

**Relatório Pré- Final
Iniciação Científica I – F-590**



***“Estudo dos mecanismos de formação de nanofios
moleculares de Tetra-Fenil-Ciano Porfirinas”***

Aluno: Alisson Ceccatto dos Santos – RA: 163518
a163518(arroba)dac.unicamp.br

Orientador: Prof. Abner de Siervo
asiervo(arroba)ifi.unicamp.br

Departamento de Física Aplicada, Instituto de Física “Gleb Wataghin” – UNICAMP

Grupo de Física de Superfícies – GFS

Resumo

A macromolécula de tetra-fenil-ciano-porfirina, *(5,10,15,20-(tetra-4-cyanophenyl)porphyrin ou 2H-TCNPP*, pertence à família das porfirinas, uma família de moléculas muito importante na natureza, sendo encontradas por exemplo na clorofila e na hemoglobina, e também para desenvolvimento tecnológico, como em LEDs orgânicos e na fabricação de células solares, além de outras diversas aplicações como em suplementos alimentares. A 2H-TCNPP é uma molécula pouco estudada na literatura e uma peculiaridade dela é que possui uma surpreendente coordenação molecular pelo fato de ter terminações ciano. Neste projeto será realizado o estudo da formação de nanofios moleculares de 2H-TCNPP sobre um substrato de Cu(111) com a adsorção de átomos de Fe, que acredita-se serem os responsáveis pela coordenação molecular. Após o estudo da literatura e da familiarização com os equipamentos do laboratório, foram coletados os dados de STM para observar o comportamento das moléculas na presença de Fe e Pd. Foi possível observar um leve aumento no número de moléculas coordenadas após a adsorção dos átomos de Fe, porém ainda é preciso obter os dados de XPS para ter maiores informações sobre as ligações químicas que estão presentes na amostra antes e depois da coordenação.

Sumário

Resumo	02
1. Introdução	04
2. Resumo das atividades	05
2.1 Aspectos técnicos e teóricos	05
2.2 Preparação da superfície e deposição das moléculas	06
3. Medidas de XPS e STM	07
4. Estatística e Resultados sobre o Fe	09
5. Comportamento molecular como função da temperatura na presença de Paládio	10
Opinião do orientador:.....	13
Referências	14

1. Introdução

As moléculas de porfirina são compostos orgânicos e organometálicos que são largamente encontrados na natureza, como por exemplo na clorofila, onde esta molécula é a responsável pela conversão de energia nas plantas. As porfirinas também são objetos de estudos em nanotecnologia, como por exemplo, servindo para a fabricação de MOFs (metal-organic frameworks). A 2H-TCNPP é muito interessante para fabricação de MOFs, pois possui uma forte absorção em torno de 450 nm que possibilita aplicações em células solares orgânicas. Sua terminação CN é responsável pela coordenação molecular, que é o objeto de estudo deste projeto.

As moléculas de 2H-TCNPP possuem pouco material literário e sabe-se que estas moléculas possuem um alto grau de coordenação molecular pelo fato de terem terminações ciano, porém não há ainda uma total compreensão do fator responsável pela coordenação, se são as terminações ciano ou se são átomos de metal que realizam este papel. Em porfirinas sem o radical ciano –CN, como a 2H-TPP (tetra-fenil-porfirina) não ocorre a formação de nanofios, o que indicaria que as terminações –CN são as responsáveis pela coordenação, porém também se sabe que sobre um substrato de Ag(111), as moléculas de 2H-TCNPP não coordenam.

Neste projeto, pretende-se provar que a formação de nanofios ocorre devido à interação das moléculas com átomos de metal, mais especificamente átomos de Fe ou Cu e também de analisar o comportamento destas moléculas na presença de Pd variando a temperatura da amostra de forma precisa, para uma análise da evolução do sistema com o aumento da temperatura. A hipótese a ser provada é que estes átomos de metal se ligam às extremidades da molécula realizando assim a coordenação entre duas moléculas de 2H-TCNPP. Esta captura de átomos de metal pela molécula ocorre à temperatura ambiente (RT), diferentemente das moléculas de 2H-TPP, que só capturam estes átomos à temperaturas mais elevadas, portanto, acredita-se que o radical –CN tem um papel muito importante na formação de nanofios moleculares, devido à sua reatividade.

Para tanto, pretendemos entender através da microscopia de tunelamento de elétrons (STM) como a formação de nanofios ocorre sobre o substrato com a adsorção dos átomos de Fe em um regime de submonocamada e analisar estatisticamente o

aumento das moléculas coordenadas com relação as amostras contendo apenas as moléculas de 2H-TCNPP e contendo as moléculas juntamente com átomos de Fe ou Pd. Outra análise que será realizada é a do ponto de vista químico da amostra, através de dados de XPS, buscando a presença de espécies químicas de Fe ou Pd ligadas à átomos de nitrogênio, que estão presentes nas extremidades da molécula e com isso provaríamos que os átomos de metal são responsáveis pela coordenação molecular.

Ao final do projeto pretendemos obter uma melhor compreensão de como estas moléculas se coordenam à RT, se é devido apenas à interação intermolecular ou se a hipótese citada acima é a explicação da formação destes nanofios e com isso adicionar mais informações e dados à comunidade científica, já que a 2H-TCNPP possui pouco material literário. Outro resultado a ser obtido é o do comportamento destas moléculas com o aumento da temperatura, variando a mesma de maneira controlada e precisa.

2. Resumo das atividades

Para uma compreensão adequada das técnicas utilizadas para o estudo da formação de nanofios moleculares, o primeiro passo a se seguir foi ler e estudar todos os tópicos necessários para ter o total entendimento sobre os experimentos realizados e também sobre os aspectos técnicos e teóricos de tal experiência. Para tanto, foi analisado o funcionamento do microscópio de corrente de tunelamento STM¹ e da espectroscopia de elétrons excitados por raios X (XPS).

2.1 Aspectos técnicos e teóricos

A microscopia de tunelamento de elétrons (STM) funciona com base em um efeito quântico, o efeito túnel. O funcionamento do microscópio é baseado na aplicação de uma diferença de potencial (U_t) entre a ponta metálica do microscópio e a amostra onde, devido ao efeito túnel, elétrons são capazes de ultrapassar pela barreira de potencial produzindo uma corrente de tunelamento (I_t). A ponta metálica está localizada na intersecção de três hastes piezoelétricas, com isso, trabalhando com a corrente de tunelamento constante a ponta irá alterar a sua posição vertical (altura com relação à superfície da amostra) para manter a corrente constante durante a varredura em x-y.

Portanto é medido o contorno da superfície, obtendo as imagens topográficas do que está sobre ela.

Já a espectroscopia de elétrons excitados por raios X (XPS) também funciona com base na mecânica quântica. Fótons com comprimentos de onda na região do raio X ao incidirem a superfície da amostra podem ser absorvidos pelo efeito fotoelétrico e um elétron por fóton absorvido é ejetado com uma energia cinética específica dada pela diferença entre a energia do fóton e a energia de ligação do elétron ao átomo. Estes elétrons são direcionados a um analisador de energia que permite discriminar os elétrons com diferentes energias cinéticas e portanto identificar os diferentes níveis eletrônicos, elementos e estados de ligação destes na amostra.

2.2 Preparação da superfície e deposição das moléculas

Para preparar a amostra para análise foi utilizado *sputtering* de Argônio para retirar elementos localizados sobre a superfície (limpeza da superfície). Utilizou-se também um manipulador com a capacidade de aquecimento e resfriamento e de evaporadoras para realizar a adsorção das moléculas de Tetra-Fenil-Ciano-Porfirinas (2H-TCNPP) e de átomos de ferro (Fe) e paládio (Pd).

Para a preparação da superfície foram feitos ciclos de *sputtering* e de aquecimento através do manipulador. Estes ciclos consistem em uma hora de *sputtering* com íons de argônio acelerados à energia típica de 1200 eV e uma corrente de íons na amostra de aproximadamente $1.5\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Em seguida era feito o aquecimento da amostra até cerca de 540 °C durante 20 minutos, com o resfriamento até a temperatura ambiente a uma taxa de aproximadamente 0.5 °C/s. Geralmente eram realizados dois ciclos para obter uma superfície ideal para análise. Uma dificuldade encontrada durante as imagens de STM foi o fato da superfície estar muito facetada, com terraços muito curtos. Para resolver este problema foram feitos ciclos de *sputtering* descentralizando a amostra, aplicando o gás nas laterais, no topo, na parte inferior e também no centro. Após alguns ciclos deste procedimento, foram obtidos terraços maiores para a análise das moléculas.

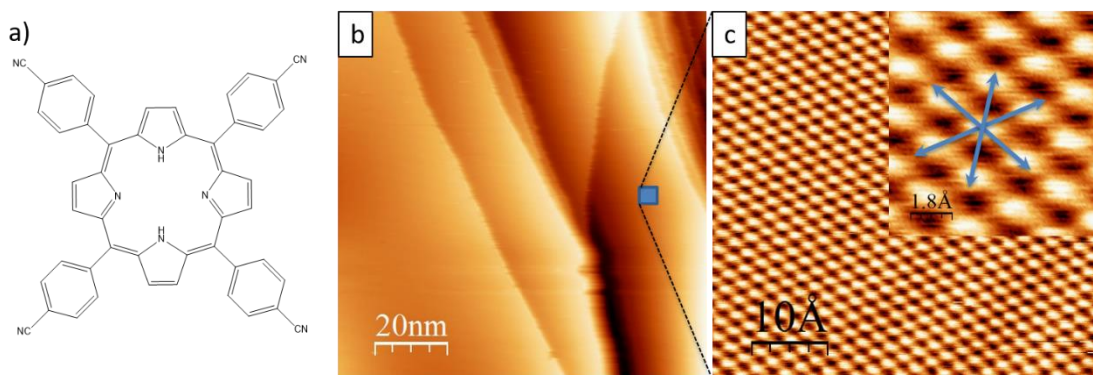


Figura 1: (a) Estrutura molecular de 2H-TCNPP. (b) Superfície limpa de Cu(111), mostrando alguns terraços da amostra. (c) Zoom de 5x5 nm da amostra de Cu(111) mostrando a resolução atômica assim como as três direções preferencias da superfície desta amostra.

A evaporação das moléculas de 2H-TCNPP se deu por meio de uma evaporadora tipo célula de Knudsen. Como o objetivo é analisar a formação de nanofios desta molécula de porfirina utilizamos coberturas onde era possível distinguir moléculas livres de moléculas que estão coordenadas. Esta cobertura era de tipicamente 150 a 200 moléculas em uma área típica de 900 nm².

3. Medidas de XPS e STM

Para investigarmos o comportamento das moléculas e a influência sobre estas quando evaporávamos átomos de ferro sobre estas, realizamos medidas de STM à temperatura ambiente (RT).

Logo no início da pesquisa foram medidas imagens com alta resolução que parecem indicar que os átomos de Fe realmente realizam o trabalho de coordenação, como mostrado na Figura 2(a).

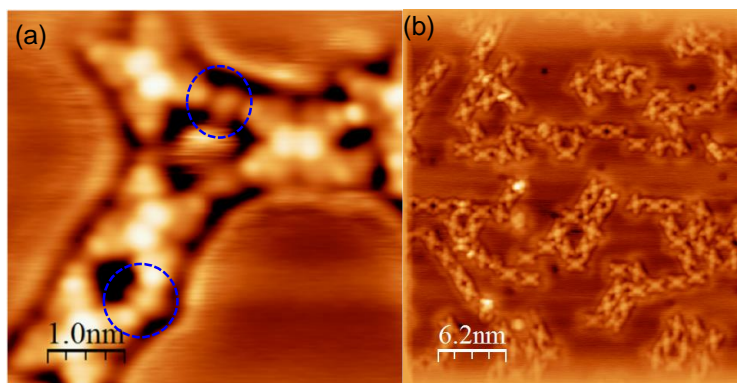


Figura 2: (a) Moléculas de 2H-TCNPP coordenadas após a adsorção de átomos de Fe à temperatura ambiente. Os detalhes das circunferências pontilhadas mostram o que aparenta ser um átomo de Fe mediando a coordenação entre as moléculas. (b) Imagem mostrando a formação de alguns nanofios moleculares de 2H-TCNPP após a deposição de Fe.

As amostras da figura 2 foram preparadas à RT, evaporando-se cerca de 0,15 moléculas de 2H-TCNPP por nm^2 e os átomos de ferro foram evaporados na forma de submonocamada, pois não há interesse em criar grandes ilhas de ferro na amostra.

A Figura 2(b) mostra a formação de alguns nanofios moleculares, porém não muito longos e também em pouca quantidade. Na tentativa de analisar o papel do ferro na coordenação, foi feita uma terceira evaporação de átomos de Fe na mesma amostra da Figura 2(b) durante 5 minutos com um fluxo de 1.2 nA à temperatura ambiente.

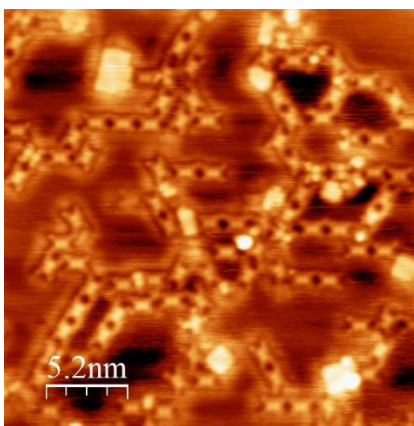


Figura 3: Moléculas coordenadas após 3 evaporações de Fe, o tempo total das evaporações foi de 7 minutos. É possível ver os nanofios assim como algumas ilhas de átomos de Fe, que são as regiões com brilho mais intenso na imagem.

Pela Figura 3 em comparação com a Figura 2(b) há um aumento na quantidade de nanofios assim como um aumento no seu tamanho o que nos levaria à conclusão de que o ferro é o agente mediador da coordenação das moléculas, porém durante as

medidas este aumento de nanofios varia conforme as diferentes regiões analisadas, sendo que em algumas regiões este aumento não é verificado. Com isso foi iniciado um trabalho de estatística sobre o número de moléculas coordenadas antes e após a deposição de ferro.

4. Estatística e Resultados sobre o Fe

Como dito anteriormente, para entender melhor se a formação dos nanofios ocorre devido aos átomos de Fe adsorvidos no substrato ou não, sendo então devido à propriedades químicas da molécula ou/e do substrato (Cu(111)), é preciso realizar uma análise estatística do aumento de moléculas ligadas, formando nanofios, com a deposição de Fe e sem a presença do mesmo.

Com isso, foi realizado um trabalho estatístico em imagens de STM, onde algumas delas possuíam átomos de Fe adsorvidos e outras não possuíam, tendo apenas as moléculas de 2H-TCNPP sob o substrato de cobre. Nas imagens, os parâmetros de evaporação das moléculas foram mantidos aproximadamente constantes, tanto na presença como na ausência de Fe, a fim de manter a cobertura molecular invariante. Com a mesma cobertura nas diferentes amostras, é possível realizar uma contagem de moléculas desconsiderando o fato de que quanto mais moléculas a probabilidade de formação de nanofios é maior, sendo assim, a análise estatística poderá dar indícios de que o Fe media a coordenação ou não.

Além disso, através das coordenadas cartesianas das imagens, foi tomado o cuidado de não realizar a contagem em regiões iguais ou com alguma intersecção, para a garantia de que estejam sendo contadas moléculas de regiões distintas. Para uma boa análise, também foi realizada a contagem em diversas regiões ao longo da amostra, para garantir uma estatística da amostra por completo.

Após uma análise detalhada de uma série de imagens chegou-se à conclusão de que os átomos de Fe não possuem um papel tão significativo na coordenação das moléculas, pois embora tenhamos visto um aumento dos nanofios após a presença do Fe, este aumento só é verificado em uma parte da amostra. O aumento apresentado na Figura 3 se deve mais pelo fato do aumento da temperatura da superfície ao evaporarmos os átomos de Fe do que pela presença dos átomos de metal. Outro fator que aumenta a

quantidade de nanofios é a evaporação das moléculas logo após o aquecimento da amostra para a reconstrução da superfície, que faz parte da preparação do cristal para análise, pois dessa forma, a superfície e a atmosfera ao redor dela está a uma temperatura mais elevada, e conseqüentemente as moléculas absorvem essa energia e ganham mobilidade, aumentando assim as colisões efetivas e conseqüentemente a formação de nanofios. Com isso conclui-se que os átomos de Fe não possuem um papel tão importante na formação dos nanofios, ele pode participar da mediação das ligações intermoleculares como mostrado na Figura 2(a), porém o aumento da quantidade e do tamanho dos nanofios não é causado pela presença do Fe.

5. Comportamento molecular como função da temperatura na presença de Paládio

Nas últimas semanas, foram realizados experimentos com átomos de paládio. Nestes experimentos foi realizada a evaporação das moléculas de 2H-TCNPP e em seguida a evaporação do Pd. Em seguida foram realizados aquecimentos da amostra à diferentes temperatura durante diferentes intervalos de tempo para observar a evolução das moléculas com a variação da temperatura na presença de paládio. Após cada aquecimento foram coletadas imagens para a realização de outra análise estatística.

Ao todo foram realizados 7 aquecimentos da mesma amostra. A estratégia de aquecimento consistiu de aquecer a amostra à 77°C (350K) durante 10 minutos, 20 minutos e 30 minutos, realizando o mesmo ciclo para a temperatura de 127°C (400K) e por fim um aquecimento à 177°C (450K) durante 10 minutos. Após cada aquecimento foram coletadas imagens da amostra.

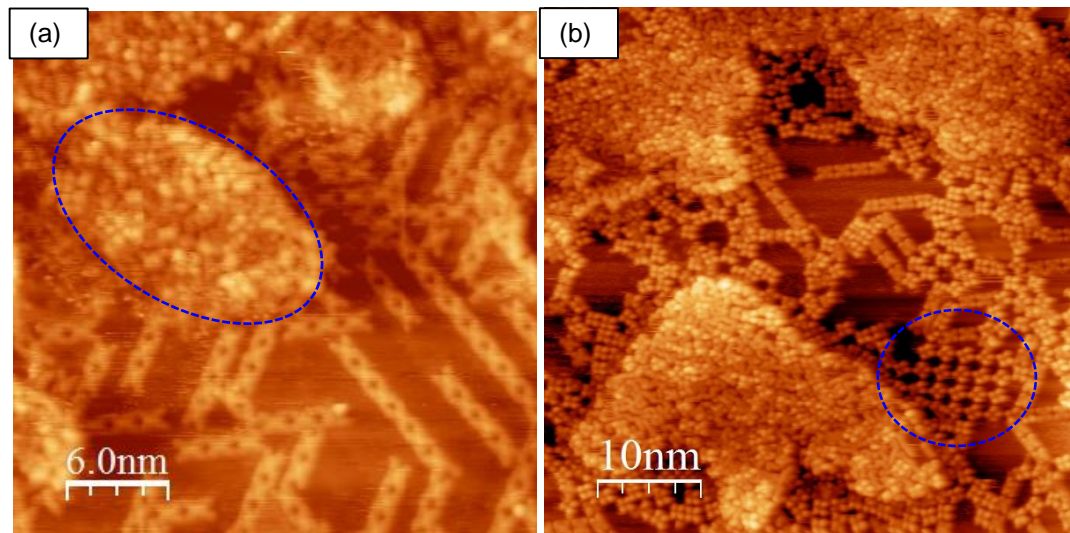


Figura 4: (a) Imagem STM de 30x30 nm mostrando grandes e inúmeros nanofios de moléculas de 2H-TCNPP sobre Cu(111) após aquecimento da amostra à 77°C durante 30 minutos, revelando o importante papel da temperatura na coordenação molecular. Destacado em azul, temos moléculas sobre o paládio que foi adsorvido na superfície; (b) Imagem de STM de 50x50 nm da mesma amostra aquecida à 127°C durante 10 minutos. Destacado em azul, há uma rede de coordenação molecular cujas moléculas apresentam uma conformação diferente das vistas quando as mesmas estão formando nanofios.

Na figura 4(a) é evidente o aumento dos nanofios, tanto em tamanho como em quantidade, se compararmos com a imagem da figura 5(a), coletada à temperatura ambiente (RT), já que na figura 5(a) as moléculas estão quase em sua totalidade não coordenadas e as poucas que estão ligadas possuem um tamanho muito pequeno.

Temos destacado em azul na figura 4(a) uma região da amostra onde temos moléculas sobre o paládio que foi adsorvido. Analisando as imagens, é possível ver que as moléculas não formam nenhum tipo de coordenação e possuem uma conformação diferente daquela vista sobre o cobre na figura 4(a), sobre o Pd a molécula possui 4 pontos de maior densidade eletrônica. Com o aumento da temperatura as moléculas sobre o cobre vão adquirindo esta conformação, como na figura 4(b).

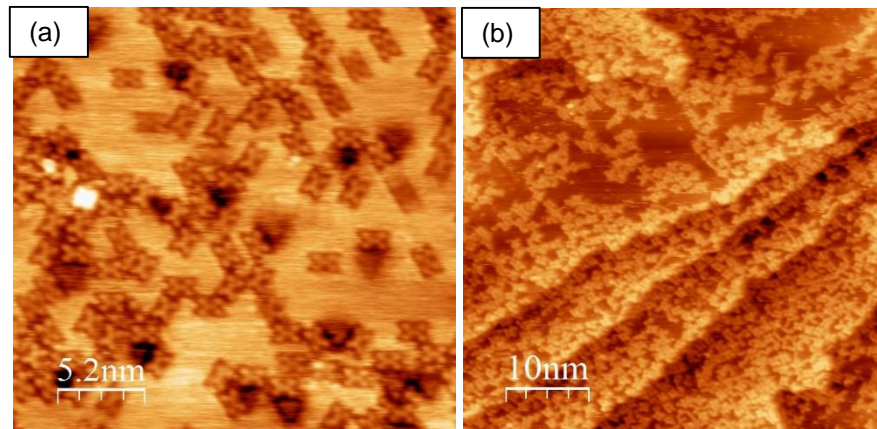


Figura 5: (a) Moléculas de 2H-TCNPP sobre Cu(111) à temperatura ambiente sem a presença de Fe, mostrando poucas moléculas ligadas; (b) Amostra no último estágio de aquecimento de 177°C durante 10 minutos, revelando a degradação molecular.

O aumento da formação de nanofios com a temperatura já era esperado e também já é muito conhecido na literatura de vários sistemas semelhantes. Uma explicação para o aumento é a de que as moléculas absorvem energia com o aumento da temperatura e ganham movimento sobre o substrato, com isso a probabilidade de ocorrerem colisões entre elas é maior, o que aumenta o número de nanofios e o seu tamanho.

Na figura 4(b), temos destacado em azul, uma rede de coordenação molecular na qual acreditamos que só ocorra devido à presença do paládio na superfície. Além disso nesta rede é possível ver que as moléculas possuem uma conformação diferente das outras imagens sem a presença de Pd. Nesta conformação a molécula apresenta 4 pontos de maior densidade eletrônica, como dito anteriormente. Acreditamos que esta conformação pode ser devido ao paládio da superfície, porém para afirmarmos com maior propriedade iremos realizar o mesmo experimento de variação da temperatura apenas com as moléculas sobre a superfície, pois esta conformação pode vir a ser fruto do fornecimento de energia para o sistema e não da presença do metal.

Após um limiar de temperatura, as moléculas começam a se degradar devido a energia fornecida ao sistema ser muito alta, o que acaba destruindo as ligações intramoleculares e conseqüentemente a molécula como um todo como mostrado na figura 5(b), onde ainda é possível ver as moléculas, porém totalmente degradadas e sem nenhuma ordenação sobre a superfície.

Portanto nas próximas semanas pretendemos obter os dados referentes às moléculas apenas sobre o Cu(111) para podermos concluir se a rede de coordenação e a conformação da molécula, mostradas na figura 4(b), são realmente consequências da presença de átomos de Pd ou se são apenas oriundas do aumento da temperatura e então finalizarmos o projeto.

Opinião do orientador:

O Sr. Alisson é um aluno extremamente dedicado, inteligente e participativo. Durante o projeto mostrou grande interesse para interagir com diferentes alunos do grupo e com colaboradores externos da Alemanha e do Equador. Os resultados obtidos por ele em colaboração são excelentes e certamente poderão propiciar um bom artigo científico. Não tenho dúvidas que os objetivos do projeto foram não somente atingidos como superados.

Referências

¹C. Julian Chen, Introduction to Scanning Tunnelling Microscopy, Oxford (1993).

Shadi Passam Fatayer (2014), Tailoring nanostructures of tetraphenyl porphyrins and phthalocyanines on metallic surfaces.

Handbook of Porphyrin Science (Volumes 1 – 5) With Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine. Edited by: Karl M Kadish (*University of Houston, USA*), Edited by: Kevin M Smith (*Louisiana State University, USA*), Edited by: Roger Guilard (*Université de Bourgogne, France*). World Scientific.

Willi Auwärter, et al. Porphyrins at interfaces. Nature Chemistry Rev. 7, 10.1038/NCHEM.2159 (2015).

Yang Li, et al. Coordination and Metalation Bifunctionality of Cu with 5,10,15,20-Tetra(4-pyridyl)porphyrin: Toward a Mixed-Valence Two Dimensional Coordination Network. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 6401–6408.

Porphyrin. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Porphyrin>. Acessado em: 11/04/2017.