

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E CONFORMACIONAIS DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS ASSOCIADAS COM O GRAFENO POROSO SOBRE SUPERFÍCIES DE PRATA

Bruno Indrigo dos Santos(IC), Gustavo Brunetto e Douglas S. Galvão

DFA – IFGW / UNICAMP

Palavras-chave: Grafeno Poroso, Simulação, Nanotecnologia



Introdução

Avanços nas técnicas experimentais de microscopia de STM:

- Manipulação de moléculas orgânicas grandes sobre superfícies sólidas[1-4]

O aumento do interesse nesses sistemas se dá por várias razões [1]:

- auto-organização em escala molecular
- Possibilidade da construção de nanoestruturas de forma *bottom-up* (Figura 1)
- Larga classe de possíveis aplicações tecnológicas
- Reconstrução com chiralidade específica de superfícies metálicas induzidas por moléculas orgânicas

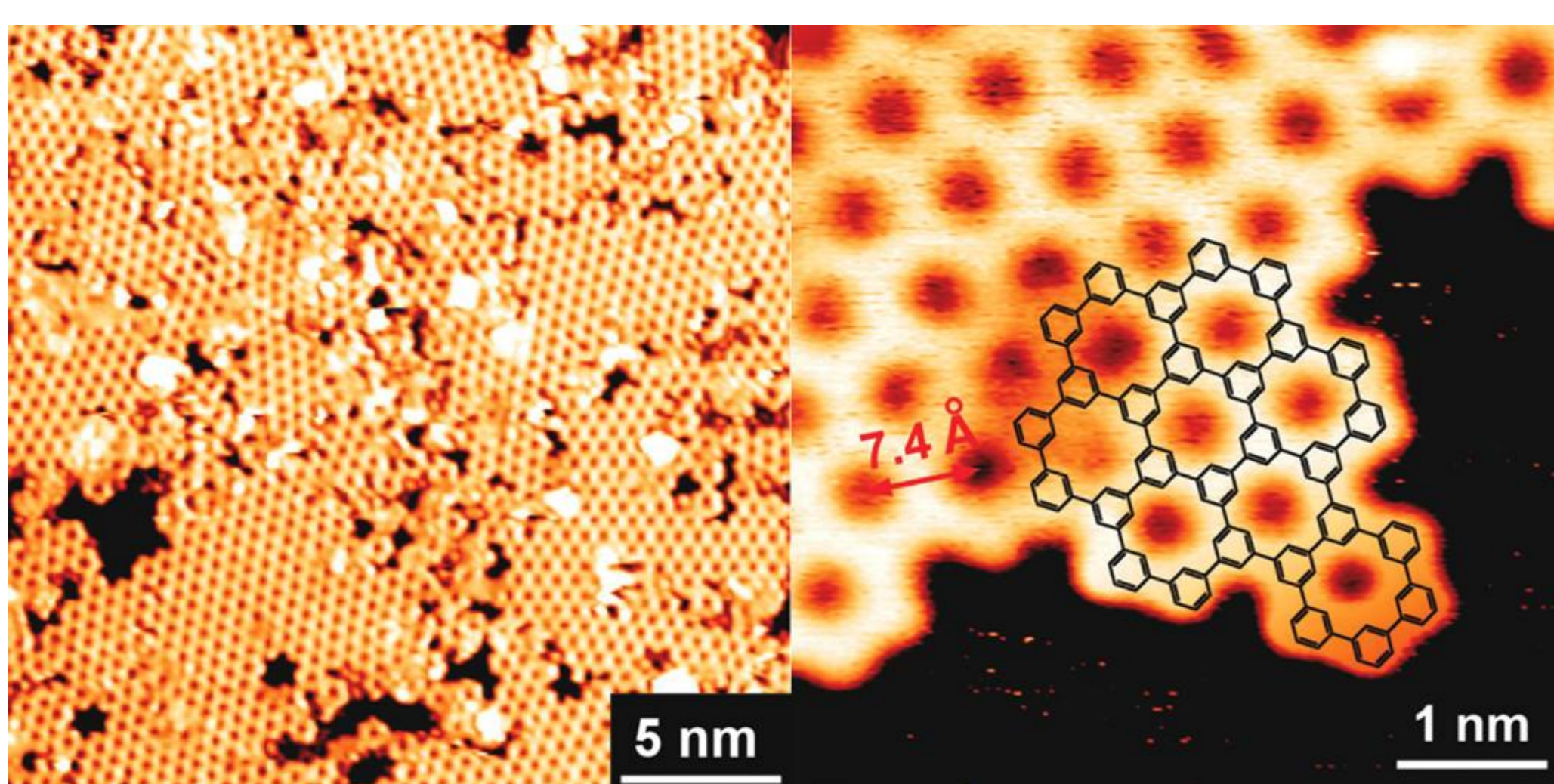


Figura 1 – Grafeno Poroso sobre Ag(111) (experimental)

Objetivos

Estudar, utilizando técnicas de simulação computacional, propriedades estruturais e dinâmicas da molécula ciclohexa-m-fenileno (CHP) formadora do Grafeno Poroso, isolada e depositada sobre superfícies de prata, buscando compreender o mecanismo de formação do Poroso.

Metodologia

Para descrever as propriedades físicas, utilizamos cálculos clássicos de mecânica molecular. As simulações foram feitas com o campo de força CHARMM [5], disponível no programa NAMD [6].

Os resultados testes obtidos com o CHARMM se mostraram compatíveis com os obtidos com o campo de força universal [7,8] já amplamente utilizado pelo grupo.

- Construção do modelo molecular da molécula (CHP) (Figura 2);
- Otimização geométrica da molécula isolada (no vácuo) a fim de se determinar suas conformações de menor energia (mais estáveis);
- Deposição da molécula sobre uma das superfícies de prata Ag (111) e (110) e
- Buscou-se a posição de maior estabilidade da molécula em cima da superfície.

Dada esta posição de menor energia, fixamos a molécula impedindo que ela mudasse de conformação e de altura em relação à superfície e fizemos uma “leitura da superfície”. Verificamos também as barreiras energéticas para a passagem pelo poro de 3 formações (He, CO e O₂) para aplicação de “peneira atômica”. [9,10]

Resultados

A partir da otimização do CHP isolado, obtivemos sua conformação de maior estabilidade (Figura 2). A molécula não possui um formato plano quando minimizada, os anéis formadores ficam alternados (Figura 2A). Observamos o “achatamento” da molécula ao ser depositada sobre a superfície de prata.

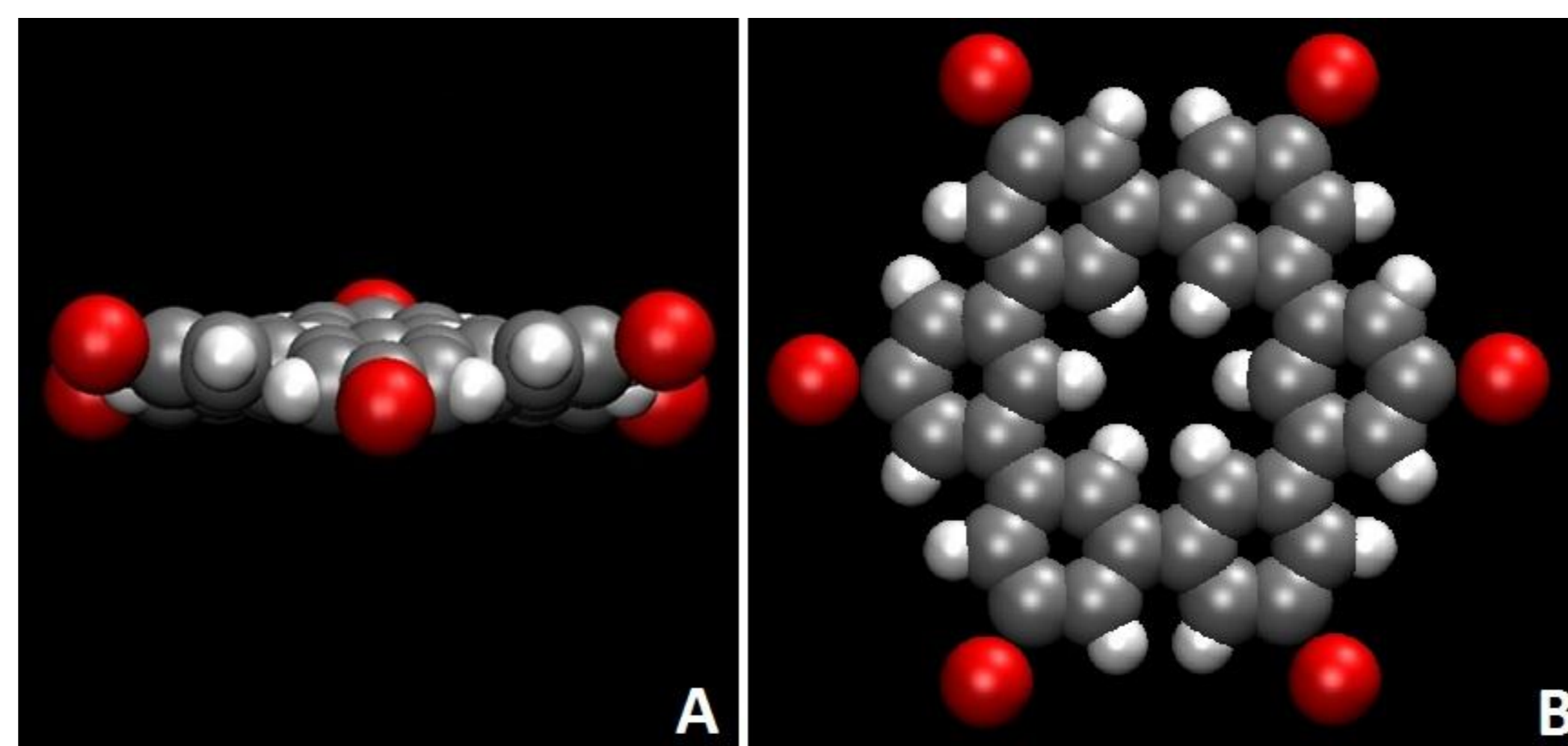


Figura 2 – Conformação estável do CHP. A) Lateral; B) Superior.

Fazendo a translação da molécula sobre a superfície Ag (111) e (110), tem-se os perfis de energia da Figura 3.

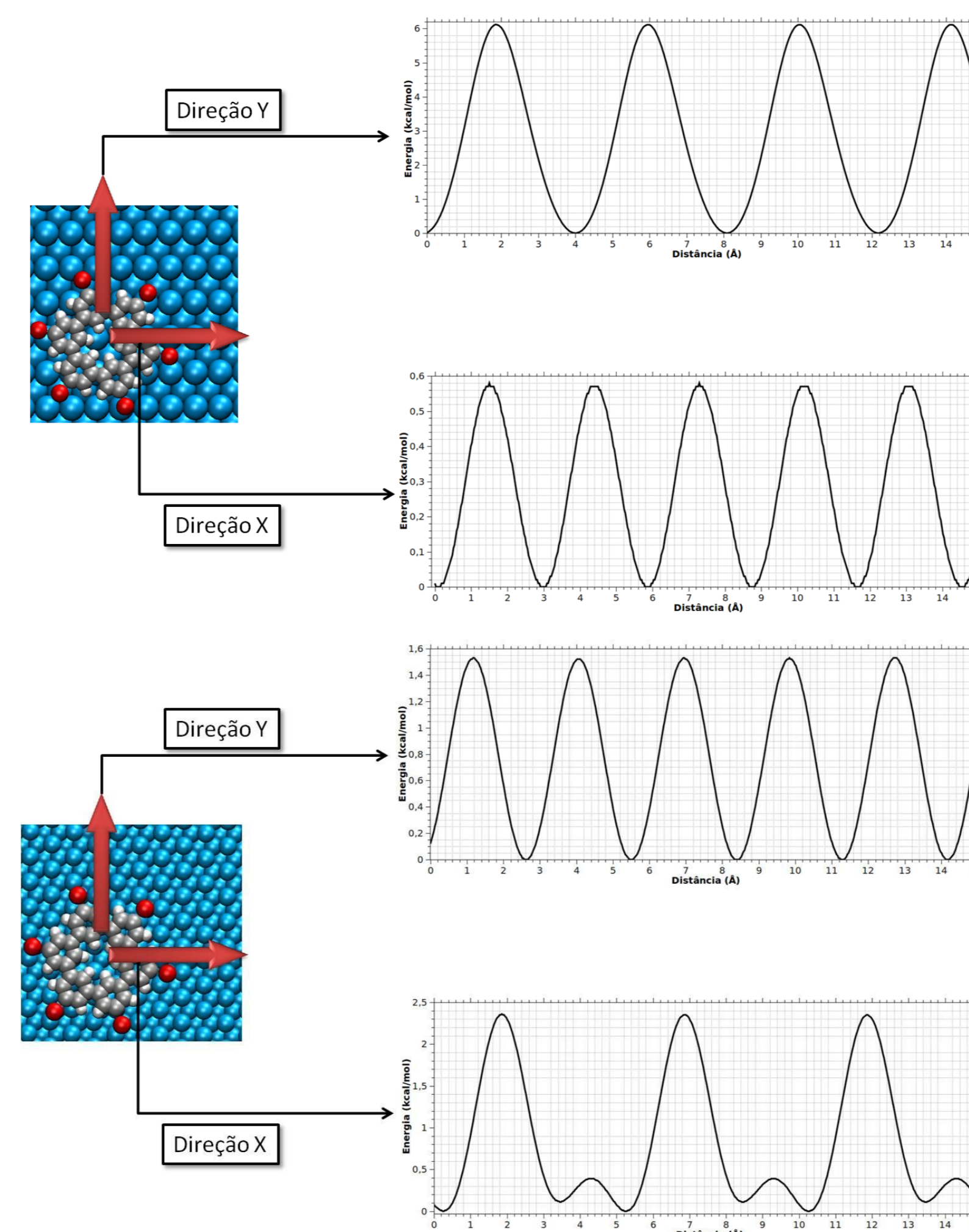


Figura 3 – Perfis de translação para Ag(110) e Ag(111).

A partir do gráfico tem-se:

- A superfície (111) é a que oferece maior grau de liberdade para difusão do CHP;
- A superfície (110) forma “trilhos” que favorecem a locomoção em uma direção (Figura 4A).

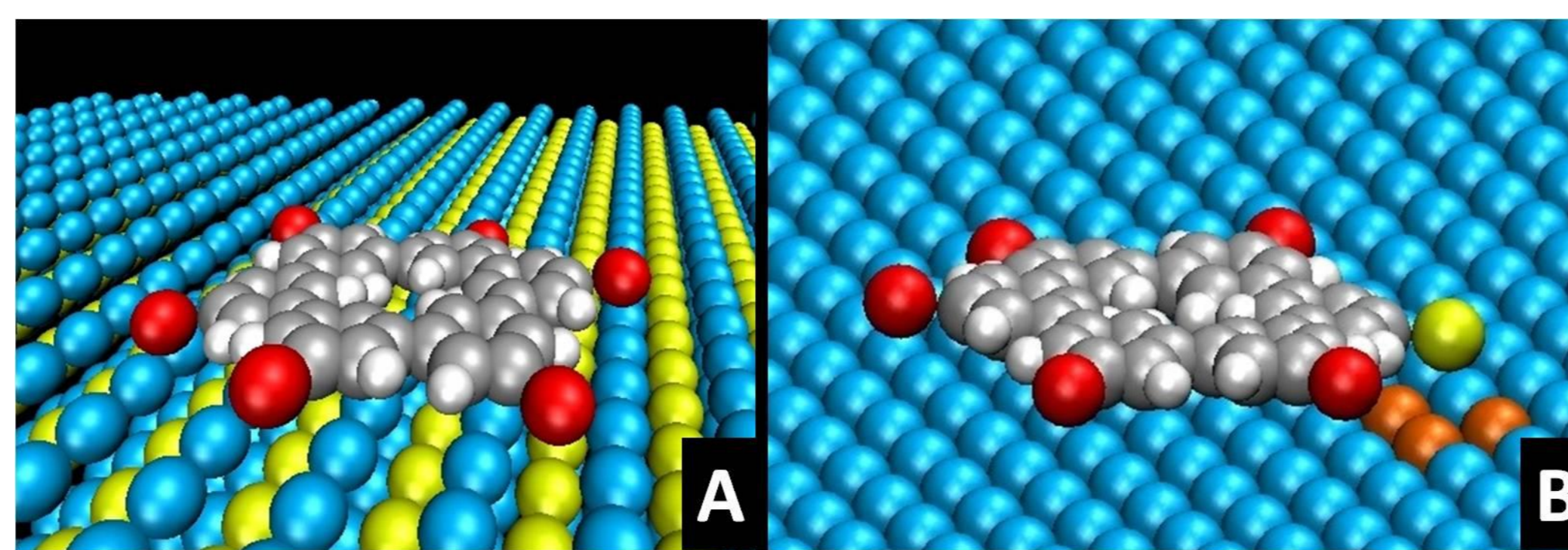


Figura 4 – Grafeno Poroso sobre prata. A) Ag (110); B) Ag (111)

Explorando a geometria de poro do CHP (Figura 5) notou-se seu efeito de “filtro” de moléculas ou átomos, existindo portanto barreiras energéticas bem definidas à passagem de cada formação pelo poro.

Abaixo temos os gráficos da passagem do He pelo CHP. A barreira energética para o CO é de 52 kcal/mol e para o O₂ de 40 kcal/mol

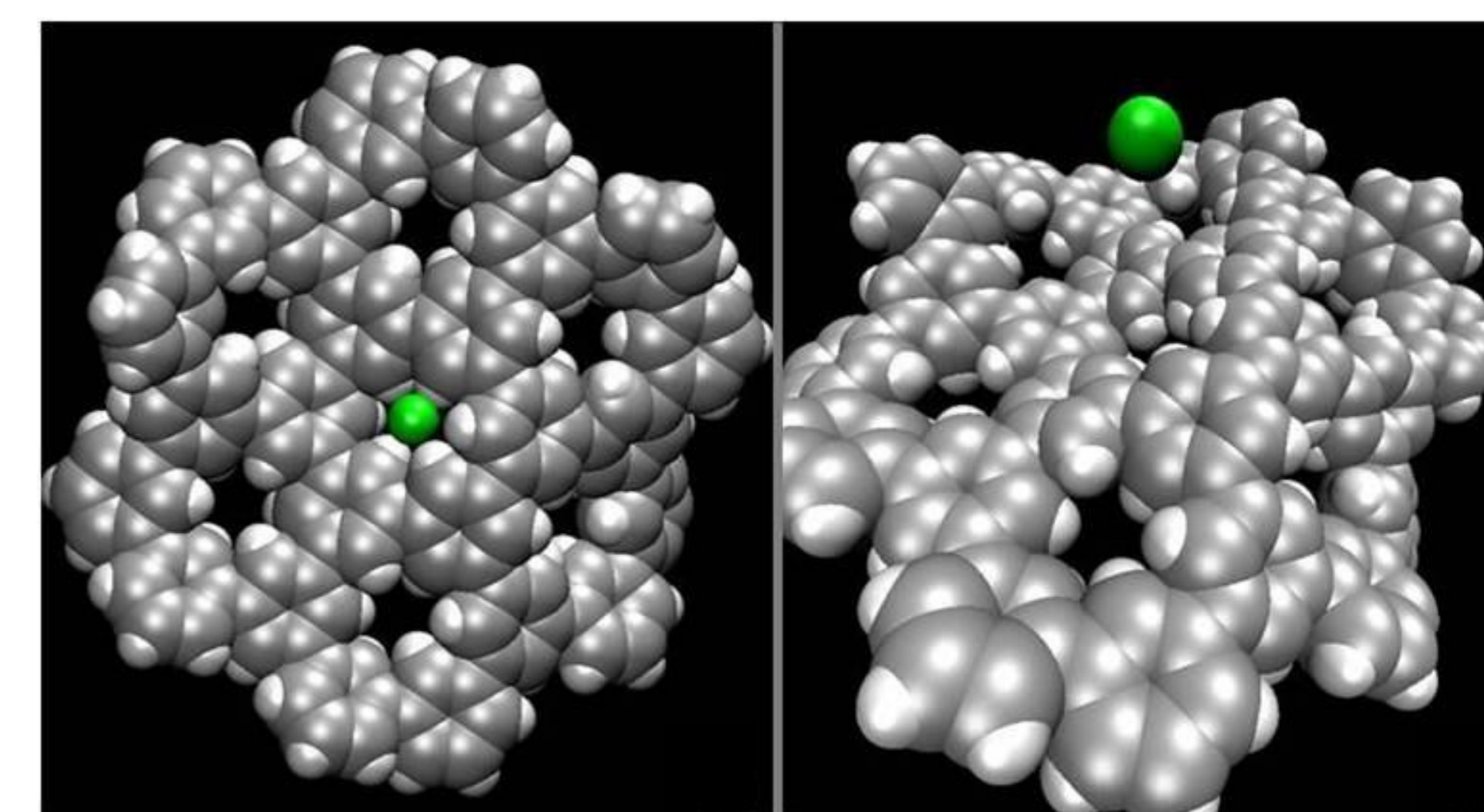


Figura 5 – Uso do CHP como filtro.

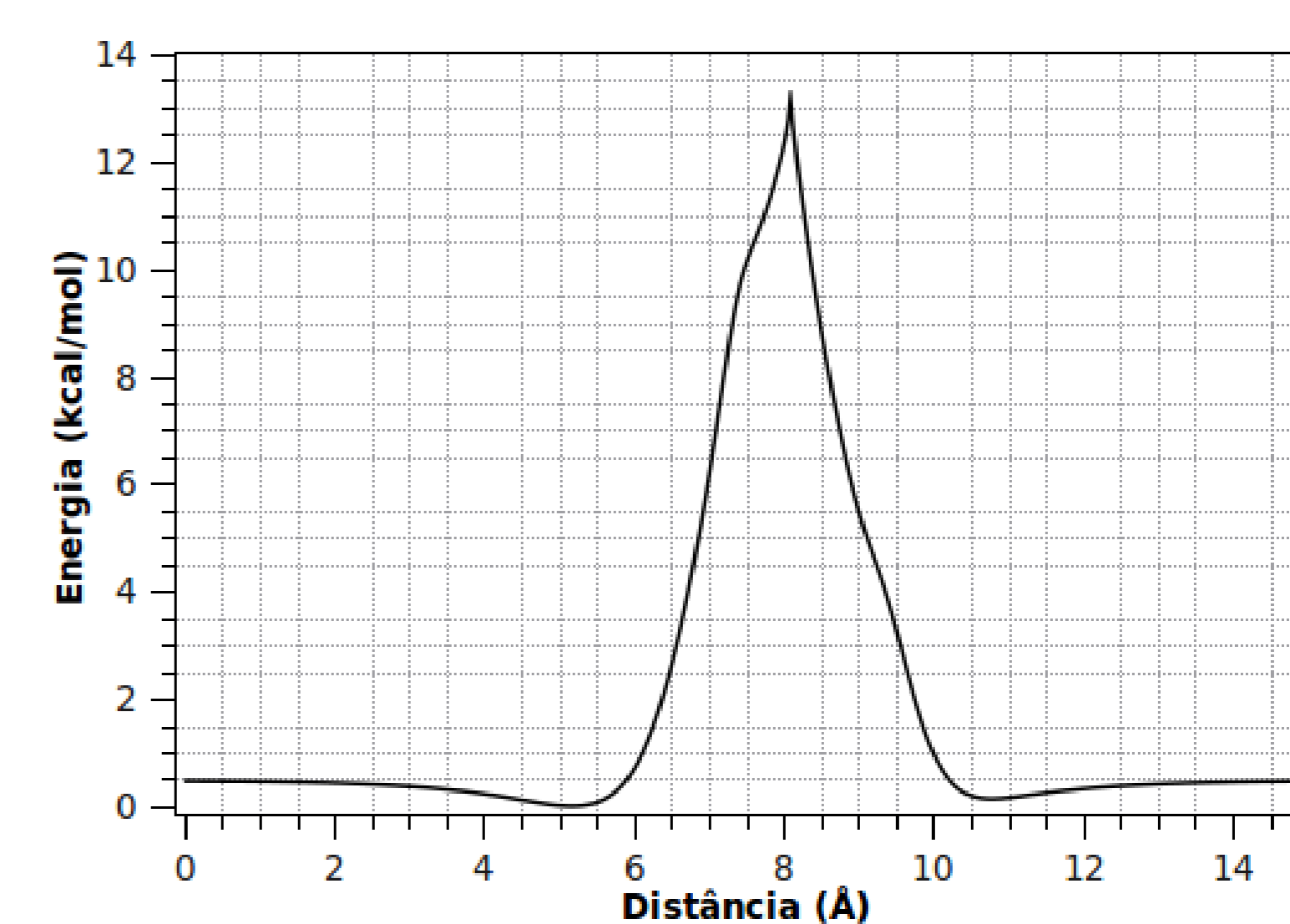


Figura 6 – Barreira energética para a passagem do He

Conclusão

- A molécula de CHP se “encaixa” na superfície de prata de modo que na direção 110 existe a menor barreira na direção dos “trilhos” e a maior na direção perpendicular;
- A superfície é importante para que os iodios se soltem do CHP e para que estes se locomovam para se ligarem.
- A superfície 111 é a mais plana e favorece o encontro entre as moléculas de CHP;
- O CHP tem potencial para ser utilizado como filtro dado que seu poro é grande o suficiente para a passagem de moléculas pequenas e apresenta barreiras energéticas com picos diferentes para cada formação que o atravessa.

Bibliografia

- [1] R. Otero, F. Rosei e F. Besenbacher, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **57**, 497 (2006).
- [2] S. M. Barlow e R. Raval, *Surf. Sci. Rep.* **50**, 201 (2003).
- [3] F. Moresco, *Phys. Rep.* **399**, 175 (2004).
- [4] F. Rosei *et al.*, *Prog. Surf. Sci.* **71**, 95 (2003).
- [5] B. R. Brooks *et al.* *Journal of Comp Chem*, (30), Julho 2009.
- [6] J. C. Phillips *et al.*, *Journal of Comp Chem* (26) Maio 2005.
- [7] J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1413 (1989).
- [8] C.J.Casewit, K.S.Colwell e A.K.Rappé, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10035(1992).
- [9] Blankenburg, S., Bieri *et al* (2010), **6**: 2266–2271
- [10] J. Schrier, *Journal of Physical Chemistry Letters*, **1**, 2284–2287 (2010).