



ESQUEMA 2

Epoxicarveol (*Cis e Trans*) reação (8) sofreu decomposição exaustiva, sem possibilidade de identificar qualquer produto formado.

Agradecemos o apoio do CNPq e da FAPESP (bolsa de iniciação científica – A.L.B.)

BIBLIOGRAFIA

- ¹T. J. Brocksom e J. T. B. Ferreira, *Synth. Commun.*, **11**, 105 (1981)
- ²T. J. Brocksom, J. T. B. Ferreira, *Synth. Commun.*, **11**, 0000 (1981)
- ³T. J. Brocksom e J. T. B. Ferreira, *J. Chem. Res. (S)*, 412 (1980)
- ⁴K. Heusler e J. Kalvoda, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **3**, 527 (1964)
- ⁵P. E. Partch, *Tetrahedron Lett.*, 3071 (1964)
- ⁶T. J. Brocksom, J. T. B. Ferreira e A. L. Braga, *J. Chem. Res. (S)*, 000 (1981)
- ⁷J. T. B. Ferreira, Tese de Doutorado, Instituto de Química – USP (1979)
- ⁸D. J. Morgans, Jr., K. B. Sharpless e S. G. Traynor, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 462 (1981)

ARTIGO

EPITAXIA SOBRE SUBSTRATOS COM CAMADA GASOSA ADSORVIDA

Sérvulo Folgueras-Domínguez

*Departamento de Química
Universidade Federal de São Carlos
Caixa Postal 676 – 13560 – São Carlos – S.P.
(Recebido em 05/06/81)*

1. INTRODUÇÃO

O termo epitaxia foi introduzido em 1928 por Royer¹ para designar o crescimento orientado de cristais de uma espécie química, chamada “depósito”, sobre outra denominada “substrato”. Na epitaxia o crescimento pode ser realizado a partir de uma fase líquida do depósito (em fusão ou em solução) ou de uma fase gasosa do mesmo (por evaporação a pressões que variam entre a pressão ambiente e o vácuo ultra-alto (UHV). Estas técnicas de crescimento epitaxial podem ser combinadas com uma redução em fase líquida ou gasosa, conduzindo a uma “deposição química” sobre a superfície do substrato. Outras técnicas, como a deposição eletroquímica, modificam alguns parâmetros do processo de crescimento adequando-o a certos sistemas epitaxiais depósito/substrato específicos.

As primeiras observações de crescimento orientado de cristais foram realizadas em minerais². Os cristais tetragonais de rutilo TiO_2 têm duas faces (100) acopladas sobre os planos (111) da hematita trigonal, direção [001] paralela a um dos três planos de simetria da hematita. Define-se assim a orientação textural pelo paralelismo dos planos (100) TiO_2 // (111) Fe_2O_3 e a orientação azimutal pelo paralelismo da direção [001] do rutilo com um dos três planos de simetria da hematita.

Outro exemplo de epitaxia de minerais é o da cianita, triclínica (Al_2SiO_5), sobre a estauroлита $\text{AlFe}_2\text{O}_3(\text{OH}) \cdot 4\text{Al}_2[\text{O}|\text{SiO}_4]$, monoclínica, do grupo espacial $C2/m$ (embora pseudo-ortorrômbica por ter o ângulo $\beta = 90^\circ$). Neste caso, a orientação textural é (100) // (010) e a orientação azimutal [001] // [001]. Este último exemplo caracteriza-se por uma semelhança acentuada entre os retículos cristalinos do depósito e do substrato tendo a estauroлита camadas do tipo cianita alternadas com outras de $\text{AlFe}_2\text{O}_3(\text{OH})$. Este sistema epitaxial, em particular, mostra claramente a epitaxia como um mecanismo de prolongamento do retículo cristalino do substrato no próprio retículo do depósito, como um meio de diminuir a energia do sistema por eliminação da energia superficial do substrato.

Os primeiros trabalhos experimentais em epitaxia foram realizados em 1836 por Frankenheim³ que observou a orientação dos cristais de nitrato de sódio crescidos a partir de sua solução aquosa sobre um substrato de calcita. Trabalhos posteriores foram registrados de forma bastante detalhada por Neuhaus⁴ em 1950 e Pashley⁵ em 1956.

Uma relação extensa de sistemas epitaxiais foi publicada por Grünbaum⁶ em 1974 indicando depósito, substrato, planos expostos do substrato, métodos de preparação e métodos de observação estrutural. Apesar da relação, publicada por Grünbaum⁶, constar de cerca de 2500 sistemas, o número deles preparados em vácuo ultra-alto é relativamente minoritário, indicando haver epitaxia mesmo quando a superfície do substrato não é "limpa". Camadas adsorvidas, principalmente de gases, sobre a superfície do substrato, não impedem que o poder de orientação epitaxial se manifeste através delas ou talvez nelas próprias, como resultado das interações da camada adsorvida com a superfície exposta do substrato.

Qualquer estudo de epitaxia, portanto, deve considerar a adsorção gasosa, sobre a superfície do substrato e o caráter desta adsorção tentando prever e/ou explicar, da forma mais completa possível, a natureza do mecanismo da epitaxia em cada sistema depósito/substrato.

2. AS MICAS COMO SUBSTRATO

Os minerais do grupo das micas, destacam-se entre os silicatos laminares, por suas características favoráveis para servirem como substratos epitaxiais frente a diversos depósitos. Alguns fatores são responsáveis por estas características. Em primeiro lugar, a fácil exfoliação pelos planos (00 ℓ), correspondentes às posições dos cátions interlaminares, o que expõe novas superfícies lisas, a nível atômico, eliminando a influência de defeitos e permitindo o estudo das interações entre átomos do depósito e do substrato.

Por outro lado, a estrutura superficial hexagonal ou ditrigonal dos planos basais, ladeando os cátions interlaminares antes da exfoliação, permite a existência de várias distâncias diferentes entre os átomos basais de oxigênio facilitando o acoplamento com distâncias reticulares variadas de diferentes depósitos.

A ocupação da camada octaédrica das micas, que diferencia as dioctaédricas das trioctaédricas, bem como as substituições catiônicas a nível tetraédrico e octaédrico, são responsáveis pela variação, tanto das distâncias entre os átomos basais de oxigênio como das cargas parciais distribuídas sobre estes átomos. Esses fatores e a estequiometria variável, própria de qualquer espécie mineral, influem sobre as propriedades dos planos basais⁷ que, por sua vez, podem influir seletivamente no poder epitaxial da mica em relação a um ou outro depósito.

Grünbaum⁶ registra numerosos sistemas epitaxiais nos quais o substrato é "mica". Quando consultadas as referências citadas, para cada sistema, quase sempre se referem a "mica" sem distinção do seu caráter de ocupação octaédrica, do seu subgrupo e da espécie mineral. Em raros casos a espécie mineral é indicada, e, mesmo assim sem relacioná-la com seu comportamento epitaxial. Igualmente não se cita, na maioria dos casos, a existência de camadas adsorvidas sobre a superfície da mica, mesmo quando, devido a pressão utilizada, o fluxo superficial permite um recobrimento total em tempos curtos o suficiente para que preceda ao crescimento epitaxial.

3. O MODELO RETICULAR DAS MICAS

O esquema geral da estrutura das micas foi estabelecido por Pauling⁸ baseando-se nas suas dimensões reticulares e nas suas relações com outros minerais laminares, alguns deles contendo também ligações Al-O e Si-O. Posteriormente aos trabalhos de Jackson e West⁹ e de Hendricks e Jefferson¹⁰ a estrutura da muscovita foi refinada por Radoslovich¹¹ em 1960 por difração de Raios-X. Mais recentemente Rothbauer¹² determinou a estrutura da muscovita, com amostra de outra origem, por difração de nêutrons, com boa concordância em relação aos resultados de Radoslovich.

A estrutura da muscovita, tal como registrada por Wyckoff¹³, consta de uma unidade estrutural em forma laminar, limitada por dois planos basais. Nestes planos basais apoiam-se as bases de tetraedros, contendo em seus vértices três átomos de oxigênio basais. O quarto átomo tetraédrico, denominado apical e colocado no vértice restante, está dirigido para o centro da lâmina. Os quatro átomos de oxigênio dos tetraedros são coordenados por (Si, Al) sendo a proporção mais freqüente de três átomos de silício para um átomo de alumínio. Os átomos apicais de oxigênio, das duas camadas tetraédricas, situados perto do centro da lâmina, junto com os átomos de oxigênio de grupos OH aí localizados, definem espaços octaédricos coordenados por cátions. Nas micas trioctaédricas todos os espaços octaédricos são ocupados por cátions divalentes (Mg²⁺), que podem ser substituídos parcialmente por cátions com outra carga, compensada a outros níveis para garantir a neutralidade. Nas micas dioctaédricas, dois de cada três espaços octaédricos são ocupados por cátions trivalentes (Al³⁺), com a mesma possibilidade de substituição anteriormente indicada.

A fórmula da muscovita ideal é $K[Al_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2]$, onde a parte entre colchetes representa o conteúdo da lâmina que constitui a unidade estrutural. Cada unidade laminar, contida nos limites da cela unitária, contém duas vezes a fórmula indicada, com uma carga negativa em cada plano basal compensada por cátions interlaminares K⁺.

4. A ENERGIA SUPERFICIAL NA MICA

Os cátions interlaminares K⁺ da muscovita interagem simultaneamente com os átomos de oxigênio dos planos basais de duas lâminas contíguas. O caráter destas interações é considerado como predominantemente eletrostático^{14,15}. Porém, como é fácil constatar por comparação com outros compostos, o caráter iônico desta interação se afasta significativamente da unidade e cada cátion K⁺ coordena 6 átomos basais de oxigênio¹¹, 3 deles em cada uma das duas lâminas contíguas, havendo verdadeiras ligações K-O, embora muito fracas. Assim, a exfoliação a nível das superfícies basais, de índices (001), é muito

fácil, não comprometendo a integridade do resto do retículo cristalino. Esta exfoliação exige o dispêndio de uma certa energia que foi abordada experimentalmente por Obreimoff¹⁵, através do artifício de determinar o raio de curvatura da lâmina de mica exfoliada e, usando teoria elementar de elasticidade, calcular a energia de exfoliação. A partir desse dado, Obreimoff estabeleceu a energia de superfície da mica muscovita. A energia de exfoliação por ele obtida foi de 5000 erg cm⁻² a 10⁻⁶ torr, valor confirmado por Bryant¹⁶ a 10⁻¹³ torr. Este é aceito por Bailey e Kay¹⁷ e por Giese¹⁸. Bailey e Kay¹⁷ obtiveram os valores de 308 erg cm⁻² para a exfoliação em ar seco, 220 erg cm⁻² em ar ambiente e 183 erg cm⁻² vapor de água. Para a mica exfoliada em água líquida o valor da energia interfacial foi de 107 erg cm⁻².

Quando a lâmina exfoliada da mica foi recolocada no seu lugar, conservando a orientação original, o valor da energia interfacial foi de 250 erg cm⁻², em ar seco, indicando uma diferença de 58 erg cm⁻² com o valor da amostra original.

A redução no valor da energia de exfoliação, ao se passar da ausência à presença de ar, de 5000 erg cm⁻² para 308 erg cm⁻², pode ser interpretada como uma consequência da interferência das moléculas do gás, diminuindo a interação entre as superfícies basais. E esta redução também poderia ser encarada como devida à adsorção gasosa nas superfícies basais da mica. Esta diferença de energia de 4692 erg cm⁻² que, aceitando a equivalência dada por Giese¹⁸, corresponde a cerca de 157 kcal mol⁻¹ é um valor realmente elevado. Mesmo considerando que esta redução ocorra só numa das superfícies novas formadas, a possível interação entre a camada gasosa adsorvida e o plano basal da mica, seria da ordem de 79 kcal mol⁻¹, valor que pode ilustrar e explicar certos comportamentos epitaxiais dos substratos, principalmente micas.

5. MECANISMOS DE REDUÇÃO DA ENERGIA SUPERFICIAL

Tal como foi indicado, a menor energia do sistema constituído por um cristal, num plano interno qualquer, está associada a existência de interações equivalentes em ambos os lados do plano. No processo de exfoliação este equilíbrio se interrompe, podendo a nova superfície criada ser encarada como um defeito que aumentou a energia do cristal original, tornando-o um sistema menos estável.

No caso das micas aparece, já na exfoliação, um mecanismo de redução da energia superficial: a distribuição de 50% dos cátions interlaminares para cada uma das duas superfícies formadas, o que forneceria a energia superficial mínima calculada como em torno de 32 kcal mol⁻¹ conforme Giese¹⁸. Cada K⁺ poderia passar a coordenar seis átomos basais de oxigênio, mas no mesmo plano, criando uma situação espacialmente menos estável que antes da exfoliação. Esta situação habitualmente não ocorre, havendo evidências de uma distribuição irregular dos cátions interlaminares entre as duas superfícies formadas¹⁸, o que acarreta uma energia de superfície superior à mínima descrita anteriormente.

Após a exfoliação há um fenômeno de relaxamento dos átomos superficiais responsável por um segundo mecanismo de redução de energia superficial. Com a saída de íons K⁺ há deslocamentos de pares de átomos basais de oxigênio que apresentam três coordenadas Z diferentes um valor para cada dois dos seis átomos de oxigênio na superfície basal dentro dos limites da cela unitária. Os valores de Z diferem de 0,11 Å e 0,12 Å em relação ao mais baixo. Estas diferenças devem alterar-se depois da exfoliação diminuindo dentro de limites bastante restritos a energia da superfície exposta.

O terceiro mecanismo de redução da energia superficial seria a epitaxia. Em sistema de evaporação de um metal em UHV (vácuo ultra-alto), digamos 1x10⁻¹³ torr para usar um dado experimental citado nas referências 16, 17 e 18, o vapor do metal encontraria a superfície do substrato "limpa", com uma energia de superfície muito mais elevada propiciando uma interação mais intensa com os átomos metálicos. Se as dimensões reticulares de ambos, depósito e substrato, forem compatíveis, e se as condições de nucleação do primeiro forem adequadas (temperatura de epitaxia, entre elas), haverá crescimento orientado do metal, devido a sua interação *direta* com os átomos superficiais do substrato. O retículo deste último prolongar-se-á no retículo do depósito, aproximando-se das condições iniciais anteriores à exfoliação.

Se a pressão ambiente for da ordem de 1x10⁻⁶ torr, o tempo necessário para o recobrimento total da superfície do substrato pelas moléculas do gás residual é de aproximadamente 1 segundo¹⁹ o que pode ser calculado a partir do fluxo superficial²⁰. Assim, se evaporar o metal em pressões superiores a esta, a superfície do substrato já estará recoberta e deverá ser aceita a propagação do poder epitaxial através da camada adsorvida. Isto sugere, a primeira vista, uma adsorção física ou uma estrutura quimisorvida na superfície, com poder próprio de orientação epitaxial.

6. A ADSORÇÃO DE GASES SOBRE A SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO

O processo de adsorção de um gás sobre a superfície de um sólido é acompanhado de um intercâmbio de energia que mede a intensidade da interação do gás com a superfície do sólido. Para que o processo de adsorção se verifique devem existir condições adequadas de pressão e temperatura. Uma energia da ordem de 20 a 100 kcal por mol de gás adsorvido, indica uma interação de caráter químico, com estabelecimento de ligações entre a camada adsorvida e a superfície²¹. Há autores que registram como limite inferior da energia para a adsorção química, o valor de 15 kcal mol⁻¹. Energias de adsorção inferiores a este limite, indicam a existência de adsorção física.

Um parâmetro que dá informação sobre a intensidade e, portanto, sobre a natureza da interação entre a camada adsorvida e a superfície do substrato, é a *probabilidade de partida* de uma molécula, da camada adsorvida e do *sítio* por ela ocupado, durante a difusão superficial. Isto leva a considerar a energia de adsorção ϵ_{ads} (equivalente à energia de ativação dessa molécula), o tempo de permanência τ e a influência da temperatura sobre ele^{23,24}. Pela fórmula de Boltzmann aplicada a uma molécula adsorvida temos a probabilidade de partida, p, de uma molécula para fora da camada adsorvida como:

$$p = e^{-\frac{\epsilon_{ads}}{kT}} \quad (6.1)$$

para cada choque térmico. O tempo médio de permanência, τ , de uma molécula na camada adsorvida é dado por:

$$\tau = \frac{\tau_0}{p} = \tau_0 e^{\frac{\epsilon_{ads}}{kT}} \quad (6.2)$$

onde τ_0 é o período de oscilação térmica de uma molécula fixa num sítio determinado e ϵ_{ads} a energia mínima que se deve fornecer à mesma para que ela saia fora da camada adsorvida. A relação τ/τ_0 é, no caso de uma adsorção física, da ordem de 10^4 e o tempo de permanência, de 10^{-4} a 10^{-5} segundos.

Da mesma forma pode ser calculado²⁴ o tempo de permanência da molécula adsorvida num determinado sítio. Este tempo, τ' , está relacionado com a probabilidade de partida do sítio, p' , e com a energia de ativação da difusão, ϵ_{dif} , necessária para que a molécula considerada abandone o sítio que ocupa, mas permanecendo dentro da camada adsorvida, ou seja:

$$p' = e^{-\frac{\epsilon_{dif}}{kT}} \quad (6.3)$$

e

$$\tau' = \tau_0 e^{\frac{\epsilon_{dif}}{kT}} \quad (6.4)$$

Supondo $\epsilon_{dif} = \epsilon_{ads}/2$ a equação (6.5) se transforma em:

$$\frac{\tau}{\tau'} = \exp\left(\frac{\epsilon_{ads}}{2kT}\right) = \sqrt{\frac{\tau}{\tau_0}} \quad (6.6)$$

Relacionando as equações (6.2) e (6.4), tem-se:

$$\frac{\tau}{\tau'} = \exp\left(\frac{\epsilon_{ads} - \epsilon_{dif}}{kT}\right) \quad (6.5)$$

e, considerando a relação τ/τ_0 igual a 10^4 , conclui-se que a molécula poderia mudar de sítio por difusão superficial 100 vezes antes de abandonar a camada de adsorção, isto é, $\tau = 100\tau'$. Todavia, se $\tau \approx \tau_0$ a interação molécula adsorvida – superfície é muito fraca, possibilitando a saída da molécula da camada adsorvida praticamente na sua primeira oscilação térmica, visto que ϵ_{ads} é bem próxima de zero. Já para $\tau \gg \tau_0$, a interação será forte e ϵ_{ads} terá valor significativo, dentro da ordem de magnitude de $\tau = 10^4 \tau_0$ para a adsorção física e relações muito mais elevadas de τ/τ_0 para a quimisorção.

Outro fator a ser considerado na adsorção é a distância entre uma molécula da camada adsorvida e a superfície do substrato, para a qual aparece um valor significativo do potencial de interação. Esta distância na qual o sistema mostra um potencial apreciável, pode propiciar interações de caráter eletrostático, de transferência de carga ou de carga compartilhada entre moléculas adsorvidas e superfície do substrato. A primeira forma de avaliar esta interação é através da expressão da energia potencial de interação de London, V_L , a qual é inversamente proporcional a r^6 , sendo r a distância referida. No modelo de Lennard-Jones o valor do potencial, V_{L-J} , é inversamente proporcional a r^3 . Usando este último modelo supõe-se que a molécula adsorvida interage com a superfície considerada como uma unidade e a uma certa profundidade, e não com átomos individuais da mesma. Quando se considera um elemento de superfície com o qual ocorre a interação, em lugar de um volume, como no caso anterior, a proporcionalidade²¹ passa a ser com r^{-4} . Experimentalmente foi encontrada, em alguns casos, uma proporcionalidade²⁶ com r^{-2} .

7. A ADSORÇÃO FÍSICA

Como foi indicado, no caso de interações fracas entre as moléculas da camada adsorvida e a superfície do substrato, em que os valores de $\Delta H_{ads} < 15$ a 20 kcal mol^{-1} estamos ante uma “fisorção”. Usando parâmetros molares, ao invés de moleculares, teremos a seguinte expressão do tempo de permanência:

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta H_{ads}/RT_s) \quad (7.1)$$

onde T_s é a temperatura do substrato. Devido ao baixo valor de ΔH_{ads} , aumentos moderados da temperatura reduzem significativamente o tempo de permanência e o recobrimento superficial instantâneo²⁷ representado por σ , sendo que

$$\sigma = \tau^F \quad (7.2)$$

onde F é o fluxo de moléculas de gás que se chocam com a superfície do substrato por unidade de área e de tempo. Considerando F dado por:

$$F = \frac{N_A P}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (7.3)$$

onde N_A é o número de Avogadro, P a pressão e M a massa molecular, inserindo-o nas equações (7.2) e (7.3) e supondo um equilíbrio térmico entre o gás e o substrato que permita substituir T_s por T , obtém-se

$$\sigma = \frac{N_A P}{\sqrt{2\pi MRT}} \tau_0 e^{\Delta H_{ads}/RT} \quad (7.4)$$

admitindo-se que este modelo considerado é correto e considerando-se a temperatura constante, obtém-se, a partir do valor do recobrimento instantâneo a expressão mais simples da isoterma de adsorção:

$$\sigma = kP \quad (7.5)$$

onde o valor da constante de proporcionalidade k pode ser obtido facilmente a partir da equação (7.4). As aproximações deste modelo simples são a de supor a existência de um número ilimitado de sítios vazios e de ausência de interações entre as moléculas adsorvidas. Conseqüentemente, só serve para pressões muito baixas e/ou estados iniciais da adsorção.

Uma das suposições sobre a adsorção física é a da probabilidade de haver superposição de várias camadas sobre a primeira adsorvida. Langmuir contraria esta suposição com seu modelo de isoterma de adsorção para uma única camada, ao postular uma superfície homogênea e a ausência de interações entre as moléculas da monocamada, o que conduz a uma energia de adsorção independente do grau de recobrimento Θ :

$$\Theta = \frac{\sigma}{\sigma_0} \quad (7.6)$$

onde σ = recobrimento superficial e σ_0 = recobrimento superficial da superfície totalmente coberta.

Conforme Deryagin²⁸, a descoberta de efeitos de superfície envolvendo interações acima de muitos diâmetros moleculares, deixa claro que os conceitos de Langmuir não são apenas inadequados mas que podem ser totalmente incorretos pelo menos em sua aplicação mais radical. Isto não impede o uso destes conceitos para, numa primeira aproximação obter bons resultados.

Dados amplamente comprovados²⁹ mostram a inadequação da termodinâmica de Gibbs para descrever sistemas contendo filmes de espessuras da mesma ordem de grandeza que o alcance das interações superficiais. Por outro lado, um simples tratamento bidimensional dos fenômenos de superfície é obviamente inadequado. Isto resulta mais evidente quando se considera o fenômeno da epitaxia. O estado inicial da superfície, totalmente limpa, do substrato, altera-se com a primeira camada de átomos — ou moléculas — do depósito, ao iniciar-se o crescimento epitaxial. Se houver uma identidade (ou acentuada semelhança) estrutural a nível reticular, entre substrato e depósito ou, pelo menos, entre as suas superfícies em contato, o depósito crescerá prolongando o retículo do substrato e alterando significativamente a natureza das interações entre ambos, interações que nunca poderão ser consideradas como referentes a uma área bidimensional. Em caso de adsorção física de gases, embora não se possa falar em identidade reticular, há possibilidade de superposição de várias camadas cujas interações entre si e com a superfície do substrato também serão de caráter tridimensional. Sem pretender estabelecer uma comparação rigorosa entre ambos fenômenos, pode-se observar que eles tem vários elementos em comum, capazes de fornecer um modelo qualitativo que os ilustre, quando considerados em separado e ao coexistirem.

Outras isotermas que procuram uma representação mais aproximada da adsorção física são a de Brunauer, Emmet e Teller (BET), que leva em consideração a adsorção sobre a monocamada e as demais camadas já adsorvidas. Sua expressão é

$$\frac{P}{\sigma(P_0 - P)} = \frac{1}{\sigma_0 c} + \frac{c - 1}{\sigma_0 c} \frac{P}{P_0} \quad (7.7)$$

onde P_0 é a pressão de saturação do vapor e c uma constante dependente da temperatura e da diferença entre os calores de adsorção da primeira camada e de condensação do vapor.

A isoterma de Harkins e Jura³¹ relaciona linearmente a tensão superficial e a área ocupada pelas moléculas adsorvidas, através da expressão $\log(P/P_0)$ que é proporcional à tensão superficial, de acordo com a equação de Kelvin³²:

$$\log \frac{P}{P_0} = B - \frac{A}{\Theta} \quad (7.8)$$

onde $-A$ é a inclinação da curva e B a ordenada na origem. Chamando \bar{S} a área específica em $m^2 g^{-1}$ obtém-se a relação $A = K\bar{S}^2$ que permite a determinação de áreas específicas. No caso particular dos grandes monocristais usados como substratos em epitaxia, esta relação carece de interesse por fornecer valores extremamente baixos da área específica.

8. A ADSORÇÃO QUÍMICA

Quando o valor de ΔH_s é superior à faixa de 15-20 kcal mol⁻¹ pode-se inferir a existência de autênticas ligações químicas entre as moléculas do gás adsorvido e os átomos da superfície do substrato. Uma das características desta adsorção é a existência de sítios diferenciados na superfície do substrato apresentando cargas parciais e/ou capacidade de estabelecer ligações parcialmente covalentes ou de delimitar poliedros de coordenação. Os sítios oferecidos por este tipo de superfície devem apresentar diferentes energias de adsorção refletindo as diferentes energias de ligação de cada um dos sítios da superfície. Uma isoterma que define tal situação é a de Freundlich em que o recobrimento total é descrito como uma somatória dos recobrimentos de cada grupo de sítios com características análogas:

$$\Theta = \sum_i f_i \theta_i \quad (8.1)$$

onde f_i é a fração de cada grupo de sítios³³. A expressão pode ser

$$\Theta = \sum_i \frac{f_i |P/P_0(i)|}{1 + |P/P_0(i)|} \quad (8.2)$$

onde $P_0(i)$ é o valor que assume P_0 para cada grupo de sítios da superfície do substrato. Fripiat, Chaussidon e Jelli³⁴ apresentam a isoterma de Freundlich na forma integral, que permite definir em cada instante o estado de recobrimento total.

No caso da adsorção química, após a formação de monocamada, não se exclui a possibilidade de que os átomos superficiais adsorvidos possam sofrer interações ulteriores com as moléculas gasosas do ambiente, o que está de acordo com a aplicação da isoterma contendo os valores P e P_0 característicos deste tipo de recobrimento posterior à primeira camada.

9. ESTRUTURAS SUPERFICIAIS ADSORVIDAS SOBRE FACES CRISTALINAS

A ordem existente em planos definidos de superfícies cristalinas exfoliadas e limpas induz, necessariamente, à ordenação das moléculas da camada adsorvida sobre elas. Isto é mostrado experimentalmente por estudos com LEED (Low-Energy Electron Diffraction) revelando que a estrutura do mesmo gás sobre substratos diferentes varia com sítios ocupados, com as ligações estabelecidas entre moléculas da camada adsorvida e átomos superficiais e, de modo marcante, com a geometria da superfície do substrato³⁵.

Estudos com LEED mostram o aparecimento de estruturas superficiais reconstituídas, diferentes das que seriam obtidas por uma seção do retículo tridimensional³⁶. Anteriormente o relaxamento superficial já foi abordado como uma das causas da alteração apontada.

Sobre a superfície limpa, após o relaxamento, os átomos ou moléculas adsorvidas tendem a adotar arranjos compactos para formar as menores celas unitárias permitidas pelas suas dimensões e pela relação entre as dimensões das partículas adsorvidas e as da superfície do substrato. Estas celas estão relacionadas estreitamente com as da superfície do substrato³⁷. Se houver superposição de várias camadas, poderão acontecer modificações nos parâmetros das celas em cada uma das camadas sucessivas, como acontece com as celas unitárias do depósito no fenômeno da epitaxia.

10. A EPITAXIA SOBRE MICAS

Muitos trabalhos sobre o tema descrevem dispositivos para exfoliar a mica no vácuo. Pelos valores de pressão dados e sem prévia dessorção por elevação da temperatura da mica em UHV, quando chega o momento da epitaxia, a superfície do substrato apresenta já uma ou várias camadas adsorvidas.

Por outro lado, a partir dos trabalhos de Capella³⁸, têm aparecido numerosas publicações em que a deposição se faz a pressão ambiente ou a baixa pressão, em presença dos mais variados gases e vapores, como diluentes, ou como reagentes, nas técnicas rotuladas como CVD (chemical vapour deposition).

Indicamos no parágrafo 4 que haveria uma diferença de 157 kcal mol⁻¹ de mica, entre o valor para a sua exfoliação no UHV e no ar seco; o valor em relação ao gás será aproximadamente da mesma ordem, à pressão ambiente. Se esta diferença for considerada como devida a adsorção na superfície (00 \bar{l}) exfoliada, representa um valor muito alto podendo ser aceita como quimisorção. O poder epitaxial das micas seria devido, assim, à estrutura superficial da camada adsorvida, bem definida e com capacidade, ainda, de estabelecer interações suficientemente fortes com o retículo do depósito.

Pelos trabalhos de Bailey e Kay¹⁷ pode-se considerar a variação de energias de superfície na presença de outras substâncias como hexano nos estados de vapor e de líquido, além da alteração da estrutura superficial adsorvida. Diversas substâncias poderão alterar o comportamento epitático de micas. Indicações interessantes, ainda no espaço interlamelar, sem exfoliação, encontram-se na relação entre cargas superficiais e disposição de moléculas orgânicas⁷ que permitem determinar quantitativamente estas cargas.

REFERÊNCIAS

- ¹ L. Royer; Bull. Soc. franc. Mineral. **51**, 7 (1928).
- ² G. Friedel; *Leçons de Cristallographie*, Libr. Scient. Albert Blanchard, Paris, 1964, 602p, pág. 529.
- ³ M. L. Frankenheim; Ann. Phys., **37**, 516 (1836).
- ⁴ A. Neuhaus; Fortschr. Mineral. **29-30**, 136-297, (1950-51).
- ⁵ D. W. Pashley; Advan. Phys. Suppl. of Phil. Mag. G. B., **5**, 173-240 (1956).
- ⁶ E. Grünbaum; List of epitaxial systems in Epitaxial Growth ed. by J. W. Matthews, Academic Press, New York, 1975, 680p. 2 vols., pág. 611 e ss.
- ⁷ G. Lagaly and A. Weiss; Proc. of the Intern. Clay Conference, Tokyo, 1969, Israel University Press, Jerusalem, 1969 pág. 61-79.
- ⁸ L. Pauling; Proc. Nat. Acad. Sci. Wash., **16**, 123 (1930).
- ⁹ W. W. Jackson and J. West; Z. Kristallogr., **76**, 211 (1930).
- ¹⁰ S. B. Hendricks and M. E. Jefferson; Amer. Min. **24**, 729 (1939).
- ¹¹ E. W. Radoslovich; Acta Cryst., **13**, 919 (1960).
- ¹² R. Rothbauer; N. Jahrbuch f. Mineralogie, Monatshefte H, **4**, 143 (1971).
- ¹³ R. W. G. Wyckoff; Crystal Structures, 2nd ed. Interscience, John Wiley, New York, vol. 4 pág. 346.
- ¹⁴ G. L. Gaines, Jr.; Nature, **176**, 1304 (1956).
- ¹⁵ J. W. Obreimoff; Proc. Roy. Soc. A **127**, 290 (1930).
- ¹⁶ P. J. Bryant; Trans. Ninth Vac. Symp. (1962).
- ¹⁷ A. I. Bailey and S. M. Kay; Proc. Roy. Soc. A **301**, 47 (1967).
- ¹⁸ R. F. Giese, Jr.; Nature, **248**, 580 (1974).
- ¹⁹ H. Jaeger, P. D. Mercer and R. G. Sherwood; Surface Science, **6**, 309 (1967).
- ²⁰ G. A. Somorjai; Fundamentos de Química de Superfícies. Alhambra, Madrid, 1975, 339p. pág. 270.
- ²¹ D. F. Eggers et al.; Physical Chemistry. Wiley International, New York, 1964, 783p., págs. 712 e ss.
- ²² G. A. Somorjai; Fundamentos de Química de Superfícies. Alhambra, Madrid, 1975, 339p. pág. 276.
- ²³ T. L. Hill; Introduction to Statistical Thermodynamics, Addison-Wesley, Reading Mass. USA, 1962, 508p, págs. 198 e ss.
- ²⁴ R. Gay; Cristallographie Physico-Chimique, Gauthier Villars, Paris, 1959, págs. 60 e ss.
- ²⁵ G. A. Somorjai; Fundamentos de Química de Superfícies. Alhambra, Madrid, 1975, 339p. págs. 229 e ss.
- ²⁶ D. Lands and L. J. Slutsky; J. Chem. Phys. **52**, 1510 (1970).
- ²⁷ G. A. Somorjai; Fundamentos de Química de Superfícies. Alhambra, Madrid, 1975, 339p. págs. 256 e ss.
- ²⁸ B. V. Deryagin; Three-dimensional aspects of surface forces, Vol. 2. Consultants Bureau, New York, 1966, págs. 3 e ss.
- ²⁹ R. E. Johnson, Jr.; J. Phys. Chem., **63**, 1655 (1959).
- ³⁰ S. Brunauer, P. H. Emmet and E. Teller; J. Am. Chem. Soc., **60**, 309 (1938).
- ³¹ W. D. Harkins and G. Jura; J. Am. Chem. Soc., **66**, 1362 (1944).
- ³² G. A. Somorjai; Fundamentos de Química de Superfícies. Alhambra, Madrid, 1975, 339p. pág. 85.
- ³³ D. F. Eggers et al.; Physical Chemistry. Wiley International, New York, 1964, 783p., págs. 712 e ss.
- ³⁴ J. Fripiat, J. Chaussidon et A. Jelli, Chimie-physique des phénomènes de surface. Masson et Cie. Paris, 1971, 387p., págs. 87 e ss.
- ³⁵ J. C. Buchholz and G. A. Somorjai; Accounts of Chemical Research **9**, 333 (1976).
- ³⁶ G. A. Somorjai; The Structure and Thermodynamics of Clean Surfaces-Principles in Treatise on Solid State Chemistry ed. by N. B. Hannay, Vol. 6, Surfaces I Plenum Press, New York, págs. 32 e ss.
- ³⁷ D. M. Adams; Inorganic Solids. John Wiley, London, 336p., págs. 196 e ss.
- ³⁸ L. Capella; Bull. Soc. franç. Minér. Crist., **LXXXVI**, 157 (1963).

NOTA TÉCNICA

UTILIZAÇÃO DO OZONIZADOR DOMÉSTICO NO LABORATÓRIO¹

Carlos Roque Duarte Correia e Jaime A. Rabi

Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais, Centro de Ciências da Saúde, Bloco H, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21.941 - Rio de Janeiro, RJ.

(Recebido em 28/09/81)

Um dos métodos químicos mais eficientes para a consequente localização de duplas ligações é a reação com clivagem oxidativa de moléculas insaturadas com a ozônio². Como técnica de elucidação estrutural a ozonólise