

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Alisson Ceccatto dos Santos

Estudo da adsorção, conformação e reatividade de porfirinas brominadas em Cu(111)

Campinas 2021 Alisson Ceccatto dos Santos

Estudo da adsorção, conformação e reatividade de porfirinas brominadas em Cu(111)

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Física, na Área de Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Abner de Siervo

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO ALISSON CECCATTO DOS SANTOS E ORIENTADA PELO PROF. DR. ABNER DE SIERVO

Campinas 2021

Ficha catalográfica Universidade Estadual de Campinas Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin Lucimeire de Oliveira Silva da Rocha - CRB 8/9174

 Santos, Alisson Ceccatto dos, 1995-Estudo da adsorção, conformação e reatividade de porfirinas brominadas em Cu(111) / Alisson Ceccatto dos Santos. – Campinas, SP : [s.n.], 2021.
 Orientador: Abner de Siervo. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.
 1. Nanoestrutura. 2. Porfirinas. 3. Microscopia de tunelamento de elétrons.
 4. Espectroscopia fotoeletrônica de raio X. 5. Reação de acoplamento de Ullmann. I. Siervo, Abner de, 1972-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Studying the adsorption behavior and reactivity of brominated porphyrins on Cu(111) Palavras-chave em inglês: Nanostructures Porphyrins Scanning tunneling microscopy X-ray photoelectron spectroscopy Ullmann coupling reaction Área de concentração: Física Aplicada Titulação: Mestre em Física Banca examinadora: Abner de Siervo [Orientador] **Christoph Friedrich Deneke** Fernando Loureiro Stavale Junior Data de defesa: 26-08-2021 Programa de Pós-Graduação: Física

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a) - ORCID do autor: https://orcid.org/0000-0001-7619-3062

- Currículo Lattes do autor: http://lattes.cnpq.br/0743600172828785



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS Instituto de Física "Gleb Wataghin"

FOLHA DE APROVAÇÃO

A Comissão Julgadora dos trabalhos de Defesa de Dissertação de Mestrado, composta pelos Professores Doutores a seguir descritos, em sessão pública realizada em 26 de agosto de 2021, considerou o candidato Alisson Ceccatto dos Santos aprovado

Prof. Dr. Abner de Siervo Presidente da Comissão Julgadora

Prof. Dr. Christoph Deneke Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Fernando Stavale Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF)

Ata da defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria de Pós Graduação do IFGW.

Agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas com quem trabalhei em todos esses anos de graduação e pós-graduação, onde tive a felicidade de conviver com pessoas e profissionais fantásticos que me inspiraram e incentivaram a seguir meu caminho na academia.

Primeiramente, gostaria de agradecer ao meu orientador Prof. Abner de Siervo, pelo incentivo, ajuda e disposição de sempre ensinar e motivar. Durante todos esses anos de iniciação científica e mestrado, tive uma experiência engrandecedora devido aos seus ensinamentos. Também agradeço pela oportunidade de participar desde a graduação em diversos estudos e colaborações, que me ajudaram a decidir seguir pela carreira acadêmica.

Também sou grato a todos os colaboradores do Grupo de Física de Superfícies com quem convivi. Todos me acolheram desde a graduação, promovendo um ambiente de trabalho muito harmonioso e produtivo. Ao Prof. Richard Landers, que sempre me ajudou de forma constante no laboratório, aos técnicos Edson e Idalício e também aos alunos e ex-alunos Rodrigo, Nataly, Isabela, Gabriela. Agradeço também aos colaboradores Alejandro Pérez Paz e Duncan John Mowbray pela contribuição com os cálculos teóricos que foram fundamentais para esta dissertação.

Agradeço ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações" e o "Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo apoio imprescindível que tornou possível a realização deste trabalho e também a toda a comunidade científica que luta incansavelmente por seus ideais. Também sou grato à todos os professores e professoras que passaram pela minha vida acadêmica que puderam me ensinar e incentivar da melhor maneira possível.

Por fim, agradeço à toda a minha família pelo apoio incondicional durante todos esses anos desde meu ingresso na universidade. Minha mãe Marlene e minhas irmãs Marceli e Micheli, sem vocês não conseguiria ter chegado até este momento. Também ao meu pai, José, que apesar de não estar presente me ajudou a continuar batalhando. Obrigado Rafaela, minha parceira que sempre me apoiou e esteve do meu lado ao longo de todos esses anos.

Resumo

Síntese de estruturas moleculares sobre superfícies vêm atraindo uma crescente atenção da comunidade científica nas últimas duas décadas, em especial em investigações envolvendo o crescimento de nanoestruturas funcionalizadas. O entendimento das características fundamentais acerca dos precursores moleculares, como o seu comportamento e dinâmica de adsorção, geram um controle preciso para a construção de redes moleculares ordenadas. Esses nanoblocos de construção tem a capacidade de gerar nanoestruturas de grande interesse em nanotecnologia, como novos alótropos de grafeno (Gr), nitreto de boro hexagonal (hBN), nanoredes moleculares porosas, entre outros. O método mais empregado para a obtenção de tais estruturas é o de fabricação bottom – up, em especial a técnica de polimerização via reação de Ullmann. Para um controle preciso deste processo, é interessante entedermos o comportamento do ponto de vista mais fundamental das interações da molécula com o substrato. Moléculas de porfirina são estruturas muito interessantes e promissoras dentro deste contexto, devido à sua grande versatilidade de funcionalização periférica e central, além da sua estabilidade química e mecânica. Estes precursores também apresentam diversas variantes dentro da natureza, como na hemoglobina e clorofila, o que cria um caminho para possíveis mimetizações da natureza a partir de moléculas mais básicas. Neste trabalho, utilizamos porfirinas de base livre com a periferia molecular funcionalizada com terminações bromobenzeno, a 5,10,15,20-(tetra-4-bromofenil)porfirina (Br4TPP). Através da combinação de resultados experimentais de microscopia de varredura por tunelamento (STM) e espectroscopia de fotoemissão por raios X (XPS) com cálculos e simulações complementares por teoria do funcional da densidade (DFT), estudamos o seu comportamento quando adsorvidas sobre a superfície reativa de Cu(111), acompanhando a configuração de adsorção das moléculas, caracterizando de forma detalhada a estrutura molecular e interação com o substrato, a interação intermolecular e também as mudanças químicas como função da temperatura. Os resultados mostraram que a molécula de porfirina apresenta uma configuração distorcida, conhecida como inverted structure e reportada recentemente, caracterizada pela interação covalente com o substrato e, portanto, com mobilidade restrita sobre a superfície, dificultando a formação de nanoestruturas ordenadas. Os precursores também sofreram reação de dehalogenação já à temperatura ambiente com os halógenos permanecendo sobre à superfície em sítios de adsorção bem definidos próximos às moléculas. Através da mudança do protocolo de crescimento, onde as moléculas passaram a ser depositadas com o substrato mantido à temperaturas acima da ambiente (400 K e 450 K), verificamos a formação de nanoestruturas bidimensionais de simetria trigonal, com a peculiaridade das moléculas ainda apresentarem a conformação invertida.

Abstract

The on-surface synthesis of molecular nanostructures has been attracting great attention from the scientific community in the last two decades, especially in investigations involving the growth of functionalized nanostructures. The understand of the fundamental characteristics of the molecular precursors, such as their adsorption behavior and dynamics, allows the precise control for the construction of such ordered molecular networks. These building blocks can construct nanostructures of great interest in nanotechnology as new graphene (Gr) allotropes, hexagonal boron nitride (hBN), molecular porous networks, among others. The most common method to obtain such structures is the bottom-up fabrication, especially the polymerization via Ullmann reaction. For precise control of this process, it is interesting to understand the molecular behavior of an elementary point of view about the interaction between the molecule and the substrate. Porphyrin molecules are very interesting and promising structures in this context, due to their versatility of peripheral and central functionalization, in addition to their chemical and mechanical stability. These precursors also present several species in nature, as in the hemoglobin and chlorophyll, which creates the possibility to mimic nature from more basic molecules. In this work, we use free-base porphyrins with their periphery functionalized with bromobenzene terminations, the 5,10,15,20-(tetra-4bromophenyl)porphyrin (Br₄TPP). Our conclusions are supported by a combination of experimental results of scanning tunneling microscopy (STM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) with complementary theoretical results of density functional theory (DFT). We study the molecular adsorption behavior on the reactive surface of Cu(111), characterizing in detail the molecular structure and the molecule-substrate interaction, the intermolecular interaction and also the chemical changes as a function of temperature. Our results show that the porphyrin molecule present a distorted configuration, the so-called "inverted structure", recently reported, which is characterized by a covalent interaction of the molecule with the substrate. As a consequence, molecule shows low mobility on the surface, hindering the formation of ordered nanostructures. The precursors also present the dehalogenation reaction already at room temperature with the halogens remaining on the surface adsorption sites well defined near the molecules. Through the changes on the growth protocol, where the molecules were deposited with the substrate held at temperatures above RT, we show the formation of 2D nanostructures with trigonal symmetry, with the peculiarity that the molecules still adopts the inverted structure conformation.

Lista de Abreviações

DFT	Density functional theory
GNRs	Graphene nanoribbons
НОМО	Highest occupied molecular orbital
IMFP	Inelastic mean free path
LDOS	Local density of states
LEED	Low energy electron diffraction
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
MOFs	Metal organic frameworks
RT	Room temperature
STM	Scanning tunneling microscopy
STS	Scanning tunneling spectroscopy
TPP	Tetraphenyl porphyrin
UHV	Utra-high vacuum
XPS	X ray photoelectron spectroscopy

Sumário

1	Introdução	10
2	Materiais e Métodos 2.1 Porfirinas 2.2 Tetrafenil Porfirinas em superfícies metálicas 2.3 Reação de Ullmann 2.4 Microscopia de tunelamento de elétrons 2.4.1 Princípio Físico 2.4.2 STM: Imageamento de adsorbatos 2.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X 2.5.1 Princípio Físico 2.5.2 Sensibilidade superficial	13 13 15 19 23 24 28 29 30 32
3	Experimental 3.1 Preparação das amostras	34 34
4	Resultados 4.1 Tetra-Bromo Fenil Porfirina sobre Cu(111): Dinâmica de Adsorção 4.1.1 Conformação molecular 4.1.2 Dehalogenação da Br ₄ TPP 4.2 Nanoestruturas ordenadas bidimensionais	38 38 38 41 46
Co	onclusões e Perspectivas	53
Re	eferências	56
A	A Cálculos DFT	
B	Lista de Publicações	65

Capítulo 1 Introdução

O desenvolvimento de técnicas de manipulação e caracterização em nível atômico e molecular proporcionou o surgimento de um novo campo da ciência, baseado no desenvolvimento de dispositivos em escala nanométrica que podem ser empregados em áreas como medicina [1], sensores de gás [2] e geração de energia [3]. Dentro deste contexto, o maior desafio se encontra na capacidade de controle sobre a formação e construção de estruturas em níveis atômico e molecular. Para a obtenção de tais nanoestruturas, há dois métodos bem definidos existentes atualmente, o top – down e o bottom – up. O primeiro consiste em começarmos o processo com materiais volumétricos e a partir de modificações física ou químicas, obter o material em escala nanométrica. Um dos exemplos mais notórios desta técnica é a fabricação de dispositivos na microeletrônica do final do século passado e nanoeletrônica nas últimas décadas. De forma menos elaborada também temos a obtenção de grafeno através da esfoliação de grafite [4]. Essa técnica tem a desvantagem de apresentar um controle pouco preciso acerca das funcionalizações da estrutura em nível atômico e molecular, entretanto, é a técnica mais empregada no desenvolvimento e fabricação de dispositivos, e que tem atendido a maior parte da demanda atualmente [5]. Já a técnica bottom-up, que consiste no crescimento de nanoestruturas supramoleculares a partir de precursores elementares, como moléculas que funcionam como "tijolos" para a construção destas estruturas, se mostrou promissora e vem sendo largamente explorada nas últimas décadas devido aos avanços na síntese química orgânica de precisão, em técnicas de crescimento ou mesmo em técnicas de manipulação atômica e molecular (como prova de conceito) [6]. O controle da formação das estruturas através desta técnica ocorre, principalmente, pelo confinamento destes precursores em superfícies catalíticas, como subtratos metálicos, juntamente com a capacidade e controle de variar o ambiente

em que se encontram, de modo a criar uma rotina para a formação de nanoarquiteturas com um controle preciso sobre o ordenamento, dimensionalidade e eventuais funcionalizações. Obviamente sabemos que também é possível crescer nanoestruturas funcionais sem a necessidade de um substrato catalítico, como na fabricação de LEDs a partir de *quantum dots* em solução; no entanto, esta é mais uma possibilidade promissora para arquitetar novos materiais com precisão atômica [6, 7].

Em especial, podemos destacar o uso de precursores orgânicos para a construção dos chamados *Metal organic frameworks* (MOFs), que consistem em estruturas moleculares coordenadas à átomos metálicos que formam redes porosas que apresentam uma grande área superficial, flexibilidade e também sítios de adsorção ativos para funcionalização [8]. Estas nanoarquiteturas supramoleculares já apresentam diversas aplicações como em baterias de lítio, supercapacitores, tratamento de água, dispositivos de armazenamento de energia, entre outros [9].

A combinação das escolhas do precursor e do substrato são cruciais para o sucesso desta abordagem de síntese de materiais. Em geral, a geometria do nanobloco irá definir a dimensionalidade e a simetria da nanorede formada. A interação com o substrato também é importante para a dinâmica de formação destas estruturas. Em geral, a mobilidade das moléculas sobre a superfícies está relacionada diretamente à natureza da interação molécula-substrato. Nesse sentido, as porfirinas passaram a ser largamente exploradas como blocos de construção, devido à sua estabilidade química e versatilidade com relação à funcionalização. Essas macromoléculas têm sido intensamente exploradas em biomimetismo devido à sua importância para a vida na Terra, visto que possui formas que estão presentes em processos da natureza como na clorofila (responsável pela fotossíntese), na hemoglobina (atuando no transporte de oxigênio pelo sangue nos vertebrados) e também na vitamina B12 [10]. Além disso, o entendimento acerca dessas moléculas, em seu sentido mais fundamental, proporciona um controle preciso na construção de nanoestruturas e também caminhos para a aplicação destas moléculas. Podemos citar como exemplo a mudança conformacional da molécula ao interagir com um substrato, onde ela passa por mudanças estruturais intramoleculares que podem aumentar ou diminuir a barreira de energia para difusão entre sítios de adsorção da superfície [11]. Ou ainda pela funcionalização do macrociclo, que pode tornar a molécula mais sensível a gases ou à luz, visando aplicações em sensores e dispositivos fotônicos [12].

Nesta dissertação de mestrado estamos interessados na caracterização estrutural da molécula de 5,10,15,20-(tetra-4-bromofenil)porfirina (Br₄TPP) adsorvida sobre um monocristal de Cu(111), bem como induzir a formação de nanoestruturas bidimensionais. No Capítulo 2, apresentamos uma revisão da literatura acerca das questões mais elementares de moléculas da família das porfirinas, do seu comportamento quando sublimadas em substratos metálicos [13] e também sobre a reação de Ullmann [14], que consiste de uma técnica de fabricação bottom - up que tem mostrado grande efetividade para a construção de nanoestruturas a partir de precursores halogenados. Neste mesmo capítulo, também será apresentada a fundamentação das técnicas experimentais usadas nesta dissertação, que consistem no uso da microscopia de tunelamento de elétrons (STM) e da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Através delas, é possível obter informações sensíveis à superfície a nível atômico e molecular, além da distinção química dos adsorbatos presentes no sistema [15]. No capítulo 3, detalhamos os aspectos experimentais envolvidos nesse projeto, como o modo de preparo do monocristal de Cu(111), evaporação das moléculas e a configuração dos equipamentos utilizados. No capítulo 4, apresentamos os resultados acerca da conformação molecular adotada pela Br₄TPP, bem como a caracterização da reação de dehalogenação do precursor. A molécula adota a conformação inverted (invertida), caracterizada pela baixa mobilidade sobre a superfície e também pela geometria retangular. Os halógenos do precursor tem a ligação C-Br dissociada já à temperatura ambiente (Room temperature (RT)), onde os ad-átomos de bromo permanecem sobre a superfície do metal em posições bem definidas na vizinhança da molécula. Também investigamos a reação de metalação da porfirina por ad-átomos de cobre, cujo processo se inicia à temperaturas relativamente baixas, ~350 K. Por fim, alterando o protocolo de evaporação dos precursores, onde as porfirinas passaram a ser depositadas com o substrato mantido à temperatutas superiores à RT (400 K e 450 K), encontramos que a dinâmica molecular é drasticamente alterada, mostrando o crescimento de nanoestruturas moleculares trigonais ao longo da superfície.

Capítulo 2 Materiais e Métodos

2.1 Porfirinas

 ${
m M}$ oléculas de porfirina são estruturas essenciais para a vida na Terra. Elas fazem parte de um grupo maior de cofatores conhecidos como macrociclos tetrapirrólicos. Estes compostos são fundamentais para uma diversidade de proteínas que fazem parte de processos bioquímicos como transporte de oxigênio, transferência de elétrons e fotossíntese [16]. Esses efeitos estão relacionados principalmente à capacidade de coordenação (periférica e central), de adaptação conformacional e da estrutura eletrônica, isto é, posição dos orbitais moleculares LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital) e HOMO (Highest occupied molecular orbital). Entre todos os cofatores que compõem este grupo molecular, podemos citar alguns que são fundamentais para certos processos bioquímicos, como conversão energética nas plantas e algas [17]. A clorina, mostrada à esquerda da Figura 2.1, é elemento essencial para a clorofila. Esta molécula orgânica está funcionalizada por um íon de Mg(II) e é responsável pela absorção de luz através da excitação deste íon [10]. Outro importante cofator que podemos mencionar está mostrado no centro da Figura 2.1, e compões a heme B, que tem uma funcionalização central por um íons de Fe(II). Este complexo orgânico é estrutura essencial para a hemoglobina, que é responsável pelo transporte de oxigênio no sangue de vertebrados, invertebrados e alguns microorganismos [18]. Por último, podemos também citar a cobalamina, que possui um cofator funcionalizado com Co e é encontrada na vitamina B12, vital para o crescimento de certos microorganismos [19].

Todas as moléulas de porfirina possuem uma estrutura em comum, a porfina $(C_{20}H_{14}N_4)$, mostrada na Figura 2.2a. Esta estrutura consiste de quatro grupos metílicos (=CH-) ligados nas posições α (destacado em vermelho na Figura 2.2a) a outros quatro grupos pirró-



Figura 2.1: Ilustração de alguns macrociclos tetrapirrólicos encontrados na natureza e que formam estruturas como a clorofila (Chl a), a Heme b (presente na hemoglobina) e a cobalamina (presente na vitamina B12). Adaptado da referência [10].

licos. As porfinas (assim como as porfirinas) são moléculas aromáticas, possuindo orbitais p nos átomos de carbono e elétrons delocalizados ao longo do anel, cujo macrociclo apresenta simetria D_{2h} [16]. A aromaticidade proporciona estabilidade mecânica à estrutural. O macrociclo da porfina possui duas espécies de nitrogênio, dois pirrólicos (-NH-) e dois imínicos (=N-), sendo estes últimos os mais reativos. As porfirinas que atraem grande interesse para estudos envolvendo ciência de superfícies são as porfirinas *meso*-substituintes, que possuem funcionalizações nas posições 5, 10, 15 ou 20. Um exemplo de um porfirina deste tipo está ilustrado na Figura 2.2b, a *meso*-tetrafenilporfirina (2H-TPP), uma molécula largamente explorada em estudos envolvendo precursores orgânicos em superfícies reativas, que tem as suas quatro posições *meso* funcionalizadas por grupos fenílicos. Fundamentalmente, este grupo fenílico da periferia molecular não é coplanar com o macrociclo, devido às repulsões estéricas entre os hidrogênios, o que traz uma flexibilidade molecular que pode ser explorada para eventuais ligações intermoleculares.

Porfirinas como a 2H-TPP, são conhecidas como porfirinas de base livre, já que seu macrociclo não possui nenhum tipo de funcionalização. Precursores deste tipo têm a capacidade de interagir, através dos nitrogênios do seu núcleo, com praticamente todos os elementos químicos, devido a possibilidade de deprotonação dos nitrogênios pirrólicos. Tipicamente, em estudo sob superfícies metálicas, essas moléculas tem seu macrociclo funcionalizado através da captura de ad-átomos migrando sobre o substrato ou de átomos depositados sobre a superfí-



Figura 2.2: (a) Estrutura molecular comum à todas as porfirinas, a porfina (2HP). (b) Modelo *space filling* para a molécula 5, 10, 15, 20 - Tetrafenilporfirina (2H-TPP), com quatro meso-substituintes fenil. Adaptado da referência [16].

cie, em geral metálicos. Entretanto, estudos recentes já mostram a capacidade de funcionalizar esses precursores com átomos não-metálicos, como silício [20].

A capacidade de interação e funcionalização de moléculas como as porfirinas, além da sua estabilidade química tornam estes precursores objetos de estudo para o crescimento de nanoestruturas uni- e bidimensionais sobre interfaces reativas [21]. A construção de nanoestruturas supramoleculares ordenadas apresenta-se como um sistema modelo para o melhor entendimento de diferentes propriedades de interesse para diversas áreas e com grande potencial de aplicações, que vão desde eletrônica orgânica [22] até a entrega de fármacos dentro de organismos através da técnica conhecida como *drug delivery* [23].

2.2 Tetrafenil Porfirinas em superfícies metálicas

Devido à estabilidade química, rigidez mecânica e estrutura relativamente simples, as moléculas de porfirina passaram a atrair atenção para o crescimento de nanoestruturas funcionais no campo da nanotecnlogia. Entretanto, a tarefa de crescimento de tais nanoestruturas ainda é um desafio, principalmente com relação à compreensão e capacidade de manipulação atômica com alta precisão. Estudos envolvendo porfirinas encontradas na natureza, como as citadas na seção 2.1, são extremamente difíceis devido ao alto grau de complexidade da molécula, já que possuem diversos graus de liberdade, e também pela dificuldade de sintetizar tais moléculas. Desta forma, as moléculas de tetrafenil porfirina (*Tetraphenyl porphyrin* (TPP)) aparecem como precursores menos complexos que as porfirinas naturais, apresentando anéis fenil ligados aos grupos metilados do macrociclo. Ao serem adsorvidas sobre substratos metálicos, essas moléculas tem a possibilidade de se adaptarem à superfície, onde a sua estrutura molecular é definida através do equilíbrio das interações estéricas e entre a molécula e o substrato, sendo que o seu macrociclo é capaz de sofrer distorções intramoleculares, podendo adotar uma conformação não planar. A funcionalização dos grupos fenílicos da periferia molecular faz com que essas moléculas sejam excelentes precursores para o crescimento de MOFs [8], sendo um dos primeiros blocos de construção explorados para a construção destas estruturas [24].

Fundamentalmente, para o método *bottom-up* envolvendo moléculas que atuam como tijolos elementares [25], os precursores são depositados sobre uma superfície, confinando as moléculas em um ambiente bidimensional e restringindo seus graus de liberdade. Dependendo do substrato, há também a possibilidade de confinamento em apenas uma direção bem definida, como no caso de superfícies vicinais. Outro fator relevante que deve ser apontado é a presença de ad-átomos na superfície, que podem ser inseridos de forma externa ou já estarem presentes na superfície, dependendo da temperatura em que se encontram. Em geral, os substratos utilizados são monocristais metálicos, como Ag, Au e Cu, que agem como catalisadores para as reações intermoleculares que podem ser ativadas termodinâmicamente ou pela co-adsorção de elementos reativos, como metais. Como resultados dessas interações intermoleculares podemos ter o crescimento de nanoestruturas 1D e/ou 2D. Uma ilustração dos processos da fabricação *bottom-up* está na Figura 2.3a. Este método de crescimento é muito promissor para construções de materiais 2D, como h-BN e grafeno [21, 26, 27].

Basicamente, o crescimento de nanoestruturas ordenadas depende das interações molécula-molécula e molécula-substrato. A interação com a superfície define a dinâmica do precursor, por exemplo, em substratos menos reativos, como Au, as moléculas apresentam maior mobilidade, já que a interação é fraca com o metal, enquanto que em substratos mais reativos, como Cu, elas possuem menor mobilidade, devido à interação mais forte com a superfície. Desta forma, temos que em substratos como Au, as ligações intermoleculares ocorrem em maior número do que no Cu, já que os precursores possuem maior mobilidade e consequentemente maior probabilidade de encontrar outras moléculas para interagir. Desta forma, temos que o substrato define a dinâmica de crescimento das nanoredes moleculares. As estruturas auto-ordenadas, que em geral ocorrem em substratos menos reativos, apresentam uma ligação fraca entre as moléculas, o que limita a aplicação destas nanoredes em aplicações tecnológi-



Figura 2.3: a) Esquemático dos processos envolvidos em um crescimento de cadeias poliméricas moleculares seguindo o método bottom-up. Adaptado da referência [28]. Estruturas moleculares para as conformações b) sela e c) invertida. Adaptado da referência [29].

cas, que tipicamente requerem ligações mais fortes e estáveis, como as covalentes, entre os "tijolos" que compõem a nanoestrutura. Sendo assim, para a obtenção de tais estruturas com maior estabilidade, utiliza-se da técnica de polimerização sobre superfícies. Dentro deste método podemos citar alguns que são mais difundidos e utilizados como a reação de Sonogashira [30] e a reação de Ullmann [31].

Em relação às interações molécula-substrato, podemos citar as interações do tipo van der Waals (vdW) [32], que são não direcionais e fracas; coordenação metálica [33], ponte de hidrogênio [34], dipolo-dipolo, acoplamento $\pi - \pi$ [35], além das ligações covalentes, que são fortes e direcionais [36]. A natureza dessas interações definem o que chamamos de conformação molecular que o precursor adota ao ser depositado sobre o substrato. Atualmente há duas conformações bem estabelicidades na literatura para moléculas da família das TPPs, a *saddle* (sela) e a (invertida), mostradas na Figura 2.3b,c [29]. A estrutura de sela é adota quando as moléculas interagem mais fracamente com o substrato, tipicamente através de interações de van der Waals, além de repulsões estéricas. Nesta conformação, a molécula possui maior mobilidade sobre a superfície e uma geometria quadrada, como mostrado na Figura 2.3b. Já para a estrutura invertida, a molécula tem uma interação covalente com o substrato através de seus nitrogênios imínicos (-N=). Os grupos pirrólicos contendo tais espécies nitrogênios imínicos sufficies para fora do plano da superfície, onde os nitrogênios imínicos sufficies está do plano da superfície, onde os nitrogênios imínicos sufficies de seus nitrogênios imínicos (-N=).

ficam acima de sítios de adsorção *bridge*, como mostrado na Figura 2.3c. Nessa conformação as moléculas possuem uma barreira de energia de ativação para difusão maior do que a de sela, ou seja, as moléculas na conformação invertida possuem menor mobilidade do que as na estrutura sela.

Em superfícies como o Cu(111) os precursores moleculares, como a Tetrafenilciano porfirina (2H-TCNPP), tendem a interagir fortemente com o substrato. Para regime de submonocamada, as moléculas estão ligadas individualmente e alinhadas ao longo das direções cristalográficas $\langle \overline{1}10 \rangle$, como ilustrado na Figura 2.4a. As moléculas também passam a adotar a configuração invertida, reportada recentemente por Lepper *et al.* [29] e validada por Ryan *et al.* [37]. A mesma molécula de 2H-TCNPP, quando adsorvida sobre uma superfície menos reativa como Ag(111), adota uma configuração conhecida como sela, onde a interação com o substrato é do tipo vdW, fazendo com que os precursores possuam alta mobilidade e as moléculas acabem se agrupando em nanoestruturas supramoleculares com simetria quadrada, como mostrado na Figura 2.4b.



Figura 2.4: a) Moléculas de 2H-TCNPP adsorvidas sobre Cu(111), que devido à forte interação molécula-substrato passam a ter uma baixa mobilidade sobre a superfície e adotam a chamada estrutura invertida. Adaptado da referência [38]; b) A mesma molécula de 2H-TCNPP, mas agora adsorvida sobre Ag(111), onde a interação com o metal é mais fraca e portanto possuem maior mobilidade, formando redes auto-montáveis com os precursores adotando a estrutura de sela. Adaptado da referência [39].

Ao entrar em contato com o substrato, mudanças eletrônicas podem ocorrer na molécula, causadas pelos estados eletrônicos do substrato, que podem induzir alterações nos orbitais ocupados da molécula. Estas mudanças se devem, basicamente, devido à dehidrogenação dos nitrogênios do macrociclo molecular (-NH-), criando ligações altamente reativas. Este processo é conhecido como reação de metalação, onde átomos de metal da superfície (ou co-adsorvidos) são incorporados no macrociclo molecular. Esta reação gera mudanças claras nas imagens de STM, onde em condições específicas de imageamento (baixa tensão de tunelamento, V_t), revelam que porfinas metaladas, como Cu-TPP, apresentam uma protusão central, o que não ocorre para as porfinas de base livre, já que não possuem seu núcleo funcionalizado [40].

Uma forma mais evidente de observar a reação de metalação é através da análise química dos nitrogênios da amostra. Para isso, usando técnicas de sensibilidade química, como a espectroscopia de fotoelétron excitados por raios X (X ray photoelectron spectroscopy (XPS)), temos a assinatura clara do processo de metalação, como mostrado na Figura 2.5. Em moléculas de base livre temos duas espécies químicas de nitrogênio distintas, os pirrólicos (-NH-) e os íminicos (=N-), que possuem energias de ligação distintas, como mostrado na medida de XPS do nível N 1s, que apresenta dois picos, que correspondem aos nitrogênios citados. Já quando a molécula sofre a reação de metalação, o precursor passa a ter quatro espécies nitrogenadas equivalentes, gerando um espectro de XPS com apenas um pico. Em geral, para porfirinas de base livre adsorvidas sobre substratos metálicos, a reação de metalação é ativada termicamente, porém também há a possibilidade da reação ocorrer devido a adsorção de metais juntamente com as moléculas. Há também a possibilidade da metalação induzida por pulsos elétricos através da ponta do microscópio STM, como reportado recentemente para amostras de 2HTCNPP + Zn sobre Ag(111) [39]. Metaloporfirinas atraem grande atenção devido ao efeito Kondo, que ocorre através da interação do spin do metal presente no macrociclo molecular com o substrato, alterando as propriedades magnéticas da amostra e podendo ser explorado em materiais orgânicos em spintrônica, sendo este mais um campo de interesse para o estudo desta particular família de moléculas [41].

2.3 Reação de Ullmann

A síntese química mediada por superfícies tem ganhado cada vez mais espaço e atenção nos últimos anos, principalmente em estudos que envolvem a polimerização de precursores moleculares para o crescimento de nanoestruturas orgânicas. A importância deste processo ocorre devido à possibilidade de formação de ligações covalentes, que são fortes,



Figura 2.5: a) Estrutura da molécula 2H-TPP sobre Cu(111) não metalada, apresentando dois picos no espectro XPS do nível N 1s, referentes aos nitrogênios imínicos e pirrólicos. b) Metaloporfirina (CuTPP), cuja reação de metalação sobre Cu(111) é ativada termicamente após aquecimento da 2H-TPP à 420 K, mostrando um espectro XPS do nível N 1s com quatro espécies químicas nitrogenadas equivalentes. Adaptado da referência [15].

e portanto, maior capacidade de serem preservadas em ambientes mais agressivos, além da precisão atômica gerada por este método. Um exemplo deste processo pode ser visto no crescimento de nanoredes de grafeno poroso a partir de nanofitas de grafeno (*Graphene nanoribbons* (GNRs)) [42]. Neste caso, o precursor molecular DP-DBBA (diphenyl–10,10- dibromo-9,9bianthracene) depositado sobre Au(111), segue uma reação de Ullmann, onde após um aquecimento à 200 °C, o monômero sofre dehalogenação seguida de uma polimerização. Após subsequente aquecimento à 400 °C, uma reação intramolecular de ciclo-dehidrogenação é ativada, levando à formação de GNRs. Por fim, o útimo aquecimento à 450 °C leva a um acoplamento cruzado entre as nanofitas, gerando como produto final uma nanorede de grafeno poroso [42]. Uma das vantagens desta técnica está na precisão atômica, que vem sendo explorada em diversas áreas, principalmente na formação de grafeno funcionalizado, que possui uma gama vasta de aplicações que vão desde fotocatalisadores até transistores de efeito de campo (FET) [43, 44].

A reação de Ullmann depende do precursor escolhido, bem como do substrato em que será depositado. A molécula envolvida na reação, tipicamente possui uma funcionalização halogenada, do tipo C–X (X = Br, Cl, F ou I). Dois processos principais estão envolvidos, a dehalogenação do precursor e posteriormente a reação de acoplamento entre as moléculas dehalogenadas. A dehalogenação pode ocorrer já à RT, após as moléculas interagirem com o substrato, ou ser ativada termicamente, depende da natureza do halógeno e da superfície catalítica. Usualmente, após a dissociação do halógeno da molécula, dois processos podem ocorrer. No primeiro deles, a molécula difunde pela superfície entre sítios de adsorção e acaba formando complexos organometálicos, através da ligação dos carbonos, agora altamente reativos pela quebra da ligação C–X, com átomos de metal (ad-átomos), que podem estar migrando sobre o substrato ou estarem na rede cristalina. Estes complexos organometálicos são, em geral, metaestáveis, ou seja, após um aquecimento as ligações C–M–C, podem se tornar covalente (C–C). Já no segundo processo, dependendo da natureza do precursor molecular e do substrato, após a dehalogenação, as moléculas se recombinam diretamente em estruturas ligadas covalentemente. Estes processos da reação de Ullmann estão ilustrados na Figura 2.6.



Figura 2.6: Ilustração dos processos que um precursor molecular halogenado pode sofrer durante uma reação de Ullmann. Adaptado da referência [45].

Os halógenos, apesar de apresentarem estruturas eletrônicas semelhantes, têm a sua dinâmica na reação de Ullmann significantemente distinta. Em um trabalho computacional, Björk *et al.* [14] exploram o comportamento de duas moléculas simples, do ponto de vista estrutural, porém muito representativas. Os precursores, bromobenzeno e o iodobenzeno, foram estudados sobre três substratos distintos: Au(111), Ag(111) e Cu(111) [14]. Foram estudadas a reação de dehalogenação, bem como o mecanismo de recombinação molecular. Após a adsorção, a molécula assume um estado inicial (IS), que corresponde à molécula ainda contendo o halógeno, em seguida, ocorre o processo de dehalogenação (TS) e por fim o precursor se recombina com a superfície, através do carbono reativo, enquanto que o halógeno pode sofrer dessorção ou permanecer adsorvido sobre o substrato (FS). Um resumo deste processo está mostrado nas Figuras 2.7a,b. Ao entrar em contato com a superfície metálica a energia de reação para dehalogenação ($E_{react} = E_{FS} - E_{IS}$) é drasticamente reduzida. Por exemplo, para a molécula de bromobenzeno na fase de gás a reação de debrominação é altamente endotérmica, com uma energia de reação de 3.85 eV. Ao ser adsorvida, por exemplo sobre Cu(111), temos que a reação passa a ser exotérmica com a energia de reação de ~ 0.8 eV, mostrando a ação do substrato catalítico [14, 46]. Além disso, comparando os halógenos, temos que a barreira de dissociação para o I é menor que o Br. Com relação aos substratos, a energia de ativação para dehalogenação é maior para o Au(111) e menor para o Cu (111) para ambas as espécies moleculares, ou seja, as moléculas tem seus halógenos dissociados com maior facilidade quando adsorvidas sobre a superfície do cobre.



Figura 2.7: a), b) Esquemático da reação de dehalogenação da molécula bromobenzeno sobre Au(111), com a definição das energias e estados envolvidos no processo (detalhes no texto). c) Energias de barreira e reação para os precursores bromobenzeno e iodobenzeno sobre Au, Ag e Cu orientados na direação (111). Adaptado da referência [14].

A diferença das energias de ativação para a reação de dehalogenação possibilita um maior controle sobre o crescimento de nanoestruturas supramoleculares, principalmente em questão à dimensionalidade da rede. Na Figura 2.8, temos medidas de STM da molécula *trans*-Br₂I₂TPP sobre Au(111). Este precursor contêm dois halógenos de naturezas distintas, Br e I. Após a deposição das moléculas com o substrato à -193 °C, podemos ver que elas ainda mantêm ambos os halogênios em sua estrutura, como mostrado na imagem inferior esquerda. Após um aquecimento à 120 °C, a molécula passa a sofrer a dehalogenção parcial de iodo, e como se trata de uma molécula em configuração *trans*, os precursores passam a se polimerizar em cadeias lineares (imagem inferior central). Por último, um subsequente aquecimento à 250 °C leva as moléculas a um estado de dehalogenação completa, com ambos substituintes halogenados dissociados, fazendo com que o sistema evolua para uma nanorede quadrada com as moléculas conectadas por ligações covalentes.



Figura 2.8: Moléculas de 5,15-bis(4-bromofenil)-10,20-bis(4- iodofenil)porfirina (trans-Br₂I₂TPP) adsorvidas sobre Au(111) à RT, mostrando o controle da dimensão da nanoestrutura através da exploração da dehalogenação hierárquica do precursor, cujas reações são ativadas termicamente e processos sequenciais. Adaptado da referência [47].

Sendo assim, o crescimento de nanoestruturas ordenadas através de reações sobre superfícies é uma abordagem muito interessante e explorada, já que possibilita um controle preciso não só na dimensionalidade da rede como também na funcionalização. Neste contexto, precursores halogenados passam a atrair cada vez mais a atenção, já que muitos deles não possuem informação ou um entendimento profundo. Para aproveitar a capacidade de controle desta abordagem de crescimento, é de grande importância entender a dinâmica e configuração molecular dos precursores, sendo uma motivação adicional para explorarmos questões mais elementares sobre esses *blocos moleculares de construção*.

2.4 Microscopia de tunelamento de elétrons

O desenvolvimento da microscopia de tunelamento de elétrons (*Scanning tunneling microscopy* (STM)), por G. Binnig, H. Roher e Ch. Gerber em 1982 [48], expandiu as possibilidades de estudos envolvendo superfícies, já que com esta técnica temos como obter o imageamento do espaço real de superfícies condutoras com resolução atômica, além de fornecer informação do ponto de vista eletrônico da superfície, através da densidade local de estados (*Local density of states* (LDOS)). Além disso, essa técnica também nos permite obter informações espectroscópicas em nível atômico e molecular, através da técnica de espectroscopia de tunelamento de elétrons (*Scanning tunneling spectroscopy* (STS)). Ambas as técnicas citadas nos fornecem informações locais da superfície. O funcionamento desta instrumentação se baseia no efeito quântico de tunelamento, onde dois materiais condutores (ponta e amostra) são aproximados, enquanto uma tensão é aplicada entre eles para gerar uma corrente elétrica através do espaço entre os dois materiais, que tipicamente é o vácuo. Através da medida da corrente elétrica é possível obter imagens topográficas e também informações sobre a densidade de estados da superfície.

Esta técnica evoluiu consideravelmente nas últimas décadas, abrindo uma larga gama de novos estudos envolvendo propriedades magnéticas [49, 50], vibracionais [51], óticas [52] e também de manipulação atômica e molecular de alta precisão para construção de nanoestruturas [53, 54].

2.4.1 Princípio Físico

O efeito quântico de tunelamento de partículas pode ser entendido, de maneira mais elementar, através da análise de uma partícula livre sujeita a uma barreira de potencial unidimensional U(z). A equação de Schrödinger independente do tempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(z)}{dz^2} + U(z)\psi(z) = E\psi(z)$$
(2.1)

quando aplicada ao problema ilustrado na Figura 2.9 tem suas soluções dadas pelas funções de onda $\psi(z)$, com *m* sendo a massa da partícula, no caso elétrons, *E* a sua energia, \hbar a constante reduzida de Planck, *z* a coordenada da partícula e U(z) a barreira de potencial [55]. Como mostrado na Figura 2.9, temos três regiões de interesse para resolvermos a equação, a primeia a região da amostra, da barreira de potencial e da ponta. Ao resolvermos a equação 2.1 para as três regiões separadamente na situação em que E<U, encontramos que na região da amostra temos uma onda incidente e outra refletida, na região da barreira uma solução que decai exponencialmente com a distência *z* e por fim, na região da ponta uma onda transmitida. Desta forma, temos que mesmo com uma energia menor que a da barreira, um elétron inicialmente na amostra tem uma probabilidade não nula de ser transmitido para a região da ponta, que estão separadas por uma distância *s*.

Dentro do formalismo de Schrödinger, a probabilidade da partícula ser encontrada dentro da região da barreira de potencial é $e^{-2\kappa s}$, onde $\kappa = \frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar}$. A espressão U - E pode ser interpretada como a energia necessária para retirar um elétron do nível de Fermi para o vácuo, que é conhecida como função trabalho, logo $U - E = \phi$ e, consequentemente, a probabilidade de



Figura 2.9: Ilustração de um problema envolvendo uma barreira de potencial unidimensional representando a aproximação entre ponta e amostra de um microscópio STM.

transmissão é dada por $e^{-2\kappa s}$, com $\kappa = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}$. Esta última relação mostra a alta resolução vertical do microscópio, já que para valores de 4~5 eV da função trabalho, temos que tipicamente $\kappa \sim 1\text{\AA}^{-1}$, o que significa que a cada 1 Å de variação na distância ponta-amostra, a corrente elétrica medida decai uma ordem de magnitude.

Outro fator que devemos nos atentar é com relação a resolução lateral da ponta. Como a ponta tem dimensão finita, a topografia da superfície é medida com uma resolução finita. Para termos uma estimativa da resolução lateral de medidas de topografia, considerando uma ponta com simetria parabólica de raio R a uma distância lateral x com relação ao centro da ponta. Sendo assim, temos que em um modelo unidimensional, a corrente apresenta um perfil Gaussiano, dado por $I(x) \propto e^{-\frac{\kappa x^2}{R}}$. Se tomarmos valores típicos de $\kappa \sim 1\text{\AA}^{-1}$, R ~ 50 Å e $x \sim 10$ Å, que corresponde a uma ponta terminada em vários átomos, temos que o fluxo da corrente de tunelamento decai por um fator e^{-2} , que é cerca de 90%. Logo, podemos entender que nesta distribuição Gaussiana praticamente todo o fluxo de elétrons tunela dentro de uma distância 2x = 20 Å, que corresponde justamente à resolução lateral. Essa estimativa revela que apesar de termos uma ponta considerada ruim, já que não termina em um ou poucos átomos, conseguimos obter uma resolução de poucos nanômetros mas ainda sem obtermos resolução atômica [56]. Há uma série de formas de preparação das pontas, como corte mecânico, corrosão química e também através de *sputtering* da ponta em ultra alto vácuo. Entretanto, as pontas preparadas com estas técnicas de fabricação, em geral, não possibilitam medidas de STM com resolução atômica, já que não terminam em apenas um ou poucos átomos. Para

criar condições para tal resolução, durante as medidas de STM alguns procedimentos acabam gerando pontas ideais para a obtenção de tais imagens. Entre eles podemos citar a aplicação de descargas elétricas na ponta, que acaba fazendo um aquecimento do metal e então refaz a ponta moldando-a em terminações com poucos átomos e também a colisão controlada da ponta com a superfície, que eventualmente acaba capturando átomos ou moléculas que fazem com que a ponta possua estados com alta direcionalidade espacial e energética¹ em sua terminação (este último procedimento é recomendado para substratos maleáveis) [57].

Através do formalismo de Bardeen [58, 59], podemos obter expressões que relacionam a corrente de tunelamento com a densidade de estados da amostra e também da ponta. Dentro desta abordagem, é importante ter em mente o conceito da densidade local de estados da amostra para uma faixa de energias *E* em uma dada posição da ponta $\vec{r_{tip}}$:

$$\rho_{sample}(\vec{r_{tip}}, E) = \sum_{\mu} |\psi_{\mu}(\vec{r_{tip}})|^2 \delta(E_{\mu} - E)$$
(2.2)

onde ρ_{sample} é a densidade de estados da amostra e E_{μ} a energia do estado ψ_{μ} .

A abordagem de Bardeen trata dois eletrodos A e B de forma separada e então ambos são trazidos próximos um do outro, formando um problema de uma junção planar de tunelamento, onde os eletrodos podem ser interpretados como sendo a ponta e a amostra, respectivamente. Partindo desta ideia, considerando um estado μ do eletrodo A e outro v de B, temos que a probabilidade de sairmos de um estado do eletrodo A e encontrarmos um estado disponível em B no tempo *t* é modulado pela função [57]:

$$g(t) = \frac{4sen^2[(E_{\mu} - E_{\nu})t/2\hbar]}{(E_{\mu} - E_{\nu})^2}$$
(2.3)

onde E_{μ} é a energia do μ -ésimo estado do eletrodo A, E_{ν} é a energia do ν -ésimo estado do eletrodo B e \hbar é a constante reduzida de Planck.

A relação acima tem seu máximo em $E_{\mu} = E_{\nu}$ e cai rapidamente para zero fora deste intervalo, sugerindo que o fluxo de elétrons através da junção depende da proximidade, em energia, entre os estados do elétrodo A e B, o que nos leva à condição de tunelamento elástico, onde um elétron só pode tunelar de um eletrodo a outro, caso os estados envolvidos possuam a mesma energia. Este caso envolve o processo de tunelamento de um único estado eletrônico à outro, porém ao considerarmos ponta e substrato como eletrodos do problema,

¹tipicamente na direação z e para uma pequena faixa de energia (LUMO/HOMO)

passamos de um caso discreto para um contínuo, logo, devemos somar sobre todos os estados de interesse $\mu e v$, o que nos leva, no caso de um problema à temperatura finita com uma tensão aplicada *V*, a uma corrente de tunelamento total fluindo da ponta para a amostra dada por:

$$I_{TS} = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} [f(E_F - eV + \epsilon) - f(E_F + \epsilon)] \rho_T(E_F - eV + \epsilon) \rho_S(E_F + \epsilon) |M_{TS}|^2 d\epsilon \qquad (2.4)$$

onde $f(E) = \frac{1}{[1+exp(\frac{E-E_F}{k_BT})]}$ é a distribuição de Fermi-Dirac, M_{TS} é o elemento da matriz de tunelamento, que é determinada através de uma integral de superfície na região entre ponta e amostra, correlacionando os estados de ambos os condutores e também o seu acoplamento, ρ_S a densidade de estados da amostra, ρ_T a densidade de estados da ponta, E_F a energia de Fermi, *e* a carga elétrica do elétron e \hbar a constante reduzida de Planck. Por fim, considerando que o elemento de matriz não possui variação significativa nos intervalos de energia, temos que a corrente de tunelamento pode ser interpretada em primeira aproximação como:

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_T (E_F - eV + \epsilon) \rho_S (E_F + \epsilon) d\epsilon$$
(2.5)

Portanto, olhando para a equação 2.5, temos que a corrente de tunelamento pode ser vista como uma convolução da densidade de estados eletrônicos da ponta e da amostra. A grande dificuldade desta aproximação, e de muitas outras, é o fato de que a corrente de tunelamento depende explicitamente da ponta, o que dificulta o entendimento, já que não temos informações precisas sobre o formato da mesma, além de que durante os experimentos a ponta pode sofrer mudanças, como capturar átomos ou moléculas e alterar seu formato. Desta maneira, uma interpretação intuitiva das imagens obtidas nem sempre pode ser feita. Em outras palavras, é importante um cuidado na hora de interpretar os diferentes contrastes observados. Finalmente, um melhor entendimento é costumeiramente obtido com a corroboração dos resultados experimentais por simulações teóricas tipicamente baseadas no formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT).

O STM se trata de uma técnica de microscopia por varredura, onde o movimento pode ser feito pela ponta em relação à amostra ou vice-versa, dentro de um plano cartesiano. Este movimento é feito por um mecanismo piezoelétrico, que realiza a aproximação da ponta com a amostra e também o movimento de varredura sobre o plano. Entre a ponta e a amostra, mantidas à uma distância *z*, é aplicada uma diferença de potencial, cuja polarização define a



Figura 2.10: Ilustração da direcionalidade do tunelamento dos elétrons entre a ponta e a amostra em função da polarização da diferença de potencial aplicada entre os dois condutores com funções trabalho ϕ_s e ϕ_t , separados por uma distância z, sendo E_F a energia de Fermi, E_V a energia no nível de vácuo e ΔE a diferença de energia entre as energias de Fermi da ponta e da amostra . Adaptado da referência [60].

direção do fluxo de elétrons através da barreira, como ilustrado na Figura 2.10. No caso em que a amostra se encontra a um potencial menor que a ponta, os elétrons tunelam dos estados ocupados da amostra para os desocupados da ponta e, quando a amostra se encontra em um potencial maior que a ponta, os elétrons fluem da ponta para a amostra. Do ponto de vista operacional, a ponta detecta a corrente de tunelamento que passa então por um amplificador, para aumentar o sinal elétrico detectado. Este sinal é comparado com um valor de referência, e devido a dependência da corrente com a distância ponta-amostra, *z*, temos que o controle pode atuar de duas maneiras distintas. Depois de comparar o valor, durante a varredura no plano xy da superfície, a ponta pode ser mantida na mesma distância da amostra (modo altura constante) ou então o controle é feito variando a distância ponta-amostra (modo corrente constante). Nesta dissertação, todas as medidas de STM realizadas foram feitas no modo corrente constante.

2.4.2 STM: Imageamento de adsorbatos

Seguindo a ideia mostrada anteriormente para interpretação da corrente de tunelamento, quando temos casos de compostos orgânicos adsorvidos sobre metais, a aparência de tais estruturas dependem basicamente de como eles vão alterar a densidade local de estados próximo ao nível de Fermi. Tipicamente, se a LDOS é aumentada estes adsorbatos aparecem como protusões nas imagens de STM e se caso a densidade é diminuída, eles vão aparecer como depressões. Estas mudanças ocorrem devido à interação molécula-substrato. Entretanto, há a possibilidade de que as moléculas não fiquem visíveis durante as medidas, já que existe uma diferença de energia (gap) entre o orbital HOMO e o LUMO, e como o tunelamento ocorre para densidade de estados próximas do nível de Fermi, as moléculas podem não ser visíveis.

Uma maneira simples de analisar o tunelamento para o caso de adsorbatos sobre metais, é tratar o problema com a molécula adsorvida sendo a barreira de potencial [61], onde a largura da barreira corresponde a espessura da molécula e as regiões de vácuo da molécula com o substrato e com a ponta. A ideia consiste que a partir da aplicação de uma tensão V, por exemplo na ponta, o nível de Fermi é alterado, e dependendo da polarização aplicada, os níveis HOMO ou LUMO passam a estar acessíveis para o tunelamento e podem ser imageados [62]. Para casos em que este tipo de tunelamento ressonante não ocorre, ou seja, quando a tensão aplicada muda o nível de Fermi para energias entre os orbitais moleculares HOMO e LUMO, o que se propõe é que o contraste das imagens ocorre devido à função trabalho local da superfície sob o efeito da polarizabilidade molecular [63].

2.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

As medidas de STM revelam informações locais do espaço real da superfície, mas possui muitas dificuldades com relação à sensibilidade química. Sendo assim, a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) se mostra muito interessante devido a sua capacidade de distinção química de uma forma global, complementando as informações obtidas a partir dos dados de STM. O XPS é baseado no efeito fotoelétrico, que foi descoberto por Hertz em 1887 e explicado por Albert Einstein em 1905 [64]. A instrumentação do XPS foi desenvolvida por Kai Siegbahn na Suécia, cujo trabalho lhe rendeu o prêmio Nobel de Física de 1981.

O binário XPS e STM, é muito poderoso quando aplicados à investigações envolvendo precursores moleculares adsorvidos em superfícies metálicas. A grande vantagem de tal espectroscopia é a capacidade de diferenciar espécies químicas presentes na amostra, definindo o ambiente químico. Dada esta sensibilidade química, podemos, por exemplo, acompanhar reações que ocorrem como função da temperatura (e.g. reação de Ullmann), identificando os complexos intermediários e produtos finais, e desta forma caracterizar a reação por completo. A tecnologia de ultra alto vácuo é extremamente importante para esta técnica, já que amostras submetidas a tal ambiente possuem um nível de contaminação muito baixo. Podemos citar também os avanços com relação as fontes de radiação, onde podemos destacar principalmente a utilização da radiação síncrotron, que aumenta a resolução em energia e espaço, bem como a seletividade energética do feixe de raios X, quando comparados com fontes de raios X convencionais.

2.5.1 Princípio Físico

A técnica de XPS [65] consiste em uma espectroscopia de fotoemissão, ou seja, ao incidirmos um fóton proveniente de um feixe de luz monocromático com energia hv, acabamos gerando estados excitados na amostra, que acabam promovendo elétrons para o nível de vácuo, com energia cinética K. Os elétrons ejetados da amostra são chamados de fotoelétrons e sua energia cinética é dada pela equação do efeito fotoelétrico [64]:

$$K = h\nu - E_B - \phi \tag{2.6}$$

onde *h* é a constante de Planck, *v* a frequência do fóton de excitação, E_B é a energia de ligação do elétron com o núcleo atômico e ϕ é a função trabalho da amostra. O que de fato é medido pelo espectrômetro nos experimentos de XPS é a energia cinética dos fotoelétrons e então é feita a conversão para a energia de ligação, seguindo a equação do efeito fotoelétrico, que é mostrada nos espectros típicos de XPS. Ao conectarmos eletricamente a amostra com o espectrômetro, a função trabalho da amostra é desconsiderada, restando apenas a do espectrômetro e é a que de fato entra na equação 2.6, que é um valor que pode ser medido experimentalmente e considerado constante [65].

Uma forma básica do processo de fotoemissão presente no XPS está ilustrado na Figura 2.11a. A teoria que melhor descreve este problema é uma teoria de muitos corpos de grande complexidade e está fora do escopo desta dissertação. Pela ilustração, temos então que os fótons precisam ter energia suficiente para ionizar os níveis de caroço da amostra $(hv > E_B + \phi)$. Desta forma, a energia cinética apresenta uma distribuição, no espectro de fotoemissão, composta por uma parte discreta e outra contínua, representando a densidade de estados eletrônicos ocupados da amostra. A contribuição contínua vem dos elétrons da banda de valência da amostra, que são delocalizados, enquanto que a parte discreta vem dos elétrons localizados nos níveis de caroço, com energias de ligação bem definidas e que permitem a caracterização química da amostra.



Figura 2.11: a) Processo de fotoemissão para uma partícula. Os elétrons presentes na amostra, com energia de ligação E_B podem ser excitados, por raios X, acima do do nível de vácuo e então sua energia cinética E_K medida pelo analisador. b) Espectro XPS de uma amostra de Al(001), mostrando as principais característica encontradas em medidas deste tipo. Adaptado da referência [55].

Ao serem ejetados dos níveis mais internos, os fotoelétrons podem interagir com outros elétrons livres e também com fônons da amostra, gerando processos de espalhamento que alteram os estados finais e tornam o espectro mais complexo em muitos casos. Na Figura 2.11b, temos um espectro de XPS para uma amostra de Al(001), onde foi usada radiação síncrotron com hv = 600 eV. Os picos característicos, no caso designados por Al 2s e Al 2p, são bem definidos e com maior intensidade. Estes picos possuem uma largura não nula e que é definida pela convolução do tempo de vida do estado excitado, criado no processo de fotoionização, da energia do raio X utilizado e à resolução do analisador. Os elétrons, ao serem emitidos após a interação com a radiação, deixam "buracos" nos níveis mais internos que são preenchidos por elétrons dos níveis superiores. Os elétrons, ao se moverem para as camadas mais internas, perdem uma energia correspondente à diferença de energia dos orbitais na forma de radiação na faixa dos raios X. Entretanto, há também a possibilidade do elétron, ao preencher orbitais mais internos, ter a sua energia convertida em uma interação Coulombiana com um segundo elétron, que por sua vez é promovido ao nível de vácuo, dando origem à um sinal característico no espectro de XPS, conhecido como picos Auger [55]. O espectro mostrado revela a presença de um pico Auger Al LMM, que significa que um buraco deixado na camada L foi preenchido por um elétron do nível M, que por sua vez excitou um segundo elétron do mesmo nível para o contínuo, que carrega a energia cinética do processo. Processos de espalhamento inelástico podem ocorrer e se refletirem no espectro XPS, gerando picos satélites, como destacado pela seta azul na Figira 2.11b. Estes picos têm diversas naturezas como o uso de radiação de excitação não monocromática, impurezas do ânodo da fonte de raios X, linhas *shake-up* que são formadas quando o processo de ionização deixa o sistema em um estado excitado e não fundamental, entre diversos outros [65]. Além de processos de perda de energia discreta como os citados, existem processos de espalhamento inelástico contínuo que geram uma contribuição contínua aproximadamente proporcional à intensidade do fotopico imediatamente anterior, este é conhecido como *background*.

Na Figura 2.11c, temos um esquema de como é realizada a medida de XPS. Os fotoelétrons ao entrarem no analisador passa por fendas de entrada e também lentes eletrostáticas, com objetivo de gerar um feixe convergente que, por sua vez é submetido à ação de um campo elétrico variável, definido pela diferença de potencial entre as cascas semiesféricas que compõem o analisador, fazendo com que seja possível coletar elétrons com energias que vão de zero até a energia do fóton de excitação. Na saída da região semiesférica, os fotoelétrons encontram um multiplicador de elétrons. Este dispositivo é capaz de multiplicar um sinal de corrente elétrica muito pequena (10⁻¹⁹ A) na saída do hemisfério por um valor que seja detectável (10⁻¹² A) pela eletrônica, gerando o espectro de fotoemissão.

2.5.2 Sensibilidade superficial

As medidas de espectroscopia de fotoelétrons tem como base a detecção de elétrons que são excitados ao nível de vácuo. No caso do XPS, apenas elétrons localizados nas camadas superiores do material são capazes de serem detectados, devido ao curto livre caminho médio inelástico λ (*Inelastic mean free path* (IMFP)) para a faixa de energia dos fótons tipicamente utilizados. Por exemplo, considerando que a profundidade amostrada pode ser ~ 3λ , para experimentos típicos de XPS, onde a energia dos fótons variam de 10 a 1500 eV, a informação que podemos obter é referente à uma profundidade de 5 a 50 Å da amostra como mostrado pela Figura 2.12. Essa sensibilidade superficial pode ser incrementada ao coletarmos fotoelétrons em um ângulo rasante ($\geq 60^\circ$) com relação à normal da amostra [55, 65].

Além da sensibilidade superficial, em estudos envolvendo a adsorção de precursores moleculares para a construção de nanoarquiteturas e materiais 2D, a alta sensibilidade química fornece informações físico-químicas. Por exemplo, uma mesma espécie química, como



Figura 2.12: Curva universal do IMFP como função da energia cinética do elétron, onde cada ponto representa materiais distintos. Adaptado da referência [66].

um halógeno, apresenta energias de ligação distintas quando ligadas à um carbono molecular, e quando coordenadas com metais, possibilitando a identificação de reações de dehalogenação [67]. No contexto de porfirinas adsorvidas sobre superfícies metálicas, essa sensibilidade é capaz também de definir o processo de metalação do núcleo molecular, através das mudanças da energia de ligação do metal envolvido ou do nitrogênio molecular [68]. Por fim, podemos citar também que é possível distinguir espécies químicas através da força da interação. Como exemplo deste último caso, podemos citar o crescimento de grafeno corrugado sobre Ir(111), onde a monocamada não cresce de forma plana mas com vales e depressões, onde os átomos de carbono interagem mais fortemente com o substrato quando nas regiões de depressão e quando a interação é mais fraca ocorre a formação dos vales. Ao observar o espectro XPS no nível C 1s, é possível determinar a presença de duas componentes com energias de ligação ligeiramente distintas, que estão associadas exatamente às duas espécies citadas [69].

Capítulo 3 Experimental

3.1 Preparação das amostras

 ${
m E}_{
m m}$ investigações envolvendo física/química de superfícies é importante realizar os experimentos em ambientes de baixa contaminação e em uma atmosfera com baixo número de partículas. Sendo assim, é mandatório o uso de sistemas de ultra alto vácuo (Utra-high vacuum (UHV)), que proporcionam as condições ideais para tais trabalhos, já que operam com pressões menores que 10⁻⁹ mbar. Em sistemas que operam em UHV, o livre caminho médio das partículas é, tipicamente, maior que as dimensões das câmaras de vácuo, operando no chamado limite de fluxo molecular. Isto garante que elétrons emitidos pela amostra tenha uma pequena probabilidade de encontrar moléculas da atmosfera no caminho até o analisador e, caso encontre, sofra espalhamento e acabe sendo perdida no processo. Para garantir tais condições, é preciso conjunto de bombas de vácuo. O primeiro estágio, de pré-vácuo, é atingido através de uma bomba de vácuo mecânica. Já para alcançarmos pressões próximas do alto vácuo ou ultra alto vácuo, é necessário o uso de uma bomba turbomolecular após o estágio de pré-vácuo, que consiste em uma bomba de alta rotação (800 Hz) cujas lâminas expelem os gases da câmara, deixando-a em uma pressão da ordem de 10⁻⁹ mbar. Por fim, temos a conexão de bombas de confinamento, como as bombas iônicas, cujo funcionamento consiste na ionização do gás, que já está no regime molecular, que por sua vez é acelerado em direção à superfícies de titânio (ou ligas de titânio), que são altamente reativas e acabam confinando estes íons. Estas bombas de confinamento levam o sistema à uma pressão estática da ordem de 10⁻¹⁰ - 10⁻¹¹ mbar.

Neste projeto de dissertação de mestrado, utilizamos um sistema de UHV que está localizado no Departamento de Física Aplicada do Instituto de Física "Gleb Wataghin"(IFGW)



Figura 3.1: Configuração experimental do sistema de UHV usado nesta dissertação e localizado no GFS.

da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). Este sistema do Grupo de Física de Superfícies (GFS) é composto por duas câmaras de vácuo interconectadas, como mostrado na Figura 3.1. Na câmara à esquerda da imagem, destacado em amarelo, está o microscópio STM que opera em pressões da ordem de médio 10^{-11} mbar enquanto que a outra câmara opera a baixo 10^{-10} mbar. Nesta segunda câmara temos equipado o XPS, com a fonte de raios X e o analisador de elétrons hemisférico, um canhão de íons de Ar⁺ para *sputtering* das amostras, evaporadoras do tipo célula de Knudsen e *e-beam* para deposição de precursores moleculares e também de átomos metálicos *in – situ*, um manipulador de amostras adaptado com um filamento metálico para aquecimentos à altas temperaturas (300 K - 1600 K), além de uma óptica de difração de elétrons de baixa energia (*Low energy electron diffraction* (LEED)) para análise cristalográfica da superfície das amostras.

O microscópio usado para realizar as medidas é um STM da SPECS modelo Aarhus 150, mostrado na Figura 3.2a. Este modelo foi desenvolvido para realizar uma varredura rápida



Figura 3.2: a) Microscópio STM da fabricante SPECS modelo Aarhus 150, utilizado para as medidas realizadas nesta dissertação. b) Analisador de elétrons SPECS Phoibos 150, usado nos experimentos de XPS neste projeto. Adaptado da referência [70].

da amostra além de poder operar em uma faixa de temperaturas de ~ 100 - 400 K, possibilitando investigações envolvendo dinâmica de moléculas adsorvidas sobre superfícies. O controle da temperatura é feito através de uma eletrônica VTC 20 externa à câmara. Nesta dissertação, todas as medidas de STM foram realizadas à temperatura ambiente. Além disso, a câmara ainda possui um sistema de aquecimento de amostras, com o termopar tocando a amostra, possibilitando um controle preciso da temperatura durante o processo através de uma eletrônica. Há também um canhão de íons de Ar⁺ para preparação da ponta.

Nos experimentos de XPS, o analisador de elétrons usado é o SPECS Phoibos 150. A radiação de excitação das amostras é feita por um tubo de raios X convencional com dois ânodos, de Al e Mg, cujas linhas K α possuem energias de 1486.6 eV e 1253.6 eV respectivamente. Na entrada do analisador há uma fenda e um sistema de lentes eletrostáticas, que basicamente definem a aceitação angular e a área de análise. Na saída da região hemisférica, há um detector de multicanais, que consiste em 9 canais de multiplicação de elétrons, que tem a função de amplificar o sinal a ser enviado ao software.

O substrato utilizado consiste em um cristal de cobre adquirido da Monocrystals Inc. USA, possuindo uma incerteza nominal de 0.5° na direção definida. O cobre possui uma estrutura cristalina cúbica de face centrada, onde na direção (111) gera uma estrutura hexagonal compacta. Antes de cada deposição molecular o cristal foi submetido à ciclos de *sputtering* de Ar⁺ (800 V, 2.4 μ A/cm²) e *annealing* à uma temperatura de 790 K, para garantirmos uma superfície livre de impurezas indesejadas e com grandes terraços. A deposição dos precursores moleculares foi feita utilizando uma evaporadora do tipo célula de Knudsen construída no próprio GFS. Já a porfirina usada neste projeto é a Br₄TPP (5,10,15,20-(tetra-4bromofenil)porfirina) (ver Figura 3.3a), que está disponível comercialmente e foi adquirida da Porphyrin Chemical Engineering. Após degaseificação da evaporadora, para evitar a sublimação de moléculas indesejadas na amostra, a evaporadora foi mantida à uma temperatura de 563 K. A definição da cobertura molecular é feita através de uma análise estatística direta de imagens de STM, definindo a razão do número de moléculas por unidade de área. Para esta temperatura de evaporação, definimos que a cobertura de 1 ML é alcançada quando o substrato de Cu(111), mantido à RT, fica exposto por ~15 minutos à evaporadora. Dentro deste projeto, podemos separar os experimentos em duas partes. Na primeira delas, os precursores moleculares foram depositados com o substrato mantido à RT e na segunda, durante a sublimação das moléculas, o cristal de Cu(111) foi mantido à temperaturas maiores que RT, mais especificamente à 400 K e 450 K. Eventualmente, em ambos os casos, as amostras foram submetidas à aquecimentos subsequentes à deposição. Todas as imagens de STM apresentadas nesta dissertação e também as usadas para eventuais medições, foram calibradas. A cablibração foi feita com base em uma imagem de resolução atômica de um substrato de Ag(100), mostrado na Figura 3.3b, através da determinação da matriz de correção utilizando o software Gwyddion [71], ou seja, usamos a imagem de resolução atômica de uma estrutura ordenada, cujos parâmetros são conhecidos, para determinar a matriz de calibração que é aplicada para as outras imagens de STM. As imagens também foram analisadas usando o software WSxM [72].



Figura 3.3: a) Estrutura molecular da 5,10,15,20-(tetra-4-bromofenil)porfirina (Br₄TPP). b) Imagem de STM de resolução atômica da superfície de Ag(100), usada para calibração das imagens de STM (I_t = -480 pA; V_t = -0.3 V).

Capítulo 4 Resultados

4.1 Tetra-Bromo Fenil Porfirina sobre Cu(111): Dinâmica de Adsorção

4.1.1 Conformação molecular

Para um estudo detalhado da conformação molecular da Br₄TPP, os precursores foram sublimados em regime de submonocamada (0.3 ML) enquanto o substrato de Cu(111) foi mantido à temperatura ambiente. O substrato apresenta terraços grandes, com dimensões maiores que 400 Å e sem defeitos indesejados, como mostrado na Figura 4.1a. Devido a alta reatividade do substrato de cobre, quando comparado com Ag e Au, é possível observar as moléculas de forma quase isoladas, apenas ligadas a poucas unidades moleculares, como mostrado na Figura 4.1b. A mobilidade das moléculas pode ser observada nas imagens de STM através da presença de regiões com "manchas", como destacado em amarelo na Figura 4.1b.

As medidas foram realizadas após a amostra atingir o estado de equilíbrio, onde poucas moléculas ainda possuem mobilidade sobre a superfície à RT. Esta é uma característica de sistemas onde predomina a interação molécula-substrato. As tetrafenil porfirinas possuem uma geometria quadrada não planar quando na fase gasosa com os anéis fenílicos e pirrólicos rodados em torno das ligações C–C [67]. Esta simetria se deve basicamente aos efeitos de repulsão estérica e não é esperada quando a molécula é adsorvida em superfícies metálicas, onde passamos a levar em consideração a natureza das interções molécula-substrato. As moléculas de Br_4TPP mostradas na medida de STM da Figura 4.1b tem uma simetria retangular, já demonstrando que ocorreram mudanças estruturais devido à interação com o substrato, similar ao reportado por Moreno-López *et al.* [67], onde também são observadas tetraclorofenil porfirinas (Cl₄TPP) sobre Cu(111).



Figura 4.1: a) Imagem de STM da superfície do substrato de Cu(111) após limpeza, mostrando a ausência de eventuais contaminações e longos terraços ($I_t = 100 \text{ pA}$; $V_t = 1.4 \text{ V}$). b) Medida de STM da amostra após a adsorção das moléculas de Br₄TPP em regime de submonocamada. Destacado em amarelo, algumas moléculas ainda móveis sobre a superfície ($I_t = -260 \text{ pA}$; $V_t = -1.5 \text{ V}$).

Moléculas de porfirina tipicamente adotam dois tipos de conformação ao serem adsorvidas sobre substratos metálicos, como Ag, Au e Cu, a conformação sela ou invertida. Em geral, ao serem depositadas sobre superfícies menos reativas, como Au por exemplo, as moléculas assumem a conformação *saddle-shape*. Nesta estrutura mais comumente reportada na literatura [73, 74], a molécula adota uma geometria quadrada com os nitrogênios imínicos (-N=) distantes da primeira camada da superfície, devido à uma interação fraca com o substrato e, consequentemente, maior mobilidade, dificultando medidas de STM à RT. Com relação a conformação invertida reportada por Lepper *et al.* [29], a molécula assume uma configuração distorcida, onde os anéis contendo os nitrogênios imínicos ficam praticamente perpendiculares à superfície.

A Figura 4.2 mostra nossa medida STM de alta resolução e também nossas simulações de STM sobrepostas pelas estruturas relaxadas, obtidas por DFT realizados por nossos colaboradores Prof. Dr. Alejandro Pérez Paz da United Arab Emirates University (UAEU) e Prof. Dr. Duncan John Mowbray da Yachay Tech University (Equador). A estrutura conhecida como invertida, que corresponde à mostrada na Figura 4.2b, consiste em uma estrutura planar exceto pelos dois anéis pirrólicos (NC₄) que fazem um ângulo de ~99° com relação à superfície de Cu(111). Os átomos imínicos (-N=) destes anéis estão apontados em direção à superfície. Podemos ver claramente que a simulação da imagem de STM reproduz os resultados experimentais da Figura 4.2a, para tal estrutura. As duas protusões centrais na imagem de STM estão separadas por uma distância de d = (0.43 ± 0.02) nm, em grande concordância com os valores calculados por DFT de 0.395 nm (entre os carbonos dos anéis pirrólicos) e com valores estimados de ~0.4 nm para porfirinas semelhantes em investigações recentes [29, 33, 38, 67]. A distância estimada é muito grande para que os anéis tenham interações π - π siginificativas, já que este tipo de acoplamento começa a ter uma contribuição mais significativa para distâncias menores que 2 Å. Desta forma, a distorção molecular destes anéis é establizada pela interação dos nitrogênios imínicos com a superfície de Cu(111). De fato, nossos cálculos DFT das estruturas relaxadas revelam que as ligações covalentes (N–Cu) se formam acima de um sítio de adsorção *bridge* com um comprimento de ~2.2 Å, indicando uma forte interação molécula-substrato e, consequentemente, uma grande barreira de ativação para migração sobre a superfície.



Figura 4.2: a) a) Imagem de STM de alta resolução destacando a conformação molecular com duas protusões centrais proeminente separadas por uma distância *d*, caracterizando a estrutura invertida ($I_t = -280$ pA; $V_t = -0.9$ V). Simulação de imagens de STM usando cálculos DFT da molécula nas configurações b) invertida e c) *saddle*. **Barra de escala: 1 nm**.

Também foi investigado a situação em que a molécula adota a conformação de sela, até então a estrutura mais comumente reportada. A simulação da imagem de STM, mostrada na Figura 4.2c, para esta estrutura claramente não reproduz as características da imagem experimental. Além disso, nossos cálculos DFT revelaram que a estrutura de sela é cerca de 0.846 eV menos estável que a molécula na configuração invertida sobre a superfície de Cu(111).

4.1.2 Dehalogenação da Br₄TPP

Uma das etapas da reação de Ullmann consiste na dehalogenação do precursor molecular, gerando carbonos livres para coordenação da molécula com a superfície ou adátomos. Sendo assim, combinando resultados de XPS, STM e DFT, investigamos a reação de debrominação da Br₄TPP sobre Cu(111). Para entendermos como este processo ocorre, fizemos a evaporação dos precursores em regimes de submonocamada (< 1 ML) e multicamada (> 1 ML), para obtermos informações correspondentes às moléculas que interagiram com o substrato (submonocamada) e também daquelas que não entraram em contato com o metal e permanecem em camadas superiores (multicamada). Este resultado é de maior interesse para os dados de XPS, já que em regime de multicamada há uma grande dificuldade de obtermos medidas de STM à temperatura ambiente, visto que as moléculas de camadas superiores possuem alta mobilidade.



Figura 4.3: a) Medida de XPS no nível Br $3p_{3/2}$ à RT para amostras em regimes de submonocamada (círculos abertos) e multicamada (triângulos abertos). Os espectros apresentam componentes associadas aos ad-átomos de Br adsorvidos sobre o substrato (linha verde) com energia de ligação de 182.1 eV e uma componente com energia de ligação de 183.9 eV (linha azul), associada aos halógenos ainda presentes nas moléculas. Modelos das estruturas moleculares na conformação invertida para os precursores b) debrominados e c) intactos.

Na Figura 4.3a temos as medidas de XPS no nível Br 3p_{3/2} para a amostra em regime de submonocamada (superior) e de multicamada (inferior). Para a amostra de baixa cobertura, o espectro foi ajustado por apenas um pico Lorentziano, em verde, com uma energia de ligação de 182.1 eV. Já para a amostra em regime de alta cobertura, podemos observar a presença de duas espécies químicas diferentes do halógeno. Neste caso o espectro foi ajustado por duas curvas Lorentzianas com energias de ligação 183.9 eV (linha azul) e 182.1 eV (linha verde). As medidas foram feitas à RT e em amostras recém depositadas, ou seja, não foram submetidas à tratamento térmico. Para este último, a diferença entre os picos é de 1.8 eV, em concordância com a diferença de energia (1.9 eV) dos picos do nível Br 3d para coberturas de multie monocamada de Br₄Py sobre Cu(111) à RT, onde os precursores sofreram debrominação à temperatura ambiente [75]. Desta forma, podemos designar os picos em verde, de ambos os espectros, como os halógenos ligados à superfície (Br–Cu) provenientes dos precursores que interagiram com o substrato e sofreram dehalogenação (Figura 4.3b), enquanto que o pico de maior energia como os bromos ainda presentes nas moléculas (Br–C) que ficaram nas camadas superiores (Figura 4.3c), ou seja, que não sofreram a ação catálitica do Cu(111), em concordância com investigações anteriores envolvendo moléculas brominadas [75-77]. Portanto, temos uma evidência clara que as moléculas de Br₄TPP sofrem debrominação já à temperatura ambiente.

As medidas de STM para o regime de submonocamada revelaram uma densidade de estados adicional em ambos os lados da molécula ao longo do seu eixo principal, como destacado pelas setas em amarelo na Figura 4.4a. Essas estruturas não são observadas para a molécula de Cl_4TPP sobre Cu(111) [67], mostrando que a natureza do halógeno nos leva a diferentes estruturas. Entretanto, essas estruturas adicionais já foram reportadas anteriormente para a Br_4TPP sobre Cu(111), onde a interpretação dada consiste em uma distorção da primeira camada da superfície devido à interação dos átomos de bromo, ainda presentes no precursor molecular, com o substrato [78]. Como discutido anteriormente, as moléculas sofrem a debrominação já à RT, o que nos leva a uma contradição com os resultados reportados por Doyle *et al.* [78].

Essas estruturas adicionais, que chamaremos aqui de *extra-legs*, são observadas ao longo de toda amostra e independe da orientação molecular. Através da análise estatísitica de imagens de STM recalibradas podemos determinar a separação das *extra-legs* como sendo de a = (0.51 ± 0.02) nm (Figura 4.4b). Este valor é comensurável com o Cu(111), ou seja, uma



Figura 4.4: a) Medida de STM à RT mostrando moléculas de porfirina em conformação invertida, com a presença das *extra-legs* destacadas em amarelo ($I_t = -220$ pA; $V_t = -1.4$ V). b) Imagem de alta resolução evidenciando a conformação molecular e as *extra-legs* ($I_t = -280$ pA; $V_t = -0.9$ V). c) Simulação DFT do precursor debrominado na conformação invertida e com as *extra-legs* sendo formadas por ad-átomos de Br.

separação de 2 × 0.255 nm ao longo da direção $\langle \bar{1}10 \rangle$. Com a ajuda de cálculos DFT, determinamos a natureza dessas estruturas como sendo ad-átomos de Br, dissociados da molécula. Na Figura 4.4c temos a simulação da imagem de STM para o precursor molecular relaxado e já debrominado, onde assumimos que as *extra-legs* são átomos de bromo, mostrando uma grande concordância com os resultados experimentais (veja Figura 4.4b). A separação dos átomos de Br calculada foi de 0.5 nm, em ótima concordância com o resultado obtido experimentalmente. Além disso, através dos cálculos, determinamos que a condição energeticamente favorável para os halógenos é quando eles permanecem adsorvidos sobre sítios *hollow* (ver Figura 4.4c) e a estrutura é estabilizada pela interação fraca, do tipo ponte de hidrogênio, com os átomos de H do precursor molecular. Também investigamos a hipótese das *extra-legs* serem devidas aos ad-átomos de cobre presentes na superfície já que estamos à RT. As simulações de STM se mostraram incompatíveis com os resultados experimentais, já que a densidade de estados se mostrou muito maior para o caso do cobre ser os ad-átomos compondo a estrutura denominada *extra-legs*.



Figura 4.5: a) Imagem de STM da amostra de submonocamada submetida à aquecimento a 350 K durante 10 minutos. Em destaque algumas moléculas metaladas (círculo amarelo), ligações intermoleculares organometálicas através de ad-átomos de Cu (setas brancas) e também a presença das *extra-legs*, em verde (I_t = -180 pA; V_t = -1.5 V). b) Espectro de XPS no nível Br3 $p_{3/2}$ para a amostra em regime de submonocamada submetida a aquecimento a 350 K por 10 minutos (círculos abertos) e 40 minutos (triângulos abertos), ambas com uma energia de ligação de 182.1 eV, associadas aos halógenos dissociados sobre a superfície metálica. c) Espectros XPS do nível N 1s para as amostras recém crescidas à RT (quadrados abertos) e após aquecimento à 350 K por 10 minutos (círculos abertos) e 40 minutos (triângulos abertos).

A amostra em regime de submonocamada foi submetida a um tratamento térmico à 350 K. Na Figura 4.5a temos a medida de STM para amostra após o aquecimento durante 10 minutos. A imagem revela que as *extra-legs*, destacado em verde, são preservadas após o tratamento térmico. As medidas de XPS realizadas no nível Br 3p_{3/2} para os dois subsequentes *annealings* à 350 K durante 10 (círculos) e 40 minutos (triângulos) estão mostrados na Figura 4.5b. Ambos os espectros foram ajustados por um único pico Lorentziano com energia de 182.1 eV, sugerindo que os halógenos ainda estão presentes sobre a superfície. Entretanto, para a amostra submetida ao aquecimento mais longo, as imagens de STM revelaram algumas moléculas degradadas e também a presença de fases móveis sobre a superfície, indicando que apesar dos átomos de Br ainda estarem adsorvidos sobre o substrato, eles não formam mais as *extra-legs*.

As imagens de STM também revelaram a presença de moléculas com conformações similares a de sela, como destacado pelo círculo amarelo na Figura 4.5a. Essa estrutura consiste de uma molécula de CuTPP que está confinada, indicando o início da reação de metalação do macrociclo molecular, como reportado em estudos anteriores [67, 79]. Através das medidas de XPS no nível N 1s, foi possível acompanhar a evolução da reação de metalação da molécula, como mostrado na Figura 4.5c. O espectro de XPS para a amostra recém crescida apresenta duas componentes nitrogenadas associadas aos nitrogênios imínicos (linha verde) e pirrólicos (linha azul) com energias de ligação de 398.0 eV e 399.6 eV, respectivamente, mostrando que as moléculas se encontram com seu macrociclo intacto. Após o aquecimento à 350 K por 10 minutos é possível observar o início da reação de metalação, através da convolução entre os picos das componentes dos nitrogênios imínicos (398.0 eV) e pirrólicos (399.5 eV). Por fim, após as moléculas ficarem expostas por 40 minutos à 350 K, observamos apenas uma componente nitrogenada no espectro de XPS com energia de ligação de 398.1 eV (linha amarela), que corresponde à molécula totalmente metalada. Portanto, as moléculas sofrem a metalação completa já à 350 K, um valor abaixo do que reportado anteriormente para essa mesma porfirina sobre Cu(111) [78].

Através das medidas de STM para a amostra em baixa cobertura, observamos a presença de protusões na região de ligação entre as moléculas, como destacado pela seta na Figura 4.6b. Esta caracteristíca é encontrada por toda a amostra. As simulações DFT considerando as ligações C–Cu–C entre as moléculas (Figura 4.6c) mostraram grande concordância com as imagens experimentais.



Figura 4.6: a) Imagem de alta resolução da região destacada em amarelo, mostrando a presença de uma protusão entre as moléculas, destacado pela seta, associado ao ad-átomo de Cu coordenando os precursores e em grande concordância com a b) simulação DFT ($I_t = -280$ pA; $V_t = -1.4$ V).

4.2 Nanoestruturas ordenadas bidimensionais

Na etapa seguinte dos nossos estudos, utilizamos o mesmo precursor e sobre Cu(111), porém modificando o protocolo de deposição, onde passamos a adsorver as moléculas mantendo o substrato à temperaturas acima da temperatura ambiente. Essa mudança no protocolo de evaporação ocorreu pelo fato das moléculas depositadas à RT adotarem uma situação de equilíbrio onde se encontram desordenadas, devido à interação covalente entre molécula e substrato. Além disso, após tratamentos térmicos à 350 K, as moléculas já iniciam a reação de metalação e não formam nenhum tipo de ordenamento. Combinando resultados de STM e XPS, investigamos a conformação molecular, dehalogenação e também o crescimento de nanoestruturas supramoleculares ordenadas. A mudança no protocolo de evaporação dos precursores ocorre devido à alta reatividade do substrato de Cu(111), onde as Br_4TPP passam a adotar uma conformação com alta barreira para migração, dificultando o ordenamento dos precursores. Ao adsorvermos as moléculas com o substrato à temperatuas maiores que RT, as moléculas possuem maior mobilidade sobre a superfície, já que há mais energia disponível para elas superarem as barreiras de difusão antes de entrarem em um estado de equilíbrio, aumentando a possibilidade de formação de estruturas periódicas estabilizadas por ligações organometálicas ou covalentes (C-C).

Estudos recentes envolvendo principalmente a adsorção de porfirinas de base livre sobre metais nobres, mostram que o crescimento de nanoestruturas ordenadas ocorre com as moléculas na conformação saddle [38, 47, 73, 80, 81], caracterizada pela sua fraca interação com a superfície.

A Figura 4.7a mostra a medida de STM para a amostra em regime de submonocamada. Durante a deposição dos precursores, o substrato de Cu(111) foi mantido à 400 K. As moléculas apresentam a conformação invertida, caracterizada pelas duas protusões centrais mais brilhantes e a simetria retangular. Uma análise de inúmeras imagens de STM, revela que as moléculas se orientam ao longo das direções principais $\langle \overline{1}10 \rangle$ da superfície de Cu(111). Ao longo da amostra, os precursores se mostram agrupados em nanoredes ordenadas de curto alcance, como a mostrada na Figura 4.7b. Este tipo de arranjo molecular não foi observado para nenhuma das amostras até agora reportadas, mostrando que a mudança no protocolo de sublimação provoca alterações na dinâmica molecular.

Outro ponto importante da investigação consiste na reação de deborminação e formação das *extra-legs*. Apesar de não apresentarmos as medidas de XPS para essa amostra,



Figura 4.7: a) Imagem de STM para amostra em regime de submonocamada depositada com o substrato mantido à 400 K. b) Medida de STM mostrando arranjos moleculares de simetria trigonal. c) Imagem de alta resolução mostrando as porfirinas adotando a conformação invertida, ainda com a presença das *extra-legs* (destacado em amarelo) e ligadas por ad-átomos de cobre, destacado pela seta ($I_t = -210$ pA; $V_t = -1.4$ V).

podemos ver claramente que as moléculas ainda preservam as estruturas adicionais ao longo de ambos os lados, como destacado em amarelo na Figura 4.7c, indicando a presença dos adátomos de Br em posições similares às reportadas anteriormente nesta dissertação. Através de uma análise estatística em diversas imagens de STM calibradas, encontramos uma distância de (0.51 ± 0.01) nm entre os halógenos ao longo da direção $\langle \overline{1}10 \rangle$, em ótima concordância com os resultados experimentais e teóricos para a amostra à RT. Na região onde as moléculas se conectam, as imagens de STM mostram uma protusão circular, onde interpretamos como um ad-átomo de Cu, fazendo a ligação organometálica (C–Cu–C) entre os precursores, como destacado pela seta na Figura 4.7c.

Para investigarmos a formação das nanoredes, realizamos a deposição das moléculas em regime de aproximadamente monocamada (1 ML), já que desta forma há mais precursores disponíveis para realizar ligações intermoleculares. As imagens de STM mostraram que as nanoestruturas aumentaram ligeiramente de tamanho, em comparação com a amostra anterior, e aumentaram significativamente a frequência em que aparecem ao longo da superfície. Como mostrado na Figura 4.8a, as nanoredes crescem a partir dos degraus do substrato. Redes moleculares porosas têm atraido grande atenção de áreas como física, química e ciência de materiais, devido à alta capacidade de formação de nanoestruturas funcionais em áreas como catálise, separação de gases e conversão energética [82, 83]. No caso dessas nanoredes trigonais mostradas nas Figuras 4.7, 4.8, 4.9 todas as moléculas que compõem as nanoestruturas adotam a conformação invertida, o que não é usual já que moléculas com essa conformação possuem uma energia de barreira para difusão que dificulta a interação entre os precursores e, consequentemente, a formação das nanoestruturas.



Figura 4.8: a) Medida de STM da amostra em regime de monocamada com as moléculas sublimadas com o substrato à 400 K, mostrando arranjos moleculares de curto alcance (I_t = -170 pA; V_t = -1.4 V). b) Imagem de alta resolução molecular evidenciando a nanoestrutura de simetria trigonal, com vetores de rede $\overrightarrow{a_1}$ e $\overrightarrow{a_2}$ e ângulo da rede $\alpha = 62^{\circ}$ (I_t = -200 pA; V_t = -1.4 V).

Dado que as nanoredes se tornaram mais frequentes ao longo da superfície, foi possível determinar seus parâmetros, como o ângulo e vetores de rede. Para o ângulo de rede α , destacado na Figura 4.8b, realizamos a medida direta de diversas moléculas na rede e em diferentes direções usando as imagens de STM de alta resolução, encontrando que α é cerca de 62 ± 3°, consistente com uma rede trigonal bidimensional. Já para determinarmos o valor experimental dos vetores de rede $\overrightarrow{a_1}$ e $\overrightarrow{a_2}$, realizamos dois processos distintos e independentes. No primeiro, realizamos a medida do comprimento dos vetores diretamente pelas imagens de STM. As medidas foram feitas em imagens distintas e em moléculas orientadas em diferentes direções, onde temos que $a_1 = a_2 = (1.97 \pm 0.04)$ nm. O segundo método empregado, consiste em aplicar uma transformada de Fourier em uma imagem contendo a rede de simetria trigonal, utilizando o software Gwyddion [71]. Neste caso, aplicamos a transformada na imagem de STM da Figura 4.9a, obtendo a imagem da Figura 4.9b. Tomando o perfil ao longo do segmento amarelo, obtemos a curva da Figura 4.9c. Neste perfil, temos os dois picos de maior intensidade, cuja distância x entre eles no espaço recíproco, possibilita a obtenção do parâmetro de rede no

espaço real através da transformação $a = \frac{2}{x}$ [84, 85]. O valor de x encontrado é de 0.96 nm⁻¹. Desta forma, temos que o parâmetro de rede obtido é de ~ 2.08 nm, em grande concordância com o valor obtido pelo método descrito anteriormente.



Figura 4.9: a) Imagem de STM em regime de monocamada com o substrato mantido à 400 K durante a evaporação, mostrando o parâmetro de rede *a* ($I_t = -210 \text{ pA}$; $V_t = -1.4 \text{ V}$). b) Padrão FFT da nanorede trigonal cujo parâmetro de rede *a* é obtido através da c) medida da distância *x* entre os sinais ao longo do segmento amarelo do espaço recíproco.

Para entendermos a evolução da formação das nanoestruturas trigonais, realizamos duas deposições com os mesmos parâmetros da amostra anterior, porém, logo após a sublimação, o substrato foi mantido à 400 K por 1 hora e 2 horas. Vamos chamá-las aqui de amostra S1 e S2, respectivamente. Para o primeiro caso, as medidas de STM revelaram que as nanoredes não estão mais presentes na amostra. Já com relação às *extra-legs*, não há evidências nas imagens de STM que elas ainda permaneçam nas regiões laterais dos precursores, como destacado pela seta branca na Figura 4.10a. Entretanto, ao realizarmos as medidas de XPS para ambas as amostras, S1 e S2, no nível Br 3p_{3/2} obtemos os dois espectros mostrados na Figura 4.10b. Ambos foram ajustados por uma curva Lorentziana com energia de ligação de 182.2 eV. Os picos inferior e superior foram medidos a partir das amostras S1 e S2, respectivamente. Há uma pequena diferença na energia de ligação (0.1 eV) quando comparamos esse resultado com os obtidos para a amostra evaporada à RT, porém não são significativos para inferirmos que ocorreu uma mudança na espécie química do halógeno. Desta forma, temos a evidência de que os adátoms de Br ainda estão dissociados sobre a superfície de Cu(111), mas sem formarem as *extra-legs*. Além disso, as moléculas em sua maior parte ainda não estão metaladas após serem depositadas com o substrato mantido à 400 K, como evidenciado pelo espectro de XPS do nível N 1s mostrado na Figura 4.10c, que possui duas componentes químicas associadas aos nitrogênios pirrólicos (-NH-) e imínicos (-N=).



Figura 4.10: a) Imagem de STM da amostra em regime de monocamada cujas moléculas foram depositadas com o substrato à 400 K e submetida a aquecimento por 1 hora à mesma temperatura, mostrando algumas moléculas metaladas, como indicado pelas setas em amarelo, e a ausência das *extra-legs*, como mostrado pelas setas em branco ($I_t = -150 \text{ pA}$; $V_t = -1.4 \text{ V}$). b) Medida de XPS do nível Br $3p_{3/2}$ para as amostras após deposição à 400 K (círculos abertos) e subsequente aquecimento por 2 horas (quadrados abertos), onde ambos apresentam picos com energia de ligação de 182.2 eV que podem ser entendidos como ad-átomos de Br dissociados sobre o Cu(111). c) Espectro XPS do nível N 1s para a amostra recém crescida (quadrados abertos) e após aquecimento à 400 K por 2 horas (cículos abertos). Para a amostra não submetida ao aquecimento há a presença de duas componentes nitrogenadas com energias de ligação de 399.6 eV (linha azul) e 398.0 eV (linha verde). Já a amostra aquecida apresenta apenas uma componente (linha amarela) à 398.2 eV, associados aos nitrogênios das moléculas de CuTPP.

Após os longos aquecimentos, a maioria dos precursores se apresentam na configuração metalada conforme evidenciado pelo sinal de XPS do N 1s. Estas não são observadas no STM por estarem em uma fase móvel. Essa fase móvel pode ser observada como a região difusa na imagem de STM da Figura 4.10. Vale destacar que esta imagem de STM corresponde à uma média de um filme de diversas imagens de STM obtidas para a mesma região da amostra. Porém, algumas moléculas adotam uma conformação invertida como destacadas na Figura 4.10a. Algumas poucas moléculas metaladas e na configuração de sela estão imobilizadas como indicado pela seta amarela da Figura 4.10a. Para essas últimas, podemos associá-las à estrutura de sela e correspondem aos precursores que tiveram seu macrociclo metalado por um átomo de Cu, disponível na superfície. Para estas, temos que após a metalação, elas passam a ter quatro espécies químicas de N equivalentes (N–Cu), vindas da coordenação do nitrogênio com o metal do substrato. Nossas medidas de XPS do nível N 1s para a amostra S2 (Figura 4.10c) nos mostram um espectro com apenas um pico Lorentziano em uma energia de ligação de 398.2 eV, indicando que as moléculas já estão em sua maior parte metaladas. Para este último caso, não é possível obtermos imagens de STM à RT para essas espécies moleculares, já que possuem alta mobilidade sobre o substrato. Espécies metaladas só são possíveis de serem observadas em imagens de STM à RT quando tem sua mobilidade restringida, como é o caso das moléculas na Figura 4.10a.



Figura 4.11: a) Medida de STM para a amostra depositada em regime de monocamada com o substrato mantido à 450 K durante a evaporação, mostrando moléculas já degradadas e sem ordenamento ($I_t = -210 \text{ pA}$; $V_t = -1.4 \text{ V}$). b) Zoom da imagem de STM, mostrando algumas moléculas ainda preservadas e adotando a estrutura invertida, caracterizada pelas duas protusões centrais ($I_t = -200 \text{ pA}$; $V_t = -1.4 \text{ V}$).

Ao realizarmos o aquecimento da amostra após a deposição à 400 K no regime de monocamada, encontramos evidências de que as nanoestruturas bidimensionais não são preservadas. Sendo assim, decidimos sublimar as moléculas com a mesma cobertura porém com o substrato mantido à 450 K durante a deposição. As medidas de STM para esta amostra estão mostradas na Figura 4.11. A amostra apresenta moléculas aglomeradas sem nenhum tipo de ordenamento, além de apresentarem caracteristícas associadas à moléculas já decompostas. Algumas moléculas podem ser interpretadas como metaladas devido à sua simetria quadrada, além de observarmos uma fase móvel nas imagens de STM, associadas ao movimento dessas moléculas sobre o substrato.

As nanoestruturas trigonais se formam apenas com a evaporação das porfirinas com o substrato mantido à 400 K e a metalação se inicia após subsequentes tratamentos térmicos à 350 K (no caso da amostra à RT) e 400 K (para a amostra à 400 K). Isso indica que há uma competição entre as energias de ativação para a reação de metalação e formação de nanoredes, que acaba atuando como um limitante para a construção destas nanoestruturas de simetria trigonal.

Conclusões e Perspectivas

Nesta dissertação, trabalhamos com moléculas de porfirina halogenadas sublimadas em uma superfície ordenada de Cu(111). Nossas investigações foram baseadas em uma combinação de técnicas experimentais de microscopia e espectroscopia com o suporte de cálculos e simulações teóricas baseados no formalismo DFT; cálculos estes realizados pelos colaboradores deste projeto, Prof. Dr. Alejandro Peres Paz (UAEU - Emirados Árabes) e Prof. Dr. Duncan John Mowbray (Yachay Tech University - Equador). Esses resultados nos permitiram caracterizar a estrutura molecular após os precursores interagirem com o metal, bem como acompanhar as reações de debrominação e metalação como função da cobertura molecular e da temperatura e também a formação de estruturas supramoleculares trigonais 2D.

Pela análise de medidas de STM e XPS em amostras no regime de baixa cobertura, demonstramos que a molécula de Br₄TPP adota uma conformação molecular distorcida, conhecida como invertida, que possui uma interação covalente com o metal da superfície através do nitrogênio imínico da molécula, fazendo com que elas fiquem confinadas mesmo à temperatura ambiente. Este resultado apresentou grande concordância com os cáculos de DFT. Através destes resultados é possível ter um entendimento mais completo, do ponto de vista elementar, do comportamento de adsorção da molécula, além de se tratar de uma estrutura que foi recentemente reportada, o que mostra a importância de investigarmos tais propriedades. De forma similar, também analisamos a reação de dehalogenação onde encontramos que o halógeno é dissociado da molécula já à temperatura ambiente, diferentemente de um estudo reportado no passado. Além disso, combinando medidas de STM e cálculo DFT, concluímos que os adátomos de Br continuam sobre a superfície em posições específicas, próximos à molécula, em sítios de adsorção hollow. O mesmo comportamento não é observado para outras moléculas funcionalizadas com outros halógenos, como Cl por exemplo. A dehalogenação é de extrema importância para a construção de nanoestruturas, principalmente quando baseada na fabricação via reação de Ullmann. Sendo assim, o seu entendimento se mostra imprescindível para o controle de tal abordagem.

Nossos resultados também mostraram que a alteração na rotina de deposição das moléculas muda drasticamente o comportamento delas em relação ao protocolo anterior. A mudança reside em aquecer o substrato à 400 K durante a sublimação molecular. A alteração proporcionou o agrupamento das moléculas em conjuntos ordenados de curto alcance de simetria trigonal, seguindo uma reação de Ullmann, com a formação de complexos organometálicos. Essas nanoestruturas formadas apresentam a peculiaridade de serem compostas por moléculas na conformação invertida, já que elas possuem baixa mobilidade e portanto uma grande dificuldade em se agrupar com outras moléculas.

Portanto, através das investigações realizadas nesse projeto, foi possível determinar o comportamento de adsorção da molécula ao interagir com o substrato de Cu(111), que define a capacidade de mobilidade sobre a superfície. A conformação adotada pelo precursor influencia diretamente na formação de nanoestruturas moleculares, bem como a competição com a reação de metalação. Além disso, trazemos uma nova interpretação para a reação de debrominação, que ocorre à temperaturas diferentes das reportadas em estudos anteriores, bem como a possibilidade da construção de nanoredes trigonais com moléculas adotando uma conformação com interação covalente com o substrato e, portanto, mais estáveis, que não é comum de se observar em estudos deste gênero. Além dessas perspectivas, surge como possibilidade o estudo de porfirinas funcionalizadas com iodo e flúor, já que há poucas investigações sobre o comportamento destes precursores em superfícies metálicas.

Como conclusão geral, fica claro com este estudo complementar a outros já existentes na literatura, que superfícies reativas para nitrogênio, tal como o Cu(111), tendem a diminuir a mobilidade de moléculas com grupos funcionais não completamente saturados, tais como os grupos imínicos das TPPs ou grupos ciano e piridínicos; os quais estabelecem uma interação forte (organometálica) com o substrato. No caso particular desta molécula, a interação não só funciona como uma "âncora" de imobilização mas também produz uma drástica distorção estrutural na molécula. Após inúmeros estudos envolvendo diferentes membros da família das TPPs, podemos dizer que a conformação mais estável sobre Cu(111) é a *inverted structure*. Conformação similar pode ser esperada em outras superfícies reativas como Cu(100) ou mesmo Ag(100) e Ag(110), cujos trabalhos preliminares do grupo também tem demonstrado. A distorção molecular pode inclusive alterar de forma significativa, características eletrônicas como a posição do HOMO e LUMO; aspecto não abordado neste estudo e que poderá ser melhor abordado com medidas sistemáticas de STS em investigações futuras. Com este conhecimento, é possível imaginar propostas ainda mais eficientes para a formação de nanoredes de porfirina que envolvam não somente outros halogênios (síntese hierárquica), mas também outras superfícies menos reativas, deixando o ligante organometálico (e.g., ad-átomo de Cu) como um ingrediente externo a ser co-depositado, similar à proposta da Figura 2.3.

Referências

- 1. Yang, W. & Zhang, B. Porphyrin-based nanocomposites for tumor photodynamic therapy. *MRS Bulletin* **44**, 189–194 (2019).
- Guo, P., Zhao, G., Chen, P., Lei, B., Jiang, L., Zhang, H., Hu, W. & Liu, M. Porphyrin Nanoassemblies via Surfactant-Assisted Assembly and Single Nanofiber Nanoelectronic Sensors for High-Performance H2O2 Vapor Sensing. ACS Nano 8, 3402–3411 (2014).
- 3. Hasobe, T. Porphyrin-Based Supramolecular Nanoarchitectures for Solar Energy Conversion. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **4**, 1771–1780 (2013).
- 4. Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. Nature Materials 6, 183–191 (2007).
- 5. Pierret, R. Semiconductor Device Fundamentals (Addison-Wesley, 1996).
- Nickel, A., Ohmann, R., Meyer, J., Grisolia, M., Joachim, C., Moresco, F. & Cuniberti, G. Moving Nanostructures: Pulse-Induced Positioning of Supramolecular Assemblies. ACS Nano 7, 191–197 (2013).
- Zhang, Y., Xie, C., Su, H., Liu, J., Pickering, S., Wang, Y., Yu, W. W., Wang, J., Wang, Y., Hahm, J.-i., Dellas, N., Mohney, S. E. & Xu, J. Employing Heavy Metal-Free Colloidal Quantum Dots in Solution-Processed White Light-Emitting Diodes. *Nano Letters* 11, 329– 332 (2011).
- 8. Lee, J., Farha, O. K., Roberts, J., Scheidt, K. A., Nguyen, S. T. & Hupp, J. T. Metal-organic framework materials as catalysts. *Chemical Society Reviews* **38**, 1450–1459 (2009).
- 9. Yang, W., Li, X., Li, Y., Zhu, R. & Pang, H. Applications of Metal–Organic-Framework-Derived Carbon Materials. *Advanced Materials* **31**, 1804740 (2019).
- Senge, M. O., MacGowan, S. A. & O'Brien, J. M. Conformational control of cofactors in nature – the influence of protein-induced macrocycle distortion on the biological function of tetrapyrroles. *Chemical Communications* 51, 17031–17063 (2015).
- 11. Kuliga, J., Massicot, S., Adhikari, R., Ruppel, M., Jux, N., Steinrück, H.-P. & Marbach, H. Conformation Controls Mobility: 2H-Tetranaphthylporphyrins on Cu(111). *ChemPhys-Chem* **21**, 423–427 (2020).
- 12. Caraballo, R. M., Onna, D., López Abdala, N., Soler Illia, G. J. & Hamer, M. Metalloporphyrins into mesoporous photonic crystals: towards molecularly-tuned photonic sensing devices. *Sensors and Actuators B: Chemical* **309**, 127712 (2020).
- 13. Auwärter, W., Écija, D., Klappenberger, F. & Barth, J. V. Porphyrins at interfaces. *Nature Chemistry* 7, 105–120 (2015).

- 14. Björk, J., Hanke, F. & Stafström, S. Mechanisms of Halogen-Based Covalent Self-Assembly on Metal Surfaces. *Journal of the American Chemical Society* **135**, 5768–5775 (2013).
- 15. Diller, K., Klappenberger, F., Marschall, M., Hermann, K., Nefedov, A., Wöll, C. & Barth, J. V. Self-metalation of 2H-tetraphenylporphyrin on Cu(111): An x-ray spectroscopy study. *The Journal of Chemical Physics* **136**, 014705 (2012).
- 16. Gottfried, J. M. Surface chemistry of porphyrins and phthalocyanines. *Surface Science Reports* **70**, 259–379 (2015).
- Mauzerall, D. em *Photosynthesis I: Photosynthetic Electron Transport and Photophosphorylation* (ed. Trebst, A. & Avron, M.) 117–124 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1977).
- 18. Krishnamurthy, P., Xie, T. & Schuetz, J. D. The role of transporters in cellular heme and porphyrin homeostasis. *Pharmacology Therapeutics* **114**, 345–358 (2007).
- 19. Scott, A. I. Biosynthesis of vitamin B12. In search of the porphyrin-corrin connection. *Accounts of Chemical Research* **11**, 29–36 (1978).
- Baklanov, A., Garnica, M., Robert, A., Bocquet, M.-L., Seufert, K., Küchle, J. T., Ryan, P. T. P., Haag, F., Kakavandi, R., Allegretti, F. & Auwärter, W. On-Surface Synthesis of Nonmetal Porphyrins. *Journal of the American Chemical Society* 142, 1871–1881 (2020).
- 21. Kumar, A., Banerjee, K. & Liljeroth, P. Molecular assembly on two-dimensional materials. *Nanotechnology* **28**, 082001 (2017).
- 22. Meng, Z., Stolz, R. M. & Mirica, K. A. Two-Dimensional Chemiresistive Covalent Organic Framework with High Intrinsic Conductivity. *Journal of the American Chemical Society* **141**, 11929–11937 (2019).
- 23. Bera, K., Maiti, S., Maity, M., Mandal, C. & Maiti, N. C. Porphyrin–Gold Nanomaterial for Efficient Drug Delivery to Cancerous Cells. *ACS Omega* **3**, 4602–4619 (2018).
- 24. Abrahams, B. F., Hoskins, B. F., Michail, D. M. & Robson, R. Assembly of porphyrin building blocks into network structures with large channels. *Nature* **369**, 727–729 (1994).
- 25. Barth, J. V., Costantini, G. & Kern, K. Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces. *Nature* **437**, 671–679 (2005).
- Herrera-Reinoza, N., dos Santos, A. C., de Lima, L. H., Landers, R. & de Siervo, A. Atomically Precise Bottom-Up Synthesis of h-BNC: Graphene Doped with h-BN Nanoclusters. *Chemistry of Materials* 33, 2871–2882 (2021).
- 27. Auwärter, W. Hexagonal boron nitride monolayers on metal supports: Versatile templates for atoms, molecules and nanostructures. *Surface Science Reports* **74**, 1–95 (2019).
- 28. Dong, L., Gao, Z. & Lin, N. Self-assembly of metal-organic coordination structures on surfaces. *Progress in Surface Science* **91**, 101–135 (2016).
- 29. Lepper, M., Köbl, J., Schmitt, T., Gurrath, M., de Siervo, A., Schneider, M. A., Steinrück, H.-P., Meyer, B., Marbach, H. & Hieringer, W. "Inverted" porphyrins: a distorted adsorp-

tion geometry of free-base porphyrins on Cu(111). *Chemical Communications* **53**, 8207–8210 (2017).

- Kanuru, V. K., Kyriakou, G., Beaumont, S. K., Papageorgiou, A. C., Watson, D. J. & Lambert, R. M. Sonogashira Coupling on an Extended Gold Surface in Vacuo: Reaction of Phenylacetylene with Iodobenzene on Au(111). *Journal of the American Chemical Society* 132, 8081–8086 (2010).
- 31. Ullmann, F. & Bielecki, J. Ueber Synthesen in der Biphenylreihe. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **34**, 2174–2185 (1901).
- 32. Tahara, K., Lei, S., Adisoejoso, J., De Feyter, S. & Tobe, Y. Supramolecular Surface-Confined Architectures Created by Self-Assembly of Triangular Phenylene–Ethynylene Macrocycles via van der Waals Interaction. *Chemical Communications* **46**, 8507–8525 (2010).
- Lepper, M., Schmitt, T., Gurrath, M., Raschmann, M., Zhang, L., Stark, M., Hölzel, H., Jux, N., Meyer, B., Schneider, M. A., Steinrück, H.-P. & Marbach, H. Adsorption Behavior of a Cyano-Functionalized Porphyrin on Cu(111) and Ag(111): From Molecular Wires to Ordered Supramolecular Two-Dimensional Aggregates. *The Journal of Physical Chemistry C* 121, 26361–26371 (2017).
- Barth, J. V., Weckesser, J., Cai, C., Günter, P., Bürgi, L., Jeandupeux, O. & Kern, K. Building Supramolecular Nanostructures at Surfaces by Hydrogen Bonding. *Angewandte Chemie* - *International Edition* 39, 1230–1234 (2000).
- 35. Hunter, C. A., Lawson, K. R., Perkins, J. & Urch, C. J. Aromatic interactions. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 651–669 (2001).
- Grill, L. & Hecht, S. Covalent on-surface polymerization. *Nature Chemistry* 12, 115–130 (2020).
- Ryan, P. T. P., Lalaguna, P. L., Haag, F., Braim, M. M., Ding, P., Payne, D. J., Barth, J. V., Lee, T.-L., Woodruff, D. P., Allegretti, F. & Duncan, D. A. Validation of the inverted adsorption structure for free-base tetraphenyl porphyrin on Cu(111). *Chemical Communications* 56, 3681–3684 (2020).
- Ceccatto dos Santos, A., de Campos Ferreira, R. C., Moreno-López, J. C., Barreto, L., Lepper, M., Landers, R., Steinrück, H.-P., Marbach, H. & de Siervo, A. Cyano-Functionalized Porphyrins on Cu(111) from One-Dimensional Wires to Two-Dimensional Molecular Frameworks: On the Role of Co-Deposited Metal Atoms. *Chemistry of Materials* 32, 2114–2122 (2020).
- Kuliga, J., de Campos Ferreirra, R. C., Adhikari, R., Massicot, S., Lepper, M., Hölzel, H., Jux, N., Marbach, H., de Siervo, A. & Steinrück, H.-P. Metalation of 2HTCNPP on Ag(111) with Zn: Evidence for the Sitting atop Complex at Room Temperature. *ChemPhysChem* 22, 396–403 (2021).
- Diller, K., Klappenberger, F., Allegretti, F., Papageorgiou, A. C., Fischer, S., Wiengarten, A., Joshi, S., Seufert, K., Écija, D., Auwärter, W. & Barth, J. V. Investigating the moleculesubstrate interaction of prototypic tetrapyrrole compounds: Adsorption and self-metalation of porphine on Cu(111). *The Journal of Chemical Physics* 138, 154710 (2013).

- 41. Iancu, V., Deshpande, A. & Hla, S.-W. Manipulating Kondo Temperature via Single Molecule Switching. *Nano Letters* **6**, 820–823 (2006).
- Moreno, C., Vilas-Varela, M., Kretz, B., Garcia-Lekue, A., Costache, M. V., Paradinas, M., Panighel, M., Ceballos, G., Valenzuela, S. O., Peña, D. & Mugarza, A. Bottom-up synthesis of multifunctional nanoporous graphene. *Science* **360**, 199–203 (2018).
- Putri, L. K., Ong, W.-J., Chang, W. S. & Chai, S.-P. Heteroatom doped graphene in photocatalysis: A review. *Applied Surface Science* 358. Graphene and C3N4-based Photocatalysts, 2–14 (2015).
- 44. Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R. & Ruoff, R. S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials* **22**, 3906–3924 (2010).
- 45. Lackinger, M. Surface-assisted Ullmann coupling. *Chemical Communications* **53**, 7872–7885 (2017).
- 46. Hammer, B. & Norskov, J. K. Why gold is the noblest of all the metals. *Nature* **376**, 238–240 (1995).
- Lafferentz, L., Eberhardt, V., Dri, C., Africh, C., Comelli, G., Esch, F., Hecht, S. & Grill, L. Controlling on-surface polymerization by hierarchical and substrate-directed growth. *Nature Chemistry* 4, 215–220 (2012).
- 48. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C. & Weibel, E. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Applied Physics Letters* **40**, 178–180 (1982).
- 49. Fein, A. P., Kirtley, J. R. & Feenstra, R. M. Scanning tunneling microscope for low temperature, high magnetic field, and spatially resolved spectroscopy. *Review of Scientific Instruments* **58**, 1806–1810 (1987).
- 50. Heinrich, A. J., Gupta, J. A., Lutz, C. P. & Eigler, D. M. Single-Atom Spin-Flip Spectroscopy. *Science* **306**, 466–469 (2004).
- 51. Stipe, B. C., Rezaei, M. A. & Ho, W. Coupling of Vibrational Excitation to the Rotational Motion of a Single Adsorbed Molecule. *Physical Review Letters* **81**, 1263–1266 (1998).
- 52. Qiu, X. H., Nazin, G. V. & Ho, W. Vibrationally Resolved Fluorescence Excited with Submolecular Precision. *Science* **299**, 542–546 (2003).
- Meyer, G., Bartels, L. & Rieder, K.-H. Atom manipulation with the STM: nanostructuring, tip functionalization, and femtochemistry. *Computational Materials Science* 20. 9th Int. Workshop on Computational Materials Science, 443–450 (2001).
- 54. Eigler, D. M. & Schweizer, E. K. Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope. *Nature* **344**, 524–526 (1990).
- 55. Hofmann, P. Surface Physics: An Introduction (Philip Hofmann, 2013).
- Tersoff, J. & Lang, N. em Scanning Tunneling Microscopy (ed. Stroscio, J. A. & Kaiser, W. J.) 1–29 (Academic Press, 1993).

- 57. Chen, C. J. Introduction to Scanning Tunneling Microscopy: Second Edition (Oxford University Press, New York, 1993).
- Bardeen, J. Tunnelling from a Many-Particle Point of View. *Physical Review Letters* 6, 57– 59 (1961).
- Gottlieb, A. D. & Wesoloski, L. Bardeen's tunnelling theory as applied to scanning tunnelling microscopy: a technical guide to the traditional interpretation. *Nanotechnology* 17, R57–R65 (2006).
- Behm, R. J. & Hösler, W. em *Chemistry and Physics of Solid Surfaces VI* (ed. Vanselow, R. & Howe, R.) 361–411 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1986).
- 61. Mizutani, W., Shigeno, M., Ono, M. & Kajimura, K. Voltage-dependent scanning tunneling microscopy images of liquid crystals on graphite. *Applied Physics Letters* **56**, 1974–1976 (1990).
- 62. Pascual, J., Gómez-Herrero, J., Rogero, C., Baró, A., Sánchez-Portal, D., Artacho, E., Ordejón, P. & Soler, J. Seeing molecular orbitals. *Chemical Physics Letters* **321**, 78–82 (2000).
- Spong, J. K., Mizes, H. A., LaComb Jr, L. J., Dovek, M. M., Frommer, J. E. & Foster, J. S. Contrast mechanism for resolving organic molecules with tunnelling microscopy. *Nature* 338, 137–139 (1989).
- 64. Eisberg, R. M. Fundamentals of modern physics (Wiley New York, New York, 1967).
- 65. Hüfner, S. *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1996).
- 66. Chusuei, C. C. & Goodman, D. em *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)* (ed. Meyers, R. A.) Third Edition, 921–938 (Academic Press, New York, 2003).
- Moreno-López, J. C., Mowbray, D. J., Pérez Paz, A., de Campos Ferreira, R. C., Ceccatto dos Santos, A., Ayala, P. & de Siervo, A. Roles of Precursor Conformation and Adatoms in Ullmann Coupling: An Inverted Porphyrin on Cu(111). *Chemistry of Materials* **31**, 3009– 3017 (2019).
- Shubina, T. E., Marbach, H., Flechtner, K., Kretschmann, A., Jux, N., Buchner, F., Steinrück, H.-P., Clark, T. & Gottfried, J. M. Principle and Mechanism of Direct Porphyrin Metalation: Joint Experimental and Theoretical Investigation. *Journal of the American Chemical Society* 129, 9476–9483 (2007).
- 69. De Campos Ferreira, R. C., de Lima, L. H., Barreto, L., Silva, C. C., Landers, R. & de Siervo, A. Unraveling the Atomic Structure of Fe Intercalated under Graphene on Ir(111): A Multitechnique Approach. *Chemistry of Materials* **30**, 7201–7210 (2018).
- 70. Specs. SPECS Phoibos 150 Series Disponível em: https://www.specs-group.com/ nc/specs/productseries/detail/phoibos-150/. Acessado em: 10/01/2021.
- 71. Nečas, D. & Klapetek, P. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis. *Central European Journal of Physics* **10**, 181–188 (2012).

- 72. Horcas, I., Fernández, R., Gómez-Rodriguez, J. M., Colchero, J., Gómez-Herrero, J. & Baro, A. M. WSXM: A Software for Scanning Probe Microscopy and a Tool for Nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 013705 (2007).
- 73. De Campos Ferreira, R. C., Pérez Paz, A., Mowbray, D. J., Roulet, J.-Y., Landers, R. & de Siervo, A. Supramolecular Ordering and Reactions of a Chlorophenyl Porphyrin on Ag(111). *The Journal of Physical Chemistry C* **124**, 14220–14228 (2020).
- Rojas, G., Simpson, S., Chen, X., Kunkel, D. A., Nitz, J., Xiao, J., Dowben, P. A., Zurek, E. & Enders, A. Surface state engineering of molecule-molecule interactions. *Physical Chemistry Chemical Physics* 14, 4971–4976 (2012).
- Pham, T. A., Song, F., Nguyen, M.-T., Li, Z., Studener, F. & Stöhr, M. Comparing Ullmann Coupling on Noble Metal Surfaces: On-Surface Polymerization of 1,3,6,8-Tetrabromopyrene on Cu(111) and Au(111). *Chemistry – A European Journal* 22, 5937–5944 (2016).
- 76. Simonov, K. A., Vinogradov, N. A., Vinogradov, A. S., Generalov, A. V., Zagrebina, E. M., Mårtensson, N., Cafolla, A. A., Carpy, T., Cunniffe, J. P. & Preobrajenski, A. B. Effect of Substrate Chemistry on the Bottom-Up Fabrication of Graphene Nanoribbons: Combined Core-Level Spectroscopy and STM Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 12532–12540 (2014).
- 77. Simonov, K. A., Vinogradov, N. A., Vinogradov, A. S., Generalov, A. V., Zagrebina, E. M., Svirskiy, G. I., Cafolla, A. A., Carpy, T., Cunniffe, J. P., Taketsugu, T., Lyalin, A., Mårtensson, N. & Preobrajenski, A. B. From Graphene Nanoribbons on Cu(111) to Nanographene on Cu(110): Critical Role of Substrate Structure in the Bottom-Up Fabrication Strategy. *ACS Nano* **9**, 8997–9011 (2015).
- Doyle, C. M., Krasnikov, S. A., Sergeeva, N. N., Preobrajenski, A. B., Vinogradov, N. A., Sergeeva, Y. N., Senge, M. O. & Cafolla, A. A. Evidence for the formation of an intermediate complex in the direct metalation of tetra(4-bromophenyl)-porphyrin on the Cu(111) surface. *Chemical Communications* 47, 12134–12136 (2011).
- Lepper, M., Köbl, J., Zhang, L., Meusel, M., Hölzel, H., Lungerich, D., Jux, N., de Siervo, A., Meyer, B., Steinrück, H.-P. & Marbach, H. Controlling the Self-Metalation Rate of Tetraphenylporphyrins on Cu(111) via Cyano Functionalization. *Angewandte Chemie International Edition* 57, 10074–10079 (2018).
- Rojas, G., Chen, X., Bravo, C., Kim, J.-H., Kim, J.-S., Xiao, J., Dowben, P. A., Gao, Y., Zeng, X. C., Choe, W. & Enders, A. Self-Assembly and Properties of Nonmetalated Tetraphenyl-Porphyrin on Metal Substrates. *The Journal of Physical Chemistry C* 114, 9408–9415 (2010).
- 81. Yokoyama, T., Yokoyama, S., Kamikado, T., Okuno, Y. & Mashiko, S. Selective assembly on a surface of supramolecular aggregates with controlled size and shape. *Nature* **413**, 619–621 (2001).
- 82. Yuan, Y. & Zhu, G. Porous Aromatic Frameworks as a Platform for Multifunctional Applications. *ACS Central Science* **5**, 409–418 (2019).
- 83. Das, S., Heasman, P., Ben, T. & Qiu, S. Porous Organic Materials: Strategic Design and Structure–Function Correlation. *Chemical Reviews* **117**, 1515–1563 (2017).

- 84. Ibach, H. & Lüth, H. em Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science 51–82 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009).
- 85. Kittel, C. Introduction to Solid State Physics 8^a ed. (Wiley, 2004).
- 86. em. Density Functional Theory 1-33 (John Wiley Sons, Ltd, 2009).
- 87. em. Density Functional Theory 35-48 (John Wiley Sons, Ltd, 2009).
- Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865–3868 (18 out. de 1996).
- 89. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. & Krieg, H. A Consistent and Accurate ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *J. Chem. Phys* **132**, 154104 (2010).
- 90. Kresse, G. & Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **59**, 1758–1775 (3 jan. de 1999).
- 91. Mortensen, J. J., Hansen, L. B. & Jacobsen, K. W. Real-Space Grid Implementation of the Projector Augmented Wave Method. *Phys. Rev. B* **71**, 035109 (3 jan. de 2005).
- 92. Enkovaara, J. *et al.* Electronic Structure Calculations with GPAW: a Real-Space Implementation of the Projector Augmented-Wave Method. *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 253202 (jun. de 2010).
- Larsen, A. H., Vanin, M., Mortensen, J. J., Thygesen, K. S. & Jacobsen, K. W. Localized Atomic Basis Set in the Projector Augmented Wave Method. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 80, 195112 (19 nov. de 2009).
- 94. Tersoff, J. & Hamann, D. R. Theory of the Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. B* **31**, 805–813 (2 jan. de 1985).
- 95. Larsen, A. H. *et al.* The Atomic Simulation Environment—a Python Library for Working with Atoms. *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 273002 (jun. de 2017).

Apêndice A Cálculos DFT

A Teoria do Funcional da Densidade (*Density functional theory* (DFT)) é um método númerico usado para descrever a estrutura eletrônica de átomos e moléculas. Hohenberg e Kohn demonstraram o teorema que relaciona o estado fundamental de um sistema de muitos corpos e com uma dada interação entre as partículas, com um funcional único da densidade eletrônica [86, 87]. Este teorema então mostra que através da densidade eletrônica de um sistema complicado podemos determinar a energia do seu estado fundamental. Em um segundo teorema, Hohenberg e Kohn mostram que a densidade eletrônica que minimiza a energia do funcional é a densidade que corresponde à solução da equação de Schroedinger [87]. Portanto, se a forma do funcional é conhecido, podemos variar a densidade eletrônica de forma a minimizar a energia do funcional e com isso definindo um modelo para encontrar a densidade eletrônica que melhor descreve o sistema.

Neste estudo, os cálculos de DFT são uma ferramenta importante para descrever a geometria molecular, definindo a conformação do seu estado fundamental. Outro aspecto relevante é a possibilidade de definir de forma precisa as barreiras de energia envolvidas nas reações que ocorrem sobre a superfície. Desta forma, podemos definir os produtos das reações ocorridas sobre as superfícies através da comparação direta com os resultados experimentais. Todos os cálculos apresentados neste estudo foram realizados pelos nossos colaboradores Prof. Dr. Alejandro Pérez Paz da United Arab Emirates University (UAEU) e Prof. Dr. Duncan John Mowbray da Yachay Tech University (Equador).

Neste projeto, todos os cálculos usaram o funcional de correlação de troca PBE [88]. Também foram incluídas correções de van der Waals através do método semiempírico D3 de Grimme [89]. Todos os cálculos foram realizados dentro do método PAW (*projector-augmented wave*) [90] como implementado no código GPAW (versão 1.4.0) [91, 92]. Foi usado o modo de combinação linear dos orbitais atômicos (LCAO) [93] com um conjunto de bases ζ - duplo polarizadas em todos os átomos. As otimizações estruturais dos adsorbatos foram realizadas até que as forças iônicas ficassem abaixo de 0.025 eV/Å. Por fim, todas as simulações de STM foram realizadas dentro da aproximação de Tersoff-Hamann [94] no modo corrente constante, conforme implementado no código ASE [95], para visualizar a densidade eletrônica local de estados com energia de 1.358 eV abaixo do nível de Fermi.

Apêndice B Lista de Publicações

- I Juan Carlos Moreno-López, Duncan John Mowbray, Alejandro Pérez Paz, Rodrigo Cezar de Campos Ferreira, Alisson Ceccatto dos Santos, Paola Ayala, and Abner de Siervo. Roles of Precursor Conformation and Adatoms in Ullmann Coupling: An Inverted Porphyrin on Cu(111). Chemistry of Materials 31, 3009–3017 (2019).
- II Alisson Ceccatto dos Santos*, Rodrigo Cezar de Campos Ferreira*, Juan Carlos Moreno-López, Lucas Barreto, Michael Lepper, Richard Landers, Hans-Peter Steinrück, Hubertus Marbach, and Abner de Siervo. Cyano-Functionalized Porphyrins on Cu(111) from One-Dimensional Wires to Two-Dimensional Molecular Frameworks: On the Role of Co-Deposited Metal Atoms. Chemistry of Materials 32, 2114–2122 (2020). *Primeiros coautores.
- III Nataly Herrera-Reinoza, Alisson Ceccatto dos Santos, Luis Henrique de Lima, Richard Landers, and Abner de Siervo. Atomically Precise Bottom-Up Synthesis of h-BNC: Graphene Doped with h-BN Nanoclusters. Chemistry of Materials 33(8), 2871-2882 (2021).
- IV Alisson Ceccatto dos Santos, Nataly Herrera-Reinoza, Alejandro Pérez Paz, Duncan John Mowbray, Abner de Siervo. Reassessing the adsorption behavior and on-surface reactivity of a brominated porphyrin on Cu(111). The Journal of Physical Chemistry C 125(31), 17164-17173 (2021).