UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA Programa de Pós-Graduação em Química

MARCELO NAKAMURA

Investigação Estrutural de Filmes Moleculares por Microscopia de Varredura por Força

São Paulo

Data do Depósito na SPG: 08/03/2007

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

MARCELO NAKAMURA

Investigação Estrutural de Filmes Moleculares por Microscopia de Varredura por Força

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Química. Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Henrique Eisi Toma

São Paulo 2007

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai, minha mãe e meu irmão pelo enorme apoio que me deram.

Ao professor Henrique Toma por ter me aceito em seu grupo.

Ao Marcos Makoto e Profa Sofia Nikolaou pelo apoio no início da pós-graduação.

Aos Professores Herbert, Ildemar e André Formiga pela amizade, companheirismo e pelas colaborações.

Ao amigo Juliano pelas contribuições a tese, apoio, amizade, companheirismo, e pelas colaborações.

Ao amigo Sérgio pela amizade, apoio, e pelos trabalhos em colaboração.

Aos amigos Vitor Zamarion e Jonnatan pelo apoio e colaborações.

À Profa Ana Flávia pelos trabalhos em colaboração.

Ao Prof. Koiti Araki, Ronaldo, Jéferson, Leonardo e Cláudia, Aline, Rebeca, Vitor Hugo, Márcio e Michele, Luis e Caterina, Amanda, Érica, Sílvia, Genebaldo, Aninha , Izilda, Fábio, Alceu, Léia, Hélio, Gustavo, Nikolas, Fauze, Vagner pela convívio no laboratório.

A todos do grupo que compartilharam comigo seu sistema em estudo.

Ao professor Fernando Galembeck por suas dicas e sugestões.

À Molecular Imaging pelo suporte técnico.

Ao CNPq pela bolsa concedida e apoio financeiro.

RESUMO

Nakamura, M. Investigação estrutural de filmes moleculares por Microscopia de Varredura por Força. 2007. 150pp. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Os filmes moleculares constituídos por complexos polipiridínicos de rutênio, clusters trigonais de acetato de rutênio e porfirinas polimetaladas, tem sido investigados de forma sistemática, proporcionando uma ampla variedade de interfaces funcionais, para uso em dispositivos eletrônicos, sensores, células electrocatalíticas e de fotoconversão de energia.

Tais filmes tem sido gerados por meio de métodos conhecidos como dip coating, drop casting, e deposição química/eletroquímica, apresentando aspectos morfológicos extremamente ricos, os quais foram investigados nesta tese, por meio de microscopia de varredura de sonda. Estudos de microscopia de força atômica foram dirigidos para os filmes moleculares gerados por *dip coating*. As imagens foram analisadas com bons resultados através do Programa da Gwyddion, permitindo a avaliação dos parâmetros de rugosidade envolvidos nas formas e distribuição dos grãos superficiais. Os filmes obtidos por drop casting foram investigados por meio da microscopia de força atômica, MACMode, apresentando uma grande variedade morfológica, associada principalmente com o processo de dewetting, sob а influência de interações moleculares específicas. Α eletropolimerização dos complexos foi monitorada por meio de AFM condutivo, permitindo sondar as características condutoras dos filmes poliméricos. Filmes de DNA e nanopartículas magnéticas ancoradas sobre superfície de ouro foram investigados através de AFM MACMode, e AFM magnético, respectivamente.

Finalmente, uma nova abordagem de sondas ultrassensitivas, foi explorada através da imobilização de nanopartículas magnéticas sobre MACLevers, ampliando os limites de detecção gravimétrica até sub-picograma.

Palavras-chave: AFM, filmes finos, nanosensores.

ABSTRACT

Nakamura, M. Structural Investigation of molecular films by Scanning Force **Microscopy**. 2007. 150pp. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Molecular films constituted by ruthenium polypyridine complexes, triangular ruthenium acetate clusters, and polymetallated porphyrins have been systematically investigated, providing a wide range of functional interfaces for electronic devices, sensors, photoconversion and electrocatalytical cells.

Such films have been generated by dip coating, drop casting and electrochemical deposition, displaying very rich morphological aspects, which have been investigated by means of scanning probe microscopy. AFM studies have been carried out for the molecular films generated by dip coating. The images were successfully analysed using the Gwyddion software, allowing the evaluation of the rugosity parameters determining the grain shapes and distribution over the films. The films obtained by drop casting have been investigated by means of MACMode SFM, exhiting a wide variety of morphologies, mainly associated with the dewetting of the samples, under the influence of specific molecular interactions. Electropolymerization of molecular complexes have been monitored by SFM techniques, including the electroconducting mode to probe the conductivity of the polymeric films. Gold anchored films of DNA and magnetic nanoparticles have also been successfully investigated by MACMode SFM and magnetic SFM techniques, respectively.

Finally, a new approach for ultra-sensitive probes, based on the immobilization of magnetic nanoparticles onto the MACLevers has been devised, allowing the detection of sub-picogram amounts of analytes.

Keywords: AFM, nanosensors, thin films.

LISTA DE SIGLAS

- SPM Microscopia de Varredura por Sonda
- AFM Microscopia de Força Atômica
- SFM Microscopia de Varredura por Força
- STM Microscopia de Varredura por Tunelamento
- ELSA Auto-montagem elestrostática

Lista de figuras

Figura 1.1. Resolução espacial de algumas técnicas microscópicas
Figura 1.2. Movimento do "scanner" durante aquisição da imagem
Figura 1.3. Esquema de operação de SFM no modo de força constante
Figura 1.4. Curva de força <i>versus</i> distância entre a ponta do AFM e a amostra7
Figura 1.5. Mecanismos de excitação do cantilever em TappingMode SFM (a) e MACMode
SFM (b)10
Figura 1.6. Dois tipos de cantilevers diferentes: triangular (esquerda) e retangular (direita) 12
Figura 1.7. Imagem topográfica obtida por MACMode SFM de agregados de complexos
metálicos preparados por drop-casting sobre mica. Imagem sem (esquerda) e com efeito
de dupla ponta (direita)13
Figura 1.8. Imagem topográfica obtida por TappingMode SFM de um filme de 10 camadas
sobre mica. A seta indica a região central de uma varredura realizada anteriormente,
nota-se facilmente a área quadrada menor produzida pela elevada interação entre ponta-
amostra
Figura 1.9. Resolução vertical e lateral do MACMode SFM utilizando um scanner pequeno
com MACLever Tipo II (linha contínua) e/ou MACLever Tipo I (linha tracejada)14
Figura 1.11. Imagem topográfica obtida por MACMode SFM de tecido cristalino saudável de
um coelho da região do córtex16
Figura 1.12. Imagens topográficas (esquerda) e de contraste de fase (direita) obtidas por
MACMode SFM em solução tampão Hepes 5mM sobre camadas lipídicas na ausência
(acima) e na presença de citocromo C em concentração de 100nM (abaixo)

Figura 3.1. Representação estrutural do complexo de rutênio [Ru(bipy) ₂ Cl ₂] (esquerda) e do
cluster trigonal de rutênio [Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (py) ₂ (CH ₃ OH)]PF ₆ (direita)26
Figura 3.2. Representação estrutural dos clusters [Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (pic) ₂ (NO)]PF ₆ (esquerda)
e $[Ru_3O(CH_3COO)_6{(4,4)-bipy}Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2}_3](PF_6)_4$ (direita)27
Figura 3.3. Representação estrutural do ligante 1,4-bis[2-(4-piridil-)etenil]bezeno BPEB, e
dos complexos $\{[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2](BPEB)\}PF_6$ e
${[Ru_{3}O(CH_{3}COO)_{6}(py)_{2}]_{2}BPEB}(PF_{6})_{2}27$
Figura 3.4. Representação estrutural dos complexos ${[Ru(bipy)_2Cl](BPEB)}PF_6$ e
${[Ru(bipy)_2Cl]_2(BPEB)}(PF_6)_2.$
Figura 3.5. Representação do complexo de ferro [Fe(Br-ph-terpy) ₂](PF ₆) ₂ 28
Figura 3.6. Representação estrutural de alguns macrocíclicos utilizados como unidades de
montagem molecular (onde M= $2H^+$, Cu ²⁺ , Co ³⁺ ou Fe ³⁺)
Figura 3.7. Representação estrutural das supermoléculas 4TCP e 3TCP
Figura 3.8. Representação estrutural da supermolécula H ₂ (3-TPtP)30
Figura 3.9. Representação estrutural de uma supermolécula M(3-TRP) (onde M=2H ⁺ ,Co ³⁺ ou
Fe ³⁺)
Figura 3.10. Representação estrutural da supermolécula CoTCP
Figura 3.11. Representação estrutural da supermolécula MTRPz (onde M=2H ⁺ ou Cu ²⁺) 32
Figura 4.1. (esquerda) Modelo de deposição aleatória (as partículas soltas em posições aleatórias se fixam
onde atingem a superficie) e (direita) deposição balística (as partículas soltas de posições aleatórias em
direção à superfície, se fixam junto ao vizinho mais próximo)
Figura 4.2. Imagens topográficas de eletrodo de carbono vítreo (esquerda) e SnO ₂ :F ⁻ (direita),
ilustrando os padrões típicos de rugosidade, em suas respectivas escalas44

Figura 4.5. Representação típica do comportamento da H(L) em um gráfico Log - Log......47

Figura 4.13. Representação estrutural da porfirazina {CuTPyPz[Ru(bipy)₂Cl]₄}(CF₃SO₃)₄ Figura 4.14. Imagem topográfica do filme CuTRPz/C₆₀ em 2D (A) e em 3D (B). As H(L) e G(L) da imagem anterior em um mesmo gráfico (C). A mesma imagem topográfica com área demarcada dos grãos (D), e histograma de diâmetro de grãos da imagem anterior Solventes: metanol para filme catiônico, e tolueno para filme de fulereno. Substrato: SnO₂:F Figura 4.15. Representação estrutural da porfirina Fe(3-TRP) (esquerda) e ftalocianina Figura 4.16. Imagens topográficas do filme catiônico da porfirina Fe(3-TRP) em 2D (A) e em 3D (B), e as H(L) e G(L) em um mesmo gráfico (C). Imagens topográficas de seu pariônico Fe(3-TRP)/CuTSPc em 2D (D) e em 3D (E), e as H(L) e G(L) em um mesmo gráfico(F). Solventes: metanol para catiônico e água para aniônico. Substrato: mica....70 Figura 4.17. Representação estrutural da porfirazina CuTRPz, onde M=Cu⁺²......72 Figura 4.18. Imagens topográficas do filme catiônico da porfirazina CuTRPz em 2D (A) e em 3D (B), e as H(L) e G(L) em um mesmo gráfico (C). Imagem topográfica de seu pariônico CuTRPz/CuTSPc em 2D (D) e em 3D (E), e as H(L) e G(L) em um mesmo Tabela 4.7. Valores obtidos com a análise das imagens do filme catiônico da porfirazina Figura 4.19. Representação estrutural da porfirazina H₂TRPz, onde M=2H⁺......76 Figura 4.20. Imagens topográficas do filme catiônico da porfirazina H₂TRPz em 2D (A) e em 3D (B), e as H(L) e G(L) em um mesmo gráfico (C). Imagem topográfica de seu par-

iônico H ₂ TRPz/CuTSPc em 2D (D) e em 3D(E), e as H(L) e G(L) em um mesmo gráfico
(F)77
Solventes: metanol para filme catiônico e água para filme aniônico. Substrato: mica
Figura 4.21. Representação estrutural da porfirina tetraplatinada H ₂ (3-TPtP)79
Figura 4.22. Imagens topográficas do filme catiônico da porfirina $H_2(3-TPtP)$ em 2D (A) e em
3D (B), e as H(L) e G(L) em um mesmo gráfico (C). Imagem topográfica de seu par-
iônico H ₂ (3-TPtP)/CuTSPc em 2D (A) e em 3D (B), e as H(L) e G(L) em um mesmo
gráfico (F)
Solvente: 2,2,2-trifluoretanol para filme catiônico e água para filme aniônico. Substrato: mica.
Figura 5.1. Tipos de operação de cantilevers como sensores: modo dinâmico (esquerda) e
modo estático (direita)92
Figura 5.2. Esquema ilustrando diferentes mecanismos de transdução em cada modo de
operação.(LAVRIK; SEPANIAK; DATSKOS, 2004)93
Figura 5.3. Na interação com o analito a interface ativa do cantilever pode se contrair
deslocando sua extremidade para cima (esquerda), ou se expande deslocando sua
extremidade para baixo (direita)94
Figura 5.4. Freqüência de ressonância de um cantilever de Si em ar (direita no espectro de
freqüência), e em função do aumento da concentração água-glicerol (esquerda, água pura
%0) (ODEN et al., 1996)97
Figura 5.5 (a) Espectro de freqüência de oscilação do cantilever obtido em água para um
cantilever de silício recoberto com material magnético usando modos de excitação
magnética, acústica e piezoelétrica. (b) Ilustração do aumento significativo do fator Q
como resultado da utilização do controle Q ativo. Estes espectros foram obtidos em água

com o mesmo cantilever usando o modo de excitação magnética. (GRANT;
MCDONNELL, 2003)
Figura 5.6. Espectro de freqüência indicando a variação da freqüência de ressonância após
cada processo de deposição de nanopartículas sobre MACLever do tipo II100
Figura 5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do cantilever modificado (superior) e
ampliação indicando a adsorção de agregados de partículas com 100 nm de diâmetro. 101
Figura 5.8. Interação entre nanopartículas de ouro e ferro monitoradas pela mudança da
freqüência de ressonância105
Figura 5.9 Microscopio PicoSPM I com a câmara PicoAPEX
Figura 5.10. Reposta do nanosensor com variação da umidade relativa de 4 a 20%110
Figura 5.11. Variação da deflexão estática em função da umidade relativa
Figura 6.1. Imagem topográfica do filme obtido por <i>drop-casting</i> de uma solução de 10^{-4} M do
cluster [Ru ₃ OAc ₆ (pic) ₂ (NO)]PF ₆ em metanol sobre mica118
Figura 6.2. Representação estrutural dos isômeros de porfirinas 4TCP (esquerda) e 3TP
(direita)
Figura 6.3. Imagem topográfica obtida por AFM de Não-Contato (acima) de um filme obtido
por <i>drop-casting</i> de uma solução 10 ⁻³ M da 4TCP em acetonitrila sobre mica, e ilustração
de um perfil de corte (abaixo)121
Figura 6.4. Imagens topográficas obtidas por MACMode SFM em 2D (esquerda) e em 3D
(direita) para um filme produzido por drop-casting da porfirina 4TCP em acetonitrila
sobre mica
Figura 6.5. Imagem topográfica obtida por AFM de Não contato (acima) de um filme obtido
por <i>drop-casting</i> de uma solução 10 ⁻³ M da 3TCP em acetonitrila sobre mica. Perfil das
colunas formadas (abaixo)122

Figura 6.6. Imagem topográfica <i>in-situ</i> em 2D (acima) e 3D (abaixo) em solução 10 ⁻⁷ M da
porfirina 4TCP em DMSO sobre mica
Figura 6.7. Imagem topográfica <i>in-situ</i> em 2D (acima) e 3D (abaixo) em solução 10 ⁻⁷ M da
porfirina 3TCP em DMSO sobre mica125
Figura 6.8. Representação estrutural da Co(3-TRP)126
Figura 6.9. Imagem topográfica 2D (acima, esquerda) e 3D (direita) de um filme obtido por
<i>drop-casting</i> de uma solução 10 ⁻⁴ M da porfirina Co(3-TRP) em acetonitrila sobre mica.
Perfil das colunas formadas (abaixo direita)
Figura 6.10. Representação estrutural do ligante BPEB
Figura 6.11. Imagem topográfica em 2D (esquerda) e em 3D (direita) de um filme obtido por
<i>drop-casting</i> de uma solução 10 ⁻⁴ M do ligante BPEB em acetonitrila sobre mica128
Figura 6.12. Representação estrutural dos complexos $\{[Ru(bipy)_2Cl](BPEB)\}PF_6$ e
${[Ru(bipy)_2Cl]_2(BPEB)}(PF_6)_2$
Figura 6.13. Imagem topográfica 2D e em 3D de um filme obtido por <i>drop-casting</i> de uma
solução 10 ⁻⁴ M do {[Ru(bipy) ₂ Cl](BPEB)}PF ₆ em acetonitrila sobre mica130
Figura 6.14. Imagem topográfica 2D e em 3D de um filme obtido por drop-casting de uma
solução 10 ⁻⁴ M do {[Ru(bipy) ₂ Cl] ₂ (BPEB)}(PF ₆) ₂ em acetonitrila sobre mica130
Figura 6.15. Representação estrutural dos complexos [Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (py) ₂](BPEB)(PF ₆) e
${[Ru_{3}O(CH_{3}COO)_{6}(py)_{2}]_{2}(BPEB)}(PF_{6})_{2}131$
Figura 6.16. Imagem topográfica 2D (superior) e em 3D (inferior) de um filme obtido por
drop-casting de uma solução 10 ⁻⁴ M do [Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (py) ₂](BPEB)(PF ₆) em
acetonitrila sobre mica
Figura 6.17. Imagem topográfica em 2D (acima) e em 3D (abaixo, direita); Imagem de
contracto do faço (chaixo, occuerdo) do um filmo obtido por <i>dron ageting</i> do umo colução

10⁻⁸M do [Ru₃O(CH₃COO)₆(py)₂](BPEB)(PF₆) em tolueno sobre mica......133

Figura 6.18. Imagem topográfica 2D de um filme obtido por <i>drop-casting</i> de uma solução 10 ⁻
⁶ M do {[$Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2$](BPEB)}PF ₆ em metanol sobre mica135
Figura 6.19. Imagem topográfica 2D de um filme obtido por <i>drop-casting</i> de uma solução 10 ⁻
⁴ M do { $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2]_2(BPEB)$ } (PF ₆) ₂ em acetonitrila sobre mica
Fig 7.1 Imagens topográficas obtidas por AFM de contato do substrato ouro (acima) e
funcionalizado cisteamina (abaixo)140
Figura 7.2. Imagem topográfica obtida por TappingMode SFM do DNA sobre superfície de
ouro modificada com cisteamina141
Figura 7.3. Imagem topográfica obtida por TappingMode SFM das nanopartículas magnéticas
imobilizadas sobre ouro141
Figura 7.4. Esquema do procedimento de funcionalização e ancoramento da nanopartícula.142
Figura 7.5. Imagens de contraste de fase da topografia (acima), e imagem de fase por
Microscopia de Forca Magnética, MFM (abaixo)143
Figura 7.6. Representação estrutural do complexo [Fe(Br-ph-terpy) ₂](PF ₆) ₂ 144
Figura 7.7. Imagem topográfica em 2D (acima) e em 3D (abaixo) obtida por MACMode SFM
do filme pré-formado por <i>dip-coating</i> do complexo $[Fe(Br-ph-terpy)_2](PF_6)_2$
(monômero) sobre ITO145
Figura 7.8. Imagem topográfica em 2D (acima) obtida por MACMode SFM do filme do
complexo $[Fe(Br-ph-terpy)_2](PF_6)_2$ eletropolimerizado. Ilustração do processo de
eletropolimerizacao abaixo da imagem topográfica146
Figura 7.9. Imagens topográficas obtidas por AFM de contato (esquerda) e Imagem de
corrente por AFM condutivo (direita) do filme do complexo [Fe(Br-ph-terpy) ₂](PF ₆) ₂ .
Potencial aplicado entre o substrato e a ponta: +1V (acima), -1V (no meio) e -4V
(abaixo) 148

Lista de tabela

Tabela 4.1. Valores dos expoentes α e β para cada modelo de crescimento	42
Tabela 4.2. Valores obtidos com a análise da imagem do filme do tetracluster da figura 4.8.	55
Tabela 4.3. Valores obtidos com a análise da imagem do filme da porfirina $H_2(3-TRP)$	da
figura 4.10	51
Tabela 4.4. Valores obtidos com a análise da imagem do filme de par-iônico CoTCP/H ₂ TPH	PS
da figura 4.12	54
Tabela 4.5. Valores obtidos com a análise da imagem do filme $CuTRPz/C_{60}$ da figura 4.14.	57
Tabela 4.6. Valores obtidos com a análise das imagens do filme catiônico da porfirina Fe(3-
TRP) e seu par-iônico Fe(3-TRP)/CuTSPc da figura 4.16	71
Tabela 4.8. Valores obtidos com a análise das imagens do filme catiônico da porfirazio	na
H ₂ TRPz e seu par-iônico H ₂ TRPz/CuTSPc da figura 4.20.	78
Tabela 4.9. Valores obtidos com a análise das imagens do filme catiônico da porfirina H ₂ (3-
TPtP) e seu par-iônico H ₂ (3-TPtP)/CuTSPc da figura 4.22.	30
Tabela 5.1 Variação de massa detectada na adsorção de nanopartículas. 10)2
Tabela 5.2. Variação de massa detectada de nanopartículas de ouro adsorvidas sob	re
MAClever Tipo II com nanopartícula magnética10	06

Sumário

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Microscopia de Varredura por Sonda SPM	2
1.2 Artefatos	
1.3 Ilustração de aplicações	
1.4 Referências bibliográficas	
2 OBJETIVOS	21
3 MATERIAL E MÉTODOS	24
3.1 MATERIAIS	
3.1.1 Solventes	
3.1.2 Reagentes	
3.1.3 Complexos metálicos	
3.1.4 Supermoléculas	
3.1.5 Nanopartículas	
3.2 Equipamentos	
3.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
4 FILMES FINOS DE SUPERMOLÉCULAS	
4.1 Introdução	
4.2 Procedimentos	
4.2.1 Preparo das amostras	
4.2.2 Análise das imagens	
4.3 Resultados	

4.3.1 Análise morfológica de filme de tetraclusters de rutênio	
4.3.2 Análise morfológica de filme de porfirina $H_2(3$ -TRP)	
4.3.3 Análise morfológica de filme de par-iônico CoTCP/H ₂ TPPS	
4.3.4 Análise morfológica de filme de porfirazina CuTRPz/C ₆₀	65
4.3.5 Análise morfológica de filme da porfirina Fe(3-TRP) e seu par-iônico Fe	-(3-
TRP)/CuTSPc	69
4.3.6 Análise morfológica de filme da porfirazina CuTRPz e seu par-iônico	
CuTRPz/CuTSPc	
4.3.7 Análise morfológica de filme da porfirazina H_2TRPz e seu par-iônico	
H ₂ TRPz/CuTSPc	
4.3.8 Análise morfológica de filme da porfirina $H_2(3$ -TPtP) e seu par-iônico H	<i>1₂(3-</i>
TPtP)/CuTSPc	
4.4 Conclusões	
4.5 Referências bibliográficas	
5 SENSORES BASEADOS EM <i>CANTILEVERS</i>	90
5.1 Introdução	
5.2 Modo dinâmico	94
5.2.1 Procedimentos	
5.2.2 Resultados	
5.2.2.1 Ultra-detecção de nanopartículas superparamagnéticas	
5.2.2.2 Ultra-detecção de Nanopartículas de Ouro	
5.3 Modo estático	
5.3.1 Procedimentos	108
5.3.2 Resultados	109
5.4 Conclusões	

5.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
6 CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS POR SFM	115
6.1 Introdução	116
6.2 Resultados	117
6.2.1 Complexo [$Ru_3OAc_6(pic)_2(NO)$] PF_6	
6.2.2.1 Derivados de porfirinas: Isômeros 4TCP e 3TCP	
6.2.2.2 Análises in-situ dos Isômeros 4TCP e 3TCP	
6.2.3 Porfirina Co(3-TRP)	
6.2.4 Complexos contendo ligante BPEB	
$6.2.4.1 \{ [Ru(bipy)_2Cl](BPEB) \} PF_6 e \{ [Ru(bipy)_2Cl]_2(BPEB) \} (PF_6)_2 \dots$	
6.2.4.2 [Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (py) ₂](BPEB)PF ₆ e {[Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (py) ₂] ₂ BP	$EB_{f}^{2}(PF_{6})_{2}131$
6.4 Conclusões	
6.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
7 ANÁLISES DE FILMES GERADOS <i>EX SITU</i>	
7.1 Introdução	
7.2.1 Imagem de sondas de SPR com cisteamina e DNA	
7.2.2 Nanopartículas magnéticas	
7.2.3 Complexo de Ferro [Fe(Br-ph-terpy) ₂](PF ₆) ₂	
7.3 Conclusões	
7.4 Referências bibliográficas	149

1 Introdução

1.1 Microscopia de Varredura por Sonda SPM

O crescente avanço em nanociências e nanotecnologia (TOMA, 2004) se deve em parte ao impacto, no início década de 80, da invenção do microscópio de varredura por tunelamento, Scanning Tunneling Microscopy ou STM, (BINNING et al., 1982), afetando especialmente a área de ciência de materiais e superfícies. De fato, essa técnica permitiu, pela primeira vez, visualizar e manipular objetos em escala atômica (CUBERES; SCHLITTLER; GIMZEWSKI, 1997; ROSEI et al., 2002). As imagens tridimensionais obtidas por STM eram porém limitadas a amostras condutoras e semicondutoras. Essa limitação foi superada com o desenvolvimento de uma nova geração de microscopia, denominada microscopia de varredura por Scanning Force Microscopy ou SFM, em meados da década de 80 força, (BINNING; QUATE; GERBER, 1986). Esses dois tipos foram consolidados em uma classe denominada microscopia de varredura por sonda, Scanning Probe *Microscopy* ou SPM, utilizando um mesmo aparato técnico instrumental diferenciadas entre si pelo do tipo de interação monitorada entre a sonda e a amostra.

Até então, informações em comprimento de escala na ordem de frações de mícron eram somente acessíveis usando técnicas indiretas, tais como difração de raio-X e elétrons, ou com microscopias eletrônicas que operam sob alto vácuo e requerem amostras condutoras. Nessa sentido, as diferentes modalidades de SPM deram uma enorme contribuição, expandindo a faixa de aplicação das técnicas microscópicas, e sem apresentar restrições quanto ao tipo de amostra, permitindo ainda realizar estudos em diversos meios, tais como em ambiente controlado, ar, líquidos e em alto vácuo. Podem ainda fornecer informações valiosas sobre diferentes tipos de propriedades locais, com resolução espacial 3D na escala

nanométrica (Figura 1.1), além de realizar deslocamentos em escala atômica, abrindo caminho para a nanolitografia.



Figura 1.1. Resolução espacial de algumas técnicas microscópicas.

Nos microscópios de varredura por sonda estão presentes alguns pontos básicos em comum:

- 1. Uma sonda fina (ponta) interage com a superfície da amostra;
- A ponta permite sondar as propriedades físicas, locais, da amostra. A interação ponta-amostra é muito sensível a pequenas mudanças na separação ponta-amostra;
- Um sistema de varredura, ou "scanner", permite realizar deslocamentos da ponta nas direções X,Y, e Z com precisão de frações de Å;
- 4. Um sistema preciso de realimentação controla a distância ponta-amostra;

Eles possuem:

- 1. Alta resolução vertical (≤0,1nm);
- Alta resolução lateral (~1nm);
- Possibilidade de trabalhar em interfaces sólido-líquido, ou seja, em superfícies em seu estado nativo ou em contacto com líquido;
- 4. Característica levemente ou não invasiva;
- 5. Pouca ou nenhuma necessidade de preparo da amostra.

Uma das grandes vantagens da SPM, se comparado ao microscópio eletrônico de varredura ou microscópio eletrônico de transmissão, é a possibilidade de investigar uma amostra fora do vácuo, ou seja, em ar ou solução. Com isto, não somente a visualização de estruturas, mas também processos dinâmicos que ocorrem em escala de tempo que varia de alguns segundos a vários dias podem ser monitorados.

Um SPM é composto basicamente por três partes:

- A sonda;
- Um sistema de varredura "scanner";
- Um sistema que detecta a interação;

Os dois últimos são controlados por um computador pessoal (PC), e a sonda utilizada é escolhida em função da modalidade a ser empregada. Em todos microscópios de varredura por sonda, um sistema de varredura piezoelétrico "*scanner*" comporta-se com um estágio de posicionamento extremamente fino capaz de mover a ponta sobre a amostra. O sistema eletrônico de um SPM move o scanner em um padrão de deslocamento como mostra a figura 1.2.



Figura 1.2. Movimento do "scanner" durante aquisição da imagem.

O scanner se move ao longo primeira linha de varredura (direção X), e volta. Então o scanner se desloca com um passo (*pixel*) na direção perpendicular (direção Y) para a segunda linha de varredura, e se move ao longo dela e volta; então, segue para terceira linha e assim por diante. Enquanto o scanner está se movendo ao longo de cada linha de varredura rápida (direção X), as informações das interações ponta-amostra são armazenados em intervalos igualmente espaçados (*pixel*), e dessa forma permitem gerar uma imagem 3D a partir dos dados registrados nas direções X,Y, e Z. Normalmente o número de pontos por linha, *pixel*, varia de 128 a 512, enquanto o comprimento de varredura da imagem, L, varia de dezenas de Á para acima de 100μm. A imagem é uma rede quadrada de medidas (pontos de dados). A aquisição de dados, linha por linha, implica em um tempo longo de aquisição se comparado com os microscópios eletrônicos. Estes permitem inspecionar áreas relativamente grandes, com certa rapidez e por este motivo são mais adequados para análises de rotina.

Em microscopia de varredura por força, SFM, a interação ponta-amostra normalmente é monitorada através de um sistema de detecção ótico, como ilustrado na figura 1.3 em seu modo de operação mais comum, denominado de *modo de força constante*. As pontas de AFM integradas com armações (*cantilevers*) são deslocadas sobre a superfície da amostra, com auxilio do *scanner* controlado através do sistema eletrônico do SPM (controlador). Durante o deslocamento da ponta sobre a superfície ocorrem variações na interação ponta-amostra, e são monitoradas por meio de um fotodetector que detecta as variações da deflexão de um feixe de laser incidente na extremidade do *cantilever*. Nas diversas modalidades da SFM operando sob o *modo de força constante*, a deflexão monitorada deve ser mantida constante durante a varredura de forma a manter constante a interação

ponta-amostra, ou seja, a força. O controlador do SPM através de um sistema de realimentação mantém a força constante (*set-point*), deslocando o *scanner* na direção Z de forma a manter a deflexão constante a cada ponto (x,y) da imagem. Com os dados armazenados em cada ponto (x,y), e associados ao deslocamento em Z necessário para manter a força constante, forma-se a imagem da superfície em 3D.



Figura 1.3. Esquema de operação de SFM no modo de força constante.

As diversas modalidades existentes em SFM são diferenciadas pelo tipo de interação ponta-amostra. Quando forças de van der Waals estão envolvidas, as principais técnicas de SFM são conhecidas como: AFM de contato, (BINNING; QUATE; GERBER, 1986) AFM de não contato e AFM de contato intermitente.

Na AFM de contato, a ponta e amostra estão em contato físico sob um regime de interação repulsiva, onde a forte repulsão existente entre as nuvens da camada eletrônica dos átomos da ponta e da amostra predomina para distâncias da ordem de Å (Figura 1.4) Durante o deslocamento da ponta sobre a superfície, as variações da força no decorrer de seu percurso provocam mudanças na inclinação do cantilever, seja para cima ou para baixo, devido ao aumento ou redução da interação repulsiva. As inclinações do cantilever em seu trajeto são detectadas através das variações em sua deflexão, e controladas pelo sistema de realimentação. Os deslocamentos realizados na direção Z do scanner, para manter a força constante (*set-point*), a cada ponto (x,y) da superfície são armazenados para gerar a topografia da amostra analisada. A ordem de grandeza da força utilizada depende das propriedades do *cantilever*, e das condições nas quais são realizadas as medidas, podendo variar nas escalas de nN a μ N.



Figura 1.4. Curva de força versus distância entre a ponta do AFM e a amostra.

Em função da elevada proximidade da ponta em relação à amostra, o AFM de contato apresenta a maior resolução lateral, podendo alcançar resolução atômica, além da alta resolução vertical proporcionada pelo sistema ótico de detecção, que permite monitorar variações de altura na ordem de frações de Å. Contudo, ao deslocar a ponta em contato com a amostra, em sua direção de varredura rápida, podem ocorrer deformações ou mesmo alterações na superfície da amostra, devido à forte interação repulsiva presente, o que pode levar a uma deterioração tanto da amostra como da imagem, em função da contaminação da ponta pela amostra

danificada. Situações como essa podem ocorrer mais facilmente para filmes finos, biomoléculas, células, polímeros e de uma forma geral, para sistemas delicados e frágeis.

Essa restrição do AFM de contato pôde ser superada com o AFM de não contato, onde a ponta não entra em contato com a amostra. Ao contrário do AFM de contato, o AFM de não contato opera sob um regime de interação atrativa. (Figura 1.4) Para isso, um mecanismo adicional composto por um cristal piezoelétrico é utilizado para fazer o cantilever oscilar próximo da sua freqüência de ressonância. Ao aproximar a ponta oscilante da superfície, as forças atrativas começam a atuar promovendo alterações na amplitude, fase e freqüência da oscilação do cantilever. De modo semelhante ao AFM de contato, as variações de amplitude e/ou fase são monitoradas por meio do sistema de detecção ótico, e através do sistema de realimentação a amplitude ou fase é mantido constante em função do set-point (força) selecionado. O deslocamento realizado em Z pelo sistema de realimentação, de forma a manter o set-point, a cada ponto (x,y) da superfície da amostra são armazenados, tornando possível gerar a topografia da amostra. Em comparação ao AFM de contato, este modo perde em resolução lateral e velocidade de aquisição. Entretanto, por não entrar em contato físico com a amostra e operar com forças da ordem de pN, esta modalidade é a mais adequada para sistemas delicados (*soft*s).

Entre esses dois extremos temos o AFM de contato intermitente, que compartilha algumas características em comum com os mesmos (GARCIA; PEREZ, 2002). Neste modo de operação, o cantilever oscila próximo da sua freqüência de ressonância, e em sua máxima amplitude de oscilação a ponta entra em contato com a amostra. De forma semelhante aos outros modos, a amplitude de oscilação é monitorada por meio do sistema de detecção ótico e mantida constante através do

set-point (força) acoplado ao sistema de realimentação. O deslocamento realizado em Z pelo sistema de realimentação é armazenado a cada ponto (x,y) da superfície, para gerar a topografia da amostra. Nesta modalidade é possível operar tanto em regime atrativo como em regime repulsivo de interação, e por este motivo a ordem de grandeza das forças envolvidas pode variar de pN a µN. (Figura 1.4) Em relação ao AFM de não contato, este modo apresenta maior resolução lateral, porém apresenta uma velocidade de aquisição menor do que AFM de contato. O modo AFM de contato intermitente também é conhecido como TappingMode SFM. Neste modo, além de obter a topografia da amostra, uma outra aplicação é aquisição da imagem de contraste de fase, sendo um método sensível a variações de composição e propriedades na superfície da amostra. Este método opera simultaneamente durante a aquisição da topografia; deste modo, no decorrer do deslocamento da ponta sobre a amostra, a defasagem de fase entre a oscilação do cantilever em relação ao atuador piezoelétrico é monitorada e armazenada a cada ponto x,y da superfície. Através deste método é possível detectar diferentes fases de revestimentos, blendas poliméricas, materiais compósitos, ou seja, regiões com diferentes composições e/ou propriedades físicas são passíveis de serem identificadas ou diferenciadas.

Entretanto, a maior parte dos estudos efetuados em nosso laboratório foram realizados com a técnica MACMode SFM (HAN; LINDSAY; JING, 1996; LANTZ et al., 1999) que é semelhante ao TappingMode SFM. A diferença existente entre estes dois modos está na forma pela qual o cantilever é colocado a oscilar em sua freqüência de ressonância. No TappingMode SFM a freqüência de ressonância do cantilever é obtido através de um sistema oscilante composto por um cristal piezoelétrico (PZT), enquanto no MACMode SFM um cantilever, com revestimento

magnético em sua parte superior denominado MACLever, é posto a oscilar em sua freqüência de ressonância através de um campo magnético oscilante. (Figura 1.5)



Figura 1.5. Mecanismos de excitação do cantilever em TappingMode SFM (a) e MACMode SFM (b).

O controle externo da freqüência de ressonância por um campo magnético permite um controle preciso da amplitude de oscilação, e conseqüentemente possibilita operações com baixas amplitudes de oscilação e baixos *set-points* (forças). O uso de cantilevers com baixa constante de mola permite minimizar os danos da amostra, além de manter a integridade da ponta, e desta forma proporcionando uma resolução maior sob estas condições. (HAN et al., 1997; HAN; LINDSAY; JING, 1996)

O microscópio de varredura por tunelamento STM utiliza o mesmo sistema de varredura (*scanner*), porém a ponta utilizada neste caso é condutora, feita de metais como tungstênio ou Platina/Irídio. Nesta técnica aplica-se um potencial entre ponta e amostra, e quando a distância entre a extremidade da ponta metálica e amostra se aproxima de 10 Å ocorre passagem de uma corrente de tunelamento entre a ponta e amostra. Ao operar no *modo de corrente constante*, o sistema de realimentação mantém a corrente de tunelamento no mesmo valor, durante o deslocamento da ponta sobre a superfície da amostra. Os deslocamentos em Z realizados pelo sistema de realimentação, para manter constante a corrente de tunelamento, são

armazenados e associados a cada ponto (x,y) da superfície, tornando possível gerar a imagem 3D da amostra.

Várias outras modalidades existem na SFM. Podemos citar o modo de Força Pulsado PFM, e o JumpingMode, baseados no AFM de contato, onde além de fornecer informações topográficas é possível mapear regiões com diferentes propriedades, como adesão e dureza (KROTIL et al., 1999; MORENO-HERRERO et al., 2000). Outra modalidade baseada no AFM de contato é o AFM condutivo, que permite detectar regiões de condutividade diferentes, simultaneamente com a aquisição da imagem topográfica (CUI et al., 2002; LEATHEMAN et al., 1999). Em microscopia de força química (CFM), a ponta é modificada quimicamente de forma a identificar ou mapear regiões de composições químicas diferentes, seja através de forças de adesão ou fricção. (NOY; VEZENOV; LIEBER, 1997; TAKANO et al., 1999) Explorando de forma adequada essa abordagem, é possível detectar biomoléculas, proteínas, e interações antígeno - anticorpo (ALLISON; HINTERDORFER; HAN, 2002; EBNER et al., 2005; HINTERDORFER et al., 1996).

Outras técnicas de SFM permitem mapear campos elétricos e magnéticos na superfície da amostra, como os modos de Microscopia de Força Elétrica EFM e Microscopia de Força Magnética MFM, que são baseadas em AFM de Não Contato. (DRAKE et al., 1993; GALEMBECK et al., 2001; STERN et al., 1988; SUZUKI et al., 1998). Além das modalidades de microscopia SPM citadas acima, existem a Microscopia de Força Lateral (LFM) (SUGIMURA; NAKAGIRI, 1997), Nanolitografia, Microscopia de Modulação de Força (FMM), (MAIVALD et al., 1991) Microscopia de varredura térmica TSM, Microscopia de varredura por capacitância SCM, (ROLAND WISENDANGER; HANS-JOACHIN GÜNTHERODT, 1995) e microscopia óptica de campo próximo NSOM (BARBARA; ADAMS; CONNOR, 1999)

Em função da enorme variedade de técnicas em SPM, existem no mercado cantilevers com diferentes propriedades, com pontas de dimensões variadas, adequadas para cada modalidade. Em Microscopia de Varredura por Força SFM, os cantilevers normalmente são de silício ou nitreto de silício, de diferentes dimensões e formas. As formas mais comuns são do tipo triangular ou retangular. (Figura 1.6) Na extremidade livre do cantilever é onde se localiza a ponta que pode ter uma geometria piramidal ou cônica.



Figura 1.6. Dois tipos de cantilevers diferentes: triangular (esquerda) e retangular (direita)

1.2 Artefatos

Em princípio todas as técnicas acima citadas podem operar em líquidos, sendo uma grande vantagem com relação às microscopias eletrônicas; entretanto, realizar estudo *in situ* nem sempre é simples. Um problema comum que ocorre durante aquisição de imagens em SFM, e pode surgir mais facilmente em solução, é a contaminação da ponta pela amostra. Em alguns casos isso pode ser reconhecido de forma simples, ao se constatar na imagem estruturas duplicadas em uma determinada direção, normalmente conhecido de efeito de ponta dupla ou múltipla. (Figura 1.7)

Há situações, em que mesmo usando a técnica adequada para um determinado tipo de amostra, podem ocorrer modificações na superfície analisada, caso a força aplicada seja muito elevada. (Figura 1.8) Outros artefatos comuns em

SFM que ser decorrentes do ajuste inadequado do sistema de realimentação e de efeitos não lineares do sistema de varredura (*scanner*).



Figura 1.7. Imagem topográfica obtida por MACMode SFM de agregados de complexos metálicos preparados por *drop-casting* sobre mica. Imagem sem (esquerda) e com efeito de dupla ponta (direita).



Figura 1.8. Imagem topográfica obtida por TappingMode SFM de um filme de 10 camadas sobre mica. A seta indica a região central de uma varredura realizada anteriormente, nota-se facilmente a área quadrada menor produzida pela elevada interação entre ponta-amostra.

Uma forma de ilustrar o intervalo de trabalho de um sistema de varredura *scanner* associado a uma determinada ponta pode ser obtido com o critério utilizado por Griffith. (GRIFFITH; GRIGG, 1993) Para isto são necessárias as especificações da ponta, como raio e ângulo lateral em sua extremidade, e do scanner, como intervalo de deslocamento e sensibilidade nas direções verticais e horizontais. Cantilevers normalmente utilizados com o MACMode SFM, possuem pontas de raio nominal \leq 7m para MACLevers Tipo II e \leq 10nm para MACLevers Tipo I, e um ângulo lateral em sua extremidade de 20°, tendo um perfil de resposta mostrado no gráfico da figura 1.9.



Figura 1.9. Resolução vertical e lateral do MACMode SFM utilizando um *scanner* pequeno com MACLever Tipo II (linha contínua) e/ou MACLever Tipo I (linha tracejada).

No gráfico da figura 1.9 o polígono formado delimita a região de trabalho para o conjunto *scanner* e MACLever tipo II (linha continua). Para qualquer ponto no interior do polígono a topografia da superfície pode ser caracterizada dentro das especificações do sistema utilizado, entretanto caso alguma característica da amostra esteja fora da região delimitada pelo polígono, as dimensões obtidas estão sujeitas a erros cada vez maiores quanto mais afastados da zona de trabalho do sistema. Ao utilizar o *scanner* com MACLevers tipo I (linha tracejada) ocorre uma diminuição da área de trabalho, pelo fato de seu raio nominal ser um pouco maior ~10nm. (Figura 1.9) Entretanto caso a interação ponta-amostra seja baixo o suficiente, de tal forma que diminua o raio efetivo de contato com a amostra, a resolução pode aumentar deslocando a linha tracejada em direção a linha continua, no caso especifico do MACLever tipo I. Resolução alta e inesperada pode ser explicada por este motivo; como exemplo, já foi reportado uma resolução de 5 nm com uma ponta de raio nominal de 50 nm usando o MACMode SFM. (HAN; LINDSAY; JING, 1996)

1.3 Ilustração de aplicações

A seguir são ilustradas algumas aplicações das técnicas de SFM. O primeiro exemplo é a imagem da Figura 1.10, que obtivemos por AFM de contato, onde é possível observar as trilhas do CD gravável (CDR) relativamente planas, não apresentando depósitos ou contaminações, indicando que a remoção da película protetora do CDR foi efetuada com êxito. Neste caso em especial, as trilhas estão recobertas por ouro e tem sido utilizados como eletrodos na elaboração de sensores. (QUINTINO et al., 2005)



Figura 1.10. Imagem topográfica obtida por AFM de contato de um CDR.



Figura 1.11. Imagem topográfica obtida por MACMode SFM de tecido cristalino saudável de um coelho da região do córtex.

Análises de tecidos relativamente espessos podem ser realizados sem a necessidade de um preparo elaborado para análises em SFM, e como exemplo é apresentada a imagem de um tecido cristalino saudável de coelho através do MACMode SFM, por nós obtido. (Figura 1.11) O arranjo regular das células no tecido evidencia nenhuma ou pouca degradação devido ao processo de corte, além de indicar a inexistência de danos que poderiam ser provocados alguma doença que altere sua estrutura e padrão regular observado. (ANTUNES et al., 2007)

Em grande parte, as análises se restringem em obter a topografia, entretanto existem situações onde a imagem de contraste de fase obtidos por TappingMode SFM e MACMode SFM podem ser úteis. No próximo exemplo as imagens foram realizadas em solução tampão Hepes 5mM com o MACMode SFM. A superfície neste caso é formada por uma monocamada lipídica composta por uma menor fração por cardiolipina. As imagens topográficas são dominadas por grânulos e conforme pode ser observado na imagem de contraste de fase não apresenta regiões muito escuras ou claras indicando que sua composição é relativamente homogênea. (Figura 1.12 superior) Em uma solução tampão Hepes 5mM contendo citocromo C 100nM, a imagem de contraste de fase indica a formação de domínios (regiões escuras) que não estão relacionados com as variações na imagem topográfica. (Figura 1.12. inferior). Variações de alturas muito grandes não foram observadas nas regiões escuras que foram identificadas através da imagem de contraste de fase. Isto evidencia um processo de intercalação do citocromo C na camada lipídica.

As imagens de AFM apresentadas neste capítulo são exemplos de casos de estudos realizados em colaboração com outros laboratórios.

17


Figura 1.12. Imagens topográficas (esquerda) e de contraste de fase (direita) obtidas por MACMode SFM em solução tampão Hepes 5mM sobre camadas lipídicas na ausência (acima) e na presença de citocromo C em concentração de 100nM (abaixo).

1.4 Referências bibliográficas

Allison DP, Hinterdorfer P, Han W. Biomolecular force measurements and the atomic force microscope. Curr Opin Biotechnol 2002; 13:47-51.

Antunes A, Gozzo FV, Nakamura M, Safatle AMV, Morelhao SL, Toma HE et al. Analysis of the healthy rabbit lens surface using MAC Mode atomic force microscopy. Micron 2007; 38(3):286-290.

Barbara PF, Adams DM, Connor DB. Characterization of organic thin film materials with near-field scanning optical microscopy (nsom). Annu Rev Mater Sci 1999; 29:433-469.

Binning G, Quate CF, Gerber Ch. Atomic Force Microscope. Physical Review Letters 1986; 56(9):930-933.

Binning G, Rohrer H, Gerber Ch, Weibel E. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. Physical Review Letters 1982; 49(1):57-61.

Cuberes MT, Schlittler RR, Gimzewski JK. Room Temperature supramolecular repositioning at molecular interfaces using STM. Surface Science 1997; 371:231.

Cui XD, Zarate X, Tomfohr J, Sankey OF, Primak A, Moore AL et al. Making electrical contacts to molecular monolayers. NANOTECHNOLOGY 2002; 13:5-14.

Drake B, Giles R, Cleveland JP, Manne S, Hansma PK, Maivald P et al. Noncontact force microscopy in liquids. Appl Phys Lett 1993; 63(5):617-618.

Ebner A, Kienberger F, Stroh GKCM, Kamruzzahan MGAS, Wildling L, Johnson WT et al. Localization of Single Avidin-Biotin Interactions Using Simultaneous Topography and Molecular Recognition Imaging. ChemPhysChem 2005; 6:897-900.

Galembeck F, Costa CAR, Galembeck A, Silva MDVM. Supramolecular ionics: electric charge partition within polymers and other non-conducting solids. An Acad Bras Cienc 2001; 73(4):495-510.

Garcia R, Perez R. Dynamic atomic force microscopy methods. Surf Sci Rep 2002; 47:197-301.

Griffith JE, Grigg DA. Dimensional metrology with scanning probe microscopes. J Appl Phys 1993; 74(9):R83-R109.

Han W, Dlakic M, Zhu YJ, Lindsay SM, Harrington RE. Strained DNA is kinked by low concentrations of Zn(II). Proc Natl Acad Sci USA 1997; 94:10565-10570.

Han W, Lindsay SM, Jing T. A magnetically driven oscillating probe microscope for operation in liquids. Appl Phys Lett 1996; 69(26):4111-4113.

Hinterdorfer P, Baumgartner W, Gruber HJ, Schilcher K, Schindler H. Detection and localization of individual antibody-antigen recognition events by atomic force microscopy. Proc Natl Acad Sci USA 1996; 93:3477-3481.

Krotil HU, Stifter T, Waschipky H, Weishaupt K, Hild S, Marti O. Pulsed Force Mode: a New Method for the Investigation of Surface Properties. Surf Interface Anal 1999; 27:226-340.

Lantz M, Liu YZ, Cui XD, Tokumoto H, Lindsay SM. Dynamic Force Microscopy in Liquid. Surf Interface Anal 1999; 27:354-360.

Leatheman G, Durantini EN, Gust D, Moore TA, Moore AL, Stone S et al. Carotene as a Molecular Wire: Conducting Atomic Force Microscopy. Journal of Physical Chemistry B 1999; 103(20):4006-4010.

Maivald P, Butt HJ, Gould SAC, Prater CB, Drake B, Guriey JA et al. Using force modulation to image surface elasticities with the atomic force microscope. NANOTECHNOLOGY 1991; 2:103-106.

Moreno-Herrero F, Pablo PJ, Colchero J, Gomez-Herrero J, Baro AM. The role of shear forces in scanning force microscopy: a comparison between the jumping mode and tapping mode. Surf Sci 2000; 453:152-158.

Noy A, Vezenov DV, Lieber CM. Chemical force microscopy. Annu Rev Mater Sci 1997; 27:381-421.

Quintino MDSM, Winnischofer H, Nakamura M, Araki K, Toma HE, Angnes L. Amperometric sensor for glucose based on electrochemically polymerized tetraruthenated nickel-porphyrin. Analytica Chimica Acta 2005; 539(1-2):215-222.

Roland Wisendanger, Hans-Joachin Güntherodt. Scanning tunneling microscopy II : further applications and related scanning techniques. 2 ed. Berlin: Springer, 1995.

Rosei F, Schunack M, Jiang P, Gourdon A, Lægsgaard E, Stensgaard I et al. Organic Molecules Acting as Templates on Metal Surfaces. Science 2002; 296:455.

Stern JE, Terris BD, Mamin HJ, Rugar D. Deposition and imaging of localized charge on insulator surfaces using a force microscope. Appl Phys Lett 1988; 53(26):2717-2719.

Sugimura H, Nakagiri N. AFM lithography in constant current mode. NANOTECHNOLOGY 1997; 8:15.

Suzuki H, Tanaka T, Sasaki T, Nakamura N, Matsunaga T, Mashiko S. High-Resolution MFM images of a Magnetic Particle Chain Extracted From Magnetic Bacteria AMB-1. Jpn J Appl Phys Part 2 1998; 37(11A):1343.

Takano H, Kenseth JR, Wong SS, Brien JC, Porter MD. Chemical and Biochemical Analysis Using Scanning Force Microscopy. Chem Rev 1999; 99(10):2845-2890.

Toma HE. O Mundo Nanométrico: a dimensão do novo século. Sao Paulo-SP: Oficina de Textos, 2004.

2 Objetivos

Esta tese é voltada para a utilização da Microscopia de Varredura por Sonda, principalmente SFM, em diversas modalidades, como ferramenta complementar de investigação de uma grande diversidade de sistemas do Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia, da USP.

Com a aquisição de um equipamento capacitado para várias modalidades de trabalho, através do Instituto de Milênio de Materiais Complexos (2001-2004), nosso foco inicial foi a implantação do Laboratório de Microscopia SPM em 2004, desde a infraestrutura física, até a adaptação das ferramentas de apoio, como os equipamentos de *spin-coating*, de atmosfera controlada, e da câmara limpa com fluxo laminar. Ao mesmo tempo, foi dada seqüência ao nosso processo de aprendizagem, desde o nosso primeiro contacto com a técnica através do curso de pós-graduação com a Profa. Maria Cecília Barbosa da Silveira Salvadori do Instituto de Física da USP, e depois através da contínua troca de informações com especialistas da antiga *Molecular Imaging*, e pesquisadores no país. Posteriormente, foram treinados outros pesquisadores do grupo, e os serviços foram ampliados para outros interessados do Instituto de Química, e de empresas.

Dada a complexidade dos sistemas investigados pelo Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia, não foi nossa intenção aprofundar nos mecanismos que regulam a formação e a topografia ou morfologia dos filmes, além do fato de que os mecanismos mais complexos ainda permanecem pouco compreendidos. Os processos mais simples, associados à formação de grãos por meio de deposição aleatória de partículas, já contam com modelos físicos relativamente robustos, que podem ser acessados por meio de programas específicos, e desta forma, serem trabalhados de forma conveniente. Nesse contexto, foi feita a análise dos filmes moleculares gerados por *dip-coating*, utilizando os modelos físicos disponíveis.

A maior parte do trabalho envolveu a caracterização topográfica das espécies em interfaces preparadas por diversos métodos normalmente empregados na elaboração de dispositivos e sensores, tais como *drop-casting*, *dip-coating*, automontagem eletrostática (ELSA), além de modificações químicas e eletroquímicas na superfície pré-formada. Detalhes da distribuição, forma, e dimensões das estruturas obtidas em cada método foram perseguidos, buscando uma melhor compreensão, ou então, verificar quais fatores influenciam em sua formação. Entretanto, o detalhamento de cada sistema seria impraticável, e por isso, nosso escopo ficou limitado à investigação e interpretação das imagens topográficas obtidas através da SPM.

Finalmente, uma nova abordagem na área SPM foi explorada, baseada na utilização de cantilevers magnéticos como sensores de massa, na faixa de picograma.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os solventes e reagentes utilizados, todos de grau analítico e suas respectivas procedências, estão relacionados nas seguintes sub-seções.

3.1.1 Solventes

Acetonitrila – Carlo Erba

Metanol – Carlo Erba

2,2,2-Trifluoretanol - Fluka

Dimetilsulfóxido – Sigma

Tolueno – Synth

Soluções aquosas foram preparadas com água desionizada em sistema da Millipore[®] Milli-Q system (R> 18MΩ.cm).

3.1.2 Reagentes

Fulereno – Sigma Cisteamina – Aldrich *Calf Thymus*-DNA – Sigma Ácido fosfórico – Merck Ácido Sulfúrico – Merck Ftalocianina tetrassulfonada de cobre (II) (CuTSPc) – Aldrich Tetrafenilporfirina sulfonada base-livre (H₂TPPS) – Aldrich Os estudos de sistemas supramoleculares envolveram a utilização de uma gama de diferentes tipos de complexos metálicos e supermoléculas provenientes de trabalhos em colaboração no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia (LQSN), da USP. Deste modo, detalhes do procedimento de síntese e caracterização dos compostos produzidos pelos colegas do grupo de pesquisa podem ser encontrados na literatura, e serão indicados conforme forem mencionados.

3.1.3 Complexos metálicos

Boa parte dos sistemas estudados são derivados de complexos de rutênio, tais como complexos de rutênio polipiridina [Ru(bipy)₂Cl]⁺ (SULLIVAN; SALMON; MEYER, 1978) e clusters trigonais de rutênio (Figura 3.1) (ALEXIOU; DOVIDAUSKAS; TOMA, 2000; BAUMANN et al., 1978; TOMA et al., 2001).



Figura 3.1. Representação estrutural do complexo de rutênio $[Ru(bipy)_2Cl_2]$ (esquerda) e do cluster trigonal de rutênio $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(CH_3OH)]PF_6$ (direita).

Dentro da classe de complexos constituídos por clusters trigonais de rutênio, foram avaliados os compostos $[Ru_3O(CH_3COO)_6(pic)_2(NO)]PF_6$ (TOMA et al., 2005) e $[Ru_3O(CH_3COO)_6\{(4,4`-bipy)Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2\}_3](PF_6)_4$ (Figura 3.2) (TOMA; ALEXIOU, 1995), como também clusters associados ao ligante multi-ponte 1,4-bis[2-(4-piridil-)etenil]bezeno (BPEB) (AMOROSO et al., 1995; HECK, 1982) representados na Figura 3.3 (TOMA et al., 2004a)



Figura 3.2. Representação estrutural dos clusters $[Ru_3O(CH_3COO)_6(pic)_2(NO)]PF_6$ (esquerda) e $[Ru_3O(CH_3COO)_6(4,4) - bipy)Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2]_3](PF_6)_4$ (direita).



Figura 3.3. Representação estrutural do ligante 1,4-bis[2-(4-piridil-)etenil]bezeno BPEB, e dos complexos {[$Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2$](BPEB)}PF_6 e {[$Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2$]_2BPEB}(PF_6)_2.

A associação do ligante BPEB ao complexo [Ru(bipy)₂Cl]⁺ leva à formação de outro conjunto de sistema, que também foi estudado no laboratório (Figura 3.4) (TOMA et al., 2004b)



Figura 3.4. Representação estrutural dos complexos {[Ru(bipy)₂Cl](BPEB)}PF₆ e {[Ru(bipy)₂Cl]₂(BPEB)}(PF₆)₂.

Outros tipos de complexos metálicos, diferentes dos mencionados anteriormente também foram utilizados, como é o caso do complexo de Ferro [Fe(Br-ph-terpy)₂](PF₆)₂ (Figura 3.5) (TOMA et al., 2006).



Figura 3.5. Representação do complexo de ferro [Fe(Br-ph-terpy)₂](PF₆)₂.

3.1.4 Supermoléculas

Sistemas criados por processos de automontagem coordenativa de complexos metal-orgânicos a diferentes tipos de macrocíclicos (Figura 3.6) (KALYANASUNDARAM, 1984; TOYAMA, 1998; WOHRLE et al., 1985) também foram analisados no laboratório.

A polimetalação de porfirinas base-livre, $H_2(4-TPyP)$ e $H_2(3-TPyP)$ (Figura 3.6), com clusters trigonais de rutênio e complexos de platina [Pt(bipy)Cl]⁺ dão

origem à dois conjuntos de supermoléculas distintos como as porfirinas tetraclusters, 4TCP e 3TCP (Figura 3.7) (FORMIGA, 2005; SILVA, 1997; TOMA; ARAKI; SILVA, 1998), e as porfirinas tetraplatinadas H₂(3-TPtP) (Figura 3.8).(NAUE, 2006)



Figura 3.6. Representação estrutural de alguns macrocíclicos utilizados como unidades de montagem molecular (onde M=2H⁺, Cu^{2+} , Co^{3+} ou Fe³⁺).



Figura 3.7. Representação estrutural das supermoléculas 4TCP e 3TCP.



H₂(3-TPtP)



Uma outra espécie dentro da classe de porfirinas base-livre supermoleculares analisada em laboratório foi a H₂(3-TRP) (Figura 3.9) (MAYER, 2005; MAYER et al., 2005) formada através da associação de complexos de rutênio [Ru(bipy)₂Cl]⁺ à porfirina base-livre H₂(3-TPyP) (Figura 3.6).

A troca de porfirinas base-livre $H_2(3-TPyP)$ por metaloporfirinas M(3-TPyP) e M(4-TPyP) (Figura 3.6) no processo de polimetalação com complexos de rutênio $[Ru(bipy)_2CI]^+$ permite a obtenção de um novo conjunto de supermoléculas derivadas de metaloporfirinas como por exemplo Co(III)(3-TRP) (MAYER; TOMA; ARAKI, 2006) e Fe(III)(3-TRP) (MAYER et al., 2006) (Figura 3.9). Enquanto a porfirina CoTCP é resultado da associação de uma porfirina Co(4-TPyP) com clusters de rutênio (Figura 3.10) (ARAKI et al., 2001; DOVIDAUSKAS, 2001).



Figura 3.9. Representação estrutural de uma supermolécula M(3-TRP) (onde M=2H⁺,Co³⁺ ou Fe³⁺).





Os estudos realizados no laboratório não se limitaram somente a supermoléculas derivadas de porfirinas. O mesmo procedimento utilizado na obtenção de derivados de porfirinas foi adotado para a porfirazina, gerando, por exemplo, a porfirazina base-livre H₂TPyPz e a metaloporfirazina CuTPyPz (Figura 3.6) e suas supermoléculas tetrarrutenadas, como H₂TRPz e CuTRPz (Figura 3.11) (TOYAMA, 1998; TOYAMA et al., 1998; TOYAMA, 2003).



Figura 3.11. Representação estrutural da supermolécula MTRPz (onde M=2H⁺ ou Cu²⁺).

3.1.5 Nanopartículas

As nanopartículas de ouro estabilizadas com citrato (BONIFACIO, 2006; TURKEVICH; STEVENSON; HILLIER, 1951), e as nanopartículas magnéticas funcionalizadas com aminopropiltrimetoxissilano foram obtidas seguindo métodos descritos na literatura. (YAMAURA et al., 2004)

3.2 Equipamentos

A maioria das imagens foram adquiridas com um microscópio PicoSPM I (*Molecular Imaging*) acoplado a um controlador PicoScan 2100 para os modos de AFM de contato. Para operar no modo AFM Condutivo, um acessório adicional entre o microscópio PicoSPM I e o controlador PicoScan 2100 foi necessário. Entretanto para operar nas modalidades AC de microscopia de varredura por força (SFM), tais como MACMode SFM, TappingMode SFM, e MFM, o controlador adicional MACMode[™] era conectado entre o microscópio e o controlador PicoScan 2100. Somente algumas imagens foram registradas no modo AFM de não-contato com um microscópio Topometrix Discover e foram obtidas por Carlos A.R. Costa do laboratório do Professor Fernando Galembeck (IMMC / IQM-Unicamp), quando o equipamento de SPM ainda não era disponível em nosso Laboratório.

Na maior parte das medidas de AFM realizadas em condições ambiente, e utilizando o Modo MAC, foram preferencialmente usados MAC Levers do tipo II $(k\sim2,8N/m; f \sim75kHz, Molecular Imaging)$. Para medidas de AFM Condutivo foi utilizado *cantilever* de Si com ponta recoberta com Pt/Ir ($k\sim0,2N/m$, Nanosensors), enquanto um *cantilever* de Si com ponta recoberta de filme de Co ($k\sim2,8N/m; f\sim75kHz$, Nanosensors) foi empregado para medidas de MFM.

Imagens de AFM de contato inicialmente foram obtidas com *cantilevers* de Si_3N_4 e posteriormente somente com *cantilevers* de Si (*k*~0,2N/m, *Nanonsensors*), devido à disponibilidade dos mesmos.

Os estudos de AFM *in-situ* foram realizados em uma cela líquida de Teflon (*Molecular Imaging*) operando no modo MAC, onde em alguns casos foram utilizados MAC Levers tipo II para medidas em solução aquosa, e MAC Levers Tipo I (0,6 < k < 1,75 N/m; 75 < f < 155 kHz) para medidas em dimetilssulfóxido.

O substrato comumente empregado nos estudos realizados foram sobre mica (*Ted Pella Inc.*), eletrodos de vidro condutor como SnO₂:F⁻ (*Pilkington TEC GlassTM*) ou óxido de estanho e índio (ITO, *Delta Technologies Ltd*). Para realizar medidas com a técnica STM, o substrato ideal é o grafite (HOPG), contudo, em função dos estudos iniciais serem realizados com mica, os trabalhos prosseguiram com este mesmo substrato por ser mais barato e devido a sua fácil disponibilidade para aquisição.

Quando era necessário realizar medidas SFM em condições diferentes daquela em condições ambiente e em solução foi utilizado a câmara PicoAPEX (*Molecular Imaging*) que permite efetuar estudos sob condições controladas.

Para controle do microscópio e aquisição de imagens foi utilizado software PicoScan 5.3.1 e versões mais recentes (*Molecular Imaging*). O tratamento e análise das imagens adquiridas foi realizado com software Gwyddion (desenvolvido por David Nečas e Petr Klapetek) disponível no sítio http://gwyddion.net

A quantidade de pontos por linhas (*pixels*) foi ajustada conforme a necessidade de resolução, para identificar os domínios topográficos observados, entretanto ficava entre 256 a 512 *pixels*.

Para aquisição de imagens com área maior que $6\mu m^2$ empregou-se o *scanner* grande com um ajuste de velocidade de varredura abaixo de 0,5 Hz para o MACMode SFM e velocidade de varredura em torno de 1Hz para as modalidades AFM de contato. Enquanto para áreas menores que $6\mu m^2$ foi utilizado *scanner* pequeno com uma velocidade de varredura em torno de 1Hz para o MACMode SFM e 2Hz para as modalidades AFM de contato.

Durante as primeiras varreduras sobre a superfície da amostra no modo AFM de contato, operando no modo de força constante, o *setpoint* (força) era ajustado de forma a operar com a menor força possível, aplicada sobre a superfície em análise. Assim sendo não é possível especificar um valor fixo de *setpoint* para todas amostras, devido à força aplicada depender da interação ponta-amostra, que por sua vez depende da natureza da amostra analisada em questão, como também do tipo de *cantilever* empregado.

Para os modos AC de operação em SFM, operando no modo de força constante, o *setpoint* utilizado normalmente foi em torno de 70% da amplitude livre

da oscilação do *cantilever* próximo da sua freqüência de ressonância. Para o MFM foi acionado o modo *Interleave* com *Lift Scan Height* habilitado entre 50 e 100nm onde o campo magnético é mapeado monitorando a alteração na amplitude ou fase da oscilação do *cantilever*, próximo da sua freqüência de ressonância.

Nos estudos de cantilevers como sensores, os espectros de freqüência foram obtidos com 200 ou 400 pontos, enquanto a deflexão estática era registrada a cada segundo. A concentração de nanopartículas magnéticas era de 10⁻⁵mg/mL e o tempo de adsorção utilizado foi de 60 segundos. Para nanopartículas de ouro a concentração era de 10⁻⁸ mg/mL, e o tempo de adsorção foi cerca de 15 segundos.

3.3 Referências bibliográficas

Alexiou ADP, Dovidauskas S, Toma HE. Properties and applications of trinuclear ruthenium carboxylate clusters. Quimica Nova 2000; 23(6):785-793.

Amoroso AJ, Thompson AMWC, Maher JP, Mccleverty JA, Ward MD. Dinucleating, Trinucleating, and Tetranucleating Pyridyl Ligands Which Facilitate Multicenter Magnetic Exchange Between Paramagnetic Molybdenum Centers. Inorg Chem 1995; 34(19):4828-4835.

Araki K, Dovidauskas S, Winnischofer H, Alexiou ADP, Toma HE. A new highly efficient tetra-electronic catalyst based on a cobalt porphyrin bound to four mu(3)-oxo-ruthenium acetate clusters. Journal of Electroanalytical Chemistry 2001; 498(1-2):152-160.

Baumann JA, Salmon DJ, Wilson ST, Meyer TJ, Hatfiled WE. Electronic Structure and Redox Properties of the Clusters $[Ru_3O(CH_3CO_2)_6L_3]^{n+}$. Inorg Chem 1978; 17(12):3342-3350.

Bonifacio LD. Processos de Agregação e Fusão de Nanopartículas de Ouro: Uma abordagem Química [Dissertação]. São Paulo: Universidade de São Paulo; 2006.

Dovidauskas S. Química supramolecular de porfirino-clusters [Tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo; 2001.

Formiga ALB. Estudo teórico e experimental de estruturas supramoleculares obtidas com clusters trinucleares de rutênio e porfirinas [Tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo; 2005.

Heck RF. Palladium-Catalyzed Vinylation of Organic Halides. Organic Reactions 1982; 27:345-390.

Kalyanasundaram K. Photochemistry of Water-Soluble Porphyrins - Comparative-Study of Isomeric Tetrapyridyl(N-Methylpyridiniumyl)Porphyrin and Tetrakis(N-Methylpyridiniumyl)Porphyrins. Inorg Chem 1984; 23(16):2453-2459.

Mayer I. Obtenção e propriedades de meso-tetra(piridil)porfirinas supermoleculares e dos nanomateriais obtidos por montagem eletrostática camada por camada [Tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo; 2005.

Mayer I, Formiga ALB, Engelmann FM, Winnischofer H, Oliveira PV, Tomazela DM et al. Study of the spectroscopic and electrochemical properties of tetraruthenated porphyrins by theoretical-experimental approach. Inorganica Chimica Acta 2005; 358(9):2629-2642.

Mayer I, Nakamura M, Toma HE, Araki K. Multielectronic redox and electrocatalytic supramolecular films based on a tetraruthenated iron porphyrin. Electrochimica Acta 2006; 52(1):263-271.

Mayer I, Toma HE, Araki K. Electrocatalysis on tetraruthenated nickel and cobalt porphyrins electrostatic assembled films. Journal of Electroanalytical Chemistry 2006; 590(2):111-119.

Naue JA. Química Supramolecular de Tetrapiridilporfirinas Associadas a Complexos de Platina(II) [Tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo; 2006.

Silva EO. Síntese, espectroscopia e propriedades de uma porfirina-cluster supramolecular [Tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo; 1997.

Sullivan BP, Salmon DJ, Meyer TJ. Mixed Phosphine 2,2'-Bipyridine Complexes of Ruthenium. Inorg Chem 1978; 17(12):3334-3341.

Toma HE, Alexiou ADP. Nuclear-Magnetic-Resonance and Spectroelectrochemical Characterization of A Supramolecular Tetrameric Ruthenium Cluster. Journal of Chemical Research-S 1995;(4):134-135.

Toma HE, Alexiou ADP, Formiga ALB, Nakamura M, Dovidauskas S, Eberlin MN et al. A nitric oxide releaser based on the mu-oxo-hexaacetate-bis(4-methylpyridine)triruthenium nitrosyl complex. Inorganica Chimica Acta 2005; 358(10):2891-2899.

Toma HE, Araki K, Alexiou ADP, Nikolaou S, Dovidauskas S. Monomeric and extended oxo-centered triruthenium clusters. Coord Chem Rev 2001; 219:187-234.

Toma HE, Araki K, Silva EO. Synthesis and characterization of a novel dodecanuclear porphyrin ruthenium cluster. Monatshefte fur Chemie 1998; 129(10):975-984.

Toma SH, Bonacin JA, Araki K, Toma HE. Selective host-guest interactions on mesoporous TiO2 films modified with carboxymethyl-beta-cyclodextrin. Surface Science 2006; 600(19):4591-4597.

Toma SH, Nikolaou S, Tomazela DM, Eberlin MN, Toma HE. Synthesis, spectroscopy, tandem mass spectrometry, and electrochemistry of the linearly bridged mu-{trans-1,4-bis[2(4-pyridyl)ethenyl]-benzene}-{Ru3O(CH3COO)(6)(py)(2)} (2) cluster. Inorganica Chimica Acta 2004a; 357(8):2253-2260.

Toma SH, Uemi M, Nikolaou S, Tomazela DM, Eberlin MN, Toma HE. {trans,-1,4-bis[(4-pyridyl)ethenyl]benzene}(2,2 '-bipyridine)ruthenium(II) complexes and their supramolecular assemblies with beta-cyclodextrin. Inorg Chem 2004b; 43(11):3521-3527.

Toyama MM. Síntese e propriedades de supermoléculas de piridilporfirazinas polimetaladas [Dissertação]. São Paulo: Universidade de São Paulo; 1998.

Toyama MM. Contribuição a química supramolecular de 3,4-tetra(piridil)porfirazinas tetrarrutenadas [Tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo; 2003.

Toyama MM, Franco M, Catalani LH, Araki K, Toma HE. Spectroelectrochemical and photophysical properties of a (3,4-pyridyl)porphyrazine supermolecule containing four [Ru(bipy)(2)Cl](+) groups. Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry 1998; 118(1):11-17.

Turkevich J, Stevenson PC, Hillier J. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. Discussions of the Faraday Society 1951;(11):55-&.

Wohrle D, Gitzel J, Okura I, Aono S. Photoredox Properties of Tetra-2,3-Pyridinoporphyrazines (29H,31H-Tetrapyrido[2,3-B-2',3'-G-2'',3''-I-2''',3'''-Q]Porphyrazine). Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2 1985;(8):1171-1178.

Yamaura M, Camilo RL, Sampaio LC, Macedo MA, Nakamura M, Toma HE. Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2004; 279(2-3):210-217.

4 Filmes finos de supermoléculas

4.1 Introdução

A formação de filmes finos e interfaces é um processo complexo que pode ser influenciado por diversos fatores, sendo difícil identificar de forma precisa as variáveis que determinam a sua topografia e dinâmica de seu crescimento. A simples caracterização por um único parâmetro σ (rugosidade rms) da superfície formada, e análise qualitativa por inspeção visual de seu padrão morfológico, normalmente não são suficientes para identificar os mecanismos envolvidos em sua formação. Esta situação se agrava, pois a rugosidade varia em função da escala de observação, implicando em uma severa limitação na sua utilização. Deste modo métodos quantitativos de análise são necessários de forma a superar tais limitações, e que possibilitem obter parâmetros que descrevam um determinado estágio de crescimento ou formação da superfície.

Dentro deste contexto o conceito de leis de escala pode ser empregado para caracterizar a topografia dos filmes finos formados em situação fora do equilíbrio. Filmes produzidos sob estas condições normalmente apresentam comportamento auto-afim. O conceito de auto-afinidade é baseado na linguagem fractal, considerando a invariância sob uma transformação anisotrópica. (VICSEK, 1992) Isso implica na existência de diferentes fatores de escala para diferentes direções. No caso especifico para filmes em formação, isto ocorre porque a superfície apresenta duas direções preferenciais: uma perpendicular e outra a paralela a ela.

A abordagem utilizada para estudar estes tipos de filmes foi inicialmente proposta por Family-Vicsek. (FAMILY, 1990) A teoria de escala dinâmica permite descrever o regime de crescimento de uma interface por um pequeno número de variáveis, e estes por sua vez estão associados a um determinado modelo de crescimento.

Segundo a relação de escala proposta por Family-Vicsek, a rugosidade, expressa pela função da largura de interface *W* de uma superfície em crescimento, pode ser descrita pela seguinte equação:

$$W(L,t) = L^{\alpha} f\left(\frac{t}{L^{\alpha/\beta}}\right)$$
 eq. 4.1

onde *L* é o comprimento de escala na qual a rugosidade é calculada, *t* é o tempo de deposição, e α e β são expoentes de rugosidade e crescimento, respectivamente.

Dependendo da variável
$$\left(\frac{t}{L^{\alpha/\beta}}\right)$$
 existem duas situações, tais que:

$$W(L,t)\sim L^{\alpha}$$
 para $\left(\frac{t}{L^{\alpha/\beta}}\right) >> 1$ eq. 4.2

$$W(L,t) \sim t^{\beta} \text{ para}\left(\frac{t}{L^{\alpha/\beta}}\right) << 1 \qquad \text{eq. 4.3}$$

As equações 4.2 e 4.3 caracterizam regimes de crescimento diferentes, e a transição entre os mesmos ocorre em um tempo característico denominado tempo de saturação $t_x \sim L^{\alpha\prime\beta}$. Para $t \ll t_x$ a função da largura de interface W varia em função do tempo (eq. 4.3), onde o expoente β caracteriza a evolução temporal da dinâmica de crescimento. Para $t \gg t_x$ a função da largura de interface W depende do tamanho do sistema L (eq. 4.2), onde o expoente α caracteriza a rugosidade na interface saturada.

Os valores de α e β estão relacionados com determinados modelos de crescimento discretos e contínuos. Os modelos discretos mais simples são o de deposição aleatória e deposição balística. Na deposição aleatória as partículas são soltas em posições aleatórias e se fixam onde atingem a superfície (Figura 4.1). As

partículas que chegam não possuem nenhuma interação preferencial com as partículas incorporadas pela interface, deste modo as colunas que se formam não possuem nenhuma relação entre si. A sua rugosidade cresce indefinidamente, e não ocorre saturação da interface. Neste caso α não é definido e β = 1/2. (BARABÁSI; STANLEY, 1995)

Na deposição balística as partículas são soltas de posições aleatórias, e em sua trajetória em direção à superfície, se fixam ao vizinho mais próximo (Figura 4.1). A dependência existente na fixação de novas partículas que se fixam com as partículas incorporadas pela interface, leva à formação de agregados com lacunas, possuindo uma geometria particular que evolui temporalmente. Esta característica determina a presença de correlação ou dependência entre as partículas na superfície quando a interface satura. Simulações numéricas mostram que os valores dos expoentes característicos para este modelo são α =0,35 e β = 0,21. (BARABÁSI; STANLEY, 1995)



Figura 4.1. (esquerda) Modelo de deposição aleatória (as partículas soltas em posições aleatórias se fixam onde atingem a superfície) e (direita) deposição balística (as partículas soltas de posições aleatórias em direção à superfície, se fixam junto ao vizinho mais próximo).

Existem ainda três modelos contínuos mais complexos, baseados na competição entre o processo de deposição aleatória das partículas, que gera a rugosidade, e processos de transporte lateral, que tendem a minimizar a rugosidade. Tais modelos são denominados como modelos de Kardar, Parisi e Zhang (KPZ),

Wolf e Villain (WV), Villain, Lai, e Das Sarma (VLD), que predizem superfícies caracterizadas por expoentes de escala distintos e característicos. No modelo WV o processo predominante é a difusão das partículas na superfície, enquanto no modelo VLD o crescimento é dominado por difusão superficial e adsorção, e deste modo por modelar fluxo de degraus e crescimento por nucleação de ilhas. No caso do modelo KPZ pode descrever um crescimento por erosão de elevações e preenchimento de vales. A tabela 4.1 apresenta os valores dos expoentes de escala para os dois modelos apresentados e para três outros mais complexos, encontrados na literatura. (VICSEK, 1992)

Modelos	α	β
Deposição Aleatória	-	0,5
Deposição Balística	0,35	0,21
Kardar, Parisi e Zhang (KPZ)	0,4	0,25
Wolf e Villain (WV)	1	0,25
Villain, Lai e Das Sarma (VLD)	2/3	0,2

Tabela 4.1. Valores dos expoentes α e β para cada modelo de crescimento.

Embora sejam simples, esses modelos tem sido empregados no estudo de diferentes métodos de preparação de filmes tais como eletrodeposição, (VAZQUEZ et al., 1995a) *sputtering*, (CRUZ; KLEINKE; GORENSTEIN, 2002; YOU et al., 1993), *etching*, (DOTTO; KLEINKE, 2002; ZHAO et al., 1999) e filmes preparados pelo método Langmuir-Blodgett. (BASU; HAZRA; SANYAL, 1999) Recentemente essa abordagem foi utilizada na caracterização da morfologia de filmes produzidos pelo método de auto-montagem eletrostática (ELSA). (DE SOUZA et al., 2004a; DE SOUZA et al., 2005)

A metodologia utilizada para estudar filmes finos que possuem comportamento fractal auto-afim, emprega ferramentas de análise estatística que fornecem informações detalhadas da dinâmica da formação de um filme, além de parâmetros que permitem comparar com modelos de crescimento existentes na literatura. Neste sentido, esta abordagem é adotada com objetivo de avaliar sua validade na aplicação de caracterização dos filmes formados por *dip-coating* e através da auto-montagem eletrostática (ELSA) para os diversos tipos de sistemas em estudo em nosso laboratório.

4.2 Procedimentos

4.2.1 Preparo das amostras

Normalmente superfícies comuns apresentam algum tipo de irregularidade, que determina um certo grau de rugosidade criado no processo de fabricação, como pode ser observado nas figuras 4.2 e 4.3. Logo, superfícies comuns não são adequadas para serem usadas como substratos, pois o processo de formação do filme no estágio inicial de crescimento seria influenciado pelas irregularidades presentes em sua superfície. Para contornar esta situação deve-se utilizar substrato como a mica, que apresenta superfície plana em grande extensão e em escala atômica (Figura 4.3). Por este motivo a maioria dos nossos estudos foi efetuada sobre mica, visando obter um padrão topográfico sem influência da rugosidade inicial que estaria presente em superfícies comuns.



Figura 4.2. Imagens topográficas de eletrodo de carbono vítreo (esquerda) e SnO₂:F⁻ (direita), ilustrando os padrões típicos de rugosidade, em suas respectivas escalas.



Figura 4.3. Imagem topográfica de substrato de vidro (lamínula de microscopia óptica, esquerda) e mica (direita), ilustrando os padrões típicos de rugosidade, com a mesma ampliação.

Os filmes foram preparados pelo método dip-coating, o qual consiste em mergulhar o substrato na solução (p. ex. 10⁻⁴ M) durante alguns segundos, seguido de sua remoção e subseqüente evaporação do solvente ao ar, em câmara limpa. Devido ao fato da maioria dos complexos metálicos e supermoléculas utilizadas não serem eletricamente neutros, estes tendem a adsorver fisicamente sobre a superfície da mica, durante a formação do filme por interação hidrofílica. Usando procedimento semelhante, de maneira seqüencial, é possível obter filmes finos e estáveis usando o método de preparação de filmes auto-montados eletrostaticamente (ELSA). (ARAKI; WAGNER; WRIGHTON, 1996; DECHER; HONG; SCHMITT, 1992) Neste processo, uma camada de deposição de espécies supramoleculares catiônicas, é produzido conforme descrito anteriormente. A seguir esse filme é imerso em uma solução aquosa de outra espécie adequada, como a CuTSPc. (10-4 M), sendo a superfície posteriormente lavada com água desionizada, para remover excessos. O segundo filme formado tem caráter aniônico devido à presença de cargas elétricas negativas na molécula. Com este procedimento a produção de bicamadas de pariônico (catiônica/aniônica) pode ser repetida diversas vezes até obter o filme de espessura desejada. (Figura 4.4)



Figura 4.4. Esquema do procedimento de preparação de filmes por auto-montagem eletrostática (ELSA).

4.2.2 Análise das imagens

As análises das imagens foram realizadas com o programa Gwyddion versão 2.4 para sistema operacional Windows, disponível no sítio <u>http://gwyddion.net</u>. Este programa foi selecionado por ser gratuito, e apresentar diversas ferramentas de processamento e análise de imagens, onde algumas das funções presentes no programa foram utilizadas para estudar os filmes dentro do tema abordado neste capítulo.

O cálculo do expoente de rugosidade α a partir das imagens de AFM obtidas foi realizado com a função de correlação da diferença de altura, mencionada durante o texto como H(L), sendo definida como variação média quadrática da diferença de altura entre duas posições da superfície separadas por uma distância lateral *L*. A H(L) possui o mesmo comportamento da função da largura de interface conforme indica a figura 4.5. (BUZIO et al., 2000; KARABACAK et al., 2001) A curva apresenta duas regiões distintas: uma região (ponto A na figura 4.5) onde H(L) varia com *L* através da seguinte relação:

$$H(L) \sim L^{2\alpha}$$
 eq. 4.4

Uma parte da curva apresenta uma região de saturação (ponto C na figura 4.5), onde a função H(L) permanece constante na qual é possível estimar a rugosidade σ pela relação:

$$H(L) = 2\sigma^2$$
 eq. 4.5

No limite entre as duas regiões define-se um comprimento de correlação, mencionada durante o texto como L_x , relacionado à distância típica de difusão lateral das partículas promovendo a formação de picos e vales na superfície (ponto B na figura 4.5).



Figura 4.5. Representação típica do comportamento da H(L) em um gráfico Log – Log.

Os pontos A, B, e C conforme indicados na H(L) na figura 4.5 são utilizados com intenção de meramente ilustrar e facilitar a indicação da existência de três regiões de comportamentos diferentes na curva H(L) e não dever ser tida de forma totalmente restrita na forma pela qual foi representada na ilustração da figura 4.5. A forma adotada para identificar a transição, região de transição ilustrada através do ponto B, entre a região que H(L) varia linearmente com L para uma região na qual H(L) se torna constante é mencionada posteriormente.

Devido à natureza de aquisição e processamento de imagens obtidas por SPM serem realizados linha a linha, os cálculos na forma unidimensonal (1D) são mais coerentes, pois seguem a mesma metodologia da correção linha a linha de cada imagem, além de apresentar a vantagem de não sofrer a influência de possíveis distorções na direção de varredura lenta (direção Y).

A obtenção da curva H(L) de uma determinada imagem topográfica é realizada com o programa Gwyddion. Após carregar o arquivo da imagem para análise, para obter a curva H(L) seleciona-se a opção HHCF. Dessa forma a curva H(L) é gerada em escala linear, e posteriormente o gráfico obtido é convertido em

um arquivo em formato de texto para que seja feita análise em planilhas de cálculos (MS Excel, Origin). O programa calcula a H(L) na forma unidimensional na direção de varredura rápida (direção X) conforme a equação (YANG et al., 1997):

$$H(L) = \frac{1}{N(M-m)} \sum_{l=1}^{N} \sum_{n=1}^{M-m} (z_{n+m,l} - z_{n,l})^2, \quad \text{sendo } m = \frac{L}{\Delta} \text{ eq. 4.6}$$

onde *z* representa a altura, enquanto N e M representam o número de linhas e colunas, respectivamente. O intervalo de amostragem Δ está relacionado com a distância entre dois pontos em função do tamanho de *pixel* da imagem.

Com a H(L) obtida no procedimento anterior gera-se a curva H(L) em escala log-log, e então se avalia o expoente de rugosidade α na inclinação linear da curva H(L), de acordo com a relação da eq. 4.4. Enquanto na região de saturação da H(L) obtém-se a rugosidade do filme de acordo com a eq. 4.5. O comprimento de correlação (L_x) é avaliado através de uma outra função descrita a seguir.

Com a intenção de identificar melhor o comprimento de correlação (L_x), indicada na figura 4.5 através do ponto B de uma forma meramente ilustrativa, da superfície de um filme é utilizada a função de correlação do produto das alturas, mencionada durante o texto como G(L). O programa Gwyddion possui a ferramenta para calcular e obter a G(L) de uma imagem topográfica. A aquisição da curva G(L)de uma determinada imagem topográfica é realizada selecionando-se a opção ACF. Dessa forma a curva G(L) é gerada em escala linear, e posteriormente o gráfico obtido é convertido em um arquivo em formato texto para que seja feita análise em planilhas de cálculos (MS Excel, Origin). O programa calcula a G(L) na forma unidimensional de acordo com a seguinte equação:

$$G(L) = \frac{1}{N(M-m)} \sum_{l=1}^{N} \sum_{n=1}^{M-m} z_{n+m,l} z_{n,l} \text{ eq. 4.7}$$

as variáveis nesta equação são as mesmas apresentadas na equação 4.6 definidas anteriormente.

Com a G(L) obtida no procedimento anterior, faz-se a ilustração, como mostrado na figura 4.6 em escala log-log. Inicialmente para L = 0 temos que G(0) = σ^2 e com aumento gradual de L ocorre uma diminuição de $G(L) \rightarrow 0$ quando L $\rightarrow L_x$, deste modo é possível avaliar melhor o valor de L_x , conforme pode ser observado no gráfico da figura 4.6. (KIELY; BONNELL, 1997; TONG; WILLIAMS, 1994)



Figura 4.6. Representação de uma curva da G(L) em um gráfico Log – Log. A linha vertical tracejada indica o comprimento de correlação (L_x), enquanto a linha horizontal pontilhada indica o valor de rugosidade do filme σ^2 .

Outra forma de avaliar o expoente de rugosidade é através da dimensão fractal D_f da superfície do filme formado. Quando objetos possuem dimensão que não podem ser descritos pela geometria euclidiana (D=1, D=2, e D=3) e são caracterizados por uma dimensão não inteira são denominados fractais, ou seja, possuem uma dimensão fracionária D_f (D \neq 1, D \neq 2, e D \neq 3).

Com o programa Gwyddion também é possível estimar D_f de uma imagem topográfica obtida por AFM. Após carregar o arquivo da imagem para análise, seleciona-se a opção de "Dimensão Fractal" no menu de Estatísticas. O método utilizado neste capítulo foi o "cube counting". O programa gera um gráfico de Log (N(l)) em função de Log (1/l) da imagem de AFM, onde a inclinação da reta obtida fornece D_f diretamente. Posteriormente, o gráfico gerado é convertido em um arquivo em formato texto para que seja feita análise em planilhas de cálculos (MS Excel, Origin). O método "cube counting" empregado pelo programa Gwyddion, utiliza um algoritmo que realiza os seguintes passos: uma rede cúbica com constante de rede l é sobreposta em uma superfície expandida na direção Z. Inicialmente & é configurado como X/2, onde X corresponde ao comprimento lateral da área varrida, desse modo criando uma rede 2x2x2 = 8 cubos. A constante de rede l é então reduzida passo a passo por um fator de 2, sendo este processo repetido até l se igualar a distância entre dois *pixels* adjacentes. N(l) é o número de todos cubos que contém pelo menos um pixel da imagem e armazenado a cada diferente valor de l. A inclinação da reta em um gráfico de Log (N(l)) em função de Log (1/l) fornece diretamente a dimensão fractal D_f. (DOUKETIS et al., 1995) Com valor encontrado de D_f o expoente de rugosidade α é obtido através da relação α = 3 - Df. (ALMQVIST, 1996; TALIBUDDIN; RUNT, 1994) O valor estimado do expoente de rugosidade por este método é mencionado durante o texto como α_D . O valor avaliado por este método é utilizado para comparar com os valores de α obtidos através da H(L).

Com o programa Gwyddion foram efetuadas estimativas do tamanho das estruturas que compõem a superfície do filme analisada por AFM. Após carregar o arquivo de imagem, prossegue-se no menu até o comando "Marcar por watershed". Uma nova janela se abre e ajustam-se os parâmetros de "localização de grãos" e "segmentação" e seleciona-se "Atualizar". As estruturas identificadas são destacadas em vermelho na imagem de AFM em escala cinza. Os parâmetros são determinados pelo usuário conforme necessário de forma a identificar melhor a distribuição dos grãos, e a cada mudança nestes mesmos parâmetros seleciona-se "Atualizar". Ao selecionar "OK" é fechada a janela "Marcar por watershed", e os grãos marcados em vermelho permanecem na imagem topográfica. O histograma da distribuição das estruturas demarcadas são obtidos seguindo os seguintes passos: "Processar dados"→"Grãos"→"Distribuições". Uma nova janela se abre, e seleciona-se a opção "raio de disco equivalente" e a seguir o botão "OK". O histograma gerado é então convertido para um arquivo em formato de texto para que seja feita análise em planilhas de cálculos (MS Excel, Origin). Maiores detalhes deste método de determinação de grãos (KLAPETEK et al., 2003), e além de outros procedimentos detalhados acima podem ser consultados no "Guia do usuário Gwyddion" disponível no sítio <u>http://gwyddion.net</u>.

4.3 Resultados

De uma forma geral nem sempre é possível monitorar a dinâmica de crescimento de forma de detalhada com o objetivo de calcular o expoente de crescimento β . Por este motivo é comum vários autores se restringirem em avaliar o expoente de rugosidade α para identificar qual modelo ou mecanismo prevalece na formação da superfície formada. (KRIM et al., 1993; PARK; RHEE; HONG, 1997) Esta situação se reflete no método de preparação de filmes adotado no laboratório, onde somente após a completa secagem do filme são realizadas medidas de AFM para caracterizar a topografia do filme formado. Desse modo somente o estágio final

de sua formação é analisado, e então calculado o expoente de rugosidade α correspondente.

4.3.1 Análise morfológica de filme de tetraclusters de rutênio



Figura 4.7. Representação estrutural do complexo tetracluster $[Ru_3O(CH_3COO)_6\{(4,4'-bipy) Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2\}_3](PF_6)_4$.

Um filme do complexo de rutênio, denominado tetracluster (Figura 4.7), $[Ru_3O(CH_3COO)_6\{(4,4'-bipy)Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2\}_3](PF_6)_4$ sobre mica foi preparado por *dip-coating*, e sua imagem topográfica está apresentada na figura 4.8 (A e B).

Como pode ser observado, o filme possui uma topografia dominada por grãos de diferentes tamanhos. O padrão morfológico obtido por este método de preparo de filme reflete uma deposição aleatória das partículas, recobrindo toda superfície. (LOBO et al., 2003) A evaporação do solvente nesse processo contribui para a redução da distância entre as partículas, promovendo sua agregação, que por sua vez determina a formação de estruturas na forma granular (DE SOUZA et al., 2004a). Apesar de se tratar de somente uma camada de complexo catiônico, suas características morfológicas são semelhantes à observada, usando o mesmo método, para diferentes sistemas descritos na literatura (DE SOUZA et al., 2004b; RAM et al., 1999; RAM et al., 2000; VENANCIO et al., 2005).



Figura 4.8. Imagem topográfica do filme do tetracluster em 2D (A) e em 3D (B). As H(L) e G(L) da imagem anterior em um mesmo gráfico (C). A mesma imagem topográfica com área demarcada dos grãos (D), e histograma de diâmetro de grãos da imagem anterior (E). Solvente: acetonitrila. Substrato: mica
O diâmetro médio dos grãos foi avaliado em função das áreas demarcadas em vermelho na imagem topográfica em escala cinza (Figura 4.8D) O histograma da distribuição de diâmetros dos grãos obtido por este procedimento está indicado abaixo da respectiva imagem. O valor médio de diâmetro dos grãos, L_g , foi estimado em 43 nm.

As H(L) e G(L) estão mostradas em um mesmo gráfico, com a intenção de indicar melhor o comprimento de correlação (L_x) para o filme analisado. A G(L) é representada através da curva verde no gráfico com sua ordenada na esquerda, conforme indica a seta. A H(L) corresponde à curva vermelha, sendo sua ordenada indicada na direita. (Figura 4.8C)

Com a análise da curva da G(L) o comprimento de correlação (L_x) determinado para a topografia do filme formado corresponde a 75 nm, indicada através da linha tracejada vertical, portanto este valor delimita a região onde a lei de escala para a H(L) deve ser satisfeita (eq. 4.4). (Figura 4.8C) Entretanto para valores menores que L_x não foi possível encontrar uma região linear, porém duas regiões de escala diferentes associadas com distintos expoentes de rugosidade α . Conforme indicado na curva da H(L), os ajustes de retas são ilustrados em cada região linear encontrada com suas respectivas inclinações associadas com expoentes α_1 e α_{11} . A transição da região que escala por um fator α_1 para α_{11} é delimitada através da linha vertical pontilhada na curva da H(L). Esse comprimento de transição será denominado como L_c , e neste caso corresponde a 40nm. (Figura 4.8C) Os valores de expoente de rugosidade calculados por ajuste linear na H(L) para comprimentos $L < L_c$ e $L > L_c$ são $\alpha_1 = 0.81\pm0.01$ e $\alpha_{11} = 0.59\pm0.02$, respectivamente

Composto	α_{l}	$\alpha_{\rm H}$	α_{D}	L _c / nm	L _g / nm	L _x / nm	σ/nm
Tetracluster	0,81±0,01	0,59±0,02	0,66±0,06	40	43	75	14,84

Tabela 4.2. Valores obtidos com a análise da imagem do filme do tetracluster da figura 4.8.

A presença de dois valores de expoente de rugosidade diferentes ($\alpha_1 \neq \alpha_{II}$) tem sido reportados na literatura para filmes finos obtidos por deposição a vácuo, (VAZQUEZ et al., 1993), eletrodeposição, (VAZQUEZ et al., 1994) *sputtering*, (LITA; JR, 2000) e recentemente para filmes poliméricos preparados pelo método ELSA (DE SOUZA et al., 2004a; DE SOUZA et al., 2005). Apesar dos métodos de preparo de filmes serem diferentes, estes possuem uma característica em comum, onde o tamanho de grão (L_g) observado delimita comprimento de escala *L* associado a cada expoente de rugosidade observado. Ou seja, para valores de *L* menores que o tamanho médio do grão, ($L < L_g$), é associado ao expoente de rugosidade α_{I_1} .

Esse comportamento também é observado para o filme catiônico analisado por AFM conforme é indicado no gráfico da curva H(L) (Figura 4.8C). Para valores de L menores que o tamanho do grão formado $L_c \sim L_g \sim 40$ nm atribui-se o valor de α_1 = 0,81±0,01. Para distâncias maiores que L_c associa-se o segundo expoente de rugosidade α_{11} = 0,59±0,02.

O expoente de rugosidade $\alpha_D = 0,66\pm0,06$ encontrado está relacionado à imagem topográfica como um todo, ou seja, para distâncias maiores que o tamanho médio do grão (*L*>*L*_c), portanto o valor encontrado deve ser próximo ao α_{II} avaliado anteriormente. Os valores próximos dos expoentes de rugosidade $\alpha_{II} \sim \alpha_D$ encontrados indicam consistência no procedimento adotado.

O último parâmetro calculado é a rugosidade σ . Seu valor é estimado na região de saturação *H*(*L*) (eq. 4.5) indicada através da linha horizontal tracejada, (figura 4.8C) onde neste filme corresponde à σ = 14,84 nm. Todos os valores acima mencionados encontram-se na tabela 4.2.

Os diferentes valores de expoentes de rugosidade ($\alpha_{I}\neq\alpha_{II}$) indicam a presença de regimes de crescimento atuando em comprimentos de escala distintos. Para $L<L_c$, o expoente de rugosidade $\alpha_{I} \sim 0,8$ determina um regime de crescimento associado a formação dos grãos caracterizados por sua superfície relativamente lisa. Esta característica morfológica homogênea presente nos grãos pode ser explicada pelo deslocamento das moléculas depositadas aleatoriamente induzido pelo processo de agregação, reduzindo dessa forma as irregularidades produzidas através da deposição aleatória durante a formação do filme. (DE SOUZA et al., 2004a; VELA et al., 1996) O valor de $\alpha_{I} \sim 0,8$ para $L<L_c$ é similar aos valores de α para diversos sistemas reportados na literatura que se encontra no intervalo de 0,7 < $\alpha < 1,0$. (DE SOUZA et al., 2005; KLEINKE; POLO DA FONSECA; GORENSTEIN, 1999; OCON et al., 1994; VAZQUEZ et al., 1996)

Para *L*> *L*_c, o expoente de rugosidade $\alpha_{II} \sim 0.6$ determina um regime de crescimento associado à distribuição das estruturas observadas. (VAZQUEZ et al., 1995a; VAZQUEZ et al., 1996) O valor de $\alpha_{II} \sim 0.6$ para *L*>*L*_c é reportado na literatura para outros métodos de preparação de filmes, (MELO; SALVADORI; CATTANI, 2003; OJEDA et al., 2000) entretanto valores no intervalo de 0.3 < α_{II} < 0.5 são mais comuns.(DE SOUZA et al., 2004a; DOTTO; KLEINKE, 2002; VAZQUEZ et al., 1995b)

Conforme pode ser observado, para o filme catiônico formado, o expoente de rugosidade α_{II} encontra-se no intervalo 0,4 < α < 1,0. Diferentes modelos de

crescimento podem ser associados nesse intervalo de α , porém nem todos detalhes de um sistema real podem ser descritos em cada um deles, dessa forma limitando sua aplicação. Contudo tais modelos são úteis para inferir quais fatores ou mecanismos predominam em determinado um sistema, além de fornecer um conjunto pequeno de variáveis que permitem descrever e comparar sistemas complexos e aparentemente distintos. Apesar dessa limitação, a caracterização de filmes orgânicos e poliméricos por meio da teoria da escala dinâmica é recente, e isto se reflete em um número restrito de relatos na literatura. (DURR et al., 2003; PALASANTZAS; TSAMOURAS; HOSSON, 2002; YIM; JONES, 2006; ZHAO et al., 2000) Baseado no que foi mencionado anteriormente, a abordagem adotada será em especular qual o possível mecanismo que pode ser associado em função dos resultados obtidos, sendo justificada pela ausência do expoente de crescimento β .

Para o caso especifico de filmes poliméricos preparados através do método ELSA, sua formação foi associada a um mecanismo de crescimento descrito pelo modelo Kardar-Parisi-Zhang KPZ ($\alpha \sim 0,40$) de acordo com o valor $\alpha_{II} \sim 0,40$ encontrado para comprimentos de escala maiores que o tamanho do grão ($L > L_c$). (DE SOUZA et al., 2005) No entanto o expoente de rugosidade $\alpha_{II} \sim 0,60$ encontrado está mais próximo do modelo proposto por Villain, Lai e Das Sarma VLD ($\alpha \sim 2/3$) indicando que processos de adsorção e difusão devem estar presentes na formação do filmes em $L > L_c$. Considerando que o modelo VLD pode descrever um crescimento por nucleação de ilhas, (TONG; WILLIAMS, 1994) a associação feita parece consistente com os grãos observados. (SCHMIDT; ALKIRE; GEWIRTH, 1996) 4.3.2 Análise morfológica de filme de porfirina H₂(3-TRP)



Figura 4.9. Representação estrutural da porfirina H₂(3-TRP).

Outro filme catiônico preparado com a porfirina H₂(3-TRP), {H₂(3-TPyP) [Ru(bipy)₂Cl]₄}(CF₃SO₃)₄ (Figura 4.9), sobre mica foi avaliado seguindo o mesmo procedimento adotado no levantamento e análise de dados efetuados anteriormente. A imagem topográfica obtida por MACMode SFM de uma camada para o filme catiônico está indicada na figura 4.10 (A e B). A H(L) e G(L) da respectiva imagem estão no gráfico da figura 4.10C, onde é possível observar uma apreciável parte linear na curva da H(L) em um intervalo abaixo de 10nm.

É necessário lembrar que as medidas sempre foram efetuadas no modo de contato intermitente, pois permite um aumento na resolução lateral se comparado ao AFM de contato para sistemas (bio)moleculares (TappingMode SFM). O MACMode SFM normalmente opera com baixas amplitudes de oscilação e forças, promovendo um aumento na resolução lateral. (HAN et al., 1997) A resolução lateral estimada, com base no critério utilizado por Griffith (GRIFFITH; GRIGG, 1993; YANG et al., 1996), dentro das condições normalmente utilizadas com MACMode SFM empregando pontas de raio ≤ 7nm e ângulo lateral de 20° está em torno de 2nm. A resolução vertical diminui próximo deste limite, restringindo sua aplicação nesse

comprimento de escala para variações de altura muito baixas (Z<0,4 nm), apesar disso a maioria das análises efetuadas estão dentro destes limites. Deste modo, as análises das H(L) são efetuadas para comprimentos de escala L a partir de 2nm.

O comprimento de correlação (L_x) estimado através da G(L), indicada através da linha vertical tracejada, corresponde a 34 nm, portanto abaixo deste valor deve ser encontrado o expoente de rugosidade. (Figura 4.10C) Como no sistema anterior, este filme catiônico também apresenta duas inclinações na curva da H(L) ilustradas com os ajustes linear em cada comprimento de escala, e associados com seus respectivos expoentes de rugosidade $\alpha_{II} e \alpha_{III}$. (Figura 4.10C) Isto indica novamente dois regimes de crescimento em comprimentos de escala diferentes ($\alpha_{I} \neq \alpha_{II}$) sendo a transição entre os mesmos delimitados por um valor característico $L_c \sim 10$ nm, identificado através da linha vertical pontilhada na curva da H(L). (Figura 4.10C) A estimativa do tamanho de grãos foi efetuada baseado nos grãos identificados conforme indicado na imagem topográfica em escala cinza na qual estão demarcados em vermelho (Figura 4.10D), e o histograma de distribuição dos grãos abaixo da respectiva imagem (Figura 4.10E). O tamanho médio dos grãos encontrados (L_q) corresponde a 14nm, próximo do valor identificado $L_c \sim 10$ nm.

Os expoentes de rugosidade encontrados para α_{I} e α_{II} são 0,87±0,01 e 0,72±0,01, respectivamente. O expoente de rugosidade α_{D} equivalente a 0,66±0,03, sendo próximo do valor de α_{II} encontrado, portando indicando consistência no procedimento adotado. A rugosidade do filme foi calculada através da *H*(*L*) quando se torna constante, conforme indica a linha tracejada horizontal tracejada (figura 4.10C), e neste caso corresponde a σ = 0,177nm. Os valores encontrados para o filme com a espécie catiônica estão listados na tabela 4.3.



Figura 4.10. Imagem topográfica do filme formado pela porfirina $H_2(3-TRP)$ em 2D (A) e 3D (B). As H(L) e G(L) da imagem anterior em um mesmo gráfico (C). A mesma imagem topográfica com área demarcada dos grãos (D), e histograma de diâmetro de grãos da imagem anterior (E). Solvente: metanol. Substrato: mica

Os resultados obtidos para o filme composto pela porfirina H₂(3-TRP) apresenta características semelhantes se comparado ao filme catiônico analisado anteriormente, dessa forma abordagem semelhante pode ser usada na interpretação dos resultados.

Tabela 4.3. Valores obtidos com a análise da imagem do filme da porfirina $H_2(3-TRP)$ da figura 4.10.

Composto	α_{I}	α_{II}	α_{D}	L _c / nm	L _h / nm	L _x / nm	σ/nm
H ₂ (3-TRP)	0,87±0,01	0,72±0,01	0,66±0,03	10	14	34	0,177

Para comprimentos de escala menores que L_c < 10nm, o expoente de rugosidade $\alpha_1 \sim 0.90$ pode ser associado ao modelo Wolf e Villain WV (α =1,0) desta forma indicando que a formação dos grãos observados pode corresponder a um processo controlado por difusão. (BISCARINI et al., 1997) Enquanto para L_c >10nm o valor encontrado de $\alpha_{II} \sim 0.70$ pode ser associado ao modelo Villain, Lai e Das Sarma VLD (α ~2/3), portanto neste regime de crescimento tanto mecanismos de difusão como adsorção podem estar presentes na formação da morfologia observada. Conseqüentemente, a distribuição dos grãos formados pode ser atribuída a um processo controlado por adsorção. (VIVILLE et al., 1998)



4.3.3 Análise morfológica de filme de par-iônico CoTCP/H₂TPPS

Figura 4.11. Representação estrutural da porfirina CoTCP (esquerda) e H₂TPPS (direita)

Este tipo de análise também foi usado para filmes ELSA de forma a avaliar sua morfologia e provável mecanismo predominante em sua formação. Nos filmes anteriores foi estudado somente uma camada da espécie catiônica, a seguir é indicado na figura 4.12 (A e B) uma imagem topográfica de uma bicamada composta pelo par-iônico CoTCP/H₂TPPS obtido pelo método ELSA. A representação estrutural da porfirina CoTCP, {Co(4-TPyP)[Ru₃O(Ac)₆(py)₂]}(Cl)₅, está na figura 4.11.

Conforme pode ser observado na figura 4.12 a bicamada composta pelo pariônico CoTCP/H₂TPPS possui uma morfologia dominada por grãos de diferentes tamanhos. De forma a estimar seu tamanho médio, os grãos foram demarcados conforme indicado na imagem topográfica em escala cinza na figura 4.12D, e apresentado o histograma de diâmetro dos grãos abaixo da respectiva imagem. O valor médio estimado corresponde a L_g ~ 15nm.



Figura 4.12. Imagem topográfica do filme de par-iônico CoTCP/ H_2 TPPS em 2D (A) e em 3D (B). As H(L) e G(L) da imagem anterior em um mesmo gráfico (C). A mesma imagem topográfica com área demarcada dos grãos (D), e histograma de diâmetro de grãos da imagem anterior (E). Solventes: metanol para filme catiônico e água para filme aniônico. Substrato: Mica.

O comprimento de correlação (L_x) obtido através da G(L) (Figura 4.12C) corresponde a 60nm, indicada através da linha vertical tracejada. Abaixo desse limite foram encontrados distintos expoentes de rugosidade em diferentes comprimentos de escala delimitados por um comprimento de transição $L_c \sim 10$ nm, sendo indicada através da linha vertical pontilhada na H(L). (Figura 4.12C) Os expoentes de rugosidade encontrados em cada região por ajuste linear são indicados na curva da H(L) e associados com os respectivos expoentes. (Figura 4.12C) Os valores de α_{II} e α_{II} são 1,01±0,01 e 0,74±0,01 respectivamente. O expoente de rugosidade α_{D} = 0,73±0,02 encontrado é similar ao valor de α_{II} indicando consistência no procedimento adotado. A rugosidade calculada através da H(L) em sua região de saturação, indicada através da linha horizontal tracejada (Figura 4.12C), corresponde a 3,89nm. Os valores encontrados para este filme do par-iônico CoTCP/H₂TPPS estão listados na tabela 4.4.

Os valores próximos de L_c e L_g indicam que podemos associar uma mudança no regime de crescimento delimitada pelo tamanho do médio do grão. Para comprimentos de escala baixos (L<L_c) o valor de $\alpha_1 \sim 1,0$ pode ser associado ao modelo proposto por Wolf e Villain WV α =1,0, onde a formação dos grãos deve ser um processo controlado por difusão. Em comprimentos de escala maiores L>L_c o valor de $\alpha_{II} \sim 0,70$ pode ser associado ao modelo de Villain, Lai e Das Sarma VLD $\alpha \sim$ 0,67, dessa forma indicando que processos de adsorção e difusão devem contribuir na distribuição das estruturas do filme formado.

Tabela 4.4. Valores obtidos com a análise da imagem do filme de par-iônico CoTCP/H₂TPPS da figura 4.12.

Composto	α_{l}	α_{II}	α_{D}	L _c / nm	L _g / nm	L _x / nm	σ/nm
CoTCP/H ₂ TPPS	1,01±0,01	0,74±0,01	0,73±0,02	10	15	60	3,89

Neste caso a camada catiônica inicial deve fornecer sítios de interação com a camada aniônica a ser formada sobre o mesmo, devido à associação entre as espécies serem mediadas por interações π e eletrostáticas, e desta forma o regime de crescimento deve ser controlado por adsorção sendo coerente com a associação feita ao modelo Villain, Lai e Das Sarma VLD.

A análise da morfologia de uma bicamada (par-iônico) preparada através do método ELSA indicou que os mecanismos presentes na sua formação são os mesmos para filmes catiônicos (uma camada) avaliados anteriormente.



4.3.4 Análise morfológica de filme de porfirazina CuTRPz/C₆₀

Figura 4.13. Representação estrutural da porfirazina {CuTPyPz[Ru(bipy)₂Cl]₄}(CF₃SO₃)₄ (CuTRPz), onde M=Cu⁺² (esquerda), e fulereno (direita).

No próximo estudo foram utilizados a porfirazina CuTRPz e o fulereno (Figura 4.13). Neste caso foi adotado o mesmo procedimento empregado no método ELSA, para a obtenção de um filme constituído por 10 bicamadas do sistema CuTRPz/C₆₀. Após realizar uma análise da imagem topográfica desse filme, obteve-se um conjunto de valores listados na tabela 4.5. A morfologia da última camada

depositada é dominada por grãos semelhante ao observado nos filmes anteriores (Figura 4.14 A e B)

O comprimento de correlação (L_x) do filme formado foi avaliado através da G(L) (Figura 4.14C), e neste caso corresponde a 86nm. Abaixo desse valor L_x ~86nm foi possível identificar a presença de dois regimes de crescimento ($\alpha_I \neq \alpha_{II}$) através da H(L), (Figura 4.14C) e delimitados pelo um comprimento de transição $L_c \sim$ 40nm. Com as estruturas demarcadas em vermelho na imagem topográfica em escala cinza, (Figura 4.14D) e o correspondente histograma de diâmetro de grãos (Figura 4.14E) estimou-se o tamanho dos grãos (L_g) equivalente a 45nm. Os expoentes de rugosidade encontrados em cada região por ajuste linear são indicados na curva da H(L) e associados com os respectivos expoentes. (Figura 4.14C) Os valores de α_I e α_{II} são 0.87 ± 0.01 e 0.69 ± 0.01 respectivamente. O expoente de rugosidade $\alpha_D = 0.72\pm0.05$ encontrado é similar ao valor de α_{II} indicando consistência no procedimento adotado. O valor encontrado de rugosidade na região de saturação de H(L) corresponde 13nm, (Figura 4.14C) sendo um valor próximo do filme catiônico do tetracluster, porém maior que o filme catiônico $H_2(3-TRP)$ e o par-iônico CoTCP/H₂TPPS.

Os mecanismos que atuam na formação do filme espesso (10 bicamadas) devem ser os mesmos identificados para os filmes anteriores, devido à semelhança observada nos valores dos expoentes de rugosidade α_{I} e α_{II} entre os filmes analisados. Portanto para comprimentos de escala abaixo do tamanho médio do grão L<L_c, atribui-se um regime de crescimento associado à formação dos grãos dominado por um processo de difusão, de acordo com modelo WV α_{I} ~ α =1.

Enquanto para comprimentos de escala maiores que o tamanho do grão L>L_c, a formação do filme por ser descrita por um processo controlado por adsorção, de acordo com o modelo VLD $\alpha_{II} \sim \alpha \sim 0,67$.

Neste filme em especifico, adsorção deve ser promovida entre as espécies por interações hidrofóbicas, isto é, interações π entre o fulereno e o anel macrocíclico (ftalocianina) da porfirazina CuTRPz.

Tabela 4.5. Valores obtidos com a análise da imagem do filme $CuTRPz/C_{60}$ da figura 4.14.

Composto	α_{I}	α_{II}	α_{D}	L _c / nm	L _g / nm	L _x / nm	σ/nm
CuTRPz/C ₆₀	0,87±0,01	0,69±0,01	0,72±0,05	40	45	86	12,70

Os resultados indicaram a presença de mecanismos de adsorção de acordo com o modelo Villain, Lai e Das Sarma VLD α ~0,67 na formação do filme (L>L_c), sendo interpretado como um processo mediado por interações π e eletrostáticas entre as espécies. O método de preparo de filmes ELSA fornece meios de avaliar a contribuição deste processo, sendo necessário analisar o filme catiônico e posteriormente o filme aniônico formado sobre o mesmo, gerando desta forma um filme de par-iônico (uma bicamada).





Α 0,0 μm

0,0

0,5

1,0

1,5

В

0,5

1,0

1,5





Figura 4.14. Imagem topográfica do filme CuTRPz/C₆₀ em 2D (A) e em 3D (B). As H(L) e G(L) da imagem anterior em um mesmo gráfico (C). A mesma imagem topográfica com área demarcada dos grãos (D), e histograma de diâmetro de grãos da imagem anterior (E). Solventes: metanol para filme catiônico, e tolueno para filme de fulereno. Substrato: SnO₂:F⁻

4.3.5 Análise morfológica de filme da porfirina Fe(3-TRP) e seu pariônico Fe(3-TRP)/CuTSPc



Figura 4.15. Representação estrutural da porfirina Fe(3-TRP) (esquerda) e ftalocianina tetrassulfonada de cobre CuTSPc (direita).

Com essa finalidade, a seguir são indicados os resultados obtidos com o a porfirina Fe(3-TRP), {Fe(3-TPyP)[Ru(bipy)₂Cl]₄}(CF₃SO₃)₄ (Figura 4.15), na formação de seu filme catiônico, e seu filme de par-iônico (Fe-3TRP)/CuTSPc, (Figura 4.16). Em ambos filmes formados, e abaixo do comprimento de correlação (L_x) observado, são identificados dois regimes de crescimento $\alpha_{I}\neq\alpha_{II}$ delimitados por um comprimento de transição (L_c) de valor próximo ao tamanho médio das estruturas formadas (L_g). Os valores encontrados de α_D são próximos ao de α_{II} , portanto indica consistência no procedimento adotado. Também foi observado um aumento da rugosidade no filme de par-iônico, semelhante ao comportamento verificado anteriormente para outros filmes. Os valores encontrados para os dois filmes (catiônico e seu par-iônico) estão listados na tabela 4.6.





0,00 nm

Α 0,0 μm

0,0

0,1

0,2

0,3

0,4

0,1

0,2

0,3

0,4

Figura 4.16. Imagens topográficas do filme catiônico da porfirina Fe(3-TRP) em 2D (A) e em 3D (B), e as H(L) e G(L) em um mesmo gráfico (C). Imagens topográficas de seu par-iônico Fe(3-TRP)/CuTSPc em 2D (D) e em 3D (E), e as H(L) e G(L) em um mesmo gráfico(F). Solventes: metanol para catiônico e água para aniônico. Substrato: mica.

Em ambos filmes os valores de α_1 e α_{11} são semelhantes indicando a presença dos mesmos mecanismos de formação para os sistemas anteriores. A formação das estruturas que compõem o filme, em comprimento de escala curto L<L_c, indica que deve ser controlado por um processo de difusão, sendo esta atribuição feita pelo fato de α_1 ~1,0 ser associado ao modelo WV α =1. Enquanto a distribuição das estruturas no filme deve ser descrito por um regime de crescimento controlado por adsorção em comprimentos de escala longos L>L_c, sendo esta atribuição feita pelo valor de α_{11} ~0,70 ser associado ao modelo VLD α ~0,67.

Tabela 4.6. Valores obtidos com a análise das imagens do filme catiônico da porfirina Fe(3-TRP) e seu par-iônico Fe(3-TRP)/CuTSPc da figura 4.16.

Composto	α_{l}	α_{II}	α_{D}	L _c / nm	L _g / nm	L _x / nm	σ/nm
Fe(3-TRP)	1,00±0,01	0,71±0,02	0,60±0,06	5	6	14	0,407
Fe(3-TRP)/CuTSPc	1,00±0,01	0,73±0,02	0,63±0,05	8	10	24	0,937

A evidência da maior contribuição do segundo regime de crescimento α_{II} no filme de par-iônico é consistente pelo aumento da quantidade de grãos formados, levando um aumento da rugosidade observada. (Figura 4.16) Comportamento este era esperado, pelo fato do filme catiônico fornecer uma quantidade enorme de sítios de interação na formação do filme aniônico sobre o mesmo, onde a adsorção pode ser mediada através de interações π e eletrostáticas, e como conseqüência gerando um filme de seu par-iônico mais irregular devido à presença significativamente elevada de grãos de tamanhos maiores.

Entretanto devem ocorrer situações onde o processo de adsorção no segundo regime de crescimento α_{II} deve ser favorável ou desfavorável no preparo de filmes pelo método ELSA. Essa situação pode ser avaliada alterando a natureza do filme

catiônico preparado e/ou do filme aniônico sobre o mesmo, como também modificando a natureza de ambos. Com a intenção de avaliar este efeito, nos próximos sistemas estudados a natureza dos filmes catiônicos são diferentes, porém em todos filmes de par-iônicos formados permanecem com a mesma camada aniônica (CuTSPc).

4.3.6 Análise morfológica de filme da porfirazina CuTRPz e seu pariônico CuTRPz/CuTSPc



Figura 4.17. Representação estrutural da porfirazina CuTRPz, onde M=Cu⁺².

O próximo filme de par-iônico analisado é composto por CuTRPz/CuTSPc. Como no sistema anterior, tanto o filme catiônico da porfirazina CuTRPz, e seu pariônico CuTRPz/CuTSPc (Figura 4.18) são avaliados pelos procedimentos empregados anteriormente e os valores obtidos através das análises utilizadas estão listados na tabela 4.7.



Figura 4.18. Imagens topográficas do filme catiônico da porfirazina CuTRPz em 2D (A) e em 3D (B), e as H(L) e G(L) em um mesmo gráfico (C). Imagem topográfica de seu par-iônico CuTRPz/CuTSPc em 2D (D) e em 3D (E), e as H(L) e G(L) em um mesmo gráfico (F). Solventes: metanol para filme catiônico, e água para filme aniônico. Substrato: mica.

O filme catiônico da porfirazina CuTRPz, {CuTPyPz[Ru(bipy)₂Cl]₄}(CF₃SO₃)₄, é semelhante ao filme catiônico anterior da porfirina Fe(3-TRP), além de apresentar os mesmos valores de α_1 e α_{11} . Como em situações anteriores, abaixo do comprimento de correlação (L_x) observado, são identificados dois regimes de crescimento $\alpha_{1}\neq\alpha_{11}$ delimitados por um comprimento de transição (L_c) de valor próximo ao tamanho médio das estruturas formadas (L_g). Os valores encontrados de α_D são próximos ao de α_{11} , portanto indica consistência no procedimento adotado. Deste modo, a interpretação dos resultados é o mesmo efetuado para o filme catiônico anterior. Em comprimentos de escala curto L<L_c, predomina processo de difusão na formação das nanoestruturas, de acordo com o modelo de WV α_1 - α =1. Enquanto a distribuição das estruturas no filme, para comprimentos de escala longos L>L_c, deve ser determinada por processos de adsorção e difusão, de acordo com o modelo VLD $\alpha_{11} \sim \alpha \sim 0.67$.

Tabela 4.7. Valores obtidos com a análise das imagens do filme catiônico da porfirazina CuTRPz e seu par-iônico CuTRPz/CuTSPc da figura 4.18.

Composto	αι	α_{II}	α _D	L _c / nm	L _g / nm	L _x / nm	σ/nm
CuTRPz	0,95±0,01	0,66±0,01	0.68±0.03	10	12	19	0,171
	-,,-	-,,-	-,,				
CuTRPz/CuTSPc	1,01±0,01	0,66±0,01	0,80±0,03	20	30	100	2,21

Em relação ao filme de par-iônico CuTRPz/CuTSPc, os valores de expoente de rugosidade encontrados $\alpha_{I} e \alpha_{II}$ indicam que os mesmos mecanismos observados para seu filme catiônico CuTRPz devem estar presentes. Através das análises das funções *G*(*L*) e *H*(*L*), dois regimes de crescimento $\alpha_{I} \neq \alpha_{II}$ foram identificados abaixo

do comprimento de correlação (L_x) do filme formado. O valor estimado do tamanho de grãos (L_q) é um pouco maior se comparado ao comprimento de transição (L_c).

Como no filme de par-iônico anterior, o processo de adsorção indica ser o mecanismo predominante na formação do filme em escalas longas L>L_c conforme era esperado. Entretanto este processo ocorre em uma intensidade muito maior neste caso levando a formação de grãos muitos maiores, e talvez, por este motivo tenha levado a formação de um grande agregado ou deposito próximo ao centro da imagem topográfica (Figura 4.18).

A elevada adsorção neste caso pode ser interpretada como sendo conseqüência da maior contribuição da interação hidrofóbica, por interação π , entre os anéis macrocíclicos presentes na ftalocianina CuTSPc com a porfirazina CuTRPz. Isto ocorre porque o anel macrocíclico (ftalocianina) presente em ambos compostos permite uma forte associação molecular em função da sua geometria planar, que proporciona uma efetiva aproximação, favorecendo a interação π entre os anéis. Este processo de associação molecular também é mediado e estabilizado pelas cargas elétricas opostas presentes nos compostos para o filme de par-iônico. Nesse aspecto, se comparado com sistemas catiônicos derivados de porfirinas, como o filme de par-iônico anterior, a geometria do anel porfirínico não é totalmente coplanar, e por este motivo impede uma aproximação efetiva entre os anéis macrocíclicos refletindo em uma menor interação π . Uma redução na interação hidrofóbica implica em sua menor contribuição no mecanismo de formação de filmes por processos controlados por adsorção.

Como conseqüência da forte interação entre as espécies no filme de pariônico, predomina a presença de um número elevado de grãos com tamanho médio maior, levando um aumento da rugosidade como verificado nos sistemas anteriores.

75

Apesar dos valores de α_{II} e α_{D} não serem consistentes, os valores de α_{I} e α_{II} para o filme par-iônico CuTRPz/CuTSPc indicam que a formação dos grãos deve ser relacionado por um processo de difusão em comprimentos de escala curto L<L_c, enquanto a distribuição das estruturas deve ser regido por um processo de adsorção em comprimento de escala longo L>L_c.

4.3.7 Análise morfológica de filme da porfirazina H_2TRPz e seu pariônico $H_2TRPz/CuTSPc$



Figura 4.19. Representação estrutural da porfirazina H₂TRPz, onde M=2H⁺.

Um sistema semelhante ao anterior foi estudado, a porfirazina H_2TRPz { $H_2TPyPz[Ru(bipy)_2CI]_4$ }(CF_3SO_3)_4 (Figura 4.19). Uma bicamada de um filme catiônico da porfirazina H_2TRPz e seu respectivo filme de par-iônico $H_2TRPz/CuTSPc$ foram preparados, e os resultados obtidos estão indicados na figura 4.20. Os valores encontrados com as análises realizadas para estes filmes estão listados na tabela 4.8.



Figura 4.20. Imagens topográficas do filme catiônico da porfirazina H_2TRPz em 2D (A) e em 3D (B), e as H(L) e G(L) em um mesmo gráfico (C). Imagem topográfica de seu par-iônico $H_2TRPz/CuTSPc$ em 2D (D) e em 3D(E), e as H(L) e G(L) em um mesmo gráfico (F). Solventes: metanol para filme catiônico e água para filme aniônico. Substrato: mica.

Para o filme composto por uma bicamada (H₂TRPz) é evidente a formação de grãos maiores e um aumento da sua rugosidade se comparado o sistema anterior (CuTRPz). De forma semelhante ao observado nos filmes até agora, abaixo do comprimento de correlação (L_x) estimado, são identificados dois regimes de crescimento $\alpha_{I}\neq\alpha_{II}$ delimitados por um comprimento de transição (L_c) de valor próximo ao tamanho médio das estruturas formadas (L_g). Os valores de α_D e α_{II} são próximos em ambos filmes preparados, H₂TRPz e H₂TRPz/CuTSPc, portando indica consistência no procedimento adotado. Novamente, nestes dois filmes, a formação das nanoestruturas deve ser controlado por um processo de difusão em comprimento de escala curto L<L_c, sendo associado ao modelo WV $\alpha_I \sim \alpha = 1,0$. Enquanto a distribuição das estruturas, para comprimento de escala longo L>L_c, deve predominar um processo controlado por adsorção, pelo fato de $\alpha_{II} \sim 0,70$ ser associado ao modelo VLD $\alpha \sim 0.67$.

Tabela 4.8. Valores obtidos com a análise das imagens do filme catiônico da porfirazina H_2TRPz e seu par-iônico $H_2TRPz/CuTSPc$ da figura 4.20.

Composto	α_{l}	$\alpha_{ }$	α _D	L _c / nm	L _g / nm	L _x / nm	σ/nm
H₂TRPz	0,97±0,01	0,75±0,01	0,76±0,02	15	19	60	0,837
H ₂ TRPz/CuTSPc	1.01±0.01	0.71±0.01	0.79±0.03	20	23	67	5,84
-	,,-	-, -,-	-,,				

Com a formação de uma bicamada catiônica e seu filme de par-iônico, foi possível avaliar a contribuição de interações eletrostáticas no segundo regime de crescimento controlado por adsorção. Em ambos filmes a primeira camada catiônica H₂TRPz fornece sítios de adsorção para o filme a ser formado sobre o mesmo. No caso da bicamada do filme catiônico ocorre a formação de grãos com dimensões maiores, e observa-se um aumento da rugosidade se comparado ao filme catiônico

CuTRPz anterior (Figura 4.18 e tabela 4.7) Isso ocorre devido ao processo de adsorção ser favorecido por interações hidrofóbicas do tipo π entre as camadas catiônicas formadas, conforme observado para o filme de par-iônico anterior CuTRPz/CuTSPc em relação ao seu filme catiônico CuTRPz.

Contudo uma comparação entre o filme da bicamada catiônica H₂TRPz e seu par-iônico H₂TRPz/CuTSPc indica que a interação eletrostática apresenta forte influência levando a formação de um número elevado de grãos de tamanhos maiores para filmes de pares-iônicos. Portanto, isso evidência que a presença de interações eletrostáticas e hidrofóbicas devem apresentar um efeito cooperativo, favorecendo de forma apreciável os mecanismos de formação de filmes controlados por processos de adsorção.

4.3.8 Análise morfológica de filme da porfirina $H_2(3-TPtP)$ e seu pariônico $H_2(3-TPtP)/CuTSPc$



H₂(3-TPtP)

Figura 4.21. Representação estrutural da porfirina tetraplatinada H₂(3-TPtP).

O próximo sistema derivado de porfirina H₂(3-TPtP), {H₂(3-TPyP)[Pt(bipy)Cl]₄}(Cl)₄, também foi estudado. Com este sistema foram preparados seu filme catiônico e par-iônico, e os resultados obtidos estão indicados nas Figuras 4.22. Os valores encontrados após a análise das imagens estão listados nas tabelas 4.9.

No filme catiônico composto pela porfirina H₂(3-TPtP), observa-se novamente a ocorrência do mesmo comportamento dos filmes anteriores, onde abaixo do comprimento de correlação (L_x) estimado, são identificados dois regimes de crescimento $\alpha_{I} \neq \alpha_{II}$ delimitados por um comprimento de transição (L_c), sendo uma pouco abaixo do valor associado ao tamanho médio das estruturas formadas (L_g).

Tabela 4.9. Valores obtidos com a análise das imagens do filme catiônico da porfirina $H_2(3-TPtP)$ e seu par-iônico $H_2(3-TPtP)/CuTSPc$ da figura 4.22.

Composto	α_{I}	α_{II}	α_{D}	L _c / nm	L _g / nm	L _x / nm	σ/nm
H ₂ (3-TPtP)	1,03±0,01	0,77±0,01	0,79±0,04	11	18	35	1,10
H ₂ (3-TPtP)/CuTSPc	0,95±0,01	0,72±0,01	0,79±0,01	11	9	36	0,568

Neste filme catiônico formado os valores de α_D e α_{II} são equivalentes indicando consistência no procedimento adotado. Como pode ser observado, os valores de α_I e α_{II} são semelhantes ao filmes anteriores, portanto a associação a um determinado mecanismo de formação deve também ser válida para este filme analisado. Deste modo, a formação dos grãos deve estar relacionado com um processo de difusão, para comprimento de escala baixo L<L_c, sendo associado ao modelo WV $\alpha_I \sim \alpha = 1,0$. Enquanto a distribuição das estruturas formadas, para comprimento de escala longo L>L_c, deve ser descrito um processo controlado por adsorção e difusão, pelo fato de $\alpha_{II} \sim 0,75$ ser associado ao modelo VLD $\alpha \sim 0,67$.



Figura 4.22. Imagens topográficas do filme catiônico da porfirina $H_2(3-TPtP)$ em 2D (A) e em 3D (B), e as H(L) e G(L) em um mesmo gráfico (C). Imagem topográfica de seu par-iônico $H_2(3-TPtP)/CuTSPc$ em 2D (A) e em 3D (B), e as H(L) e G(L) em um mesmo gráfico (F). Solvente: 2,2,2-trifluoretanol para filme catiônico e água para filme aniônico. Substrato: mica.

Os valores que descreve o filme de par-iônico para esta porfirina H₂(3-TPtP) é semelhante ao seu filme catiônico, porém este apresenta uma rugosidade menor. (Tabela 4.9) A queda na rugosidade do filme de par-iônico H₂(3-TPtP) pode ser interpretada como uma forte efeito conformacional, devido sua estrutura não ser totalmente co-planar, deste modo reduzindo sua contribuição em processos de associação molecular importantes no regime de crescimento controlado por adsorção.

Da mesma forma que seu filme catiônico, abaixo do comprimento de correlação (L_x) estimado para este filme de par-iônico, são identificados dois regimes de crescimento $\alpha_{I}\neq\alpha_{II}$ delimitados por um comprimento de transição (L_c) de valor próximo ao tamanho médio das estruturas formadas (L_g). Os valores de α_D e α_{II} são próximos indicando consistência no procedimento adotado. Deste modo, de forma similar ao seu filme catiônico podemos atribuir os mesmos mecanismos, onde um processo de difusão deve ser estar presente na formação da nanoestruturas, para comprimento de escala curto L<L_c, sendo associado ao modelo WV $\alpha_I \sim \alpha = 1,0$. Enquanto para comprimento de escala longo L>L_c deve predominar um processo controlado por adsorção na distribuição dos grãos formados, pelo fato de $\alpha_{II} \sim 0,70$ ser associado ao modelo VLD $\alpha \sim 0,67$.

4.4 Conclusões

A maioria dos filmes finos focalizados neste capítulo foram constituídas por monocamadas (catiônico) e bicamadas (par-iônico) compostos em sua maioria por supermoléculas derivadas de porfirinas e porfirazinas, associados a complexos metálicos. A baixa rugosidade e reduzida dimensão das estruturas que compõem os filmes preparados, demonstram que a microscopia de forca atômica é a técnica ideal de caracterização por apresentar elevada resolução lateral e vertical. Esta vantagem presente na microscopia de varredura por força SFM foi explorada da melhor forma possível, ao utilizar a teoria de escala dinâmica na análise dos filmes formados. Isto porque, ao empregar essa abordagem é necessária não somente a distribuição superficial r(x,y) das estruturas observadas como também de suas alturas h(x,y), sendo neste caso explorado nas análises próximos do limite da resolução lateral e vertical da técnica AFM. A associação desses fatores com a possibilidade de determinar qual mecanismo predomina na formação das nanoestruturas em cada filme fino supramolecular justifica o uso da técnica SFM aliada à teoria de escala dinâmica.

Com relação às análises das imagens, a restrição quanto à estimativa de α_{II} pode ser desprezada considerando o valor de α_D próximo de α_{II} na maioria dos sistemas. O comprimento de transição (L_c) encontrado pode ser considerado como tamanho médio das nanoestruturas em função dos valores encontrados serem próximos da estimativa do tamanho dos grãos (L_g), apesar deste nem sempre apresentar bom resultados.

Apesar de diversos sistemas avaliados serem diferentes, os mesmos foram descritos através de valores semelhantes de seus expoentes de rugosidade $\alpha_{I} e \alpha_{II}$, indicando que os mesmos mecanismos de crescimento ocorrem independente da natureza do sistema, desta forma sugerindo que sua formação pode ser associada ao método de preparo utilizado. Contudo, no caso especifico para polímeros preparados através do mesmo método ELSA, essa afirmação não se aplica devido o seu segundo regime de crescimento α_{II} ser descrito através do modelo KPZ α ~0,40, indicando neste caso que a cinética de crescimento deve ser regido por mecanismos

83

diferentes do que os encontrados nestes filmes. (DE SOUZA et al., 2005; DE SOUZA et al., 2006)

Nos filmes finos supramoleculares os resultados evidenciam o predomínio de um processo de difusão na formação das nanoestruturas observadas em função da relação feita de α_{l} ~1,0 com o modelo proposto por WV α =1. Enquanto processos de difusão e adsorção devem determinar a distribuição das nanoestruturas formadas, sendo uma associação foi feita através da associação de α_{ll} ~0,70 com o modelo proposto por VLD α ~0,67.

A característica supramolecular surge nestes filmes finos através das contribuições de interações hidrofóbicas, eletrostáticas e seus efeitos cooperativos no regime de crescimento controlado por adsorção, na qual determinam a quantidade e dimensão das nanoestruturas formadas.

A presença de estruturas ou grânulos proeminentes são atribuídos ao empacotamento por empilhamento π das espécies devido a um elevado grau de associação intermolecular direcionadas por interações hidrofóbicas e eletrostáticas promovendo a formação de estruturas supramoleculares do tipo colunar. Este tipo de interpretação na formação de nanoestruturas supramoleculares (DRAIN et al., 1998; MILIC et al., 2002) pode ser reforçada através dos resultados obtidos para os filmes estudados. Devido à interação intermolecular ser preferencial na direção perpendicular ao plano da supermolécula, conseqüentemente sítios de interação irão favorecer um crescimento na direção normal ao seu plano (empilhamento π) levando a formação nanoestruturas colunares no processo controlado por adsorção durante o segundo regime de crescimento, na qual determina a distribuição das nanoestruturas.

Os resultados para os filmes de pares-iônicos indicam a ocorrência desse processo, enquanto nos filmes catiônicos deve ocorrer, porém em menor intensidade conforme observado entre os filmes da porfirazina H₂TRPz e H₂TRPz/CuTSPc (Figura 4..20). A modulação do empacotamento por empilhamento π foi realizada alterando a natureza do filme catiônico e permanecendo com o mesmo filme aniônico CuTSPc, dessa forma foi possível avaliar as influências de interações hidrofóbicas, eletrostáticas e conformacionais refletindo na sua contribuição no processo de crescimento controlado por adsorção. Portanto a metodologia empregada na caracterização topográfica dos filmes e a associação aos modelos de crescimento corrobora com a idéia da ocorrência de um empacotamento por empilhamento π entre as supermoléculas nos filmes gerados pelo método ELSA.

Com a intenção de utilizar a teoria de escala dinâmica, e para tentar entender melhor a forma de usar suas ferramentas foram obtidos os resultados neste capítulo. Enfim, com o presente trabalho foi possível avaliar a utilização do AFM em conjunto com a teoria de escala dinâmica na caracterização dos filmes supramoleculares permitindo verificar sua aplicação, e deste modo contribuindo de forma a conhecer melhor os sistemas em estudo como também os meios utilizados para tal fim.

4.5 Referências bibliográficas

Almqvist N. Fractal analysis of scanning probe microscopy images. Surf Sci 1996; 355:221-228.

Araki K, Wagner MJ, Wrighton MS. Layer-by-Layer Growth of Electrostatically Assembled Multilayer Porphyrin Films. Langmuir 1996; 12(22):5393-5398.

Barabási A-L, Stanley HE. Fractal Concepts in Surface Growth. Canbridge University Press, 1995.

Basu JK, Hazra S, Sanyal MK. Growth Mechanism of Langmuir-Blodgett Films. Physical Review Letters 1999; 82(23):4675-4678.

Biscarini F, Samori P, Greco O, Zamboni R. Scaling Behavior of Anisotropic Organic Thin Films Grown in High Vacuum. Phys Rev Lett 1997; 78(12):2389-2392.

Buzio R, Gnecco E, Boragno C, Valbusa U, Piseri P, Barborini E et al. Self-affine properties of cluster-assembled carbon thin films. Surf Sci 2000; 444:1.

Cruz TGS, Kleinke MU, Gorenstein A. Evidence of local and global scaling regimes in thin films deposited by sputtering: An atomic force microscopy and electrochemical study. Appl Phys Lett 2002; 81(26):4922-4924.

de Souza NC, Caetano W, Itri R, Rodrigues CA, Oliveira ON, Giacometti JA et al. Interaction of small amounts of bovine serum albumin with phospholipidmonolayers investigated by surface pressure and atomic force microscopy. Journal of Colloid and Interface Science 2006; 297:546-553.

de Souza NC, Silva JR, Pereira-da-Silva MA, Raposo M, Faria RM, Giacometti JA et al. Dynamic scale theory for characterizing surface morphology of layer-by-layer films of poly(o-methoxyaniline). JOURNAL OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY 2004a; 4(5):548-552.

de Souza NC, Silva JR, Thommazo RD, Raposo M, Balogh DT, Giacometti JA et al. Influence of Solution Treatment on the Adsorption and Morphology of Poly(omethoxyaniline) Layer-by-Layer Films. Journal of Physical Chemistry B 2004b; 108(36):13599-13606.

de Souza NC, Zucolotto V, Silva JR, Santos FR, dos Santos Jr DS, Balogh DT et al. Morphology characterization of layer-by-layer films from PAH/MA-co-DR13: the role of film thickness. Journal of Colloid and Interface Science 2005; 285:544-550.

Decher G, Hong JD, Schmitt J. Buildup of ultrathin multilayer films by self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic poplyelectrolytes on charged surfaces. Thin Solid Films 1992; 210-211:831-835.

Dotto MER, Kleinke MU. Scaling laws in etched Si surfaces. PHYSICAL REVIEW B 2002; 65:245323.

Douketis C, Wang Z, Haslett TL, Moskovits M. Fractal character of cold-deposited silver films determined by low-temperature STM. PHYSICAL REVIEW B 1995; 51(16):11022-11031.

Drain CM, Nifiatis F, Vasenko A, Batteas JD. Porphyrin Tessellation by Design: Metal-Mediated Self-Assembly of Large Arrays and Tapes. Angew Chem Int Ed 1998; 37(17):2344-2347.

Durr AC, Schreiber F, Ritley KA, Kruppa V, Krug J, Dosch H et al. Rapid Roughening in Thin Film Growth of an Organic Semiconductor (Diindenoperylene). Physical Review Letters 2003; 90(1):016104.

Family F. Dynamic scaling and phase transitions in interface growth. Physica A 1990; 168:561-580.

Griffith JE, Grigg DA. Dimensional metrology with scanning probe microscopes. J Appl Phys 1993; 74(9):R83-R109.

Han W, Dlakic M, Zhu YJ, Lindsay SM, Harrington RE. Strained DNA is kinked by low concentrations of Zn(II). Proc Natl Acad Sci USA 1997; 94:10565-10570.

Karabacak T, Zhao YP, Wang GC, Lu TM. Growth-front roughening in amorphous silicon films by sputtering. PHYSICAL REVIEW B 2001; 64:085323.

Kiely JD, Bonnell DA. Quantification of topographic structure by scanning probe microscopy. J Vac Sci Technol , B 1997; 15(4):1483-1493.

Klapetek P, Ohlidal I, Franta D, Montaigne-Ramil A, Bonanni A, Stifter D et al. Atomic force microscopy characterization of ZnTe epitaxial films. Acta Physica Slovaca 2003; 53(3):223-230.

Kleinke MU, Polo da Fonseca JCP, Gorenstein A. Scaling laws in annealed LiCoOx films. Appl Phys Lett 1999; 74(12):1683-1685.

Krim J, Heyvaert I, Haesendonck CV, Bruynseraede Y. STM observation of Selfaffine fractal roughness in Ion-bombarded film surfaces. Physical Review Letters 1993; 70(1):57-60.

Lita AE, Jr JES. Effects of grain growth on dynamic surface scaling during the deposition of AI polycrystalline thin films. PHYSICAL REVIEW B 2000; 61(11):7692-7699.

Lobo RFM, Pereira-da-Silva MA, Raposo M, Faria RM, Jr ONO. The morphology of layer-by-layer films of polymer/polyelectrolyte studied by atomic force microscopy. NANOTECHNOLOGY 2003; 14:101-108.

Melo LL, Salvadori MC, Cattani M. Measurement of critical exponents of nanostructured gold thin films. Surface Review and Letters 2003; 10(6):903-908.

Milic TN, Chi N, Yablon DG, Flynn GW, Batteas JD, Drain CM. Controlled Hierarchical Self-Assembly and Deposition of Nanoscale Photonic Materials. Angew Chem Int Ed 2002; 41(12):2117-2119.

Ocon P, Herrasti P, Vara JM, Vazquez L, Salvarezza RC, Arvia AJ. Scanning Tunneling Microscopy Fractal Characterization of Poly(o-toluidine) Films Produced Electrochemically on Polyfaceted Gold Single Crystal Spheres. J Phys Chem 1994; 98(9):2418-2425.

Ojeda F, Cuerno R, Salvarezza R, Vázquez L. Dynamics of Rough Interfaces in Chemical Vapor Deposition: Experiments and a Model for Silica Films. Phys Rev Lett 2000; 84(14):3125-3128.

Palasantzas G, Tsamouras D, Hosson JTMD. Roughening aspects of room temperature vapor deposited oligomer thin films onto Si substrates. Surf Sci 2002; 507--510:357-361.

Park YB, Rhee SW, Hong JH. Growth and fractal scaling nature of copper thin films on TiN surface by metal organic chemical vapor deposition from hexafluoroacethylacetonate Cu(I) vinyltrimethylsilane. J Vac Sci Technol, B 1997; 15(6):1995-2000.

Ram MK, Adami M, Faraci P, Nicolini C. Physical insight in the in-situ self-assembled films of polypyrrole. Polymer 2000; 41:7499-7509.

Ram MK, Salerno M, Adami M, Faraci P, Nicolini C. Physical Properties of Polyaniline Films: Assembled by the Layer-by-Layer Technique. Langmuir 1999; 15(4):1252-1259.

Schmidt WU, Alkire RC, Gewirth AA. Mechanic Study of Copper Deposition onto Gold Surfaces by Scaling and Spectral Analysis of In Situ Atomic Force Microscopic Images. J Electrochem Soc 1996; 143(10):3122-3132.

Talibuddin S, Runt JP. Reliability test of popular fractal techniques applied to small two-dimensional self-affine data sets. J Appl Phys 1994; 76(9):5070-5078.

Tong WM, Williams RS. Kinetics of Surface Growth - Phenomenology, Scaling, and Mechanisms of Smoothening and Roughening. Annu Rev Phys Chem 1994; 45:401-438.

Vazquez L, Salvarezza RC, Herrasti P, Ocon P, Vara JM, Arvia AJ. STM study of fractal scaling in evaporated gold films. Applied Surface Science 1993; 70-71:413-417.

Vazquez L, Salvarezza RC, Herrasti P, Ocon P, Vara JM, Arvia AJ. Dynamic-scaling exponents and the roughening kinectis of gold electrodeposits. PHYSICAL REVIEW B 1995a; 52(3):2032-2037.

Vazquez L, Salvarezza RC, Herrasti P, Ocon P, Vara JM, Arvia AJ. Scale-dependent roughening kinetics in vapor deposited gold. Surface Science 1996; 345:17-26.

Vazquez L, Salvarezza RC, Ocon P, Herrasti P, Vara JM, Arvia AJ. Self-affine fractal electrodeposited gold surfaces: characterization by STM. PHYSICAL REVIEW E 1994; 49(2):1507-1511.

Vazquez L, Vara JM, Herrasti P, Ocon P, Salvarezza RC, Arvia AJ. Methods of Fractal Analysis Applied to STM Imaging. Chaos, Solitons & Fractals 1995b; 6:569-573.

Vela ME, Andreasen G, Salvarezza RC, Arvia AJ. Dynamic scaling analysis of scanning force microscopy images of electrochemically formed polyaniline films in oxidized form. J Chem Soc , Faraday Trans 1996; 92(20):4093-4100.

Venancio EC, Paterno LG, Filho NC, Borato CE, Firmino A, Mattoso LHC. Influence of the pH and Substrate Immersion Time on the Adsorption of Poly(o-ethoxyaniline) in Self-Assembled Films. J Braz Chem Soc 2005; 16(3B):558-564.

Vicsek T. Fractal growth phenomena. Singapore, New Jersey: World Scientific, 1992.

Viville P, Lazzaroni R, BrØdas JL, Moretti P, Samorí P, Biscarini F. The Influence of Thermal Annealing on the Morphology of Sexithienyl Thin Films. Adv Mater 1998; 10(1):57-60.

Yang HN, Zhao YP, Chan A, Lu TM, Wang GC. Sampling-induced hidden cycles in correlated random rough surfaces. PHYSICAL REVIEW B 1997; 56(7):4224-4232.

Yang HN, Zhao YP, Wang GC, Lu TM. Noise-Induced Roughening Evolution of Amorphous Si films Grown by Thermal Evaporation. Phys Rev Lett 1996; 76(20):3774-3777.

Yim S, Jones TS. Anomalous scaling behavior and surface roughening in molecular thin-film deposition. PHYSICAL REVIEW B 2006; 73:161305.

You H, Chiarello RP, Kim HK, Vandervoort KG. X-Ray Reflectivity and STM study of Kinetic Roughening of Sputter-Deposited Gold Films during Growth. Physical Review Letters 1993; 70(19):2900-2903.

Zhao YP, Drotar JT, Wang GC, Lu TM. Roughening in Plasma Etch Fronts of Si(100). Physical Review Letters 1999; 82(24):4882-4885.

Zhao YP, Fortin JB, Bonvallet G, Wang GC, Lu TM. Kinetic Roughening in Polymer Film Growth by Vapor Deposition. Physical Review Letters 2000; 85(15):3229-3232.
5 Sensores baseados em cantilevers

5.1 Introdução

Os *cantilevers* foram criados inicialmente para utilização em diversas modalidades de microscopia de varredura por força, Scanning Force Microscopy ou SFM, mas recentemente sua aplicação não tem se limitado ao uso como sensores de força, como no caso da aquisição de imagens e nos estudos de espectroscopia de força.

A sensibilidade dos cantilevers a fatores externos certamente é indesejada e deve ser minimizada em seu uso. Caso o cantilever responda de uma maneira bem comportada a um determinado fator externo ou interferência, por exemplo, temperatura ou umidade, estes podem ser detectados e monitorados. Explorando essa característica de maneira conveniente surgiu uma nova abordagem de aplicação dentro da área de SFM: sensores (bio)químicos baseados em cantilevers. (LANG; HEGNER; GERBER, 2005; SEPANIAK et al., 2002) Nessa situação, o cantilever deixa de ser utilizado como sensor de força e por isso não é necessário nenhum substrato próximo do mesmo. Entretanto, para monitorar as alterações em ambiente controlado é necessário utilizar um sistema de detecção ótico sensível à posição do cantilever.

O mecanismo de operação desses sensores consiste basicamente na variação da resposta do cantilever em função de um determinado estimulo externo, seja ele de natureza física ou química. Para tal propósito, os *cantilevers* são modificados quimicamente de forma a aumentar a sensibilidade pelo analito. As estratégias utilizadas para essa finalidade normalmente envolvem a formação de filmes auto-montados, SAM, obtidos pela adsorção de derivados de tióis em ouro,

deposição de espécies por *drop-casting* e *sputtering*, e modificação com materiais nanoestruturados.

As variações nas respostas do cantilever promovidas por um evento físico ou químico em sua superfície podem ser detectadas monitorando a mudança na deflexão estática ou na freqüência de ressonância do cantilever. O tipo de sinal utilizado para monitorar o processo em estudo é que determina seu modo de operação. No modo dinâmico de operação a freqüência de ressonância é monitorada durante o processo, enquanto no modo estático o sinal registrado durante o evento é a deflexão estática do cantilever. (Figura 5.1)



Figura 5.1. Tipos de operação de cantilevers como sensores: modo dinâmico (esquerda) e modo estático (direita).

Em cada modo de operação estão envolvidos diferentes mecanismos de transdução. (Figura 5.2) No modo dinâmico, a interação do analito no cantilever pode levar um aumento de sua massa e como conseqüência uma redução na sua freqüência de ressonância, dessa forma funcionando como uma balança. Porém essa mesma interação pode modificar a propriedade elástica do cantilever, a constante de mola *k*, promovendo uma variação em sua freqüência de ressonância. Entretanto, quando o efeito de amortecimento é o fator predominante, a alteração na freqüência de ressonância pode ser relacionada com uma mudança na viscosidade do meio.

Para realizar experimentos no modo dinâmico pode ser efetuada uma modificação tanto na parte superior ou inferior, ou em ambos os lados do cantilever. Neste modo raramente são realizadas medidas em fase líquida, devido ao amortecimento do meio (maiores detalhes na próxima seção), e conseqüentemente qualquer mudança na freqüência de ressonância pode ser associada à variação de massa durante o processo de adsorção, assumindo que não ocorra alteração na constante de mola *k* do *cantilever*. Operando sob essas condições, o primeiro trabalho publicado usando esse modo de operação obteve uma resolução em massa de 0,5 nanograma, (CLEVELAND et al., 1993) dessa forma funcionando com um sensor de massa extremamente sensível.



Figura 5.2. Esquema ilustrando diferentes mecanismos de transdução em cada modo de operação.(LAVRIK; SEPANIAK; DATSKOS, 2004)

Diferente do modo dinâmico, para operar no modo estático somente um lado do cantilever deve ser sensível à presença do analito de forma a produzir uma variação na deflexão estática. (Figura 5.3) Se o filme transdutor for um metal, as mudanças na deflexão estática do cantilever podem ser provocadas pelas variações de temperatura no ambiente, ocorridas devido à diferença no coeficiente de expansão térmica entre o metal e o material do cantilever. Deste modo o calor produzido durante os processos de adsorção ou subseqüente reação associado ao adsorbato podem ser detectados usando este método, denominado "efeito bimetálico".(GIMZEWSKI et al., 1994; LANG et al., 1998a)



Figura 5.3. Na interação com o analito a interface ativa do cantilever pode se contrair deslocando sua extremidade para cima (esquerda), ou se expande deslocando sua extremidade para baixo (direita).

Na modificação do cantilever por um revestimento permeável ao analito, a deflexão estática varia em função da sua expansão ou retração devido à presença ou ausência do analito (BIETSCH et al., 2004; LANG et al., 1998b). Usando essa mesma abordagem, materiais nanoestruturados tem sido utilizados de forma a aumentar a sensibilidade da técnica neste modo de operação.(TIPPLE et al., 2002)

Ao contrário do modo dinâmico, o modo estático não apresenta limitação para operar em líquidos e por esse motivo é o mais explorado para realizar estudos *in situ* para detectar compostos químicos e biomoléculas. (ARNTZ et al., 2003; JI et al., 2000; MOULIN et al., 1999; MOULIN; SHEA; WELLAND, 2000)

5.2 Modo dinâmico

A restrição de operar em líquidos impõe uma forte limitação na utilização do modo dinâmico. Contudo este modo não é tão sensível a temperatura e mudanças abruptas no fluxo de fluidos como acontece no modo estático. Existem alguns

mecanismos alternativos para operar no modo dinâmico em líquidos existem, porém não são acessíveis a qualquer laboratório de AFM. Por este motivo será apresentado um método alternativo que preenche essa lacuna. De forma a avaliar o novo método proposto foram utilizados nanopartículas devido às suas dimensões e massas reduzidas. Com esse objetivo utilizou-se *cantilevers* (MACLevers do tipo II) para detectar quantidades diminutas de nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro (magnetita), e posteriormente, monitorar sua interação com nanopartículas de ouro, com o novo procedimento elaborado.

5.2.1 Procedimentos

Os estudos efetuados a seguir foram realizados em condições ambiente em ar e operando no modo *ex situ*. O procedimento adotado pode ser resumido da seguinte forma. Inicialmente é registrada a freqüência de ressonância do cantilever, e em seguida o mesmo é exposto a uma solução diluída contendo nanopartículas durante alguns segundos. Remove-se o cantilever da solução, mantendo-o exposto ao ambiente limpo da capela de fluxo laminar. O processo de lavagem é efetuado mergulhando o cantilever por alguns segundos em água, para remover possíveis resíduos contaminantes ou partículas fracamente adsorvidas na superfície do cantilever. Após essa etapa, remove-se novamente o cantilever, e seca-se naturalmente, sempre em ambiente limpo. A freqüência de ressonância é novamente registrada, e é repetido o processo de lavagem. Quando ocorre variação na freqüência de ressonância na segunda lavagem, o procedimento de lavagem é repetido até não observar uma variação na freqüência de ressonância com o processo de lavagem anterior. Caso a freqüência de ressonância não se altere na segunda lavagem, a variação na freqüência de ressonância observada em relação à freqüência de ressonância do cantilever limpo é associada ao processo de adsorção do material na superfície do mesmo. Todo esse procedimento foi realizado de modo a validar a hipótese de adsorção seletiva das nanopartículas magnéticas sobre o cantilever, removendo os contaminantes através da lavagem.

O monitoramento do processo de adsorção sobre o cantilever tem sua aplicação limitada quando as medidas são feitas em solução (sensoriamento *in-situ*) devido à concomitante diminuição do fator de qualidade (fator Q) e da freqüência de ressonância (CHEN et al., 1994), promovendo assim uma queda na sensibilidade do modo de operação dinâmico em líquidos. Tal situação pode piorar se o mecanismo de excitação do cantilever utilizado é o do modo acústico. A excitação acústica do cantilever em líquidos pode levar a formação de vários picos no espectro de freqüência, possivelmente associados à vibração do suporte do cantilever, sendo esse efeito conhecido na literatura como "floresta de picos" (PUTMAN et al., 1994; SCHÄFFER et al., 1996)

A queda na freqüência de ressonância em líquidos está relacionada como aumento de carga (massa induzida) no cantilever promovido pela presença do solvente ao seu redor, enquanto que a diminuição do fator Q pode ser interpretada como uma influência da viscosidade do meio. A influência dos dois fatores é exemplificada na figura 5.4 para um cantilever de silício que apresenta uma freqüência de ressonância em ar próximo de 70kHz, enquanto em água ocorre uma redução de 40% da freqüência de ressonância e aumento da largura do pico (diminuição do fator Q). O efeito do aumento da viscosidade, promovido pelo aumento da concentração de glicerol em água, afeta tanto o fator Q como a freqüência de ressonância, entretanto apresenta uma influência mais acentuada no fator Q (Figura 5.4).

As restrições citadas anteriormente para operar os cantilevers como sensores no modo dinâmico em líquidos, podem ser eliminados usando modo de excitação magnética do cantilever associado à mecanismos externos e alternativos de controle para aumentar o fator Q. (MEHTA et al., 2001; TAMAYO et al., 2001) A figura 5.5 ilustra a diferença entre os modos de excitação acústica e magnética na obtenção da freqüência de ressonância de um cantilever de silício em água. Também é demonstrado um aumento significativo do fator Q na freqüência de ressonância (registrados no modo de excitação magnética) com controle Q ativo.



Figura 5.4. Freqüência de ressonância de um cantilever de Si em ar (direita no espectro de freqüência), e em função do aumento da concentração água-glicerol (esquerda, água pura %0) (ODEN et al., 1996)



Figura 5.5 (a) Espectro de freqüência de oscilação do cantilever obtido em água para um cantilever de silício recoberto com material magnético usando modos de excitação magnética, acústica e piezoelétrica. (b) Ilustração do aumento significativo do fator Q como resultado da utilização do controle Q ativo. Estes espectros foram obtidos em água com o mesmo cantilever usando o modo de excitação magnética. (GRANT; MCDONNELL, 2003)

5.2.2 Resultados

5.2.2.1 Ultra-detecção de nanopartículas superparamagnéticas

Os resultados apresentados nessa seção foram obtidos com *cantilevers* previamente usados para aquisição de imagens, e que não apresentavam mais condições adequadas para tal propósito seja devido à quebra da ponta ou sua contaminação pela amostra analisada.

Como mencionado anteriormente os MACLevers apresentam um revestimento magnético, deste modo devem interagir com materiais que possuem propriedades magnéticas como por exemplo nanopartículas de óxido de ferro. Utilizou-se nesse estudo, nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro (magnetita) tratadas com aminopropiltrimetoxissilano, (NH₂CH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃ ou APTS) conforme descrito anteriormente (YAMAURA et al., 2004). Esse tratamento reveste a nanopartícula através da hidrólise dos grupos metoxissilanos, formando uma camada protetora com os grupos amino expostos na superfície.

A adsorção de nanopartículas magnéticas sobre o MACLever do tipo II é promovida pela interação magnética entre as nanopartículas de ferro com o revestimento magnético do *cantilever*. O processo de adsorção pode ser controlado através da concentração e tempo de exposição do *cantilever* na solução contendo nanopartículas. Empregando baixo tempo de exposição (alguns segundos) e soluções diluídas de nanopartículas magnéticas em cada etapa de adsorção descrita no procedimento citado anteriormente, obteve-se uma variação da freqüência de ressonância do *cantilever* indicada na figura 5.6.

A freqüência de ressonância do MACLever é o pico da direita no espectro de freqüência na figura 5.6. Em cada etapa de adsorção realizada ocorre uma pequena redução da freqüência de ressonância, como pode ser observado pelo deslocamento do pico no espectro de freqüência para freqüência menores.



Figura 5.6. Espectro de freqüência indicando a variação da freqüência de ressonância após cada processo de deposição de nanopartículas sobre MACLever do tipo II.

Para entender esse comportamento deve-se lembrar que a freqüência de ressonância de um *cantilever* oscilante pode ser expressa como:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \text{ Eq.5.1}$$

em que *k* é constante de mola e *m* é a massa do *cantilever*. Considerando que a constante de mola *k* não se altera durante o processo de adsorção, pode-se concluir a partir da Eq. 5.1 que uma variação de massa no *cantilever* deve alterar sua freqüência de ressonância.

Deste modo, o comportamento observado em cada etapa de adsorção onde ocorre uma queda na freqüência de ressonância é consistente com o aumento de massa provocado pelo processo de deposição de nanopartículas sobre o *cantilever*. Imagens obtidas por microscopia eletrônica por varredura MEV após a modificação do *cantilever* com nanopartículas magnéticas indicam que ocorreu adsorção e imobilização sobre o *cantilever*, como pode ser observado na ampliação efetuada sobre o cantilever indicando agregados de 100 nm de diâmetro. (Figura 5.7)



Figura 5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do cantilever modificado (superior) e ampliação indicando a adsorção de agregados de partículas com 100 nm de diâmetro.

A variação de massa em cada etapa é calculada a partir da eq, 5.2 e utiliza os valores de freqüência de ressonância obtidos antes e depois de cada processo de adsorção. O valor da constante de mola *k* nos experimentos é considerado constante e seu valor nominal especificado pelo fabricante de 2,8 N/m foi utilizado nos cálculos de variação de massa.

$$\Delta m = \frac{k}{4\pi^2} \left[\frac{1}{f^2} - \frac{1}{f_0^2} \right] \text{ eq.5.2}$$

A variação de massa calculada em cada etapa do processo de adsorção baseados nos valores de freqüência de ressonância registrados varia de 13 a 125 picogramas e encontram-se listados na Tabela 5.1.

_		
Passo	Freqüência / Hz	∆m / pg
0	61170	-
1	60969	125
2	60894	47
3	60869	16
4	60849	13

Tabela 5.1 Variação de massa detectada na adsorção de nanopartículas.

Trabalhos publicados na literatura de sensores baseados em *cantilevers* operando no modo dinâmico indicam que a massa detectada está na escala de nanograma (BERGER et al., 1998; SCANDELLA et al., 1998) e pode chegar até a picograma, (THUNDAT et al., 1994) com uma sensibilidade abaixo de 1 pg/Hz.(THUNDAT et al., 1995b) Portanto os valores de variação de massa observados estão dentro da faixa de operação de sensores de massa são menores do que relatado na literatura. (THUNDAT et al., 1995a)

Para analisar os resultados obtidos deve-se considerar a resolução na qual os espectros de freqüência foram registrados e a sensibilidade da técnica nas condições que foram empregadas neste experimento. Os espectros de freqüência da figura 5.6 foram registrados com uma resolução de 20 Hz que corresponde uma variação de massa mínima detectável de 12 picograma, portanto teoricamente a sensibilidade associada ao método utilizado é de 0,60 pg/Hz.

Como pode ser observado na tabela 5.1, os valores de variações de massa detectadas diminuíram gradativamente até atingir o limite de resolução da técnica e com uma sensibilidade de 0,62 pg/Hz sendo um valor muito próximo da sensibilidade prevista. Não há relatos na literatura com o mesmo valor de sensibilidade

encontrada nesse experimento. Entretanto, valores próximos foram obtidos para cantilevers parcialmente modificados, revestidos somente em sua extremidade, de forma a aumentar a sensibilidade do sensor (THUNDAT et al., 1995b) Essas observações indicam que o procedimento *ex situ* utilizado no modo de operação dinâmico de sensoriamento é um excelente método para explorar o potencial da técnica em seu limite de operação.

O novo método *ex situ* proposto na utilização do modo dinâmico de *cantilevers* como sensores de massa mostrou-se extremamente valioso, pois não há restrições quanto ao mecanismo de excitação do *cantilever*. Desse modo, pode ser utilizado em qualquer AFM convencional, e não apresenta perdas de sensibilidade. Como o fator Q não se altera não é necessário utilizar mecanismos adicionais para aumentá-lo (controle-Q), onde tais fatores impõem fortes limitações na aplicação do modo *in-situ* de sensoriamento.

5.2.2.2 Ultra-detecção de Nanopartículas de Ouro

A alta sensibilidade observada através do método *ex situ* além de depender da concentração e tempo de exposição à solução também depende da natureza do revestimento sobre o *cantilever* e do tipo de interação do analito com o mesmo. Assim, a interação química também poder ser usada como variante no processo de adsorção, ganhando enorme importância no desenvolvimento de sensores químicos e biológicos. Nesse sentido, foi tentada a ampliação do método apresentado, de forma a explorar também adsorção química nos processos de deposição.

inicialmente 0 experimento proposto consiste na imobilização de nanopartículas óxido porém previamente tratadas de de ferro. com mercaptopropilltrimetoxissilano, [HSCH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃, MPTS]. Possuindo grupos tióis (-SH) livres na superfície, estas nanopartículas magnéticas, ancoram sobre o MACLever e são capazes de interagir com nanopartículas de ouro. Dessa forma, o cantilever modificado, passa a atuar como uma sonda para nanopartículas de ouro através dos grupos tióis livres presentes nas nanopartículas magnéticas.

O cantilever utilizado nesse estudo apresentava uma fregüência de ressonância de 59.541 Hz em ar. A modificação do cantilever foi realizada com uma solução diluída de nanopartículas magnéticas funcionalizadas com MPTS, de acordo com o mesmo procedimento adotado no experimento anterior. No final desse processo de modificação do cantilever, a fregüência de ressonância registrada inicialmente em 59.541 Hz, deslocou-se para 59.211 Hz. Com base na queda de freqüência detectada, calculou-se que a quantidade de nanopartículas magnéticas imobilizadas no cantilever equivale à 224 pg. (Tabela 5.2) O valor encontrado está dentro da faixa de operação do sensor e é comparável à variação de massa total de 201 nanopartículas obtida de adsorção pg no processo com as superparamagnéticas funcionalizadas com APTS, realizado anteriormente. (Tabela 5.1)

O cantilever modificado com MPTS foi então exposto a soluções diluídas de nanopartículas de ouro, preparadas pelo método de Turkevitch, (TURKEVICH; STEVENSON; HILLIER, 1951) empregando o procedimento padrão para o método *ex-situ* de operação proposto anteriormente. A freqüência de ressonância inicial do experimento 59.211Hz é mostrada no pico da direita no espectro de freqüência na figura 5.8. A variação na freqüência de ressonância em cada etapa de adsorção está indicada na figura 5.8 e seus valores listados na tabela 5.2. Novamente observa-se uma diminuição na freqüência de ressonância em cada etapa efetuada, sendo

104

consistente com o aumento de massa do *cantilever*, proveniente do processo de adsorção sobre o mesmo. Com base na freqüência de ressonância antes e depois de cada processo foram calculadas as massas em cada etapa e encontram-se listadas na tabela 5.2.

Os espectros de freqüência foram obtidos com resolução foi de 7,5Hz e correspondem a uma variação de massa mínima detectável de 4,6 pg, deste modo a sensibilidade prevista nesta condição é de 0,61pg/Hz. Os valores de massa encontrados estão em torno de 30 pg e acima da variação de massa mínima detectável, diferente do comportamento observado no processo de adsorção física onde a variação de massa aproximou-se do limite mínimo de variação de massa. Como pôde ser constatado, as variações de massa obtidas estão dentro da faixa de operação do sensor, e com um sensibilidade calculada de 0,69 pg/Hz, sendo um pouco acima da prevista.



Figura 5.8. Interação entre nanopartículas de ouro e ferro monitoradas pela mudança da freqüência de ressonância.

Passo	Freqüência / Hz	∆m / pg
f ₀	59541	-
0	59211	224
1	59165	32
2	59120	31
3	59098	15

Tabela 5.2. Variação de massa detectada de nanopartículas de ouro adsorvidas sobre MAClever Tipo II com nanopartícula magnética.

A quantidade de massa total de nanopartículas de ouro quimicamente adsorvida corresponde a 78 pg e equivale à cerca de 35% da massa de nanopartículas magnéticas imobilizadas. A alta proporção de massa relativa encontrada pode ser explicada pela alta afinidade entre as nanopartículas aliada a alta relação área/volume que apresentam, sem comprometer o intervalo de operação e a sensibilidade do sensor.

A título de observação, como no caso apresentado anteriormente, o uso de materiais nanoestruturados também tem sido explorado para aumentar a sensibilidade na aplicação de *cantilevers* como sensores. Por exemplo, em um estudo, cristais de zeólita foram imobilizados sobre o *cantilever*, e a resposta do sensor foi monitorada em ambiente controlado variando a umidade relativa de 20 a 70%. A quantidade de água adsorvida foi de 5 ng que correspondia à somente 1% da massa do cristal (BERGER et al., 1997). Enquanto em um outro estudo, explorando essa mesma abordagem para detectar freon-12, obteve-se uma sensibilidade de 1,57 ng/Hz, e operando com uma variação de massa mínima

detectável de 3,5 ng. (ZHOU et al., 2003) Apesar das zeólitas possuírem uma alta relação área/massa, não apresentaram o mesmo grau de adsorção e sensibilidade se comparado com as nanopartículas, entretanto deve-se considerar a diferença na natureza das interações.

As observações feitas baseadas nos resultados obtidos indicaram a relevância do novo método *ex-situ* proposto para operação no modo dinâmico, tanto para processos de adsorção física como química. Este método permite trabalhar na escala de picograma com uma sensibilidade menor que 1pg/Hz. Interessante notar que não há relatos na literatura explorando e ressaltando as características destacadas para o método *ex situ* utilizado.

5.3 Modo estático

No modo dinâmico, o forte amortecimento do meio limita seu uso em líquidos, porém estudos *in-situ* podem ser efetuados no modo estático e por este motivo é um método muito explorado. Contudo, este modo é muito sensível às condições externas, por exemplo, temperatura e condições do meio, impondo certa restrição em sua aplicação, necessitando de um arranjo mais elaborado para trabalhar neste modo. Nesse contexto, é apresentado o emprego de *cantilevers* como sensor de umidade no modo estático, sob condições na qual é possível trabalhar de uma maneira mais simplificada.

Um estudo realizado usando o modo dinâmico de operação com *cantilevers* de silício sob umidade relativa variando de 10% a 80% registrou uma variação de apenas 0,08kHz indicando uma variação de massa de 31 pg. Além disso, a deflexão estática observada para estes *cantilevers* de silício praticamente não era modificada

sob estas condições indicando que são relativamente insensíveis à variações na umidade relativa, diferente do observado para *cantilevers* de silício com revestimento metálico.(THUNDAT et al., 1994)

5.3.1 Procedimentos

A adsorção de material higroscópico sobre o *cantilever* promove um aumento na afinidade com água permitindo sua utilização como sensor de umidade. A modificação do *cantilever* foi baseada no método descrito por Thundat.(THUNDAT et al., 1995a) O procedimento consiste na deposição de uma gota de solução 0,5M H₃PO₄ sobre um *cantilever* de silício retangular (*Nanosensors*) e colocado sob vácuo em um dessecador contendo sílica-gel.

O *cantilever* modificado é colocado no microscópio, junto com a câmara PicoAPEX de forma a realizar medidas sob condições controladas.(figura 5.9) Os valores de temperatura dentro da câmara foram monitoradas com um termohigrômetro digital (Arsec).



Figura 5.9 Microscopio PicoSPM I com a câmara PicoAPEX.

Como o *cantilever* utilizado não possui um filme metálico em sua parte superior, o problema associado ao "efeito bimetalico" por ser desprezado. Além

disso, o registro da deflexão estática em regime de estado estacionário permite minimizar a influência do deslocamento térmico durante o experimento.

O controle de umidade relativa foi efetuado variando a concentração de uma solução de ácido sulfúrico dentro da câmara considerando a temperatura constante 20° C. (*CRC Handbook*) Este método foi adotado de forma a evitar artefatos associados na utilização de gases inertes, pois o fluxo e pressão do gás podem influenciar na deflexão estática do cantilever, e desta forma não representar adequadamente a resposta e a sensibilidade do sensor.

Sob estas condições é possível minimizar efeitos de temperatura, fluxo e pressão de gás, e conseqüentemente elimina-se a necessidade do uso de um *cantilever* de referência durante o experimento.(LANG et al., 2002)

5.3.2 Resultados

Com o método adotado descrito anteriormente para controlar a umidade relativa dentro da câmara, o *cantilever* modificado variou a sua deflexão estática entre 7,3 a 8.5 V em uma faixa de umidade relativa de 0 a 20% conforme indica a figura 5.10.



Figura 5.10. Reposta do nanosensor com variação da umidade relativa de 4 a 20%.

Os patamares observados refletem a deflexão estática obtida em regime de estado estacionário à uma determinada umidade relativa. A diminuição da deflexão estática com o aumento da umidade é consistente com a idéia de que ocorre a absorção de água pelo filme depositado sobre o *cantilever* e sua subseqüente expansão. Uma curva semelhante pode ser observada para um *cantilever* modificado com filme auto-montado em ouro. (PINNADUWAGE et al., 2003)

A variação dos valores da deflexão estática com a umidade relativa registrada está indicada na figura 5.11. O valor de sensibilidade calculado nestas condições a partir do gráfico da figura 5.11 foi de 10,5%RH/V (95mV/%RH).

Na literatura estudos realizados com o modo dinâmico indicam que *cantilevers* de silício não modificados e mesmo modificados com material higroscópico apresentam baixa afinidade pela água no intervalo de umidade relativa na qual foi realizado este experimento.(THUNDAT et al., 1994; THUNDAT et al., 1995a) Por este motivo a baixa sensibilidade encontrada é coerente com os relatos na literatura e pior se comparado com *cantilever* modificado com gelatina de pele bovina (*bovine skin gelatin*) que apresenta uma sensibilidade de 1,8%RH/V. (WACHTER; THUNDAT, 1995)



Figura 5.11. Variação da deflexão estática em função da umidade relativa.

5.4 Conclusões

Cantilevers já utilizados e que já não apresentam condições de uso para aquisição de imagens, ganham nova utilidade como sensores que podem ser operados nos modos estático ou dinâmico. Cada modo de operação apresenta suas limitações e vantagens. O modo estático é o mais adequado para realizar estudos *insitu*, porém é um método sensível a fatores externos como flutuações térmicas ("efeito bimetalico"), fluxo e pressão de fluidos, tornando experimento mais demorado. A utilização de *cantilevers* de referência pode eliminar essas restrições, porém não é um método acessível em qualquer AFM convencional. Sob condições controladas, foi possível operar no modo estático como sensor de umidade numa estreita faixa de umidade relativa. Os resultados indicam uma baixa sensibilidade do sensor, coerente com relatos na literatura, apesar de não se referirem à essa mesma faixa de umidade relativa.

O modo dinâmico não possui as restrições apresentadas no modo estático, entretanto, têm sua aplicação limitada quando aplicada a líquidos, devido à perda da sensibilidade e resolução do método. Apesar disso, com o novo método *ex-situ* proposto é possível superar essa limitação, dependendo do sistema em estudo, e trabalhar na ordem de picograma, com sensibilidade abaixo de 1 pg/Hz. Como todo procedimento de microscopia de varredura de sonda, o tempo gasto em cada processo de deposição/lavagem e o manuseio excessivo do chip contendo o cantilever não podem ser desconsiderados. O primeiro fator é limitado pelo processo de secagem e tempo necessário para obter espectro de freqüência, sendo determinada pela sua resolução, e o segundo fator é inerente à delicadeza do método, que exige muita atenção do operador.

A contribuição desta tese está na elaboração do procedimento *ex situ* proposto para o modo dinâmico, pois não há na literatura estudos destacando e explorando as características encontradas no método. No estudo feito com o modo estático, foi possível realizar medidas sem *cantilever* de referência, e trabalhar numa faixa de umidade relativa ainda pouco explorada na literatura.

5.5 Referências bibliográficas

Arntz Y, Seelig JD, Lang HP, Zhang J, Hunziker P, Ramseyer JP et al. Label-free protein assay based on a nanomechanical cantilever array. NANOTECHNOLOGY 2003; 14:86-90.

Berger R, Gerber C, Lang HP, Gimzewski JK. Micromechanics: A Toolbox for Femtoscale Science: "Towards a Laboratory on a Tip". Microelectron Eng 1997; 35:373-379.

Berger R, Lang HP, Gerber C, Gimzewski JK, Fabian JH, Scandella L et al. Micromechanical thermogravimetry. Chem Phys Lett 1998; 294:363-369.

Bietsch A, Zhang J, Hegner M, Lang HP, Gerber C. Rapid functionalization of cantilever array sensors by inkjet printing. NANOTECHNOLOGY 2004; 15:873-880.

Chen GY, Warmack RJ, Thundat T, Allison DP, Huang A. Ressonance response of scanning force microscopy cantilevers. Rev Sci Instrum 1994; 65(8):2532-2537.

Cleveland JP, Manne S, Bocek B, Hansma PK. A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for SFM. Rev Sci Instrum 1993; 64(2):403-405.

Gimzewski JK, Gerber C, Meyer E, Schlittler RR. Observation of a chemical reaction using a micromechanical sensor. Chemical Physics Letters 1994; 217(5-6):589-594.

Grant A, McDonnell L. A non-contact mode scanning force microscope optimised to image biological samples in liquid. Ultramicroscopy 2003; 97(1-4):177-184.

Ji HF, Finot E, Dabestani R, Thundat T, Brown GM, Britt PF. A novel self-assembled monolayer (SAM) coated microcantilever for low level caesium detection. Chem Commun 2000;457-458.

Lang HP, Berger R, Andreoli C, Brugger J, Despont M, Vettiger P et al. Sequential position readout from arrays of micromechanical cantilever sensors. Appl Phys Lett 1998a; 72(3):383-385.

Lang HP, Berger R, Battiston F, Ramseyer JP, Meyer E, Andreoli C et al. A chemical sensor based on a micromechanical cantilever array for the identification of gases and vapors. Appl Phys A 1998b; 66:S61-S64.

Lang HP, Hegner M, Gerber C. Cantilever array sensors. Materials Today 2005; 8(4):30-36.

Lang HP, Hegner M, Meyer E, Gerber C. Nanomechanics from atomic resolution to molecular recognition based on atomic force microscopy technology. NANOTECHNOLOGY 2002; 13:R29-R36.

Lavrik NV, Sepaniak MJ, Datskos PG. Cantilever transducers as a platform for chemical and biological sensors. Rev Sci Instrum 2004; 75(7):2229-2253.

Mehta A, Cherian S, Hedden D, Thundat T. Manipulation and controlled amplification of Brownian motion of microcantilever sensors. Appl Phys Lett 2001; 78(11):1637-1639.

Moulin AM, Shea SJ, Badley RA, Doyle P, Welland ME. Measuring Surface-Induced Conformational Changes in Proteins. Langmuir 1999; 15(26):8776-8779.

Moulin AM, Shea SJ, Welland ME. Microcantilever-based biosensors. Ultramicroscopy 2000; 82:23-31.

Oden PI, Chen GY, Steele RA, Warmack RJ, Thundat T. Viscous drag measurements utilizing microfabricated cantilevers. Appl Phys Lett 1996; 68(26):3814-3816.

Pinnaduwage LA, Hawk JE, Boiadjiev V, Yi D, Thundat T. Use of Microcantilevers for the Monitoring of Molecular Binding to Self-Assembled Monolayers. Langmuir 2003; 19(19):7841-7844.

Putman CA, Van der Werf KO, De Grooth BG, Van Hulst NF, Greve J. Tapping mode atomic force microscopy in liquid. Appl Phys Lett 1994; 64(18):2454-2456.

Scandella L, Binder G, Mezzacasa T, Gobrecht J, Berger R, Lang HP et al. Combination of single crystal zeolites and microfabrication: Two applications towards zeolite nanodevices. Microporous Mesoporous Mater 1998; 21(4-6):403-409.

Schäffer TE, Cleveland JP, Ohnesorge F, Walters DA, Hansma PK. Studies of vibrating atomic force microscope cantilevers in liquid. Journal of Applied Physics 1996; 80(7):3622-3627.

Sepaniak M, Datskos P, Lavrik N, Tipple C. Microcantilever Transducers: A New Approach in Sensor Technology. Anal Chem 2002; November:568-575.

Tamayo J, Humphris ADL, Malloy AM, Miles MJ. Chemical sensors and biosensors in liquid environment based on microcantilevers with amplified quality factor. Ultramicroscopy 2001; 86:167-173.

Thundat T, Chen GY, Wannack RJ, Allison DP, Wachter EA. Vapor Detection Using Resonating. Anal Chem 1995a; 67(3):519-521.

Thundat T, Wachter EA, Sharp SL, Warmack RJ. Detection of mercury vapor using resonating microcantilevers. Appl Phys Lett 1995b; 66(13):1695-1697.

Thundat T, Warmack FJ, Chen GY, Allison DP. Thermal and ambient-induced cantilevers deflections of scanning force microscope. Appl Phys Lett 1994; 64(21):2894-2896.

Tipple CA, Lavrik NV, Culha M, Headrick J, Datskos P, Sepaniak MJ. Nanostructured Microcantilevers with Functionalized Cyclodextrin Receptor Phases: Self-Assembled Monolayers and Vapor-Deposited Films. Anal Chem 2002; 74(13):3118-3126.

Turkevich J, Stevenson PC, Hillier J. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. Discussions of the Faraday Society 1951;(11):55-&.

Wachter EA, Thundat T. Micromechanical sensors for chemical and physical measurements. Rev Sci Instrum 1995; 66(6):3662-3667.

Yamaura M, Camilo RL, Sampaio LC, Macedo MA, Nakamura M, Toma HE. Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2004; 279(2-3):210-217.

Zhou J, Li P, Zhang S, Long Y, Zhou F, Huang Y et al. Zeolite-modified microcantilever gas sensor for indoor air quality control. Sensors and Actuators B: Chemical 2003; 94(3):337-342.

6 Caracterização de nanoestruturas por SFM

6.1 Introdução

Além do método *dip-coating*, outro método de preparo de filme é conhecido como *drop-casting*. Esse método consiste na deposição de uma gota de solução contendo a espécie de interesse, sobre um substrato adequado, como a mica, seguido da evaporação do solvente, para que ocorra a deposição das moléculas na superfície.

E comum a formação de nanoestruturas isoladas, de diferentes formas, apresentando um padrão diferente do observado nos filmes descritos no capítulo 4, por *dip-coating*, os quais recobrem toda superfície do substrato. Porém, por trás da aparente simplicidade do método *drop-casting*, concorrem diferentes mecanismos e fatores que tornam difícil prever o tipo de nanoestrutura resultante.

Na evaporação de uma gota sobre um substrato, processos conhecidos como *coffee-stain* (DEEGAN et al., 1997) e *dewetting* (REITER, 1992) podem ocorrer de forma isolada ou simultaneamente. No final do processo *coffee-stain* a maior parte do soluto se acumula na borda da gota depositada, enquanto no mecanismo por *dewetting*, em seu estágio final, ocorre a formação de pequenas gotículas dispersas sobre o substrato. Entretanto, outros aspectos podem estar presentes, como os efeitos específicos de diferentes solutos e solventes, tornando difícil a identificação das variáveis que predominam na deposição por *drop-casting*.

A diversidade de sistemas estudados em nosso laboratório, por ser bastante grande, proporciona, no presente estágio, uma oportunidade de levantar os padrões de formação de estruturas para cada tipo de molécula ou supermolécula. Espera-se assim, que futuramente, através das análises de padrões, possam ser identificadas as tendências ou correlações das estruturas formadas entre os diferentes sistemas. Com objetivos qualitativos e complementares, também foram incluídas neste capítulo, outras aplicações da Microscopia de Varredura por Força SFM como medidas *in situ*.

6.2 Resultados

6.2.1 Complexo [Ru₃OAc₆(pic)₂(NO)]PF₆

Um padrão morfológico pouco comum foi encontrado para esse complexo, como pode ser visto na figura 6.1. O filme em estudo foi preparado por *drop-casting* de uma solução metanólica 10^{-4} M do cluster [Ru₃OAc₆(pic)₂(NO)]PF₆, sobre mica. Após a evaporação do solvente a imagem obtida por MACMode SFM indicou a formação de depósitos arredondados, repletos de poros. Possivelmente, as estruturas observadas teriam sido originadas da evaporação das gotículas remanescentes no processo final de *dewetting*.

O que nos chamou a atenção é que esse complexo, em particular, é um fotoliberador de NO, conforme descrito por ALEXIOU et al. (TOMA et al., 2005) Essa reação pode ser observada mesmo deixando as amostra sobre a bancada, em condições ambientes. (equação 1)

Assim, é possível que ao longo do processo de formação de filme, no ambiente iluminado da capela de fluxo laminar, a fotoliberação de NO tenha contribuído para a geração dos poros detectados pela microscopia de varredura de sonda SPM.



H₃C

H₂(

Figura 6.1. Imagem topográfica do filme obtido por *drop-casting* de uma solução de 10^{-4} M do cluster [Ru₃OAc₆(pic)₂(NO)]PF₆ em metanol sobre mica.

6.2.2.1 Derivados de porfirinas: Isômeros 4TCP e 3TCP

Figura 6.2. Representação estrutural dos isômeros de porfirinas 4TCP (esquerda) e 3TP (direita).

As chamadas tetraclusterporfirinas compreendem duas formas isoméricas decorrentes da posição de substituição no anel piridínico que serve de ponte, na ligação da porfirina com os grupos metálicos periféricos. Esses dois isômeros espaciais, denominados 4TCP e 3TCP (Figura 6.2), apresentam configurações bastante distintas, que devem se refletir no tipo de empacotamento ou empilhamento das moléculas. Os filmes dessas espécies foram gerados por *drop-casting*, e analisados por AFM de Não-Contato e MACMode.

O isômero 4TCP, na forma de { $[Ru_3OAc_6(py)_2]_4(H_2(4-TPyP)](PF_6)_4$, tem características planares, como se fossem pequenos discos, cujo empilhamento seria favorecido por interações hidrofóbicas decorrentes da alta densidade de elétrons π sobre as moléculas. Conforme pode ser visto nas imagens de AFM de Não Contato, na Figura 6.3, formam-se depósitos com aspecto de colunas de centenas de nanometros, e larguras em torno de 1,5 micron.

Em um segundo experimento foi obtida novamente a imagem, porém utilizando MACMode SFM, com novo filme do isômero 4TCP sobre mica, gerado sob as mesmas condições de concentração e solvente utilizadas no preparo anterior. Nesse caso, foram observadas estruturas do tipo "donuts" com altura média de 55 nm e largura em torno de 600nm (Figura 6.4). Esse tipo de estrutura é bastante curioso, pela ocorrência da cavidade central e pela presença de formações circulares incompletas.

Para o isômero 3TCP, na forma de { $[Ru_3OAc_6(py)_2]_4(H_2(3-TPyP))(PF_6)_4$, foi possível identificar a formação de estruturas colunares menores, ao lado de colunas imensas, com sua parte superior delimitada por uma altura contínua (como um *plateau*) ao longo de sua estrutura circular. (Figura 6.5)

Ao contrário da 4TCP, no isômero 3TCP os substituintes ficam fora do plano do anel porfirínico, tal que dois grupos alternados apontam para cima, e dois para baixo, lembrando o formato de uma sela (*saddle shape*). O empilhamento só seria possível através dos encaixes de sela, favorecendo o crescimento linear de agregados ou filamentos mais finos. Entretanto, não foi possível observar um arranjo linear e organizado, o que pode indicar um maior efeito da evaporação do solvente na formação das estruturas observadas.



Figura 6.3. Imagem topográfica obtida por AFM de Não-Contato (acima) de um filme obtido por *drop-casting* de uma solução 10⁻³M da 4TCP em acetonitrila sobre mica, e ilustração de um perfil de corte (abaixo).



Figura 6.4. Imagens topográficas obtidas por MACMode SFM em 2D (esquerda) e em 3D (direita) para um filme produzido por *drop-casting* da porfirina 4TCP em acetonitrila sobre mica.





Figura 6.5. Imagem topográfica obtida por AFM de Não contato (acima) de um filme obtido por *drop-casting* de uma solução 10⁻³M da 3TCP em acetonitrila sobre mica. Perfil das colunas formadas (abaixo).

6.2.2.2 Análises in-situ dos Isômeros 4TCP e 3TCP

Algumas medidas de MACMode SFM foram feitas em solução contendo os isômeros de porfirinas 4TCP e 3TCP, para sondar a formação espontânea de agregados na superfície da mica. Neste caso foram utilizadas soluções 10⁻⁷ M dos isômeros em dimetilsulfóxido. Para o isômero 4TCP ocorre adsorção em toda a superfície, composta por depósitos cônicos de pequenas dimensões. (Figura 6.6).

No caso do isômero 3TCP, um processo semelhante ocorre, (Figura 6.7) com destaque para algumas formações colunares de maior dimensão. As variações no padrão de formação observadas para o 3TCP e 4 TCP evidenciam uma contribuição de efeito conformacional na estruturas que compõem o filme.



Figura 6.6. Imagem topográfica *in-situ* em 2D (acima) e 3D (abaixo) em solução 10⁻⁷M da porfirina 4TCP em DMSO sobre mica.



Figura 6.7. Imagem topográfica *in-situ* em 2D (acima) e 3D (abaixo) em solução 10⁻⁷M da porfirina 3TCP em DMSO sobre mica.
6.2.3 Porfirina Co(3-TRP)

A supermolécula de Co(3-TRP) tem uma configuração espacial semelhante à da 3TCP, com os substituintes de rutênio alternados, acima e abaixo, do plano do anel porfirínico. (Figura 6.8)



Figura 6.8. Representação estrutural da Co(3-TRP).

No filme da Co(3-TRP) gerado por *drop-casting* de uma solução 10⁻⁴ M da porfirina em acetonitrila sobre mica, ocorreu a formação seletiva de nanoestruturas colunares isoladas, de altura média de 15 nm, em diferentes regiões da superfície. (Figuras 6.9). Esse padrão, muito mais específico, só pode ser explicado pela influência das interações intermoleculares, sobrepujando os mecanismos de evaporação da gota.



Figura 6.9. Imagem topográfica 2D (acima, esquerda) e 3D (direita) de um filme obtido por *drop-casting* de uma solução 10^{-4} M da porfirina Co(3-TRP) em acetonitrila sobre mica. Perfil das colunas formadas (abaixo direita).

X / μm

6.2.4 Complexos contendo ligante BPEB

A molécula de bis(piridil)etilenobenzeno, BPEB (Figura 6.10), vem sendo utilizada como ligante de ponte linear, para construção de estruturas supramoleculares.



Figura 6.10. Representação estrutural do ligante BPEB.

O filme obtido por *drop-casting* de uma solução 10⁻⁴M de BPEB em acetonitrila sobre mica revelou um novo tipo de formação dominado por estruturas lineares, conforme pode ser visto na Fig. 6.11. Esse padrão deve refletir de algum modo a estrutura linear da molécula, que favorece processos de auto-associação, já detectados em estudos de ressonância nuclear magnética em nosso laboratório. (TOMA et al., 2004) A reprodução desse processo deve acontecer também durante a evaporação da gota, gerando as estruturas ilustradas na Figura 6.11.



Figura 6.11. Imagem topográfica em 2D (esquerda) e em 3D (direita) de um filme obtido por *drop-casting* de uma solução 10⁻⁴M do ligante BPEB em acetonitrila sobre mica.

6.2.4.1 {[Ru(bipy)₂Cl](BPEB)}PF₆ e {[Ru(bipy)₂Cl]₂(BPEB)}(PF₆)₂





Nesta parte foram estudados dois complexos contendo BPEB associados com complexos de rutênio $[Ru(bipy)_2CI]^+$ (Figura 6.12). Neste caso, o filme formado a partir de uma solução $10^{-4}M$ do complexo { $[Ru(bipy)_2CI](BPEB)}PF_6$ em acetonitrila, apresentou colunas de grande porte, com sua parte superior relativamente plana, (Figura 6.13) semelhante à observada para o isômero 3TCP (Figura 6.5), porém sem a ocorrência de estruturas menores. Novamente, parece plausível que a auto-associação esteja predominando na formação das colunas durante o processo de evaporação, da mesma forma como foi proposto para o ligante BPEB.

Com o complexo {[Ru(bipy)₂Cl]₂(BPEB)}(PF₆)₂ foi preparado um filme a partir de uma solução 10⁻⁴M em acetonitrila sobre mica, e pode ser observado um padrão diferente em comparação ao ligante BPEB e o complexo mononuclear {[Ru(bipy)₂Cl](BPEB)}PF₆. A imagem topográfica obtida para o filme deste complexo indica a formação predominante de estruturas na forma de gotas com geometria circular. (Figura 6.14) Este comportamento diferente pode ser interpretado como uma redução na auto-associação decorrente da presença de um segundo complexo no ligante BPEB. E deste modo o processo de evaporação do solvente deve predominar na formação do padrão observado. (TOMA; NAKAMURA; TOMA, 2005)



Figura 6.13. Imagem topográfica 2D e em 3D de um filme obtido por *drop-casting* de uma solução 10^{-4} M do {[Ru(bipy)₂Cl](BPEB)}PF₆ em acetonitrila sobre mica.



Figura 6.14. Imagem topográfica 2D e em 3D de um filme obtido por *drop-casting* de uma solução 10^{-4} M do {[Ru(bipy)₂Cl]₂(BPEB)}(PF₆)₂ em acetonitrila sobre mica.



6.2.4.2 [Ru₃O(CH₃COO)₆(py)₂](BPEB)PF₆ e {[Ru₃O(CH₃COO)₆(py)₂]₂BPEB}(PF₆)₂

Figura 6.15. Representação estrutural dos complexos $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2](BPEB)(PF_6) e {[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2]_2(BPEB)}(PF_6)_2$

Outro sistema composto pelo ligante BPEB coordenado aos clusters de rutênio foram analisados de forma similar ao anterior. (Figura 6.15) O filme por *drop-casting* de uma solução 10^{-4} M de [Ru₃O(CH₃COO)₆(py)₂](BPEB)(PF₆) em acetonitrila, aplicada sobre mica, apresenta uma estrutura predominante de nanofios que recobrem toda superfície analisada por MACMode SFM. (Figura 6.16) Ao usar tolueno como solvente, porém com uma concentração menor ~ 10^{-8} M do complexo [Ru₃O(CH₃COO)₆(py)₂](BPEB)(PF₆) o filme preparado sobre mica é composto por fios relativamente maiores e largos. (Figura 6.17)

É interessante notar através da imagem de contraste de fase que os mesmo fios formados possuem uma regularidade em sua estrutura interna. (Figura 6.17) Ao preparar outro filme com uma solução 10⁻⁶M deste mesmo complexo em metanol, o filme formado é dominado por um padrão diferente. Neste caso são observados dois padrões distintos, um dominado por estruturas lineares e outro por pequenos depósitos de formas irregulares que compõem a maior parte do filme. (Figura 6.18) Apesar das variações nas concentrações e solventes utilizados foi possível observar a formação de estruturas lineares embora em diferentes dimensões. Isso evidencia algum grau de auto-associação durante o processo de evaporação do solvente neste sistema.



Figura 6.16. Imagem topográfica 2D (superior) e em 3D (inferior) de um filme obtido por *drop-casting* de uma solução 10^{-4} M do [Ru₃O(CH₃COO)₆(py)₂](BPEB)(PF₆) em acetonitrila sobre mica.



Figura 6.17. Imagem topográfica em 2D (acima) e em 3D (abaixo, direita); Imagem de contraste de fase (abaixo, esquerda) de um filme obtido por *drop-casting* de uma solução 10^{-8} M do [Ru₃O(CH₃COO)₆(py)₂](BPEB)(PF₆) em tolueno sobre mica.

No caso do complexo binuclear, { $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2]_2BPEB$ }(PF₆)₂ o filme preparado a partir de uma solução 10⁻⁴ M em acetonitrila sobre mica, apresenta estruturas também do tipo lineares recobrindo boa parte da superfície analisada. (Figura 6.19) Aparentemente seria de esperar uma mudança de padrão, se compararmos com o complexo { $[Ru(bipy)_2CI]_2(BPEB)$ }(PF₆)₂, onde o padrão dominado por gotas evidencia uma redução na interação ou associação intermolecular. No { $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2]_2BPEB$ }(PF₆)₂ a planaridade do cluster coordenado ao BPEB ainda deve favorecer a auto-associação molecular, e portanto permitir a formação do tipo de estrutura observado.



Figura 6.18. Imagem topográfica 2D de um filme obtido por *drop-casting* de uma solução 10^{-6} M do {[Ru₃O(CH₃COO)₆(py)₂](BPEB)}PF₆ em metanol sobre mica.



Figura 6.19. Imagem topográfica 2D de um filme obtido por *drop-casting* de uma solução 10^{-4} M do {[Ru₃O(CH₃COO)₆(py)₂]₂(BPEB)}(PF₆)₂ em acetonitrila sobre mica.

6.4 Conclusões

Os diversos tipos de padrões de formação observados nos diferentes sistemas obtidos por *drop-casting* evidenciam que as interações intermoleculares, como nos processos de auto-associação, devem estar presentes, sobrepondo-se às estruturas próximas de gotas com formas circulares, normalmente associados ao *dewetting*, no processo final de evaporação do solvente. As medidas *in situ* também dão evidências da auto-associação molecular já na interface com a solução, induzindo dessa forma, a formação de estruturas com padrões muito diferentes.

6.5 Referências bibliográficas

Deegan RD, Bakajin O, Dupont TF, Huber G, Nagel SR, Witten TA. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. nature 1997; 389:827-829.

Reiter G. Dewetting of Thin Polymer Films. Physical Review Letters 1992; 68(1):75-78.

Toma HE, Alexiou ADP, Formiga ALB, Nakamura M, Dovidauskas S, Eberlin MN et al. A nitric oxide releaser based on the mu-oxo-hexaacetate-bis(4-methylpyridine)triruthenium nitrosyl complex. Inorganica Chimica Acta 2005; 358(10):2891-2899.

Toma SH, Nakamura M, Toma HE. The Effect of β -Cyclodextrin Inclusion on the Morphology of [Ru(bpy)2CI(BPEB)]PF6 Films by Scanning Force Microscopy. Microscopy and Microanalysis 2005; 11(supp3):142-145.

Toma SH, Uemi M, Nikolaou S, Tomazela DM, Eberlin MN, Toma HE. {trans,-1,4-bis[(4-pyridyl)ethenyl]benzene}(2,2 '-bipyridine)ruthenium(II) complexes and their supramolecular assemblies with beta-cyclodextrin. Inorg Chem 2004; 43(11):3521-3527.

7 Análises de filmes gerados ex situ

7.1 Introdução

No estudos apresentados nos capítulos anteriores foi dada a ênfase ao uso da técnica SFM como metodologia, seja no preparo, caracterização e investigação de um sistema em particular. Entretanto, outros tipos de estudos e técnicas podem se beneficiar com a utilização das diferentes modalidades possíveis em SPM. Em seu modo mais comum de aplicação, a caracterização da topografia da amostra, pode ser útil para avaliar as condições na qual um dispositivo ou sensor se encontra, em função da forma adotada na sua elaboração (NOGUEIRA et al., 2004a; NOGUEIRA et al., 2004b; QUINTINO et al., 2005). Além da aquisição de informações espaciais com alta resolução, a possibilidade de mapear propriedades locais torna as microscopias SFM uma poderosa ferramenta de caracterização, complementando estudos de outra natureza, como os de ressonância plasmônica de superfície (SPR) e eletroquímica.

7.2.1 Imagem de sondas de SPR com cisteamina e DNA

A técnica conhecida como ressonância de plasmons superficiais (SPR) (CARVALHO; KUBOTA, 2003; DAMOS; KUBOTA, 2004) utiliza um substrato de vidro recoberto com um filme nanométrico de ouro, que reflete um feixe de laser incidente em sua face inferior. A face superior fica exposta às interações com o meio externo. Em virtude da espessura nanométrica, os elétrons de superfície comportamse como plasmons, e podem ser excitados ao entrar em ressonância com o feixe eletromagnético do laser incidente dentro de um intervalo de ângulo crítico. Devido às propriedades de plasmons, as modificações na superfície externa provocam alterações nos ângulos de reflexão da luz, e podem ser monitoradas com alta sensibilidade pela técnica SPR. A visualização das imagens da superfície nos experimentos de SPR ainda não tem sido realizada, e nesse sentido, o acoplamento com a microscopia de varredura de sonda merece ser explorado.

Como pode ser visto na figura 7.1, a imagem de AFM no modo de contato, para o disco de ouro utilizado como substrato em medidas de SPR (Figura 7.1 acima) indica que a superfície é relativamente plana em uma larga faixa. Para ancorar biomoléculas, um procedimento bastante utilizado é a modificação da superfície de ouro com uma solução de cisteamina (NH₂CH₂CH₂CH₂SH). Essa molécula liga-se fortemente aos átomos de ouro por meio dos grupos -SH, deixando os grupos amina expostos na superfície. Em meio ácido ou neutro, esses grupos estão protonados, e podem interagir com sítios aniônicos de biomoléculas, como o DNA, promovendo sua ancoragem. As imagens de AFM mostram que o tratamento da superfície de ouro não provoca grandes mudanças em sua topografia (Figura 7.1 abaixo).

O processo de adsorção de DNA sobre a superfície do ouro modificada foi monitorado por SPR, através de medidas de ângulo. Depois, foi feita a investigação da imagem usando o *TappingMode* SFM.

A topografia neste caso revelou a presença de cadeias isoladas de DNA, formando agregados, adsorvidos sobre a superfície de ouro/cisteamina, conforme pode ser visto na Figura 7.2. Apesar de ser mais comum relatos de cadeias de DNA isoladas, a agregação de DNA foi reportada em um estudo de AFM *in situ* (HUANG; ZHOU; DENG, 2000),.



Fig 7.1 Imagens topográficas obtidas por AFM de contato do substrato ouro (acima) e funcionalizado cisteamina (abaixo)



Figura 7.2. Imagem topográfica obtida por TappingMode SFM do DNA sobre superfície de ouro modificada com cisteamina.



Figura 7.3. Imagem topográfica obtida por TappingMode SFM das nanopartículas magnéticas imobilizadas sobre ouro.

7.2.2 Nanopartículas magnéticas

Em um outro experimento foram utilizadas nanopartículas magnéticas funcionalizadas como aminopropiltrimetoxisilano (APTS) (YAMAURA et al., 2004), depositadas sobre ouro modificado com MUA (ácido mercaptoundecanóico) e ativado com os reagentes de acoplamento conhecidos pelas siglas EDC/NHS. (Figura 7.4)





O processo de deposição foi monitorado em um experimento de SPR, e no final do processo foram adquiridas imagens da superfície com as nanopartículas imobilizadas. A imagem topográfica obtida indica a formação de grandes depósitos de tamanhos variáveis na superfície. (Figura 7.3) A diferente natureza dos depósitos que em relação ao substrato pode ser identificada pela imagem de contraste de fase. (Figura 7.5) Medidas de microscopia de força magnética MFM (ROLAND WISENDANGER, 1994) foram realizadas para verificar a possibilidade de detectar os campos magnéticos associados às nanopartículas magnéticas nos depósitos. De fato, como pode ser visto na Figura 7.5, os campos magnéticos detectados estão relacionados com as estruturas depositadas, indicando a presença das nanopartículas nas estruturas observadas.





Figura 7.5. Imagens de contraste de fase da topografia (acima), e imagem de fase por Microscopia de Forca Magnética, MFM (abaixo).

7.2.3 Complexo de Ferro [Fe(Br-ph-terpy)₂](PF₆)₂



Figura 7.6. Representação estrutural do complexo [Fe(Br-ph-terpy)₂](PF₆)_{2.}

O preparo e modificação de eletrodos para medidas eletroquímicas, utilizados na elaboração de sensores, foram também avaliados por AFM. A seguir é indicado um eletrodo de ITO (óxido de índio e estanho) modificado com um filme do complexo $[Fe(Br-ph-terpy)_2](PF_6)_2$ (Figura 7.6). A imagem obtida indica a formação de grãos sobre toda a superfície analisada. (Figura 7.7) Entretanto, quando este mesmo filme é submetido a um processo de eletropolimerização ocorre a formação de grandes depósitos, alguns com estruturas lineares. Associa-se a formação das últimas estruturas ao arranjo linear e organizado dos complexos $[Fe(Br-ph-terpy)_2](PF_6)_2$ promovido pelo processo de eletropolimerização. (Figura 7.8) Esse comportamento de crescimento orientado após o processo de eletropolimerização foi observado em outro sistema estudado pelo grupo. (WINNISCHOFER et al., 2005)



Figura 7.7. Imagem topográfica em 2D (acima) e em 3D (abaixo) obtida por MACMode SFM do filme pré-formado por *dip-coating* do complexo $[Fe(Br-ph-terpy)_2](PF_6)_2$ (monômero) sobre ITO.



Figura 7.8. Imagem topográfica em 2D (acima) obtida por MACMode SFM do filme do complexo $[Fe(Br-ph-terpy)_2](PF_6)_2$ eletropolimerizado. Ilustração do processo de eletropolimerizacao abaixo da imagem topográfica.

A técnica AFM condutivo (LEATHEMAN et al., 1999) foi aplicada para identificar se o filme preparado é condutor ou isolante. As medidas indicaram a presença de um comportamento retificador. Em um potencial positivo +1V aplicado entre o substrato e a ponta, o filme não apresenta condutividade significativa, (Figura 7.9 acima) ao deslocar o potencial para –1V seu comportamento permanece praticamente como antes, pois a escala em Z da imagem de corrente não apresentou uma mudança expressiva. Contudo ao aplicar um potencial de –4V ocorre uma súbita mudança de comportamento, onde a imagem de corrente indica que a maior parte da superfície do filme apresenta uma elevada condutividade, excedendo a escala de 10nA. (Figura 7.9 abaixo)



Figura 7.9. Imagens topográficas obtidas por AFM de contato (esquerda) e Imagem de corrente por AFM condutivo (direita) do filme do complexo $[Fe(Br-ph-terpy)_2](PF_6)_2$. Potencial aplicado entre o substrato e a ponta: +1V (acima), -1V (no meio) e -4V (abaixo).

7.3 Conclusões

As medidas de AFM podem fornecer informações úteis nos estudos associados com outras técnicas, como é o caso do SPR e da eletroquímica, permitido avaliar a distribuição, forma e arranjo das estruturas formadas. Sua aplicação pode ser ampliada, com o uso de outras modalidades de SFM como microscopia de força magnética MFM, e AFM condutivo, como exemplificado pelos exemplos investigados neste capítulo.

7.4 Referências bibliográficas

Carvalho RMD, Kubota SRLT. Spr - uma nova ferramenta para biossensores. Quim Nova 2003; 26(1):97-104.

Damos FS, Kubota RKML. Aplicações de qcm, eis e spr na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. Quim Nova 2004; 27(6):970-979.

Huang E, Zhou F, Deng L. Studies of Surface Coverage and Orientation of DNA Molecules Immobilized onto Preformed Alkanethiol Self-Assembled Monolayers. Langmuir 2000; 16(7):3272-3280.

Leatheman G, Durantini EN, Gust D, Moore TA, Moore AL, Stone S et al. Carotene as a Molecular Wire: Conducting Atomic Force Microscopy. Journal of Physical Chemistry B 1999; 103(20):4006-4010.

Nogueira AF, Formiga ALB, Winnischofer H, Nakamura M, Engelmann FM, Araki K et al. Photoelectrochemical properties of supramolecular species containing porphyrin and ruthenium complexes on TiO2 films. Photochemical & Photobiological Sciences 2004a; 3(1):56-62.

Nogueira AF, Furtado LFO, Formiga ALB, Nakamura M, Araki K, Toma HE. Sensitization of TiO2 by supramolecules containing zinc porphyrins and ruthenium-polypyridyl complexes. Inorg Chem 2004b; 43(2):396-398.

Quintino MDSM, Winnischofer H, Nakamura M, Araki K, Toma HE, Angnes L. Amperometric sensor for glucose based on electrochemically polymerized tetraruthenated nickel-porphyrin. Analytica Chimica Acta 2005; 539(1-2):215-222.

Roland Wisendanger. Scanning probe microscopy and spectroscopy : methods and applications. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.

Winnischofer H, Formiga ALB, Nakamura M, Toma HE, Araki K, Nogueira AF. Conduction and photoelectrochemical properties of monomeric and electropolymerized tetraruthenated porphyrin films. Photochemical & Photobiological Sciences 2005; 4(4):359-366.

Yamaura M, Camilo RL, Sampaio LC, Macedo MA, Nakamura M, Toma HE. Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2004; 279(2-3):210-217.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Marcelo Nakamura

Local e data de nascimento: São Paulo, 20/09/1976

EDUCAÇÃO

E.E.S.G. Dr. Carlos Augusto de Freitas Villalva Jr., São Paulo, 1994

Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000 Química (Bacharelado)

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Curso de Microscopia do Instituto do Milênio de Materiais Complexos, UNICAMP, 2003.

OCUPAÇÃO

Bolsista de Doutorado CNPq.

PUBLICAÇÕES (Artigos Completos e Resumos em Congressos)

Artigos completos publicados em periódicos:

1. ANTUNES, A.; GOZZO, Fernanda Virgínia; NAKAMURA, M.; Safatle, A.M.V.; MORELHÃO, Sérgio Luiz; TOMA, Henrique Eisi; Barros, P.S.M. . Analysis of the healthy rabbit lens surface using MAC Mode atomic force microscopy. Mícron (Oxford), v.38,n. 3, p. 286-290, 2006.

2. MAYER, Ildemar ; NAKAMURA, M. ; TOMA, Henrique Eisi ; ARAKI, Koiti . Multielectronic redox and electrocatalytic supramolecular films based on a tetraruthenated iron porphyrin. Electrochimica Acta, v. 52, p. 263-271, 2006.

3. QUINTINO, Maria Do Socorro Maia ; WINNISCHOFER, Herbert ; NAKAMURA, M. ; ARAKI, Koiti ; TOMA, Henrique Eisi ; ANGNES, Lúcio . Amperometric sensor for glucose based on electrochemically polymerized tetraruthenated nickel-porphyrin. Analytica Chimica Acta, v. 539, n. 1-2, p. 215-22, 2005.

4. WINNISCHOFER, Herbert ; FORMIGA, André Luiz Barboza ; NAKAMURA, M. ; ARAKI, Koiti ; TOMA, Henrique Eisi ; NOGUEIRA, Ana Flávia . Conduction and Photoelectrochemical Properties of Monomeric and Electropolymerized Tetraruthenated Porphyrin Films. Photochemical Photobiological Sciences, v. 4, n. 4, p. 359-366, 2005.

5. TOMA, Henrique Eisi ; ALEXIOU, Anamaria Dias Pereira ; FORMIGA, André Luiz Barboza ; NAKAMURA, M. ; DOVIDAUSKAS, Sérgio ; EBERLIN, Marcos Nogueira ; TOMAZELA, Daniela Maria . A nitric oxide releaser based on the -oxo-hexaacetate-bis(4-methylpyridine)triruthenium nitrosyl complex . Inorganica Chimica Acta, v. 305, p. 2891-2899, 2005.

6. TOMA, Sérgio Hiroshi ; NAKAMURA, M. ; TOMA, Henrique Eisi . The Effect of beta-Cyclodextrin Inclusion on the Morphology of [Ru(bpy)2Cl(BPEB)](PF6) Films by Scanning Force Microscopy. Microscopy & Microanalysis, v. 11, n. s03, p. 142-145, 2005.

7. NOGUEIRA, Ana Flávia ; FORMIGA, André Luiz Barboza ; WINNISCHOFER, Herbert ; NAKAMURA, M. ; ENGELMANN, Fábio Monaro ; ARAKI, Koiti ; TOMA, Henrique Eisi . Photoelectrochemical properties of supramolecular species containing porphyrin and ruthenium complexes on TiO2 films. Photochemical And Photobiological Sciences, v. 3, n. 1, p. 56-62, 2004.

8. YAMAURA, Mitiko ; CAMILO, Ruth Luqueze ; LIMA, Luiz Carlos Sampaio ; MACÊDO, M. A. ; NAKAMURA, M. ; TOMA, Henrique Eisi . Preparation and characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 279, n. 2-3, p. 210-217, 2004.

9. NOGUEIRA, Ana Flávia ; FURTADO, Luis Fernando de Oliveira ; FORMIGA, André Luiz Barboza ; NAKAMURA, M. ; ARAKI, Koiti ; TOMA, Henrique Eisi . Sensitization of TiO2 by Supramolecules Containing Zinc Porphyrins and Ruthenium-Polypyridyl Complexes. Inorganic Chemistry, v. 43, n. 2, p. 396-398, 2004.

10. WINNISCHOFER, Herbert ; OTAKE, Vésper Yoshiyuki ; DOVIDAUSKAS, Sérgio ; NAKAMURA, M. ; TOMA, Henrique Eisi ; ARAKI, Koiti . Supramolecular tetracluster-cobalt porphyrin: a four-electron transfer catalyst for dioxygen reduction . Electrochimica Acta, v. 49, n. 22-23, p. 3711-3718, 2004.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

1. NAKAMURA, M. ; ALEXIOU, Anamaria Dias Pereira ; ARAKI, Koiti ; YAMAURA, Mitiko ; KIYOHARA, Pedro Kunihiko ; TOMA, Henrique Eisi . A New Appproach for Developing Nanosensors Based on Magnetic Cantilevers. In: XX Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2005, Águas de Lindóia. Brazilian Journal of Morphological Sciences, 2005. p. 391-392.

2. NAKAMURA, M. ; BONACIN, Juliano Alves ; TOMA, Henrique Eisi . Watson-Crick Type Self-Assembly in Violurate Complexes as Probed by Scanning Force Microscopy. In: XX Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2005, Águas de Lindóia. Brazilian Journal of Morphological Sciences, 2005. p. 391-391.

3. SOTO-OVIEDO, Mauro A.; TRONO, S.; MARCHISINI, M.s.; ROSOLEN, J.m.; NAKAMURA, M.; TOMA, Henrique Eisi; PAOLI, Marco-a. de; NOGUEIRA, Ana Flávia. Preparation and characterization of poly(ethylene oxide-co-epichlorohydrin)/ carbon nanotube nanocomposites. In: III Congresso Brasileiro de Carbono, 2005, Rio de Janeiro/RJ, 2005.

Resumos publicados em anais de congressos

1. NAKAMURA, M. ; TOMA, Sérgio Hiroshi ; TOMA, Henrique Eisi . AFM Studies of system out of equilibrium: self-assembly of supramolecular species. In: XIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2006, Fortaleza-CE. XIII BMIC, 2006. p. 165.

2. MARQUES NETTO, Caterina G C ; NAKAMURA, M. ; ALEXIOU, Anamaria Dias Pereira ; TOMA, Henrique Eisi . Nanoparticulas Superparamagnéticas Lipofílicas. In: XXIX Reunião Anual da SBQ, 2006, Águas de Lindóia-SP. Livro de resumos 29a RASBQ, 2006. p. QM092.

3. NAKAMURA, M. ; BONACIN, Juliano Alves ; TOMA, Sérgio Hiroshi ; TOMA, Henrique Eisi . Scanning Force Microscopy and SPR Characterization of Electropolymerized thin films derived from [Fe(Br-ph-terpy)2](PF6)2. In: V Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - X MICROMAT, 2006, Florianópolis-SC. Brazilian MRS Meeting 2006, 2006. p. 145.

4. TOMA, Sérgio Hiroshi ; NAKAMURA, M. ; TOMA, Henrique Eisi . The Effect of beta-cyclodextrin inclusion on the morphology of [Ru(bpy)2Cl(BPEB)](PF6) films by SFM. In: III Latin American Symposium on Scanning Probe Microscopy, 2005, Ouro Preto - MG. CD, 2005.

5. NAKAMURA, M. ; MAYER, Ildemar ; ARAKI, Koiti ; TOMA, Henrique Eisi . Influence of the molecular geometry on the structural order on film formation of cobalt(III)porphyrins isomers. In: III Latin American Symposium on Scanning Probe Microscopy, 2005, Ouro Preto - MG. CD, 2005.

6. NAUE, Jeferson André ; NAKAMURA, M. ; FORMIGA, André Luiz Barboza ; TOMA, Henrique Eisi . SFM investigations of supramolecular tetrapyridilporphyrins associated with four peripheral platinum(II) complexes. In: III Latin American Symposium on Scanning Probe Microscopy, 2005, Ouro Preto - MG. CD, 2005.

7. MATSUMOTO, Márcio Yuji ; TOYAMA, Marcos Makoto ; NAKAMURA, M. ; WINNISCHOFER, Herbert ; TOMA, Henrique Eisi . Aspectos morfológicos e estudos de condução eletrônica em filmes auto-montados constituídos por porfirazinas supramoleculares . In: 28ª RASBQ - Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Calda. Livro de Resumos da 28ª RASBQ, 2005.

8. NAKAMURA, M. ; ALEXIOU, Anamaria Dias Pereira ; ARAKI, Koiti ; YAMAURA, Mitiko ; KIYOHARA, Pedro Kunihiko ; TOMA, Henrique Eisi . Probing Magnetic Nanoparticles by means of MAClevers as Ultrasensitive Sensors. In: Nanotechnology in BioDiagnostics and Analytics, 2005, Grenoble. Nanotechnology in BioDiagnostics and Analytics, 2005. p. 45.

9. NAKAMURA, M. ; TOMA, Henrique Eisi ; PEREIRA, Andrea Antunes ; GOZZO, Fernanda Virgínia ; MORELHÃO, Sérgio Luiz . Caracterização do Cristalino por MAC Mode - SFM: Avaliação Estrutural. In: 57 Reunião Anual da SPBC, 2005, Fortaleza. 57 Reunião Anual da SPBC, 2005.

10. MAYER, Ildemar ; NAKAMURA, M. ; TOMA, Henrique Eisi ; ARAKI, Koiti . Rectifying Properties of Supramolecular Nanostructured Films. In: IV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2005, Recife. Livro de Resumo do Brazilian MRS Meeting 2005, 2005.

11. NAKAMURA, M. ; FORMIGA, André Luiz Barboza ; ARAKI, Koiti ; TOMA, Henrique Eisi . Formação de estruturas supramoleculares na interface solução/mica caracterizados por AFM in-situ. In: XIII Encontro de Química da Região Sul, 2005, Florianópolis/SC. Livro de Resumo do XIII Encontro de Química da Região Sul, 2005.

12. QUINTINO, Maria Do Socorro Maia ; WINNISCHOFER, Herbert ; NAKAMURA, M. ; ARAKI, Koiti ; TOMA, Henrique Eisi ; ANGNES, Lúcio . Electrochemically polymerized metalloporphyrin in alkaline media: properties and electrocatalytic activity. In: XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry - II Joint Brazilian/Italian Meeting on Inorganic Chemistry, 2004, São Carlos. XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry - II Joint Brazilian/Italian Meeting on Inorganic Chemistry, 2004. p. 368.

13. ALEXIOU, Anamaria Dias Pereira ; NAKAMURA, M. ; PAULA, Silvia M de ; TOMA, Henrique Eisi . A Nitric Oxide Realeaser in Solid State . In: XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (XII BMIC) - II Joint Brazilian / Italian Meeting on Inorganic Chemistry, 2004, São Carlos. XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2004. p. 144.

14. WINNISCHOFER, Herbert ; FORMIGA, André Luiz Barboza ; NAKAMURA, M. ; ARAKI, Koiti ; TOMA, Henrique Eisi ; NOGUEIRA, Ana Flávia . Electrochemical and Semi-Empirical Investigation for Electron Transport Pathway and Photoelectrochemical Characterization of Supramolecular Porphyrin Films . In: XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (XII BMIC) - II Joint Brazilian / Italian Meeting on Inorganic Chemistry, 2004, São Carlos. XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2004, São Carlos. XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2004. p. 50.

15. NAUE, Jeferson André ; FORMIGA, André Luiz Barboza ; NAKAMURA, M. ; TOMA, Henrique Eisi . Estudo Espectroscópico e Microscopia de Força Atômica de Novos Complexos de Tetrapiridilporfirinas-Platina(III). In: XXVI Congreso Latinoamericano de Química - 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Salvador, BA. Livro de Resumos da 27ª RASBQ, 2004. p. QI107.

16. MAYER, Ildemar ; NAKAMURA, M. ; TOMA, Henrique Eisi ; ARAKI, Koiti . Evidências da Formação de Estruturas Colunares por Auto-Associação de Metaloporfirinas Supramoleculares. In: XXVI Congreso Latinoamericano de Química - 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Salvador, BA. Livro de Resumos da 27^a RASBQ, 2004. p. QI014.

17. NAUE, Jeferson André ; FORMIGA, André Luiz Barboza ; NAKAMURA, M. ; TOMA, Henrique Eisi . Ion Pair Associated Complexes Formed from Cationic Polymetalated Tetrapyridilporphyrins and Anionic Phthalocyanine. In: XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (XII BMIC) - II Joint Brazilian / Italian Meeting on Inorganic Chemistry, 2004, São Carlos. XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2004. p. 207.

18. NOGUEIRA, Ana Flávia ; WINNISCHOFER, Herbert ; FORMIGA, André Luiz Barboza ; TOYAMA, Marcos Makoto ; NAKAMURA, M. ; ARAKI, Koiti ; TOMA, Henrique Eisi . Photoelectrochemical Properties of Porphyrins and Phtalocyanines Coordinated to Ruthenium Polypyridyl Complexes and Ruthenium Clusters . In: 15th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, 2004, Paris. Book of Abstracts / IPS-15, 2004. v. W3. p. P-08.

19. WINNISCHOFER, Herbert ; NAKAMURA, M. ; FORMIGA, André Luiz Barboza ; NOGUEIRA, Ana Flávia ; ARAKI, Koiti ; TOMA, Henrique Eisi . Propriedades morfológicas, eletrônicas e fotoeletroquímicas de filmes de porfirinas eletropolimerizáveis. In: XXVI Congreso Latinoamericano de Química - 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Salvador, BA. Livro de Resumos da XXVI Conferência Latino-Americana de Química e 27a RASBQ, 2004. p. QM040.

20. QUINTINO, Maria Do Socorro Maia ; WINNISCHOFER, Herbert ; NAKAMURA, M. ; ARAKI, Koiti ; TOMA, Henrique Eisi ; ANGNES, Lúcio . Porfirinas tetrarrutenadas de níquel: caracterização e propriedades eletrocatalíticas de filmes obtidos por polimerização eletroquímica em meio alcalino. In: XII Encontro Nacional de Química Analítica, 2003, São Luís, MA. Livro de Resumos do XII ENQA, 2003. p. 3.

21. WINNISCHOFER, Herbert ; OTAKE, Vésper Yoshiyuki ; DOVIDAUSKAS, Sérgio ; NAKAMURA, M. ; ARAKI, Koiti ; TOMA, Henrique Eisi . Supramolecular coordination to cobalt porphyrin provides truly molecular catalyst for four electron reduction of dioxygen . In: 54° Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2003, São Pedro, SP. The role of electrochemistry in the sustained development of modern societies, 2003. p. 338.

22. TOMA, Henrique Eisi ; FORMIGA, André Luiz Barboza ; NAKAMURA, M. ; WINNISCHOFER, Herbert ; NOGUEIRA, Ana Flávia ; ARAKI, Koiti . Nanostructured Films of Supramolecular Metal-Cluster Porphyrins. In: 11th Foresight Conference on Molecular Nanotechnology, 2003, Burlingame. 11th Foresight Conference on Molecular Nanotechnology, 2003.

23. FORMIGA, André Luiz Barboza ; NAKAMURA, M. ; COSTA, Carlos Alberto Rodrigues ; GONÇALVES, Maria Do Carmo ; ARAKI, Koiti ; TOMA, Henrique Eisi ; GALEMBECK, Fernando . Morphology changes induced by strucutural differences in tetracluster-porphyrin supramolecular films. In: II Reunião da Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces, 2003, Búzios. II Reunião da Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces, 2003. v. 2. 24. FORMIGA, André Luiz Barboza ; NAKAMURA, M. ; COSTA, Carlos Alberto Rodrigues ; GONÇALVES, Maria Do Carmo ; ARAKI, Koiti ; TOMA, Henrique Eisi ; GALEMBECK, Fernando . Morphology of tetracluster-porphyrin films. In: 11th International Conference on Suface and Colloid Science, 2003, Foz do Iguaçu. Proceedings of the 11th International Conference on Suface and Colloid Science, 2003.

25. NOGUEIRA, Ana Flávia ; WINNISCHOFER, Herbert ; FORMIGA, André Luiz Barboza ; ENGELMANN, Fábio Monaro ; TOYAMA, Marcos Makoto ; NAKAMURA, M. ; ARAKI, Koiti ; TOMA, Henrique Eisi . Photoelectrochemical properties of the nanostructured films comprising porphyrins and porphyrazines coordinated to ruthenium complexes and ruthenium clusters. In: II Reunião da Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces, 2003, Búzios. II Reunião da Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces, 2003. v. 2.

26. WINNISCHOFER, Herbert ; NAKAMURA, M. ; NOGUEIRA, Ana Flávia ; TOMA, Henrique Eisi ; ARAKI, Koiti . Nanostructured films based on self-assembly of supramolecular porphyrins . In: II Reunião da Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces, 2003, Búzios. II Reunião da Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces (RENAMI), 2003.

27. NAKAMURA, M. ; TOYAMA, Marcos Makoto ; NIKOLAOU, Sofia ; TOMA, Henrique Eisi . Desenvolvimento de um novo sistema supramolecular obtido a partir da porfirazina e clusters trigonais de rutênio. In: XXV Reunião Anual da SBQ, 2002, Poços de Calda, MG. Livro de resumos XXV RASBQ, 2002. p. QI219.

Livros Grátis

(<u>http://www.livrosgratis.com.br</u>)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração Baixar livros de Agronomia Baixar livros de Arquitetura Baixar livros de Artes Baixar livros de Astronomia Baixar livros de Biologia Geral Baixar livros de Ciência da Computação Baixar livros de Ciência da Informação Baixar livros de Ciência Política Baixar livros de Ciências da Saúde Baixar livros de Comunicação Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE Baixar livros de Defesa civil Baixar livros de Direito Baixar livros de Direitos humanos Baixar livros de Economia Baixar livros de Economia Doméstica Baixar livros de Educação Baixar livros de Educação - Trânsito Baixar livros de Educação Física Baixar livros de Engenharia Aeroespacial Baixar livros de Farmácia Baixar livros de Filosofia Baixar livros de Física Baixar livros de Geociências Baixar livros de Geografia Baixar livros de História Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura Baixar livros de Literatura de Cordel Baixar livros de Literatura Infantil Baixar livros de Matemática Baixar livros de Medicina Baixar livros de Medicina Veterinária Baixar livros de Meio Ambiente Baixar livros de Meteorologia Baixar Monografias e TCC Baixar livros Multidisciplinar Baixar livros de Música Baixar livros de Psicologia Baixar livros de Química Baixar livros de Saúde Coletiva Baixar livros de Servico Social Baixar livros de Sociologia Baixar livros de Teologia Baixar livros de Trabalho Baixar livros de Turismo