

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS  
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

ALGUNS ASPECTOS ACERCA DA ADSORÇÃO DE  
ALCANOTIÓIS E BASES NITROGENADAS EM Au *via*  
ESPECTROSCOPIA NÃO-LINEAR E MICROSCOPIA DE  
TUNELAMENTO DE ELÉTRONS

Hilton Barbosa de Aguiar

Dissertação apresentada à Área de Interunidades em Ciência e Engenharia dos Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Barbeitas Miranda

**SÃO CARLOS**

2007

de Aguiar, Hilton Barbosa

Alguns Aspectos Acerca da Adsorção de Alcanotióis e Bases Nitrogenadas em Au *via* Espectroscopia Não-Linear e Microscopia de Tunelamento de Elétrons / Hilton Barbosa de Aguiar - São Carlos, 2007.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de São Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, 2007.

Área: Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Barbeitas Miranda.

1. Adsorção. 2. Alcanotiol. 3. Derivados de uracil. 4. Eletroquímica. 5. Au. 6. STM. 7. VSFG. I. Título.

Dedico este trabalho aos meus pais, seu Beto e dona Ângela (*in memoriam*), os melhores orientadores que um dia tive, mesmo que por muito tempo não os tenha entendido.

## Agradecimentos

Com certeza não caberiam nestas páginas permitidas todas as pessoas das quais assimilei as melhores qualidades e relevei diferenças, principal motivo deu estar aqui...

...primeiramente a Deus, por estar me dando oportunidade de descobrir as maravilhas do mundo criado por Ele, mesmo em meio a adversidades;

...aos meus amigos aracajuanos, principal motivo e fonte de instigação, mais antigos Alex, Alexandre, Ézio, Júlia e família, Luciano e família, Lucinalda, Memel, Suellen e família, Neto e aos mais recentes, Chris, Duardo e família, Elma, Fabi, Henrique Teles e família, Lu Piteca, Léo Levi, Marcelo Caju, Najara e família, Tony... e por aí vai. Originalmente do sudeste, hoje tenho plena convicção de que meu coração é nordestino;

...aos meus amigos Marlon e Tadeu que dividiram comigo horas a fio de estudos na graduação. Discussões valiosas acerca de tudo foram feitas naqueles anos dourados. Quisera eu reviver alguns desses dias;

...às atuais amizades que “vivi” aqui em São Carlos. Apesar de ser uma cidade do qual não me agrado socialmente, mas me fez crescer de uma forma que nunca pensaria alcançar. Ficar alocado estes dois anos no Instituto de Química curou minha cegueira de graduação, principalmente com relação à Química, e os principais responsáveis são: Janildo, pelas calorosas discussões e amizade sempre presente (este foi o meu melhor professor de química); Junhão e Robson pelas “viagens” por Sanca; Gustavão, Janaína, Glauco, Marcinha, Frank, Flavião, Fernando, Jay, Demetrius, Mel, Eduardo, Tarzan, Roberto, Giuseppe, Alexei, Ana Paula e Bruno; ao Vinicius pela manipulação com o monocristal; aos professores Tereza, Wolf, Germano e Hamilton; Klebão e a Fran, pelas trucas inesquecíveis; entre outros que “vira e mexe” temos boas conversas; Jana no desenvolvimento da célula e nas conversas bacanas;

...à moçada do Nordeste e agregados: João Vitor, Bebegais, Dany-Boy, Carolzinha Djidji, Renatinha, Rá, Lumeta, Jack e por aí vai;

...moçada do terceiro tempo: Giba, Jean, Chiquinho, Marcel e aos reservas, sempre renovando;

...aos alunos do grupo de Polímeros, em especial ao Thiers, e ao Ronaldo pela acolhida em São Carlos nos primeiros dias;

...aos técnicos dos laboratórios que participei Berto, Níbio, Ademir, Fil, Janete Maristela, Jonas (Flor) e Paulinho;

...creio que nunca tive orientadores, mas sim pessoas das quais tentei assimilar as melhores características;

...ao primeiro deles, Professor Fred, pela amizade, paciência e orientações. A ele devo minha personalidade com relação à Academia, sempre fruto de extrema humildade. Sua contribuição técnica também foi crucial;

...ao Professor Paulo, maior responsável pelo meu “lado” físico, o qual me introduziu o maravilhoso mundo da ótica não-linear. Com ele comecei a enxergar de outra forma a física. Sempre presente e dedicado a ensinar e ajudar qualquer pessoa que queira ser acessível;

...ao Professor Chico Nart pela recepção em São Carlos. Com o Chico encontrei inspiração para abordar assuntos extracurriculares da formação em Ciências Naturais, a que hoje tenho lido, como a Filosofia. Apesar dos poucos tempos em contato, muitos destes foram observados como espelho;

...à CAPES, pelo apoio financeiro;

...à quem se faz presente, Carol;

...à toda minha família, em especial aos meus pais, irmãos e tia Carmem, pelos esforços ao me ensinarem a perseverar no caminho da sabedoria. Com certeza o que eu sou é uma parte da imagem deles.

“Quando uma criatura humana desperta para um grande sonho e sobre ele lança toda a força de sua alma, todo o universo conspira a seu favor.”

*Johann Wolfgang von Goethe*

## SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 MONOCAMADAS AUTO-MONTADAS	2
1.1.1 ALCANOTIÓIS	4
1.1.2 BASES NITROGENADAS	6
1.2 A INTERFACE ELETROQUÍMICA	8
2 TÉCNICAS ESPECÍFICAS A INTERFACES	12
2.1 SPMs	12
2.1.1 TUNELAMENTO QUÂNTICO E O STM	12
2.1.2 FUNCIONAMENTO DE UM STM	14
2.1.3 STM EM UM AMBIENTE ELETROQUÍMICO	15
2.2 ÓTICA NÃO-LINEAR DE INTERFACES	17
3 METODOLOGIA	22
3.1 VIDRARIA E SOLUÇÕES	22
3.2 SUBSTRATOS	22
3.3 STM	24
3.4 VSFG	25
4 O PAPEL DA RUGOSIDADE NO MECANISMO DE AUTO-MONTAGEM DE MONOCAMADAS	29
4.1 C16SH/Au/VIDRO	30
4.2 C16SH/Au/MICA	36
4.3 DISCUSSÃO	40
5 ADSORÇÃO DE BASES NITROGENADAS EM INTERFACES ELETROQUÍMICAS	42

5.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA	42
5.2 <i>In-situ</i> STM	47
5.3 <i>In-situ</i> VSFG	55
5.4 DISCUSSÃO	58
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	62
6.1 CONCLUSÕES	62
6.2 TRABALHOS FUTUROS	63
7 BIBLIOGRAFIA	65
APÊNDICE	73



## RESUMO

Estudos de interfaces têm presenciado um recente crescimento devido as novas propriedades físico-químicas, que puderam ser explorados com o advento de técnicas com resolução ao nível molecular/atômico. Dessas técnicas, dois ramos que merecem destaque são as Microscopias de Varredura por Ponta de Prova e Espectroscopias Óticas. Neste trabalho fazemos uso de algumas destas técnicas (o Microscópio de Tunelamento de Elétrons e Espectroscopia Vibracional por Geração de Soma de Freqüências) para estudar a adsorção de moléculas alifáticas e aromáticas em Au. Dois casos são abordados: como a rugosidade do substrato influencia no mecanismo de auto-montagem de monocamadas de alcanotióis e a auto-montagem de derivados de uracil em interfaces eletroquímicas. No primeiro caso, mostra-se que a quantidade de defeitos moleculares na monocamada adsorvida é extremamente sensível a rugosidade do substrato utilizado. Unem-se os resultados das técnicas acima aos resultados de sondas eletroquímica para se chegar a um modelo. Também é estudado a dependência das etapas de fisisorção e quimisorção em função da concentração da solução de alcanotiól. Para o segundo caso, um derivado halogenado do uracil (5-fluorouracil), mostra-se como a substituição química na base nitrogenada leva a diferentes mecanismos de formação de monocamadas na interface eletroquímica. Imagens de Microscopia de Tunelamento de Elétrons com resolução atômica e molecular mostram que em densidade de cargas negativas as moléculas estão fisisorvidas, porém não formam estruturas periódicas em contraste com uracil e timina, entretanto em densidades de cargas positivas formam estruturas periódicas quimisorvidas, assim como uracil e timina. É discutido como são diferentes os mecanismos de interação intermolecular: no caso dos alcanotióis preponderando as interações de van der Waals e no caso dos derivados de uracil pelas ligações via pontes de hidrogênio são dominantes.

## ABSTRACT

Interface science has experienced a new rebirth since the development of new probes with atomic/molecular resolution, giving new insights about the physical-chemical properties, which differ substantially from the bulk. Among these techniques, two branches deserve special attention: the Scanning Probe Microscopies and Optical Spectroscopy. In this work, two derivatives of these techniques (the Scanning Tunnelling Microscopy and Vibrational Spectroscopy by Sum-Frequency Generation) are combined giving new insights about the molecular adsorption onto Au. Two examples are focused: how roughness play a key role in the structure of self-assembled alkanethiol monolayer and the uracil derivatives self-assembling at electrochemical interfaces. For the former, it has been shown that the amount of defects on the adsorbed monolayer is highly sensitive to substrate roughness. Combining the results of each technique with a well-known electrochemical probe, a physical model is proposed. The physisorbed and chemisorbed states are studied as a function of alkanethiol solution concentration as well. For the later case, the chemical substitution of uracil leads to drastically different results for the physisorbed phase (negative charge densities), compared to uracil and thymine. In the chemisorbed phase (positive charge densities) imaging with molecular resolution is achieved showing a *quasi*-hexagonal structure, similar to the structure of thymine and uracil. It is discussed what are the main driving forces for the self-assembling mechanism: van der Waal interactions for the alkanethiols and hydrogen bonding for uracil derivatives.

## 1. INTRODUÇÃO

Estudo de interfaces apresenta crescente interesse pela indústria e comunidade científica. Isto se deve, em parte, ao desenvolvimento de novas técnicas com resolução atômica/molecular.<sup>1</sup> Como conseqüência, a aplicação em sistemas de interesse tecnológico como corrosão, litografia,<sup>2,3</sup> biosensores,<sup>4</sup> armazenamento de dados<sup>5</sup> etc. é eminente. Assim, diversas áreas em estudos fundamentais como a ciência de materiais, biologia, química e física, também têm usufruído tais ferramentas no intuito de elucidar respectivos objetos de estudo. Entre as inúmeras ferramentas desenvolvidas, aqui se ressaltam duas: as microscopias eletrônicas de pontas de prova e espectroscopias óticas. Ênfase será dada a Microscopia de Varredura por Ponta de Prova (SPM) e Espectroscopia Ótica Não-Linear de Interfaces (NLO).\*

Esta dissertação apresentará resultados de dois sistemas distintos: moléculas aromáticas em interfaces eletroquímicas e moléculas alifáticas auto-organizadas, ambas sobre Au. Faz-se nesse capítulo uma breve introdução sobre cada tema, relevando alguns aspectos físico-químicos aliados à algumas motivações e objetivos do nosso trabalho. Tais sistemas são caracterizados unindo duas técnicas com resolução molecular e específicas a interfaces: Microscopia de Tunelamento de Elétrons (STM) e Espectroscopia Vibracional por Geração de Soma de Freqüências (VSFG). No capítulo 2 são introduzidos alguns aspectos teóricos e experimentais das técnicas envolvidas para embasamento dos resultados e discussões. No capítulo 3 é descrito a metodologia experimental. No capítulo 4 são apresentados resultados para a adsorção de alcanotióis,

---

\* Do inglês, *Scanning Probe Microscopy* e *Nonlinear Optical Spectroscopy*, respectivamente.

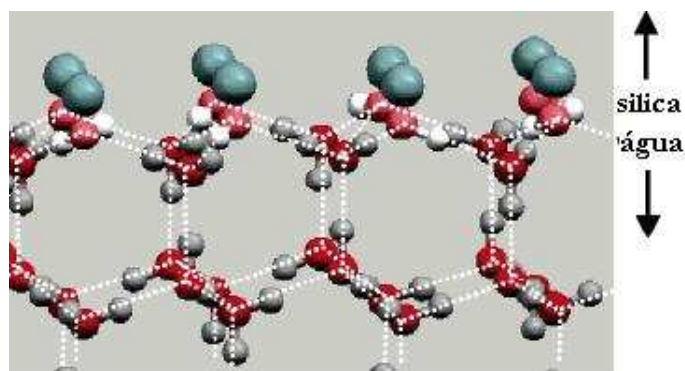
por se tratarem de um mecanismo de adsorção e estrutura química mais simples e com maior volume de trabalhos para comparação, mas aqui focando a atenção para efeitos de rugosidade do substrato metálico. Capítulo 5 é devoto a um sistema mais complexo que se trata da adsorção de moléculas aromáticas em interfaces eletroquímicas. Ambos são estudados em substratos de Au, o capítulo 4 em um mais simples (policristal) e o capítulo 5 para um mais complexo, que envolve modificações superficiais do próprio substrato (o fenômeno de reconstrução de faces monocristalinas) durante a adsorção. No capítulo 6 são apresentadas as conclusões desta dissertação e uma breve comparação dos dois sistemas, assim como sugestões futuras.

## 1.1 MONOCAMADAS AUTO-MONTADAS

Dentro da ciência de superfícies, temos os estudos nas interfaces sólido-líquido e sólido-gás.\* Em ambas pode se observar o processo de auto-montagem, ou seja, uma estrutura surge entre as fases do sistema onde as propriedades físicas e químicas, justamente na interface, diferem das propriedades das fases (*bulk*). Como exemplo,<sup>6</sup> podemos citar o caso de uma fase sólida (substrato) e uma fase líquida quando, ao entrarem em contato, as espécies da fase líquida podem se adsorver sobre o substrato (não permeiam entre elas) formando em geral uma estrutura diferente da fase líquida do volume. Uma ilustração de como podem ser extremas as diferenças está na figura 1: algumas camadas de moléculas de água justamente acima do substrato (neste caso, sílica) se comportam como uma estrutura cristalina, ao oposto da fase aquosa.

---

\* Obviamente existem outras interfaces, como líquido-líquido ou líquido-gás;



**Figura 1.** Ilustração de como a água se comporta na interface sílica-água. As moléculas de água logo acima do substrato formam uma rede cristalina ao contrário da orientação aleatória das moléculas no volume da água<sup>6</sup>

Algumas definições se fazem necessárias. Há duas maneiras de quantificar o “tamanho” da monocamada: se somente uma camada, em espessura, de moléculas está sobre o substrato ou pela razão de ocupação molécula/sítio do substrato.<sup>1</sup> Quando temos a adsorção espontânea de moléculas de somente uma camada sobre o substrato, temos as tão conhecidas Monocamadas Auto-Montadas (SAM).<sup>\*</sup> Pode-se também ter uma situação onde não existam espécies suficientes para recobrir todo o sólido, assim denominado como uma sub-monocamada.

Dois tipos são comumente definidos para as SAMs: a adsorção física ou química.<sup>7</sup> Na adsorção física (fisorção) o adsorbato é caracterizado por uma fraca interação com o substrato e tempo de residência de adsorção rápido (o tempo em que a molécula permanece sobre o substrato). A adsorção química (quimisorção) apresenta o oposto: uma forte interação substrato-adsorbato devido a uma ligação química formada.

O mecanismo de formação de SAMs é particular a cada sistema e será discutido nas sessões específicas posteriores.

---

<sup>\*</sup> Do inglês, *Self-Assembled Monolayers*.

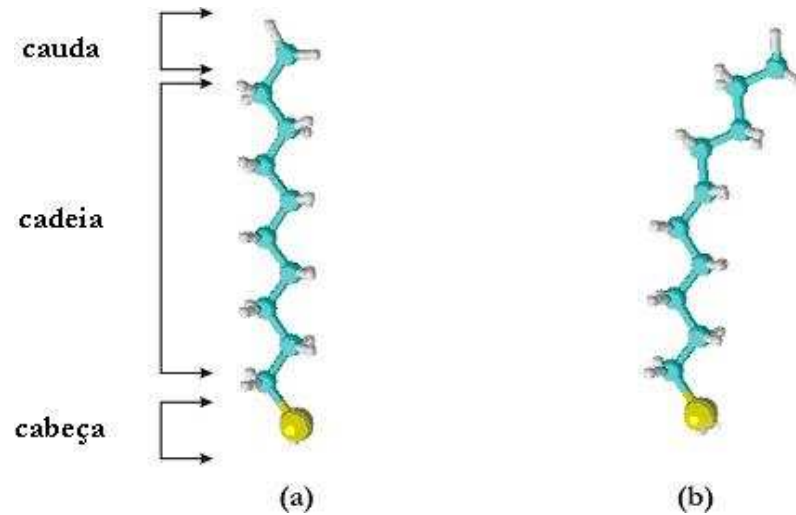
### 1.1.1 ALCANOTIÓIS

Alcanotióis são os sistemas mais simples do ponto de vista da química de *bulk*, porém existem muitas perguntas a serem respondidas nas propriedades físicas e químicas quando postos em interfaces, como: qual a estrutura molecular do adsorbato?<sup>8,9</sup> Como procede os mecanismos de adsorção e crescimento de SAMs?<sup>10</sup> E onde aplicar essas respostas?<sup>11</sup>

Na figura 2 é apresentado, de forma geral, a estrutura química de um alcanotiól alifático linear ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ ) definida por uma extremidade que se coordena ao substrato por um átomo de enxofre (“cabeça”), a cadeia (“corpo”, que define a quantidade de grupos metilenos,  $\text{CH}_2$ ) e a outra extremidade “livre” em contato com líquidos ou gases (“cauda”, no exemplo da figura e nessa dissertação é utilizado o grupo metil,  $\text{CH}_3$ ). Manipulando a função química da cadeia e cauda diversas aplicações podem ser feitas uma vez que estas moléculas formam SAMs de alta densidade molecular. Ou seja, o substrato adquire propriedades interfaciais modificadas, tais como:

- Modulação de estados eletrônicos do substrato: como se trata de uma quimisorção, os estados eletrônicos dos átomos próximos a superfície são modificados;<sup>12</sup>
- Barreira física contra permeação de moléculas: otimizando o tamanho da cadeia, pode-se bloquear a permeação de uma determinada espécie até o substrato. Isso pode ser aplicado em sistemas anticorrosivos;<sup>13</sup>
- Controle de molhamento e tribologia: o grupo funcional livre (hidrofílico/hidrofóbico) determina o tipo de interação que o substrato modificado pode ter com um determinado meio;<sup>14</sup>

- Sintonização de condutividade elétrica: alcanotióis são utilizados como resistores em eletrônica molecular de única molécula (*single molecule*). A condutância pode ser modulada pelo tamanho e função química da cadeia.<sup>15</sup>



**Figura 2.** As partes que compõem um alcanotiól e suas conformações moleculares. A “cabeça” que se coordena com o substrato, a cadeia que contém a quantidade de grupos metílicos e a “cauda” que define as propriedades químicas do substrato modificado. (a) conformação *all-trans*. (b) um defeito *gauche* induzido

Duas conformações moleculares são possíveis: *all-trans* e *gauche* (figura 2). Na conformação *gauche*, defeitos são formados, fazendo com que a simetria local seja quebrada. *All-trans* é a forma estendida da molécula e corresponde a todos os grupos metílicos paralelos entre si.

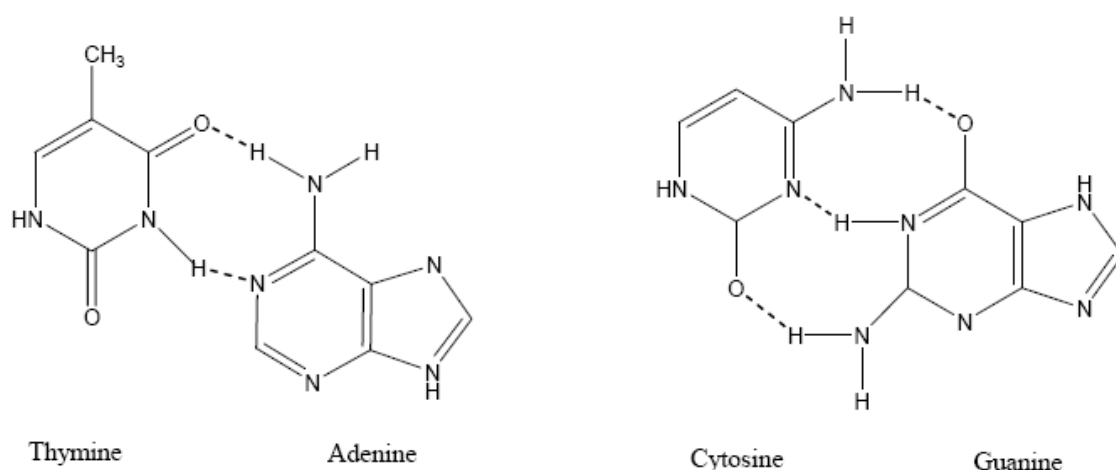
A cinética de adsorção apresenta dois regimes: fisorção e posterior clivagem da ligação S-H para a quimisorção. O primeiro estágio é dependente da concentração,<sup>16</sup> tamanho da cadeia e solvente utilizado.<sup>17</sup> Vários modelos teóricos têm sido utilizados para descrever o processo, mas ainda não há um consenso definitivo, sendo o principal problema devido a influência de contaminação e solvente utilizado (para deslocamento do adsorbato).<sup>18</sup>

Nesta dissertação traz-se alguma luz aos efeitos de rugosidade do substrato nos mecanismos de formação e qualidade final da SAM, com resolução molecular. Este

estudo é importante, pois atualmente tais substratos modificados são utilizados em muitas aplicações, como por exemplo, em síntese de polímeros,<sup>19</sup> recobrimento anticorrosivo<sup>13</sup> etc.

### 1.1.2 BASES NITROGENADAS

Moléculas orgânicas aromáticas são as bases fundamentais para as macromoléculas da vida: o ácido desoxirribonucléico (DNA) e o ácido ribonucléico (RNA).<sup>20</sup> O código genético está baseado no emparelhamento entre bases pirimidinas (timina, uracil e guanina) e purinas (adenina e guanina). É a partir do reconhecimento feito pela quantidade de ligações de hidrogênio entre elas que o código genético é decifrado,<sup>21</sup> como ilustrado na figura 3.

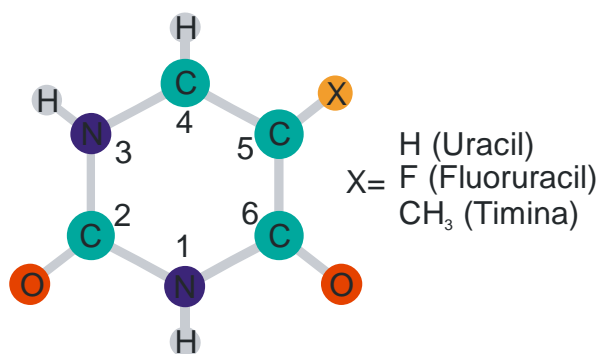


**Figura 3.** Modelo proposto por Watson e Crick, onde duas cadeias de moléculas são estabilizadas por ligações de hidrogênio entre as bases nitrogenadas e intra-cadeia por interação de orbitais  $\pi$ - $\pi$ <sup>22</sup>

Algumas dessas bases isoladas, a partir de soluções diluídas, formam SAMs em substratos sólidos. Estes filmes são estabilizados lateralmente por ligações de hidrogênio e interagem fracamente com o substrato através do sistema de orbitais  $\pi$  do anel.<sup>23</sup> Entretanto, em interfaces eletroquímicas, ao se modular a densidade de cargas, novas fases de adsorção podem ser encontradas.

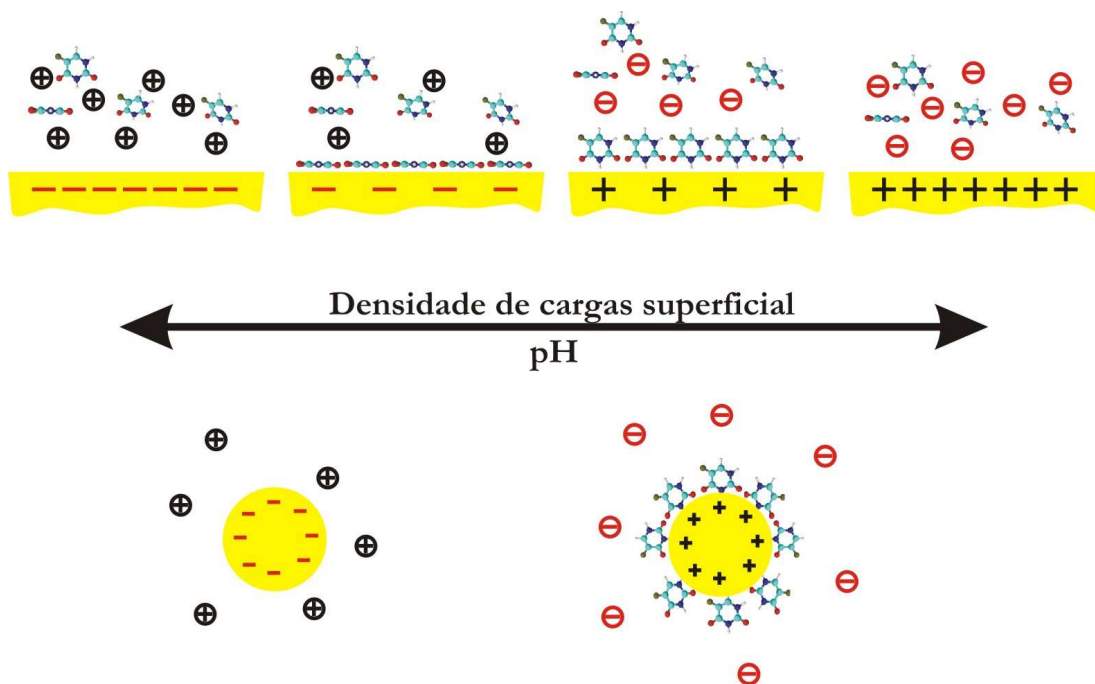


Na figura 4 é apresentada duas destas bases, onde foram atribuídos números a cada átomo que servirão como referência mais a frente. Também é apresentado um derivado dela: o 5-fluorouracil (5FU). Os derivados apresentam interesse na utilização em quimioterapia, podendo citar aqui dois: os halouracil (derivados halogenados do uracil)<sup>24</sup> e os tiouracil (substituídos por átomos de enxofre).<sup>25</sup> Infelizmente, estes apresentam alta toxicidade em locais onde não há atividade específica,<sup>26</sup> fazendo-se assim o uso de transportadores para conduzi-los a locais específicos do organismo humano. O 5FU é aplicado em tratamento de câncer de colo.<sup>27</sup>



**Figura 4.** Estrutura molecular do uracil e dois derivados: timina e 5FU. Os números são apenas para referência

Sabe-se que a densidade de cargas ao redor de uma partícula em suspensão pode ser relacionada com o pH da solução.<sup>28</sup> Outra maneira de modular a densidade de cargas na interface metal/líquido, porém em superfícies planas, é em ambientes eletroquímicos (ver seção 1.2). Então os sistemas eletroquímicos se apresentam bons candidatos para elucidar a natureza da adsorção de bases nitrogenadas na interface metal-líquido. Partindo desta afirmação, um dos objetivos de estudar estes sistemas é de mapear estados de adsorção do 5FU em função da densidade de cargas e posteriormente relacionarmos com resultados em sistemas coloidais. A figura 5 esquematiza o processo.

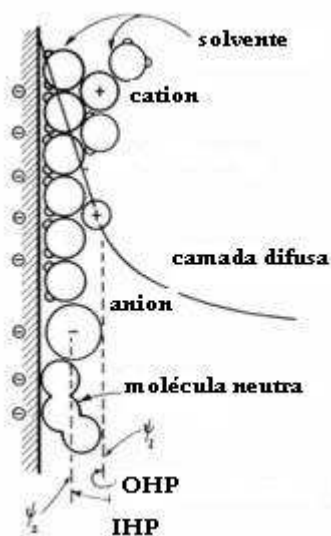


**Figura 5.** Ilustração de possibilidade de correlação entre sistemas coloidais e interfaces eletroquímicas

Havendo correlação, então temos a possibilidade de aplicação em sistemas de entrega de fármacos.<sup>29</sup> Recentemente, foram feitas propostas utilizando nanopartículas de prata e ouro como substratos transportadores.<sup>30</sup>

## 1.2 A INTERFACE ELETROQUÍMICA

Parte dessa dissertação tem como objetivo a caracterização de moléculas aromáticas em interfaces eletroquímicas, portanto neste tópico será introduzido o conceito de dupla camada elétrica. Serão abordados somente tópicos pertinentes a essa dissertação. O leitor interessado em aprofundar seus conhecimentos sobre o desenvolvimento da eletroquímica (modelos teóricos, técnicas, equipamentos etc.) pode consultar a ref. [31].



**Figura 6.** A interface eletroquímica. Os planos e configurações de cargas mostrando o potencial elétrico em função da distância

Primeiramente, uma interface eletroquímica difere das demais pela presença de um intenso campo elétrico na região interfacial da solução. Isto faz com que as propriedades físicas e químicas das moléculas se alterem drasticamente (orbitais moleculares, polarizabilidade<sup>32</sup> etc.). Vários modelos teóricos existem para modelar o campo elétrico na interface, sendo o primeiro feito por Helmholtz em 1879; posteriormente este modelo foi modificado para sistemas mais complexos como o Gouy-Chapman e Stern.<sup>33</sup> Somente o modelo clássico mais recente é tratado nesta dissertação (clássico no sentido de não tratar da estrutura eletrônica das espécies).

Acompanhe a figura 6. Uma solução contendo íons, solvente e solutos em contato com um metal formam camadas de diferentes configurações logo acima do metal. Cada camada recebe uma denominação: plano interno de Helmholtz (IHP), plano externo de Helmholtz (OHP)\* e camada difusa. A interface é modelada como capacitor(es) em série e/ou paralelo, sendo cada camada composta de cargas opostas (ânions e cátions solvatados) a fim de manter a neutralidade do(s) capacitor(es). Existe

\* Do inglês *Inner/Outer Helmholtz Plane*.

uma descontinuidade do potencial elétrico no OHP até se cair suavemente e se tornar constante no volume da fase líquida: essa é a camada difusa. No IHP é onde acontece a adsorção específica de espécies (solventes, eletrólitos e moléculas neutras), tanto na quimisorção quanto na fisorção.

Ao se alterar a diferença de potencial elétrico entre o metal em estudo e o volume da solução, diferentes configurações de carga e geometria de adsorção ocorrem na interface afim de atingir um novo estado de equilíbrio termodinâmico. Quando não ocorrem processos oxi-redutivos, dentro de certos limites de uma janela de diferença de potencial, denomina-se a interface de dupla-camada elétrica.

Do ponto de vista histórico,<sup>34</sup> os estudos de adsorção de moléculas orgânicas em interfaces eletroquímicas foram iniciados em superfícies de metais *sp* (Bi, Sn e Zn) e líquidos (Hg, Ga e InGa). Nestes sistemas as moléculas interagem fracamente com o metal e como conseqüência são caracterizados como adsorção física. Já os metais do grupo IB<sup>35</sup> apresentam uma maior dinâmica do que os estudados anteriormente, como por exemplo, dependência com a orientação cristalográfica e mudança da geometria de adsorção em função de variáveis termodinâmicas, podendo sair de fases fracamente fisorvidas à fases quimisorvidas. Essas transições de fases são dependentes da estrutura química do adsorbato, levando a uma gama imensa de estados de adsorção.<sup>34,35</sup> Basicamente, moléculas alifáticas adsorvidas em metais do grupo IB apresentam um comportamento semelhante aos metais líquidos e *sp*: fisorção. Já no caso de aromáticas os mecanismos são mais complexos e específicos a cada estrutura molecular.

A caracterização destes sistemas era feita por técnicas eletroquímicas clássicas a partir de análises de curvas de corrente-potencial, eletrocapilaridade ou capacitância-potencial.<sup>34</sup> O desenvolvimento de técnicas espectroscópicas óticas foi fundamental para o entendimento destes sistemas e novas interpretações sobre o comportamento

molecular em interfaces eletrificadas. As primeiras técnicas, além das eletroquímicas clássicas, foram a Elipsometria e Espectroscopia de Reflexão no UV-Visível,<sup>36</sup> Espectroscopias de Espalhamento Raman Aumentado por Superfície (SERS) e Absorção no Infravermelho (IRRAS). Técnicas espectroscópicas que envolvem partículas (Elétrons Auger, Fotoelétron no UV e Raios-X, Espalhamento Inelástico de Elétrons etc.) apresentam limitações na análise dos dados por operarem em regime de ultra-alto vácuo.\* Neste âmbito reside o sucesso e popularização de técnicas com possibilidade de resolução molecular *in-situ*.

---

\* Este é o chamado *gap*, onde a maior preocupação está em relacionar os resultados obtidos em um ambiente eletrocatalítico real e em ultra-alto vácuo.

## 2 TÉCNICAS ESPECÍFICAS A INTERFACES

Neste capítulo somente são introduzidos os aspectos teóricos e experimentais das técnicas utilizadas e relevantes para a apresentação dos resultados.

### 2.1 SPMs

Basicamente existem três tipos de SPM: Microscopia de Tunelamento de Elétrons (STM), Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Ótica de Campo-Próximo (SNOM).<sup>\*</sup> Os princípios de funcionamento destas técnicas já estão bem desenvolvidos, podendo ser encontrados vários livros textos especializados.<sup>37</sup> Aqui só é ressaltado o STM, pois será a microscopia utilizada.

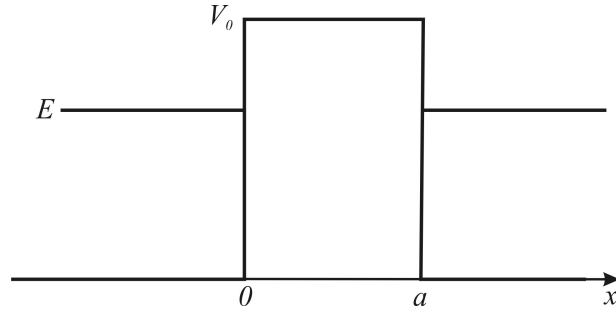
#### 2.1.1 TUNELAMENTO QUÂNTICO E O STM

Observando a figura 7, classicamente uma partícula com energia  $E$  à esquerda da barreira de potencial (largura  $a$  e altura  $V_0$ ) não pode ser encontrada a direita desta. Contudo, com o advento da mecânica quântica onde a matéria possui uma dualidade onda-partícula, a partícula tem uma probabilidade finita de atravessá-la. Resolvendo a equação diferencial de Schrödinger, com o potencial descrito conforme o da figura 7, a probabilidade da partícula atravessar a barreira é

$$P \propto e^{-2ka}, \text{ onde } k = \sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2}. \quad [1]$$

---

<sup>\*</sup> Do inglês, *Scanning Tunneling Microscopy*, *Atomic Force Microscopy* e *Scanning Optical Near-Field Microscopy*, respectivamente.



**Figura 7.** Barreira de potencial de altura  $V_0$  e largura  $a$  a ser vencida por uma partícula.  $E$  é a energia cinética da partícula

A teoria de tunelamento surgiu para explicar problemas que já existiam, como por exemplo, o decaimento  $\alpha$ . Outro problema, o qual precede o advento do STM, foi o tunelamento entre junções metais-isolantes-metais. O desenvolvimento teórico sucinto dos precedentes ao STM foge o escopo deste trabalho, então somente aspectos relevantes da teoria são feitos para embasamento experimental, como por exemplo, a alta resolução lateral e resolução atômica/molecular.

A curva I-V (corrente de tunelamento-diferença de potencial/tensão) das junções apresentavam dois regimes: linear a baixas tensões e exponencial a altas tensões. Outra variável analisada era a espessura da barreira isolante, ou seja, a distância entre os metais (uma analogia com a largura  $a$  da barreira na figura 7). A baixas tensões e baixas temperaturas, uma expressão para a densidade de corrente de tunelamento entre dois metais é<sup>38</sup>

$$I \approx \frac{V}{a} \sqrt{\Phi} A_{eff} \exp(-1,025a\sqrt{\Phi}), \quad [2]$$

onde  $\Phi$  é a função trabalho,  $V$  a tensão aplicada,  $a$  a distância entre os metais e  $A_{eff}$  é a área efetiva (explicado mais a frente). Analisando a eq. [2], nota-se a dependência exponencial da corrente de tunelamento em função da distância entre os metais. Tomando a função trabalho de metais,  $\Phi = 5$  eV, a corrente diminuirá uma ordem de

grandeza com o aumento de  $1 \text{ \AA}$  na distância. Distó advém a potencialidade da técnica em resolução atômica na topografia do substrato.

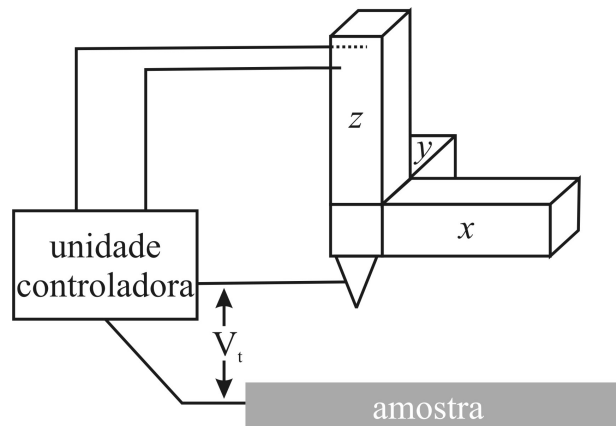
A previsão de resolução atômica lateral advém da dependência da corrente com uma área efetiva da ponta (eq. [2]) que determina a resolução lateral, dada por

$$A_{eff} = \pi(L_{eff})^2/4, \text{ onde } L_{eff} \approx [2A^0(R+a)]^{1/2}, \quad [3]$$

onde, em outras palavras, quanto mais fino o ápice da ponta (menor  $R$ ), maior resolução lateral pode ser obtida. Isso, em particular, ilustra a dificuldade na obtenção de imagens com resolução atômica/molecular, uma vez que condições ótimas para tal devem ocorrer com pontas terminadas por alguns átomos de diâmetro.

### 2.1.2 FUNCIONAMENTO DE UM STM

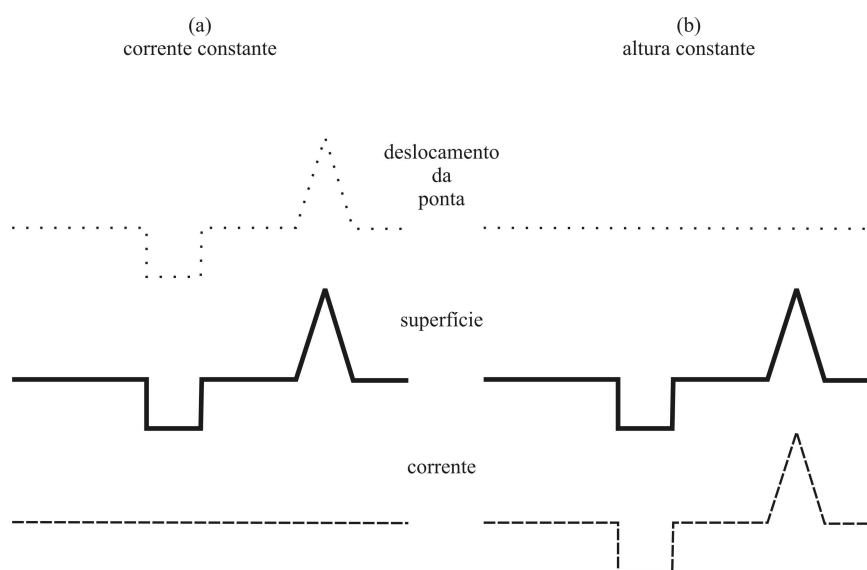
A aproximação da ponta até a amostra é feita utilizando materiais piezelétricos (materiais que variam as dimensões físicas com a tensão aplicada), até um valor de corrente pré-estabelecido pelo operador (*setpoint*). Um sistema de *feedback* eletrônico (unidade controladora ilustrado na figura 8) faz com que a aproximação em  $z$  tenha precisão de  $\sim \text{pA}$  na corrente de tunelamento. Uma vez que o sistema está no valor de corrente pré-estabelecido, a varredura no plano é iniciada aplicando tensões aos piezelétricos, agora em  $x$  e  $y$ .



**Figura 8.** Esquema de funcionamento de um STM



Pode-se operar o STM em dois modos: corrente constante ou altura constante (figura 8). Em ambos, um valor de trabalho de corrente, ou altura, deve ser estipulado pelo operador (*setpoint*). Ao iniciar a varredura no modo corrente constante (figura 9a) a ponta, ao se deparar com um defeito, aumenta (diminui) a corrente fazendo com que a ponta se recue (avance) tentando alcançar o valor pré-estabelecido de corrente. No modo altura constante, figura 9b, a informação obtida é a variação da corrente, conforme a ponta varre a superfície.



**Figura 9.** Modos de operação do STM

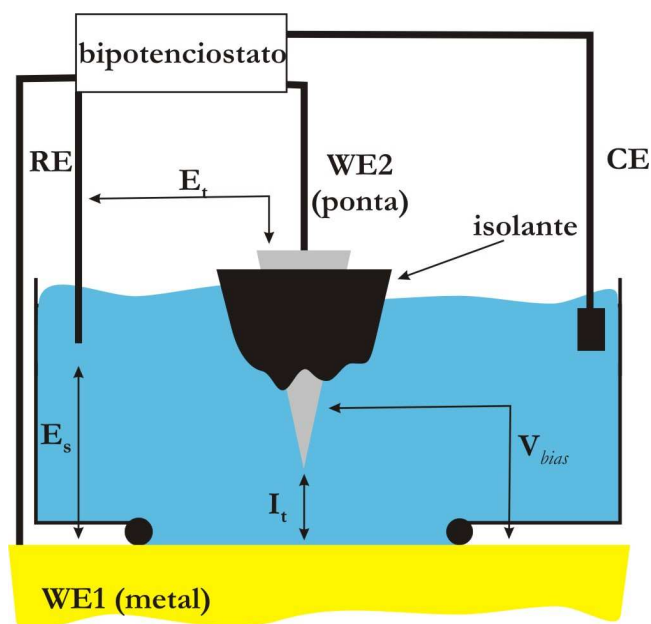
### 2.1.3 STM EM UM AMBIENTE ELETROQUÍMICO

Não tão antigo quanto os estudos clássicos de eletroquímica, o STM começou a ser aplicado a tais ambientes no final dos anos 80, desenvolvido independentemente por vários grupos.<sup>39</sup>

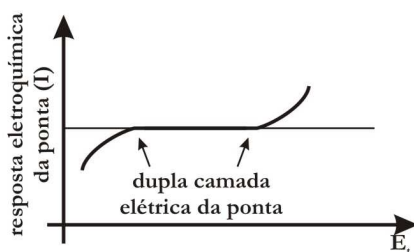
Em um sistema de STM eletroquímico (ECSTM), a ponta se torna um segundo eletrodo de trabalho com o potencial também sendo controlado pelo mesmo eletrodo referência. Porém o *bias*\* de tunelamento é dado pela diferença de potencial entre a

\* É usado a palavra em inglês para este termo por motivos didáticos: para não confundir com a diferença de potencial entre o eletrodo referência e o trabalho.

ponta e a amostra, ambos medidos com relação ao eletrodo referência ( $V_{bias} = E_t - E_s$ ). Portanto dois modos de operação são possíveis: *bias* constante ou potencial de ponta constante (conseqüentemente modulando o *bias*). Um artefato que pode ser induzido é ao se trabalhar em *bias* variável, já que os mecanismos de contraste de imagem de tunelamento são dependentes do *bias* e particulares a cada sistema molecular (devido à energia dos orbitais HOMO-LUMO das moléculas em relação ao nível de Fermi dos metais). O leitor pode acompanhar um belo experimento clássico de Tao onde é visto diferentes “alturas” das moléculas ao modular o *bias* em um sistema de adsorção molecular com diferentes LUMOs.<sup>40</sup>



(a)



(b)

**Figura 10.** (a) Ilustração de funcionamento do STM em um ambiente eletroquímico. (b) Limites de potenciais de trabalho de um ponta de prova de STM

Idealmente, a ponta trabalha entre os limites onde não ocorrem nenhuma reação superficial (isto determina os limites do *bias* a ser aplicado) controlado pela região da dupla camada elétrica, conforme ilustrado na figura 10b. Experimentalmente, ao se trabalhar em amplos limites de potenciais, o ideal seria utilizar pontas de diferentes composições químicas que tenham limites de potenciais de trabalho grandes e distantes entre si (podendo manter o *bias* constante), mas isto é limitado pelas técnicas de confecção de ponta. Pontas de W possuem menores limites do que PtIr, porém são mais fáceis de confeccionar.

## 2.2 ESPECTROSCOPIA ÓTICA NÃO-LINEAR DE INTERFACES

Apesar de alcançar resolução local na interface, as técnicas de microscopia ainda não têm a capacidade de resolver tipos de ligações formadas, como por exemplo, por qual átomo uma molécula se coordena com um metal. Neste sentido, técnicas óticas são de grande interesse, pois complementam as informações topográficas das microscopias com a caracterização química dos adsorbatos e suas interações. Outra vantagem de técnicas óticas está na simplicidade experimental em relação às microscopias de alta resolução e na sua versatilidade.

Dois grandes ramos de técnicas de espectroscopia ótica podem ser destacados: as lineares e não-lineares. No estudo de interfaces, as lineares apresentam o problema de não distinguirem o que é de uma fase ou estritamente da interface. Neste sentido as não-lineares são de grande valia, pois são extremamente sensíveis às condições de simetria.<sup>41</sup>

O termo ótica não-linear advém da resposta não-linear da polarização de um sistema sobre ação de campos elétricos.<sup>42</sup> Especificamente, a polarização macroscópica da matéria é dada por:

$$P_i = \tilde{\chi}_{ij}^{(1)} \cdot E_j + \tilde{\chi}_{ijk}^{(2)} : E_j E_k + \tilde{\chi}_{ijkl}^{(3)} : E_j E_k E_l + \dots, \quad [4]$$

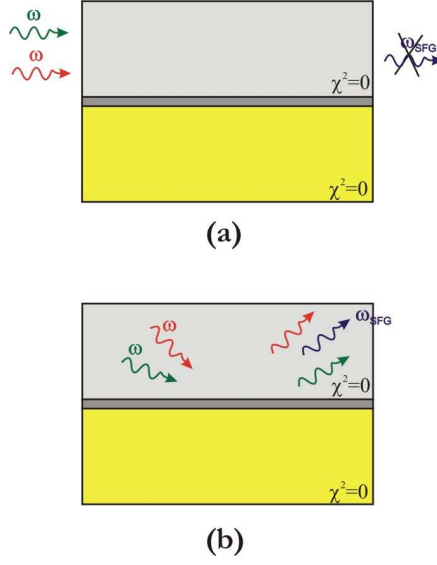
onde  $\chi^{(n)}$  é a susceptibilidade elétrica de  $n$ -ésima ordem do meio onde o campo elétrico atua. Em meios centrossimétricos (e. g. líquidos) os termos de ordem par são nulos na eq. [4].\* Assim, processos decorrentes de polarizações de segunda ordem não são permitidos.

Duas técnicas para o estudo de interfaces, e que advém de processos não-lineares de segunda ordem, são a Geração de Segundo Harmônico (SHG) e Geração de Fótons de Soma de Frequências (SFG).<sup>43</sup> Basicamente, em SFG, dois campos elétrico oscilantes de frequência  $\omega_1$  e  $\omega_2$  se superpõe temporalmente e espacialmente em um meio não-centrossimétrico, gerando um terceiro feixe de frequência  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ . O SHG é um caso particular do SFG, quando  $\omega_1 = \omega_2$ .

Acompanhe a figura 11. Apesar das fases serem centrossimétricas, na interface que surge entre elas a centrossimetria é quebrada, SHG e SFG são permitidos como, por exemplo, na interface sólido-líquido ou sólido-gás.

---

\* Isso é chamado de aproximação do dipolo elétrico. A polarização macroscópica pode ser expandida em momentos de multipolos, porém o termo dominante é o do dipolo elétrico, desprezando termos de ordem superior (dipolo magnético, quadrupolo elétrico etc).



**Figura 11.** (a) Duas fases centrossimétricas não podem gerar processos decorrentes de  $\chi^{(2)}$ . (b) Na interface a centrossimetria é quebrada onde  $\chi^{(2)}$  é diferente de zero, sendo permitido processos não lineares de segunda ordem

A intensidade do sinal SFG é dada por<sup>44</sup>

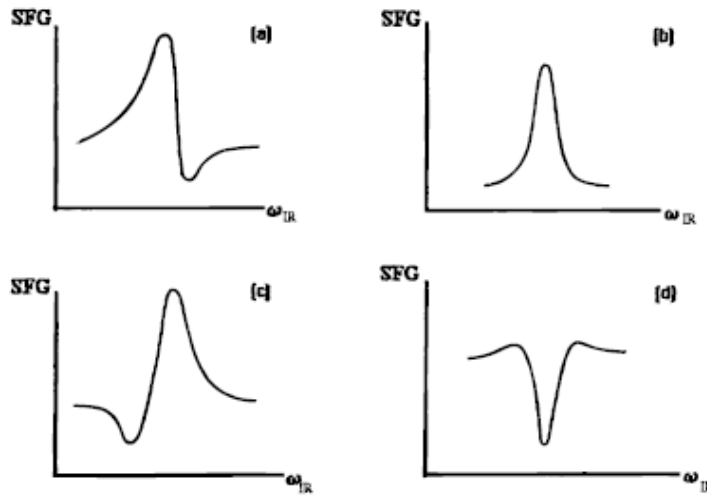
$$I_3(\omega_3) \propto |\chi_{eff}^{(2)}|^2 I_1(\omega_1) I_2(\omega_2), \quad [5]$$

onde  $\chi_{eff}^{(2)}$  é a susceptibilidade elétrica efetiva de segunda ordem da interface. O  $\chi_{eff}^{(2)}$  é uma propriedade específica de cada interface e pode em geral ter três contribuições:

$$\chi_{eff}^{(2)} = \chi_{mol}^{(2)} + \chi_{mol-sub}^{(2)} + \chi_{sub}^{(2)}, \quad [6]$$

onde  $\chi_{mol}^{(2)}$  é a contribuição da molécula,  $\chi_{sub}^{(2)}$  é a do substrato e  $\chi_{mol-sub}^{(2)}$  é a da interação da molécula com o substrato. Assim, o sinal SFG é devido a combinação de todas essas contribuições. Para separá-las, faz-se com que uma destas seja ressonante, aumentando a intensidade relativa de um determinado termo na eq. [6]. Para o caso de adsorbatos moleculares, um dos feixes tem frequência fixa no visível e o outro é sintonizado em uma ressonância vibracional no IR médio, intensificando a contribuição molecular, assim separando as contribuições (assumindo que substratos sólidos não apresentem ressonâncias vibracionais nesta região do espectro). Nesse caso a eq. [6] pode ser

reescrita como  $\chi_{eff}^{(2)} = \chi_{R(\omega_{IR})}^{(2)} + \chi_{NR}^{(2)}$ , onde  $\chi_{R(\omega_{IR})}^{(2)}$  representa a contribuição molecular ressonante e  $\chi_{NR}^{(2)}$  todas as outras contribuições independentes de  $\omega_{IR}$ . Cada um dos  $\chi^{(2)}$ 's possuem fases características,\* fazendo com que o formato do espectro, e conseqüente análise, não seja trivial. A figura 12 ilustra alguns padrões.



**Figura 12.** Formas de espectro VSFG. Todas são para  $\chi_{NR}$  complexo e  $\chi_R$  real: a)  $\chi_{NR}$  é real e tem o mesmo sinal de  $\chi_R$ ; b)  $\chi_{NR}$  é negligível comparado com  $\chi_R / \Gamma_{ng}$ ; c)  $\chi_{NR}$  é real e tem sinal oposto de  $\chi_R$ ; d)  $\chi_{NR}$  é imaginário e tem sinal oposto de  $\chi_R / \Gamma_{ng}$ , onde  $|\chi_{NR}| > |\chi_R / \Gamma_{ng}|$

Por se tratar de um tensor de posto três, o  $\chi^{(2)}$  possui 27 elementos. Contudo, o número de elementos independentes pode ser reduzido ao se analisar a simetria do sistema em estudo. No caso de interfaces isotrópicas só existem quatro  $\chi^{(2)}$  independentes:  $\chi_{xxz}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)}$ ,  $\chi_{xzx}^{(2)} = \chi_{yzy}^{(2)}$ ,  $\chi_{zxx}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)}$  e  $\chi_{zzz}^{(2)}$ . Em um experimento, os diferentes  $\chi^{(2)}$  podem ser provados utilizando diferentes polarizações para os feixes incidentes e detectados. Porém, em polarização PPP (P - soma, P - visível, P - IR) mais

\* Como se tratam de osciladores que irradiam ondas eletromagnéticas, cada um dos termos na eq. [6] possui amplitude e fase. Estes termos interferem entre si no campo próximo e o que é detectado (campo distante) é a interferência entre eles, conforme eq. [5].

de um  $\chi^{(2)}$  está presente, havendo interferência entre eles. No apêndice, estão escritas as expressões explícitas de  $\chi_{eff}^{(2)}$  para cada combinação de polarização.

Para interfaces compostas por moléculas,  $\chi_{mol}^{(2)}$  é uma média macroscópica sobre as contribuições de todas as moléculas na interface. Ela pode ser relacionada com a hiperpolarizabilidade molecular  $\beta$  por

$$\chi_{ijk}^{(2)} = N_s \sum_{\xi, \eta, \zeta} \langle (\hat{i} \cdot \hat{\xi})(\hat{j} \cdot \hat{\eta})(\hat{k} \cdot \hat{\zeta}) \rangle \beta_{\xi\eta\zeta}, \quad [7]$$

onde  $N_s$  é a densidade de moléculas na interface,  $(\hat{i}, \hat{j}, \hat{k})$  e  $(\hat{\xi}, \hat{\eta}, \hat{\zeta})$  são vetores unitários do sistema de coordenadas do laboratório e molecular, respectivamente, e  $\langle \rangle$  denotam uma média sobre a distribuição de orientação molecular. Assim, conhecendo-se  $\beta$  da molécula e medindo-se os elementos de  $\chi_{eff}^{(2)}$  podemos obter informações sobre a orientação molecular.

Uma expressão para  $\beta$  pode ser obtida utilizando teoria de perturbação dependente do tempo, e é dada por:

$$\beta_{ijk}(\omega_{IR}) = \frac{e^3}{2\hbar^2} \sum_q \frac{R_{ij} \mu_k}{(\omega_q - \omega_{IR} - i\Gamma_q)} \quad [8]$$

onde  $R_{ij}$ ,  $\mu_k$  se referem as probabilidades de transição Raman e IR.  $\omega_q$  refere-se a freqüência de ressonância de uma transição de um estado vibracional fundamental para um estado excitado e  $\Gamma_q$  se refere a constante de amortecimento do modo (ou largura da transição), ambos de um determinado modo vibracional  $q$ . A eq. [8] mostra que um determinado modo vibracional tem que ser ativo tanto no IR quanto no Raman para ser ativo no VSFG.

### **3 METODOLOGIA**

#### **3.1 VIDRARIA E SOLUÇÕES**

Como as técnicas são sensíveis a submonocamadas, qualquer contaminação presente leva a conclusões errôneas. Assim, é exigido que todas as partes utilizadas passem por rigorosos protocolos de limpeza.

A vidraria utilizada foi imersa em solução de  $\text{KMnO}_4$  durante 10 h, sendo enxaguada com água para retirar o excesso de  $\text{KMnO}_4$ , posteriormente imersa 1 h em solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%, sendo novamente enxaguada em água. Toda a água utilizada nos experimentos é de grau ultrapura (Milli-Q).

O 5FU (Fluka, puriss.) e o eletrólito de suporte,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Merck, suprapure) foram utilizados conforme fornecidos. A concentração foi constante no decorrer dos experimentos: 6 mM para o 5FU e 50 mM para o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A opção pelo uso do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como eletrólito foi devido à baixa contaminação que este pode ter no decorrer de estocagem das soluções.

O Alcanotíol utilizado foi 1-hexadecanotiol ( $\text{C}_{16}\text{SH}$ , Aldrich, 92%). Soluções de diferentes concentrações foram preparadas utilizando etanol (JT Baker, 99,9%) como solvente. Para preparar as SAMs, os substratos de Au foram imersos nas soluções de  $\text{C}_{16}\text{SH}$  por determinados tempos e subsequentemente enxaguados com etanol.

#### **3.2 SUBSTRATOS**

Dois tipos de substratos foram utilizados: mono e policristais de Au.



Nos experimentos com bases nitrogenadas, foram utilizados eletrodos monocristalinos de ouro na orientação (111) de 10 mm (Metal Crystal and Oxides, Cambridge, UK) e 12 mm (Surface Preparation Laboratory, Zaandam, Holanda) de diâmetro e 3 e 1,5 mm de espessura, respectivamente. Para o cristal de 10 mm foi necessário repolimento. Antes do polimento, o cristal foi alinhado através da técnica de difração de raios-X pelo método de Laue. Uma vez alinhado (a face fica perpendicular a superfície onde se dará o polimento), o polimento da superfície foi realizado com alumina de vários tamanhos de grão (até 30 nm). Depois de polido até ficar especular, o cristal era recozido a 920 °C por 12 h em atmosfera de Ar.

Para limpeza e preparação das superfícies, antes de ser introduzido na célula eletroquímica, o monocristal foi preparado pela técnica “*flame annealing*”, que consiste em aquecê-lo em chama de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> até aproximadamente 2/3 da temperatura de fusão, acompanhado visualmente e caracterizado por uma cor rubra, indo um pouco até o amarelo, durante aproximadamente 4 min, posteriormente resfriando em fluxo de Ar ou N<sub>2</sub> por 4 min (experimentos de STM mostraram que o crucial estava na forma de resfriamento: quanto mais lento, mais próximo da superfície ideal). A transferência para a célula eletroquímica foi feita com uma gota de água protegendo a superfície. O cristal foi posto em contato com a solução sob controle de potencial, sempre entre a região da redução de H<sup>+</sup> e o levantamento da reconstrução.

Para os estudos de alcanotóis um filme de Au foi evaporado sobre dois tipos de substratos: mica e vidro. Para a mica não era necessária limpeza, pois a evaporação de um filme de 150 nm de Au foi feita imediatamente após a clivagem do substrato. O vidro foi limpo nos protocolos da vidraria e uma camada de 50 nm de Cr e 150 nm de Au foi evaporado. A função do Cr é para melhorar a adesão do Au ao substrato.

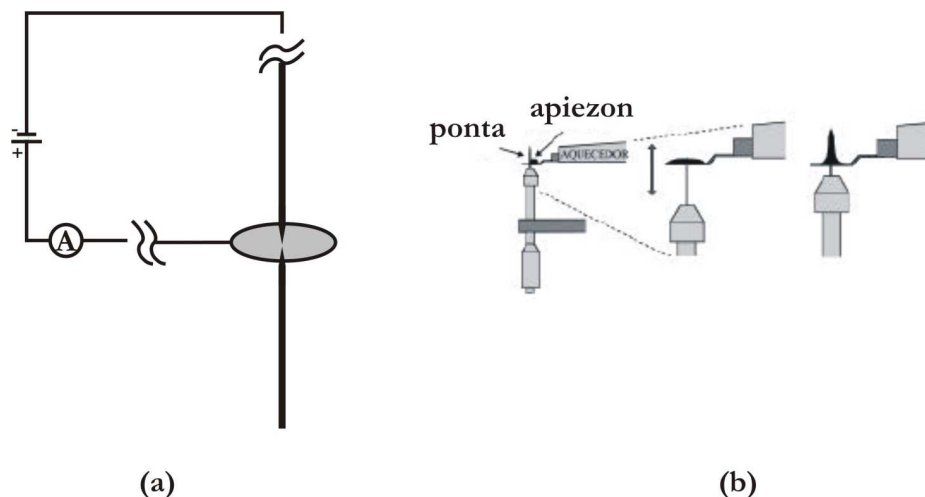
Depois de evaporado o Au, os substratos eram estocados. Imediatamente antes da imersão na solução de alcanotiól, estes eram limpos em solução piranha (razão de 7:3 de ácido sulfúrico concentrado e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%, respectivamente) por alguns segundos para limpeza contra eventuais orgânicos e admetais.

### 3.3 STM

O equipamento utilizado foi um PicoSPM fornecido pela Molecular Imaging (Tempe, Arizona, EUA) ou um Discoverer 2010 da Topometrix, ambos equipados com um potenciostato.

A limpeza da célula eletroquímica do STM procede com o mesmo protocolo da vidraria, porém antes de cada experimento a célula é fervida por 2 h com freqüentes trocas de água. Fios de platina foram utilizados como eletrodo de referência e contra-eletrodo, limpos aquecendo-os a rubro em chama de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.

As pontas utilizadas foram de tungstênio com diâmetro de 0,25 mm, corroídas eletroquimicamente aplicando uma tensão DC em solução de NaOH 2M (figura 13). Vale ressaltar aqui alguns detalhes na confecção das pontas. Primeiramente, notou-se que quando a corrente era muito alta a corrosão era muito rápida (a superfície ficava macroscopicamente irregular). Então manteve-se a corrente no máximo a 10 mA. Para diminuir a corrente faradaica entre a ponta e o substrato, a ponta é recoberta com algum tipo de material isolante. Neste trabalho usamos cera Apiezon. Para melhorar o recobrimento, foi usado um microscópio metalográfico para observar o cume da ponta. Com essa adaptação a corrente faradaica das pontas estava abaixo do limite de detecção do equipamento (<1 pA), então a corrente medida predominante era a de tunelamento.



**Figura 13.** Confeção da ponta. (a) aplica-se uma corrente de 10 mA entre a película e o fio de W, até a ponta da parte de baixo cair. (b) isolamento para diminuição da corrente faradaica (adaptado da ref. [45])

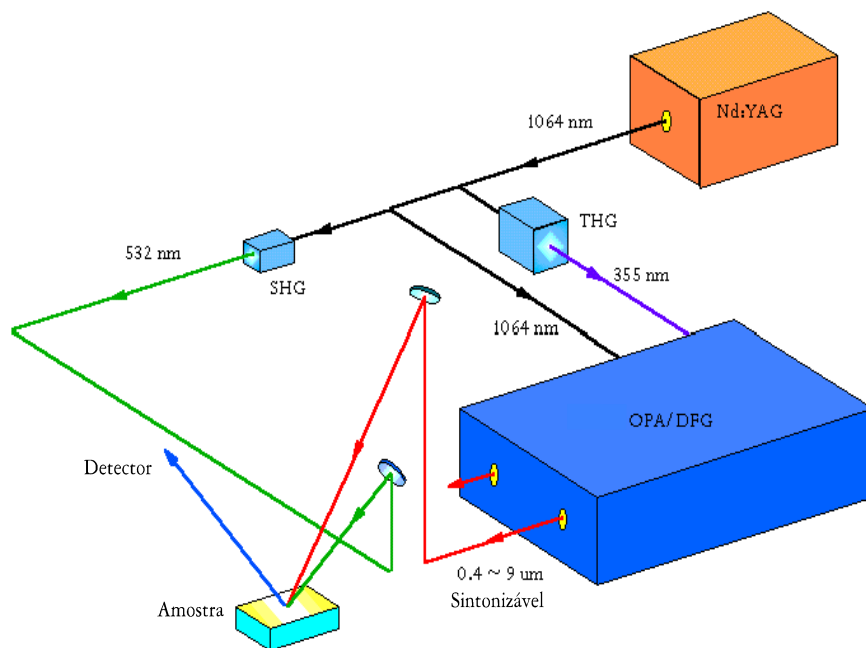
Todas as imagens apresentadas são no modo corrente constante; quando contrário será especificado.

### 3.4 VSFG

O equipamento utilizado foi fornecido pela EKSPLA. A figura 14 mostra o esquema do equipamento. Basicamente um espectrômetro SFG é composto de quatro módulos: laser, unidade geradora de harmônicos (HG), oscilador/amplificador paramétrico (OPG/OPA) incluindo um estágio de geração de diferença de frequências (DFG), e estágio da amostra (SS).

O laser utilizado para bombear a HG foi um Nd:YAG ( $\lambda=1064$  nm) *mode-locked*, que gera pulsos de duração de 25 ps, com taxa de repetição de 20 Hz e energia de 32 mJ. Na HG, parte do feixe em 1064 nm ( $\sim 6,5$  mJ) vai direto para o estágio de geração de diferença de frequências (DFG) e outra parte convertido em 532 nm e 355 nm. O feixe em 532 nm ( $\sim 1$  mJ) vai para o SS. O feixe em 355 nm ( $\sim 7,5$  mJ) vai para o OPG/OPA onde são gerados dois feixes sintonizáveis, um de maior frequência (visível) e outro de menor frequência (IR próximo). O feixe do IR próximo se combina com o feixe em 1064 nm original do laser em um cristal não-linear no estágio de DFG, produzindo um

feixe sintonizável no IR médio (2500-10000 nm). Este feixe IR médio é direcionado ao SS. A estabilidade variava entre 3-15% e a energia dos pulsos varia entre 10 e 250  $\mu\text{J}$ , dependendo do comprimento de onda.



**Figura 14.** Esquema do espectrômetro VSG utilizado

No o SS, os feixes visível e IR médio incidem com ângulos  $55^\circ$  e  $61^\circ$ , respectivamente, com relação a normal à superfície em estudo.\* O sinal de soma de freqüências gerado é direcionado para um monocromador e detectado por uma fotomultiplicadora. O sinal elétrico é amplificado por um circuito integrador sincronizado com a emissão laser e digitalizado por um sistema de aquisição de dados.

\* As polarizações do feixe soma e visível são ajustados com polarizadores de calcita e a do feixe IR com um jogo de espelhos (polarização S e P);

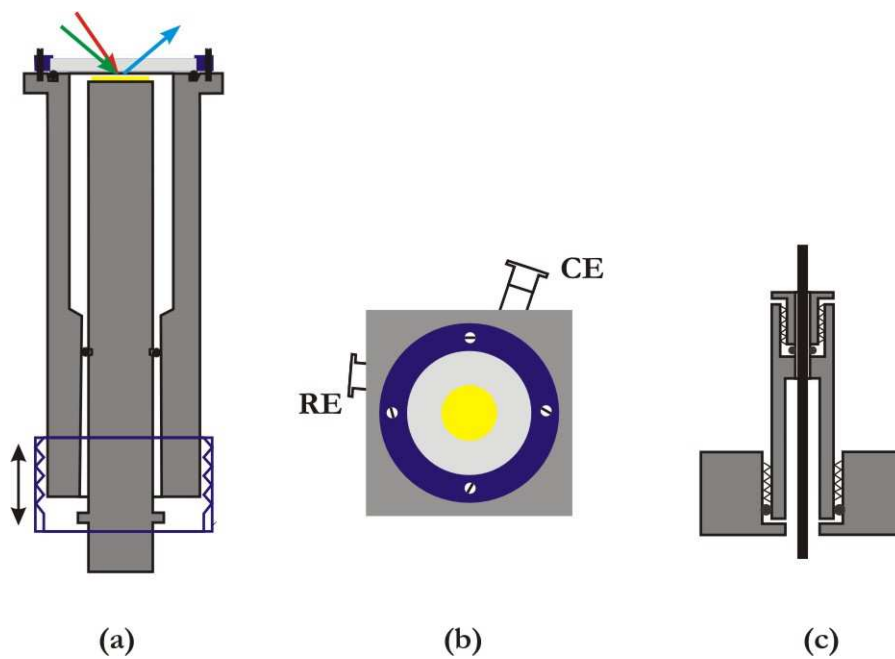
Anterior aos experimentos VSFG na amostra, o sistema é otimizado (superposição temporal e espacial dos dois feixes e alinhamento do sistema de aquisição) com uma amostra referência que possui alta resposta não-linear (no caso, um cristal de quartzo). Esta amostra de referência é então substituída pela amostra em estudo.

Os espectros apresentados são médias de três regiões para descartar amostras não homogêneas. Cada ponto é uma média de 100 pulsos.\*\* O sinal VSFG está normalizado pela energia do feixe IR a fim de normalizar as flutuações de energia e variações de intensidades devido a diferentes performances para diferentes frequências.

Para experimentos de VSFG em ambiente eletroquímico, precisávamos de um sistema rápido, prático e limpo para posicionarmos a amostra no SS. Para tal, foi desenvolvido uma célula espectroeletroquímica baseada em modelos utilizados por outros grupos no mundo.<sup>46,32</sup> O esquema da célula está na figura 15, e os feixes são incidentes por cima da amostra (eletrodo de trabalho) que fica na posição horizontal. Para minimizarmos a absorção de IR do solvente utilizado, o cristal é pressionado contra uma janela ótica de CaF<sub>2</sub> (em amarelo no desenho). Um estágio rosqueado pressiona o bastão que segura o cristal em direção à janela ou no sentido oposto, e no interior deste passa-se um fio para fechar o circuito. Anéis de Viton<sup>®</sup> e Chemraz<sup>®</sup> são utilizados para vedar a célula confeccionados em Teflon. Os eletrodos de referência e contra são postos em contato com a solução por compartimentos que são rosqueados a célula, conforme visto na figura 15, parte b.

---

\*\* A energia do IR e do visível não passaram de 100 e 70 uJ, respectivamente.



**Figura 15.** Célula espectroeletroquímica para o sistema VSFG. (a) vista em secção lateral da célula. (b) vista superior. (c) detalhe do esquema utilizado para isolamento e acomodação dos eletrodos auxiliares

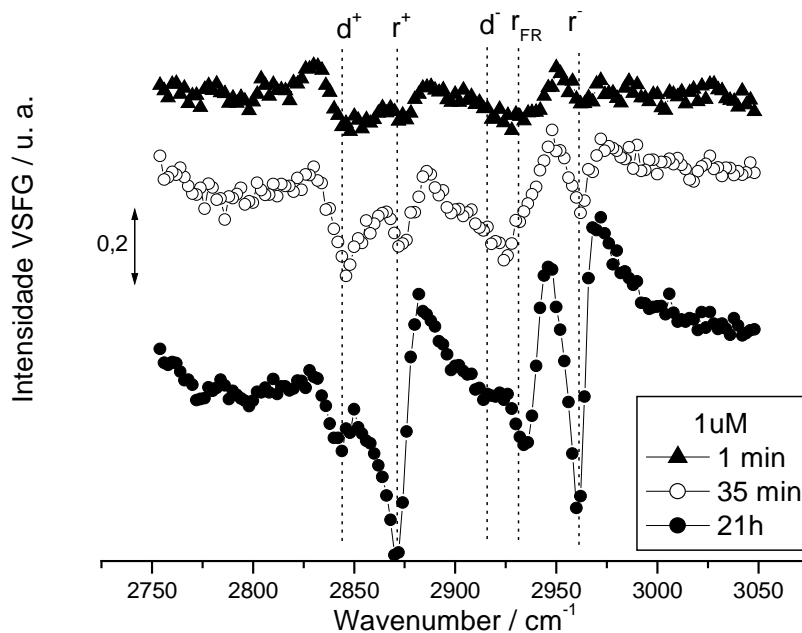
#### 4 O PAPEL DA RUGOSIDADE NO MECANISMO DE AUTOMONTAGEM DE MONOCAMADAS

Alcanotióis formam SAMs altamente organizadas em substrato de ouro. Sabe-se que o mecanismo de adsorção se procede em duas etapas: as moléculas fisissorvem com o eixo molecular paralelo a superfície e em maiores tempos de adsorção se quimissorvem, gradualmente aumentando a densidade molecular com a reorientação das moléculas aproximadamente perpendicular a superfície, diminuindo a quantidade de defeitos moleculares *gauche* nas cadeias até atingirem a conformação *all-trans*. Todo esse processo já foi monitorado *in-situ* e *ex-situ* por diversas técnicas, corroborando este modelo.<sup>47,48</sup> Dentro de cada uma destas etapas existem vários fatores que modificam a cinética de adsorção: contaminação e solventes adsorvidos, tamanho da cadeia, estrutura molecular do solvente e orientação cristalográfica do substrato.

O objetivo principal deste trabalho é verificar como a rugosidade afeta na integridade da formação da SAM. É escolhido alcanotiól mais simples do ponto de vista químico, por ter o maior volume de trabalho publicado, sendo mais fácil comparação. Como objetivo secundário, pretendemos relacionar diferentes técnicas bem estabelecidas com a espectroscopia VSFG, por se tratar de uma técnica mais recente. Sabe-se que a qualidade final é sensível a morfologia do substrato. Então, primeiro estudamos um sistema sem controle de morfologia (Au/vidro) e posteriormente com controle (Au/mica).

#### 4.1 C16SH/Au/VIDRO

Os primeiros resultados apresentados mostram a evolução do crescimento da monocamada em função do tempo e concentração. A figura 16 mostra espectros VSFG em diferentes tempos de imersão do substrato Au/vidro à concentração constante. A atribuição de bandas está na tabela I, e já está bem estabelecida na literatura.<sup>49</sup>



**Figura 16.** Espectros VSFG *ex-situ* do sistema C16SH/Au/vidro em diferentes tempos de imersão para baixas concentrações (1  $\mu$ M) onde dois regimes de adsorção podem ser caracterizados. Os espectros foram deslocados verticalmente para clareza

Nota-se que a medida que o tempo de adsorção aumenta, o sinal ressonante (molecular) também o faz. Entretanto, ao contrário das técnicas vibracionais lineares, o aumento da intensidade (contribuição molecular) do sinal VSFG não necessariamente corresponde *somente* ao aumento da quantidade de moléculas (na eq. [7] o sinal é proporcional, *também*, a densidade de moléculas). Por exemplo, se as moléculas na fase fisorvida estão paralelas a superfície com orientação aleatória (distribuição isotrópica) o sinal VSFG deveria ser nulo, apesar de ainda termos moléculas na interface, ou seja, a densidade molecular é não nula. Assim, o aparecimento do sinal VSFG deve corresponder ao início do processo de reorientação preferencial (anisotropia) e também densificação (aumento da densidade de osciladores) da SAM. Em suma, nos primeiros



estágios de adsorção as moléculas estão com o eixo molecular da cadeia sobre o substrato, provavelmente distribuídas de forma isotrópica<sup>50</sup> (em escala macroscópica), por isso o sinal é de menor intensidade dos modos vibracionais.

Nos estágios posteriores, a molécula se quimisorve e o eixo molecular começa a se erguer. Neste passo, muitos defeitos *gauche* são criados, pois ainda existe área livre para mobilidade da cadeia, quebrando a centrossimetria molecular local, permitindo VSFG dos grupos metilenos.

**Tabela 1:** Atribuição dos modos vibracionais de estiramento C-H.<sup>51</sup>

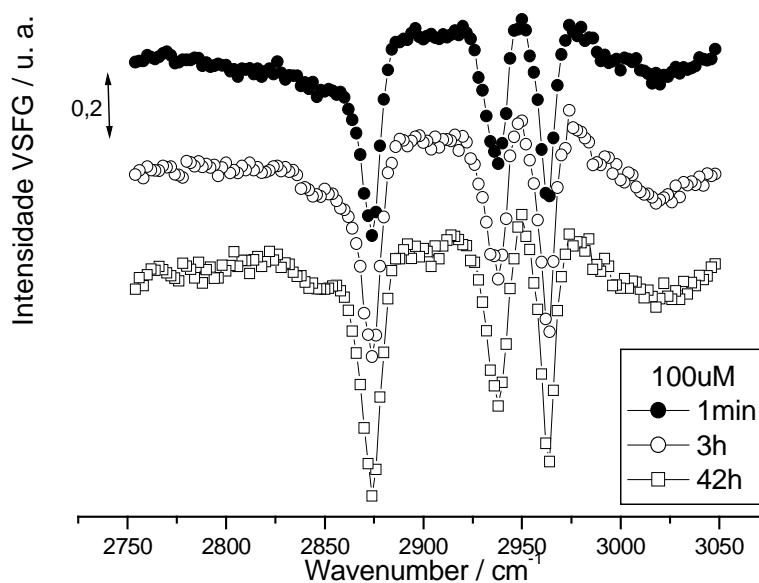
Descrição	Símbolo	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
CH <sub>2</sub> , simétrico	d <sup>+</sup>	2844
CH <sub>3</sub> , simétrico	r <sup>+</sup>	2874
CH <sub>2</sub> , assimétrico	d <sup>-</sup>	2924
CH <sub>3</sub> , ressonância de Fermi	r <sub>FR</sub>	2938
CH <sub>3</sub> , assimétrico	r <sup>-</sup>	2964

Conforme mais moléculas vão sendo adicionadas a superfície, maior a densidade molecular, e para minimizar a área ocupada o eixo molecular se aproxima da perpendicular à superfície e a quantidade de defeitos *gauche* diminui, como indica a redução do pico d<sup>+</sup> em relação a r<sup>+</sup>. Como defeitos *gauche* vão diminuindo com o tempo de adsorção, dois grupos metilenos adjacentes se tornam paralelos conseqüentemente a variação do momento de dipolo fica na mesma direção, porém em sentidos opostos, fazendo com que a variação do momento de dipolo total seja cancelada. Assim, a diminuição do sinal dos estiramentos CH<sub>2</sub> é devido ao emparelhamento das cadeias (conformação *all-trans*), o que restaura a centrossimetria molecular local.

Ao passo que quanto menor a quantidade de defeitos *gauche*, maior a orientação preferencial da variação do momento de dipolo do grupo metil (mais próximo a normal com relação ao substrato), e como não existe outro grupo metil oscilando em sentido

oposto, sinal VSFG é permitido pela quebra de simetria na direção da oscilação. Conforme o tempo de adsorção aumenta, mais moléculas são adicionadas à superfície forçando as moléculas que estavam “deitadas” a se orientarem, aproximando-se da perpendicular à superfície.

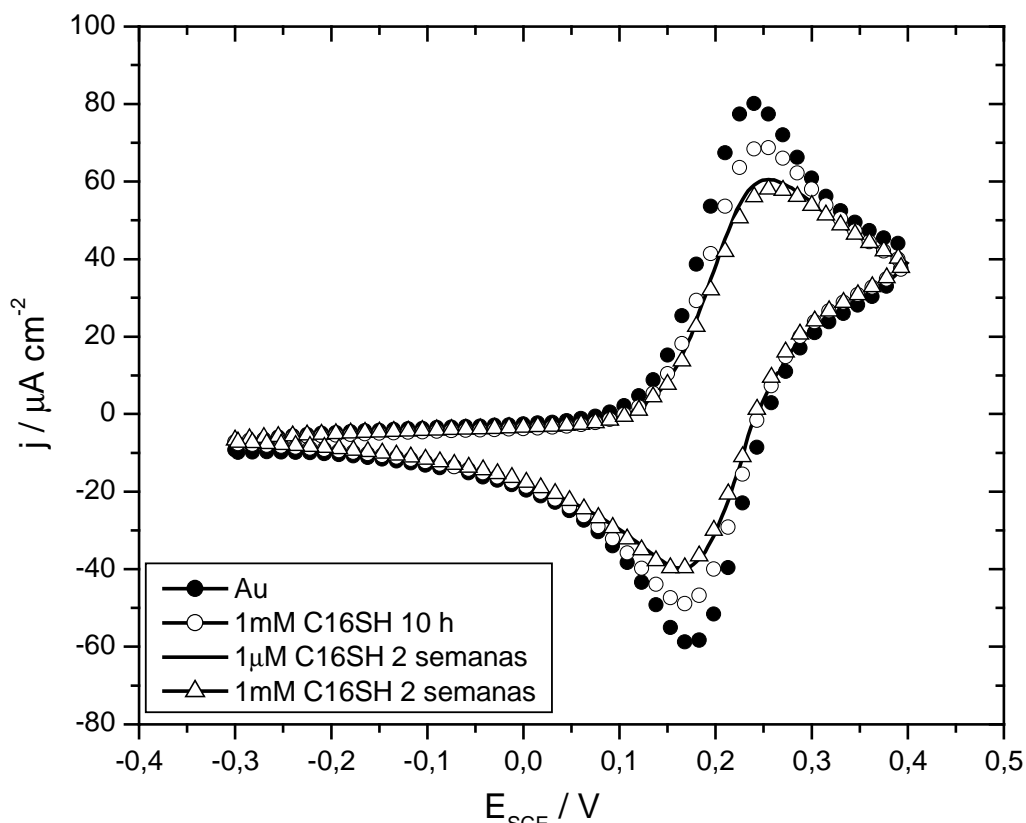
Esse mecanismo de adsorção apresentado é somente observável para concentrações menores que micromolar.<sup>16</sup> Em regimes de maiores concentrações a fase inicial de orientação dos eixos moleculares é muito rápida, passando quase diretamente para a fase quimisorvida. Na figura 17 é apresentado um espectro com maior concentração onde se pode notar que nenhuma mudança qualitativa ocorre nos espectros, indicando que estamos acompanhando apenas o estágio final de adsorção.



**Figura 17.** Espectros VSFG *ex-situ* do sistema C16SH/Au/vidro em diferentes tempos de imersão para elevadas concentrações (100  $\mu$ M) onde somente um regime de adsorção pode ser caracterizado. Os espectros foram deslocados verticalmente para clareza

Apesar do longo tempo de imersão, a SAM ainda apresentava uma quantidade considerável de defeitos, evidenciados pela presença das bandas de estiramento do grupo metileno ( $\sim 2845 \text{ cm}^{-1}$ ), o que se mostrou surpreendente já que a literatura relata

SAMs quase perfeitas em apenas 24h de imersão.<sup>17</sup> Mesmo depois de 2 semanas de imersão e diferentes concentrações (até 1mM), os filmes ainda apresentava defeitos *gauche* (presença de estiramentos do grupo metileno no espectro).

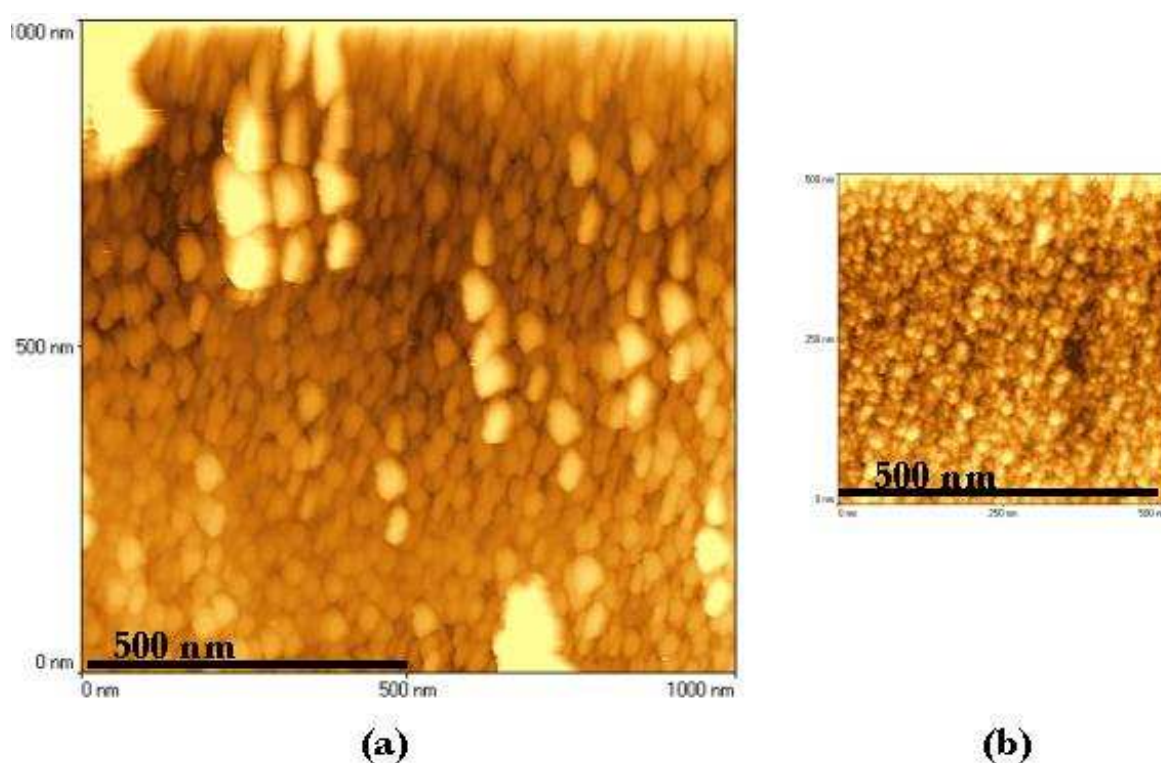


**Figura 18.** Voltmetria cíclica utilizando 1 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  para provar a quantidade de defeito nas SAMs do sistema C16SH/Au/vidro em diferentes tempos de imersão e concentração. Eletrólito de suporte 0,5 M KCl. Velocidade de varredura 50 mV s<sup>-1</sup>

Na tentativa de quantificarmos essa quantidade de defeitos na SAMs, fizemos uso de uma metodologia eletroquímica. Utilizando uma molécula sonda, o par redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ , pode-se provar a quantidade de defeitos na SAM através da carga envolvida no processo de oxi-redução, pois a taxa de transferência de carga é dependente da distância entre a molécula e o substrato em estudo.<sup>52</sup> Ou seja, se uma região do substrato não possui moléculas adsorvidas (*pinhole*), a molécula sonda pode se aproximar mais deste aumentando a taxa de transferência de carga. Conforme a cadeia do alcanotiol se “levanta”, a molécula sonda é forçada fisicamente a se distanciar do

metal, diminuindo a taxa de transferência. Desta forma, podemos obter uma média da quantidade de defeitos na SAM.

A figura 18 mostra que mesmo depois de 2 semanas, e concentrações variado por 3 ordens de grandeza, a carga envolvida reduziu apenas 20% quando é esperado total bloqueio para este tamanho de cadeia<sup>53</sup> (a corrente de oxi-redução do sistema fica abaixo dos limites de detecção do potenciostato utilizado na referência).

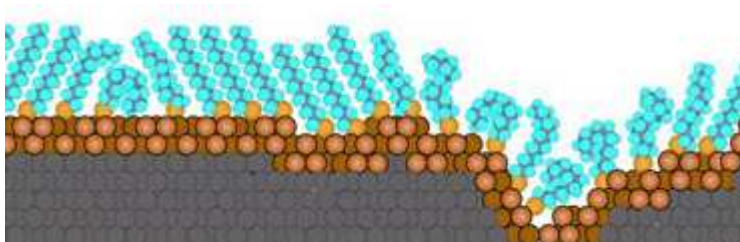


**Figura 19.** Imagens STM do substrato Au/vidro. As imagens são de diferentes amostras mostrando inhomogeneidade

Ainda mais intrigante foi o fato dos resultados não serem reprodutíveis de amostra para amostra, em concentrações iguais (não apresentado). Para elucidar este problema, fizemos micrografias STM dos substratos e constatamos que as amostras eram formadas por grãos muito pequenos e não homogêneos, como mostrado na figura 19. Além disso, as escalas de tamanho médio de grão variaram bastante de amostra para amostra ou até mesmo entre diferentes regiões da mesma amostra. As diferentes escalas

são apresentadas de forma proposital: os grãos da imagem b (menor resolução) ainda são menores do que os da imagem a (maior resolução).

A partir disto, propomos o seguinte modelo (ilustrado na figura 20). O sinal VSFG gerado pelos grupos metil ( $\sim 2875\text{ cm}^{-1}$ ) provem principalmente da superfície plana dos grãos onde há maior ordenamento desses grupos, embora haja uma certa contribuição nas bordas dos grãos também. Devido a curvatura destes, as moléculas tendem a se separarem aumentando a densidade de defeitos moleculares. Neste locais curvos é onde ocorre a transferência de carga nos processos eletroquímicos e se observa o sinal VSFG dos grupos metilenos (defeitos *gauche*). Nessas regiões, a contribuição do grupo metil é também reduzida pela presença de defeitos *gauche*.

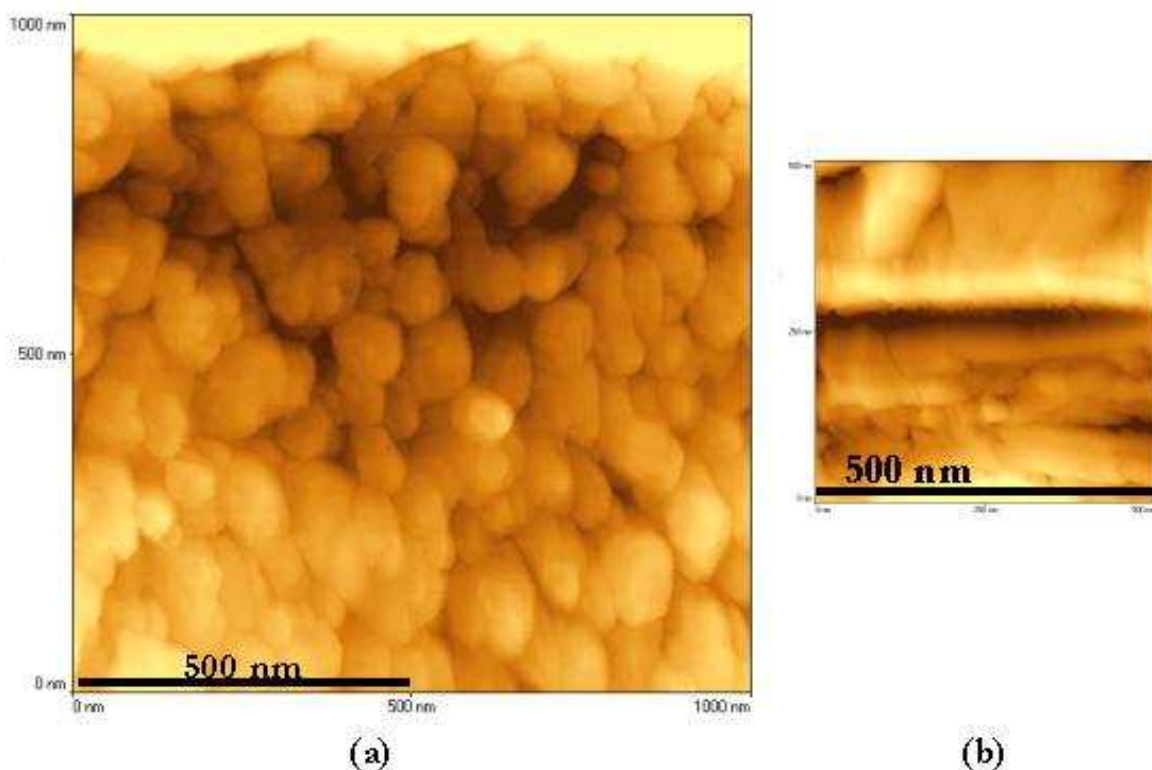


**Figura 20.** Modelo proposto para origem molecular de defeitos, em função da rugosidade do substrato

Um comentário final é a comparação da sensibilidade das duas técnicas, VSFG e eletroquímica. Pode-se notar que, nos estágios finais, a voltametria cíclica foi mais sensível a densidade de defeitos, pois nesse caso os defeitos *gauche* estão nos vales dos contornos de grãos, uma vez que nessas localizações o campo elétrico é de menor intensidade, assim fazendo com que a resposta VSFG também o seja. Já nos estágios iniciais, os espectros VSFG foram mais sensíveis as conformações moleculares em diferentes tempos de imersão, mas a eletroquímica não mostrou diferenças discrepantes.

## 4.2 C16SH/Au/MICA

A fim de verificar o modelo apresentado e comparar o efeito da rugosidade na qualidade da SAM, mudamos o substrato para mica, uma vez que é conhecido que este sistema é atômicamente plano e Au evaporado apresenta largos terraços monocristalinos nos grãos, com orientação preferencial (111).<sup>54</sup>

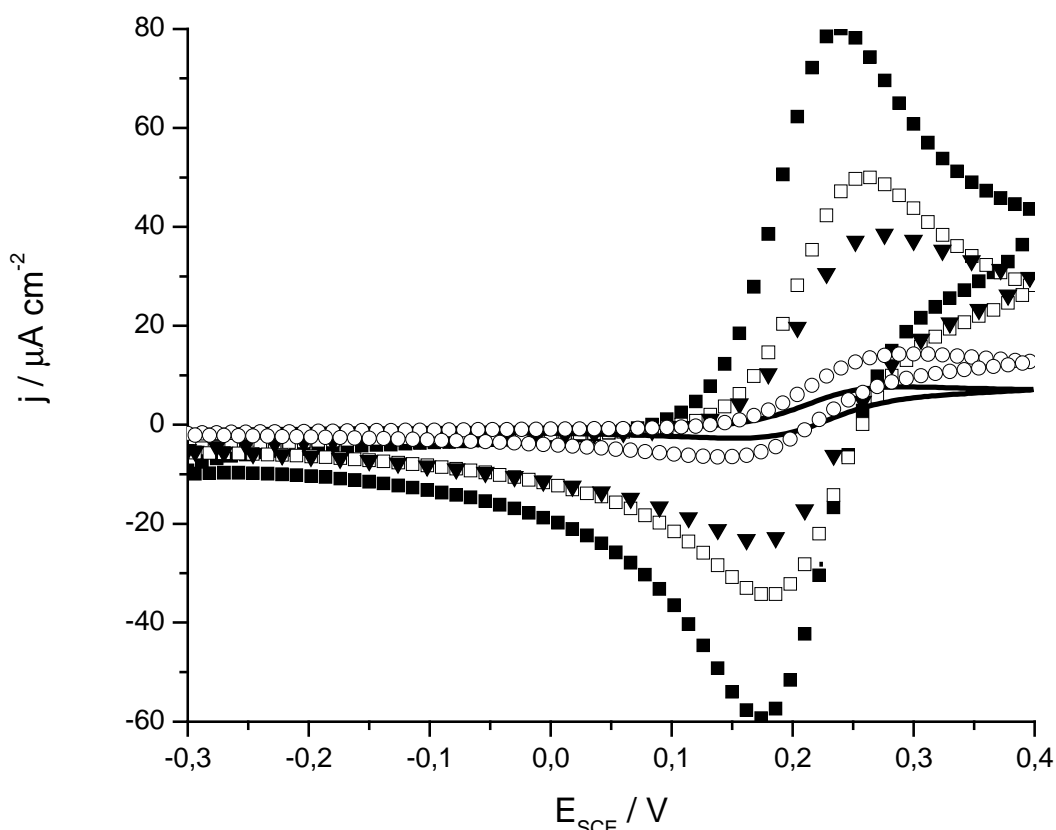


**Figura 21.** Imagens STM do substrato Au/mica. (a) sem cozimento da mica e recozimento do Au a 300 °C. (b) mica cozida a 200 °C e recozimento do Au a 300 °C

Duas abordagens foram feitas: cozimento da mica anterior a evaporação e/ou recozimento (*annealing*) da superfície do Au após a evaporação. O objetivo da primeira é diminuir impurezas na superfície da mica e a segunda para coalescência dos grãos de Au, aumentando a área relativa de terraços. Como se pode notar nas imagens apresentadas na figura 21, ambos os passos levam a áreas mais planas (maior tamanho de grão) e homogêneas de amostra para amostra (não apresentado). Os melhores resultados foram para cozimento da mica a 200 °C e recozimento do Au a 300 °C. Temperaturas de

cozimento superior a 200 °C deterioravam a mica, criando uma superfície rugosa (depois de evaporado o Au), podendo ser verificado ao olho nú.

Os voltamogramas corroboram o modelo apresentado, como mostrado na figura 22. Pode-se notar que a densidade de corrente diminui com a diminuição da rugosidade e aumento do tempo de imersão, mas ainda assim não obtivemos um bloqueio total da transferência de carga que indicaria uma SAM perfeita, livre de defeitos.



**Figura 22.** Voltametria cíclica utilizando 1 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  para provar a quantidade de defeito nas SAMs do sistema C16SH/Au/mica em diferentes tempos de imersão (a 1 mM) e diferentes metodologias utilizadas para diminuição da rugosidade. (quadrado preenchido) Au sem SAM. (quadrado vazio) mica cozida a 200 °C e sem recozimento do Au, em 24 h de imersão. (triângulo preenchido) idem, porém 48 h de imersão. (círculo vazio) mica cozida a 200 °C e Au recozido a 300 °C, em 24 h de imersão. (linha contínua) idem, porém em 48 h de imersão. Eletrólito de suporte 0,5 M KCl. Velocidade de varredura 50  $\text{mVs}^{-1}$

Na figura 23 é apresentado espectros VSGF de algumas das amostras da figura 22 em diferentes polarizações. As diferentes polarizações foram feitas para simplificar a

análise do espectro, pois em SSP somente um elemento de  $\chi^{(2)}$  é presente, ao contrário da PPP onde se tem a contribuição de quatro elementos de  $\chi^{(2)}$  interferindo entre si.\* Na literatura poucos espectros para metais são apresentados em polarização SSP, devido a magnitude do sinal ser de mais de uma ordem de magnitude inferior a PPP.\* Apesar do campo local ser de baixa intensidade, um sinal significativo pode ainda ser medido devido à alta contribuição não-ressonante do Au (a energia dos fótons SF estão próximos de uma transição interbanda do Au, o que aumenta o sinal não-ressonante).<sup>55</sup>

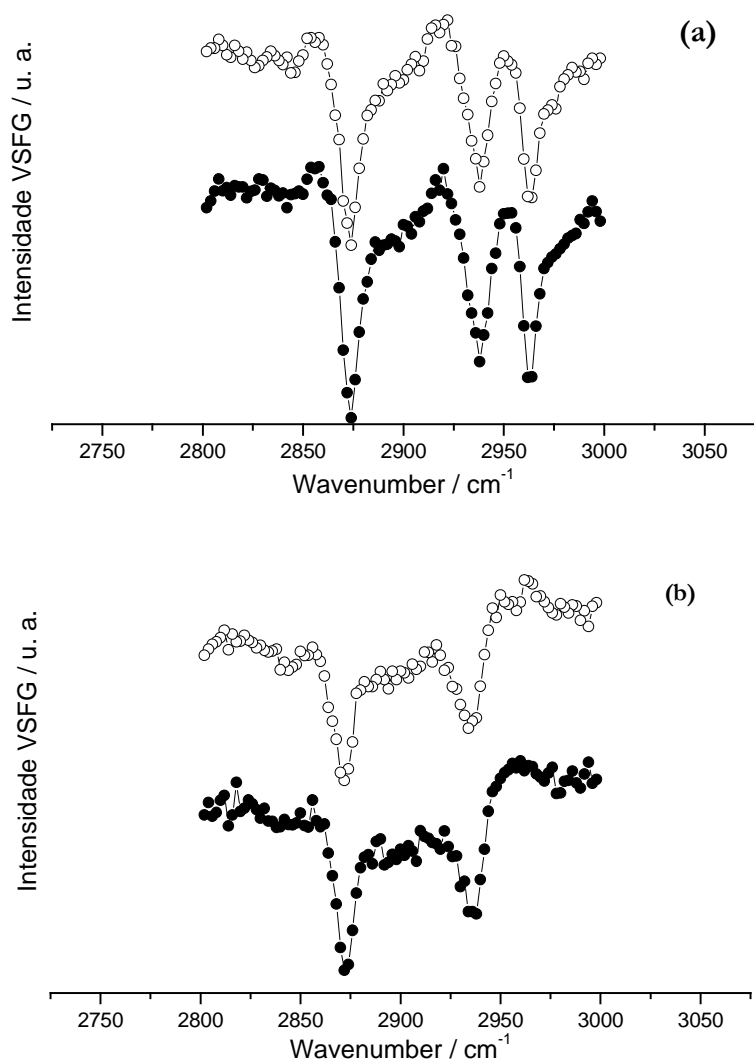
Como pode ser visto, o modo  $r_-$  apresenta fase oposta aos modos  $r_+$  e  $r_{IR}$ , o que gera um pico ao invés de um vale (em polarização SSP). A combinação de dois fatores pode explicar as diferenças entre os espectros PPP e SSP: a interferência entre os elementos de  $\chi^{(2)}$  na polarização PPP e a orientação média do grupo metil da SAM, que altera as contribuições relativas de cada modo para o espectro.<sup>56</sup> Para explicar esses detalhes do espectro, são necessários cálculos detalhados de  $\chi_{eff}^{(2)}$  para as polarizações PPP e SSP levando em conta o índice de refração do Au, a geometria experimental e a orientação conhecida dos grupos metil na SAM.<sup>57</sup> Isso foge do escopo do nosso trabalho.

---

\* No apêndice é ilustrado como as diferentes fases de diferentes  $\chi^{(2)}$  levam a diferentes padrões de espectros.

\* Campos elétricos polarizados perpendiculares ao plano de incidência invertem a fase da onda refletida, resultando em um campo elétrico local na interface muito pequeno quando comparado ao campo elétrico perpendicular a superfície.





**Figura 23.** Espectros VSFG *ex-situ* do sistema C16SH/Au/mica imersos por 48 h em 1 mM, mas diferentes metodologias utilizadas para diminuição da rugosidade. Os espectros em (a) são para polarização PPP e em (b) SSP. (circulo vazio) mica cozida a 200 °C e sem recozimento do Au. (circulo preenchido) mica cozida a 200 °C e Au recozido a 300 °C. Os espectros foram deslocados verticalmente para clareza

Também se pode observar que a polarização SSP foi mais sensível aos defeitos moleculares do que a PPP. Note que o modo  $d_+$  para a polarização SSP muda com a densidade de defeitos, enquanto o espectro para a polarização PPP praticamente não se altera (apesar de termos um vale sutil no espectro em PPP, a amplitude deste está dentro do ruído, dificultando a resolução). O modo  $d_-$  se apresentou mais intenso do que o modo  $d_+$  (em polarização PPP), indicando ainda a presença de defeitos, corroborando com os resultados de voltametria cíclica.

### 4.3 DISCUSSÃO

O interessante acerca destes resultados é o quão crucial foi o cozimento da mica e do filme de Au. Apesar dos melhores substratos de Au da literatura serem preparados por evaporação em mica aquecida em alto vácuo, os nossos resultados são qualitativamente semelhantes, mesmo utilizando fornos comuns. Provavelmente, no processo de cozimento, a mica libera algumas substâncias do interior (hidrocarbonetos, água, O<sub>2</sub> etc.), o que a deixa menos carregada eletricamente,\* diminuindo a adsorção de espécies logo após a clivagem (note que a imagem (a) da figura 21 difere significativamente em rugosidade da (b) diferindo apenas no cozimento da mica). Isso faz com que as primeiras camadas de Au se distribuam mais uniformemente sobre a superfície da mica, fazendo com que o crescimento seja mais epitaxial. Já no caso do recozimento do Au, ao aquecermos o filme é fornecida energia térmica aos átomos de Au o que facilita a sua mobilidade, procurando uma situação de menor energia, como por exemplo, a formação e coalescência de grãos com texturas (111), diminuindo a quantidade de defeitos (bordas de grão). Entretanto, sem o prévio cozimento da mica mesmo com o recozimento do filme de Au evaporado, a superfície ainda apresenta alta rugosidade (figura 21a), pois inicialmente os grãos eram muito pequenos e a coalescência não é suficiente para produzir terraços muito largos. Para o vidro não é possível diminuir muito a rugosidade do Au, pois o próprio substrato já apresenta uma quantidade significativa.

No caso de defeitos na SAM, somente um trabalho recente controlando a rugosidade do substrato é apresentado na literatura.<sup>58</sup> Os defeitos são provados utilizando a mesma metodologia eletroquímica. É relatado que a integridade da SAM é dependente da rugosidade, mostrando que a transferência de carga envolvida no

---

\* Quando se cliva a mica, a superfície fica carregada negativamente devido a íons na estrutura cristalina.

processo é feita pelos defeitos na monocamada e contornos de grãos. O nosso trabalho complementa essa metodologia com a caracterização das SAMs por espectroscopia VSFG.

Com um longo de tempo de imersão dever-se-ia induzir a uma cura nos defeitos das SAMs,<sup>59</sup> pois para esse comprimento de cadeia (quantidade de grupos metílenos) as interações de van der Waals entre cadeias são predominantes, favorecendo as moléculas a preencherem os defeitos e a irem para a conformação *all-trans*.<sup>60</sup> Porém, mesmo em longos tempos de imersão, a cura não ocorre, evidenciado tanto pelo VSFG como por eletroquímica. Isso pode ser explicado com base no recente trabalho publicado sobre alcanotóis adsorvidos em nanopartículas de Au, onde mostra-se que a densidade de defeitos molecular é variável com o tamanho da nanopartícula.<sup>61</sup> Conforme se diminui o tamanho da nanopartícula, a cadeia da molécula possui maior área para movimentação, e como a diferença de energia entre a conformação *all-trans* e a indução de um defeito *gauche* é da ordem de  $kT$ , facilmente defeitos são induzidos pela curvatura da nanopartícula. Aqui temos basicamente o mesmo problema, porém a superfície não é completamente curva, possuindo áreas planas. O modelo das nanopartículas é aplicável para os contornos de grão das nossas amostras.

## **5 ADSORÇÃO DE BASES NITROGENADAS EM INTERFACES ELETROQUÍMICAS**

Neste capítulo estudaremos a adsorção do 5-fluorouracil (5FU) em uma superfície metálica com orientação cristalográfica bem definida: Au(111). Estamos interessados em investigar a estrutura da monocamada adsorvida em função da densidade de cargas do substrato. Basicamente, este é um problema de eletroquímica de transições de fase nos limites da dupla-camada elétrica. Utilizamos duas técnicas para abordar o problema, voltametria cíclica e STM.

Primeiro é feito uma breve revisão de um resultado clássico da literatura para um sistema molecular semelhante, depois são apresentados os resultados de STM com resolução atômica/molecular.

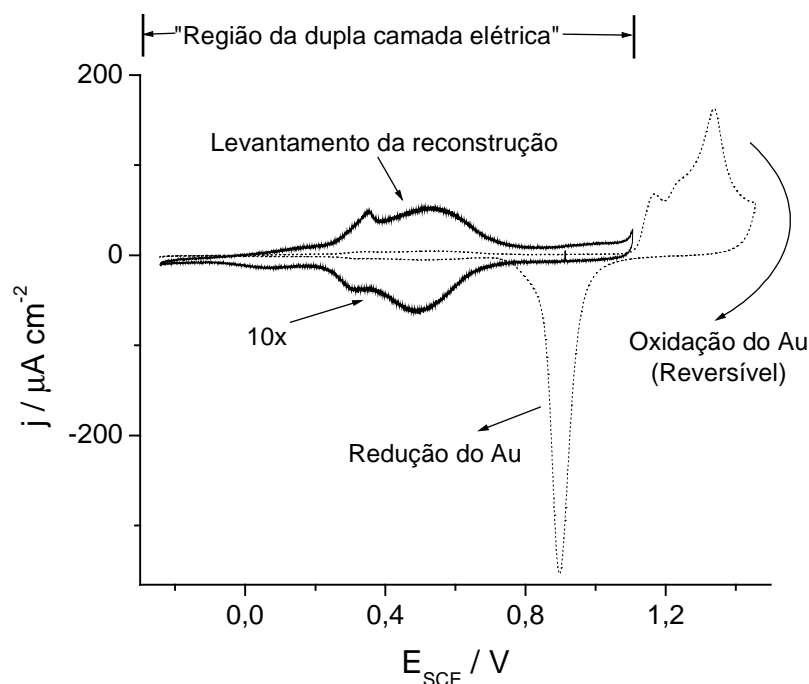
Como objetivo deste capítulo, estudamos como a presença de um halogênio no uracil influencia os diferentes estados de adsorção em interfaces eletrificadas. O uracil é o sistema mais estudado das bases nitrogenadas, fazendo a comparação com os resultados da literatura de forma mais imediata.

Na literatura, a adsorção do 5FU foi estudado por SERS,<sup>62</sup> eletroquímica<sup>63</sup> e STM.<sup>45</sup> O maior volume de trabalhos (físico-químicos) é voltado para propriedades moleculares e não para adsorbatos.

### **5.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA**

Primeiro são apresentados resultados do sistema sem o adsorbato. Na figura 24, temos um voltamograma na região da dupla camada elétrica e outro entre potenciais onde

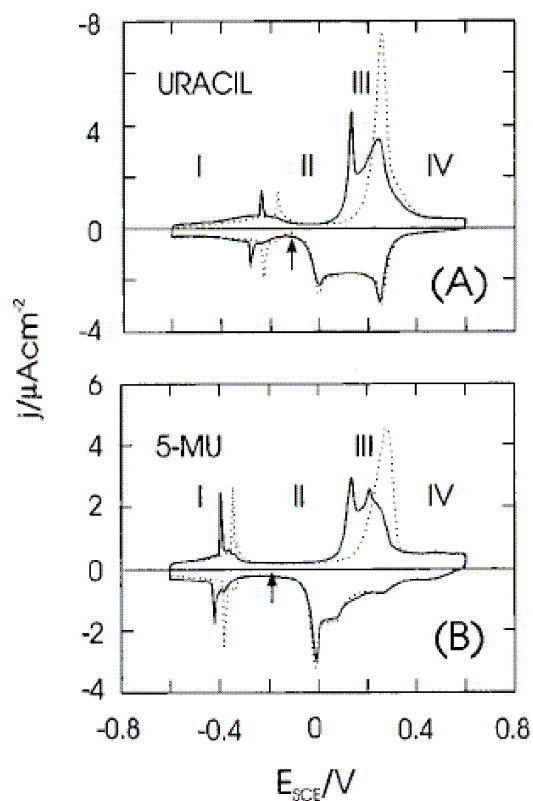
ocorrem redução de  $H^+$  e oxidação da superfície do Au.<sup>64</sup> Os picos em torno de 500 mV são devidos ao levantamento da reconstrução da face (111). Idealmente, a face (111) deveria seguir uma simetria hexagonal, porém, alguns metais apresentam o fenômeno da reconstrução,<sup>65</sup> onde a superfície de menor energia foge da ideal, esperada pela simetria dada pelos índices de Miller.<sup>66</sup> No caso do Au(111), existe uma contração na distância interatômica na direção [1-12], provocando uma modulação periódica na morfologia (altura dos átomos) de “comprimento de onda” de aproximadamente 23 átomos (os resultados de STM demonstram melhor esse fenômeno). Esta transição é denominada  $(\sqrt{3}\times 23)\leftrightarrow 1\times 1$ . É conhecido da literatura que em densidades de cargas negativas a reconstrução é estável  $(\sqrt{3}\times 23)$ .<sup>67</sup> Na região de transição para densidades de cargas positivas, ocorre o levantamento da reconstrução (indo para a estrutura  $1\times 1$ , conforme previsto teoricamente), a ser explicado microscopicamente na seção 5.2. Outro processo que pode levar ao levantamento da reconstrução, é a adsorção química, como no caso de alcanotióis.<sup>48</sup> Ainda na região da dupla camada, um fato relevante é a ausência de picos por volta de 750 mV atribuídos a condensação do sulfato. Uma possível explicação é a presença de uma alta densidade de defeitos na superfície do cristal.<sup>68</sup>



**Figura 24.** Voltametria cíclica do sistema 50 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Au(111). Velocidade de varredura 50 mV s<sup>-1</sup>. (linha) região da dupla camada elétrica; (traço) até os limites de potenciais de oxidação superficial

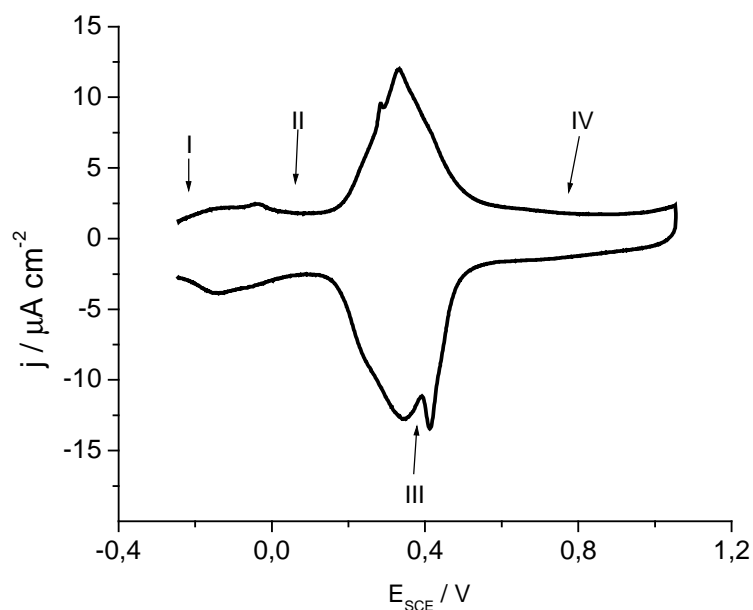
Os picos a partir de 1,4 V são atribuídos a formação de monocamadas de óxidos reversíveis da superfície do ouro. A redução desses óxidos acontece em torno de 1,15V.<sup>64</sup>

Agora retornando a atenção ao adsorbato de interesse, e fazendo uso de uma metodologia bem estabelecida na literatura, a figura 25 apresenta uma voltametria cíclica do sistema 5FU/Au(111) no estado estacionário, ou seja, não ocorrem mais mudanças nos picos em diferentes varreduras. Também estão identificadas as fases presentes. Estas atribuições estão bem estabelecidas na literatura para resultados no sistema uracil/Au(111), por isso a utilizaremos aqui, uma vez que ambas moléculas são semelhantes em estrutura química. Assim, anterior à discussão do 5FU, uma breve introdução ao uracil será feita.



**Figura 25.** Voltametria cíclica dos sistemas (a) 12 mM uracil e (b) 12 mM timina em 50 mM  $\text{KClO}_4/\text{Au}(111)$ . Velocidade de varredura  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . (traço) primeiro ciclo; (linha) quinto ciclo (estado estacionário). Adaptado da ref [69]

Na figura 25 temos um voltamograma cíclico do uracil e da timina. A fase I é caracterizada por uma fraca fisorção onde estão presentes água e adsorbato, coadsorvidos.<sup>69</sup> Um pico abrupto e intenso marca a transição de fase I-II. Na fase II, moléculas de água são deslocadas e os adsorbatos são estabilizados sobre o substrato por ligações de hidrogênio, formando uma estrutura periódica.<sup>70</sup> Ainda não é claro na literatura qual a morfologia/estado da fase III. A complicação está em vários mecanismos envolvidos (deprotonação, levantamento da reconstrução etc.). Mesmo estudos de cinética de transição entre as fases não são conclusivos.<sup>71</sup> A fase IV é caracterizada por uma adsorção química. A depender do adsorbato, diferentes estruturas morfológicas estão presentes.<sup>72</sup> Este ponto será discutido em maior detalhe nas micrografias STM.



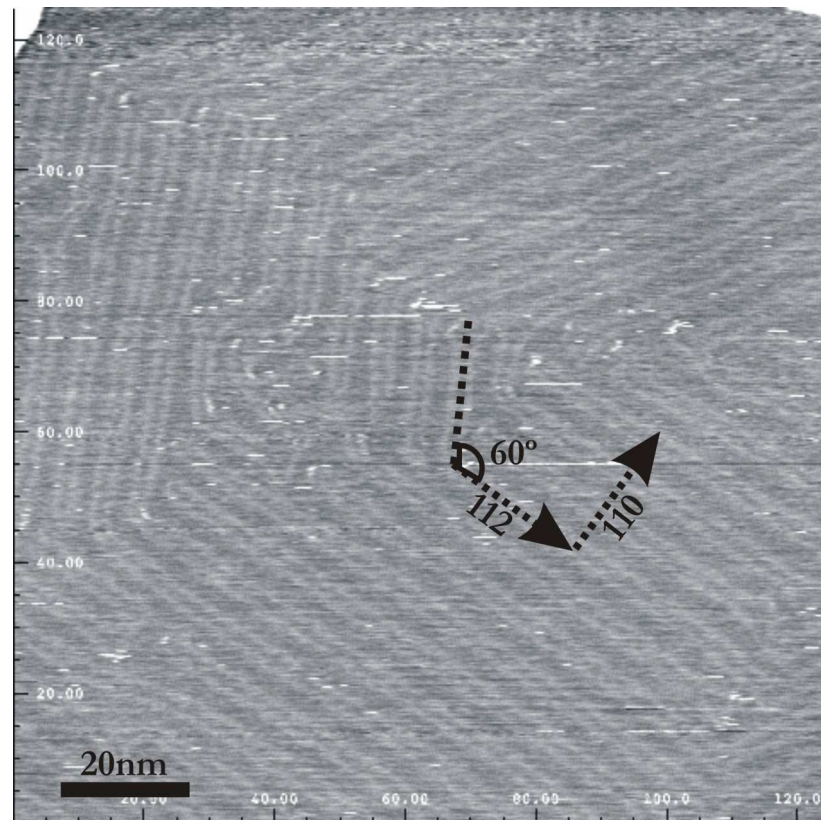
**Figura 26.** Voltamograma cíclico do sistema 6mM 5FU/Au(111) no estado estacionário. Eletrólito de suporte 50 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Velocidade de varredura 50 mV s<sup>-1</sup>

No sistema 5FU/Au (figura 26), não é possível a identificação de um pico característico para a transição I-II, mas sim uma banda larga em  $\sim 50$  mV/SCE que se mostrou mais dependente com a concentração do que as transições II-III e III-IV (resultados não apresentados). Isso pode ser devido a dois fatores: uma alta densidade de defeitos no cristal ou à inexistência de uma transição de fase saindo de estrutura fisorvida aleatoriamente para uma periódica (com conseqüente deslocamento de solvente). De fato, a literatura relata que a transição I-II para o uracil é afetada pela densidade de degraus monoatômicos,<sup>73</sup> o que pode ser traduzido em aumento de densidade de defeitos. A segunda hipótese ainda não foi discutida na literatura. Sabe-se que ao bloquear os sítios de formação de ligação de hidrogênio N1 e/ou N3 (os números estão em referência com a figura 3) com grupos metil, a transição I-II não pode ser observada.<sup>69</sup> Resultados do grupo do Prof. Nart (IQSC/USP) com um cristal de melhor qualidade, onde é esperada uma menor densidade de defeitos, corroboram a



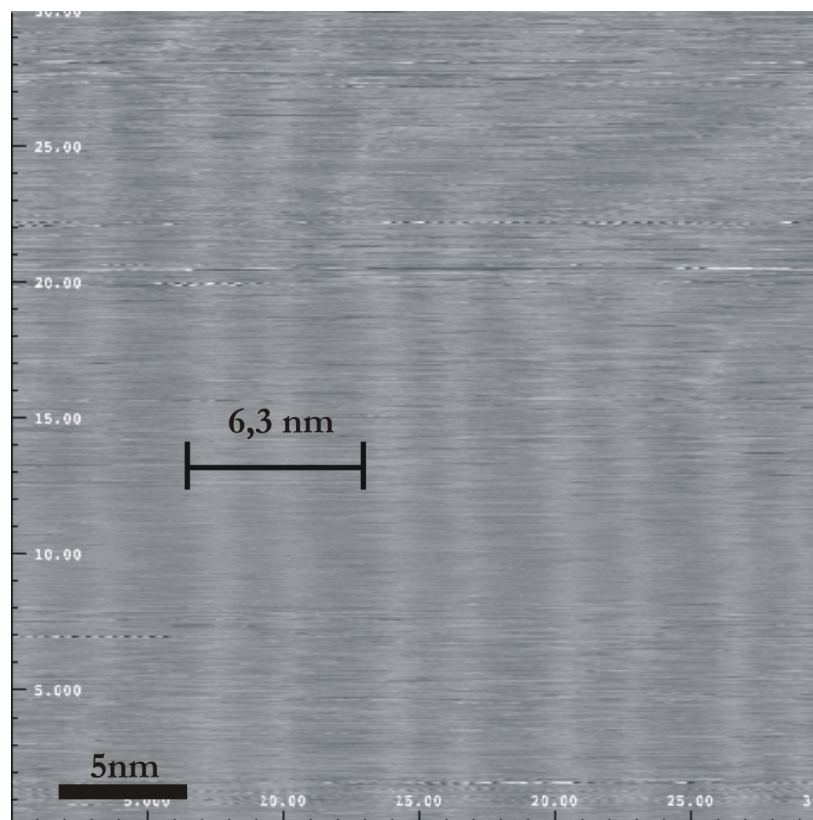
primeira hipótese acima. Pode-se notar que os picos referentes as transições II-III e III-IV se resolvem melhor, mostrando a qualidade superior do cristal utilizado por eles.

## 5.2 *In-situ* STM



**Figura 27.** Imagens de STM do sistema 5FU/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Au(111) mostrando a estrutura característica do substrato.  $E_s = -100$  mV,  $I_t = 5,5$  nA,  $V_{bias} = 0,05$  V. As flechas e letras foram adicionadas para guiar os olhos

A imagem apresentada na figura 27 está em um potencial nos limites da fase I, -100mV. Somente pode ser caracterizada a estrutura de reconstrução do Au(111): há uma contração na distância interatômica da camada mais externa do cristal, na direção [110], forçando uma modulação periódica de 6,3 nm, perpendicular as linhas de reconstrução; as linhas de reconstrução fazem um ângulo de múltiplos de 60° entre si. Ao meio da figura, temos defeitos da reconstrução.<sup>65</sup>



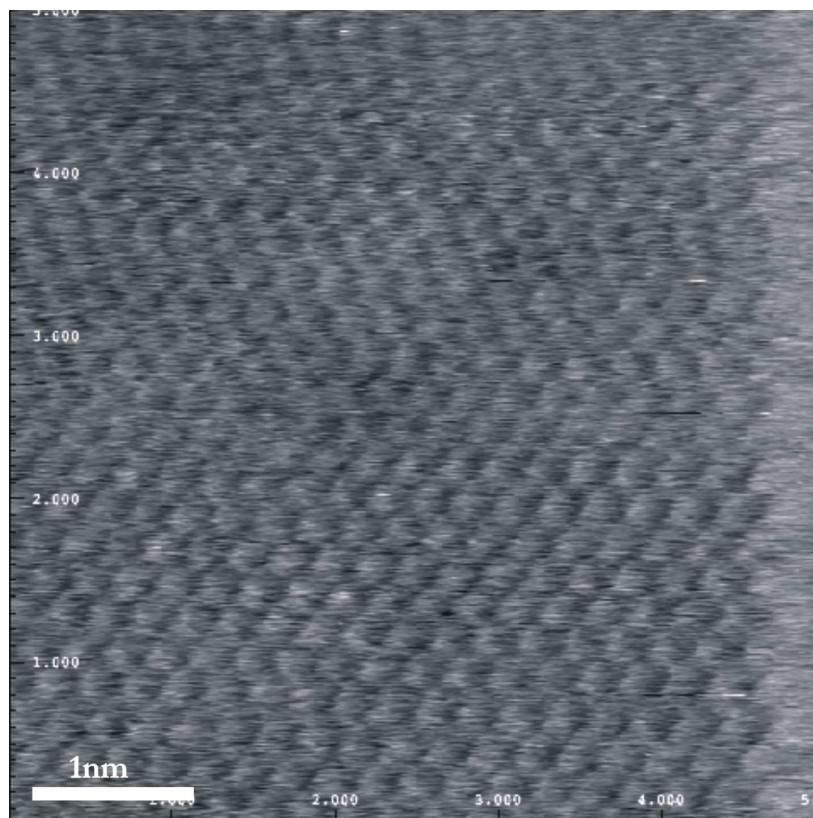
**Figura 28** – Imagens de STM do sistema 5FU/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Au(111) mostrando a estrutura característica do substrato.  $E_s = 100$  mV,  $I_t = 0,7$  nA,  $V_{bias} = -0,1$  V. A barra e letras foram adicionadas para guiar os olhos

Ao contrário dos sistemas de timina,<sup>74</sup> uracil<sup>70</sup> e 5-bromouracil<sup>75</sup>, na fase II nada na imagem da figura 28 pode ser caracterizado como estrutura do adsorbato. Somente a estrutura da reconstrução do Au(111) pode ser observada. O ruído presente pode ser atribuído a fisorção das moléculas, mas sem a formação de estruturas periódicas.

A imagem com resolução atômica apresentada na figura 29 foi feita poucos minutos depois de sair da fase IV para a fase II,\* mas em outra região da superfície. As linhas de reconstrução podem ser induzidas de duas formas: eletroquimicamente ou termicamente. Porém, para se obter uma superfície reconstruída eletroquimicamente o potencial (abaixo de 300 mV) deve ser mantido por horas,<sup>70</sup> esse é o motivo da imagem na figura 29 não apresentar as linhas como a das figuras 27 e 28. Apesar de resolução

\* Ao sair da fase IV para a II, esperaríamos a estrutura periódica, com as moléculas paralelas a superfície. A mudança de localização é para descartar possibilidades de artefatos da ponta.<sup>70</sup>

atômica ter sido alcançada mesmo na superfície reconstruída (não apresentada), esta rotina foi utilizada devido a presença da reconstrução que torna difícil a obtenção de imagens com menores intensidades de ruído.

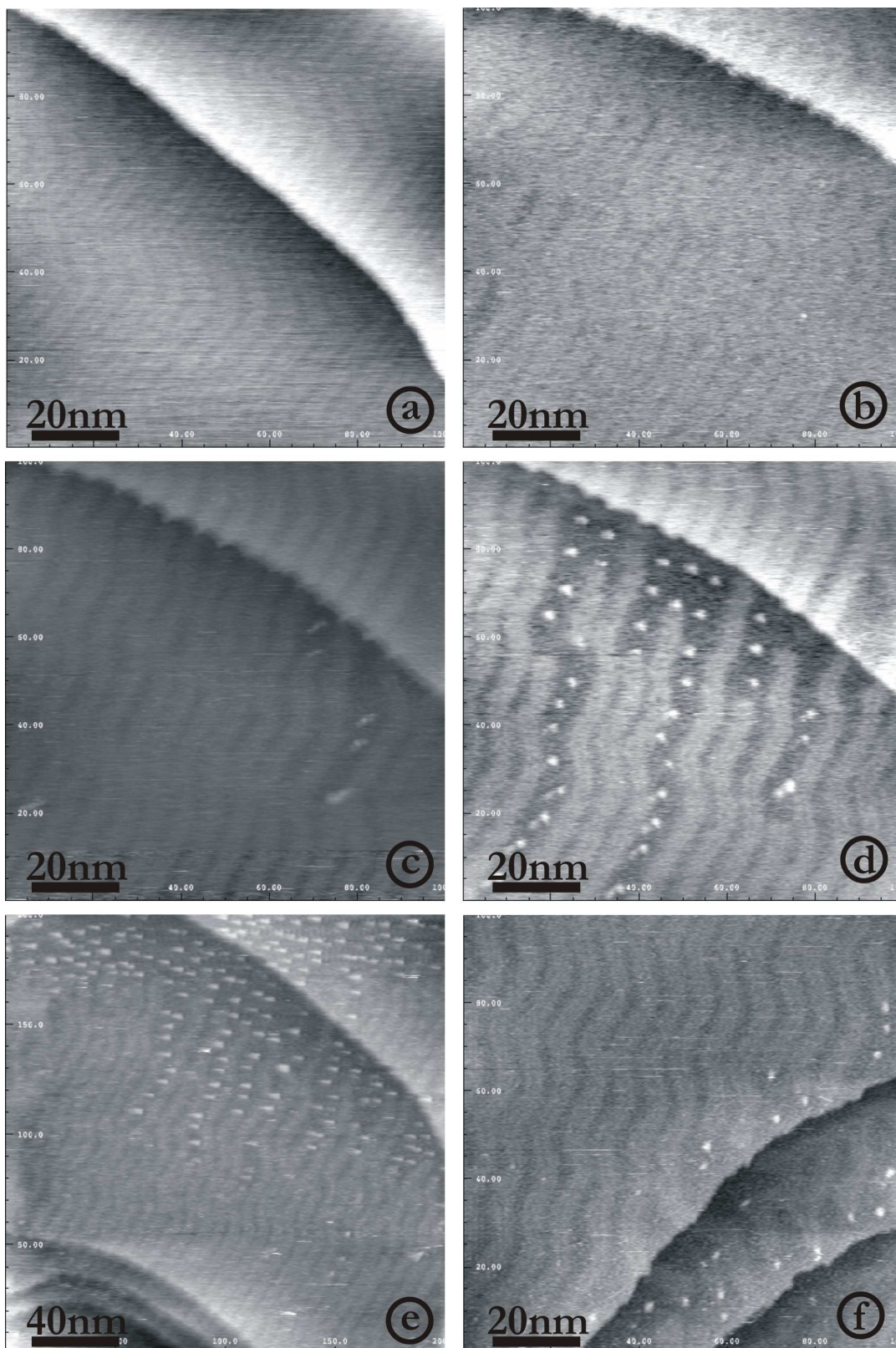


**Figura 29.** Imagem de STM no modo altura constante, com resolução atômica do substrato do sistema 5FU/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Au(111). A resolução atômica do Au(111) mostra que em tal potencial não temos moléculas adsorvidas.  $E_s = 150$  mV,  $I_t = 0,72$  nA,  $V_{bias} = -0,15$  V

A distância interatômica é de  $0,26 \pm 0,01$  nm, e segue a simetria hexagonal, esperada para faces (111) de metais fcc.<sup>66</sup> A distância Au-Au é menor do que a relatada na literatura para ambientes eletroquímicos,<sup>76</sup> possivelmente devido a este ser um potencial em que a superfície está se reconstruindo na imagem aqui apresentada (contraindo a distância Au-Au). Os resultados aqui apresentados são consistentes com os de superfícies reconstruídas em vácuo e ar,  $0,30 \pm 0,03$  e  $0,28 \pm 0,03$  nm, respectivamente.<sup>77</sup> Mesmo em maiores concentrações e menores regimes de tunelamento (afastando a ponta) o resultado foi reproduzível.

A transição II-III ainda não está claro na literatura sobre o estado de adsorção em sistemas semelhantes (uracil e timina). No trabalho de Dretschkow *et al* nada pôde ser inferido sobre a fase III com resolução molecular.<sup>70</sup> A figura 30 apresenta imagens de uma mesma região, porém variando-se o potencial (conseqüentemente a densidade de cargas na interface) e o tempo em determinado potencial. Na imagem (a) não é esperada nenhuma estrutura caracterizada pelo adsorbato, somente a do substrato (linhas de reconstrução). Porém, ao avançarmos o potencial próximo da transição II-III (imagem b, 300 mV/SCE), a superfície se torna mais rugosa (não se trata de ruído eletrostático, uma vez que alguns parâmetros de operação do equipamento podem ser alterados para diminuição do ruído), mas as linhas de reconstrução ainda estão presentes. Avançando mais, na região da fase III (imagem c, 350 mV/SCE), podemos ver o levantamento da reconstrução se iniciar, na parte direita central da imagem. O levantamento da reconstrução é caracterizado pelo desaparecimento das linhas e no mesmo local surgirem pequenas ilhas (os pontos mais brilhantes na imagem) que seguem as linhas de reconstrução. Aguardando um pouco mais no mesmo potencial (imagem d) o levantamento da reconstrução continua até atingir equilíbrio e permanecer inalterada, como é mostrada na imagem (e), depois de 90 min. Porém, ao posicionarmos a ponta em outra locação (imagem f), a densidade de ilhas monoatômica é bem inferior da região onde a ponta estava parada.

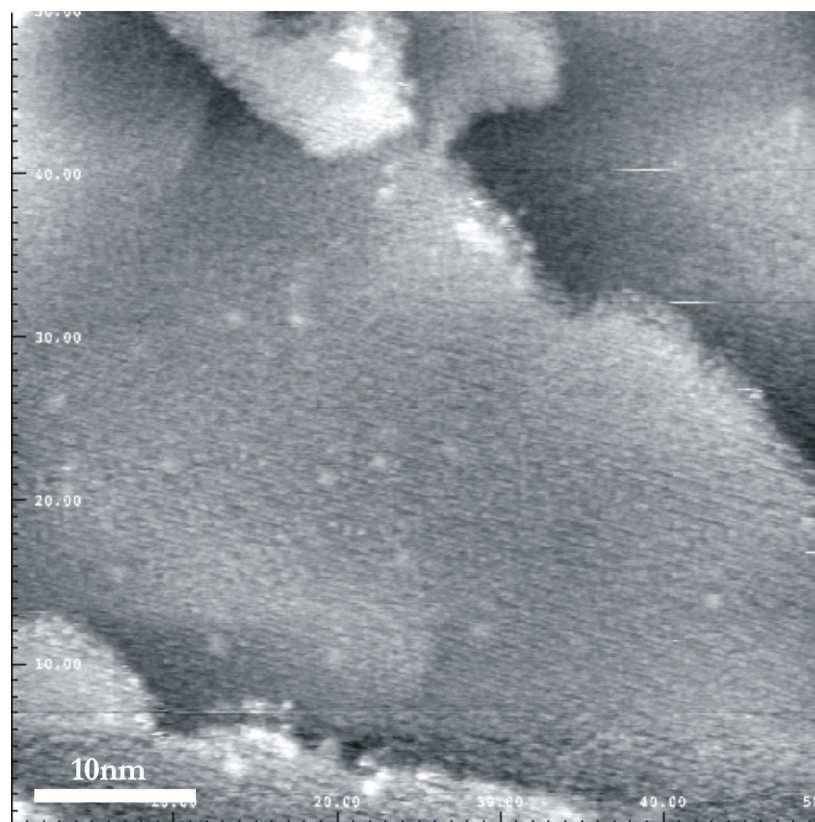




**Figura 30.** Imagens potenciodinâmicas de STM do sistema 5FU/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Au(111), saindo da fase I até fronteira entre as fases II-III. a)  $E_s = -100$  mV; b)  $E_s = 300$  mV; c)  $E_s = 350$  mV,  $t = 0$ ; d)  $E_s = 50$  mV,  $t = 180$ s; e)  $E_s = 350$  mV,  $t = 1$ h30min; f)  $E_s = 350$  mV, em outra posição da ponta.  $I_t = 0,06-1,6$  nA

De alguma forma a ponta pode ter induzido o levantamento da reconstrução. De fato, é relatado na literatura que a reconstrução pode se desfazer, assim como refazer, simplesmente alterando o *bias* de tunelamento,<sup>78</sup> e ainda mais, pode até mudar a estrutura de empacotamento de adsorbatos presentes.<sup>79</sup> Portanto, não podemos concluir a partir das imagens se o levantamento da reconstrução foi somente um efeito do campo elétrico entre ponta e substrato, com subsequente mudança de densidade de cargas local, ou resultante da adsorção da molécula.

Avançando o potencial para a região IV a reconstrução é levantada por completo, fazendo com que a superfície se torne muito rugosa para obtenção de imagens com maior resolução. Usando uma rotina descrita por Dretschkow,<sup>70</sup> podemos ter uma superfície livre de ilhas monoatômicas. Primeiro prepara-se o experimento normalmente, mas usando uma solução sem o 5FU, somente com eletrólito de suporte. Desloca-se o potencial a uma velocidade de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  até o potencial nos limites da fase IV. Com este procedimento os átomos das ilhas são reabsorvidos pelo cristal. Após isso, uma solução com o 5FU é adicionada (a concentração do 5FU e do eletrólito nessa solução é tal que a concentração final da solução seja a mesma dos outros experimentos apresentados nesta dissertação).

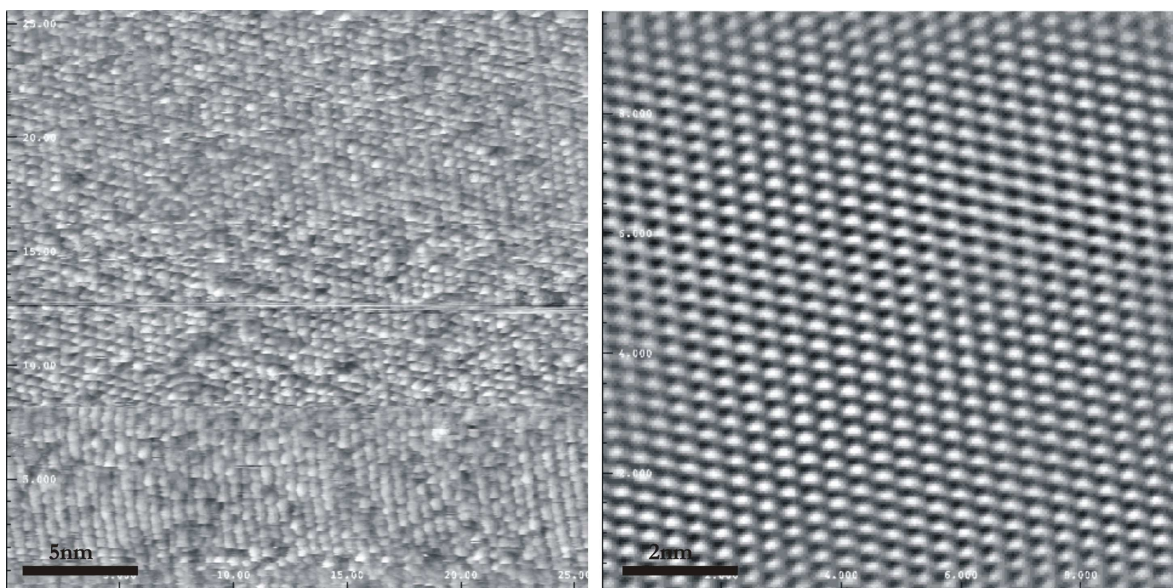


**Figura 31.** Imagem de STM do sistema 5FU/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Au(111) na fase IV.  $E_s = 800\text{mV}$ ,  $I_t = 0,5\text{ nA}$ ,  $V_{bias} = -0,8\text{ V}$

Obtém-se a imagem apresentada na figura 31. Pode-se observar uma superfície livre de ilhas. Outra observação é a ausência de domínios dos adsorbatos. Isso pode indicar uma maior interação com o substrato do que nos sistemas uracil<sup>70</sup> e timina,<sup>72,74</sup> já que estes últimos apresentam domínios ordenados e desordenados nestes potenciais, respectivamente.

A resolução molecular da figura 31 é apresentada na figura 32 (a) (não se trata de átomos do substrato devido a diferentes parâmetros de rede). Aplicando uma transformada de Fourier a uma parte de (a), e selecionando somente os sinais periódicos para aplicar a transformada inversa, obtemos a imagem em (b). Assumimos, para o momento, que cada círculo na imagem corresponde a uma molécula de 5FU. A simetria sugere ser hexagonal, mas ao verificarmos as distâncias entre as moléculas uma das direções é menor que as outras (figura 33). Isto sugere que as moléculas em uma das

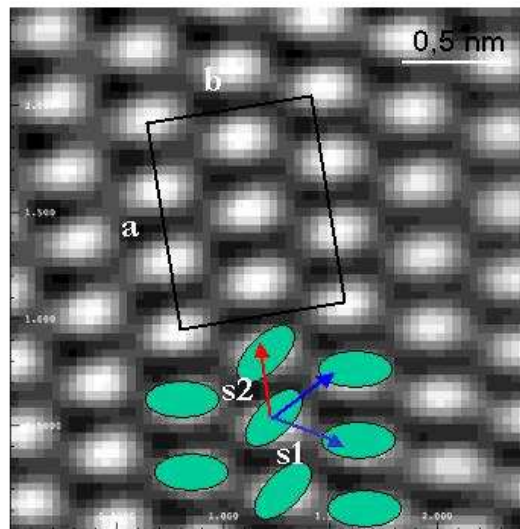
fileiras esteja rotacionada em relação a outra para poderem se acomodar. O mesmo é encontrado para os sistemas uracil e derivados, porém com diferentes dimensões.<sup>72</sup>



**Figura 32.** Imagem de STM com resolução molecular do sistema 5FU/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Au(111) na fase IV. A imagem da direita é uma imagem filtrada de uma parte da imagem da esquerda.  $E_s=800$  mV,  $I_t=1$  nA,  $V_{bias}=-0,8$  V

Na figura 33 é apresentado como as moléculas estão dispostas e uma proposta de célula unitária para o sistema 5FU/Au(111). As distâncias  $s_2$  e  $s_1$  correspondem a  $0,34 \pm 0,03$  e  $0,45 \pm 0,04$  nm, respectivamente. Interessante que estes valores estão muito próximos do resolvido por Cunha,<sup>45</sup> porém são menores do que os relatados na literatura para o uracil, timina e 3-metil-uracil,<sup>72</sup> mas mesmo assim estão dentro do valor esperado para as distâncias intermoleculares. Possivelmente, a densidade molecular esperada para o 5FU deve ser maior do que para os outros sistemas. A célula possui dimensões:  $a = 1,02 \pm 0,03$  e  $b = 0,85 \pm 0,03$  nm. Dentro do erro, a direção  $a$  possui  $2\sqrt{3}$  vezes a distância interatômica do substrato, e a direção  $b$ , 3 vezes. Esta célula é comensurável com o substrato, sendo proposta a estrutura  $(3 \times 2\sqrt{3})$ , contendo 6 moléculas, o que leva a uma área de aproximadamente  $0,15$  nm<sup>2</sup>/molécula.





**Figura 33.** Modelo proposto para a quimisorção do 5FU sobre Au(111) na fase IV

### 5.3 *In-situ* VSGF

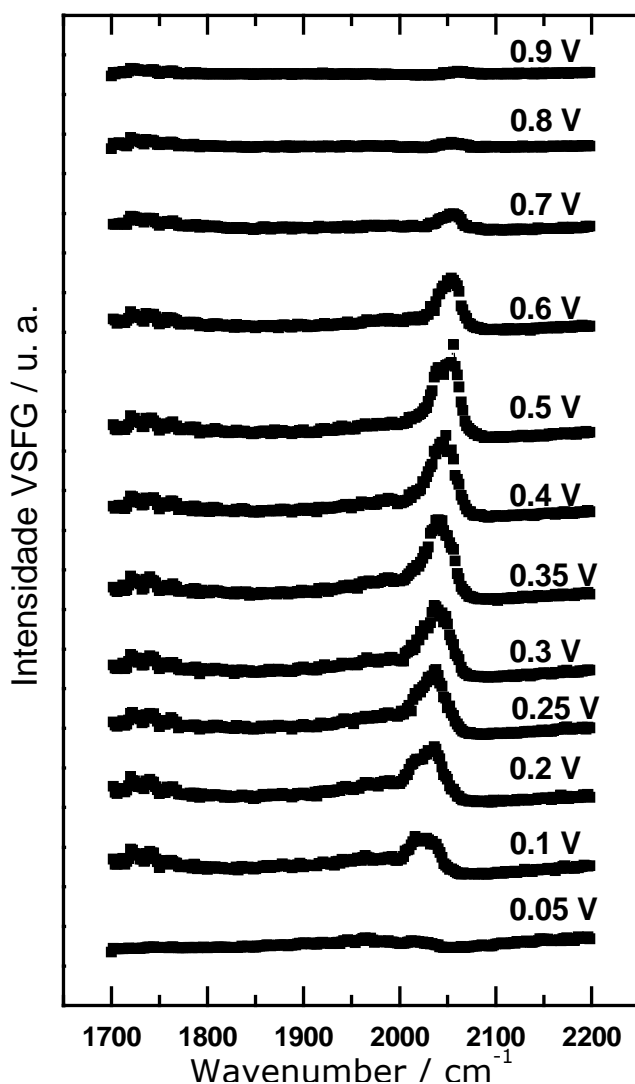
Os experimentos espectroeletróquímicos não mostraram nenhum sinal ressonante molecular na faixa de  $1000-1500\text{ cm}^{-1}$ , região de modos fora do plano,\* onde poderíamos investigar o estado fisorvido da molécula (fase I e II). Quando a molécula está com o eixo molécula sobre o substrato, os modos fora do plano é que entram em ressonância, pois a variação do momento de dipolo destes modos se aproxima da perpendicular a superfície. Possivelmente, devido a alta mobilidade das moléculas na superfície, este estado de adsorção não pode ser detectado, uma vez que torna a distribuição de moléculas sobre a superfície isotrópica. O surpreendente foi a ausência de ressonâncias mesmo na quimisorção (fase IV), uma vez que os resultados de STM mostraram um alto grau de ordem e densidade molecular para esta fase.

Em outras regiões espectrais onde temos modos mais intensos como o estiramento C=O e N-H, a água absorve ressonantemente, impedindo a chegada do feixe IR na superfície do cristal.

---

\* Como por exemplo um deslocamento angular fora do plano de N-H.

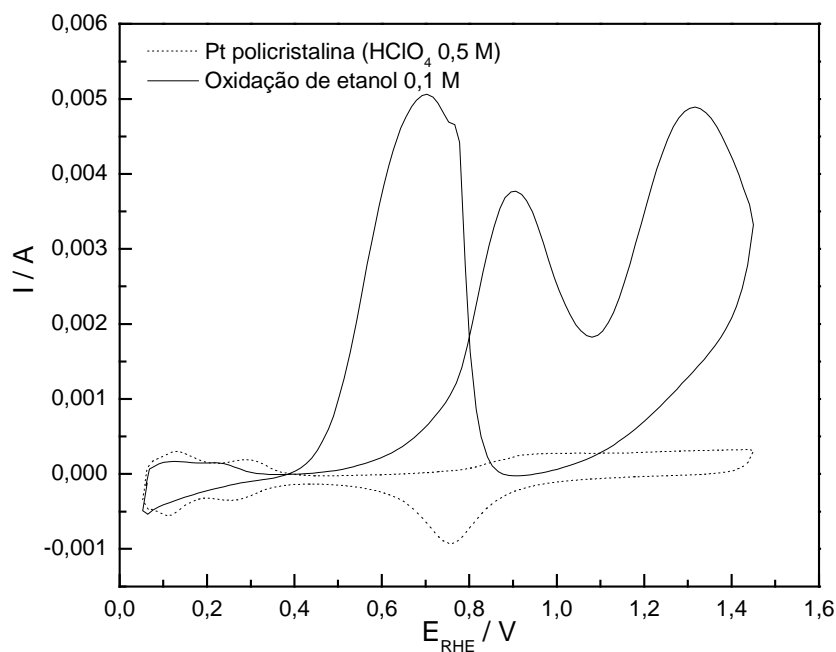
A única informação aferida é sobre a quimisorção. Quando o potencial saía dos limites da fase II para a fase III ou IV (quimisorção) o sinal não-ressonante caía abruptamente. O mesmo acontece na quimisorção de alcanotóis sobre Au.<sup>47</sup> Isto se deve a uma mudança eletrônica no metal devido a formação da ligação química. Este processo foi totalmente reversível e imediato com a modulação do potencial, indicando que alguma espécie se quimisorvia/fisorvia ou desorvia na superfície.



**Figura 34.** Espectros VSGF da eletrooxidação de etanol por Pt

Para verificarmos se a ausência de sinal VSGF não seria um problema da célula espectroeletróquímica, ela foi testada com um sistema mais conhecido e amplamente

estudado: eletrooxidação de etanol por Pt.\* Na figura 34 temos uma série de espectros VSFG em diferentes potenciais do eletrodo. A voltametria cíclica é também obtida na própria célula, conforme apresentado na figura 35.<sup>80</sup> A presença da ressonância em  $2055\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento de CO adsorvido. A ressonância anterior ao começo da oxidação no voltamograma (compare espectro e VC a  $100\text{ mV/RHE}$ ) é devido as propriedades catalíticas da Pt, que não termina a completa oxidação do etanol, “envenenando” a superfície (o CO se adsorve fortemente, bloqueando os sítios para a oxidação do etanol da solução). Conforme o potencial avança, aumenta-se a densidade de CO o que faz aumentar a ressonância no espectro. Em  $500\text{ mV}$ , as moléculas de CO são oxidadas a  $\text{CO}_2$ , liberando a superfície para oxidação de etanol, onde se inicia a corrente de oxidação deste. Quando a corrente de oxidação atinge o máximo  $\sim 0,7\text{ V}$ , todas as moléculas de CO foram oxidadas a  $\text{CO}_2$ , e onde ocorre o máximo da eletrocatalise do etanol.



**Figura 35.** Voltametria cíclica da eletrooxidação de  $0,1\text{ M}$  etanol em  $0,5\text{ M HClO}_4$ . Velocidade de varredura  $50\text{ mV s}^{-1}$ . (pontos) somente com eletrólito de suporte

\* Este não é objeto de estudo desta dissertação. É apresentado somente para ilustrar o funcionamento da célula espectroeletroquímica.

Isto mostra que a célula está em perfeitas condições de uso, mesmo em um sistema de maior dificuldade experimental, pois exige maior controle de limpeza e possui um sinal não-ressonante ordens de grandeza inferior ao do Au.

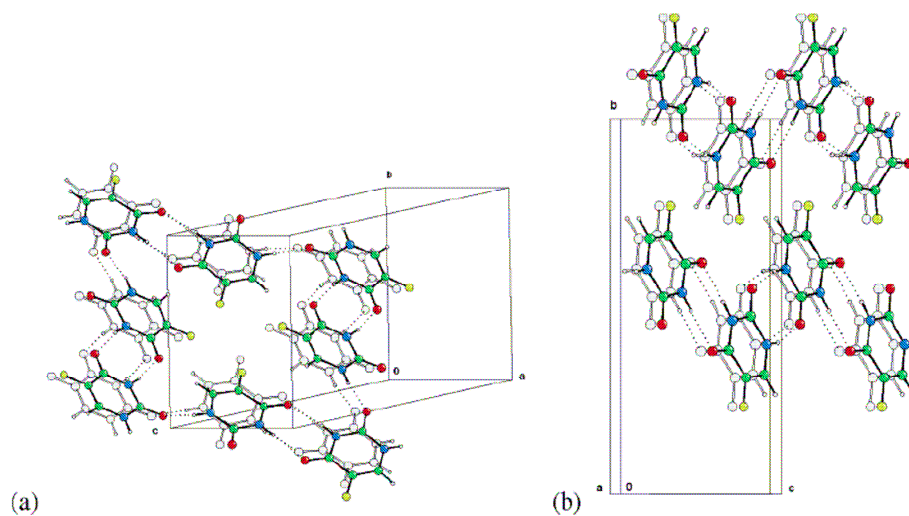
Em outras sessões, mesmo em regiões espectrais onde a água absorve ressonantemente, fora possível obter sinal VSFG para este sistema. Possivelmente o cristal de Au(111) não apresentava uma superfície idealmente plana. Sabe-se que o Au é mais macio do que a Pt, necessitando de procedimentos de polimento mais criteriosos.

#### 5.4 DISCUSSÃO

O mais impressionante dos resultados é por que o 5FU não forma uma fase periódica fisisorvida (fase II), estabilizada por ligações de hidrogênio?

Para respondermos essa pergunta utilizamos resultados de cristalografia<sup>81</sup> e dinâmica molecular<sup>82</sup> publicados recentemente. Sabe-se que ao bloquearmos os sítios N1 e N3 com grupos metila, os picos dos voltamogramas não apresentam as transições I-II.<sup>69</sup> Também sabemos que a metodologia utilizada na literatura para determinação da célula do adsorbato é baseada em resultados de cristalografia para o *bulk*. O 5FU apresenta duas formas cristalográficas, o que é conhecido como polimorfismo, e ambas são apresentadas na figura 36. A forma I é conhecida desde os anos 50, e mais recentemente a forma II foi descoberta por uma previsão teórica, instigando a evidência experimental. Posteriormente, o mesmo grupo fez um estudo dos primeiros estágios de formação destas ligações de hidrogênio<sup>82</sup> e mostraram que a água faz uma forte ligação de hidrogênio nos sítios N1 e N3, evitando a formação de dímeros. Já no caso de outro solvente utilizado para a obtenção da forma II (nitrometano), o solvente é facilmente deslocado permitindo o crescimento da nova forma.

Também é conhecido que quanto mais curta uma ligação de hidrogênio, mais forte esta é.<sup>83</sup> Cálculos *ab-initio* mostram que existe uma tendência na substituição por halogênios no uracil, no sentido de encurtar a ligação de hidrogênio entre N e O conforme se diminui a eletronegatividade da substituição.<sup>84</sup> Apesar dos cálculos serem empregados em bases complementares (adrenina-uracil), as distancias das ligações de hidrogênio apresentados para o 5FU e 5CIU são idênticas e, por sua vez, maiores do que os apresentados para 5BrU, 5IU e uracil. Resultados de STM para outros sistemas halogenados (5BrU e 5CIU) seguem esta tendência. Para o 5CIU não existe um estado de adsorção fisisorvido periódico<sup>75</sup> em densidades de cargas negativas, assim como o 5FU. Já o 5BrU apresenta, e em bom acordo com a estrutura cristalográfica de volume (*bulk*).<sup>75</sup>



**Figura 36.** Estruturas cristalográficas do 5FU em duas formas polimórficas. (a) primeira estrutura caracterizada. (b) estrutura prevista teoricamente onde cada moléculas faz ligações de hidrogênio dupla<sup>81</sup>

Tudo leva a crer que no caso do 5FU e 5CIU (que formam ligações de hidrogênio mais fracas) a água bloqueia os sítios responsáveis pela formação de ligações, e isto faz com que as moléculas não formem as redes periódicas fisisorvidas. Outra luz que esta discussão pode trazer é sobre um possível mecanismo da cinética de adsorção:<sup>34</sup> ao invés das moléculas se adsorverem individualmente e nuclearem até um raio crítico e,

a partir disto, crescerem o núcleo formado, elas já se adsorveriam como núcleos (maiores do que o raio crítico), mas agora direto para a fase de crescimento, sem passar pela fase de nucleação.

A fase IV pode ser atribuído resolução molecular, sendo comparadas em bom acordo com sistemas semelhantes. Um ponto interessante está no tamanho dos domínios formados. A timina não apresenta domínios organizados para eletrólito de suporte sulfúrico<sup>45</sup> ao contrário de resultados para perclórico,<sup>74</sup> apesar deste último apresentar pequenos domínios organizados que podem crescer com um processo de cozimento térmico.<sup>72</sup> Na estrutura organizada é sugerida a coadsorção de água estabilizada por ligações de hidrogênio com o soluto.<sup>74</sup> Sabe-se também que íons sulfatos se adsorvem especificamente (IHP), ao contrário de perclorato, e isto poderia deslocar a água das ligações de hidrogênio, favorecendo uma estrutura sem organização. Já no caso do uracil, pequenos domínios da ordem de dezenas de nanômetros puderam ser resolvidos.<sup>70</sup>

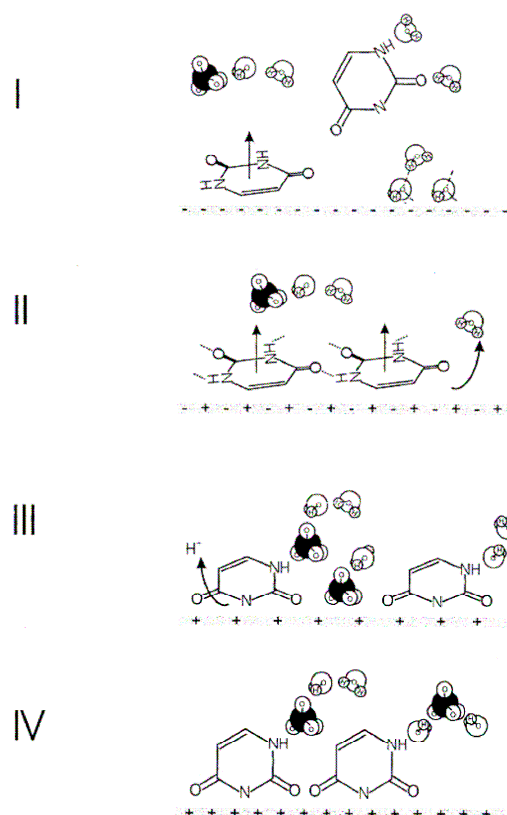
**Tabela 2:** comparação entre os sistemas derivados de uracil

<b>Molécula</b>	<b>Distância interlamelar de cristais (Å)</b>	<b>Distância adsorbato-adsorbato (Å)</b>	<b>Área/molécula (Å<sup>2</sup>)</b>
Timina	3,36	4,9	28
Uracil	3,34	4,9	21
5-FU	2,96-3,27	3,3	15
5-CIU	3,3	3,4	18
5-BrU	3,4		

Nas imagens apresentadas para o 5FU nenhum contorno de domínio pode ser verificado indicando a possibilidade que a interação adsorbato-substrato e/ou adsorbato-adsorbato é maior do que nos outros sistemas, mas isso só pode ser justificado se obtivermos as entalpias de adsorção para cada sistema. Um dado que

favorece tal interpretação são as áreas ocupadas por moléculas: a timina ocupa a maior área, seguido pelo uracil e por fim, o 5FU. Na tabela 2 é apresentado um resumo dos dados das distâncias interlamelares de cristais, distância adsorbato-adsorbato e área ocupada por molécula, as duas últimas determinadas por imagens STM. Pode-se notar que a presença do halogênio (5FU e 5CIU) aumenta a interação adsorbato-adsorbato mais do que nos sistemas não halogenados (uracil e timina), apesar do tamanho dos substituintes serem semelhantes, por exemplo compare o 5FU e o uracil (o raio de van der Waals do F e do H são semelhantes, mas a área ocupada por molécula é diferente).

Em conclusão, podemos notar que tanto na formação da fase II como na estrutura de empacotamento da fase IV, há uma tendência similar conforme se aumenta o tamanho do átomo substituinte. A figura 37 é um modelo para o uracil adaptado da referência [85]. No caso do 5FU a fase II não é observada.



**Figura 37.** Estados de adsorção do uracil. Fase I, II, III e IV explicadas no texto. Para o 5FU não é observado a fase II onde as moléculas estariam estabilizadas por ligações de hidrogênio

## 6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 6.1 CONCLUSÕES

Apesar de não apresentarem uma grande conexão, nesta dissertação foram relatados estudos de dois sistemas distintos, mas comuns entre si no sentido de tratar de adsorção molecular sobre metais. Ambos mostraram tendências e explicações não relatadas na literatura a nível molecular.

Para os alcanotióis a contribuição está na informação sobre a conformação molecular alcançada com a técnica VSFG. Mostrou-se que a rugosidade é ponto fundamental no mecanismo de cura de defeitos das monocamadas. Apesar de termos superfícies relativamente planas onde as moléculas estão na conformação *all-trans*, as periferias de grão contém uma significativa quantidade de defeitos na monocamada que contribuem para a transferência de carga, provando a quantidade de defeitos na SAM.

No caso do 5FU sobre Au(111) verificou-se que em densidades de cargas negativas as moléculas não se adsorvem formando estruturas periódicas, o que é um contraste com os resultados para outras bases nitrogenadas semelhantes. Uma discussão foi feita abordando o efeito do substituinte halogênio na molécula, o que afeta diretamente a energia das ligações de hidrogênio e conseqüentemente a capacidade das moléculas de formarem estruturas ordenadas na fase fisorvida. Já em densidades de cargas positivas, as moléculas se adsorvem quimicamente aproximadamente em registro com o substrato. Então, por STM (na face Au(111)) podemos resolver que em densidades de cargas opostas as moléculas adsorvem/dessorvem e isto poderia ser



aplicado aos sistemas coloidais, para entrega de fármacos, já que alterando o pH modula-se a carga na superfície de uma partícula.

Pensando-se em aplicações podemos ver que, por exemplo, SAMs para eletrônica molecular devem ser de alta integridade devido ao ancoramento dos eletrodos. Então a rugosidade deve ser bem controlada para não influenciar na conformação das cadeias do alcano, uma vez que a transferência de carga é sensível a distância entre os eletrodos.

Todos estes mecanismos de adsorção seguem diferentes regras. No caso dos alcanotíóis, sabe-se que as interações de van der Waals são fundamentais na organização da cadeia. Já no caso de bases nitrogenadas a estrutura eletrônica da molécula é fundamental, uma vez que determinadas substituições favorecem/desfavorecem as ligações de hidrogênio, que são as interações que estabilizam a auto-organização. Outra semelhança entre os sistemas estudados está na dinâmica de adsorção de fases fisisorvidas. Ambos apresentam um comportamento dinâmico: ao mesmo tempo que espécies se adsorvem, outras se desorvem. Sendo essa dinâmica função da concentração, porém no caso dos alcanotíóis a transição de fase da fisisorção para a quimisorção é mais abrupta.

## **6.2 TRABALHOS FUTUROS**

Para trabalhos futuros, a utilização de monocristais seria uma excelente proposta para análise de orientação molecular, no intuito de verificar como alcanotíóis se comportam em diferentes estruturas cristalográficas e eletrônicas, complementando com outras técnicas não específicas a interfaces. A análise quantitativa dos espectros VSFG em função da densidade na monocamada, comparando-os com o bloqueio de transferência de carga envolvidas na eletroquímica no processo de cura da SAM seria uma boa correlação para a técnica VSFG, já que trabalhos nesse sentido são inexistentes

(relacionando quantitativamente a sensibilidade da técnica aos defeitos). Mas primeiro precisa-se resolver o problema do controle da rugosidade, para não se ter mais uma variável no problema e diminuirmos as contribuições de transferência de carga dos contornos de grãos.

Outra possibilidade é a de verificar como a simetria do cristal interfere com a ressonância molecular, modificando o sinal VSFG. Resultados preliminares mostram que as ressonâncias podem alterar de vales para picos somente girando o cristal a cada 120°, refletindo a simetria do monocristal utilizado (Au(111)).

No caso dos derivados de uracil, o uso de água deuterada seria a melhor *via* de se provar os modos de estiramento C=O e N-H. Uma outra proposta é de relacionar a simetria azimutal da parte não ressonante e da ressonante de diferentes moléculas, pois sabe-se que na fase quimisorvida cada uma se comporta de forma diferente (domínios organizados e desorganizados, macroscopicamente).

Como última sugestão, o uso de solventes que interagem mais fracamente (diminuindo ou não formando ligações de hidrogênio) com o soluto (5FU) pode ser uma *via* para estudos da formação das estruturas periódicas fisorvidas das bases nitrogenadas em substratos sólidos.

## 7 BIBLIOGRAFIA

---

- <sup>1</sup> SOMORJAI, G. A.; **Introduction to surface chemistry and catalysis**: New York. John Wiley & Sons, 1994;
- <sup>2</sup> NYFFENEGGER R.M.; PENNER R.M.; Nanometer-scale surface modification using the scanning probe microscope: Progress since 1991, **Chemical Reviews**, v. 97, p. 1195-1230, 1997;
- <sup>3</sup> SMITH, R.K.; LEWIS, P.A.; WEISS, P.S.; Patterning self-assembled monolayers, **Progress In Surface Science**, v. 75, p. 1-68, 2004;
- <sup>4</sup> ZIEGLER, C.; GOPEL, W.; Biosensor development, **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 2, p. 585-591, 1998;
- <sup>5</sup> MENON, A.K.; GUPTA, B.K.; Nanotechnology: A data storage perspective, **Nanostructured Materials**, v. 11, p. 965-986, 1999;
- <sup>6</sup> SHEN, Y.R.; OSTROVERKHOV, V.; Sum-frequency vibrational spectroscopy on water interfaces: Polar orientation of water molecules at interfaces, **Chemical Reviews**, v. 106, p. 1140-1154, 2006;
- <sup>7</sup> ZANGWILL, A.; **Physics at surfaces**: Cambridge. Cambridge University Press, 1988;
- <sup>8</sup> SCHREIBER, F.; Structure and growth of self-assembling monolayers, **Progress in Surface Science**, v. 65, p. 151-256, 2000;
- <sup>9</sup> YANG, G.H.; LIU, G.Y.; New insights for self-assembled monolayers of organothiols on Au(111) revealed by scanning tunneling microscopy, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 8746-8759, 2003;
- <sup>10</sup> SCHWARTZ, D.K.; Mechanisms and kinetics of self-assembled monolayer formation, **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 52, p. 107-137, 2001;
- <sup>11</sup> LOVE, J.C.; ESTROFF, L.A.; KRIEBEL, J.K.; NUZZO, R.G.; WHITESIDES, G.M.; Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology; **Chemical Reviews**, v. 105, p. 1103-1169, 2005;
- <sup>12</sup> COMETTO, F.P.; PAREDES-OLIVERA, P.; MACAGNO, V.A.; PATRITO, E.M.; Density functional theory study of the adsorption of alkanethiols on Cu(111),

- 
- Ag(111), and Au(111) in the low and high coverage regimes, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, 21737-21748, 2005;
- <sup>13</sup> HUTT, D.A.; LIU, C.Q.; Oxidation protection of copper surfaces using self-assembled monolayers of octadecanethiol, **Applied Surface Science**, v. 252, p. 400-411, 2005;
- <sup>14</sup> CARPICK, R.W.; SALMERON, M.; Scratching the surface: Fundamental investigations of tribology with atomic force microscopy, **Chemical Reviews**, v. 97, p. 1163-1194, 1997;
- <sup>15</sup> SALOMON, A.; CAHEN, D.; LINDSAY, S.; TOMFOHR, J.; ENGELKES, V.B.; FRISBIE, C.D.; Comparison of electronic transport measurements on organic molecules, **Advanced Materials**, v. 15, p. 1881-1890, 2003;
- <sup>16</sup> KARPOVICH, D.S.; BLANCHARD, G.J.; Direct measurement of the adsorption-kinetics of alkanethiolate self-assembled monolayers on a microcrystalline gold surface, **Langmuir**, v. 10, p. 3315-3322, 1994;
- <sup>17</sup> PETERLINZ, K.A.; GEORGIADIS, R.; In situ kinetics of self-assembly by surface plasmon resonance spectroscopy, **Langmuir**, v. 12, p. 4731-4740, 1996;
- <sup>18</sup> BAIN, C.D.; TROUGHTON, E.B.; TAO, Y.T.; EVALL, J.; WHITESIDES, G.M.; NUZZO, R.G.; Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold. **Journal of the American Chemical Society**, v. 111, p. 321-335, 1989;
- <sup>19</sup> XAVIER, M.G.; **Polimerização da anilina e 3-metiltiofeno sobre eletrodos de ouro modificados com monocamadas automontadas de dodecanotiol**, 2004, Dissertação de mestrado – Instituto de Física de São Carlos, São Carlos, Universidade de São Paulo, 2004;
- <sup>20</sup> GRIBBIN, J.; *À Procura da dupla hélice. A física quântica e a vida*: Lisboa. Presença, 1989;
- <sup>21</sup> LOWDIN, P.O.; Proton tunneling in DNA and its biological implications, **Reviews of Modern Physics**, v. 35, p. 724, 1963;
- <sup>22</sup> WATSON, J.D.; CRICK, F.H.C.; Structures of deoxyribose nucleic acid, **Nature**, v. 171, p. 737-738, 1953;
- <sup>23</sup> HECKL, W.M.; SMITH, D.P.E.; BINNIG, G.; KLAGGES, H.; HANSCH, T.W.; MADDOCKS, J.; 2-Dimensional ordering of the DNA-base guanine observed by

- 
- scanning tunneling microscopy, **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 88, p. 8003-8005, 1991;
- <sup>24</sup> HEIDELBERGER, C.; CHAUDHURI, N.K.; DANNEBERG, P.; MOOREN, D.; GRIESBACH, L.; DUSCHINSKY, R.; SCHNITZER, R.J.; PLEVEN, E.; SCHEINER, J.; Fluorinated pyrimidines, a new class of tumour-inhibitory compounds, **Nature**, v. 179, p. 663-666, 1957;
- <sup>25</sup> NAGASAKA, A.; HIDAKA, H.; Effect of antithyroid agents 6-propyl-2-thiouracil and 1-methyl-2-mercaptoimidazole on human thyroid iodide peroxidase; **Journal of Clinical Endocrinology and Metabolism**, v. 43, p. 152-158, 1976;
- <sup>26</sup> TUCHMAN, M.; STOECKELER, J.S.; KIANG, D.T.; ODEA, R.F.; RAMNARAINÉ, M.L.; MIRKIN, B.L.; Familial pyrimidinemia and pyrimidinuria associated with severe fluorouracil toxicity, **New England Journal of Medicine**, v. 313, p. 245-249, 1985;
- <sup>27</sup> KREMER, A.B.; MIKITA, T.; BEARDSLEY, G.P.; Chemical consequences of incorporation of 5-fluorouracil into DNA as studied by NMR, **Biochemistry**, v. 26, p. 391-397, 1987;
- <sup>28</sup> YAN, E.C.Y.; LIU, Y.; EISENTHAL, K.B.; New method for determination of surface potential of microscopic particles by second harmonic generation, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 6331-6336, 1998;
- <sup>29</sup> RADT, B.; SMITH, T.A.; CARUSO, F.; Optically addressable nanostructured capsules, **Advanced Materials**, v. 16, p. 2184, 2004;
- <sup>30</sup> PACIOTTI, G.F.; MYER, L.; WEINREICH, D.; GOIA, D.; PAVEL, N.; MCLAUGHLIN, R.E.; TAMARKIN, L.; Colloidal gold: A novel nanoparticle vector for tumor directed drug delivery, **Drug Delivery**, v. 11, p. 169-183, 2004.
- <sup>31</sup> TICIANELLI, E.A.; GONZÁLES, E.R.; **Eletroquímica: princípios e aplicações**: São Paulo. EDUSP, 1998;
- <sup>32</sup> BALDELLI, S.; MARKOVIC, N.; ROSS, P.; SHEN, Y.R.; SOMORJAI, G.; Sum frequency generation of CO on (111) and polycrystalline platinum electrode surfaces: Evidence for SFG invisible surface CO, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 8920-8925, 1999;
- <sup>33</sup> PARSONS, R.; Electrical double-layer - Recent experimental and theoretical developments, **Chemical Reviews**, v. 90, p. 813-826, 1990;

- 
- <sup>34</sup> BUSS-HERMAN, C.; Dynamics of adsorption and two-dimensional phase transitions at electrode surfaces. In: LIPKOWSKI, J.; ROSS, P. N; **Adsorption of molecules at metal electrodes**: New York. VCH, 1993. p. 77-118;
- <sup>35</sup> LIPKOWSKI, J.; STOLBERG, L.; Molecular adsorption at gold and silver electrode. In: LIPKOWSKI, J.; ROSS, P. N; **Adsorption of molecules at metal electrodes**: New York. VCH, 1993. p. 171-238;
- <sup>36</sup> PLIETH, W.; KOZLOWSKI, W.; TWOMEY T.; Reflectance spectroscopy and ellipsometry of organic monolayers. In: LIPKOWSKI, J.; ROSS, P. N; **Adsorption of Molecules at Metal Electrodes**: New York. VCH, 1993. p. 239-283;
- <sup>37</sup> BONNELL, D.A.; Scanning tunneling microscopy and spectroscopy: theory, techniques and applications: New York. VCH, 1993;
- BAI, C.L.; Scanning tunneling microscopy and its application: Berlin. Springer, 1992;
- <sup>38</sup> TERSOFF, J.; HAMANN, D.R.; Theory and application for the scanning tunneling microscope, **Physical Review Letters**, v. 50, p. 1998-2001
- <sup>39</sup> ITAYA, K.; *In-situ* scanning tunneling microscopy in electrolyte solutions, **Progress in Surface Science**, v. 58, p. 121-247, 1998;
- <sup>40</sup> TAO, N.J.; Probing potential-tuned resonant tunneling through redox molecules with scanning tunneling microscopy, **Physical Review Letters**, v. 76, p. 4066-4069, 1996;
- <sup>41</sup> SHEN, Y. R.; **The Principles of nonlinear optics**: New York. Wiley-Interscience, 1984;
- <sup>42</sup> WANGSNESS, R.K.; **Electromagnetic fields**: New York. John Wiley & Sons, 1986;
- <sup>43</sup> BOYD, R.W.; **Nonlinear optics**: San Diego. Academic Press, 1992;
- <sup>44</sup> SHEN, Y.R.; Nonlinear spectroscopy for molecular structure determination. In: FIELD, R. W.; HIROTA, E.; MAIER, J. P.; TSUCHIYA S; **IUPAC chemical data series**: Oxford. Blackwell Science, 1998;
- <sup>45</sup> CUNHA, F.G.C.; **Estudos Topográficos e Espectroscópicos de Interfaces Eletrificadas**, 2001. Tese de doutorado – Instituto de Química de São Carlos, São Carlos. Universidade de São Paulo, 2001;
- <sup>46</sup> GOMES, J.F.; BUSSON, B.; TADJEDDINE, A.; SFG study of the ethanol in an acidic medium-Pt(110) interface: Effects of the alcohol concentration, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 5508-5514, 2006;

- 
- <sup>47</sup> HIMMELHAUS, M.; EISERT, F.; BUCK, M.; GRUNZE, M.; Self-assembly of n-alkanethiol monolayers. A study by IR-visible sum frequency spectroscopy (SFG), **Journal of Physical Chemistry**, v. 104, p. 576-584, 2000;
- <sup>48</sup> POIRIER, G.E.; PYLANT, E.D.; The self-assembly mechanism of alkanthiols on Au(111), **Science**, v. 272, p. 1145-1148, 1996;
- <sup>49</sup> LAMBERT, A.G.; DAVIES, P.B.; NEIVANDT, D.J.; Implementing the theory of sum frequency generation vibrational spectroscopy: A tutorial review, **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 40, p. 103-145, 2005;
- <sup>50</sup> XU, S.; CRUCHON-DUPEYRAT, S.J.N.; GARNO, J.C.; LIU, G.Y.; JENNINGS, G.K.; YONG, T.H.; LAIBINIS, P.E.; *In-situ* studies of thiol self-assembly on gold from solution using atomic force microscopy, **Journal of Chemical Physics**, v. 108, p. 5002-5012, 1998;
- <sup>51</sup> MACPHAIL, R.A.; STRAUSS, H.L.; SNYDER, R.G.; ELLIGER, C.A.; C-H Stretching Modes and the Structure of n-Alkyl Chains 2. Long, All-Trans Chains, **Journal of Physical Chemistry**, v. 88, p. 334-341, 1984;
- <sup>52</sup> FISHER, A.C.; **Electrode Dynamics**. In: COMPTON, R.G.; **Oxford Chemistry Primers**: New York. Oxford University Press, 1996;
- <sup>53</sup> PORTER, M.D.; BRIGHT, T.B.; ALLARA, D.L.; CHIDSEY, C.E.D.; Spontaneously organized molecular assemblies .4. Structural characterization of normal-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared-spectroscopy, and electrochemistry, **Journal of the American Chemical Society**, v. 109, p. 3559-3568, 1987;
- <sup>54</sup> DEROSE, J.A.; THUNDAT, T.; NAGAHARA, L.A.; LINDSAY, S.M.; Gold grown epitaxially on mica - Conditions for large area flat faces, **Surface Science**, v. 256, p. 102-108, 1991;
- CHIDSEY, C.E.D.; LOIACONO, D.N.; SLEATOR, T.; NAKAHARA, S.; STM study of the surface-morphology of gold on mica, **Surface Science**, v. 200, p. 45-66, 1988;
- <sup>55</sup> DREESEN, L.; HUMBERT, C.; CELEBI, M.; LEMAIRE, J.J.; MANI, A.A.; THIRY, P.A.; PEREMANS, A.; Influence of the metal electronic properties on the sum-frequency generation spectra of dodecanethiol self-assembled monolayers on Pt(111), Ag(111) and Au(111) single crystals, **Applied Physics B – Lasers and Optics**, v. 74, p. 621-625, 2002;

- 
- <sup>56</sup> LU, R.; GAN, W.; WU, B.H.; ZHANG, Z.; GUO, Y.; WANG, H.F.; C-H stretching vibrations of methyl, methylene and methine groups at the vapor/alcohol (n=1-8) interfaces, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 14118-14129, 2005;
- <sup>57</sup> NUZZO, R.G.; DUBOIS, L.H.; ALLARA, D.L.; Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces .1. Formation and structural characterization of a self-consistent series of polyfunctional organic monolayers, **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, p. 558-569, 1990;
- <sup>58</sup> LOSIC, D.; SHAPTER, J.G.; GOODING, J.J.; Influence of surface topography on alkanethiol SAMs assembled from solution and by microcontact printing, **Langmuir**, v. 17, 3307-3316, 2001;
- <sup>59</sup> BARRENA, E.; OCAL, C.; SALMERON, M.; Evolution of the structure and mechanical stability of self-assembled alkanethiol islands on Au(111) due to diffusion and ripening, **Journal of Chemical Physics**, v. 111, p. 9797-9802, 1999;
- <sup>60</sup> MIRANDA, P.B.; PFLUMIO, V.; SAIJO, H.; SHEN, Y.R.; Chain-chain interaction between surfactant monolayers and alkanes or alcohols at solid/liquid interfaces, **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, p. 12092-12099, 1998;
- <sup>61</sup> WEERAMAN, C.; YATAWARA, A.K.; BORDENYUK, A.N.; **et al**; Effect of nanoscale geometry on molecular conformation: Vibrational sum-frequency generation of alkanethiols on gold nanoparticles, **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p. 14244-14245, 2006;
- <sup>62</sup> PAVEL, I.; COTA, S.; CINTA-PIZARU, S.; KIEFER, W.; Raman, surface-enhanced raman spectroscopy, and DFT calculations: A powerful approach for the identification and characterization of 5-fluorouracil anticarcinogenic drug species, **Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, p. 9945-9952, 2005;
- <sup>63</sup> WANDLOWSKI, T.; KRETSCHMER, E.; MÜLLER, E.; KUSCHEL, F.; HOFFMANN, S.; JANTA VON LIPINSKI, K.; Adsorption and film formation of uracil derivatives at the mercury electrolyte interface in the presence of different supporting electrolytes, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 213, p. 339-345, 1986;
- <sup>64</sup> HAMELIN, A.; Cyclic voltammetry at gold single-crystal surfaces .1. Behaviour at low-index faces, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 407, p. 1-11, 1996;
- <sup>65</sup> BARTH, J.V.; BRUNE, H.; ERTL, G.; BEHM, R.J.; Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface - Atomic-structure, long-range



- 
- superstructure, rotational domains, and surface-defects, **Physical Review B**, v. 42, p. 9307-9318, 1990;
- <sup>66</sup> ASKELAND, D.R.; PHULÉ, P.P.; **The science and engineering of materials:** Canada. Thomson, 2006;
- <sup>67</sup> TAO, N.J.; LINDSAY, S.M.; Kinetics of a potential induced  $23\times\sqrt{3}$  to  $1\times 1$  transition of Au(111) studied by *In-situ* scanning tunneling microscopy, **Surface Science**, v. 274, p. L546-L553, 1992;
- <sup>68</sup> Comunicação pessoal com o professor Herrero da Universidade de Alicante, Espanha;
- <sup>69</sup> WANDLOWSKI, T.; HOLZLE, M.H.; Structural and thermodynamic aspects of phase transitions in uracil adlayers. A chronocoulometric study, **Langmuir**, v. 12, p. 6604-6615, 1996;
- <sup>70</sup> DRETSCHKOW, T.; DAKKOURI, A.S.; WANDLOWSKI, T.; *In-situ* scanning tunneling microscopy study of uracil on Au(111) and Au(100), **Langmuir**, v. 13, p. 2843-2856, 1997;
- <sup>71</sup> BARE, S.; BUESS-HERMAN, C.; On the formation and dissolution kinetics of two-dimensional uracil ordered phases at the gold single crystal electrode aqueous solution interface, **Colloids and Surfaces A – Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 134, p. 181-191, 1998;
- <sup>72</sup> LI, W.H.; HAISS, W.; FLOATE, S.; NICHOLS, R.J.; *In-situ* infrared spectroscopic and scanning tunneling microscopy investigations of the chemisorption phases of uracil, thymine, and 3-methyl uracil on Au(111) electrodes, **Langmuir**, v. 15, p. 4875-4883, 1999;
- <sup>73</sup> BARE, S.; VAN KRIEKEN, M.; BUESS-HERMAN, C.; HAMELIN, A.; Effect of the crystallographic orientation of gold single-crystal electrodes on the occurrence of 2D phase transitions in adsorbed organic monolayers, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 445, p. 7-11, 1998
- <sup>74</sup> ROELFS, B.; BUNGE, E.; SCHROTER, C.; SOLOMUN, T.; MEYER, H.; NICHOLS, R.J.; BAUMGARTEL, H.; Adsorption of thymine on gold single-crystal electrodes, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, p. 754-765, 1997;
- <sup>75</sup> CUNHA, F.; SA, E.; NART, F.; *In-situ* STM study of the adsorption of halogen derivatives of uracil on Au(111), **Surface Science**, v. 480, p. L383-L388, 2001;

- 
- <sup>76</sup> GAO, X.P.; HAMELIN, A.; WEAVER, M.J.; Atomic relaxation at ordered electrode surfaces probed by scanning tunneling microscopy - Au(111) in aqueous-solution compared with ultrahigh-vacuum environments, **Journal of Chemical Physics**, v. 95, p. 6993-6996, 1991;
- <sup>77</sup> HALLMARK, V.M.; CHIANG, S.; RABOLT, J.F.; SWALEN, J.D.; WILSON, R.J.; Observation of atomic corrugation on Au(111) by scanning tunneling microscopy, **Physical Review Letters**, v. 59, p. 2879-2882, 1987
- <sup>78</sup> SCHOTT, J.H.; WHITE, H.S.; Electric-field induced phase-transitions in scanning tunneling microscopy experiments on Au(111) surfaces, **Langmuir**, v. 8, 1955-1960, 1992;
- <sup>79</sup> TOUZOV, I.; GORMAN, C.B.; Tip-induced structural rearrangements of alkanethiolate self-assembled monolayers on gold, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, p. 5263-5276, 1997;
- <sup>80</sup> XIA, X.H.; LIESS, H.D.; IWASITA, T.; Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 437, p. 233-240, 1997;
- <sup>81</sup> HULME, A.T.; PRICE, S.L.; TOCHER, D.A.; A new polymorph of 5-fluorouracil found following computational crystal structure predictions, **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 1116-1117, 2005;
- <sup>82</sup> HAMAD, S.; MOON, C.; CATLOW, C.R.A.; HULME, A.T.; PRICE, S.L.; Kinetic insights into the role of the solvent in the polymorphism of 5-fluorouracil from molecular dynamics simulations, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 3323-3329, 2006;
- <sup>83</sup> JEFFREY, G.A.; **An introduction to hydrogen bonding**: Oxford. Oxford University Press, 1997;
- <sup>84</sup> YANG, Z.B.; RODGERS, M.T.; Influence of halogenation on the properties of uracil and its noncovalent interactions with alkali metal ions. Threshold collision-induced dissociation and theoretical studies, **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 16217-16226, 2004.
- <sup>85</sup> PRONKIN, S.; WANDLOWSKI, T.; Time-resolved in situ ATR-SEIRAS study of adsorption and 2D phase formation of uracil on gold electrodes, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 550, p. 131-147, 2003.

## APÊNDICE

Neste apêndice, é ilustrado como a análise do espectro VSFG não é trivial devido a interferência de vários  $\chi^{(2)}$  na interface.

O  $\chi_{eff}^{(2)}$  da eq. [5] assume a forma

$$\chi_{eff}^{(2)} = [\vec{e}(\omega) \cdot \vec{L}(\omega)] \cdot \chi^{(2)} : [\vec{e}(\omega_1) \cdot \vec{L}(\omega_1)][\vec{e}(\omega_1) \cdot \vec{L}(\omega_1)]$$

sendo  $\vec{e}(\omega)$  o vetor unitário de polarização e  $\vec{L}$  o fator de Fresnel para a frequência  $\omega$ .

Os fatores de Fresnel podem ser interpretados como correções do campo elétrico na interface em relação ao campo incidente, devido a diferentes propriedades físicas (índice de refração das fases).

Cada elemento do  $\chi_{ijk}^{(2)}$  pode ser provado utilizando diferentes polarizações dadas por

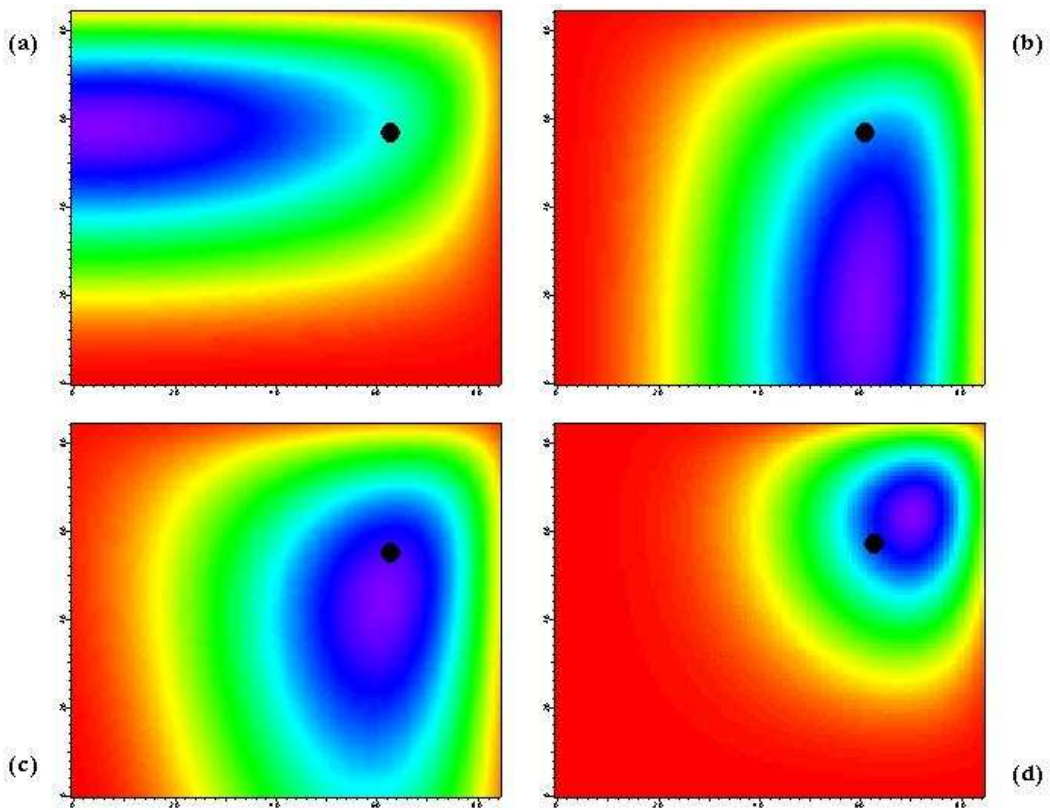
$$\chi_{eff,SSP}^{(2)} = L_{yy}(\omega)L_{yy}(\omega_2)L_{zz}(\omega_2)\text{sen } \beta_2 \chi_{yyz}^{(2)} \quad [A1]$$

$$\begin{aligned} \chi_{eff,PPP}^{(2)} = & -L_{xx}(\omega)L_{xx}(\omega_1)L_{zz}(\omega_2)\text{cos } \beta \text{cos } \beta_1 \text{sen } \beta_2 \chi_{xxz}^{(2)} \\ & - L_{xx}(\omega)L_{zz}(\omega_1)L_{zz}(\omega_2)\text{cos } \beta \text{sen } \beta_1 \text{cos } \beta_2 \chi_{xzx}^{(2)} \\ & + L_{zz}(\omega)L_{xx}(\omega_1)L_{xx}(\omega_2)\text{sen } \beta \text{cos } \beta_1 \text{cos } \beta_2 \chi_{zxx}^{(2)}, \\ & + L_{zz}(\omega)L_{zz}(\omega_1)L_{zz}(\omega_2)\text{sen } \beta \text{sen } \beta_1 \text{sen } \beta_2 \chi_{zzz}^{(2)} \end{aligned} \quad [A2]$$

onde  $\beta$ ,  $\beta_1$  e  $\beta_2$  são os ângulos de incidência e  $\omega$ ,  $\omega_1$  e  $\omega_2$  as frequências do SFG, visível e IR, respectivamente. Apresentamos somente as expressões explícitas para as polarizações SSP e PPP, pertinentes a esta dissertação. Outras polarizações permitidas são SPS e PSS, mas quando a distribuição molecular na superfície é isotrópica, estas duas polarizações são iguais.

Na figura A1 temos gráficos de contorno (para a eq. [A2]), onde um dos eixos é o ângulo de incidência do visível (abscissa) e o outro do infravermelho (ordenada), e a escala é de menor intensidade de sinal SFG para o vermelho e maior intensidade para o azul. Nas diferentes situações note que apenas a mudança de um dos  $\chi^{(2)}$  leva a drástica mudança do ângulo ótimo para o experimento. Isso pode levar a análises quantitativas errôneas, uma vez que se faz necessário separar o módulo e fase exatos de cada  $\chi^{(2)}$ .

Todos os  $\chi^{(2)}$  têm o mesmo módulo e fase, para simplificar o exemplo apresentado. Na parte (a) somente  $\chi_{xz}^{(2)}$  é diferente de zero, (b)  $\chi_{zx}^{(2)}$ , (c)  $\chi_{zz}^{(2)}$  e (d)  $\chi_{zz}^{(2)}$ . Para os ângulos utilizados no nosso aparato experimental, o  $\chi_{zx}^{(2)}$  é predominante.



**Figura A1.** Gráficos de contorno de intensidade SFG para diferentes  $\chi^{(2)}$  na eq. [A2], em função dos ângulos de incidência do IR e visível. Os pontos pretos são os valores para os ângulos usados nos experimentos dessa dissertação