquecimento.....	71
Variando-se a temperatura.....	73
b) Influência do Substrato no Empilhamento.....	74
c) Infravermelho – ATR.....	75
3 – Conclusões	77
Referências do Capítulo III.....	79
CAPÍTULO IV – Estudando Outros Ácidos Fosfônicos e Outro Substrato.....	80
1 – Introdução.....	81
2 – OPA, TPA e OcPA sobre um Substrato Polar.....	81
Difração de Raios X – Modelo Teórico.....	85
3 – OPA, TPA e OcPA sobre um Substrato Apolar.....	89
4 – Aquecimento sobre Mica e Grafite.....	92
a) Aquecimento de Bicamadas de TPA e OcPA sobre Mica.....	93
b) Aquecimento de Bicamadas de OPA e TPA sobre Grafite.....	96
5 – Conclusões.....	98
Referências do Capítulo IV.....	100

CAPÍTULO V – Outros Sistemas Orgânicos Auto-Construídos.....	101
1 – Introdução.....	102
2 – NTCDI.....	106
a) NTCDI sobre Ag/Si(111).....	106
Estrutura dos Domínios de NTCDI sobre o Substrato de Ag/Si(111).....	106
b) NTCDI e Melamina sobre Ag/Si(111).....	109
Deposição de Melamina sem Aquecimento do Substrato.....	110
Deposição de Melamina com Posterior Aquecimento do Substrato.....	111
3 – 2Br-PTCDI.....	114
a) 2Br-PTCDI sobre Ag/Si(111).....	114
Estrutura dos Domínios de 2Br-PTCDI sobre o Substrato de Ag/Si(111)..	114
b) 2Br-PTCDI e Melamina	117
c) Deposição de C₆₀ sobre a Rede 2Br-PTCDI – Melamina.....	119
4 – Conclusões.....	120
Referências do CapítuloV.....	122
CONCLUSÃO.....	123
APÊNDICE A – Aspectos Práticos do STM-UHV da Universidade de Nottingham.....	126
APÊNDICE B – Interações de Van der Waals e Ligações de Hidrogênio...131	
APÊNDICE C – Publicações Diretamente Relacionadas à Tese.....135	

Introdução

Nanociência e Nanotecnologia têm se tornado cada vez mais importantes em nossa sociedade. Esses termos têm sido utilizados não mais somente pelos cientistas. Os recentes avanços nessas áreas têm influenciado desde a medicina à indústria de cosméticos. Há também aplicações promissoras na área de dispositivos eletrônicos. Para tanto, o avanço nos estudos de superfícies que sirvam como moldes e a “manipulação” de entidades nanométricas se faz necessário. Neste contexto, sistemas auto-construídos desempenham um importante papel [1].

Dentre os possíveis sistemas auto-construídos, os formados por ácidos fosfônicos têm sido foco dos estudos do nosso grupo nos últimos anos. Tratam-se de moléculas anfifílicas, isto é, possuem cabeça (grupo fosfônico) hidrofílica e cauda (grupo metil) hidrofóbica. Por esta propriedade, estes ácidos são capazes de formar ligações de hidrogênio entre si [2].

Durante o trabalho de mestrado, o alvo dos estudos foi o Ácido Octadecilfosfônico (Octadecylphosphonic Acid – OPA) cuja fórmula química é dada por $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{17}\text{PO}(\text{OH})_2$. As técnicas utilizadas durante este período foram Microscopia de Força Atômica (Atomic Force Microscopy – AFM), Refletividade e Difração de Raios-X.

A molécula de OPA forma dois tipos de sistemas auto-construídos: Monocamadas Auto-Construídas (Self-Assembled Monolayers - SAMs) e Bicamadas Auto-Construídas (Self-Assembled Bilayers – SABs ou simplesmente bicamadas). A dissertação de mestrado se concentrou no estudo de propriedades estruturais e térmicas de SABs de OPA.

O estudo das propriedades estruturais das bicamadas de OPA foi concluído, gerando uma publicação científica [3]. Porém, o estudo do comportamento térmico não pode ser completamente fechado naquela ocasião. Foi proposto no último capítulo da dissertação de mestrado que um estudo mais aprofundado do comportamento térmico através da técnica de Infravermelho (IR), bem como o estudo do comportamento térmico *in situ*, seria realizado.

Os estudos através de Infravermelho realmente foram realizados e encontram-se descritos neste trabalho. A conclusão dos estudos do comportamento térmico também gerou uma publicação científica[4].

Uma vez que o estudo de estruturas auto-construídas é interessante, surgiu a idéia de se estudar outros tipos de ácidos fosfônicos. Visto que as cadeias carbônicas têm um papel

importante no mecanismo de autoconstrução [5], estudar ácidos fosfônicos com cadeias carbônicas de tamanhos diferentes seria uma continuação natural da linha de pesquisa iniciada no mestrado. Assim, outros dois ácidos da mesma família do OPA foram estudados.

O Ácido Tetradecilfosfônico (Tetradecylphosphonic Acid - TPA) e o Ácido Octilfosfônico (Octylphosphonic Acid - OcPA) possuem fórmulas químicas muito semelhantes à do OPA - $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{PO}(\text{OH})_2$ – com $n = 13$ para o TPA e $n = 7$ para o OcPA (estas moléculas estão apresentadas na figura 1). Estudos das propriedades estruturais e térmicas das estruturas formadas por estes ácidos também foram realizados e os resultados obtidos são apresentados neste trabalho.

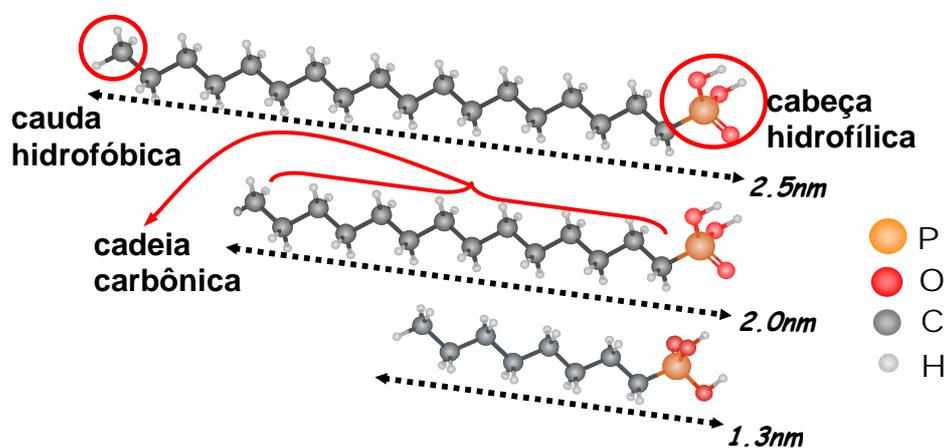


Figura 1 – De cima para baixo: moléculas de OPA, TPA e OcPA. Indicados ao lado de cada figura estão os comprimentos das moléculas. São moléculas semelhantes em estrutura. A única diferença entre elas é o tamanho da cadeia carbônica.

Os sistemas auto-organizados formados por ácidos fosfônicos têm sido bastante estudados e os resultados fornecidos pelos experimentos são bastante interessantes. Porém, os ácidos fosfônicos foram bem explorados durante o mestrado e durante a primeira metade do doutorado. Dessa forma, o estudo de outros tipos de sistemas auto-organizados (não formados por ácidos fosfônicos) e também de novas técnicas possibilitaria um trabalho de doutorado mais abrangente.

O grupo de nanociência da Nottingham University, na Inglaterra, tem recentemente estudado novos sistemas auto-construídos [5,6,7]. Um deles é o sistema de redes moleculares hexagonais, formado pelas moléculas PTCDI (3,4,9,10-3,4;9,10-Perylene-

Tetracarboxylic-Diimide) e de Melamina (1,3,5-Triazine-2,4,6-Triamine). Isso acontece quando essas duas moléculas são depositadas em conjunto sobre uma superfície de silício (111) recoberto com prata, em condições de ultra-alto vácuo. Nesse procedimento, as duas moléculas formam uma espécie de rede e esta rede se torna estável a partir da formação de triplas ligações de hidrogênio entre elas. Além disso, essas redes demonstraram ser capazes de capturar outras moléculas, no caso, fulerenos – C₆₀, como relata a referência 6.

O comportamento de formar ligações de hidrogênio entre as moléculas também ocorre com os ácidos fosfônicos e isso aumenta o interesse em se estudar esse novo sistema. Assim, surgiu a oportunidade de uma colaboração científica: durante um período de 10 meses, foi realizado um estágio de doutoramento em Nottingham, Inglaterra.

Durante o trabalho, várias tentativas de deposição de moléculas similares ao PTCDI foram realizadas, tanto em substratos de silício (111) terminado com prata, quanto em substratos de mica recoberta com ouro. Dentre os vários sistemas estudados, duas moléculas mais promissoras figuram neste trabalho: o NTCDI (1,4,5,8-Naphthalene-Tetracarboxylic-Diimide, figura 2) e o 2Br-PTCDI (1,7-Dibromo-3,4;9,10-Perylene-Tetracarboxylic-Diimide, figura 3). Estas moléculas foram depositadas sobre o substrato de silício (111) recoberto com prata e suas estruturas foram estudadas. Além disso, na tentativa de formar redes hexagonais, elas também foram depositadas em conjunto com a melamina. Por fim, para o sistema 2Br-PTCDI-melamina, foi testada a sua capacidade de capturar moléculas de C₆₀.

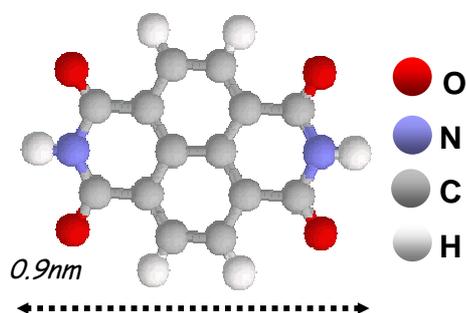


Figura 2 – Molécula NTCDI

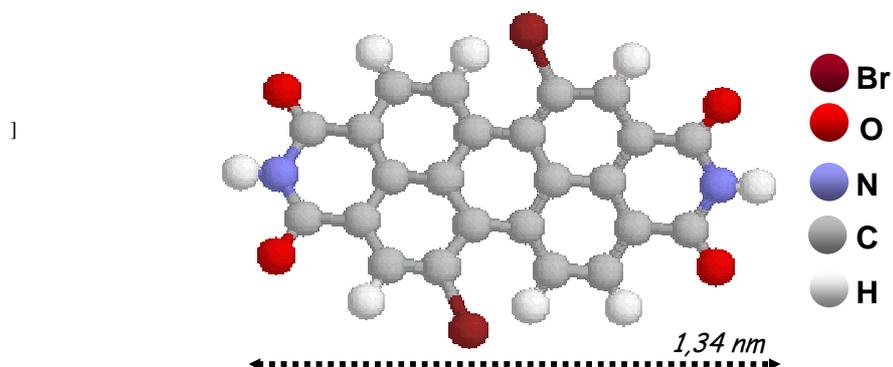


Figura 3 – Molécula de 2Br-PTCDI

Portanto, esse trabalho apresenta estudos realizados tanto no Laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, sob a supervisão do Professor Bernardo R. A. Neves, quanto os resultados de 10 meses de trabalho no Nanoscience Group, School of Physics and Astronomy – Nottingham University, sob a supervisão do Professor Peter H. Beton e do Doutor Luis M. A. Perdigão.

O capítulo I apresenta as várias técnicas experimentais utilizadas durante o trabalho. Técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda são apresentadas, com ênfase às técnicas de AFM (Microscopia de Força Atômica) e STM (Microscopia de Varredura por Tunelamento). Atenção especial é dada na apresentação dos equipamentos específicos (AFM em Belo Horizonte e STM em Nottingham) utilizados durante esse trabalho. Além disso, são apresentadas as técnicas de Difração de Raios-X e de Infravermelho.

O capítulo II trata dos materiais e métodos utilizados. São apresentadas as moléculas estudadas – Ácidos Fosfônicos (OPA, TPA e OcPA), NTCDI, 2Br-PTCDI, Melamina e C_{60} , além dos substratos utilizados – Mica, Grafite, Silício e Silício recoberto com Prata. Também são apresentadas as técnicas utilizadas para a deposição dessas moléculas sobre os substratos, bem como as técnicas de aquecimento utilizadas.

O capítulo III dedica-se a apresentar resultados finais de estudos de aquecimento realizados com o OPA. São apresentados dados de aquecimento *in situ* e de Infravermelho, que não chegaram a figurar no trabalho de mestrado. Este capítulo serve como um fechamento sobre o comportamento térmico do OPA.

O capítulo IV dedica-se ao estudo dos outros Ácidos Fosfônicos – TPA e OcPA. Sua estrutura, bem como seu comportamento quando aquecidos foram explorados, a exemplo do que foi feito para o OPA. Além disso, para os três ácidos citados, foi estudado seu comportamento num substrato de grafite, que é apolar, com o fim de comparar as estruturas formadas sobre este substrato com aquelas formadas sobre a mica, que é polar.

O capítulo V dedica-se aos resultados coletados durante o estágio de doutoramento na Inglaterra. As estruturas do NTCDI e do 2Br-PTCDI sobre o substrato de silício (111) recoberto com prata são investigadas e apresentadas. O objetivo maior do estudo dessas moléculas era a tentativa de formação de redes moleculares, similares às formadas no sistema PTCDI-melamina. Os resultados obtidos encontrados são apresentados nesse capítulo.

Ao final deste trabalho também encontram-se as conclusões, e os apêndices A e B. O apêndice A trata de algumas informações acerca das interações de Van der Waals e das Ligações de Hidrogênio, mecanismos importantes para a auto-construção. O apêndice B inclui duas publicações geradas ao longo destes estudos.

Referências

- [1] S. De Fyeter and F. C. De Schryver, *Chemical Society Reviews*, **32**,139 (2003);
- [2] J. N. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Forces*, Academic Press, San Diego (1992);
- [3] G. N. Fontes, A. Malachias, R. Magalhães-Paniago, B. R. A Neves, *Langmuir* **19**, 3345 (2003);
- [4] G. N. Fontes, R. L. Moreira, B. R. A Neves, *Nanotechnology* **15**, 682 (2004);
- [5] D.L. Keeling, N.S. Oxtoby, C. Wilson, M. J. Humphry, N.R. Champness and P. H. Beton, *Nano Letters*, **3**, 9 (2002);
- [6] J. A. Theobald, N.S. Oxtoby, M. A. Phillips, N. R. Champness, and P. H. Beton, *Nature*, **424**, 1029 (2003);
- [7] J. C. Swarbrick, J. Ma, J.A. Theobald, N. S. Oxtoby, J. N. O'Shea, N. R. Champness and P. H. Beton, *J. Phys. Chem.*, **109**, 12167 (2005).

CAPÍTULO I

Técnicas Experimentais

Neste capítulo apresentam-se as técnicas experimentais utilizadas ao longo deste trabalho. Alguns detalhes sobre os equipamentos de Microscopia de Varredura por Sonda (SPM) do Laboratório de Nanoscopia da UFMG e sobre o Microscópio de Varredura por Tunelamento (STM - UHV) da Universidade de Nottingham são apresentados.

1 . O Microscópio de Varredura por Sonda¹

No início dos anos 80, a Microscopia de Varredura por Sonda (SPM – Scanning Probe Microscopy) encantou o mundo com as primeiras imagens, no espaço real, da superfície de um monocristal de silício com resolução atômica. Desde então, a técnica de SPM vem sendo utilizada numa ampla variedade de disciplinas, incluindo praticamente todas as áreas de Ciência dos Materiais e de Superfícies, produzindo imagens tridimensionais impressionantes – de átomos de carbono a protuberâncias nanométricas na superfície de células vivas.

Apesar de fornecerem informações bastante diferentes entre si, tais como morfologia, condutividade elétrica, dureza e propriedades magnéticas, todas as técnicas da família SPM se baseiam num mesmo princípio de operação. Assim, todo microscópio que opera as técnicas de SPM possui uma configuração com alguns elementos que são comuns a todo e qualquer equipamento. A figura I-1 apresenta de modo esquematizado o que é um Microscópio de Varredura por Sonda e quais são seus elementos principais: sonda mecânica (A); posicionador piezelétrico -“scanner”- (B); mecanismo de monitoração da interação sonda-amostra (C); sistema de posicionamento preliminar da sonda sobre a amostra (D) e computador que controla todo o sistema (E). Conforme mostra a figura I-1, o princípio de funcionamento pode ser resumido da seguinte maneira: a sonda mecânica (A) é colocada em contato, ou muito próxima, da superfície da amostra (F) que se quer investigar, o que dá origem a uma interação altamente localizada entre a sonda e a amostra. Quanto mais localizada for esta interação, maior será a resolução do microscópio. Logo, para se atingir uma alta resolução, a distância sonda-amostra deve ser bastante reduzida e as dimensões físicas da sonda serem as menores possíveis. O “scanner” piezelétrico (B) provê a movimentação lateral da amostra em relação à sonda, descrevendo um padrão de varredura. Através do mecanismo de monitoração (C), detecta-se a variação da interação sonda-amostra durante a varredura e esta informação é passada a um sistema de realimentação que controla a posição vertical da sonda. A posição vertical da sonda sobre a superfície da amostra também é definida pelo “scanner”, que, portanto, é responsável pela

¹ A seção 1 é uma adaptação do texto do professor Bernardo R.A. Neves para a apostila da *XI Escola de Inverno (Departamento de Física, UFMG, 2000)*

movimentação relativa sonda-amostra nas três direções espaciais. Todo este processo é monitorado por um computador (E), que controla a movimentação do “scanner”, recebe os dados da interação sonda-amostra e converte toda a informação obtida, formando a imagem da amostra. Com o objetivo de se posicionar a sonda sobre uma determinada região da amostra, o sistema possui ainda um mecanismo de aproximação (D) que coloca a sonda nas proximidades da localização desejada. Para tanto, uma lupa ou um microscópio óptico normalmente fazem parte deste mecanismo de aproximação.

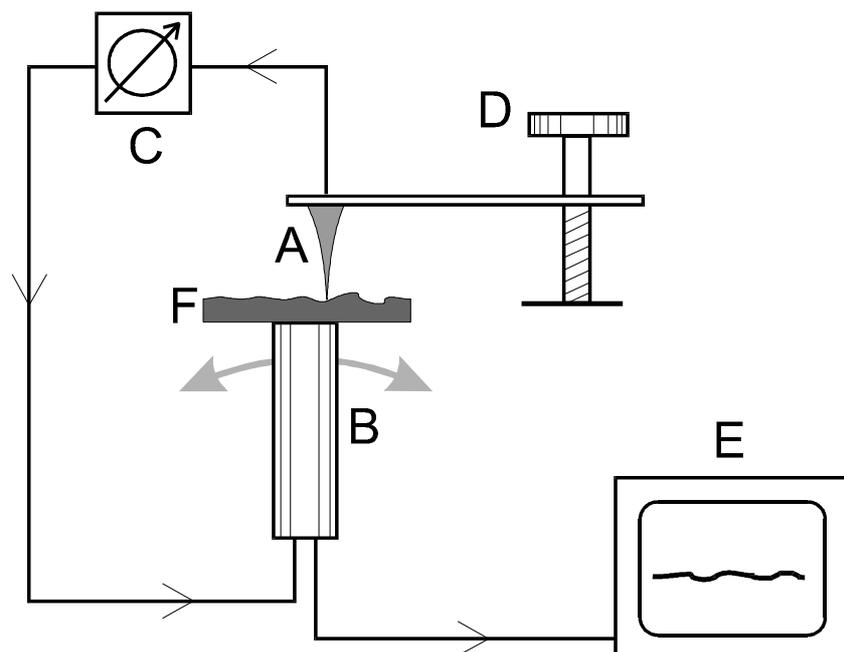


Figura I-1 – Desenho esquemático dos componentes comuns a todos os microscópios de varredura por sonda mecânica. Adaptado de Howland e Benatar [1].

A Família SPM

Utilizando-se o sistema básico descrito na figura I-1, foram desenvolvidas as diversas técnicas que compõem a família SPM. Descrevem-se a seguir duas técnicas: Microscopia de Força Atômica (Atomic Force Microscopy – AFM) e Microscopia de Varredura por Tunelamento (Scanning Tunelling Microscopy – SPM), que foram as técnicas utilizadas no presente trabalho.

a) Microscopia de Força Atômica

Na Microscopia de Força Atômica (AFM – Atomic Force Microscopy), uma sonda extremamente fina ($\sim 100\text{\AA}$ de raio na extremidade da sonda) varre a superfície da amostra em inspeção. A sonda é montada sobre a extremidade livre de uma alavanca que mede cerca de 100 a 200 μm de comprimento (figura I-2a). Quando a sonda se aproxima da superfície da amostra, forças de interação sonda-amostra surgem e fazem a alavanca defletir. Esta deflexão é monitorada por um detector à medida em que a sonda varre a superfície, conforme ilustra a figura I-2b. Este sinal de deflexão da alavanca pode ser utilizado pelo computador para gerar um mapa da topografia da superfície da amostra, bastando fazer uma conversão de variação do sinal no detector para variação de altura na amostra. Entretanto, este processo de conversão é complicado e o método mais utilizado na geração de imagens topográficas é o seguinte: determina-se uma força que se quer aplicar constantemente sobre a amostra, ou seja, determina-se um valor do sinal que deve ser permanentemente observado pelo detector (“set point”). O computador, então, durante a varredura ajusta a posição vertical da amostra, através do “scanner” piezelétrico, de maneira a manter a força, ou o sinal, no valor previamente determinado. A variação de altura no “scanner” corresponde exatamente ao inverso da variação topográfica na amostra, e assim a morfologia da amostra é revelada diretamente, sem a necessidade de conversão do sinal do detector. As forças de interação sonda-amostra podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo da distância sonda-amostra, conforme mostra a figura I-2c. A longas distâncias ($d > 1\mu\text{m}$), praticamente não há qualquer interação. À medida que a sonda se aproxima da amostra ($d \leq 50\text{nm}$), forças atrativas passam a atuar entre a sonda e amostra – tipicamente, forças de Van der Waals. A força atrativa aumenta com a aproximação da sonda, conforme mostra a figura I-2c, até que a separação seja da ordem da separação inter-atômica ($d \approx 0.5\text{nm}$). A partir deste ponto, fortes forças eletrostáticas repulsivas entre as nuvens eletrônicas das camadas de valência da sonda e da amostra passam a atuar, e a força resultante total passa a ser repulsiva. Nesta região, diz-se que a sonda está em contato físico com a superfície da amostra.

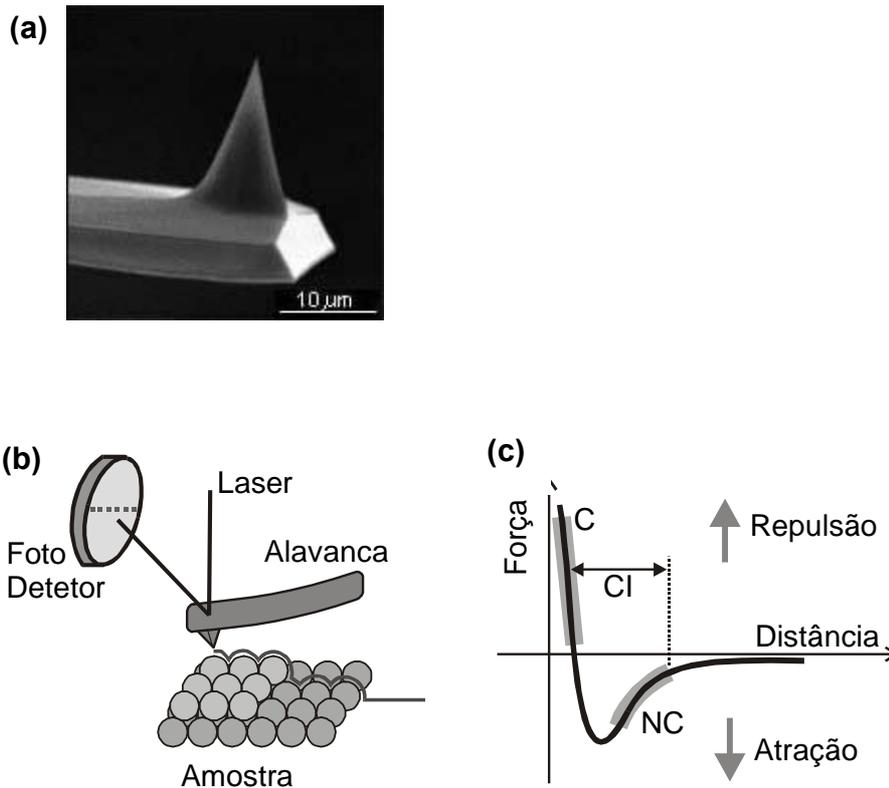


Figura I-2 – a) Uma sonda de AFM; b) Desenho esquemático do princípio de funcionamento da técnica de AFM. O fotodetetor monitora a deflexão da alavanca durante a varredura através da mudança na reflexão de um feixe de Laser incidente; c) curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas.

Conforme o caráter da interação, atrativo ou repulsivo, pode-se definir alguns modos de operação na técnica de AFM. São eles: *Não-Contato* (NC), onde a interação sonda-amostra é atrativa; *Contato* (C), com interação repulsiva; e *Contato Intermittente* (CI), onde o regime ora é atrativo, ora é repulsivo. As regiões de interação destes modos podem ser identificadas na figura I-2c. A escolha da utilização de cada modo depende das características da superfície da amostra e das propriedades que se está interessado em analisar. Abaixo será descrito cada um destes modos de operação.

Modo Contato

No modo Contato a sonda é colocada em contato físico com a amostra, sendo repulsiva a força de interação entre elas. Esse modo permite obter imagens com altíssima

resolução atômica, mas o atrito entre a sonda e a amostra pode danificar a superfície, caso ela seja macia, produzindo uma imagem distorcida.

Durante a varredura, a sonda desliza sobre a superfície da amostra e a alavanca sofre deflexões que dependem da morfologia da superfície da amostra. Nesse modo de operação, utilizam-se sondas de constante elástica baixa (0.01 N/m a 1.0 N/m).

A figura I-3 ilustra as deflexões da alavanca em função da morfologia da superfície da amostra. Quando a força de interação sonda-amostra, a ser utilizada como referência pelo sistema de realimentação, é configurada pelo operador do microscópio, o feixe do laser refletido pela alavanca atinge a parte central do fotodetector (fig. I-3a). Nesse caso, a diferença entre os sinais da parte superior e inferior do fotodetector é nula. À medida que a sonda varre a superfície e a alavanca acompanha a sua morfologia, o feixe do laser pode ser refletido para a parte superior ou inferior do fotodetector. Na figura I-3b a ponta atinge uma região “mais alta” da superfície, o que leva a um aumento da força de interação e a uma deflexão da alavanca, tal que a intensidade do feixe do laser é maior na parte superior do fotodetector do que na sua parte inferior. Na figura I-3c a sonda atinge uma região “mais baixa” da superfície, o que leva a uma diminuição da força de interação e a uma nova deflexão da alavanca, agora sendo a intensidade do laser maior na parte inferior do fotodetector que na parte superior. Em ambos os casos, o sistema de realimentação do AFM usará o sinal recebido do fotodetector para determinar o sinal a ser enviado ao scanner, de modo a encolhê-lo ou dilatá-lo, visando manter a força de interação sonda-amostra em seu valor de referência [2].

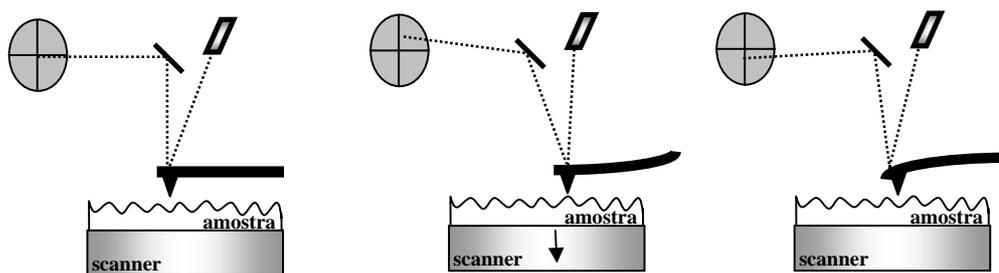


Figura I-3 – Desenho esquemático das deflexões da alavanca e deformações do scanner em função da força de interação sonda-amostra no modo de operação Contato. Em (a) tem-se a força de referência definida pelo operador, em (b) a força de interação maior que a de referência e em (c) a força de interação menor que a de referência.

Em adição à força repulsiva, outras forças são importantes no modo de operação Contato: as forças capilares exercidas por uma fina camada de água, geralmente presente na superfície das amostras, e as forças exercidas pela própria alavanca sobre a amostra. A força exercida pela capilaridade é de caráter fortemente atrativo ($\sim 10^{-8}$ N). Considerando-se o papel relativo das forças envolvidas, o valor da força resultante pode variar de 10^{-8} N a 10^{-6} N. Diminuindo a força repulsiva entre a sonda e amostra, ou seja, afastando a sonda da superfície, pode-se também trabalhar no modo Contato onde existem somente forças atrativas entre a sonda e a amostra. Este modo de operação é conhecido como Contato Atrativo.

Modo Não-Contato

No modo Não-Contato a distância entre a sonda e a amostra é da ordem de 1 a 10 nm. Esse modo apresenta a vantagem de não danificar a amostra, pois em princípio não há contato físico com a sonda, porém a resolução fica limitada a algumas dezenas de nanômetros, que é a distância sonda-amostra.

Durante a varredura no modo NC a sonda oscila sobre a camada de contaminação e não toca a superfície da amostra. O sistema de realimentação mantém a distância sonda-amostra constante em um regime no qual a força é atrativa. Diferentemente do modo Contato, onde se monitora a deflexão da sonda, no modo Não-Contato, o sistema monitora a frequência de ressonância ou amplitude de oscilação da alavanca.

A frequência de oscilação da sonda é próxima da frequência de ressonância da alavanca (100 kHz a 400 kHz). Nesse modo de operação utilizam-se sondas com constantes elásticas altas (20 N/m a 100 N/m), feitas geralmente de Si.

As forças de interação nesse modo são muito fracas ($\sim 10^{-12}$ N) e o sinal medido no fotodetector é pouco intenso o que limita a resolução da imagem. Isso torna o modo NC apropriado para estudar amostras macias e elásticas.

Modo Contato Intermitente (“Tapping Mode”)

No Contato Intermitente (CI), também conhecido como *Tapping*, a sonda oscila sobre a superfície da amostra, tocando-a periodicamente. Esse modo reúne vantagens dos dois modos anteriores: como há contato físico entre a sonda e a amostra, consegue-se altas resoluções (~ 1 nm). Porém, como a movimentação é feita com a sonda no ar, a força de atrito entre a sonda e amostra é grandemente reduzida, eliminando os problemas de deformação da amostra presentes no modo Contato. De forma análoga ao modo NC, monitora-se a frequência de ressonância ou amplitude de oscilação da sonda.

A frequência de oscilação da sonda é próxima à frequência de ressonância da alavanca (100 kHz a 400 kHz). Nos modos NC e CI utilizam-se geralmente as mesmas sondas de Si.

A amplitude da oscilação da sonda é monitorada pelo fotodetector. Uma amplitude pré-definida como sendo a de referência, é mantida constante pelo sistema de realimentação. A figura I-4 mostra a variação das amplitudes da oscilação da sonda em função da distância sonda-amostra. Quando a sonda oscila livre da interação com a superfície ela o faz com uma amplitude tipicamente maior que 20 nm. À medida que a sonda se aproxima da superfície, a força de interação sonda-amostra leva à redução da amplitude da oscilação. Enquanto a amostra é varrida pela sonda, a amplitude da oscilação varia de acordo com as características morfológicas da superfície da amostra. Se a força de interação sonda-amostra aumenta, a amplitude da oscilação diminui e vice-versa. Em cada ponto da amostra a amplitude de oscilação da sonda é informada ao sistema de realimentação, que encolhe ou dilata o scanner de modo a reconstituir a amplitude de referência para a oscilação e gerando a topografia da amostra [2].

Em várias situações, forças de longo alcance agem entre a sonda e a amostra em adição às forças de van der Waals. Como exemplo dessas interações de longo alcance, têm-se as atrações ou repulsões eletrostáticas e as interações magnéticas. Essas forças são muito maiores que aquelas exercidas pela interação de van der Waals e podem contribuir para o valor da força sonda-amostra total.

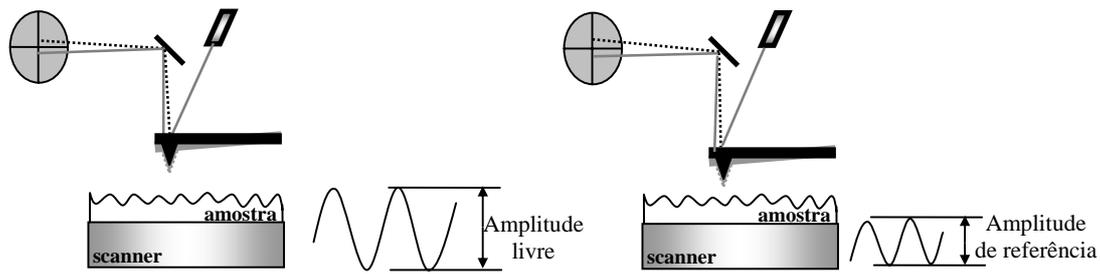


Figura I-4 – Desenho esquemático das amplitudes de oscilação da sonda no modo de operação CI. Em (a) a sonda oscila longe da superfície, e em (b) a sonda oscila próxima a superfície.

As relações descrevendo a força experimentada pela sonda por interações elétricas e magnéticas estão descritas nas equações abaixo [3]:

$$F_{elctros} = -\frac{1}{2}(\Delta V)^2 \frac{\partial C}{\partial z} \quad (\text{I-1})$$

$$F_{mag} = \Delta(m \cdot B_{amostra}) \quad (\text{I-2})$$

onde ΔV é a diferença de potencial entre a sonda e amostra, C é a capacitância sonda-amostra, que é função da distância z (distância sonda-amostra), $B_{amostra}$ é o campo magnético emanado da superfície da amostra e m é o dipolo magnético da ponta. Sondas condutoras e/ou magnéticas são geralmente usadas para acessar campos elétricos ou magnéticos.

Como exemplo de imagens geradas por AFM, a figura I-5 mostra bicamadas moleculares de Ácido Octadecilfosfônico (OPA), e Ácido Tetradecilfosfônico (TPA). A imagem (a) é a forma tridimensional de uma imagem feita no modo Contato, e representa o arranjo molecular numa bicamada de OPA. A imagem mostra que as moléculas se dispõem num arranjo oblíquo (ou “quadrado” com lado de aproximadamente 0,5nm). Em (b) tem-se uma imagem de 5x5 μm de bicamadas de OPA depositadas sobre mica e (c), de 350x350nm, é uma imagem de bicamadas de TPA depositadas sobre grafite (alinhadas

paralelamente ao substrato). Tanto (b) quanto (c) foram obtidas no modo Contato Intermitente.

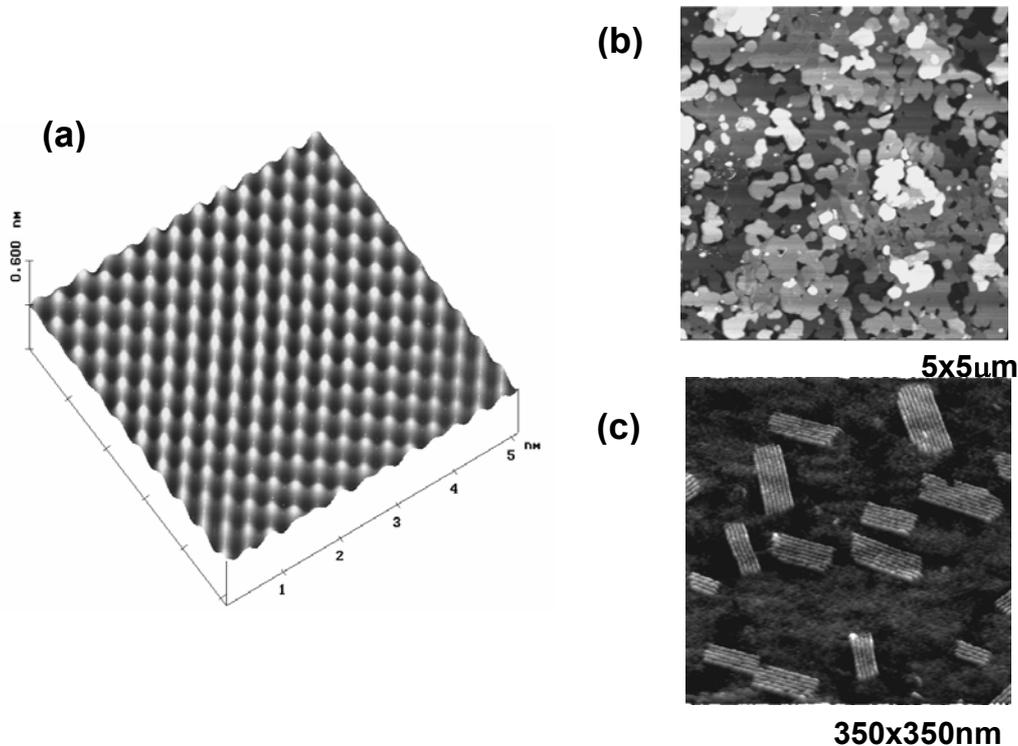


Figura I-5 - Imagens de AFM obtidas por diferentes modos de operação: a) Imagem tridimensional de AFM, obtida no modo Contato, do arranjo molecular de uma bicamada de OPA, b) Imagem de bicamadas de OPA sobre mica, no modo Contato Intermitente, c) Imagem de bicamadas de TPA sobre grafite (alinhadas paralelamente à superfície), também no modo Contato Intermitente.

O AFM do Laboratório de Nanoscopia – UFMG

Visão Geral do Laboratório

O Laboratório de Nanoscopia no Departamento de Física da UFMG conta com dois equipamentos de SPM – um NT-MDT Solver e um Nanoscope IV Multimode (Veeco Instruments), equipado com um acessório de aquecimento (figura I-6). No entanto, durante este trabalho apenas o segundo, foi utilizado para a aquisição de imagens de AFM e é o que será descrito nesta seção.

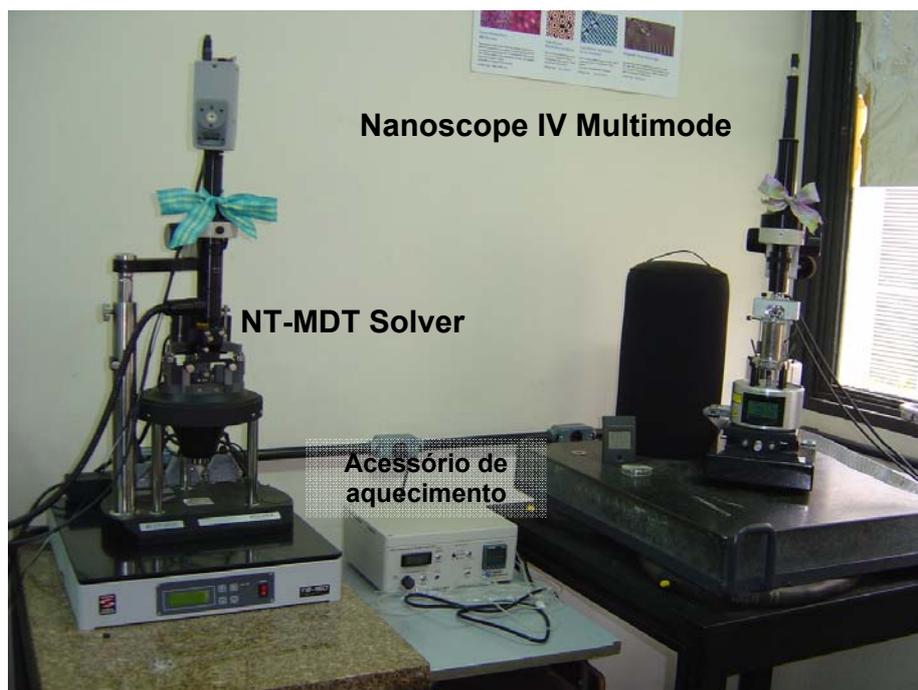


Figura I-6 – Equipamentos de Microscopia de Varredura por Sonda (SPM) do Laboratório de Nanoscopia da UFMG.

O AFM



Figura I-7 – AFM utilizado no Laboratório de Nanoscopia da UFMG

O equipamento através do qual as imagens de AFM apresentadas neste trabalho foram adquiridas pode ser visto na figura I-7. Este equipamento é na verdade capaz de operar em várias técnicas de SPM, mas aqui será ressaltada apenas a técnica de AFM. Na figura é possível identificar algumas das partes que compõem o AFM:

- Cabeça: Na cabeça do AFM encontram-se o fotodetector, o laser e o “tip-holder”;
- Tip-holder: É no tip holder que a sonda é colocada;
- Scanner: Feito de material piezelétrico, neste equipamento é o scanner que se movimenta durante a aquisição das imagens. O scanner se movimenta no plano xy para que uma determinada área da amostra possa ser varrida (de dezenas de nanômetros até cerca de $150\mu\text{m}$). Ele também movimenta-se em z , corrigindo a posição vertical da amostra em relação à sonda (de acordo com o “set point” determinado pelo usuário). Essa correção vertical da posição do scanner é que fornece a informação sobre a topografia da amostra (na seção sobre o STM, apresenta-se um pouco mais da teoria sobre como um piezelétrico funciona).

O Acessório de Aquecimento

Além das componentes citadas anteriormente, o equipamento instalado no Laboratório de Nanoscopia ainda conta com um acessório de aquecimento (figura I-8a). Ele permite que amostras sejam aquecidas da temperatura ambiente até cerca de 250°C e que ao mesmo tempo, imagens de AFM sejam coletadas.

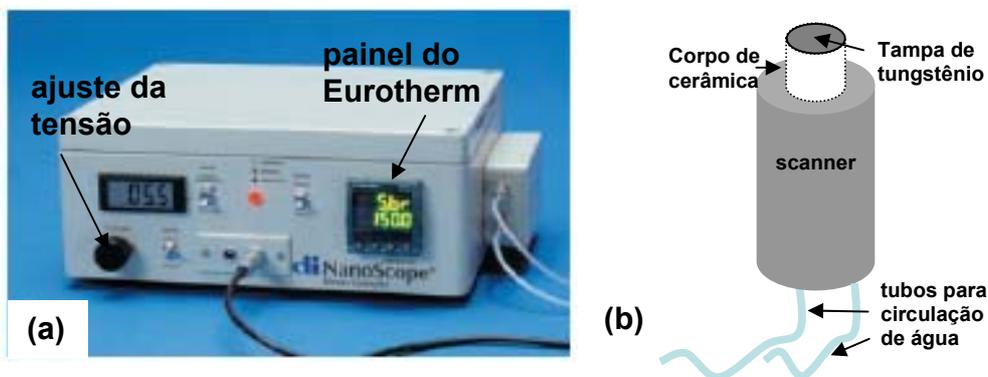


Figura I – 8 – a) Controlador do acessório de aquecimento, b) Desenho esquemático do scanner utilizado juntamente com o acessório de aquecimento

O aquecimento é feito através de um elemento aquecedor, conectado ao topo de um scanner especial para amostras aquecidas (figura I-8b). Este scanner pode ser resfriado graças a um tubo por onde é bombeada água e que passa ao seu redor. O elemento aquecedor é composto por um corpo de cerâmica e uma tampa de tungstênio. Em seu interior encontram-se uma resistência de platina, um termopar e um ímã (que ajuda a segurar o porta-amostra). A resistência está logo abaixo da tampa de tungstênio. O termopar está dentro desta tampa, a cerca de 0,1mm de sua superfície. A temperatura pode ser monitorada através de um Eurotherm, localizado no controlador do acessório de aquecimento. No controlador também se encontram os ajustes para a tensão a ser aplicada na sonda (é também possível aumentar a temperatura na sonda) e o motor da pequena bomba que faz circular a água utilizada para resfriar o scanner (na figura I-7 é possível ver o reservatório da bomba).

b) Microscopia de Varredura por Tunelamento

A Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM – Scanning Tunneling Microscopy) foi a primeira técnica de SPM a ser criada. Ela surgiu em 1981 no Laboratório da IBM, em Zurique, como resultado do trabalho de Gerd Binnig e Heinrich Rohrer [4], que foram agraciados com o Prêmio Nobel de Física de 1986 por esta invenção. O STM foi o primeiro equipamento experimental a gerar imagens com resolução atômica de superfícies no espaço real.

Teoria do STM ²

A técnica de STM se baseia no tunelamento de elétrons. Num metal ou semicondutor, os elétrons existem em níveis de energia, como o mostrado pelas áreas sombreadas no diagrama da figura I-9. Na interface entre o material e um isolante, ou mesmo o vácuo, existe uma barreira de energia (figura I-9a). Se um segundo metal ou semicondutor é colocado perto do primeiro e uma diferença de potencial é aplicada entre os dois, então a forma da barreira de energia é alterada e existe um fluxo de elétrons cruzando

² Esta seção é uma adaptação da referência [3]

a barreira (figura I-9b). Entretanto, na mecânica clássica, o elétron não pode viajar através da barreira a não ser que sua energia seja aumentada para um valor maior que E_{b1} , isto é, ele deve viajar por sobre a barreira, e não através dela. A mecânica quântica permite que um certo número de elétrons atravesse a barreira se a espessura z for pequena. As soluções da equação de Schroedinger dentro da barreira têm a forma:

$$\psi(z) = \psi(0)e^{-kz} \quad \text{com} \quad k = \frac{\sqrt{2m(V - E)}}{\hbar} \quad \text{(I-3)}$$

onde m é a massa de um elétron, \hbar é a constante de Planck, E é a energia do elétron e V é o potencial na barreira. A corrente de tunelamento I é proporcional à probabilidade que um elétron cruze a barreira e ela decai exponencialmente com a espessura z da barreira:

$$I \propto |\psi|^2 \propto e^{-2kz} \quad \text{(I-4)}$$

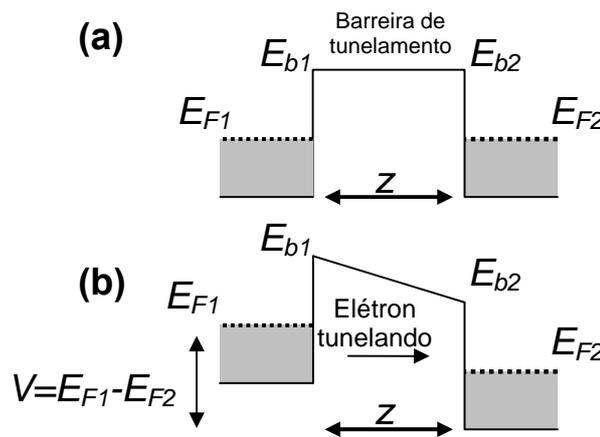


Figura I-9– Os níveis de energia em dois sólidos separados por uma barreira isolante ou por vácuo (a) sem tensão aplicada entre os sólidos e (b) com uma tensão aplicada. As energias dos elétrons nos sólidos são indicadas pelas áreas sombreadas até E_{F1} e E_{F2} , que são os níveis de Fermi para os respectivos materiais. A tensão aplicada é $V = E_{F1} - E_{F2}$, e z é a distância entre os dois sólidos.

Apenas elétrons com energias entre os níveis de Fermi dos dois materiais podem tunelar, de acordo com a restrição de que os elétrons devem estar num estado ocupado em um dos materiais e deve existir um estado desocupado no outro material.

Supondo uma densidade de estados constante na sonda e na amostra, a corrente de tunelamento pode ser escrita como:

$$I \propto \int_0^V e^{-Az\sqrt{\Phi-V'}} dV' \quad (\text{I-5})$$

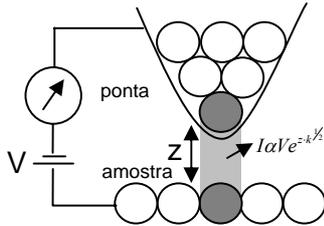


Figura I-10 - Desenho esquemático do princípio de funcionamento da técnica de STM. Os átomos da sonda e da superfície da amostra são indicados por círculos. Mais de 90% da corrente de tunelamento I provém da interação do último átomo da sonda com o átomo da superfície mais próximo.

onde z é a separação entre a ponta e a amostra, Φ é a função trabalho médio (~ 1 a 5 eV, para metais) e $A = 1,025 eV^{1/2} \text{Å}^{-1}$. A corrente é então exponencialmente dependente da separação entre a ponta e a amostra, isto é, um decréscimo de 1Å na separação irá aumentar a corrente por uma ordem de magnitude e um decréscimo de 2Å vai diminuir a corrente por duas ordens de magnitude. Com este nível de sensibilidade, a corrente de tunelamento pode ser usada para controlar a separação entre a ponta e a amostra com alta resolução vertical (figura I-10).

Além da Topografia

Logo depois da invenção do STM, Binnig *et al.*[4] relataram as primeiras imagens em resolução atômica. Na escala atômica, não é nem mesmo claro o que significa topografia. A definição mais razoável seria que topografia é o contorno de uma superfície com densidade de carga constante. Porém, não existe motivo pelo qual o STM deveria alcançar precisamente um contorno de uma densidade de carga constante, porque apenas os elétrons próximos ao nível de Fermi contribuem para o tunelamento, enquanto todos os outros elétrons abaixo do nível de Fermi contribuem para a densidade de carga. Assim, em algum nível, a interpretação das imagens de STM como topografia pode falhar.

O processo de tunelamento é ilustrado na figura I-9. A princípio, pode-se calcular diretamente o coeficiente de transmissão para um elétron incidente na barreira de vácuo.

Porém, tal cálculo não é factível para um modelo realista da ponta e da superfície. Felizmente, para separações típicas entre a ponta e a superfície (da ordem de 10Å núcleo a núcleo) o acoplamento entre ambas é fraco e o tunelamento pode ser tratado com a teoria de perturbação de primeira ordem.

Aproximação Hamiltoniana para o Tunelamento

Na teoria de perturbação de primeira ordem, a corrente é dada por:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} [f(E_\mu) - f(E_\nu)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu + V - E_\mu) \quad (\text{I-6})$$

onde $f(E)$ é a função de Fermi, V é a voltagem aplicada, $M_{\mu\nu}$ é o elemento da matriz tunelamento entre os estados ψ_μ e ψ_ν dos respectivos eletrodos e E_μ é a energia de ψ_μ . Para a maioria dos casos, as funções de Fermi podem ser substituídas pelos seus valores à temperatura zero Kelvin, isto é, funções degrau unitárias, onde o termo entre parênteses tem magnitude zero ou um. No limite de voltagens pequenas, esta expressão se simplifica ainda mais para:

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 V \sum_{\mu, \nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_f) \delta(E_\mu - E_f) \quad (\text{I-7})$$

Estas equações são bem simples. A única dificuldade real está em determinar os elementos da matriz $M_{\mu\nu}$. Bardeen [5] mostrou que esses elementos podem ser expressos como:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{S} \cdot (\psi_\mu^* \nabla \psi_\nu - \psi_\nu \nabla \psi_\mu^*) \quad (\text{I-8})$$

onde a integral é sobre qualquer superfície que esteja inteiramente dentro da região da barreira. Se escolhermos um plano para a superfície de integração e negligenciarmos a variação do potencial na região de integração, então a função de onda na superfície deste plano pode ser convenientemente expandida na forma de onda plana:

$$\psi = \int d\vec{q} a_{\vec{q}} e^{-\kappa_q z} e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}} \quad (\text{I-9})$$

onde z é a altura medida de uma origem conveniente na superfície, \vec{q} é o vetor de onda de Fourier (frequência espacial), $a_{\vec{q}}$ é o coeficiente correspondente à expansão e a constante de decaimento da equação (I-5) é:

$$k_q^2 = k^2 + |\vec{q}|^2 \quad (\text{I-10})$$

Uma expansão similar se aplica para o outro eletrodo, substituindo $a_{\vec{q}}$ por $b_{\vec{q}}$, z por $z_t - z$ e x por $x - x_t$. Aqui, x_t e z_t são as componentes lateral e vertical da posição da sonda.

Então, substituindo estas funções de onda na equação (I-8), obtem-se:

$$M_{\mu\nu} = \frac{-4\pi^2 \hbar^2}{m} \int d\vec{q} a_{\vec{q}} b_{\vec{q}}^* \kappa_q e^{-\kappa_q z_t} e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}_t} \quad (\text{I-11})$$

Portanto, $M_{\mu\nu}$ (e assim I) depende fortemente das funções de onda da sonda e da amostra.

Se a sonda puder ser descrita como uma fonte puntual de corrente, então a equação (I-7) pode ser escrita como:

$$I \propto \sum |\psi_v(r)|^2 \delta(E_v - E_F) \equiv \rho(r, E_F) \quad (\text{I-12})$$

Ou seja, a corrente é proporcional à densidade local de estados (LDOS) na energia de Fermi da amostra.

Para semicondutores, com $eV \ll \Phi$, a equação (I-12) pode ser simplificada para:

$$I \propto \int_{E_F}^{E_F+V} \rho(r, E) dE \quad \text{ou} \quad \frac{dI}{dE(V)} \propto \rho(r, E) \quad (\text{I-13})$$

Ou seja, a corrente é sensível à variação espacial da LDOS dos semicondutores.

Como $I(\text{STM}) \propto \rho(r, E_F)$, pode-se utilizar o STM para acessar a LDOS das amostras, ou seja, é possível fazer espectroscopia.

Espectroscopia com STM³

Existem diferentes maneiras de se fazer espectroscopia utilizando-se o STM. Aqui serão descritas sucintamente duas das principais técnicas.

³ Embora as técnicas de espectroscopia não tenham sido empregadas no decorrer deste trabalho, esta seção figura aqui como forma de exemplificar mais uma das possibilidades de aplicação do STM.

Imagem de STM Dependente da Voltagem

A maneira mais simples de se obter informação espectroscópica de uma amostra é coletar imagens de STM de forma usual, utilizando-se diferentes voltagens para cada imagem e comparando-se os resultados. Quando uma voltagem V é aplicada a amostra (com a ponta aterrada), apenas os estados com energias entre E_F e E_F+eV irão participar do tunelamento. O sinal e a magnitude da voltagem vão então determinar quais estados contribuirão para a formação da imagem (figura I-11).

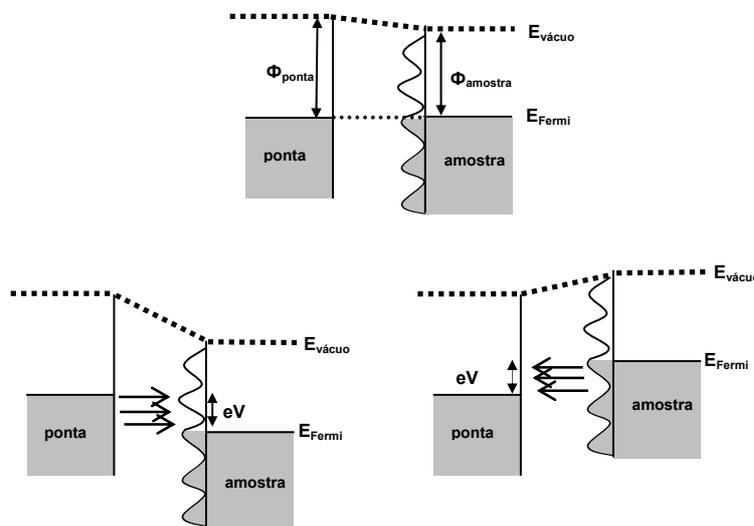


Figura I-11 – Diagrama esquemático para os níveis de energia no STM (ref [6])

Técnicas de Modulação

A técnica de modulação mais comum é a espectroscopia de varredura por tunelamento (STS). Essa técnica envolve a superposição de uma modulação senoidal de alta frequência $V_{mod}\omega_{mod}$ à voltagem constante V_{dc} aplicada entre a ponta e a amostra. A componente ac da corrente de tunelamento é medida com um lock-in, com o sinal de entrada dando diretamente $dI/dV|_{V=V_{dc}}$. Da equação I-13, quando a LDOS da ponta é constante, pode-se provar que:

$$\frac{dI}{dV} \cdot \frac{V}{I} \propto \rho_s(r, eV) \quad (\text{I-14})$$

Mantendo a distância entre a ponta e a amostra constante e variando-se a tensão aplicada, pode-se gravar a corrente de tunelamento como função da voltagem aplicada.

Modos de Operação

Para produzir imagens, o STM pode ser operado em dois modos. Para imagens com corrente constante, um mecanismo de feedback é habilitado de modo a manter a corrente constante enquanto uma tensão constante é aplicada entre a ponta e a amostra (figura I-12a). Como visto na equação I-3, essas condições exigem uma separação constante entre a ponta e a amostra. Enquanto a ponta varre a superfície, sua posição vertical é alterada, de modo a manter a separação constante. O movimento em todas as três direções (x , y e z) é controlado por elementos piezelétricos. Pequenas voltagens aplicadas a um tubo de varredura piezelétrico fazem com que a ponta varra a superfície e o sinal da voltagem é direcionado ao elemento piezelétrico z . O sinal necessário para alterar a posição vertical da ponta é a imagem, que representa um contorno das densidades de carga constantes da superfície. Alterando o valor da corrente (“set point”) ou a tensão aplicada, produzem-se contornos com diferentes densidades de carga. Um modo alternativo de se produzir imagens é o modo de operação em que a altura e a tensão aplicada são mantidas constantes (figura I-12b). Uma variação na corrente aparece enquanto a ponta varre a superfície porque a estrutura topográfica varia a separação ponta-amostra. Nesse caso, a corrente é a imagem e pode ser relacionada à densidade de carga. Existem vantagens inerentes a ambos os modos de operação; o primeiro produz contraste diretamente relacionado aos perfis de densidade de carga eletrônica, enquanto o último faz com que para velocidades de varredura mais elevadas, o tempo de resposta não seja limitado pela velocidade do sistema de feedback. Imagens com resolução atômica só são possíveis sob condições ótimas da ponta e da amostra. Separações grandes entre ponta e amostra e pontas sujas têm o efeito de produzir

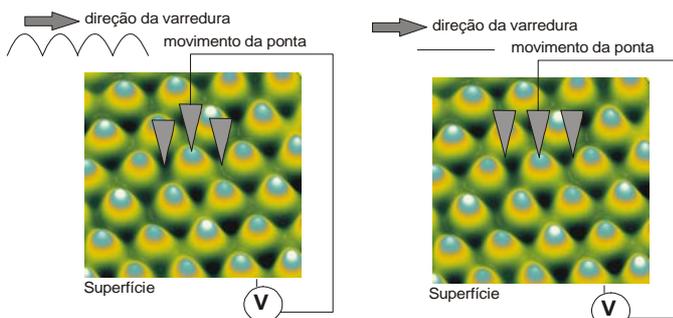


Figura I-12 – STM. Uma tensão é aplicada entre a amostra e a ponta. Enquanto a ponta vai da esquerda para a direita, (a) a ponta é movimentada verticalmente para manter a corrente constante ou (b) a posição vertical é mantida constante e corrente varia.

imagens com pior resolução.

O contraste em qualquer imagem de STM é a convolução da estrutura eletrônica da amostra e da estrutura eletrônica da ponta. É apenas quando a contribuição da ponta é mínima que a variação de contraste na imagem pode ser atribuída às propriedades eletrônicas da amostra. Felizmente, essa condição pode ser facilmente encontrada em muitos materiais; portanto, a equação (I-3), em que essa suposição é implícita, é geralmente uma aproximação razoável.

O STM

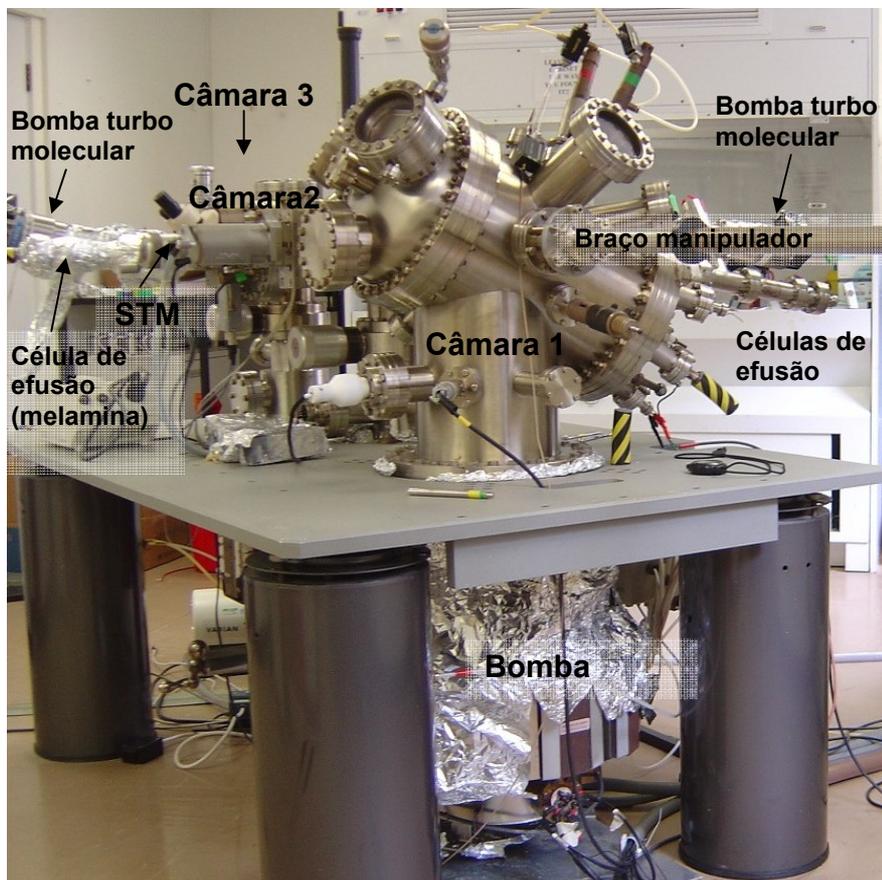


Figura I-15 - STM de ultra-alto vácuo em Nottingham

O STM utilizado em Nottingham é da Oxford Instruments (antiga W A Technology), e encontra-se montado dentro de um sistema de UHV (apêndice A, figuras I-15 e 16a). A ponta é colocada num tubo de varredura piezométrico, com o posicionamento

macroscópico feito por três motores slip-stick, como descrito anteriormente. O isolamento de vibrações é feito por duas molas que isolam a cabeça do STM do restante do sistema (figura I-16b).

A figura I-16c mostra um diagrama esquemático de um porta-amostras usado para a preparação de amostras e para a colocação destas no STM. A amostra é presa num disco de safira (isolante) por dois cliques de tântalo, que também servem de contatos elétricos para o aquecimento da amostra (em corrente contínua). Os cliques também servem como contato para a tensão a ser aplicada no STM. Os dois contatos são conectados a placas de bronze atrás do porta-amostra, que se encaixam com as conexões elétricas quando o porta-amostra é posto num dos braços manipuladores para ser aquecido ou quando ele é posto no STM. Os suportes laterais e os orifícios nas placas semicirculares são conectados com encaixes complementares nos braços manipuladores permitindo que a amostra possa ser movimentada facilmente entre as várias câmaras.

O software e a eletrônica que controla o STM foram desenhados e construídos na própria universidade, pelo então aluno de doutorado Martin Humphry [7]. Um esquema simplificado do sistema de controle é mostrado na figura I-17. A corrente de tunelamento, tipicamente da ordem de $0,1\text{nA}$, é convertida para uma voltagem por um conversor I-V. Para evitar a interferência de ruídos, o conversor é posicionado bem próximo ao STM, antes que o sinal seja passado para a eletrônica controlada pelo computador. A voltagem é convertida para um valor digital e usando um processador de sinal digital (digital signal processor – DSP) é comparado a um set point pré-definido pelo usuário. Qualquer modificação necessária na voltagem em z para manter a corrente constante é calculada usando um software baseado num algoritmo de feedback proporcional-integral. O sinal de feedback é superposto sobre uma forma de onda que controla o rastro da sonda e é enviado para amplificadores de alta voltagem que são conectados aos quatro quadrantes do tubo de varredura. A voltagem z é armazenada em cada um dos 256×256 pontos da medida e é convertida em um valor na escala em tons de cinza em que a imagem é feita.

A aproximação da ponta até o regime de tunelamento é feita usando uma rotina de software automatizada. Isso ajuda a prevenir colisões entre a sonda e a amostra que podem acontecer quando a aproximação é feita de forma manual. A ponta é primeiramente movida até cerca $0,1\text{mm}$ de distância da superfície, com a ajuda de um microscópio óptico acoplado

ao sistema. A voltagem em z é então automaticamente rampada, movendo a ponta em direção à superfície, enquanto a corrente de tunelamento é constantemente monitorada. Se uma corrente maior do que a definida pelo usuário é detectada, a rampa é interrompida e o feedback loop é acionado. Se entretanto nenhuma corrente é detectada, mesmo que a extensão do tubo de varredura seja máxima, o tubo é retraído e os motores slip-stick movem o tubo para frente uma distância um pouco menor que $\sim 1\mu\text{m}$, que é a capacidade de deslocamento do tubo. O processo é então repetido até que a corrente de tunelamento seja medida.

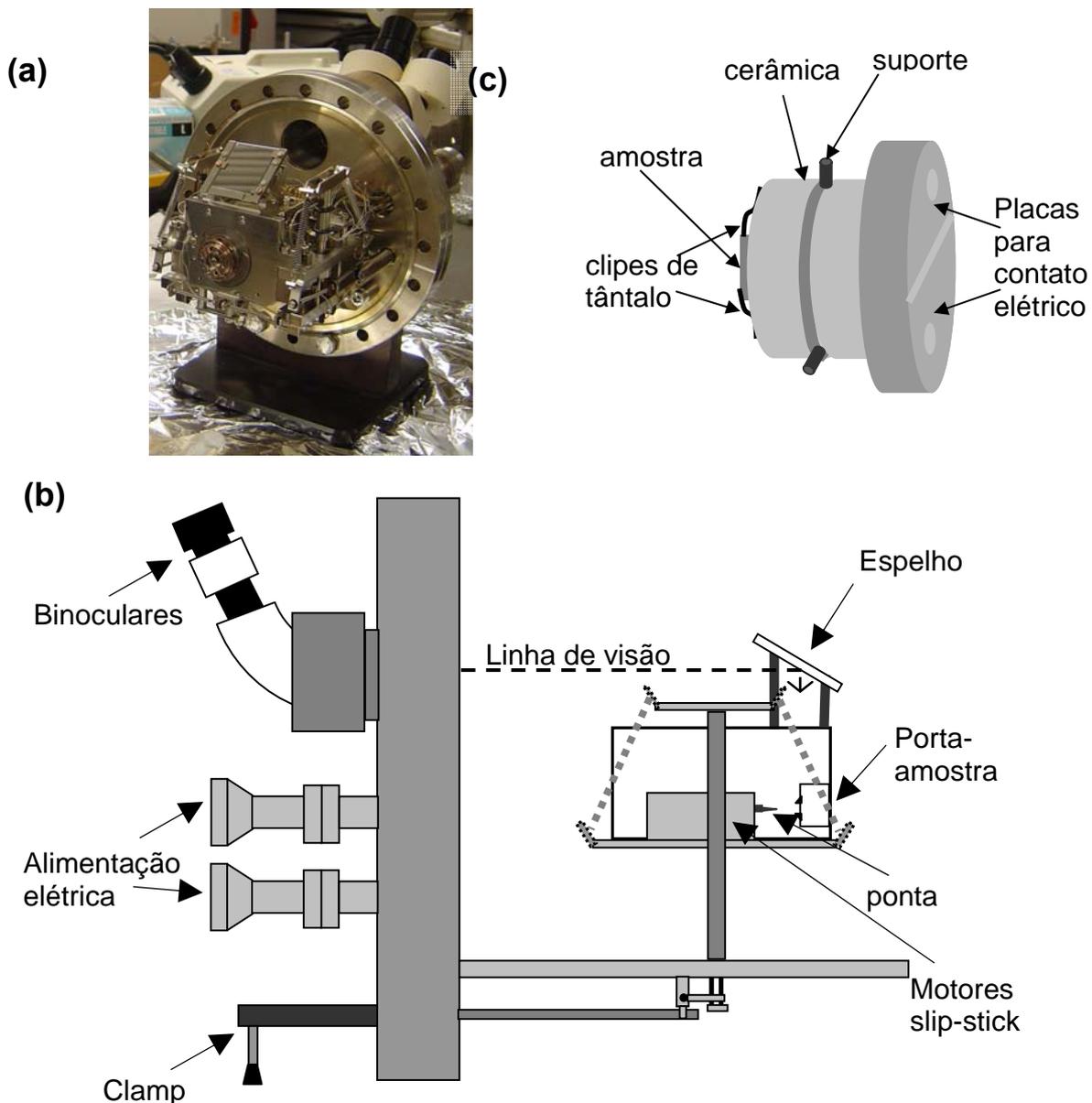


Figura I-16 – a) STM; b) Diagrama esquemático do STM; c) Diagrama esquemático do porta-amostra.

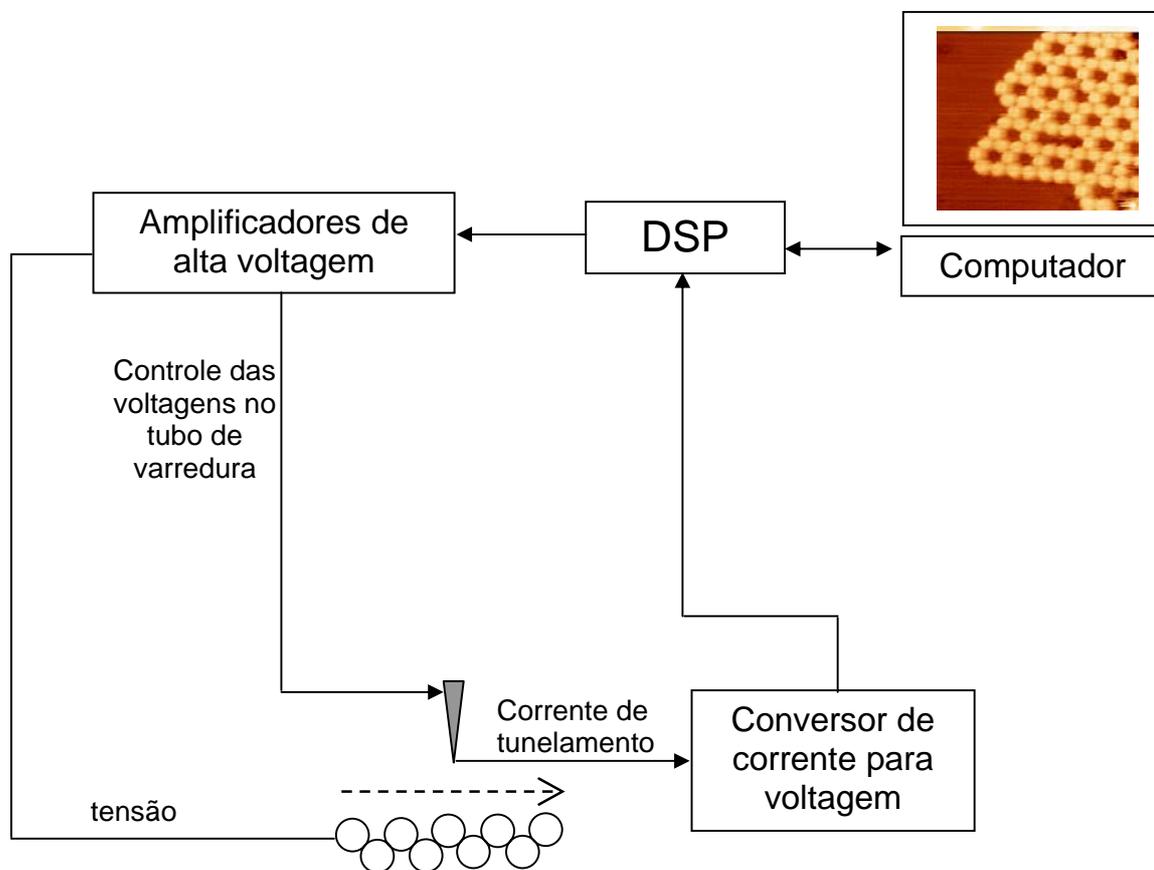


Figura I-17 – Sistema de controle do STM

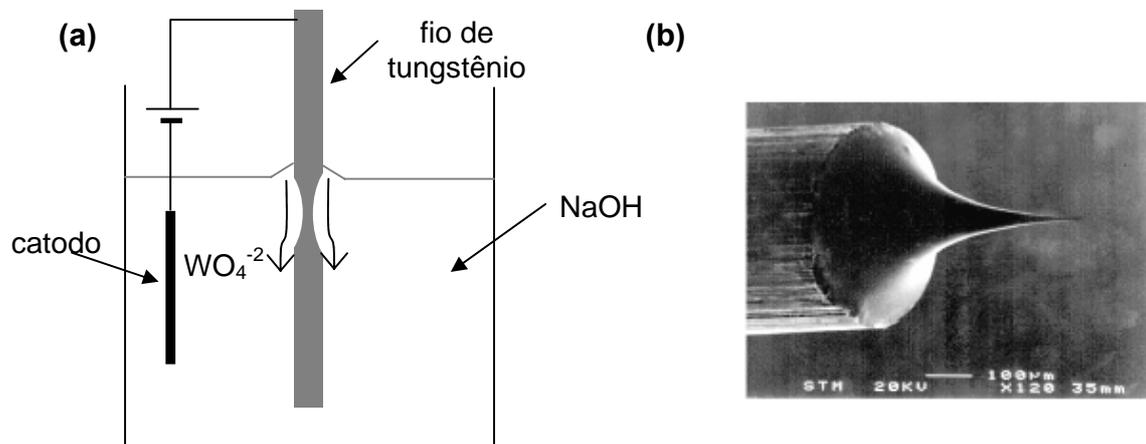
Preparação da Ponta

A extrema sensibilidade da separação ponta-amostra, descrita anteriormente, sugere que uma ponta ideal deve ser tão fina quanto apenas um átomo em sua extremidade. Átomos subsequentes, a apenas alguns ângstrons de distância da superfície, terão uma contribuição desprezível para a corrente de tunelamento total. Para o ambiente UHV o material mais comum para a ponta é o tungstênio (W) que pode sofrer um processo de etching para a formação de uma ponta bem fina.

As pontas usadas no grupo de Nano Ciência de Nottingham são feitas a partir de um fio de W, de cerca de 0,5mm de diâmetro, preso a um pequeno suporte (o “tip nut”) que é

aparafusado no tubo de varredura. O fio passa por um processo de etching eletroquímico numa solução aquosa 3M de NaOH [8]. Durante o etching, WO_4^{-2} é formado e afunda ao redor do fio protegendo a parte de baixo de ser corroída. Portanto, o etching mais forte ocorre no menisco, onde o fio se afina e por fim se quebra com o próprio peso, formando assim uma ponta bastante fina (figura I-18). Um produto indesejável do processo de etching é a camada de óxido que se forma sobre a ponta. Essa camada pode ser removida por bombardeamento de elétrons em vácuo. Esse processo é realizado no load-lock, aplicando-se uma tensão de ~ 1 kV à sonda, em frente a um filamento de tungstênio incandescente.

Apesar de extremamente finas, as pontas feitas pelo processo de etching têm tipicamente um raio de curvatura de mais de 100nm na extremidade. Frequentemente isso resulta tunelamento que vem de mais átomos que não apenas o único átomo descrito anteriormente, fazendo com que as imagens apresentem vários artefatos e baixa resolução. Para modificar a forma da ponta, podem ser aplicadas voltagens da ordem de ~ 50 V, por curtos períodos de tempo (25ms). Esses pulsos de alta voltagem provocam o reordenamento dos átomos da extremidade ou fazem com que o excesso de material seja removido da ponta. Vários pulsos podem ser aplicados, até que a resolução atômica seja conseguida.



Fontes de Deposição

As fontes de deposição utilizadas no sistema de vácuo são conhecidas como células de efusão de Knudsen (K-cells). Elas consistem em cadinhos de tântalo rodeados por um elemento resistivo. A fonte de tensão (ou corrente) para a K-cell é ligada a um controlador Eurotherm que mantém a temperatura na célula e dessa forma, a taxa de sublimação, usando uma rotina de feedback PID.

c) Outras técnicas de SPM

Várias outras técnicas de SPM ainda poderiam ser descritas aqui, tais como: Microscopia de Contraste de Fase (PCM – Phase Contrast Microscopy), Microscopia de Força Magnética (MFM - Magnetic Force Microscopy), Microscopia de Força Elétrica (EFM - Electric Force Microscopy), Microscopia de Varredura Térmica (SThM - Scanning Thermal Microscopy), Microscopia de Varredura de Campo Próximo (SNOM ou NSOM – Near-field Scanning Optic Microscopy) , entre outras. Porém, uma descrição mais cuidadosa de cada uma dessas técnicas foge aos objetivos deste texto.

2. Difração de Raios X

Através das técnicas de AFM pode-se determinar apenas a estrutura superficial de materiais. Se o que se deseja é estudar a estrutura interna, faz-se necessário o uso de uma técnica de espalhamento, como por exemplo o espalhamento de raios X [9].

Num dado material, os principais responsáveis pelo espalhamento de raios X são os elétrons. Na difração, cada elétron funciona como um centro espalhador de raios X. [10].

A intensidade do raio X espalhado é dada pelo quadrado do espalhamento de todos os átomos considerando suas respectivas posições:

$$I(\vec{q}) \propto \left| \sum_j Z_j e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \right|^2 . \quad (\text{I-15})$$

Esta intensidade também pode ser entendida como sendo proporcional à transformada de Fourier da densidade eletrônica:

$$I(\vec{q}) \propto \left| \int \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \right|^2, \quad (\text{I-16})$$

onde $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$ é a transferência de momento depois do espalhamento, Z_j é o número atômico de cada átomo da molécula e $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica. Num filme composto de várias camadas, a interferência apresenta um pico sempre que $q_z = 2\pi n/d$, onde d é a distância que se repete na direção z e n é um número inteiro. A forma da intensidade em função de q_z pode ser analisada para se determinar a estrutura vertical do filme. Tipicamente isto é feito em $q_x = q_y = 0$.

A condição em que $q_x = q_y = 0$ é chamada condição de refletividade, condição 2θ - θ ou condição especular. Esta condição é alcançada olhando-se apenas para a parte do feixe espalhada pela amostra vinda do próprio feixe e mantendo o ângulo de incidência igual ao ângulo de reflexão durante toda a medida (figura I-19).

Note que a magnitude do vetor de onda não muda depois da reflexão; o espalhamento é completamente elástico. Nesta geometria, as componentes x e y do feixe incidente e do feixe refletido se anulam quando calcula-se a transferência de momento, restando apenas a componente z (figura I-19a). Como é razoavelmente difícil alterar o ângulo de incidência do feixe de raios X, o que se faz para alterar a magnitude de q_z é inclinar a amostra, ajustando ao mesmo tempo o detetor, de maneira que o ângulo 2θ (ângulo do detetor) seja sempre igual a duas vezes o ângulo θ (ângulo da amostra). Desta forma a condição de refletividade é mantida (o ângulo de incidência permanece igual ao ângulo de reflexão).

Nesta geometria, q_z pode ser calculado pelo ângulo do detetor como:

$$q_z = |\vec{k} - \vec{k}_0| = 2k_z = 2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta \right) = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta, \quad (\text{I-17})$$

onde \vec{k}_0 e \vec{k} são os vetores das ondas incidente e refletida, λ é o comprimento de onda dos Raios X e θ é o ângulo de incidência dos raios X. Os dados de difração e de refletividade são usualmente apresentados em função de q_z ou como função de 2θ como o ângulo do detetor, 2θ , está definido.

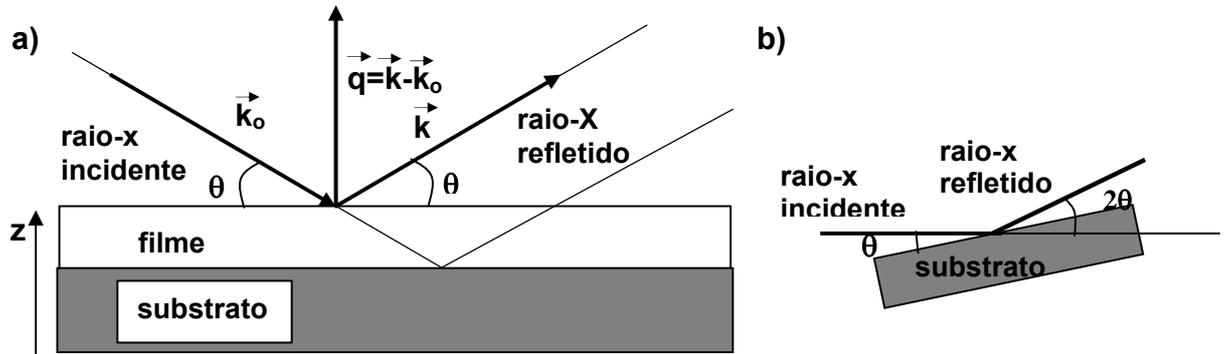


Figura I-19 - Geometria da refletividade. **a)** Vetores de onda incidente e refletida (\vec{k}_0 e \vec{k}) e a transferência de momento (q_z). Note que q é perpendicular ao substrato e que os ângulos de incidência e de reflexão são os mesmos. Perceba também o feixe incidente e o feixe refletido: eles formam um padrão de interferência. **b)** Método real para variar o ângulo de incidência e

A difração de raios X é utilizada quando se tem uma amostra com milhares de camadas moleculares. Neste trabalho os ajustes para uma amostra desse tipo, ou seja, um cristal, foram feitos baseados em (I-15) da seguinte forma:

$$I(\vec{q}) \propto \left| \sum_{m=1}^{NA_T} Z_m e^{iqr_m} \right|^2, \quad (\text{I-18})$$

onde NA_T é o número total de átomos da estrutura, Z é o número atômico destes átomos⁴, q é o momentum e r é a distância entre os átomos (projetada no eixo z , uma vez que deve ser levado em conta que as moléculas podem estar inclinadas em relação a esse eixo). Separando o somatório:

$$I(\vec{q}) \propto \left| \sum_{j=1}^{NC} \sum_{m=1}^{NA} Z_m e^{iq \cdot r_{m+NA \cdot j}} \right|^2 = \left| \sum_{j=1}^{NC} \sum_{m=1}^{NA} Z_m e^{iq \cdot (r_m + j \cdot D)} \right|^2 \quad (\text{I-19})$$

onde NC é o número de camadas moleculares, NA é o número de átomos dentro desta camada ($NA \cdot NC = NA_T$) e D é a espessura da camada.

⁴ Deve ser ressaltado que na verdade, Z_m é o número atômico total dos átomos que se encontram na posição r_m . Ou seja, é a soma dos números atômicos de todos os átomos que se encontram na mesma posição em z .

Assim, chega-se finalmente à forma final do ajuste:

$$I(\vec{q}) = K.I_f.I_e , \quad (\text{I-20})$$

$$I_f = \left| \sum_{j=1}^{NC} e^{iq \cdot j \cdot D} \right|^2 , \quad (\text{I-21})$$

$$I_e = \left| \sum_{m=1}^{NA} Z_m e^{iq \cdot r_m} \right|^2 . \quad (\text{I-22})$$

K é uma constante multiplicativa. O segundo termo representa o *fator de forma* (eq. I-21) e o terceiro termo, o *fator de estrutura* (eq. I-22).

3 . Espectroscopia de Infravermelho⁵

De uma forma geral, a espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos principais objetivos determinar os níveis de energia de átomos e ou moléculas. No caso da radiação infravermelha, as energias envolvidas estão diretamente relacionadas com os estados vibracionais moleculares. Quando uma onda na faixa do infravermelho tem uma energia igual à diferença de energia entre dois estados vibracionais, há uma forte absorção da radiação pelo material. Medindo-se esta absorção, tem-se o espectro de absorção no infravermelho e daí podem-se obter informações a respeito das ligações químicas e grupos moleculares.

a) Moléculas Diatômicas

A força de interação entre dois átomos quando estes estão ligados, de modo a formar uma molécula, pode ser repulsiva ou atrativa, dependendo da distância entre os dois. Um modelo muito estudado e utilizado como primeira aproximação para estas interações é o oscilador harmônico. Apesar de idealizado, este modelo apresenta os níveis de energia

⁵ Esta seção é uma adaptação da referência 11 (com exceção da seção d), baseada na referência 14)

quantizados representando os vários estados vibracionais, o que permite entender de forma bastante simplificada a absorção ou emissão no infravermelho em moléculas reais.

O Hamiltoniano para um oscilador harmônico na representação de coordenadas é:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \psi}{\partial q^2} + \frac{kq^2}{2} \cdot \psi = E \psi \quad (\text{I-23})$$

onde μ é a massa reduzida do sistema e q é a distancia entre os dois átomos.

As soluções deste Hamiltoniano são [5]:

$$\psi_n(q) = N_n \cdot H_n(\sqrt{\alpha} \cdot q) \cdot \exp\left(\frac{-\alpha q^2}{2}\right) \text{ com } \alpha = \frac{2\mu}{\hbar^2} \cdot E \quad (\text{I-24})$$

onde N_n é um fator de normalização e $H_n(\sqrt{\alpha} \cdot q)$ são os polinômios de Hermite [12] de grau n . Os auto-valores correspondentes são:

$$E = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} (1/2+n) = h\nu(1/2+n). \quad (\text{I-25})$$

Para uma transição entre dois estados consecutivos deste sistema, poderá haver absorção ou emissão de um fóton com energia $h\nu$.

O Hamiltoniano do sistema prevê apenas a existência dos níveis energéticos, não dizendo nada a respeito das transições entre os níveis. Algumas considerações a respeito das condições para que uma transição realmente ocorra devem ser feitas.

b) Regras de Seleção

Classicamente, a interação de uma onda eletromagnética com um meio material se deve à distribuição de cargas nesse meio material. Para que ocorra absorção ou emissão de uma onda eletromagnética em um meio material, é necessário que o momento de dipolo elétrico μ devido à distribuição de cargas no material possa variar e que possua a mesma frequência natural de oscilação da onda eletromagnética.

O oscilador harmônico, descrito na seção anterior, apresenta uma única coordenada generalizada. Desta forma, o momento de dipolo pode ser expandido na coordenada q :

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (\text{I-26})$$

onde μ_0 é o momento de dipolo permanente. Os próximos termos da expansão podem ser desprezados porque apenas pequenos deslocamentos são considerados. Para ocorrer absorção ou emissão é necessário que $(d\mu/dq)_0 \neq 0$ para pelo menos uma das componentes μ_x, μ_y, μ_z .

De acordo com a mecânica quântica, a transição entre dois estados ψ_m e ψ_n é descrita pelo momento de transição do dipolo (Regra de Ouro de Fermi).

$$\mu_{mn} = \int \psi_m \mu \psi_n d\tau \quad (\text{I-27})$$

Expandindo em série de Taylor:

$$\mu_{mn} = \mu_0 \int \psi_m \psi_n d\tau + \left(\frac{d\mu}{dq} \right)_0 \int \psi_m q \psi_n d\tau \quad (\text{I-28})$$

Como $m \neq n$ na primeira integral da equação I-26, ψ_m e ψ_n são diferentes e como as auto funções diferentes de um Hamiltoniano são ortogonais, esta integral é igual a zero. Para o segundo termo ser diferente de zero, devem ser satisfeitas as seguintes condições:

$$(d\mu/dq)_0 \neq 0 \quad \text{e} \quad \int \psi_m q \psi_n d\tau \neq 0 \quad (\text{I-29})$$

A primeira condição é idêntica à condição clássica. Já a segunda condição é uma propriedade derivada da mecânica quântica e para sua validade é necessário que $\psi_m q \psi_n$ seja uma função par, ou seja, o produto $\psi_m \psi_n$ deve ser uma função ímpar, o que implica em $m-n=\pm 1$. Sendo m o estado inicial e n o estado final, o sinal “+” representa uma emissão e o sinal “-” representa uma absorção.

c) Moléculas Poliatômicas

Para uma molécula com N átomos, são observados $3N$ graus de liberdade, pois cada átomo pode se mover nas três direções (x, y, z). Como as vibrações são graus de liberdade

internos da molécula, deve-se então desprezar os graus de liberdade externos para obter o número de modos normais de uma molécula. Sendo a molécula não-linear, seis são os graus de liberdades externos, três para rotação e três para a translação. No caso de moléculas lineares, existem apenas dois graus de liberdade para rotação. Portanto, uma molécula linear com N átomos pode apresentar $3N - 5$ modos normais de vibração e uma molécula não-linear pode apresentar $3N - 6$ modos normais de vibração.

Geralmente, não se podem observar todos os modos em espectros de infravermelho. Apenas os modos que apresentam variações no momento de dipolo podem ser observados e as outras vibrações são denominadas inativas. Há também a possibilidade de se observar os harmônicos e as bandas de combinação das vibrações. Os harmônicos apresentam uma frequência igual a um número inteiro vezes a frequência fundamental da vibração. As combinações podem apresentar uma soma ou diferença das frequências fundamentais e dos harmônicos. Mas, em espectros de infravermelho, os harmônicos e as combinações apresentam uma atividade menor.

Um exemplo de molécula linear é a molécula de CO_2 , onde o número de modos normais será: $3N - 5 = 3 \times 3 - 5 = 4$, e estão representados por ν_1 , ν_2 , ν_3 e ν_4 na figura I-20. O modo ν_1 não apresenta variação no momento de dipolo elétrico, pois o centro de carga negativa permanece inalterado devido à vibração simétrica dos oxigênios, assim este é um modo inativo no infravermelho. Os modos ν_3 e ν_4 são idênticos por isso são degenerados, ou seja, apresentam a mesma frequência de vibração.

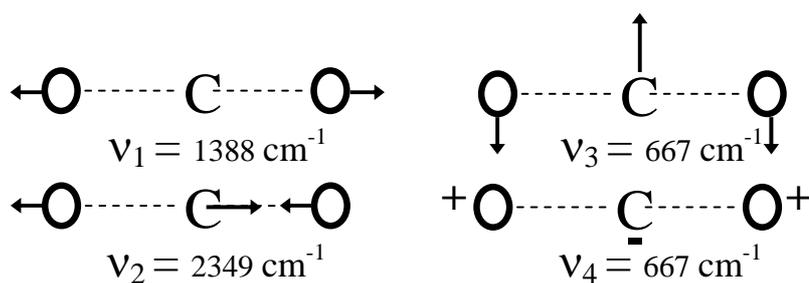


Figura 1-20 – Vibrações da molécula de dióxido de carbono. ν_1 e ν_3 são estiramentos simétricos e assimétricos respectivamente; ν_3 e ν_4 são deformações. Os sinais + e - indicam, respectivamente, deslocamentos para fora e dentro do plano do papel.

Um exemplo de molécula não-linear é a água, H_2O . O número de modos normais será: $3N - 6 = 3 \times 3 - 6 = 3$, e estão representados por ν_1 , ν_2 , e ν_3 na figura I-21. As três vibrações da molécula de água apresentam variação no momento de dipolo, então as três vibrações são ativas.

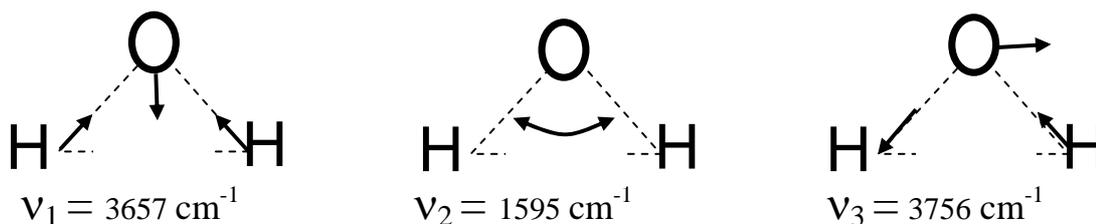


Figura 1-21 – Vibrações da molécula de água. ν_1 e ν_3 são estiramentos simétricos e assimétricos respectivamente; ν_2 é uma deformação.

Para moléculas maiores não apenas o número de modos aumenta, mas também a dificuldade de se determinar estes modos. A solução é então comparar espectros complexos com espectros de moléculas mais simples e, como primeira aproximação, consideram-se as ligações entre vizinhos e/ou grupos funcionais. Na maioria das vezes, grupos funcionais e ligações químicas originam bandas características, podendo assim ser identificados dentro de espectros mais complexos. Exceções são observadas quando a configuração eletrônica e, conseqüentemente, a constante de força da ligação são alteradas pela presença de outros vizinhos.

Para identificar os modos normais aos quais as bandas características estão associadas, normalmente é usada a simbologia mostrada na figura I-22. Podem-se dividir os modos normais em modos onde variam o comprimento da ligação, estiramentos (“*stretching*”); e modos onde os ângulos das ligações variam, deformações (“*bending*”). Os estiramentos se dividem em simétrico ν_s e assimétrico ν_{as} . As deformações se dividem em “*rocking*” ρ , “*scissoring*” σ , “*wagging*” ω , “*twisting*” τ [13].

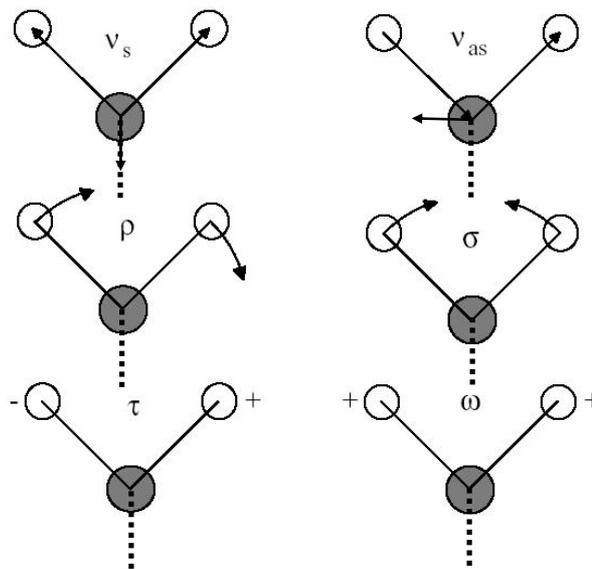


Figura 1-22 – Vibrações em uma molécula poliatômica.

d) ATR/IR

A técnica de Infravermelho (IR) utilizada neste trabalho foi a Espectrometria de Reflexão Interna ou Reflexão Total Atenuada (internal reflection spectrometry or attenuated total reflectance infrared – ATR/IR). Esta técnica pode fornecer informações importantes sobre a estrutura química de filmes finos e membranas. Antes de se coletar os espectros, um filme do material que se deseja estudar é depositado sobre o que se chama elemento de reflexão interna (internal reflection element – IRE). O IRE é um cristal transparente ao IR, com elevado índice de refração. Este cristal é cortado de tal modo que o feixe de luz que o atravessa sofre várias reflexões internas em suas superfícies antes de deixá-lo (figura I-23).

A cada reflexão interna, a radiação IR explora uma região estreita ($\sim 1 \mu\text{m}$) além da superfície do cristal (onda evanescente). Se nesta região existe ar ou vácuo, o feixe de luz não perde energia fora do cristal. Se por outro lado um material com bandas de absorção na região espectral do feixe for colocada em íntimo contato com uma das superfícies do cristal, haverá perda de energia da onda evanescente para as frequências destas bandas. É graças ao fenômeno das ondas evanescentes que se torna possível coletar os espectros de

amostras colocadas em contato com o IRE, possibilitando conhecer e caracterizar as estruturas destes filmes.

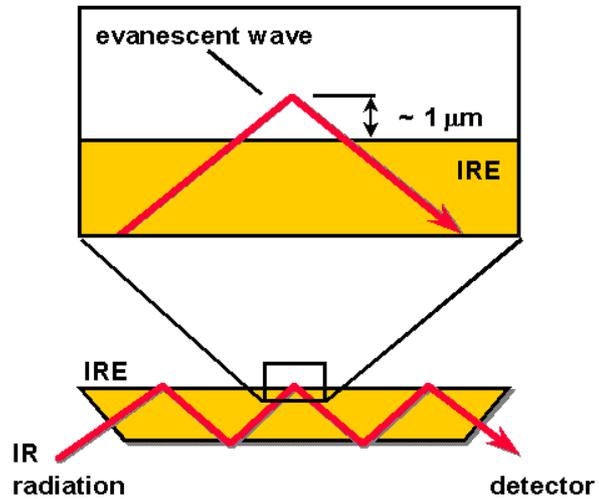


Figura I-23 – Reflexão interna total na interface de um elemento de reflexão interna (IRE). A profundidade de penetração da onda evanescente é de aproximadamente $1 \mu\text{m}$.

Referências do Capítulo I

- [1] R. Howland e L. Benatar, *A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy*, Park Scientific Instruments (1996).
- [2] E. F. Chinaglia, *Caracterização Estrutural de Filmes Finos do grupo IV-B Depositados por Sputtering Magnetron* (tese de doutorado), USP (2002);
- [3] D. A. Bonnel *et al*, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy – Theory, Techniques and Applications*, John Wiley & Sons (2001);
- [4] G. Binnig, H.Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1972 (1986);
- [5] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961);
- [6] J. A. Theobald, *Self-Assembly of Hydrogen-Bonded Molecular Traps*, School of Physics and Astronomy – University of Nottingham (2004);
- [7].M. J. Humphry, R. Chettle, P. J. Moriarty, M. D. Upward, and P. H. Beton, *Rev. Sci. Instrum.*, **71**, 1698 (2000);
- [8] R. Zhang and D. G. Ivery, *J. Vac. Sci. Tech. B*, **14**, 1 (1996);
- [9] L. G. Parratt, *Physical Review* **95**,359 (1955);
- [10] B.E. Warren, *X-Ray Diffraction* (capítulo 1), Dover Publications, New York (1969);
- [11] B. S. Archanjo, *Nanofitas e Nanofilamentos Auto-Construídos a Partir do Ácido Metilfosfônico*, Departamento de Física – UFMG (2005);

[12] M. L. Boas, *Mathematical Methods in the Physical Sciences*, John Wiley & Sons (1966);

[13] M. Tsuboi, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 1351 (1957);

[14] http://www.micromemanalytical.com/ATR_Ken/ATR.htm

CAPÍTULO II

Materiais e Métodos

Ao longo deste trabalho, vários substratos e moléculas orgânicas foram estudados. Este capítulo apresenta alguns detalhes sobre os materiais estudados bem como os métodos utilizados para a preparação das amostras.

1. Substratos

a) Mica

A mica foi utilizada como substrato para as medidas de AFM e para as medidas de aquecimento *ex situ* e *in situ* dos Ácidos Fosfônicos estudados nos capítulos III e IV. Ela foi escolhida como substrato porque, além de ser um substrato polar e facilmente clivável (pode-se clivá-la usando fita adesiva comum), ela forma uma superfície atômica plana, ideal para medidas de AFM. Além disso, para as medidas de aquecimento ela é ideal, por ser um excelente condutor de calor. A figura II-1a apresenta uma amostra típica de mica, tal como as utilizadas nos experimentos relatados neste trabalho e a figura II-1b apresenta uma imagem de AFM de resolução atômica da sua superfície.

Existem vários tipos de mica: biotita, muscovita, lepdolita, flogopita e ilita. A mica utilizada neste trabalho foi a muscovita. Este tipo de mica é o que apresenta menor contaminação no plano de clivagem, o que a torna muito procurada e por isso, a mais comercializada. Sua estrutura está representada na figura II – 2.

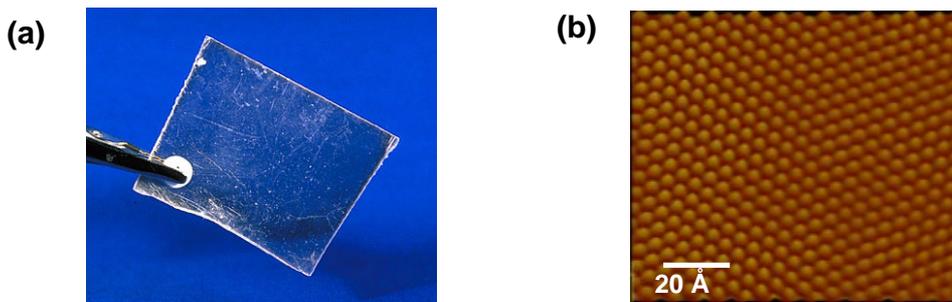


Figura II-1 – a)Exemplo típico de uma amostra de mica, b) Imagem de AFM de resolução atômica da superfície da mica.

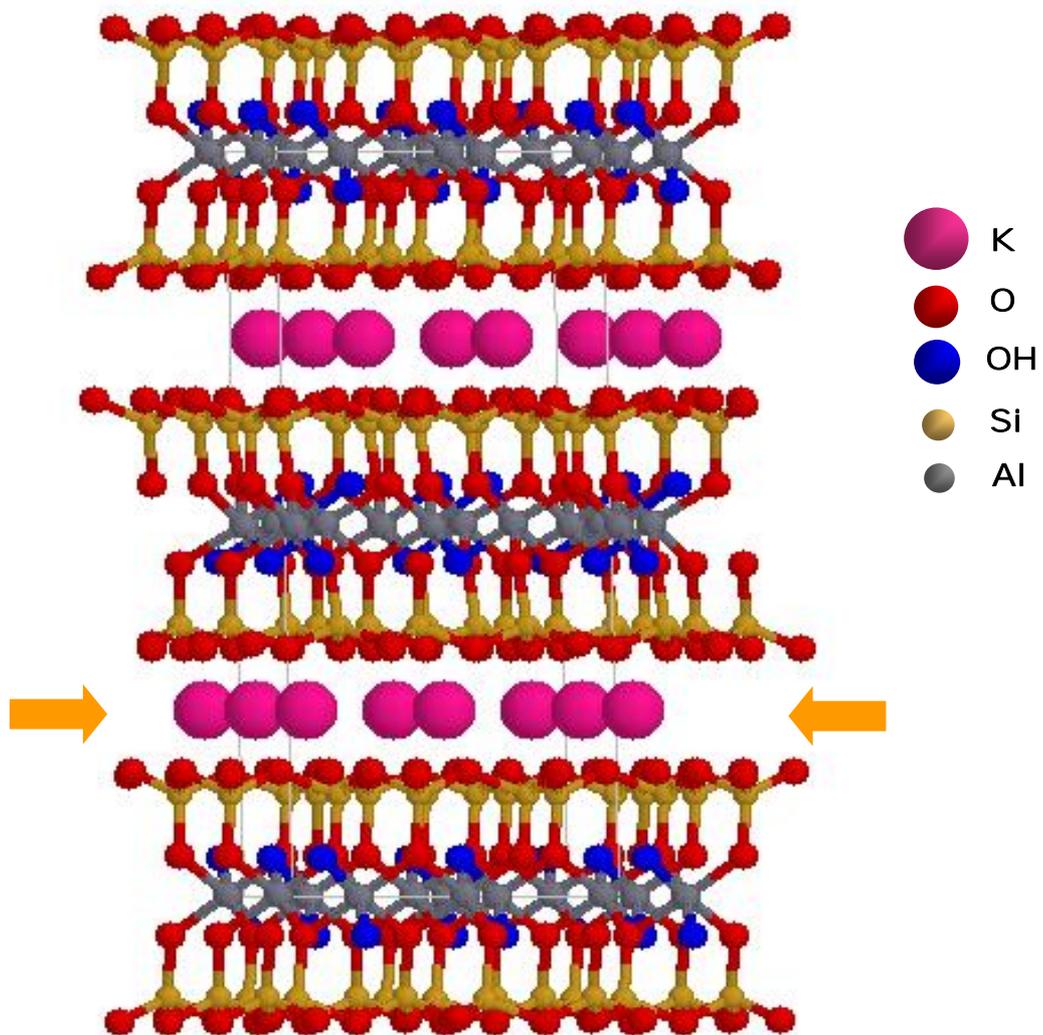


Figura II-2 – Estrutura atômica da mica. As setas indicam o plano de clivagem.

b) Grafite

O grafite HOPG (highly oriented pyrolytic graphite) foi utilizado neste trabalho como um substrato apolar. Assim como a mica, quando clivado, ele forma uma superfície atômica plana. Uma amostra típica de grafite pode ser vista na figura II-3.

A estrutura cristalina do grafite está representada na figura II-4. Ele é formado de várias camadas empilhadas de átomos de carbono. Essas camadas são chamadas folhas de grafeno [1] e são compostas de átomos de carbono fortemente ligados uns aos outros, formando os vértices de uma rede em forma de “casa de abelha” [2]. Já as folhas de grafeno são fracamente ligadas umas às outras e é isso que faz o grafite ser facilmente clivável em uma direção.

c) Si(111)-7x7 e Ag/Si(111)- $\sqrt{3}x\sqrt{3}$ R30⁰¹

O Silício foi utilizado durante este trabalho como substrato para as medidas de Difração, por ser um bom refletor de raios X² e também como substrato para a preparação da superfície Ag/Si(111)- $\sqrt{3}x\sqrt{3}$ R30° (explicada mais adiante). A próxima seção enfatiza a preparação da superfície Si (111) 7x7 para facilitar a compreensão da preparação da superfície de Si recoberta com Ag.

Si(111)-7x7

Um átomo de silício dentro de um cristal forma 4 ligações covalentes com seus vizinhos mais próximos, numa geometria tetraédrica. Quando clivado para expor a superfície Si(111), algumas dessas ligações são quebradas e restam algumas ligações “pendentes” na superfície. Na atmosfera, essas ligações pendentes são instantaneamente satisfeitas por átomos de oxigênio. Em ultra-alto vácuo, entretanto, essa camada de óxido

¹ A seção c é baseada na referência 3.

² O que faz que um substrato seja bom refletor de raios X é que ele tenha o menor ângulo de reflexão externa total possível. Para isso, ele deve ter um baixo número atômico. Além disso, o substrato deve ter baixa rugosidade.

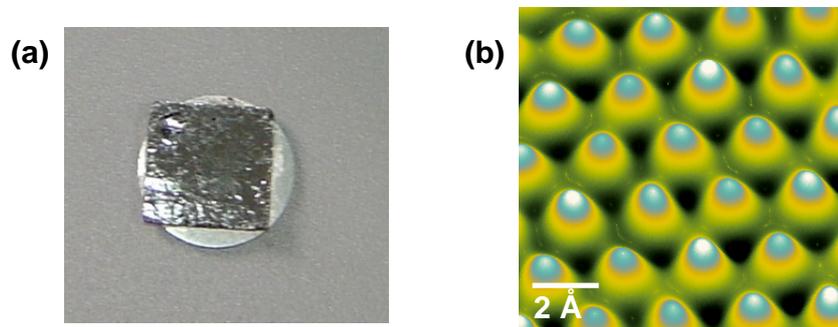


Figura II-3 – a) substrato de grafite (montado sobre um porta amostras, ~0,5 cm) como utilizado para aquisição de imagens de AFM, b) Imagem de STM de resolução atômica da superfície do grafite, mostrando o arranjo hexagonal dos átomos em sua superfície.

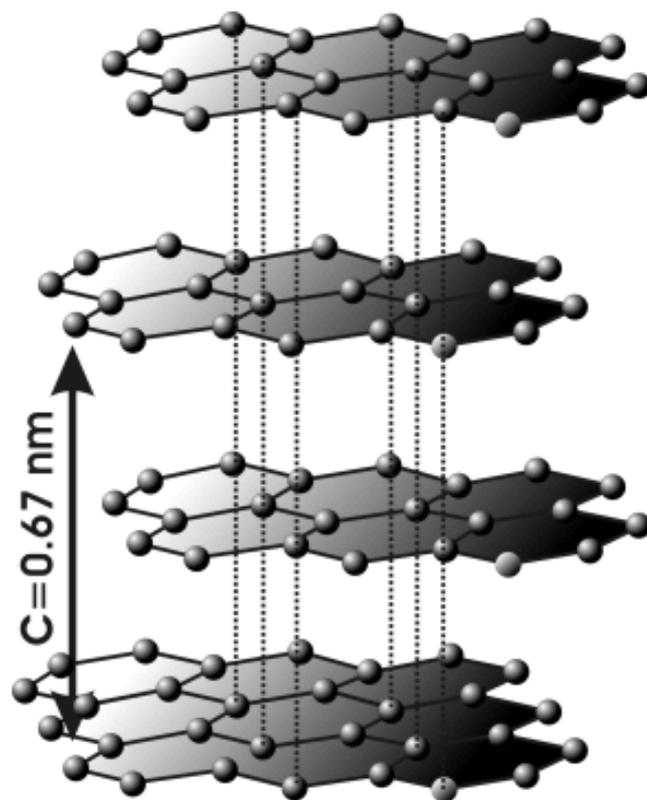


Figura II-4 – Estrutura cristalina do grafite

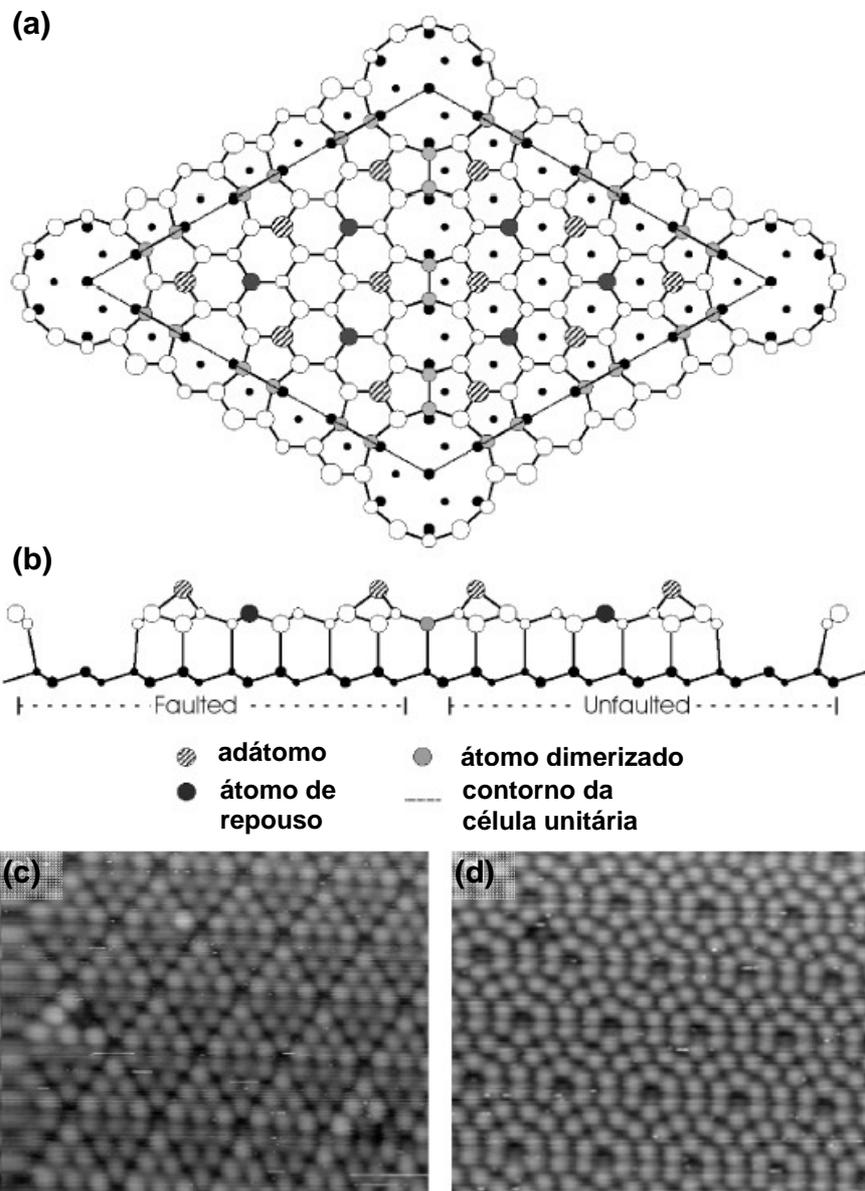


Figura II-5 – a) Diagrama esquemático do modelo DAS da superfície do Si(111)-7x7, a) vista superior, b) vista lateral. *Diagramas de M.A. Phillips*. Imagens de STM dos estados c) completo e d) vazio da superfície do Si(111)-7x7.

pode ser removida aquecendo-se a amostra e assim, revelando as ligações pendentes. Quanto maior o número de ligações pendentes, maior a energia livre na superfície. Assim, para minimizar este efeito a superfície se “reconstrói”, reduzindo assim o número dessas ligações.

A transição para a superfície (7x7) reconstruída ocorre espontaneamente quando se resfria a superfície (1x1) abaixo de 860 °C após aquecê-la até 1100 °C para remover a camada de óxido e outras contaminações. O modelo DAS (“dimer adatom stacking-fault” [4]) é o modelo estrutural mais aceito para a reconstrução (7x7) – figura II-5. Esse modelo é consistente com STM e com outros tipos de medidas em superfícies [5]. A reconstrução envolve as três camadas mais superficiais, com a camada mais de cima contendo 12 átomos chamados “adátomos”. Estes átomos estão ligados a três átomos na segunda camada e tem uma última ligação pendente parcialmente completa. A segunda camada contém 48 átomos dos quais 6 são chamados “átomos de repouso” e estão triplamente coordenados e portanto também possuem uma ligação pendente. Finalmente, a camada mais baixa é uma bicamada de silício que tem a estrutura (1x1) do bulk. Nos cantos da célula unitária, uma vacância conhecida como “corner hole” expõe uma ligação pendente extra da bicamada de silício. A reconstrução resulta numa redução das ligações pendentes por célula unitária de 49 quando não-reconstruída para 19 na superfície (7x7) [6]. Um defeito no empilhamento (“stacking fault”) está presente na metade esquerda da célula unitária mostrada na figura II-5. Os átomos de repouso na metade com defeito são direcionados para cima dos átomos na segunda camada, enquanto que na camada sem defeito os átomos de repouso ficam acima dos átomos na quarta camada.

Na figura II-5, em b e c, são mostradas imagens de STM da superfície Si(7x7) em tensões positiva e negativa. Nas duas imagens 12 pontos brilhantes são observados por célula unitária, que podem ser atribuídos às ligações pendentes dos 12 átomos. Em cada vértice da célula unitária está uma depressão que é devida ao “corner hole”. Nos estados completos (imagem em tensão negativa) é possível identificar a stacking fault, já que uma metade da célula unitária aparece mais baixa que a outra.

Ag/Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°

A superfície Ag/Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30° (de agora em diante chamada de Ag/Si(111)) é formada quando prata é depositada sobre Si(111)-7x7 mantido a aproximadamente 550 °C. A estrutura da superfície gerou muita controvérsia e vários modelos foram propostos [7-10]. O modelo mais comumente aceito, que é consistente com estudos experimentais, foi proposto por Takahasi *et al*, e é conhecido como modelo “honeycomb-chain trimer” (HCT) [11].

Um modelo esquemático desta estrutura é mostrado na figura II-6a. Os átomos de prata são arranjados em trímeros, que estão situados acima da segunda camada de átomos de silício. Cada átomo de prata está ligado a um átomo de silício, satisfazendo a ligação pendente do silício. Os átomos de silício estão também arranjados em uma configuração de trímeros, que é rodeada por um arranjo hexagonal de átomos de prata.

A figura II-6b mostra uma imagem de STM da reconstrução Ag/Si(111). As imagens consistem em uma cadeia hexagonal, na qual cada ponto brilhante é atribuído à posição do trímero de prata. Os trímeros de silício são portanto localizados nas regiões escuras nos centros dos hexágonos. Durante este capítulo uma representação simplificada dessa reconstrução, baseada na célula unitária hexagonal (destacada na imagem) será utilizada para indicar os sítios de adsorção das moléculas na superfície.

A saturação das ligações pendentes pelos átomos de prata resulta numa alta redução da reatividade da superfície. Moléculas como fulerenos e ftalocianinas, depositadas na superfície parecem difundir livremente pela superfície a temperatura ambiente [12,13]. A nucleação de ilhas ocorre primeiramente em sítios onde restaram ligações pendentes da camada inferior de silício, como defeitos, bordas de degraus e bordas de domínios fora de fase. A ordem das ilhas tende a ser predominantemente governada por interações intermoleculares, fazendo com que a superfície seja ideal para o estudo de sistemas auto-construídos por ligações não covalentes.

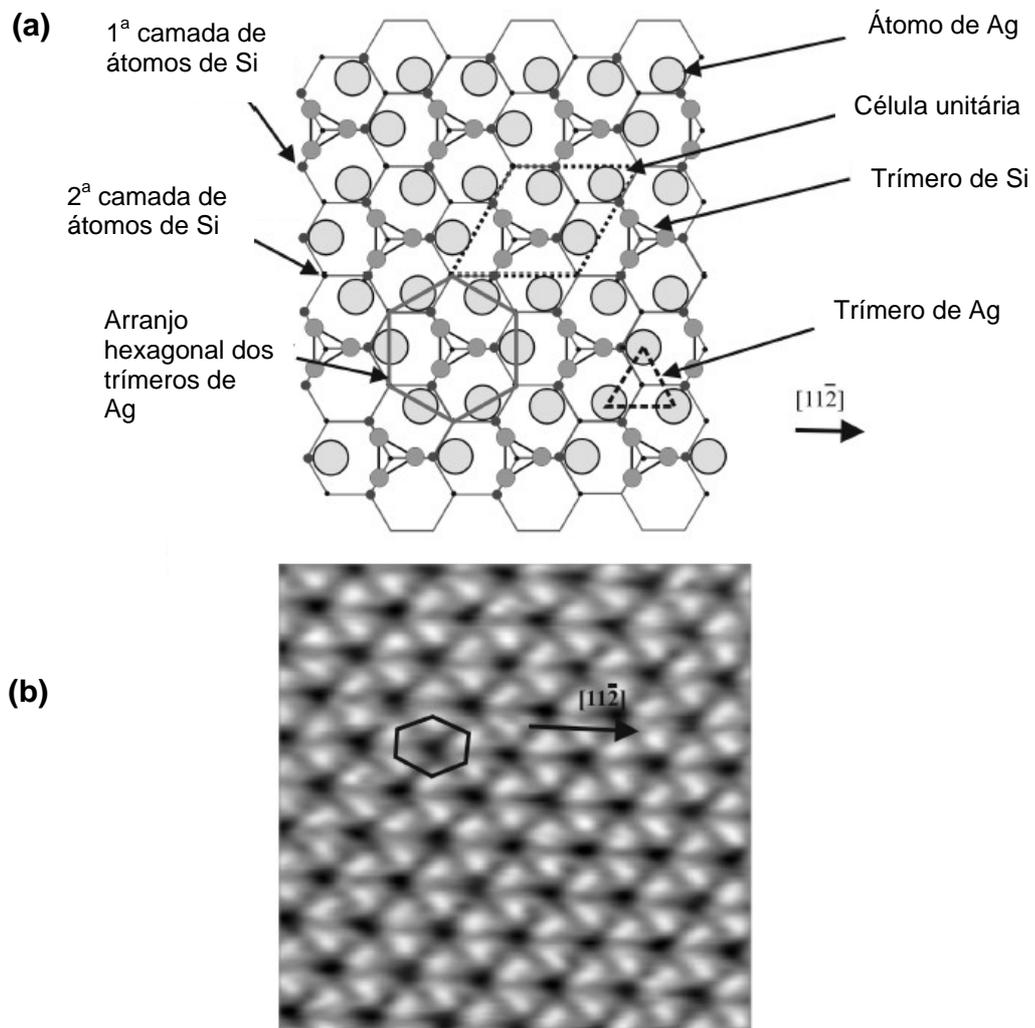


Figura II-6 – a) Diagrama esquemático do modelo “honeycomb-chain-trimer” para a superfície Ag/Si(111). b) Imagem de STM da superfície Ag/Si(111) (40x40Å, -2V, 0,3nA). Diagrama e imagem de M. Butcher.

Preparação da Superfície

As amostras de silício utilizadas neste trabalho foram clivadas de wafers limpos, num tamanho de aproximadamente 7x3 mm. Como os wafers de silício vêm extremamente limpos quando comprados, nenhuma limpeza adicional foi feita antes de introduzir as amostras na câmara. As amostras eram então degassadas durante a noite, aquecidas resistivamente a uma temperatura de aproximadamente 650 °C. A camada nativa de óxido era removida pelo processo de “flash”, por 30s, a 1200°C, monitoradas por um pirômetro ótico. A limpeza da superfície era confirmada por imagens de STM, onde era possível visualizar a reconstrução Si(7x7), como mostrada na figura II-5c.

A superfície Ag/Si(111) era formada pela deposição de cerca de 1,5ML de prata sobre a superfície do Si(7x7) mantida a cerca de 550°C. A essa temperatura a reconstrução é capaz de se formar, porém, quando a superfície está saturada, átomos adicionais de prata não estão suficientemente aderidos e se desgrudam. A limpeza da superfície era novamente verificada através de imagens de STM, como mostra a figura II-6.

2. Moléculas

a) Ácidos Fosfônicos

Dentre os muitos ácidos fosfônicos conhecidos, estão os ácidos da família $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{PO}(\text{OH})_2$. Ao longo deste trabalho, três ácidos específicos foram estudados: o Ácido Octadecilfosfônico (Octadecyl Phosphonic Acid– OPA, $n=17$), o Ácido Tetradecilfosfônico (Tetradecyl Phosphonic Acid – TPA, $n=13$) e o Ácido Octilfosfônico (Octyl Phosphonic Acid – OcPA, $n=7$). As moléculas (adquiridas da Alfa Aesar) destes ácidos são compostas de uma cadeia carbônica simples, ou “cauda” (na verdade, a cauda é caracterizada apenas pelo radical final da molécula, neste caso, o grupo metil – CH_3) e de um grupo funcional, ou “cabeça” (neste caso, $\text{PO}(\text{OH})_2$).

Como a cabeça é polar (e por isso, hidrofílica) e a cauda é apolar (hidrofóbica), estas moléculas são chamadas de *anfifílicas* (do grego *anfis*, que significa ambos e *filia*, que

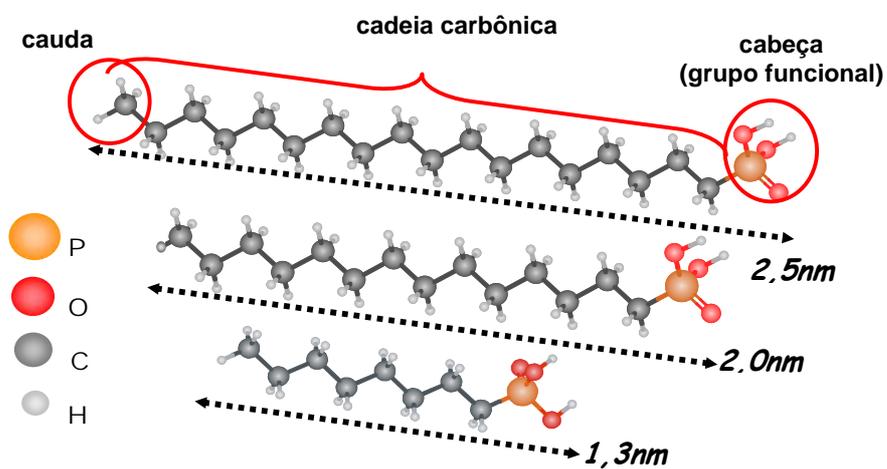


Figura II-7 – De cima para baixo, moléculas de OPA, TPA e OCPA, com seus respectivos comprimentos.

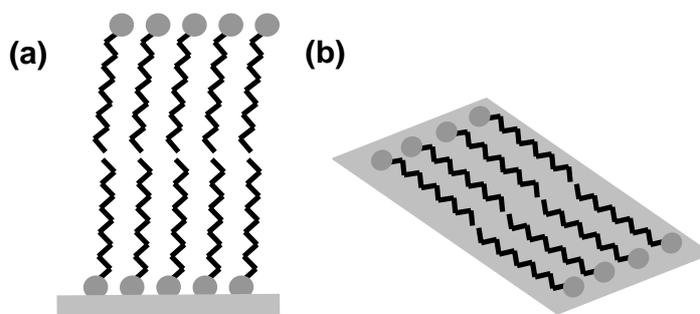


Figura II-8 – Modelos para bicamadas de ácidos fosfônicos depositadas sobre um substrato a) polar, b) apolar.

significa amor, amizade). Moléculas assim apresentam forte tendência a formar ligações de hidrogênio [14].

Quando preparadas em soluções etanólicas concentradas e depositadas sobre um substrato polar, essas moléculas formam bicamadas moleculares [15-19]. Essas camadas podem ser observadas através de medidas de AFM e têm a espessura exata de duas moléculas empilhadas (5,0 nm no caso do OPA; 4,0 nm para o TPA e 2,6 nm para o OcPA). Uma representação esquemática de uma bicamada molecular é mostrada na figura II-8. Quando o substrato é apolar, as moléculas se arranjam também em bicamadas, porém, com uma configuração diferente (paralela ao substrato). Isso será mais bem discutido no capítulo IV deste estudo.

b) NTCDI

A estrutura do NTCDI (1,4,5,8-Naphthalene-Tetracarboxylic-Diimide) encontra-se na figura II-9a. Esta molécula foi sintetizada por Neil Oxtoby (Escola de Química da Universidade de Nottingham, UK). As moléculas de NTCDI foram sintetizadas através de uma reação de NTCDA (1,4,5,8-Naphthalene-Tetracarboxylic-Dianhydride) com amônia. (figura II-9). Todos os materiais utilizados como precursores foram adquiridos da Aldrich e utilizados como recebidos. O NTCDA foi submetido a um processo de refluxo numa solução concentrada de amônia durante oito horas. Esse processo provoca uma reação de substituição, onde dois dos átomos de oxigênio (O) são substituídos por dois grupos NH na molécula de NTCDA (figura II-9b). A solução resultante foi resfriada até a temperatura ambiente e durante o tempo de resfriamento, um pó amarelo precipitou-se. Como resultado da filtração deste precipitado, cristais de NTCDI foram obtidos. Uma microanálise destes cristais mostrou que o NTCDI assim produzido é >99% puro.

c) 2Br-PTCDI

A estrutura do 2Br-PTCDI (1,7-Dibromo-3,4,9,10-Perylene-Tetracarboxylic-diimide) encontra-se na figura II-10. Esta molécula foi sintetizada por Gudrun Goretzki (Escola de Química da Universidade de Nottingham, UK). Sua síntese começa com a

brominação catalizada por I_2 do PTCDA (3,4,9,10-Perylene-Tetracarboxylic-Dianhydride, disponível comercialmente) em ácido sulfúrico (H_2SO_4) 98%. A partir daí, o processo é análogo ao método descrito previamente para a síntese do NTCDI a partir do NTCDA. Os átomos de oxigênio no PTCDA são substituídos por grupos NH numa reação de substituição quando submetidos a um processo de refluxo em amônia concentrada durante 15 horas. O precipitado foi filtrado, lavado com metanol e secado em vácuo. O 2Br-PTCDI não foi submetido a nenhum outro processo de purificação antes de ser colocado no sistema de UHV.

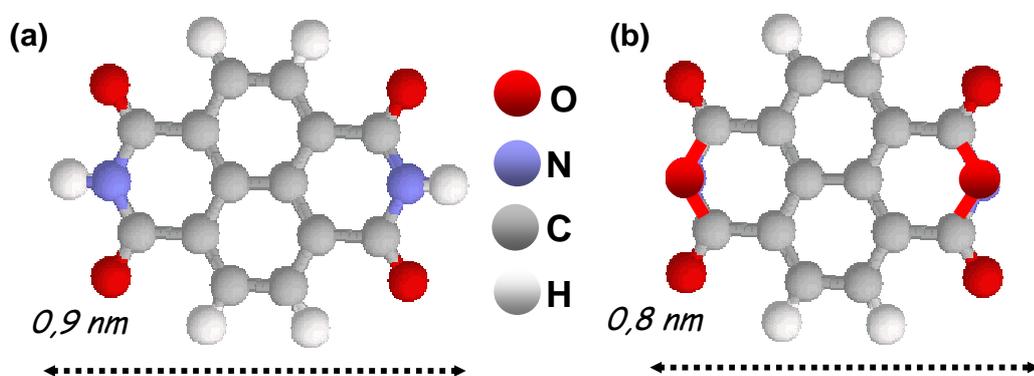


Figura II-9 – Moléculas de a) NTCDI e b) NTCDA

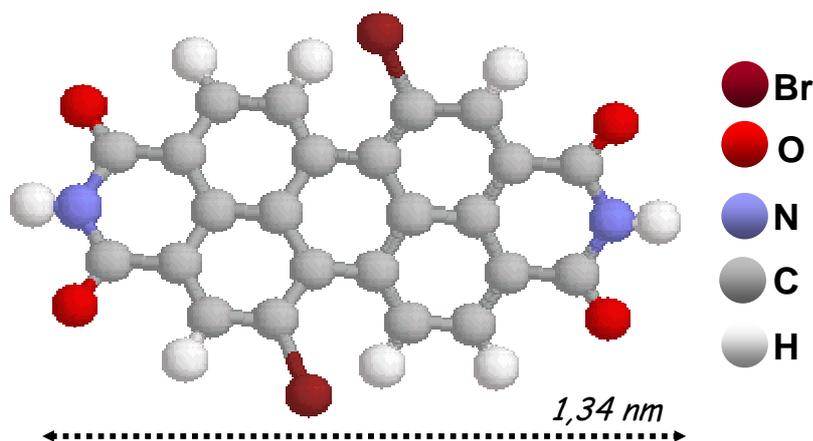


Figura II-10 – Molécula de 2Br-PTCDI

Dados cristalográficos para esta molécula [20] mostram que, pelo menos dentro do cristal, ela não é planar. A figura .II-11 mostra uma imagem em perspectiva, representando esse fato.

d) Melamina

A estrutura da Melamina (1,3,5 –Triazine –2,4,6 –Triamine) encontra-se na figura II-12. Por sua estrutura formada por grupos NH e átomos de N em suas extremidades, ela pode formar facilmente ligações de H com moléculas tais como NTCDI e 2Br-PTCDI. (isso será discutido novamente no capítulo V deste trabalho). Em trabalhos anteriores, ela foi utilizada como “vértice” na formação de redes hexagonais de PTCDI e melamina [22]. Nesse trabalho ela foi novamente utilizada, com o objetivo de desempenhar o mesmo papel.

e) C₆₀

O C₆₀ foi descoberto em 1985, por Kroto *et al* [23] durante um experimento onde um alvo de carbono foi evaporado por um laser. Os aglomerados de carbono que resultaram deste experimento foram analisados e um aglomerado de 60 átomos de carbono foi encontrado abundantemente. A estrutura “isocaédrica truncada” proposta para o aglomerado, mostrada na figura II-13, é uma gaiola fechada de diâmetro 7.1 Å, consistindo de 20 facetas hexagonais e 12 pentagonais, com 60 átomos de carbono figurando nos vértices [24]. A molécula foi nomeada em homenagem a Richard Buckminster Fuller (1895-1983), por causa da sua semelhança a um domo geodésico, inventado por Fuller. Todos os elétrons de valência no C₆₀ estão envolvidos em ligações covalentes dentro da molécula, assim não existem pares isolados e ligações intermoleculares no bulk de C₆₀ (fulerenita) são ligações de Van der Waals. A temperatura ambiente a estrutura da fulerenita é fcc, com separação intermolecular de 10,04 Å.

A estrutura única do C₆₀ e a extensa família de fulerenos semelhantes (em forma de gaiola) e nanotubos cilíndricos têm sido amplamente estudados [25]. Propriedades como

supercondutividade [26] e a possibilidade de isolar outros átomos e moléculas dentro das gaiolas e tubos [27] têm sugerido que fulerenos podem ser ideais para aplicações em nanociência e nanotecnologia. Por exemplo, os primeiros experimentos em manipulação de moléculas a temperatura ambiente por STM foram realizados utilizando-se moléculas de C_{60} na superfície do Si(111) [28].

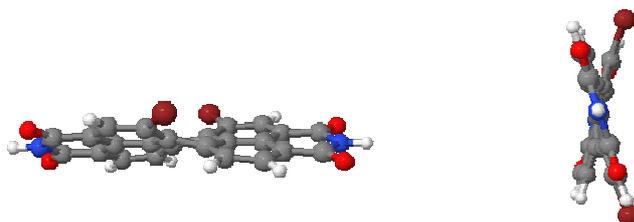


Figura II-11 – Perfis lateral (esquerda) e frontal (direita) da molécula de 2Br-PTCDI, conforme dados cristalográficos para esta molécula. Desenhos da molécula gerados pelo programa Argus Lab [21])

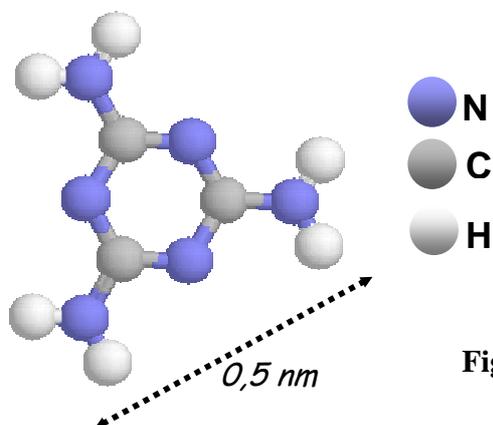


Figura II-12 – Molécula de Melamina

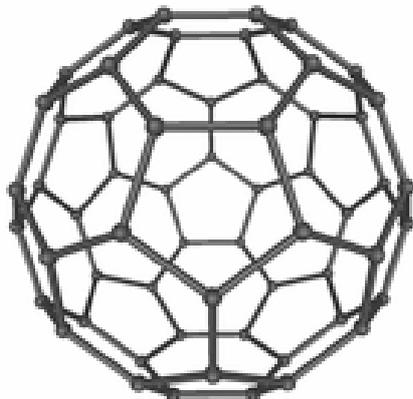


Figura II-13 – Molécula de C₆₀

3. Métodos de Preparação das Amostras

a) Preparação das Amostras de Ácidos Fosfônicos

Gotejamento

A preparação das amostras por este método é bastante simples e facilmente reprodutível [15-19]. Primeiramente, o OPA, TPA ou OcPA (como adquiridos da Alfa Aesar) é utilizado para se preparar uma solução concentrada (0,1% em peso ou 2,4 mM em etanol, que está acima da concentração micelar crítica - cmc). A seguir, numa amostra de mica (ou de grafite) recém clivada (utilizando-se fita adesiva comum), uma gota desta solução é depositada. Após cerca de 3s, a amostra é soprada com nitrogênio (99,9% puro). Esse processo é chamado também chamado “spread coating”.

O gotejamento foi utilizado nos capítulos III e IV para a preparação das amostras de bicamadas de ácidos fosfônicos que foram analisadas por AFM. No capítulo IV, além da solução 0,1% em peso (2,4 mM, chamada solução “concentrada”), soluções 0,01% em peso (0,24 mM, chamada solução “diluída”) também foram preparadas. Apesar desta segunda

solução ser mais diluída, ela também encontra-se acima da cmc^3 . Além do etanol, THF também foi utilizado como solvente na preparação das amostras daquele capítulo.

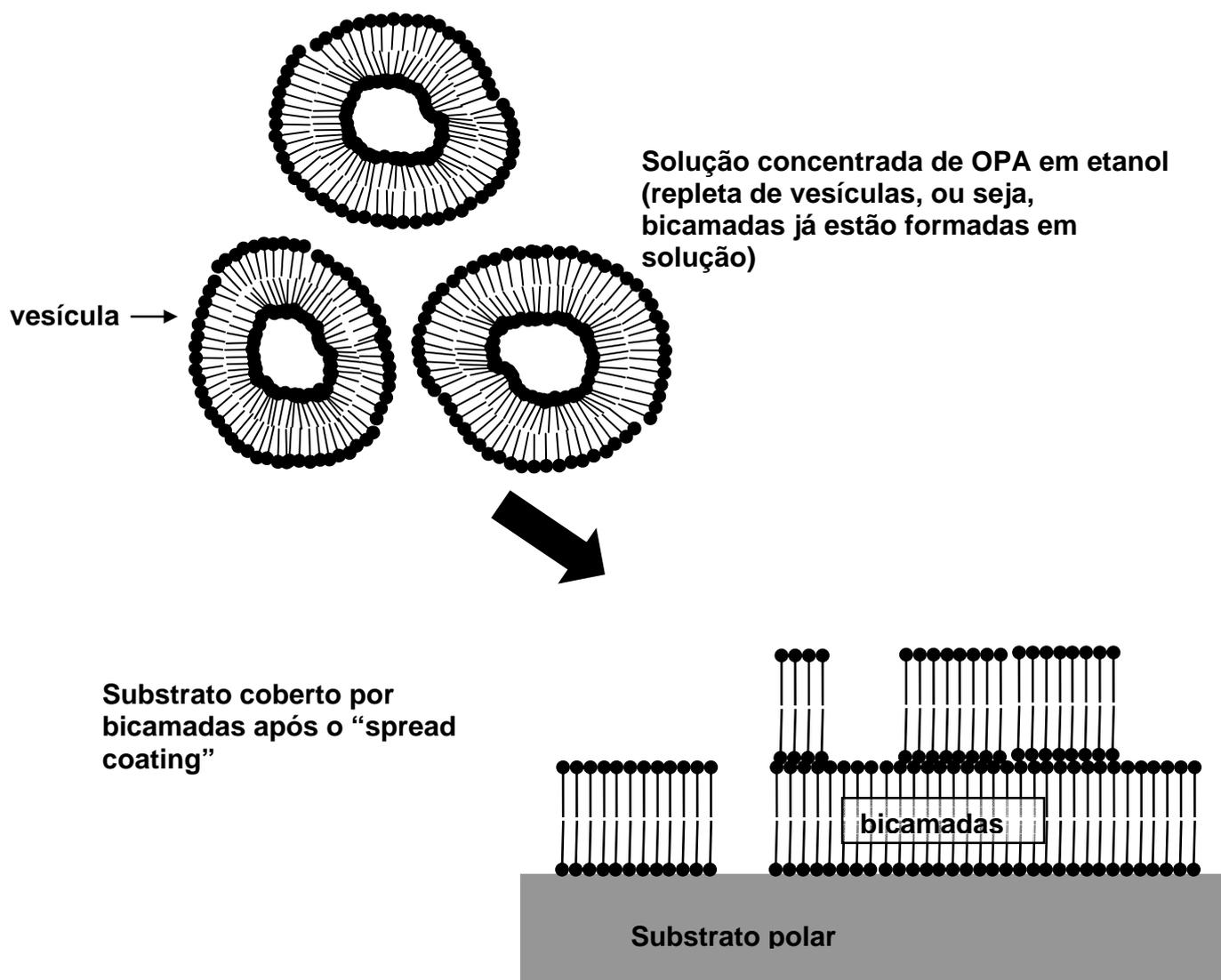


Figura II-14 – Desenho esquemático mostrando como as moléculas estão numa solução concentrada (agregadas em forma de vesículas de bicamadas moleculares) e como elas se depositariam num substrato polar após o spread coating.

³ mesmo uma solução 0,001% em peso pode ser considerada concentrada [17]

Acredita-se que as bicamadas dos ácidos fosfônicos se formem espontaneamente na solução [15,17]. Isto porque utilizando-se uma solução acima da cmc, as moléculas anfifílicas vão se agregar formando micelas, vesículas ou outras conformações [14]. Tais micelas e vesículas são formadas de bicamadas moleculares. Medidas de espalhamento de luz revelaram grande quantidade de micelas presentes na solução 0,1%wt de OPA em etanol [15]. Como o OPA, o TPA e o OcPA são moléculas anfifílicas e que formam micelas em solução, isso leva a crer que bicamadas moleculares já estejam formadas numa solução concentrada destes ácidos em etanol (ou mesmo THF). Assim, o que acontece no método de gotejamento é a simples transferência das bicamadas da solução para o substrato.

Observando a figura II-14, tem-se uma idéia de como seriam as vesículas de OPA (OPA foi escolhido apenas para exemplificar) em uma solução concentrada e de como poderia ser a estrutura da bicamada observada. A bicamada se formaria no substrato quando uma gota da solução caísse sobre ele: as vesículas se romperiam, depositando-se sobre o substrato (no exemplo, um substrato polar).

Preparação das Amostras para as Medidas de Difração de Raios X

Para as medidas de raios X apresentadas no capítulo IV, OPA, TPA e OcPA foram adquiridos e utilizados como recebidos da Alfa Aesar. Durante a preparação das amostras, o pó de cada ácido (esta é a forma como eles são comercializados) foi cuidadosamente colocado com o auxílio de uma pinça sobre um substrato de Si (o que importa é que o substrato seja um bom refletor de raios X). Depois, as amostras foram colocadas dentro de uma estufa pré-aquecida a cerca de 100°C, a fim de que estes grãos derretessem. A seguir, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente. As amostras assim preparadas apresentam milhares de bicamadas moleculares empilhadas umas sobre as outras na superfície do substrato.

Os experimentos de raios X foram realizados na linha XRD1, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, Campinas – SP

Aquecimento *ex situ*

Para estudar o comportamento de bicamadas de ácidos fosfônicos em diferentes temperaturas, nos capítulos III e IV, as amostras preparadas por gotejamento foram submetidas a diferentes temperaturas durante um determinado período de tempo. Antes de sofrerem qualquer tratamento térmico, várias imagens de AFM (no modo Contato Intermitente) eram coletadas. Após isso, em cada passo, as amostras eram trazidas da temperatura ambiente e colocadas numa estufa previamente aquecida. Assim, em passos de cerca de 10 em 10 °C e em intervalos de tempo de cerca de 10 minutos, as amostras eram aquecidas. Entre cada passo, elas eram novamente resfriadas à temperatura ambiente e várias imagens de AFM eram novamente coletadas. A figura II-15 ilustra o processo.

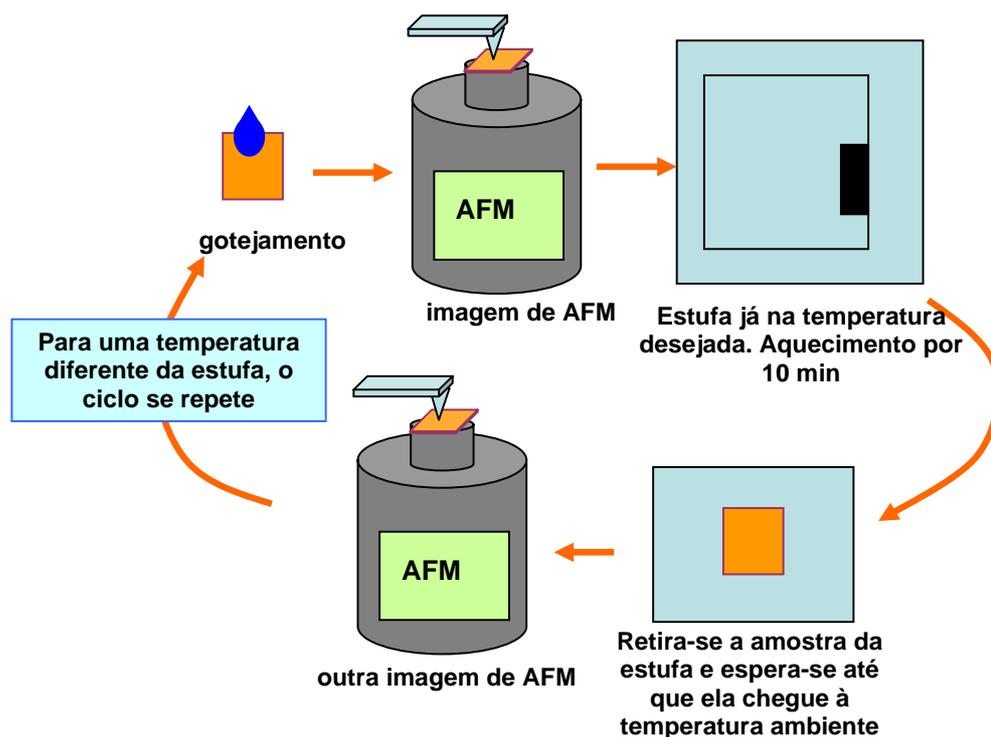


Figura II – 15 – Diagrama esquemático representando o processo de aquecimento *ex situ*.

Aquecimento *in situ*

Como será apresentado no capítulo III, foram coletadas imagens de AFM (no modo Contato Intermitente) de bicamadas de OPA enquanto aquecidas. Para isso, foi utilizado o acessório de aquecimento apresentado no capítulo I deste trabalho.

Amostras de bicamadas de OPA preparadas por gotejamento sobre mica (que é um bom condutor de temperatura) foram analisadas em duas situações distintas. Numa delas, a uma temperatura fixa (80 °C), o tempo de aquecimento foi variado (de 5 a 300 minutos). Após certos intervalos de tempo, imagens da amostra iam sendo coletadas. Na outra situação, a temperatura de aquecimento foi variada. Imagens da amostra foram coletadas em intervalos de cerca de 10 minutos, da temperatura ambiente até cerca de 120 °C (temperatura a partir da qual fica impossível coletar imagens, pois as bicamadas se encontram em fase líquida). Em cada uma dessas situações, foi possível coletar imagens sempre de uma mesma região, pois o aquecimento era *in situ*.

Medidas de Infravermelho

A análise de Infravermelho (IR) foi feita num espectrômetro BOMEM DA8 Fourier Transform, equipado com um acessório Spectra-Tech ATR (“attenuated total reflection” ou reflexão total atenuada), cujo elemento de reflexão interna é um cristal de TlBr-TlI (KRS-5) de 5 cm de comprimento. Os espectros foram obtidos na região de número de onda (frequência) de 500 a 4000 cm^{-1} , com uma resolução espectral de 3,5 cm^{-1} , usando uma fonte Globar (SiC), um espalhador de feixe de KBr coberto de Ge e um detector de alta sensibilidade de HgCdTe resfriado por nitrogênio líquido. Antes que qualquer dado sobre a amostra fosse coletado, um espectro do cristal KRS-5 foi coletado para servir como referência. A amostra foi então preparada na superfície do cristal de ATR seguindo o mesmo procedimento utilizado na preparação das amostras para AFM. Após a preparação inicial das amostras, um espectro era coletado (amostra com bicamadas não empilhadas) e então a amostra era colocada numa estufa convencional a 100 °C por 10 minutos. Depois, a amostra era resfriada a temperatura ambiente e um outro espectro era coletado (amostra com bicamadas empilhadas).

b) Preparação das Amostras de NTCDI e 2-BrPTCDI

As deposições de NTCDI, 2Br-PTCDI e melamina foram feitas de maneira similar e são descritas nessa seção. Todas as vezes que uma dessas moléculas era depositada, uma superfície limpa de Ag/Si(111) era preparada (como descrito anteriormente). O pó de NTCDI (ou 2-BrPTCDI) era colocado dentro de uma célula de efusão e então colocado na câmara 1 no sistema de UHV (pressão de $\sim 5 \times 10^{-11}$ Torr).

Para a deposição, as moléculas eram aquecidas (aplicando-se tensão ou corrente ao elemento resistivo) até uma temperatura na qual fosse possível detectar, através de uma microbalança de quartzo, que as moléculas estavam em estado gasoso. Para o NTCDI, essa temperatura é cerca de 180°C, para o 2Br-PTCDI, cerca de 410°C e para a melamina cerca de 90°C. A temperatura era constantemente monitorada por um Eurotherm.

A amostra de Ag/Si era então trazida, através do braço manipulador, para a câmara 1, onde a deposição era feita. Através desse braço, a amostra era direcionada para a célula de efusão e permanecia assim até o término da deposição. Os tempos de deposição durante este estudo variaram entre 2 a 15 minutos, para o NTCDI e o 2Br-PTCDI e de 30 minutos a uma hora para a melamina.

Após a deposição, a amostra era transferida para a câmara 2, onde era resfriada por cerca de uma hora. Assim, à temperatura ambiente, eram coletadas as imagens de STM. A figura II-16 representa o método de deposição de forma esquemática.

É também possível fazer a deposição de moléculas enquanto o substrato encontra-se aquecido. Isso pode ser feito de duas formas: aquecendo-se diretamente o substrato de Si, aplicando-se a ele uma pequena diferença de potencial ou indiretamente, fazendo-se passar no suporte do braço manipulador, uma corrente.

Ao redor do suporte do braço manipulador (figura II-17), na parte de trás, existe um fio de tungstênio coberto com cerâmica. Ao passar uma corrente por este fio, ele é aquecido (e com isso, também a cerâmica) e assim, a amostra pode ser aquecida indiretamente. Aplicando-se uma corrente entre 1,0 a 2,0 A, por tempos que variam de uma a três horas, temperaturas da ordem de 50 a 100°C podem ser atingidas.

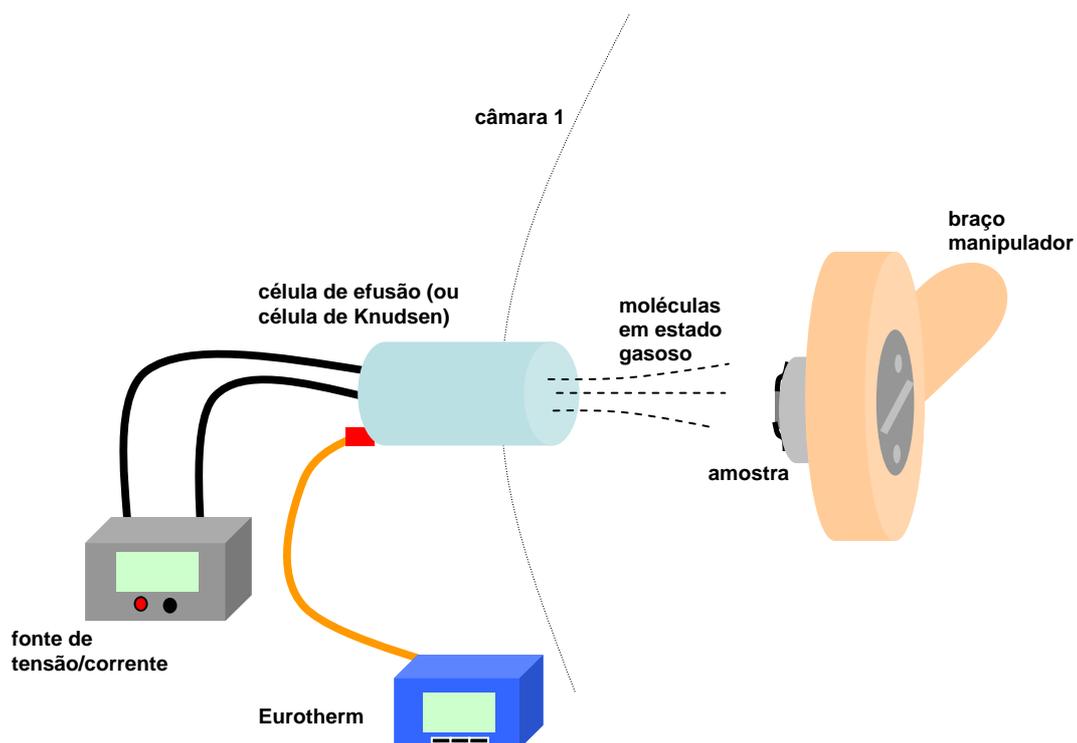


Figura II-16 – Diagrama esquemático representando a deposição das moléculas de NTCDI e de 2-BrPTCDI

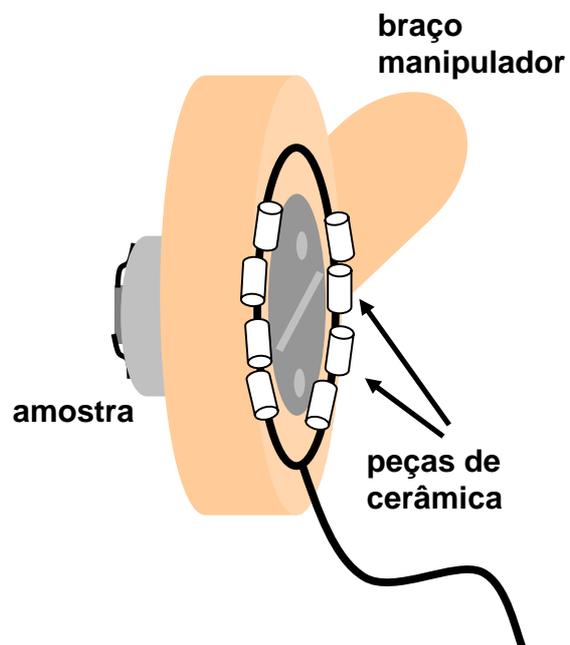


Figura II-17 – Detalhe do braço manipulador, no suporte da amostra, onde é possível ver o fio de tungstênio e as peças de cerâmica que permitem o aquecimento indireto da amostra.

Referências do Capítulo II

- [1] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Surihara, I. L. Spain, and H. A. Goldberg-*Graphite Fibers and Filaments*, Springer, Berlin (1988);
- [2] E. J. Freise, *Nature* **193**, 671-672 (1962);
- [3] J. A. Theobald, *Self-Assembly of Hydrogen-Bonded Molecular Traps*, School of Physics and Astronomy – University of Nottingham (2004);
- [4] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi & M. Takahashi, *Surf. Sci.* **164**, 367 (1985);
- [5] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber & E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1983);
- [6] S. Hasegawa & S. Ino, *Int. J. Mod. Phys. B* **7**, 3817 (1993);
- [7] G. Le Lay, *Surf. Sci.* **7**, 125 (1967);
- [8] S. Kono, K. Higashiyama and T. Sagawa, *Surf. Sci.* **165**, 21 (1986);
- [9] F. Wehking, H. Beckermann and R. Niedermayer, *Surf. Sci.* **71**, 364 (1978);
- [10] M. Copel and R. M. Tromp, *Phys. Rev. B* **39**, 12688 (1989);
- [11] T. Takahashi, S. Nakatani, N. Okamoto, T. Ichikawa and S. Kikuta, *Surf. Sci.* **242**, 54 (1991);
- [12] M. D. Upward, P. H. Beton and P. Moriarty, *Surf. Sci.* **441**, 21 (1999);
- [13] M. D. Upward, P. Moriarty and P. H. Beton, *Phys. Rev. B* **56**, 1704 (1997);

- [14] J. N. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Forces*, Academic Press, San Diego (1992);
- [15] G. N. Fontes, *Estudo de propriedades estruturais e térmicas de bicamadas de OPA* (Dissertação de Mestrado), Departamento de Física – UFMG (2002)
- [16] G. N. Fontes, R. L. Moreira, B. R. A Neves, *Nanotechnology* **15**, 682 (2004);
- [17] B. R.A. Neves, M.E. Salmon, P.E. Russell and E.B. Troughton Jr., *Langmuir* **17**, 8193 (2001);
- [18] G. N. Fontes, A. Malachias, R. Magalhães-Paniago, B. R. A Neves, *Langmuir* **19**, 3345 (2003);
- [19] B. R. A. Neves, M. E. Salmon, E. B. Troughton Jr and P. E. Russell, *Nanotechnology* **12**, 285 (2001);
- [20] Análises cristalográficas feitas por N. Oxtoby e G. Goretzki, School of Chemistry, Nottingham University, UK;
- [21] <http://www.planaria-software.com>;
- [22] J. A. Theobald, N.S. Oxtoby, M. A. Phillips, N. R. Champness and P. H. Beton, *Nature* **424** 1029 (2003);
- [23] H. Kroto, J. Heath, S. O'Brien, R. Curl and R. Smalley, *Nature*, **318**, 162 (1985);
- [24] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund, “*Science of fullerenes and carbon nanotubes*”, Academic Press (1996);

[25] R. M. Fleming, T. Seigriest, P. M. March, B. Hessen, A. R. Kortan, D.N. Murphy, R. C. Haddon, R. Tycho, G. Dabbagh, A. M. Mujsce, M. L. Kaplan and S. M. Zahurah, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **206**, 691 (1991);

[26] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez and A. R. Kortan, *Nature*, **350**, 600 (1991);

[27] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Chang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel and R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7779 (1985);

[28] P. H. Beton, A. W. Dunn and P. Moriarty, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1075 (1995).

CAPÍTULO III

Considerações Finais Sobre o Aquecimento do OPA

Este capítulo trata do complemento ao trabalho começado no Mestrado, apresentando medidas de aquecimento in situ de bicamadas de OPA, bem como medidas de Infravermelho que comprovam que o mecanismo responsável pelo empilhamento é realmente a formação de ligações de Hidrogênio. Os resultados apresentados aqui deram origem ao artigo Thermally Induced Stacking of Octadecylphosphonic Acid Self-Assembled Bilayers, citado como uma das referências deste capítulo e anexado ao fim deste trabalho.

1. Estudos Anteriores

As propriedades estruturais e térmicas do OPA – mais especificamente das bicamadas de OPA – foram amplamente exploradas durante o trabalho de mestrado [1]. No último capítulo daquele trabalho (e também na referência [2]), é descrito o comportamento térmico das bicamadas de OPA sobre diferentes substratos (mica, Si e GaAs) e durante diferentes tempos. Naquele estudo, amostras em que bicamadas haviam sido depositadas eram aquecidas numa estufa a uma determinada temperatura e durante um determinado tempo. Assim, em passos de 10 em 10°C, as amostras foram aquecidas numa faixa de temperatura variando de 60 até 210 °C. Entre cada passo, as amostras eram observadas por AFM. Esse processo é descrito neste trabalho como “aquecimento *ex situ*”.

As bicamadas apresentaram um comportamento interessante. Em uma determinada faixa de temperatura (de 80 a 110 °C), elas se empilhavam de forma bastante organizada e a temperaturas maiores (de 110 e 130 °C), elas se desempilhavam, também com ordem. A temperaturas ainda maiores (de 130 a 210 °C), as bicamadas se re-empilhavam (figura III-1 e III-2). Este comportamento foi atribuído à capacidade das moléculas anfifílicas de formarem ligações de hidrogênio entre si (ver figura III-3 e apêndice B). O papel da temperatura seria apenas fornecer energia e mobilidade suficientes para que estas moléculas pudessem se ligar.

Se a hipótese da formação de ligações de H fosse correta, através de experimentos de Infravermelho (IR), seria possível perceber um considerável aumento na quantidade de ligações de hidrogênio presentes na amostra antes e após o aquecimento. Na ocasião dos estudos, devido ao limite de tempo para a defesa da dissertação, não foi possível realizar tais medidas. Por isso, esses experimentos foram deixados como uma extensão do trabalho de mestrado, já no começo dos trabalhos do doutorado.

Também, dando continuidade aos estudos sobre o OPA, foram realizados experimentos para se observar o comportamento térmico *in situ* das bicamadas. Este estudo elucidaria se o empilhamento das bicamadas ocorreria enquanto elas estavam sendo mantidas a temperaturas mais elevadas ou se ele aconteceria durante o resfriamento.

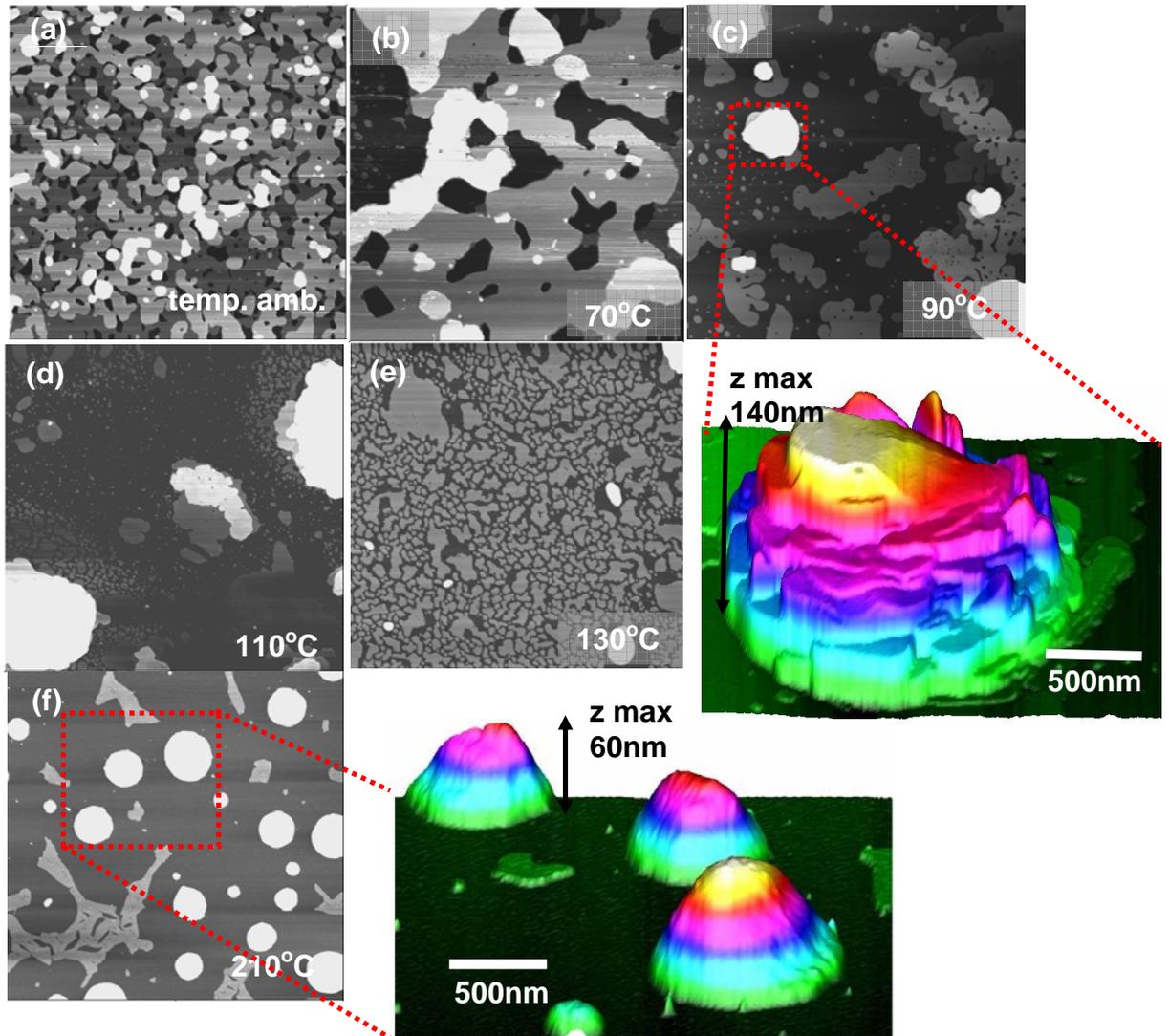


Figura III-1 - Imagens de AFM, de regiões de $5 \times 5 \mu\text{m}$, de uma amostra de bicamadas de OPA sobre mica, submetida a diferentes temperaturas (por um tempo de 10 minutos): a) temperatura ambiente, b) 70°C ; c) 90°C (zoom tridimensional de ilhas organizadas); d) 110°C ; e) 130°C ; f) 210°C (zoom tridimensional de ilhas desorganizadas).

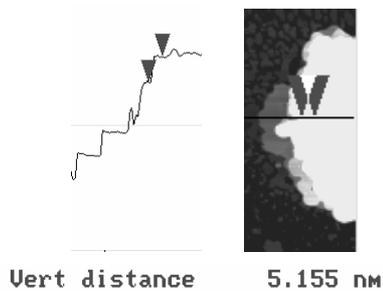


Figura III-2 – Detalhe da figura III-1d, mostrando uma ilha e seu perfil lateral. A ilha tem vários degraus, mostrando que as bicamadas a essa temperatura (110°C) estão empilhadas com uma certa ordem.

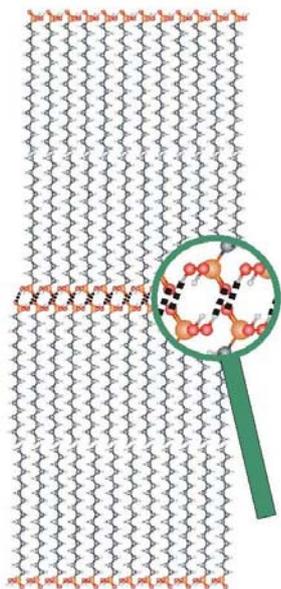


Figura III-3 – Desenho esquemático de bicamadas empilhadas de OPA. No detalhe percebe-se como se dá a ligação de hidrogênio entre as cabeças. Cada cabeça é formada por um átomo de fósforo e ligados a ele dois grupos OH e um átomo de O (ligação dupla). Assim, quando as cabeças das moléculas de OPA são aquecidas, elas ganham mobilidade. Ao se aproximarem, um grupo OH de uma molécula se liga ao átomo de O da outra, através de uma ligação de hidrogênio.

Assim, este capítulo trata das considerações finais sobre o comportamento térmico das bicamadas de OPA, relatando o seu comportamento térmico *in situ* e apresentando resultados de IR que corroboram a hipótese da formação das ligações de Hidrogênio, primeiramente apresentadas no trabalho de mestrado.

2. Resultados e Discussão

Os resultados do trabalho sobre o aquecimento *ex situ*, apresentados no capítulo III da referência [1] foram investigados mais a fundo através de estudos *in situ*. As próximas seções apresentam estes resultados.

a) Aquecimento *in situ*

Variando-se o tempo de aquecimento

A figura III-4a mostra uma imagem tridimensional de algumas ilhas de OPA a 80 °C após 5 minutos de aquecimento. Três ilhas espessas (~30 nm) podem ser vistas nesta figura. Enquanto o tempo passa, mantendo-se a temperatura constante, as duas ilhas do topo coalescem, como mostra a figura III-4b (repare nas ilhas indicadas por setas), coletada após

25 minutos de aquecimento. Embora não esteja evidente na figura III-4b, a espessura total da ilha coalescida também aumenta. Os dois processos – coalescência e aumento na espessura – continuam, como mostra a figura III-4c, coletada após 35 minutos de aquecimento.

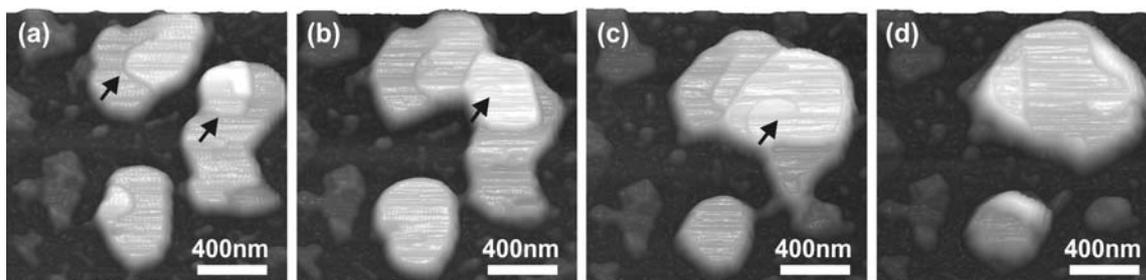


Figura III-4 – Imagens tridimensionais de bicamadas de OPA depositadas sobre mica, coletadas durante o aquecimento *in situ*. A 80 °C. As figuras a), b), c) e d) foram coletadas com 5, 25, 35 e 100 minutos de aquecimento, respectivamente. As barras de escala no canto inferior das imagens indicam suas dimensões.

Seguindo a evolução do tempo, a figura III-4d mostra a morfologia da amostra após 100 minutos de aquecimento a 80 °C. O efeito de empilhamento continua e a espessura da ilha de OPA aumentou seis vezes quando comparada à espessura inicial das duas ilhas no topo (logo após a preparação da amostra). Manter o aquecimento por tempos ainda maiores a essa temperatura (até cerca de 300 minutos) não produziu nenhum outro efeito no empilhamento e a altura da ilha permaneceu constante (não mostrado na figura III-4). Uma vez que o efeito quantitativo do empilhamento não pode ser visualizado na figura III-4, um gráfico mostrando a evolução da altura (espessura) de uma das ilhas de OPA no topo da imagem na figura III-4a em função do tempo é mostrado na figura III-4. É muito interessante notar que a altura cresce como uma lei de potência no tempo, com o expoente sendo 0,25 para essa temperatura (80°C). Esta investigação *in situ*, foi repetida para diferentes temperaturas (de 60 a 110 °C) e os resultados qualitativos são os mesmos: coalescência inicial das ilhas de OPA seguida pelo processo de empilhamento. Entretanto, é importante notar que quanto mais alta a temperatura, mais rápido é o processo de empilhamento. Se o processo de empilhamento é mais rápido, isso significa que o expoente da lei de potência mostrada na figura III-4 não é constante, mas depende da temperatura.

Além disso, temperaturas assim tão altas permitem a formação de ilhas de bicamadas mais espessas, ou, em outras palavras, quanto mais alta a temperatura, mais espessas são as ilhas. É também interessante notar que a lei de potência mostrada na figura III-5 é similar ao mecanismo de difusão que controla o crescimento de monocamadas de OPA sobre mica, sugerindo um processo semelhante controlando o empilhamento das bicamadas [6]. Entretanto, uma análise detalhada da cinética do empilhamento exigiria um estudo mais aprofundado. Como tal estudo levaria um tempo considerável (entre aquisição de mais dados e análise cuidadosa), ele não chegou a ser realizado.

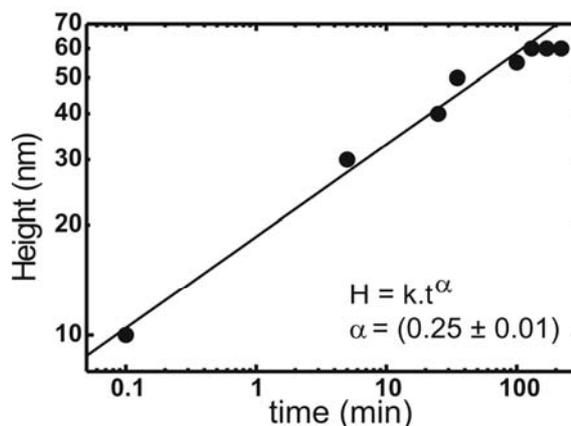


Figura III – 5 – Gráfico mostrando a altura de uma ilha empilhada em função do tempo a 80 °C, na escala logarítmica. A linha contínua representa o melhor ajuste para a lei de potência mostrada na figura.

Variando-se a temperatura

Uma outra investigação *in situ* foi realizada. Desta vez, a temperatura na amostra foi aumentada continuamente após a aquisição de uma imagem de AFM. A cerca de 120 graus Celsius foi impossível conseguir imagens nítidas da amostra.

A figura III-6a mostra uma imagem da amostra logo após ter sido preparada. Na seqüência, a figura III-6b mostra as bicamadas enquanto aquecidas a 70 °C. A figura III-6c mostra as bicamadas se empilhando, a 90 °C. Como não foi possível conseguir uma imagem da amostra aquecida a 120 °C (as bicamadas já se encontram em estado líquido a essa temperatura), a figura III-6d apresenta uma imagem adquirida a 70 °C, após a amostra ter sido primeiramente submetida a 120 °C por quinze minutos.

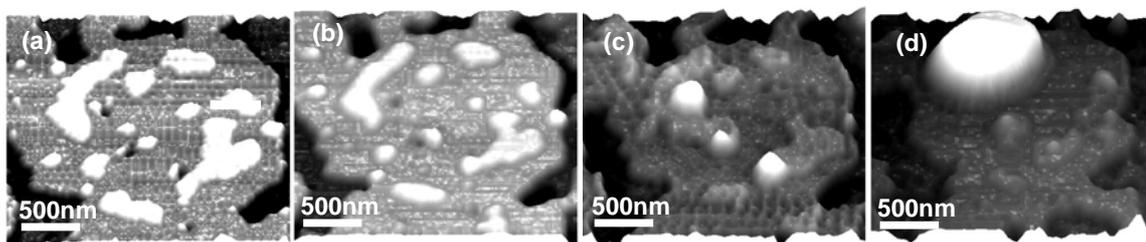


Figura III-6 – Imagens tridimensionais de bicamadas de OPA depositadas sobre mica, coletadas durante o aquecimento *in situ*. As figuras a), b), c) foram coletadas a temperatura ambiente, 70 e 90 °C respectivamente. A figura d) foi coletada a 70 °C, após a amostra ter sido aquecida a 120 °C durante 15 minutos. As barras de escala no canto inferior das imagens indicam suas dimensões.

Essa investigação mostrou que as bicamadas de OPA derretem, isto é, elas sofrem uma transição de uma fase sólida bem ordenada [4] para uma fase líquida, formando gotas esféricas de OPA na superfície do substrato como mostra a figura III-6c. É possível ver nessa figura uma ilha desordenada (em branco, figura III-6d) e algumas bicamadas aparentemente ordenadas. Porém, alguma ordem está presente pelo fato da imagem ter sido feita com a amostra a 70 °C, temperatura na qual ainda é possível ver bicamadas ordenadas.

Essas observações explicam porque não foi possível conseguir um efeito de empilhamento ainda mais intenso através do aumento constante da temperatura, uma vez que a partir de 120 °C e temperaturas maiores as bicamadas de OPA são simplesmente destruídas. Em outras palavras, a energia térmica a essa temperatura é maior que as interações de van der Waals que mantêm as moléculas de OPA na configuração de bicamadas [5, 7].

b) Influência do Substrato no Empilhamento

A fim de estudar a influência do substrato no processo de empilhamento, alguns substratos diferentes foram analisados (referência [1]). O comportamento das bicamadas de OPA quando aquecidas *ex situ* foi completamente análogo ao observado sobre a mica. Este fato é uma forte evidência que o mecanismo de empilhamento não é influenciado pela natureza do substrato; antes é uma propriedade intrínseca às bicamadas de OPA. Uma vez

que estas bicamadas de OPA o grupo $\text{PO}(\text{OH})_2$ está apontando para fora [4], tanto as superfícies interna quanto externa da bicamada são formadas por esse grupo fosfônico. Portanto, a propriedade intrínseca de se empilhar deve estar relacionada a um processo específico, ou interação, que ocorre entre os grupos $\text{PO}(\text{OH})_2$ das bicamadas adjacentes. Em outras palavras, a questão a ser respondida agora é qual é a interação que ocorre entre os grupos fosfônicos do OPA que poderia explicar o processo de empilhamento. Observando que o grupo fosfônico do OPA apresenta um átomo de oxigênio duplamente ligado ao átomo de fósforo e dois grupos OH ligados a este átomo de P, ele pode ser considerado um forte agente formador de ligações H [5]. Assim, a formação de ligações de H entre os grupos fosfônicos de OPA (induzida termicamente) de camadas adjacentes parece ser uma explicação razoável para o mecanismo de empilhamento [1,3].

c) Infravermelho – ATR

Se a formação de ligações de H entre os grupos fosfônicos do OPA fosse responsável pelo processo de empilhamento, então seria possível verificar a formação de um grande número dessas ligações numa amostra aquecida. Portanto, espectros de ATR/IR da amostra foram coletados antes e após o aquecimento. Os resultados são mostrados na figura III-7, num gráfico da absorbância normalizada como função do número de onda. A linha contínua é o espectro ATR/IR coletado antes de se aquecer a amostra e a linha pontilhada, depois do aquecimento.

Vários picos de absorção são visíveis nos dois espectros e podem ser associados a vários modos de vibração das moléculas de OPA [8,9,10]. Picos marcados por um ponto indicam modos de “stretching” e deformação da cauda carbônica (CH_2 , CH_3) da molécula de OPA [8-11]. Uma vez que os modos de vibração da cauda carbônica não devem ser afetados por eventuais formações de ligações de H entre os átomos dos grupos fosfônicos do OPA, estes picos não devem apresentar mudanças significativas antes e após o aquecimento, o que pode ser verificado na figura III-7a e b. Na verdade, na figura III-7b, pode-se notar uma pequena variação no pico relacionado à cadeia carbônica. Porém, quando comparada à variação nos picos relacionados ao grupo fosfônico (marcados por um quadrado) pode-se considerar essa alteração insignificante. Picos marcados por um

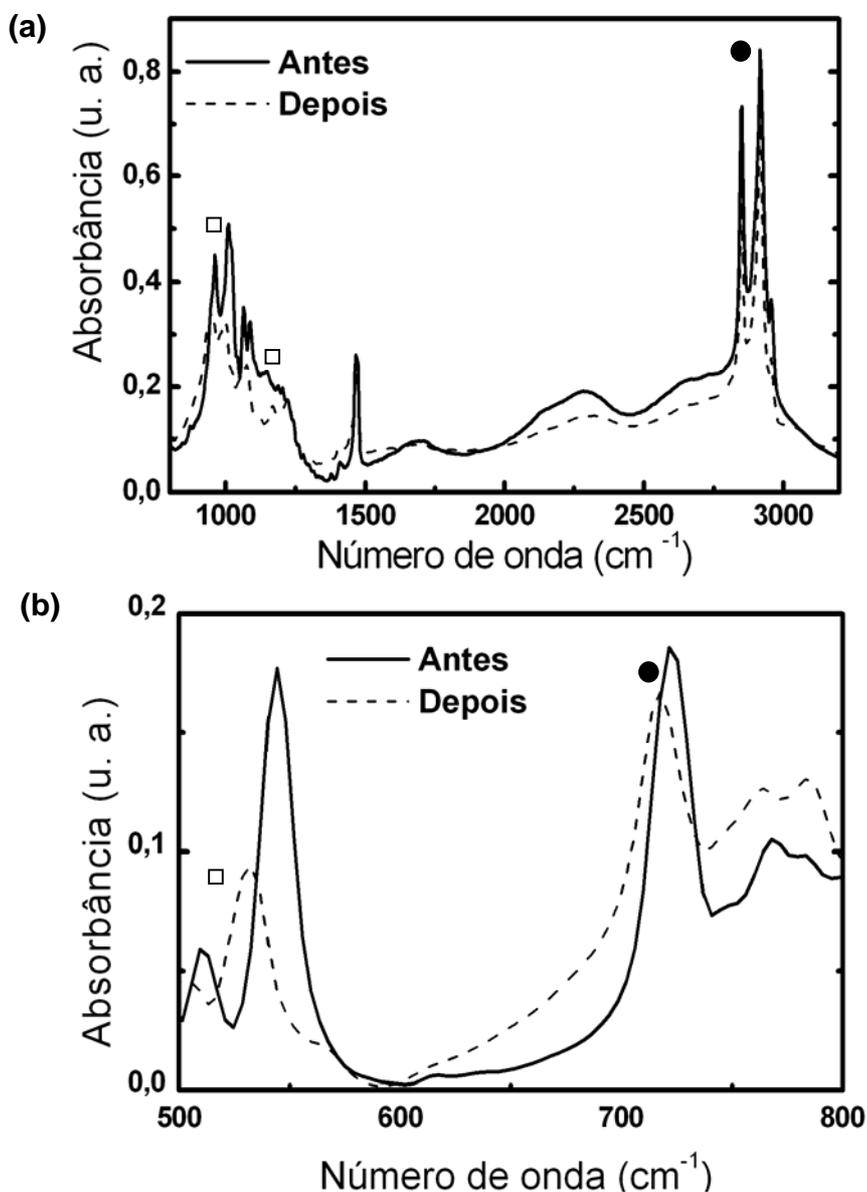


Figura III-7 – a) Espectros de IR – ATR de bicamadas de OPA coletados antes (curvas contínuas) e após (curvas pontilhadas) aquecimento a 100 °C durante 10 minutos, b) Mesmos espectros, mas na região de frequências entre 500 a 800 cm⁻¹. Tanto em a) como em b), picos marcados por círculos e quadrados estão associados a modos vibracionais da cadeia carbônica do grupo fosfônico da molécula de OPA.

quadrado indicam modos de “stretching” e de deformação dos grupos fosfônicos [8-11]. Deve ser notado que existem vários picos na região entre 900 a 1300 cm^{-1} . Estes picos estão essencialmente relacionados aos grupos P=O ou P-O-H [8-11]. Entretanto, uma vez que as regiões do espectro relacionadas a diferentes modos de vibração da ligação P-O podem se sobrepor e podem variar, dependendo do grau da ligação de H, uma determinação precisa destes picos fica muito difícil [9-12]. Todos os modos relacionados ao grupo fosfônico são muito sensíveis à formação da ligação de H, isto é, sua intensidade muda (diminui) e sua posição muda para frequências menores quando ligações de H são formadas [9-11].

Comparando os dois espectros nas figura III-7a e b antes e após o aquecimento, é possível verificar que, de fato, as intensidades dos picos diminuíram ou os picos mudaram para frequências menores. Portanto, os dados fornecidos pelo IR indicam um aumento substancial no número de ligações de H na estrutura das bicamadas de OPA após o aquecimento, o que indica um importante papel das ligações de H no processo de empilhamento.

3. Conclusões

Neste capítulo foram apresentados os resultados dos experimentos de aquecimento *in situ* das bicamadas e dos experimentos de Infravermelho – ATR para bicamadas antes e após o aquecimento.

Os dados para o aquecimento *in situ* ajudaram a compreender melhor a cinética do empilhamento, mostrando que as bicamadas empilham-se enquanto ainda estão aquecidas. Ainda foi possível mostrar que a temperaturas elevadas (de 120 °C em diante), as bicamadas derretem-se, formando gotas esféricas. Ou seja, a temperaturas elevadas a energia fornecida às bicamadas é maior do que a energia envolvida nas forças de van der Waals que as mantêm ordenadas como bicamadas.

Os dados de IR – ATR ajudaram a corroborar a hipótese formulada no capítulo 3 da referência 1, ou seja, que a formação de ligações de hidrogênio seria o mecanismo pelo qual o empilhamento ocorreria. Isso foi comprovado observando-se que os picos relacionados à estrutura do grupo fosfônico, que indicariam a formação de ligações de H,

foram alterados para frequências menores após o aquecimento. Além disso, picos relacionados à cadeia carbônica ficam praticamente inalterados.

Este capítulo, portanto, complementa o trabalho apresentado na referência 1. Além disso, os dados aqui apresentados corroboram hipóteses apresentadas no capítulo 3 da mesma referência.

Referências do Capítulo III

- [1] G. N. Fontes, *Estudo de propriedades estruturais e térmicas de bicamadas de OPA* (Dissertação de Mestrado), Departamento de Física – UFMG (2002)
- [2] G. N. Fontes, R. L. Moreira, B. R. A Neves, *Nanotechnology* **15**, 682 (2004);
- [3] B. R.A. Neves, M.E. Salmon, P.E. Russell and E.B. Troughton Jr., *Langmuir* **17**, 8193 (2001);
- [4] G. N. Fontes, A. Malachias, R. Magalhães-Paniago, B. R. A Neves, *Langmuir* **19**, 3345 (2003);
- [5] J. N. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Forces*, Academic Press, San Diego (1992);
- [6] I. Doudevski and D. K. Schwartz, *Appl Surf. Sci.* **175**, 17 (2001);
- [7] B. R. A. Neves, M. E. Salmon, P. E. Russell and E. B. Troughton Jr, *Langmuir* **16**, 2409 (2000);
- [8] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, Wiley , Chichester (1994);
- [9] M. A. Petruska and D. R. Talham, *Langmuir* **16**, 5123 (2000);
- [10] G. Fanucci and D.R. Talham, *Langmuir* **15**, 3289 (1999);
- [11] W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F. G. Morin and L. Reven, *Langmuir* **12**, 6429 (1996).

CAPÍTULO IV

Estudando Outros Ácidos Fosfônicos e Outro Substrato

Neste capítulo, dois ácidos de cadeias carbônicas menores – o Ácido Tetradecilfosfônico (Tetradecyl Phosphonic Acid – TPA, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{PO}(\text{OH})_2$) e o Ácido Octilfosfônico (Octyl Phosphonic Acid – OcPA, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{PO}(\text{OH})_2$), além do Ácido Octadecilfosfônico (Octadecyl Phosphonic Acid – OPA, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{PO}(\text{OH})_2$) são investigados. Suas estruturas sobre mica (e também sobre Si, no caso dos dados de raios X), foram analisadas. A influência da polaridade do substrato nas estruturas também foi avaliada utilizando-se dois substratos de polaridades diferentes – mica (polar) e grafite (apolar). Por fim, um estudo sobre o comportamento térmico das estruturas sobre os diferentes substratos foi realizado.

1. Introdução

No capítulo anterior e na referência 1, a estrutura e o comportamento sob diferentes temperaturas de bicamadas de Ácido Octadecilfosfônico (Octadecyl Phosphonic Acid – OPA, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{PO}(\text{OH})_2$) foram estudados. Estes estudos foram realizados em sua maioria sobre mica, um substrato polar, onde as bicamadas se alinhavam perpendicularmente à superfície. Neste capítulo, dois ácidos de cadeias carbônicas menores – o Ácido Tetradecilfosfônico (Tetradecyl Phosphonic Acid – TPA, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{PO}(\text{OH})_2$) e o Ácido Octilfosfônico (Octyl Phosphonic Acid – OcPA, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{PO}(\text{OH})_2$) também foram investigados (ver capítulo II, figura II-7). As estruturas que estes ácidos formam sobre mica (e também sobre Si, no caso dos dados de raios X), foram analisadas.

Além do estudo feito comparando-se os diferentes tamanhos da cadeia carbônica, a influência da polaridade do substrato nas estruturas também foi avaliada. Este estudo foi feito depositando-se cada um dos três ácidos sobre dois substratos de polaridades diferentes – mica (polar) e grafite (apolar) e comparando-se medidas de AFM realizadas sobre as amostras.

Por fim, um estudo sobre o comportamento térmico das estruturas sobre os diferentes substratos foi realizado. Da mesma forma como o aquecimento *ex situ* foi realizado para o OPA nas referências 1 e 2, neste capítulo um estudo de aquecimento a diferentes temperaturas foi feito para os três ácidos, tanto sobre mica quanto sobre grafite.

2. OPA, TPA e OcPA sobre um Substrato Polar

A fim de comparar dados estruturais relacionados aos ácidos fosfônicos, foram estudados três ácidos com tamanhos de cadeias carbônicas diferentes: OPA, TPA e OcPA. Sabe-se que bicamadas de OPA são observadas (por AFM) quando uma solução concentrada (0,1% em peso, em etanol) é depositada num substrato polar por gotejamento (método descrito no capítulo II) [1-3]. Seguindo este modelo, soluções concentradas de TPA e OcPA (0,1% em peso, em etanol ou THF) foram também depositadas num substrato polar (mica) e analisadas por AFM.

Amostras de TPA e de OcPA também foram submetidas a medidas de Difração de Raios X. As amostras, como no caso dos estudos estruturais do OPA, foram preparadas de modo a apresentar várias camadas moleculares depositadas sobre um substrato refletor de raios X [3]. Pela forma como foram preparadas (ver capítulo II), as amostras obtidas eram bem similares em sua morfologia àquelas utilizadas nos estudos sobre o OPA.

Nos estudos sobre o OPA, a hipótese era de que as camadas de 5,0nm (tamanho exato de duas moléculas de OPA empilhadas) eram bicamadas moleculares [1-3]. Para confirmar esta afirmação, além de imagens de AFM, medidas de Refletividade e de Difração de Raios X foram realizadas [1,3]. No experimento de Refletividade, um substrato de GaAs 70% coberto por uma ou duas destas camadas moleculares (a amostra deste experimento foi preparada por gotejamento da solução concentrada) foi estudado. Concluiu-se que as camadas depositadas sobre o substrato eram realmente bicamadas nas quais cabeças fosfônicas estavam apontando para fora e caudas apontando para dentro. Esta configuração é comum à maioria das bicamadas fosfolipídicas (ver figura III-2, capítulo III) [3].

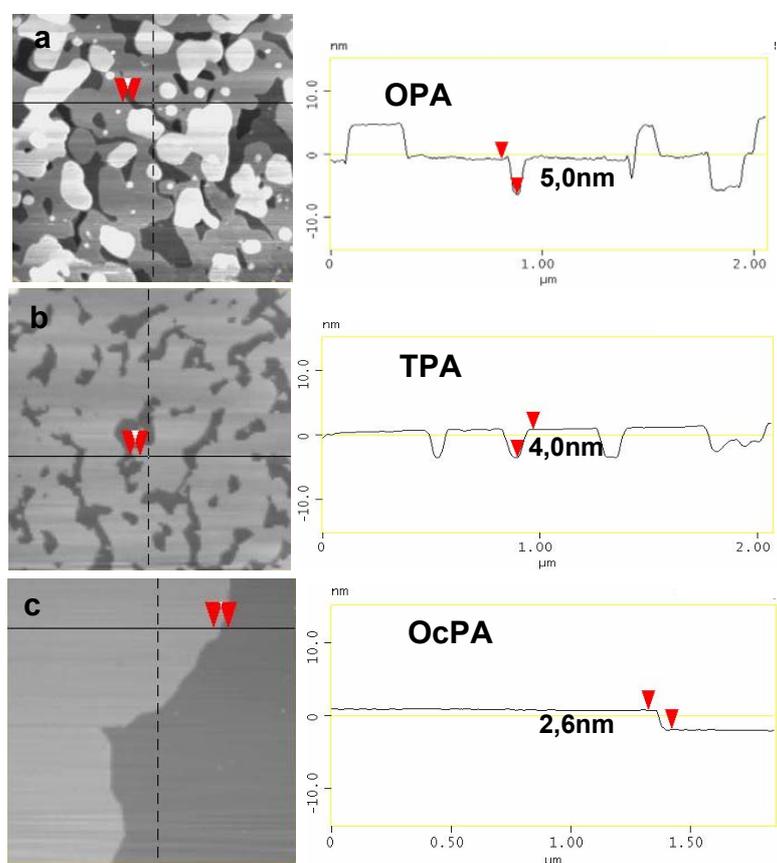


Figura IV-1 – Bicamadas Auto-construídas dos 3 ácidos fosfônicos estudados, com seus respectivos perfis – a) OPA; b) TPA; c) OcPA.

A figura IV-1 mostra algumas camadas de OPA, TPA e OcPA (cinza claro) depositadas numa superfície de mica (cinza escuro). Observando as seções laterais destas camadas, é possível ver que elas possuem o tamanho exato de duas moléculas empilhadas (ver figura II-7, no capítulo II), indicando que provavelmente estas também são bicamadas. Alguns experimentos de refletividade foram realizados para o TPA e para o OcPA, porém, os resultados obtidos não foram satisfatórios (provável contaminação das amostras). Entretanto, uma vez que TPA e OcPA são moléculas similares ao OPA, a suposição de que eles também formam bicamadas deve ser confiável.

É importante ressaltar aqui que é bastante difícil conseguir boas imagens das estruturas formadas pelo OcPA. Uma vez que sua cadeia carbônica é bem mais curta comparada ao tamanho da cadeia carbônica do TPA e do OPA, as estruturas que ele forma são bem instáveis. Em algumas regiões do substrato, apenas aglomerados são observados. Em outras regiões parece que, ao invés de bicamadas, monocamadas foram depositadas. Às vezes, enquanto as imagens de AFM estão sendo feitas, as sondas são contaminadas por algumas moléculas livres de OcPA, causando inversão nas imagens de topografia [4]. Estes efeitos são uma evidência de como o tamanho da cadeia carbônica influencia a estabilidade das camadas auto-construídas e o fenômeno de autoconstrução.

Ainda no estudo sobre o OPA [1,3], um outro tipo de medida de raios X foi realizado – Difração de Raios X (numa amostra contendo várias bicamadas de OPA). Este experimento revelou que na verdade existiam dois tipos de estruturas convivendo numa amostra onde existem milhares de bicamadas. De acordo com o ajuste teórico, uma destas estruturas tem a mesma espessura observada por AFM: 5,0nm – o que, segundo o modelo teórico indica uma bicamada onde as moléculas se encontram paralelas à normal do substrato. A outra, nunca observada nas imagens de AFM, tem cerca de 3,4nm de espessura. Esse segundo tipo de estrutura tem um tamanho que representa duas moléculas empilhadas e inclinadas de um ângulo de cerca de 47° em relação à normal ao substrato. No presente estudo, amostras de TPA e de OcPA foram submetidas a medidas semelhantes (figura IV-2).

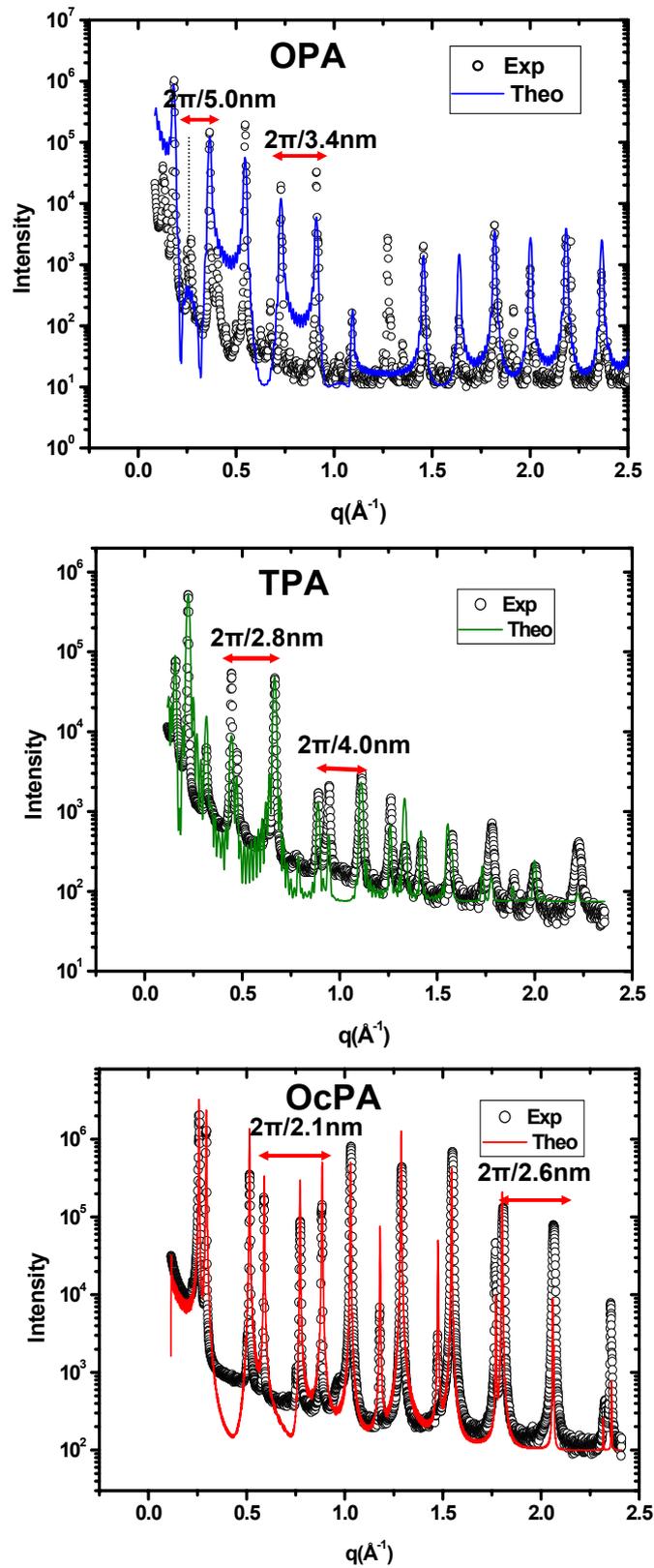


Figura IV-2 – Resultados de medidas de Difração de Raios X, mostrando a periodicidade das bicamadas de OPA, TPA e OcPA, respectivamente.

A figura IV-2 apresenta os resultados da Difração de Raios X para amostras de OPA, TPA e OcPA. As linhas coloridas indicam o modelo teórico. De acordo com este modelo, TPA e OcPA apresentam estruturas similares às do OPA: dois tipos de estrutura, sendo uma delas paralela e a outra inclinada em relação à normal do substrato.

Para as amostras de TPA, o modelo indica que um dos tipos de estruturas presentes apresentam 4,0 nm de espessura – seriam bicamadas paralelas à normal do substrato (dado que a molécula tem 2,0 nm de comprimento). A outra estrutura tem cerca de 2,8 nm de espessura, e seriam bicamadas inclinadas de 45° em relação à normal do substrato. Para as amostras de OcPA, o modelo indica que um tipo de estrutura, a paralela à normal, tem 2,6 nm de espessura (uma só molécula tem cerca de 1,3 nm de comprimento). A outra estrutura, com aproximadamente 2,1 nm de espessura, estaria inclinada de cerca de 39° em relação à normal.

Mesmo que a discussão do modelo teórico já tenha sido apresentada na referência 1, é importante rerepresentá-la aqui, pois o modelo utilizado para ajustar os dados do TPA e do OcPA foi o mesmo.

Difração de Raios X – Modelo Teórico

A espessura das camadas pode ser calculada aplicando-se a lei de Bragg, ou seja:

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} = \frac{2\pi n}{d},$$

onde q representa a transferência de momento, θ é o ângulo de incidência do feixe de raios X, λ é o comprimento de onda dos raios X, d é a espessura da estrutura que se quer investigar e n é um número inteiro.

O ajuste teórico por mínimos quadrados foi feito com a ajuda do programa Mathcad, através do fator de forma e do fator de estrutura (ver equações I-20, I-21, I-22, no capítulo I):

$$I_f = \left| \sum_{m=1}^{NC} e^{imqD} \cdot \cos(\phi) \right|^2,$$

$$I_e = \left| \sum_{k=0}^{NA} Z_k e^{iq \cdot (y_k + y_{21} + aj) \cdot \cos(\varphi)} + \sum_{k=0}^{NA} Z_k e^{iq \cdot (y_{21} - y_k) \cdot \cos(\varphi)} \right|^2,$$

$$I_{th} = \frac{e^{-(q\sigma)^2}}{q^2} I_f \cdot I_e,$$

onde cada termo representa:

I_f – fator de forma;

I_e – fator de estrutura;

D – tamanho da camada que as moléculas de OPA formam;

φ – ângulo de inclinação das moléculas;

Z – número atômico dos átomos numa determinada posição;

q – transferência de momento;

y – distância entre os átomos dentro da molécula;

aj – distância entre as moléculas dentro da camada;

I_{th} – intensidade teórica (normalizada pelo fator de Debye-Waller);

σ – rugosidade média entre as várias camadas de átomos que compõem a estrutura.

A espessura das bicamadas está ligada ao ângulo que as moléculas fazem ao se ligarem umas às outras para formá-las. Segundo Barrena *et al* [5], este ângulo estaria ligado à forma como as cadeias carbônicas se “encaixam” para formar um empacotamento (figura IV-3). Porém, nos ácidos fosfônicos estudados, a cabeça (ou grupo funcional) ocupa um volume considerável da molécula. Assim, o efeito deste grupo funcional no arranjo das moléculas também deve ser levado em conta.

A ligação do OPA (e também do TPA e do OcPA) com o substrato é feita através da cabeça fosfônica. Segundo o trabalho de Reven *et al* [6] a forma de ligação do OPA ao substrato pode ser feita de duas formas: ou a cabeça fosfônica está ligada ao substrato por meio de três ligações (os dois grupos **OH** e um **O**) ou por apenas uma ligação (figura IV-4). De acordo com Neves *et al* [7], quando o OPA se liga ao substrato por três ligações, isso faz com que as moléculas fiquem mais inclinadas (cerca de 45°). Isso acontece no caso de formação de monocamadas de OPA sobre mica [7]. Ainda segundo Neves *et al* [7], na deposição de bicamadas moleculares de OPA, os átomos da cabeça da molécula estariam

ligados por apenas uma ligação ao substrato e nessa configuração as moléculas não se inclinariam tanto. Neste trabalho, o estudo sobre a formação de monocamadas a partir de bicamadas [7] foi realizado levando em conta apenas poucas bicamadas depositadas sobre um substrato de mica. No caso do presente estudo, o que se tem são milhares de bicamadas moleculares. O que se observa nos dados de difração para as três moléculas estudadas é que existem várias camadas com espessuras menores que as esperadas se as moléculas estivessem paralelas à normal do substrato. Isso indicaria que as moléculas pudessem estar inclinadas em relação à essa normal. Para as bicamadas de OPA, por exemplo, os dados de difração indicam que sobre o substrato existem principalmente camadas com a espessura de 3,4nm. Esta espessura estaria relacionada a uma inclinação das moléculas entre 45° e 47°, inclinação esta observada quando ocorre a formação de monocamadas sobre a mica [7]. Assim, o que se pode supor é o seguinte: de alguma maneira, dentro do cristal, as moléculas de OPA tendem a se ligar de forma tal que as três ligações que a cabeça da molécula pode formar estejam presentes. As moléculas seriam dessa forma forçadas a se inclinar (ver figura IV-4 e IV-5).

Mesmo supondo que o que provoca a inclinação das moléculas dentro do cristal seja a forma como as cabeças das moléculas se ligam umas às outras para formar o cristal, a hipótese de Barrena *et al* [5], sobre o empacotamento das moléculas não fica completamente rejeitada. Segundo Barrena *et al* [5], quando submetidas a uma força de cerca de 20nN provocada por uma sonda de AFM, moléculas com longas cadeias carbônicas tendem a se inclinar. O objetivo de se inclinar seria manter o encaixe entre as cadeias, buscando assim uma configuração mais estável [5]. Utilizando-se a aproximação de Langbein [8] para a área de contato entre a sonda e a amostra ($Área = 2\pi R d$, com $R =$ raio da sonda $\sim 50\text{nm}$ e $d =$ distância entre a sonda e a superfície $\sim 0,2\text{nm}$) encontra-se que a pressão a que as moléculas estão submetidas em [5] é cerca de 3000atm. No caso de bicamadas de OPA, a pressão entre duas bicamadas pode ser calculada, segundo Israelachvili [8], por $P = A/6\pi D^3$ (onde A é a constante de Hamack e D é a distância entre duas bicamadas). Usando os dados apresentados por Israelachvili [8] para hidrocarbonetos e $D = 0,3\text{nm}$, encontra-se que a pressão entre duas bicamadas de OPA seria da ordem de 1000atm.¹

¹ Para $D = 0,2\text{nm}$, que também é um valor razoável, $P \cong 3000\text{atm}$.

Assim, existem possivelmente dois efeitos (um provocado pela cabeça e outro pela cadeia carbônica) que podem ser responsáveis pela inclinação das moléculas dentro do cristal: a quantidade de ligações que as cabeças formam para se unirem umas às outras [6] e o empacotamento das cadeias carbônicas causado pela pressão que as camadas exercem umas sobre as outras [6]. É importante ressaltar que este efeito da pressão não deve ser pensado como uma adição das pressões. Ou de outra forma: esta pressão entre duas camadas moleculares tem efeito de curto alcance, uma vez que cai com o cubo da distância [8]. Segundo os cálculos citados no parágrafo anterior, bastariam duas camadas moleculares para que este efeito fosse observado. O que acontece é que a inclinação observada, que parece ocorrer em parte por causa dessa pressão, só foi observada nas amostras com milhares de camadas. De alguma forma, esta pressão seria um fator importante para a inclinação das moléculas apenas quando existem milhares de camadas.

Da coexistência de dois possíveis efeitos que provocariam a inclinação das moléculas pode surgir uma “competição” entre eles. Numa tal competição, poderia acontecer das moléculas se arranjam dentro da bicamada sem que o efeito do “encaixe” acontecesse. Mas, novamente, a hipótese do encaixe não fica descartada, pois, segundo Reven *et al* [6], quanto mais longe os átomos da cadeia carbônica estiverem da cabeça, maior mobilidade a cauda da molécula terá. Essa mobilidade da cauda permitiria às moléculas encaixarem suas cadeias carbônicas, pelo menos para os átomos da cadeia que estivessem mais longe da cabeça.

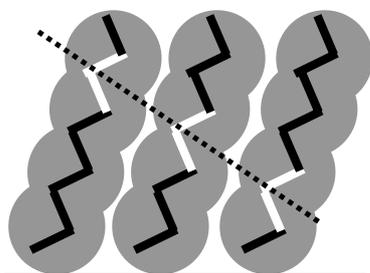


Figura IV-3 – Desenho esquemático mostrando como seria o “encaixe” ou “inter locking” entre os átomos num empacotamento de moléculas com longas cadeias carbônicas. Note que o carbono de uma molécula se encaixa no espaço entre os carbonos da outra molécula.

Figura IV-4 – Esboço de duas formas possíveis para uma molécula de OPA se agregar à mica – com a cabeça formando três ligações ou através de apenas uma ligação da cabeça ao substrato (apresentada em [1]).

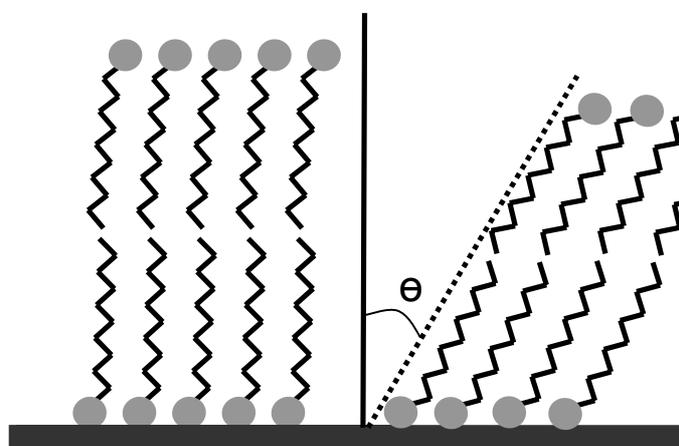
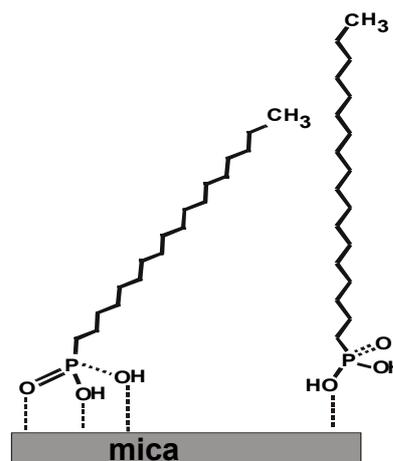


Figura IV-5 – Modelo esquemático representando bicamadas paralelas e inclinadas de um ângulo Θ em relação à normal ao substrato. Θ pode ser 47, 45 ou 39°, se as moléculas aqui representadas forem OPA, TPA e OcPA, respectivamente.

3. OPA, TPA e OcPA sobre um Substrato Apolar

Esta seção descreve um experimento que serviu para comparar o comportamento das bicamadas dependendo da polaridade do substrato. Grafite foi utilizado como substrato apolar neste teste. Soluções concentradas e diluídas de OPA, TPA e OcPA foram depositadas nesta superfície por gotejamento. Como já descrito no capítulo II, bicamadas auto-construídas já estão presentes em soluções concentradas de OPA (mesmo uma solução 0,001% em peso pode ser considerada concentrada [7]). Assim, a deposição da solução sobre o substrato faz com que essas bicamadas já formadas se depositem sobre o grafite, ou seja, este seria um simples processo de transferência.

Para o OPA e o TPA, dois tipos de amostras foram produzidos neste experimento (as imagens mostradas nesta seção são resultados alternados de amostras de OPA e de TPA

pois para ambas os resultados são semelhantes): em amostras onde a solução concentrada foi depositada, algumas estruturas em forma de paralelepípedos foram observadas (figura IV-6), além de bicamadas convencionais. A figura IV-6b é uma imagem de contraste de fase [9] de uma amostra de OPA, onde se vê que essas estruturas apresentam uma fase diferente das bicamadas (ou cores diferentes nas imagens - bicamadas aparecem em cinza claro e paralelepípedos em cinza mais escuro). Ao se analisar as imagens com mais atenção, é possível perceber que os paralelepípedos apresentam uma estrutura bem particular. Na figura IV-6d foi realizada uma FFT do detalhe em III-6c. Observa-se que a periodicidade apresentada é 5,1nm, ou seja, o tamanho aproximado de uma bicamada convencional de OPA. Isso leva a crer que as estruturas observadas são também bicamadas, porém, não na forma convencional. Nesses paralelepípedos as moléculas não se apresentam perpendiculares à superfície como no caso convencional, mas sim, paralelas ao substrato (isso será discutido em breve).

O outro tipo de amostra foi produzido por spread-coating da solução diluída em grafite (figura IV-7). Nestas amostras é mais fácil reconhecer que as bicamadas estão paralelas ao substrato. Cada faixa na figura IV-7a representa uma bicamada. As moléculas estão perpendiculares à direção das faixas, como mostra o esquema da figura IV-7c. Na figura IV-7b é mostrada uma FFT da imagem de fase, onde claramente se reconhece a periodicidade de 4,2nm (comprimento aproximado de duas moléculas).

Era esperado que as moléculas aqui estudadas se arranjassem de uma forma diferente sobre o grafite, devido à natureza apolar deste substrato. A configuração das camadas de OPA em substratos polares (como a mica) é conhecida [1,3] – as moléculas se arranjam no substrato com as cabeças fosfônicas (que também são polares) presas ao substrato e as cadeias carbônicas (apolares) perpendiculares a ele. Os mesmos argumentos são aplicáveis ao TPA. Acredita-se que as cabeças se prendem à mica através de ligações de hidrogênio [10]. O arranjo das cadeias carbônicas se deve a interações de van der Waals entre elas (referência 8 e apêndice A).

Também devido às interações de van der Waals e à natureza do substrato, surge uma atração entre este e as cadeias carbônicas. Isso acontece quando as bicamadas depositadas por spread-coating sobre esta superfície começam a interagir com os átomos de carbono. Esta atração faz com que as moléculas comecem a se inclinar sobre a superfície do grafite.

Os retângulos mais claros na imagem de topografia (figura IV-6a) são bicamadas que se inclinaram tanto, que as moléculas se encontram paralelas à superfície.

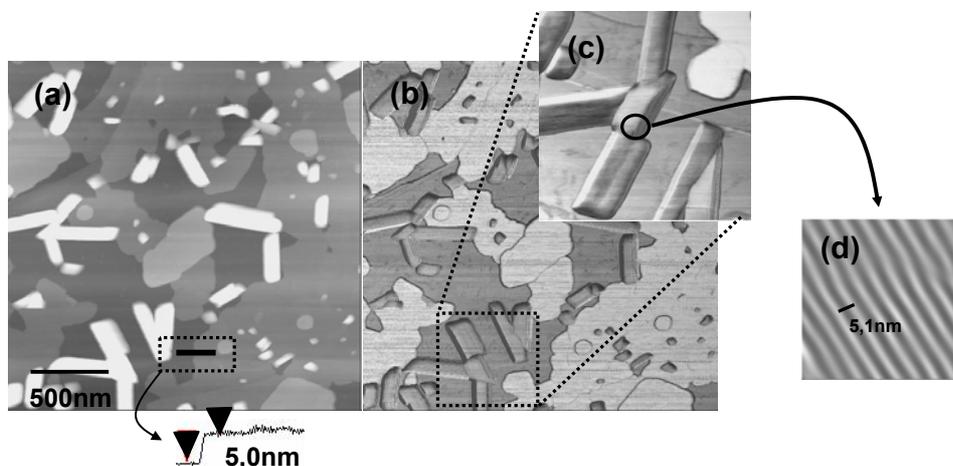


Figura IV-6 – a) Imagem de topografia de bicamadas de OPA sobre grafite. Em cinza escuro está o substrato de grafite, cinza claro são bicamadas convencionais e em branco estão as bicamadas paralelas ao substrato. O traço indica a região do perfil lateral das bicamadas convencionais, que apresentam 5,0nm de espessura; b) Imagem de contraste de fase da mesma região de a – em cinza mais escuro estão o substrato de grafite e as bicamadas paralelas a ele, em cinza claro as bicamadas convencionais; c) Zoom da região indicada, mostrando as bicamadas paralelas mais de perto, d) Transformada de Fourier em um dos domínios de bicamadas paralelas, onde pode-se perceber que a periodicidade das bicamadas no domínio ainda é de 5,0nm.

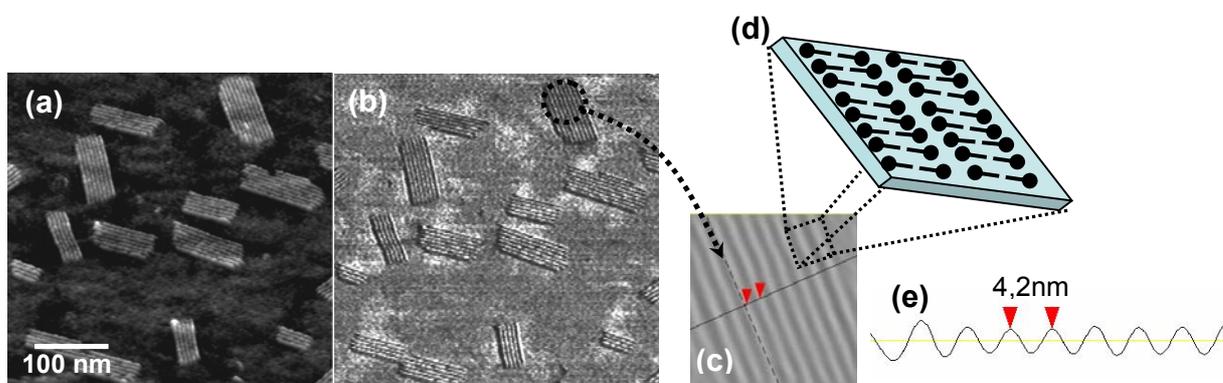


Figura IV-7 – Imagens de a) topografia e b) fase do substrato de grafite coberto por domínios de bicamadas de TPA paralelas a ele. c) Transformada de Fourier em um dos domínios; d) Desenho esquemático, indicando a posição das moléculas da bicamada sobre o substrato de grafite; e) Perfil indicando a periodicidade das bicamadas.

É também importante relatar que quando o mesmo experimento foi realizado com as soluções de OcPA 0,1% em peso e 0,01% em peso (em etanol e THF), os resultados foram

bem diferentes. Quando amostras nas quais estas soluções foram depositadas foram analisadas por AFM, não foram encontradas bicamadas. Ao invés disso, apenas aglomerados de OcPA foram observados sobre a superfície (figura IV-8). O efeito de bicamadas paralelas ao substrato é devido à interação entre as cadeias carbônicas e o substrato. No caso do OcPA as cadeias carbônicas são bem menores. Por isso, a atração entre essas cadeias e o grafite é pequena. Assim, a interação mais importante entre essas moléculas é a atração entre as cabeças polares (i.e, grupos fosfônicos). Essa interação tende a fazer com que as moléculas se juntem, formando aglomerados [2].

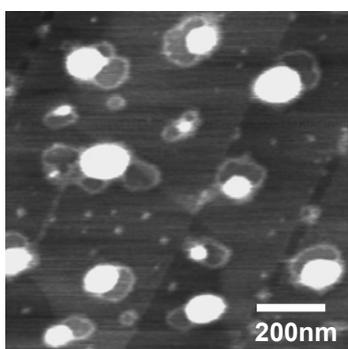


Figura IV-8 – Aglomerados de OcPA sobre a superfície do grafite.

4. Aquecimento sobre mica e grafite

No capítulo II, foram estudadas as propriedades térmicas de bicamadas de OPA sobre substratos de mica. Foi observado que, quando aquecidas, essas bicamadas se empilhavam de uma forma organizada, formando estruturas mais espessas. Uma vez que bicamadas de TPA e de OcPA são similares às de OPA (isto é, possuem a mesma estrutura), é interessante comparar seus comportamentos térmicos. Além disso, dado que sobre grafite a configuração das bicamadas é tão diferente da configuração sobre mica, uma comparação do comportamento térmico das bicamadas sobre esses dois substratos é também interessante. Nesta seção, dois experimentos foram realizados:

- Aquecimento de bicamadas TPA e OcPA sobre mica, a fim de comparar os resultados obtidos aqui com aqueles obtidos para o OPA [1,2];
- Aquecimento de bicamadas de TPA e OPA sobre grafite, a fim de comparar o comportamento térmico dependendo da polaridade do substrato.

a) Aquecimento de Bicamadas de TPA e de OcPA sobre Mica

O procedimento adotado para o aquecimento das amostras de TPA e de OcPA foi o mesmo adotado para o aquecimento *ex situ* das amostras de OPA. As amostras foram preparadas por spread coating (CT = 3s) das soluções concentradas sobre a superfície de mica. As imagens de AFM foram feitas para as amostras antes e após o aquecimento. As amostras foram aquecidas por 10 minutos a temperaturas variando de 50 a 130°C, usando uma estufa convencional a pressão ambiente. Após cada intervalo de aquecimento, a amostra era resfriada à temperatura ambiente e uma nova imagem de AFM era realizada.

A figura IV-9 mostra resultados obtidos para amostras de TPA. Na figura IV-9a é mostrada uma amostra imediatamente após a preparação – várias bicamadas de TPA (em cinza mais claro) que apresentam 4,0nm de espessura e possuem tipicamente algumas centenas de nanômetros de largura.

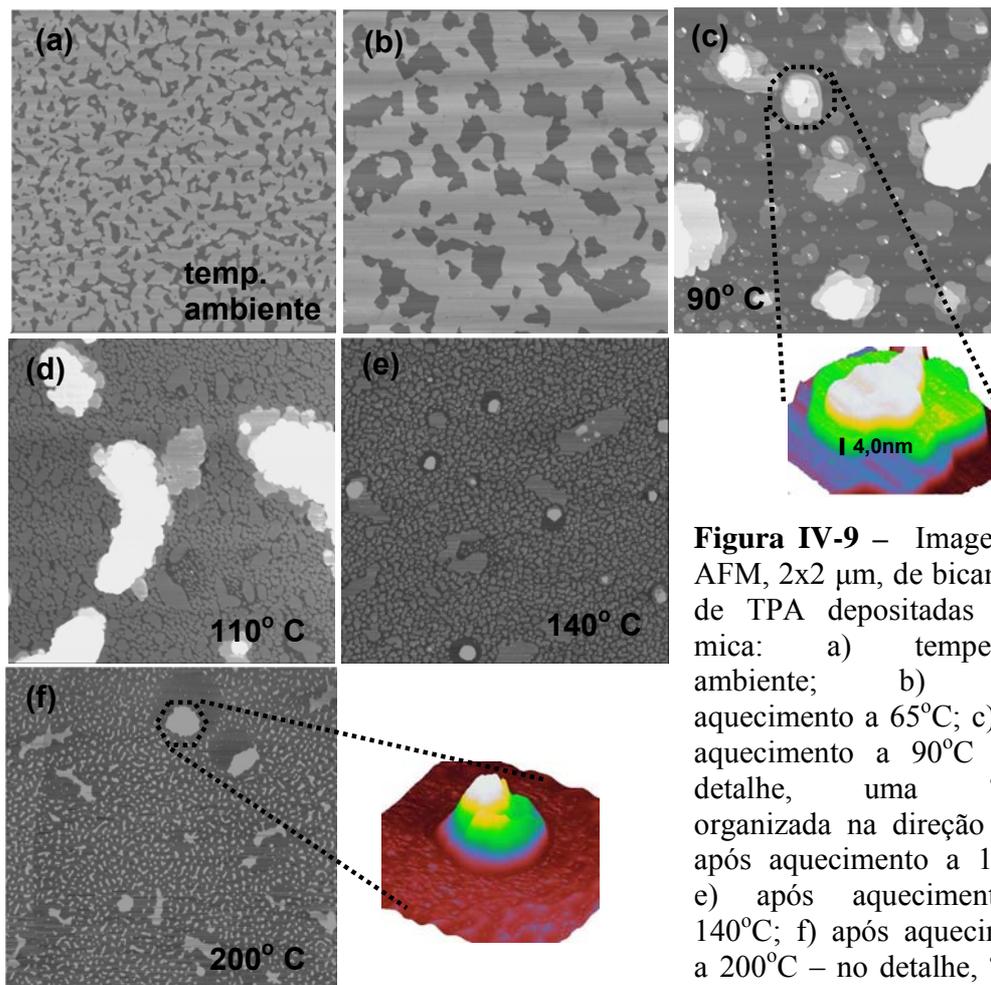


Figura IV-9 – Imagens de AFM, 2x2 μm , de bicamadas de TPA depositadas sobre mica: a) temperatura ambiente; b) após aquecimento a 65°C; c) após aquecimento a 90°C – no detalhe, uma “ilha” organizada na direção z; d) após aquecimento a 110°C; e) após aquecimento a 140°C; f) após aquecimento a 200°C – no detalhe, “ilha” desorganizada.

Os resultados são muito parecidos com os obtidos para o OPA – nenhum efeito significativo até cerca de 65°C (figura IV-9b). A essa temperatura, as bicamadas de TPA começam a coalescer, formando domínios maiores e a 70°C, começam a se empilhar. Estas estruturas empilhadas, como no caso do OPA, são bem ordenadas na direção z. Na imagem tridimensional da amostra aquecida a 90°C (figura IV-9c) podem-se observar alguns degraus que possuem espessura de 4,0nm ou espessuras que são múltiplos deste valor. Quando a temperatura chega a 110°C, as bicamadas começam a “desempilhar”, como mostra a figura IV-9d. A 130°C, as bicamadas estão quase completamente desempilhadas. Então, começa um processo de re-empilhamento, mas desorganizado, como mostra o detalhe na figura IV-9f. Na verdade, este re-empilhamento significa que a temperaturas elevadas (de 140°C em diante as moléculas se desorganizam, isto é, não permanecem organizadas em forma de bicamadas) ficando no estado líquido. Isto ocorre porque a energia térmica a essa temperatura é maior que a interação de van der Waals entre as cadeias carbônicas das moléculas, que é o que mantém as moléculas em ordem numa bicamada. Quando retiradas da estufa, elas são rapidamente resfriadas à temperatura ambiente e não têm tempo de se reorganizar. Assim, formam-se os aglomerados desorganizados (figura IV-9f).

No caso das bicamadas de OPA, a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas foi proposta como o mecanismo de empilhamento. Isso foi evidenciado em experimentos de IR (Infravermelho), como relatado no capítulo III deste trabalho. A formação dessas ligações se deve à natureza anfifílica da molécula de OPA (hidrofilica na cabeça, hidrofóbica na cauda). Este tipo de molécula tende naturalmente a formar ligações de hidrogênio (figura III-2, capítulo III e referência 10). O papel da temperatura no caso deste experimento seria apenas fornecer energia (e assim, mobilidade) às moléculas. TPA e OPA são moléculas similares, tanto em estrutura como em comportamento: formam bicamadas e suas respectivas bicamadas apresentam comportamento semelhante quando aquecidas e quando depositadas sobre grafite. Os experimentos de IR foram realizados apenas em amostras de bicamadas de OPA. Porém, as semelhanças entre as duas moléculas levam a crer que as evidências de formação de ligações de hidrogênio em bicamadas de OPA são também válidas para as bicamadas de TPA.

Foram também realizados experimentos de aquecimento de bicamadas de OcPA sobre mica (mesma metodologia aplicada ao TPA). Os resultados são mostrados na figura IV-10. Também para o OcPA a temperatura tem o efeito de fornecer energia (ou mobilidade) às moléculas. Como mostra a figura IV-10b, a partir de temperaturas mais baixas o efeito da temperatura já é percebido. Enquanto para as bicamadas de OPA e TPA não se percebia nenhum efeito relevante até 60°C, para as bicamadas de OcPA em 40°C já se percebem modificações na morfologia das bicamadas. Na figura IV-10b, onde as camadas foram submetidas a uma temperatura de 40°C, podem ser vistas várias “ilhas” formadas pelas moléculas de OcPA. Porém, diferente do que ocorre com o OPA e com o TPA, estas ilhas não são organizadas. À semelhança do que aconteceu quando se tentou depositar a solução de OcPA no grafite, o que aconteceu ao se aquecer a amostra deve ser explicada pelo tamanho da cadeia carbônica da molécula.

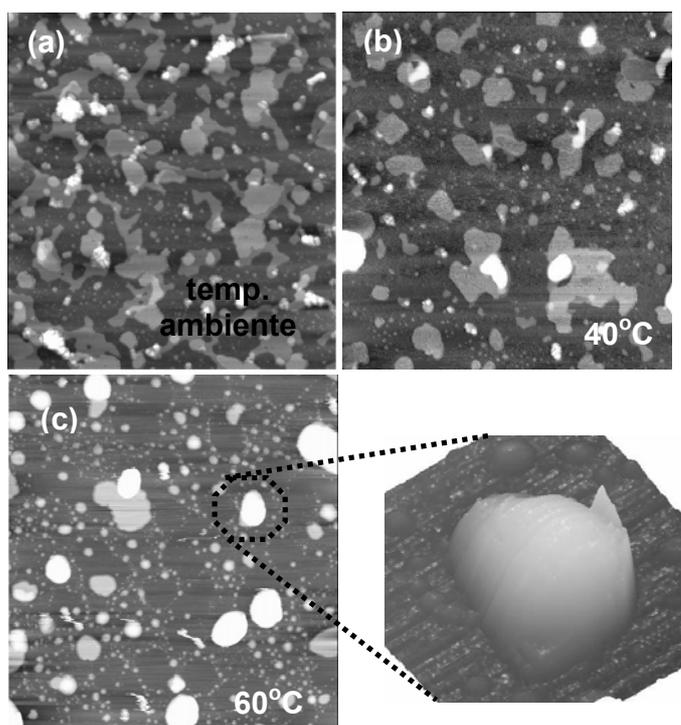


Figura IV-10 – Bicamadas de OcPA depositadas sobre mica – a) Temperatura ambiente; b) Após aquecimento a 40°C; c) Após aquecimento a 100°C – no detalhe, uma “ilha” desorganizada formada por moléculas de OcPA.

No caso do empilhamento das bicamadas de OPA e de TPA, a temperatura forneceu mobilidade às moléculas para que ocorresse o empilhamento de bicamadas. Mas também havia uma forte interação de van der Waals entre as cadeias carbônicas. Essa interação é importante no processo de autoconstrução e era ela que mantinha as moléculas unidas em forma de bicamadas. Como a cadeia carbônica do OcPA é relativamente curta em relação às duas outras moléculas, as interações entre as cabeças das moléculas são mais intensas que as interações entre suas cadeias. Assim, ao serem aquecidas, as moléculas dentro bicamadas de OcPA não se mantêm tão organizadas quanto ocorre nos outros ácidos fosfônicos estudados. A temperaturas mais baixas que as suportadas pelas bicamadas de OPA as moléculas de OcPA já começam a se desorganizar dentro da bicamada. Essas moléculas se aglomeram desordenadamente. Quando resfriadas à temperatura ambiente e analisadas por AFM, o que se observa são ilhas desorganizadas como mostrado na figura IV-10c.

b)Aquecimento de OPA e TPA sobre Grafite

Para substratos de grafite, as amostras foram preparadas por spread - coating (CT = 3s) das soluções diluídas de OPA e TPA. Pelas razões relatadas anteriormente, não foi possível realizar o mesmo experimento para o OcPA.

Imediatamente após a preparação, foram realizadas imagens de AFM das amostras. Então elas foram colocadas numa estufa pré-aquecida a uma temperatura de aproximadamente 100°C por cerca de 15 minutos. Após este tempo, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente e novas imagens de AFM foram realizadas. Os resultados são mostrados na figura IV-11. Como esperado, as bicamadas se conformaram paralelamente ao substrato de grafite.

Em mica, as bicamadas estavam alinhadas verticalmente em relação à superfície. Assim, naquele substrato o comportamento térmico observado era um empilhamento vertical das moléculas. Mas em grafite as bicamadas estão paralelas à superfície. Ao invés de um empilhamento vertical, o fenômeno observado foi um aumento no tamanho dos domínios. Isto é, por causa da mobilidade proporcionada pela elevação da temperatura, os domínios de bicamadas se ligam uns aos outros, formando domínios maiores. Estes domínios ainda possuem a mesma periodicidade, isto é, 4,0nm para o TPA e 5,0nm para o

OPA. Isto leva a crer que este fenômeno é bastante similar ao que ocorre na mica. Porém, desta vez, o efeito do ordenamento acontece no plano xy e não mais no eixo z .

Novamente, a melhor explicação para este fenômeno é a formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas anfífilas. Como já relatado, a única influência significativa da polaridade do substrato e determinar se as bicamadas serão verticais ou paralelas a ele. Uma vez que a natureza das bicamadas não muda (a periodicidade nos domínios continua a mesma, mesmo após o aquecimento), a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas deve explicar bem o aumento no tamanho dos domínios.

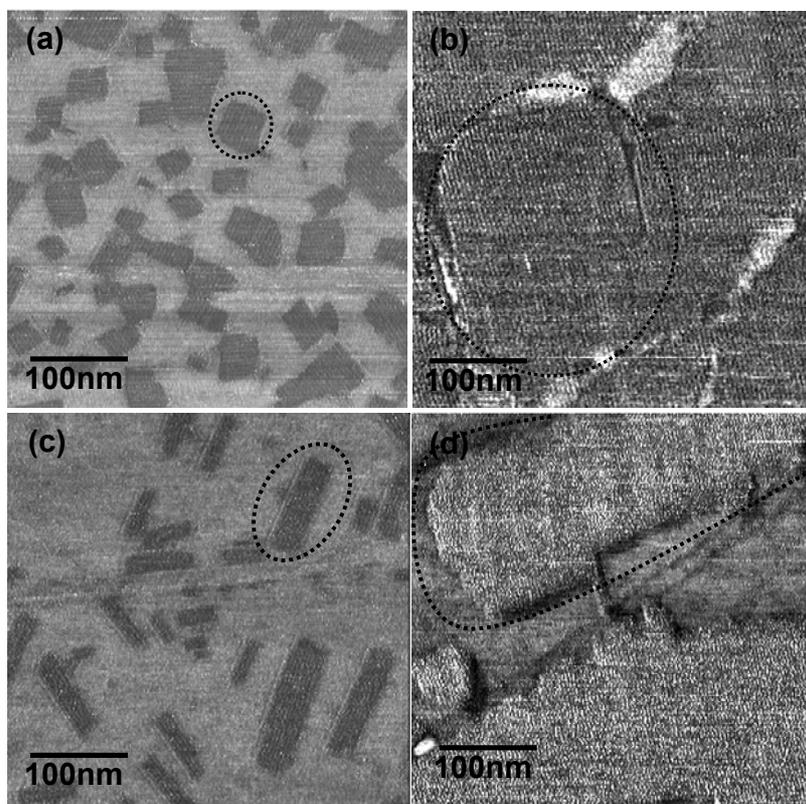


Figura IV-11 – Imagens de contraste de fase de bicamadas sobre grafite, produzidas nas soluções diluídas: a) OPA antes do aquecimento; b) OPA após o aquecimento; c) TPA antes do aquecimento; d) TPA após o aquecimento. As linhas pontilhadas nas figuras chamam a atenção para o maior tamanho dos domínios após o aquecimento.

5. Conclusões

De acordo com os dados obtidos pelos experimentos de raios X e pelas análises de AFM, pode-se concluir que OPA, TPA e OcPA formam estruturas semelhantes quando depositadas sobre substratos polares. Quando as soluções concentradas foram depositadas sobre mica, foram observadas estruturas que tinham o tamanho de duas moléculas empilhadas, ou seja, tamanho de bicamadas. Esta hipótese foi comprovada mais tarde através dos dados fornecidos por refletividade e difração de raios X.

Os dados de difração forneceram tamanhos de 5,0nm; 4,0nm e 2,6nm para bicamadas de OPA, TPA e OcPA, respectivamente. Além destes tamanhos (que são espessuras das bicamadas paralelas à normal do substrato), foram encontrados tamanhos de 3,4nm (OPA); 2,8nm (TPA) e 2,1nm (OcPA). Que indicam bicamadas inclinadas em relação à normal do substrato. Essa inclinação é devida ao interlocking entre as cadeias das moléculas que ocorre quando há muitas bicamadas posicionadas umas sobre as outras [1,3].

Além disso, quando depositadas sobre grafite, bicamadas de OPA e TPA posicionam-se paralelamente à superfície. Isto se deve à atração de van der Waals que surge entre as cadeias carbônicas das moléculas e os átomos de carbono do grafite. Não foi possível obter amostras de bicamadas de OcPA sobre este substrato porque a cadeia carbônica desta molécula é pequena, comparada ao tamanho das outras moléculas estudadas. Logo, as interações de van der Waals entre as cadeias das moléculas entre si e com o substrato é menor. Porém, a interação entre as cabeças das moléculas é bastante significativa e por isso elas devem se agregar durante o processo de deposição neste substrato. Desta forma, ao se tentar analisar por AFM essas amostras, o material se encontra aglomerado em certos pontos do substrato.

Quando aquecidas sobre mica, bicamadas de OPA e TPA tendem a empilhar-se de forma organizada na direção vertical. Isso acontece para o OPA a partir de 70°C e para o TPA a partir de 65°C. Ocorre a formação de ligações de hidrogênio entre as cabeças das moléculas que formam as bicamadas, e desta forma, quando aquecidas elas se empilham. O OcPA também apresenta efeito de agregação de suas bicamadas. Porém, este efeito aparece a temperaturas mais baixas – cerca de 40°C, e seu empilhamento não é ordenado na direção

vertical. Suas bicamadas se transformam em algumas “ilhas” desorganizadas quando aquecidas. Mais uma vez isto se explica pelo curto tamanho da molécula de OcPA.

O aquecimento das bicamadas sobre grafite também provoca efeito de ordenamento. Porém, como neste substrato as moléculas se encontram paralelas à superfície, o ordenamento é no plano xy . Assim, quando aquecidas, os domínios de bicamadas ficam maiores nesse plano.

Referências do Capítulo IV

- [1] G. N. Fontes, *Estudo de propriedades estruturais e térmicas de bicamadas de OPA* (Dissertação de Mestrado), Departamento de Física – UFMG (2002);
- [2] G. N. Fontes, R. L. Moreira, B. R. A Neves, *Nanotechnology* **15**, 682 (2004);
- [3] G. N. Fontes, A. Malachias, R. Magalhães-Paniago, B. R. A Neves, *Langmuir* **19**, 3345 (2003);
- [4] B. R. A. Neves, D. N. Leonard, M. E. Salmon, P. E. Russell, E. B. Troughton, *Nanotechnology* **10**, 399 (1999);
- [5] E. Barrena, S. Kopta, D.F. Ogletree, D.H. Charych and Miquel Salmeron, *Physical Review Letters* **82**, 2880 (1999);
- [6] W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F.G. Morin and L. Reven, *Langmuir* **12**, 6429 (1996);
- [7] B. R.A. Neves, M.E. Salmon, P.E. Russell and E.B. Troughton Jr., *Langmuir* **17**, 8193 (2001);
- [8] J. N. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Forces*, Academic Press, San Diego (1992);
- [9] B.R. A Neves, *Apostila da XIII Escola de Inverno do Departamento de Física da UFMG*, (2002);
- [10] P. Schuster, G. Zundel and C. Sandorf, *The Hydrogen Bond – Recent Developments in Theory and experiments*, North-Holland Publishing Company, (1976);

CAPÍTULO V

Outros Sistemas Orgânicos Auto-Construídos

Este capítulo dedica-se à parte do trabalho realizada no período de julho de 2005 a Abril de 2006, durante o estágio de doutoramento sanduíche na Universidade de Nottingham – UK. Durante este período foram estudados sistemas auto-construídos formados por NTCDI, 2Br-PTCDI e Melamina em uma superfície de Si terminada com Ag, através da técnica de STM num ambiente de ultra alto vácuo (UHV).

1. Introdução

A motivação para o estudo apresentado neste capítulo surgiu de trabalhos anteriores, onde a formação de estruturas ordenadas compostas por duas moléculas - PTCDI (3,4,9,10-perylene-tetra-carboxylic-diimide) e Melamina (1,3,5-triazine-2,4,6-triamine) foi observada [1-3]. Quando depositadas em conjunto sobre a superfície de um substrato de silício (111) terminado com prata (Ag/Si(111)), as moléculas demonstraram formar redes regulares, em forma de “casa de abelha” (redes moleculares hexagonais). Além disso, as redes moleculares apresentaram a capacidade de capturar outras moléculas (C_{60}) [1, 2]. Também foi demonstrado que estas redes moleculares podem-se formar num substrato de Au(111) mantendo ainda a capacidade de captura de moléculas [3]

A figura V-1a mostra uma imagem de STM de uma rede molecular formada por PTCDI-Melamina. Os principais eixos da rede estão a um ângulo de 30° em relação aos eixos principais do substrato, e têm uma constante de rede de $3\sqrt{3} a_0 = 34,6 \text{ \AA}$ (onde $a_0 = 6,66 \text{ \AA}$, constante de rede do substrato de Ag/Si(111)) [1, 2]. A figura V-1b apresenta a forma como as moléculas de PTCDI se ligam a uma molécula de melamina, fazendo com que desta forma, a melamina figure como o vértice da rede hexagonal. A figura V-1c é um modelo baseado na figura V-1a, mostrando a configuração da rede hexagonal sobre o substrato de Ag/Si(111). A figura V-2 mostra como essa rede molecular demonstrou ser uma armadilha efetiva para a captura de moléculas de C_{60} [1, 2].

O processo de formação das redes ocorre por auto-construção, ou seja, espontaneamente. O principal mecanismo responsável por esse processo é a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas. A figura V-1b mostra como PTCDI e melamina podem interagir, através da formação de três ligações de hidrogênio. Isso confere estabilidade à rede, mesmo à temperatura ambiente. Para que a auto-construção ocorra em superfícies é também necessário que as moléculas possam se difundir livremente permitindo que elas interajam [2-6]. O substrato Ag/Si(111) foi escolhido porque em estudos anteriores, moléculas como fulerenos [4] e ftalocianinas [5] demonstraram poder se difundir livremente sobre este substrato.

Após os estudos do sistema PTCDI-melamina sobre Ag/Si(111), algumas questões importantes surgiram. A primeira questão era se moléculas com a mesma capacidade de

formar ligações de hidrogênio com a melamina também formariam redes hexagonais. Outros tipos de moléculas de tamanhos diferentes poderiam formar redes com tamanhos de poro diferentes ou mesmo formar redes com formatos diferentes. Uma outra questão seria se moléculas com propriedades químicas diferentes poderiam formar redes com poros funcionalizados quimicamente, que poderiam capturar outras moléculas.

Para responder à primeira questão, estudos com outras moléculas de tamanhos diferentes têm sido realizados. Por exemplo, o ácido cianúrico (molécula com o tamanho aproximado da melamina) e a melamina revelaram a formar redes moleculares bastante semelhantes às do sistema PTCDI-melamina, porém, com tamanho de poro menor [7].

Além disso, em seu trabalho de doutorado, J. A.Theobald [2] além dos extensivos estudos sobre o sistema PTCDI-melamina, tentou depositar NTCDI (1,4,5,8-naphthalene-tetracarboxylic-diimide, figura II-9 do capítulo II) e melamina sobre o substrato de Ag/Si(111). Naquele estudo, nenhuma rede com o NTCDI foi observada apesar de se ter verificado que as moléculas formaram domínios que aparentavam ser desorganizados [2]. Por esta razão e porque o principal tema de seu trabalho foi o estudo do PTCDI e das redes hexagonais que esta molécula forma com a melamina, o sistema NTCDI.-melamina não foi estudado em detalhe. No presente estudo, esse sistema foi um pouco mais explorado na tentativa de encontrar a razão pela qual as redes hexagonais não se formam ou se existiriam condições especiais de preparação que levariam à formação das redes.

Sobre a possibilidade de funcionalização química dos poros/cavidades, moléculas similares ao PTCDI (de mesmo tamanho), porém, com pequenas modificações (como a inserção de grupos químicos diferentes nas partes laterais da molécula) seriam bons candidatos, pois essas moléculas manteriam a possibilidade de formar redes hexagonais com a melamina. Assim, a molécula 2Br-PTCDI (1,7-dibromo-3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-diimide, figura II-10, capítulo II) foi escolhida. Essa molécula é bastante similar ao PTCDI, mas dois átomos de hidrogênio foram substituídos por brominas¹ (capítulo II). Antes de responder à questão sobre a captura de moléculas, era necessário provar que esta molécula também formaria as redes moleculares. Os resultados tanto

¹ A escolha de brominas para substituir os átomos de hidrogênio não estava relacionada a propriedades particulares do bromo. O que se desejava era apenas uma molécula ligeiramente modificada e a escolha do 2Br-PTCDI apenas se mostrou conveniente.

concernentes à formação das redes, quanto à capacidade destas em aprisionar moléculas (de C_{60}) são apresentados mais adiante neste capítulo.

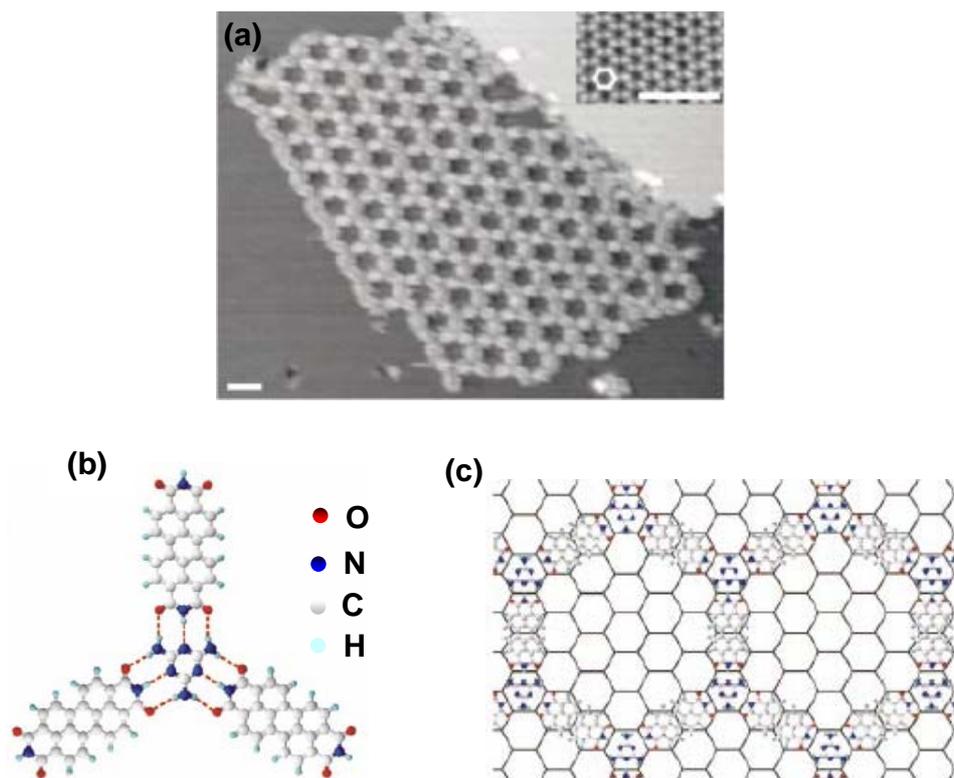


Figura V-1 (referência 1) - a) Imagem de STM de uma rede PTCDI-melamina (voltagem na amostra $-2V$, corrente de tunelamento $0,1nA$). No detalhe, imagem de STM de alta resolução da superfície do substrato $Ag/Si(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ – os vértices e centros correspondem respectivamente ao trímero de Ag (em branco) e ao trímero de Si (em preto). A constante de rede desta superfície é $a_0 = 6,66 \text{ \AA}$. As barras de escala são de $3nm$. Desenho esquemático representando: b) junção PTCDI – melamina. As linhas pontilhadas indicam as ligações de hidrogênio entre as moléculas (três ligações para cada molécula de PTCDI); c) Modelo da rede hexagonal PTCDI-melamina sobre o substrato $Ag/Si(111)$, representado aqui por uma rede hexagonal.

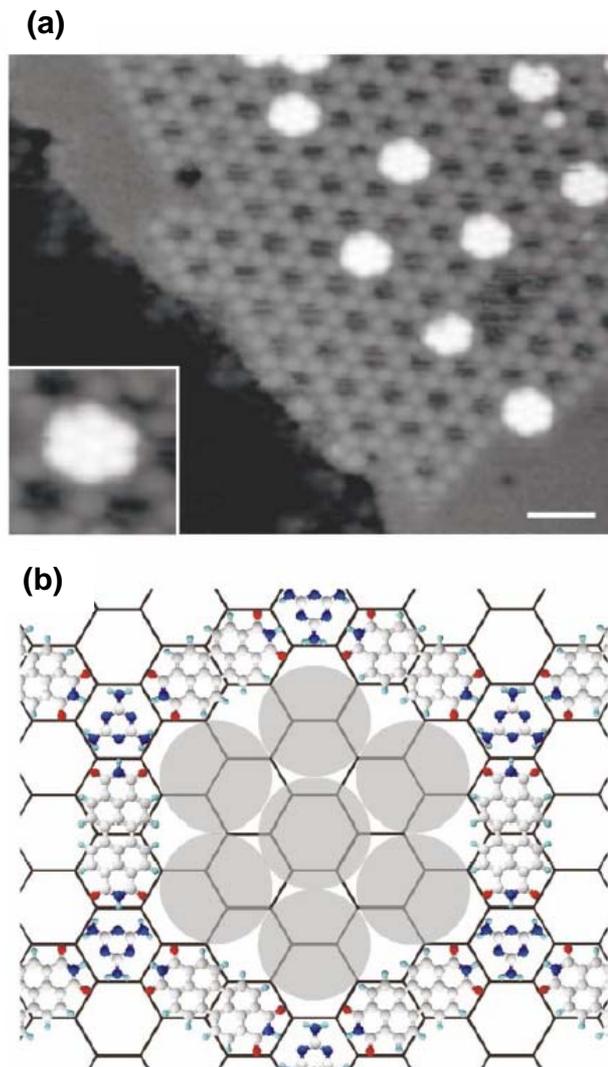


Figura V-2 - (referência 1) – a) Imagem de STM (-2V, 0,1nA) de heptâmeros de C_{60} capturados numa rede PTCDI – melamina. No detalhe, imagem de alta resolução mostrando um aglomerado individual. Barra de escala de 5nm. b) Desenho esquemático de um heptâmero de C_{60} num poro da rede.

Para uma melhor compreensão dos sistemas NTCDI-melamina e 2Br-PTCDI-melamina, é importante que se entenda um pouco sobre as estruturas que as moléculas podem apresentar sobre o substrato antes da inserção da melamina. Isso ajuda a entender como a melamina influencia o sistema. Por isso ao longo deste capítulo, antes de cada secção que conta sobre o resultado da mistura dessas moléculas com a melamina, existe uma secção que apresenta, de forma breve, um pouco das estruturas que NTCDI e 2Br-PTCDI formam sobre o substrato de Ag/Si(111).

2. NTCDI

a) NTCDI sobre Ag/Si(111)

Com o objetivo de reproduzir um estudo anterior [6, 8], a molécula de NTCDI foi depositada sozinha sobre um substrato de Ag/Si(111). A deposição foi feita evaporando-se o NTCDI usando uma célula de efusão, como descrito no capítulo II. O NTCDI formou estruturas semelhantes às apresentadas nas referências 6 e 8. Naqueles estudos, foram propostos modelos para os domínios unidimensionais formados para o NTCDA e NTCDI, em forma de cadeias onde as moléculas estariam ligadas por ligações de hidrogênio, que promoveriam estabilidade para as estruturas. Naqueles trabalhos, foram estudadas não só as estruturas das cadeias formadas pelas moléculas, mas também a estrutura dos domínios bidimensionais formados por elas. Tendo em vista que essas estruturas já foram amplamente exploradas, neste trabalho são apresentados de forma bastante simplificada os modelos já propostos.

Nas imagens de STM que se seguem, a direção das moléculas de NTCDI foi identificada a partir da forma pela qual ela apresenta “lobos” mais claros nas imagens. Essa interpretação é apresentada nas referências 2, 6, 8 e 9, com base no cálculo dos orbitais HOMO (highest occupied molecular orbitals) e LUMO (lowest unoccupied molecular orbitals) calculados para moléculas de NTCDA e PTCDI.

Estrutura dos Domínios de NTCDI sobre o Substrato de Ag/Si(111)

Após o processo de deposição, descrito no capítulo II, foram observados (por STM) vários domínios sobre o substrato, semelhantes aos apresentados nas figuras V-3 e 4. As referências 3 e 8 descrevem a presença de domínios unidimensionais (cadeias) e bidimensionais (ilhas) após o processo de deposição. No decorrer deste estudo, entretanto, quase exclusivamente ilhas foram observadas. A razão para essa diferença é desconhecida, mas pode estar relacionada aos valores de corrente utilizados para a aquisição das imagens de STM. Enquanto no presente estudo o valor médio para a corrente aplicada foi de cerca de 0,05 nA, naqueles estudos o valor era de 0,1 nA. Assim, talvez valores mais elevados

para a corrente poderiam induzir o surgimento das estruturas unidimensionais, uma vez que é até mesmo possível “manipular” moléculas de NTCDI sobre a superfície [6, 8] dependendo-se dos valores de corrente e tensão utilizados durante a aquisição das imagens de STM. Na figura V-3a (e 3b) é possível ver que uma cadeia unidimensional se desprende de uma ilha bidimensional. Na próxima imagem (figura V-3c), feita exatamente na mesma região, a cadeia unidimensional parece ter voltado a se agregar à ilha bidimensional. Parece que de alguma forma a ponta interagiu com a cadeia, fazendo com que ela se movimentasse sobre o substrato (numa direção compatível com a direção da varredura).

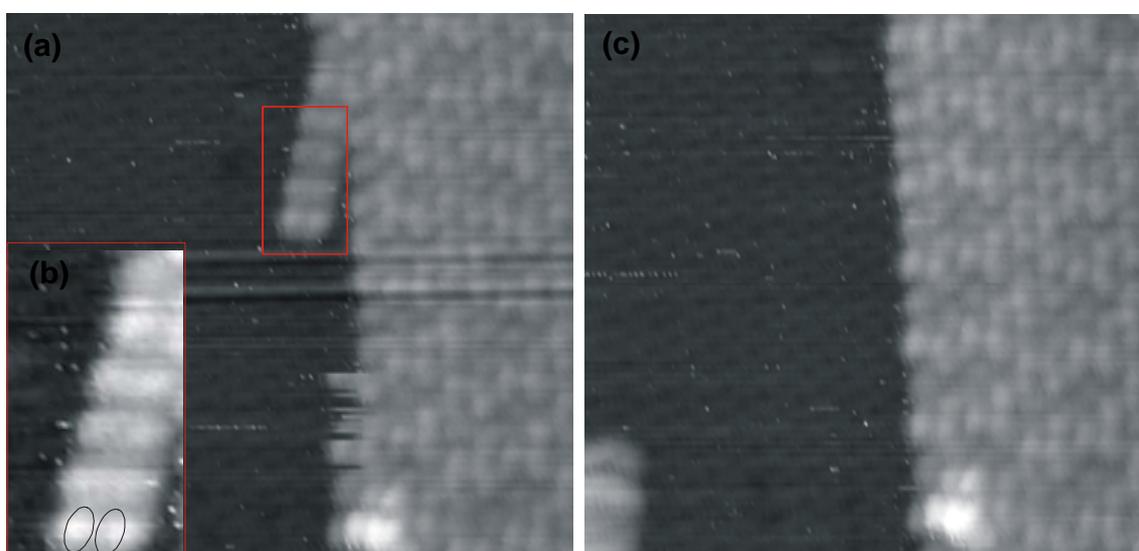


Figura V-3 – Imagens de STM (-2,0 V 12nm x 15 nm; 0,05 nA) mostrando: a) Domínio de NTCDI sobre o substrato de Ag/Si, onde é possível visualizar uma cadeia unidimensional se desprendendo; b) Cadeia unidimensional em destaque. As elipses representam os lobos da molécula de NTCDI; c) Imagem coletada logo após a), na mesma região. O domínio unidimensional parece ter se agregado novamente à ilha.

As figuras V-4b e 4c apresentam modelos propostos para dois tipos de configurações dos domínios bidimensionais sobre o substrato. Estes modelos foram inicialmente propostos por D. L. Keeling [6], onde ele relata a existência de pelo menos dois tipos de configurações para os domínios de NTCDI sobre o substrato, os quais ele denomina “off-axis” (figura V-4b) e “on-axis” (figura V-4c). Essa denominação está relacionada com a inclinação das moléculas em relação à direção da reconstrução da superfície.

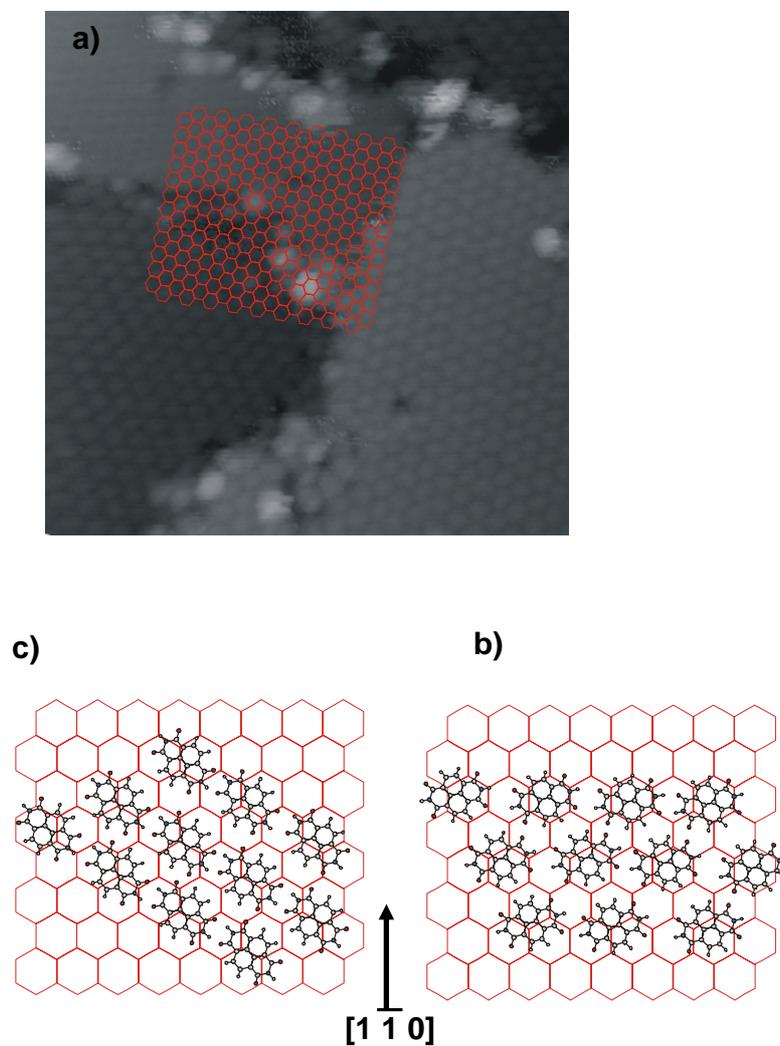


Figura V-4 – a) Imagem de STM (-2,0 V; 0,05 nA 20x20 nm) mostrando dois tipos de domínios formados por NTCDI – “off-axis” e “on-axis” sobre um substrato de Ag/Si. A rede hexagonal representa o substrato; b) e c) Representação esquemática da configuração aproximada dos domínios off-axis (b) e on-axis (c) sobre o substrato. O tamanho da molécula e a inclinação são aproximados.

b) NTCDI e Melamina sobre Ag/Si(111)

Com o intuito de investigar a formação de redes moleculares, melamina foi acrescentada ao sistema formado pelas moléculas de NTCDI. Baseando-se no estudo relacionado ao PTCDI-melamina [1, 2], esperava-se que o NTCDI formasse redes similares, só que com um tamanho de poro um pouco menor (cerca de 28,5 Å, menor que os cerca de 34 Å do sistema PTCDI-melamina). NTCDI-melamina formaria o mesmo tipo de ligação de hidrogênio tripla comparado com PTCDI-melamina (figura V-5). Os modelos propostos para as redes PTCDI-melamina e NTCDI-melamina encontram-se nas figura V-6a e b.

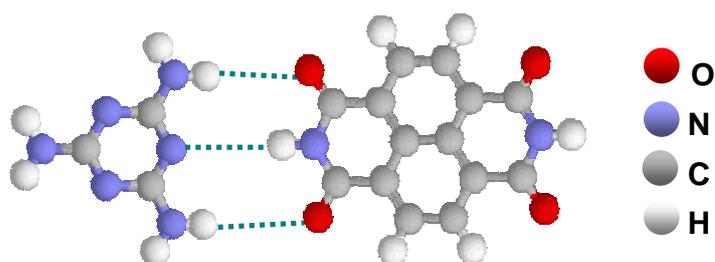


Figura V-5 – Desenho esquemático representando como a molécula de melamina (à esquerda) pode se ligar à molécula de NTCDI (direita) por três ligações de H (linhas pontilhadas).

A não formação de redes hexagonais relatada na referência 2 foi atribuída à não comensurabilidade das redes NTCDI-melamina com o substrato Ag/Si(111) (como será discutido mais adiante neste capítulo). Porém, devido à potencialidade do sistema para a formação das redes hexagonais e para descartar qualquer hipótese de não formação das redes por contaminação do substrato ou falha no processo de deposição das moléculas, seria válida mais uma tentativa.

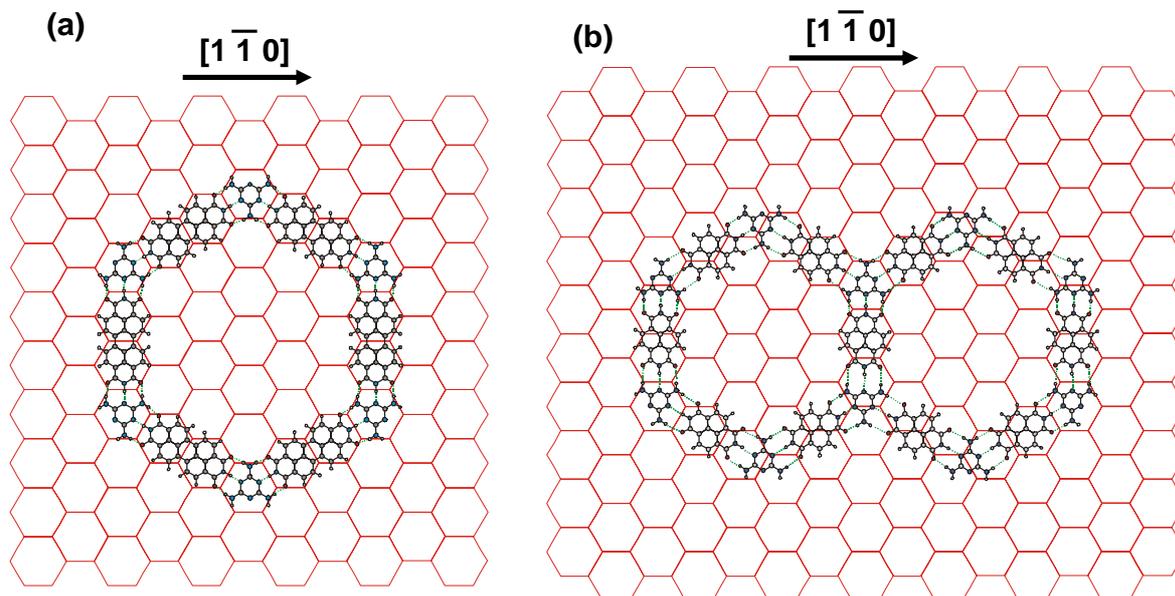


Figura V-6 – Desenho esquemático representando a) modelo para a rede molecular PTCDI-melamina [1]; b) modelo para uma suposta rede NTCDI-melamina. Os modelos estão em escala.

Deposição de Melamina sem Aquecimento do Substrato

Para a deposição de melamina, a célula de efusão foi aquecida a cerca de 90° C e o substrato, onde já se encontravam moléculas de NTCDI adsorvidas, foi exposto a esse fluxo por cerca de uma hora (capítulo II). A escolha da ordem das moléculas a serem depositadas, ou seja, o fato do NTCDI ser depositado antes da melamina, está relacionado à dificuldade encontrada em coletar imagens de STM nítidas de melamina pura sobre o substrato [2].

Devido ao acréscimo de melamina, a configuração das moléculas de NTCDI nas bordas das ilhas foi alterada, como mostra a figura V-7. Esse comportamento é atribuído à formação de ligações de H entre as moléculas de NTCDI e a melamina (figura V-5). Ainda na figura V-7 é possível ver (destacado por um círculo) o começo da formação de estruturas similares às observadas para o sistema PTCDI-melamina (figura V-1b), ou seja, uma molécula de melamina no meio, rodeada por três moléculas de NTCDI. Essa estrutura seria um indício da possibilidade de formação das redes hexagonais sobre o substrato.

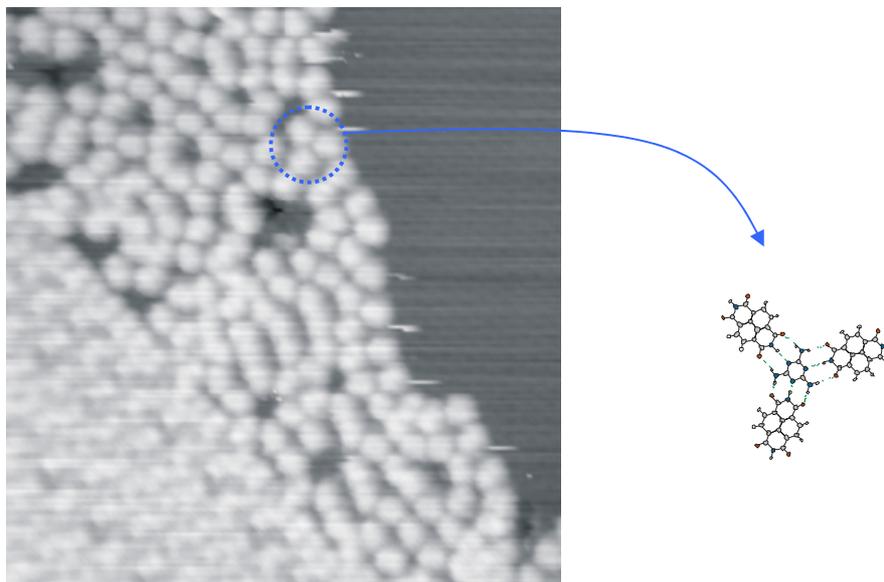


Figura V-7 – Imagem de STM (-2,3 V; 22 x 20 nm; 0,05 nA) de parte de um domínio bidimensional de NTCDI sobre o substrato de Ag/Si(111), com as bordas corrompidas pela presença de melamina. Em destaque, estrutura de um vértice de NTCDI-melamina, que indicaria a possibilidade da formação da rede hexagonal.

O centro dos domínios de NTCDI, no entanto, parece inalterado com a presença da melamina. Ou seja, a melamina parece não ter difundido suficientemente dentro dos domínios de NTCDI para que acontecesse uma otimização da formação das ligações de H.

Deposição de Melamina com Posterior Aquecimento do Substrato

Como mostrado na seção anterior, apenas a deposição de melamina não altera completamente os domínios de NTCDI. Para promover uma melhor mistura e difusão das moléculas é necessário fornecer energia ao sistema, exemplo ao que foi feito com os ácidos fosfônicos, capítulos III e IV. Aquecendo-se o substrato, as moléculas adquirem energia extra para se difundir e assim acontece a otimização da formação de ligações de H, pois há um maior grau de interação entre elas.

A figuraV-8 representa algumas das estruturas encontradas sobre o substrato após o processo de aquecimento indireto (aplicando-se uma corrente de 1,2 A por aproximadamente uma hora, conforme descrito no capítulo II). Comparando-se as imagens

adquiridas do sistema antes e após o aquecimento indireto, nota-se que muito mais moléculas de NTCDI puderam interagir com a melamina. Apesar do sistema ter adquirido uma configuração bastante diferente daquela em que ele se encontrava antes da deposição da melamina, nenhuma rede molecular hexagonal foi observada sobre o substrato.

A razão pela qual a rede hexagonal não se formou ainda não foi completamente esclarecida. A hipótese mais provável está realacionada com a comensurabilidade, ou seja, a forma pela qual a estrutura bimolecular e a estrutura do substrato juntos se repetem de uma forma regular. Um modelo do que seria a rede hexagonal de NTCDI-melamina sobre Ag/Si (111) é apresentado na figura V-6b. Assumindo que uma das moléculas de melamina se encontra no topo de um trímero de Si (centro do hexágono, capítulo II) como indicado, pode-se notar que as restantes moléculas de melamina não se encontram numa posição equivalente à original, em contraste ao que acontece com o PTCDI-melamina (figura V-6a). Portanto, a estrutura NTCDI-melamina não seria comensurável com o substrato.

Porém, apenas a comensurabilidade não justificaria a não formação da estrutura hexagonal. Ajustando-se as ligações de hidrogênio e considerando as possíveis rotações em relação ao substrato, poderia ser encontrada uma estrutura composta por vários hexágonos, semelhante ao que foi demonstrado para o sistema ácido cianúrico-melamina sobre Ag/Si (111) [7].

Ainda que redes hexagonais não tenham sido encontradas no sistema NTCDI-melamina, outras estruturas interessantes foram observadas, como pode ser visto na figura V-8a. Nesta figura, há pelo menos dois tipos de estruturas que parecem se repetir. A figura V-8b apresenta modelos para essas estruturas. Nota-se que ambas estas estruturas apresentam comensurabilidade com o substrato. Um modelo unitário comum para estas estruturas está apresentado na figura V-8c. Este modelo apresenta uma molécula de NTCDI ligado por uma ligação tripla de hidrogênio à melamina em cada extremo, e uma ligação dupla de hidrogênio entre melamina-melamina. As melaminas nas extremidades (marcadas por círculos) parecem se ajustar aos centros dos hexágonos, fazendo com que deste modo, esta seja uma estrutura comensurável por si só. Essas “unidades” foram observadas em praticamente todas as imagens coletadas para o sistema em questão. A formação destas poderia ter impedido a formação das redes hexagonais, uma vez que o fato de apresentar as

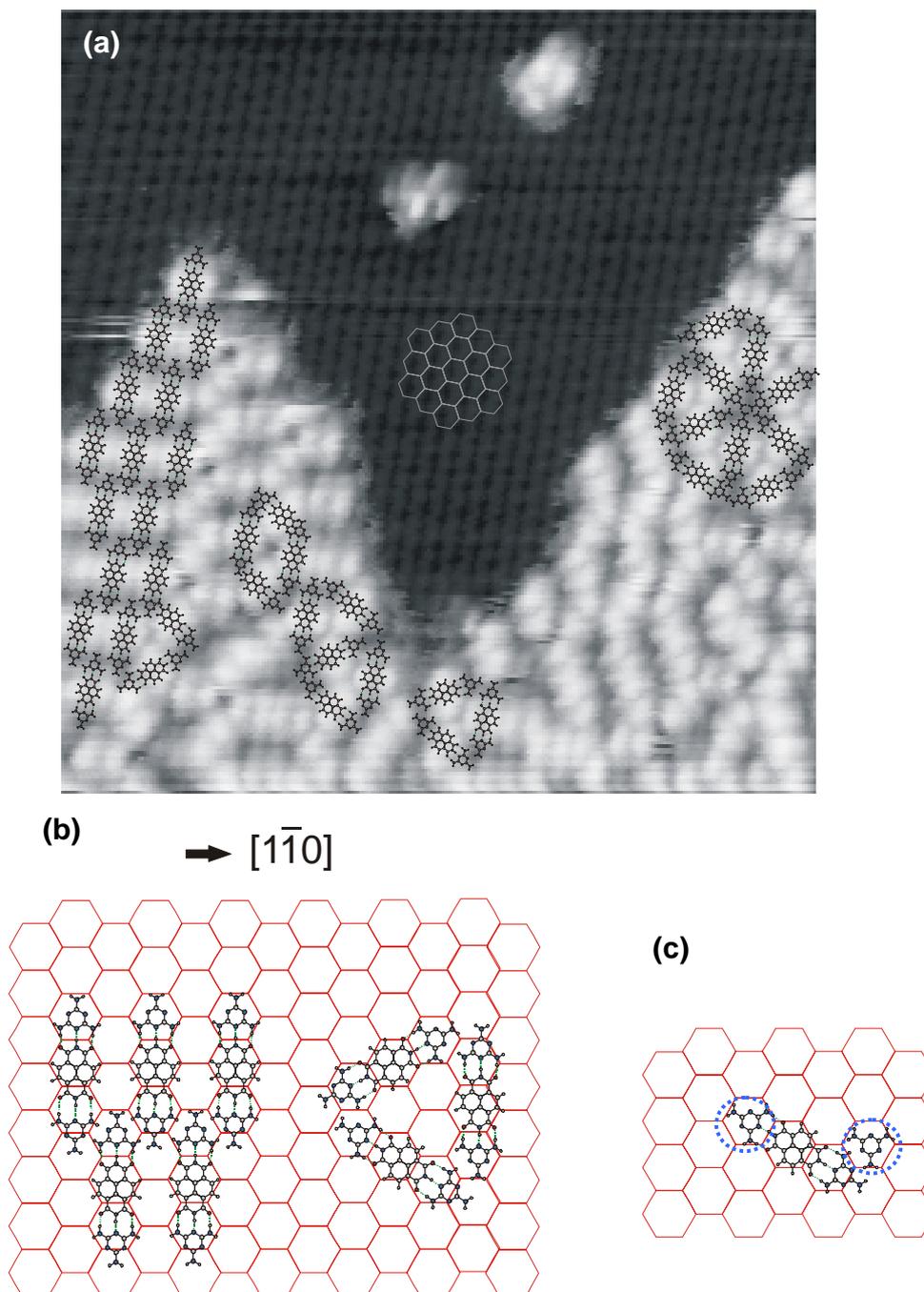


Figura V-8 – a) Imagem de STM (-2,3 V; 0,05 nA; 20 x 20 nm) do sistema NTCDI-melamina sobre Ag/Si e sobreposta à imagem, modelos para as estruturas encontradas. Em cinza claro, a rede hexagonal que representa o substrato; b) Modelos para as estruturas comensuráveis do sistema NTCDI-melamina; c) Estrutura mínima NTCDI-melamina que observa o requisito de comensurabilidade com o substrato

melaminas das extremidades ajustadas aos centros dos hexágonos parece conferir estabilidade à estrutura unitária.

3. 2Br-PTCDI

a) 2Br-PTCDI sobre Ag/Si(111)

Assim como feito para o NTCDI, 2Br-PTCDI foi depositado sobre a superfície do substrato de Ag/Si(111). A interpretação das imagens de STM também foi feita com base nas referências utilizadas para o NTCDI [2, 6, 8 e 9].

Estrutura dos Domínios de 2Br-PTCDI sobre o Substrato de Ag/Si(111)

2Br-PTCDI foi depositado sobre a superfície de Ag/Si(111), como descrito no capítulo II. A figura V-9 mostra uma imagem de STM onde é possível ver algumas estruturas formadas pelo 2Br-PTCDI.

Assim como o NTCDI [6, 8], o 2Br-PTCDI forma cadeias (formadas por uma ou duas fileiras paralelas de moléculas), observadas em todas as imagens coletadas para este sistema. O PTCDI, seu precursor também apresenta este tipo de estrutura quando depositado sobre o mesmo substrato [9]. A figura V-10a mostra cadeias de PTCDI sobre a superfície Ag/Si(111). No modelo apresentado em V-10b, é possível ver que as moléculas se estabilizam dentro da cadeia devido à formação de ligações de H entre si.

A figura V-9b mostra um modelo proposto para as cadeias de 2Br-PTCDI, bastante similar ao modelo proposto para as cadeias de PTCDI. A figura V-9c mostra modelos para a molécula, que encontram-se em duas configurações planares diferentes. Isso porque, na verdade, a molécula de 2Br-PTCDI não é quiral, mas adquire quiralidade quando adsorvida no substrato. Através das imagens de STM é não é possível identificar a configuração planar da molécula. Assim, os dois modelos apresentados na figuras V-10c são igualmente aceitáveis.

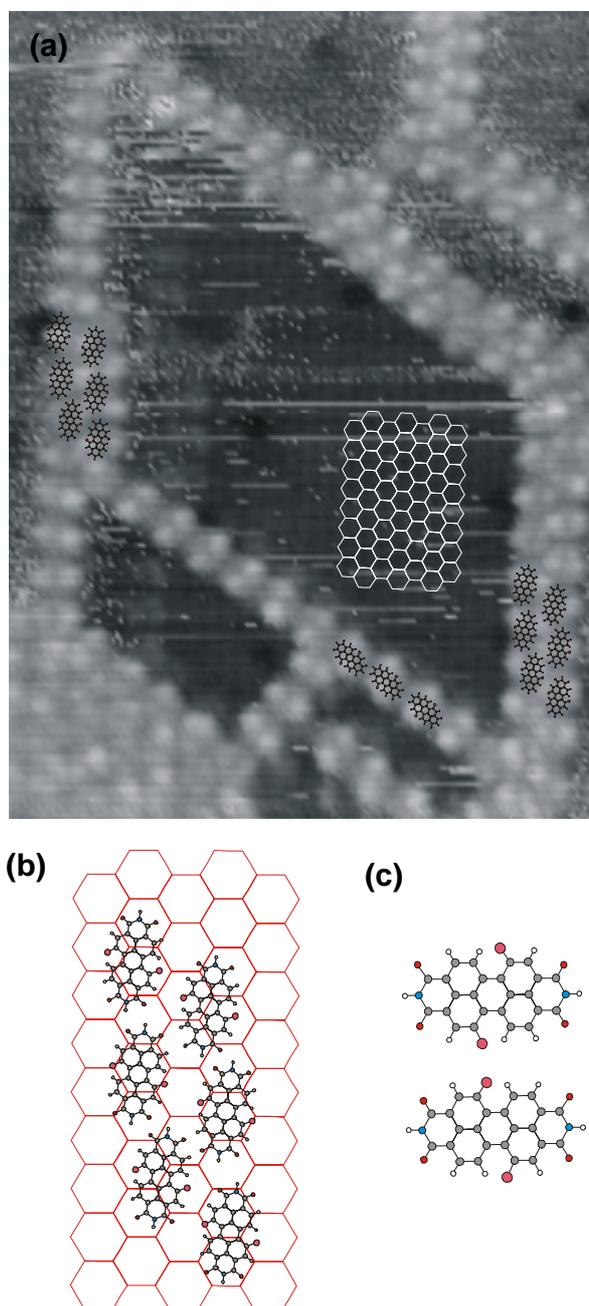


Figura V-9 – a) Imagem deSTM (-2,0 V; 0,05 nA; 17 x 23 nm) de moléculas de 2Br-PTCDI sobre a superfície do substrato de Ag/Si(111), mostrando cadeias únicas de duplas. No canto inferior esquerdo também é possível ver parte de um domínio bidimensional; b) Modelo proposto para as cadeias duplas; c) Modelos “espelhados” para a molécula de 2Br-PTCDI.

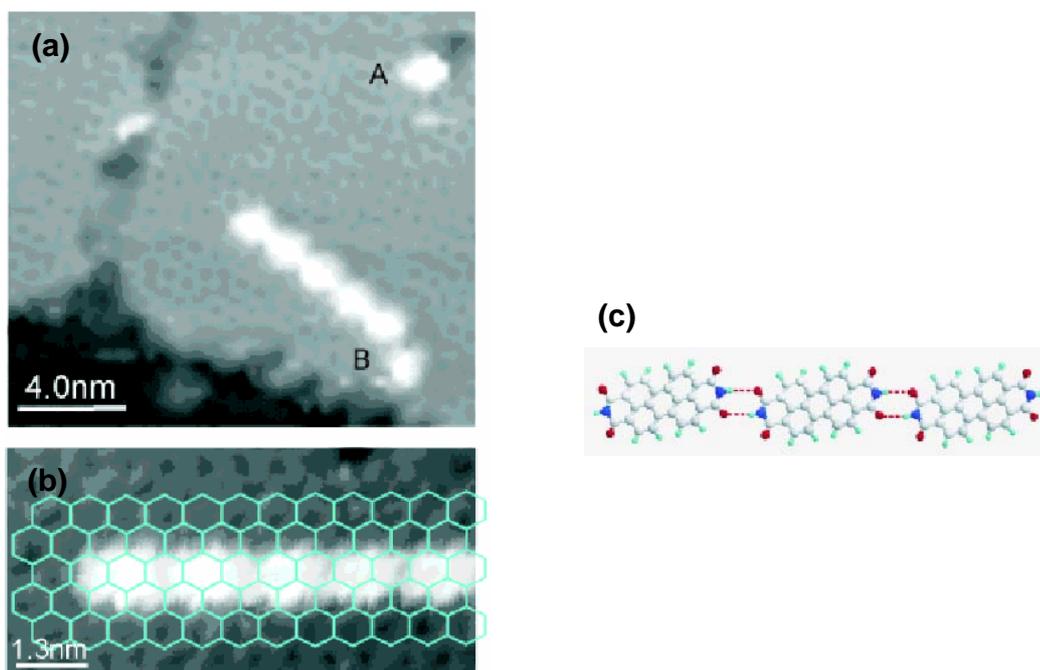


Figura V-10 (referência 9) – a) e b) Imagens de STM (-2,0 V, 0,1 nA) de uma cadeia unidimensional formada por moléculas de PTCDI, c) Desenho esquemático representando a configuração das moléculas dentro da cadeia (as linhas pontilhadas indicam as ligações de H).

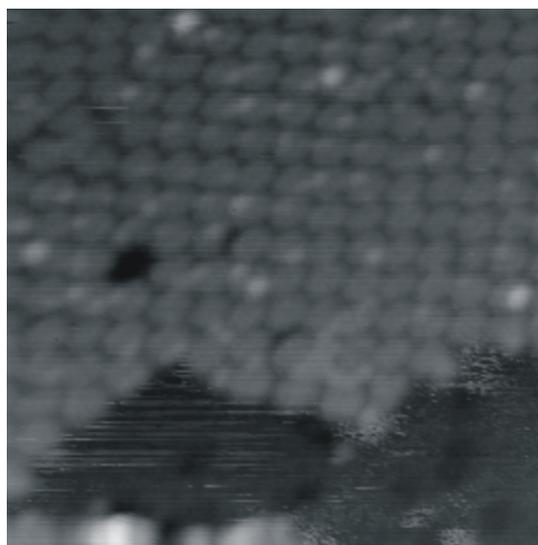


Figura V-11 – Imagem de STM (-2,0 V; 14 x 14 nm; 0,05 nA) de parte de um domínio bidimensional de 2Br-PTCDI sobre o substrato de Ag/Si(111).

Além das cadeias, o 2Br-PTCDI também forma domínios, ou ilhas sobre o substrato. Foram observadas ilhas como mostra a figura V-11. As configurações das ilhas de 2Br-PTCDI são bastante semelhantes às observadas para o NTCDI .

b) 2Br-PTCDI e Melamina

A molécula de 2Br-PTCDI tem tamanho quase igual ao do PTCDI, ou seja, aproximadamente 13,4 Å e cumpre os mesmos requisitos para a formação das ligações de H com a melamina (figura V-1b). Assim, seguindo o mesmo raciocínio acerca da estabilização das redes através de ligações de H e dos requisitos de comensurabilidade com o substrato, era esperado que o 2Br-PTCDI também fosse capaz de formar redes hexagonais.

Assim como feito anteriormente para o PTCDI [1, 2] e para o NTCDI, melamina foi acrescentada ao substrato onde se encontravam as moléculas de 2Br-PTCDI. E também, a exemplo do que foi relatado anteriormente, a otimização das ligações de H ocorreu após aquecimento indireto da amostra por cerca de 1 hora e meia, com uma corrente de cerca de 1,2 A.

Na figura V-12a pode se observar uma rede hexagonal bastante similar àquela apresentada na figura V-1a. Nela, são observadas várias redes hexagonais para o sistema 2Br-PTCDI-melamina. A partir dessa imagem, um modelo para a rede foi gerado, como mostra a figura V-12b. Os principais eixos da rede estão a um ângulo de 30° em relação aos eixos principais do substrato, e têm uma constante de rede de $3\sqrt{3} a_0 = 34,6$ Å. Esses são exatamente os mesmos observados para a rede PTCDI-melamina [1, 2].

Os resultados apresentados nesta seção demonstram que, de fato, é possível construir uma rede semelhante àquela formada por PTCDI-melamina, mas que possua diferentes propriedades. Com moléculas que preencham os requisitos de comensurabilidade e capacidade de formação de ligações de H, pode ser possível fazer, por exemplo, ligeiras modificações (tais como a inserção de outros grupos como no caso do 2Br-PTCDI) que permitam mudar a propriedade da rede e assim torná-la capaz de capturar diferentes moléculas.

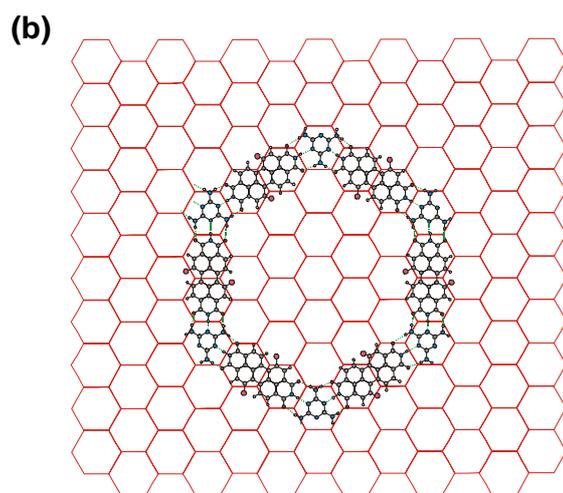
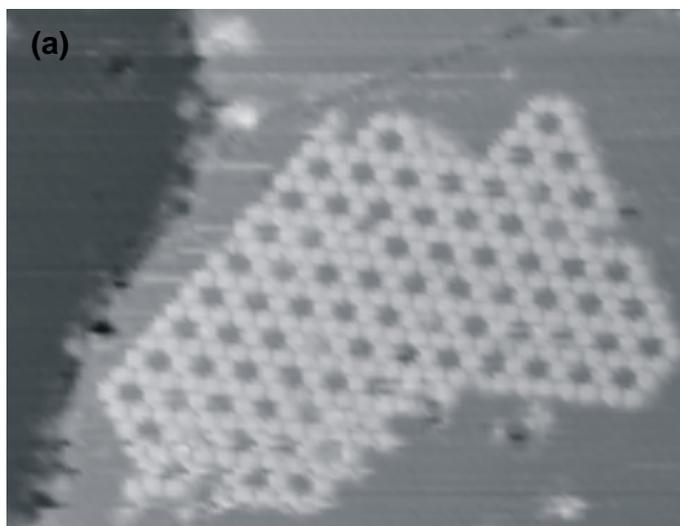


Figura V-12 – a) Imagem de STM (2,1 V; 47 x 36 nm; 0,05 nA) de uma rede hexagonal de 2Br-PTCDI sobre o substrato de Ag/Si(111). Nota-se como essa figura é semelhante àquela apresentada na figura V-1a, para a rede PTCDI-melamina; b) Modelo proposto para a rede hexagonal 2Br-PTCDI-melamina (notam-se brominas dentro do poro).

c) Deposição de C_{60} sobre a Rede 2Br-PTCDI – Melamina

Como última comparação do sistema 2Br-PTCDI-melamina com o sistema PTCDI-melamina, foi testada sua capacidade de capturar outras moléculas em seus poros. E mais uma vez, o comportamento da rede em questão foi similar ao anterior.

Moléculas de C_{60} foram depositadas sobre a amostra contendo o sistema 2Br-PTCDI-melamina, através do aquecimento da célula de efusão a cerca de $420^{\circ}C$ durante aproximadamente 1 minuto. O resultado é mostrado na figura V-13.

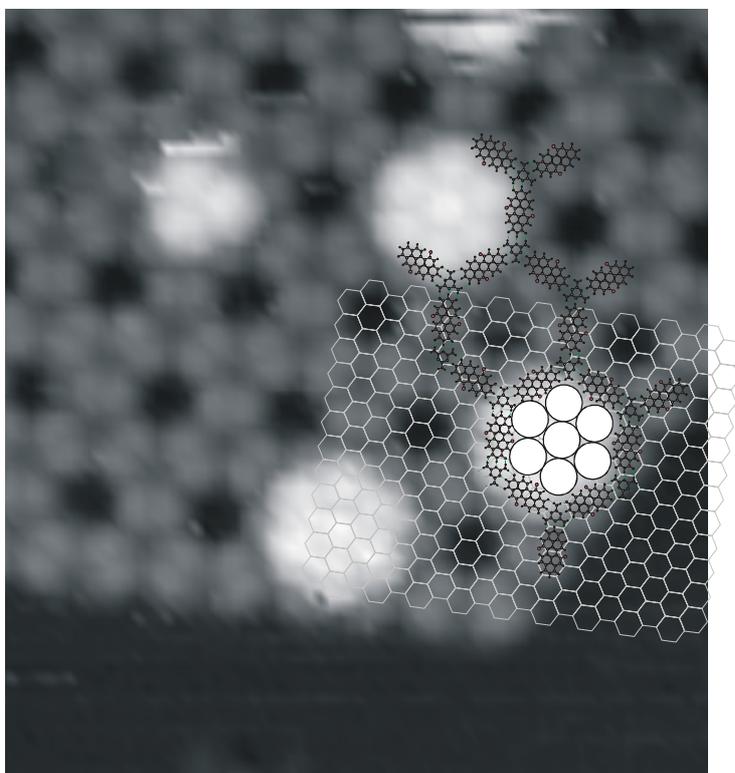


Figura V-13 – Imagem de STM ($-2,8 V$; $20 \times 20 \text{ nm}$; $0,05 \text{ nA}$) de parte de uma rede hexagonal de 2Br-PTCDI com heptâmeros de C_{60} capturados por ela. Sobreposta à imagem, modelo em escala da rede formada pelas moléculas, rede hexagonal do substrato de Ag/Si(111) e um heptâmero de C_{60} . Cada círculo branco representa uma molécula de C_{60} .

Na figura V-13, sobreposto à imagem de STM, um modelo representando a rede hexagonal do substrato, a rede formada pelas moléculas e um heptâmero de C_{60} capturado num dos poros da rede. Cada molécula de C_{60} possui um diâmetro de cerca de 1,0 nm. Dessa forma, geometricamente falando, o heptâmero é uma configuração que “cabe” na rede, cujo poro mede cerca de 3,4 nm.

Observa-se então que o fato de existirem 2 brominas agregadas à molécula não alterou a propriedade de absorção das moléculas em seus poros. Isso é fato, pelo menos para as moléculas de C_{60} .

Mais estudos acerca da deposição das moléculas de C_{60} sobre a rede 2Br-PTCDI-melamina, bem como estudos sobre a configuração da rede em si ainda serão realizados [10]. Eles servirão para confirmar os resultados apresentados aqui e talvez esclarecer se de fato as brominas agregadas à molécula não influenciam na configuração da rede e nem na captura de moléculas de C_{60} .

4. Conclusões

Foi demonstrado que NTCDI e melamina formam estruturas que verificam o requisito de comensurabilidade, mesmo que sem uma forma geométrica bem definida. Ainda foi observado que o NTCDI realmente não formou redes hexagonais ao ser depositado em conjunto com melamina. O fato da não formação dessas redes deve estar ligado à não comensurabilidade de uma possível rede dessas moléculas com o substrato Ag/Si(111) e da formação de outros tipos de estruturas (estas sim, comensuráveis) que poderão ter impedido a formação da estrutura hexagonal.

O 2Br-PTCDI, quando depositado em conjunto com a melamina demonstrou ser eficaz para a formação de redes moleculares. Por sua similaridade ao PTCDI (com a exceção de duas brominas agregadas ao núcleo de naftaleno da molécula), as redes hexagonais que ele forma com a melamina apresentam as mesmas dimensões das redes PTCDI-melamina, tendo ainda diferentes propriedades químicas.

Também é interessante notar que para os dois sistemas – NTCDI-melamina e 2Br-PTCDI-melamina, é importante aquecer o substrato após a deposição de melamina. Isso fornece mobilidade às moléculas, que com maior energia podem se difundir melhor sobre o

substrato e otimizar as ligações de H formadas dentro do sistema. Esse comportamento é bastante similar ao comportamento citado nos capítulos III e IV deste trabalho, onde o fornecimento de energia, através de temperatura às bicamadas de ácidos fosfônicos tende a fazer com que haja otimização das ligações de H dentro do sistema.

Por fim, além das redes hexagonais tão similares às formadas por PTCDI e melamina, o sistema 2Br-PTCDI-melamina apresentou a mesma capacidade de capturar moléculas. Pelo menos isso foi comprovado para a captura de moléculas de C₆₀, quando heptâmeros dessa molécula foram observados sobre a rede, de maneira similar ao observado num estudo anterior [1].

Referências do Capítulo V

- [1] J. A. Theobald, N.S. Oxtoby, M. A. Phillips, N. R. Champness, and P. H. Beton, *Nature*, **424**, 1029 (2003);
- [2] J. A. Theobald, *Self-Assembly of Hydrogen-Bonded Molecular Traps*, School of Physics and Astronomy – University of Nottingham (2004);
- [3] L. M. A. Perdigao, E. W. Perkins, J. Ma, P. A. Staniec, B. L. Rogers, N. R. Champness and P. H. Beton, *J. Phys. Chem. B* **110**, 12539 (2006);
- [4] M. D. Upward, P. Moriaty and P. H. Beton, *Phys. Rev. B*, **56**, 704 (1997);
- [5] M. D. Upward, P. H. Beton and P. Moriaty, *Surf. Sci.* **441**, 21 (1995);
- [6] D. L. Keeling, *Molecular Manipulation and Self-Assembly on Semiconductor Surfaces*, School of Physics and Astronomy – University of Nottingham (2003);
- [7] L. M. A. Perdigão, N. R. Champness, and P. H. Beton, *Chem Commun*, **5**, 538 (2006);
- [8] D. L. Keeling, N. S. Oxtoby, C. Wilson, M. J. Humphry, N. R. Champness and P. H. Beton, *Nano Let.*, **3**, 9 (2003);
- [9] J. C. Swarbrick, J. Ma, J.A. Theobald, N. S. Oxtoby, J. N. O'Shea, N. R. Champness and P. H. Beton, *J. Phys. Chem.*, **109**, 12167 (2005);
- [10] Devido ao prazo de término do estágio de doutoramento, não foi possível estudar exaustivamente o sistema 2Br-PTCDI-melamina. Entretanto, como os resultados aqui apresentados mostraram ser significativos, há interesse por parte do grupo em Nottingham em testar a reprodutibilidade dos mesmos.

Conclusão

As técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda (SPM), em especial a Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM) se mostraram importantes ferramentas para a investigação de sistemas moleculares auto-construídos. Complementando essas técnicas, em especial para o trabalho com os ácidos fosfônicos, Difração de Raios X e Infravermelho (ATR) se mostraram também bastante válidas.

Durante este trabalho, vários sistemas auto-construídos formados por moléculas orgânicas foram estudados. Os Ácidos Octadecilfosfônico (OPA), Tetradecilfosfônico (TPA) e Octilfosfônico (OcPA) foram bastante explorados. Os dados para o aquecimento *in situ* do OPA ajudaram a compreender melhor a cinética do empilhamento. Além disso, os dados de IR – ATR ajudaram a corroborar a hipótese de que a formação de ligações de hidrogênio seria o mecanismo pelo qual o empilhamento ocorreria. Esses estudos, portanto, complementam o trabalho realizado durante o mestrado. Ainda, de acordo com os dados obtidos pelos experimentos de raios X e pelas análises de AFM, pode-se concluir que OPA, TPA e OcPA formam estruturas semelhantes – bicamadas moleculares – quando depositadas sobre substratos polares.

Depositadas sobre grafite, substrato apolar, bicamadas de OPA e TPA posicionam-se paralelamente à superfície. Isto se deve à atração de van der Waals que surge entre as cadeias carbônicas das moléculas e os átomos de carbono do grafite. O mesmo não foi observado no OcPA, cujas moléculas se aglomeraram na superfície do grafite, formando ilhas amorfas. Esse efeito foi atribuído à sua curta cadeia carbônica, que não interagiria suficientemente com a superfície do grafite.

Quando aquecidas sobre mica, bicamadas de OPA e TPA tendem a empilhar-se de forma organizada na direção vertical. Ocorre a formação de ligações de hidrogênio entre as cabeças das moléculas que formam as bicamadas, e desta forma, quando aquecidas elas se empilham. O OcPA também apresenta efeito de agregação de suas bicamadas. Porém, este efeito aparece a temperaturas mais baixas que o que ocorre para as moléculas maiores e seu empilhamento não é ordenado na direção vertical. Isto se explica mais uma vez pelo curto tamanho da molécula de OcPA.

O aquecimento das bicamadas sobre grafite também provoca efeito de ordenamento. Porém, como neste substrato as moléculas se encontram paralelas à superfície, o ordenamento é no plano xy . Assim, quando as amostras são aquecidas, os domínios de bicamadas ficam maiores nesse plano.

Como um complemento aos estudos de sistemas auto-construídos, outras moléculas orgânicas foram estudadas. As moléculas NTCDI (1,4,5,8-naphthalene-tetracarboxylic-diimide) e 2Br-PTCDI (1,7-dibromo-3,4;9,10-perylene-tetracarboxylic-diimide), bem como os sistemas que elas formam quando misturadas à melamina (1,3,5-triazine-2,4,6-triamine) foram explorados no último capítulo deste trabalho.

Quando depositados sobre esse substrato, tanto NTCDI quanto 2Br-PTCDI formaram estruturas unidimensionais e domínios bidimensionais. Esses domínios são estabilizados por ligações de hidrogênio entre as moléculas. Particularmente, o 2Br-PTCDI formou cadeias duplas, que ainda não haviam sido observadas para nenhuma das moléculas citadas anteriormente.

Para os estudos de deposição das moléculas juntamente com a melamina, observou-se que o NTCDI não formou as estruturas que se esperava, ou seja, redes hexagonais, ao ser depositado em conjunto com essa molécula. O fato da não formação dessas redes deve estar ligado à não comensurabilidade de uma possível rede dessas moléculas com o substrato Ag/Si(111). No entanto, neste trabalho pela primeira vez observou-se que, apesar da não formação dessas redes, o sistema NTCDI-melamina apresenta estruturas relativamente estáveis e que possuem certa comensurabilidade com o substrato. Esse fato ressalta que, além da formação das ligações de hidrogênio, a comensurabilidade com o substrato é fato importante na estabilização destes sistemas sobre o substrato.

O 2Br-PTCDI, quando depositado em conjunto com a melamina demonstrou ser eficaz para a formação de redes moleculares. Por sua similaridade ao PTCDI (com a exceção de duas brominas agregadas ao núcleo de naftaleno da molécula), as redes hexagonais que ele forma com a melamina apresentam a mesma comensurabilidade das redes PTCDI-melamina. O fato de haver duas brominas agregadas à molécula não parece, a princípio, ter influenciado na formação da rede. Além das redes hexagonais tão similares às formadas por PTCDI e melamina, o sistema 2Br-PTCDI-melamina apresentou a mesma

capacidade de capturar moléculas. Pelo menos isso foi comprovado para a captura de moléculas de C_{60} , quando heptâmeros dessa molécula foram observados sobre a rede.

Também é interessante notar que para os dois sistemas – NTCDI-melamina e 2Br-PTCDI-melamina, é importante aquecer o substrato após a deposição de melamina. Isso fornece mobilidade às moléculas, que com maior energia podem se difundir melhor sobre o substrato e otimizar as ligações de H formadas dentro do sistema. Esse comportamento é bastante similar ao comportamento citado nos capítulos III e IV deste trabalho, onde o fornecimento de energia, através de temperatura, às bicamadas de ácidos fosfônicos tende a fazer com que haja otimização das ligações de H dentro do sistema.

As moléculas estudadas durante este trabalho são relativamente simples, mas demonstraram formar estruturas realmente interessantes. Moléculas que adotam configurações diferentes em substratos com diferentes polarizabilidades ou moléculas que formam redes organizadas, parecem promissoras em áreas como medicina, indústria de cosméticos ou mesmo desenvolvimento de novas tecnologias. Apesar de tudo o que foi estudado aqui não ter a princípio aplicabilidade direta, esse pode ter sido um primeiro (ainda que tímido) passo em direção a algo muito maior...

Apêndice A
Aspectos Práticos do Sistema de STM – UHV da Universidade de
Nottingham

Este apêndice é baseado na referência 5 do capítulo I. Aqui apresentam-se breves considerações aspectos específicos relacionados ao equipamento utilizado durante o estágio na Universidade de Nottingham, UK.

STM - Aspectos Práticos¹

Posicionamento da Sonda

A fim de obter o controle preciso do posicionamento necessário para a técnica de STM, a ponta é montada num scanner piezelétrico, tipicamente na forma de tubo (tubo de varredura), como visto na figura 1. O tubo de varredura, usualmente feito de PZT [Pb(Zr,Ti)O₃], é dividido em quatro quadrantes iguais. Cada quadrante está eletricamente conectado por fora, enquanto o interior pode ser um terra comum. Quando se aplica uma voltagem através de um dos quadrantes provoca-se uma extensão ou uma contração na direção z , mais um movimento de curvatura na direção x ou y , de acordo com a restrição nos outros quadrantes. Aplicando-se as voltagens adequadas aos quatro quadrantes, a ponta pode ser movida em três dimensões.

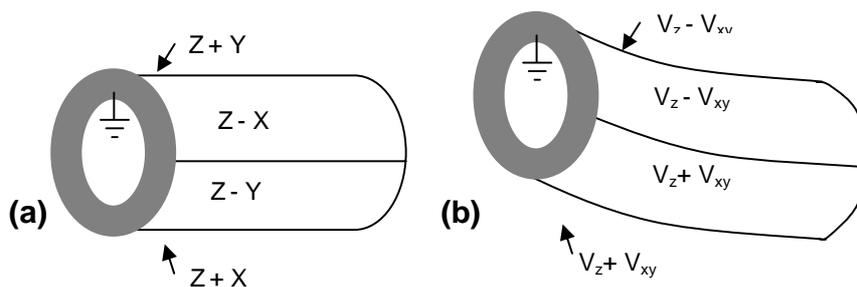


Figura 1 – Funcionamento de um tubo de varredura piezelétrico

Um tubo de varredura piezelétrico ideal teria uma resposta linear à voltagem aplicada, mas isso não é o que acontece no caso real. O que acontece é que, enquanto ele varre uma região de poucos micra ou menos, o efeito da não linearidade é insignificante. O problema maior acontece quando a ponta é movida a uma grande distância, antes que a varredura comece. Isso causa um efeito conhecido como “piezoelectric creep”, isto é, a ponta continua a se movimentar lentamente na mesma direção quando a varredura começa. Quando isso acontece, as imagens tendem a ser distorcidas. Outro efeito que leva à

¹ Esta seção é uma adaptação da referência [6] do capítulo I

distorção nas imagens é conhecido como “thermal drift”. Ele é causado pelas diferenças nos coeficientes de expansão dos vários materiais utilizados na construção do microscópio.

Movimentos da ponta em larga escala podem ser conseguidos utilizando-se um motor inercial conhecido como “slip-stick” (figura 2). O estágio da ponta é posicionado sobre uma placa piezoeétrica (em modo de cisalhamento). Uma onda dente de serra é aplicada ao piezo, fazendo com que ele se mova vagarosamente para frente e então, rapidamente para trás. Desse modo, o estágio escorrega através da placa. Repetindo-se esse processo várias vezes, um deslocamento de vários milímetros pode ser conseguido. Se três estágios orientados a 90° em relação um ao outro forem utilizados, consegue-se um movimento em três dimensões.

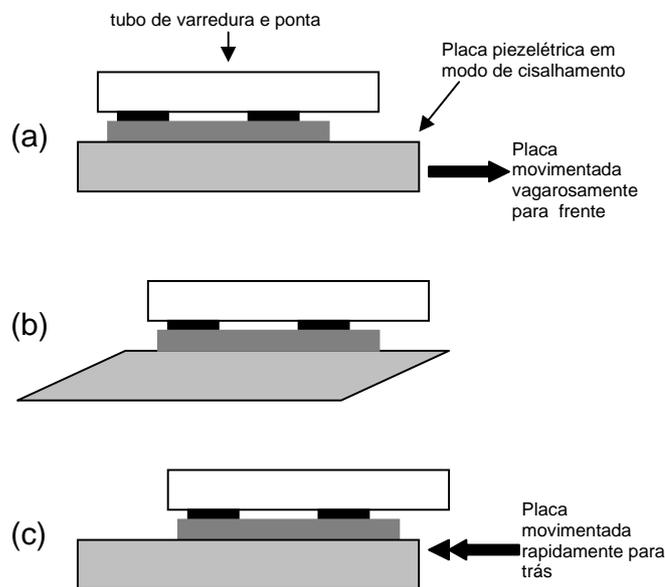


Figura 2 – Funcionamento do motor slip-stick. a) e b) A voltagem é aplicada na placa piezoeétrica e rampada vagarosamente, movendo o tubo de varredura para frente. c) A voltagem é então removida rapidamente, fazendo com que a placa retorne à sua forma original, deixando o tubo de varredura em sua nova posição.

STM de Ultra-Alto Vácuo em Nottingham

Visão geral do Sistema de Vácuo

Usualmente não é possível observar superfícies semicondutoras em condições ambientes. Átomos e moléculas da atmosfera se aderem à superfície e influenciam o

ordenamento da estrutura. Para evitar isso, os experimentos são normalmente realizados sob condições de ultra-alto vácuo (ultra high vacuum – UHV), $\sim 10^{-10}$ torr, possibilitando que superfícies atômicamente limpas sejam mantidas por várias horas.

O sistema de vácuo usado neste estudo consiste em três câmaras de aço inoxidável, bombeadas individualmente por bombas de sublimação iônica e de titânio (figura I-13). Para se chegar a essa pressão, o sistema é primeiramente bombeado de forma “grosseira” até aproximadamente 10^{-7} torr, por uma bomba turbo molecular auxiliada por uma bomba mecânica. O vácuo é limitado nesse ponto pela dessorção de contaminantes da atmosfera tais como água, oxigênio e nitrogênio das paredes da câmara. Para diminuir a pressão ainda mais, é necessário fazer o “baking” do sistema, a cerca de 150°C , por 24 a 36 horas. A alta temperatura aumenta a taxa de dessorção nas paredes da câmara fazendo com que os contaminantes possam ser bombeados para fora da câmara.

As três câmaras são separadas por “gate valves” que garantem que, mesmo com a realização de processos que elevem a pressão em uma das câmaras, a pressão nas outras duas câmaras não seja comprometida. A câmara 1 é uma câmara de deposição, equipada com portas que permitem a colocação de até 7 diferentes fontes de deposição que estão direcionadas para o centro do recipiente. A amostra pode ser movida desta câmara para a câmara onde está o STM através de um braço manipulador, que é controlado por acoplamento magnético.

O STM está localizado na câmara 2. É nesta câmara que está também o “load lock” separado da câmara do STM por uma gate valve. O load lock é bombeado separadamente por uma bomba turbo molecular e permite a introdução de novas pontas e amostras. Assim, não há necessidade de abrir a câmara diretamente para a atmosfera e com isso, comprometer o vácuo. Um segundo braço manipulador, montado a 90° em relação ao da câmara 1, é utilizado para mover amostras e pontas do STM para os outros manipuladores e para o load lock.

A câmara 3 é uma segunda câmara de preparação, que no trabalho aqui descrito, foi utilizada para a deposição de melamina.

O sistema todo está montado sobre uma mesa pneumática, que evita que vibrações externas ao sistema e que podem influenciar o STM. A resolução vertical do microscópio,

da ordem de picômetros, não seria possível sem esse isolamento, uma vez que as vibrações que vêm do chão podem ter amplitudes da ordem de 0,1 a 1 micron.

Apêndice B

Interações de Van der Waals e Ligações de Hidrogênio

Neste apêndice apresentam-se breves considerações sobre as Interações de Van der Waals e sobre as Ligações de Hidrogênio, uma vez que elas são mecanismos importantes durante o processo de auto-construção de todas as estruturas apresentadas ao longo deste trabalho

1. Interações de Van der Waals

Existem vários mecanismos através dos quais moléculas podem interagir umas com as outras. Para as moléculas apresentadas ao longo deste trabalho, as interações de Van der Waals têm um importante papel na estabilização das estruturas das bicamadas de ácidos fosfônicos (apresentadas nos capítulos III e IV), sendo a forma pela qual as cadeias das moléculas interagem entre si, formando um tipo de encaixe (ou “interlocking”) e também entre as moléculas e a superfície do grafite (capítulo IV). Ela também se revelou importante nas interações entre moléculas de NTCDA (apresentado no capítulo II) e NTCDI [1].

A mais importante contribuição para as interações de Van der Waals entre átomos e moléculas são as chamadas “Forças de Dispersão” [2]. Pelo fato de estarem quase sempre presentes (em contraste com outros tipos de interação que podem ou não estar presentes dependendo das propriedades das moléculas) elas desempenham um importante papel em fenômenos como adesão, tensão superficial, adsorção física, molhadura, propriedades de gases, líquidos e filmes finos, floculação de partículas em líquidos e as estruturas de macromoléculas tais como proteínas e polímeros. Suas principais características são as seguintes:

- 1) Elas são forças de longo alcance e, dependendo da situação, podem ser efetivas desde longas distâncias (maiores que 10 nm) até distâncias interatômicas (cerca de 0,2 nm);
- 2) Estas forças podem ser atrativas ou repulsivas e em geral, a força dispersiva entre duas moléculas ou partículas maiores não segue uma lei de potência simples;
- 3) Forças de Dispersão não apenas une moléculas, mas também tendem a alinhar mutuamente ou a orientá-las, apesar dos efeitos desta orientação serem fracos;
- 4) A interação de dispersão entre dois corpos é afetada pela presença de outros corpos nas proximidades. Por isso, essas interações não podem ser somadas.

A origem das forças de dispersão pode ser entendida intuitivamente como se segue: para um átomo apolar, como o hélio, a média no tempo de seu momento de dipolo é zero, ainda que em qualquer instante exista um momento de dipolo finito dado pelas posições instantâneas dos elétrons em volta dos prótons do núcleo. O momento de dipolo instantâneo gera um campo elétrico que polariza qualquer átomo neutro por perto, induzindo um momento de dipolo nele. A interação resultante entre os dois dipolos dá origem a uma força atrativa instantânea entre os dois átomos, e a média no tempo desta força é finita.

2. Ligações de Hidrogênio

Diferentemente das interações de Van der Waals, Ligações de Hidrogênio acontecem apenas em casos específicos. Algumas tentativas foram feitas ao longo dos tempos em se tentar definir o que constitui uma ligação de hidrogênio. Israelachvili [2] relata que no passado, pensava-se que a ligação de H tinha caráter quase-covalente. Acreditava-se que a ligação consistia no compartilhamento de um átomo de H entre dois átomos eletronegativos. Após algum tempo, passou-se a acreditar que esta ligação tem caráter predominantemente eletrostático. Pimentel e McClellan definiram a ligação de H em 1960 [3] em bases fenomenológicas. Isto foi mais tarde redefinido por Steiner e Saenger [4] que considerou a ligação de H como:

“qualquer interação de coesão X – H...A onde H carrega uma carga positiva e A uma carga negativa (parcial ou completa) e a carga em X é mais negativa que em H.”

Esta definição é incompleta, uma vez que destaca apenas a natureza eletrostática da ligação de H e ignora qualquer natureza covalente que a ligação possa ter.

Israelichvili [2] define assim a ligação de H:

“ Com poucas exceções, o átomo de H não é compartilhado, mas permanece próximo e ligado covalentemente ao seu ‘parent atom’. Dessa forma, a ligação de H entre dois grupos XH e Y é usualmente representada por X – H...Y. Ainda assim, certas características das ligações de H as fazem parecer com ligações covalentes fracas. Por exemplo, elas são não apenas moderadamente fortes, mas também (moderadamente) direcionais. Isso as capacita a formar ‘estruturas’ tridimensionais fracas em sólidos.”

Esta definição é, portanto, um pouco mais completa.

Algumas características das ligações de H:

- 1) Energia envolvida nas ligações de H: entre 10 e 40 kJ/mol – portanto mais forte que as interações de Van der Waals (1 kJ/mol) e mais fraca que a ligação iônica ou a ligação covalente (~500 kJ/mol);
- 2) Tamanho: cerca de 0,176 nm;
- 3) Podem ser intra ou inter-molecular.

Referências

- [1] D. L. Keeling, N. S. Oxtoby, C. Wilson, M. J. Humphry, N. R. Champness and P. H. Beton, *Nano Let.*, **3**, 9 (2003);
- [2] J. N. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Forces*, Academic Press, San Diego (1992);
- [3] G. C. Pimentel and A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, Reinhold Publishing Corp. (1960);
- [4] T. Steiner and W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 540 (1993).

Apêndice C

Publicações Diretamente Relacionadas à Tese

Neste apêndice apresentam-se duas publicações relacionadas diretamente ao trabalho realizado no período do doutorado

Effects of Substrate Polarity and Chain Length on Conformational and Thermal Properties of Phosphonic Acid Self-Assembled Bilayers

G. N. Fontes and B. R. A. Neves*

Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Ave. Antonio Carlos, 6627-Belo Horizonte, CEP 30123-970, Brazil

Received June 27, 2005. In Final Form: September 13, 2005

Conformational and thermal behavior of self-assembled structures of three phosphonic acids, OPA (octadecylphosphonic acid), TPA (tetradecylphosphonic acid), and OcPA (octylphosphonic acid), with different alkyl chain lengths are investigated and compared. The orientation of self-assembled bilayers depends on whether the substrate is nonpolar (graphite) or polar (mica). For nonpolar substrates, bilayers lay parallel to the surface, and for polar substrates, bilayers lay perpendicular to the surface. Thermal behaviors of these structures on mica and graphite are also investigated, showing that, depending on the temperature they are submitted to, molecules stack, unstack, or agglomerate on mica and form larger domains on graphite.

Introduction

It is widely known that organic molecules composed of a functional headgroup and long alkyl chains, e.g., phospholipids, tend to remain parallel to the surface when they are deposited on a nonpolar substrate such as graphite.^{1–11} Although many studies have been published on this subject, the majority was carried out by STM (scanning tunneling microscopy)^{1–4} or AFM (atomic force microscopy)^{5–11} observation of molecules on the *solid–liquid* interface. In their recent review, De Feyter and De Schryver present several studies of organic molecules, including long-chained hydrocarbons, on such interfaces.¹ Even though this paper mainly emphasizes the STM technique, it presents several works where the role of the underlying substrate structure in determining the molecular arrangement was investigated and how organic molecules pack in different conformations on graphite surface.^{1–4} Some AFM-based studies also report on how the presence of ions on the substrate⁵ and surfactant chain length⁷ affect the orientation of molecular domains. The importance of molecule–substrate interaction is further discussed in careful studies employing phospholipids,¹² (fluoroalkyl)alkanes,¹³ and more complex organometallic

molecules, including some porphyrins.^{14,15} Messerschmidt and coauthors, for example, investigate the different arrangements of bis(2,2'-bipyridyl)(dihexadecyl-2-[2,2'-dipyridylmethylene]malonate)ruthenium(II) dihexafluorophosphate micelles deposited on three different surfaces (mica, gold, and graphite).¹⁴

In all these studies above, molecules are normally deposited onto substrates by techniques such as immersion, solvent casting, or Langmuir–Blodgett.^{1–15} Spread coating is another very simple technique, where a solution droplet is deposited on a surface and blow dried with an inert gas.¹⁶ A few reports show that it is possible, with this technique, to deposit self-assembled bilayers of simple linear amphiphilic molecules such as octadecylphosphonic acid (OPA; CH₃(CH₂)₁₇PO(OH)₂) on different substrates.^{17–19} In two of these studies, structural transitions¹⁷ and thermal stability¹⁸ of OPA bilayers are carefully analyzed by X-ray diffraction, AFM, and infrared spectroscopy. Even though the assessment of thermal properties of organic structures on a given substrate is crucial for their employment in any real-world application, such investigation has been overlooked in most studies dealing with molecule–substrate interaction.^{1–15} Therefore, in the present work, the investigation is 2-fold: (1) The influence of molecule–substrate interaction, through substrate polarity and molecule chain length, on different conformations of self-assembled structures is investigated, and (2) their thermal properties during and after annealing cycles are also investigated. It is shown how the polarity of two different substrates (mica, polar; graphite, nonpolar)

* Corresponding author. E-mail: bernardo@fisica.ufmg.br.

(1) De Feyter, S.; De Schryver, F. C. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4290.

(2) Cyr, D. M.; Venkataraman, B.; Flynn, G. W. *Chem. Matter.* **1996**, *8*, 1600.

(3) Venkataraman, B.; Flynn, G. W.; Wilbur, J. L.; Folkers, J. P.; Whitesides, G. M. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8684.

(4) Plass, K. E.; Kim, K.; Matzger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9042.

(5) Wanless, E. J.; Ducker, W. A. *Langmuir* **1997**, *13*, 1463.

(6) Grant, L. M.; Ederth, T.; Tiberg, F. *Langmuir* **2000**, *16*, 2285–2291.

(7) Ferrari, M.; Ravera, F.; Viviani, M.; Liggieri, L. *Colloids Surf., A* **2004**, *249*, 63.

(8) Gottarelli, G.; Masiero, S.; Mezzina, E.; Pieraccini, S.; Rabe, J. P.; Samori, P.; Spada, G. P. *Chem.–Eur. J.* **2000**, *6*, 3242.

(9) Kawasaki, H.; Syuto, M.; Maeda, H. *Langmuir* **2001**, *17*, 8210.

(10) Liu, D.; Zhang, H.; Grim, P. C. M.; De Feyter, S.; Wiesler, U.-M.; Berreshein, A. J.; Mülen, K.; De Schryver, F. C. *Langmuir* **2002**, *18*, 2385.

(11) Moriguchi, I.; Teraoka, Y.; Kagawa, S.; Fendler, J. H. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1603.

(12) Benes, M.; Billy, D.; Benda, A.; Speijer, H.; Hof, M.; Hermens, W. Th. *Langmuir* **2004**, *20*, 10129.

(13) Mourran, A.; Tartsch, B.; Gallyamov, M.; Magonov, S.; Lambreva, D.; Ostrovskii, B. I.; Dolbnya, I. P.; de Jeu, W. H.; Moeller, M. *Langmuir* **2005**, *21*, 2308.

(14) Messerschmidt, C.; Draeger, C.; Schulz, A.; Rabe, J. P.; Fuhrhop J.-H. *Langmuir* **2001**, *17*, 3526.

(15) Komatsu, T.; Tsuchida, E.; Böttcher, C.; Donner, D.; Messerschmidt, C.; Siggel, U.; Stocker, W.; Rabe, J. P.; Fuhrhop J.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11660.

(16) Neves, B. R. A.; Leonard, D. N.; Salmon, M. E.; Russell, P. E.; Troughton, E. B. *Nanotechnology* **1999**, *10*, 399.

(17) Fontes, G. N.; Malachias, A.; Magalhaes-Paniago, Neves, B. R. A. *Langmuir* **2003**, *19*, 3345.

(18) Fontes, G.N.; Moreira, R. L.; Neves, B. R. A. *Nanotechnology* **2004**, *15*, 682.

(19) Nie, H.-Y.; Walzak, M. J.; McIntyre, N. S. *Langmuir* **2002**, *18*, 2955.

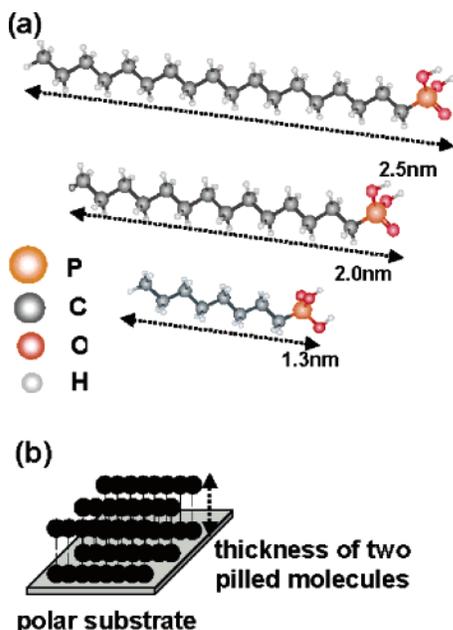


Figure 1. (a) Schematic drawings, from top to bottom, of OPA, TPA, and OcPA molecules showing their respective length. (b) Vertical bilayer model. The full circles represent the headgroups, and the short lines, their alkyl chains.

affects the conformation of bilayers deposited on them. Although some similar studies concerning the influence of substrate polarity and charges on the behavior of molecules have been reported,^{8,9,14,15} this is the first time that a drastic difference in configurations (from perpendicular bilayers to striped domains) can be noted using very simple linear molecules, a straightforward deposition technique, and observation at the solid–air interface in ambient conditions. Furthermore, in this work, self-assembled structures of three molecules with different alkyl chain lengths (octadecylphosphonic acid, OPA; tetradecylphosphonic acid, TPA; octylphosphonic acid, OcPA; see Figure 1a) are investigated and compared. The conformations of their bilayers and also their behavior under annealing treatment on both mica and graphite are thoroughly analyzed.

Experimental Details

OPA (93+%), TPA (98%), and OcPA (98%) were used as purchased from Alfa Aesar. The powders were employed to produce 2.4 mM (called “concentrated”) and 0.24 mM (called “diluted”)—even though this solution is above the critical micellar concentration, cmc) solutions in absolute ethanol. Therefore, OPA, TPA, and OcPA “concentrated” and “diluted” solutions were deposited on different substrates by spread coating (coating time = 3 s) as described elsewhere.²⁰ Spread coating of these solutions on the substrate surface deposits self-assembled bilayers on it because bilayer vesicles are already formed in solutions above cmc.^{17–20} To compare the influence of substrate polarity on bilayer behavior, muscovite mica (SPI Supplies) was used as the polar substrate and highly ordered pyrolytic graphite, HOPG (ZYB grade, NT-MDT), was used as a nonpolar substrate. AFM experiments were performed with a Nanoscope IV Multimode (Veeco Instruments) on intermittent contact mode using conventional silicon cantilevers. In such mode, the cantilever that holds the tip is forced to oscillate near its resonance frequency and the tip taps the sample surface at a typical rate of 200–500 times/scanning point, enabling high lateral resolution. It is important to stress that this rate depends on the actual vibrating frequency of the cantilever, scan speed, and number of pixels/

scan line. Also, the shear forces acting upon the sample surface are greatly diminished when compared with conventional AFM contact mode of operation. It should also be pointed out that small deviations of up to 3% in the thickness of any layered structure are found in different AFM images acquired under diverse measuring conditions. Nevertheless, since the intrinsic precision of an AFM system with open loop architecture is of the order of 3%, only the average thickness value of a given layered structure is presented throughout this work. Phase contrast images were also acquired simultaneously with topography images by monitoring, with a lock-in, the phase lag between the oscillation driver and the actual response of the cantilever. Although phase images are not very sensitive to height differences, they are very sensitive to topographic features such as borders and also to compositional differences.^{16,21}

For investigation of thermal behavior, samples were annealed during 10 min at temperatures ranging from 40 to 200 °C, in a conventional oven at ambient pressure. After each ex situ annealing step, samples were imaged by AFM at room temperature. Therefore, it should be remarked that these AFM images do not reveal the molecular structures at the annealing temperatures but only the relaxed structures at room temperature. This procedure is similar to the ex situ OPA annealing described in ref 18.

Results and Discussion

Influence of Substrate Polarity and Chain Length.

Initially, the influence of substrate polarity and alkyl chain length on the conformation of self-assembled structures was investigated. Figure 1a shows schematic representations of all three phosphonic acids employed in this work, OPA, TPA, and OcPA, with their respective length. As can be seen in Figure 1a, they differ only by their alkyl chain. Previous works have shown that OPA layers are observed when its concentrated solution (2.4 mM in ethanol) is deposited on a polar substrate by spread coating.^{17,19,20} In one of these works, Fontes et al.¹⁷ have investigated OPA layers by X-ray reflectivity and diffraction. The conclusion is that 5.0-nm-thick layers (height of two piled OPA molecules, see Figure 1a,b) deposited on the substrate are, in fact, bilayers and the molecules have their phosphonic headgroups pointing outward.¹⁷ Such self-assembled bilayer model is represented in Figure 1b and is a very common configuration to most phospholipid bilayers.²² Thus, following this result, TPA and OcPA concentrated solutions were also deposited by spread coating on a polar substrate (mica) and imaged by AFM. The thickness of observed layers also corresponds to two piled molecules: TPA structures are 4.0-nm thick (the TPA molecule is 2.0-nm long), and OcPA structures are 2.6 nm-thick (the OcPA molecule is 1.3-nm long). A comparison of these measurements with the model in Figure 1b and with further X-ray data (not shown) indicates that, in all cases, the observed structures correspond to vertical bilayers.¹⁷ Figure 2a illustrates such result showing a TPA vertical bilayer (gray) partially covering the mica substrate (black). Indeed, Figure 2 summarizes the most interesting information of this work: the drastic contrast in the bilayer conformation on polar (mica) and on nonpolar (graphite) substrates. The vertical bilayer configuration is shown in Figure 2a, where the AFM line profile at the bottom indicates that the thickness of this layer is 4.0 nm (twice the length of a single TPA molecule). The schematic model in Figure 2a portrays the configuration of bilayers on a polar substrate: two piled molecules, with carbonic chains pointing inward and molecules attached to the surface by their

(21) Magonov, S. N.; Whangbo, M.-H. *Surface Analysis with STM and AFM*; VCH Publishers: New York, 1996.

(22) Israelachvili, J. *Intermolecular and Surface Forces*; Academic Press: London, 1992.

(20) Neves, B. R. A.; Salmon, M. E.; Russell, P. E.; Troughton, E. B., Jr. *Langmuir* **2001**, *17*, 8193.

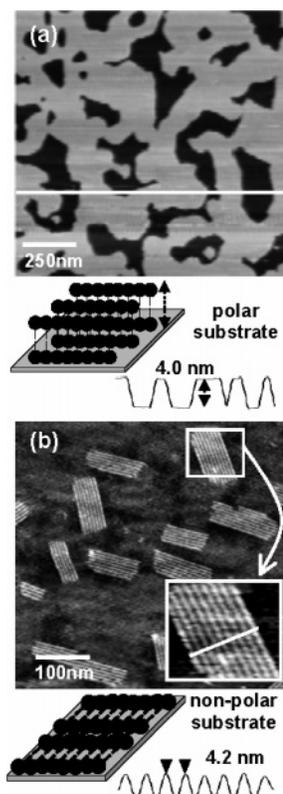


Figure 2. (a) AFM image of TPA bilayers deposited on mica surface using a diluted solution. The line profile indicates the thickness of the structures, and the schematic drawing shows how molecules are arranged on a polar substrate. (b) AFM image of TPA bilayers deposited on graphite from a diluted solution. The image in the bottom right indicates a zoom of one of the domains, where the periodicity is 4.2 nm. The schematic drawing shows how molecules are arranged in the domains on a nonpolar substrate.

headgroups. The AFM image in Figure 2b shows bilayers deposited on graphite (nonpolar) surface. Several periodically striped domains are spread along the surface, which can be better visualized in the zoomed region of the image. The line profile of this zoomed domain is shown in the bottom of the figure and indicates a stripe periodicity of 4.2 nm. Therefore, according to the schematic model in Figure 2b, each stripe should be a bilayer oriented parallel to the substrate surface. The average height of each stripe in Figure 2b is 0.35 nm, which is in the order of the width of the phosphonic acid headgroup. The observation of a stripe periodicity slightly larger than twice the molecule length might be either due to a scanner miscalibration in the XY direction or a real spacing between parallel bilayer stripes, as indicated in the model of Figure 2b. Results for OPA (not shown) are identical—perpendicular 5.0-nm-thick bilayers on mica and domains exhibiting a 5.1-nm periodicity on graphite. In other words, the data in Figure 2 show that under the same experimental conditions (solution concentration, deposition method, ambient humidity, and others) the substrate polarity determines the conformation of the self-assembled bilayer deposited on it. Another interesting feature to be noted in Figure 2b is the orientation of domains on the graphite surface. It is clear in this figure that domains basically follow three orientations—exactly the three orientations of carbon atoms on the HOPG surface. This is an evidence of a strong van der Waals interaction between alkyl chains of phosphonic acid molecules and carbon atoms from HOPG, which end up ruling the conformation of the self-assembled bilayer.^{21,22}

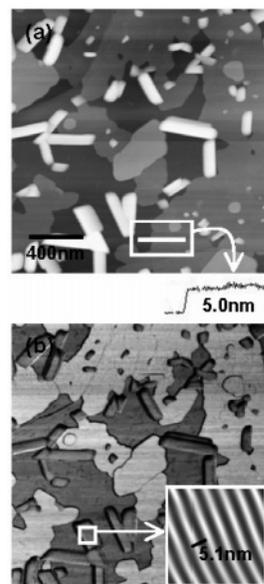


Figure 3. (a) AFM image of OPA bilayers deposited on graphite substrate from a concentrated solution. Conventional vertical bilayers are in different shades of gray, and rods are in white. The white trace indicates the region of the line profile of vertical bilayers shown in the bottom of the figure, which are 5.0-nm thick. (b) Phase contrast AFM image of the same region showed in (a). The graphite surface and the rods are in dark gray, and the vertical bilayers are in light gray. The zoomed region shows a filtered image of one of the rods, where it is possible to see that the periodicity of the structures in the rods is 5.1 nm.

For OPA and TPA on graphite, two sample types were produced. For one type (shown in Figure 2b), the diluted solution was deposited and the sample presented only striped domains. The other kind of sample was produced depositing the concentrated solution on the substrate, and Figure 3a shows a height image of an OPA sample. Besides conventional vertical bilayers (different shades of gray; see the line profile in the bottom of Figure 3a), some rods (in white, up to 30-nm thick) are also observed. Figure 3b shows a phase contrast image of the same region. It is possible to see a hard contrast between both structures on the surface. Bilayers perpendicular to the surface are shown in light gray. Rods (dark gray) have the same phase as graphite (also in dark gray). Phase contrast depends on the tip-sample interaction; i.e., the same phase means the same interaction.²¹ Therefore, since the tip-rod interaction appears to be the same as the tip with graphite, this indicates that rods should also be nonpolar. The other important feature is that performing a zoom in one of these rods, it is possible to see a periodicity on them. As the filtered zoom of a rod shows, this periodicity is also 5.1 nm. All this evidence indicates that these rods must also be formed by OPA bilayers, which are, as described in the model of Figure 2b, parallel to the substrate. When using a concentrated solution, a large amount of multibilayers is deposited on the substrate surface.^{17–20} Hence, a good quantity might stay in its conventional conformation, perpendicular to the surface, irrespective of substrate nature.^{18,19} However, because graphite is a nonpolar surface, phosphonic acid alkyl chains are strongly attracted to it by van der Waals interaction, causing some bilayer domains to tilt and lay parallel to the surface, explaining the appearance of OPA bilayer rods in Figure 3.^{14,22} Finally, it is worthy noting the selectivity of phase images: both rods and vertical bilayers are made from the same constituent—OPA. However, they do present completely different phase contrasts, which are governed,

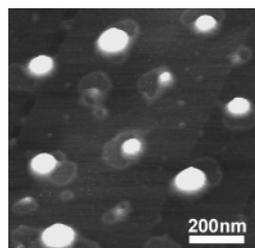


Figure 4. AFM image of disordered OcPA agglomerates on HOPG surface formed after spread coating of a diluted solution.

in this case, by the tip interaction with either the OPA headgroup or the OPA alkyl chain. Polar and nonpolar specificities have also been reported in friction force microscopy measurements of conventional OPA multilayers (oriented perpendicular to the surface).¹⁹

AFM measurements on OcPA samples (prepared with concentrated and diluted solutions deposited on HOPG) do not present any ordered structures. In other words, AFM images of these samples exhibit mostly the bare graphite substrate. Only in very specific regions of the sample, disordered OcPA agglomerates are revealed, as shown in Figure 4. Since the van der Waals interaction between the alkyl backbone and carbon atoms on graphite surface is what causes molecules to lay parallel to this surface, this interaction must be small for OcPA, due to its short chain.²² Consequently, the short OcPA chain does not fulfill the requirements for formation of stable ordered structures on a nonpolar substrate.^{14,22} On the other hand, there is an important interaction among OcPA polar headgroups, causing molecules to agglomerate through hydrogen bonding.^{18,22} Hence, when the OcPA sample is prepared, the small molecule–substrate interaction combined with strong molecule–molecule headgroup interaction originates some disordered OcPA agglomerates on specific regions of the surface.²²

Annealing Investigation. In a previous work, thermal properties of OPA bilayers on mica substrates up to 110 °C were discussed.¹⁸ It was observed that, when annealed, OPA bilayers stack in an ordered way, forming thicker structures.¹⁸ In this work, this study is further extended to higher temperatures (up to 200 °C), including the effects of chain length and substrate polarity. Figure 5 shows results obtained for TPA bilayers deposited on mica (though not shown, results for OPA samples are analogous). Figure 5a shows a sample immediately after preparation—TPA vertical bilayers that are 4.0-nm thick and typically a few hundreds of nanometers wide (light gray) partially covering the mica substrate (dark gray). This sample went through annealing cycles, as described elsewhere, and results are very similar to those obtained for OPA:¹⁸ at temperatures around 60 °C, TPA bilayers coalesce, forming larger domains. Between 70 and 100 °C, bilayers stack in an ordered way, forming stepped “islands”, as shown in Figure 5b, acquired after the sample was annealed at 90 °C. These bilayer steps are 4.0-nm thick or multiples of this value. Since such stacking process was carefully investigated in a previous work (it is associated with hydrogen bond formation between phosphonic acid bilayers¹⁸), it shall not be further discussed in this work.

With extension of the annealing process to temperatures ranging from 110 to 130 °C, for OPA as well for TPA, large bilayer piles seem to unstack. Figure 5c illustrates this process showing the same sample of Figure 5a,b after an annealing treatment at 110 °C. Such unstacking of bilayer piles is characterized by two features: (i) the average height of bilayer stacks decreases, and (ii) the coverage

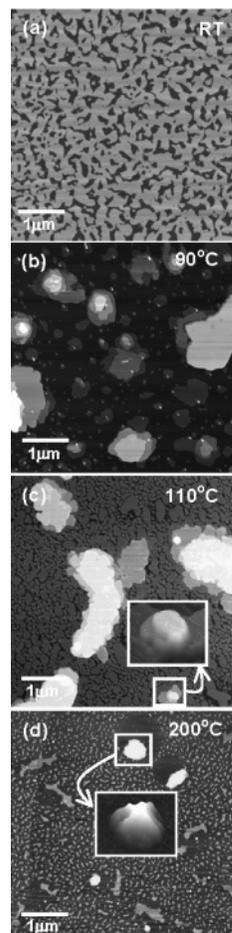


Figure 5. AFM images of TPA bilayers deposited on mica: (a) room temperature; (b) after annealing at 90 °C; (c) after annealing at 110 °C (inset, an ordered island); (d) after annealing at 200 °C (inset, a disordered island).

of the mica surface by a single bilayer increases (compare the mica coverage in Figure 5b,c). Therefore, similarly to a “melting” process, the overall height of stacks decreases as TPA bilayers move to cover the substrate surface. For TPA, “melted” layers are 4.0-nm thick, and for OPA, they are 5.0-nm thick. The zoomed region in Figure 5c shows a 3D image of a small island formed, after an unstacking process, by TPA vertical bilayers. It is important to stress that, from 70 up to 130 °C, both stacking and unstacking processes seem to be ordered. In this work, an ordered process means a process where the bilayers keep their original morphology (thickness) and molecular arrangement.^{17,18} When the annealing temperature is raised above 130 °C, a different agglomeration is observed, as shown in Figure 5d. This image was acquired after an annealing step at 200 °C. However, images acquired after annealing steps in the 150–200 °C range look very similar. In other words, no significant changes occur within this range and the image shown in Figure 5d can be considered a typical result for this temperature span. As shown in the 3D zoomed region in Figure 5d, TPA islands do not seem to be ordered any longer, but they rather seem to be amorphous agglomerates of TPA molecules. It should be stressed that differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) measurements (not shown) revealed that no degradation of phosphonic acid molecules occurs up to 300 °C. Therefore, in the agglomerates shown in Figure 5d, TPA molecules are not arranged as bilayers but form a disordered island. A possible explanation to both ordered unstacking (shown

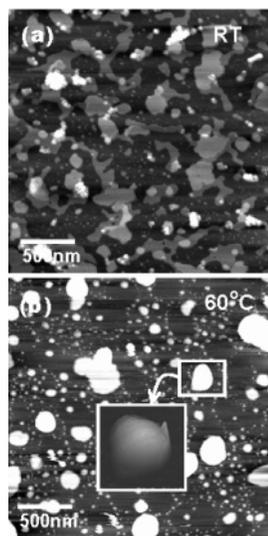


Figure 6. AFM images of OcPA bilayers deposited on mica: (a) room temperature; (b) after annealing at 60 °C (inset, a disordered island).

in Figure 5c) and disordered agglomeration (Figure 5d) is related to the thermal energy given to molecules during the annealing cycles. Initially, within the 110–130 °C temperature range, such thermal energy is enough to disrupt *inter*bilayer interactions, i.e., hydrogen bond interactions that keep the bilayer stacked.^{18,22} At the same time, such energy might not be large enough to disturb *intra*bilayer interactions, allowing them to remain stable. However, when the annealing temperature is raised, the thermal energy given to molecules would be larger than the energy of van der Waals interactions that kept them arranged as bilayers (*intra*bilayer interactions), enabling an amorphous reorganization of molecules.²²

The same annealing experiment was performed on OcPA bilayers deposited on mica, and the results are shown in Figure 6. Figure 6a shows a sample immediately after preparation, where OcPA vertical bilayers (light gray) partially cover the mica surface (dark gray). For these bilayers, no ordered stacking is observed, and even at temperatures as low as 40 °C, disordered island formation begins. As Figure 6b shows, after annealing at 60 °C, the aspect of the islands is very similar to the aspect of OPA and TPA islands at temperatures above 150 °C. The 3D zoomed region in Figure 6b evidences one disordered OcPA agglomerate on the mica surface. Because the OcPA alkyl chain is short in comparison to the TPA and OPA carbonic chains, van der Waals interaction between molecules in OcPA bilayers (*intra*bilayer interaction) is weaker. Therefore, even at low annealing temperatures, the thermal energy is enough to make molecules lose their lateral order forming disordered agglomerates.²²

To study the effect of substrate polarity on thermal properties, samples were also prepared on graphite substrate. Figure 7a shows an AFM phase image, before annealing, of a graphite substrate (dark gray) partially covered by TPA bilayers (light gray) deposited from a diluted solution. This sample was annealed at different temperatures following the same procedure adopted for polar substrates. On a polar substrate, bilayers are vertically aligned in relation to the surface. Thus, on such substrate, the annealing effect is a vertical stacking of bilayers within the range of 70–100 °C (see Figure 5).¹⁸ But on graphite (a nonpolar substrate), bilayers lay parallel to the surface. Therefore, instead of a vertical piling up, the observed phenomenon is a coalescence of

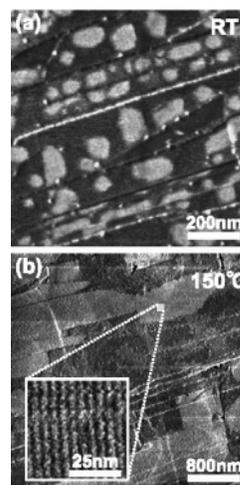


Figure 7. Phase contrast AFM images of TPA bilayers deposited on a graphite surface using a diluted solution: (a) room temperature; (b) after annealing at 150 °C (inset, zoom of a domain showing that even after annealing at such temperature, the domains remain ordered).

domains. As the annealing temperature increases, the size of bilayer islands (domains) gets larger, as shown in Figure 7b, acquired after annealing the sample at 150 °C. In a comparison of Figure 7, parts a and b, the average length of TPA bilayer islands goes from ~100 nm, before annealing, to more than a few micrometers, after annealing at 150 °C. It is interesting to note that the ordered unstacking of vertical bilayers on polar substrates within the temperature range of 110–130 °C does not seem to occur for parallel bilayers on nonpolar substrates; i.e., the average island size always increases. Another striking feature of bilayers on graphite is that the periodicity of domains is not affected, even after annealing cycles at high temperatures. As the high-resolution image in Figure 7b shows, 4.2 nm is still the periodicity of TPA bilayers even after annealing at 150 °C. This fact indicates that the nature of bilayers is not affected as temperature increased. The increase of lateral dimensions of bilayer domains in nonpolar substrates may be tentatively explained by a combination of mechanisms responsible for coalescence and stacking of vertical bilayers on polar substrates: minimization of bilayer interfacial energy and hydrogen bond formation.^{18,22} That is, after they acquire enough thermal energy to move on the top of the substrate surface, bilayer domains minimize their interfacial energy binding to each other, forming larger domains.

Conclusions

In this work, conformational and thermal properties of three phosphonic acids, OPA, TPA, and OcPA, were compared. The results show that when solutions of these three acids are deposited on a polar substrate (mica), vertical bilayers are observed. When annealed, OPA, TPA, and OcPA vertical bilayers stack, unstack, or agglomerate, depending on the annealing temperature. The stacking process is ordered up to 100 °C for OPA and TPA.¹⁸ Ordered unstacking proceeds between 110 and 130 °C, and at higher temperatures, a disordered agglomeration of molecules occurs. The process is disordered for OcPA, even at temperatures as low as 40 °C. Such small stability of OcPA bilayers is attributed to its short alkyl chain, which produces much smaller van der Waals interactions (which stabilize bilayers of longer OPA and TPA molecules).

The behavior of these phosphonic acid bilayers on substrates with different polarities is also compared. While on a polar substrate (mica), bilayers remain perpendicular to the surface, and on nonpolar substrate (graphite), they lay parallel to the surface. The conformation bilayers acquire on graphite is attributed to a strong van der Waals interaction between alkyl chains and carbon atoms on the substrate surface. Annealing procedures performed on nonpolar substrates resulted in an increase of lateral dimensions of bilayer domains. Interfacial energy mini-

mization and H-bond formation is pointed as the driving force for this increase of lateral dimensions.

Acknowledgment. The authors acknowledge financial support for this work from the CNPq, FAPEMIG, and Nanoscience Institute/MCT. They are also grateful to Prof. Glaucia G. Silva for DTA and DSC measurements. G.N.F. is also indebted to CAPES for a graduate scholarship.

LA051724X

Thermally induced stacking of octadecylphosphonic acid self-assembled bilayers

G N Fontes, R L Moreira and B R A Neves¹

Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Avenida Antonio Carlos, 6627—Belo Horizonte, CEP 30123-970, Brazil

E-mail: bernardo@fisica.ufmg.br

Received 26 November 2003

Published 26 March 2004

Online at stacks.iop.org/Nano/15/682 (DOI: 10.1088/0957-4484/15/5/047)

Abstract

The thermal behaviour of octadecylphosphonic acid (OPA) self-assembled bilayers (SABs) was investigated by atomic force microscopy employing *ex situ* and *in situ* annealing treatments. An interesting stacking effect was observed for OPA SABs deposited on different substrates within the temperature range 80–110 °C, which was associated with the formation of hydrogen bonds between OPA headgroups at the surface of bilayers. Infrared spectroscopy was used to confirm the formation of H-bonds during the stacking process.

1. Introduction

The widespread applicability of self-assembled monolayers (SAMs), ranging from lubricants and adhesion promoters to nanolithography resists, explains their extensive study in recent years [1–3]. Several different amphiphilic molecules, such as alkanethiols, carboxylic and phosphonic acids, have been shown to form SAMs on a variety of substrates with interesting properties [4–8]. Besides SAMs, some amphiphilic molecules can also form self-assembled bilayers (SABs), which can be useful model systems if it is remembered that cellular membranes are formed by phospholipid bilayers. For this reason, the study of phospholipid-like SABs has a large potential interest in biology, pharmacology and biochemistry [9–14]. Octadecylphosphonic acid (OPA)— $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{H}_2\text{PO}_3$ —constitutes an example of a phospholipid-like amphiphilic molecule that is capable of forming either SAMs or SABs depending on specific conditions and, therefore, is capable of technologically important applications [8, 15–18].

In a previous work, the thermal stability of self-assembled monolayers formed by OPA on mica was investigated by *ex situ* annealing and atomic force microscopy (AFM) [17]. It was found that OPA SAMs are stable up to 80 °C, with no visible changes in SAM morphology observed up to this temperature.

It was also observed that annealing OPA SAMs between 80 and 110 °C has a disordering effect, destroying their molecular organization and producing an amorphous and irregular film [17]. On continuing the annealing treatment to higher temperatures (>120 °C), microscopic OPA agglomerates are formed on the sample surface upon cooling [17]. In more recent works, the formation of self-assembled bilayers by OPA molecules was evidenced by AFM [15, 16, 18] and their structure revealed by x-ray diffraction experiments [16]. Therefore, in the present work, the thermal study is further extended to OPA SABs using AFM to investigate the effects of *ex situ* and *in situ* annealing on their structure and morphology. The results show a rather different thermal behaviour of OPA bilayers when compared to OPA monolayers:

- (i) OPA SABs are stable up to 110 °C whereas SAMs are stable only up to 80 °C;
- (ii) while the annealing treatment in the 80–110 °C range has a disordering effect on OPA SAMs, it brings further ordering to OPA SABs in all spatial directions.

In the *xy* plane, such ordering is manifested as the coalescence of OPA bilayer islands into larger islands at initial annealing stages ($T > 60$ °C). Nevertheless, the most striking effect is a thermally induced vertical stacking of OPA SABs at higher temperatures (80 °C $< T < 110$ °C). The formation of H-bonds between OPA headgroups during the annealing process is proposed as the driving force for the stacking effect, which is

¹ Author to whom any correspondence should be addressed.

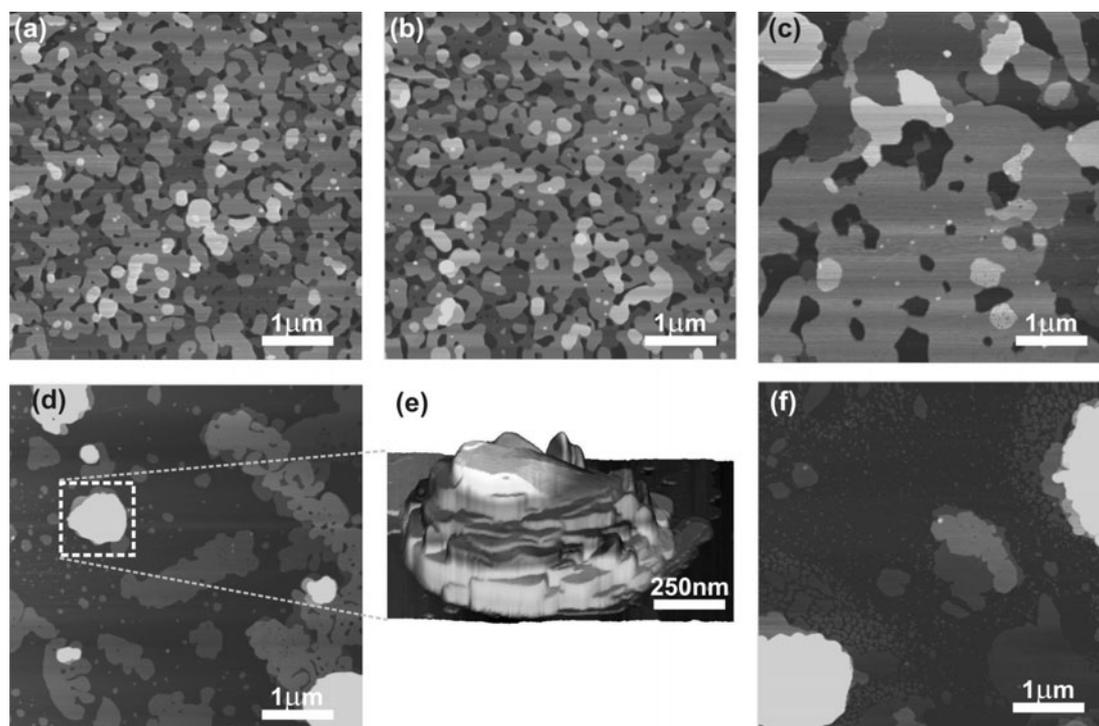


Figure 1. AFM images of OPA SABs deposited on mica acquired at room temperature after sample preparation (a) and after 10 min annealing at 50 °C (b), 70 °C (c), 90 °C (d), (e) and 110 °C (f). Figure (e) is a 3D zoom of the stacked island indicated by a dashed square in figure (d). The scale bar at the bottom right of the AFM images indicates their dimensions.

evidenced by infrared spectroscopy of stacked and non-stacked OPA bilayers.

2. Experimental details

Since OPA SABs are already formed inside the solution [15, 16, 18], the sample preparation method can be regarded as a simple transfer procedure and, therefore, it is straightforward and easily reproducible: a droplet of a concentrated OPA solution (0.1 wt%, or 2.1 mM, solution of OPA dissolved in absolute ethanol, which is above the critical micellar concentration) is laid on the substrate surface and allowed to spread. After a few seconds, ultrapure (99.99%) nitrogen is used to blow-dry the rest of the solution from the sample surface, after which OPA bilayer islands of various sizes could be found all over the surface, as shown in figure 1(a). Freshly cleaved mica, Si, GaAs, and TlBr–TlI were used as substrates throughout this work.

In the *ex situ* investigation, AFM images were acquired for samples that were annealed for 10 min at temperatures ranging from 40 to 150 °C using a conventional oven at ambient pressure. After each annealing step, the samples were imaged by an AFM (Veeco Instruments MultiMode SPM) operating in intermittent contact (Tapping) mode, using conventional silicon cantilevers, at room temperature and then returned to the oven for another thermal treatment. Several images were acquired at different regions to assess the homogeneity along the surface of the samples.

During the *in situ* investigation, OPA SABs were imaged with a commercial hot stage AFM set-up (Veeco Instruments MultiMode SPM with the high temperature heater accessory), which enabled the investigation of sample morphology while

heated at different temperatures (from ambient up to 250 °C). In order to assess the kinetics of the stacking process at a given temperature, images were also acquired at a fixed temperature as a function of time (from 5 up to 300 min). The substrate for all *in situ* experiments was mica, due to its high thermal conductivity.

The infrared (IR) analysis of OPA SABs was carried out with a BOMEM DA8 Fourier transform spectrometer equipped with a Spectra-Tech ATR (attenuated total reflection) accessory, with a 5 cm long TlBr–TlI (KRS-5) crystal. The spectra were obtained in the wavenumber (frequency) region from 500 to 4000 cm^{-1} , with a spectral resolution of 3.5 cm^{-1} , using a Globar source (SiC), a Ge-coated KBr beamsplitter and a high sensitivity LN_2 -cooled HgCdTe detector. The sample was prepared over the ATR crystal surface following the same spread coating technique described above for AFM samples. After the initial sample preparation, a spectrum was recorded (non-stacked sample) and, then, the sample was placed in a conventional oven at 100 °C for 10 min. Next, the sample was cooled to room temperature and another spectrum was recorded (stacked sample).

3. Results and discussion

Figure 1 shows a series of AFM images acquired during the *ex situ* investigation. The sample morphology at room temperature immediately after preparation is shown in figure 1(a). There are tens of OPA islands (portrayed in different shades of grey) which are 5 nm-thick and typically a few hundreds of nanometres wide. As shown in a previous work, all 5 nm-thick layers are OPA self-assembled bilayers where, within a bilayer, the OPA headgroup is always pointing

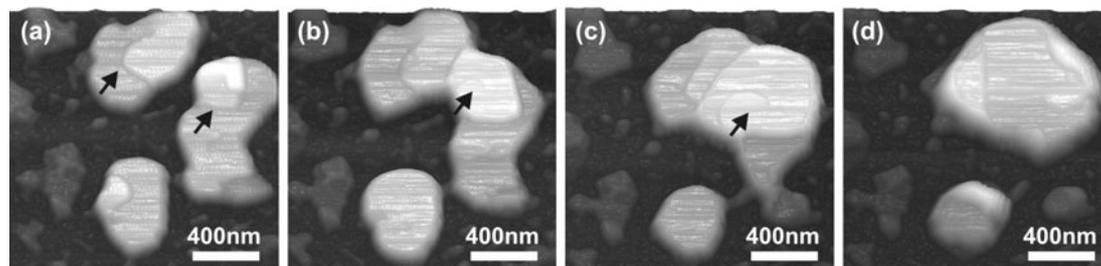


Figure 2. 3D AFM images of OPA SABs deposited on mica acquired at 80 °C during *in situ* annealing. Figures (a)–(d) were acquired after 5, 25, 35 and 100 min of total annealing time, respectively. The scale bar at the bottom right of the AFM images indicates their dimensions. The arrows in figures (a)–(c) indicate possible evidences for a bilayer spiralling up process.

outwards as in conventional phospholipid bilayers [16]. Such sample morphology is stable to annealing at temperatures up to 50 °C, as shown in figure 1(b), acquired after the sample was annealed at 50 °C for 10 min; this shows practically the same sample morphology as in figure 1(a). It is worth noting that due to the nature of this *ex situ* process, it was virtually impossible to image the same sample region after a given annealing cycle. Therefore, even though there are small differences in figures 1(a) and (b), after comparing several images acquired at different sample regions, it was possible to conclude that there were no changes in sample morphology within this temperature range. This finding was later substantiated during the *in situ* investigation. The first noticeable annealing effect is shown in figure 1(c), after the sample was annealed at 70 °C for 10 min. The coalescence of OPA islands into larger area SABs is evident in figure 1(c), which is probably explained by the minimization of OPA SABs interfacial energy after they acquire enough thermal energy to move on the top of the substrate surface (mica) [19]. It is interesting to recall at this point that such a coalescence effect, which can be regarded as an ordering effect in the *xy* plane, was never observed during annealing cycles of OPA SAMs, which remained unaltered (no coalescence) for annealing temperatures up to 80 °C [17]. Increasing the annealing temperature of OPA SABs brought up a further ordering effect in the *z* direction, the vertical stacking of bilayers, as shown in figures 1 (d) and (e) acquired after annealing at 90 °C. Although the colour contrast in figure 1(d) does not evidence any stacking, the 3D zoom image shown in figure 1(e) clearly reveals the stacking effect. A careful inspection of figure 1(e) shows that the stacked region, which is more than 100 nm-thick, is actually layered, and each layer is either 5 nm-thick or a multiple of this. This fact indicates that OPA SABs retain their original structure, as revealed by x-ray experiments [16], during and after the stacking process. The stacking process is even stronger at higher annealing temperatures, as shown in figure 1(f), where larger and thicker OPA SABs stacks are present (light grey shade) after the sample was annealed at 110 °C. It should be stressed that all stacked islands seen in figures 1(d)–(f) are resting directly on top of the mica surface and not on top of any uniform OPA bilayer; this was confirmed by nano-scratching experiments carried out with the AFM tip on these regions [20].

It is important to note again that this thermal behaviour of OPA SABs within the 80–110 °C range is drastically different from the behaviour of OPA SAMs: while monolayers suffer a disordering effect during annealing at such temperatures,

bilayers are further ordered in all spatial directions. However, increasing the annealing temperature (>120 °C) does not produce an even stronger stacking effect. As observed during *in situ* experiments, annealing OPA SABs at a temperature higher than 120 °C causes the melting of the bilayers into a disordered liquid phase. Upon cooling, such phase condensates form amorphous OPA aggregates (not shown) which are very similar to those observed when OPA SAMs are annealed at the same temperatures [17].

The overall thermal behaviour of OPA SABs, described by the results of *ex situ* annealing shown in figure 1, was further and more carefully investigated by *in situ* annealing studies of OPA SABs, and figure 2 summarizes some results. Figure 2(a) shows a 3D AFM image of some OPA islands at 80 °C after 5 min of annealing time. Three thick islands (~30 nm) can be seen in this figure (light grey). As time passes, keeping the temperature constant, the two top islands coalesce, as shown in figure 2(b), acquired after 25 min of annealing. Although it is not evident in figure 2(b), the total thickness of the coalesced island also increases. Both coalescence and stacking processes continue to take place, as shown in figure 2(c), acquired after 35 min of annealing. Following the time evolution, figure 2(d) shows the sample morphology after 100 min of annealing at 80 °C. The stacking effect continued and the OPA island thickness has increased six times when compared to the initial thickness of the top island (right after sample preparation). Keeping the annealing for even longer times at this temperature (up to 300 min) did not produce any further stacking event, and the island height remained constant (not shown in figure 2). Since a quantitative visualization of the stacking effect is not possible in figure 2, a graph showing the height (thickness) evolution of the top OPA island as a function of time is shown in figure 3. It is very interesting to observe that the height increases as a power law of time, with the exponent being 0.25 for this temperature. This *in situ* investigation, shown in figures 2 and 3, was further repeated at different annealing temperatures (from 60 to 110 °C) and the results are qualitatively the same: initial coalescence of OPA islands followed by a stacking process. Nevertheless, it is important to note that the higher the annealing temperature, the faster and stronger the stacking effect, i.e., at high annealing temperatures, the stacking process is faster, which means that the exponent of the power law shown in figure 3 is not constant but depends on the annealing temperature. Moreover, such high temperatures enabled the formation of thicker OPA SABs stacks, or, in other words, the higher the temperature, the thicker the final OPA stack. It is

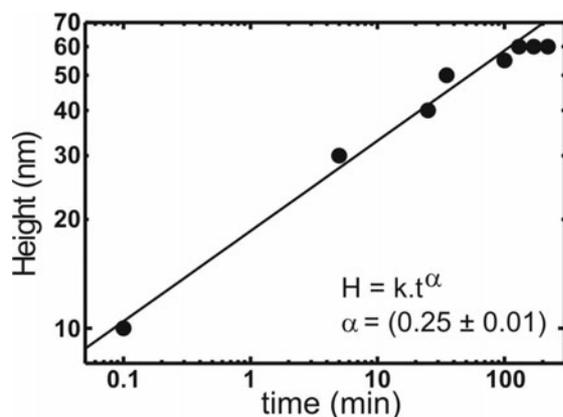


Figure 3. Graph of a stacked island height as a function of annealing time at 80 °C plotted on a log–log scale. The full line represents the best fit for the power law equation shown in the figure.

also interesting to note that the power law shown in figure 3 resembles the diffusion mechanism that controls the growth of OPA SAMs on mica, suggesting a similar process controlling the bilayer stacking [21]. However, a detailed analysis of the stacking kinetics, such as the one shown in figure 3 and also others obtained from similar studies at different annealing temperatures, is beyond the scope of the present work and will be discussed elsewhere.

A different *in situ* study, where the sample temperature was continually increased after acquisition of an AFM image, showed that OPA SABs melt, i.e., they suffer a transition from a well-ordered solid phase [16] to a liquid phase, forming spherical-like droplets of OPA on the substrate surface. This observation explains why it was not possible to achieve an even stronger stacking effect by constantly increasing the annealing temperature, since at 120 °C and higher temperatures, OPA SABs were simply destroyed. In other words, the thermal energy at this temperature is higher than the van der Waals interactions that keep OPA molecules in the bilayer configuration [17, 19].

In order to study the influence of the substrate on the stacking process, several different substrates were tested: mica (as shown in figures 1 and 2), GaAs, Si and TlBr–TlI. The sample preparation was identical for all substrates, and an *ex situ* annealing process was carried out for all samples. The observed behaviour of OPA SABs on all substrates was completely analogous to the one shown in figure 1. This fact is strong evidence that the stacking mechanism is not influenced by the nature of the substrate, but it is rather an intrinsic property of OPA SABs. Since in these OPA SABs, the PO(OH)₂ group is pointing outwards [16], both external surfaces of a bilayer are formed by this phosphonic group. Therefore, the intrinsic stacking property of the OPA SABs should be related to a specific process, or interaction, occurring between PO(OH)₂ groups of adjacent bilayers. In other words, the question to be answered now is which interaction that may occur between OPA headgroups could explain the stacking process. Observing that the OPA headgroup presents one oxygen atom double-bonded to the phosphorous atom and two OH groups bonded to this P atom, it can be considered a strong H-bonding agent [19]. Thus, the thermally-induced formation of H-bonds between OPA headgroups in adjacent

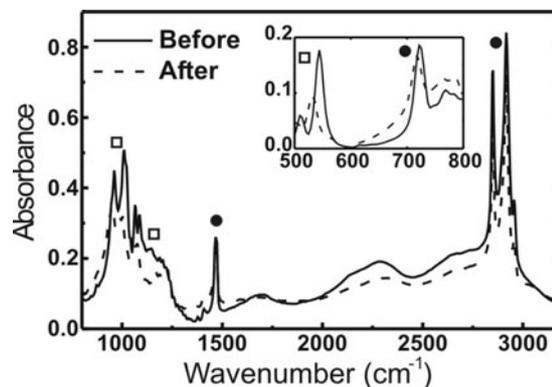


Figure 4. Graph of ATR-IR spectra of OPA SABs acquired before (full curve) and after (dashed curve) annealing at 100 °C for 10 min. The inset shows the spectra in the frequency region 500–800 cm⁻¹. Peaks marked by full circles or empty squares are associated with vibration modes of the OPA hydrocarbon chain or headgroup, respectively.

bilayers seems to be a natural candidate for the driving force behind the stacking mechanism. In such a picture, the role of temperature would be to increase both the lateral mobility of a bilayer and the H-bonding probability. In other words, as the annealing temperature is increased, the lateral mobility of OPA SABs becomes larger, facilitating the formation of H-bonds, i.e., the stacking process. The actual mechanisms of stacking could either be some type of bilayer folding or bilayer sliding beneath an adjacent bilayer, or even spiralling up of bilayers. Indeed, the arrows in figures 2(a)–(c) indicate regions on top of bilayer stacks that resemble a spiralling up process, suggesting this might be a dominant stacking mechanism.

If H-bonding between OPA headgroups is behind the stacking process, then it should be possible to verify the formation of a large number of H-bonds in an annealed sample. Therefore, ATR-IR spectra were recorded for a sample before and after annealing, and the results are shown in figure 4 in a graph of the normalized absorbance as a function of wavenumber. The full curve shows the ATR-IR spectrum acquired before annealing the sample, and the dashed curve indicates the spectrum recorded after annealing. Several absorption peaks are clearly visible in both spectra, and they may be associated with various vibration modes of OPA molecules [22–24]. Peaks marked by a full circle indicate stretching and deformation modes of the hydrocarbon backbone (CH₂, CH₃) of OPA molecules [22–25]. Since the vibration modes of the hydrocarbon backbone should not be affected by the eventual formation of H-bonds between OPA headgroups, these peaks should present no changes before and after annealing, which is verified in the spectra of figure 4. Peaks marked by an empty square indicate stretching and deformation modes of the phosphonic headgroup [22–25]. It should be noted that there are several peaks in the 900–1300 cm⁻¹ region. These peaks are essentially related either to P=O or P–O–H groups [22, 25]. However, since the ranges for different P–O vibration modes greatly overlap and depend on the degree of H-bonding, a definitive assignment of these peaks is difficult [22, 25]. All phosphonic headgroup modes are very sensitive to H-bond formation, i.e., their intensity changes (decreases) and their position shifts to lower frequencies as

H-bonds are formed [23–25]. Comparing both spectra in figure 4 before and after annealing, it is possible to verify that, indeed, these peaks have either decreased and/or shifted to lower frequencies. Therefore, the ATR-IR data indicate a substantial increase in the number of H-bonds in the OPA SABs structure after annealing, which is strong evidence for the role of H-bonding to the stacking process.

4. Conclusions

In this work, the thermal properties of OPA SABs were investigated by AFM and ATR-IR spectroscopy employing *ex situ* and *in situ* annealing treatments. The results show a pronouncedly different behaviour of OPA bilayers when compared to the thermal behaviour of OPA monolayers. The main differences, which may be considered spatial ordering effects, are the coalescence and stacking of OPA SABs in the temperature range between 60 and 110 °C. It should be noted that such thermally-induced ordering effect may have important consequences in the assembly of nanoscale structures and, therefore, should be taken into account during investigations of monolayers and/or bilayers-based nanodevices. The formation of H-bonds between OPA headgroups in adjacent bilayers was proposed to hold a central role in the stacking process, which was evidenced by IR analysis. The *in situ* annealing AFM investigation revealed an interesting power law dependence of stacking with time. The detailed statistical investigation of the stacking kinetics should be accomplished and is considered a natural continuation of the present project.

Acknowledgments

The authors acknowledge financial support for this work from CNPq, FAPEMIG and the Nanoscience Institute/MCT. One of the authors, GNF, is also indebted to CAPES for a graduate scholarship. Technical support from CETEC-MG is also acknowledged.

References

- [1] Laibinis P E, Hickman J J, Wrighton M S and Whitesides G M 1989 *Science* **245** 845
- [2] Ulman A 1991 *Introduction to Ultrathin Organic Films: from Langmuir–Blodgett to Self-Assembly* (San Diego, CA: Academic)
- [3] Poirier G E 1997 *Chem. Rev.* **97** 1117
- [4] Dubois L H and Nuzzo R G 1992 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43** 437
- [5] Allara D L and Nuzzo R G 1985 *Langmuir* **1** 45
- [6] Troughton E B, Bain C D, Whitesides G M, Nuzzo R G, Allara D L and Porter M D 1988 *Langmuir* **4** 365
- [7] Woodward J T, Ulman A and Schwartz D K 1996 *Langmuir* **12** 3626
- [8] Woodward J T and Schwartz D K 1996 *J. Am. Chem. Soc.* **118** 7861
- [9] Powers L and Pershan P S 1977 *Biophys. J.* **20** 137
- [10] Leikin S, Parsegian V A and Rau D C 1993 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **44** 369
- [11] Saslowsky D E, Lawrence J C, Henderson R M and Edwardson J M 2003 *J. Membr. Biol.* **194** 153
- [12] Conlan S and Bayley H 2003 *Biochemistry* **42** 9453
- [13] Filippov A, Oradd G and Lindblom G 2003 *Langmuir* **19** 6397
- [14] Tokutake N, Uragami M and Regen S L 2003 *Langmuir* **19** 6363
- [15] Neves B R A, Salmon M E, Russell P E and Troughton E B Jr 2001 *Langmuir* **17** 8193
- [16] Fontes G N, Malachias A, Magalhães-Paniago R and Neves B R A 2003 *Langmuir* **19** 3345
- [17] Neves B R A, Salmon M E, Russell P E and Troughton E B Jr 2000 *Langmuir* **16** 2409
- [18] Nie H Y, Walzak M J and McIntyre N S 2002 *Langmuir* **18** 2955
- [19] Israelachvili J 1992 *Intermolecular and Surface Forces* (London: Academic)
- [20] Neves B R A, Salmon M E, Troughton E B Jr and Russell P E 2001 *Nanotechnology* **12** 285
- [21] Doudevski I and Schwartz D K 2001 *Appl. Surf. Sci.* **175** 17
- [22] Socrates G 1994 *Infrared Characteristic Group Frequencies* (Chichester: Wiley)
- [23] Petruska M A and Talham D R 2000 *Langmuir* **16** 5123
- [24] Fanucci G E and Talham D R 1999 *Langmuir* **15** 3289
- [25] Gao W, Dickinson L, Grozinger C, Morin F G and Reven L 1996 *Langmuir* **12** 6429