TÍTULO: DESAFIOS E PERSPECTIVAS PRESENTES NA ARQUITETURA DE MAGNETOS DE UMA MOLÉCULA A PARTIR DA TÉCNICA DE LANGMUIR-BLODGETT

CATEGORIA: CONCLUÍDO

ÁREA: CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

SUBÁREA: QUÍMICA

INSTITUIÇÃO: FACULDADE DE TECNOLOGIA DE MAUÁ

AUTOR(ES): BRUNO CAETANO SILVEIRA

ORIENTADOR(ES): RONDES FERREIRA DA SILVA

1. RESUMO

Este trabalho apresenta um modo de visão de como a técnica de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB) vindo de uma confecção do século XVIII, pode ser aplicada na área de nanociência, especificamente na estruturação com alta capacidade de arquitetura molecular formando filmes com camadas de espessuras de uma única molécula. A simplicidade envolvida no método de obtenção de nanoestruturas a partir da técnica LB confronta com a diversidade de interações possíveis de serem obtidas. A utilização e aperfeiçoamento desta técnica são campos promissores para a engenharia de materiais. Neste âmbito, muitos desafios precisam ser transpostos, como por exemplo, a obtenção de magnetos de uma molécula (*Single Molecule Magnet* - SMM) a partir da deposição sobre matrizes poliméricas. Por outro lado, a investigação de todos os parâmetros físicos e químicos envolvidos na obtenção de nanofilmes e suas características precisam ser mais exploradas e elucidadas.

O caráter visionário e promissor agregado ao baixo custo operacional que a técnica de LB apresenta, portanto, tem instigado uma área totalmente futurística, inovadora e de impacto tanto na ciência quanto na tecnologia de materiais. Atualmente os esforços da comunidade científica estão concentrados no emprego desta técnica na arquitetura de sistemas híbridos, tais como biosensores, veículos de liberação controlada de drogas, bem como na spintrônica molecular. A abordagem deste trabalho será concentrada nas características, desafios e perspectivas da obtenção de SMM a partir da técnica de Langmuir-Blodgett.

2. INTRODUÇÃO

A confecção de filmes finos vem sendo desenvolvida desde meados da década de 1770 com as pesquisas de Benjamin Franklin em filmes de óleo espalhados sobre a superfície da água, para os quais a espessura era de aproximadamente 100 moléculas. [1] Posteriormente, aproximadamente um século depois, outros pesquisadores obtiveram filmes finos pela contenção de barreiras móveis, foi o primeiro trabalho publicado na revista *Nature* por Lord Rayleigh. Porém a elucidação das interações envolvidas na estruturação molecular só foram comprovadas por Irving Langmuir (1881-1957) na década de 1910. Irving Langmuir

desenvolveu as bases para elucidação dos fenômenos superficiais relacionados à formação de filmes finos em superfícies aquosas, trabalho este que foi contemplado em 1932 com o prêmio Nobel de Química pelos avanços da área.[1]

A técnica de Langmuir possibilita a caracterização de filmes estáveis onde a partir deste pode-se originar filmes de Langmuir-Blodgett, os quais são caracterizados por ter espessura extremamente fina e controlada (no caso de moléculas ideais chegando a uma molécula de espessura por camada - SMM), sendo uma técnica muito utilizada pelo fato de não ser necessária a troca de ligantes no composto.

Um dos caminhos para a aplicação de materiais magnéticos moleculares é a organização destes em superfície. A evolução recente de técnicas de caracterização de superfícies beneficiou enormemente a capacidade de pesquisadores em estudar interações no nível molecular nestes filmes. A técnica de Langmuir-Blodgett se destaca devido à capacidade de obter uma grande diversidade de dispositivos funcionais a partir da variação de parâmetros físico-químicos a baixo custo.

3. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho consiste em correlacionar os resultados já obtidos na literatura sobre a técnica Langmuir-Blodgett na arquitetura monomolecular de nano estruturação de filmes para aplicabilidade na spintrônica, com as vantagens, desvantagens, desafios e perspectivas futuras.

4. METODOLOGIA

Análises comparativas serão realizadas a partir de levantamento bibliográfico em revistas de referência internacional, sobre todas as características físico-químicas, estruturais e de sustentabilidade. Os resultados obtidos serão confrontados/dispostos em gráficos e tabelas com o auxílio do software MINITAB.

5. DESENVOLVIMENTO

5.1 TÉCNICA DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT (LB)

Um filme de Langmuir pode ser descrito, de um modo geral, como sendo uma camada fina de material anfifílico (molécula com uma parte polar e outra apolar) depositado na interface entre um líquido (subfase) e o ar. Geralmente essa subfase é constituída de água. Uma pequena quantidade de solução do composto em solvente volátil e apolar é espalhada sobre a superfície da subfase contida em um recipiente para formação do filme de Langmuir, onde esse recipiente é conhecido por cuba de Langmuir e é confeccionado com material inerte. (figura 1). [1,3]

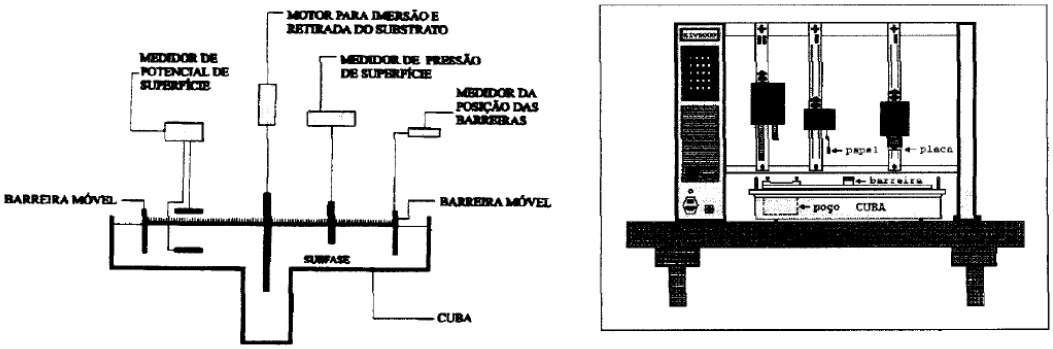

Figura 1. Esquema geral da cuba de Langmuir.

Cubas de Langmuir possuem barreiras móveis com controle da posição e velocidade de compressão, também é constituída de medidores de pressão e potencial de superfície. Define-se pressão de superfície (π) como a diferença da tensão superficial entre uma subfase com água pura (γ_0) e uma subfase com água e o filme (γ), ou seja, $\pi = \gamma_0 - \gamma$.[1,3] Comumente medem-se as tensões superficiais pelo método de Wilhelmy. Entretanto esta pressão pode ser obtida também através da força por unidade de comprimento sobre uma barreira fixa, ou eletrobalança. A pressão mínima medida é zero e a máxima pode se aproximar da tensão superficial da água, sendo algo em torno de 73 mN/m (água pura a 25°C). [1]

A não compressão do filme faz com que este se assemelhe a um gás bidimensional, devido suas moléculas estarem dispersas e não interagirem entre si, denominando-se como fase gasosa. Logo em seguida aplica-se uma compressão adicional, onde a área por molécula é diminuída forçando um arranjo regular destas moléculas, formando a fase liquido-condensada, e posteriormente se o filme é

comprimido atinge-se a desestruturação da monocamada, conhecida por colapso. Podemos relacionar as regiões da isoterma, ou seja, a curva de pressão de superfície (π) versus área ocupada pelo filme (medida em $Å^2$/molécula), com as fases do filme. Essa relação entre a isoterma de pressão e as fases do filme é ilustrada na figura 2, onde o ácido esteárico foi utilizado como exemplo. [1]

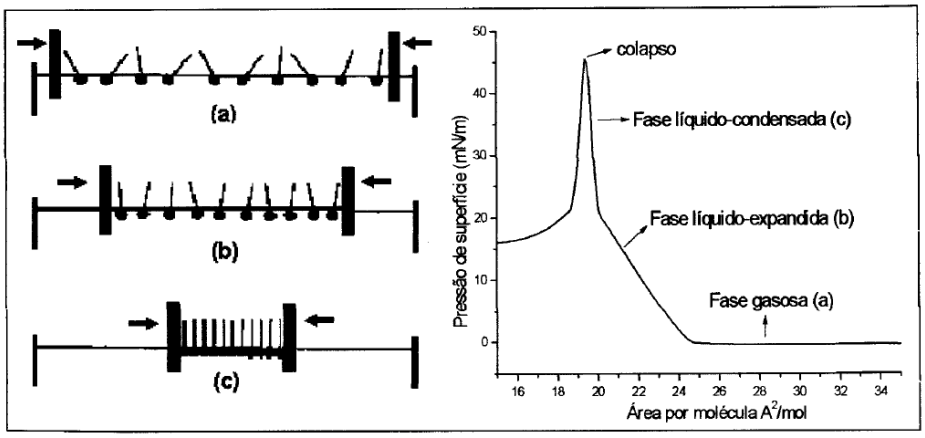

Figura 2. Isoterma de π x A para o ácido esteárico, e ilustração da estruturação das moléculas no filme durante os diferentes estágios de compressão. (●)=cabeça hidrofílica e (|)= cauda hidrofóbica.

Devido à presença de dipolos elétricos permanentes do material que compõe o filme, ou da bicamada formada na interface filme/água, podemos medir o potencial de superfície (ΔV).[4] sendo este definido como a diferença de potencial entre uma superfície aquosa com filme e uma superfície sem monocamada. O potencial pode ser medido por uma prova de Kelvin (método do capacitor vibrante), método o qual uma das placas do capacitor vibra acima da superfície da água e a outra é a própria superfície da água. Podemos relacionar os potenciais medidos com os momentos dipolo das moléculas do filme por modelos teóricos como o de Demchak e Fort (DF), no qual o filme é tratado como um capacitor de três camadas, cada qual com um momento de dipolo efetivo e uma constante dielétrica local. [1]

Análises quantitativas dessas isotermas são feitas para casos de moléculas simples como ácidos graxos.

Fatores como pH, ligações químicas, velocidade com que as moléculas são comprimidas, podem alterar o empacotamento das moléculas. No caso da compressão, essa velocidade interfere no tempo para as moléculas se reorganizarem na superfície da água e formar o melhor empacotamento. Obtêm-se as chamadas curvas de histerese, através de ciclos de compressão e

descompressão das moléculas, onde é primordial que não ocorra o colapso do filme. Observando-se a área por molécula de um filme comprimido a uma dada pressão, encontram-se os pontos de estabilidade dos filmes, estes estão geralmente na fase liquido-expandida, e são observados em função do tempo, pois filmes estáveis mostram apenas pequenas variações na área ao longo do tempo.[1]

Os primeiros trabalhos realizados na transferência dos filmes monomoleculares da superfície da água, para a superfície de lâminas sólidas, foram feitos por Katherine Blodgett (1898-1979), na década de 1930, em colaboração com Irving Langmuir. Os quais são conhecidos por filmes de Langmuir-Blodgett (LB). [1]

Necessita-se que filmes de Langmuir sejam estáveis para que se possa originar a deposição no substrato sólido, formando filmes LB através da imersão/emersão em movimentos perpendiculares em relação à superfície da água. São caracterizados por ter espessura extremamente fina e controlada, por poderem chegar à espessura de uma única molécula e por possuírem um característico empacotamento e orientação das moléculas do material. [1]

Diversas técnicas são empregadas para a caracterização dos filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett, além das isotermas de pressão e potencial de superfície. Podemos citar a espectroscopia UV-Vis (“in situ” para o filme de Langmuir), microscopia no ângulo de Brewster (BAM), difração de raios X em ângulo rasante (GIXD), espectroscopia de Absorção-Reflexão de Infravermelho (FT-IRRAS) e Microscopia de Fluorescência. [1,3] GIXD, FT-IRRAS e Microscopia de Fluorescência, além de espalhamento de Raman, Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), também são técnicas utilizadas. [1]

Apesar de os polímeros não serem moléculas idealmente anfifílicas, o estudo de filmes de Langmuir poliméricos também é possível. Técnicas de caracterização vêm evoluindo constantemente, beneficiando enormemente a capacidade de pesquisadores em estudar estas interações no nível molecular nestes filmes. [3]

5.2 COMPOSTOS MAGNÉTICOS MOLECULARES

A interdisciplinaridade é característica no magnetismo molecular. Esta é uma área de pesquisa relativamente nova que pode ser considerada uma evolução da

magnetoquímica.[2] São amplas as possibilidades de atuação neste assunto e pesquisadores de diversas especialidades trabalham cada vez mais conjuntamente. Sínteses orgânica e inorgânica, técnicas de caracterização magnética, difração de raios-x, eletroquímica e espectroscopias diversas, entre outras técnicas são envolvidas nessa interação. Sendo um dos objetivos a compreensão da origem das propriedades magnéticas, esta é uma área que apresenta grandes desafios na busca por possibilidades de fazer correlações magneto-estruturais dentro de pesquisas que utilizam cálculos de simulação de dados experimentais até cálculos mais elaborados de modelagem molecular e energia dos sistemas. [2]

A interdisciplinaridade vem possibilitando descobertas e o entendimento de fenômenos fundamentais para aplicações na área quântica, o tunelamento quântico da magnetização, coerência e emaranhamento quântico, são exemplos disso. Para aplicações tecnológicas devido aos materiais moleculares apresentarem sinergia em propriedades magnéticas, condutoras e ópticas, estes se tornam interessantes para tais aplicações. [2]

5.2.1 Magnetos de uma molécula

Nos últimos anos sistemas que tem despertado especial interesse são os magnetos de uma molécula (*Single Molecule Magnet* - SMM).[2]

A distancia na interação de spins dos portadores que essas moléculas possuem, determinam a interação magnética entre estas, sendo que a interação magnética é desprezível quando spins se encontram distantes. São responsáveis por um ordenamento a baixas temperaturas, as interações intramoleculares, pois estas resultam em um spin total alto e um comportamento compatível a uma partícula magnética nanoscópica, ou seja, comportam-se como um verdadeiro nanomagneto molecular.[2]

Grandes avanços no processo de miniaturização dos elementos de memória magnética são devidos à possibilidade de se estocar informações em escala molecular, uma vez que exibem ciclos de histerese como observados em magnetos clássicos. Onde o ordenamento destas moléculas na rede cristalina resultando em nanomagnetos idênticos e iso-orientados, permitiram desvendar seu comportamento a partir de medidas em monocristais macroscópicos.

Suas propriedades magnéticas únicas como a relaxação lenta da magnetização e efeitos quânticos mesoscópicos, como o tunelamento quântico da magnetização também são motivos de interesse de pesquisadores.

Pode-se citar o uso de blocos de construção pré-formados, a utilização de polioxometalatos, síntese solvotérmica, agregação redutiva e efeito *template*, como as metodologias de síntese mais utilizadas para a obtenção de SMM.

5.3 ORGANIZAÇÃO DE MAGNETOS DE UMA MOLÉCULA EM SUPERFÍCIES

A organização em superfície é um dos caminhos para a aplicação de materiais magnéticos moleculares. Neste caso a deposição em superfície pré-funcionalizada de Au(111), a estruturação em superfícies poliméricas e filmes de Langmuir-Blodgett são as principais metodologias utilizadas para a deposição.

A obtenção de materiais com sinergia de propriedades magnéticas, reológicas, elétricas e/ou mecânicas ocorre através da deposição de SMM em matrizes poliméricas. Um fator importante para a obtenção de novos materiais visando o desenvolvimento de dispositivos é a questão de estas moléculas mostrarem preferencia para sua orientação na superfície frente à aplicação de um campo magnético. [2]

O fato de não ser necessária a troca de ligantes no composto na técnica de LB para a fabricação de filmes organizados contendo SMM vem difundindo sua utilização, podendo ser característica fundamental para a manutenção de propriedades magnéticas.

Por exemplo, através de uma pesquisa realizada por Larinova e outros pesquisadores para obter copolímeros híbridos e filmes poliméricos dopados, utilizando na preparação do filme os magnetos de uma molécula Mn12Ac - $Mn_{12}O_{12}(CH_3CO_2)_{16}(H_2O)_4$[5] e o Mn12Bz -$Mn_{12}O_{12}(O_2CC_6H_5)_{16}(H_2O)_4$, sendo o substrato o ácido docosanoico ($C_{22}H_{44}O_2$), descobriu-se que em baixas concentrações, agregados moleculares isolados ou monocamadas parciais eram obtidos, enquanto que em concentrações mais elevadas, estruturas lamelares foram favorecidas. Esse estudo magnético revelou uma orientação preferencial dos agregados moleculares nas monocamadas e relaxação lenta da magnetização. [2]

Devido à observação de que os materiais formados através da organização de SMM em superfícies não conservam as propriedades magnéticas dos compostos de origem, isso nos traz grandes desafios, e vencer essas dificuldades observadas tem motivado pesquisadores para o estudo da síntese de novos SMM, visando estabilidade nos compostos após a deposição, e o desenvolvimento de novas metodologias para organização destes em superfície. [2]

6. RESULTADOS

A organização de SMM em superfícies ainda é um desafio, pois na maioria dos casos, se observou que os materiais formados não conservam as propriedades magnéticas dos compostos de origem, sendo também grande atrativo a questão destes materiais moleculares poderem apresentar sinergia entre propriedades magnéticas, condutoras e ópticas, o que é interessante para aplicações tecnológicas. Desta forma, a técnica Langmuir-Blodgett se mostra promissora pois além de ser uma técnica relativamente simples e de baixo custo, permite obter diferentes estruturas devido a variações em parâmetros físico-químicos durante a síntese. A obtenção de SMM é de grande interesse da comunidade científica e tecnológica, pois representaria um grande avanço no processo de miniaturização dos elementos de memória magnética devido à possibilidade de se estocar informações em escala molecular.

Através da deposição de SMM em matrizes poliméricas é possível a obtenção de materiais com sinergia de propriedades magnéticas, reológicas, elétricas e/ou mecânicas. Interações intramoleculares em SMM são responsáveis por um ordenamento a baixas temperaturas, que resulta em um spin total alto e um comportamento semelhante a uma partícula magnética nanoscópica, comportando-se como um verdadeiro nanomagneto molecular.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Segundo Bogani, L; e Wernsdorfer, W. (2008), citado por Maria G.F.Vaz (2010) “Uma perspectiva de aplicação de SMM é na área emergente chamada de spintrônica. Esta é baseada em fenômenos de transporte de carga (corrente elétrica)

junto com a manipulação do grau de liberdade de spin em dispositivos eletrônicos contendo uma ou mais moléculas.”

“Sistemas desta classe exploram o fato da corrente elétrica ser composta por duas componentes transportadoras: *spin-up* e *spin-down*, que transmitem informações codificadas e interagem diferentemente, dependendo do estado de magnetização, com o meio em que passam. Compostos da classe dos SMM são particularmente interessantes para a utilização nesta área, devido ao alto valor de spin das moléculas.” (G. F. Vaz, Maria, 2010, p.1761).

8. FONTES CONSULTADAS

[1] Pavinatto, Felippe J. Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de Azopolímeros com controle do tamanho da cadeia e posições dos Cromóforos, Dissertação para titulo de mestre – Universidade de São Paulo, 2006.

[2] Vaz, Maria G. F. Compostos Magnéticos moleculares – O Desenvolvimento de Novos Materiais Magnéticos Nanoestruturados - Quim. Nova, Vol. 33, No. 8, 1756-1764, 2010 – Revisão

[3] Ferreira, M., Caetano, W., Itri, R., Tabak, M., and Oliveira Jr., O.N. – Química Nova, 28, 502-510, 2005

[4] Barreira, Sérgio V. Pires, Superfícies Funcionalizadas: Preparação, Caracterização por espectroscopia vibracional, propriedades e aplicações, Dissertação para doutoramento - Faculdade de Ciências do Porto, 2004

[5] Vera, Elena B. Structuration and Integration of Magnetic Molecules na Nanoparticles on Surfaces and Devices by Direct-write AFM Lithography- Universitat Autonoma de Barcelona, 2011