

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS**

Vinícius Claudio Zoldan

**ESTUDO DE MOLÉCULAS DE PORFIRINA ISOLADAS EM  
SUPERFÍCIES CRISTALINAS POR STM DE BAIXA  
TEMPERATURA**

Florianópolis

2010



Vinícius Claudio Zoldan

**ESTUDO DE MOLÉCULAS DE PORFIRINA ISOLADAS EM  
SUPERFÍCIES CRISTALINAS POR STM DE BAIXA  
TEMPERATURA**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. André Avelino Pasa

Co-orientador: Prof. Dr. Jürgen Kirschner

Florianópolis

2010

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária  
da  
Universidade Federal de Santa Catarina

Z86e Zoldan, Vinicius Claudio

Estudo de moléculas de porfirina isoladas em superfícies cristalinas por stm de baixa temperatura [tese] / Vinicius Claudio Zoldan ; orientador, André Avelino Pasa. - Florianópolis, SC, 2010.

122 p.: il., grafs., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência dos materiais. 2. Moléculas. 3. Matéria - Propriedades. 4. Porfirinas. I. Pasa, Andre Avelino. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

CDU 620.1



VINÍCIUS CLAUDIO ZOLDAN

**ESTUDO DE MOLÉCULAS DE PORFIRINA ISOLADAS EM  
SUPERFÍCIES CRISTALINAS POR STM DE BAIXA  
TEMPERATURA**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de **Doutor** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Local, 23 de novembro de 2010.

---

Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, Dr. Sc.  
Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof. André Avelino Pasa, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina - Orientador

---

Prof. Alexandre Lago, Dr. Rer. Nat.  
Universidade Federal de Santa Catarina - Presidente

---

Prof. Roberto Bechara Muniz, Dr. Ing.  
Universidade Federal Fluminense - Relator

---

Prof. Ricardo Faccio, Dr. Ing.  
Universidade de La República – Uruguai - Membro Externo

---

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr. Eng.  
Universidade Federal de Santa Catarina - Membro

---

Prof. Wagner Figueiredo, Dr. FSC  
Universidade Federal de Santa Catarina - Membro Externo

Dedico este trabalho a minha família

## **AGRADECIMENTOS**

Sinceros agradecimentos:

Ao meu Orientador, Prof. André Avelino Pasa pela confiança e amizade durante toda a minha formação acadêmica;

Ao meu Co-orientador Prof. Jürgen Kirschner pela confiança e oportunidade de fazer o doutorado sanduiche em Halle;

Aos meus pais, Wilson Antonio Zoldan e Delmira Maria Foppa Zoldan, pelo apoio e incentivo ao longo da vida;

A Carine pelo carinho e por agüentar todos os dias de mal humor e os períodos de ausência;

A todos os amigos de Florianópolis, Halle e Campos Novos pela ajuda e pelos ótimos momentos de descontração;

A Capes, CNPq, Governo Brasileiro e ao Instituto Max Planck pelo financiamento durante todo o período do doutorado;

Ao Rogério, Secretário do PGMAT, pela ajuda imediata em todos os momentos.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Neste trabalho são estudadas as propriedades físicas das moléculas tetrafenilporfirina ( $H_2$ -TPP) e tetrafenilporfirina de cobalto (Co-TPP) depositadas em ultra-alto vácuo e temperatura ambiente sobre as superfícies metálicas  $Cu_3Au(100)$ ,  $Cu(110)$  e  $Ag(111)$ , além da deposição das moléculas sobre uma monocamada de  $Cu_3N$  sobre  $Cu(110)$ . As principais caracterizações realizadas nas amostras foram a obtenção de imagens e manipulação das moléculas por microscopia de tunelamento (STM) e a análise da densidade local de estados das moléculas por espectroscopia de tunelamento com varredura (STS).

Entre os principais resultados obtidos temos: i) o caráter retificador complementar observado para moléculas isoladas de  $H_2$ -TPP e Co-TPP quando adsorvidas sobre o substrato de  $Cu_3Au$  ii) evidências da existência de efeito Kondo para as moléculas de Co-TPP quando estas estão adsorvidas sobre a camada de  $Cu_3N$  e iii) a dopagem das moléculas com átomos isolados de Co.

Cálculos de primeiros princípios utilizando a teoria dos funcionais de densidade foram realizados usando o código SIESTA para a simulação da deposição de moléculas isoladas de Co-TPP sobre os substratos de  $Cu(110)$  e  $Cu_3N$ - $Cu(110)$ .

## ABSTRACT

In this work, we have studied the physical properties of tetraphenylporphyrin ( $H_2$ -TPP) and cobalt tetraphenylporphyrin (Co-TPP) molecules deposited in ultra-high vacuum at room temperature. The depositions were carried out on metallic surfaces of  $Cu_3Au(100)$ ,  $Cu(110)$  and  $Ag(111)$ , and on a monolayer of  $Cu_3N$  on  $Cu(110)$ . The main characterizations of the samples were obtained through images and manipulation of molecules by scanning tunneling microscopy (STM) and analyze the local density of states by scanning tunneling spectroscopy (STS).

The main results we have obtained are: i) single tetraphenylporphyrin molecules deposited at room temperature on single crystal  $Cu_3Au(100)$  and measured at 4.6 K behave as diodes rectifying the current; ii) evidences of Kondo effect for Co-TPP molecules when adsorbed on the  $Cu_3N$  monolayer; and iii) the doping of the molecules with single Co atoms.

Through first principles calculations, using density functional theory and SIESTA code, the simulation of the deposition of single Co-TPP molecules on  $Cu(110)$  and  $Cu_3N-Cu(110)$  substrates was performed.

## LISTA DE FIGURAS

### Capítulo 2

- Figura 2. 1: Esquema do transporte eletrônico através de moléculas isoladas.  $V$  representa o potencial externo aplicado e  $A$  é o amperímetro utilizado para o monitoramento da corrente..... 9
- Figura 2. 2: Esquema ilustrativo dos níveis energéticos para o transporte eletrônico em moléculas..... 10
- Figura 2. 3: Possíveis canais de espalhamento para o tunelamento de elétrons da ponta do microscópio para o metal através de uma impureza magnética adsorvido na superfície[35]..... 12
- Figura 2. 4: Dependência do efeito Kondo com a temperatura para átomos de Co sobre CuN/Cu(100) [36]..... 13
- Figura 2. 5: Simulações de curvas para a equação de Fano (2.2) com diferentes valores de  $q$ ..... 14
- Figura 2. 6: (a) Estrutura do anel porfirínico base livre. Os anéis pirrólicos estão representados em vermelho e os grupos metil em verde. (b) Posicionamento dos carbonos dentro da molécula porfirina, com  $\beta$ - e meso- posições representadas respectivamente em vermelho e verde. (c) octaetilporfirinas (d) e tetrafenilporfirinas..... 16
- Figura 2. 7: Estrutura da molécula Co-TPP obtida da referência[38]. Como pode ser observado os anéis fenil estão livres para rodar em torno do eixo da ligação sigma que os conecta o anel porfirínico e os anéis pirrólicos podem se flexionar para uma melhor adaptação ao substrato..... 17
- Figura 2. 8: Esquema do princípio de funcionamento do STM obtida da referência [42]. ..... 19
- Figura 2. 9: Comparação do efeito túnel quântico com seu correspondente modelo clássico..... 20
- Figura 2. 10: Esquema ilustrativo para a relação entre a densidade de estados da ponta e amostra em três diferentes situações. (a) sem potencial aplicado, (b) potencial negativo e (c) potencial positivo. .... 23

Figura 2. 11: Maneira que a ponta do STM reage a existência de um degrau na superfície da amostra nos modos de operação distância constante (a) e corrente constante(b).....	24
Figura 2. 13: Apresentação de forma ilustrativa da configuração ponta – molécula – substrato.....	28
Figura 2. 14: Interação da molécula com o substrato. Da esquerda para a direita temos o aumento da interação entre a molécula e o substrato. ....	28
Figura 2. 15: Imagem retirada do artigo do Comanici e colaboradores onde é demonstrada a dependência que a aparência que as moléculas de tetrafenilporfirinas têm com o potencial aplicado...	30
Figura 2. 16: Influencia da ponta na imagem de STM[8]. ....	31
Figura 2. 17: Esquema ilustrativo para a densidade de estados de uma molécula (esquerda) e a comparação entre as curvas I/V e dI/dV medidas pelo STM. ....	33
Figura 2. 18: esquema ilustrativo dos modos lateral de manipulação de átomos e moléculas pelo STM (a) e (b) modos laterais de atração e repulsão e (c) modo vertical.....	34
Figura 2. 19: dehidrogenização de moléculas de CoPc [9]. ....	35
Figura 2. 20: Manipulação da configuração de moléculas de TBrPP-Co pelo microscópio de tunelamento [17]. ....	36

### Capítulo 3

Figura 3. 1: Esquema ilustrativo do sistema de vácuo. ....	40
Figura 3.2: Esquema ilustrativo do conjunto de câmaras utilizadas durante a realização dos experimentos.....	41
Figura 3.3: Fotos do equipamento utilizado neste trabalho. A direita parte da câmara de vácuo e na esquerda o STM. ....	42
Figura 3.4: Imagem de STM da superfície do substrato de Ag(111). ...	43
Figura 3. 5: Imagens de STM e modelo estrutural para o substrato de $Cu_3N-Cu(110)$ [55]. ....	44
Figura 3. 6: Imagem de STM de alta resolução obtida a 5 K para a camada ultrafina de $Cu_3N-Cu(110)$ .....	45
Figura 3. 7: Sistema de deposição das moléculas. ....	46
Figura 3. 8: Deposição de átomos isolados de Co em Ag(111). ....	47
Figura 3. 9: Esquema para a dehidrogenização nas moléculas de $H_2-TPP$ e Co-TPP.....	48



## Capítulo 4

- Figura 4. 1: Imagem 3D de STM obtida a corrente constante para uma quantidade de depósito inferior a uma monocamada das moléculas de H<sub>2</sub>-TPP e Co-TPP depositadas em Ag(111). ..... 52
- Figura 4. 2: Imagem de STM obtida a corrente constante de uma monocamada composta das moléculas de H<sub>2</sub>-TPP e Co-TPP depositadas em Ag (111). No zoom, imagem da direita está representado o parâmetro de rede para as moléculas, sendo que  **$a = 1,40 \pm 0,03 \text{ nm}$** . Os parâmetros para a obtenção da imagem foram  $I = 2,0 \text{ nA}$  e  $V = 1,0 \text{ V}$ . ..... 53
- Figura 4. 3: Imagem de STM a corrente constante de uma monocamada composta pelas moléculas de H<sub>2</sub>-TPP e Co-TPP depositadas em Ag (111). Os parâmetros para a obtenção da imagem foram  $I = 2,0 \text{ nA}$  e  $V = -0,20 \text{ V}$ . ..... 54
- Figura 4. 4: Espectro dI/dV obtido do centro das moléculas H<sub>2</sub>-TPP e Co-TPP depositadas em Ag (111). ..... 54
- Figura 4. 5: Imagem de STM obtida a corrente constante da superfície do substrato de Cu<sub>3</sub>Au (100) onde estão presentes duas moléculas de H<sub>2</sub>-TPP e uma de Co-TPP. Os parâmetros para a obtenção da imagem foram  $I = 0,3 \text{ nA}$  e  $V = 0,3 \text{ V}$ . (c) Perfil da altura aparente das moléculas indicado na figura a. .... 56
- Figura 4. 6: Dependência da altura aparente das moléculas de H<sub>2</sub>-TPP e Co-TPP com a voltagem (acima). dI/dV espectro obtido do centro das moléculas de H<sub>2</sub>-TPP e Co-TPP depositadas em Cu<sub>3</sub>Au(100). 57
- Figura 4. 7: Imagens topográficas de STM e espectros dI/dV para diferentes pontos das moléculas de Co-TPP (a) e H<sub>2</sub>-TPP (b) como indicado nas respectivas imagens. As análises foram obtidas em 300 mV de diferença de potencial entre ponta e amostra, e 2,0 nA de corrente de tunelamento. .... 59
- Figura 4. 8: (a) IxV e dI/dV (b) para o filme de Cu<sub>3</sub>N-Cu(110) obtidos com os parâmetros  $I=2,1 \text{ nA}$  e  $V = 2,5 \text{ V}$ . .... 61
- Figura 4. 9: (a) imagem de STM de uma molécula de Co-TPP depositada na superfície do filme de Cu<sub>3</sub>N-Cu(110) obtida com  $V = -1,0 \text{ V}$  e  $I = 0,5 \text{ nA}$ . Inserido: (1-10) e (001) direções do substrato. (b) esquema mostrando o posicionamento na figura (a) dos átomos de N mais elevados na reconstrução (2x3)N. A rede é baseada no

- modelo estrutural descrito por X.-D. Ma[55]. Um modelo estrutural da molécula de Co-TPP foi inserida sobre a molécula na imagem da esquerda..... 62
- Figura 4. 10: (a) Espectro  $dI/dV$  para a molécula de Co-TPP em  $Cu_3N-Cu(110)$  tomadas em diferentes posições como indicado na figura inserida. O espectro para o substrato é também apresentado como uma referência. (b) Imagens da derivada da corrente em função do potencial para uma modulação de 5mV. .... 63
- Figura 4. 11: Imagem topográfica de STM e  $dI/dV$  do espectro obtido em diferentes posições para a molécula de  $H_2-TPP$  ..... 64
- Figura 4. 12: Dependência da corrente (a) e da sua derivada (b) para a molécula Co-TPP depositada na superfície de  $Cu(110)$ . Parâmetros para as medidas:  $I=0,5nA$  e  $V = 0,5V$ . .... 65
- Figura 4. 13: Espectro  $dI/dV$  para a molécula de Co-TPP em  $Cu(110)$  tomadas em diferentes posições como indicado na figura inserida. O espectro para o substrato é também apresentado como referência. .... 66
- Figura 4. 14: Ponta de STM induzindo a dehidrogenização de moléculas. (a) em cima: moléculas de Co-TPP e  $H_2-TPP$  depositadas sobre  $Cu_3Au(100)$ . Os pontos onde a rampa de potencial foi aplicada estão marcados pelas bolas cinza. Embaixo as moléculas após a dehidrogenização. (b) Típica rampa de corrente obtida na remoção dos átomos de hidrogênio das moléculas. (c) e (d) Espectro  $dI/dV$  antes e depois da dehidrogenização, respectivamente..... 67
- Figura 4. 15: Imagem de STM (esquerda) e curvas características  $I \times V$  (direita) medidas no centro das moléculas de Co-TPP e  $H_2-TPP$  adsorvidas em substrato de  $Cu_3Au(100)$ . A curva para o substrato também é mostrada como uma referência. Curvas obtidas para  $V = 0,65 V$  e  $I = 2nA$ . .... 69
- Figura 4. 16: Curvas características  $I \times V$  medidas em diferentes pontos sobre a molécula de Co-TPP (a) e  $H_2-TPP$  (b) depositada em  $Cu_3Au(001)$ . A imagem de STM inserida no gráfico indica as posições nas quais as medidas foram realizadas. Os parâmetros para a realização das espectroscopias foram  $-0,60 V$  e  $0,3 nA$ , para a molécula de Co-TPP e  $-0,55 V$  e  $2,0 nA$  para a molécula de  $H_2-TPP$ . .... 70
- Figura 4. 17: Ponta do STM realizando a dehidrogenização de moléculas de  $H_2-TPP$ . Neste caso quando  $2,0 V$  são aplicados pela ponta do

STM sobre o centro da molécula dois hidrogênios são dissociados. (a) Curvas típicas IxV obtidas no centro da molécula de H <sub>2</sub> - TPP, medida antes e após a dehidrogenização. (b-d) Seqüência de imagens de STM para o processo de remoção dos hidrogênios. ...	72
Figura 4. 18: Representação do mecanismo de condução através das moléculas para o sistema substrato – molécula – ponta. (a) Diagrama de energia sem voltagem aplicada para as moléculas de Co-TPP e H <sub>2</sub> -TPP.(b-c) Devido à assimetria dos orbitais moleculares um efeito retificador complementar foi obtido ao aplicar uma diferença de voltagem entre a ponta e a amostra. ....	73
Figura 4. 19: (a) e (b) Imagens de STM para átomos de Co e moléculas de Co-TPP depositadas respectivamente sobre Cu(110) e Cu <sub>3</sub> N- Cu(110). (c) e (d) Espectros típicos dI/dV obtidos sobre o centro dos átomos de Co e moléculas de Co-TPP depositados sobre superfícies de Cu(110) e Cu <sub>3</sub> N-Cu(110) respectivamente. ....	75
Figura 4. 20: espectro dI/dV medido sobre o átomo de Co presente no centro da molécula de Co-TPP depositada na superfície do filme ultrafino de Cu <sub>3</sub> N-Cu(110). As medidas foram realizadas para três diferentes temperaturas, 5, 12 e 20 K. Os espectros foram transladados verticalmente para uma melhor visualização.....	76
Figura 4. 21: (a) Ajuste segundo a Equação 2.2 para um pico medido a temperatura de 5 K. (b) Largura do pico Kondo em função da temperatura de acordo com a Equação 2.5. Pontos pretos representam dados experimentais e as linhas vermelhas as curvas simuladas.....	77
Figura 4. 22: Imagem de STM de átomos de Co e moléculas de H <sub>2</sub> -TPP e Co-TPP sobre o substrato de Cu <sub>3</sub> Au(100). A imagem foi obtida com os parâmetros: V = 300 mV, I = 2,0 nA. ....	78
Figura 4. 23: Imagens de STM das moléculas de H <sub>2</sub> -TPP e Co-TPP após a adição de átomos de Co. Do lado direito de cada imagem é apresentado um esquema ilustrativo da estrutura. ....	79
Figura 4. 24: Curvas IxV (a) e espectros dI/dV (b) obtidos para diferentes pontos da molécula Co-TPP@Co, conforme indicado na imagem de STM inserida no gráfico. O átomo adicional de Co está localizado ao lado de um dos anéis pirrólicos do macrociclo central da porfirina. As curvas para o substrato, um átomo isolado de Co e uma molécula de porfirina também são apresentados como uma referência.....	80

- Figura 4. 25: IxV (a) e dI/dV espectros (b) obtidos para diferentes pontos da molécula Co-TPP@Co, conforme indicado na imagem de STM inserida no gráfico. O átomo adicional de Co está localizado ao lado de uma das “pernas” da porfirina, anel fenil. .... 81
- Figura 4. 26: Curvas IxV (a) e espectros dI/dV (b) obtidos para diferentes pontos para as moléculas H<sub>2</sub>-TPP@Co, conforme indicado nas imagens de STM inseridas nos gráficos. No primeiro caso, imagem da esquerda, o átomo de Co está ao lado de um dos anéis pirrólicos do macrociclo central, no segundo, imagem da direita, o átomo de Co está ao lado de uma das “pernas” da porfirina..... 82
- Figura 4. 27: Curvas IxV (a) e espectros dI/dV (b) obtidos para diferentes pontos da molécula Co-TPP@2Co, conforme indicado na imagem de STM inserida no gráfico. Os átomos adicionais de Co estão localizados ao lado de “pernas” da porfirina, anel fenil, em posição diagonal (Figura 4.23 e)..... 83
- Figura 4. 28: IxV (a) e dI/dV espectros (b) obtidos para diferentes pontos da molécula H<sub>2</sub>-TPP@2Co, conforme indicado na imagem de STM inserida no gráfico. Os átomos adicionais de Co estão localizados ao lado de “pernas” da porfirina, anel fenil, em posição diagonal (Figura 4.23 f). .... 84
- Figura 4. 29: Visão lateral (a) da superfície (b) e perspectiva (c) da distribuição atômica do modelo do substrato de Cu<sub>3</sub>N-Cu(110). Para uma melhor visualização os átomos de cobre estão representados em azul e os átomos de nitrogênio em cinza. .... 86
- Figura 4. 30: (a) Densidade de estados para uma camada isolada de Cu<sub>3</sub>N. (b) DOS parcial para os átomos de Cu e de N pertencentes à camada de Cu<sub>3</sub>N no sistema Cu<sub>3</sub>N-Cu(110) (c) DOS parcial para os átomos de Cu na camada de Cu<sub>3</sub>N e Cu(110), ambas no sistema Cu<sub>3</sub>N-Cu(110). .... 88
- Figura 4. 31: Comparação da densidade de estados do orbital Co-d calculada pelos métodos GW [33] e DFT-GGA. .... 89
- Figura 4. 32: mapa da densidade de spin indicando a polarização do orbital dz<sup>2</sup> do átomo de cobalto e átomos vizinhos. .... 90
- Figura 4. 33: Densidade parcial de estados para: (a) níveis d do Cobalto, (b) níveis sp do carbono e (c) decomposição dos níveis d para o Co. .... 92
- Figura 4. 34: (a) Visão superior da molécula de Co-TPP sobre a superfície de Cu(110) e (b) correspondente projeção ao longo da

direção (1-10). Posicionamento para altas taxas de cobertura do substrato. ....	93
Figura 4. 35: Posicionamento uma molécula isolada sobre a superfície de Cu(110). Esquerda: visão superior com a molécula de Co-TPP entre duas linhas na direção (1-10), adotando a conformação de sela. Direita: visões indicado as projeções (100) e (1-10), em cima e embaixo, respectivamente. ....	94
Figura 4. 36: Densidade parcial de estados para: (a) níveis d do cobalto, (b) níveis sp do carbono e (c) comparação entre Co- $d_{z^2}$ para a molécula isolada, sobre $Cu_3N$ -Cu(110) e sobre Cu(110). ....	96

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- STM – Microscópio de Tunelamento por Varredura;  
STS – Espectroscopia de tunelamento com Varredura;  
Gap – é uma faixa de energia em um sólido onde não podem existir estados eletrônicos.  
dI/dV – Derivada da corrente de tunelamento em função do potencial aplicado;  
DOS – Densidade de estados;  
LDOS – Densidade local de estados;  
H<sub>2</sub>-TPP – Moléculas de tetrafenilporfirina;  
Co-TPP – Moléculas de tetrafenilporfirina de cobalto;  
LT-STM – Microscópio de Varredura por Tunelamento de Baixa Temperatura;  
IxV – Curva corrente-voltagem;  
AFM – Microscópio de Força Atômica;  
E<sub>F</sub> – Nível de Fermi;  
HOMO – Último orbital molecular ocupado;  
LUMO – Primeiro orbital molecular vazio;  
eV – energia em elétron-Volt;  
T<sub>K</sub> – Temperatura Kondo;  
UHV – Ultra-alto vácuo;  
Cu<sub>3</sub>N-Cu(110) – Monocamada de nitrato de cobre sobre Cu(110);  
TSP – (Titanium Sublimation Pump) bomba de sublimação de titânio;  
DFT – (Density Functional Theory) teoria dos funcionais de densidade;  
SIESTA – (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) iniciativa espanhola para simulação eletrônica para milhares de átomos;  
ζ – funções da base;  
U – é a repulsão colombiana, a qual pode ser estimada pela separação entre as energias dos níveis ocupados e desocupados do orbital dz<sup>2</sup>;  
Γ – parâmetro correspondente ao alargamento do nível hibridizado Co-dz<sup>2</sup>.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	3
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	7
2.1	TRANSPORTE ELETRÔNICO EM SISTEMAS NANOMÉTRICOS.....	7
2.1.1	Transporte eletrônico em moléculas isoladas .....	8
2.1.2	Efeito Kondo em moléculas .....	10
2.2	PORFIRINAS.....	15
2.2.1	Tetrafenilporfirinas (TPP).....	17
2.3	MICROSCÓPIO DE TUNELAMENTO POR VARREDURA 17	
2.3.1	Modo de Operação .....	18
2.3.2	Efeito Túnel.....	19
2.3.3	Imagem Topográfica .....	22
2.3.4	Espectroscopia de varredura por tunelamento (STS) .....	25
2.4	STM EM MOLÉCULAS.....	26
2.4.1	STS em moléculas .....	32
2.4.2	Manipulação de átomos e moléculas.....	33
2.5	TEORIA DOS FUNCIONAIS DE DENSIDADE (DFT) ....	37
3	DETALHES EXPERIMENTAIS .....	39
3.1	ULTRA-ALTO VÁCUO (UHV) .....	39
3.2	STM DE BAIXA TEMPERATURA (LT-STM).....	41
3.3	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	42
3.3.1	Limpeza do substrato.....	42
3.3.2	Substrato de $\text{Cu}_3\text{N-Cu}(110)$ .....	43
3.3.3	Deposição das moléculas.....	45
3.3.4	Deposição de átomos isolados de Co .....	46

3.4	DEHIDROGENIZAÇÃO.....	47
3.5	ESTUDOS TEÓRICOS .....	49
3.5.1	Seção computacional.....	49
4	RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	51
4.1	DEPOSIÇÃO EM Ag(111).....	51
4.2	DEPOSIÇÃO EM Cu <sub>3</sub> Au (100).....	55
4.3	DEPOSIÇÃO EM Cu <sub>3</sub> N-Cu(110).....	60
4.4	DEPOSIÇÃO EM Cu (110).....	65
4.5	DEHIDROGENIZAÇÃO.....	66
4.6	COMPORTAMENTO RETIFICADO DE MOLÉCULA ÚNICA.....	68
4.7	EFEITO KONDO.....	74
4.8	INTERAÇÃO MOLECÚLAS/ÁTOMOS ISOLADOS.....	77
4.9	ESTUDOS TEÓRICOS .....	85
4.9.1	O substrato de Cu <sub>3</sub> N-Cu(110).....	85
4.9.2	A molécula Co-TPP .....	88
4.9.3	Co-TPP sobre Cu <sub>3</sub> N-Cu(110).....	89
4.9.4	Co-TPP sobre Cu(110).....	92
4.9.5	Efeito Kondo .....	96
5	CONCLUSÕES .....	99
6	PERSPECTIVAS FUTURAS .....	101
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	103



# 1 INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico das últimas décadas tornou possível a manipulação de átomos e moléculas, nos colocando assim diante de um leque de novas oportunidades. Novos fenômenos, que na grande maioria dos casos já não podem ser explicados com os conceitos clássicos, estão sendo descobertos a todo o momento causando uma revolução na pesquisa de base e aplicada em todo o mundo. A nanociência e a nanotecnologia estão presentes nas mais diversas áreas do conhecimento, como é o caso da medicina, eletrônica, física, química, biologia, engenharia dos materiais, entre outras, e têm trazido importantes conseqüências econômicas, sociais, ambientais e militares.

A nanotecnologia também tornou mais forte a multidisciplinaridade na pesquisa. Quando pesquisadores de diferentes áreas trabalham juntos, barreiras são quebradas, fazendo com que soluções mais limpas e baratas possam ser encontradas. Neste sentido, o interesse em moléculas orgânicas aumentou muito nos últimos anos, em grande parte devido à enorme evolução das técnicas experimentais aliadas a idéia de unir diferentes materiais na busca de novas tecnologias. Com suas distintas propriedades físico-químicas e potencial para arquitetura molecular, uma grande variedade de moléculas vem sendo estudada por diferentes métodos e visando diferentes aplicações[1-7]. Entretanto, o estudo mais cuidadoso sobre a interação existente entre moléculas e substrato ainda representa um importante passo para o uso de moléculas em dispositivos eletrônicos[8, 9].

Dentre as estruturas orgânicas que vem sendo estudadas podemos destacar as porfirinas, que graças a sua geometria são excelentes opções para o estudo das propriedades físico-químicas de moléculas em superfícies. Entre suas características estão o fato de seu centro ser grande o bastante para acomodar um íon metálico em seu interior, a viabilidade de ligar diferentes substituintes ao macrociclo e a capacidade que estas moléculas possuem de se adaptar a superfície onde são adsorvidas. Tal versatilidade e potencial para arquitetura molecular [10], fizeram com que as porfirinas fossem usadas, por exemplo, em fotossíntese artificial [11], células solares [12], sensores químicos [13] e em catálise [14]. Por outro lado, porfirinas também desempenham importante papel na natureza como é o caso das moléculas de porfirinas de magnésio na fotossíntese e as porfirinas de cobalto na vitamina B12.

A técnica mais versátil para a investigação da estrutura eletrônica e magnética de moléculas isoladas ou pequenas redes (monocamadas alto-organizadas) é através do microscópio de tunelamento por varredura (STM - Scanning Tunneling Microscopy) e da espectroscopia de tunelamento com varredura (STS - Scanning Tunneling Spectroscopy) [9, 15-17]. O STM é uma poderosa técnica que permite a observação e manipulação de átomos e moléculas com resolução atômica no espaço real. [9, 16]. Adicionalmente, a derivada da corrente de tunelamento em função do potencial aplicado ( $dI/dV$ ) torna possível a observação da densidade local de estados (LDOS) com alta resolução de energia [18].

Para a caracterização das moléculas através de medidas no STM, estas são normalmente fixadas em uma superfície, sendo que a interação existente na interface molécula-substrato, que ocorre no processo de adsorção, implica em uma série de fenômenos físicos que proporcionam variações nas propriedades intrínsecas das moléculas. Portanto o substrato pode ser usado como mais uma variável na busca das propriedades desejadas. Com este intuito, o principal objetivo deste trabalho foi estudar a influência que a adsorção em diferentes substratos causa nas propriedades das moléculas tetrafenilporfirina ( $H_2$ -TPP) e tetrafenilporfirina de cobalto (Co-TPP). Tais experimentos foram realizados em parceria com o Instituto Max Planck de Microestruturas Físicas em Halle, Alemanha, com a co-orientação do Prof. Jürgen Kirschner.

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- Planejar e montar um sistema de ultra-alto vácuo para a deposição de moléculas. A construção de tal sistema foi necessária para garantir que a deposição das moléculas não iria contaminar a parte principal da câmara de vácuo, destinada a limpeza e preparação dos substratos;
- Desenvolver a metodologia e encontrar os parâmetros experimentais para a deposição de monocamadas e moléculas isoladas de forma controlada e reprodutiva;
- Estudar de forma detalhada a influência que o substrato causa nas propriedades elétricas das moléculas de  $H_2$ -TPP e Co-TPP;
- Preparar uma superfície ultrafina que ao mesmo tempo em que desacoplasse as moléculas do substrato metálico permitisse a passagem da corrente de tunelamento, que é vital para o funcionamento do STM;

- Estudar o efeito que a dopagem de átomos de Co causa nas propriedades de transporte eletrônico destas moléculas.

Já em colaboração com o Dr. Ricardo Faccio da Universidade da República, em Montevideu, foram realizados os cálculos teóricos (DFT – Density Functional Theory) da deposição de moléculas isoladas de Co-TPP sobre os substratos de Cu (110) e  $\text{Cu}_3\text{N-Cu}$  (110).

A estrutura desta Tese esta organizada da seguinte forma:

No capítulo 2 é apresenta a revisão da literatura e a fundamentação teórica. Neste capítulo além da descrição das moléculas de porfirina utilizadas nesta Tese é apresentada uma pequena discussão sobre o transporte elétrico em moléculas isoladas e os princípios de funcionamento do microscópio de tunelamento.

O capítulo 3 é dedicado aos detalhes experimentais, onde é apresentado o sistema de ultra-alto vácuo, o processo de preparação dos substratos metálicos e da monocamada de  $\text{Cu}_3\text{N}$ , a deposição das moléculas e o processo de dehidrogenização das moléculas de  $\text{H}_2\text{-TPP}$ .

Na primeira parte do capítulo 4 (seções 4.1 – 4.5) é apresentado e discutido de forma sucinta a deposição das moléculas nos diferentes substratos e o processo de dehidrogenização. Após isso, os resultados são interligados e discutidos de forma conjunta em três tópicos i) comportamento de diodo de molécula única, ii) efeito Kondo e iii) interação entre moléculas e átomos isolados. Por fim na seção 4.9 é apresentada a simulação da deposição de moléculas isoladas de Co-TPP sobre os substratos de Cu(110) e  $\text{Cu}_3\text{N-Cu}$ (110).

No capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões do trabalho e no capítulo 6 as perspectivas futuras.



## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo será dada uma pequena introdução dos princípios básicos e aspectos teóricos dos métodos experimentais utilizados nesta tese. O principal equipamento utilizado para a caracterização das amostras foi um Microscópio de Varredura por Tunelamento de Baixa Temperatura (LT-STM).

### 2.1 TRANSPORTE ELETRÔNICO EM SISTEMAS NANOMÉTRICOS

A condução elétrica em objetos macroscópicos é descrita pela Lei de Ohm, onde, por exemplo, a condutância ( $G$ ) de um de condutor retangular é proporcional a sua seção reta ( $W$ ) e inversamente proporcional ao comprimento ( $L$ ):

$$G = \frac{\sigma W}{L} \quad (2.1)$$

onde  $\sigma$  é a condutividade elétrica, a qual depende principalmente da densidade de portadores de carga e do livre caminho médio do condutor.

Entretanto, na medida em que as dimensões do sistema vão diminuindo, uma série de efeitos que inicialmente podiam ser desprezados, vão se tornando cada vez mais importantes. Esta miniaturização ocorre até o ponto em que os objetos se tornam tão pequenos que a Lei de Ohm não pode ser utilizada para descrevê-los, como é o caso das nanoestruturas e moléculas.

Em sistemas nanométricos alguns fatores precisam ser considerados:

- O tamanho do objeto é menor que o caminho livre médio. Portanto, o transporte eletrônico não é um processo difusivo, mas sim, o elétron está em um regime de condução balístico, onde o elétron não enfrenta efeitos de espalhamento dentro do condutor;
- Sistemas nanométricos têm um espectro de excitação quantizado que é fortemente afetado pelo transporte de elétrons, especialmente em baixas temperaturas;

- Os contatos entre os eletrodos macroscópicos e o objeto nanométrico afetam fortemente a condução fazendo com que as características do transporte eletrônico sejam completamente diferentes dependendo das propriedades do contato. Logo, um completo conhecimento das características dos contatos é de extrema importância para se obter os resultados desejados.

Tais considerações fazem do transporte eletrônico em objetos nanométricos o foco de estudo de muitos grupos de pesquisa, principalmente devido às aplicações na indústria da microeletrônica.

### 2.1.1 Transporte eletrônico em moléculas isoladas

Com o tamanho de apenas alguns nanômetros, moléculas isoladas oferecem uma série de propriedades únicas quando vistas como uma unidade eletrônica. Historicamente, a idéia de realizar dispositivos eletrônicos de moléculas únicas surgiu em 1974 por Aviram e Ratner[19]. Eles propuseram que algumas moléculas podem apresentar um caráter retificador, o qual pode ser representado por um sistema  $D$ - $\sigma$ - $A$  [20], onde  $D$  representa a unidade doadora de elétrons (baixa energia de ionização),  $A$  representa a unidade receptora de elétrons (grande afinidade eletrônica) e  $\sigma$  é a molécula que conecta  $D$  com  $A$ . Em tais moléculas é esperado que o estado  $D^+$ - $\sigma$ - $A^-$  seja, por exemplo, energeticamente mais favorável que o  $D^-$ - $\sigma$ - $A^+$ , levando a uma assimetria na curva corrente-voltagem ( $I$ x $V$ ).

A Figura 2.1 ilustra de forma simplificada sistemas utilizados para medidas  $I$ x $V$  em moléculas isoladas. A molécula é conectada entre dois eletrodos enquanto uma rampa de potencial é aplicada. Paralelamente a isso é medido a corrente que flui através da molécula. Entretanto, para a realização de medidas precisas e reproduzíveis de transporte eletrônico em moléculas isoladas foi necessário primeiro o desenvolvimento de técnicas experimentais com alta precisão, como é o caso das técnicas de microscopias de ponta de prova, como o STM e o AFM. Atualmente a utilização de tais técnicas permite até mesmo a comparação do transporte eletrônico em diferentes pontos das moléculas[21, 22].

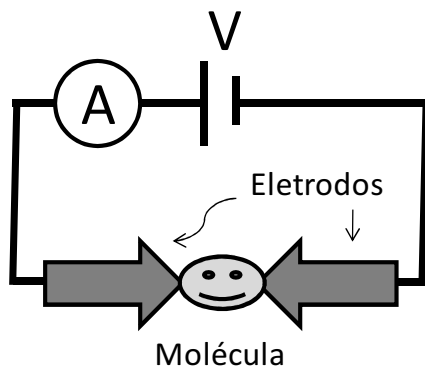


Figura 2. 1: Esquema do transporte eletrônico através de moléculas isoladas.  $V$  representa o potencial externo aplicado e  $A$  é o amperímetro utilizado para o monitoramento da corrente.

Antes de nós nos aprofundarmos nos processos que regem o transporte de elétrons através de moléculas únicas (isoladas espacialmente) é importante lembrar que a grande maioria das moléculas não apresenta um espectro contínuo de estados perto do nível de Fermi ( $E_F$ ), existe um gap entre o último orbital molecular ocupado, HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e o primeiro orbital molecular desocupado, LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*). Tal característica faz com que, em moléculas isoladas, tanto os elétrons como os estados disponíveis estejam localizados em posições discretas do espectro de energia, Figura 2.2.

Neste contexto, um método que permite uma análise cuidadosa do transporte eletrônico em moléculas é o limite seqüencial de tunelamento (o efeito túnel será apresentado na seção 2.3.2). Neste caso, uma molécula é aprisionada entre dois condutores metálicos, entretanto, estando separada por uma fina camada isolante que ao mesmo tempo em que evita a interação entre os orbitais moleculares e a densidade eletrônica do eletrodo metálico, permite a passagem dos elétrons no sistema eletrodo – molécula – eletrodo.

O panorama energético para o dispositivo é apresentado na Figura 2.2. Os níveis eletrônicos dos eletrodos se encontram preenchidos até o potencial químico (nível de Fermi) e vazio para energias superiores a este potencial. Tais potenciais químicos estão

representadas por  $\mu_D$  e  $\mu_A$ , para a unidade doadora e receptora de elétrons, respectivamente. Para enfatizar a natureza quântica da estrutura eletrônica das moléculas, os estados energéticos permitidos da molécula estão indicados por linhas, sendo que as linhas contínuas representam os estados ocupados, enquanto as linhas pontilhadas indicam os estados desocupados. Um circuito externo é utilizado para gerar a diferença de potencial entre os eletrodos  $\mu_D - \mu_A = X eV$ , sendo  $e$  a carga do elétron ( $e = -1,602 \times 10^{-19} C$ ).

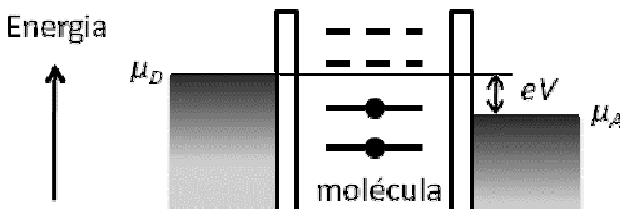


Figura 2. 2: Esquema ilustrativo dos níveis energéticos para o transporte eletrônico em moléculas.

Portanto, no caso da figura acima, a corrente elétrica só irá começar a fluir através da molécula quando a diferença de potencial ( $eV$ ) alcançar a energia do primeiro orbital molecular desocupado. Assim, existirá um estado desocupado entre os eletrodos permitindo a passagem de elétrons ao mesmo tempo em que aumenta o número de elétrons na molécula de  $N$  para  $N+1$  durante a passagem da corrente.

### 2.1.2 Efeito Kondo em moléculas

Normalmente em metais puros, como uma consequência do espalhamento de elétrons devido à vibração da rede cristalina, a resistência elétrica aumenta com a temperatura. Entretanto, já na década de 30 foi observado que em metais que possuem impurezas magnéticas a resistência elétrica volta a aumentar abaixo de certa temperatura. Este efeito só foi explicado em 1964 por J. Kondo, devido a isso tal efeito recebeu o seu nome [23].

Com o grande avanço tecnológico das últimas décadas na observação, caracterização e manipulação da matéria na escala nanométrica, o efeito Kondo voltou a ser o foco de inúmeras pesquisas e



tem sido observado nos mais diversos sistemas nanométricos, como é o caso de átomos isolados [24, 25], pontos quânticos [26, 27], nanotubos de carbono [28, 29] e moléculas [9, 17, 30-33].

Segundo Kondo, este efeito pode ser explicado através de um modelo de espalhamento de elétrons. Ou seja, como um efeito da correlação entre os momentos magnéticos de spin dos elétrons presentes no metal, e o momento magnético localizado da impureza. Os elétrons de condução, próximos a impureza magnética, são correlacionados antiferromagneticamente com o momento magnético da impureza, formando um estado singlete de muitos corpos com spin  $S=0$ . Desta forma os elétrons que estão mais afastados “avistam” essa estrutura como uma impureza não magnética.

Um modelo simples e intuitivo para a descrição de uma impureza magnética incorporada em um metal não magnético foi apresentado por Anderson [34], onde apenas o elétron com spin desemparelhado da impureza magnética é considerado. A figura seguinte apresenta um esquema dos possíveis canais de espalhamento para o tunelamento de elétrons da ponta do microscópio para o metal através de uma impureza magnética em uma superfície metálica[35]. Neste modelo foi utilizado o átomo de Cério que é um terra rara com configuração eletrônica:  $\{Xe\}4f^15d^16s^2$ . O estado desemparelhado ocupado ( $4f^1$ ) está localizado abaixo da energia de Fermi, a uma energia  $\varepsilon_f$  e está separado pela energia de repulsão Colombiana  $U$  do estado  $4f$  com dois elétrons com spins opostos ( $4f^2$ ), Figura 2.3 (a). Devido à hibridização entre o estado  $4f$  e a banda de condução do metal, os níveis do estado  $4f$  são alargados por  $\Delta = \rho_0|V|^2$ , onde  $\rho_0$  é a densidade de estados no nível de Fermi para o metal (substrato) e  $V$  é o elemento da matriz de hibridização que acopla o estado localizado com a banda de condução.

Assim, pode ocorrer o processo no qual o spin da impureza inverte sua orientação de “up” para “down” enquanto simultaneamente um estado excitado é criado próximo ao nível de Fermi. Classicamente o elétron precisaria possuir pelo menos a energia  $\varepsilon_f$  para ir do estado ocupado  $4f^1$  até um estado vazio no nível de Fermi ou  $U-\varepsilon_f$  para ir do de um estado ocupado no nível de Fermi até o estado desocupado em  $4f^2$ , porém na mecânica quântica o princípio da incerteza permite este processo virtual por um curto período de tempo.

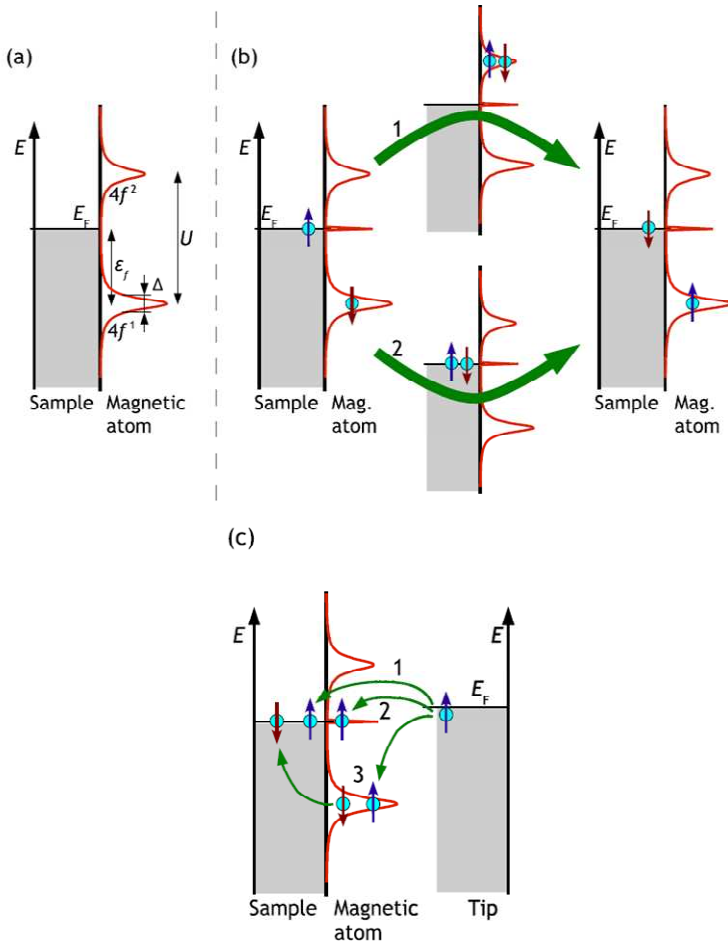


Figura 2. 3: Possíveis canais de espalhamento para o tunelamento de elétrons da ponta do microscópio para o metal através de uma impureza magnética adsorvido na superfície[35].

Este processo pode ser realizado de duas formas como exemplificado na Figura 2.3(b) formando o estado Kondo ressonante próximo do nível de Fermi. Os elétrons podem tunelar, conservando a orientação do spin, diretamente da ponta para o estado vazio da amostra (processo 1 da Figura 2.3(c)) ou para o Kondo ressonante (processo 2 da Figura 2.3(c)). Já no caso do processo 3 da Figura 2.3(c) ocorre a

inversão do spin na impureza magnética. Esse estado localizado rouba estados da banda de condução no nível de Fermi, o que provoca o decréscimo na condutância para os metais abaixo de certa temperatura.

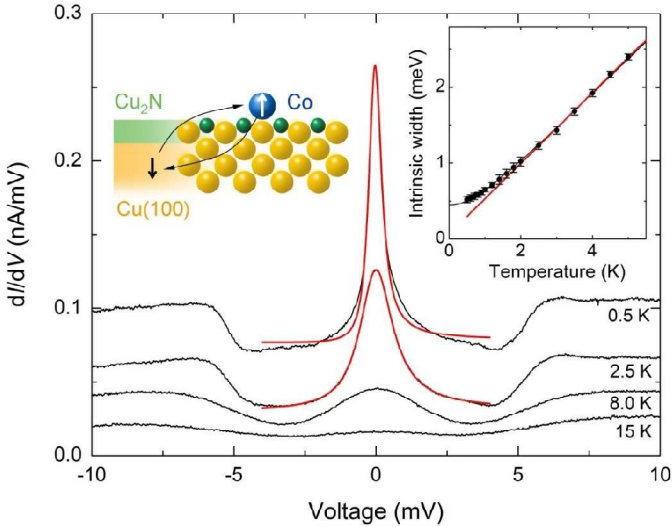


Figura 2. 4: Dependência do efeito Kondo com a temperatura para átomos de Co sobre CuN/Cu(100) [36].

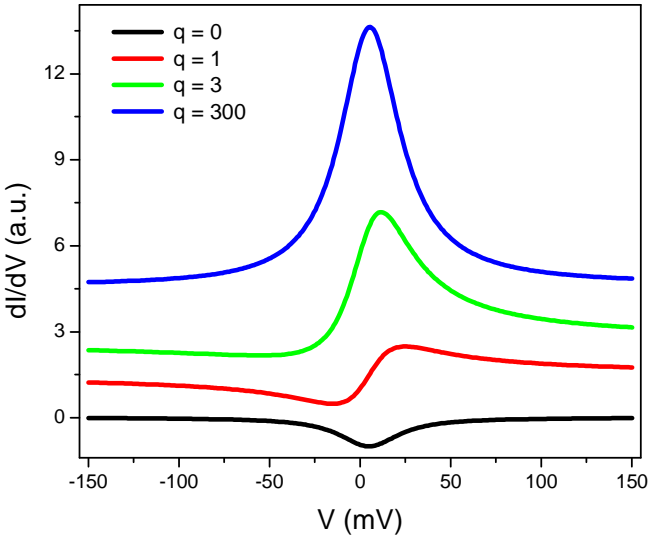
Tendo vários desses processos em conjunto, um estado de ressonância Kondo é gerado muito perto da energia de Fermi, como apresentado na Figura 2.4 [36]. Neste trabalho átomos isolados de Co foram depositados sobre uma monocamada isolante de Cu<sub>2</sub>N sobre Cu(100). A camada isolante é utilizada para diminuir a interação entre o substrato e o átomo de Co.

Como pode ser observado pelo gráfico acima o efeito Kondo possui uma forte dependência com a temperatura. Sendo que a altura do pico Kondo decai lentamente para  $T < T_K$  e rapidamente para  $T > T_K$ , onde  $T_K$  é a temperatura Kondo do sistema. Em vermelho na Figura 2.4 são apresentadas as simulações usando a equação Fano para os picos observados a 0,5 e 2,5K.

U. Fano mostrou que este processo de interferência (Figura 2.3(c)) e consequentemente o espectro  $dI/dV$  obtido para o tunelamento entre a ponta do microscópio e a amostra pode ser representado pelo espectro de energia  $\rho(E)$ , o qual é descrito pela equação abaixo que recebeu o nome de equação de Fano:

$$\rho(E) \propto \rho_0 + \frac{\left(q + \frac{E - E_K}{\Gamma}\right)^2}{1 + \left(\frac{E - E_K}{\Gamma}\right)^2} \quad (2.2)$$

onde  $E_K$  é o potencial e  $\Gamma$  é a meia largura do pico Kondo. Já a forma da curva será determinada pelo parâmetro  $q$ . O fator  $q$  é proporcional a razão entre os processos diretos e indiretos de tunelamento na ressonância, quanto maior for  $q$  maior é a contribuição do processo direto. Para  $q = 0$  a equação representará um ponto de mínimo e para  $q \rightarrow \infty$  resultará em um pico de Lorentz. O gráfico abaixo mostra a forma da curva para o efeito Kondo simulada para  $E_K = 5mV$ ,  $\Gamma = 20mV$  e diferentes valores de  $q$ .



**Figura 2. 5:** Simulações de curvas para a equação de Fano (2.2) com diferentes valores de  $q$ .

Para  $T = 0K$ , a meia largura do pico Kondo ( $\Gamma$ ) é dada pela equação:

$$T_K = \frac{\Gamma}{k_B} \approx \Gamma \times 11,6 \text{ KmeV}^{-1} \quad (2.3)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e a temperatura Kondo é calculada através de parâmetros do sistema:

$$\Gamma = k_B T_K \cong \sqrt{2\Delta \frac{U}{\pi} \exp \left[ -\frac{\pi}{2\Delta} \left( \left| \frac{1}{\epsilon_F} \right| + \left| \frac{1}{\epsilon_F + U} \right| \right)^{-1} \right]} \quad (2.4)$$

Além da altura, a largura do pico Kondo também apresenta dependência com a temperatura. Para temperaturas finitas a largura do pico é definida por:

$$2\Gamma = \sqrt{(\alpha k_B T)^2 + 2(k_B T_K)^2} \quad (2.5)$$

onde  $\alpha$  é uma constante que depende do sistema. Para temperaturas  $T \gg T_K$ ,  $\alpha$  representa o aumento linear da largura do pico com a temperatura do sistema. Inserido no canto superior direito da Figura 2.4 é apresentada a variação da largura do pico com a temperatura para átomos de Co sobre CuN/Cu(100); usando este gráfico e a equação acima é possível obter os valores de  $\alpha$  e  $T_K$ .

## 2.2 PORFIRINAS

Devido às suas propriedades físico-químicas, além de inúmeras aplicações práticas, as porfirinas representam uma das moléculas mais estudadas tanto na área teórica quanto na experimental [37]. As moléculas de porfirina, Figura 2.6(a), são normalmente descritas como moléculas macrocíclicas constituídas por quatro anéis pirrólicos, representados em vermelho, conectados por quatro grupos metil, representados em verde. O termo macrociclo é atribuído ao fato destas moléculas possuírem um centro cíclico grande o bastante para acomodar um íon metálico em seu interior.

O posicionamento dos átomos de carbono na molécula pode ser representado pela presença de vinte átomos periféricos e quatro átomos internos, como é descrito na Figura 2.6(b). As porfirinas são normalmente substituídas na periferia (nas extremidades da molécula).

Existem doze diferentes posições para estas substituições, oito na posição beta, as quais estão nos anéis pirrólicos e quatro na posição meso, nos grupos metil. Os átomos de hidrogênio posicionados sobre as posições meso e beta, que estão representadas em verde e vermelho respectivamente, podem ser substituídos por outros átomos ou moléculas, possibilitando assim a formação de um grande número de novas moléculas. Os dois padrões de substituição mais frequentemente encontrados são o beta, como é o caso das octaetilporfirinas, Figura 2.6(c) e meso, como as tetrafenilporfirinas, Figura 2.6(d).

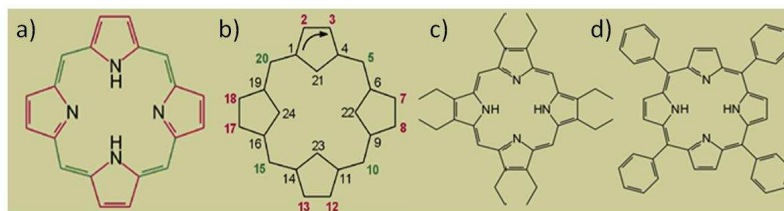


Figura 2. 6: (a) Estrutura do anel porfirínico base livre. Os anéis pirrólicos estão representados em vermelho e os grupos metil em verde. (b) Posicionamento dos carbonos dentro da molécula porfirina, com  $\beta$ - e meso- posições representadas respectivamente em vermelho e verde. (c) octaetilporfirinas (d) e tetrafenilporfirinas.

Outra particularidade é que as porfirinas podem incorporar uma grande variedade de íons metálicos em seu núcleo central, gerando assim as metaloporfirinas. Este átomo central pode ser o manganês, magnésio, ferro, cobalto, entre outros. Outra grande vantagem no uso destas moléculas é a capacidade de se auto-montar a simples e pequenos ligantes, que não apresentam significantes funcionalidades quando isolados, para gerar macromoléculas exibindo as características desejadas. Estes novos ligantes podem ser facilmente conectados no lugar de um dos doze hidrogênios localizados na periferia da molécula. Esta capacidade de se auto-montar permite a construção de complicados sistemas moleculares, os quais muitas vezes são difíceis de serem sintetizados.

### 2.2.1 Tetrafenilporfirinas (TPP)

As duas moléculas estudadas neste trabalho foram a tetrafenilporfirina ( $H_2$ -TPP) e a tetrafenilporfirina de cobalto (Co-TPP). A figura abaixo representa o modelo estrutural da molécula Co-TPP, que é formada pelo anel porfirínico com um átomo de cobalto no centro e quatro anéis fenil conectados na posição meso. Os anéis fenil estão livres para rodar em torno do eixo da ligação sigma que o conecta o anel porfirínico. Além disto, a molécula apresenta a capacidade de se adaptar ao ambiente. Por exemplo, para moléculas livres ou fracamente adsorvidas o ângulo entre o anel fenil e o macro ciclo excede a  $60^\circ$ . Isto acontece devido à interação repulsiva existente entre os átomos de hidrogênio adjacentes na molécula.

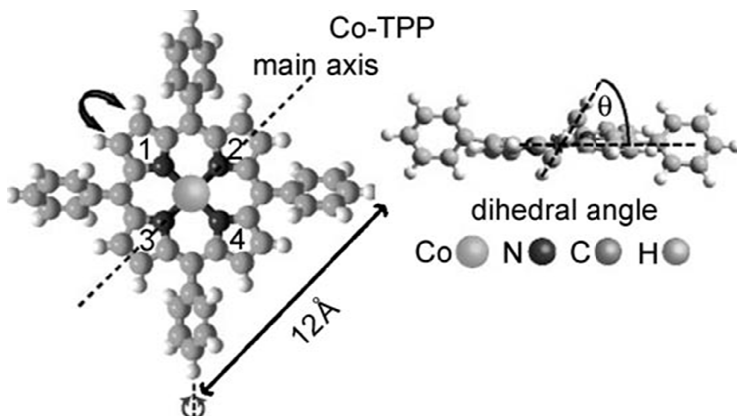


Figura 2. 7: Estrutura da molécula Co-TPP obtida da referência[38]. Como pode ser observado os anéis fenil estão livres para rodar em torno do eixo da ligação sigma que os conecta o anel porfirínico e os anéis pirrólicos podem se flexionar para uma melhor adaptação ao substrato.

## 2.3 MICROSCÓPIO DE TUNELAMENTO POR VARREDURA

Desde a sua invenção por Binnig e Rohrer em 1982[39], pela qual receberam o Prêmio Nobel em 1986, o microscópio de tunelamento por

varredura (STM - Scanning Tunneling Microscope) tem revolucionado o campo da ciência de superfícies e vem tornando-se uma ferramenta muito útil para a nanociência e nanotecnologia. A principal vantagem do STM é sua capacidade de explorar as propriedades estruturais, elétricas e magnéticas dos materiais com resolução atômica. Nesta seção será apresentada uma rápida explicação dos conceitos físicos por trás dos modos de operação do STM. Também será explorada a obtenção de espectroscopia IxV (STS - Scanning Tunneling Spectroscopy), que permite o estudo da estrutura eletrônica da amostra[40].

### **2.3.1 Modo de Operação**

As imagens geradas pelo STM são obtidas por uma fina ponta condutora que varre a amostra gerando uma matriz que carrega as informações das diferenças de alturas existentes na amostra. A ponta de prova é posicionada por atuadores piezelétricos sobre a superfície de uma amostra condutora enquanto que uma diferença de potencial pré-definida é mantida entre a ponta e a amostra. Quando a distância ponta-amostra é da ordem de angstroms, normalmente 5-15 Å, a diferença de potencial existente entre a ponta e a amostra leva a um efeito quântico conhecido como corrente túnel. Mantendo-se, por exemplo, a voltagem e a corrente túnel constantes enquanto a ponta varre a superfície da amostra, é possível obter imagens com resolução atômica[41].

Na figura abaixo está representado o esquema de funcionamento do STM[42]. A ponta é montada em um tubo piezoelétrico, que através da aplicação de um potencial  $U_z$ , controla a distância entre a ponta e a amostra (corrente e potencial constantes). Aplicando potenciais com diferentes polarizações nos eixos x e y, também é possível varrer a superfície da amostra. Durante a varredura a corrente é mantida constante por um loop de realimentação e através dos dados armazenados para todos os pontos da amostra o computador gera a imagem topográfica da superfície.



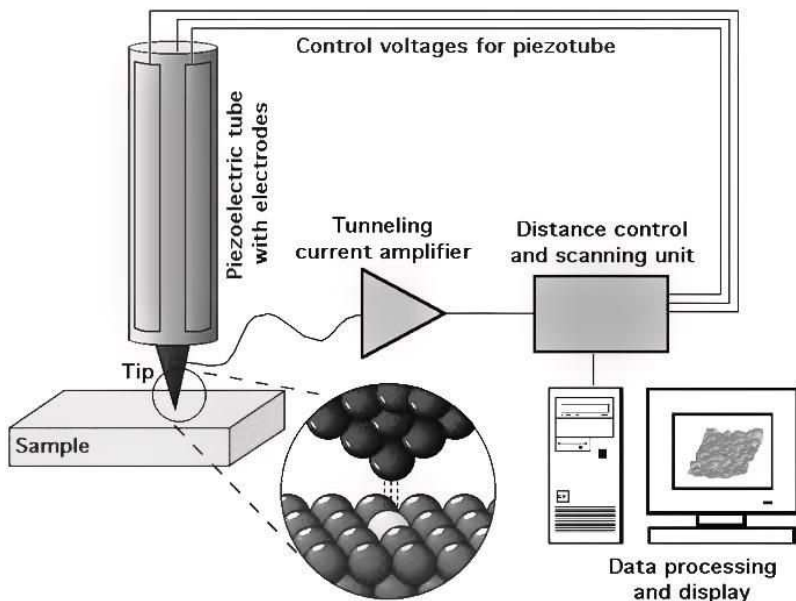


Figura 2. 8: Esquema do princípio de funcionamento do STM obtida da referência [42].

### 2.3.2 Efeito Túnel

Na mecânica clássica quando uma partícula com energia  $E$  encontra uma barreira de potencial com energia  $U(z)$ , a partícula ultrapassará esta barreira apenas se  $E > U(z)$ , caso contrário, a partícula somente poderá retornar, como está representado na parte (a) da Figura 2.9. Porém, na física quântica, partículas muito pequenas, como é o caso dos elétrons, são representados como ondas e possuem uma probabilidade maior que zero de tunelarem através da barreira. A parte (b) da Figura 2.9 representa um elétron com função de onda  $\Psi(z)$  e massa  $m$  atravessando uma barreira de potencial com altura  $U_0$  e largura  $s$ . Neste caso para explicar o fenômeno teremos que dividir o sistema em três regiões distintas: na frente da barreira, dentro da barreira e após a barreira, respectivamente.

Região I:	$z < 0$	$U(z) = 0$
Região II:	$0 < z < s$	$U(z) = U_0$
Região III:	$s < z$	$U(z) = 0$

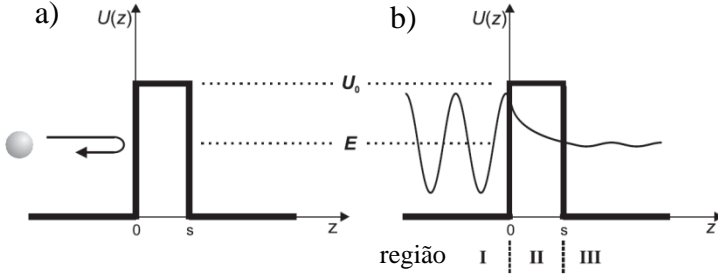


Figura 2. 9: Comparação do efeito túnel quântico com seu correspondente modelo clássico.

Temos que em todas as regiões a função de onda que descreve o elétron deve obedecer à equação de Schrödinger, então:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + U(z) \right) \psi(z) = E\psi(z) \quad (2.6)$$

onde  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ . Sendo que nas regiões I e III podemos considerar o elétron como uma partícula livre, pois o potencial  $U(z) = 0$ .

Na região I a função de onda será descrita pela superposição da onda incidente e refletida, ou seja,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_1}{dz^2} = E\psi_1 \quad (2.7)$$

$$\psi_1 = e^{ikz} + Ae^{-ikz} \quad (2.8)$$

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (2.9)$$

Na região III a função de onda será apenas referente a onda transmitida

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_3}{dz^2} = E\psi_3 \quad (3.10)$$

$$\psi_3 = De^{ikz} \quad (2.11)$$

Na região II existe uma barreira de potencial  $U(z) = U_0(>E)$ , portanto a equação de Schrödinger torna-se

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_2}{dz^2} + V_0\psi_2 = E\psi_2 \quad (2.12)$$

$$\psi_2 = B'e^{k'z} + C'e^{-k'z} = Be^{\kappa z} + Ce^{-\kappa z} \quad (2.13)$$

$$\kappa^2 = k'^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2} \quad (2.14)$$

A densidade de corrente incidente  $j_i$  e a densidade de corrente transmitida  $j_t$  podem ser descritas por

$$j_i = \frac{\hbar k}{m} \quad (2.15)$$

$$j_t = \frac{-i\hbar}{2m} \left( \psi_3^*(z) \frac{d\psi_3(z)}{dz} - \psi_3(z) \frac{d\psi_3^*(z)}{dz} \right) = \frac{\hbar k}{m} |D|^2 \quad (2.16)$$

e o coeficiente de corrente transmitida T será a razão entre a densidade de corrente transmitidas pela incidente

$$T = \frac{j_t}{j_i} = |D|^2. \quad (2.17)$$

Para obter a função de onda total, as funções de onda parciais e suas derivadas foram submetidas às condições de contorno para  $z = 0$  e  $z = s$ , resultando no coeficiente de transmissão

$$T = \frac{1}{1 + (k^2 + \kappa^2)^2 / (4k^2\kappa^2) \sinh^2(\kappa s)} \quad (2.18)$$

Sendo que para uma forte barreira atenuante ( $\kappa \gg 1$ ) o coeficiente de transmissão pode ser aproximado para

$$T \approx \frac{16k^2\kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2} e^{-2\kappa s} \quad (2.19)$$

Como pode ser observado, através do simples modelo descrito acima, o coeficiente de transmissão é exponencialmente dependente da largura de barreira  $s$ , o que explica a alta sensibilidade do STM com relação à distância existente entre a ponta e a amostra.

### 2.3.3 Imagem Topográfica

Entretanto, a análise das imagens de STM é obtida por um modelo um pouco mais complexo do que o apresentado na seção anterior. Tal abordagem utiliza a teoria de perturbação dependente do tempo de primeira ordem para descrever a corrente túnel [43], na qual a equação de Schrödinger é calculada para a sobreposição das funções de onda dos dois eletrodos, ponta e amostra. Em um modelo qualitativo temos que a corrente túnel no STM será proporcional a densidade de estados da ponta  $\rho_p$ , da densidade de estados da amostra  $\rho_a$  e do fator de transmissão  $T$ :

$$I \propto \int_0^{eU} \rho_a(E) \cdot \rho_p(E, eU) \cdot T(E, eU) dE \quad (2.20)$$

com o fator de transmissão definido por

$$T(E, eU) = \exp \left[ -d \cdot \sqrt{\frac{4m}{\hbar^2} (\rho_a + \rho_p + eU - 2E)} \right] \quad (2.21)$$

onde  $d$  é a distância entre a ponta e a amostra,  $\rho_a$  é a função trabalho da amostra e  $\rho_p$  a função trabalho da ponta. Lembrando que a função trabalho é a diferença de energia entre a energia de Fermi  $E_F$  e de vácuo  $E_v$ , ou seja, a energia necessária para arrancar um elétron da ponta do microscópio ou do substrato.

A Figura 2.10 representa a densidade de estados para interação entre a ponta e a amostra em três diferentes configurações. A parte hachurada da imagem, que está abaixo do nível de Fermi, representa os estados ocupados. Na Figura 2.10(a), sem potencial aplicado, a corrente é nula. Ao aplicar um potencial negativo entre a ponta e o substrato, a corrente flui a partir dos estados ocupados da amostra para os estados desocupados da ponta, Figura 2.10(b), e para potencial positivo temos a corrente no sentido oposto, Figura 2.10(c).

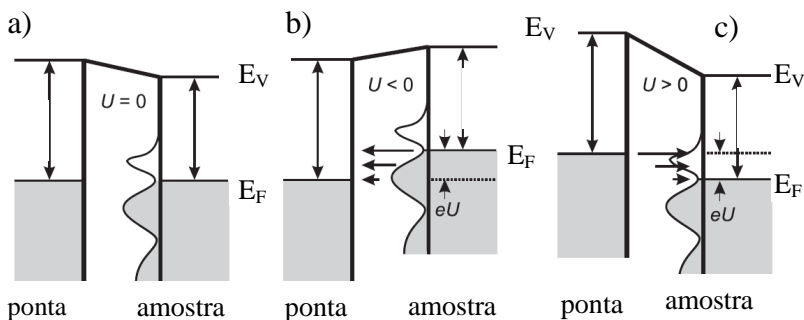


Figura 2. 10: Esquema ilustrativo para a relação entre a densidade de estados da ponta e amostra em três diferentes situações. (a) sem potencial aplicado, (b) potencial negativo e (c) potencial positivo.

O STM possui dois possíveis modos de operação (Figura 2.11), distância constante ou corrente constante. No modo distância constante a ponta varre a amostra mantendo fixa a distância existente entre a ponta e a amostra, enquanto que a corrente varia de modo a manter estável o potencial aplicado. Já no modo corrente constante é a distância entre a ponta e a amostra que altera, como pode ser observado na Figura 2.11.

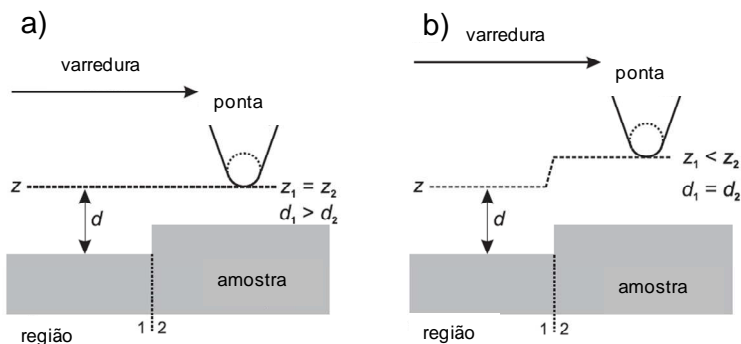


Figura 2. 11: Maneira que a ponta do STM reage a existência de um degrau na superfície da amostra nos modos de operação distância constante (a) e corrente constante(b).

Com a utilização do STM é possível obter imagens com resolução atômica devido à alta sensibilidade da corrente túnel, que chega a variar uma ordem de grandeza para uma variação de apenas  $1\text{Å}$  na distância entre a ponta e a amostra. Porém, como qualquer outra técnica experimental, o STM também tem suas desvantagens e dificuldades. É importante ressaltar que utilizando o STM o que se obtém é um mapa da densidade de estados da superfície e não uma representação apenas espacial da topografia da amostra. A Figura 2.12 mostra uma amostra plana, mas que possui na região central uma área com diferente densidade de estados. Ao varrermos esta amostra, com o modo de operação corrente constante, a imagem gerada não corresponde à topografia da superfície, pois na região central, devido à baixa densidade de estados, a ponta irá se aproximar mais da amostra na tentativa de manter os outros parâmetros constantes.

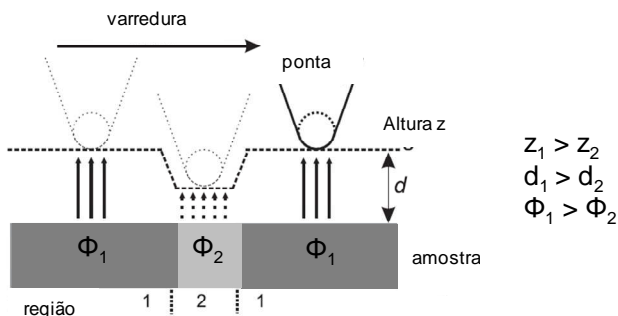


Figura 2. 12: Falso perfil da topografia da amostra gerado quando o microscópio de tunelamento encontra áreas com diferentes condutividades.

### 2.3.4 Espectroscopia de varredura por tunelamento (STS)

Além da imagem a corrente constante, o STM, através de medidas do diferencial da condutância ( $dI/dV$ ), possui a capacidade de obter informações sobre a densidade local de estados (LDOS) da amostra com alta resolução [44, 45]. Existem dois métodos experimentais normalmente adotados para obtenção do diferencial de condutância:

- Gravação da curva  $I/V$  e após isso diferenciando numericamente esta curva. Este método pode ser empregado para praticamente todas as configurações padrões do STM, porém este tipo de medida tem uma relação sinal ruído muito elevada, impossibilitando a realização da medida em sistemas onde o sinal é baixo.
- Detecção direta do sinal  $dI/dV$  através de um lock-in. A utilização do amplificador lock-in permite a aquisição dos dados com alta velocidade e baixo ruído.

Por exemplo, Bode et. al. usaram a combinação do STM com espectroscopia de tunelamento STS para determinar a topografia e a densidade superficial de estados de sub-monocamadas de filmes de Fe em W(110)[46]. Recentemente esta combinação vem sendo amplamente utilizada no estudo da estrutura eletrônica de moléculas em superfícies

sólidas. Dentre as vantagens da utilização do STM está a capacidade de medir a densidade local de estados (LDOS) de moléculas no espaço real e assim obter diretamente o gap existente entre o último orbital molecular ocupado, HOMO, e o primeiro orbital molecular vazio, LUMO, de moléculas individuais[8, 17].

A fundamentação física que possibilita a utilização da espectroscopia de tunelamento para investigar a estrutura eletrônica vem da proporcionalidade existente entre o diferencial da condutância e a densidade local de estados. Considerando a densidade de estados da ponta constante, temos que a derivada da equação para a corrente de tunelamento, Eq. 2.20, será

$$\frac{dI}{dU} \propto \rho_p(0) \cdot \rho_a(eU) \cdot T(E, eU) + \int_0^{eU} \rho_a(E) \cdot \rho_p(eU - E) \cdot \frac{T(E, eU)}{dU} dE \quad (2.22)$$

O segundo termo da equação pode ser desconsiderado e então

$$\frac{dI}{dU} \propto \rho_p(0) \cdot \rho_a(eU) \cdot T(E, eU) \quad (2.23)$$

levando em conta a sensibilidade da corrente de tunelamento, esta é uma boa maneira de se obter a densidade de estados da amostra para a energia na qual a imagem é gerada[47].

## 2.4 STM EM MOLÉCULAS

Atualmente o STM desponta como uma das principais técnicas experimentais utilizadas no estudo do transporte eletrônico em átomos e em moléculas. Porém, alguns cuidados devem ser tomados para facilitar o êxito do trabalho, começando pela escolha do tipo de STM. Por exemplo, se a proposta do trabalho é estudar a capacidade que as moléculas possuem de se auto-organizar, um STM de temperatura variável e alta velocidade de varredura é o mais apropriado por facilitar a troca de amostras dentro do STM e principalmente permitir a realização de imagens com alta velocidade [48], possibilitando assim o estudo da dinâmica de auto-organização das moléculas. Por outro lado, para o



estudo de moléculas isoladas, um STM de baixa temperatura, onde tanto a amostra quanto o STM são resfriados a temperaturas inferiores a 15K, é o mais indicado. Esta configuração permite a realização de imagens sem o problema de deriva térmica e moléculas grandes não têm energia suficiente para se difundirem termicamente na superfície. Além disto, o STM de baixa temperatura possui precisão suficiente para até mesmo manipular a estrutura [9] e o acoplamento[17] das moléculas na superfície.

Uma vez escolhido o microscópio, dois fatores precisam ser levados em consideração na análise das imagens que serão obtidas:

1. No STM a molécula não fica completamente livre entre dois eletrodos como no modelo simplificado de transporte descrito na seção 2.1. Na grande maioria dos experimentos com moléculas ela está conectada a um substrato metálico ou sobre uma camada isolante superfina. A interação da molécula com este substrato faz com que os orbitais moleculares se redistribuam, fazendo com que eles se encontrem distribuídos para uma maior variação de energia.
2. A corrente no STM é proporcional à densidade de estados existente entre o nível de Fermi e a energia do potencial que esta sendo utilizada, Equação 2.20. Porém mesmo depois de adsorvidas, algumas moléculas continuam a apresentar um gap entre os orbitais moleculares LUMO-HOMO e a necessidade da passagem de uma corrente de tunelamento constante entre a ponta e a amostra para a plena aquisição das imagens gera a dúvida se a molécula seria invisível para potenciais dentro do gap da molécula. Ou seja, se a molécula não possui estados (ocupados ou desocupados) na faixa de energia que esta sendo utilizada ela vai ser vista pelo STM?

A resposta para estas questões levantadas acima está no processo de acoplamento da molécula com o substrato, o que será discutido com maiores detalhes abaixo.

Na Figura 2.13 é apresentada de forma ilustrativa a configuração ponta – molécula – substrato utilizado para a aquisição de imagens e medidas elétricas no microscópio de tunelamento. A molécula fica depositada sobre uma superfície condutora e uma ponta é utilizada para completar o circuito. Neste caso as moléculas podem estar fracamente ou fortemente ligadas ao substrato, com baixa ou alta perturbação dos estados energéticos.

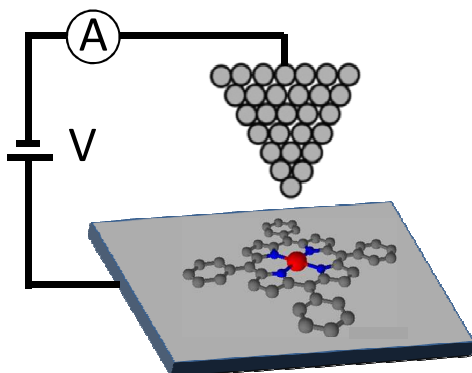


Figura 2. 12: Apresentação de forma ilustrativa da configuração ponta – molécula – substrato.

A mudança nos níveis energéticos da molécula em superfícies pode ser explicada pela variação da largura da barreira túnel entre a molécula e o substrato, Figura 2.14. A posição dos orbitais moleculares (LUMO e HOMO) está bem definida quando a molécula se encontra fracamente ligada, ou seja, tem baixa interação com o substrato (Figura 2.14(a)). Conforme o acoplamento vai se tornando mais intenso os orbitais vão ficando mais largos e próximos ao nível de Fermi, Figura 2.14(b). Eventualmente acoplamentos muito fortes podem dar origem a uma estrutura de múltiplos picos, Figura 2.14(c) [49].

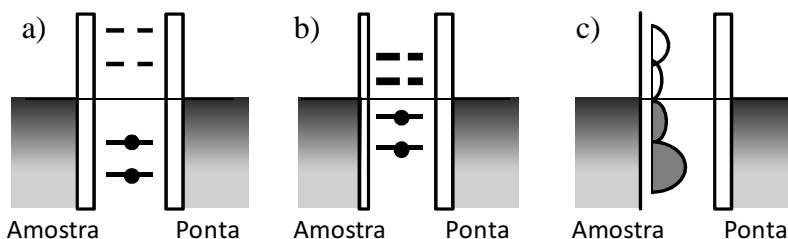


Figura 2. 13: Interação da molécula com o substrato. Da esquerda para a direita temos o aumento da interação entre a molécula e o substrato.

Portanto, em um acoplamento suave, os estados moleculares são pouco alargados e ficam definidos numa pequena região de energia. Neste caso os estados podem estar longe do intervalo de tunelamento e é possível ocorrer o tunelamento diretamente até o substrato, fazendo com que a molécula não seja detectada. Li e colaboradores demonstraram que a visualização de moléculas de C<sub>60</sub> em Si(111) depende do potencial utilizado na geração das imagens e da orientação das moléculas de C<sub>60</sub> [50]. Já no caso de acoplamentos fortes, como é o caso de acoplamentos em substratos metálicos, estados moleculares são freqüentemente alargados, resultando em caudas de ressonância de até 1 eV. Lang mostrou que para adátomos isolados, uma pequena fração da ressonância já é suficiente para a passagem da corrente túnel, permitindo assim gerar imagens dos adátomos[51].

Comanici e colaboradores publicaram um artigo sobre o mecanismo de contraste nas imagens de STM das moléculas de Co-TPP e H<sub>2</sub>-TPP quando depositadas sobre a superfície de Ag(111) [10]. Na Figura 2.15 é apresentada a correlação entre a espectroscopia de fotoelétrons ultravioleta (UPS), obtida de monocamadas de moléculas de Co-TPP e H<sub>2</sub>-TPP, com imagens de STM de uma monocamada composta pela mistura destas duas moléculas. O espectro é apresentado entre 0 e -1,3 eV, ou seja, o pico observado para a molécula de Co-TPP representa o LUMO para esta molécula. Já as imagens de STM foram obtidas para diferentes energias.

Como comentado anteriormente, Equação 2.20, a corrente de tunelamento depende da integral da densidade de estados entre o nível de Fermi e o potencial utilizado na realização da medida. Portanto para baixos potenciais, entre -0,1 e -0,4, as moléculas apresentam aproximadamente a mesma altura. Conforme o potencial vai ficando mais negativo a influência do LUMO da molécula de Co-TPP faz melhorar o contraste entre as moléculas, onde a molécula de Co-TPP aparenta ser mais alta que a molécula H<sub>2</sub>-TPP.

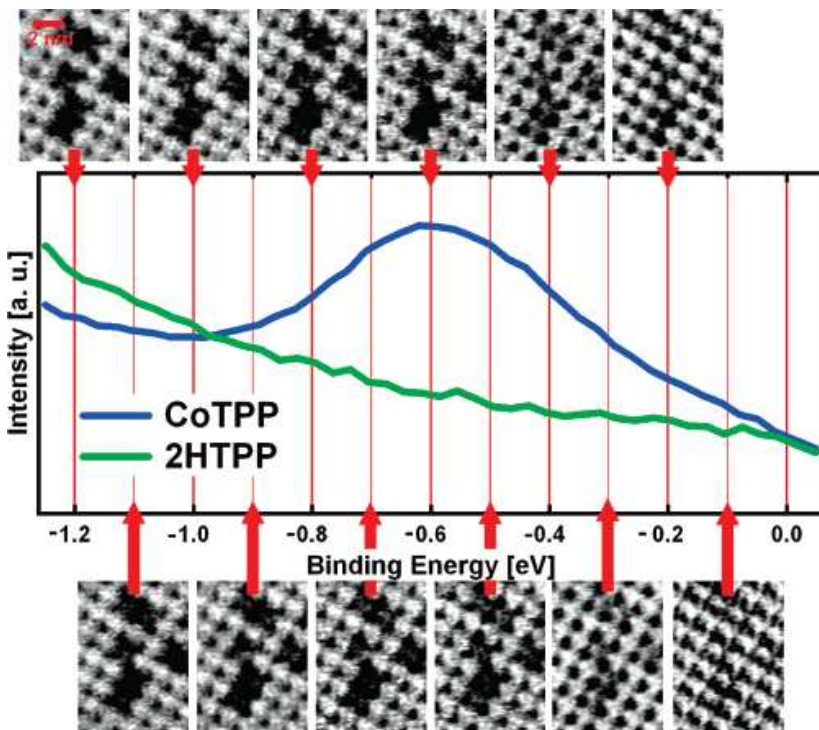


Figura 2. 14: Imagem retirada do artigo do Comanici e colaboradores onde é demonstrada a dependência que a aparência que as moléculas de tetrafenilporfirinas têm com o potencial aplicado.

Outro fator que tem vital importância na altura aparente e aparência das moléculas quando vistas pelo STM é a ponta. É simples de deduzir que uma ponta com a extremidade plana vai resultar em uma menor resolução lateral do que uma ponta extremamente fina. Porém ao se trabalhar com moléculas também é possível que algumas moléculas fiquem presas na ponta e este efeito já não é tão simples de ser notado. Repp e colaboradores [8] demonstraram que em alguns casos a presença da molécula na extremidade da ponta pode melhorar e muito a resolução da imagem. Observaram também que moléculas de pentaceno isoladas espacialmente por uma camada isolante ultrafina de NaCl, utilizada para dissociar eletricamente a molécula do substrato metálico, permite que a inerente estrutura eletrônica da molécula de pentaceno seja preservada quando estudada pelo STM de baixa temperatura, Figura 2.16.

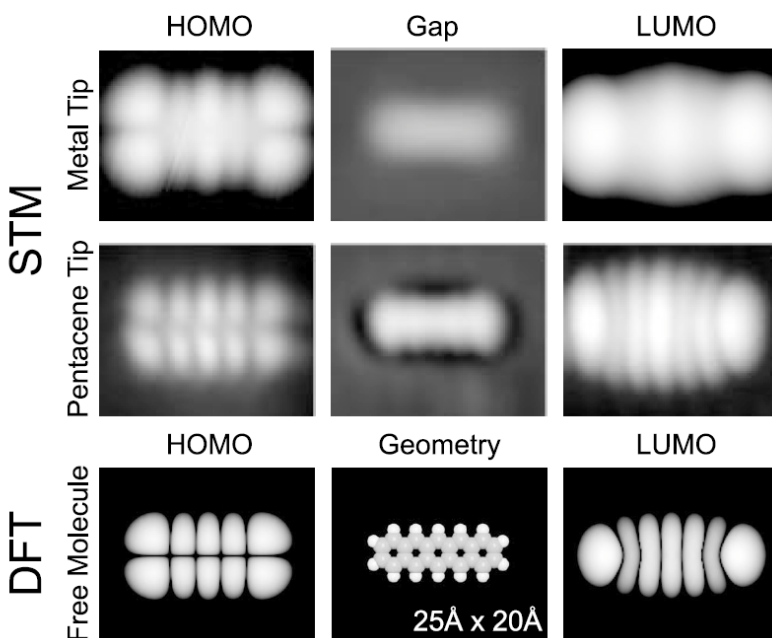


Figura 2. 15: Influencia da ponta na imagem de STM[8].

Na parte superior da Figura 2.16[8] são apresentadas imagens da molécula de pentaceno realizadas com uma ponta metálica em três diferentes potenciais. Na região do gap a molécula aparece com a altura de 1,2 Å e sem estrutura interna bem definida. Por outro lado, para potenciais que ultrapassam a energia dos orbitais moleculares, HOMO e LUMO, a altura aparente da molécula aumenta respectivamente para 2,0 e 3,5 Å e começa a ser possível identificar a estrutura interna da molécula. Portanto, quando a molécula foi observada no STM para o potencial de 1,7 V (LUMO), a molécula apresentou altura três vezes maior que para potenciais no regime do gap. Ou seja, ao analisar imagens de moléculas pelo STM é necessário falar sobre a altura aparente das moléculas e não altura absoluta como as medidas realizadas pelo microscópio de força atômica (AFM).

Na segunda linha da figura 2.16 as imagens das moléculas foram realizadas após capturar uma molécula de pentaceno na extremidade da ponta. Neste caso a variação da altura relativa das moléculas para os diferentes potenciais diminui ao mesmo tempo em que a resolução da

estrutura interna da molécula melhorou. Na última linha de imagens da figura 2.16 é apresentada a estrutura da molécula livre calculada por DFT, a qual apresenta estrutura muito próxima à obtida experimentalmente. A geometria da molécula de pentaceno é mostrada na parte central da figura.

### **2.4.1 STS em moléculas**

A alta resolução espacial e energética que a combinação STM-STs possibilita tem feito que esta técnica desponte como uma ótima alternativa para o estudo da densidade de estados de moléculas isoladas adsorvidas em substratos sólidos [4, 8, 17, 52], permitindo até mesmo a análise da variação da densidade de estados como função da posição na superfície da molécula [16, 21].

A Figura 2.17 mostra um exemplo do esquema energético idealizado para uma molécula depositada sobre uma fina camada isolante (esquerda) e as curvas  $I/V$  e  $dI/dV$  para esta molécula quando obtidas pelo microscópio de tunelamento (direita).

Para potenciais dentro da região do gap a corrente aumenta linearmente até o potencial atingir a energia de um dos orbitais moleculares. Neste momento, a corrente sofre um pequeno aumento e após isso volta a crescer linearmente. Olhando apenas para a curva da corrente em função do potencial muitas vezes é difícil de identificar o que seria efeito da molécula ou apenas ruído, entretanto na curva  $dI/dV$  isto fica muito mais claro. No modelo ideal a derivada da corrente seria constante na região do gap, seguida de um aumento abrupto quando o potencial atinge a energia do orbital molecular e voltando a ser constante após a passagem pela energia do orbital. Ou seja, através das curvas  $dI/dV$  é possível obter de forma qualitativa a densidade de estados da molécula adsorvida.

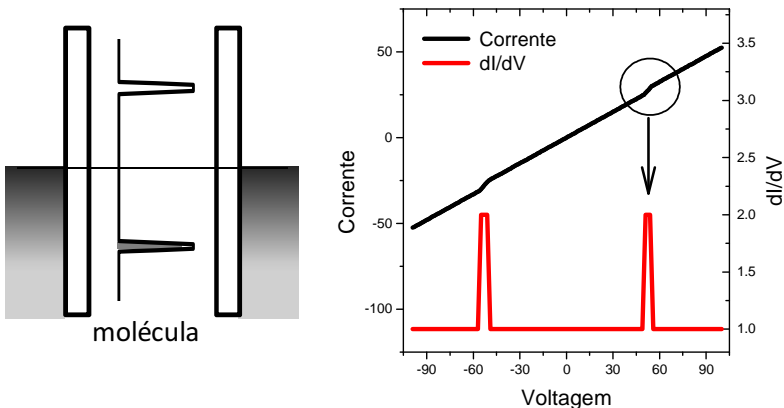


Figura 2. 16: Esquema ilustrativo para a densidade de estados de uma molécula (esquerda) e a comparação entre as curvas I/V e dI/dV medidas pelo STM.

#### 2.4.2 Manipulação de átomos e moléculas

A possibilidade de manipular átomos e moléculas tem fascinado não só a comunidade científica, mas a população de forma geral. Este fascínio vem tanto pelas oportunidades científicas e tecnológicas que a manipulação da matéria na escala atômica traz, quanto da simples curiosidade sobre os novos efeitos que a matéria pode apresentar em escala nanométrica [51-56]. Os mecanismos que envolvem a manipulação da posição de átomos isolados e pequenas moléculas pelo STM podem ser divididos em dois principais modos, vertical e lateral.

No modo de manipulação lateral a interação entre a ponta e o substrato é utilizada para movimentar lateralmente o átomo ou molécula pela superfície da amostra. Este efeito pode ocorrer de três maneiras:

- Utilizando a força de interação atrativa fraca, entre a ponta e o adátomo, gerada pelo potencial aplicado, que faz com que os adátomos saltem de um sítio da superfície para o vizinho seguindo a trajetória da ponta, Figura 2.18(a);
- Utilizando a força de repulsão forte entre a ponta e adátomo, para que este salte de um sítio da superfície para o vizinho fugindo da ponta, Figura 2.18(b);

- Ou o adátomo pode interagir com a ponta do microscópio de tunelamento de tal forma que a sua posição lateral segue exatamente a trajetória da ponta.

No modo de manipulação vertical, um pulso de voltagem transfere o adátomo da superfície para a ponta ou a ponta pode ser aproximada verticalmente até que um acoplamento covalente seja formado e, em seguida, a ponta é levada até a posição de destino. Neste ponto um novo pulso de potencial é aplicado, desta vez no sentido contrário, transferindo o adátomo para a posição desejada, Figura 2.18(c).

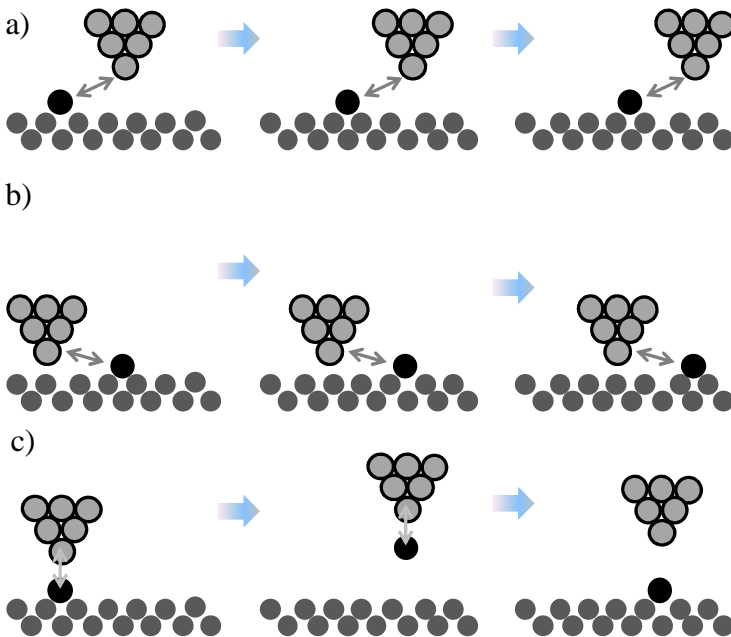


Figura 2. 17: esquema ilustrativo dos modos lateral de manipulação de átomos e moléculas pelo STM (a) e (b) modos laterais de atração e repulsão e (c) modo vertical.

A utilização do STM na manipulação de sistemas moleculares mais do que permitir a organização espacial abre acesso a modificações estruturais e análise das propriedades físicas destas nanoestruturas artificiais, como é o caso dos dois exemplos que serão apresentados a seguir.



Zhao et. al. em 2005 [9] demonstraram que pela modificação estrutural de phthalocianines de cobalto (CoPc) que é possível recuperar o sinal do spin destas moléculas depositadas sobre a superfície de ouro (efeito Kondo). Para isso a dehidrogenização das extremidades da molécula foi realizada por pulsos de voltagem aplicados entre a ponta do microscópio e os anéis benzênicos. As ligações livres criadas pela remoção dos átomos de hidrogênio se ligam ao substrato de Au (111) modificando, além da distância entre o átomo de cobalto e o substrato, a interação dos orbitais moleculares com a densidade eletrônica do ouro.

A Figura abaixo apresenta o processo da ponta induzindo a dehidrogenização da molécula de CoPc. Na Figura 2.19(a) é mostrado a formula estrutural da molécula, sendo que os átomos de hidrogênio das posições 2 e 3 são os átomos que serão removidos. Nas Figuras 2.19 (b) e (c) são apresentados o sistema ponta – molécula – substrato e o potencial necessário para remover os átomos de hidrogênio e imagens de STM de uma única molécula de CoPc durante cada passo do processo de dehidrogenização são apresentadas nas Figuras 2.19 (d-h).

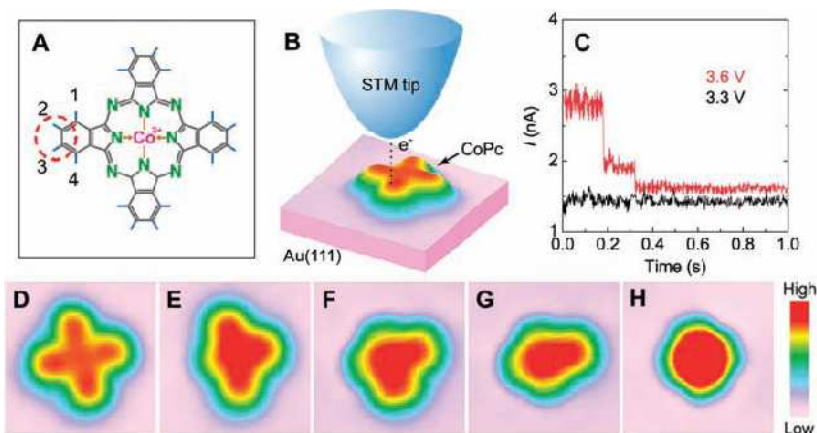


Figura 2. 18: dehidrogenização de moléculas de CoPc [9].

No caso das moléculas de cobalto-porfirina, um interessante resultado é o que foi obtido por Iancu et. al. [17], no qual duas diferentes acomodações para moléculas isoladas de TBrPP-Co em Cu(111) são obtidas aplicando pulsos de voltagem 2,2 V pela ponta do STM na molécula. Experimentos realizados em UHV e 4,6 K.

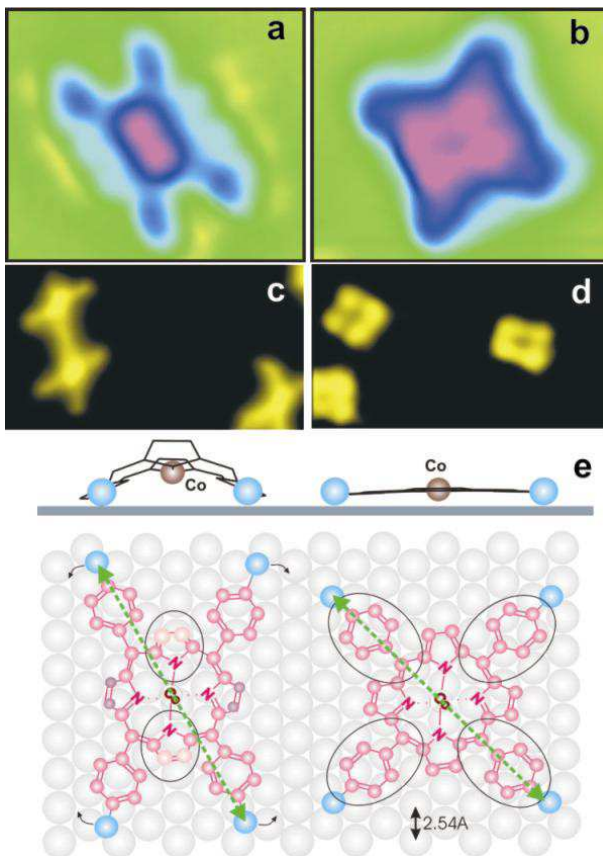


Figura 2. 19: Manipulação da configuração de moléculas de TBBrPP-Co pelo microscópio de tunelamento [17].

No mesmo trabalho eles demonstraram que duas diferentes temperaturas Kondo podem ser obtidas através da mudança da configuração da molécula sobre a superfície. No caso a temperatura Kondo aumentou de 130 para 170K quando o acoplamento da molécula passou da configuração de sela (Figura 2.20(a)) para a planar (Figura 2.20(b)).

## 2.5 TEORIA DOS FUNCIONAIS DE DENSIDADE (DFT)

Criada por Walter Kohn, a qual lhe conferiu o premio Nobel de Química em 1998, a teoria dos funcionais de densidade tem se tornado a ferramenta básica para o cálculo da estrutura eletrônica no campo da matéria condensada e é cada vez mais importante em estudos quantitativos de moléculas e sistemas finitos. O caráter revolucionário desta teoria vem do fato que é baseada no conceito de densidade eletrônica e não no de funções de onda, o que é muito mais simples e objetivo para o estudo de sistemas de muitos corpos.

A formulação moderna da DFT teve origem no artigo de 1964 escrito por P. Hohenberg e W. Kohn[53], os quais apresentaram uma reformulação da mecânica quântica baseada, não em funções de onda, mas na densidade eletrônica, representada por  $\rho(\vec{r})$ , que mede a probabilidade de encontrar um elétron na coordenada  $r$ . A solução de como determinar na pratica esta densidade eletrônica foi apresentada em 1965 também por Kohn, porém desta vez em conjunto com Lu Sham[54].

De forma simplificada, o que foi proposto é que grande parte das grandezas físicas que podemos medir em um sistema podem ser determinadas unicamente pelos funcionais da densidade. Ou seja, para conhecermos qualquer propriedade de um átomo, de uma molécula ou de um sólido, só precisamos saber qual é a sua densidade eletrônica.

A dependência funcional é geralmente indicada com parêntesis retos, isto é,  $O[\rho]$ , que significa que o observável  $O$  é um funcional de  $\rho(\vec{r})$ . Um exemplo simples para ajudar a compreender a definição de um funcional é o funcional que nos dá a área  $A$  debaixo da curva  $f(x)$ , onde temos:

$$A[f(x)] = \int_a^b f(x) \quad (2.24)$$



### 3 DETALHES EXPERIMENTAIS

A investigação e manipulação de átomos e moléculas na superfície de substratos sólidos exigem uma série de cuidados que devem ser seguidos para garantir a qualidade e reprodutibilidade dos resultados. Nesta sessão será apresentado o sistema utilizado para a realização das medidas, o procedimento para limpeza das amostras e o processo de deposição das moléculas.

#### 3.1 ULTRA-ALTO VÁCUO (UHV)

Todas as amostras que serão apresentadas foram preparadas e medidas em UHV com uma pressão da ordem de  $10^{-10}$  mbar ou inferior. O sistema de vácuo utilizado para a preparação e análise das amostras, Figura 3.1, é composto por três estágios e utiliza as quatro diferentes técnicas descritas abaixo:

- Bomba mecânica, usada para iniciar o vácuo, seu papel é o de reduzir a pressão dentro da câmara a partir da pressão atmosférica e reduzir a diferença de pressão entre a câmara de vácuo e a saída de ar da bomba turbo;
- Bomba turbo, entra em operação quando a pressão atinge a ordem de  $10^{-2}$  mbar e era mantida ligada durante a preparação das amostras;
- Bomba de íons, utilizada para pressões inferiores a  $10^{-8}$  mbar tem como grande vantagem o fato de não ter partes móveis, ideal para o STM, pois não gera ruídos. Esta bomba usa grandes campos elétricos, neste caso de aproximadamente 7 kV/m, para ionizar, acelerar e capturar os átomos e moléculas existentes na câmara de vácuo;

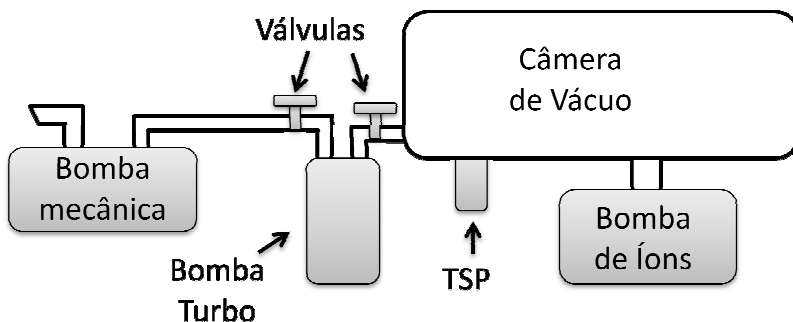


Figura 3. 1: Esquema ilustrativo do sistema de vácuo.

- TSP (Titanium Sublimation Pump): as bombas de sublimação de titânio possuem um simples sistema de funcionamento. Uma alta corrente elétrica passa através de filamentos de titânio que por sublimação se espalham pela câmara capturando os átomos existentes em seu interior. A TSP necessita trabalhar em conjunto com uma bomba turbo ou uma bomba de íons. A TSP é sobretudo muito eficaz em sistemas que possuem grandes quantidades de hidrogênio.

A câmara de vácuo que foi utilizada era dividida em três partes: câmara principal, câmara do STM e câmara de deposição das moléculas, como esta representada na Figura4.2. Entre as três diferentes câmaras, duas válvulas permitiam a separação das mesmas, possibilitando que dois procedimentos pudessem ser realizados ao mesmo tempo e ajudando também a prevenir possíveis contaminações.

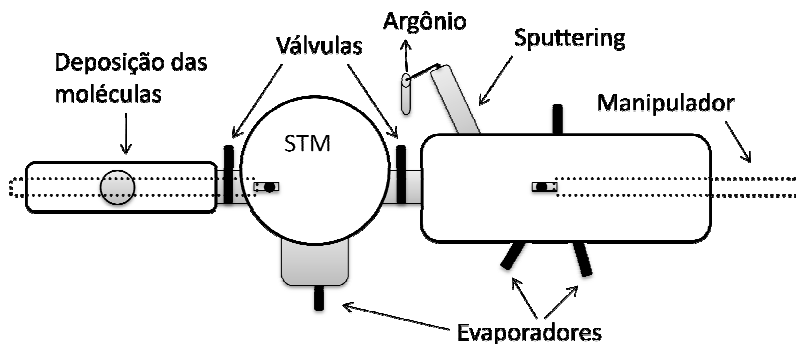


Figura 3.2: Esquema ilustrativo do conjunto de câmaras utilizadas durante a realização dos experimentos.

### 3.2 STM DE BAIXA TEMPERATURA (LT-STM)

Todas as imagens e espectroscopias foram realizadas em um STM de baixa temperatura da empresa Omicron. Entre as qualidades deste equipamento estão o fato de permitir a obtenção dos dados a 5 K com resolução atômica e alta estabilidade, possibilitar tanto a troca da amostra quanto da ponta sem a necessidade da quebra do vácuo na câmara, possuir posicionamento da ponta em três dimensões, o que permite a análise em todas as regiões da amostra e também o fato de possuir acesso visual a ponta e a amostra. A Figura 3.3 apresenta fotos de parte do sistema utilizado na realização dos experimentos. A foto da direita mostra as câmaras de vácuo do STM e de preparação das amostras e a imagem da esquerda é uma foto do microscópio de tunelamento.

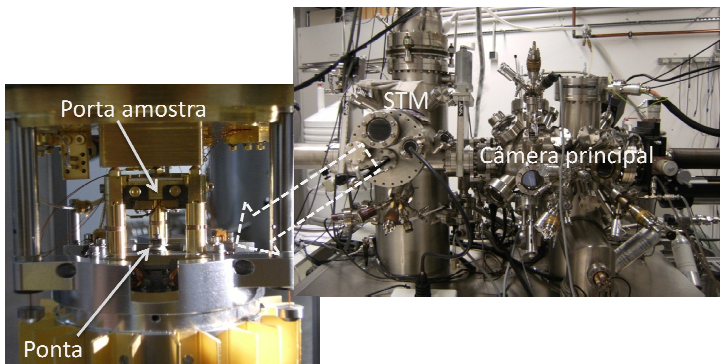


Figura 3.3: Fotos do equipamento utilizado neste trabalho. A direita parte da câmara de vácuo e na esquerda o STM.

### 3.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 3.3.1 Limpeza do substrato

Os substratos de Cu(110), Ag(111) e Cu<sub>3</sub>Au(100) foram preparados através de repetidos ciclos de desbaste iônico (sputtering) seguidos de etapas de tratamento térmico (annealing). Para realizar o desbaste iônico, argônio foi introduzido na câmara através de um pequeno orifício até a pressão atingir por volta de  $6 \times 10^{-8}$  mbar. Com o substrato posicionado de maneira que o feixe de íons tenha uma incidência normal à superfície da amostra, os íons eram acelerados por uma voltagem de 2 kV. O fluxo de íons atingia a amostra gerando uma corrente de aproximadamente 2  $\mu$ A. Após o desbaste iônico a válvula que permitia a entrada de argônio na câmara era fechada obtendo-se novamente uma pressão base da ordem de  $10^{-10}$  mbar.

A limpeza do substrato com o desbaste iônico gera uma superfície irregular (grande quantidade de defeitos) e por esta razão o tratamento térmico precisa ser realizado. O aumento na temperatura da amostra causa um aumento na mobilidade dos átomos na superfície favorecendo assim que eles se distribuam buscando o local energeticamente mais favorável, tornando assim a superfície plana novamente. As temperaturas máximas atingidas durante o tratamento



térmico foram de 430°C para o substrato de Cu<sub>3</sub>Au e 480°C para os substratos de Cu e Ag. A Figura 3.4 apresenta uma imagem de STM da superfície do substrato de Ag(111) após limpeza.

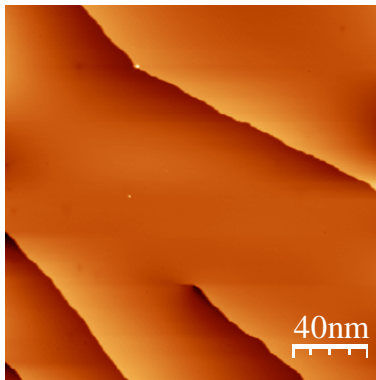


Figura 3.4: Imagem de STM da superfície do substrato de Ag(111).

### 3.3.2 Substrato de Cu<sub>3</sub>N-Cu(110)

A monocamada de Cu<sub>3</sub>N foi preparada sobre a superfície limpa de Cu(110) seguindo o procedimento sugerido por X.-D. Ma[55], sendo que apenas alguns ajustes nos valores experimentais foram realizados. Primeiramente, com apenas a bomba turbo ligada, um pequeno fluxo de N<sub>2</sub> foi introduzido na câmara até a pressão atingir de  $1,4 \times 10^{-8}$  mbar e ativados através de um canhão de íons com energia do feixe de 0,42 KeV. O fluxo de íons atingia a amostra gerando uma corrente de aproximadamente 0,4  $\mu$ A. Este procedimento era mantido por uma hora com a temperatura do substrato de Cu(110) mantida constante em aproximadamente 300 °C.

Na Figura 3.5, retirada do artigo de X. -D. Ma, é apresentada na primeira parte uma imagem de STM (60 Å x 60 Å) obtida à temperatura ambiente com uma corrente túnel de 0,37 nA e voltagem de 0,75 V. Na parte b da Figura 3.5 temos de forma esquemática a estrutura atômica de uma ondulação da rede de Cu<sub>3</sub>N obtida por cálculos ab initio e na Figura 3.5 (c) um zoom da imagem de STM (14 Å x 20 Å) com a superposição dos átomos mais elevados de N, baseados nos cálculos.

A distância entre os dois mais altos átomos de N ao longo da direção (001) é de 11 Å enquanto que na direção (1-10) esta distância é de 5 Å. A ondulação da rede Cu<sub>3</sub>N possui profundidade de ~0,5Å como indicado no perfil de alturas apresentada para a linha xx' da Figura 3.5 (a).

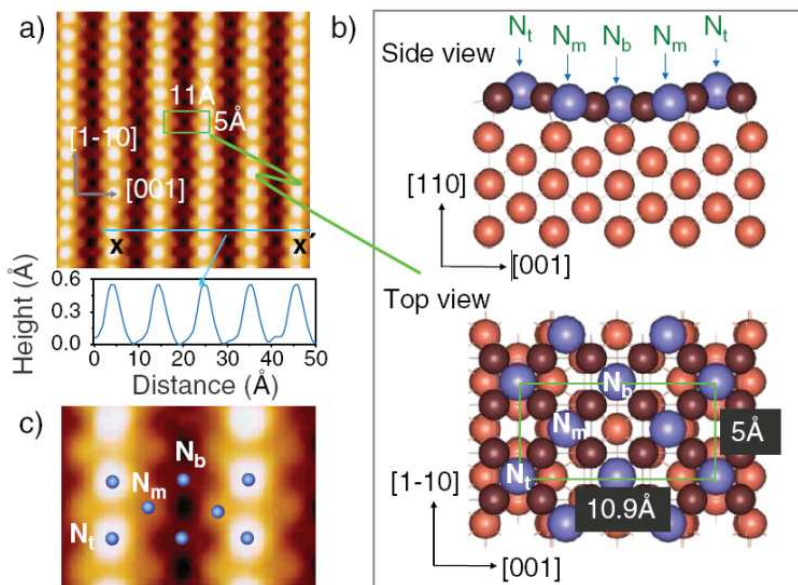


Figura 3. 5: Imagens de STM e modelo estrutural para o substrato de Cu<sub>3</sub>N-Cu(110)[55].

Na Figura 3.6 é apresentada uma típica imagem de STM de alta resolução para o filme ultrafino de nitreto de cobre que será utilizada para a deposição das moléculas de porfirina. Lembrado que estas moléculas possuem aproximadamente 12 Å x 12 Å, este substrato tem uma interessante estrutura para o estudo destas moléculas de forma isolada.

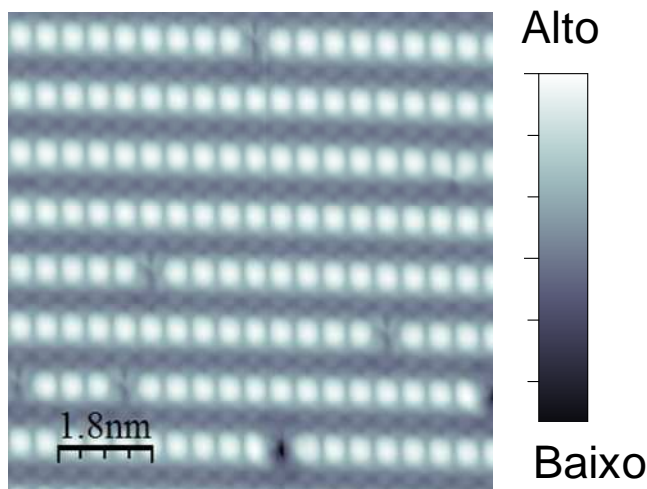


Figura 3. 6: Imagem de STM de alta resolução obtida a 5 K para a camada ultrafina de  $\text{Cu}_3\text{N-Cu}(110)$ .

### 3.3.3 Deposição das moléculas

As moléculas de  $\text{H}_2\text{-TPP}$  e  $\text{Co-TPP}$  foram compradas da empresa Porphyrin System e desgaseificadas por alguns dias para que pequenas moléculas e átomos fossem eliminados do cadinho. Este processo foi realizado aquecendo lentamente o recipiente onde as moléculas estavam até atingir temperaturas próximas a de deposição. Após isso, o sistema de deposição das moléculas foi supervisionado por todo período de experimentos, i. e. as moléculas foram mantidas levemente aquecidas continuamente e a pressão na câmara de deposição das moléculas era monitorada diariamente. A Figura 3.7 apresenta de forma ilustrativa a deposição das moléculas. Na parte superior da figura é apresentada uma foto da evaporadora das moléculas, além de uma ilustração do recipiente onde as moléculas eram colocadas. A parte inferior da figura apresenta a deposição das moléculas. Quando o cadinho era aquecido, por agitação térmica as moléculas se dirigiam para a superfície do substrato. Todas as deposições aqui apresentadas foram realizadas mantendo o substrato em temperatura ambiente.

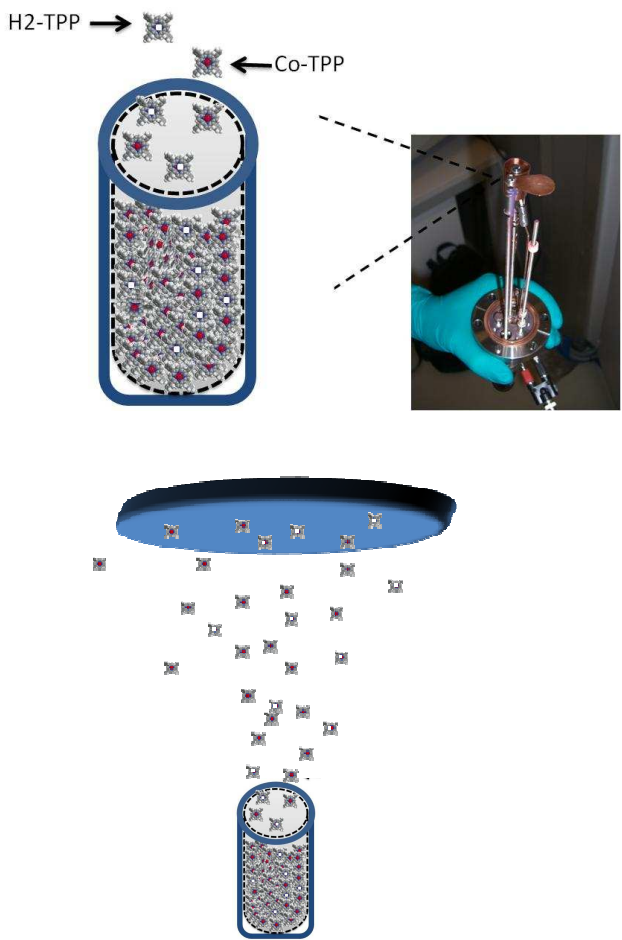


Figura 3. 7: Sistema de deposição das moléculas.

### 3.3.4 Deposição de átomos isolados de Co

Ao se trabalhar com a deposição e manipulação de átomos isolados alguns cuidados precisam ser tomados para evitar a movimentação superficial destes átomos e fenômenos como o “intermixing” onde o átomo depositado troca de posição com o átomo

do substrato [56]. Portanto, para evitar tais efeitos, todas as deposições de átomos isolados de Co foram realizadas com a amostra dentro do microscópio e em baixa temperatura, aproximadamente 5 K. A figura abaixo apresenta um exemplo da deposição de átomos isolados de Co sobre Ag (111).

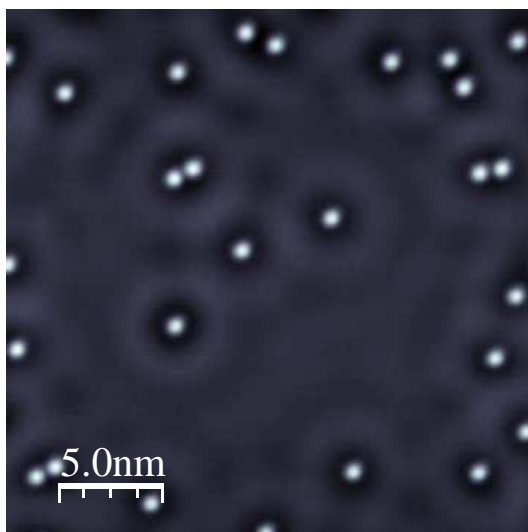


Figura 3. 8: Deposição de átomos isolados de Co em Ag(111).

### 3.4 DEHIDROGENIZAÇÃO

A dehidrogenização, remoção de átomos de hidrogênio da molécula, foi utilizada com o intuito de manipular a interação existente entre as moléculas e o substrato[9]. Para tal processo, a ponta do STM era posicionada exatamente sobre o ponto onde os átomos de hidrogênio deveriam ser removidos e uma rampa de potencial era aplicada mantendo a realimentação desligada, ou seja, mantendo constante a distância entre a ponta e a molécula.

Na Figura 3.9 é apresentado de forma ilustrativa o sistema utilizado para a remoção de H das duas moléculas. Para a molécula de

H<sub>2</sub>-TPP, Figura 3.9 (a), a ponta foi posicionada sobre a parte central da molécula, e os dois átomos de H presentes no macrociclo central da molécula foram removidos. No caso da molécula de Co-TPP, Figura 3.9 (b), a ponta foi colocada sobre as extremidades dos anéis fenil.

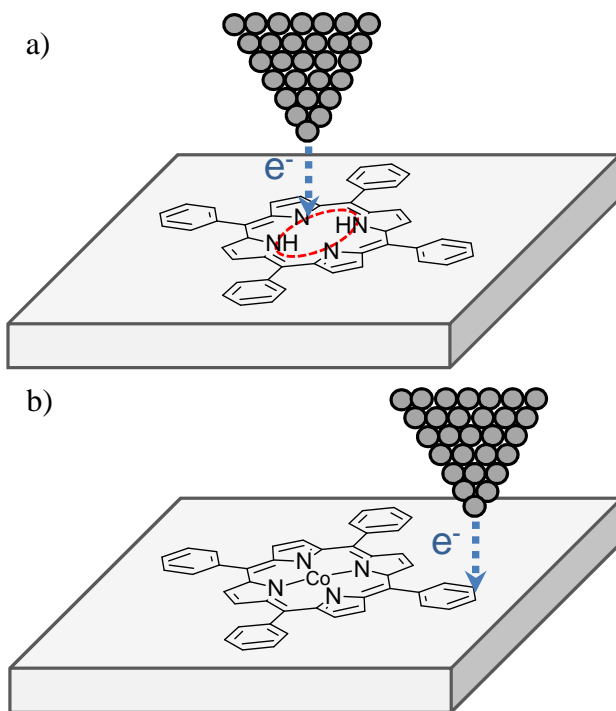


Figura 3. 9: Esquema para a dehidrogenação nas moléculas de H<sub>2</sub>-TPP e Co-TPP.

## 3.5 ESTUDOS TEÓRICOS

Os estudos teóricos foram realizados em colaboração com o Prof. Ricardo Faccio da Universidade da República, em Montevidéu.

### 3.5.1 Seção computacional

As simulações são baseadas em cálculos de primeiros princípios empregando a Teoria dos Funcionais de Densidade[53, 54]. As simulações foram realizadas usando o código SIESTA [57-59] que apresenta as seguintes características:

- Usa o método de Kohn-Sham;
- Usa os pseudopotenciais de norma conservada em formulação não local;
- Usa a base de orbitais atômicos permitindo a utilização de múltiplos- $\zeta$  para os momentos angulares e também orbitais de polarização.

O formato das funções radiais de todos os orbitais é numérica e qualquer forma para estas funções pode ser usada e implementada pelo usuário, com a única condição que seja nula a partir de certa posição, longe do núcleo, estabelecida pelo usuário.

Os pseudopotenciais foram construídos usando o esquema de Trouiller e Martins[60], o qual descreve a interação entre os elétrons da camada de valência e o núcleo atômico. Nós selecionamos um conjunto de base de duplo- $\zeta$  split-valence com orbitais de polarização para todos os átomos. A extensão dos orbitais foi determinada a partir de um confinamento, utilizando-se uma mudança de energia de 50 meV, devido à localização. A energia total foi calculada dentro da forma Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) da aproximação do gradiente generalizado GGA xc-potencial [61, 62]. A grade de espaço real usada para representar a densidade de carga e função de onda foi o equivalente ao obtido a partir de um plano de onda de corte de 450 Ry.





## 4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Graças à excelente capacidade de resolução que o STM apresenta para imagens no espaço real, a auto-organização e propriedades eletrônicas de diferentes moléculas de porfirinas têm sido estudadas por esta técnica nos mais diversos substratos[63-66]. O grande interesse no estudo das meso-tetrafenil porfirinas depositadas em diferentes superfícies vem da fantástica capacidade que estas moléculas apresentam de se adaptar ao substrato onde estão acopladas.

Nesta seção primeiramente serão apresentados os resultados experimentais obtidos para a deposição das moléculas de H<sub>2</sub>-TPP e Co-TPP nos substratos de Ag(111), Cu<sub>3</sub>Au(100), Cu(110) e Cu<sub>3</sub>N-Cu(110). Após isso, será apresentado o processo de dehidrogenização das moléculas, uma discussão mais detalhada sobre os resultados obtidos nos diferentes substratos e a interação entre as moléculas e átomos isolados de Co.

### 4.1 DEPOSIÇÃO EM Ag(111)

Um dos primeiros desafios enfrentados para a realização deste trabalho foi encontrar os parâmetros de deposição para as moléculas e certificar a reprodutibilidade do sistema. Portanto, o primeiro substrato utilizado para a deposição das moléculas foi o já bem conhecido Ag(111). A escolha deste substrato se deve a existência de trabalhos como onde as moléculas de H<sub>2</sub>-TPP e Co-TPP também foram depositadas, a temperatura ambiente, sobre a superfície de Ag(111) [10].

Quando depositadas quantidades inferiores a uma monocamada as moléculas se auto-organizam com a espessura de uma única camada, como pode ser observado na Figura 4.1. Isso ocorre devido à alta mobilidade das moléculas causada pela pequena interação com o substrato de Ag(111), quando depositadas com o substrato a temperatura ambiente. Ou seja, devido à capacidade que as moléculas possuem de se auto-organizar, o estágio inicial de formação do filme é composto de grandes ilhas de moléculas formadas tomando como núcleo de crescimento a presença de uma falha ou de um degrau no substrato. Como pode ser observado na imagem abaixo as bordas dos degraus também estão preenchidas por moléculas.

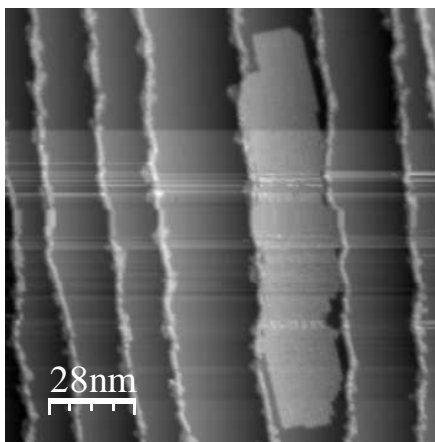


Figura 4. 1: Imagem 3D de STM obtida a corrente constante para uma quantidade de depósito inferior a uma monocamada das moléculas de H<sub>2</sub>-TPP e Co-TPP depositadas em Ag(111).

A Figura 4.2 mostra uma imagem de STM de uma monocamada de moléculas de H<sub>2</sub>-TPP e Co-TPP obtida utilizando uma corrente túnel de 2 nA e uma diferença de potencial entre a ponta e a amostra de 1 V. Como já apresentado na figura anterior as moléculas estão adsorvidas com o seu plano orientado paralelo ao plano do substrato. Para a imagem abaixo as moléculas mais claras são H<sub>2</sub>-TPP, enquanto que as mais escuras são Co-TPP. Esta variação tem como origem a diferença nas posições dos orbitais moleculares, o que será explicado mais detalhadamente na deposição das moléculas sobre Cu<sub>3</sub>Au (100).

Como pode ser observado na imagem à esquerda na Figura 4.2, tanto as moléculas de H<sub>2</sub>-TPP quanto às de Co-TPP se auto-organizam sobre a superfície de Ag (111) na forma de uma rede quadrada com  $a = 1,40 \pm 0,03 \text{ nm}$ . Valor que concorda com o que foi obtido recentemente por Willi Auwärter e colaboradores [66].

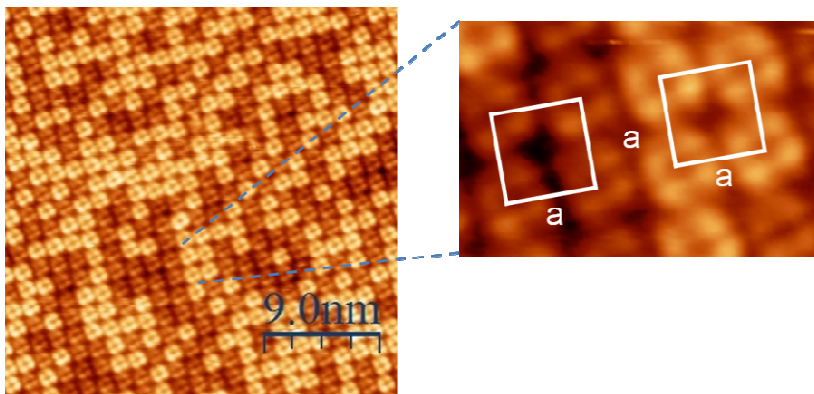


Figura 4. 2: Imagem de STM obtida a corrente constante de uma monocamada composta das moléculas de  $H_2$ -TPP e Co-TPP depositadas em Ag (111). No zoom, imagem da direita está representado o parâmetro de rede para as moléculas, sendo que  $a = 0,35$  nm. Os parâmetros para a obtenção da imagem foram  $I = 2,0$  nA e  $V = 1,0$  V.

Na Figura 4.3 é apresentada uma imagem de STM, com resolução submolecular, obtida utilizando uma diferença de potencial de 200 mV e 1 nA de corrente túnel, onde é mais visível e fácil de identificar os dois tipos de moléculas. As moléculas de Co-TPP apresentam no centro da molécula, átomo de Co, como uma região mais alta e com quatro anéis fenil ao redor da parte central. Já as moléculas de  $H_2$ -TPP possuem o meio praticamente vazio. A altura aparente e a aparência destas moléculas são fortemente dependentes da voltagem utilizada para a realização das medidas. Este efeito é influenciado pelo processo de metalização que as moléculas sofrem ao serem adsorvidas pelo substrato de prata. Este processo induz modificações nas suas estruturas eletrônicas moleculares [67].

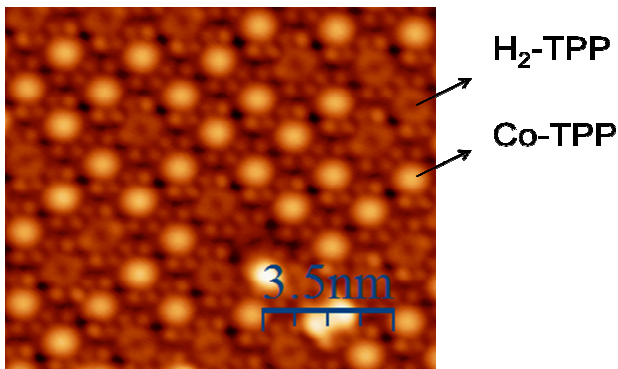


Figura 4. 3: Imagem de STM a corrente constante de uma monocamada composta pelas moléculas de H<sub>2</sub>-TPP e Co-TPP depositadas em Ag (111). Os parâmetros para a obtenção da imagem foram  $I = 2,0$  nA e  $V = -0,20$  V.

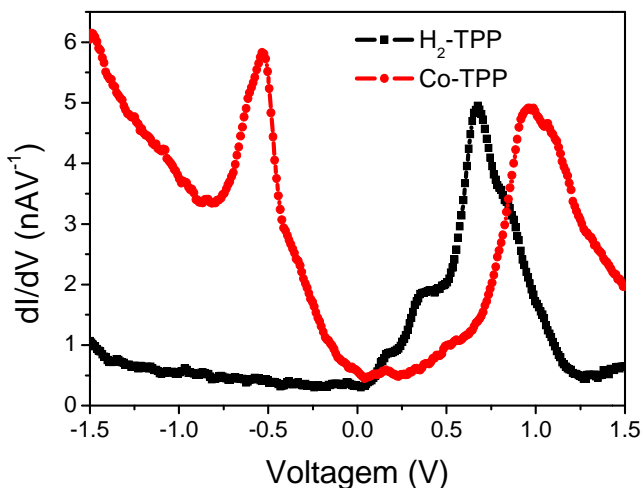


Figura 4. 4: Espectro  $dI/dV$  obtido do centro das moléculas H<sub>2</sub>-TPP e Co-TPP depositadas em Ag (111).

Medidas de espectroscopia também foram realizadas sobre as moléculas e as curvas  $dI/dV$  foram comparadas com as da literatura para ajudar na identificação das moléculas. A Figura 4.4 apresenta os espectros  $dI/dV$  obtidos sobre o centro das moléculas de Co-TPP e H<sub>2</sub>-TPP para uma rampa de potencial entre -1,5 e 1,5V. Para a molécula de

Co-TPP os picos para o último orbital molecular ocupado (HOMO) e o primeiro orbital molecular vazio (LUMO) foram observados para as energias de -0,53 e 0,97 eV respectivamente. Ou seja, um gap de 1,5 eV foi observado para as moléculas de Co-TPP depositadas com o substrato a temperatura ambiente. Já para a molécula de H<sub>2</sub>-TPP apenas o pico LUMO em 0,67 eV foi observado.

## 4.2 DEPOSIÇÃO EM Cu<sub>3</sub>Au(100)

Tendo em vista que um dos objetivos principais deste trabalho é estudar a influência que o substrato exerce sobre a estrutura eletrônica das moléculas, foi realizada a deposição das moléculas de H<sub>2</sub>-TPP e Co-TPP na superfície de Cu<sub>3</sub>Au(100). A escolha deste substrato se deve à forte interação existente entre as moléculas e este substrato, onde mesmo para deposições com o substrato a temperatura ambiente é possível a obtenção de moléculas individuais.

A figura 4.5 mostra a representação bidimensional (Figura 4.5 (a)) e tridimensional (Figura 4.5 (b)) de uma imagem de STM da superfície do substrato de Cu<sub>3</sub>Au(100) onde estão presentes duas moléculas de H<sub>2</sub>-TPP e uma de Co-TPP. A imagem foi obtida para uma diferença de potencial de 0,3 V e uma corrente de tunelamento de 0,3 nA. Como havia sido observado anteriormente para baixos valores de corrente e tensão, as moléculas de Co-TPP possuem o centro mais alto com quatro pequenas pernas (anéis fenil) ao redor da parte central. Já as moléculas de H<sub>2</sub>-TPP possuem a mesma forma, porém com o meio praticamente vazio.

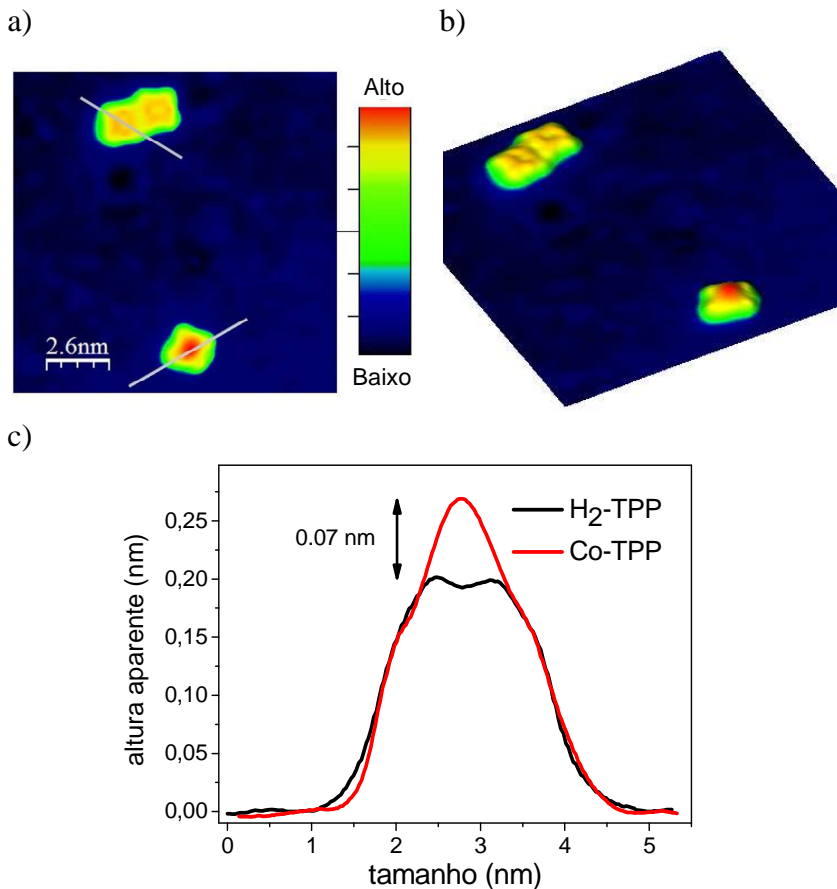


Figura 4. 5: Imagem de STM obtida a corrente constante da superfície do substrato de  $\text{Cu}_3\text{Au}(100)$  onde estão presentes duas moléculas de  $\text{H}_2\text{-TPP}$  e uma de  $\text{Co-TPP}$ . Os parâmetros para a obtenção da imagem foram  $I = 0,3 \text{ nA}$  e  $V = 0,3 \text{ V}$ . (c) Perfil da altura aparente das moléculas indicado na figura a.

A Figura 4.5(c) apresenta os perfis de altura para as moléculas de  $\text{H}_2\text{-TPP}$  e  $\text{Co-TPP}$  como indicado na Figura 4.5(a). Para imagens obtidas com estes parâmetros as moléculas apresentam praticamente a mesma forma e altura, apenas a molécula de  $\text{Co-TPP}$  possui o centro mais elevado devido à presença do átomo de cobalto.

Com relação ao espectro  $dI/dV$ , foram encontrados valores similares ao caso da deposição em prata. Na parte inferior da Figura 4.6 são apresentados os espectros  $dI/dV$  obtidos sobre o centro das moléculas de Co-TPP e  $H_2$ -TPP para uma rampa de potencial entre -1,5 e 1,5V. O espectro para o substrato também está sendo apresentado como referência. Para a molécula de Co-TPP os picos HOMO-1, HOMO e LUMO foram observados para as energias de -1,1, -0,52 e 1,14 eV respectivamente. Ou seja, um gap de 1,66 eV foi observado para as moléculas de Co-TPP depositadas sob o substrato de  $Cu_3Au(100)$ . Já para a molécula de  $H_2$ -TPP foi observado apenas o pico LUMO em 0,58 eV.

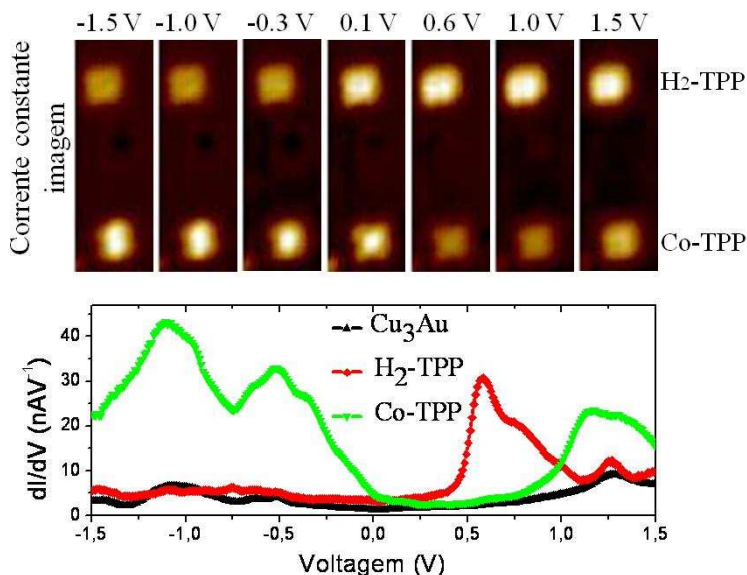


Figura 4. 6: Dependência da altura aparente das moléculas de  $H_2$ -TPP e Co-TPP com a voltagem (acima).  $dI/dV$  espectro obtido do centro das moléculas de  $H_2$ -TPP e Co-TPP depositadas em  $Cu_3Au(100)$ .

Na figura 4.6 é feita também a comparação entre os espectros  $dI/dV$  das moléculas de  $H_2$ -TPP e Co-TPP com suas respectivas imagens de STM. As imagens foram obtidas no modo corrente constante para sete diferentes potenciais. Buscando uma melhor visualização das moléculas as imagens foram normalizadas, uma vez que as moléculas

apresentam, para a rampa de potencial analisada, uma variação na altura aparente superior a 60%. Nas imagens acima claro significa alto e escuro significa baixo.

Como foi mencionado na seção 4.1, a altura aparente e aparência destas moléculas depositadas sobre substratos metálicos são fortemente dependentes da voltagem utilizada para a realização das medidas. Esta dependência da forma e do tamanho das moléculas com o potencial aplicado é facilmente explicado pela Equação 2.20, onde é demonstrada de forma qualitativa que a corrente no STM é diretamente proporcional a densidade de estados existente entre o nível de Fermi e o potencial aplicado. Lembrando que as moléculas possuem sua densidade de estados confinada em orbitais moleculares com energias discretas, diferente do caso dos metais que apresentam uma banda de condução contínua. Como as imagens do STM foram realizadas no modo corrente constante, o aumento na densidade de estados faz com que a ponta se distancie da amostra gerando a falsa impressão da existência de uma região mais alta na amostra, como exemplificado na Figura 2.12.

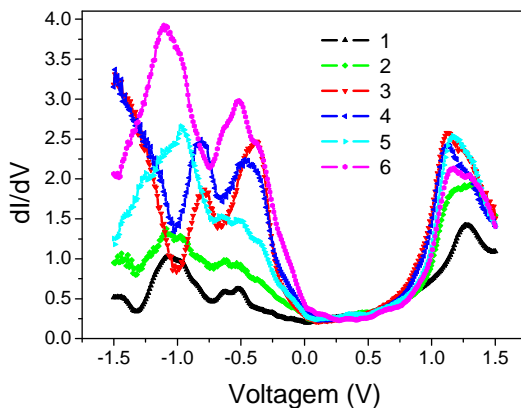
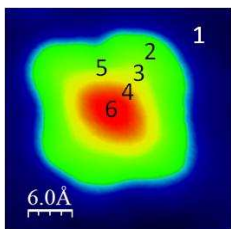
Em outras palavras, em uma imagem de STM a altura das moléculas e sua forma dependem da sua densidade de estados e conseqüentemente podem ser analisadas através dos espectros  $dI/dV$ . A tabela 4.1 apresenta a área abaixo da curva do espectro  $dI/dV$  para as duas moléculas, nos sete diferentes potenciais analisados. Para os potenciais de 0,6, 1,0 e 1,5 V a molécula de  $H_2$ -TPP possui maior área quando comparada com a molécula de Co-TPP e conseqüentemente aparece mais alta na Figura 4.6. O oposto ocorre para os potenciais negativos. Já no caso do potencial de 0,1 V a área é aproximadamente a mesma, fazendo com que ambas as moléculas possuem praticamente a mesma altura e a forma mais próxima do seu respectivo modelo estrutural real.

**Tabela 4.1**

	<b>-1,5 V</b>	<b>-1,0 V</b>	<b>-0,3 V</b>	<b>0,1 V</b>	<b>0,6 V</b>	<b>1,0 V</b>	<b>1,5 V</b>
<b>Co-TPP</b>	41,1	24,5	3,82	0,39	1,87	4,35	14,4
<b>H<sub>2</sub>-TPP</b>	7,19	4,70	1,08	0,33	5,17	12,6	17,3



a) Co-TPP



b) H<sub>2</sub>-TPP

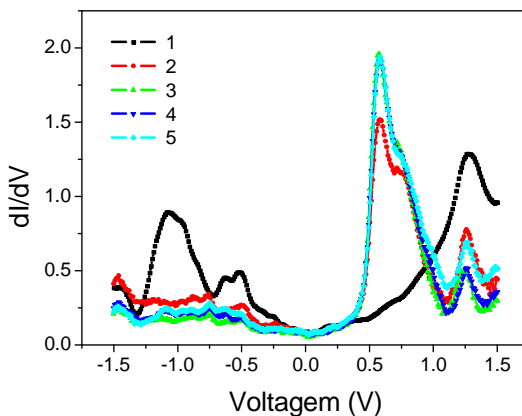
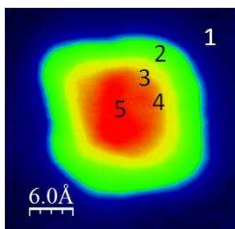


Figura 4. 7: Imagens topográficas de STM e espectros  $dI/dV$  para diferentes pontos das moléculas de Co-TPP (a) e H<sub>2</sub>-TPP (b) como indicado nas respectivas imagens. As análises foram obtidas em 300 mV de diferença de potencial entre ponta e amostra, e 2,0 nA de corrente de tunelamento.

Medidas de espectroscopia também foram realizadas em diferentes pontos das moléculas. As Figuras 4.7 (b) e (d) apresentam os resultados para os espectros  $dI/dV$  obtidos em diferentes pontos das moléculas de Co-TPP e H<sub>2</sub>-TPP, como marcado na imagem à esquerda. O espectro para o substrato também é apresentado como referência.

Uma grande variação no espectro com relação à posição é observada para a molécula de Co-TPP. Isso ocorre porque a presença do átomo de cobalto no centro da molécula causa uma redistribuição da densidade de estados de toda a molécula, fazendo com que a molécula apresente uma variação gradual da LDOS com relação à posição. Já no caso da molécula de H<sub>2</sub>-TPP apenas foi observado uma pequena variação do pico LUMO.

### 4.3 DEPOSIÇÃO EM Cu<sub>3</sub>N-Cu(110)

Sabe-se que o ambiente onde a molécula se encontra exerce uma forte influência sobre suas propriedades elétricas e magnéticas. Quando estas estão adsorvidas sobre superfícies metálicas, o acoplamento com os estados eletrônicos do substrato influenciam e alargam os orbitais moleculares [8]. Além disto, também existe um mutuo acoplamento de diferentes estados moleculares através da superfície [68, 69]. Este efeito normalmente resulta em uma forte distorção dos estados moleculares, tornando-os muitas vezes completamente diferentes do caso da molécula livre.

Uma alternativa que vem sendo empregada para tentar evitar este efeito é utilizar uma fina camada isolante entre a molécula e o substrato metálico, manipulando assim o acoplamento da molécula com a densidade de elétrons da superfície [21, 70]. Isto em alguns casos tem permitido a visualização direta de orbitais moleculares similares ao destas moléculas livres [8].

Ou seja, a busca é por uma camada isolante ultrafina que ao mesmo tempo em que isola a molécula da densidade eletrônica do substrato continua permitindo o tunelamento entre a ponta e a superfície metálica. Alguns exemplos de filmes ultrafinos isolantes preparados em UHV sobre superfícies metálicas são os óxidos de metais de transição Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CoO e NiO ou os halogenetos alcalinos CaF, NaCl e RbI (halogenetos são compostos químicos que contém átomos dos elementos do grupo VII halogênios em estado de oxidação).

Neste trabalho optamos por filmes de Cu<sub>3</sub>N-Cu(110) que apresentam uma interessante reconstrução para o estudo de moléculas de porfirina como será apresentado na seqüência. Além disto, foi observado que filmes de CuN sobre Cu(100) apresentam caráter isolante com um gap superior a 4 eV [71], o que é uma atraente característica para

realizar o desacoplamento de moléculas da densidade eletrônica do substrato.

A Figura 4.8 apresenta curvas típicas  $I \times V$  e  $(dI/dV) \times V$  para a superfície de  $\text{Cu}_3\text{N}$ . As curvas abaixo são a média de dezenas de varreduras de potencial em diferentes pontos da superfície da camada isolante, obtidas com os parâmetros de varredura de 2,1 nA e 2,5V. Uma importante informação tirada do gráfico abaixo é que esta superfície também apresenta um largo gap, o que a coloca como uma ótima opção para o estudo das moléculas de porfirina.

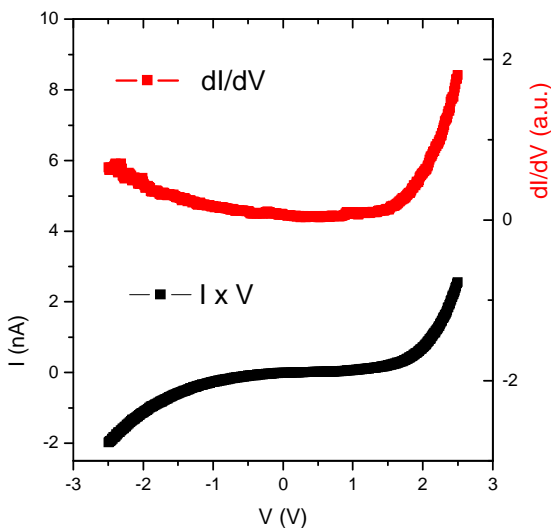


Figura 4. 8: (a)  $I \times V$  e  $dI/dV$  (b) para o filme de  $\text{Cu}_3\text{N-Cu}(110)$  obtidos com os parâmetros  $I=2,1$  nA e  $V= 2,5$ V.

Na Figura 4.9(a) é apresentada uma imagem de STM de uma molécula de Co-TPP sobre o topo da reconstrução da superfície de  $\text{Cu}_3\text{N}$ . Esta imagem teve alta reprodutibilidade dentre diversas deposições de moléculas, portanto se pode usá-la como padrão. A molécula aparece com a forma de um “x” sendo a parte central, átomo de Co, é a parte mais alta da molécula. A Figura 4.9(b) é a mesma imagem da Figura 4.9(a), porém com a ilustração da molécula de Co-TPP colocada sobre a molécula para a melhor visualização da posição da mesma na superfície isolante. Linhas com pontos pretos indicam as posições dos átomos de N do topo da reconstrução.

Como pode ser observado o átomo de Co, presente no centro da molécula, é adsorvido centrado sobre as linhas brilhantes do substrato, orientados na direção (1-10), com as quatro pernas (grupos fenil) posicionadas na calha da rede de  $\text{Cu}_3\text{N}$ , duas em cada lado.

Através da análise de várias moléculas, como a que está na Figura 4.9, observou-se que os átomos de Co do centro das moléculas TPP normalmente estão localizados sobre átomos de N presente no topo da reconstrução. Para isso seguimos o posicionamento dos átomos de N próximos a molécula como mostrado na Figura 4.9. Para temperaturas próximas a 5 K não foi observado a presença de moléculas com o átomo de Co entre átomos de N. As moléculas adsorvidas na rede  $\text{Cu}_3\text{N}$  ficam imobilizadas para temperaturas abaixo de 25 K. Para temperaturas acima deste valor as moléculas começavam gradualmente a se mover a medida que as imagens eram feitas ou pela aplicação de rampas de potencial.

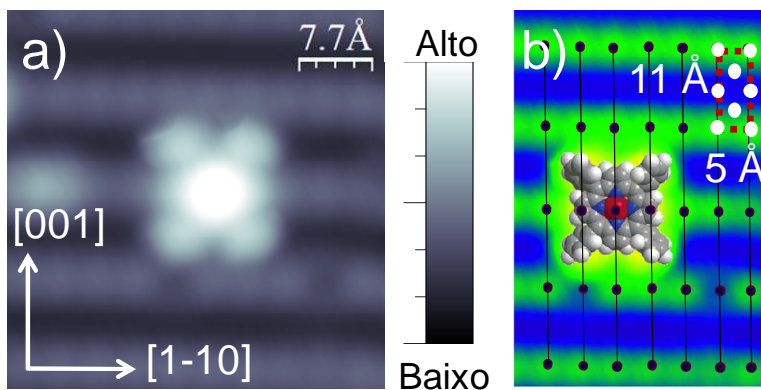


Figura 4. 9: (a) imagem de STM de uma molécula de Co-TPP depositada na superfície do filme de  $\text{Cu}_3\text{N}$ -Cu(110) obtida com  $V = -1,0$  V e  $I = 0,5$  nA . Inserido: (1-10) e (001) direções do substrato. (b) esquema mostrando o posicionamento na figura (a) dos átomos de N mais elevados na reconstrução  $(2 \times 3)\text{N}$ . A rede é baseada no modelo estrutural descrito por X.-D. Ma[55]. Um modelo estrutural da molécula de Co-TPP foi inserida sobre a molécula na imagem da esquerda.

A investigação das propriedades eletrônicas das moléculas de Co-TPP e  $\text{H}_2$ -TPP em filmes ultrafinos de  $\text{Cu}_3\text{N}$ -Cu(110) foi realizada através da análise das medidas de espectroscopia  $dI/dV$ . A Figura 4.10 (a) mostra o espectro  $dI/dV$  para a molécula de Co-TPP tomadas em diferentes posições como indicado na inserção da Figura 4.10. O

espectro para o substrato é também apresentado como uma referência. No centro da molécula foram observados dois picos característicos para a faixa de potencial de -1,5 e 1,5 V, o LUMO em 0,92 eV e outro pico próximo ao nível de Fermi. Pequenos picos foram observados entre -0,5 e -1,5 eV que podem ser devido a orbitais moleculares ocupados. Como era esperado o espectro realizado na superfície do filme de  $\text{Cu}_3\text{N}$  mostrou uma baixa condução, sem a presença de picos na região de energia em que estamos interessados.

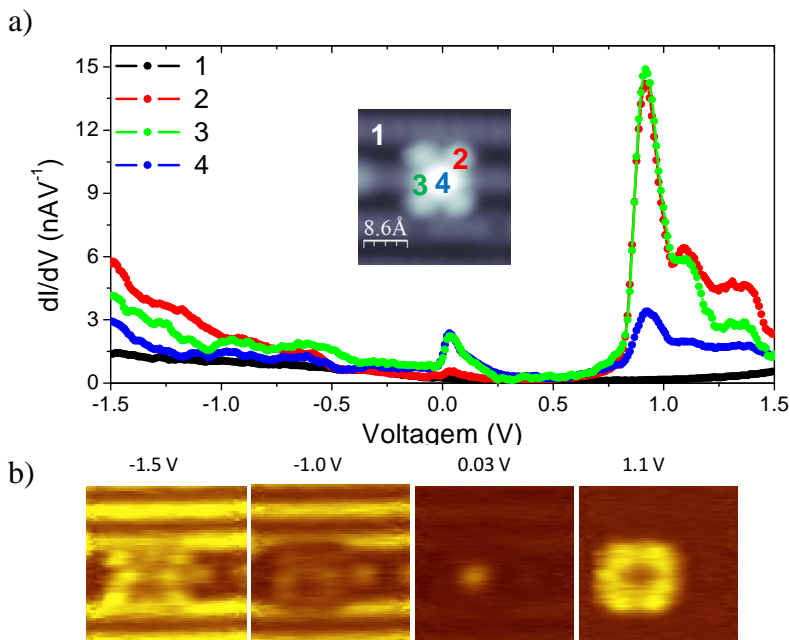


Figura 4. 10: (a) Espectro  $dI/dV$  para a molécula de Co-TPP em  $\text{Cu}_3\text{N-Cu}(110)$  tomadas em diferentes posições como indicado na figura inserida. O espectro para o substrato é também apresentado como uma referência. (b) Imagens da derivada da corrente em função do potencial para uma modulação de 5mV.

Com relação à posição do pico LUMO para diferentes posições sobre a molécula, não foi observado variação na posição do pico como no caso destas moléculas depositadas em substratos metálicos. Na Figura 4.10 (b) são apresentadas imagens da derivada da corrente em função do potencial para uma modulação de 5mV onde podemos observar que para potenciais muito próximos do nível de Fermi apenas o

átomo de cobalto é visível e para o potencial do HOMO apenas a molécula se torna visível.

No caso do pico próximo ao nível de Fermi para a molécula de Co-TPP presumimos ser relativo ao efeito Kondo, como já relatado para moléculas de Mn-, Co-e Fe-phytalocianines após o desacoplamento destas com o substrato metálico [9, 30, 72]. A discussão sobre o pico próximo ao nível de Fermi será retomada com maiores detalhes na seção 4.7.

Na Figura 4.11(a) é apresentada a imagem de STM de uma molécula de H<sub>2</sub>-TPP sobre a superfície de Cu<sub>3</sub>N-Cu(110). Como era esperado para esta molécula, a forma de “x” com duas “pernas” posicionadas de cada lado da “calha” da rede Cu<sub>3</sub>N foi observada, além da não existência de uma região mais elevada para a parte central da molécula. Com relação ao espectro dI/dV apenas foi observado o pico LUMO em 1,14 eV.

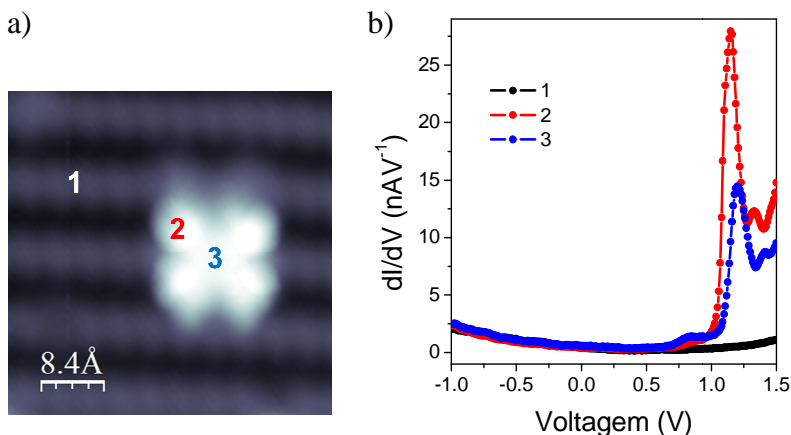


Figura 4. 11: Imagem topográfica de STM e dI/dV do espectro obtido em diferentes posições para a molécula de H<sub>2</sub>-TPP

De forma geral os espectros obtidos para as moléculas sobre Cu<sub>3</sub>N apresentaram picos mais intensos e finos, sugerindo que neste substrato os orbitais moleculares estão restritos a uma menor faixa de energia, ou seja, existe um desacoplamento entre o substrato e as moléculas.

#### 4.4 DEPOSIÇÃO EM Cu (110)

Com o intuito de testar se a monocamada de  $\text{Cu}_3\text{N}$  realmente isolava a molécula do substrato também foi testada a deposição da molécula de Co-TPP sobre a superfície limpa de Cu (110).

A Figura 4.12 apresenta a dependência da corrente e da sua derivada para a molécula Co-TPP depositada na superfície de Cu (110). No gráfico da esquerda podemos ver que a corrente varia quase que linearmente com o potencial no caso do substrato metálico de cobre, entretanto ao medir esta dependência sobre o átomo central da molécula de Co-TPP são observados duas regiões de aumento da corrente, uma para potencial negativo e a outra para potencial positivo, sugerindo a existência dos orbitais moleculares. O gráfico da direita apresenta o espectro  $dI/dV$  onde podemos facilmente identificar os picos LUMO e HOMO para esta molécula, nas energias de  $-0,72$  e  $1,0$  eV, respectivamente.

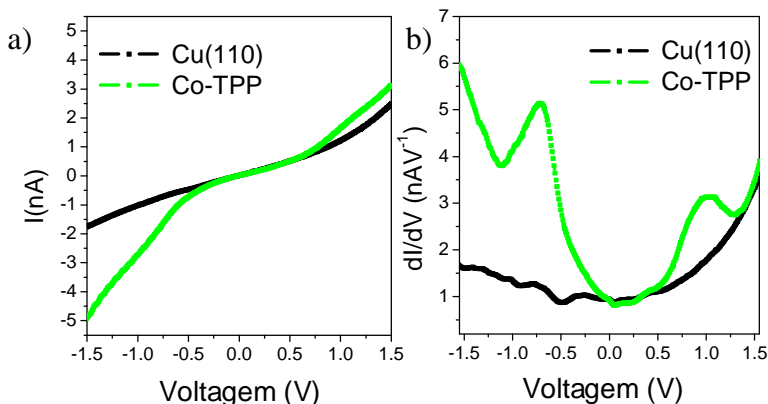


Figura 4. 12: Dependência da corrente (a) e da sua derivada (b) para a molécula Co-TPP depositada na superfície de Cu(110). Parâmetros para as medidas:  $I=0,5\text{nA}$  e  $V = 0,5\text{V}$ .

A Figura 4.13 apresenta os resultados para os espectros  $dI/dV$  obtidos em diferentes pontos das moléculas de Co-TPP, como marcado na imagem inserida. O espectro para o substrato também é apresentado como referência. Uma grande variação com a posição é observada para

o espectro da molécula de Co-TPP, como já constatado para o caso da deposição desta molécula sobre o substrato de Cu<sub>3</sub>Au(100). Esta variação ocorre porque a presença do átomo de cobalto no centro da molécula causa uma redistribuição da densidade de estados de toda a molécula, fazendo com que a molécula apresente uma variação gradual da LDOS com relação à posição.

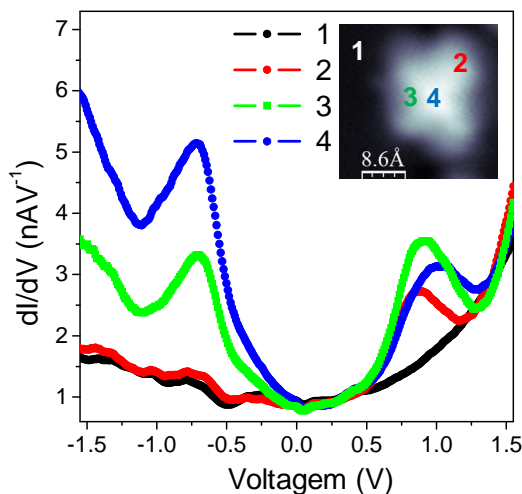


Figura 4. 13: Espectro  $dI/dV$  para a molécula de Co-TPP em Cu(110) tomadas em diferentes posições como indicado na figura inserida. O espectro para o substrato é também apresentado como referência.

#### 4.5 DEHIDROGENIZAÇÃO

Com o intuito de aumentar ainda mais a interação entre moléculas e o substrato foi realizada a dehidrogenização das moléculas depositados sobre a superfície do substrato de Cu<sub>3</sub>Au(100). Para tal, a ponta do STM era posicionada exatamente sobre o ponto onde os átomos de hidrogênio deveriam ser removidos e uma rampa de potencial era aplicada mantendo a realimentação desligada, ou seja, mantendo constante a distância entre a ponta e a molécula. Consideramos que as ligações livres criadas pela remoção dos átomos de hidrogênio se conectam com o substrato logo após a remoção dos mesmos.



A Figura 4.14 apresenta um exemplo deste processo para as moléculas de Co-TPP e H<sub>2</sub>-TPP. Experimentos similares a este foram realizados por Aidi Zhao et. al. para moléculas de phthalocianines de cobalto (CoPc) em 2005, onde também foi encontrada a necessidade de aplicar aproximadamente 3,5 eV para a remoção de dois dos átomos de hidrogênio existentes no anel fenil (perna da molécula)[9].

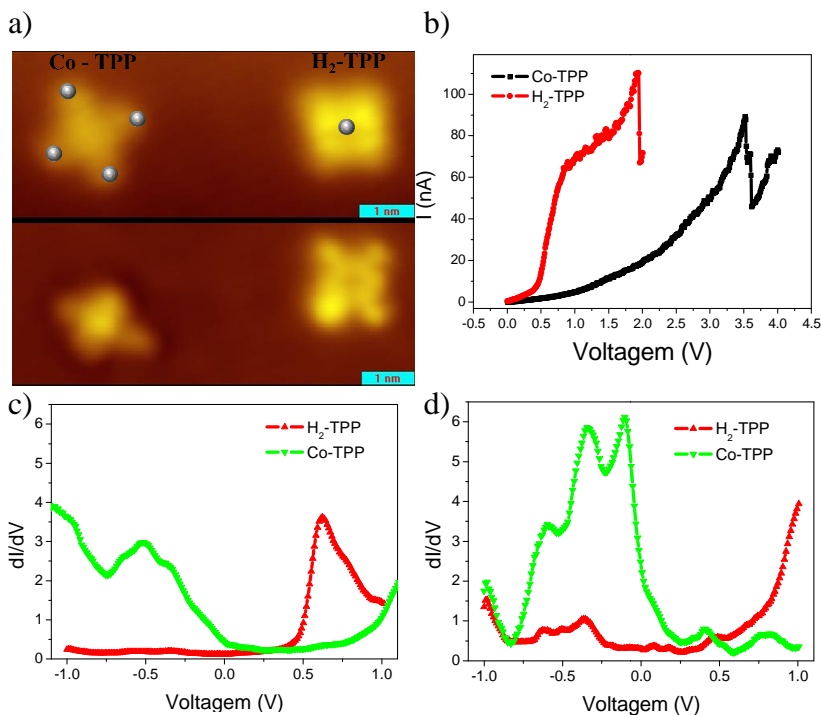


Figura 4. 14: Ponta de STM induzindo a dehidrogenação de moléculas. (a) em cima: moléculas de Co-TPP e H<sub>2</sub>-TPP depositadas sobre Cu<sub>3</sub>Au(100). Os pontos onde a rampa de potencial foi aplicada estão marcados pelas bolas cinza. Em baixo as moléculas após a dehidrogenação. (b) Típica rampa de corrente obtida na remoção dos átomos de hidrogênio das moléculas. (c) e (d) Espectro *dI/dV* antes e depois da dehidrogenação, respectivamente.

Para as moléculas de Co-TPP foi realizada a remoção dos átomos de hidrogênio existentes na ponta das quatro pernas da molécula. O potencial no qual ocorre a quebra da ligação dos átomos com a molécula foi de 3,6 V, como esta sendo mostrado na Figura 4.14 b). Após a

dissociação dos átomos de hidrogênio da molécula, ela apresenta largura menor e com o centro mais alto, sugerindo que as novas ligações criadas estão conectadas com o substrato. Com relação ao espectro  $dI/dV$  um novo pico próximo ao nível de Fermi foi observado como era esperado[9].

Para as moléculas de  $H_2$ -TPP foram removidos os átomos de hidrogênio existentes no centro da amostra e foi observado que a remoção destes átomos ocorre para um potencial de 2,0 V. Após a remoção a molécula aparenta ser mais baixa e o pico LUMO que antes estava localizado para a energia de 0,58 eV praticamente desapareceu. Vale a pena ressaltar que até onde sabemos esta foi a primeira vez em que é descrita a dehidrogenização das moléculas de  $H_2$ -TPP.

#### 4.6 COMPORTAMENTO RETIFICADO DE MOLÉCULA ÚNICA

O controle e a compreensão das propriedades de transporte eletrônico através de moléculas individuais é um dos principais desafios da eletrônica molecular. Um exemplo destes dispositivos é o diodo de molécula única, onde uma molécula atua como um retificador bloqueando o transporte de carga em uma direção e permitindo a passagem do fluxo de elétrons no lado oposto. Diodos moleculares foram preditos por Aviram e Ratner em 1974[19] e obtidos experimentalmente, por exemplo, em 2005 por Elbing e co-autores [3].

Através de uma análise mais cuidadosa dos resultados obtidos, constatamos que as tetrafenilporfirinas depositadas a temperatura ambiente em monocristais de  $Cu_3Au(100)$  e medidas em 5 K se comportam como diodos retificadores de corrente com caráter complementar. Sendo que as moléculas de  $H_2$ -TPP se comportam como diodo tipo n, enquanto que as moléculas de Co-TPP como diodo tipo-p. Também observamos que ao remover hidrogênios da molécula de  $H_2$ -TPP, a mesma apresenta caráter ôhmico para a janela de potencial estudado.

A Figura 4.15 apresenta uma imagem de STM para as moléculas de Co-TPP e  $H_2$ -TPP, além de típicas curvas  $I \times V$  obtidas com a ponta do microscópio sobre o centro das moléculas. Como pode ser visto no gráfico abaixo, a molécula de Co-TPP apresenta um efeito retificador para voltagens negativas, típica de metais em semicondutores tipo-p e a

molécula de H<sub>2</sub>-TPP um efeito retificador para potenciais positivos como esperado para metais em contato com materiais tipo-n. Como referência, a curva IxV para o substrato também foi apresentada, onde a esperada dependência linear foi obtida (comportamento ôhmico).

Para quantificar a resposta de diodo para as moléculas foi utilizada a razão de retificação  $RR = |(-I(V)) / I(-V)|$ , a qual se aplica a um valor fixo de potencial. Também verificamos esta razão para diferentes distâncias entre a ponta do microscópio e a molécula. Através das curvas IxV obtidas com potencial de 0,65 V entre a ponta e amostra e uma corrente túnel de 2 nA, foram obtidas as razões de retificação para  $V = 0,75$  V de 8,3 e 4,7 para as moléculas de H<sub>2</sub>-TPP e Co-TPP, respectivamente. Aumentando a distância entre a ponta e a superfície, utilizando os parâmetros de 0,2 nA e 0,65 V, razões de retificação de 3,6 e 6,1 foram obtidas para as moléculas de Co-TPP e H<sub>2</sub>-TPP. Neste caso, a magnitude da razão de retificação mostrou ser uma distinção adicional entre as moléculas, i. e. aumentando a distância entre a ponta e o substrato o efeito retificador aumenta para a molécula de H<sub>2</sub>-TPP e diminui para a molécula de Co-TPP.

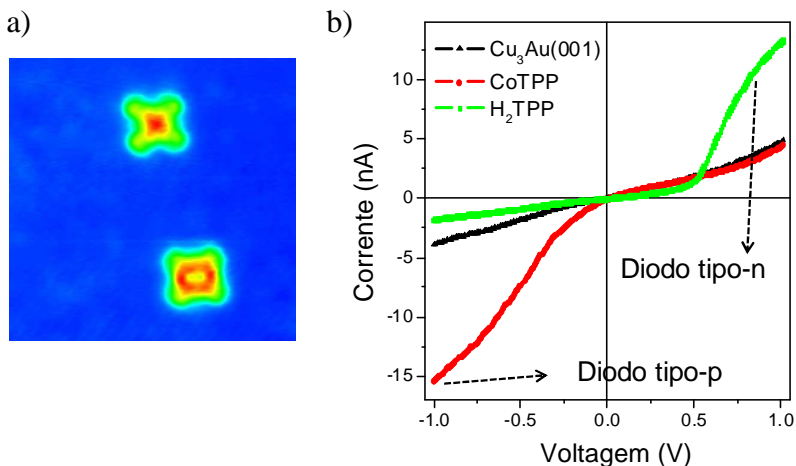


Figura 4. 15: Imagem de STM (esquerda) e curvas características IxV (direita) medidas no centro das moléculas de Co-TPP e H<sub>2</sub>-TPP adsorvidas em substrato de Cu<sub>3</sub>Au (100). A curva para o substrato também é mostrada como uma referência. Curvas obtidas para  $V = 0,65$  V e  $I = 2$ nA.

O efeito similar ao de um diodo também foi observado quando a ponta era posicionada sobre diferentes regiões das moléculas. Na Figura 4.16 (a) é mostrada a dependência da curva IxV para diferentes pontos sobre a molécula de Co-TPP, como indicado na imagem inserida no gráfico. A forte dependência da curva com a posição é uma consequência da influencia que o átomo de Co exerce nos orbitais moleculares. No caso da molécula de H<sub>2</sub>-TPP, Figura 4.16 (b), não se observou significativa diferença na dependência da curva IxV com a posição sobre a molécula, sugerindo que o orbital LUMO se encontra uniformemente distribuído em todo o macrociclo central da molécula de porfirina.

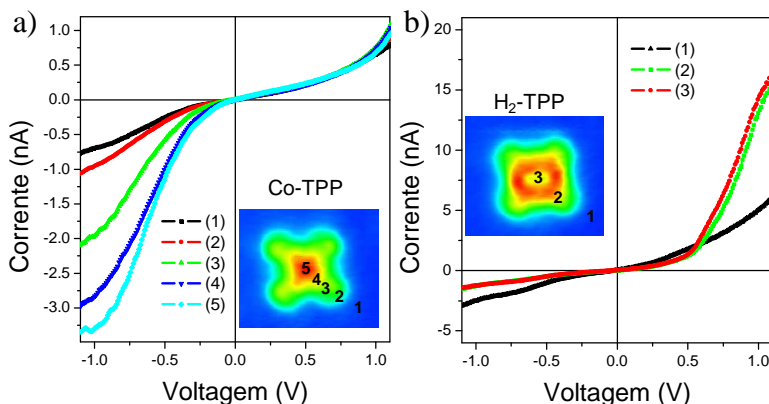


Figura 4. 16: Curvas características IxV medidas em diferentes pontos sobre a molécula de Co-TPP (a) e H<sub>2</sub>-TPP (b) depositada em Cu<sub>3</sub>Au (001).A imagem de STM inserida no gráfico indica as posições nas quais as medidas foram realizadas. Os parâmetros para a realização das espectroscopias foram -0,60 V e 0,3 nA, para a molécula de Co-TPP e -0,55 V e 2,0 nA para a molécula de H<sub>2</sub>-TPP.

Além do efeito retificador complementar obtido para as moléculas de tetrafenilporfirinas devido à simples adição de um átomo de Co no macrociclo central, também observamos, através da manipulação da molécula, um caráter ôhmico. Como mostrado na figura abaixo, a característica ôhmica para a molécula de H<sub>2</sub>-TPP foi obtida pela remoção dos átomos de hidrogênio no macrociclo central, seguindo o mesmo procedimento apresentado na seção 4.5. A seqüência de imagens de STM, Figura 4.17 (b-d), apresenta um exemplo do processo

de dehidrogenização. Imagens realizadas para 2,0 nA de corrente túnel e diferença de potencial de 0,54 V.

Na primeira imagem podemos observar três moléculas de TPP sendo que apenas a molécula no centro ainda possui os átomos de hidrogênio e conseqüentemente maior altura aparente. Na imagem central é possível ver o exato momento em que ocorre a dehidrogenização, sendo que o sentido de varredura desta imagem é de cima para baixo. Já a imagem da direita apresenta as três moléculas após a dehidrogenização. Neste caso uma variação de aproximadamente 36% na altura aparente da molécula central foi observada devido ao processo de remoção dos hidrogênios. Comparando a curva  $I \times V$  para as moléculas após a remoção dos hidrogênios com a do substrato metálico temos que a curva para a molécula segue o comportamento ôhmico do substrato para potenciais de até 0,70 eV, Figura 4.17 (a). Este resultado é explicado assumindo que a remoção dos hidrogênios promove duas novas ligações entre molécula e substrato, aumentando muito a interação entre os mesmos. Este aumento na interação faz com que os orbitais moleculares se redistribuam causando o aparecimento de estados permitidos para o transporte de elétrons próximos ao nível de Fermi. É importante ressaltar que esta é a primeira vez que a remoção dos átomos centrais da molécula de porfirina é relatada.

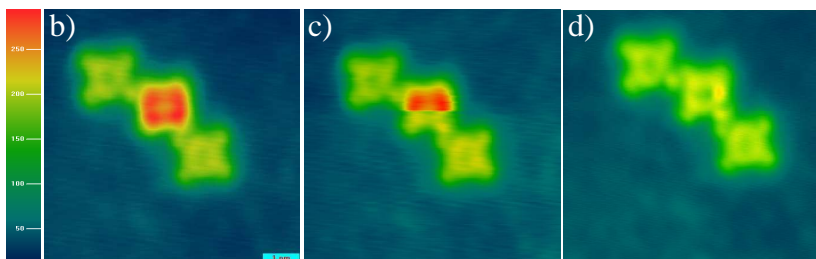
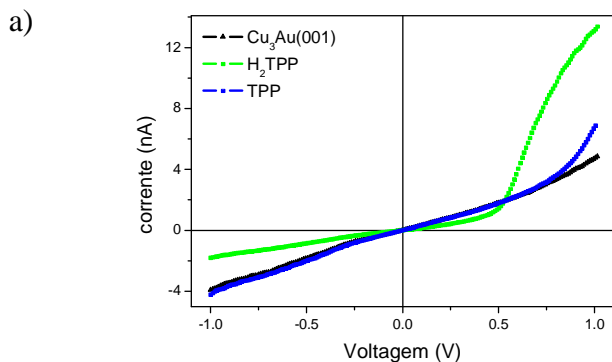


Figura 4. 17: Ponta do STM realizando a dehidrogenização de moléculas de  $H_2$ -TPP. Neste caso quando 2,0 V são aplicados pela ponta do STM sobre o centro da molécula dois hidrogênios são dissociados. (a) Curvas típicas IxV obtidas no centro da molécula de  $H_2$ -TPP, medida antes e após a dehidrogenização. (b-d) Sequência de imagens de STM para o processo de remoção dos hidrogênios.

A explicação para o efeito retificador complementar para as moléculas de porfirina é apresentada na Figura 4.18. A parte (a) ilustra a estrutura de bandas para o sistema formado pela amostra (substrato), molécula e ponta no equilíbrio. A posição relativa dos orbitais moleculares (HOMO e LUMO) em relação ao nível de Fermi condiz com os resultados experimentais. As Figuras 4.18 (b) e (c) ilustram os mecanismos de retificação para quando potenciais negativos e positivos são aplicados. Ou seja, a existência de níveis (ocupados ou desocupados dependendo da molécula) claramente descreve a condução elétrica observada experimentalmente, Figura 4.15. Para potenciais negativos apenas o orbital molecular da molécula de Co-TPP contribui para a corrente causando o “disparo” da corrente quando o potencial atinge a energia do orbital, Figura 4.18 (b). O oposto ocorre para potenciais

positivos onde apenas o orbital molecular da molécula de H<sub>2</sub>-TPP contribui para o aumento da corrente, Figura 4.18 (c).

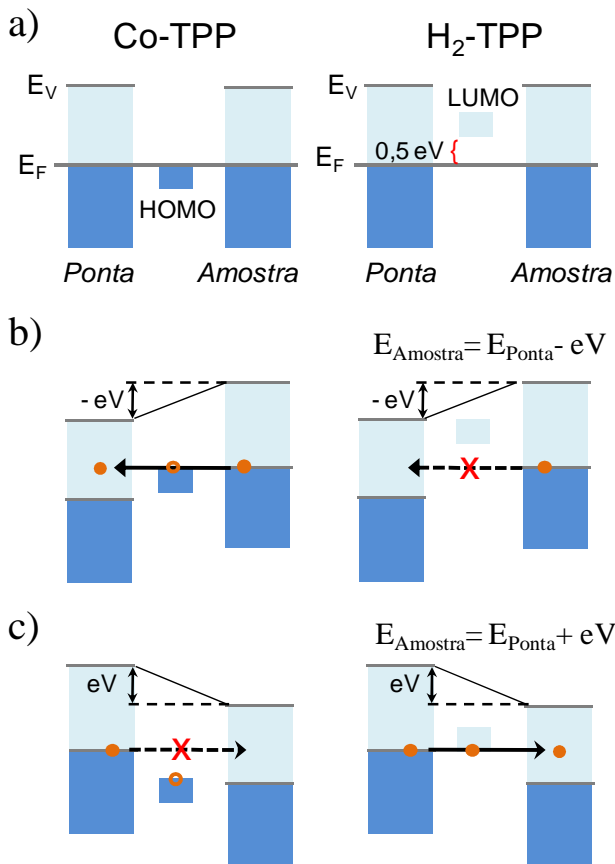


Figura 4. 18: Representação do mecanismo de condução através das moléculas para o sistema substrato – molécula – ponta. (a) Diagrama de energia sem voltagem aplicada para as moléculas de Co-TPP e H<sub>2</sub>-TPP.(b-c) Devido à assimetria dos orbitais moleculares um efeito retificador complementar foi obtido ao aplicar uma diferença de voltagem entre a ponta e a amostra.

## 4.7 EFEITO KONDO

Como comentado anteriormente, o ambiente influencia fortemente as propriedades elétricas e magnéticas das moléculas. Por exemplo, ao ser depositada em superfícies metálicas o acoplamento com os estados eletrônicos do substrato influenciam e alargam os orbitais moleculares[8], sendo que existe um mútuo acoplamento de diferentes estados moleculares através da superfície [68, 69]. Para evitar este efeito, filmes isolantes ultrafinos têm sido usados para manipular o acoplamento da molécula com a densidade eletrônica da superfície e tem atraído novamente a atenção para um fenômeno altamente estudado na física do estado sólido, o efeito Kondo. Por exemplo, o desacoplamento da superfície metálica pelo uso de uma camada ultrafina conduz moléculas de Mn-, Co- e Fe-phytalocianine a exibirem o efeito Kondo [9, 30, 72].

Nesta seção serão discutidos os resultados obtidos pelo STM relativo às propriedades de transporte eletrônico em moléculas isoladas de Co-TPP depositadas sobre Cu(110) e  $\text{Cu}_3\text{N-Cu}(110)$ , além da comparação com os resultados obtidos para átomos isolados de Co nestes substratos.

Tentando entender porque o pico próximo ao nível de Fermi apareceu apenas para a molécula de Co-TPP depositada sobre a monocamada de  $\text{Cu}_3\text{N}$ , o espectro  $dI/dV$  obtido sobre o centro da molécula foi comparado com átomos isolados de Co sobre estes mesmos substratos. A Figura 4.19 (a) e (c) apresenta imagens de STM para um átomo de Co e uma molécula de Co-TPP depositadas sobre superfícies de Cu(110) e  $\text{Cu}_3\text{N-Cu}(110)$ , respectivamente. Na Figura 4.19 (b) e (d) são apresentados os espectros  $dI/dV$  no ponto indicado nas imagens ao lado.

Como era esperado [35, 73], o átomo isolado de Co apresenta o efeito Kondo ressonante sobre a superfície do substrato metálico para a temperatura de operação do STM de 4,6K, entretanto, neste substrato o átomo de Co existente no centro da molécula não apresenta qualquer pico ou depressão próxima ao nível de Fermi. Quando depositados sobre a superfície da camada de  $\text{Cu}_3\text{N-Cu}(110)$  o comportamento oposto foi observado, i. e. apenas o Co localizado no centro da molécula de porfirina apresentou o pico.



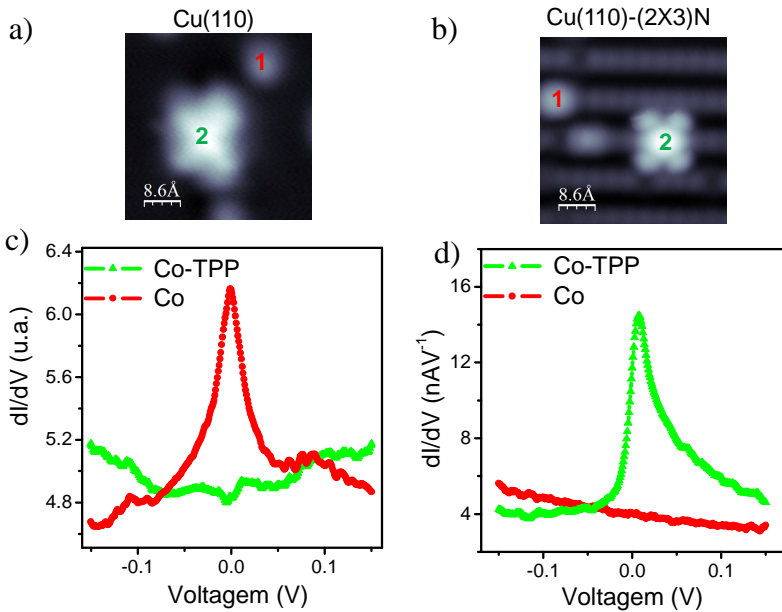


Figura 4. 19: (a) e (b) Imagens de STM para átomos de Co e moléculas de Co-TPP depositadas respectivamente sobre Cu(110) e  $\text{Cu}_3\text{N-Cu}(110)$ . (c) e (d) Espectros típicos  $dI/dV$  obtidos sobre o centro dos átomos de Co e moléculas de Co-TPP depositados sobre superfícies de Cu(110) e  $\text{Cu}_3\text{N-Cu}(110)$  respectivamente.

Uma possível razão pela qual não se observou o efeito Kondo para átomos isolados de Co sobre a superfície de  $\text{Cu}_3\text{N-Cu}(110)$  pode estar relacionada com a “alta” temperatura na qual os experimentos foram realizados, 4,6 K. As propriedades elétricas do local onde o átomo magnético está adsorvido desempenham uma influência crítica no efeito Kondo, sendo que o desacoplamento do átomo de Co do substrato metálico pode diminuir a temperatura Kondo, possivelmente graças à redução da hibridização causada pelos estados da superfície metálica[35]. Em um sistema similar, átomos de Co foram depositados em um substrato de  $\text{CuN/Cu}(100)$  e medidos a 0,5 K, neste caso foi observado que a temperatura Kondo do sistema era de 2,6 K[35], enquanto que para átomos isolados de Co sobre  $\text{Cu}(100)$  a temperatura Kondo encontrada foi de 54 K [73].

Como o efeito Kondo pode ser caracterizado pelo comportamento distinto com relação à variação de temperatura, experimentos para

diferentes temperaturas foram realizados. Na Figura 4.20 são apresentados os espectros de STS para a molécula de Co-TPP sobre a superfície de  $\text{Cu}_3\text{N-Cu(110)}$  obtidos para três diferentes temperaturas, 5, 12 e 20 K. Os espectros foram transladados verticalmente para propiciar uma melhor visualização. Ao comparar a intensidade relativa entre os picos presentes próximos ao nível de Fermi com o LUMO podemos observar que com o aumento da temperatura, o primeiro pico vai se tornando cada vez menos intenso e distribuído por uma maior região de energia, o que é esperado para o efeito Kondo.

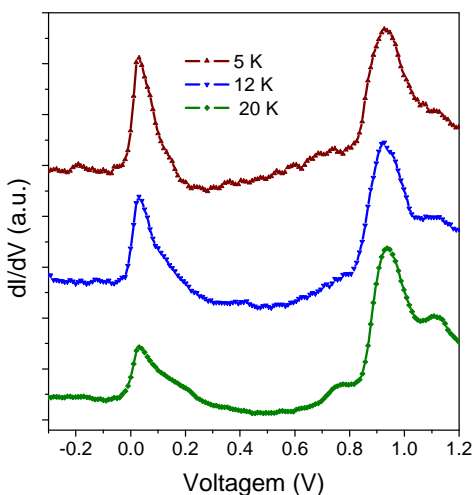


Figura 4. 20: espectro  $dI/dV$  medido sobre o átomo de Co presente no centro da molécula de Co-TPP depositada na superfície do filme ultrafino de  $\text{Cu}_3\text{N-Cu(110)}$ . As medidas foram realizadas para três diferentes temperaturas, 5, 12 e 20 K. Os espectros foram transladados verticalmente para uma melhor visualização.

A Figura 4.21 (a) apresenta o espectro  $dI/dV$  obtido sobre o átomo central da molécula de Co-TPP, realizado para uma pequena variação de potencial e em temperatura de 5K. Em vermelho é apresentada a simulação para esta curva usando a equação de Fano (Equação 2.2), a qual apresentou um ótimo ajuste em perfeita relação aos dados experimentais. Na Figura 4.21 (b) é apresentada a variação da largura do Pico Kondo com a temperatura e a simulação desta curva

segundo a Equação 2.5, onde foi calculada uma temperatura Kondo de 145 K.

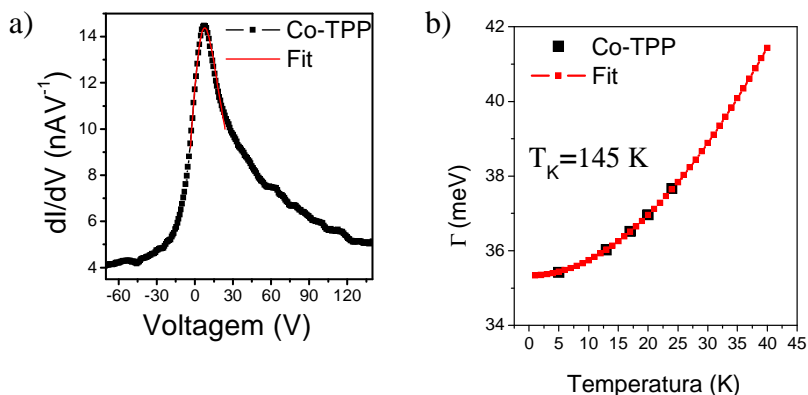


Figura 4. 21: (a) Ajuste segundo a Equação 2.2 para um pico medido a temperatura de 5 K. (b) Largura do pico Kondo em função da temperatura de acordo com a Equação 2.5. Pontos pretos representam dados experimentais e as linhas vermelhas as curvas simuladas.

#### 4.8 INTERAÇÃO MOLECÚLAS/ÁTOMOS ISOLADOS

A habilidade de modificar as propriedades eletrônicas da matéria, através da dopagem, nos coloca diante de uma série de novos efeitos e desafios, principalmente ao utilizar técnicas como o STM que permitem a observação e manipulação de átomos e moléculas isoladas. Nesta seção serão apresentados os resultados para a dopagem das moléculas de  $\text{H}_2\text{-TPP}$  e  $\text{Co-TPP}$  com átomos isolados de cobalto. A Figura 4.22 apresenta uma imagem típica obtida após a deposição de átomos de  $\text{Co}$  a 5 K em uma amostra que já possuía as moléculas de porfirina. Como os átomos  $\text{Co}$  não se movem após a deposição, eles se encontram distribuídos de forma aleatória sobre a superfície.

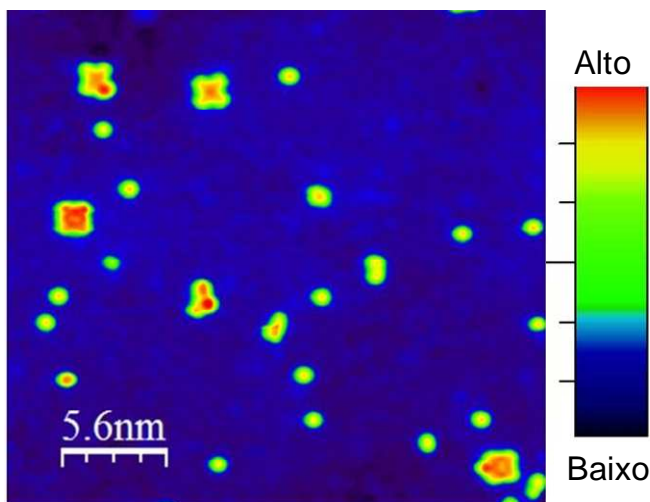


Figura 4. 22: Imagem de STM de átomos de Co e moléculas de H<sub>2</sub>-TPP e Co-TPP sobre o substrato de Cu<sub>3</sub>Au(100). A imagem foi obtida com os parâmetros: V = 300 mV, I = 2,0 nA.

O intuito principal deste experimento é chegar através de medidas IxV e dI/dV as propriedades de transporte eletrônico de moléculas de porfirinas dopadas com átomos de Co, além de estudar o efeito causado pela posição destes átomos nas moléculas de porfirina.

Como pode ser observado na imagem acima, estas estruturas já são diretamente formadas pelo processo de deposição. Mesmo assim grande esforço foi empregado na manipulação dos átomos e moléculas nesse substrato, porém, devido ao forte acoplamento existente entre a molécula e a superfície do cristal de Cu<sub>3</sub>Au(100) não foi possível movimentar as moléculas de porfirina. O que acontece é que para mover a molécula é necessário um campo elétrico tão intenso que a molécula “quebra”. Como uma segunda opção também foi testada mover os átomos de Co até a porfirina, entretanto o mesmo problema foi encontrado. Portanto, todas as estruturas que serão mostradas foram obtidas naturalmente pela deposição aleatória de átomo de Co sobre moléculas isoladas de porfirina.

A Figura 4.23 apresenta imagens de STM das principais estruturas que foram encontradas tanto para a dopagem com 1 quanto com 2 átomos de Co. Do lado direito de cada imagem é apresentado um

esquema ilustrativo da estrutura. Para gerar as estruturas compostas por uma molécula de porfirina com dois novos átomos de Co adicionados a sua estrutura inicial, a amostra foi levemente aquecida, para aumentar a mobilidade dos átomos isolados de Co. Para isso, a amostra que estava em aproximadamente em 5 K era retirada do porta amostra do STM por alguns segundos e em seguida inserida novamente (Figura 3.3).

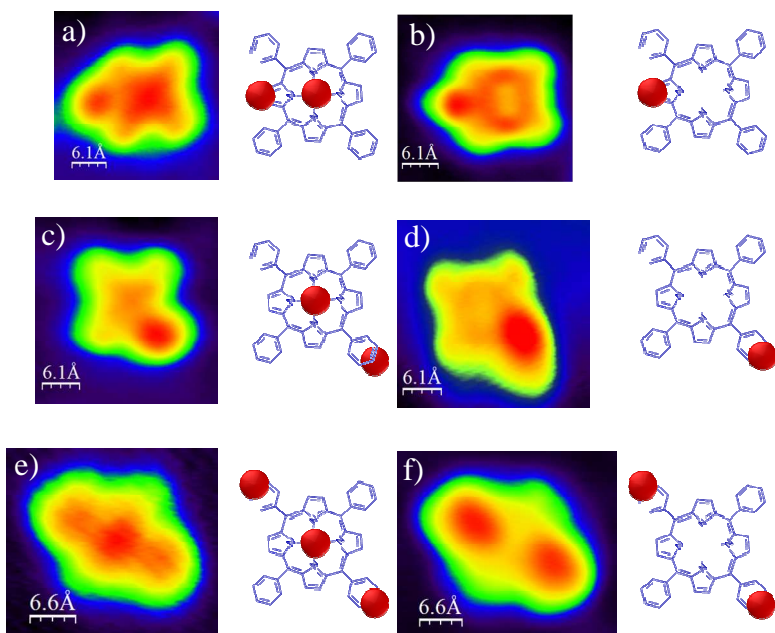


Figura 4. 23: Imagens de STM das moléculas de  $H_2$ -TPP e Co-TPP após a adição de átomos de Co. Do lado direito de cada imagem é apresentado um esquema ilustrativo da estrutura.

Na Figura 4.24 são apresentadas as curvas  $I \times V$  e  $dI/dV$  para a molécula de Co-TPP@Co, onde o átomo adicional de Co esta localizado ao lado de um dos anéis pirrólicos do macrociclo central da porfirina (Figura 4.23 a). As curvas foram obtidas em diferentes pontos da molécula como indicado na imagem topográfica de STM inserida no gráfico. As curvas para o substrato, molécula de Co-TPP e átomo isolado de Co também são apresentadas como referência. Podemos observar que a adição do átomo de Co nesta posição não causa grandes alterações nas características para as curvas  $I \times V$  obtidas sobre o átomo

de Co no centro do macrociclo porfirínico, ou seja, a molécula continua a apresentar efeito retificador. Com relação às curvas  $dI/dV$  a principal mudança observada pela adição do átomo de Co foi o surgimento de um novo pico para a energia de  $-0,33$  eV, que também pode ser interpretado como o deslocamento da posição do pico HOMO da molécula. Em outras palavras, a adição de um átomo de Co diminuiu a distância entre o último orbital molecular ocupado e o nível de Fermi em aproximadamente  $0,2$  eV. Na Figura 4.24 b), também são apresentadas as curvas para a molécula de Co-TPP e o átomo isolado de Co como referência, sendo que, o espectro para um átomo isolado de Co não apresentou nenhum pico característico para o intervalo de voltagem entre  $-1$  e  $1$  eV.

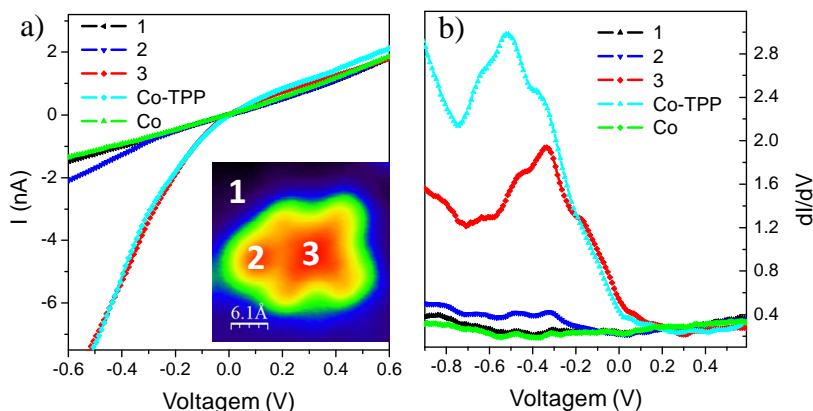


Figura 4. 24: Curvas  $I \times V$  (a) e espectros  $dI/dV$  (b) obtidos para diferentes pontos da molécula Co-TPP@Co, conforme indicado na imagem de STM inserida no gráfico. O átomo adicional de Co está localizado ao lado de um dos anéis pirrólicos do macrociclo central da porfirina. As curvas para o substrato, um átomo isolado de Co e uma molécula de porfirina também são apresentadas como uma referência.

Na Figura 4.25 são apresentadas as curvas  $I \times V$  e  $dI/dV$  para a molécula de Co-TPP@Co, onde o átomo adicional de Co está localizado ao lado de uma das “pernas” da porfirina, anel fenil (Figura 4.23 c). As curvas foram obtidas para o substrato, molécula e átomo adicional de Co, como indicado na imagem topográfica de STM inserida no gráfico. Para este caso novamente não foram observadas grandes alterações no que se diz respeito ao caráter retificador da molécula (Figura 4.25 a).

Por outro lado o espectro  $dI/dV$  obtido sobre o centro da molécula apresentou, quando comparado com a molécula de Co-TPP, dois novos picos para as energias de  $-0,31$  e  $-0,13$  eV, o que novamente pode ser explicado pelo deslocamento do pico HOMO para um menor valor energético. Além disto, o átomo de Co localizado ao lado do anel fenil exibiu um pequeno pico próximo do nível de Fermi.

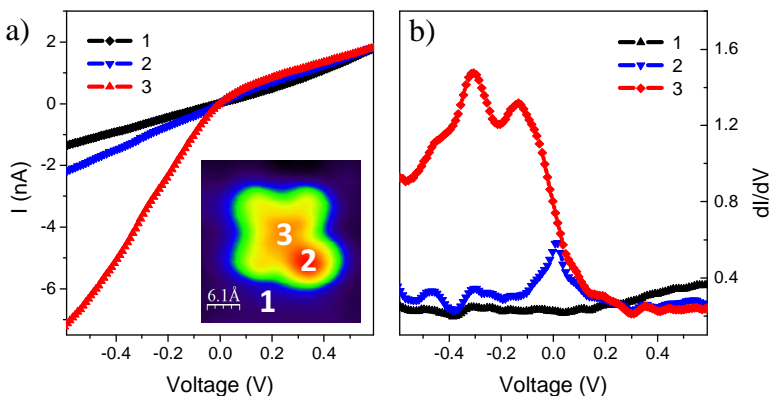


Figura 4. 25: IxV (a) e  $dI/dV$  espectros (b) obtidos para diferentes pontos da molécula Co-TPP@Co, conforme indicado na imagem de STM inserida no gráfico. O átomo adicional de Co esta localizado ao lado de uma das “pernas” da porfirina, anel fenil.

Na Figura 4.26 são apresentadas as curvas IxV e  $dI/dV$  para diferentes pontos das moléculas de  $H_2$ -TPP@Co, com o átomo adicional de Co ao lado de um dos anéis pirrólicos do macrociclo central da porfirina (imagem inserida na parte inferior da Figura 4.26 a) ou ao sobre uma das “pernas” da porfirina (imagem inserida na parte superior da Figura 4.26 a). Diferente do tinha sido observado para as moléculas de Co-TPP@Co, após a adição do átomo de Co na molécula de  $H_2$ -TPP, o caráter retificador não foi mais observado. Após a adição de um átomo de Co a sua estrutura as moléculas de  $H_2$ -TPP passaram a apresentar características de um material metálico.

No gráfico da direita da Figura 4.26 é apresentado o espectro  $dI/dV$  obtido em diferentes pontos como representado nas imagens de

STM. Para ambas as moléculas, o pico LUMO que estava localizado em 0,58 eV não foi detectado para energias entre 0 e 1,0 eV, por outro lado, na situação em que o átomo adicional de Co está localizado ao lado de uma das “pernas” da porfirina (anel fenil) um novo pico surgiu no nível de Fermi. Estes resultados corroboram com a afirmação que a densidade eletrônica da molécula de porfirina não depende apenas dos átomos que a constituem, mas também da forma em que estes átomos estão distribuídos e conectados com a molécula.

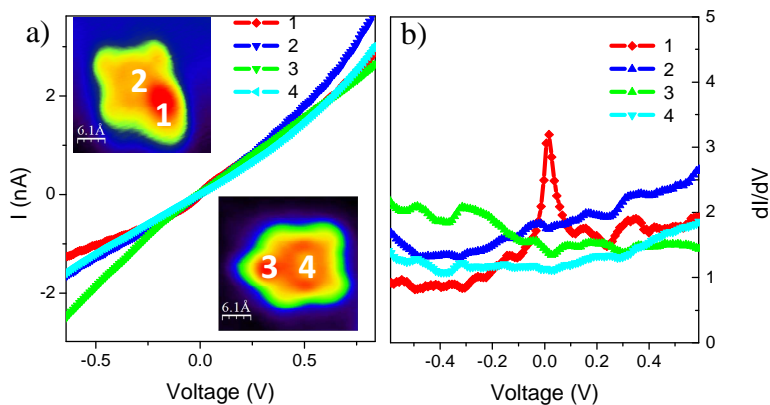


Figura 4. 26: Curvas  $I \times V$  (a) e espectros  $dI/dV$  (b) obtidos para diferentes pontos para as moléculas  $H_2\text{-TPP@Co}$ , conforme indicado nas imagens de STM inseridas nos gráficos. No primeiro caso, imagem da esquerda, o átomo de Co esta ao lado de um dos anéis pirrólicos do macrociclo central, no segundo, imagem da direita, o átomo de Co esta ao lado de uma das “pernas” da porfirina.

Na Figura 4.27 são apresentadas as curvas  $I \times V$  e  $dI/dV$  para a molécula de  $Co\text{-TPP@}2Co$ , onde os átomos adicionais de Co estão localizados ao lado de duas “pernas” da porfirina, anéis fenil em posição diagonal (Figura 4.23 e). Através das curvas  $I \times V$  constatamos que após a adição do segundo átomo de Co na estrutura da molécula de  $Co\text{-TPP}$ , esta continua a apresentar o caráter retificador. Com relação aos espectros  $dI/dV$ , a principal característica observada foi que o pico HOMO para o espectro medido sobre o centro da molécula retornou para a energia de -0,52 eV. No caso dos átomos de Co localizados nas



pernas da molécula foi observado o surgimento de um pico para a mesma energia do orbital molecular ocupado, além de um pico próximo ao nível de Fermi para o último átomo de Co (posição 4).

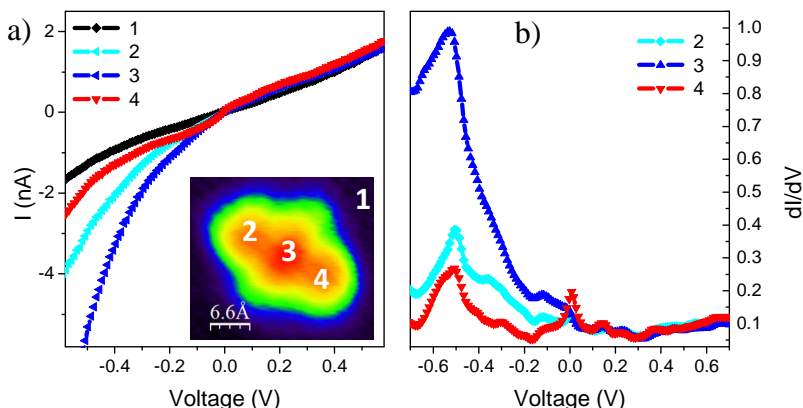


Figura 4. 27: Curvas  $I \times V$  (a) e espectros  $dI/dV$  (b) obtidos para diferentes pontos da molécula Co-TPP@2Co, conforme indicado na imagem de STM inserida no gráfico. Os átomos adicionais de Co estão localizados ao lado de “pernas” da porfirina, anel fenil, em posição diagonal (Figura 4.23 e).

Por fim, na Figura 4.28 são apresentadas as curvas  $I \times V$  e  $dI/dV$  para a molécula de  $H_2$ -TPP@2Co, onde os átomos adicionais de Co estão localizados ao lado de duas “pernas” da porfirina, anéis fenil em posição diagonal (Figura 4.23 f). Através das curvas  $I \times V$  constatamos novamente que a adição do segundo átomo de Co não altera a característica da curva  $I \times V$  obtida sobre o centro da molécula. Ou seja, tanto a molécula  $H_2$ -TPP@ quanto a  $H_2$ -TPP@2Co apresentam caráter metálico. Entretanto no espectro  $dI/dV$  um forte pico próximo ao nível de Fermi foi observado tanto sobre os átomos de Co quanto no macrociclo central da molécula de porfirina.

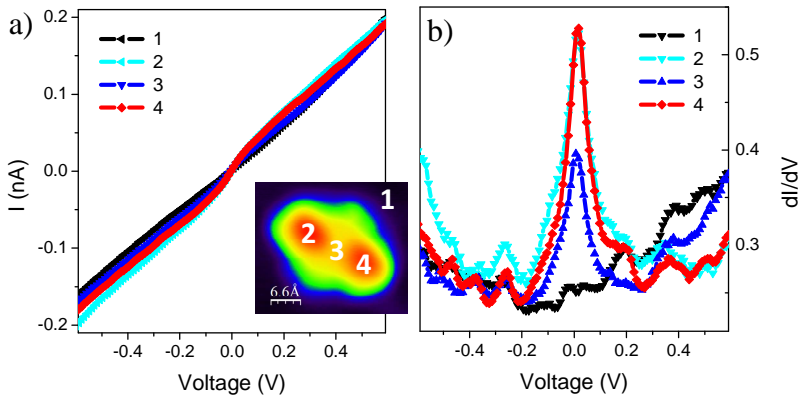


Figura 4. 28: IxV (a) e  $dI/dV$  espectros (b) obtidos para diferentes pontos da molécula  $H_2$ -TPP@2Co, conforme indicado na imagem de STM inserida no gráfico. Os átomos adicionais de Co estão localizados ao lado de “pernas” da porfirina, anel fenil, em posição diagonal (Figura 4.23 f).

Em resumo, com relação à dopagem das moléculas de Co-TPP e  $H_2$ -TPP com átomos isolados de Co, foram observadas diferentes características. As moléculas de  $H_2$ -TPP dopadas com 1 ou 2 átomos deixaram de apresentar o caráter retificador, o que não ocorreu com as moléculas de Co-TPP dopadas. Outro fato observado foi o surgimento de níveis energéticos próximos do nível de Fermi para as moléculas dopadas com 2 átomos de Co (medidas realizadas com a ponta do microscópio sobre a parte central da molécula). Tais resultados além de demonstrarem que a dopagem das moléculas com átomos isolados é uma ótima alternativa para manipular as propriedades das porfirinas, reforçam o fato que a densidade eletrônica em moléculas não depende apenas dos átomos que a constituem, mas também da forma que estes átomos estão distribuídos e conectados com a molécula.

## 4.9 ESTUDOS TEÓRICOS

Buscando entender melhor o comportamento da molécula de Co-TPP, quando depositada sobre a superfície da monocamada de  $\text{Cu}_3\text{N}$ , foi realizado em colaboração com o Prof. Ricardo Faccio a simulação da densidade de estados pra a molécula de Co-TPP no estado gasoso e adsorvida sobre as superfícies de Cu (110) e  $\text{Cu}_3\text{N-Cu}$  (110). As simulações foram realizadas aplicando a teoria dos funcionais de densidade.

### 4.9.1 O substrato de $\text{Cu}_3\text{N-Cu}$ (110)

O primeiro passo para a obtenção dos resultados referentes ao efeito Kondo foi a simulação do substrato de  $\text{Cu}_3\text{N-Cu}$  (110). A estrutura utilizada é composta por cinco camadas de Cu (110), com 36 átomos em cada camada, cobertas por uma monocamada de  $\text{Cu}_3\text{N}$  composta por 72 átomos, seguindo o modelo descrito por Ma et. al. [55]. O processo de relaxação envolveu uma completa otimização das coordenadas, até as forças atingirem  $0.02 \text{ eV}/\text{Å}$ , e a otimização dos parâmetros da célula até atingir um componente de stress do tensor Voigt inferior que  $0.1 \text{ GPa}$ . A Figura 4.29 apresenta o modelo estrutural do substrato de  $\text{Cu}_3\text{N-Cu}$ (110), para uma melhor visualização os átomos de cobre estão representados em azul e os átomos de nitrogênio em cinza.

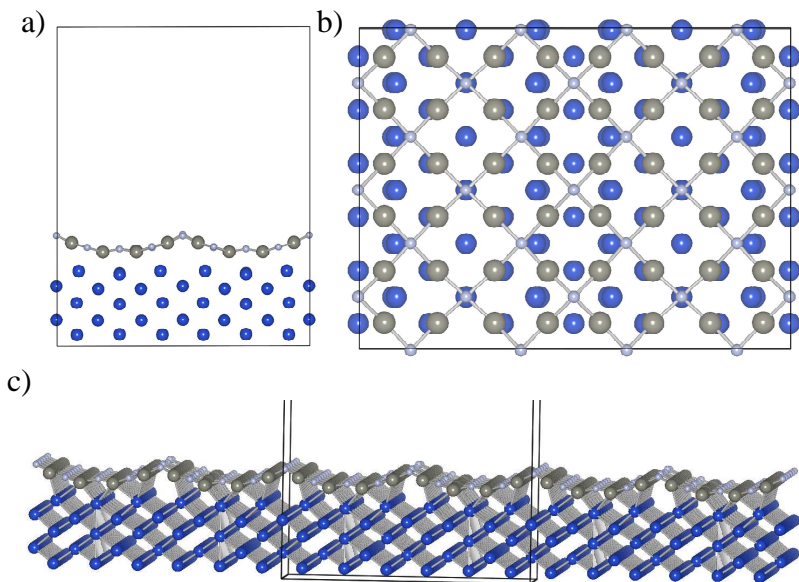
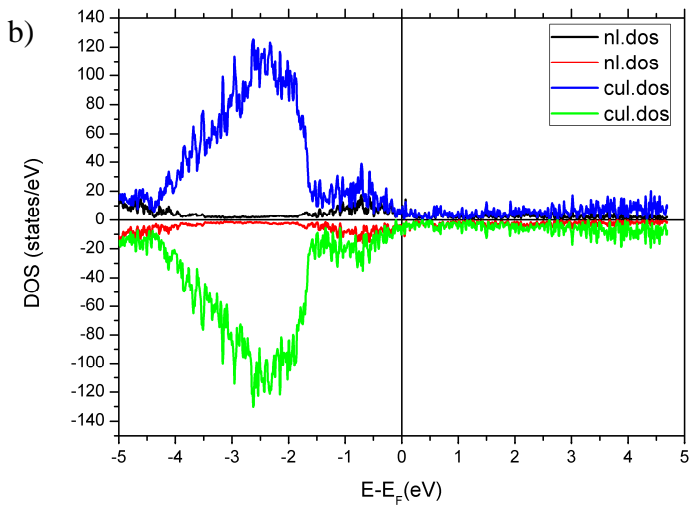
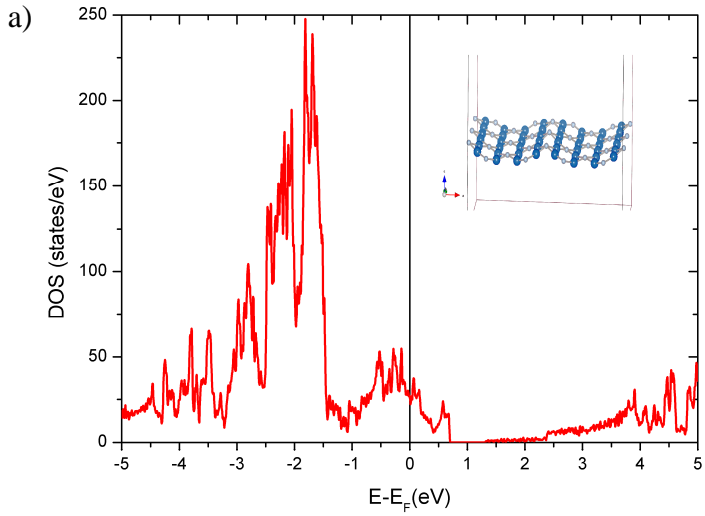


Figura 4. 29: Visão lateral (a) da superfície (b) e perspectiva (c) da distribuição atômica do modelo do substrato de  $\text{Cu}_3\text{N-Cu}(110)$ . Para uma melhor visualização os átomos de cobre estão representados em azul e os átomos de nitrogênio em cinza.

Com relação às propriedades eletrônicas, o sistema  $\text{Cu}_3\text{N-Cu}(110)$  apresentou um caráter metálico, diferente do que se é observado para o material volumétrico, como pode ser observado na correspondente densidade de estados apresentada na Figura 4.30. A densidade parcial de estados nos permite decompor a contribuição que cada átomo possui na densidade de estados total. A monocamada de  $\text{Cu}_3\text{N}$  é metálica antes e depois do acoplamento com o substrato metálico de  $\text{Cu}(110)$ . Quando a camada de  $\text{Cu}_3\text{N}$  é depositada sobre a superfície de  $\text{Cu}(110)$  as variações na DOS tornam-se mais suave quando comparadas com o caso da monocamada isolada, indicando uma importante hibridização com a superfície metálica de  $\text{Cu}$ . O número de estados próximos ao nível de Fermi é aproximadamente o mesmo, antes e depois do acoplamento. Esta é uma importante característica que trará importantes consequências no efeito Kondo, como será descrito a seguir.



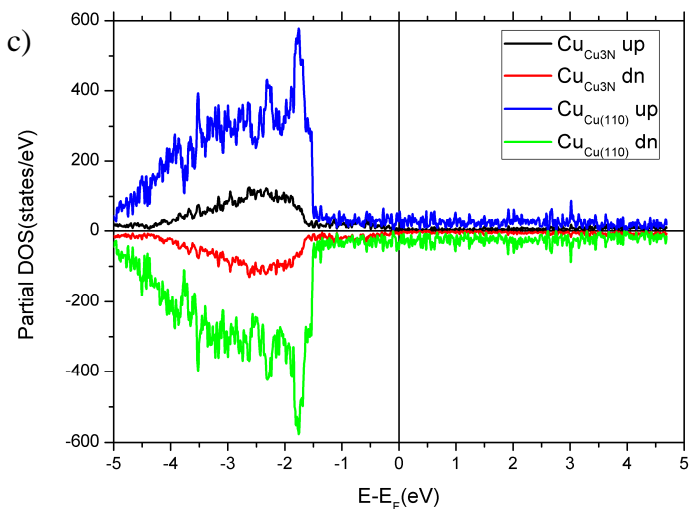


Figura 4. 30:(a) Densidade de estados para uma camada isolada de  $\text{Cu}_3\text{N}$ . (b) DOS parcial para os átomos de Cu e de N pertencentes à camada de  $\text{Cu}_3\text{N}$  no sistema  $\text{Cu}_3\text{N-Cu(110)}$  (c) DOS parcial para os átomos de Cu na camada de  $\text{Cu}_3\text{N}$  e  $\text{Cu(110)}$ , ambas no sistema  $\text{Cu}_3\text{N-Cu(110)}$ .

#### 4.9.2 A molécula Co-TPP

A molécula de Co-TPP é um composto de coordenação. As moléculas de porfirina agem como um curral de nitrogênio, permitindo ao cobalto estar em um estado de baixo spin ( $S=1/2$ ), com um orbital meio ocupado  $d_{z^2}$ , por meio do efeito de campo cristalino, sendo que a molécula apresenta uma forte anisotropia orientada na direção perpendicular ao plano no seu macrociclo central.

Contudo, o método de DFT possui algumas limitações para descrever a estrutura eletrônica de sistemas altamente correlacionados, em particular quando o foco do estudo é o magnetismo na região do gap, ou entre os orbitais HOMO-LUMO no caso das moléculas. Por exemplo, cálculos de DFT-GGA falham em descrever o estado fundamental do spin para a molécula de Co-TPP, predizendo um estado de spin  $S=3/2$ . Por outro lado, cálculos de DFT-GGA para a repulsão colombiana ( $U$ ) resultaram em valores próximos aos obtidos utilizando o

método GW[33], determinados como o spin-splitting do nível  $\text{Co-dz}^2$ . Ou seja, confirmando que o método que utilizamos permite descrever as propriedades da estrutura eletrônica da molécula de Co-TPP.

A Figura 4.31 apresenta a comparação entre a densidade de estados para o orbital Co-d da molécula de Co-TBrPP calculada pelo método GW por da Silva et. al. [33] e os resultados que obtivemos por DFT-GGA para a molécula de Co-TPP, ambas em estado gasoso.

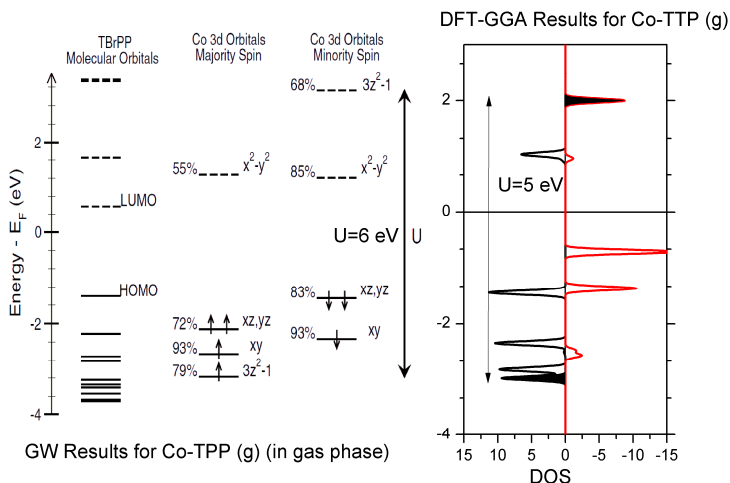


Figura 4. 31: Comparação da densidade de estados do orbital Co-d calculada pelos métodos GW [33] e DFT-GGA.

### 4.9.3 Co-TPP sobre $\text{Cu}_3\text{N-Cu}(110)$

Após a confirmação da estrutura do substrato o próximo passo realizado foi proceder à simulação do sistema Co-TPP sobre  $\text{Cu}_3\text{N-Cu}(110)$ . Seguindo os resultados obtidos pelo STM, a molécula de Co-TPP foi posicionada no topo do átomo mais elevado da ondulação da camada de  $\text{Cu}_3\text{N}$ , e então foi realizada a completa otimização do sistema. Os resultados desta otimização são apresentados na Figura 4.32. Adicionalmente, mapas da densidade de spin mostram que o Co mantém seu estado de spin,  $S=1/2$  com simetria  $\text{dz}^2$ , induzindo maior

polarização de spin nos átomos próximos de N e Cu na camada de  $\text{Cu}_3\text{N}$ .

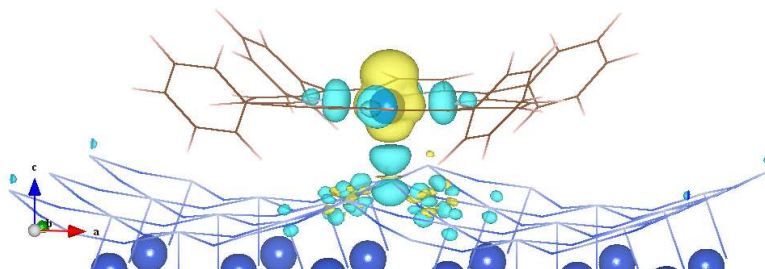


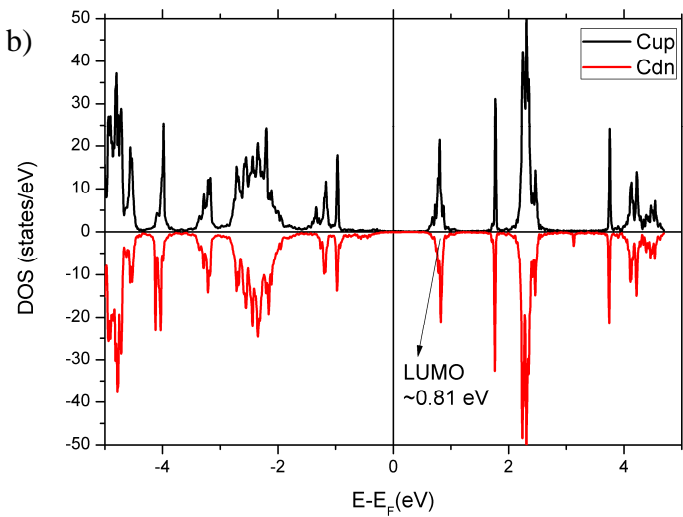
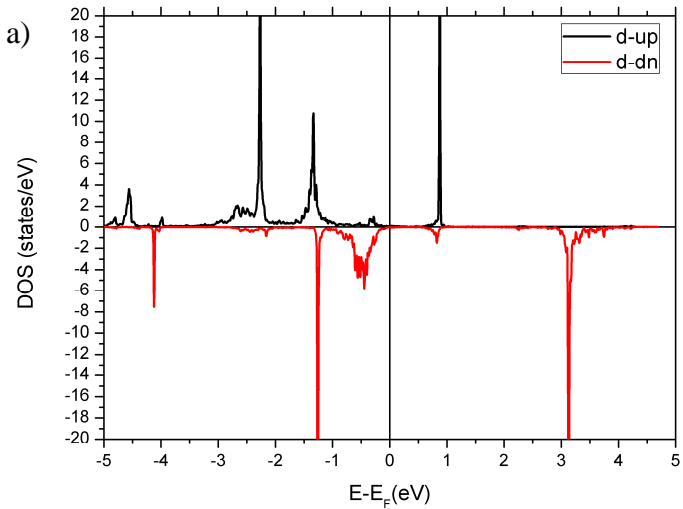
Figura 4. 32: mapa da densidade de spin indicando a polarização do orbital  $d_{z^2}$  do átomo de cobalto e átomos vizinhos.

A Figura 4.33 apresenta os resultados para a densidade de estados dos níveis sp do carbono e d do cobalto. Como pode ser observado, existem similaridades na posição dos níveis Co-d para os resultados obtidos para a molécula adsorvida e na fase gasosa. Apesar de existirem algumas diferenças na posição de diferentes sub-níveis d, a correspondência pode ser claramente observada. Além disto, os picos se tornaram mais intensos quando a molécula está adsorvida no substrato de  $\text{Cu}_3\text{N}$ -Cu(110), em particular para os picos que apresentam níveis de projeção na direção do eixo z, como por exemplo,  $d_{z^2}$ ,  $dxz$  e  $dyz$ . Este resultado trás importantes implicações que confirmam a viabilidade do uso do substrato de  $\text{Cu}_3\text{N}$  para os estudos propostos.

Primeiramente a similaridade da posição dos níveis energéticos entre a molécula livre e adsorvida na superfície do substrato de  $\text{Cu}_3\text{N}$  confirma que, mesmo sendo condutora, a monocamada de  $\text{Cu}_3\text{N}$  foi eficiente em desacoplar a molécula de Co-TPP do substrato de Cu(110). Além disto, a intensificação dos níveis energéticos com projeção na direção do eixo z facilita a análise pelo STM.

Quando comparada a DOS calculada com a correspondente curva  $dI/dV$ , foi confirmado a natureza do pico posicionado em 0,92 eV como corresponde ao orbital molecular LUMO da molécula de Co-TPP, obtido teoricamente para a energia de 0,81 eV.





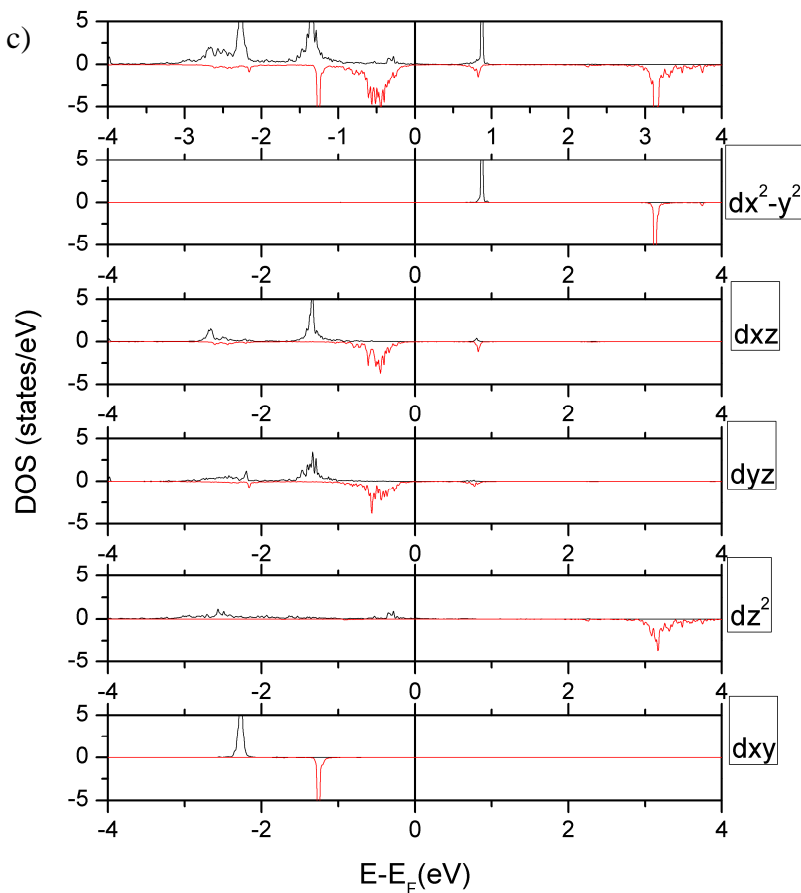


Figura 4. 33: Densidade parcial de estados para: (a) níveis d do Cobalto, (b) níveis sp do carbono e (c) decomposição dos níveis d para o Co.

#### 4.9.4 Co-TPP sobre Cu(110)

Este caso é um pouco diferente dos casos precedentes, uma vez que os resultados do STM não podem identificar facilmente a conformação da molécula de Co-TPP ao longo da superfície. Pois

existem muitas posições possíveis para a absorção da molécula na superfície. Recentemente, Donovan et al.[74], demonstraram por meio de cálculos DFT que existem grandes diferenças na conformação das moléculas de Co-TPP para diferentes níveis de cobertura do substrato. No caso de taxas de cobertura elevadas, a molécula é posicionada em uma disposição de ponte para o átomo de cobalto na direção Cu (1-10), com importantes alterações no ângulo dos grupos fenil, Figura 4.34.

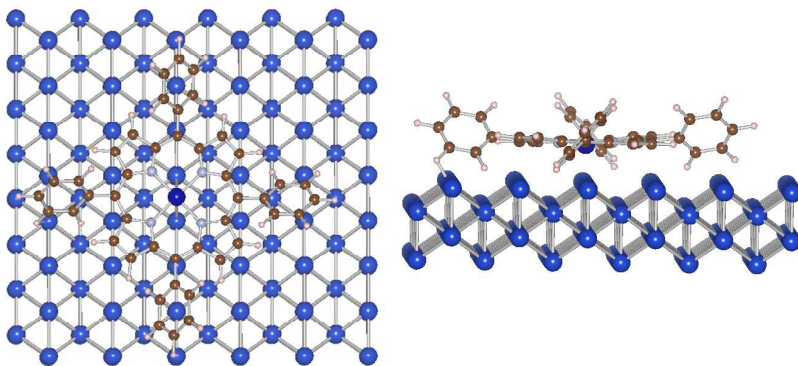


Figura 4. 34: (a) Visão superior da molécula de Co-TPP sobre a superfície de Cu(110) e (b) correspondente projeção ao longo da direção (1-10). Posicionamento para altas taxas de cobertura do substrato.

No caso de uma molécula isolada, a geometria de adsorção é totalmente diferente. Neste caso, de Co-TPP adota uma conformação de sela, e o átomo de Co ocupa uma posição de ponte, entre os átomos de Cu pertencentes às linhas (100), Figura 4.35.

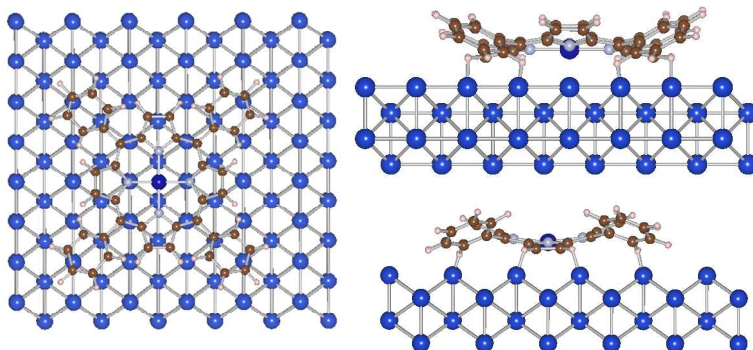
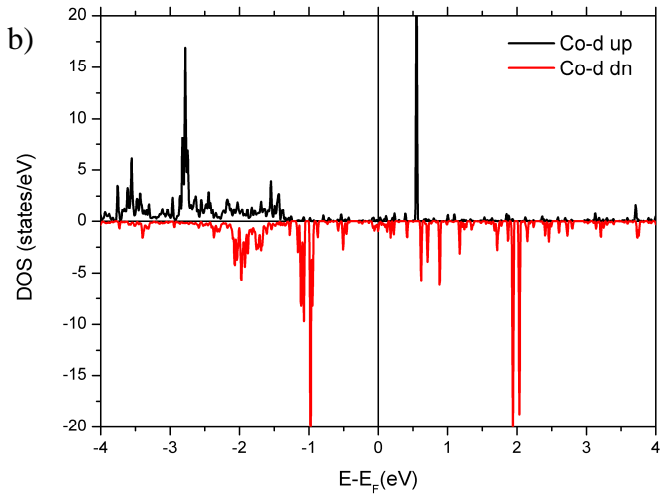
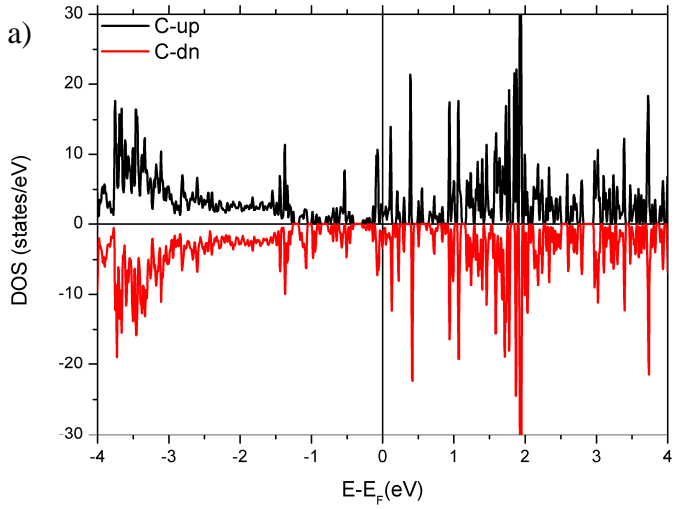


Figura 4. 35: Posicionamento uma molécula isolada sobre a superfície de Cu(110). Esquerda: visão superior com a molécula de Co-TPP entre duas linhas na direção (1-10), adotando a conformação de sela. Direita: visões indicadas as projeções (100) e (1-10), em cima e embaixo, respectivamente.

No último caso, a distância entre os átomos de Co e Cu na direção Cu(1-10) é aproximadamente 2,6 Å, que é maior que a obtida por outras superfícies, como Cu(111), e particularmente maior em comparação com a distância entre o cobalto e o nitrogênio,  $d_{\text{Co-N}}=2.17$  Å, obtida para o substrato de  $\text{Cu}_3\text{N-Cu}(110)$ . Além disto, a superfície de Cu(110) é muito reativa, induzindo mudanças importantes na conformação da molécula. No final do processo de adsorção da molécula sobre o substrato de Cu(110) o átomo de cobalto se posiciona longe de seus vizinhos mais próximos, reduzindo a hibridização do seu nível d com o substrato. Isto confirma o fato da hibridização do nível  $\text{Co-dz}^2$  ser muito inferior em comparação com o caso  $\text{Cu}_3\text{N/Cu}(110)$ , Figura 4.36.

Finalmente, a densidade parcial de estados para o níveis sp do carbono mostram maior dispersão para o substrato de Cu(110) em comparação com  $\text{Cu}_3\text{N-Cu}(110)$ . Esta é outra característica que pode ser confirmado através da inspeção das curvas  $dI/dV$ .



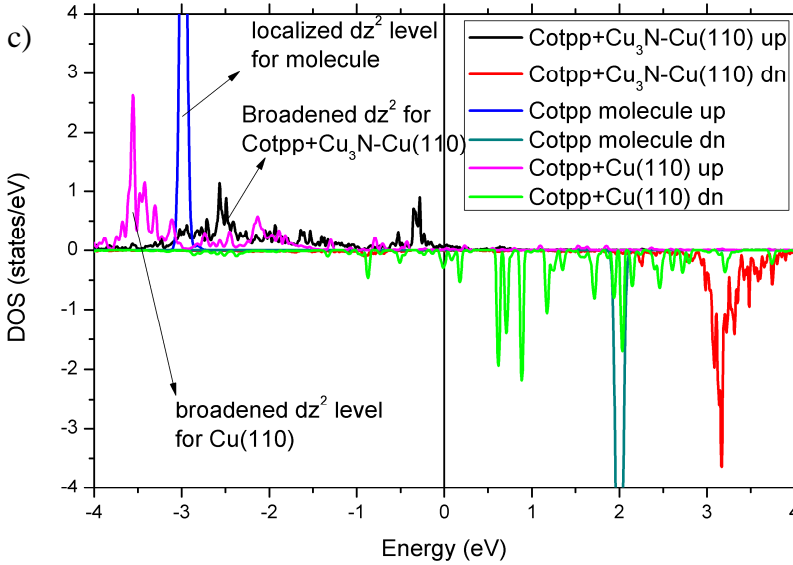


Figura 4. 36: Densidade parcial de estados para: (a) níveis d do cobalto, (b) níveis sp do carbono e (c) comparação entre Co- $dz^2$  para a molécula isolada, sobre  $Cu_3N-Cu(110)$  e sobre  $Cu(110)$ .

#### 4.9.5 Efeito Kondo

De acordo com o resultado obtido na ref. [9], a temperatura Kondo  $T_K$  aumenta à medida que  $U$  diminui e/ou quando a hibridização  $\Gamma$  aumenta.

$$T_K = A e^{\frac{-\pi U}{8\Gamma M}} \quad (4.1)$$

onde,  $A$  é uma constante e  $M$  indica a multiplicidade. A hibridização é estimada como sendo a largura em meia altura de uma função Gaussiana ajustada dos níveis Co- $dz^2$ . A repulsão colombiana é estimada como o spin-split do spin polarizado dos níveis Co- $dz^2$ . De acordo com isto, podemos determinar qualitativamente a relação entre a  $T_K$  para ambas as superfícies, resultados estes apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2

Sistema	U (eV)	$\Gamma$ (eV)
Cu <sub>3</sub> N-Cu(110)	5,6	0,5
Cu(110)	4,5	1,0
$T_K(\text{Cu}_3\text{N}) / T_K(\text{Cu})$	<b>1,9</b>	

Com base nestes resultados, podemos estimar que  $T_K(\text{Cu}_3\text{N})$  é maior do que  $T_K(\text{Cu})$ , mais especificamente, aproximadamente duas vezes maior. Isto é uma consequência da forte hibridação do Co- $d_{z^2}$ , que é consideravelmente maior no caso da ligação com a monocamada de Cu<sub>3</sub>N, em comparação com o substrato de Cu (110). Enquanto o  $U(\text{Cu}_3\text{N})$  é superior a  $U(\text{Cu})$ , a diferença não é suficiente para alterar a tendência, claramente estabelecida a partir da taxa de hibridação. Isso demonstra a importância da utilização da camada de desacoplamento Cu<sub>3</sub>N, que na verdade funciona como uma dissociação para parte da molécula de porfirina, evitando interações dos grupos fenil com o substrato e reforçando a hibridação dos níveis Co- $d_{z^2}$ .

Finalmente, o não aparecimento do efeito Kondo para os experimentos para um átomo livre de Co sobre Cu<sub>3</sub>N pode ser atribuída a um diferente estado de spin. O átomo livre de Co segue a regra de Hund, sendo que o átomo terá um estado de spin igual a  $S=3/2$ , levando a diferentes mecanismos para o efeito Kondo. É por isso que observamos diferenças no caso de Co isolados em comparação com o Co no centro da porfirina. Se olharmos para casos similares, podemos citar o caso do átomo de Co sobre Cu<sub>2</sub>N [35], que apresenta um  $T_K = 2,6 \pm 0,2$  K, (inferior a 4,7 K).





## 5 CONCLUSÕES

O presente trabalho demonstrou a capacidade de preparar depósitos das moléculas tetrafenilporfirina ( $H_2$ -TPP) e tetrafenilporfirina de cobalto (Co-TPP) na superfície de diferentes substratos. O microscópio de varredura por tunelamento confirmou ser uma poderosa técnica para a investigação e manipulação das moléculas no espaço real. A utilização em paralelo da espectroscopia IxV auxiliou na análise da interação das moléculas com o substrato.

Quando depositado quantidades inferiores a uma monocamada das moléculas Co-TPP e  $H_2$ -TPP na superfície de Ag(111) as moléculas se auto-organizaram em grandes ilhas com a espessura de uma monocamada. Isto ocorreu devido à grande mobilidade das moléculas neste substrato. Já ao serem depositadas em  $Cu_3Au(100)$ , as moléculas apresentam menor mobilidade, sendo possível o estudo de moléculas isoladas.

A aparente altura e forma das moléculas demonstraram ser altamente dependentes do potencial utilizado no STM. Por exemplo, para a molécula de Co-TPP depositada em  $Cu_3Au(100)$ , foi observado uma variação na altura superior a 60%. Este efeito era esperado e ocorre devido ao fato das moléculas apresentarem os orbitais moleculares em energias bem definidas, ou seja, graças ao gap existente entre os orbitais LUMO e HOMO as moléculas apresentam uma variação brusca na altura aparente para potenciais próximos aos dos orbitais moleculares.

Na tabela abaixo são apresentados os valores (posições) para os picos HOMO e LUMO nos diversos substratos testados. As energias são apresentadas em  $eV$  e as medidas foram obtidas posicionando a ponta do microscópio sobre o centro do macrociclo da porfirina.

	<b><math>H_2</math>-TPP</b>	<b>Co-TPP</b>		<i>Gap</i>
	<i>LUMO</i>	<i>HOMO</i>	<i>LUMO</i>	
<b><i>Cu<sub>3</sub>Au(100)</i></b>	0,58	-0,52	1,14	1,66
<b><i>Cu(110)</i></b>	-	-0,7	1,0	1,70
<b><i>Ag(111)</i></b>	0,67	-0,53	0,97	1,50
<b><i>Cu<sub>3</sub>N-Cu(110)</i></b>	1,14	$\approx$ -0,5	0,92	1,42

Como resultado mais específico foi observado que quando adsorvidas a temperatura ambiente na superfície de  $Cu_3Au(100)$  as moléculas apresentam caráter retificador complementar, onde a

molécula de Co-TPP apresentou um efeito retificador para voltagens negativas, típico de metais em semicondutores tipo-p e a molécula de H<sub>2</sub>-TPP um efeito retificador para potenciais positivos como esperado para metais em contato com materiais tipo-n. Além do efeito retificador complementar obtido para as moléculas de tetrafenilporfirinas devido à simples adição de um átomo de Co no macrociclo central, também descobrimos que através da manipulação dos átomos de H do centro da molécula de H<sub>2</sub>-TPP a mesma começa a apresentar um caráter ôhmico.

A utilização de um filme ultrafino de Cu<sub>3</sub>N demonstrou ser uma ótima opção para diminuir o efeito que os estados eletrônicos do substrato causam nos orbitais moleculares. Os espectros obtidos para as moléculas sobre esta camada apresentaram picos mais intensos e finos, sugerindo que neste substrato os orbitais moleculares estão restritos a uma menor faixa de energia, ou seja, existe um desacoplamento entre o substrato e as moléculas. Também foi observado para as moléculas de Co-TPP sobre Cu<sub>3</sub>N o efeito Kondo, sendo que a temperatura Kondo obtida foi de 145K.

Com relação à dopagem das moléculas, adição de átomos isolados de Co em diferentes posições das moléculas de porfirina, diferentes características foram obtidas, o que corrobora com a afirmação que a densidade eletrônica em moléculas não depende apenas dos átomos que a constituem, mas também da forma em que estes átomos estão distribuídos e conectados com a molécula.

Simulações teóricas mostraram que apesar da monocamada de Cu<sub>3</sub>N não ser isolante ela demonstrou ser eficaz em aproximar as propriedades da molécula com o caso da molécula livre. Além disto, esta camada proporcionou uma forte hibridização do orbital dz<sup>2</sup>, responsável pela magnetização, que é orientado ao longo da direção perpendicular ao plano da molécula de porfirina, fazendo a forte ligação entre a superfície e a ponta do microscópio. O orbital dz<sup>2</sup> é a origem da dependência do spin em experimentos de transporte no STM.

## 6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Em colaboração com o Dr. Ricardo Faccio da Universidade da República, em Montevidéu, estão sendo realizados os estudos teóricos, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT –Density Functional Theory), para os demais resultados experimentais apresentados nesta tese, como por exemplo, a simulação do transporte eletrônico para ambas as moléculas (Co-TPP e H<sub>2</sub>-TPP) depositadas sobre a superfície condutora do Cu<sub>3</sub>Au(100).

Na continuação do trabalho as moléculas de porfirina serão investigadas em condições normais de temperatura e pressão no laboratório de filmes finos e superfícies da UFSC. A mudança no ambiente onde as amostras serão analisadas tem como finalidade a busca de sistemas que possam ser utilizados em futuros dispositivos eletrônicos.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] H. E. Toma, "Supramolecular nanotechnology: from molecules to devices," *Current Science*, vol. 95, no. 9, pp. 1202-1225, Nov 10, 2008.
- [2] J. V. Barth, G. Costantini, and K. Kern, "Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces," *Nature*, vol. 437, no. 7059, pp. 671-679, Sep 29, 2005.
- [3] M. Elbing, R. Ochs, M. Koentopp *et al.*, "A single-molecule diode," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 102, no. 25, pp. 8815-8820, Jun 21, 2005.
- [4] S. A. Pan, Q. Fu, T. Huang *et al.*, "Design and control of electron transport properties of single molecules," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 106, no. 36, pp. 15259-15263, Sep 8, 2009.
- [5] S. Mullegger, W. Schofberger, M. Rashidi *et al.*, "Spectroscopic STM studies of single gold(III) porphyrin molecules," *J Am Chem Soc*, vol. 131, no. 49, pp. 17740-1, Dec 16, 2009.
- [6] N. J. Tao, "Probing potential-tuned resonant tunneling through redox molecules with scanning tunneling microscopy," *Physical Review Letters*, vol. 76, no. 21, pp. 4066-4069, May 20, 1996.
- [7] J. D. Zhang, A. M. Kuznetsov, I. G. Medvedev *et al.*, "Single-molecule electron transfer in electrochemical environments," *Chemical Reviews*, vol. 108, no. 7, pp. 2737-2791, Jul, 2008.
- [8] J. Repp, G. Meyer, S. M. Stojkovic *et al.*, "Molecules on insulating films: Scanning-tunneling microscopy imaging of individual molecular orbitals," *Physical Review Letters*, vol. 94, no. 2, pp. -, Jan 21, 2005.
- [9] A. D. Zhao, Q. X. Li, L. Chen *et al.*, "Controlling the Kondo effect of an adsorbed magnetic ion through its chemical bonding," *Science*, vol. 309, no. 5740, pp. 1542-1544, Sep 2, 2005.
- [10] K. Comanici, F. Buchner, K. Flechtner *et al.*, "Understanding the contrast mechanism in scanning tunneling microscopy (STM) images of an intermixed tetraphenylporphyrin layer on Ag(111)," *Langmuir*, vol. 24, no. 5, pp. 1897-1901, Mar 4, 2008.
- [11] M. R. Wasielewski, "Photoinduced Electron-Transfer in Supramolecular Systems for Artificial Photosynthesis," *Chemical Reviews*, vol. 92, no. 3, pp. 435-461, May, 1992.

- [12] S. R. Forrest, "Ultrathin organic films grown by organic molecular beam deposition and related techniques," *Chemical Reviews*, vol. 97, no. 6, pp. 1793-1896, Sep-Oct, 1997.
- [13] R. Paolesse, C. Di Natale, V. C. Dall'Orto *et al.*, "Porphyrin thin films coated quartz crystal microbalances prepared by electropolymerization technique," *Thin Solid Films*, vol. 354, no. 1-2, pp. 245-250, Oct 8, 1999.
- [14] J. K. M. Sanders, "Supramolecular catalysis in transition," *Chemistry-a European Journal*, vol. 4, no. 8, pp. 1378-1383, Aug, 1998.
- [15] I. Fernandez-Torrente, K. J. Franke, and J. I. Pascual, "Vibrational Kondo Effect in Pure Organic Charge-Transfer Assemblies," *Physical Review Letters*, vol. 101, no. 21, pp. -, Nov 21, 2008.
- [16] G. V. Nazin, X. H. Qiu, and W. Ho, "Visualization and spectroscopy of a metal-molecule-metal bridge," *Science*, vol. 302, no. 5642, pp. 77-81, Oct 3, 2003.
- [17] V. Iancu, A. Deshpande, and S. W. Hla, "Manipulating Kondo temperature via single molecule switching," *Nano Letters*, vol. 6, no. 4, pp. 820-823, Apr, 2006.
- [18] A. J. Heinrich, J. A. Gupta, C. P. Lutz *et al.*, "Single-atom spin-flip spectroscopy," *Science*, vol. 306, no. 5695, pp. 466-469, Oct 15, 2004.
- [19] A. Aviram, and M. A. Ratner, "Molecular Rectifiers," *Chemical Physics Letters*, vol. 29, no. 2, pp. 277-283, 1974.
- [20] H. Kuhn, and D. Mobius, "Systems of Monomolecular Layers - Assembling and Physico-Chemical Behavior," *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 10, no. 9, pp. 620-&, 1971.
- [21] X. H. Qiu, G. V. Nazin, and W. Ho, "Vibronic states in single molecule electron transport," *Physical Review Letters*, vol. 92, no. 20, pp. -, May 21, 2004.
- [22] J. B. Maddox, U. Harbola, K. Mayoral *et al.*, "Conductance bistability in a single porphyrin molecule in a STM junction: A many-body simulation study," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 26, pp. 9516-9521, Jul 5, 2007.
- [23] J. Kondo, "Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys," *Progress of Theoretical Physics*, vol. 32, no. 1, pp. 37-&, 1964.
- [24] K. Nagaoka, T. Jamneala, M. Grobis *et al.*, "Temperature dependence of a single Kondo impurity," *Physical Review Letters*, vol. 88, no. 7, pp. -, Feb 18, 2002.
- [25] V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala *et al.*, "Tunneling into a single magnetic atom: Spectroscopic evidence of the Kondo

- resonance,” *Science*, vol. 280, no. 5363, pp. 567-569, Apr 24, 1998.
- [26] D. Goldhaber-Gordon, H. Shtrikman, D. Mahalu *et al.*, “Kondo effect in a single-electron transistor,” *Nature*, vol. 391, no. 6663, pp. 156-159, Jan 8, 1998.
- [27] S. Sasaki, S. De Franceschi, J. M. Elzerman *et al.*, “Kondo effect in an integer-spin quantum dot,” *Nature*, vol. 405, no. 6788, pp. 764-767, Jun 15, 2000.
- [28] P. Jarillo-Herrero, J. Kong, H. S. J. van der Zant *et al.*, “Orbital Kondo effect in carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 434, no. 7032, pp. 484-488, Mar 24, 2005.
- [29] J. Nygard, D. H. Cobden, and P. E. Lindelof, “Kondo physics in carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 408, no. 6810, pp. 342-346, Nov 16, 2000.
- [30] L. Gao, W. Ji, Y. B. Hu *et al.*, “Site-specific Kondo effect at ambient temperatures in iron-based molecules,” *Physical Review Letters*, vol. 99, no. 10, pp. -, Sep 7, 2007.
- [31] J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith *et al.*, “Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistors,” *Nature*, vol. 417, no. 6890, pp. 722-725, Jun 13, 2002.
- [32] W. J. Liang, M. P. Shores, M. Bockrath *et al.*, “Kondo resonance in a single-molecule transistor,” *Nature*, vol. 417, no. 6890, pp. 725-729, Jun 13, 2002.
- [33] L. G. G. V. D. da Silva, M. L. Tiago, S. E. Ulloa *et al.*, “Many-body electronic structure and Kondo properties of cobalt-porphyrin molecules,” *Physical Review B*, vol. 80, no. 15, pp. -, Oct, 2009.
- [34] P. W. Anderson, “Localized Magnetic States in Metals,” *Physical Review*, vol. 1, no. 1, pp. 41-&, 1961.
- [35] M. Ternes, A. J. Heinrich, and W. D. Schneider, “Spectroscopic manifestations of the Kondo effect on single adatoms,” *Journal of Physics-Condensed Matter*, vol. 21, no. 5, pp. -, Feb 4, 2009.
- [36] A. F. Otte, M. Ternes, K. von Bergmann *et al.*, “The role of magnetic anisotropy in the Kondo effect,” *Nature Physics*, vol. 4, no. 11, pp. 847-850, Nov, 2008.
- [37] H. S. Nalwa, “Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology,” vol. 9, 2004.
- [38] A. Weber-Bargioni, W. Auwarter, F. Klappenberger *et al.*, “Visualizing the frontier orbitals of a conformationally adapted metalloporphyrin,” *Chemphyschem*, vol. 9, no. 1, pp. 89-94, Jan 11, 2008.

- [39] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber *et al.*, "Tunneling through a Controllable Vacuum Gap," *Applied Physics Letters*, vol. 40, no. 2, pp. 178-180, 1982.
- [40] R. Wiesendanger, "Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications," pp. 659, 1994.
- [41] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber *et al.*, "7x7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space," *Physical Review Letters*, vol. 50, no. 2, pp. 120-123, 1983.
- [42] M. Bode, "Spin-polarized scanning tunnelling microscopy," *Reports on Progress in Physics*, vol. 66, no. 4, pp. 523-582, Apr, 2003.
- [43] J. Bardeen, "Tunnelling from a Many-Particle Point of View," *Physical Review Letters*, vol. 6, no. 2, pp. 57-&, 1961.
- [44] J. Tersoff, and D. R. Hamann, "Theory of the Scanning Tunneling Microscope," *Physical Review B*, vol. 31, no. 2, pp. 805-813, 1985.
- [45] N. D. Lang, "Spectroscopy of Single Atoms in the Scanning Tunneling Microscope," *Physical Review B*, vol. 34, no. 8, pp. 5947-5950, Oct 15, 1986.
- [46] M. Bode, R. Pascal, and R. Wiesendanger, "Chemical-specific imaging of multicomponent metal surfaces on the nanometer scale by scanning tunneling spectroscopy," *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, vol. 62, no. 6, pp. 571-573, Jun, 1996.
- [47] J. T. Li, W. D. Schneider, and R. Berndt, "Local density of states from spectroscopic scanning-tunneling-microscope images: Ag(111)," *Physical Review B*, vol. 56, no. 12, pp. 7656-7659, Sep 15, 1997.
- [48] E. Laegsgaard, L. Osterlund, P. Thostrup *et al.*, "A high-pressure scanning tunneling microscope," *Review of Scientific Instruments*, vol. 72, no. 9, pp. 3537-3542, Sep, 2001.
- [49] L. Bogani, and W. Wernsdorfer, "Molecular spintronics using single-molecule magnets," *Nature Materials*, vol. 7, no. 3, pp. 179-186, Mar, 2008.
- [50] Y. Z. Li, M. Chander, J. C. Patrin *et al.*, "Adsorption of Individual C-60 Molecules on Si(111)," *Physical Review B*, vol. 45, no. 23, pp. 13837-13840, Jun 15, 1992.
- [51] N. D. Lang, "Vacuum Tunneling Current from an Adsorbed Atom," *Physical Review Letters*, vol. 55, no. 2, pp. 230-233, 1985.
- [52] M. Takada, and H. Tada, "Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of phthalocyanine molecules on metal surfaces," *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers*, vol. 44, no. 7B, pp. 5332-5335, Jul, 2005.



- [53] P. Hohenberg, and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review B*, vol. 136, no. 3B, pp. B864-&, 1964.
- [54] W. Kohn, and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, pp. 1133-&, 1965.
- [55] X.-D. Ma, D. I. Bazhanov, O. Fruchart *et al.*, "Strain Relief Guided Growth of Atomic Nanowires in a Cu<sub>3</sub>N-Cu(110) Molecular Network," *Physical Review Letters*, vol. 102, no. 20, 2009.
- [56] D. H. Wei, C. L. Gao, K. Zakeri *et al.*, "Pd Atomic Chain Formation as a Result of Submonolayer Deposition of 3d Metals on Pd(110)," *Physical Review Letters*, vol. 103, no. 22, pp. -, Nov 27, 2009.
- [57] P. Ordejon, E. Artacho, and J. M. Soler, "Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems," *Physical Review B*, vol. 53, no. 16, pp. 10441-10444, Apr 15, 1996.
- [58] D. SanchezPortal, P. Ordejon, E. Artacho *et al.*, "Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 65, no. 5, pp. 453-461, Dec 5, 1997.
- [59] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale *et al.*, "The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation," *Journal of Physics-Condensed Matter*, vol. 14, no. 11, pp. 2745-2779, Mar 25, 2002.
- [60] N. Troullier, and J. L. Martins, "Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations," *Physical Review B*, vol. 43, no. 3, pp. 1993-2006, Jan 15, 1991.
- [61] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 18, pp. 3865-3868, Oct 28, 1996.
- [62] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple (vol 77, pg 3865, 1996)," *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 7, pp. 1396-1396, Feb 17, 1997.
- [63] F. Buchner, V. Schwald, K. Comanici *et al.*, "Microscopic evidence of the metalation of a free-base porphyrin monolayer with iron," *Chemphyschem*, vol. 8, no. 2, pp. 241-243, Feb 2, 2007.
- [64] M. Bernien, X. Xu, J. Miguel *et al.*, "Fe-porphyrin monolayers on ferromagnetic substrates: Electronic structure and magnetic coupling strength," *Physical Review B*, vol. 76, no. 21, pp. -, Dec, 2007.
- [65] F. Matino, V. Arima, M. Piacenza *et al.*, "Rectification in Supramolecular Zinc Porphyrin/Fulleropyrrolidine Dyads Self-Organized on Gold(111)," *Chemphyschem*, vol. 10, no. 15, pp. 2633-2641, Oct 19, 2009.

- [66] W. Auwärter, K. Seufert, F. Klappenberger *et al.*, “Site-specific electronic and geometric interface structure of Co-tetraphenylporphyrin layers on Ag(111),” *Physical Review B*, vol. 81, no. 24, pp. -, Jun 1, 2010.
- [67] W. Auwärter, A. Weber-Bargioni, S. Brink *et al.*, “Controlled metalation of self-assembled porphyrin nanoarrays in two dimensions,” *Chemphyschem*, vol. 8, no. 2, pp. 250-254, Feb 2, 2007.
- [68] C. Chavy, C. Joachim, and A. Altibelli, “Interpretation of Stm Images - C-60 on the Gold(110) Surface,” *Chemical Physics Letters*, vol. 214, no. 6, pp. 569-575, Nov 19, 1993.
- [69] J. Lagoute, K. Kanisawa, and S. Folsch, “Manipulation and adsorption-site mapping of single pentacene molecules on Cu(111),” *Physical Review B*, vol. 70, no. 24, pp. -, Dec, 2004.
- [70] C. J. Villagomez, T. Zambelli, S. Gauthier *et al.*, “STM images of a large organic molecule adsorbed on a bare metal substrate or on a thin insulating layer: Visualization of HOMO and LUMO,” *Surface Science*, vol. 603, no. 10-12, pp. 1526-1532, Jun 1, 2009.
- [71] C. D. Ruggiero, T. Choi, and J. A. Gupta, “Tunneling spectroscopy of ultrathin insulating films: CuN on Cu(100),” *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 25, pp. -, Dec 17, 2007.
- [72] Y. S. Fu, S. H. Ji, X. Chen *et al.*, “Manipulating the Kondo resonance through quantum size effects,” *Physical Review Letters*, vol. 99, no. 25, pp. -, Dec 21, 2007.
- [73] N. Knorr, M. A. Schneider, L. Diekhoner *et al.*, “Kondo effect of single Co adatoms on Cu surfaces,” *Physical Review Letters*, vol. 88, no. 9, pp. -, Mar 4, 2002.
- [74] P. Donovan, A. Robin, M. S. Dyer *et al.*, “Unexpected Deformations Induced by Surface Interaction and Chiral Self-Assembly of Co(II)-Tetraphenylporphyrin (Co-TPP) Adsorbed on Cu(110): A Combined STM and Periodic DFT Study,” *Chemistry*, Sep 17.