

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Jeison Antonio Fischer

**ESTUDO DA FORMAÇÃO DE MONOCAMADAS AUTO-
ORGANIZADAS DE TIÓIS SOBRE AU(111)**

Florianópolis
Março
2011

Jeison Antonio Fischer

**ESTUDO DA FORMAÇÃO DE MONOCAMADAS AUTO-
ORGANIZADAS DE TIÓIS SOBRE AU(111)**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Física da Universidade
Federal de Santa Catarina para a obtenção
do Grau de Mestre em Física.
Orientador: Prof. Dr. André Avelino Pasa

Florianópolis
Março
2011

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

F529e Fischer, Jeison Antonio
Estudo da formação de monocamadas auto-organizadas de tióis
sobre Au(111) [dissertação] / Jeison Antonio Fischer ;
orientador, André Avelino Pasa. - Florianópolis, SC, 2011.
74 p.: il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa
de Pós-Graduação em Física.

Inclui referências

1. Física. 2. Estrutura de camadas. 3. Tióis. 4.
Microscopia eletrônica. 5. Espectroscopia de raio X. 6.
Eletroquímica. I. Pasa, André Avelino. II. Universidade Federal
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III.
Título.

CDU 53

Dedico este trabalho aos
meus pais, meu irmão e
minha namorada.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. André Pasa, pela paciência, confiança e pelas lições que vou levar para vida.

Ao meu amigo, Dr. Vinicius Zoldan, que além da amizade me ofereceu grande ajuda na elaboração dessa dissertação.

À Prof^a. Dra. Maria Elena, por me aceitar no seu laboratório e pelas importantes discussões.

Aos meus pais, Rogério e Maria Marlete Fischer, pelo amor incondicional e por me dar apoio até nos momentos mais difíceis.

À minha namorada, Kenia, pelo amor, carinho e por estar ao meu lado em todos os momentos.

Aos meus amigos, Iuri e Milton, que desde os tempos de graduação ofereceram bons momentos e valiosas discussões sobre qualquer coisa nesse mundo.

Aos meus colegas, Jack, Jim e Jose, pela companhia e total apoio nos momentos de maior tensão.

A todos os membros do grupo do LFFS, em especial aqueles da sala 411, pela ajuda e pela agradável convivência.

Ao Programa de Pós-graduação em Física, pela oportunidade.

À CAPES e o CNPq, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas monocamadas auto-organizadas (SAM's) de Ácido Mercaptoacético (MAA) e Ácido Tioacético (TAA) sobre superfície de ouro monocristalino com direção preferencial [111]. As SAM's foram investigadas por medidas eletroquímicas, Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e microscopia de tunelamento por varredura (STM).

Os principais resultados estão relacionados com a presença de diferentes espécies químicas, tiolatos e enxofres atômicos, adsorvidas quimicamente na superfície de Au, que foram descritas de forma quantitativa a partir de resultados de desorção eletroquímica e XPS. As imagens de STM com resolução molecular foram obtidas em ar (*ex situ*) a temperatura ambiente e revelam uma célula unitária típica de tióis $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ para a SAM de MAA e para a monocamada de TAA as imagens mostram que estas moléculas se organizam em uma estrutura retangular diferente com célula unitária $2 \times 2\sqrt{3}$.

ABSTRACT

In this work, self-assembled monolayers (SAM's) of mercaptoacetic acid (MAA) and thioacetic acid (TAA) were prepared on Au(111) surfaces. The SAM's were investigated by electrochemical measurements, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning tunneling microscope (STM).

The main results are related to the determination of the chemical species that are present in the monolayers and its structure. The chemical species constituent of the monolayer are thiolates and atomic sulfur, which were determined quantitatively from electrochemical desorption measurements and XPS. Molecular resolution STM images were achieved at room temperature and showed a typical unit cell of thiols $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ for MAA SAM's, and, on the other hand, for the TAA monolayers that the molecules were organized in an uncommon structure for thiols with the unit cell $2 \times 2\sqrt{3}$.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema ilustrativo dos sítios de adsorção do Au(111)[21].	9
Figura 2.2 – Esquema de uma molécula de tiol (Ácido Mercaptopentanoico) auto-organizada sobre Au(111).....	11
Figura 2.3 – Esquema da auto-organização de tióis em Au(111). i) fisissorção, ii) formação da fase deitada, iii) nucleação da fase em pé e iv) conclusão da fase em pé[1].....	12
Figura 2.4 - a) Diagrama esquemático descrevendo o arranjo de tióis sobre Au(111). b) Imagem de 1-hexanotiol auto-organizado sobre Au(111).	13
Figura 2.5 - Esquema da SAM de 1-Ácido 5-mercaptopentanoico sobre Au(111) visto de perfil.	14
Figura 2.6 - Esquema dos passos que ocorrem na dessorção eletroquímica das SAM's homogêneas. Ao final, um perfil de j vs. E mostra o potencial de dessorção da monocamada.....	16
Figura 2.7 - Esquema dos passos que ocorrem na dessorção eletroquímica das SAM's mistas (a) com fases bem separadas e (b) sem separação de fases. Ao final, perfis de j vs. E mostram a dessorção relativa a cada monocamada.	18
Figura 2.8 - a) Formula estrutural do Ácido Mercaptoacético (MAA) b) esquema ilustrativo da SAM de MAA.	20
Figura 2.9 - a) Formula estrutural de ambas as moléculas (tautômeras) que são chamadas de Ácido Tioacético (TAA) b) esquema ilustrativo da SAM de TAA.	22
Figura 3.1 - Esquema do processo de auto-organização da monocamada.	25
Figura 3.2 - Esquema do circuito do potenciostato.....	26
Figura 3.3 - Esquema ilustrativo do célula eletroquímica com três eletrodos....	27
Figura 3.4 - Esquema ilustrativo do funcionamento do STM.	30
Figura 3.5 – Padrões para as calibrações do STM a) HOPG b) Au(111).....	31
Figura 3.6 – Esquema mostrando a emissão de fotoelétrons da superfície da amostra, representando o experimento do XPS.	33
Figura 3.7 - Espectro de XPS com baixa resolução de uma monocamada de MAA sobre Au(111).	35
Figura 4.1 - Voltamograma Cíclico de Au(111) em solução aquosa de NaOH 0,1 M com velocidade de varredura de 50 mVs^{-1}	38
Figura 4.2 - Imagem de STM da superfície de Au(111) antes do tratamento térmico com chama.	40
Figura 4.3 – Imagens de STM da superfície de Au(111) depois do tratamento térmico com chama.	41

Figura 4.4 - Curvas de densidade de corrente j por E , da dessorção redutiva das SAM's de Ácido mercaptoacético (MAA) sobre Au(111) preparadas em a) etanol e em b) tolueno (primeiro ciclo linha contínua e segundo ciclo linha pontilhada). As medidas foram adquiridas em solução aquosa de NaOH 0,1 M com $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.	43
Figura 4.5 - Espectro S 2p de XPS de SAM de MAA em Au(111), (a) preparado com etanol e (b) preparado com tolueno. C1 (161,3): Vermelho, C2 (162,2): Verde, C3(163,3): Azul e C4(164,5): Vinho.	44
Figura 4.6 – Imagem de STM mostrando a topografia da monocamada de MAA sobre Au(111) preparada com tolueno.	47
Figura 4.7 - Imagem de STM de SAM de MAA sobre Au(111) preparada com tolueno.	48
Figura 4.8 – Perfis de densidade de corrente j por E , da dessorção redutiva das SAM's de Ácido tioacético (TAA) sobre Au(111) preparadas por 12 horas em a) etanol e em b) tolueno (primeiro ciclo linha contínua e segundo ciclo linha pontilhada). As medidas foram adquiridas em solução aquosa de NaOH 0,1 M com $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.	50
Figura 4.9 - Espectro S 2p de XPS de SAM de TAA em Au(111), preparado por 12 horas em (a) etanol e em (b) tolueno. C1 (161,3): Vermelho, C2 (162,2): Verde, C3(163,3): Azul e C4(164,5): Vinho.	52
Figura 4.10 – Imagens de STM mostrando SAM's de TAA sobre Au(111) preparadas por 12 horas em (a) etanol e em (b) tolueno.	54
Figura 4.11 – Imagens de STM de SAM's de TAA preparadas por 30 minutos em tolueno.	55
Figura 4.12 – Imagem de STM de SAM's de TAA preparada por 1 hora em tolueno.	56
Figura 4.13 – Imagem de STM de SAM's de TAA preparada por 1 hora em tolueno. Imagem inserida revela a célula unitária (retangular).	57
Figura 4.14 – Modelo de Bolas da estrutura da SAM de TAA sobre Au(111) baseado na imagem de STM da Figura 5.12.	58
Figura 4.15 - Perfil de densidade de corrente j por E , da dessorção redutiva da SAM de Ácido tioacético (TAA) sobre Au(111) preparada com 1 hora em tolueno (primeiro ciclo linha contínua e segundo ciclo linha pontilhada). As medidas foram adquiridas em solução aquosa de NaOH 0,1 M com $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.	60
Figura 4.16 - Espectro S 2p de XPS de SAM de TAA em Au(111) preparado por 1 hora em tolueno. C1 (161,3): Vermelho, C2 (162,2): Verde, C3(163,3): Azul e C4(164,5): Vinho.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação da densidade de carga eletroquímica e calculada para o MAA preparado com etanol.....	46
Tabela 2 - Comparação da densidade de carga eletroquímica e calculada para o MAA preparado com tolueno.	46
Tabela 3 - Comparação da densidade de carga eletroquímica e calculada para o TAA preparado com diferentes solventes.	53
Tabela 4 - Comparação da densidade de carga eletroquímica e calculada para a SAM de TAA preparada com 1 hora em tolueno.....	61
Tabela 5 - Comparação da densidade de carga eletroquímica e calculada para as SAM's do trabalho preparadas com diferentes solventes.	63
Tabela 6 - Comparação das porcentagens do sinal S 2p de XPS para as monocamadas estudadas preparadas com diferentes solventes.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SAM – Monocamada auto-organizada (do inglês, Self-Assembled Monolayer)

STM – Microscópio de Tunelamento por Varredura;

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

MAA – Ácido Mercaptoacético;

TAA – Ácido Tioacético;

eV – energia em elétron-volt;

UHV – Ultra-alto Vácuo;

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	4
1.1.1	Motivação	4
1.1.2	Objetivos	5
1.1.3	Estrutura da dissertação	5
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	7
2.1	REVISÃO DA LITERATURA	7
2.1.1	História	7
2.1.2	Estado da arte	8
2.2	MONOCAMADAS AUTO-ORGANIZADAS	10
2.2.1	Aspectos gerais	10
2.2.2	Reação de formação da monocamada	11
2.2.3	Estrutura molecular das monocamadas	13
2.3	ELETROQUÍMICA DA SAM	15
2.3.1	Dessorção da SAM	15
2.4	MOLÉCULAS ESTUDADAS	19
2.4.1	Ácido Mercaptoacético (MAA)	19
2.4.2	Ácido Tioacético (TAA)	20
3	TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	23
3.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	23
3.1.1	Tratamento térmico do substrato	23
3.1.2	Preparação da monocamada auto-organizada	24
3.2	MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	25
3.2.1	Princípios básicos e aparato	25
3.2.2	Célula eletroquímica	27
3.2.3	Voltametrias	28

3.3	MICROSCOPIO DE TUNELAMENTO POR VARREDURA	28
3.3.1	Princípios básicos e modo de operação.....	29
3.3.2	Calibração e métodos	30
3.4	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS COM RAIOS-X.....	32
3.4.1	Princípios básicos e modo de operação.....	32
3.4.2	Detalhes experimentais	34
3.4.3	Cálculo para comparação dos resultados de eletroquímica com XPS.....	35
4	MONOCAMADAS AUTO-ORGANIZADAS DE MOLÉCULAS DE CADEIA CURTA SOBRE AU(111)	37
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO DE AU(111).....	37
4.1.1	Introdução	37
4.1.2	Resultados	38
4.1.3	Conclusões	41
4.2	ÁCIDO MERCAPTOACÉTICO AUTO-ORGANIZADO SOBRE AU(111).....	41
4.2.1	Introdução	42
4.2.2	Resultados e discussão	42
4.2.1	Conclusões	48
4.3	ÁCIDO TIOACÉTICO AUTO-ORGANIZADO SOBRE AU(111).....	49
4.3.1	Introdução	49
4.3.2	Resultados e discussão	50
4.3.3	Conclusão.....	62
4.4	COMPARAÇÃO DOS VALORES DAS DENSIDADES DE CARGA PARA MONOCAMADAS DE MAA E TAA	62
5	CONCLUSÕES	65
6	PERSPECTIVAS FUTURAS	66
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

1 INTRODUÇÃO

Auto-organização é um termo usado para descrever a formação espontânea de uma estrutura a partir dos seus constituintes. Este processo ocorre quando os constituintes (átomos, moléculas, biomoléculas, etc) se juntam de forma espontânea para gerar uma estrutura complexa, ordenada e estável. O exemplo mais típico são as monocamadas auto-organizadas (SAM's – *Self-Assembled Monolayers*) formadas de moléculas (ou átomos) dispostas numa superfície sólida.

As moléculas que formam a SAM possuem uma função química (chamado grupo “cabeça”) com afinidade específica com substrato sólido. Em muitos casos a cabeça tem uma afinidade tão grande pela superfície, que é capaz de deslocar outros materiais orgânicos da superfície. Existem vários grupos químicos que interagem fortemente com metais do substrato, no entanto, as SAM's mais estudadas são formadas por moléculas de tióis (ou compostos contendo S) em metais de transição. Dentre todos os metais, o ouro se destaca mais fortemente por ser livre de óxidos e apresentar superfícies planas do ponto de vista atômico com grandes terraços monocristalinos.

A grande afinidade de tióis por superfícies de ouro torna possível gerar camadas orgânicas bem definidas com propriedades modificáveis de acordo com a escolha do grupo funcional na interface exposta (chamado grupo terminal)[1].

1.1.1 Motivação

As monocamadas estão relacionadas com importantes aplicações tecnológicas como: inibidores de corrosão[2], spintrônica[3], nanofabricação[4] e biosensores[5], justificando o grande interesse científico e tecnológico em investigar vários aspectos de SAM's[1].

No momento da formação das SAM's vários fatores podem alterar a composição da monocamada¹. Com acesso a técnicas experimentais que permitam a determinação da composição química da

¹ Ao longo desta dissertação a palavra composição da monocamada será empregada para indicar a proporção entre as espécies químicas que formam a monocamada e não com o sentido usual que corresponderia a proporção entre os elementos químicos da monocamada

SAM, é possível conhecer as interações que levam a formação da monocamada. Uma das técnicas mais utilizadas para se encontrar a composição química superficial é Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), que possibilita avaliar quantitativamente a proporção de cada espécie na superfície. Outra técnica muito interessante que pode ser correlacionada com os dados de XPS é a eletrodessorção redutiva[6]. Neste trabalho estas duas técnicas serão fundamentais para a descrição da composição de monocamadas de MAA e TAA.

Outra técnica importante para o estudo de monocamadas e a microscopia de tunelamento por varredura (STM). Esta técnica permite a determinação do arranjo de moléculas em superfícies condutoras e será empregada neste trabalho para a determinação da organização das moléculas de MAA e TAA em Au (111).

1.1.2 Objetivos

O propósito deste trabalho é estudar a formação e estrutura de monocamadas auto-organizadas das moléculas ácido mercaptoacético (MAA) e ácido tioacético (TAA) sobre superfícies de ouro monocristalinas na direção [111].

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- Encontrar os parâmetros para a deposição das moléculas MAA e TAA sobre a superfície de Au(111) de forma a se obter uma única camada de maneira reprodutível.
- Estudar a influência que o solvente exerce na formação da SAM.
- Obter imagens de STM com resolução molecular a fim de determinar a estrutura em que a monocamada está organizada sobre a superfície de Au(111).

1.1.3 Estrutura da dissertação

A estrutura da dissertação esta organizada da seguinte forma:

No capítulo 2 é apresentada a revisão da literatura e a fundamentação teórica. Na revisão da literatura são abordados uma parte

histórica e o estado atual no estudo de SAM's, enquanto na fundamentação teórica é discutido os aspectos principais das SAM's além de uma apresentação das moléculas utilizadas nesta dissertação.

O capítulo 3 diz respeito aos procedimentos experimentais, onde é apresentada a preparação das monocamadas envolvendo o tratamento térmico do substrato, assim como as técnicas experimentais são descritas e os métodos utilizados são destacados.

O capítulo 4 é dedicado a discussão dos resultados obtidos para o efeito do solvente na formação das monocamadas auto-organizadas de MAA e TAA sobre Au(111). As imagens com resolução molecular são apresentadas e a estrutura adotada pela SAM de TAA é discutida.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo será feita uma revisão da literatura, uma introdução sobre monocamadas auto-organizadas e uma apresentação das moléculas utilizadas nesta dissertação.

2.1 REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção é feita uma revisão da literatura sobre SAM de tiois sobre ouro, abordando a descoberta e os primeiros trabalhos relacionados a este tema, ao final é discutido as principais questões relativas a SAM's nos dias atuais.

2.1.1 História

Nuzzo e Allara, em 1983, relataram pela primeira vez o uso de moléculas organosulfuradas para formação de monocamadas auto-organizadas (SAM's) sobre Au(111)[7], neste trabalho eles mostraram que moléculas de dissulfetos com vários grupos funcionais terminais se adsorviam espontaneamente sobre o substrato formando uma ligação forte entre o enxofre e ouro.

A boa estabilidade de compostos organossulfurados adsorvidos quimicamente na superfície de ouro desencadearam estudos da formação de diversos tipos de SAM's, fazendo-se a caracterização química e estrutural por meio de diferentes métodos químicos e físicos.

Com a descoberta das SAM's, muitos pesquisadores da área de superfície se interessaram em desenvolver um modelo para formação das SAM's e a partir daí estudar propriedades físico-químicas e características estruturais de alcanotiois sobre ouro[8-10].

Bain e Whitesides, no final da década de 80, publicaram uma série de trabalhos sobre alcanotiois auto-organizados sobre ouro[11-15]. Em particular, em um dos trabalhos Bain e Whitesides[15] preparam

monocamadas de uma mistura de alcanotíóis terminados em metila e hidroxila, a fim de estudar a molhabilidade da superfície destas SAM's e observaram, pela primeira vez, que as monocamadas realmente tinham a cauda (grupo terminal) exposta na interface monocamada-ar.

O estudo de tióis de cadeia curta (1 – 4 carbonos) terminados em ácido carboxílico começou cedo, entretanto a dificuldade em lidar com o STM em superfícies hidrofílicas (adsorve água do ambiente) dificultou a obtenção da estrutura deste tipo de monocamada. Por outro lado C. Dubois e F. Stellacci investigaram SAM's de alcanotíóis terminados em ácido (Ácido mercaptopropionico, MPA) e demonstraram que a estrutura da monocamada é influenciada pelo solvente usado na incubação. Neste trabalho, SAM's de MPA foram formadas por dois diferentes solventes: etanol e tolueno. Para SAM's preparadas com etanol foram observadas monocamadas com morfologia típica de alcanotíóis, i.e. rica em buracos (*pits*). No caso das SAM's obtidas de solução de tolueno monocamadas altamente ordenadas e livres de *pits* foram observadas[16].

Ao longo da história diversas técnicas experimentais foram aplicadas na caracterização de SAM's incluindo eletroquímica, XPS, elipsometria, espectroscopias de infravermelho (FTIR, IRRAS), STM, etc. Assim como cálculos de primeiros princípios pela teoria do funcional de densidade (DFT).

Além de estudos fundamentais muitos pesquisadores se interessaram por monocamadas auto-organizadas de tióis e dissulfetos depositados sobre ouro, devido sua potencial aplicação em tecnologia molecular como sensores químicos, microeletrônica, etc. [17-20].

2.1.2 Estado da arte

Apesar da grande quantidade de trabalhos sobre monocamadas auto-organizadas ao longo de pouco mais de 25 anos de história abordando tanto a parte fundamental, com estudos teóricos e experimentais, quanto o apelo tecnológico questões básicas persistem não resolvidas, como pode ser visto na revisão crítica da ref. [1].

Uma das muitas questões em aberto referentes a SAM de tiol em rede $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° em ouro, está no sítio mais favorável para adsorção do grupo tiol. Vários sítios (cavidades *fcc* e *hcp*, *bridge*, entre outros,

como pode ser visto na Figura 2.1) foram sugeridos como mais favoráveis para a adsorção na superfície de Au(111), no começo dos anos 90 por cálculos realizados com DFT.

O grande número de resultados contraditórios fez com que a discussão parasse e pesquisadores buscassem por outros métodos para desvendar a questão. Resultados de XPD (Espectroscopia de difração de fotoelétrons excitados por raios-X) [21] e XSW (Espectroscopia de ondas de raios-X estacionárias) com incidência normal [22] de metanotiol em rede $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°Au(111) mostraram um dos resultados menos esperados, que a adsorção do tiol ocorre no topo (*top*) dos átomos de Au. A partir de então, as publicações que seguiram mostraram novos modelos e resultados experimentais indicando uma forte reconstrução da superfície do ouro, chamada de modelo de adátomos sugerido por alguns grupos [23-25].

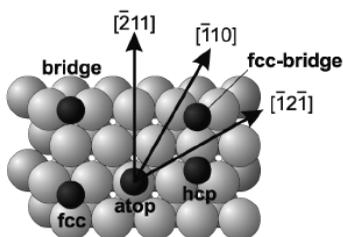


Figura 2.1 - Esquema ilustrativo dos sítios de adsorção do Au(111)[21].

O modelo de adátomos consiste em uma camada de ouro coberta por 1/3 de adátomos de Au em sítios *fcc*, com espécies tiolatas quimissorvidas em cima (*top*) dos adátomos de ouro. E, finalmente, em 2007 Wang e Selloni foram capazes, pela primeira vez, de simular por cálculos de primeiros princípios imagens de STM contendo inclusive a superrede $c(4 \times 2)$ da rede $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° [26].

No entanto, o sítio mais favorável para adsorção dos Au-adátomo-tiolato e o número de tiolatos que estão ligados ao adátomo de ouro ainda são os principais alvos de discussão quando se estuda a parte fundamental de monocamadas auto-organizadas.

2.2 MONOCAMADAS AUTO-ORGANIZADAS

Estudar monocamadas auto-organizadas é uma grande oportunidade para entender melhor de um ponto de vista fundamental o processo de auto-organização, a relação entre a estrutura e suas propriedades e fenômenos que ocorrem na interface. Além disto, alterando os grupos funcionais da molécula que constitui a monocamada é possível estudar interações que levam a formação da monocamada. Para isto nesta seção serão apresentados os aspectos gerais, assim como os detalhes do processo de auto-organização e a estrutura das SAM's.

2.2.1 Aspectos gerais

SAM's de tióis sobre ouro atraem muito a atenção principalmente pela facilidade na preparação e na sua estabilidade (relativamente alta) devido à ligação forte S-Au. A estabilidade é alta o suficiente para a monocamada apresentar uma estrutura densamente empacotada em meio ambiente.

Uma forma adequada para se descrever as moléculas que constituem a monocamada, como mostrado na Figura 2.2, é dividir em três partes: cabeça (grupo ligante), esqueleto (cadeia principal) e grupo terminal (interage com o ambiente). A cabeça (grupo do S) inicia o processo de organização criando uma ligação covalente forte entre a molécula e o substrato. Interações intermoleculares entre as cadeias carbônicas (esqueleto) finalizam o empacotamento de alta regularidade da monocamada. O grupo terminal dita as propriedades da superfície. Escolhendo de forma minuciosa o grupo terminal é possível se obter uma monocamada hidrofílica ou hidrofóbica, com repulsão a metais ou atração e até escolher um grupo exposto capaz de reagir com moléculas em uma solução.

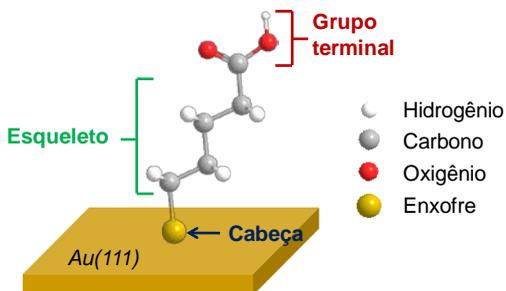


Figura 2.2 – Esquema de uma molécula de tiol (Ácido Mercaptopentanoic) auto-organizada sobre Au(111).

A afinidade entre a superfície e o grupo ligante é forte o suficiente para formar ligações covalentes que, em geral, possuem energias da ordem de 50 kcal mol^{-1} , enquanto as forças de Van der Waals devido aos metileno apresentam energias com uma ordem de grandeza menor ($1\text{-}2 \text{ kcal mol}^{-1}$) por metileno [18, 27]

2.2.2 Reação de formação da monocamada

Muitos trabalhos sobre monocamadas moleculares auto-organizadas sobre superfícies metálicas têm focado na cinética de adsorção, principalmente entre alcanotióis e ouro, uma vez que é sabido que alcanotióis formam uma monocamada com alto grau de ordenamento.

Muitos dos trabalhos que tratam da cinética de adsorção de tióis em ouro sugerem um processo que ocorre em dois passos. Uma adsorção rápida das moléculas na superfície do metal que acontece nos primeiros minutos e é atribuída a formação da ligação covalente entre enxofre e ouro, seguido por uma organização lenta (também chamada cristalização), que ocorre na escala de horas e é dependente da natureza da molécula.

Na Figura 2.3 é apresentado um esquema do processo de auto-organização das moléculas, retirado da referência[1]. A primeira parte da figura é a representação da fisissorção, seguido da quimissorção e por último a cristalização da monocamada.

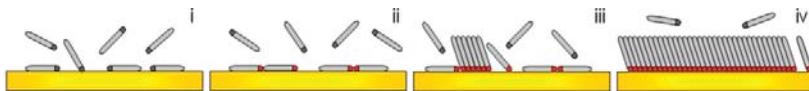


Figura 2.3 – Esquema da auto-organização de tióis em Au(111). i) fisissorção, ii) formação da fase deitada, iii) nucleação da fase em pé e iv) conclusão da fase em pé[1].

A fisissorção é a atração, do tipo van der Waals, entre a molécula e o substrato, e ocorre logo que se expõem a superfície aos tiocompostos. Com as moléculas próximas da superfície ocorre a reação de adsorção química, na qual uma ligação covalente é formada entre enxofre e ouro. Durante o processo o grupo tiol perde o átomo de H, como é mostrado nas reações abaixo:



e



onde R representa o resto da molécula, as equações (1a) e (1b) correspondem a fisissorção e quimissorção do tiol, respectivamente. Depois que o primeiro passo é concluído e toda a superfície esta coberta por tióis ligados quimicamente, as moléculas permanecem deitadas (com o eixo molecular paralelo a superfície) e esta estrutura é chamada de listrada (*striped fase*).

Com o passar do tempo, em defeitos e principalmente nos degraus do Au(111) devido a diferença energética do sítio, surge uma nucleação de moléculas que passam da fase listrada para uma fase chamada “em pé” (*standing up fase*). Depois da nucleação conforme as moléculas vão se acomodando na superfície a cobertura de espécies tiolatos cresce na superfície do ouro. E quando o segundo passo do processo é concluído, podendo levar horas ou até dias, uma monocamada é obtida com domínios de moléculas bem arranjadas de empacotamento denso com configuração cristalina.

O enxofre atômico, que representaria o tiol mais curto de todos com nenhum carbono na cadeia, forma uma monocamada da mesma maneira que os tióis, de forma espontânea sendo necessária apenas uma solução contendo sulfetos. As reações da formação da monocamada de

enxofre atômico são aquelas mostradas anteriormente (1a) e (1b), desconsiderando o radical R.

2.2.3 Estrutura molecular das monocamadas

Os tióis (inclusive o enxofre atômico) sobre Au(111) costumam adotar uma organização típica com rede hexagonal e uma célula unitária de $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°. Esta notação relaciona a célula unitária da superfície do substrato com a célula unitária da monocamada. A face (111) do ouro possui um arranjo hexagonal com empacotamento compacto e distância entre primeiros vizinhos de 0,288 nm. Por outro lado, a distância entre S-S é da ordem de $0,5 \text{ nm} \sqrt{3}$ vezes maior que a distância Au -Au, e a fila de moléculas de tiol tem uma ângulo de 30° em relação a direção dada pelos átomos de ouro da superfície inferior. Esta estrutura implica em uma cobertura superficial de $\theta \approx 1/3$. A Figura 2.4 (a) mostra esta estrutura esquematicamente.

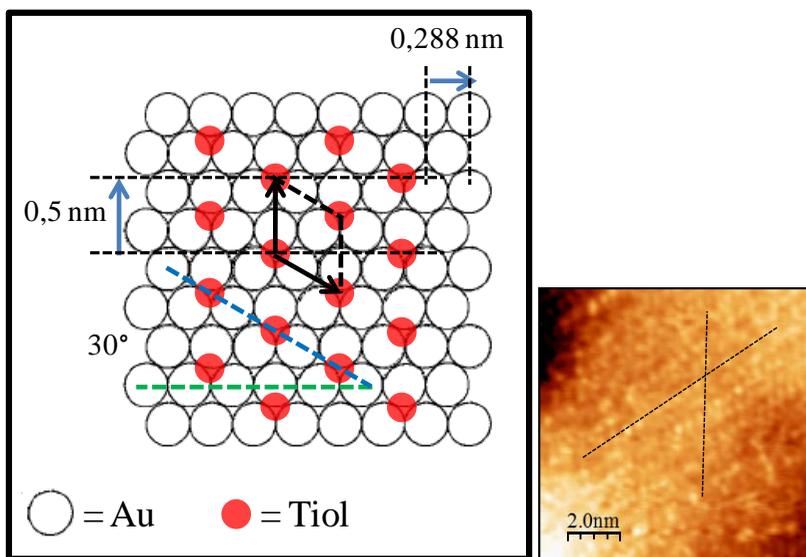


Figura 2.4 - a) Diagrama esquemático descrevendo o arranjo de tióis sobre Au(111). b) Imagem de 1-hexanotiol auto-organizado sobre Au(111).

Na parte (b) da Figura 2.4 é mostrada uma imagem obtida com STM, os pontos brancos correspondem a moléculas de 1-hexanotiol e as linhas pontilhadas marcam filas de moléculas. Fica claro a presença da estrutura $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$.

As moléculas em monocamada se organizam na vertical com uma inclinação dos esqueletos das moléculas (cadeias carbônicas) em relação a normal a superfície (como é mostrado na Figura 2.5). Esta inclinação é resultado das interações de Van der Waals (que buscam a minimização da energia) entre as cadeias que estão unidas pelo grupo tiolato. Resultados de FTIR (espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier) mostram que o ângulo de inclinação das cadeias carbônicas é de $\sim 30^\circ$ com respeito a normal [28].

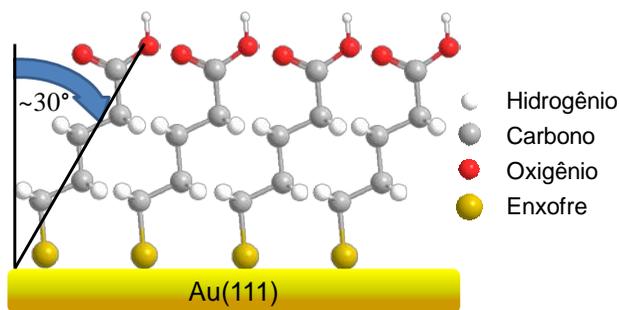


Figura 2.5 - Esquema da SAM de 1-Ácido 5-mercaptopentanoico sobre Au(111) visto de perfil.

Normalmente a monocamada de enxofre atômico adota a configuração típica de tióis $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$, com 0,5 nm de distância interatômica e cobertura $\theta \approx 1/3$. No entanto, a adição de mais átomos de S leva a formação de domínios mais densos com enxofres formando octômeros. Os octômeros de S tem dimensões de um retângulo com $0,62 \pm 0,03 \times 0,58 \pm 0,03$ nm[29-31].

2.3 ELETROQUÍMICA DA SAM

Nesta seção é apresentado como ocorre a dessorção da SAM de tióis através de eletroquímica. A dessorção eletroquímica é um dos métodos mais utilizados na remoção da SAM de metais, pois esta técnica é utilizada frequentemente para estimar o recobrimento da superfície do metal e a sua estabilidade[6, 32].

Além do mais quando se está lidando com uma monocamada mista, algumas de suas propriedades podem ser encontradas ao analisar o voltamograma da dessorção eletroquímica.

2.3.1 Dessorção da SAM

A dessorção ocorre pela redução dos tióis em potenciais mais negativos que $-0,7$ V (vs. SCE). Dessa forma, uma rampa de potencial é aplicada ao eletrodo de um valor inicial onde a camada adsorvida é estável até potenciais em que as moléculas não estão mais quimissorvidas. O esquema da Figura 2.6 ilustra a dessorção de uma monocamada homogênea.

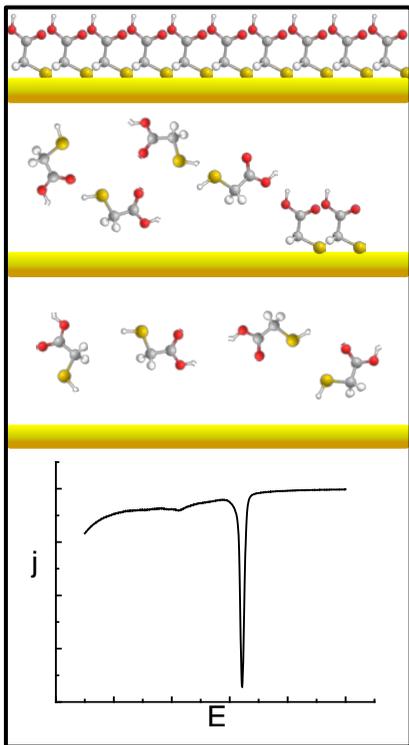


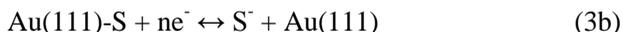
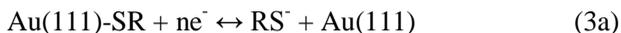
Figura 2.6 - Esquema dos passos que ocorrem na dessorção eletroquímica das SAM's homogêneas. Ao final, um perfil de j vs. E mostra o potencial de dessorção da monocamada.

Na Figura 2.6 é apresentado também a curva de densidade de corrente j vs. E correspondente a dessorção de monocamadas homogêneas. Neste tipo de dessorção é observado apenas um pico bem agudo, pois as moléculas deixam o eletrodo praticamente em um único potencial.

A partir da integração da densidade de corrente pelo tempo, na região do pico, chega-se a densidade de carga usada para desprender as moléculas da superfície, seguindo a equação abaixo.

$$q = \int_{\text{pico de dessorção}} j(E) dt = \int j(E) \frac{dV}{v}, \quad (2)$$

onde, q é a densidade de carga correspondente a dessorção e v a velocidade de varredura. Geralmente a reação que ocorre na dessorção eletroquímica de tióis (3a) e enxofre atômico (3b) sobre ouro é:



Onde, n é o número de elétrons envolvidos em cada reação e R o radical ligado ao enxofre.

Na reação de dessorção (3) de alcanotióis geralmente é necessário apenas um elétron ($n = 1$) para reduzir cada molécula. Por outro lado, quando a espécie adsorvida é enxofre atômico são necessários 2 elétrons ($n = 2$) para reduzir cada átomo. Conhecendo-se então a reação e a área do pico de dessorção se obtém a cobertura molecular superficial, este é um importante procedimento que dará informações sobre a estrutura superficial assim como pode ser usado como um dado importante para investigar a formação da monocamada.

O valor do pico principal de dessorção dá informação a respeito da estabilidade da monocamada [6, 32, 33]. Em geral, quanto maior a cadeia mais estável é a monocamada, pois o potencial do pico de máxima dessorção fica mais negativo com o tamanho da cadeia carbônica. No entanto, o enxofre atômico não obedece a essa equação, tendo seu pico de dessorção localizado em potencial mais negativo do que moléculas com até 3 carbonos.

Este fato implica que o enxofre atômico seja mais estável de que moléculas de cadeia curta sobre ouro. Quando está sendo formada uma monocamada com cadeias curtas, qualquer contaminação ou reação que forme sulfetos, pode promover a ocupação de sítios do Au(111) por enxofres e se obterá uma monocamada mista.

Há dois tipos de monocamadas mistas, as formadas com domínios bem separados, em que duas fases distintas são observadas, e as de domínio único em que os tióis e os átomos de enxofre estão intercalados e interagindo entre si [34].

No momento da dessorção cada tipo de monocamada mista tem um comportamento diferente, ver Figura 2.7. O perfil da dessorção de uma SAM com domínios separados apresenta dois picos de dessorção um para cada espécie, pois a interação entre os domínios é pequena e cada espécie deixa o eletrodo no potencial característico para a dessorção, como pode ser visto na parte (a) da Figura 2.7. A monocamada sem diferenciação de domínios (parte (b) da Figura 2.7)

tem espécies com interação entre si, que no momento de sua dessorção são expulsas do eletrodo em potenciais próximos resultando em um pico largo.

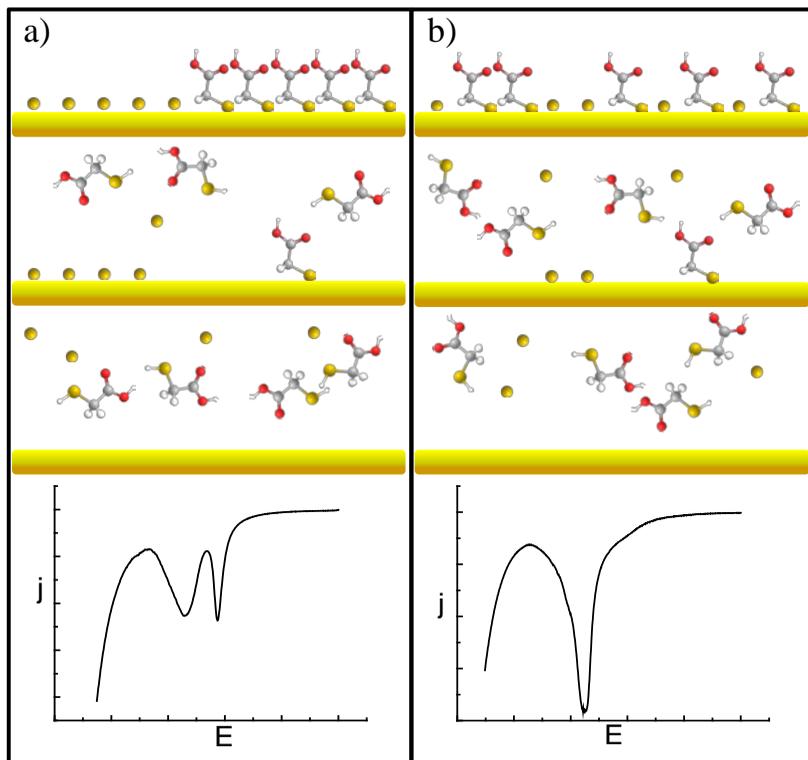


Figura 2.7 - Esquema dos passos que ocorrem na dessorção eletroquímica das SAM's mistas (a) com fases bem separadas e (b) sem separação de fases. Ao final, perfis de j vs. E mostram a dessorção relativa a cada monocamada.

2.4 MOLÉCULAS ESTUDADAS

As moléculas estudadas neste trabalho foram Ácido mercaptoacético (MAA) e Ácido Tioacético (TAA). A seguir é apresentada cada molécula e discutido de forma simples como ocorre a formação da monocamada auto-organizada respectiva.

2.4.1 Ácido Mercaptoacético (MAA)

SAM's de tióis ω -funcionalizados são muito interessantes, pois são capazes de formar camadas ordenadas sobre a superfície do ouro afetando as propriedades da superfície revestida[19]. Tióis ω -funcionalizados são obtidos pela simples substituição da parte exposta da molécula (conhecida como grupo terminal) por um grupo adequado.

Mudando o grupo terminal da molécula as propriedades da SAM serão alteradas, dessa forma a interação entre monocamada e meio pode se tornar mais forte ou fraca, de acordo com o grupo funcional. A carboxila possui grande afinidade pela água (hidrofílica), se uma SAM é formada a partir de tiolatos de ácido carboxílicos ω -terminados, como o ácido mercaptoacético (MAA), obter-se-á uma superfície hidrofílica[1].

Na Figura 2.8a) é mostrada a formula estrutural da molécula de MAA. O MAA é dito um tiol de cadeia curta, pois possui apenas dois carbonos no seu esqueleto. SAM's de cadeias intermediarias ou longas costumam agir como bloqueadores na transferência de elétrons. As monocamadas de cadeia curta podem cobrir toda a superfície metálica (alterando suas propriedades), mas permitindo uma fácil transferência de elétrons.

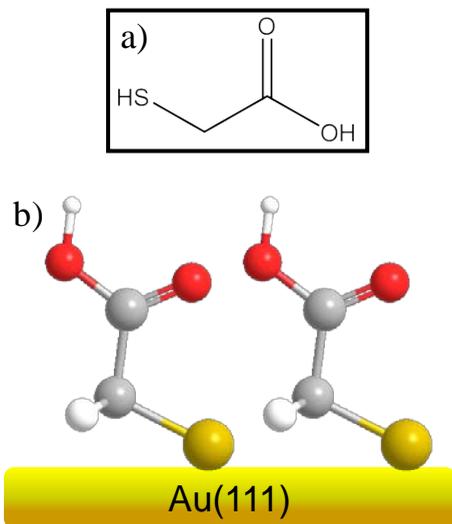


Figura 2.8 - a) Formula estrutural do Ácido Mercaptoacético (MAA) b) esquema ilustrativo da SAM de MAA.

O fato das monocamadas de MAA serem curtas e a sua superfície hidrofílica tornam esta SAM uma excelente superfície para se imobilizar diferentes tipos de biomoléculas (como DNA, enzimas, membranas fosfolípídicas, entre outros) agindo como um biosensor eletroquímico.

A formação da monocamada de MAA é a mesma apresentada para tióis na seção 2.2.2, e ilustrada aqui na Figura 2.8 (b). A monocamada consiste de moléculas de MAA ligadas ao Au(111) pelo grupo mercaptano, com suas cadeias carbônicas ligeiramente inclinadas e a carboxila exposta.

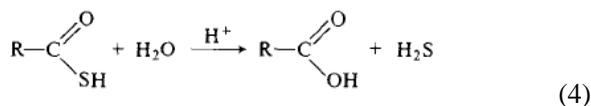
2.4.2 Ácido Tioacético (TAA)

Monocamadas auto-organizadas (SAM's) de diferentes moléculas organosulfuradas sempre foram o alvo das pesquisas realizadas sobre estes sistemas. Estudar SAM's de outras moléculas, além de alcanotióis, pode significar a descoberta de novas propriedades e novas formas de organização que poderiam resultar em novas aplicações. Outro foco na área de SAM's é a investigação de monocamadas mistas[35, 36], que

apresentam arranjos moleculares superficiais que dependem da competição entre processos termodinâmicos e cinéticos[34, 37].

O Ácido Tioacético (TAA) se encaixa em ambas as características citadas acima, pois é uma molécula organosulfurada com uma estrutura molecular não usual para formação de SAM's, com a peculiaridade de que forma uma camada mista com átomos de enxofre, conforme será descrito nos resultados deste trabalho.

A estrutura do TAA é descrita na Figura 2.9a). O TAA é composto por uma metila e uma tiocarboxila, onde um dos oxigênios foi substituído por um enxofre. O TAA tem um tautômero ativo. Na verdade, estas moléculas coexistem, pois a ligação σ muda do oxigênio para o enxofre espontaneamente, e vice versa. Além disso, o TAA reage com moléculas de água formando sulfetos que podem se ligar a superfície de metais. A hidrólise do TAA é descrita pela reação[38]:



Embora não haja água na solução de preparação da amostra, tão pouco no recipiente onde é armazenado o composto, é esperado que ocorram reações de hidrólise devido a umidade do ar (principalmente em Florianópolis).

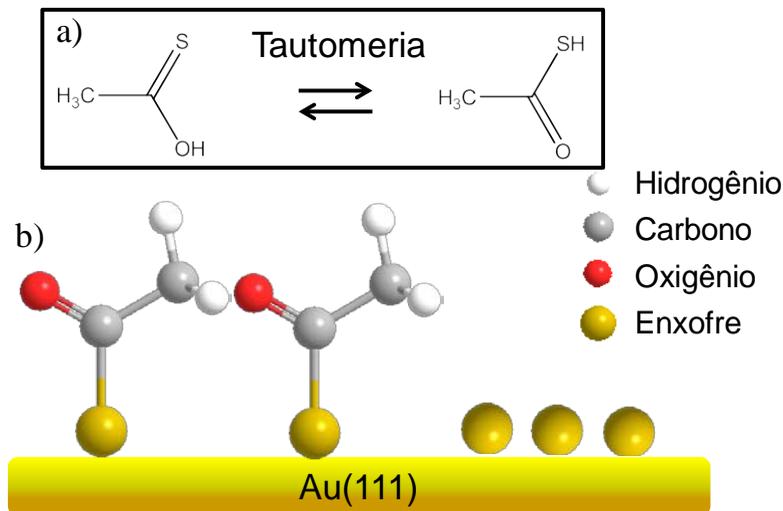


Figura 2.9 - a) Formula estrutural de ambas as moléculas (tautômeras) que são chamadas de Ácido Tioacético (TAA) b) esquema ilustrativo da SAM de TAA.

Considerando o que foi descrito acima, a monocamada poderá se formar com características particulares (composição mista), como ilustrado na Figura 2.9b). A monocamada consistirá de duas espécies químicas, os tiolatos (moléculas de TAA) que se ligam na superfície pelo grupo tiol, deixando exposto tanto o oxigênio quanto a metila e enxofre atômico devido aos sulfetos formados na hidrólise. A monocamada de enxofre consiste em átomos lado a lado, onde a ligação é feita pelo enxofre e o mesmo fica exposto.

3 TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo será descrito a preparação de amostras e as técnicas utilizadas tão como os procedimentos adotados na realização das medidas.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A preparação das amostras é muito importante quando se esta estudando monocamadas auto-organizadas, apesar da facilidade na obtenção de monocamadas em superfícies de ouro, diversos fatores experimentais podem afetar a cinética de formação, a estrutura da monocamada e a sua reprodutibilidade. Nesta seção serão discutidos o tratamento feito no substrato e a imersão irreversível utilizada na preparação das SAM's.

3.1.1 Tratamento térmico do substrato

A superfície utilizada para formar as SAM's consiste de um filme de ouro com orientação preferencial [111]. Os substratos de Au(111) foram adquiridos comercialmente da empresa Arrandee e consistem de uma camada de ouro de 250 nm evaporada sobre uma placa de vidro boro silicato. Uma vez a aderência de ouro no vidro é baixa, uma camada de cromo de 1 - 3 nm foi depositada intercalada a fim de garantir uma melhor adesão.

Inicialmente para remover resíduos provenientes do transporte e armazenagem, às placas são lavadas com água deionizada e etanol e então são secas em fluxo de gás nitrogênio. Em seguida as amostras estão prontas para passar pelo tratamento térmico por chama (*Flame Annealing*), que pode ser realizado aquecendo os filmes de ouro com chama de butano ou hidrogênio. A chama é mantida em movimento sobre toda a superfície até que seja possível observar uma coloração avermelhada no filme, então a chama é conservada durante 3 minutos. A

coloração avermelhada corresponde a uma temperatura de aproximadamente 700 °C, bem abaixo da temperatura de fusão do ouro, situação importante para que ocorra a formação de terraços de Au(111) com área de até $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

Para se conseguir monocamadas com alto grau de ordenamento, é importante se ter em mãos um substrato de ouro com a menor quantidade possível de defeitos e orientação cristalográfica bem definida. Deste modo, no momento da auto-organização os tíóis guiados pelo grupo cabeça podem se arranjar de modo a formar uma estrutura regular. Em especial, para se obter imagens de STM, é necessária uma superfície plana.

3.1.2 Preparação da monocamada auto-organizada

Neste trabalho as monocamadas auto-organizadas foram preparadas utilizando o método conhecido como imersão irreversível, que consiste em mergulhar o substrato, filme de ouro monocristalino, numa solução contendo moléculas organosulfuradas por um tempo pré-determinado. Como mostrado no esquema ilustrado na Figura 3.1.

Ambos os compostos, ácido mercapto acético e ácido tioacético, utilizados são da marca *Merck* e foram generosamente concedidos pelo Prof. Hugo Gallardo do Dep. de Química da UFSC

A solução contendo 0,1 mM das moléculas estudadas (MAA ou TAA) foi preparada utilizando-se dois solventes, etanol ou tolueno. O tempo de incubação das amostras foi de 30 minutos, 1 hora e 12 horas. Todos os procedimentos foram realizados na ausência de luz e após a incubação a amostra foi enxaguada com o solvente utilizado antes da secagem com N_2 .

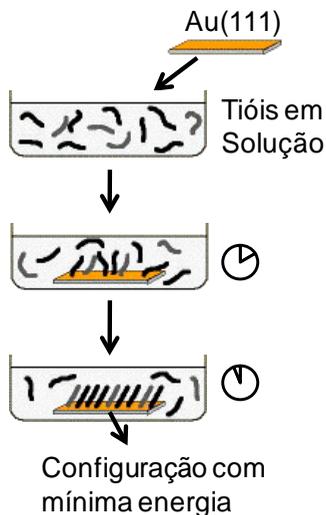


Figura 3.1 - Esquema do processo de auto-organização da monocamada.

3.2 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

As técnicas eletroquímicas são umas das mais utilizadas para analisar SAM's sobre metais, principalmente pela possibilidade de controlar as reações que ocorrem na interface da SAM. Nesta seção é apresentado o sistema de trabalho utilizado nos experimentos eletroquímicos assim como os métodos empregados na caracterização das monocamadas.

3.2.1 Princípios básicos e aparato

A eletroquímica é um ramo da físico-química que estuda a relação entre efeitos elétricos e químicos. Em particular os processos

químicos causados pela passagem de corrente e a produção de energia elétrica a partir de reações químicas.

De forma simplificada dois processos podem ocorrer no eletrodo, em um deles a passagem de corrente pelo eletrodo causa redução e oxidação das espécies químicas. Como estes são regidos pela lei de Faraday (a massa de uma substancia alterada num eletrodo durante a eletrolise é diretamente proporcional a quantidade de carga elétrica que passa pelo eletrodo), são chamados Faradaicos. Outros processos que ocorram (como adsorção, dessorção ou mudança na estrutura) sem que haja transferência de carga são chamados de não Faradaicos.

Neste trabalho os experimentos eletroquímicos foram realizados com um potenciostato PGSTAT30 da marca Autolab e os dados foram adquiridos com os programas GPES.

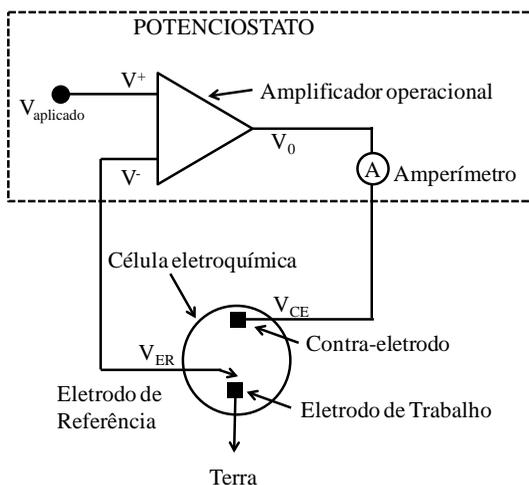


Figura 3.2 - Esquema do circuito do potenciostato.

O esquema do potenciostato é apresentado na Figura 3.2, o princípio básico do funcionamento de um potenciostato é o componente chamado de amplificador operacional. Um amplificador operacional consiste em duas entradas e uma saída, onde o potencial da saída (V_0) é igual a diferença ($V^+ - V^-$) entre as entradas multiplicado pelo ganho do amplificador (G).

$$V^+ - V^- = \frac{V_0}{G} \quad (1)$$

Como o ganho de um amplificador típico é maior que 10^6 , o valor das entradas ficam aproximadamente iguais.

$$V^+ \approx V^- \quad (2)$$

O potencial desejado é aplicado na entrada V^+ dessa forma vai existir uma diferença entre as entradas do amplificador operacional V^+ e V^- (ER), o potenciostato é responsável por manter esta diferença ≈ 0 , enviando uma corrente através do contra eletrodo até o eletrodo de trabalho. Como o eletrodo de trabalho esta aterrado, o circuito de realimentação irá alterar o potencial do ER até que esta fique igual ao potencial aplicado. Tendo controle do potencial e medindo a corrente do ET é possível investigar fenômenos eletroquímicos que ocorram no ET.

3.2.2 Célula eletroquímica

As medidas de eletroquímica foram realizadas com uma célula padrão com três eletrodos: eletrodo de trabalho (ET), eletrodo de referência (ER) e contra-eletrodo (CE), como é ilustrado na Figura 3.3.

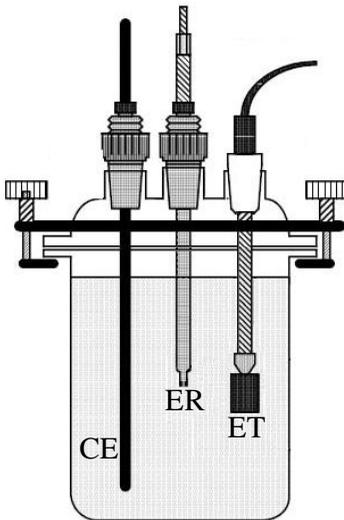


Figura 3.3 - Esquema ilustrativo do célula eletroquímica com três eletrodos.

Em todos os experimentos eletroquímicos realizados neste trabalho o contra eletrodo utilizado foi uma placa de platina (Pt). O CE deve ser inerte quimicamente a solução e ser um bom condutor, ambos os requisitos são satisfeitos com a Pt. Como eletrodo de referência foi utilizado um calomelano saturado (SCE – “*Saturated calomel electrode*”).

Os eletrodos de trabalho utilizados foram os filmes de ouro cobertos com uma monocamada auto-organizada de MAA ou TAA, preparada com os procedimentos apresentados anteriormente. O contato do substrato de ouro foi realizado por um fio de cobre com um “jacaré” metálico na ponta. A área do eletrodo foi determinada usando-se uma fita de teflon cobrindo parcialmente uma parte da superfície, deixando uma parte exposta de $0,2 \text{ cm}^2$.

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados em temperatura ambiente e previamente purificados com nitrogênio durante 15 minutos.

3.2.3 Voltametrias

As dessorções eletroquímicas das SAM's foram realizadas por voltametria linear, em meio alcalino, utilizando NaOH 0,1 M. O potencial foi variado de -0,4 até -1,4 V a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

3.3 MICROSCOPIO DE TUNELAMENTO POR VARREDURA

Desde a sua invenção por Binnig e Rohrer em 1982[39], o qual lhes concedeu o Prêmio Nobel de Física em 1986, o microscópio de tunelamento por varredura (STM - *Scanning Tunneling Microscope*) tem revolucionado o campo da ciência de superfícies e vem se tornando uma ferramenta muito útil para investigar SAM's, pois é capaz de revelar com resolução molecular as estrutura dessas monocamadas.

3.3.1 Princípios básicos e modo de operação

As imagens geradas pelo STM são obtidas por uma ponta condutora aguda que varre a amostra com corrente de tunelamento constante gerando uma matriz que carrega as informações das diferenças de alturas existentes na superfície. A ponta de prova é posicionada por atuadores piezelétricos sobre uma superfície condutora enquanto que uma diferença de potencial pré-definida é mantida entre a ponta e a amostra. Quando a distância ponta-superfície é da ordem de ångströms, normalmente 5-15 Å, a diferença de potencial existente entre a ponta e a superfície faz surgir um efeito quântico conhecido como corrente túnel. Mantendo-se a voltagem e a corrente túnel constante enquanto a ponta varre a superfície da amostra, é possível obter imagens com resolução atômica[40].

Na Figura 3.4 esta representado o esquema de funcionamento do STM. A ponta é montada em um tubo piezelétrico, que através da aplicação de um potencial U_z , controla a distância entre a ponta e a superfície. Aplicando potenciais com diferentes polarizações nos eixos x e y, também é possível varrer a superfície da amostra. Durante a varredura a corrente é mantida constante por um *loop* de realimentação e através da matriz com as alturas de todos os pontos da amostra é gerada a imagem topográfica da superfície.

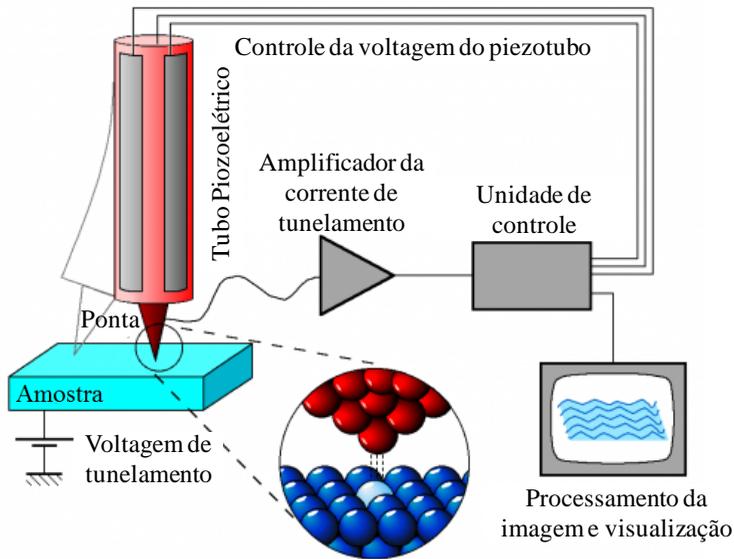


Figura 3.4 - Esquema ilustrativo do funcionamento do STM.

3.3.2 Calibração e métodos

O STM possui grande sensibilidade a variações subângströms, no entanto com o tempo a calibração do STM se altera devido as variações de temperatura e o comportamento do piezotubo.

Antes de qualquer medida é necessário recalibrar o equipamento de duas formas, primeiro a calibração das dimensões planas que é feita com grafite (HOPG, “*Highly Ordered Pyrolytic Graphite*”) que consiste de planos empilhados com átomos de carbono em um arranjo hexagonal, com dimensões conhecidas, como mostradas na Figura 3.5(a). A segunda calibração é correspondente a dimensão normal a superfície, para essa são usados os degraus monoatômicos do Au(111) que possuem altura conhecida, indicado no perfil de altura na Figura 3.5(b).

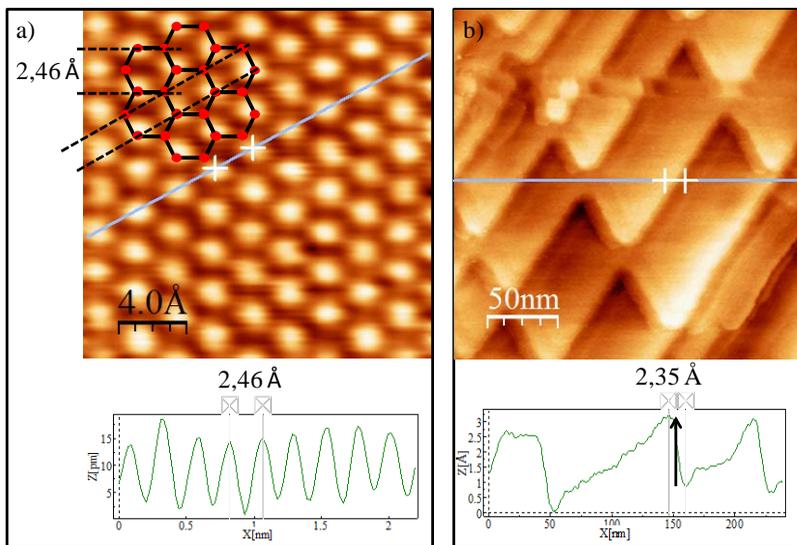


Figura 3.5 – Padrões para as calibrações do STM a) HOPG b) Au(111)

Para aquisição de imagens foram usados dois STM's: um PicoScan da Molecular Imaging localizado no LFFS da UFSC e um Nanoscope IIIa da Digital Instruments localizado no INIFTA em La Plata – Argentina. Nas medidas dois tipos de tubos piezoelétricos (*Scanners*) foram utilizados um grande e um pequeno com área de varredura de até $10 \mu\text{m}^2$ e 900nm^2 , respectivamente. Devido a alta sensibilidade do STM a ruídos externos os equipamentos foram montados numa câmara acústica sobre um sistema anti vibração.

As pontas utilizadas foram de Platina-Irídio (Pt-Ir) cortadas mecanicamente ou corroídas quimicamente. As imagens foram adquiridas com potenciais positivos aplicados na amostra (em relação a ponta) no intervalo de 200 e 1000 mV e a corrente de tunelamento na faixa de 300 a 1000 pA. O programa empregado na análise das imagens foi o WsXM[41].

Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente, em ar e com o modo de operação de corrente constante. Antes da investigação das SAM's, foi obtido resolução atômica com cada ponta em HOPG.

3.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS COM RAIOS-X

Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS – *X-ray photoelectron spectroscopy*), é uma técnica largamente usada para investigar a composição química de superfícies baseada no efeito fotoelétrico. XPS é um método com alta sensibilidade superficial, revelando informações na faixa de 1 – 5 nm de profundidade, determinada pelo livre caminho médio dos elétrons na matéria sólida. Esta técnica foi desenvolvida na década de 60 por K. Siegbahn e colaboradores. Ele foi premiado pelo seu trabalho em XPS com Premio Nobel em Física em 1981.

3.4.1 Princípios básicos e modo de operação

A energia da radiação incidente usada no XPS é geralmente maior que 1000 eV. É dito que XPS é uma técnica de superfície devido ao curto alcance dos fotoelétrons excitados do sólido dentro da matéria. Para análises com XPS é necessário uma câmara em ultra alto vácuo (UHV – *Ultra High Vacuum*),

Quando uma amostra em UHV é bombardeada com raios-X com energias características, elétrons de níveis internos da amostra são emitidos. A distribuição da energia cinética dos fotoelétrons emitidos pode ser medida usando um analisador de energia e então será obtido um espectro dos fotoelétrons.

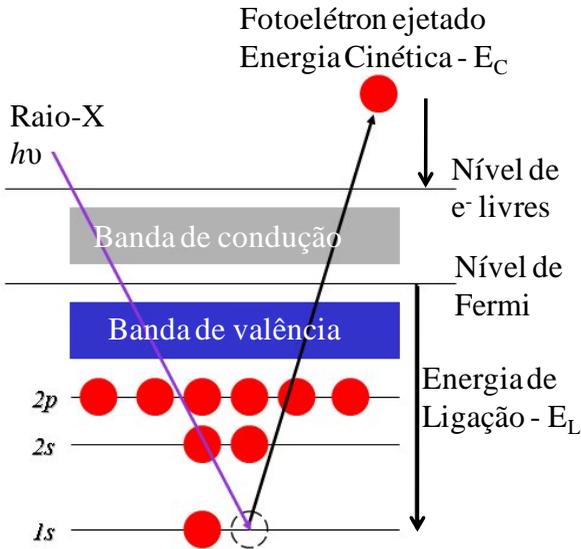


Figura 3.6 – Esquema mostrando a emissão de fotoelétrons da superfície da amostra, representando o experimento do XPS.

O processo de foto ionização pode ser considerado usando a conservação de energia:

$$E(A) + h\nu = E(A^+) + E(e^-) \quad (3)$$

sendo $h\nu$ a energia do raio-X incidente (conhecida), $E(e^-)$ a energia cinética do fotoelétron (medida), $E(A)$ e $E(A^+)$ as energias do átomo neutro e ionizado, respectivamente. Reescrevendo os termos:

$$E_C - h\nu = E(e^-) - E(A^+) \quad (4)$$

notando que os termos da direita da equação representam a energia de ligação (E_L), como é mostrado na Figura 3.6, chega-se a conhecida equação.

$$E_C - h\nu = E_L \quad (5)$$

A energia de ligação dos fotoelétrons é a impressão digital dos elementos que compõem o material e no espectro de XPS cada elemento aparecerá com valores distintos de E_L .

XPS é uma espectroscopia química quantitativa, pois a área do pico de foto-emissão é proporcional ao número de emissores do volume analisado.

3.4.2 Detalhes experimentais

As medidas de XPS foram realizadas no INIFTA em La Plata – Argentina, em colaboração com a Dra. Maria Elena Vela, sendo o o Dr. Guillermo Benitez o pesquisador responsável pelas medidas.

Medidas de XPS foram realizadas com uma fonte de Mg K α (1253,6 eV) da XR50, Specs GmbH e um analisador de energia dos fotoelétrons hemisférico da PHOIBOS 100, Specs GmbH. Dois pontos foram usados na calibração da escala de energia usando amostras de ouro limpo por *sputtering* (Au 4f_{7/2} energia de ligação 84,00 eV) e cobre (Cu 2p_{3/2}, energia de ligação 933,67 eV). O pico do C 1s em 285 eV foi usado como referência para detectar o carregamento elétrico da superfície.

Os espectros foram ajustados com o programa XPSPEAK 4.1. O passo de energia de 10 eV foi empregado na aquisição dos espectros e o fundo (background) do tipo Shirley foi subtraído de cada região. As curvas na região S 2p tiveram duas componentes separadas por 1,2 eV contabilizado pela divisão spin - órbita.

Na Figura 3.7 é mostrado um espectro de XPS com baixa resolução de uma monocamada de MAA sobre Au(111), este espectro é típico de tiois sobre ouro. A identificação dos picos mostra vários picos de Au (4p-4f), picos de oxigênio (1s), carbono (1s) e enxofre (2p). Em especial foram adquiridos espectros de alta resolução da região do pico S 2p, que serão discutidos no capítulo 4 desta dissertação.

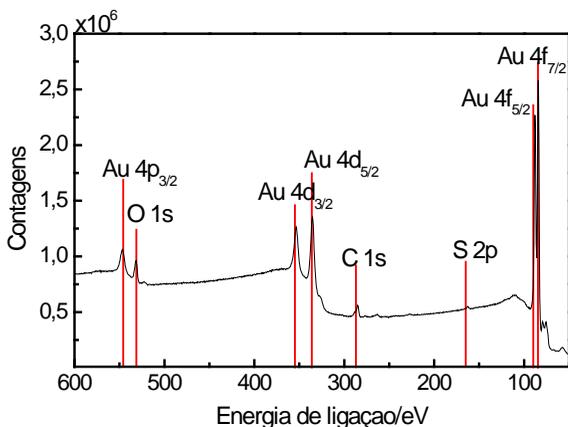


Figura 3.7 - Espectro de XPS com baixa resolução de uma monocamada de MAA sobre Au(111).

3.4.3 Cálculo para comparação dos resultados de eletroquímica com XPS

Com os dados de XPS é possível investigar a composição das SAM's sobre ouro de forma quantitativa. No entanto em alguns casos, devido a superposição de picos, a interpretação dos espectros não foi trivial. Nestes casos, os resultados obtidos por XPS foram correlacionados com medidas de desorção eletroquímica para de obter a composição química da interface de forma conclusiva.

A seguir é mostrado como foi encontrada a carga teórica a partir dos resultados de XPS.

Uma monocamada completa de tióis organizados na estrutura $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ sobre ouro contém $7,76 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$, que corresponde a uma cobertura de 1/3. Outros trabalhos mostram que a razão do sinal S 2p por Au 4f para monocamadas de alcanotióis é de $\approx 0,07$ (ver Figura 3.7), desta forma normalizando o valor de S 2p/Au 4f para as monocamadas do trabalho é possível obter o valor a densidade molecular na superfície do ouro.

No entanto as monocamadas do trabalho consistem de uma mistura de tiolatos e enxofres atômicos ligados ao ouro. Neste caso deve

ser considerada a porcentagem de cada componente do ajuste do pico S 2p. A contribuição na carga para cada elemento é feita seguindo uma equação simples (lei de Faraday):

$$Q = npF\sigma \quad (7)$$

onde Q é a densidade de carga correspondente a cada elemento, n o número de elétrons envolvidos na redução, p a porcentagem do elemento, F a constante de Faraday ($96.485,3415 \text{ s A mol}^{-1}$) e σ a densidade molecular.

4 MONOCAMADAS AUTO-ORGANIZADAS DE MOLÉCULAS DE CADEIA CURTA SOBRE AU(111)

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados encontrados sobre monocamadas auto-organizadas de moléculas de cadeia curta sobre Au(111).

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO DE AU(111)

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos para caracterização do substrato de Au(111). O processo de auto-organização é fortemente dependente da qualidade do substrato, portanto é de suma importância conhecer a estrutura e composição do substrato para realizar estudos com monocamadas auto-organizadas. A caracterização foi realizada mediante o uso de técnicas eletroquímicas e STM.

4.1.1 Introdução

As superfícies de Au(111) são as mais utilizadas para realizar estudos que envolvem a modificação da superfície com camadas monomoleculares. A preferência por substratos de ouro decorre de diversas razões: (i) é um metal relativamente inerte, pois não forma óxidos estáveis na superfície. (ii) possibilita que grandes terraços com orientação preferencial [111], sejam obtidos de maneira relativamente simples através de um tratamento térmico. (iii) tem uma grande afinidade por ânions de elementos com eletro negatividade alta, em especial tio compostos, permitindo a formação de monocamadas auto-organizadas.

Neste trabalho o substrato de Au(111) foi caracterizado por voltametria cíclica (CV) possibilitando a determinação das propriedades eletroquímicas da superfície, e por STM a descrição da topografia.

4.1.2 Resultados

- Caracterização eletroquímica

A técnica de CV vem sendo muito utilizada para a caracterização de cristais monocristalinos. Pela análise pode-se inferir sobre os intervalos de potencial onde estaria ocorrendo a formação e a dissolução do óxido de Au e também sobre as características da superfície.

Os voltamogramas foram obtidos neste trabalho a partir de parâmetros (velocidade de varredura, temperatura, concentração e natureza do eletrólito) bem definidos. Outro fator importante foi o controle do ambiente dentro da célula eletroquímica, que necessita ser deaerada com um gás inerte (N_2) para eliminar a presença de O_2 dissolvido na solução.

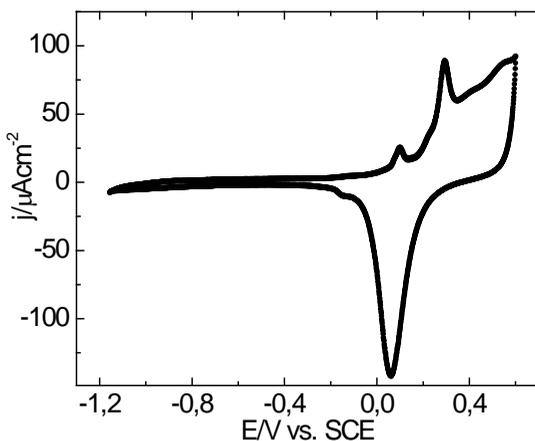


Figura 4.1 - Voltamograma Cíclico de Au(111) em solução aquosa de NaOH 0,1 M com velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} .

Na Figura 4.1 é apresentado um CV do Au(111) em solução aquosa de 0,1 NaOH com velocidade de varredura 50 mV s^{-1} . No voltamograma três regiões são bem definidas com domínios característicos da reação de evolução do hidrogênio, capacitância de dupla camada e oxidação/redução de óxidos na superfície.

O primeiro domínio é caracterizado por reações de redução do hidrogênio na superfície do eletrodo, a partir de potenciais mais negativos -1,2 V surgem correntes redutivas atribuídas evolução do hidrogênio. O princípio da queda do valor na densidade de corrente é observado na esquerda da Figura 4.1.

O segundo domínio ocorre de -1,2 V até - 0,2 V. Nesta região a corrente é dominada pela capacitância de dupla camada (C_{dl}), e varia com o potencial segundo $j = C(dE/dt) = Cv$, onde v é a velocidade de varredura. A redução de SAM's de tióis ocorre nesta região, portanto é de extrema importância a reprodutibilidade da superfície neste domínio, assegurando um resultado confiável para desorção de SAM's.

Na terceira região, o intervalo de potencial vai de - 0,2 até 0,6 e a corrente é dominada por processos eletroquímicos de oxidação (j positiva) e redução (j negativa) de óxido de Au (AuO) na superfície. Para a redução do óxido de ouro foi medida uma densidade de carga de $440 \mu C cm^{-2}$, correspondente a uma monocamada de oxido formado na superfície. De fato, esta é a carga necessária para formar uma monocamada de AuO em um plano ideal de Au(111) que contém $1,39 \times 10^{15}$ átomos cm^{-2} , em que dois elétrons por átomo de ouro estão envolvidos na reação eletroquímica [42].

- Caracterização topográfica

Os filmes de ouro depositados sobre substrato de mica, vidro ou silício são geralmente policristalinos e consistem de uma superfície rica em grãos metálicos com tamanhos de 10 nm até 1000 nm, como é mostrado na figura. A morfologia dos grãos varia substancialmente dependendo do método de preparação, condições utilizadas e do tratamento posterior que o substrato metálico é submetido.

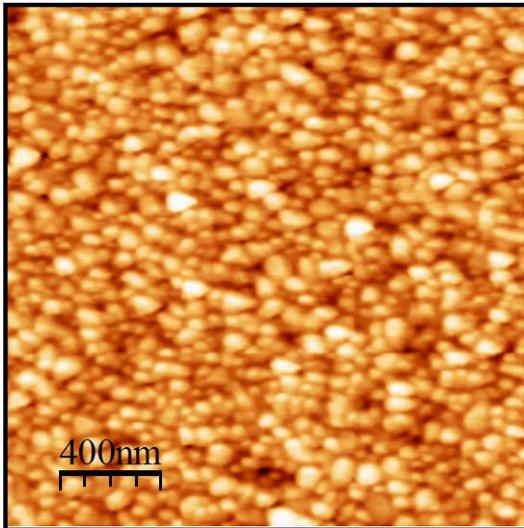


Figura 4.2 - Imagem de STM da superfície de Au(111) antes do tratamento térmico com chama.

Os substratos de ouro foram aquecidos em chama de gás e resultaram em grãos com orientação preferencial [111] conforme observado por difração de raios X (resultado não apresentado nesta dissertação) e como esperado pelas descrições existentes na literatura[43].

Na Figura 4.3 é mostrada uma imagem de Au(111) após o tratamento térmico por chama. O efeito do aquecimento fica evidente comparando-se as imagens de STM da superfície de Au(111) antes e após o pré-tratamento, apresentadas nas Figuras 4.1 e 4.2. Em destaque na Figura 4.3 é mostrada uma imagem de STM com maior resolução, revelando o empilhamento de planos atômicos com os terraços triangulares, típicos de superfícies de monocristais com orientação [111].

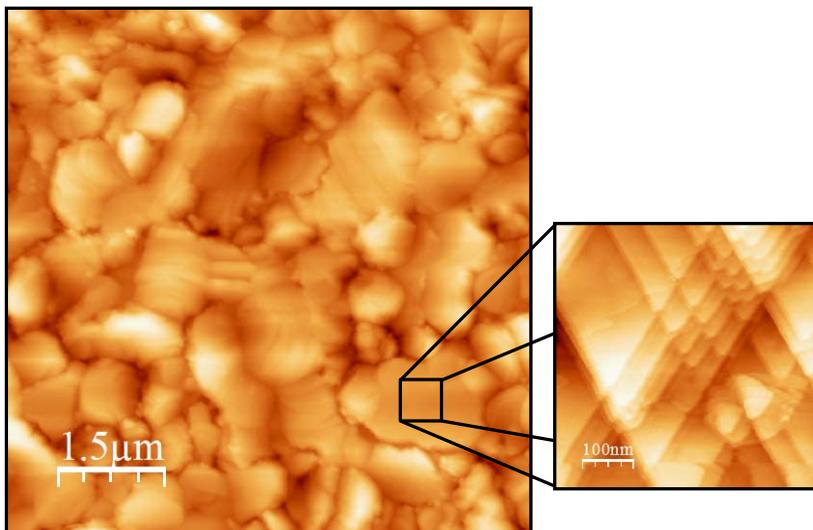


Figura 4.3 – Imagens de STM da superfície de Au(111) depois do tratamento térmico com chama.

4.1.3 Conclusões

O substrato de ouro foi caracterizado por medidas eletroquímicas e STM. A caracterização eletroquímica apresentou voltamogramas que possuem a forma adequada para uma superfície monocristalina com orientação [111]. Assim como as imagens de STM mostraram que o tratamento térmico com chama foi eficaz para formar grãos com até $1 \mu\text{m}^2$, terraços triangulares típicos do Au(111).

4.2 ÁCIDO MERCAPTOACÉTICO AUTO-ORGANIZADO SOBRE AU(111)

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos a respeito de monocamadas auto-organizadas de ácido mercaptoacético (MAA)

sobre Au(111) a partir de soluções do adsorbato diluído em etanol ou em tolueno. Ao final se discute a influência do solvente na estrutura da monocamada.

4.2.1 Introdução

Monocamadas formadas a partir de tióis funcionalizados em superfícies metálicas é assunto de diversos estudos com interesse fundamental e tecnológico. Os grupos funcionais (terminais) ligado do lado oposto do grupo tiol controlam as propriedades da superfície. Portanto, uma das aplicações mais relevantes de monocamadas de tióis funcionalizados é na imobilização de moléculas (ou átomos, biomoléculas, etc.) que não são adsorvidas em superfícies metálicas. No entanto, o tipo, a estrutura e as propriedades da camada de tiol influenciam na estrutura das moléculas imobilizadas.

Para se ter uma melhor compreensão da parte fundamental de SAM's de tióis de cadeia curta terminados em ácido carboxílico, SAM's de MAA sobre ouro foram investigadas neste trabalho por dessorção eletroquímica, XPS e STM.

4.2.2 Resultados e discussão

Na Figura 4.4 são apresentadas curvas de densidade de corrente j por E da dessorção eletroquímica das SAM's de MAA em Au(111) preparadas com etanol (a) e em tolueno (b), os experimentos foram realizados em solução aquosa de 0,1 M de NaOH com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Em ambos os voltamogramas pode ser observado a presença de picos de corrente atribuídos a dessorção da monocamada adsorvida no ouro. Os picos de corrente foram integrados em função do tempo separadamente para determinação do valor da densidade de carga (q) envolvida em cada reação.

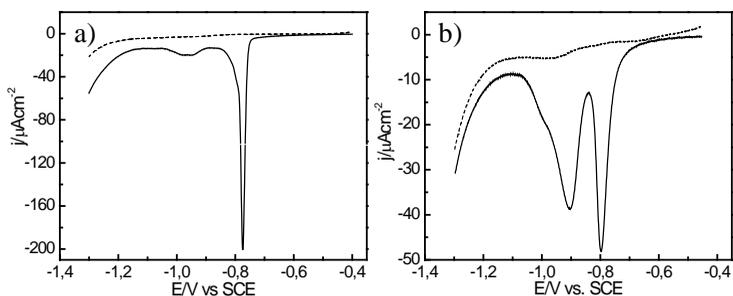


Figura 4.4 - Curvas de densidade de corrente j por E , da dessorção redutiva das SAM's de Ácido mercaptoacético (MAA) sobre Au(111) preparadas em a) etanol e em b) tolueno (primeiro ciclo linha contínua e segundo ciclo linha pontilhada). As medidas foram adquiridas em solução aquosa de NaOH 0,1 M com $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

A dessorção da monocamada de MAA tem comportamento diferente conforme o processo utilizado na formação da SAM. A dessorção da monocamada formada com etanol como solvente ocorre em um pico agudo de corrente muito bem definido e localizado entre -0,8 e -0,7 V (P1) e um pico de baixa intensidade de corrente pouco definido que pode ser observado entre os potenciais -1,1 e -0,9 V (P2). A densidade de carga obtida no P1 foi de $85 \mu\text{Ccm}^{-2}$ atribuída a dessorção de tióis, comumente encontrados em uma rede típica de $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \text{ R}30^\circ$ com distância entre vizinhos de 0,5 nm, como foi apresentado na seção 2.3.1 e a integral do P2 resultou em $15 \mu\text{Ccm}^{-2}$, carga atribuída a dessorção de tióis ligados fortemente nas regiões de defeitos[30] ou enxofre atômico ligado ao ouro, conforme será discutido futuramente.

Um comportamento um pouco diferente é observado para a dessorção da monocamada de MAA incubada com tolueno. Neste caso dois picos com intensidades semelhantes são observados. O primeiro pico agudo e bem definido localizado entre os potenciais -0,8 e -0,7 V (P1) e o segundo, mais alargado, localizado entre -1,2 e -0,8 V (P2). A densidade de carga encontrada para o P1 é de $55 \mu\text{Ccm}^{-2}$ e para o P2 de $75 \mu\text{Ccm}^{-2}$. Estes picos ocorrem em potenciais correspondentes aos medidos para a molécula MAA em etanol.

Estes resultados de eletroquímica mostram o efeito do solvente na formação da monocamada. Para SAM de MAA foi observado um

aumento na densidade de carga para o P2 da monocamada preparada com etanol para a preparada com tolueno, indicando que tolueno promove maior formação de domínios de enxofre atômico na monocamada. No entanto com experimentos eletroquímicos não é possível tirar conclusões definitivas para isto é necessário atrelar outra técnica com definição química superficial, como o XPS.

Espectros de XPS da região S 2p das SAM's de MAA preparadas com etanol e tolueno são apresentados na Figura 4.5. O amplo sinal S 2p, típico de metais cobertos por SAM's, como relatado por outros autores [29, 44], pode ser ajustado com quatro componentes localizadas em 161,3, 162,2, 163,3 e 164,5 eV, designadas daqui em diante como C1, C2, C3 e C4, respectivamente. A C1 corresponde a átomos de enxofre ligados ao ouro, C2 é devido a tiolatos ligados ao ouro, C3 é atribuído a tióis livres (-SH) na monocamada e C4 corresponde a enxofres em forma polimérica. Os enxofres das componentes C1 e C2 estão ligados ao ouro através de uma ligação covalente e é necessário fornecer carga para que saiam da superfície, por outro lado, os enxofres das componentes C3 e C4 estão presos a monocamada por ligações físicas fracas e não contribuem para carga eletroquímica.

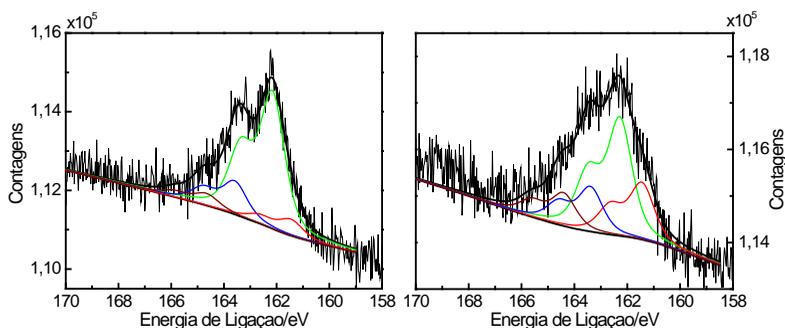


Figura 4.5 - Espectro S 2p de XPS de SAM de MAA em Au(111), (a) preparado com etanol e (b) preparado com tolueno. C1 (161,3): Vermelho, C2 (162,2): Verde, C3(163,3): Azul e C4(164,5): Vinho.

Para ambos os métodos de preparação da SAM, a principal contribuição no sinal S 2p, como pode ser visto na Figura 4.5, é devido a enxofres ligados ao ouro numa ligação tiolata (em verde), que indica a

presença de MAA na composição da monocamada. Uma contribuição não tão significativa, mas ocorrente em ambas as amostras, decorre dos tióis livres (em azul), isto é, moléculas de MAA ligadas à monocamada através de forças de van der Waals (ou pontes de hidrogênio). A presença de S atômico ligado ao ouro (em vermelho), pode estar associada com a degradação da monocamada pro quebra da ligação enxofre-carbono ou de S advindo de alguma contaminação do tiocomposto. O mesmo ocorre para a última componente correspondente a enxofre polimérico (em vinho), que é atribuída as cadeias de enxofres que ficam sobre a monocamada.

Para SAM preparada com etanol a contribuição das componentes C1 e C4 são pequenas (menos que 10%, do sinal S 2p), por outro lado o sinal das mesmas componentes para a monocamada preparada com tolueno é mais elevado (cerca de 15%, do sinal S 2p), demonstrando que a degradação da monocamada não pode ser a principal causa da presença de enxofre atômico, pois ambas as monocamadas foram expostas as mesmas condições. Tióis de cadeia curta, como MAA, possuem menor estabilidade que enxofre atômico[45, 46], por isto, o enxofre que vem de impurezas do MAA (em quantidades muito pequenas < 0,1%) pode ser incorporado na monocamada. O tolueno age promovendo a formação de domínios de enxofre atômico, que no momento da dessorção deixam a superfície em potencial diferente do MAA.

Com os dados de XPS é possível fazer uma ponte entre a densidade de carga encontrada através de dessorção eletroquímica e a composição química da monocamada, levando em consideração a reação de dessorção (seção 2.3.1).

Para SAM de MAA preparada com etanol, a razão dos sinais S 2p/Au 4f encontrada é de 0,08 e picos C1 e C2 normalizados tem porcentagens de 15% e 85%, respectivamente. Levando isto a equação (7) da seção 3.4.3, foram obtidas densidade de carga de $76 \mu\text{Ccm}^{-2}$ de tiolatos e $18 \mu\text{Ccm}^{-2}$ de enxofre atômico, como é mostrado na Tabela 1, juntamente com os dados de dessorção.

MAA preparada com etanol	P1(C2)	P2 (C1)
Eletroquímica	$85 \mu\text{Ccm}^{-2}$	$15 \mu\text{Ccm}^{-2}$
Calculado (XPS)	$76 \mu\text{Ccm}^{-2}$	$18 \mu\text{Ccm}^{-2}$

Tabela 1 - Comparação da densidade de carga eletroquímica e calculada para o MAA preparado com etanol.

Fazendo o mesmo cálculo (seção 3.4.3) para a densidade de carga do MAA preparado com tolueno ($S_{2p}/Au_{4f} \approx 0,08$, $C1 = 35\%$ e $C2 = 65\%$) chega-se a $54 \mu Ccm^{-2}$ atribuído a tilatos e $58 \mu Ccm^{-2}$ devido a S atômico, ver Tabela 2.

MAA preparada com tolueno	P1(C2)	P2 (C1)
Eletroquímica	$55 \mu Ccm^{-2}$	$75 \mu Ccm^{-2}$
Calculado (XPS)	$54 \mu Ccm^{-2}$	$58 \mu Ccm^{-2}$

Tabela 2 - Comparação da densidade de carga eletroquímica e calculada para o MAA preparado com tolueno.

Os valores encontrados para densidade de carga estão totalmente de acordo com os encontrados em eletroquímica mostrando que as indicações feitas anteriormente são confirmadas pelos resultados de XPS, que a monocamada de MAA é formada por um grande domínio de tíois e pequenos domínios de enxofre atômico.

A topografia de SAM's de MAA sobre Au(111), preparadas com etanol e tolueno, foi estudada com STM, não foi observada diferença na morfologia nas monocamadas com dependência do solvente utilizado e todas as imagens mostram uma morfologia com muitos buracos, regiões escuras na Figura 4.6, com profundidades equivalentes a altura de um degrau atômico de Au ($2,35 \text{ \AA}$), destacado no perfil de altura mostrado na abaixo da Figura 4.6. Mostrando que na formação da SAM a superfície de ouro é modificada pela presença na monocamada.

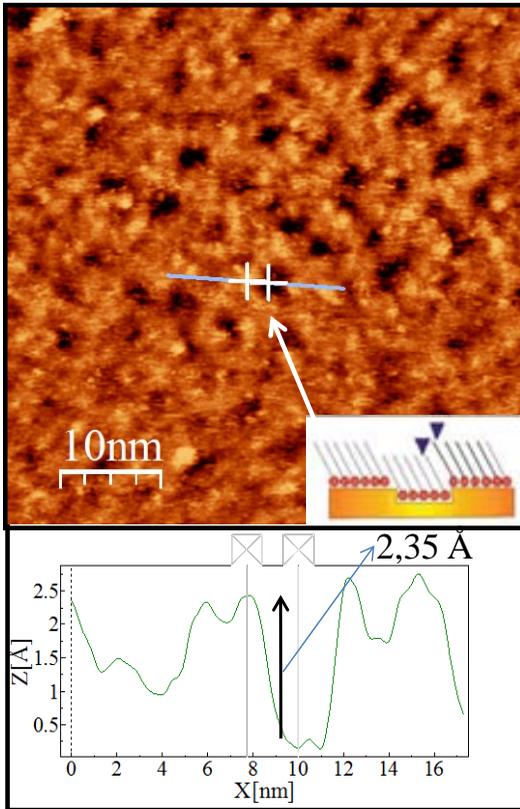


Figura 4.6 – Em cima: Imagem de STM mostrando a topografia da monocamada de MAA sobre Au(111) preparada com tolueno. Abaixo: Perfil de altura de acordo com a linha azul atravessando o buraco.

Como nas imagens de STM não foi observada diferença significativa com relação ao solvente utilizado na preparação, a obtenção de imagens no trabalho foi focado no estudo da monocamada de MAA preparada com tolueno. Uma monocamada sobre uma superfície repleta de buracos dificulta a organização das moléculas e explica a falta de que resolução molecular não foi observada para SAM's de MAA sobre Au(111). Muito embora, em raras oportunidades, tenha sido possível adquirir imagens de STM com estrutura que se assemelhava a encontrada para tióis $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ com distância entre

vizinhos de 0,5 nm, a alta resolução das imagens revela linhas de moléculas separadas por 0,5 nm, mas sem resolução suficiente para resolver moléculas individualmente, como mostra a Figura 4.7.

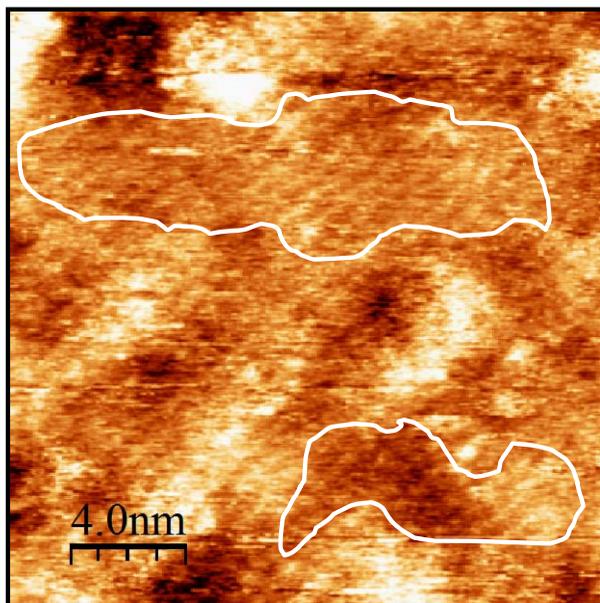


Figura 4.7 - Imagem de STM de SAM de MAA sobre Au(111) preparada com tolueno.

4.2.1 Conclusões

Nesta seção foram estudadas SAM's de MAA preparadas com diferentes solventes, foram obtidos resultados para a composição de enxofres da monocamada ligados ao ouro com eletroquímica e XPS, além de resultados de STM mostrando a topografia.

Os resultados de eletroquímica e XPS revelaram que a monocamada é formada por enxofre atômico e moléculas de MAA ligados ao ouro. Os dados de XPS também indicam a presença de moléculas livres e enxofres poliméricos ligados fracamente (adsorção física) na monocamada por ligações físicas fracas. O solvente tolueno

influenciou na formação da SAM, alterando a proporção entre os componentes S atômico/moléculas MAA ligados ao ouro.

A topografia da monocamada não apresentou dependência com o solvente, e as imagens mostraram uma estrutura com buracos com profundidade equivalente a um degrau monoatômico do ouro. Nas raras oportunidades em que foram avistadas regiões livres de buracos, foi observada a estrutura típica para tiois ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°) sobre superfícies de Au.

4.3 ÁCIDO TIOACÉTICO AUTO-ORGANIZADO SOBRE AU(111)

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para monocamadas auto-organizadas de Ácido Tioacético (TAA) sobre Au(111). Os resultados encontrados são distintos daqueles discutidos para alcanotiois na seção 2.2 e dos apresentados na seção anterior para MAA.

4.3.1 Introdução

Sendo que um dos objetivos deste trabalho é estudar a formação de SAM's sobre ouro de moléculas com cadeia curta de carbonos, foi também testada a molécula de ácido tioacético (TAA), que tem uma estrutura molecular muito diferente dos alcanotiois. TAA foi depositado sobre Au(111) e foi observado um arranjo superficial que corresponde a um misto de domínios de enxofre atômico e de tiolatos, sendo estes provindos de um tautômero estável do TAA.

Na monocamada de TAA é esperada a presença de uma quantidade significativa de enxofre atômico devido a reação entre TAA e água descrita na seção 2.4.2.

A água presente na umidade do ar pode entrar na solução e reagir com TAA formando sulfetos que competem com o TAA na formação da monocamada. O etanol, por ser um solvente hidrofílico, apresenta grande facilidade em absorver água da atmosfera potencializando a

reação. Então, para amenizar o problema causado pela hidrólise do TAA, a monocamada foi também preparada com tolueno que é um solvente hidrofóbico.

Nesta seção do trabalho, SAM's de TAA sobre ouro preparados com etanol e tolueno foram estudadas por eletroquímica e XPS a fim de entender a formação desta monocamada. Resultados de STM com resolução molecular revelam a estrutura formada pela monocamada de TAA.

4.3.2 Resultados e discussão

Na Figura 4.8 é apresentada a curva de densidade de corrente j por E obtida da dessorção eletroquímica de uma SAM formada pela incubação por 12 horas de uma superfície de Au(111) em solução contendo TAA diluído em etanol (a) e em tolueno (b). Os experimentos foram realizados em meio alcalino com velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} . Em ambos os voltamogramas pode ser observada a presença de um pico de corrente atribuído inicialmente a dessorção das moléculas de TAA adsorvidas no ouro.

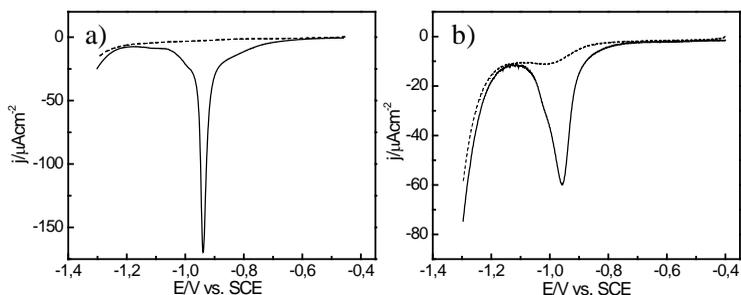


Figura 4.8 – Perfis de densidade de corrente j por E , da dessorção redutiva das SAM's de Ácido tioacético (TAA) sobre Au(111) preparadas por 12 horas em a) etanol e em b) tolueno (primeiro ciclo linha continua e segundo ciclo linha pontilhada). As medidas foram adquiridas em solução aquosa de NaOH 0,1 M com $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Na dessorção da monocamada de TAA preparada com etanol é observado (Figura 4.8 a) um pico de corrente bem definido entre os potenciais -1,0 e -0,9 V. Este pico está associado a dessorção de tiolatos. No entanto, pode estar ocorrendo simultaneamente a dessorção de enxofre atômico da superfície, fato que será esclarecido através de medidas XPS. O pico é estreito, indicando que a SAM de TAA mesmo que fosse formada por duas espécies químicas, não teria estas espécies separadas em fases. Quando a monocamada é formada por duas espécies intercaladas, deve ocorrer uma interação intermolecular que promove a dessorção de ambas em potenciais muito próximos, ver seção 2.3.1.

Por outro lado, SAM's de TAA preparadas com tolueno como solvente têm um pico de dessorção mais largo, entre -1,1 e -0,8 V, como pode ser observado na parte (b) da Figura 4.8. A mudança de solvente faz com que apareça um “ombro” no pico para potenciais mais negativos e seria uma boa indicação de uma possível separação de fases na monocamada, isto é, estaria ocorrendo a formação de regiões distintas contendo só moléculas de TAA ou só átomos de S.

Os picos nos voltamogramas da Figura 4.8 podem ser integrados em função do tempo para encontrar a densidade de carga envolvida na reação de dessorção. Para a dessorção da SAM de TAA preparada com etanol foi encontrado $150 \mu\text{Ccm}^{-2}$ e para tolueno uma densidade de carga de $110 \mu\text{Ccm}^{-2}$. Como a densidade de moléculas/átomos na superfície do substrato não varia de um experimento para o outro, estes valores de densidade de carga significativamente diferentes indicariam que boa parte da superfície estaria recoberta por S atômico em amostras preparadas com etanol. Como foi visto na seção 2.3.1, a reação de dessorção de enxofre requer a troca de dois elétrons com o eletrodo, e poderia explicar os valores elevados de densidade de carga encontrados, em comparação com os esperados de cerca de $73 \mu\text{Ccm}^{-2}$.

Assim como nos resultados apresentados para SAM's de MAA, é necessária uma abordagem mais química da superfície, uma vez que através da eletroquímica não se consegue determinar a contribuição de cada espécie na formação da monocamada. Novamente serão apresentados resultados de XPS para serem correlacionados com os de dessorção eletroquímica.

Na Figura 4.9 são apresentados espectros do sinal S 2p de XPS de SAM's de TAA sobre Au(111) preparadas com etanol (a) e tolueno (b). Assim como para MAA na seção anterior, os espectros foram ajustados

para quatro componentes localizadas em 161,3, 162,2, 163,3 e 164,5 eV, designadas daqui em diante como C1, C2, C3 e C4, respectivamente.

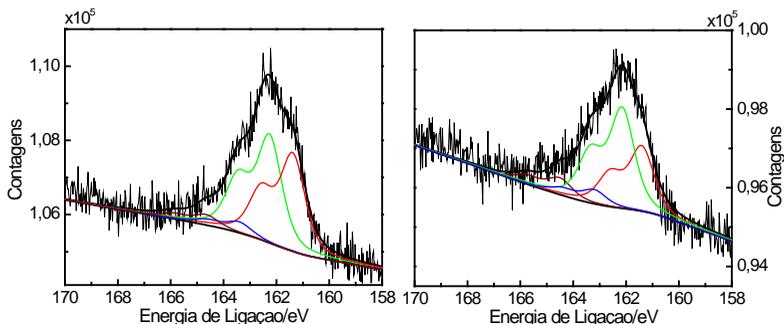


Figura 4.9 - Espectro S 2p de XPS de SAM de TAA em Au(111), preparado por 12 horas em (a) etanol e em (b) tolueno. C1 (161,3): Vermelho, C2 (162,2): Verde, C3(163,3): Azul e C4(164,5): Vinho.

O espectro S 2p de XPS revelou uma pequena diferença na área dos picos referentes a enxofre atômico (C1: etanol = 43%, tolueno = 34%) e tiolatos (C2: etanol = 42%, tolueno = 52%). A mudança de solvente de etanol para tolueno intensificou o pico C2 ao mesmo tempo em que reduziu o pico C1. Este resultado acarretaria numa menor densidade de carga (em eletroquímica) para as amostras preparadas com tolueno, conforme observado, uma vez que os enxofres pertencentes ao pico C1 necessitam de mais carga ($2 e^-$) para se reduzirem. Este resultado será discutido em detalhe mais a diante.

Por outro lado, os picos (C3, etanol = 8%, tolueno = 9%) e (C4 etanol = 7%, tolueno = 5%), tióis livres e enxofre polimérico, respectivamente, não se alteraram significante para os dois solventes testados.

Utilizando a equação (7) apresentada na seção 3.4.3, pode-se calcular a densidade de carga teórica devido aos picos que representam enxofre quimissorvido na superfície do ouro (C1 e C2). Diferente dos resultados para MAA, no caso da dessorção de TAA, os voltamogramas apresentaram apenas um pico, por isto no cálculo da densidade de carga baseado nos dados de XPS será considerada a soma das contribuições C1 e C2.

Para a monocamada de TAA preparada com etanol foram determinadas a razão $S\ 2p/Au\ 4f \approx 0,1$ e as porcentagens normalizadas dos picos C1 e C2 de 51% e 49%, respectivamente. Estes dados resultam em uma densidade de carga de dessorção da SAM de TAA sobre ouro preparado com etanol de $151\ \mu\text{Ccm}^{-2}$.

Da mesma forma, a monocamada de TAA preparada com tolueno os valores de medidas XPS foram $S\ 2p/Au\ 4f \approx 0,08$, com as proporções dos picos $C1 = 39\%$ e $C2 = 61\%$, resultando numa densidade de carga teórica de $106\ \mu\text{Ccm}^{-2}$.

SAM de TAA	Etanol	Tolueno
Eletroquímica	$150\ \mu\text{Ccm}^{-2}$	$110\ \mu\text{Ccm}^{-2}$
Calculado (XPS)	$151\ \mu\text{Ccm}^{-2}$	$106\ \mu\text{Ccm}^{-2}$

Tabela 3 - Comparação da densidade de carga eletroquímica e calculada para o TAA preparado com diferentes solventes.

Na Tabela 3 os valores calculados de densidade de carga são comparados com os obtidos por dessorção eletroquímica. A concordância entre os dados de eletroquímica e XPS é muito boa. Para ambos os métodos de preparação, os resultados revelaram que as monocamadas de TAA são formadas por duas espécies químicas, enxofre atômico e tiolatos. Diferentemente das monocamadas de MAA descritas na seção 4.2, que continham pequena quantidade de enxofre atômico, no caso do TAA é observada a presença de uma quantidade elevada de S atômico, que seria explicada pela reação de hidrólise que ocorre com estas moléculas.

A opção de usar tolueno como solvente se mostrou interessante para o TAA, pois a contribuição do enxofre atômico é menor do que nas amostras preparadas com etanol. Além disso, os resultados eletroquímicos com tolueno indicam que estaria ocorrendo a separação de fases, conforme revelado pelo “ombro” no pico de dessorção da Figura 4.8.

A separação das fases (enxofre atômico e tiolatos) provocada pelo tolueno no momento da formação da SAM de TAA ajuda muito para desvendar a estrutura formada pela monocamada, conforme será observado por STM.

A fim de estudar a estrutura da monocamada de TAA sobre Au(111) foram obtidas imagens com STM. Inicialmente foram adquiridas imagens da SAM de TAA preparadas com etanol e tolueno com o intuito de comparar as estruturas formadas sobre o ouro e a presença de buracos.

Na Figura 4.10 são mostrados imagens representativas de SAM's de TAA sobre Au(111) preparadas com etanol (a) e tolueno (b). Nestas duas imagens não foi possível obter resolução molecular. A dificuldade na obtenção de resolução molecular foi atribuída a presença de muitos buracos, facilmente vistos em ambas as imagens e a presença de enxofre polimérico, que estão normalmente presentes nos interstícios e regiões de contorno da monocamada (não podem ser observados na imagem)[29].

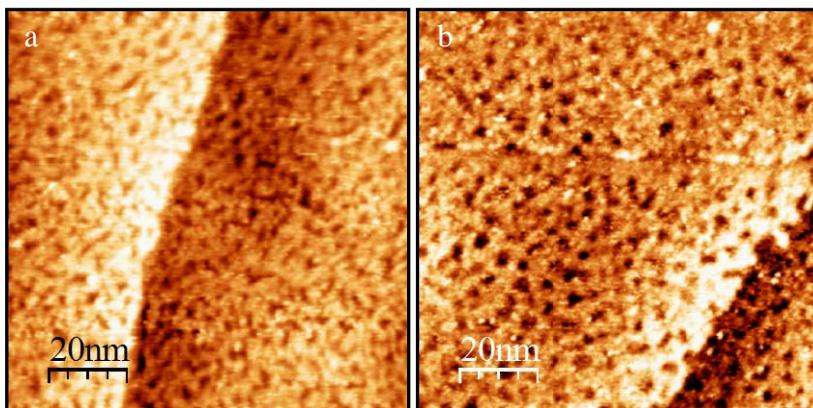


Figura 4.10 – Imagens de STM mostrando SAM's de TAA sobre Au(111) preparadas por 12 horas em (a) etanol e em (b) tolueno.

A presença de sulfetos na solução no momento da organização da monocamada faz com que os enxofres se agrupem em polímeros e adiram-se na monocamada, por sorte, este processo ocorre de forma lenta e a menos que a monocamada fique muito tempo em contato com a solução não haverá enxofre polimérico na monocamada[29].

Por outro lado, para baixos tempos de incubação, já relatado por vários autores[1, 18, 27], as monocamadas de alcanotíóis não são capazes de se organizar suficientemente bem para formar domínios

relativamente grandes. Então, um dos desafios encontrados nesta parte do trabalho, foi encontrar a condição de preparação das monocamadas mais adequada para evitar o surgimento de enxofres poliméricos e que concomitantemente permitisse o desenvolvimento de regiões organizadas de TAA. Na busca destas condições de preparação das camadas, os esforços foram concentrados no tolueno, uma vez que os resultados de XPS e eletroquímica indicavam para este solvente uma redução de S atômico e a separação de fases.

Na Figura 4.11 são mostradas imagens de SAM's de TAA preparadas por 30 minutos em tolueno. Na parte (a) da Figura 4.11 é possível observar uma região com a presença de muitos buracos, esta imagem é apresentada a fim de comparar com as mostradas na Figura 4.10 notando a diferença provocada pela falta de enxofre polimérico, contudo nestas regiões não é encontrada resolução molecular. A menor quantidade de enxofre polimérico deixa a monocamada com um aspecto mais limpo, além disso, nas regiões de contorno do substrato há um pequeno indicio de organização da monocamada.

Por outro lado, nem toda a superfície do ouro é preenchida por buracos. Em algumas regiões da superfície, ver Figura 4.11 (b), foram encontrados poucos buracos e imagens de STM que indicavam resolução molecular.

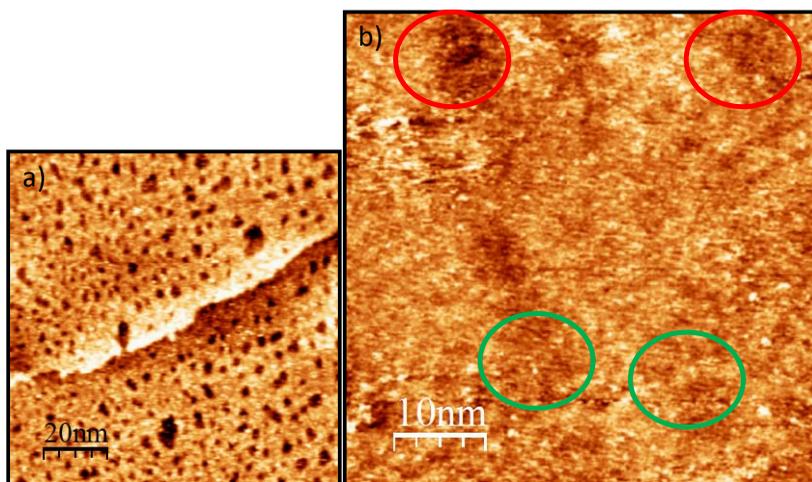


Figura 4.11 – Imagens de STM de SAM's de TAA preparadas por 30 minutos em tolueno.

Na região apresentada na Figura 4.11(b) foram identificados dois domínios. O primeiro domínio destacado por circunferências em vermelho, é atribuído a enxofres atômicos adsorvidos ao ouro. Nestes domínios os enxofres se organizam em forma de retângulos com oito átomos, chamados octômeros[29-31, 47]. Nas circunferências verdes são observadas linhas de moléculas atribuídas a tiolatos organizados e ligados a superfície do ouro. Embora esta imagem revele os dois domínios presentes na monocamada de TAA, as regiões organizadas são muito pequenas devido, provavelmente, ao pouco tempo de incubação.

Dessa forma, o tempo para formação da monocamada foi prolongado para 1 hora e a imagem da superfície obtida é mostrada na Figura 4.12. Nesta imagem é possível observar grandes domínios com resolução molecular. Além disso, a presença de regiões brancas, na imagem, pode ser interpretada como domínios de enxofre atômico que não puderam ser resolvidos atômica-

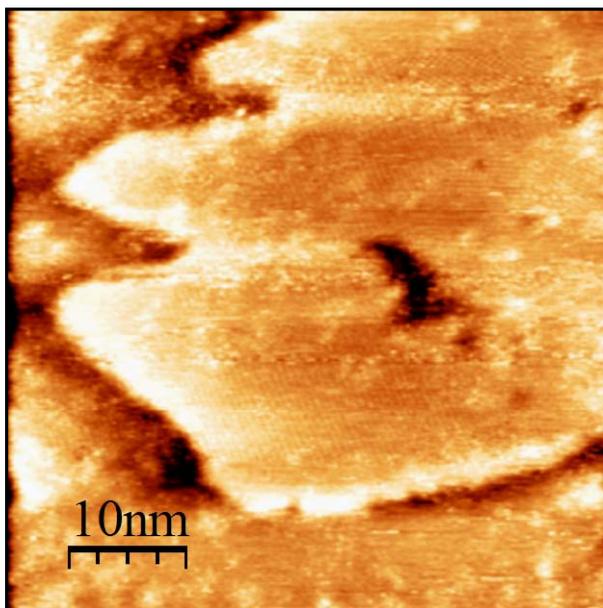


Figura 4.12 – Imagem de STM de SAM's de TAA preparada por 1 hora em tolueno.

O passo seguinte foi interpretar a fase ordenada formada pela monocamada de TAA como uma reconstrução sobre a superfície de Au(111). Embora a estrutura normalmente aceita para alcanotióis seja a já comentada $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ com uma superrede $c(4 \times 2)$ [1], outras estruturas foram relatadas na literatura, principalmente para tióis funcionalizados, como 3×3 , $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3} R30^\circ$, $p \times \sqrt{3}$ e $p \times 2\sqrt{3}$ [1, 48, 49].

Por outro lado, nada foi relatado a respeito de SAM's de TAA e, felizmente, neste trabalho foram adquiridas imagens com resolução molecular de boa qualidade, como é mostrado na Figura 4.13, para permitir a indexação da estrutura da monocamada.

Na Figura 4.13 é mostrada uma imagem de STM com resolução molecular da monocamada de TAA formada com 1 hora de incubação em tolueno. Como pode ser visto na figura inserida, as moléculas se organizam em uma estrutura retangular com dimensões $(0,33 \pm 0,05 \text{ nm}) \times (0,57 \pm 0,05 \text{ nm})$.

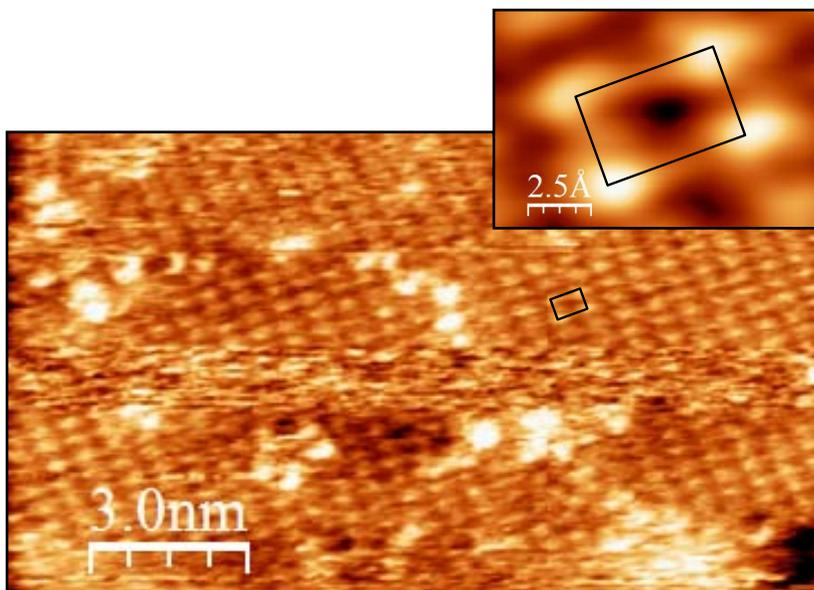


Figura 4.13 – Imagem de STM de SAM's de TAA preparada por 1 hora em tolueno. Imagem inserida revela a célula unitária (retangular).

Agora o modelo de bolas pode ser introduzido para representar as imagens adquiridas com STM. Foi assumido que os tiolatos, ou adatoms de Au-tiolatos, se ligam ao Au tanto em cavidades *fcc* e *hcp* quanto em sítios *top*. Estudos para adsorção de átomos de ouro, sem tiolatos, mostraram que há uma pequena diferença na energia de adsorção entre o sítios *hcp* e *fcc* de 0,014 eV, enquanto que a diferença entre *top* e *fcc* é de 0,2 eV[50]. Entretanto, para pequenos tempos de incubação uma diferença tão pequena em energia não seria suficiente para excluir esses sítios de adsorção, podendo ambos ocorrerem concomitantemente.

Na Figura 4.14 é mostrado o modelo de bolas para a SAM de TAA sobre Au(111). A monocamada apresenta uma reorganização retangular $2 \times 2\sqrt{3}$ sobre o ouro. A formação de uma monocamada com estrutura molecular tão diferente, não foi surpresa, pois tióis curtos apresentam menor interação intermolecular (van der Waals), para tempos de incubação curtos ou longos, e tendem a não formar a tão bem conhecida $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$.

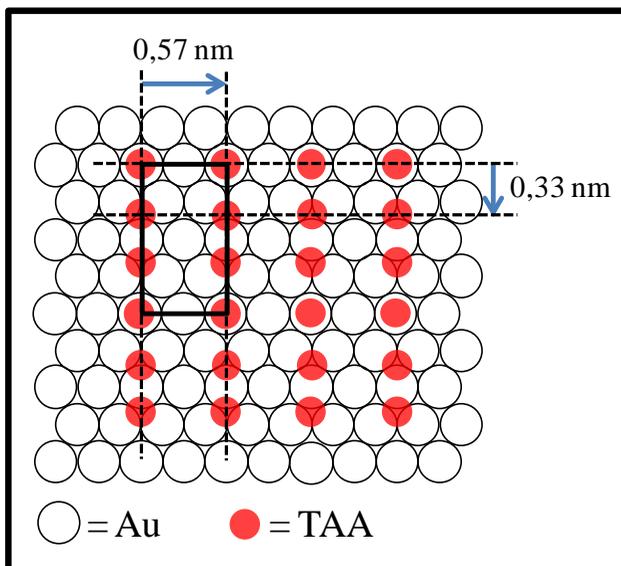


Figura 4.14 – Modelo de Bolas da estrutura da SAM de TAA sobre Au(111) baseado na imagem de STM da Figura 5.12.

Outro detalhe importante sobre a estrutura formada consiste em que a célula unitária corresponde a uma cobertura superficial de $3/8$ ($\theta > 1/3$). Isto poria em risco todos os cálculos feitos anteriormente sobre a cobertura, na interpretação dos experimentos eletroquímicos e de XPS (que levaram em conta a estrutura $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°). No entanto, a diferença entre as densidades de moléculas para ambos os casos é de cerca de 3%, pequena o suficiente para ficar dentro do erro experimental associado, não comprometendo os resultados obtidos.

A ausência de resolução molecular nas amostras preparadas com 12 horas de incubação foi atribuída a presença (em excesso) de enxofre polimérico, devido a exposição demasiada da monocamada a solução de incubação. Este fato encorajou a utilização de novos parâmetros para a incubação da SAM de TAA (1 hora em tolueno), e os resultados obtidos foram gratificantes. A possibilidade de uma redução na concentração de S na forma polimérica, precisava, no entanto, ser confirmada com novas medidas eletroquímicas e de XPS.

Na Figura 4.15 é apresentado um perfil de densidade de corrente j por E da dessorção eletroquímica da SAM de TAA em Au(111) preparado por 1 hora em tolueno. O eletrólito foi solução aquosa de 0,1 M NaOH e a velocidade de varredura foi de 50 mV s^{-1} . No voltamograma pode ser observado a presença de um pico de corrente atribuído a dessorção da monocamada adsorvida no ouro. O pico de corrente pode ser integrado em função do tempo a fim de encontrar o valor da densidade de carga (q) envolvida na reação.

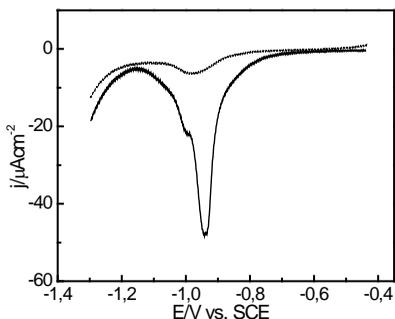


Figura 4.15 - Perfil de densidade de corrente j por E , da dessorção redutiva da SAM de Ácido tioacético (TAA) sobre Au(111) preparada com 1 hora em tolueno (primeiro ciclo linha contínua e segundo ciclo linha pontilhada). As medidas foram adquiridas em solução aquosa de NaOH 0,1 M com $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Na dessorção da monocamada de TAA preparada por 1 hora em tolueno, um pico largo de corrente é formado entre os potenciais -1,1 e -0,8 V. Novamente, o pico é associado a dessorção simultânea de enxofre atômico e tiolatos ligados a superfície. A presença do “ombro” no pico, delineando de forma conspícua a presença de um pico, confirma a separação de fases sugerida anteriormente para monocamadas de TAA preparadas com 12 horas em tolueno (Figura 4.8b) e observada por STM na Figura 4.11 (b).

Embora o tolueno aja separando as fases enxofre atômico e tiolatos no momento da incubação, não é possível fazer a diferenciação na densidade de carga, pois os picos estão superpostos. Neste caso, todo o pico foi integrado a fim de encontrar a densidade de carga para as duas reações de redução de espécies sobre o Au(111), chegando-se ao valor de $115 \mu\text{Ccm}^{-2}$.

Na Figura 4.16 é apresentado o espectro do sinal S 2p de XPS da SAM de TAA sobre Au(111) preparados por 1 hora tolueno. O amplo sinal S 2p de XPS pode novamente ser ajustado por quatro componentes localizadas em 161,3, 162,2, 163,3 e 164,5 eV, designadas daqui em diante como C1, C2, C3 e C4, respectivamente.

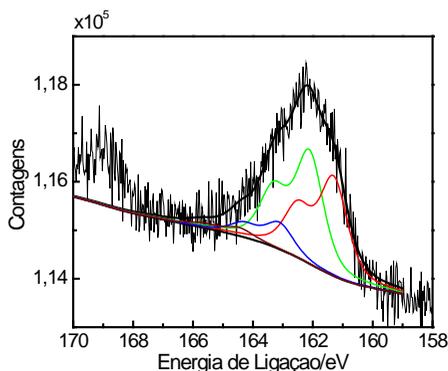


Figura 4.16 - Espectro S 2p de XPS de SAM de TAA em Au(111) preparado por 1 hora em tolueno. C1 (161,3): Vermelho, C2 (162,2): Verde, C3(163,3): Azul e C4(164,5): Vinho.

Foi observada a presença majoritária dos picos C1 e C2, destacando a composição da monocamada como um misto de duas fases o enxofre atômico (C1, 39%) e tiolatos (C2, 46%). O pico C3 (12%) foi atribuído a tióis livres presos a monocamada por ligações físicas fracas. Finalmente, o pico C4 correspondente a enxofres poliméricos apresentou uma contribuição muito pequena, 3%, revelando a validade dos argumentos propostos anteriormente e apontando de forma definitiva que a presença de S polimérico intersticial na monocamada inviabiliza a obtenção de imagens de resolução molecular para SAMs de TAA (Figura 4.10) preparadas por 12 horas de incubação.

Novamente é convocado o cálculo apresentado na seção 3.4.3 para encontrar a densidade de carga “teórica” da dessorção da monocamada de TAA sobre ouro preparada por 1 hora em tolueno. Os parâmetros relevantes para o cálculo obtidos por XPS foram a razão S 2p/Au 4f $\approx 0,08$ e as porcentagens dos picos C1 e C2 iguais a 45% e 55%, respectivamente.

A densidade de carga para a dessorção da SAM de TAA preparada com 1 hora em tolueno calculada a partir dos dados de XPS é $122 \mu\text{Ccm}^{-2}$. O valor está de acordo com o encontrado na dessorção eletroquímica como pode ser visto na Tabela 4.

SAM de TAA preparada com 1 hora em tolueno	
Eletroquímica	$115 \mu\text{Ccm}^{-2}$
Calculado (XPS)	$122 \mu\text{Ccm}^{-2}$

Tabela 4 - Comparação da densidade de carga eletroquímica e calculada para a SAM de TAA preparada com 1 hora em tolueno.

Nota-se que a dessorção da SAM de TAA preparada com 1 hora em tolueno consome mais carga que aquela preparada com 12 horas em tolueno (Tabela 3). Esta diferença é atribuída a maior presença de enxofre atômico presente na monocamada, devido ao pouco tempo de incubação para formação de enxofre polimérico

4.3.3 Conclusão

Nesta seção foram estudadas SAM's de TAA preparadas com diferentes solventes. A proporção entre as espécies químicas na monocamada foi investigada com técnicas eletroquímicas e XPS e a estrutura formada pelas moléculas de TAA organizadas na superfície de Au(111) foi desvendada com imagens de STM com resolução molecular.

Os resultados de eletroquímica e XPS revelaram a composição da monocamada de TAA. Uma proporção elevada de enxofre atômico ligada ao ouro foi observada, comparável a quantidade de tiolatos-Au, além de tióis livres e enxofre polimérico ligado a monocamada por ligações físicas fracas. Foi encontrado também que reduzindo-se o tempo de incubação de 12 horas para 1 hora, diminuí consideravelmente a quantidade de enxofre polimérico.

A redução na quantidade de enxofre polimérico sobre a monocamada permitiu que com STM fossem adquiridas imagens com resolução molecular revelando a estrutura da SAM de TAA. Quando se ligam ao ouro as moléculas de TAA se organizam formando uma estrutura retangular com reorganização $2 \times 2\sqrt{3}$.

4.4 COMPARAÇÃO DOS VALORES DAS DENSIDADES DE CARGA PARA MONOCAMADAS DE MAA E TAA

Com o objetivo de melhor interpretar os resultados das densidades de carga obtidas por eletroquímica e calculadas com o os parâmetros obtidos dos dados de XPS relacionou-se todos os resultados para monocamadas de MAA e TAA na Tabela 5.

Monocamada	Método	P1(C2)	P2 (C1)
MAA preparada com etanol (12 h)	Eletroquímica	85 μCcm^{-2}	15 μCcm^{-2}
	Calculado (XPS)	76 μCcm^{-2}	18 μCcm^{-2}

MAA preparada com tolueno (12 h)	Eletroquímica	55 μCcm^{-2}	75 μCcm^{-2}
	Calculado (XPS)	54 μCcm^{-2}	58 μCcm^{-2}
TAA preparada com etanol (12 h)	Eletroquímica	150 μCcm^{-2}	
	Calculado (XPS)	151 μCcm^{-2}	
TAA preparada com tolueno (12 h)	Eletroquímica	110 μCcm^{-2}	
	Calculado (XPS)	106 μCcm^{-2}	
TAA preparada com tolueno (1 h)	Eletroquímica	115 μCcm^{-2}	
	Calculado (XPS)	122 μCcm^{-2}	

Tabela 5 - Comparação da densidade de carga eletroquímica e calculada para as SAM's do trabalho preparadas com diferentes solventes.

Observa-se que os valores das densidades de carga variaram de acordo com a molécula (MAA ou TAA) auto-organizada e também com o solvente (etanol ou tolueno) utilizado na incubação das amostras. Mas em todos os casos os resultados obtidos com desorção eletroquímica ficaram totalmente de acordo com os obtidos do cálculo com os parâmetros dos dados de XPS.

Em geral os valores de densidade de carga de MAA foram de 100 – 120 μCcm^{-2} um pouco menor do que os obtidos para o TAA de 110 – 150 μCcm^{-2} , esta diferença esta diretamente ligada a composição relativa entre enxofre atômico e tiolatos na monocamada mostrado na Tabela 6.

Monocamada	Enxofre atômico	Tiolatos	Tióis livres	Enxofre polimérico
MAA preparada com etanol (12 h)	10 %	64 %	18 %	8 %
MAA preparada com tolueno (12 h)	24 %	43 %	19 %	14 %
TAA preparada com etanol (12 h)	43 %	42 %	8 %	7 %
TAA preparada com tolueno (12 h)	34 %	52 %	9 %	5 %
TAA preparada com tolueno (1 h)	39 %	46 %	12 %	3 %

Tabela 6 - Comparação das porcentagens do sinal S 2p de XPS para as monocamadas estudadas preparadas com diferentes solventes.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho demonstrou a possibilidade de serem preparadas monocamadas auto-organizadas de ácido mercaptoacético (MAA) e ácido tioacético (TAA) sobre superfícies de Au(111). A cobertura superficial as espécies químicas constituintes da monocamada foram investigadas por dessorção eletroquímica e XPS. STM com resolução molecular se mostrou uma poderosa técnica para investigar a estrutura que as moléculas adotam sobre a superfície metálica.

Monocamadas (MAA ou TAA) completas sobre o Au(111) foram eletroquimicamente dessorvidas para a quantificação das espécies químicas ligadas a átomos de Au da superfície. As densidades de carga foram correlacionadas com medidas de XPS para a determinação da proporção de cada espécie (tiolato e enxofre atômico) ligada a superfície metálica.

A maior densidade de carga observada na dessorção da monocamada TAA, de 110 – 150 μCcm^{-2} , e, em comparação com a de MAA, de 100 – 130 μCcm^{-2} , foi atribuída a uma porção maior de enxofre atômico ligado a superfície que necessita o dobro de elétrons para se reduzir. Além disso, a partir dos resultados obtidos com dessorção eletroquímica e XPS foi discutida a influência do solvente na formação da monocamada.

Com STM foram obtidas imagens com resolução molecular a temperatura ambiente em ar, dessa forma, foi possível investigar a estrutura adotada pelas moléculas ao se organizarem sobre a superfície do Au(111). As imagens da topografia da monocamada de MAA revelaram uma estrutura muito similar a bem conhecida $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, típica de tióis, esta célula unitária é caracterizada por linhas de moléculas ordenadas com distância entre vizinhos de 0,5 nm.

Para as monocamadas de TAA, as imagens apresentaram dois domínios, um com S quimissorvido na estrutura de octômeros e outro com moléculas de TAA em uma estrutura raramente observada em tióis com célula unitária retangular com reorganização $2 \times 2\sqrt{3}$ sobre Au(111).

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Nesta seção são apontadas algumas sugestões para trabalhos futuros:

Preparação de camadas lipídicas sobre as monocamadas auto-organizadas para mimetizar membranas de células e construção de biossensores.

Caracterização de moléculas únicas co-adsorvidas em monocamadas auto-organizadas para realizar medidas das propriedades eletrônicas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Vericat, C., et al., *Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system*. Chemical Society Reviews, 2010. **39**(5): p. 1805-1834.
2. Jennings, G.K., et al., *Effect of chain length on the protection of copper by n-alkanethiols*. Langmuir, 1998. **14**(21): p. 6130-6139.
3. Sugawara, T. and M.M. Matsushita, *Spintronics in organic pi-electronic systems*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(12): p. 1738-1753.
4. Chabinyk, M.L., et al., *Molecular rectification in a metal-insulator-metal junction based on self-assembled monolayers*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(39): p. 11730-11736.
5. Creczynski-Pasa, T.B., et al., *Self-assembled dithiothreitol on Au surfaces for biological applications: phospholipid bilayer formation*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009. **11**(7): p. 1077-1084.
6. Widrig, C.A., C. Chung, and M.D. Porter, *The Electrochemical Desorption of N-Alkanethiol Monolayers from Polycrystalline Au and Ag Electrodes*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1991. **310**(1-2): p. 335-359.
7. Nuzzo, R.G. and D.L. Allara, *Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surfaces*. Journal of the American Chemical Society, 1983. **105**(13): p. 4481-4483.
8. Porter, M.D., et al., *Spontaneously Organized Molecular Assemblies .4. Structural Characterization of Normal-Alkyl Thiol Monolayers on Gold by Optical Ellipsometry, Infrared-Spectroscopy, and Electrochemistry*. Journal of the American Chemical Society, 1987. **109**(12): p. 3559-3568.
9. Bain, C.D. and G.M. Whitesides, *Modeling Organic-Surfaces with Self-Assembled Monolayers*. Angewandte Chemie-International Edition in English, 1989. **28**(4): p. 506-512.
10. Nuzzo, R.G., B.R. Zegarski, and L.H. Dubois, *Fundamental-Studies of the Chemisorption of Organosulfur Compounds on Au(111) - Implications for Molecular Self-Assembly on Gold Surfaces*. Journal of the American Chemical Society, 1987. **109**(3): p. 733-740.

11. Bain, C.D., H.A. Biebuyck, and G.M. Whitesides, *Comparison of Self-Assembled Monolayers on Gold - Coadsorption of Thiols and Disulfides*. *Langmuir*, 1989. **5**(3): p. 723-727.
12. Bain, C.D. and G.M. Whitesides, *Formation of Monolayers by the Coadsorption of Thiols on Gold - Variation in the Length of the Alkyl Chain*. *Journal of the American Chemical Society*, 1989. **111**(18): p. 7164-7175.
13. Bain, C.D., J. Evall, and G.M. Whitesides, *Formation of Monolayers by the Coadsorption of Thiols on Gold - Variation in the Head Group, Tail Group, and Solvent*. *Journal of the American Chemical Society*, 1989. **111**(18): p. 7155-7164.
14. Bain, C.D. and G.M. Whitesides, *Molecular-Level Control over Surface Order in Self-Assembled Monolayer Films of Thiols on Gold*. *Science*, 1988. **240**(4848): p. 62-63.
15. Bain, C.D., et al., *Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold*. *Journal of the American Chemical Society*, 1989. **111**(1): p. 321-335.
16. Dubois, C. and F. Stellacci, *Self-assembled monolayer of short carboxyl-terminated molecules investigated with ex situ scanning tunneling microscopy*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008. **112**(19): p. 7431-7435.
17. Qi, Y.B., et al., *Mechanical and charge transport properties of alkanethiol self-assembled monolayers on a Au(111) surface: The role of molecular tilt*. *Langmuir*, 2008. **24**(5): p. 2219-2223.
18. Ulman, A., *Formation and structure of self-assembled monolayers*. *Chemical Reviews*, 1996. **96**(4): p. 1533-1554.
19. Love, J.C., et al., *Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology*. *Chemical Reviews*, 2005. **105**(4): p. 1103-1169.
20. McCreery, R.L., *Molecular electronic junctions*. *Chemistry of Materials*, 2004. **16**(23): p. 4477-4496.
21. Kondoh, H., et al., *Adsorption of thiolates to singly coordinated sites on Au(111) evidenced by photoelectron diffraction*. *Physical Review Letters*, 2003. **90**(6): p. -.
22. Roper, M.G., et al., *Atop adsorption site of sulphur head groups in gold-thiolate self-assembled monolayers*. *Chemical Physics Letters*, 2004. **389**(1-3): p. 87-91.
23. Maksymovych, P., D.C. Sorescu, and J.T. Yates, *Gold-atom-mediated bonding in self-assembled short-chain alkanethiolate species on the Au(111) surface*. *Physical Review Letters*, 2006. **97**(14): p. 146103 - 146106.

24. Mazzarello, R., et al., *Structure of a CH₃S monolayer on Au(111) solved by the interplay between molecular dynamics calculations and diffraction measurements*. Physical Review Letters, 2007. **98**(1): p. 16102 - 16105.
25. Yu, M., et al., *True nature of an archetypal self-assembly system: Mobile Au-thiolate species on Au(111)*. Physical Review Letters, 2006. **97**(16): p. 166102 - 166105.
26. Wang, J.G. and A. Selloni, *The $c(4 \times 2)$ structure of short-and intermediate-chain length alkanethiolate monolayers on Au(111): A DFT study*. Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(33): p. 12149-12151.
27. Smith, R.K., P.A. Lewis, and P.S. Weiss, *Patterning self-assembled monolayers*. Progress in Surface Science, 2004. **75**(1-2): p. 1-68.
28. Schreiber, F., *Structure and growth of self-assembling monolayers*. Progress in Surface Science, 2000. **65**(5-8): p. 151-256.
29. Vericat, C., et al., *Sulfur-substrate interactions in spontaneously formed sulfur adlayers on Au(111)*. Langmuir, 2001. **17**(16): p. 4919-4924.
30. Vericat, C., et al., *Following transformation in self-assembled alkanethiol monolayers on Au(111) by in situ scanning tunneling microscopy*. Journal of Chemical Physics, 2001. **115**(14): p. 6672-6678.
31. Lustemberg, P.G., et al., *Spontaneously formed sulfur adlayers on gold in electrolyte solutions: Adsorbed sulfur or gold sulfide?* Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(30): p. 11394-11402.
32. Walczak, M.M., et al., *Reductive Desorption of Alkanethiolate Monolayers at Gold - a Measure of Surface Coverage*. Langmuir, 1991. **7**(11): p. 2687-2693.
33. Azzaroni, O., et al., *Electrodesorption kinetics and molecular interactions at negatively charged self-assembled thiol monolayers in electrolyte solutions*. Langmuir, 2001. **17**(21): p. 6647-6654.
34. Folkers, J.P., et al., *Phase-Behavior of 2-Component Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates on Gold*. Journal of Physical Chemistry, 1994. **98**(2): p. 563-571.
35. Carot, M.L., et al., *Structure of mixed carboxylic acid terminated self-assembled monolayers: Experimental and theoretical investigation*. Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(11): p. 4294-4304.
36. Chapman, R.G., et al., *Preparation of mixed self-assembled monolayers (SAMs) that resist adsorption of proteins using the*

- reaction of amines with a SAM that presents interchain carboxylic anhydride groups.* Langmuir, 2000. **16**(17): p. 6927-6936.
37. Folkers, J.P., P.E. Laibinis, and G.M. Whitesides, *Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Gold - Comparisons of Monolayers Containing Mixtures of Short-Chain and Long-Chain Constituents with CH_3 and CH_2OH Terminal Groups.* Langmuir, 1992. **8**(5): p. 1330-1341.
 38. Edward, J.T., G. Welch, and S.C. Wong, *Hydrolysis of Thioacetic, Thiobenzoic, and 3 Substituted Thiobenzoic Acids in Perchloric and Sulfuric Acids.* Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie, 1978. **56**(7): p. 935-940.
 39. Binnig, G., et al., *Tunneling through a Controllable Vacuum Gap.* Applied Physics Letters, 1982. **40**(2): p. 178-180.
 40. Binnig, G., et al., *7×7 Reconstruction on $\text{Si}(111)$ Resolved in Real Space.* Physical Review Letters, 1983. **50**(2): p. 120-123.
 41. Horcas, I., et al., *WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology.* Review of Scientific Instruments, 2007. **78**(1): p. -.
 42. Alonso, C., et al., *The Evaluation of Surface-Diffusion Coefficients of Gold and Platinum Atoms at Electrochemical Interfaces from Combined *Stm-Sem* Imaging and Electrochemical Techniques.* Journal of the Electrochemical Society, 1990. **137**(7): p. 2161-2166.
 43. Kolb, D.M., *Reconstruction phenomena at metal-electrolyte interfaces.* Progress in Surface Science, 1996. **51**(2): p. 109-173.
 44. Rodriguez, J.A., et al., *Coverage effects and the nature of the metal-sulfur bond in $\text{S}/\text{Au}(111)$: High-resolution photoemission and density-functional studies.* Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(1): p. 276-285.
 45. Yoshimoto, S., et al., *Electrochemical study on competitive adsorption of pyridinethiol with sulfide onto $\text{Au}(111)$ surfaces.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999. **473**(1-2): p. 85-92.
 46. Weisshaar, D.E., M.M. Walczak, and M.D. Porter, *Electrochemically Induced Transformations of Monolayers Formed by Self-Assembly of Mercaptoethanol at Gold.* Langmuir, 1993. **9**(1): p. 323-329.
 47. Min, B.K., et al., *Reaction of $\text{Au}(111)$ with sulfur and oxygen: Scanning tunneling microscopic study.* Topics in Catalysis, 2005. **36**(1-4): p. 77-90.
 48. Giz, M.J., B. Duong, and N.J. Tao, *In situ STM study of self-assembled mercaptopropionic acid monolayers for*

- electrochemical detection of dopamine.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999. **465**(1): p. 72-79.
49. Esplandiu, M.J., H. Hagenstrom, and D.M. Kolb, *Functionalized self-assembled alkanethiol monolayers on Au(111) electrodes: 1. Surface structure and electrochemistry.* Langmuir, 2001. **17**(3): p. 828-838.
50. Takeuchi, N., C.T. Chan, and K.M. Ho, *Au(111) - a Theoretical-Study of the Surface Reconstruction and the Surface Electronic-Structure.* Physical Review B, 1991. **43**(17): p. 13899-13906.