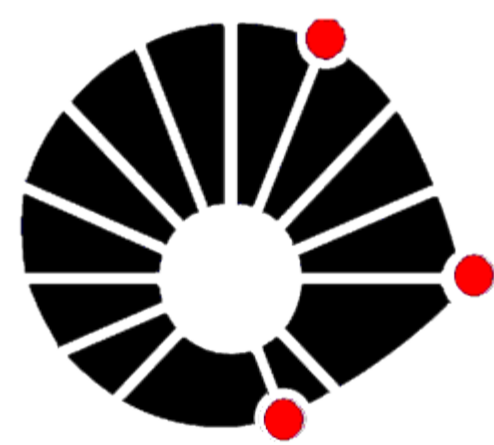


PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E CONFORMACIONAIS DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS SOBRE SUPERFÍCIES METÁLICAS

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

DFA – IFGW / UNICAMP

Palavras-chave: Lander, Simulação, Nanotecnologia



UNICAMP



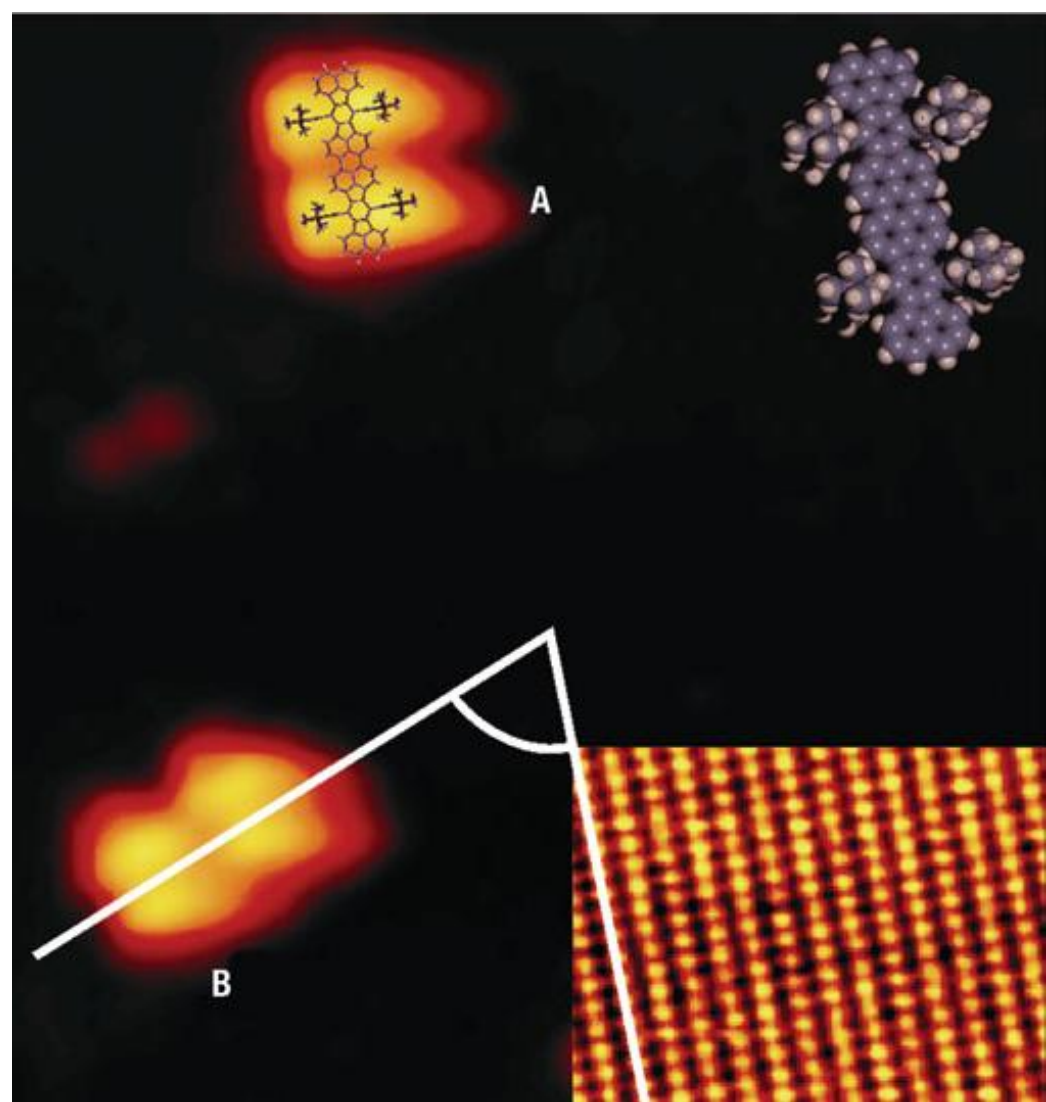
Introdução

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*
- Larga classe de possíveis aplicações tecnológicas
- Reconstrução com chiralidade específica de superfícies metálicas induzidas por moléculas orgânicas



- Primeira observação experimental do efeito chave-fechadura não biológico[5,6] (Figura 1).

➤ Orientação A

- não ocorre difusão.

➤ Orientação B

- ocorre difusão.

Figura 1 – Posições da Violet Lander sobre Cobre (experimental)

Objetivos

Estudar, utilizando técnicas de simulação computacional, propriedades estruturais e dinâmicas da molécula “Violet Landers (VL)”, isoladas e depositadas sobre superfícies de cobre, buscando compreender o mecanismo de chave-fechadura não biológico.

Metodologia

Para descrever as propriedades físicas, utilizamos cálculos clássicos de mecânica molecular. As simulações foram feitas com o campo de força universal (UFF) [7,8], disponível no programa Materials Studio e Cerius2 [9].

A partir de trabalhos anteriores[10], concluiu-se que o UFF consegue descrever bem as interações entre uma molécula orgânica e o substrato metálico.

- Construção do modelo molecular da molécula(VL) (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 cobre Cu (111), (100) 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”:

- Translação e
- Rotação sobre o cobre.

Resultados

A partir da otimização da VL isolada, obtivemos duas conformações de maior estabilidade (Figura 2). As diferenças entre as duas conformações ocorrem devido à rotação em 60 dos grupos CH_3 . Outra observação que pudemos fazer é que em ambos os casos, o “corpo” da VL permanece plano mesmo quando depositado sobre as superfícies de cobre [10].

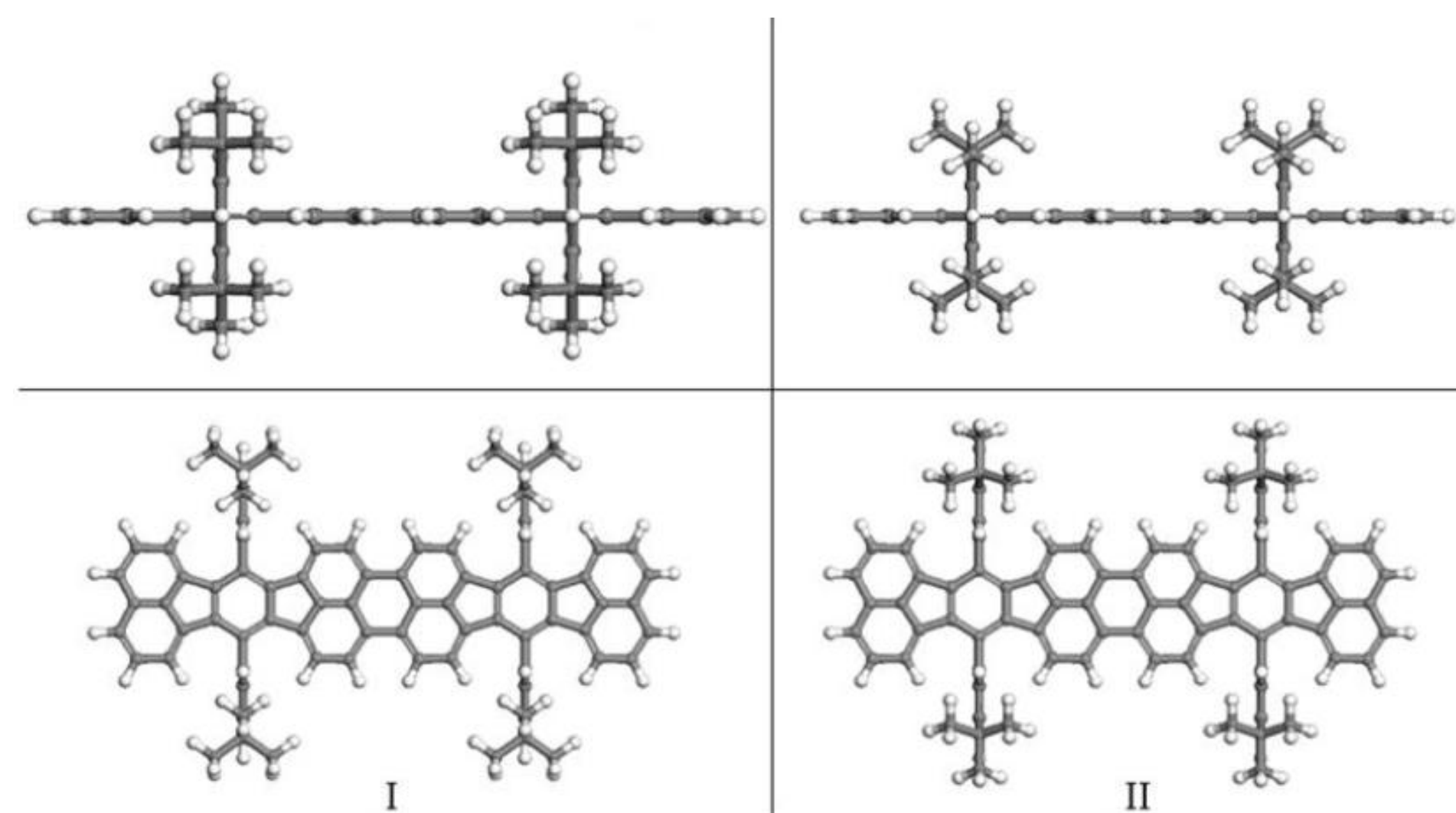


Figura 2 – Duas conformações mais estáveis da VL.

Rotacionando as duas conformações da VL sobre as diferentes superfícies de Cu (Figura. 2) obteve-se o perfil de energia da Figura 3.

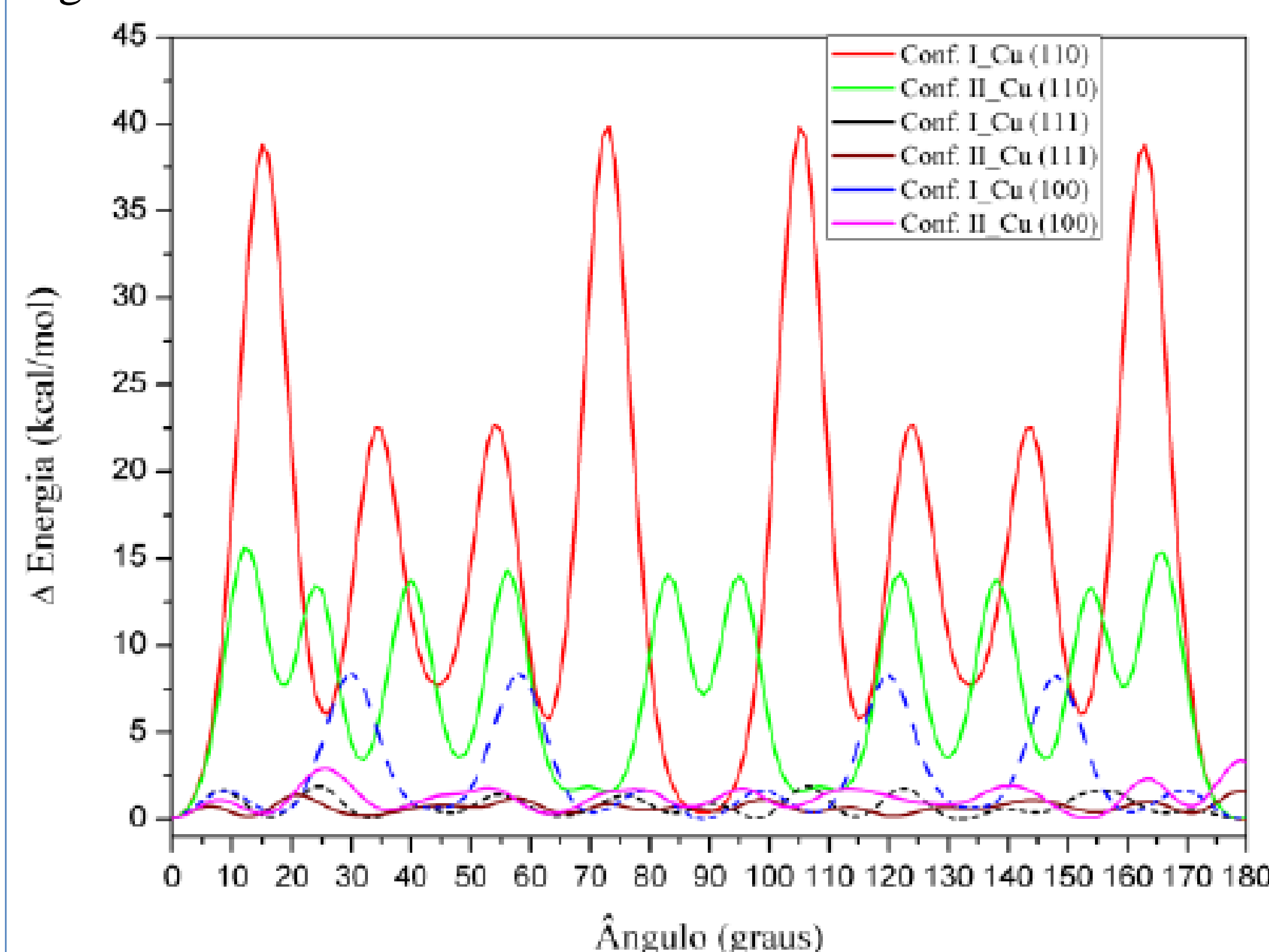


Figura 3 – Energia para rotação da VL sobre Cu.

A partir do gráfico tem-se:

- A Conformação II sobre Cu (111) é a que oferece menor dificuldade para ser rotacionada ~1 kcal/mol.
- A conformação I sobre Cu (110) por sua vez possui a maior variação de energia com picos de ~40 kcal/mol rotacionada de 15, 73, 105 e 163 em relação à sua posição inicial

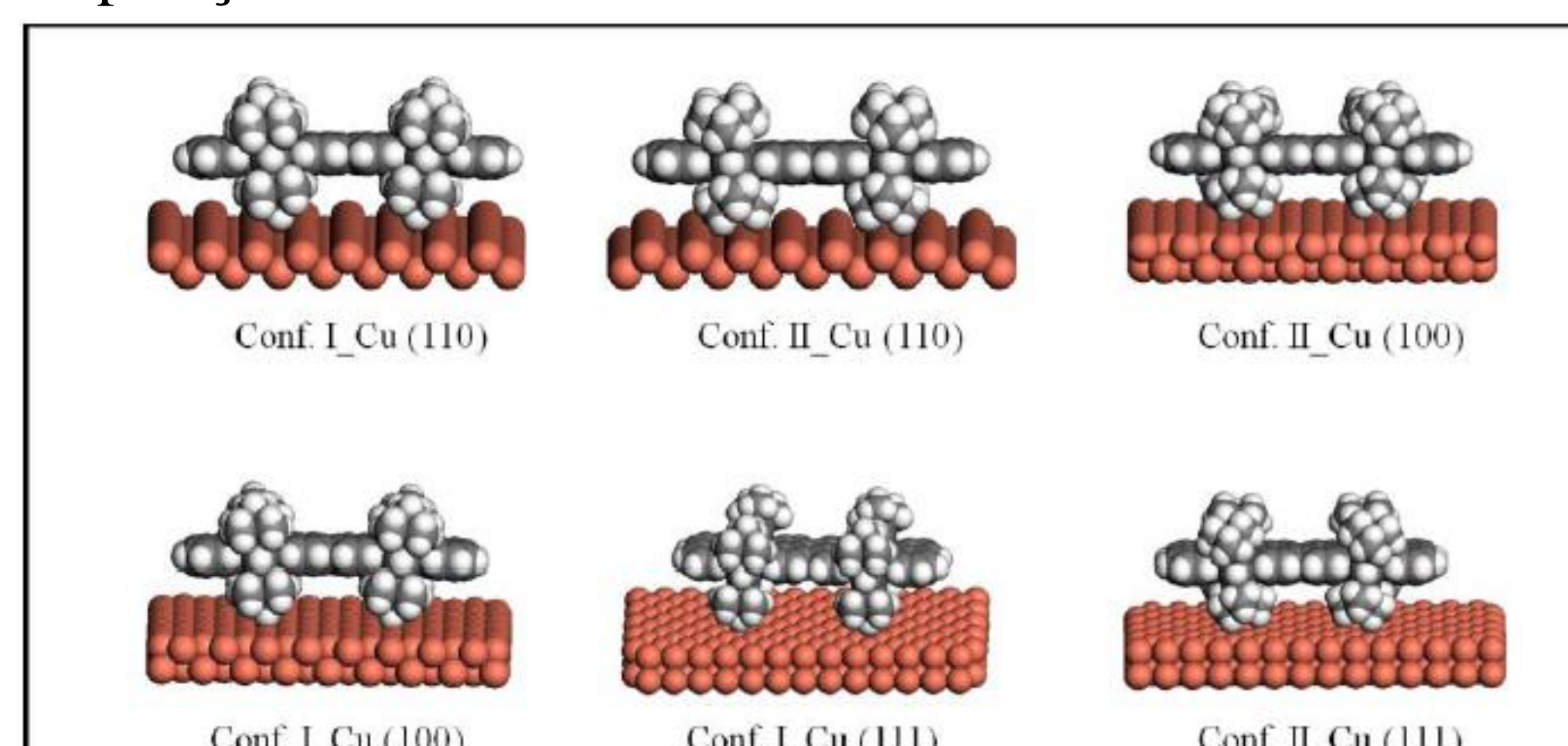


Figura 4 – VL sobre diferentes superfícies de Cu.

Essa maior barreira de energia para a conformação I se deve à quantidade de átomos de hidrogênio (4 no total) que ficam em contato com a superfície frente aos 8 hidrogênios da conformação II e isso faz com que na conformação I a molécula se “encaixe” melhor na superfície.

Abaixo temos os gráficos da translação da VL sobre a superfície de Cu (110)

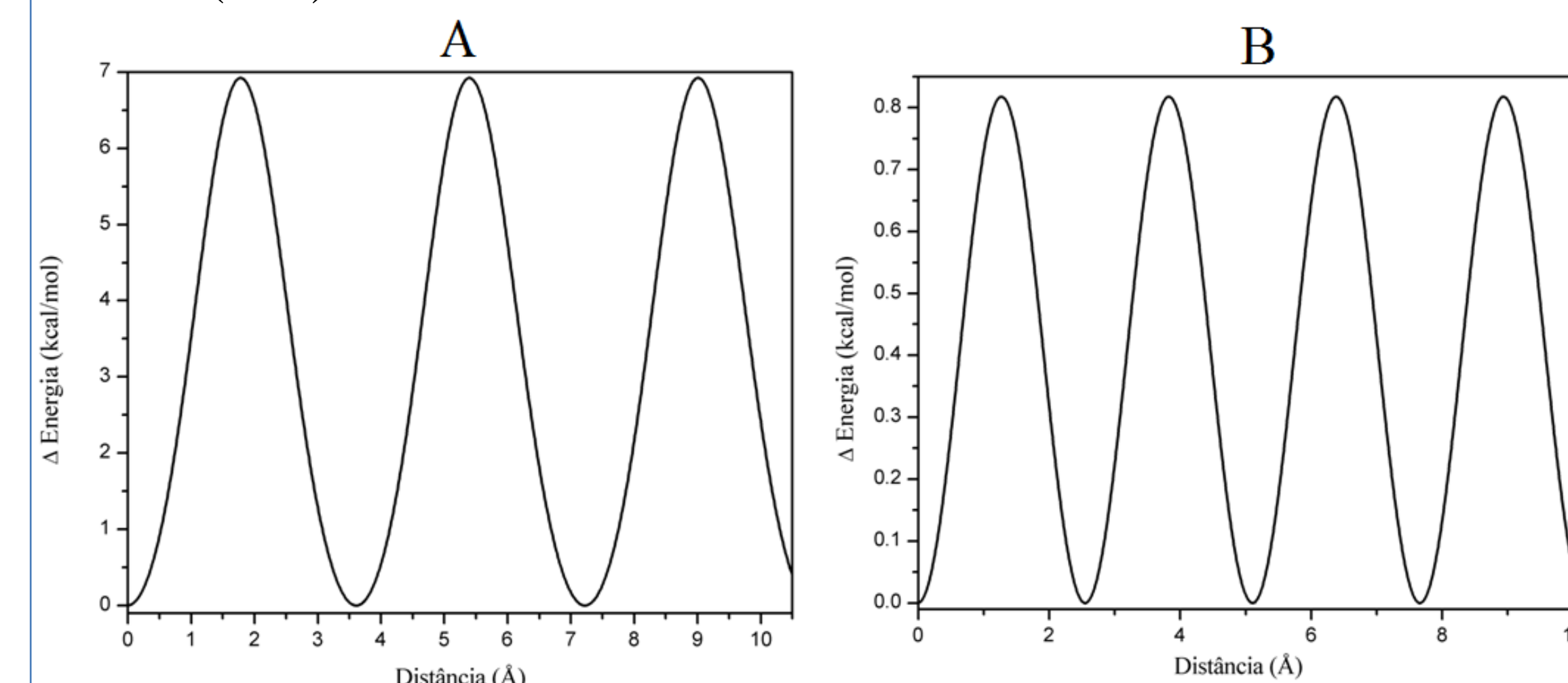


Figura 5 – Translação da VL sobre Cu (110). Direção x (A) e direção z (B).

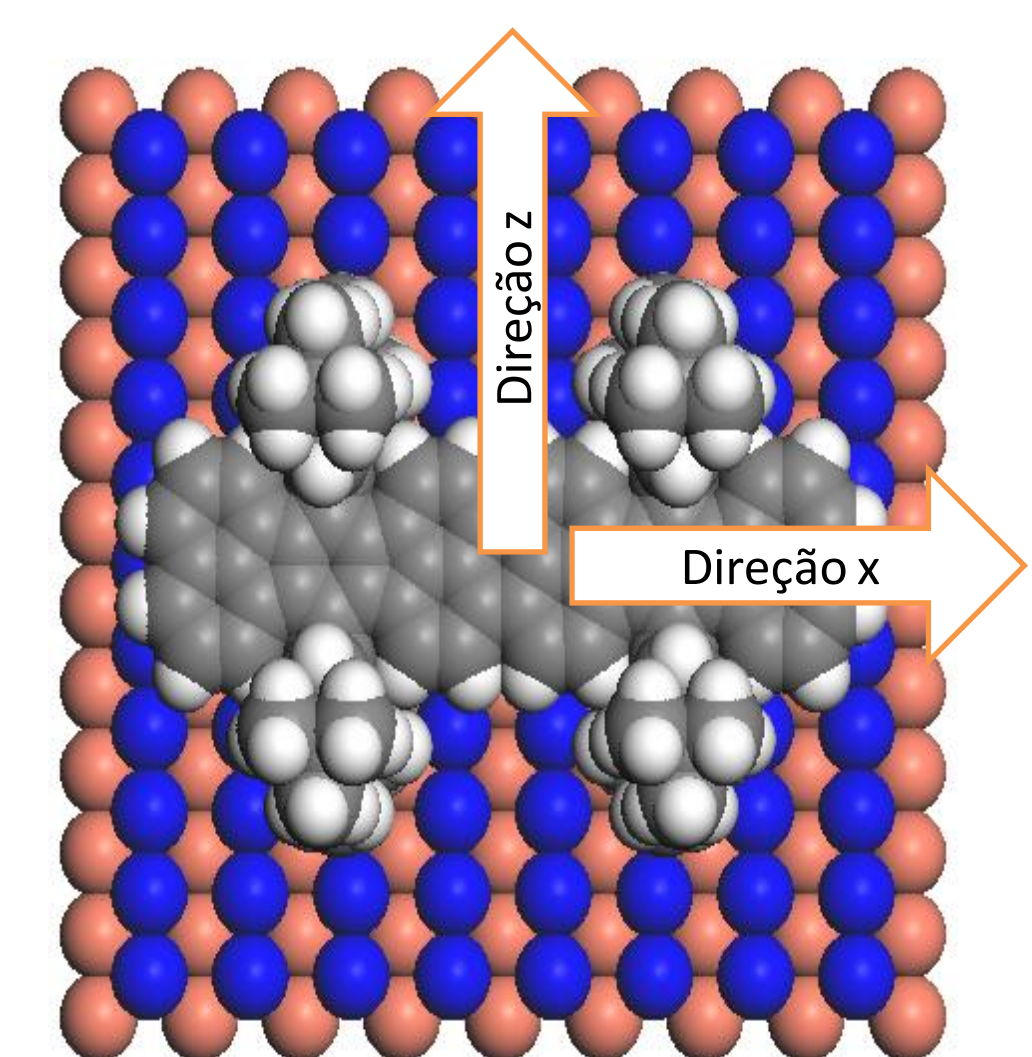


Figura 6 – Direções de Translação da VL

Conclusão

- Concordância para as dimensões da VL entre os resultados experimentais de STM e as simulações (~25Å de comprimento e ~15Å de largura)[1];
- As barreiras de energia elevadas para a translação e rotação da VL sobre Cu (110) são evidências do efeito chave-fechadura observado experimentalmente [5]. A VL encaixa-se muito bem sobre Cu (110) (Figura 4) de maneira que seu deslocamento sobre a superfície necessita de mais energia que para os demais cortes cristalográficos.

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] R. Otero, R. Hummelink, F. Sato, S. B. Legoas, P. Thostrup, E. Lasgsgaard, I. Stensgaard, D. S. Galvão e F. Besenbacher, *Nature Materials* **3**, 779 (2004).
- [6] F. Sato, S. B. Legoas, R. Oteto, F. Hummelink, P. Thostrup, E. Laesgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher e D. S. Galvão – a ser publicado.
- [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] Materials Studio. <http://www.accelrys.com>.
- [10] Fernando Sato, Tese de Doutorado, IFGW-UNICAMP. *Estudo de dinâmica molecular de nanoestruturas orgânicas e nanofiosmetálicos Campinas, SP - 2007.*