



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física
Departamento de Física

Alberto José Moreira Rocha

Influência da morfologia no comportamento magnético em aglomerado de CoTPP

UFSCar - São Carlos/SP
2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física
Departamento de Física

Alberto José Moreira Rocha

Influência da morfologia no comportamento magnético em aglomerado de CoTPP

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências com ênfase em Física.

Orientador: Prof. Dr. Adilson J. A. de Oliveira

Co-orientador: Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza

Rocha, Alberto José Moreira

Influência da morfologia no comportamento magnético em aglomerado de CoTPP / Alberto José Moreira Rocha -- 2022. 107f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos
Orientador (a): Adilson Jesus Aparecido de Oliveira
Banca Examinadora: Ernesto Chaves Pereira de Souza, Paulo Noronha Lisboa Filho, José Varalda, Alexandre José Gualdi, Ariano de Giovanni Rodrigues
Bibliografia

1. CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA. 2. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA. 3. SUPERPARAMAGNETISMO. I. Rocha, Alberto José Moreira. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Ronildo Santos Prado - CRB/8 7325

Dedico aos meus parentes e à minha família.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao professor Dr. Adilson J. A. de Oliveira pelo grandioso espírito humano, o qual conduz seus orientandos e que nesses anos como seu aluno de doutorado aprendi ser fundamental para um bom desenvolvimento da pesquisa;

Agradeço aos colegas e amigos do doutoramento: Leonardo, Lázaro, que sempre estiveram dispostos a ajudar nos dias difíceis do trabalho acadêmico;

Agradeço ao professor Dr. Ernesto C. Pereira por sempre manter as portas abertas do LIEC e de sua sala para o desenrolar da pesquisa;

Aos múltiplos amigos que fiz em São Carlos, pois foi uma valiosa experiência aprender sobre as artes das outras ciências com esses amigos como Leonardo Monteiro e Maurílio, ambos do curso de Sociologia, além dos amigos da Química, quase sempre dispostos a ajudar no caminhar do trabalho como: Moisés, Magno;

Agradeço ainda ao grande cara Ciro, hoje Doutor. Sou bastante grato a ele porque no início do aprendizado sobre porfirina indicou caminhos e ideias que foram fundamentais para uma caminhada, digamos, prolongada;

Agradeço a Carol da Química Orgânica pela produção das metaloporfirinas e ao seu orientador, o professor Dr. Kleber. Este que, em alguns momentos, foi muito solícito a discutir sobre as condições de depósito das metaloporfirinas;

Agradeço a outros amigos do GSM pelo dia-dia como o professor Gualdi, a Helena, o Rafael, Marlon, Danuza, Khorvary, Paschoto, Ítalo, Elija e outros que, embora tenha tido pouco contato, aproveitei bastante para interagir e conhecer um pouco de sua cultura tal como o Gilbert e o Andreas.

Agradeço aos familiares, pai (Luzeldimiro), mãe (Rita de Cassia) e irmãos (Agberto, Adriano, Alexandre e Alex), que embora não façam ideia do que passamos para conquistarmos nosso espaço dentro da academia e, portanto, dos valores essenciais para (re)construção da sociedade, sempre estiveram torcendo por mim.

À parentes como minhas primas Meire, Luci e Leide que sempre me acompanharam como verdadeiras irmãs. A outros parentes e amigos que sempre torceram para o meu sucesso como o Marcelo e a Elda;

Agradeço também a Yasmin pelos feedbacks e toda a amizade em dias difíceis para mim em São Paulo.

Agradeço a paciência da minha esposa Talita Luna, o qual tenho muito a me orgulhar. Lembrou-me nos dias de agrura que a tese significava representatividade e, portanto, de suma importância conquistá-la. Eu a amo na mesma ordem de grandeza que amo a Física. Os meus agradecimentos também seguem para minha filha, que mesmo sem entender, me pôs ânimo e todo o impulso para continuar em frente e não desistir;

Agradeço ao GSM (Grupo de Supercondutividade e Magnetismo) pela sala para tratamento e análise de dados dos experimentos e pela viabilidade de algumas medidas nas dependências de seus laboratórios;

Grato também pelo CMDF (Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais) por todo o aparato tecnológico disponibilizado para eu desenvolver a pesquisa;

Agradeço aos membros da banca por se disporem a avaliação da tese;

E por fim, agradeço a CAPES pelo apoio financeiro, bem como, à FAPESP e ao CNPq;

“Deus fez o volume, mas a superfície foi inventada pelo Diabo.”

Wolfgang Pauli

Lista de Tabelas

Tabela 1 Fatores de desmagnetização para diferentes geometrias (Forma) e configurações (direção) de magnetização.....	27
Tabela 2 Concentração de CoTPP em CH ₂ Cl ₂ ou C ₇ H ₈ , N° de depósitos e Código da amostra.....	51
Tabela 3 média das espessuras dos respectivos formatos das amostras 2, 20 e 50d.	61
Tabela 4 Molécula de CoTPP e H ₂ DBuPP com os respectivos Varreduras de Microscopia Ótica e Eletrônica. A H ₂ DBuPP, sua imagem ótica e micrografia foi retirada da referência [137]	63
Tabela 5:Assinatura dos alguns modos da CoTPP sólido. Retirado da referência [69]	70
Tabela 6 Parâmetros obtidos do ajuste Brillouin modificado	78
Tabela 7 Comparação entre momentos efetivos calculados pelos ajustes de Langevin(1) e Brillouin (2)	79
Tabela 8 Parâmetro do fit Curie-Weiss: constante de Curie C, parâmetro temperatura de Curie θ , e χ_0 das amostras CoTPP/D.....	82
Tabela 9 Dados do fit por tangente hiperbólico e subtração diamagnética. Magnetização de Saturação; Momento efetivo da amostra CoTPP/T	84
Tabela 10 Parâmetros de fit Curie-Weiss: constante de Curie C, parâmetro indicador da transição de fase θ , suscetibilidade fixa (de Pauli) χ_0 da amostra CoTPP/T	87

Lista de Figuras

Figura 1 Molécula de CoTPP. Em a) a figura da estrutura molecular da CoTPP, em b) a visão tridimensional, indicando inclusive a rotação do substituinte fenil. Figura adaptada da ref [2]	17
Figura 2 Molécula de CoTPP. Visão tridimensional da estrutura molecular da CoTPP representada no lado direito com ângulo ρ , referente a base da porfirina, θ e φ , indicando, respectivamente, a torção do grupo fenil e sua rotação Figura retirada da referência [3]19	
<i>Figura 3: Efeito trans e efeito trans de superfície</i>	20
Figura 4 representação clássica de um sistema paramagnético e diamagnético	28
Figura 5 Representação quântica de um sistema paramagnético em (a) e diamagnético em (b).....	28
Figura 6: Ilustração dos três tipos de θ	35
Figura 7 Representação da curva de suscetibilidade em função da temperatura T com comportamento da lei de Curie-Weiss (em Laranja) e Curie (em vermelho).	36
Figura 8:Poço de potencial duplo em uma dimensão para representar a dinâmica de momentos magnéticos no estado bloqueado/desbloqueado. Modificado de [101].....	37
Figura 9: Ordem (a) ferromagnética e, em (b) antiferromagnética. Modificado de [116]41	
<i>Figura 10:Curva de histerese. Nos pontos em "M_H/M" o estado final/inicial que representam a magnetização de saturação. Nos pontos "M_r" a magnetização de remanência e, nos "H_c", o campo coercivo. A linha interna "f" da curva é conhecida como curva virgem. Modificada de [84][110].</i>	42
<i>Figura 11 ilustração da curva de Magnetização reduzida em função da temperatura reduzida de três metais de transição, Fe, Co, Ni (Modificado de [83][84][120])</i>	43
Figura 12 Representação da ligação covalente. Cada pico representa um orbital. Se ligante, os dois picos estão para cima. Se anti-ligante, um pico está para cima e o outro para baixo. As setas são os estados up (para cima) e down (para baixo) de spin. Modificada da referência [73].....	44
Figura 13 Espectro Raman indicando picos referentes ao espalhamento de luz. Da esquerda para direita, espalhamento Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes	45
Figura 14 GEOR (Grupo de Espectroscopia Ótica e Espalhamento Raman), 2019....	47
Figura 15 a) depósito da solução com CoTPP sobre substrato de SiO ₂ ; em (b) o processo de evaporação do solvente e em (c) amostra finalizada.	51
Figura 16: Esquema de representação da técnica LbL. As setas vermelhas indicam a direção e o sentido do substrato. A seta preta é o movimento do jato de ar de N ₂	52
<i>Figura 17 Em (a) o magnetômetro MPMS3 e em (b) o circuito primário (na região de criogenia) e o circuito secundário. Reproduzida e modificada [134][135].</i>	53
Figura 18 Análise termogravimétrica do pó de CoTPP.....	56
Figura 19 Em (a) a micrografia da amostra 2d mostrando o formato esferoide de aglomerado de CoTPP. Em (b) a distribuição log-normal indicando o tamanho dos aglomerados $D=0,64\pm 0,01 \mu\text{m}$. Em (c), a micrografia com menor magnificação de (a) na região do círculo verde e mostrando o formato de fios no canto inferior esquerdo. Em (d) a distribuição log-normal indicando o tamanho (espessura) dos fios iguais a $D = 1,47 \pm 0,15 \mu\text{m}$	57
<i>Figura 20:Em (a) a micrografia da CoTPP/D com 20d e morfologia de fio. Em (b), o histograma desta fase (indicado em μm) mostra a espessura do fio igual a $D=1,36 \pm 0,03$ e $w = 0,2 \pm 0,03$.</i>	58
<i>Figura 21:A micrografia em (a) mostra a imagem da amostra 50d e em (b) o tamanho médio da espessura dos filetes mostrados na micrografia obtido via distribuição log-normal.</i> 58	

<i>Figura 22:Em (a) a amostra de filme de CoTPP/T. Em (b), uma menor magnificação.</i>	59
<i>Figura 23:Micrografia para indicar o formato paralelepípedo dos filetes e reforçado pelas coordenadas em x e y, respectivamente em vermelho e amarelo.</i>	60
<i>Figura 24 MEV de CoTPP preparado por: (a) spin-coating, (b) Evaporação a vácuo e, (c) GDS- Sublimação por descarga luminosa. Modificada da referência [136].</i>	61
<i>Figura 25 Micrografia AFM. Em (a) e (b) a morfologia de nanobastões de aglomerados de CoTPP; Em (c) e (d) a mesma morfologia mas para os H₂TPP. Modificada da referência [137]</i>	62
<i>Figura 26 Espectro de absorção em função da energia em eletron-Volt (eV). No inset, a região ampliada da banda Q e do lado direito da banda principal (banda de Soret) a estrutura</i>	64
<i>Figura 27 Em (a) os grupos fenis de duas moléculas estão ordenados paralelos; Em (b) o fenil está perpendicular a outro. Retirada da referência [144]</i>	66
<i>Figura 28 Em (a) região destacada para delimitar o novo modo em 1107 cm⁻¹; Em (b), delimitada entre 480 e 580 cm⁻¹ para indicar modos relacionados ao Si(521cm⁻¹).</i>	69
<i>Figura 29 :Espectro Raman comparativo entre a amostra 2d e 50d. Em (a) um recorte do espectro na região entre 1400 e 1620 cm⁻¹; em (b) a região delimitada para destacar o não surgimento do modo novo (1107 cm⁻¹) na amostra com 50d.</i>	71
<i>Figura 30:Espectro Raman da amostra (em vermelho) 50 e 80d (em violeta).</i>	72
<i>Figura 31:Em (a) Vista frontal da rede de CoTPP; Em (b), vista lateral da rede de CoTPP. Modificado de [44]</i>	73
<i>Figura 32: curva de Magnetização em função do campo magnético aplicado apenas no substrato de SiO₂, indicando o comportamento diamagnético ($\chi < 0$).</i>	75
<i>Figura 33 Curva de Magnetização em função do campo magnético aplicado do pó de CoTPP realizada na temperatura de 5 K.</i>	76
<i>Figura 34 Magnetização em função do campo magnético aplicado para as amostras 2d (a), 20d (b), 50d (c) e 80d (d) na temperatura de 5 K.</i>	77
<i>Figura 35 Curva MxH das amostras de 2, 20, 50 e 80d com inserte da região de baixo campo indicando que apenas a amostra 2d tem histerese</i>	79
<i>Figura 36 Curva ZFC/FC da Suscetibilidade em função da temperatura com ajuste da lei Curie-Weiss na curva FC em todas as figuras de (a) à (f);</i>	81
<i>Figura 37 Curvas experimentais de MxH de (a) à (d) com fit e curva da comparação entre os momentos efetivo.</i>	83
<i>Figura 38 Curvas experimentais de MxH das amostras de filme de 2, 20, 50 e 80d juntamente ao pó de CoTPP. Reparar no inserte a ausência de histerese nas curvas, inclusive a do pó de CoTPP.</i>	85
<i>Figura 39 Curvas experimentais de χ versus T. Em (a) e (b) as medidas em 1 e 0,5 kOe de 20; Em (c) e (d), as medidas em 0,5 e 1kOe de 50d e; Em (e), a medida em 0,5 kOe de 80d.</i>	86
<i>Figura 40:Ferrimagnetismo. Modificado de [116].</i>	92

Sumário

RESUMO	13
Introdução	14
Capítulo 1 – O estado da arte	17
Capítulo 2 – Fundamentos teóricos.....	23
2.1 – Momento magnético	23
2.2 – A descrição quântica do momento magnético	24
2.3 – Magnetização M , campo magnético H e indução magnética B	26
2.4. – Diamagnetismo e paramagnetismo	27
2.4.1. – Diamagnetismo	29
2.4.2 – Paramagnetismo	30
2.5 – Teoria do Campo molecular	34
2.6 – Superparamagnetismo	36
2.7 – Fundamentos de ferromagnetismo e antiferromagnetismo	38
2.7.1 – Origem da interação de troca	39
2.7.2 – Remanência e campo coercivo.....	41
2.8 - Organometálicos ferromagnéticos.....	43
2.9. Espectroscopia Raman	44
2.10. Espectroscopia UV-Vis.....	47
Capítulo 3 - Procedimento Experimental.....	49
3.1. Amostras	49
3.1.1. Reagentes utilizados	49
3.1.2. Síntese da tetrafenil porfirina (TPP).....	49
3.1.3. Síntese da Co(II)TPP	49
3.1.4. Protocolo de limpeza e tratamento da superfície de SiO_2	50
3.1.5. Preparo da solução de CoTPP e Deposição.....	50
3.2. Técnicas experimentais.....	52
3.2.1. Caracterizações Magnéticas	52
3.2.1.1. Medidas de magnetização em função do campo magnético ($M \times H$) e suscetibilidade magnética DC em função da temperatura $\chi_{DC}(T)$	53
3.2.2. Caracterização Vibracional: Espectroscopia Raman	54
3.2.3. Caracterização Eletrônica: Espectroscopia UV-Vis.....	54
3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	54
Capítulo 4 - Resultados e Discussões.....	56
4.1. Caracterização Termogravimétrica do pó de CoTPP	56
4.2. Caracterização Morfológica: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57

(a) CoTPP/D.....	57
(b) CoTPP/T	58
4.2.1. Discussão dos resultados.....	59
4.3. Caracterização Eletrônica: Espectroscopia UV-Vis	63
4.3.1. Discussão dos resultados.....	64
4.4. Caracterização Vibracional: Espectroscopia Raman	67
(a) CoTPP/D.....	67
(b) CoTPP/T	71
4.4.1. Discussão dos resultados.....	72
4.5. Caracterização Magnética: Propriedade Magnética	75
4.5.1. Medidas de Magnetização em função do campo magnético aplicado (MxH) e suscetibilidade magnética em função da temperatura e (χ xT)	75
4.5.2. Curvas de Magnetização em função do campo magnético aplicado da amostra de CoTPP em pó.....	75
4.5.3. Curvas de Magnetização em função do campo magnético aplicado das amostras de CoTPP/D.....	77
4.5.4. Suscetibilidade magnética em função da temperatura das amostras de CoTPP/D	80
4.5.5. Curvas de Magnetização versus Campo Magnético Aplicado (MxH) em amostra de CoTPP/T	82
4.5.6. Curvas de Suscetibilidade em função da temperatura (curva χ xT) de CoTPP/T85	
4.5.7. Discussão dos resultados.....	87
5 - Considerações finais e perspectivas para trabalhos futuros	96
6. Referências	98

RESUMO

O estudo das propriedades magnéticas em moléculas orgânicas com metais de transição tem sido intenso nas últimas décadas devido às facilidades de se alterar o comportamento magnético pela introdução de diferentes tipos de átomos ou por mudanças devido a efeitos de proximidade com outros materiais. Nesta tese de doutorado é apresentada a investigação do comportamento magnético de amostras de 5-10-15-20-meso-tetrafenilporfirina de cobalto (CoTPP) depositadas em superfície de SiO₂. Os resultados mostraram altos valores de momento magnético que, como consequência, levou ao surgimento de superparamagnetismo nas amostras com aspecto morfológico de pouca deposição, o que sugere uma interdependência entre a morfologia e a resposta magnética. Estes resultados indicam a possibilidade de se alterar o comportamento magnético a partir de modificações na morfologia das amostras.

ABSTRACT

The study of magnetic properties in organic molecules with transition metals has been intense in recent decades, mainly due to the ease of changing their magnetic behavior, either through the introduction of different types of atoms or through changes due to proximity effects with other materials. This thesis we presents the investigation of the magnetic behavior of samples of Cobalt 5-10-15-20-meso-tetraphenylporphyrin (CoTPP) deposited on SiO₂ surface. The results showed high values of magnetic moment which as a consequence, led to the appearance of superparamagnetism in samples with a morphological aspect a few deposit, which suggest an interdependence between the morphology and the magnetic response. With aid of morphological techniques, it was possible to suggest the causes magnetic response. These results indicate the possibility of altering the magnetic behavior from changes in the morphology of the samples.

Introdução

As pesquisas em magnetismo de moléculas orgânicas têm fornecido grandes expectativas ao avanço tecnológico. Os complexos organometálicos são os que mais têm sido estudados [1] principalmente os adsorvidos sobre os mais variados tratamentos químicos em diferentes superfícies [2][3][4][5][6]. Algumas aplicações no campo da spintrônica (o controle do spin do elétron), tais como processamento de informação quântica [7] e memória magnética [8] têm creditado aos organometálicos um enorme potencial de substituição dos componentes da eletrônica tradicional [9][10]. Imediato às descobertas do tunelamento de spin polarizado [11][12], magnetoresistência gigante [13][14] e magnetoresistência gigante por tunelamento [15] entre os não-orgânicos ou não-organometálicos, surgiram os trabalhos relativos a orgânicos e/ou organometálicos [16][17][18][19][20], já que os primeiros têm origem nos óxidos, que devido a demanda global, se tornou cada vez mais difíceis de serem extraído da natureza.

As porfirinas são um tipo de orgânico que na ausência do centro metálico permitem os elétrons π orbitarem no macrociclo e como consequência, ter um comportamento diamagnético [21]. Porém, a presença do centro metálico configura a molécula paramagnética [22]. Um dos principais desafios das moléculas de porfirina é o controle do ordenamento molecular na superfície do substrato. A conformação molecular está entre os grandes responsáveis pelo magnetismo monomolecular [5][23][24][25]. Tal conformação pode influir diretamente na magnetização remanente ou nos valores do campo coercivo [8]. Em moléculas planares, como a tetrafenilporfirina de cobalto, o ensemble destas moléculas deve permitir, no mínimo, um arranjo ordenado da rede cristalina [26] para possibilitar a presença do campo coercivo, característica importante para a memória de computador.

O tratamento químico na superfície da molécula [27] ou na superfície do substrato [28] também pode interferir diretamente na mudança de conformação molecular [22]. Neste sentido, a combinação de técnicas para estudar as propriedades magnéticas e estrutural-eletrônica cumula conhecimento ao material em questão. A principal técnica de estudos atualmente em magnetismo de molécula são as técnicas que utilizam luz síncronon como a XMCD (X-Ray Magnetic Circular Dychroism - Dicroísmo Circular Magnético por Raio-X). Nos diversos laboratórios de luz síncronon espalhados pelo mundo, normalmente é possível se fazer um estudo

completo de respostas magnéticas [25][29] e mudanças de simetria [8] com o combinado de técnicas de XMCD e XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy – Espectroscopia de Fotoelétron por Raio-X) ou de XAS (X-Ray Absorption Spectroscopy – Espectroscopia de Absorção por Raio-X) e ainda, XMCD com campo magnético externo aplicado [22][30][31]. Por exemplo, moléculas organometálicas com centros metálicos do bloco D e F, respectivamente, de metal de transição como as Tetrafenilporfirina de Cobalto (CoTPP) [28] e terra-rara como às Bis-Ftalocianinato de Tértbio ($TbPc_2$) [29] cujos orbitais são 3d e 4f, geralmente acoplam com orbitais do tipo p de um substrato inorgânico [25] ou π . Mas se a resposta magnética for dirigida pelo anexo dessas moléculas [22][25], os acoplamentos magnéticos poderão ser também observados por essas técnicas em conjunto. Além disso, carrega a vantagem do estudo de fronteiras como os que vem ocorrendo sobre os sistemas SMM (*Single-Molecule Magnet* – Magneto monomolecular) [31][2][5][25] e, especialmente no entendimento de spintrônica molecular [30][32][33][34][35][36][19].

Entretanto, outra técnica de medição de propriedade magnética tem relevância concorrente no que concerne aos paradigmas da física fundamental, como as que utilizam sensores SQUID ou micro(nano)-SQUID [37][38][39]. Isto porque permite estudar propriedades magnéticas da ordem de milikelvin de temperatura em sistemas nanométrico [40], permitindo observar até mesmo a origem quântica do magnetismo a partir do tunelamento da magnetização [41]. Mesmo VSM/SQUID que chega a temperatura de 1.8K pode antecipar o início de mudanças de fenômenos que caracterizam o tunelamento de momentos magnéticos em sistemas SMM se estiver na fronteira da transição de um estado de desbloqueio para o de bloqueio [42].

Em moléculas de porfirinas de cobalto é comum outros tipos de moléculas anexarem no sítio de coordenação [43], o que dificulta a interação entre o componente ferromagnético da porfirina e o componente ferromagnético de outra molécula de porfirina na vizinhança. Neste caso, até a ocorrência dos fenômenos de superparamagnetismo pode ser prejudicado, inclusive por estados singletos [7]. Por outro lado, do ponto de vista da magnetoquímica [30] esses anexos corroboram no entendimento direto na maneira de se fazer ordem/desordem ferro/antiferromagnético [27], sujeitando somente o spin do sítio de coordenação.

Embora planares e com possibilidade de formação de filme fino numa grande área de superfície, moléculas de porfirina de cobalto são difíceis de estabelecer na superfície devido o grupo fenil [2][44]. O próprio efeito de superfície contribui ou dificulta um assentamento planar dessas moléculas [45][46]. Por vezes, a resposta magnética se dá pela interação molécula-molécula através de interações π - π [47][48] ou por interação sítio-sítio magnético. Como em outros trabalhos [49], um arranjo inesperado causado por interações do tipo π - π [47] pode ter sido a chave à mudança de comportamento entre as fases paramagnéticas e superparamagnética.

Investigamos nesta tese as propriedades magnéticas do 5-10-15-20-meso-tetrafenilporfirina de cobalto, as CoTPP, depositadas sobre o substrato de SiO₂ com silício de orientação cristalográfica Si (100). Diferente da maioria das abordagens da literatura, optamos por depositar a CoTPP num substrato diamagnético na esperança de observar apenas a interação molécula-molécula. Para chegar nos resultados e seguir à discussão, revisaremos a literatura e mostraremos o estado da arte desses sistemas monomoleculares no capítulo 1, apresentando os estudos das propriedades magnéticas sobre os compostos assemelhados a porfirina de cobalto e da própria CoTPP. Em seguida, no capítulo 2, será introduzido os conceitos básicos de magnetismo e no capítulo 3, relatado sobre o procedimento experimental, incluindo tratamento e preparo da amostra em conjunto com as técnicas utilizadas. Por fim, os resultados dos experimentos e suas discussões serão apresentados no capítulo 4 e as conclusões e sugestões de trabalhos futuros no capítulo 5.

Capítulo 1 – O estado da arte

As metaloporfirinas são complexos organometálicos compostos de bases livres de porfirina [50][51] coordenada por centros metálicos tais como metais de transição [2]. A estrutura de base livre de porfirina é composta por quatro anéis tetrapirrólicos conectados por átomos de carbono. Cada anel tetrapirrólico tem um átomo de nitrogênio e, dois deles, estão cada um ligados a um átomo de hidrogênio que, para a formação da metaloporfirina, se desprendem para o nitrogênio coordenar com o centro metálico, formando as chamadas metaloporfirina [52]. Das muitas variantes das porfirinas, grupos radicais podem se ligar às posições meso, como é o caso do anel de fenil, e formar a molécula de Tetrafenilporfirina, e com o centro metálico sendo o cobalto, formam as chamadas 5-10-15-20-Tetrafenilporfirina de cobalto (CoTPP), cuja numeração representa a posição meso que se encontra cada grupo fenil. A Figura 1, mostra a estrutura do CoTPP.

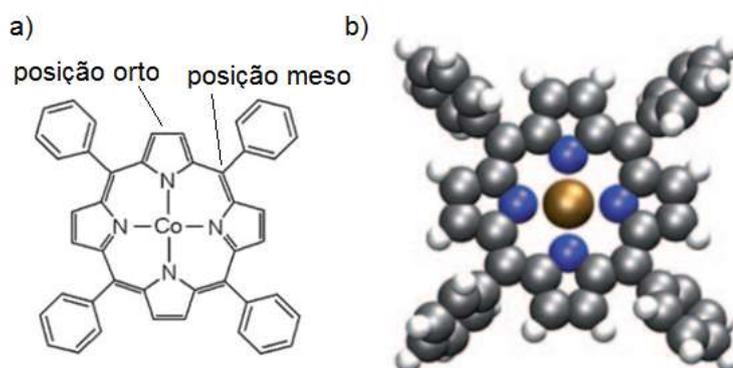


Figura 1 Molécula de CoTPP. Em a) a figura da estrutura molecular da CoTPP, em b) a visão tridimensional, indicando inclusive a rotação do substituinte fenil. Figura adaptada da ref [2]

Os substituintes fenil nas posições meso podem dificultar ou facilitar o estabelecimento [44] do momento magnético devido a mudança de simetria da molécula [44]. A cristalinidade do ensemble [44][26] é sempre importante porque também pode alterar as respostas magnéticas.

Em relação a estrutura eletrônica e a superfície, a adsorção de CoTPP monocamada depositada numa superfície regular [46], isto é, com orientação

cristalográfica bem definida como a MgO(100), tem mostrado que é o meio mais fácil de interagir com a superfície do que a multicamada. Neste sentido, o uso do substrato de SiO₂ com orientação Si(100) seria ideal para estudos de magnetismo das moléculas de CoTPP. Por outro lado, em superfície metálica, tal como deposições em Ag(111), a interação do centro metálico Co com Ag é mais provável [45] pela facilidade de redução e não propriamente devido a cristalografia do substrato.

Curiosamente, a combinação dos dois tipos de superfícies, metálica (Ag) e semicondutora (MgO), pelo depósito da segunda sobre a primeira tornou perceptível o papel orientador da cristalografia de superfícies semicondutoras como a MgO quanto a polarização do spin. Wäckerlin e colaboradores mostraram que o ensemble monocamada de organometálico de TbPc₂ acentua a histerese magnética [8]. No entanto, no caso do CoTPP, a instabilidade da molécula em depositar o seu macrociclo sobre a superfície devido ao grupo fenil pode ser um dos grandes entraves à busca pela histerese magnética.

É mais recorrente o estudo do acoplamento magnético entre metaloftalocianinas do que as metaloporfirinas com os substratos ferromagnéticos ou antiferromagnéticos. Uma razão é a estabilidade do radical nas posições orto das metaloftalocianinas comparado às posições meso das metaloporfirinas [3]. Como consequência, o assentamento ordenado das metaloftalocianinas em superfície plana é mais favorável energeticamente. A literatura é mais restrita quando a molécula organometálica em questão é a CoTPP por causa da dificuldade de empilhamento em função do não alinhamento do grupo fenil nas posições meso em relação ao corpo principal da porfirina, cuja simetria planar D_{4h} [53] obriga a restrição em direção aleatória do grupo fenil. O alinhamento deste radical (ver figura 1 b) no plano da porfirina é fundamental para o ordenamento desta molécula na superfície plana do substrato [2].

Nos estudos voltados para a interação de metaloporfirinas na superfície, a orientação dos substituintes meso estabelece correlações aos ligantes de superfície [6]. Outros trabalhos acessaram as conformações dos grupos funcionais [5][23][24], mostrando que a orientação do núcleo molecular, neste caso, o metal de transição no centro da porfirina de base livre, pode ser descrito por ângulos θ e φ que descrevem, respectivamente, a rotação do substituinte meso e torção das ligações desses substituintes. Assim, parece possível, a partir dessas variáveis, ter o controle

magnético dos interagentes molécula-superfície. A figura 2 mostra esquematicamente e tridimensionalmente essas duas variáveis do grupo fenil em relação ao macrociclo.

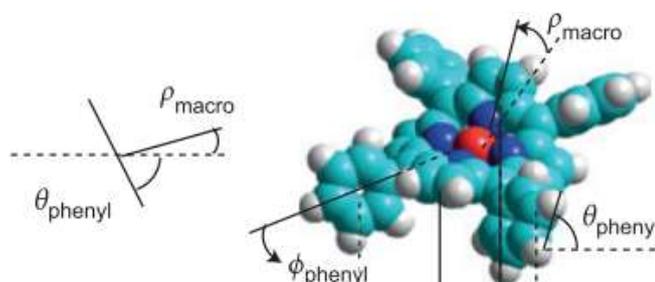


Figura 2 Molécula de CoTPP. Visão tridimensional da estrutura molecular da CoTPP representada no lado direito com ângulo ρ , referente a base da porfirina, θ e φ , indicando, respectivamente, a torção do grupo fenil e sua rotação Figura retirada da referência [3]

Em função do ângulo de giro ou torção do grupo fenil na posição meso, uma variedade de interações pode ocorrer quando a molécula é depositada sobre o substrato. Geralmente, o que os estudos têm mostrado em relação às metaloporfirinas do tipo CoTPP é que essas interações dependem se os substratos possuem algum tipo de ordenamento magnético e/ou cristalino [28]. Contudo, é possível também acontecer interação a partir do tratamento químico sobre um dos sítios que restam da esfera de coordenação da molécula organometálica [22]. A interação pode ocorrer em função de um intermediário entre a molécula e o substrato [22] ou por reconstrução da superfície [54].

Em outras moléculas organometálicas com características estruturais pouco distintas da CoTPP, tais como as Ftalocianinas, o acoplamento magnético molécula/substrato se dá diretamente, como é o caso da troca direta ferromagnética entre o íon central de Manganês (Mn) complexado na Ftalocianina (Pc) e os substratos de Cu(001) e Co(001) [55]. Porém, inúmeros casos da literatura indicam acoplamento magnético por interação de troca indireta [56][57][58][59][60][61]. Destes, o intermediário é o próprio nitrogênio contido no complexo de porfirina ou ftalocianina [57][58][59], e outros, como oxigênio ligado na superfície [54], grafeno depositado [60] e ainda, o acoplamento devido ao efeito RKKY [61].

No geral, o tratamento químico com óxido nítrico (NO) [7], amônia (NH₃) [32] e monóxido de carbono (CO) [62] sobre a molécula de porfirina com centro metálico podem reconfigurá-la magneticamente, alterando, por exemplo, o estado de spin da

esfera de coordenação do complexo ou do ligante de superfície. Superfícies ativadas também podem modificar o comportamento magnético quando imediatamente depositadas [30] devido ao curto tempo de vida dos radicais.

Entre possíveis causadores da mudança do estado de spin dos complexos organometálicos está o efeito trans de superfície, que só é possível graças ao ligante axial, o orbital d_{z^2} . Este efeito é análogo ao efeito trans, porém, no lugar de um radical coordenado ao centro metálico do complexo organometálico fazendo par com outro radical distinto na posição simétrica do orbital d_{z^2} , a superfície do substrato é quem faz o papel deste radical na posição ligante ao orbital d_{z^2} e simétrica ao radical distinto [63] como ilustra a figura 3.

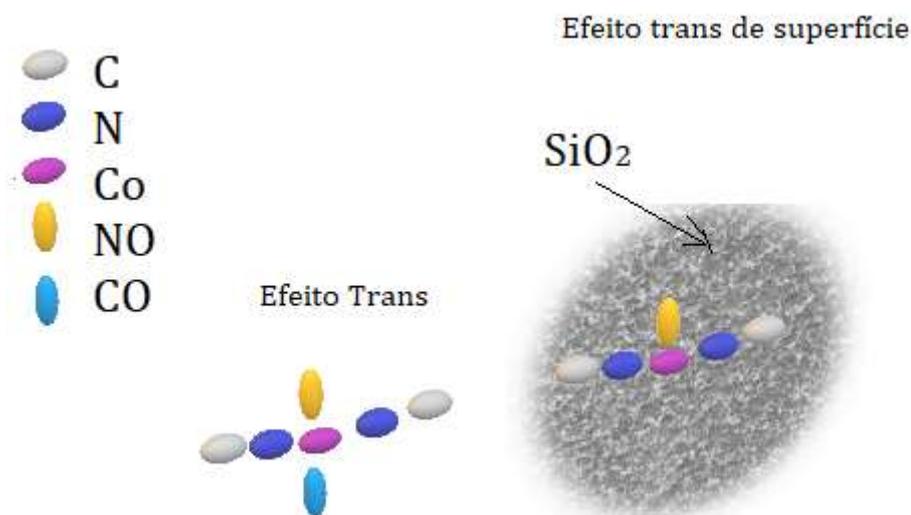


Figura 3: Efeito trans e efeito trans de superfície

Na literatura, ainda há poucos trabalhos que mostram a possibilidade de interação entre o complexo de CoTPP e o substrato com ou sem a presença do ligante axial [7][64] no centro metálico. Um dos poucos relatos que existem é o caso da interação da CoTPP com substrato de prata (CoTPP/Ag(111)), a qual é suprimida com a adição do ligante de NO [64] tal como ocorre na interação CoTPP/Ni(001) quando coordenado pelo mesmo ligante de NO [7]. Em NiTPP/Co(001), a coordenação com grupos de NH_3 na esfera de coordenação do Níquel, produz estado de baixo-spin, isto é, com momento de spin total nulo ($S=0$) e, sem NH_3 , a configuração de alto-spin ($S=1/2$) [32]. Apesar dessa última molécula não ser porfirina de cobalto, serve de exemplo devido ter a mesma simetria, sendo a valência com 1+ de diferença dos íons. A presença ou não da molécula de NH_3 é

decisiva no arranjo dos momentos magnéticos em moléculas de MnPc/Co(001) ou de FeF₁₆Pc/Co(001) [65].

Técnicas complementares às magnéticas também podem indicar modificações na molécula devido a mudança de simetria [44] causada pelo corpo da CoTPP. Em técnicas de espectroscopia vibracional, por exemplo, têm se observado a interação spin-fônon [66] como o início de interações com tempo de relaxação mais prolongado [67]. A técnica, no entanto, torna-se desfavorável quando o preparo da amostra não tem o devido preparo, uma vez que excedentes de modos causados por efeito de luminescência pode esconder modos de vibração chaves como aqueles relacionados a torção da rede cíclica de carbono como uma rede de grafeno [68].

Alguns autores têm desenvolvido estratégias para focar em modos vibracionais da CoTPP bem específico através de técnicas SERS (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) [69] e TERS (*Tip Enhanced Raman Spectroscopy*) [70], quase que excluindo suas interações com moléculas vizinhas. Nesse sentido, é esperado que as mudanças de conformação, tais como deformações inesperadas da CoTPP em superfícies de Cu(110) [2], possam contribuir com informações às propriedades magnéticas em conjunto com técnicas de DRX (Difração de Raio-X) [44].

A forma cristalina tetragonal [26] e a fase triclínica [44] são algumas das estruturas conhecidas de um *ensemble* de CoTPP. Sem depender do ordenamento magnético do substrato, a molécula isoladamente poderia alterar suas propriedades magnéticas em função desse ordenamento cristalino. No entanto, o que se relata na literatura é uma estrita dependência de organometálico com substrato ordenado ferromagnético ou antiferromagnético.

Um dos interesses iniciais do projeto de doutorado era mostrar que via tratamento químico numa superfície qualquer [71] o acoplamento magnético mostraria larga histerese sem necessitar da orientação magnética do substrato entre um organometálico e a superfície. Neste caso, os planos da rede cristalina poderiam ser suficientes para contribuir para o acoplamento magnético entre o substrato e a molécula [45] ou ser oriundo do tunelamento de spin pela fina camada entre uma fonte (mar de elétrons) de elétrons e as moléculas do organometálico [8] com polarização dos spins. No entanto, observamos que a resposta magnética apresentada vem da interação entre as próprias moléculas de CoTPP, garantida por medidas de magnetização em função do campo e da temperatura. Com outras

técnicas de apoio como Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e UV-Vis, a justificativa à causa do comportamento magnético veio a partir de uma possível mudança na estrutura da molécula que está relacionada a rotação ou a torção do grupo fenil do macrocíclo devido a provável conformação da CoTPP [5][23][24] associada a aspectos morfológicos de bastonetes e a facilitação da interação entre moléculas com o mínimo de moléculas depositadas.

Capítulo 2 – Fundamentos teóricos

2.1 – Momento magnético

Quando uma carga e percorre um caminho fechado de área dS gera uma corrente elétrica e , como consequência, aparece um vetor denominado de momento magnético que é perpendicular e no centro do circuito feito pela carga. Como é um circuito fechado, a carga varia no tempo e integrando todas as áreas dS , o momento magnético fica definido como a corrente I vezes o elemento de área dS [72].

$$\mu = I \oint dS \quad (2.1)$$

O magneton de Bohr μ_B é a unidade de momento magnético fundamental [73]. Ele pode ser definido a partir do modelo atômico de Bohr, relacionando a órbita do elétron $-e$ em torno do núcleo atômico num período definido por,

$$\tau = 2\pi r/v \quad (2.2)$$

sendo τ o período; r o raio de órbita do elétron e v sua velocidade tangencial nessa orbita. A corrente gerada pelo movimento orbital do elétron é dada por,

$$I = -e/\tau \quad (2.3)$$

com e a carga do elétron. Combinando as equações (2.2) e (2.3), o momento magnético é definido abaixo pela área do círculo vezes a corrente elétrica:

$$\mu = \pi r^2 I \quad (2.4)$$

Considerando o momento angular orbital como um múltiplo da constante de Planck,

$$L = n\hbar \quad (2.5)$$

e, classicamente o momento angular é definido por:

$$L = mvr \quad (2.6)$$

Combinando esses dois valores do momento angular obtêm-se o magneton de Bohr:

$$\mu_B = -e\hbar/2m_e \quad (2.7)$$

Igual a

$$\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} A \cdot m^2$$

2.2 – A descrição quântica do momento magnético

A equação de Schrödinger não permite obter diretamente o spin como descreve o formalismo de Dirac [74]. Esta equação é o ponto de partida para se estudar magnetismo e sistema quântico dependente do spin do elétron. Os efeitos relativísticos é o motivo por trás da utilização via equação de Dirac.

Pela teoria quântica, um operador (observável) atuando num vetor de estado gera uma combinação de autovetores que vem associado a seus respectivos autovalores [75]. O observável responsável por grandezas que traduzem magnetismo de átomos ou moléculas na linguagem da teoria quântica é o operador momento angular total. Este conceito está relacionado tanto ao momento orbital quanto ao momento de spin do elétron [76].

Os vetores de estados são funções de onda ou orbitais (ou spin) degenerados. A resposta da aplicação do operador nos vetores dá origem a autovetores, que são as dimensões requeridas pela aplicação do tipo de observável e, entende-se por “dimensão” o comportamento do elétron (ou densidade de eletrônica) que gera o efeito magnético. A combinação dos autoestados (autovetores) é a mesma representação da combinação linear das autofunções. Duas funções (ou autofunções) acopladas estão diretamente relacionadas a efeitos magnéticos quando está se tratando de harmônicos esféricos [77][78]. Essas funções são o orbital e o momento magnético, levando em conta o momento magnético do orbital e não o momento magnético de spin.

Há três números quânticos importantes na descrição do comportamento magnético, que a partir da resolução da equação de Schrödinger, são para a função de onda do elétron (ou densidade eletrônica): O número quântico principal ou aquele que está relacionada aos níveis de energia do elétron quando estudado níveis atômicos ou moleculares; e os outros dois que já foram citados, o número quântico orbital (momento angular orbital) e o número quântico magnético (momento magnético ou momento magnético do orbital), respectivamente.

A construção matemática dos harmônicos esféricos, que são soluções angulares da equação com potencial central, permite idealizar geometricamente a maneira como os elétrons se distribuem em torno do núcleo. Esta interpretação se estende para a física de moléculas, porém é associado a densidade eletrônica em física da matéria condensada para conhecer as bandas de energias dessas

moléculas ou de suas interações. A interpretação geométrica no nível molecular é mais complicada e é sustentada por teoria de grupos [79], cuja teoria do campo ligante (TCL) se fundamenta [80] uma teoria análoga a teoria do campo cristalino desenvolvida por Bathe [81] que serve para cristais inorgânicos. A TLC serve mais para moléculas.

Associado aos harmônicos esféricos está o momento magnético do orbital [82]. No geral, os autovalores são resultados da aplicação do operador momento angular na função de estado. Esses autovalores são componentes do momento angular orbital e de sua magnitude, bem como seu momento magnético [77].

O operador momento angular orbital L aplicado no eixo z do vetor de estado $|\Psi\rangle$ gera um conjunto completo de autoestados $|\Psi\rangle$ com seus respectivos autovalores que é a componente do momento angular orbital $m\hbar$ ao longo do eixo fixado, como exibido na equação de Schrödinger abaixo [74],

$$L|\Psi\rangle = lz|\Psi\rangle \quad \mathbf{2.8}$$

A magnitude da componente do momento angular orbital é dada por,

$$lz = \sqrt{l(l+1)}\hbar. \quad \mathbf{2.9}$$

A componente do momento magnético (número quântico magnético) ao longo da direção z é dado por,

$$\mu_z = -m\mu_B \quad \mathbf{2.10}$$

E sua magnitude é dada por,

$$\mu = \sqrt{l(l+1)}\mu_B \quad \mathbf{2.11}$$

O momento angular de spin segue o mesmo “script”, trocando o S por L , s por l , S_z pelo μ_z , S em μ e s nos l . Os números m e l são números quânticos do momento magnético e do orbital, respectivamente, bem como, os S e s , com m assumindo valores de $l, l-1, \dots, -l$ e s assume o valor $\frac{1}{2}$ mas tem dois estados a distribuir $1/2$ ou $-1/2$. O número de orbitais degenerados num nível energético é contado por $2l+1$ [82]. Numa interpretação análoga, porém com spins disponíveis, têm-se $2s+1$. Esta observação é importante para não haver confusão ou desrespeito ao princípio de exclusão quanto a dizer que “o número de spins degenerados é $2s+1$ ”.

Sendo

$$S|\Psi\rangle = (\pm \frac{\hbar}{2})|\Psi\rangle \quad 2.12$$

A magnitude da componente é dado por,

$$S_z = \sqrt{s(s+1)}\hbar. \quad 2.13$$

2.3 – Magnetização \vec{M} , campo magnético \vec{H} e indução magnética \vec{B}

Outras definições importantes para o estudo de fenômenos magnéticos são as grandezas macroscópicas magnetização (\vec{M}), campo magnético (\vec{H}) e indução magnética (\vec{B}). A magnetização \vec{M} corresponde a densidade de momentos magnéticos numa região do material ou amostra [83]. O vetor campo magnético \vec{H} é o campo magnético externo aplicado sobre o material para induzir campo nele, bem como, magnetiza-lo, isto é, orientar os momentos magnéticos. A indução magnética \vec{B} como sugere é o campo induzido no material [84].

A relação entre esses três vetores, no sistema internacional, é expressa na forma [83]:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.14)$$

Na qual μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo; Para materiais isotrópicos a relação entre os vetores magnetização e o campo magnético é dada por: [84]:

$$\vec{M} = \chi\vec{H} \quad 2.15$$

χ é a suscetibilidade magnética isotrópica; Combinando as equações 2.4 e 2.15 obtém-se a relação entre \vec{B} e \vec{H} na forma:

$$\vec{B} = \mu_0(1 + \chi)\vec{H} \quad 2.16$$

A indução magnética em um material isotrópico fica expressa na forma:

$$\vec{B} = \mu_0\mu_r\vec{H} \quad 2.17$$

Sendo,

$$\mu_r = (1 + \chi) \quad 2.18$$

μ_r é a permeabilidade relativa. A geometria da amostra também altera a resposta da magnetização, uma vez que temos um campo interior que depende da distribuição dos momentos magnéticos. Essa correção pode ser feita pelo fator de desmagnetização [73]:

$$\vec{B} = \vec{H} + \mu_0(1 - N)\vec{M} \quad 2.19$$

que depende da geometria. A Tabela 1 apresenta esses fatores de correção. Cada forma tem seu valor próprio de N de acordo com a simetria da amostra.

Tabela 1 Fatores de desmagnetização para diferentes geometrias (Forma) e configurações (direção) de magnetização.

Fatores de desmagnetização		
Forma	Direção da magnetização	N
Agulha alongada	paralelo ao eixo	0
	perpendicular eixo	1/2
Esfera	direção qualquer	1/3
Filme fino	paralelo ao plano	0
	perpendicular ao plano	1

Pela tabela, o fator de desmagnetização não faria diferença no sistema estudado nesta tese se a orientação física dos bastonetes (agulhas) estivesse na mesma direção que o campo magnético aplicado, o que não se pode dizer se esta orientação fosse perpendicular ao campo aplicado.

2.4. – Diamagnetismo e paramagnetismo

O comportamento magnético nos sistemas diamagnéticos e paramagnéticos depende da aplicação do campo magnético externo. Por esta razão, estes sistemas são conhecidos como não-magnéticos pois necessitam da aplicação de um campo magnético externo para ter orientação de seus momentos magnéticos em uma dada direção [85].

Na figura 4, identifica-se esses sistemas com a abordagem clássica. Sem o campo magnético aplicado o momento magnético é aleatório tanto na parte paramagnética quanto na diamagnética (em a). Com a presença do campo (em b) o momento magnético é orientado na mesma direção e sentido do campo magnético aplicado e na mesma direção porém, sentido oposto ao campo magnético aplicado, respectivamente a paramagnético e diamagnético.

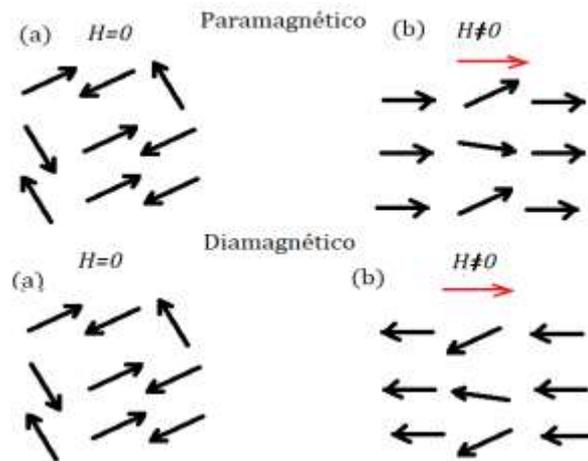


Figura 4 representação clássica de um sistema paramagnético e diamagnético

No formalismo quântico são os orbitais de energia estarem parcialmente preenchidos que caracterizam um sistema paramagnético ou totalmente preenchidos para os diamagnético [86]. Uma maneira de representar os sistemas paramagnéticos e diamagnéticos na concepção quântica é exposta na figura 5. Cada linha preta representa um estado energético e as setas vermelhas, momentos de spins que ocupam os estados aos pares de acordo com a regra de Hund e o princípio de exclusão de Pauli conforme versa em textos didáticos consagrados pelo público acadêmico [87].

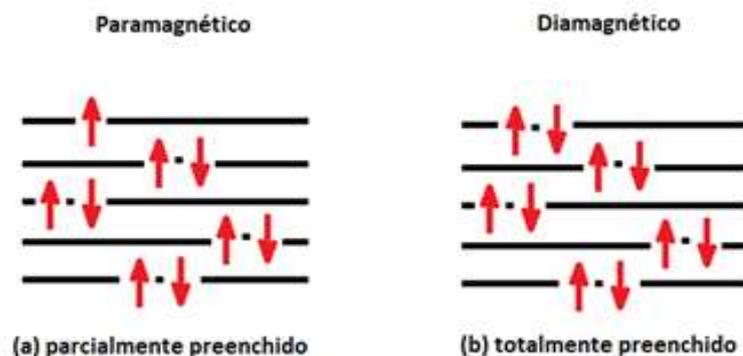


Figura 5 Representação quântica de um sistema paramagnético em (a) e diamagnético em (b).

2.4.1. – Diamagnetismo

O diamagnetismo está associado a uma tendência dos elétrons ao redor do núcleo atômico se oporem à penetração de um campo magnético em um material [87]. Embora esse fenômeno seja de natureza quântica, a resposta diamagnética tem origem na lei de Lenz [88], cujo fluxo magnético variando devido um campo magnético externo aplicado num circuito fechado induz uma corrente que também gera um fluxo magnético e varia em oposição a variação do fluxo magnético variado do campo externo, expulsando ou atraindo o ímã responsável pelo fluxo magnético [89].

Todos os materiais exibem diamagnetismo, isto é, mesmo que sejam de baixa suscetibilidade magnética [72]. Como a resposta diamagnética significa a oposição à entrada do campo no material, a suscetibilidade sempre será negativa. O diamagnetismo nos materiais reflete o fato de que o estado fundamental é um singleto e não existe estados termicamente populados na multiplicidade de spin do nível superior [90].

Apesar da pressuposição clássica da lei de Lenz numa espira (circuito fechado de corrente) que determina dipolos magnéticos contrários ao campo aplicado, o teorema de Bohr Von Leeuwen não permite a resposta magnética numa espira, sendo por isso, o efeito diamagnético essencialmente quântico [72].

Considerando um átomo com camada eletrônica não preenchida, se B for paralelo ao campo aplicado, com uso da teoria de perturbação e desprezando a parte paramagnética, o deslocamento em primeira ordem no estado fundamental de energia devido ao termo diamagnético, é dado por [87],

$$\Delta E_0 = e^2 B^2 / 8m\Sigma \langle 0 | (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle \quad 2.20$$

Em que, $|0\rangle$ é o estado fundamental da função de onda. Se assumido que o átomo é esfericamente simétrico,

$$\langle x_i^2 \rangle = \langle y_i^2 \rangle = \langle z_i^2 \rangle = (1/3) \langle r_i^2 \rangle \quad 2.21$$

então,

$$\Delta E_0 = e^2 B^2 / 12m\Sigma \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle \quad 2.22$$

Para um sólido de N íons num volume V com todas as camadas preenchidas encontra-se a suscetibilidade diamagnética pela derivada segunda da energia livre de Hellmoltz, cuja primeira derivada é a magnetização,

$$M = -\partial F / \partial B = -(N/V) \partial \Delta E_0 / \partial B = -(Ne^2 B / V 6m) \Sigma \langle r i^2 \rangle \quad 2.21$$

$$\chi = \mu_0 M / B \quad 2.24$$

logo,

$$\chi = -(\mu_0 Ne^2 / V 6m) \Sigma \langle r i^2 \rangle \quad 2.25$$

Se o material é considerado um diamagnético perfeito, com a aplicação do campo magnético externo não há indução de campo magnético neste material, logo, para essa condição, $B=0$,

Sendo,

$$B = \mu_0 (H + M) \quad 2.26$$

Daí,

$$M = -H / 4\pi \quad 2.27$$

logo,

$$\chi = -1 / 4\pi \quad 2.28$$

A qual χ , representa a suscetibilidade referente a condição do diamagnetismo perfeito [91]. Esta é a principal diferença de um material supercondutor e um material magnético. Por esse motivo é que os diamagnéticos são considerados não-magnéticos, além de não ter magnetização espontânea como os ferromagnéticos e o antiferromagnéticos, condição que muitos livros didaticamente separa entre magnéticos e não-magnéticos.

2.4.2 – Paramagnetismo

Uma diferença marcante entre paramagnetismo e diamagnetismo é que o segundo tem todos os elétrons emparelhados nos átomos (vide figura 5 (b)). Contudo, o paramagnetismo está relacionado a sistemas com elétrons desemparelhados (vide figura 5 (a)), isto é, com orbitais faltando elétrons [86].

Dependendo das condições físicas do material, o paramagnetismo pode responder de diferentes formas dependendo do sistema [92]. O material sendo metal, geralmente o paramagnetismo de banda ou de Pauli [93] é o mais apropriado à interpretação devido o conceito de mar de elétrons. Em sistemas nanoparticulados a qual os momentos magnéticos estão confinados numa região pequena do espaço, a teoria de Langevin do paramagnetismo [73] contorna este problema e, por causa do “supermomento” acumulado nessa região diminuta e a distribuição aleatória dos momentos magnéticos de cada monodomínio de um material dito ser superparamagnético [94] por responder com imediata rapidez à aplicação do campo magnético graças os nanoparticulados serem monodomínio, bem como, desalinhando os momentos magnéticos quase que instantaneamente ao retirar o campo. Em outros casos, a mistura dos estados excitado e fundamental provoca uma população dos níveis que é independente da temperatura, como no caso do paramagnetismo de Van Vleck [95][96]. Apesar de todos esses modelos, será apresentado um caso mais geral do paramagnetismo, advindo da teoria de Brillouin, que descreve a resposta devido a momentos magnéticos localizados.

Segundo J.M.D Coey [73], avaliando a média termodinâmica do momento magnético m

$$\langle m \rangle = \frac{\sum_i m_i e^{-\varepsilon_i / K_B T}}{\sum_i e^{-\varepsilon_i / K_B T}} \quad 2.29$$

Em que, existe $2J + 1$ níveis de energia disponíveis, dado por,

$$\varepsilon_i = g\mu_B M_j H \quad 2.30$$

Com momento magnético,

$$m_z = -g\mu_B M_j \quad 2.31$$

Sendo,

$$M_j = J, J - 1, J - 2, \dots, -J$$

A soma sobre cada média termodinâmica tem $2J + 1$ termo.

Para calcular a suscetibilidade, $x \ll 1$, pois esta é a inclinação inicial da curva de magnetização. As exponenciais na média termodinâmica são expandidas em:

$$e^x \approx 1 + x + \dots \quad 2.32$$

Consequentemente,

$$\langle m \rangle = \frac{\sum_{-J}^J -g\mu_B M_j (1 - g\mu_B M_j H / K_B T)}{\sum_{-J}^J (1 - g\mu_B M_j H / K_B T)} \quad 2.33$$

Usando as identidades,

$$\sum_{-J}^J 1 = 2J + 1, \quad \sum_{-J}^J M_j = 0, \quad \text{e} \quad \sum_{-J}^J M_j^2 = J(J + 1)(2J + 1)/3 \quad 2.34$$

$$\langle m_z \rangle = \frac{g^2 \mu_B^2 J(J+1)H}{3K_B T} \quad 2.35$$

A suscetibilidade é dada por

$$\chi = n \langle m \rangle / H \quad 2.36$$

$$\chi = C / T \quad 2.37$$

Sendo, portanto, a constante de Curie dada por,

$$C = \frac{ng^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3K_B} \quad 2.38$$

A suscetibilidade pode ser escrita em termos do momento efetivo

$$\chi = \frac{n\mu_{eff}^2}{3K_B T} \quad 2.39$$

$$\mu_{eff} = g\mu_B \sqrt{J(J+1)} \quad 2.40$$

Em que o número de magneton de Bohr efetivo é dado por [87],

$$p_{eff} = g\sqrt{J(J+1)} \quad 2.41$$

Para calcular uma curva de magnetização completa, pode-se reconfigurar

$$y = \frac{g\mu_B H}{K_B T} \quad 2.42$$

Com a média termodinâmica e o resultado abaixo

$$d(\ln Z) / dy = \frac{1}{Z} \frac{dZ}{dy} \quad 2.43$$

Para escrever a média termodinâmica

$$\langle m_z \rangle = \langle -g\mu_B M_j \rangle \quad 2.44$$

Como

$$\langle m_z \rangle = g\mu_B \frac{\partial [\ln \sum_{-J}^J e^{-M_j y}]}{\partial y} \quad 2.45$$

Com a soma de todos os níveis, pode-se reescrever,

$$e^{Jy} [1 + r + r^2 + \dots + r^{2J}] \quad 2.46$$

Sendo

$$r = e^{-y} \quad 2.47$$

A soma da progressão geométrica é:

$$\frac{r^{2J+1} - 1}{r - 1} \quad 2.48$$

Multiplicando em cima e embaixo por:

$$e^{y/2} \quad 2.49$$

Então,

$$\sum_{-J}^J e^{M_j y} = \frac{\{e^{-(2J+1)y} - 1\} e^{Jy}}{(e^{-y} - 1)} = \frac{\sinh \left[\frac{(2J+1)y}{2} \right]}{\sinh \left[\frac{y}{2} \right]} \quad 2.50$$

Consequentemente,

$$\langle m_z \rangle = g\mu_B \frac{\partial \left[\ln \left\{ \frac{\sinh \left[\frac{(2J+1)y}{2} \right]}{\sinh \left[\frac{y}{2} \right]} \right\} \right]}{\partial y} = (g\mu_B/2) \left[(2J+1) \coth \left[\frac{(2J+1)y}{2} \right] - \coth \left[\frac{y}{2} \right] \right] \quad 2.51$$

Sendo, $x = Jy$

$$\frac{\langle m_z \rangle}{m_0} = - \left[\left(\frac{2J+1}{2J} \right) \coth \left[\frac{(2J+1)x}{2J} \right] - \coth \left[\frac{x}{2J} \right] \right] \quad 2.52$$

m_0 corresponde a máxima magnitude do momento. Sendo, a função de Brillouin dada por:

$$B_J(x) = \left(\frac{2J+1}{2J} \right) \coth \left[\frac{(2J+1)x}{2J} \right] - \coth \left[\frac{x}{2J} \right] \quad 2.53$$

O limite $J \rightarrow \infty$ a função de Brillouin se reduz ao caso particular da função clássica de Langevin.

$$L(x) \approx \coth(x) - (1/x) \quad 2.54$$

No caso particular de não haver contribuição de momento orbital $L = 0$, $J = 1/2$ e $g = 2$, o que leva a função tangente hiperbólica,

$$B_{1/2}(x) \approx \tanh(x) \quad 2.55$$

No limite de x pequeno, entretanto, a função de Brillouin fica na forma:

$$B_J(x) \approx \left(\frac{1+1}{3J}\right)x - \left(\frac{[J(J+1)^2 + J^2(J+1)]}{90J^2}\right)x^3 + \dots \quad 2.56$$

A suscetibilidade de Curie é dada de acordo com o primeiro termo,

$$\chi = \frac{ng^2\mu_B^2J(J+1)}{3k_B T} = C/T \quad 2.57$$

Esta equação descreve o comportamento da suscetibilidade do paramagnetismo localizado.

2.5 – Teoria do Campo molecular

A teoria do campo molecular (TCM) de Weiss [97] é uma teoria fenomenológica para descrever o comportamento paramagnético de sistemas que apresentam interação entre os momentos magnéticos localizados. A TCM foi baseada na teoria clássica do paramagnetismo de Langevin, contudo uma extensão pode ser feita através da teoria de Brillouin do momento magnético localizado [73] e obter a magnetização resultante, dado abaixo.

$$M = M_0 B_J(x) \quad 2.58$$

Em que, $B_J(x)$ é a função de Brillouin e M_0 é a magnetização de saturação. A proposta da teoria é supor que existe um campo molecular que é proporcional a própria magnetização do material, definido por;

$$H_{int} = n_w M \quad 2.59$$

n_w , é a constante do campo molecular ou constante de Weiss;

Quando o campo externo é aplicado este se soma ao campo molecular:

$$H' = H_{int} + H \quad 2.60$$

O campo molecular H_{int} é conhecido também como campo de Weiss

A partir da Lei de Curie teremos então:

$$\chi = \frac{M}{H'} = \frac{M}{H_{int} + H} = \frac{M}{H + n_w M} = \frac{C}{T} \quad 2.61$$

$$M = \frac{c}{T}(H + n_w M) \quad 2.62$$

$$M - \frac{c}{T}n_w M = \frac{c}{T}H \rightarrow M\left(1 - \frac{c}{T}n_w\right) = \frac{c}{T}H \quad 2.63$$

$$M = \frac{c}{(T - cn_w)}H \quad 2.64$$

$$\chi = \frac{c}{T - \theta} \quad 2.65$$

Esta lei mostra que na fase desordenada há uma interação que dependendo do sinal de θ tende a alinhar os momentos magnéticos localizados, como mostra a figura abaixo:

$\theta > 0$ Paralela

$\theta < 0$ Antiparalela

$\theta = 0$ Aleatória

Figura 6: Ilustração dos três tipos de θ

A Figura 7 abaixo mostra a suscetibilidade em função da temperatura comparando o comportamento Curie (em vermelho) com o Curie-Weiss (em laranja) esperado na fase paramagnética,

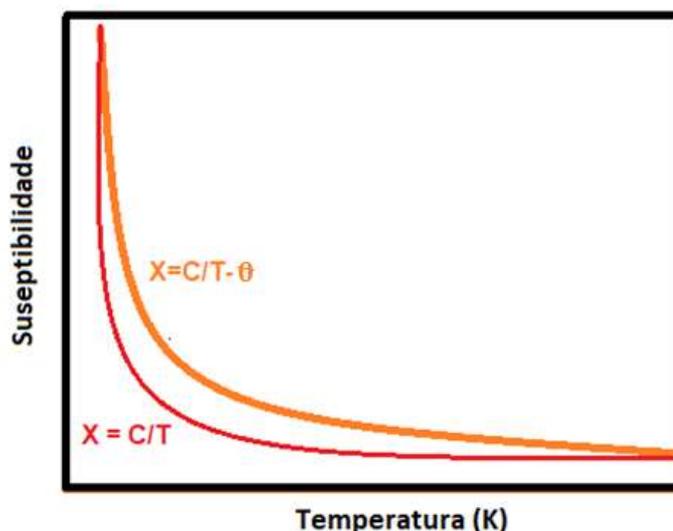


Figura 7 Representação da curva de susceptibilidade em função da temperatura T com comportamento da lei de Curie-Weiss (em Laranja) e Curie (em vermelho).

2.6 – Superparamagnetismo

Um tipo importante dentre os fenômenos magnéticos é o comportamento superparamagnético. O nome é referente a presença de grandes valores de momento magnéticos efetivos num sistema de partículas que se comportam feito um paramagneto e com orientação aleatória dos momentos magnéticos [98]. Esse supermomento tem origem numa partícula ferromagnética com monodomínio e difere do momento efetivo sobre um único átomo paramagnético por conter um número expressivo de átomos compondo este monodomínio [94].

A direção do momento magnético é determinada pelo campo magnético externo e pela anisotropia uniaxial cuja origem está diretamente ligada a magnetocristalina ou a magnetoelástica, bem como, a forma do material [99]. Nesta tese, o aspecto estrutural e morfológico pode ter sido decisivo à resposta de supermomento.

A barreira de potencial que separa dois mínimos de energia da partícula, isto é, a energia necessária para reverter a orientação dos momentos magnéticos, pode ser descrita a partir da energia de barreira efetiva [100] dada por:

$$E_a = K_a V \quad 2.66$$

Sendo E_a a energia de anisotropia, V é o volume da partícula e K_a é a constante de anisotropia ou densidade de energia de anisotropia. A figura 8 abaixo representa dois estados de momento magnético. Na linha horizontal tracejada, a

energia de barreira é igual a energia térmica. Acima desta linha tracejada a energia de barreira é maior que a energia térmica. Neste último caso, os momentos magnéticos estão no estado de bloqueio. Este estado se assemelha às partículas multidomínio (partícula grande). Abaixo da linha tracejada, a energia de barreira é menor que a energia térmica (representação em vermelho), isto permite os momentos magnéticos transitarem de um estado a outro aleatoriamente, portanto, diz-se que os momentos magnéticos estão no estado de desbloqueio. Isto só é possível em distribuições de momentos magnéticos em regiões de mododomínio (partícula pequena) como nos aglomerados proposto na tese.

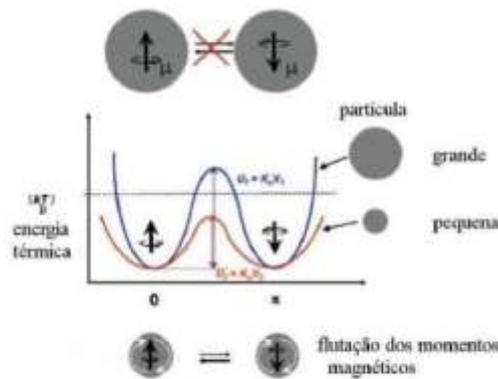


Figura 8: Poço de potencial duplo em uma dimensão para representar a dinâmica de momentos magnéticos no estado bloqueado/desbloqueado. Modificado de [101]

O tempo de trânsito entre esses dois estados mínimos de energia é tido como tempo característico da partícula e representa uma leitura acima ou abaixo do tempo de medida do experimento.

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{K_u V}{k_B T}} \quad 2.67$$

Em que τ é o tempo característico ou de relaxação da magnetização, τ_0 é o tempo de medida do experimento, K_B é a constante de Boltzman e T é a temperatura. Assim, define-se uma partícula superparamagnética como aquela cujo tempo de relaxação da magnetização ou tempo característico seja inferior ao tempo de leitura da medida. Isto ocorre via estados termicamente ativados, ou seja, quando a energia térmica é muito superior a energia da barreira de potencial que separa os dois estados mínimos de energia. Diz-se com isso que a partícula se encontra no

estado de desbloqueio. Por outro lado, se o tempo característico for muito maior que o tempo de medida, a partícula se encontra no estado de bloqueio.

O tamanho da partícula é determinante para manifestar ou não monodomínio [102]. Se a distribuição de partícula for monodomínio, então a partícula é superparamagnética. Através do diâmetro crítico [100], por exemplo, é possível determinar seu volume crítico. Num experimento com $\tau_0 = 100$ s e $\tau = 10^{-8}$ s, têm-se através de 2.67,

$$V_{cri} \approx 25 \frac{K_B T}{K_a} \quad 2.68$$

Num dado tempo de medida é possível definir a temperatura que separa os dois regimes, de bloqueio e desbloqueio da partícula, para isso é preciso assumir $V = V_0$ fixo,

$$T_B \approx \frac{K_a V_0}{25 K_B} \quad 2.69$$

Assim, definimos a temperatura de bloqueio T_B . O momento magnético efetivo para determinar se um sistema de partícula é superparamagnético é determinado por uma função de Langevin [103], refletida na razão entre a magnetização deste sistema de partícula e a magnetização de saturação,

$$M/M_s = L(\mu_{ef} H / K_B T) \quad 2.70$$

A função de Langevin é definida matematicamente por,

$$L(a) = \coth(a) - 1/a \quad 2.71$$

Em que, $a = \mu_{ef} H / K_B T$. μ_{ef} é o momento magnético efetivo, H é o campo magnético externo.

2.7 – Fundamentos de ferromagnetismo e antiferromagnetismo

Entre as diversas interações que descrevem o ordenamento magnético, a interação de troca [104] é a mais conhecida e permite explicar a origem do campo molecular de Weiss. Na matéria condensada, as interações de troca são originadas das interações eletrostáticas, que surgem porque as cargas de mesmo sinal custam mais energia quando estão próximas do que quando estão mais afastadas [72]. Além disso, o fato de os elétrons serem férmions faz com que o princípio de

Exclusão de Pauli, juntamente com a interação eletrostática, gere um termo adicional de energia que depende da orientação dos spins.

As interações de troca podem ser diretas ou indiretas. A troca direta ocorre sem um intermediário para orientar os momentos magnéticos paralelamente como antiparalelamente, levando a ordamentos magnéticos do tipo ferromagnético, antiferromagnético e ferrimagnético, por exemplo [105].

Os fenômenos ferromagnético e antiferromagnético aparecem sobre diferentes modelos devido o mecanismo que origina o efeito num sistema físico, mas que não foge a regra das interações de troca. O físico alemão W. Heisenberg descreveu a interação de troca a partir de momentos localizados [106] mas, como expõe Ralph Skomsky em *Simple Models of Magnetism* [107], para configurações iônicas a descrição foi feita por Heitler-London [108]. Contudo, existem outras formas de interação de troca que originam o fenômeno magnético dos corpos como o magnetismo itinerante [109] ou magnetismo de banda [110], efeito Kondo [61] e interação RKKY e as descrições relacionadas a Néel e Anderson da interação de super troca ou antiferromagnética [111][112]. O modelo de Hubbard [113][114][115] acrescenta uma descrição ao começo da formação de banda.

2.7.1 – Origem da interação de troca

A origem do ferromagnetismo e do antiferromagnetismo é de natureza quântica [106]. A interação de troca tem origem na interação coulombiana na forma:

$$V = \frac{\alpha}{r_{12}} = \frac{\alpha}{|r_1 - r_2|} \quad 2.72$$

O valor esperado do potencial calculado entre as funções de onda dos elétrons que estão em r_1 e r_2 é:

$$\langle V \rangle = \int \psi(r_1, r_2)^* V \psi(r_1, r_2) d^3r_1 d^3r_2 \quad 2.73$$

em que,

$$\psi(r_1, r_2) = \psi_a(r_1)\psi_b(r_2) \pm \psi_a(r_2)\psi_b(r_1) \quad 2.74$$

a resposta é a energia de repulsão E e a energia de troca $\pm J_{troca}$.

$$\langle V \rangle = E \pm J_{troca} \quad 2.75$$

sendo,

$$E = \int \psi_a(r_1)^* \psi_b(r_2)^* V \psi_a(r_1) \psi_b(r_2) d^3r_1 d^3r_2 \quad 2.76$$

e,

$$J_{troca} = \int \psi_a(r_1)^* \psi_b(r_2)^* V \psi_a(r_2) \psi_b(r_1) d^3r_1 d^3r_2 \quad 2.77$$

O termo extra (J_{troca}) caracteriza o sistema ferromagnético para $J > 0$ e antiferromagnético para $J < 0$.

$J > 0$, Ferromagnético

$J < 0$, Antiferromagnético

É interessante notar que J_{troca} é denominado energia ou interação de troca por causa da função de onda de posição do elétron $\psi_a(r_1)$ (ou $\psi_b(r_2)$) que troca de posição. Este termo é comumente chamado de integral de troca. A função de onda $\psi_a(r_1)$ (ou $\psi_b(r_2)$) não troca de posição em E .

Outro ponto a destacar é que apenas com o valor médio do potencial coulombiano com as funções de onda total de coordenadas de posição conseguiu-se mostrar a presença do termo de troca, mas implicitamente o princípio de exclusão de Pauli é considerado como um termo extra e dos sinais “ \pm ” que representam as funções de onda de spin.

Reescrevendo o termo de troca encontramos a hamiltoniana de Heisenberg [106],

$$\hat{H} = -2J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad 2.78$$

Para sistemas de muitos corpos os pares terão que ser computados sem repetição da interação como:

$$\hat{H} = -\sum J_{12}\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad 2.79$$

Numa definição representativa, em materiais ferromagnéticos os momentos magnéticos locais, em média, estão alinhados paralelo e espontaneamente (ver figura 9 (a)), e os antiferromagnéticos tem seus momentos magnéticos locais alinhados antiparalelo e espontaneamente (ver figura 9(b)).

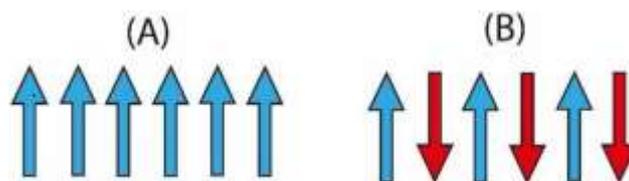


Figura 9: Ordem (a) ferromagnética e, em (b) antiferromagnética. Modificado de [116]

2.7.2 – Remanência e campo coercivo

As propriedades relacionadas ao ferromagnetismo costumam ser atribuídas às respostas macroscópicas de um sistema físico como a histerese e o campo coercivo [84]. O magnetismo está intimamente relacionado a mecânica quântica [117]. A histerese e o campo coercivo também tem origem nos fenômenos quânticos [118]. Por ora, é importante saber que os materiais ferromagnéticos magnetizam-se permanentemente [82]. A lenta relaxação magnética dos momentos magnéticos em magnetos monomoleculares [66] pode aparecer também por meio da histerese.

Nesta seção, vamos tratar apenas do fenômeno macroscópico. Basicamente, a histerese representa a manifestação de um processo termodinâmico entre um estado de saturação do alinhamento dos momentos magnéticos e outro estado contrário de alinhamento dos momentos magnéticos, seguido por caminhos distintos do percurso de ida de um estado a outro de equilíbrio.

Quando um material é suscetível ao campo magnético externo aplicado diversas regiões têm os momentos magnéticos orientados conforme a direção e o sentido do campo como aparece no ramo (f) da figura 10 porque ao aplicar o campo magnético os momentos magnéticos do material tendem a se alinhar até atingirem a magnetização de saturação (M_H/M), isto é, a máxima orientação dos momentos magnéticos em função da intensidade do campo. Retirando o campo magnético externo, devido ao ordenamento ferromagnético, o material manterá uma magnetização remanente (M_r). Ao aplicar novamente o campo magnético externo mas no sentido oposto, os momentos magnéticos serão reorientados aleatoriamente de modo a anular a magnetização num determinado valor de campo, o campo coercivo (H_c). Com o aumento da intensidade do campo magnético externo os momentos magnéticos continuam reorientando-se até oporem-se completamente ao primeiro estado, isto é, até atingirem uma magnetização de saturação representada na parte inferior do lado esquerdo da figura 10. E novamente, ao retirar o campo, os

momentos se desalinham parcialmente para o sentido positivo do eixo de H e estagnam na magnetização remanente, porém negativa (parte inferior do eixo M). Aplicando o campo magnético no sentido positivo, os momentos magnéticos se desalinham totalmente no campo coercivo (lado direito da figura 10). O ciclo de histerese é completado com a curva dando prosseguimento até a magnetização de saturação [84][83], ou seja, aumentando a intensidade do campo magnético, com os momentos magnéticos reorientando-se no mesmo sentido do campo magnético.

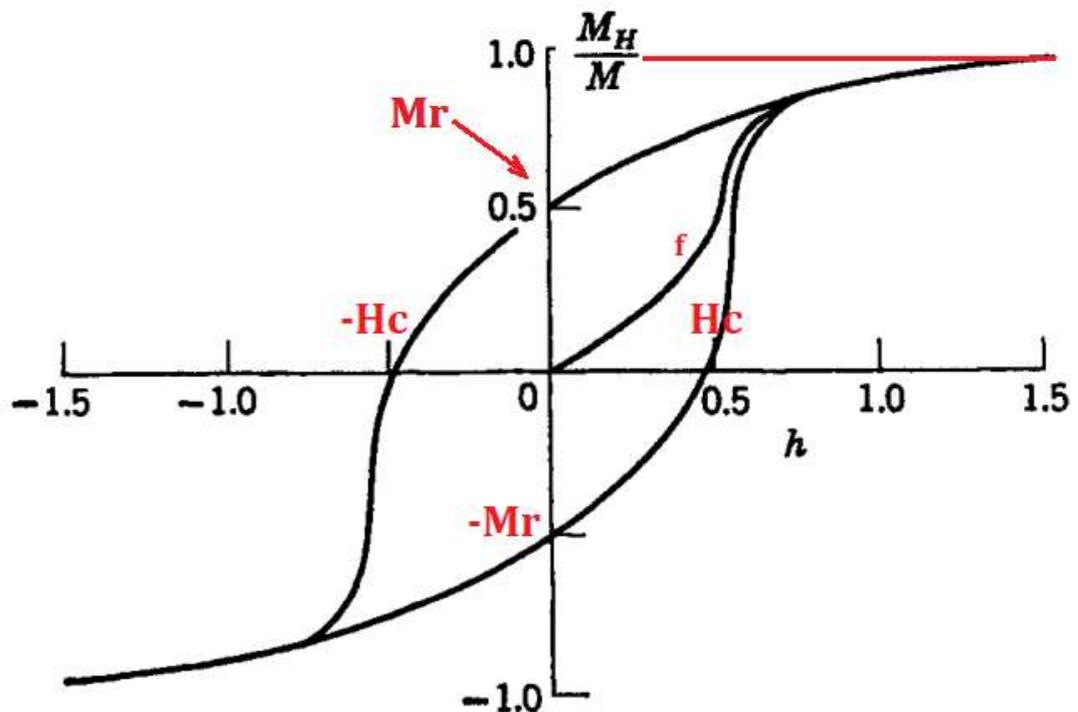


Figura 10: Curva de histerese. Nos pontos em " M_H/M " o estado final/inicial que representam a magnetização de saturação. Nos pontos " Mr " a magnetização de remanência e, nos " Hc ", o campo coercivo. A linha interna " f " da curva é conhecida como curva virgem. Modificada de [84][110]

Tanto o campo coercivo quanto a remanência caracterizam a histerese [83]. Pode-se dizer que o estado final/inicial termodinâmico representam spins up/down, respectivamente, para aplicações que levam em conta somente o spin [119]. Aqui, é considerado o estado final (spin up) como a parte superior da curva de magnetização (magnetização de saturação) representado abaixo na figura 8 e inicial (spin down) como a parte inferior.

Outra medida importante em ferromagnetismo para observar transição de fase é a medida de magnetização com a temperatura de um sistema ferromagnético [82]. Em sistemas de spins, por exemplo, apresenta um comportamento no qual a

magnetização é proporcional a $T^{3/2}$, que conforme mostra a figura 11 exhibe esse comportamento esperado para alguns sistemas magnéticos [107].

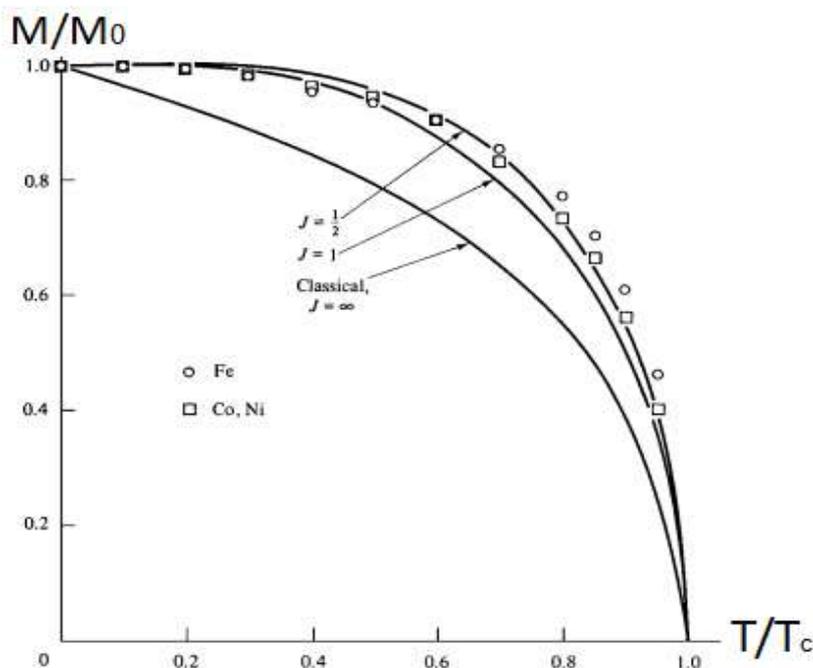


Figura 11 ilustração da curva de Magnetização reduzida em função da temperatura reduzida de três metais de transição, Fe, Co, Ni (Modificado de [83][84][120])

2.8 - Organometálicos ferromagnéticos

Dois grupos de elementos da tabela periódica são tidos como os principais responsáveis pelas características ferromagnéticas em materiais, os metais 3d e terras-raras. Quando estes são inseridos em compostos orgânicos formam compostos organometálicos ferromagnéticos, via ligação covalente que está associada à interação de troca [72][73]. Esta interação é a base da coordenação organometálica, cuja origem se dá pela complexação do ligante no metal de transição [1]. Enquanto o íon Co^{2+} tem característica ferromagnética no campo cristalino [121][81], ao coordenar ao campo ligante [90][122] do nitrogênio do grupo pirrol no macrociclo de porfirina a molécula torna-se paramagnética por depender da aplicação do campo para manifestar seu momento magnético [7]. Mesmo após ser coordenado pelo ligante, o centro metálico da porfirina continua sendo o Co^{2+} , isto é, tendo às mesmas características iônicas quando imergida no campo cristalino.

Na figura 12, uma representação da ligação covalente é exibida. A função de onda total do orbital é simétrica (Estado ligante) mas a função de onda do spin total é antissimétrica S=0 (parte inferior à direita) ou; A função de onda total do orbital é antissimétrica (Estado anti-ligante) mas a função de onda do spin total é simétrica (S=1) (parte superior à direita). A função de onda total incluindo orbital e spin deve ser antissimétrica por conta do princípio de exclusão de Pauli [73].

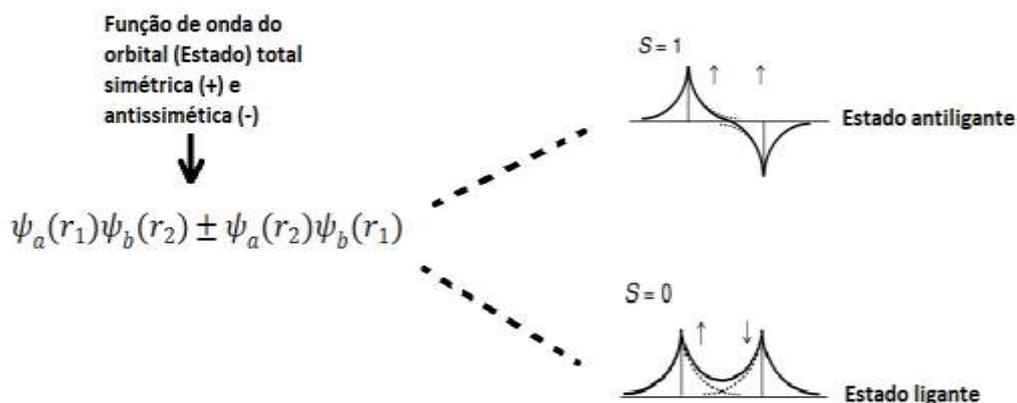


Figura 12 Representação da ligação covalente. Cada pico representa um orbital. Se ligante, os dois picos estão para cima. Se anti-ligante, um pico está para cima e o outro para baixo. As setas são os estados up (para cima) e down (para baixo) de spin. Modificada da referência [73]

Em termos de interação somente de dois spins, isto é, aos pares, a função de onda é simétrica sobre três estados distintos (estados Triplete) e, antissimétrica em um único estado (estado singlete). As configurações que caracterizam esses estados de spin são, respectivamente, S=1 e S=0 [72].

2.9. Espectroscopia Raman

A radiação de um laser com um comprimento de onda bem definido incide sobre uma amostra e a frequência de vibração de um dos modos de vibração contidos na amostra é modulada pela frequência da radiação incidida [123]. Este efeito é devido a polarização da molécula por conta da incidência da radiação e, induz um momento de dipolo, que pode ser com maior vibração de uma molécula do meio quanto reduzir a uma frequência de vibração menor que anterior a incidência da radiação. A luz espalhada carrega as duas informações de frequências maiores e menores em relação a luz incidida. Essas vibrações das moléculas são vibrações naturais das moléculas do meio e são conhecidos por modos normais de vibração e

pode ser considerada como uma assinatura ou identidade de um determinado material [124]. Uma parte da luz espalhada sai com a mesma frequência daquela que foi incidida.

A radiação espalhada com menor energia ou frequência é conhecida por espalhamento Stokes e àquela espalhada com maior energia ou frequência é conhecida por espalhamento Anti-Stokes. A radiação espalhada com igual energia da radiação incidente é conhecida por espalhamento Rayleigh. No espectro Raman, a energia ou a frequência serão representadas pelo número de onda, cuja unidade é o inverso do número de onda. O termo fônon representa a quantização da vibração (e são os modos normais de vibração) das moléculas e é o espalhamento inelástico Stokes e Anti-Stokes [125]. Uma representação do espalhamento elástico e inelástico da luz é exibida na figura seguinte.

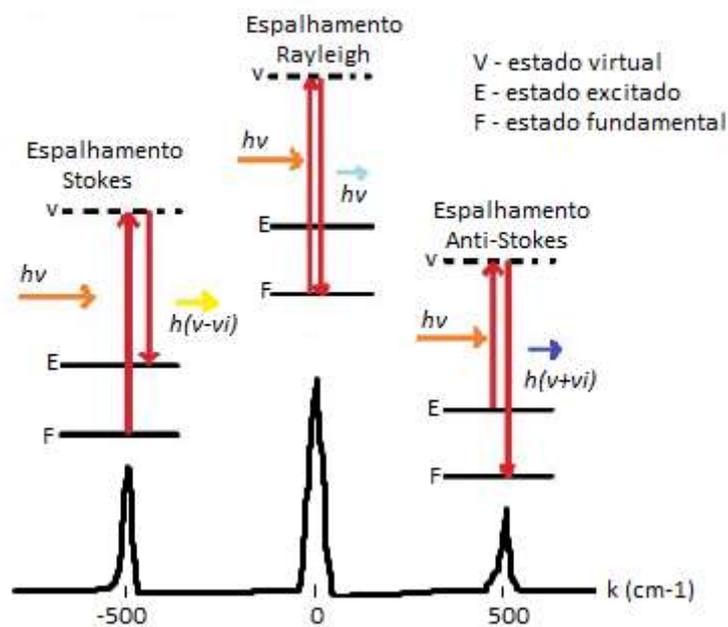


Figura 13 Espectro Raman indicando picos referentes ao espalhamento de luz. Da esquerda para direita, espalhamento Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes

Cada pico indicado no espectro significa o número de contagem do quanto de fônons (em meio ao espalhamento de fóton) foi criado ou aniquilado, respectivamente, espalhamento Stokes e Anti-Stokes na amostra e também o fóton espalhados (espalhamento Rayleigh) [126].

A luz incidente faz a molécula transitar do estado fundamental “F” ao estado virtual “V” e, posteriormente, transitar deste último estado ao estado excitado “E”, espalhando luz que será percebida como efeito Raman, com menor energia ou frequência (ou número de onda). Na sequência da figura, outra composição da luz espalhada terá o espalhamento Rayleigh, cuja energia ou frequência (ou número de onda) é igual a luz incidida. E o terceiro caso de espalhamento da luz é do espalhamento Anti-Stokes, cuja transição vai do estado excitado “E”, passando pelo estado virtual “V” e seguindo para o estado fundamental “F” de maior energia ou frequência (ou maior número de onda).

É fácil intuir que, sendo o anti-stokes de maior energia teria maior intensidade, mas a contagem dos modos Raman indica o oposto no experimento. Isto acontece porque a distribuição do estado excitado obedece a estatística de Maxwell-Boltzman [125]. A intensidade relativa Stokes/Anti-Stokes é proporcional a esta distribuição.

Para melhor explicitar, fônons são partículas (formalmente são quase-partículas) bosônicas, ou seja, obedecem a estatística de Bose-Einstein. A média do número de partículas num determinado estado n é descrito por:

$$\langle n \rangle = 1/(e^{-E/KT} - 1) \quad \mathbf{2.80}$$

K - Constante de Boltzamn;

T- Temperatura;

E - energia

$\langle n \rangle$ a média do número de partículas

Em temperatura ambiente é natural que o estado Anti-Stokes esteja com maior número de fônons por causa dos estados vibracionais excitados e, portanto, ao incidir radiação alguns desses fônons são aniquilados. Por outro lado, o número de fônons são menores no estado Stokes e são criados com a incidência da radiação. A aniquilação dos fônons nos modos Anti-Stokes e a criação dos modos Stokes faz com que a intensidade seja maior para o modo Stokes. Em baixa temperatura, os fônons Anti-Stokes têm intensidade maior que os fônons Stokes devido a redução dos estados excitados. Se reescrita a média para cada modo Stokes e Anti-stokes, de acordo com a descrição criação e aniquilação, respectivamente,

$$\langle n + 1 \rangle = 1/(e^{E/KT} - 1) + 1 \quad \mathbf{2.81}$$

$$\langle n \rangle = 1/(e^{E/KT} - 1) \quad 2.82$$

Com isso, a razão da distribuição de partículas é proporcional a intensidade relativa como já comentado, portanto,

$$I_s/I_A = ((\nu_0 - \nu)^4/(\nu_0 + \nu)^4)e^{E/KT} \quad 2.83$$

No complexo organo-metálico de CoTPP, cuja presença de elétrons π e pares sp^2 circulando por toda a unidade, espera-se o surgimento de muitos modos normais de vibração, alguns deles acoplados e outros superpostos formam bandas de energia. Algumas modificações técnicas de obtenção do sinal Raman permitem amplificar o sinal dos modos característico do complexo, é o caso das técnicas SERS [69] e TERS [70][127][128].

Outra variante da técnica Raman é a técnica de micro-Raman, cujo espectrômetro está acoplado ao microscópio ótico. A vantagem desse arranjo experimental é a possibilidade de encontrar diretamente as fases cristalizadas do material como exhibe a imagem da foto da figura 14.



Figura 14 GEOR (Grupo de Espectroscopia Ótica e Espalhamento Raman), 2019

2.10. Espectroscopia UV-Vis

A espectroscopia UV-Vis está imersa num conjunto de técnicas próprias para se estudar a estrutura eletrônica das moléculas ou de átomos com grande quantidade. Por meio de fenômenos como absorção, fotoluminescência e

reflectância dessas moléculas ou conjunto de átomos, é possível conhecer as bandas proibidas ou gaps de energia, os estados de oxidação que comumente se vê nas análises químicas dos materiais, bem como, as reações químicas e a presença de uma substância dentro de uma matriz [129].

Absorção no Ultravioleta e/ou luz visível (UV-Vis) refere-se às transições eletrônicas no nível atômico ou molecular. Em qualquer dos casos, os estados de energia do elétron vão do nível fundamental para o nível excitado após ter luz incidida no material. As excitações vibracionais-rotacionais estão sobrepostas a essas excitações eletrônicas [129]. Em teoria de orbitais de fronteira a descrição desses estados de menor e maior energia nas moléculas é conhecido por HOMO (mais alto orbital ocupado) e LUMO (Mais baixo orbital desocupado), respectivamente [130].

A lei de Beer-Lambert descreve a interação luz-matéria a partir de uma única espécie de molécula. A absorvância é o quanto de luz às moléculas absorvem. O logaritmo da onda incidente dividido pela onda que atravessa a amostra é o que define esse parâmetro. É possível também saber sobre a absorvância ou do quanto de luz o material absorveu pela a absorvância molar, a espessura da amostra e a concentração molar [129].

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon lc \quad 2.84$$

Em que,

A , é a absorvância;

I_0 , a intensidade da onda incidente;

I , intensidade da onda que atravessou a amostra;

ϵ , absorvância molar;

l , espessura da amostra;

c , concentração molar da amostra;

As dimensões do sistema absorvente e a probabilidade de transição ocorrer são fatores que controlam a absorvância molar. Essa importante grandeza informa se as transições são proibidas ou com alta intensidade da absorção. Valores abaixo de 1000 indicam transições proibidas da absorvância, porém acima de 10000 indicam transição da alta intensidade de absorvância [129].

Capítulo 3 - Procedimento Experimental

3.1. Amostras

3.1.1. Reagentes utilizados

Para tratamento das superfícies dos substratos utilizou-se Alcool isopropanol. A água utilizada para as lavagens de béqueres foi proveniente de um sistema Mili-Q. A Metaloporfirina (*meso-Tetrafenilporfirina de Cobalto-CoTPP*) foi cedida pelo laboratório de Síntese Orgânica com o professor Dr. Kleber Thiago de Oliveira do Departamento de Química da UFSCar e produzida pela estudante de pós-doutorado Maria Carolina Donatoni.

3.1.2. Síntese da tetrafenil porfirina (TPP)

A um balão de fundo redondo de duas vias foi adicionado o benzaldeído (1,00 g, 10 mmol) e ácido propiônico (10 mL). Esse balão foi conectado um condensador de refluxo e foi aquecido com auxílio de uma manta térmica. Deixou-se que a mistura atingisse o refluxo e, então, foi adicionado uma solução do pirrol (0,670 g, 0,70 mL, 10 mmol) em ácido propiônico (10 mL). A mistura resultante ficou sob refluxo e agitação constante por 2h para em seguida deixar a mistura resultante em repouso por 12 h. Posteriormente, a mistura foi transferida para um Erlenmeyer com adição de metanol. A mistura resultante foi resfriada em um freezer. Após verificar a formação do precipitado de tetrafenil porfirina (TPP), a mistura foi filtrada a vácuo, e o precipitado foi coletado e lavado com metanol (3 x 100 mL). Essa reação forneceu a TPP na forma de cristais violetas, com rendimento de 14%. (0,210 g).

3.1.3. Síntese da Co(II)TPP

A TPP (0,100g, 0,16 mmol) e o acetato de cobalto tetrahidratado (0,210 g, 0,84 mmol) foram dissolvidos em 20 mL DMF (dimetilformamido) e a mistura resultante foi aquecida a 130 °C por 4,5 h. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. Ao se verificar o consumo de todo material de partida, deixou-se a mistura reacional esfriar e o solvente foi removido sob vácuo e à mistura reacional foi adicionada 10 mL de água destilada. O produto foi extraído com diclorometano

(3x50 mL) as fases orgânicas foram combinadas e lavadas com água (3x50 mL) e com solução saturada de cloreto de sódio (3x50 mL). A fase orgânica foi seca e o sulfato de sódio anidro e a solução resultante foram filtrados e o solvente foi evaporado sob vácuo, fornecendo um sólido correspondente a Co(II)-TPP impura. Essa porfirina foi purificada por coluna cromatográfica, utilizando sílica flash e como eluente uma mistura de solventes 1:1 hexano e diclorometano. O composto desejado foi obtido com 76% de rendimento.

3.1.4. Protocolo de limpeza e tratamento da superfície de SiO₂

O protocolo de limpeza e tratamento permitiu que as partículas indesejadas na superfície do SiO₂ fossem removidas por vibração mecânica. A sequência correta dos passos garante a remoção da sujeira na superfície do SiO₂. Para isso o substrato foi imerso em álcool isopropanol e levado ao banho de ultrassom e mantido por 30 minutos. Após essa etapa o substrato foi retirado utilizando-se uma pinça plástica para ser colocado para evaporar o solvente em uma chapa aquecida.

3.1.5. Preparo da solução de CoTPP e Deposição

A deposição das moléculas de CoTPP sobre o substrato de SiO₂ com orientação cristalográfica Si(100) ocorreu a partir de uma solução líquida preparada a partir da mistura da molécula de CoTPP na forma de pó com solvente de Diclorometano (CH₂Cl₂) ou tolueno (C₇H₈).

A massa de CoTPP diluída em CH₂Cl₂ e C₇H₈ formou uma concentração de 3,0±0,1 g/l e 7,2.10⁻² g/l, respectivamente. Para obter a concentração em CH₂Cl₂, adicionou-se 6±0,1 mg do pó de CoTPP em 2,0±0,5 ml de Diclorometano. Em C₇H₈, a adição do soluto de CoTPP foi de 3,6±0,1 mg num volume de 50,0±0,5 ml. Para homogeneizar a solução ela foi mantida por 30 segundos no ultrassom para ocorrer uma melhor dispersão das moléculas quando se utilizou o solvente CH₂Cl₂. Quando se utilizou o C₇H₈ o tempo mínimo foi de 10 minutos ou mais não interferia na remoção via capilaridade do frasco por se tratar de um solvente menos volátil.

O método de deposição das CoTPP sobre o SiO₂ ocorreu via *casting* que consiste no gotejamento da solução sobre o substrato. Após o depósito, o solvente evapora rapidamente devido ter seu ponto de ebulição em torno de 39,6°C no caso do CH₂Cl₂. Cada gota contém 5 µL de solução de CoTPP. Esse procedimento é

repetido nos depósitos das CoTPP dispersas em C_7H_8 , no entanto, devido o ponto de evaporação ser por volta de $110\text{ }^\circ\text{C}$ a evaporação do solvente é mais lenta o que precisou de um tratamento térmico em estufa térmica com temperatura em 120°C . O infográfico da figura 15 ilustra o processo utilizado para o depósito do CoTPP nos substratos de SiO_2 .

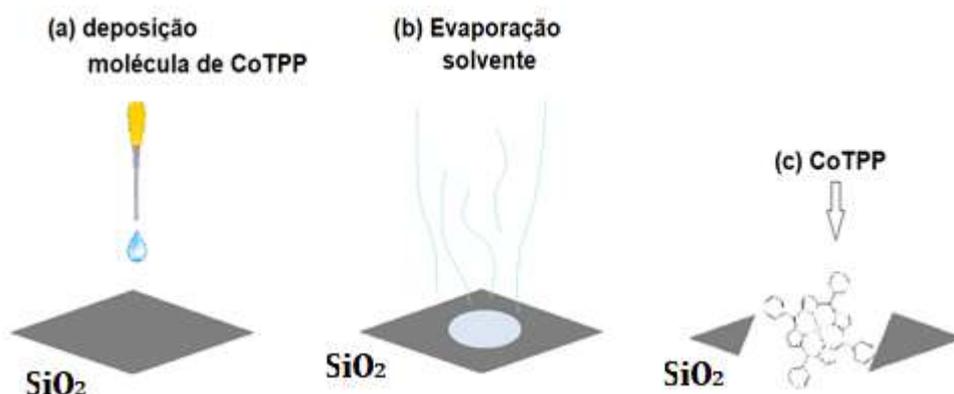


Figura 15 a) depósito da solução com CoTPP sobre substrato de SiO_2 ; em (b) o processo de evaporação do solvente e em (c) amostra finalizada.

A tabela 2 apresenta as amostras que foram preparadas em função do número de depósitos, bem como as denominações a estas atribuídas.

Tabela 2 Concentração de CoTPP em CH_2Cl_2 ou C_7H_8 , N° de depósitos e Código da amostra.

	N° de depósitos (d)	Código da amostra
Concentração de CoTPP/ CH_2Cl_2 (CoTPP/D) ($3,0\pm 0,1$) g/l	2	2d
	20	20d
	50	50d
	80	80d
Concentração de CoTPP/ C_7H_8 (CoTPP/T) ($7,2\pm 0,1$) 10^{-2} g/l	20	20d
	50	50d
	80	80d

CoTPP/D (D=diclorometano); CoTPP/T (T=tolueno)

As moléculas de CoTPP diluídas em tolueno foram depositadas no substrato de ITO seguindo o método de *LbL* (*Layer-by-Layer*) ou camada-por-camada através de uma versão automatizada da técnica [131]. No exposto esquematicamente da figura 16, o método *LbL* é representado. O substrato de ITO (cinza), na primeira coluna da direita à esquerda, é inserido no líquido contendo a solução de CoTPP

(frasco vermelho). Esse tempo de 3 minutos deve ser suficiente para depositar as moléculas de CoTPP no substrato. Após $t=3$ min de submersão do substrato na solução contendo CoTPP, o substrato com a CoTPP na superfície é retirado e enxaguado (coluna central) na solução de tolueno. Em seguida, levado para ser drenado por jato de gás de nitrogênio na direção paralela ao depósito para expulsar o excedente e deixar o mais ordeando possível as CoTPP na superfície. Repete-se a deposição quantas vezes indicar o projeto. Nesta tese, foram feitos 5 bicamadas de CoTPP/T.

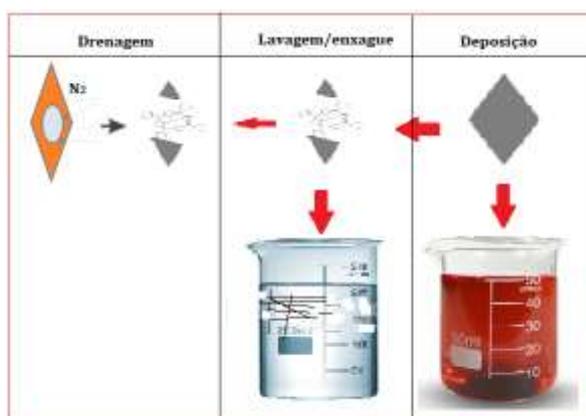


Figura 16: Esquema de representação da técnica LbL. As setas vermelhas indicam a direção e o sentido do substrato. A seta preta é o movimento do jato de ar de N_2 .

3.2. Técnicas experimentais

3.2.1. Caracterizações Magnéticas

As medidas magnéticas das amostras de CoTPP/T foram realizadas utilizando-se o magnetômetro MPMS3 (em inglês: Magnetic Property Measurement System) da *Quantum Design* que utiliza um sensor SQUID (Superconductor Quantum Interference Device) capaz de detectar momento magnético da ordem de 10^{-9} emu [132] e realizar medidas com campos magnéticos de até 70 kOe e temperatura entre 1.8-300 K. As medidas das amostras de CoTPP/D foram realizadas no MPMS-5S também da *Quantum Design*, com campos de 50 kOe e temperatura até 100 K, pois o MPMS3 estava em reparos na época de caracterização desse conjunto de amostras. No MPMS3 as medidas foram feitas pelo método método VSM [133] (Em inglês: Vibrating Sample Magnetometer) ou magnetometria por vibração da amostra, e no MPMS5 por magnetometria por

extração. Em ambos os sistemas todas as medidas foram feitas com o campo paralelo a superfície do substrato. O infográfico da figura 17 mostra os detalhes das medidas realizadas no MPMS3.

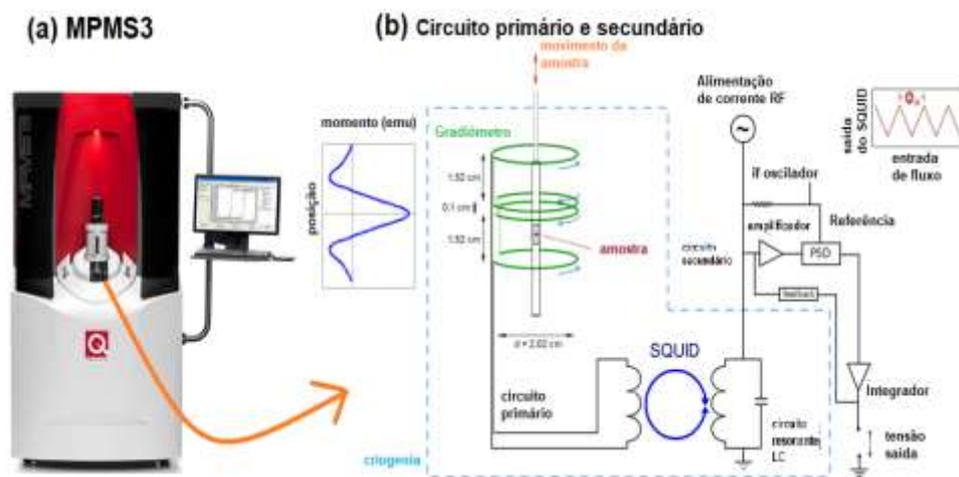


Figura 17 Em (a) o magnetômetro MPMS3 e em (b) o circuito primário (na região de criogenia) e o circuito secundário. Reproduzida e modificada [134][135].

O MPMS3 representa a imagem em (a) e ao lado em (b) colocamos esquematicamente a sua principal função de operação física e eletrônica da medida magnética. Interno ao círculo verde fica a amostra. Esta corresponde a cavidade cuja vareta com amostra se move por conta do método VSM ou DC. Na região onde aparece o duplo círculo é a região de medida, inclusive de posicionamento da amostra para uma melhor varredura dos momentos magnéticos, indicado no gráfico (em azul), do dipolo dos momentos em função da posição. Próximo do duplo círculo está o sensor SQUID juntamente com o circuito LC que o ajuda na captação e transmissão do sinal das perturbações do campo magnético induzido na amostra via método VSM. Este circuito é primário. O circuito secundário ao lado esquerdo faz a transdução do sinal e libera (no gráfico a direita superior) a informação de que está tudo em ordem para operação VSM/SQUID.

3. 2. 1.1. Medidas de magnetização em função do campo magnético (MxH) e suscetibilidade magnética DC em função da temperatura ($\chi_{DC}(T)$)

A medida de magnetização em função o campo magnético (MxH) foram realizadas na temperatura de 5 K para as amostras de CoTPP/D com campos de até 50 kOe e para as amostras de CoTPP/T até 70 kOe.

As medidas de suscetibilidade magnética DC em função da temperatura ($\chi_{DC} = \frac{M}{H}$) foram realizadas utilizando o protocolo ZFC/FC (*Zero Field Cooled/Field Cooled*). Nas medidas ZFC a amostra é resfriada à menor temperatura para em seguida aplicar-se o campo magnético e começar a medida. No protocolo FC o resfriamento inicia com campo magnético aplicado sobre a amostra e ocorre imediatamente a finalização do protocolo ZFC. A varredura de temperatura foi feita com uma taxa de 2 K/min com diferentes campos magnéticos.

3.2.2. Caracterização Vibracional: Espectroscopia Raman

As medidas Raman foram realizadas num espectrofotômetro HR800 usando um criostato para controlar a temperatura. A linha de 633 nm do laser de Argônio (Ar), coerente inova 70C, sendo operado em fonte de potência igual a 0,3 mW para evitar a degradação da amostra ou alteração na geometria, ambas provocada pelo superaquecimento. Os espectros foram coletados num tempo de acumulação de 30 segundos por região espectral, sendo repetidas três vezes com intuito de eliminar efeito espúrio e melhorar a qualidade do sinal. Estas medidas foram realizadas, em baixas temperaturas, pelo professor Ariano De Geovanni Rodrigues, no Grupo de Espectroscopia Óptica e Espalhamento Raman (GEOER).

3.2.3. Caracterização Eletrônica: Espectroscopia UV-Vis

As medidas de absorção foram realizadas para detectar como o CoTPP era depositado no substrato. Foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis (NIR Spectrophotometer), modelo Cary 5G. A sondagem pelo espectrofotômetro consiste na incidência de radiação na faixa do ultravioleta próximo até o espectro visível de parte do Ultravioleta e todo espectro eletromagnético no visível entre 350 e 800 nm com incidência do feixe perpendicularmente a amostras para que ele a atravesse. A amostra ficou posicionada dentro da câmera coletora do sinal de absorção perpendicularmente a direção do raio de luz que atravessa parcialmente a amostra e o substrato na condição que este último fosse transparente ou semitransparente.

3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As características morfológicas dos sistemas foram analisadas através de um Microscópio Eletrônico de Varredura com canhão de elétrons por emissão de campo

(MEV), modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha) operando com um feixe de elétrons incidentes de 6 kV e equipado com detector “in lens” que permite maior resolução para altas magnificações. Essas medidas foram realizadas no Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF).

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

Nesse capítulo serão apresentadas as caracterizações estruturais, óticas e magnéticas das amostras de CoTPP/D e CoTPP/T. Os resultados terão uma breve discussão afim apresentar os mecanismos de interação magnética dos dois conjuntos investigados.

4.1. Caracterização Termogravimétrica do pó de CoTPP

Na figura 18 é apresentada a análise termogravimétrica da amostra em pó de CoTPP. Foi utilizado 10 mg para se identificar a região de temperatura na qual o ocorre a quebra da molécula. O resultado mostra uma pequena variação na região de 100 °C associada a perda de água absorvida por interação com o ambiente e na faixa de 420°C começa ocorrer a perda significativa de massa, indicando o processo de fusão, que termina por completo em torno de 500°C. Esse resultado permitiu otimizar a região de tratamento térmico dos filmes produzidos a fim de que esse processo não leve à degradação da amostra.

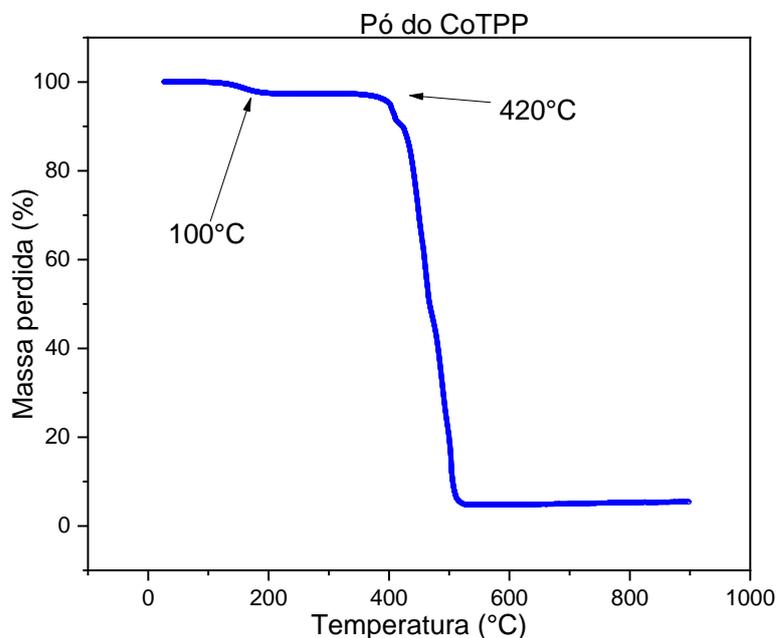


Figura 18 Análise termogravimétrica do pó de CoTPP

4.2. Caracterização Morfológica: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

(a) CoTPP/D

Nesta seção são apresentados os resultados referentes as morfologias das amostras de CoTPP/D com depósitos de 2, 20 e 50d.

A Figura 19 apresenta a imagem da amostra 2d na qual pode-se observar em (a) aglomerados na forma de elipsóide com tamanho médio na ordem $(0,64 \pm 0,01) \mu\text{m}$ de diâmetro como mostra a distribuição log-normal ao lado da micrografia em (b).

A imagem em (c) obtida com menor magnificação mostra uma estrutura de fios longos com diâmetro médio de $D = 1,47 \pm 0,15 \mu\text{m}$, como mostrado em (d). Além disso, os fios se mostram longos com comprimentos na ordem de dezenas de micrômetros.

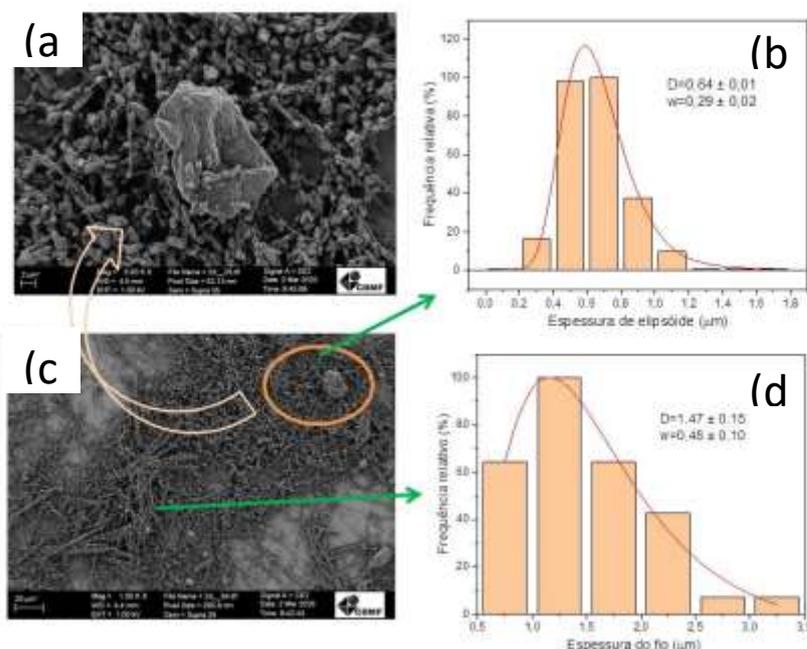


Figura 19 Em (a) a micrografia da amostra 2d mostrando o formato esferoide de aglomerado de CoTPP. Em (b) a distribuição log-normal indicando o tamanho dos aglomerados $D=0,64 \pm 0,01 \mu\text{m}$. Em (c), a micrografia com menor magnificação de (a) na região do círculo verde e mostrando o formato de fios no canto inferior esquerdo. Em (d) a distribuição log-normal indicando o tamanho (espessura) dos fios iguais a $D = 1,47 \pm 0,15 \mu\text{m}$.

A Figura 20 mostra a imagem da amostra com deposição 20d. Como observado na micrografia, a morfologia de fios com espessura média de $D=1,36 \pm$

0,03 e desvio padrão igual a $w = 0,2 \pm 0,03$. Esta amostra (20d) tem uma única morfologia na forma de fios alongados.

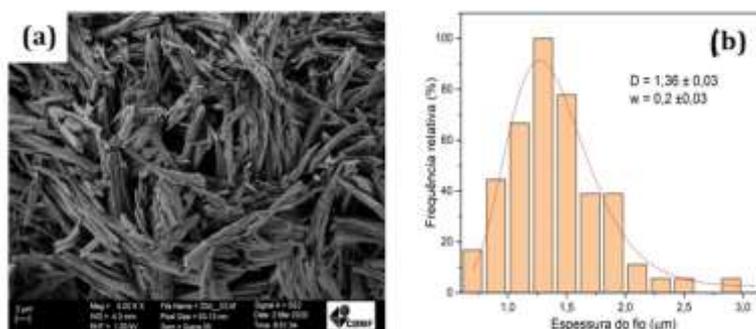


Figura 20: Em (a) a micrografia da CoTPP/D com 20d e morfologia de fio. Em (b), o histograma desta fase (indicado em μm) mostra a espessura do fio igual a $D=1,36 \pm 0,03$ e $w = 0,2 \pm 0,03$.

Na Figura 21 é mostrado a imagem da amostra 50d com diferentes magnificações das micrografias anteriores. O formato que se apresenta os filetes com menor espessura que as demais amostras têm tamanho médio de $D = 0,56 \pm 0,01$ e desvio padrão $w = 0,2 \pm 0,02$.

A característica geométrica dos filetes é assemelhada a paralelepípedos. Essa forma, no entanto, tem aspectos parecidos com os das amostras anteriores exceto em parte da amostra 2d. Isto é importante porque a morfologia das amostras é decisiva no surgimento da ordem magnética, como veremos nos resultados das caracterizações magnéticas, bem como, nas discussões a respeito.

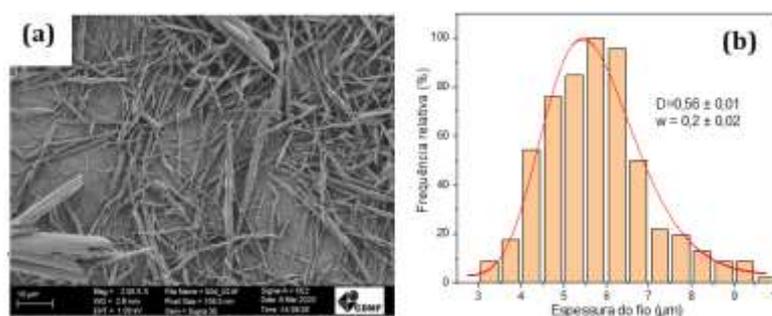


Figura 21: A micrografia em (a) mostra a imagem da amostra 50d e em (b) o tamanho médio da espessura dos filetes mostrados na micrografia obtido via distribuição log-normal.

(b) CoTPP/T

A micrografia apresentada na figura 22 mostra um filme de CoTPP/T com 20 depósitos (20d). O aspecto observado foi de uma estrutura contínua sem a formação

de filamentos como observado nas amostras CoTPP/D, mostrando uma estrutura polimerizada. A mostra foi tratada termicamente em 393 K. Não foi realizado a quantificação dos tamanhos de filamentos ou grãos como feito anteriormente com as amostras CoTPP/D.

O aspecto morfológico do filme polimerizado em (a) e a magnificação em (b) apenas reforçou o estado pastoso que se encontrava a amostra antes do tratamento térmico. As imagens são equivalentes, embora o agravo da diferença topológica dado a distância da objetiva em (a) acentue a diferença de (b).

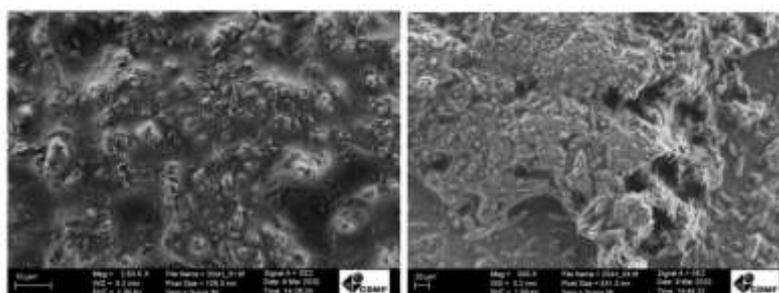


Figura 22: Em (a) a amostra de filme de CoTPP/T. Em (b), uma menor magnificação.

4.2.1. Discussão dos resultados

As amostras depositadas com o solvente diclorometano e que é mais volátil do que o tolueno tiveram um aspecto muito bem definido em sua forma, tanto em filmes com pequenos depósitos (2d) como em quantidades maiores (20, 50d).

A morfologia de filetes foi característica marcante nos três tipos de amostras, com a exceção de que na amostra 2d teve uma porção preponderante na formação de grãos, em torno de 2/3 da amostra, que pode ser conferida a partir de uma observação atenta da micrografia. No entanto, para reduzir a subjetividade na interpretação, a contagem da espessura dos filetes que são exibidos em 1/3 da micrografia, feita a partir do software ImageJ, possibilitou a comparação em torno da distribuição estatística da contagem das espessuras. Neste sentido, a região de filete exibida na figura 19 (d) em meio aos grãos acumula uma contagem expressivamente menor como constata a curva sobre o histograma de barra. Por outro lado, a figura 19 (b) que mostra a distribuição referente à espessura dos grãos indica um volume grande de dados, o que torna sólida e expressiva a presença dos grãos.

O formato de filetes é bem parecido a paralelepípedos, o que sugere na sua formação básica um arranjo tipo tetragonal. Todavia, o aspecto da forma tetragonal é referente a forma cristalina que é geralmente dada a nível nanométrico, o que é em torno de 1000 vezes menor do que a leitura feita via MEV. A comparação com as estruturas cristalinas comum relacionada à molécula de CoTPP [44][26] fica difícil devido a escala. Mas o formato de paralelepípedo vem da micrografia, exibida na figura 23. Um desenho pictórico foi inserido para indicar a forma de um paralelepípedo a partir da orientação de eixos y e x, respectivamente em amarelo e vermelho.

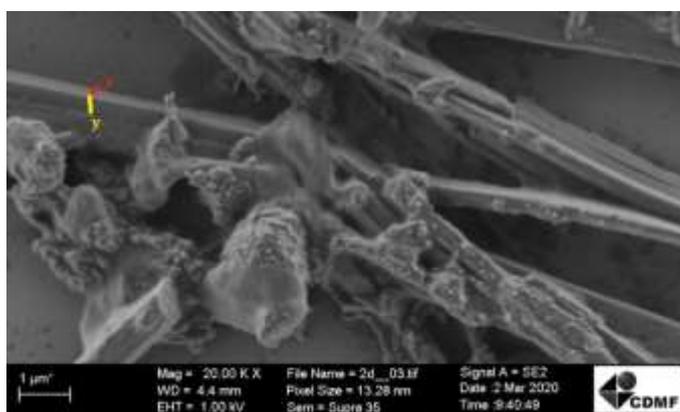


Figura 23: Micrografia para indicar o formato paralelepípedo dos filetes e reforçado pelas coordenadas em x e y, respectivamente em vermelho e amarelo.

A simetria tetragonal da literatura [26] em comparação a simetria triclínica de outra referência [44] teve importante distinção relacionado a presença de molécula do solvente solvatando a estrutura da molécula de CoTPP. A molécula de diclorometano numa interação ponte a grupos fenóis de duas CoTPP alterou a simetria de tetragonal à triclínica. Em nosso caso é possível sugerir a influência de moléculas de diclorometano (CH_2Cl_2) conectando duas moléculas de CoTPP via solvatação ou apenas na interação entre dois grupos fenóis de macrociclos distintos. A constatação da presença da molécula de CH_2Cl_2 pode ser conferido no modo Raman em 400 cm^{-1} . Essa presença do CH_2Cl_2 , no entanto, não impede que ocorra a formação dos filetes referendado às amostras com mais depósitos. Pela quantidade de moléculas depositadas a repulsão entre as moléculas facilita a eliminação das poucas moléculas de CH_2Cl_2 residuais. Em alguns casos, entretanto, a interação sugerida entre grupos fenóis por intermédio da CH_2Cl_2 faz com que a espessura de certos filetes nas amostras com 50d fique inferior a espessura média dos demais filetes que é de $1,13 \pm 0,02 \mu\text{m}$. A espessura média dos filetes de 50d é

de $0,54 \pm 0,01 \mu\text{m}$. A *tabela 3* mostra os valores individualizados das espessuras e a morfologia a que pertence a média desses valores.

Tabela 3 média das espessuras dos respectivos formatos das amostras 2, 20 e 50d.

Amostra	Espessura média (μm)	Formato
2d	$0,64 \pm 0,01$	Grãos
20d	$1,36 \pm 0,03$	Filetes
50d	$0,54 \pm 0,01$	Filetes

O aspecto morfológico da porfirina de cobalto depende do arranjo geométrico médio de cada metaloporfirina na superfície de um substrato. O termo “grão” aqui utilizado refere-se a uma concentrado de CoTPP a nível microscópico e, ao longo do texto desta tese trocam-o por “aglomerado”. Nesse sentido o termo “aglomerado” também será definido como um conjunto grande de CoTPP reunido na vizinhança um do outro, chegando a interagir atrativamente para manter a coesão e a uniformidade de um ensemble das CoTPP.

Várias variáveis podem interferir na morfologia da amostra. Por exemplo, pelo próprio MEV é possível encontrar aspectos via métodos de deposição muito distinto um do outro [136] e neste caso, avaliar a técnica específica para uma determinada função desejada do filme formado. A figura 24 mostra o quão pode ser decisivo o ordenamento a partir do método de deposição.

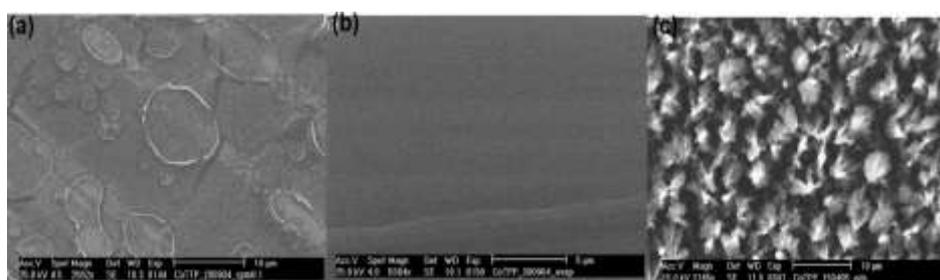


Figura 24 MEV de CoTPP preparado por: (a) spin-coating, (b) Evaporação a vácuo e, (c) GDS-Sublimação por descarga luminosa. Modificada da referência [136].

Para outras técnicas de detecção direta como AFM (Microscopia de Força Atômica), o aspecto de nanobastão [137] de um conjunto grande de CoTPP aproxima dos filetes mostrado no MEV desta tese. A figura 25 mostra esses nanobastões juntamente em (c) e (d) às H₂TPP (tetrafenil porfirina de base livre).

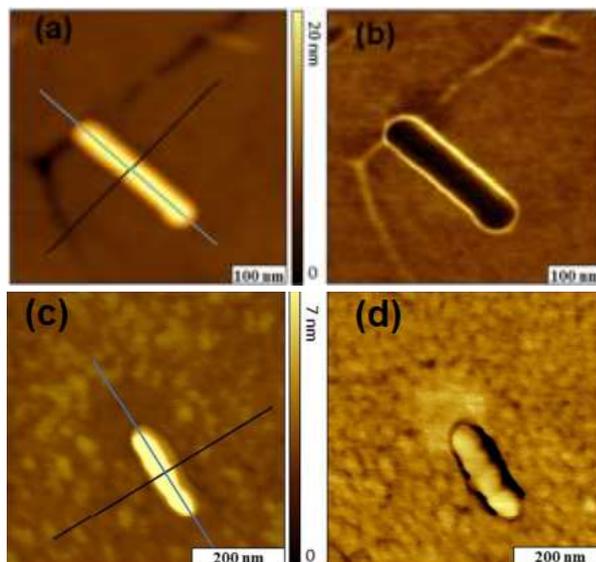
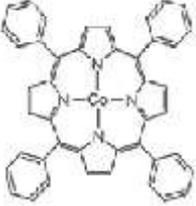
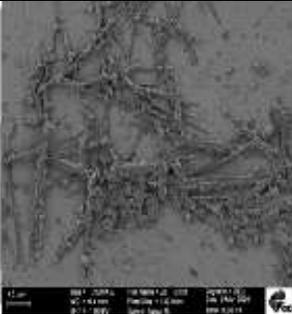
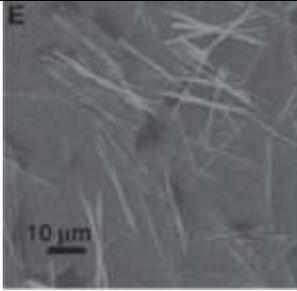


Figura 25 Micrografia AFM. Em (a) e (b) a morfologia de nanobastões de aglomerados de CoTPP; Em (c) e (d) a mesma morfologia mas para os H₂TPP. Modificada da referência [137]

Mesmo sendo por litografia a formação desses nanobastões, a sugestão para qualquer metaloporfirina tal como as CoTPP e até para base livre H₂TPP é de que para esta morfologia, ou dos filetes, a interação parece seguir curso às π - π [47] ou de outras arquiteturas originário desta interação [138][139][140] porque a formatação da geometria do material parece depender pouco do centro-metálico. Contudo, nos limitamos a dizer que é devido ao grupo pontual de simetria D_{4h} ou D_{2h} da porfirina de base livre que o arranjo morfológico quase sempre é aproximado.

Um arranjo parecido ao da nossa micrografia é exibido abaixo na *tabela 4* onde comparativamente segue corroborando nossa intuição de que há pouca diferença nos filetes das amostras desta tese com os filetes (nanobastões) da referência [137], por exemplo. Observe que mesmo a imagem MO das CoTPP indicar pequenos cristais, a micrografia MEV mostra o que realmente é a molécula quanto a morfologia, formas granuladas de dimensões para amostra de menor depósito e filetes para as de maior depósito e parte da de menor depósito.

Tabela 4 Molécula de CoTPP e H₂DBuPP com os respectivos Varreduras de Microscopia Ótica e Eletrônica. A H₂DBuPP, sua imagem ótica e micrografia foi retirada da referência [137]

Molécula	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	Microscopia Ótica - MO
 <p data-bbox="344 640 432 667">CoTPP</p>		
 <p data-bbox="344 1043 459 1070">H₂DBuPP</p>		

4.3. Caracterização Eletrônica: Espectroscopia UV-Vis

A caracterização eletrônica da amostra de CoTPP foi realizada pela técnica de espectroscopia UV-Vis com as medidas de absorção em unidade arbitrária em função da energia de transferência eletrônica de um sítio a outro da molécula ou entre moléculas.

Na figura 26 é apresentado o espectro de absorção em função da energia (em eV) de um filme fino depositado por *Layer-by-Layer (LbL)* de moléculas de CoTPP. A solução tinha como solvente tolueno. O filme não corresponde ao mesmo tipo feito para as medidas magnéticas, tampouco para a espectroscopia Raman, pois contou com uma técnica de deposição diferente da técnica (*Casting*), o que contribuiu com baixíssimas quantidades de depósitos na superfície, cuja maior intensidade é a da maior bicamada de CoTPP com 5 camadas.

Os vários espectros exibidos são referentes a distintas camadas. Os três de maior intensidade são os espectros representados por violeta, lilás e azul. Os dois espectros restantes com menor intensidade do pico da banda de Soret e sem a

presença de uma das bandas Q central são responsáveis pelos menores números de bicamadas (em preto e vermelho). Ao comparar os picos da banda Q (ver no inset da figura), o surgimento da banda com energia 2,09 eV só ocorre posterior a terceira bicamada. Esta banda é a terceira banda característica de metaloporfirina cuja transição eletrônica não aparece devido a pouca quantidade de CoTPP na superfície ou anulada por diferente orientação espacial da molécula.

O pico da banda de Soret em 2,85 eV representa a principal transição eletrônica entre estados HOMO e LUMO. A largura meia-altura da banda é de 0,15 eV.

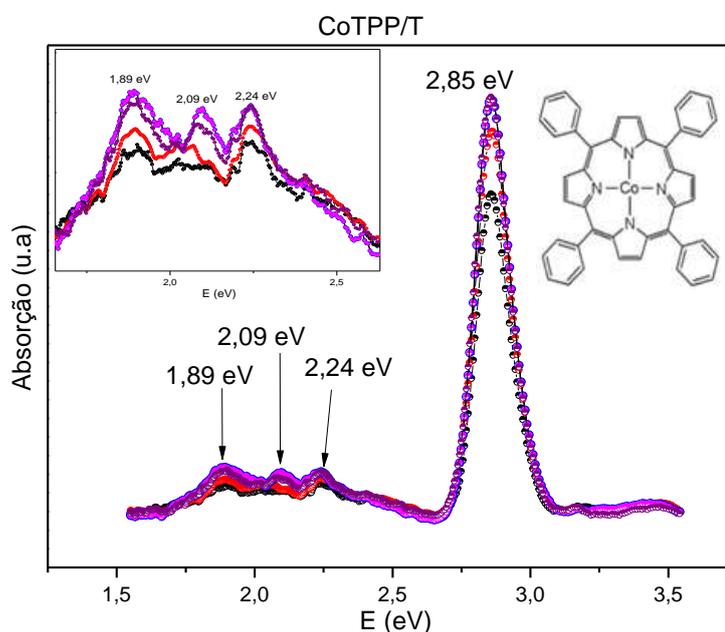


Figura 26 Espectro de absorção em função da energia em eletron-Volt (eV). No inset, a região ampliada da banda Q e do lado direito da banda principal (banda de Soret) a estrutura molecular da CoTPP.

4.3.1. Discussão dos resultados

As bandas de energia em Física de moléculas é retratado pela teoria dos orbitais de fronteira (TOF) [130], cujos estados que transitam portadores de cargas e dão origem ao gap de energia são os estados *HOMO* (*High-Occupied Molecular Orbital* – maior orbital molecular ocupado) e *LUMO* (*Low-Unoccupied Molecular Orbital* – menor orbital molecular desocupado). A literatura reporta valores de energia associado ao gap de energia próximos ao encontrado nesta tese [141] à

molécula de CoTPP. As pequenas alterações no gap de uma molécula em relação a outra nos diferentes trabalhos pode está relacionada a ordem/desordem do conjunto de moléculas no ensemble ou em torno do ensemble. Optou-se pela técnica camada por camada ou *LbL* porque a molécula de CoTPP diluída em tolueno (CoTPP/T) era melhor distribuída no substrato por conta do processo em si do método de poder drenar o excedente de moléculas. Isto permitiu ordená-las na superfície.

Um indicador natural de ordem das moléculas de CoTPP é a própria banda Q [48], que contém 2 bandas. Essas bandas são bandas proibidas mas surgem em função das vibrações internas da própria porfirina. Os modos $Q(0,0)$ e $Q(1,0)$ são estados degenerados da CoTPP. A quebra da degenerescência, isto é, os estados que distribuírem-se em diferentes energias ocorre sem a presença do centro metálico. Neste caso, os estados da porfirina de base livre são $Q_x(0,0)$, $Q_y(0,0)$, $Q_x(1,0)$ e $Q_y(1,0)$ [142]. Os estados Q's são manifestações vibrônicas, ou seja, têm acoplados as transições eletrônicas com as fonônicas. Os modos vibracionais, no entanto, têm reduzida sua contribuição com a presença do centro metálico na porfirina, o que seria coerente uma vez que o ligante interagindo com centro metálico reduz o grau de liberdade da molécula. Essa redução é percebida pelo número de modos Q's de 4 da porfirina de base livre para 2 na porfirina de cobalto.

A amostra de CoTPP que tem acima de duas camadas (mostrada na figura 26 em roxo e lilás) surge a banda em 2,09 eV. A molécula com centro metálico tem apenas duas bandas Q além da banda principal (banda B ou banda de Soret). Um novo arranjo de simetria pode ser proveniente dos mesos substituintes [143] pela facilidade que estes têm em mover-se em função de muitas variantes, mesmo a uma sutil rotação ou torção externa causada pelo aumento da quantidade de molécula.

Basicamente, a quebra de simetria pode ocorrer devido a transferência de carga. Um facilitador para esta transferência de carga é o empilhamento π - π ou tipo-T [47]. Esses dois tipos de interações são representadas na *figura 27*.

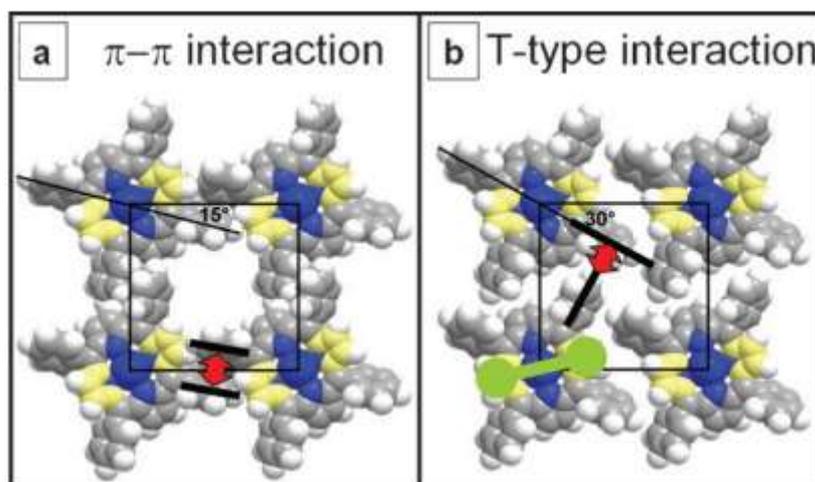


Figura 27 Em (a) os grupos fenis de duas moléculas estão ordenados paralelos; Em (b) o fenil está perpendicular a outro. Retirada da referência [144]

Estas interações do tipo π - π [47] ou tipo-T [144] podem provocar grandes deslocamentos na banda de Soret se houver muitos depósitos. Isto faz com que haja deslocamento de portadores sítio a sítio intramolecular e intermolecular em função dessas interações.

Em qualquer dos casos das moléculas depositadas, seja àquelas com menos de duas camadas e apesar das deposições *LbL* ser de grande vantagem devido o ordenamento molecular que é conseguido mais facilmente com este método e sendo um dos mais promissores para estudar física de moléculas, especialmente de nanomagnetos moleculares [40], o procedimento da técnica dip-coating utilizado como suporte ao método *LbL* para produção de filme fino pode ter tornado o sistema inviável às medidas magnéticas. Apesar de não termos feito um estudo sistemático para detectar a causa do sinal irrisório de momento magnético encontrado nas medidas de propriedade magnética, acredita-se que a baixa quantidade fixada no substrato após o depósito seja o motivo pelos quais o sinal se confundia ao ruído durante as medidas magnéticas. A assertiva é feita sobre as medidas magnéticas realizadas nos filmes depositados sobre SiO_2 por *LbL* pois aqueles em vidro de microscopia teve um agravo de dificuldade na leitura do sinal magnético por conta do contaminante presente no vidro, encobrendo ainda mais o sinal das moléculas de CoTPP.

O sinal UV-Vis exibidos nesta tese foi alcançado graças a troca de substrato de ITO por substrato de microscopia, isto porque os depósitos tanto de *LbL* quanto

Coating sobre o ITO não foram apropriados para estudar o sinal UV-Vis. A medida, repetida posteriormente em técnicas de refletância, e tratada com o modelo de Wood-Tauc e o método de Kubelka-Monk [145][146][147] para determinação do band-gap do silício, sugeriu-nos a provável contribuição de modos e bandas provenientes do substrato de ITO. A literatura reporta um band-gap para o Si entre 1,17 (T=0K) e 1,11 eV (T=300K) [87]. Talvez o método de subtração da referência tenha sido pouco eficaz na retirada do sinal do ITO em função de sua larga espessura, o que não ocorreu para o substrato de vidro de microscopia.

Apesar da influência do contaminante proveniente do substrato de microscopia nas medidas magnéticas, foi possível observar, pela presença do novo modo Q em 2,09 eV, que a mudança estrutural na CoTPP indique alterações junto as propriedades magnéticas. Mas essas alterações só aparecerão sob determinadas condições físicas como em baixa temperatura. Na seção seguinte nos espectros Raman, o modo em 1107 cm^{-1} dá indícios de como as respostas às oscilações em 2,09 eV justifica a necessidade de aplicação de um outro ente físico para observar uma mudança estrutural que impacte nas propriedades magnéticas.

4.4. Caracterização Vibracional: Espectroscopia Raman

Nesta seção serão apresentados os resultados das medidas de espectroscopia Raman das amostras 2d e 50d da CoTPP/D e 50 e 80d de CoTPP/T. A análise deste espectro é um importante indicador da redução de simetria da molécula.

(a) CoTPP/D

Na Figura 29, é apresentado o espectro Raman nas temperaturas de 26, 50, 70, 90, 110 e 300K da amostra com 2d CoTPP/D. Observamos na Figura 28 (a) um modo de vibração em destaque em 1107 cm^{-1} na temperatura de T=26K. No espectro, a notação LMH é abreviação de Largura-Meia-Altura. É curioso notar que a diferenciação desse modo se dá em função de não aparecer nas demais temperatura, ou seja, acima de T=26K. Embora outros trabalhos não deixam claro a região de temperatura de realização do experimento, esses trabalhos apontam o surgimento de modo próximo a 1107 cm^{-1} e constata que a mudança do ângulo entre o centro metálico da molécula em questão, a CoTPP, e o substrato depositado [148] são o responsáveis pelo surgimento do novo modo.

Acompanhado na adjacência do pico novo vem modos sobrepostos, isto é, mais alargados e com características semelhantes as bandas de energias pelos quais é comum perceber em espectro UV-Vis. Estas bandas representam carbono amorfo [149].

O espectro seguinte, Figura 28 (b), é um recorte da região do silício em 521 cm^{-1} . Este espectro justifica o fato de que por ter pouco depósito ainda é possível perceber que as moléculas de CoTPP foram depositadas no substrato de SiO_2 . Embora seja perceptível um sutil deslocamento a menores números de onda quando comparado o espectro a T ambiente (em laranja) às demais temperatura (26,50, 70, 90 e 110K), a perturbação na rede formada num determinado ensemble de CoTPP não implica em significativas mudanças mesmo parecendo que interações entre orbitais p_z e d_{z^2} , respectivamente, do Si e do centro metálico Co da TTP, reduza a contribuição energética dos fônons espalhados do modo do Si.

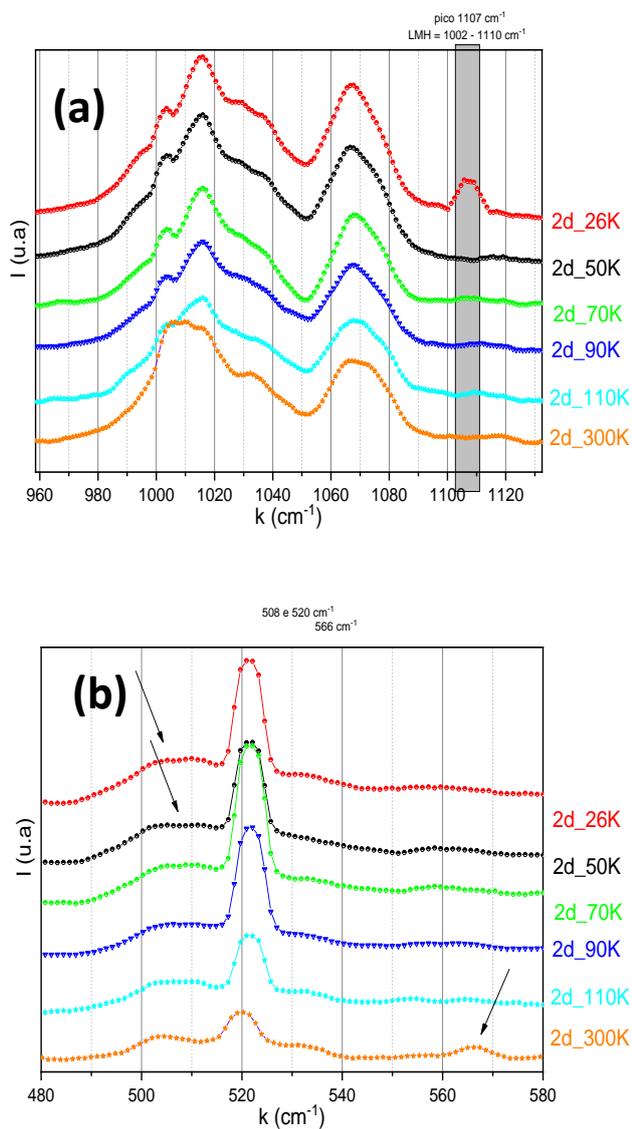


Figura 28 Em (a) região destacada para delimitar o novo modo em 1107 cm^{-1} ; Em (b), delimitada entre 480 e 580 cm^{-1} para indicar modos relacionados ao Si(521 cm^{-1}).

A tabela 5, indica o número de onda com as respectivas assinaturas dos principais modos normais de vibração entre 1008 e 1576 cm^{-1} da amostra sólida de CoTPP.

Tabela 5: Assinatura dos alguns modos da CoTPP sólido. Retirado da referência [69]

CoTPP sólido (cm^{-1})	Assinatura de banda
1008	$\nu(\text{C}_\alpha\text{-C}_m)$
1021	fenil
1079	$\delta(\text{C}_\beta\text{-H})$
1253	$\nu(\text{C}_\alpha\text{-N})$
1365	$\delta(\text{C}_\beta\text{-H}) + \nu(\text{C}_\alpha\text{-N})$
1381	$\nu(\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta)$
1470	$\nu(\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta) + \delta(\text{C}_\beta\text{-H})$
1504	$\nu(\text{C}_\beta\text{-C}_\beta)$
1543	$\nu(\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta)$
1576	$\nu(\text{C}_\beta\text{-C}_\beta) + \delta(\text{C}_\beta\text{-H})$

Os demais modos recortados entre 1400 e 1650 cm^{-1} da amostra 2d foi dividido na mesma figura com a amostra 50d. Estes modos já haviam sido reportados na literatura [69][70]. Algumas bandas presentes no espectro são relativas às transições eletrônicas causadas por interações do tipo π -stacking [49]. Grupos cíclicos aromáticos como os grupos fenil [150], presente quatro vezes no microciclo da porfirina e os quatro grupos pirrol, tendem a reforçar a formação de bandas e modos adjacentes devido a outros tipos de interações ou ordenamento sobre a estrutura.

Ao comparar o espectro da amostra 2d com 50d na Figura 29 (a) é na região de 26 a 110 K, os modos parecem mais bem definidos com número 25 vezes mais depósito. Por exemplo, em 1538 , 1562 e 1599 cm^{-1} são modos que estavam sobrepostos na amostra 2d e parecem estar deconvoluído em 50d. Este caráter do espectro sugere uma amostra mais polimerizada devido ao aumento de depósitos, tal como percebido nas micrografias.

Os espectros em função da temperatura são apresentados na mesma figura. Em (a), o espectro foi limitado na região entre 1400 e 1620 cm^{-1} para identificar, comparativamente, aqueles modos que sofreram deslocamento para menor número de onda com o aumento da quantidade de depósito de CoTPP. O marcador em cinza à direita mostra o deslocamento de um pico principal e referente a banda D de 1575 à 1562 cm^{-1} , e à esquerda mostra a mudança de posição do modo de 1509 à

1491 cm^{-1} . Essas mudanças refletem um distanciamento entre as moléculas provocadas pelo aumento de depósitos [47].

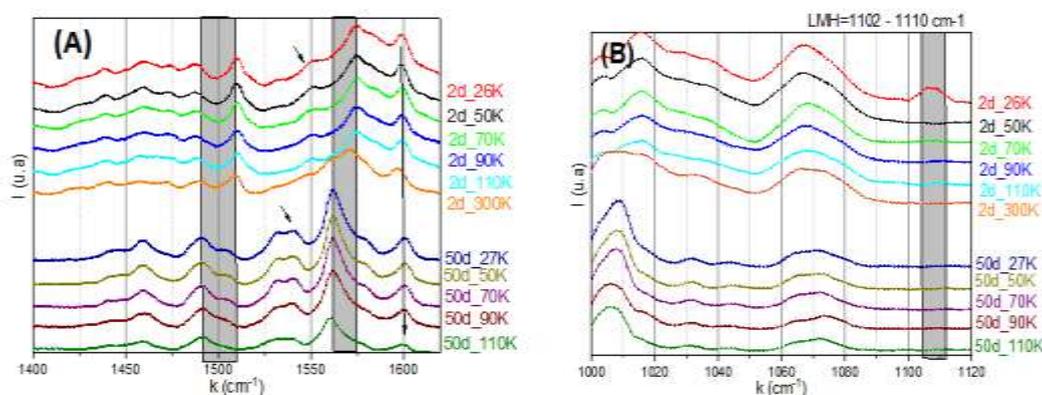


Figura 29 :Espectro Raman comparativo entre a amostra 2d e 50d. Em (a) um recorte do espectro na região entre 1400 e 1620 cm^{-1} ; em (b) a região delimitada para destacar o não surgimento do modo novo (1107 cm^{-1}) na amostra com 50d.

Em (b), na figura 29, na região entre 1000 e 1120 cm^{-1} , o espectro Raman comparado das amostra 2d e 50d mostra que o surgimento do novo modo em 1107 cm^{-1} é próprio de amostras com pouca deposição de CoTPP na superfície de SiO_2 .

(b) CoTPP/T

Obteve-se o espectro Raman de duas amostras de CoTPP/T, 50 e 80d. Ambos apresentaram uma forte luminescência proveniente do excesso de tolueno ainda presentes no filme. Essa forte luminescência se caracterizou pela formação de uma extensa banda (em vermelho amostra 50d) e a não observação da banda para amostra de 80d (em roxo). A molécula do tolueno é um grupo aromático (cíclico) que inevitavelmente, se em excesso no material, deixa às transições eletrônicas sobreporem medidas de transições vibracionais como as do efeito Raman, tornando o tratamento via fit Lorentziano para o sinal Raman impraticável.

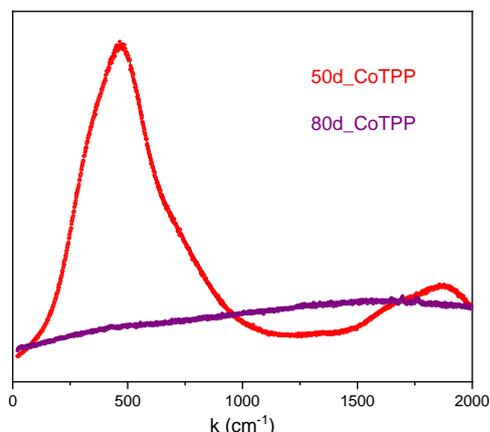


Figura 30: Espectro Raman da amostra (em vermelho) 50 e 80d (em violeta).

4.4.1. Discussão dos resultados

A presença do novo pico 1107 cm^{-1} já fora prevista em cálculos teóricos para moléculas com centro metálico distinto do Co(II) e pentacoordenadas [53]. Os modos são acoplados por estiramento assimétrico e deformação $\nu_{\text{assim}}(\text{C-C})+\delta(\text{C-C-H})$ com simetria A_{2u} . As assunções partem de previsões no Infravermelho. Geralmente, há divergência entre cálculos teóricos e dados experimentais em sistemas com estrutura complexa como este. Em técnicas Raman de verificação local como TERS (*Tip-Enhanced Raman Spectromicroscopy*), por exemplo, o espectro do experimento apresenta diferença de modos em relação aos modos teóricos [70].

Entretanto, a mudança de simetria da molécula por conta de um quinto ligante pode ser o responsável pelo surgimento do modo [43]. A geometria planar da molécula de Co(II)TPP pode vir a ser tetraédrica depois da pentacoordenação no orbital d_z^2 do Co, deslocada, portanto, da região planar da molécula de TPP. O centro metálico é sutilmente suspenso pelo Cl [151], tal como ocorre com Fe(II) contido na mesma base de TPP após ser coordenado pelo mesmo ligante [152].

Em moléculas de CoTPP investigadas por técnicas SERS (*Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*), o que se viu foi uma resposta sobre a excitação no modo em 1087 cm^{-1} de um filme monocamada e 1079 cm^{-1} de sistemas bulk de Co(II)TPP causada por uma deformação de um dos carbonos do grupo pirrol com hidrogênio ligados $\delta(\text{C}_\beta\text{-H})$ [69]. Em nossas medidas esse modo vibracional aparece em 1067 cm^{-1} . Quase que sobrepostos a este último modo, no espectro aparece modos do

grupo fenil [69] em 1014 cm^{-1} ($T=26\text{K}$) ou em 1009 cm^{-1} ($T=300\text{K}$), que juntamente com outros modos acoplados entre carbonos do grupo pirrol $\nu_{\text{assim}}(\text{C}_{\beta}-\text{C}_{\beta})$ e deformação $\delta(\text{pirrol})$, respectivamente, 1077 e 1149 cm^{-1} [68] e dão a indicativa de m uma provável quebra de simetria local da molécula de CoTPP em 1096 cm^{-1} [69].

Por resquícios de diclorometano não evaporado é que o modo em 1107 cm^{-1} pode ter surgido, mas esta contribuição só vem após a diminuição de temperatura de 50 à 26K . Uma torção do grupo fenil quando às CoTPP fora solvatada por diclorometano [44] é a causa mais provável da geração do novo modo. Os autores do trabalho da referência perceberam que a solvatação sobre a estrutura CoTPP a rearranjou numa base triclínica devido a torção de dois grupos fenil ligado a posição meso do macrociclo, contudo, sem a solvatação, a rede organizara-se numa base tetragonal [26]. Com solvente dimetilformamido (DMF), a estrutura tetragonal da base já havia aparecido em outros trabalhos [26]. O solvente do primeiro trabalho é composto de diclorometano/etanol (v:v 3:1). Nesta tese, somente o diclorometano foi usado como solvente da solução de CoTPP sem qualquer outra mistura adicional de solvente. Esse resquício da molécula de diclorometano provavelmente ajudou a promover transições de estados entre sp^2 e sp^3 . Contudo, não se sabe se é por conta de uma provável torção do grupo fenil percebidas nos espectros do UV-Vis nas bandas $Q_x(0,0)$ e $Q_y(0,0)$ degeneradas [48] ou por causa de outras razões como a ligação ou desligamento de um átomo da molécula. Como ilustra a figura, a ponte entre duas moléculas de CoTPP via diclorometano pode ter desencadeado a resposta magnética que apresentamos nesta tese.

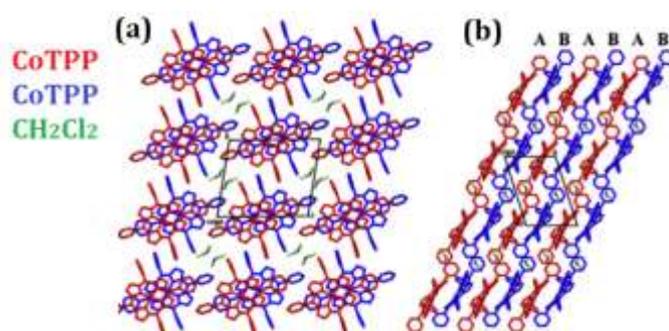


Figura 31: Em (a) Vista frontal da rede de CoTPP; Em (b), vista lateral da rede de CoTPP. Modificado de [44]

A estrutura molecular da CoTPP tende a reduzir de tamanho com a redução de temperatura. Com interações do tipo π -stacking presente e a diminuição da agitação térmica, às moléculas reordenam-se rapidamente numa geometria “zig-zag” planar semelhante a ordenamentos já conhecidos em estruturas de grafenos descritos em artigos teóricos [68]. Em moléculas no plano e não ligadas por interações do tipo π -stacking, a força de Van Der Waals cresce muito rapidamente entre elas, competindo com a rotação da molécula na posição de equilíbrio provocada pela repulsão entre os grupos fenís de moléculas adjacentes [151].

A molécula de Co(II)TPP tem grupo pontual de simetria D_{4h} . Conforme já fora demonstrado em trabalhos anteriores [153]. Este grupo de simetria D_{4h} contém 71 modos no plano e 34 fora do plano. Desse total, são 27 modos Raman não-ressonante no plano, sendo 9 polarizados (A_{1g}) e 18 depolarizados (B_{1g} e B_{2g}). Dos modos fora do plano, somente 8 Raman são ativos (E_g).

Embora as medidas em CoTPP/T não sirva para análise devido o total acobertamento dos modos Raman da molécula de CoTPP pelos efeitos de luminescência, ao menos trouxe o conhecimento da necessidade de se tratar termicamente a amostra ou dosar a quantidade em relação ao solvente. Evidentemente, outras técnicas de análises devem anteceder o tratamento térmico para evitar que a molécula seja degradada. Com isso, utilizou-se a análise termogravimétrica na molécula de CoTPP no formato de pó. Naturalmente, esta não é a melhor escolha de método a se fazer porque a análise não é sobre o filme fino, mas apenas no pó de CoTPP. No entanto, é melhor ter uma estimativa de qual limite de temperatura utilizar o tratamento térmico.

Observe que o efeito de luminescência na amostra 80d CoTPP nenhum pico ou banda aparece. Não é por conta de grandes diferenças entre 50 e 80d mas, quanto maior é o número de moléculas aromáticas ou maior é o background da fluorescência.

4.5. Caracterização Magnética: Propriedade Magnética

4.5.1. Medidas de Magnetização em função do campo magnético aplicado (MxH) e suscetibilidade magnética em função da temperatura e ($\chi \times T$)

Nesta seção, serão relatados os resultados das medidas das propriedades magnéticas dos filmes CoTPP/D e CoTPP/T. Os protocolos para investigação das propriedades magnéticas foram: magnetização em função do campo magnético externo aplicado (MxH) e; de suscetibilidade magnética em função da temperatura ($\chi \times T$).

Antes, porém, é conveniente mostrar que o substrato utilizado nesta tese apresenta comportamento diamagnético, isto é, se orienta contrário ao campo magnético externo aplicado. Como foi relatado ao longo desta tese e será observado adiante, este resultado corroborará a mostrar às interações entre as moléculas de CoTPP. A figura 32 é referente ao comportamento diamagnético do substrato de SiO₂ utilizado nesta tese.

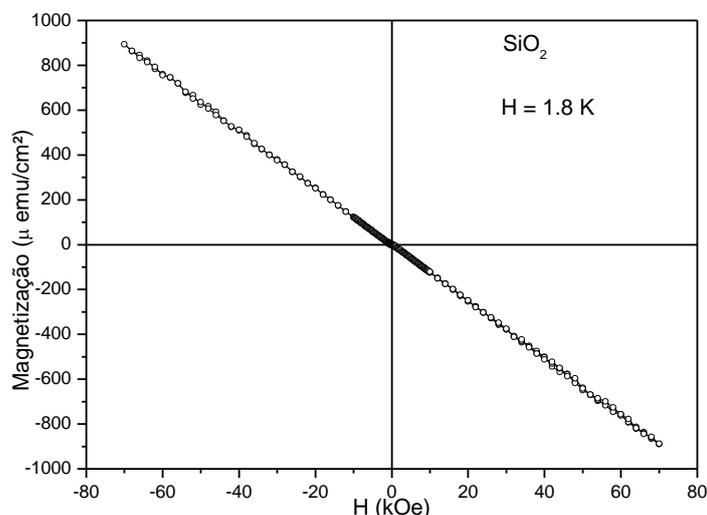


Figura 32: curva de Magnetização em função do campo magnético aplicado apenas no substrato de SiO₂, indicando o comportamento diamagnético ($\chi < 0$).

4.5.2. Curvas de Magnetização em função do campo magnético aplicado da amostra de CoTPP em pó

Na figura 33 é mostrada a medida de magnetização em função do campo magnético aplicado na temperatura de 5 K. A massa de amostra medida foi de

1,3mg. O resultado mostra um comportamento paramagnético, sem a presença de campo coercivo ou remanência. Foi realizado um ajuste na curva utilizando a função de Brillouin com $J = \frac{1}{2}$, que considera que temos apenas a interação do spin do elétron, o que simplifica a expressão na forma:

$$M(H) = M_s \tanh(\alpha H) \quad 4.1$$

Na qual M_s é a magnetização de saturação e $\alpha = \frac{\mu_{ef}}{k_B T}$, com μ_{ef} o momento magnético efetivo e k_B a constante de Boltzmann.

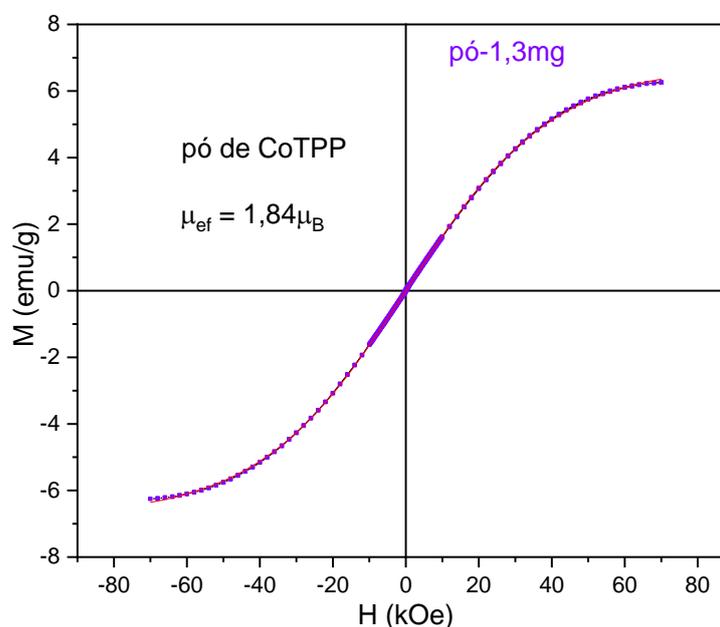


Figura 33 Curva de Magnetização em função do campo magnético aplicado do pó de CoTPP realizada na temperatura de 5 K

O momento efetivo calculado foi $\mu_{ef} = 1,84\mu_B$ que é muito próximo ao esperado para o momento do Co^{2+} a que é de $\mu_{ef} = 1,71\mu_B$ e CoTPP que é de $\mu_{ef} = 1,92\mu_B$ [7]. A pequena diferença observada pode estar associada a interações do campo ligante com o íon de Co^{2+} .

4.5.3. Curvas de Magnetização em função do campo magnético aplicado das amostras de CoTPP/D

A figura 34 mostra os resultados referentes as curvas $M \times H$ das amostras de CoTPP/D com 2d, 20d, 50d e 80d na temperatura de 5 K. Em todas as curvas foram subtraídos a contribuição diamagnética devida ao substrato a partir de um ajuste linear em altos campos. Nas inserções das figuras é destacado a região de baixo campo.

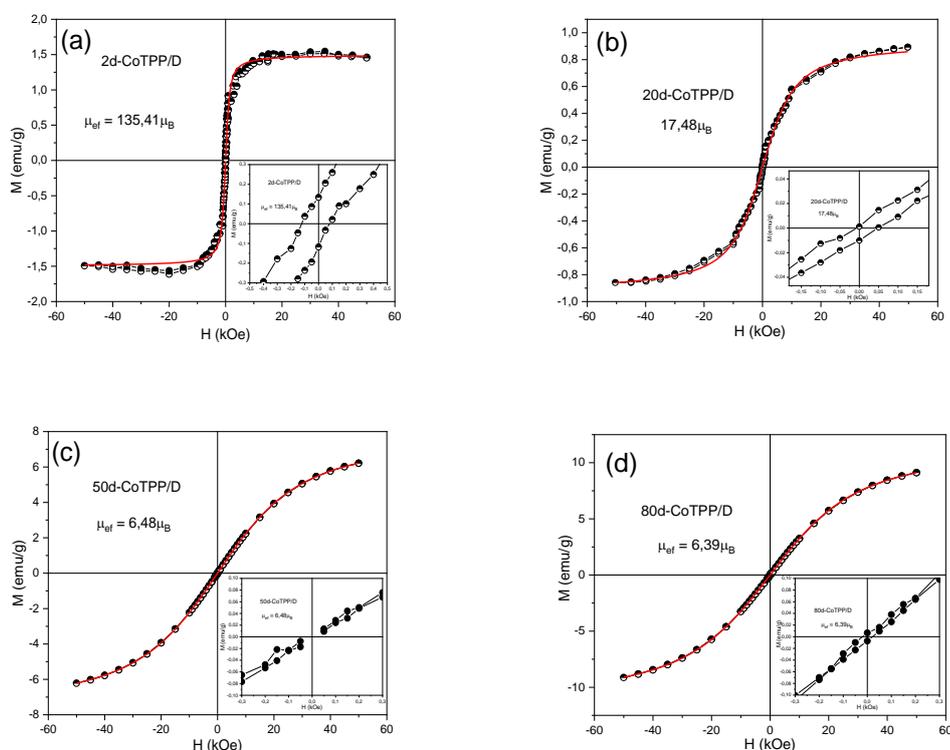


Figura 34 Magnetização em função do campo magnético aplicado para as amostras 2d (a), 20d (b), 50d (c) e 80d (d) na temperatura de 5 K.

Em (a) observamos que a magnetização satura para campos na ordem de 20 kOe e apresenta campos coercivos na ordem de 100 Oe, conforme se observa no inserte da figura. Foram também observadas magnetização remanente (M_r) e de saturação (M_s), respectivamente, foram de 0,12 emu/g e 1,49 emu/g . A amostra 20d apresenta uma sutil histerese confundível com a remanência do magneto mas explicada nas discussões dos resultados. As demais amostras (50d e 80d) não apresentaram histerese magnética ou magnetização de saturação. Todas

apresentaram um comportamento paramagnético e com altos valores de magnetização que crescem com aumento e número de deposições.

Os dados de todas as curvas foram ajustados utilizando a fórmula de Brillouin dada pela equação,

$$M = M_s B_J(z) = M_s \left(\left(\frac{2J+1}{2} \right) \coth \left[\left(\frac{2J+1}{2} \right) z \right] - (1/2) \coth \left[\frac{z}{2} \right] \right) + C \quad 4.2$$

na qual $z = Jg\mu_B H / Jk_B T$, M_s a magnetização de saturação e C uma constante arbitrária. Os valores dos ajustes estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 Parâmetros obtidos do ajuste Brillouin modificado

CoTPP/D	J	Ms	C
2d	66,940 ± 2,988	1,494 ± 0,001	-0,006 ± 0,009
20d	8,158 ± 0,217	0,933 ± 0,004	0,003 ± 0,003
50d	2,640 ± 0,006	8,064 ± 0,009	-0,0002 ± 0,0011
80d	2,596 ± 0,006	11,871 ± 0,013	-0,002 ± 0,002

Os valores de Ms crescem com o número de camadas e C é negativo e se mantém praticamente constante, independente do número de camadas que pode representar alguma contribuição do substrato que não foi completamente subtraído antes de se realizar o ajuste. Observamos que os valores de J são muito altos, indicando a presença de momentos magnéticos efetivos muito altos, pois esses são definidos como [87]:

$$\mu_{ef} = g\sqrt{J(J+1)} \quad 4.3$$

Dessa forma, a título de comparação foi feito um ajuste usando a função clássica de Langevin, válida no limite de J muito grande de acordo com a expressão:

$$M = M_s L(H) \approx M_s \left(\coth(\alpha H) - \left(\frac{1}{\alpha H} \right) \right) \quad 4.4$$

com $\alpha = \frac{\mu_{ef}}{k_B T}$

Na tabela 7. são apresentados os valores obtidos μ_{ef} pelas fórmulas de Brillouin e Langevin e que estes observamos que há uma grande concordância entre os valores obtidos pelos dois modelos.

Tabela 7 Comparação entre momentos efetivos calculados pelos ajustes de Langevin(1) e Brillhouin (2)

Amostra	$\mu_{ef}(L)^1$	$\mu_{ef} = (g\sqrt{J(J+1)})^2$
2d	135,41	134,87
20d	17,48	17,27
50d	6,48	6,19
80d	6,39	6,10

Dessa forma, os resultados mostram que para quando se realiza os depósitos CoTPP ocorre a formação de aglomerados como mostram as imagens de MEV levando a formação de partículas superparamagnética desbloqueadas, mas com altos valores de momentos magnético efetivo (2d e 20d). Quando o número de depósitos aumenta o momento magnético diminui e permanecendo praticamente constante (50d e 80d). Conforme visto na *Tabela 4.3* os valores de J para essas camadas estão na ordem de 2,6 ~ $J=5/2$. Como $J=L+S$ e $S=1/2$ (como obtido para amostra em pó) temos que $L=J-S=2$. Esse valor de momento orbital se estabelece quando temos estruturas de longos fios na amostra, indicando que é essa morfologia que leva ao estabelecimento de uma interação orbital entre as moléculas do CoTPP.

A figura 32 reuni todos as curvas MxH num só gráfico para mostrar que apenas a amostra com menor depósito satura. Observar também que esta mesma amostra, 2d, e somente esta, apresenta histerese.

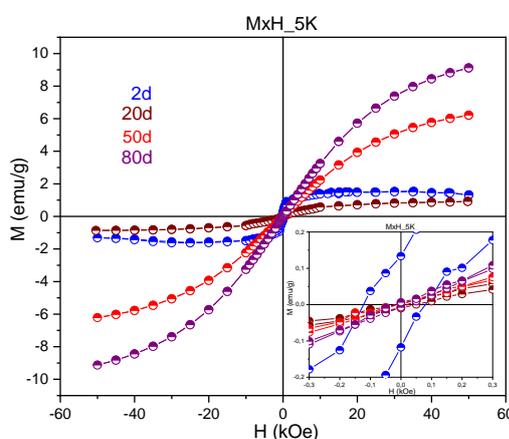


Figura 35 Curva MxH das amostras de 2, 20, 50 e 80d com inserte da região de baixo campo indicando que apenas a amostra 2d tem histerese

4.5.4. Suscetibilidade magnética em função da temperatura das amostras de CoTPP/D

Na sequência apresentamos as medidas de suscetibilidade magnética em função da temperatura para as amostras do conjunto CoTPP/D. Em todas as medidas foram subtraída a contribuição diamagnética do substrato.

A figura 36. (a) mostra os resultados da medida suscetibilidade magnética em função da temperatura da amostra 2d com campo de 10 kOe utilizando o protocolo ZFC/FC. O resultado da curva FC foi ajustado utilizando-se a lei de Curie-Weiss na forma:

$$\chi = \frac{C}{T-\theta} + \chi_0 \quad 4.5$$

com C a constante de Curie; T a temperatura, θ é temperatura de Curie-Weiss e χ_0 é a suscetibilidade de Pauli, que foi introduzida considerando que a molécula tem mobilidade de elétrons π e saltos prováveis de uma à outra molécula [154]. Os valores de C e χ_0 são apresentados na tabela 8.

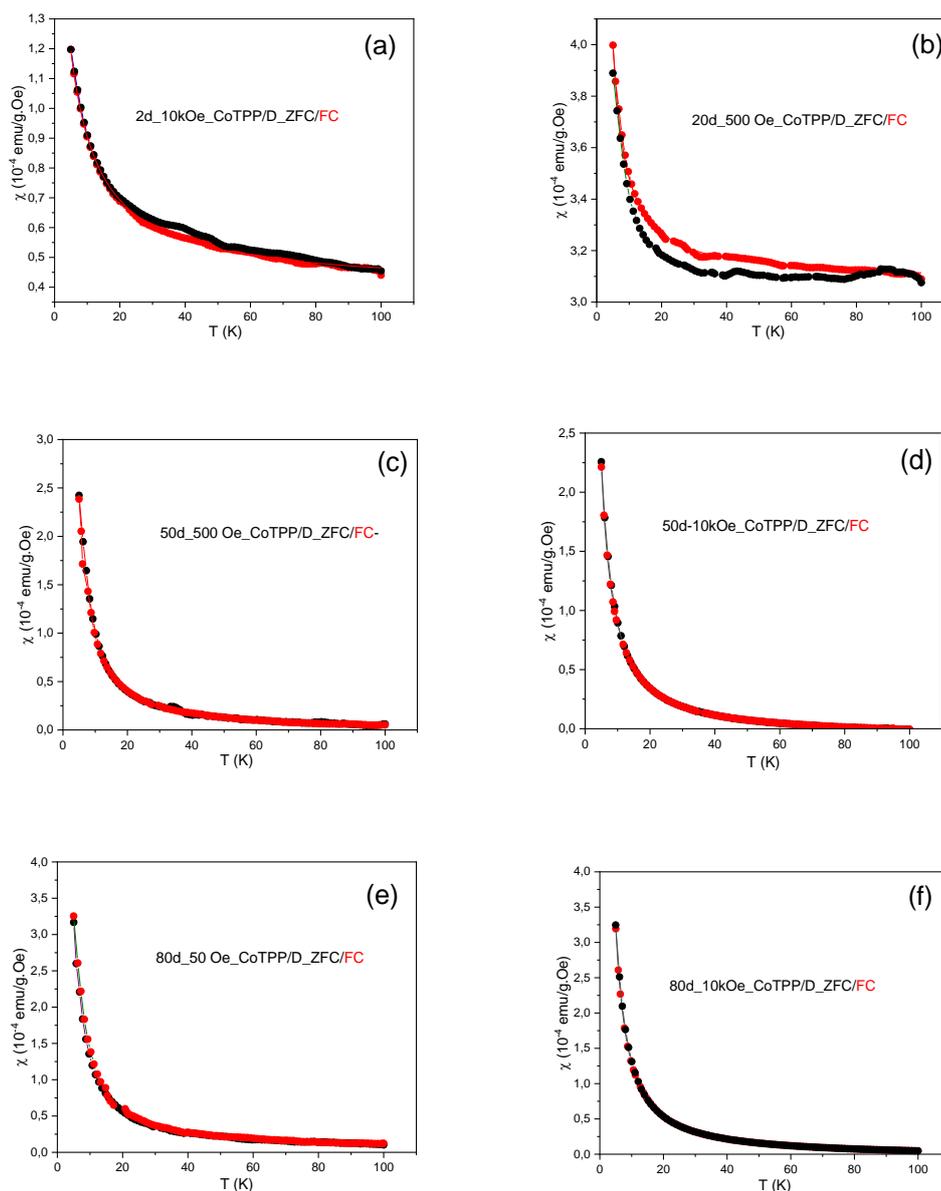


Figura 36 Curva ZFC/FC da Suscetibilidade em função da temperatura com ajuste da lei Curie-Weiss na curva FC em todas as figuras de (a) à (f);

A figura 36 (b) mostra a medida de suscetibilidade magnética em função da temperatura da amostra 20d em dois protocolos, ZFC/FC. Um fit Curie-Weiss foi realizado na curva FC. A medida foi feita com campo fixo de $H=0,5$ kOe. Observa-se uma pequena histerese termomagnética entre as curvas ZFC/FC.

As demais figuras 36 (c), (d), (e) e (f) para as amostras de 50d e 80d também mostram o comportamento típico paramagnético em acordo com os resultados de $M \times H$ para essas mesmas amostras.

Os valores dos ajustes das curvas de suscetibilidade magnética utilizando a lei de Curie-Weiss são apresentados na tabela 8.

Tabela 8 Parâmetro do fit Curie-Weiss: constante de Curie C , parâmetro temperatura de Curie θ , e χ_0 das amostras CoTPP/D

<i>CodAmos_H</i>	C ($10^{-3} K$)	θ (K)	χ_0 (10^{-5})
<i>2d_10kOe</i>	<i>0,704</i>	<i>-3,85</i>	<i>3,97</i>
<i>20d_0,5kOe</i>	<i>0,358</i>	<i>1,14</i>	<i>30,78</i>
<i>50d_0,5kOe</i>	<i>0,812</i>	<i>1,65</i>	<i>22,64</i>
<i>50d_10kOe</i>	<i>0,823</i>	<i>1,46</i>	<i>22,08</i>
<i>80d_0,05kOe</i>	<i>1,04</i>	<i>1,75</i>	<i>23,03</i>
<i>80d_10kOe</i>	<i>1,03</i>	<i>0,40</i>	<i>22,46</i>

Os resultados mostram que C varia com o número de camadas e pouco varia θ com o campo magnético. Em particular, observa-se que para amostra 2d $\theta < 0$ indicando que o campo molecular de Weiss tem uma interação antiparalela, diferente das observadas para outras amostras, as quais mostram pequenos valores na ordem de 1,5 K, o que é uma indicação de uma interação dos momentos magnéticos de forma paralela.

4.5.5. Curvas de Magnetização versus Campo Magnético Aplicado ($M \times H$) em amostra de CoTPP/T

As figuras 37 apresentam as medidas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado em amostras com 2, 20, 50 e 80 depósitos de solução de CoTPP dissolvido em tolueno (CoTPP/T). Os momentos efetivos estão na tabela 9 juntamente com a magnetização de saturação e a suscetibilidade diamagnética das amostras. O fit da curva $M \times H$ foi feito a partir de uma tangente hiperbólica conforme realizado sobre a amostra em pó de CoTPP. Obteve-se magnetização de saturação de $M_s = 11,53 \text{ emu/g}$, $M_s = 9,25 \text{ emu/g}$, $M_s = 10,96 \text{ emu/g}$, $M_s = 11,00 \text{ emu/g}$, respectivamente às amostras 2, 20, 50 e 80d.

É possível notar na curva experimental um resquício de diamagnetismo persistente após sua subtração das curvas $M \times H$ das amostras. O resquício de diamagnetismo presente no sinal da saturação dos momentos foi associado a

presença de tolueno em volta da amostra. O diamagnetismo retirado da amostra 20d por um fit linear foi de $\chi_D = -2,83399 \cdot 10^{-4} \frac{emu}{g} \cdot Oe$. Essas medidas de $M \times H$ foram feitas em temperatura $T=5K$, a exceção da amostra 2d que foi realizado em $T=3K$. É importante notar que mesmo na amostra com pouco depósito o comportamento é paramagnético.

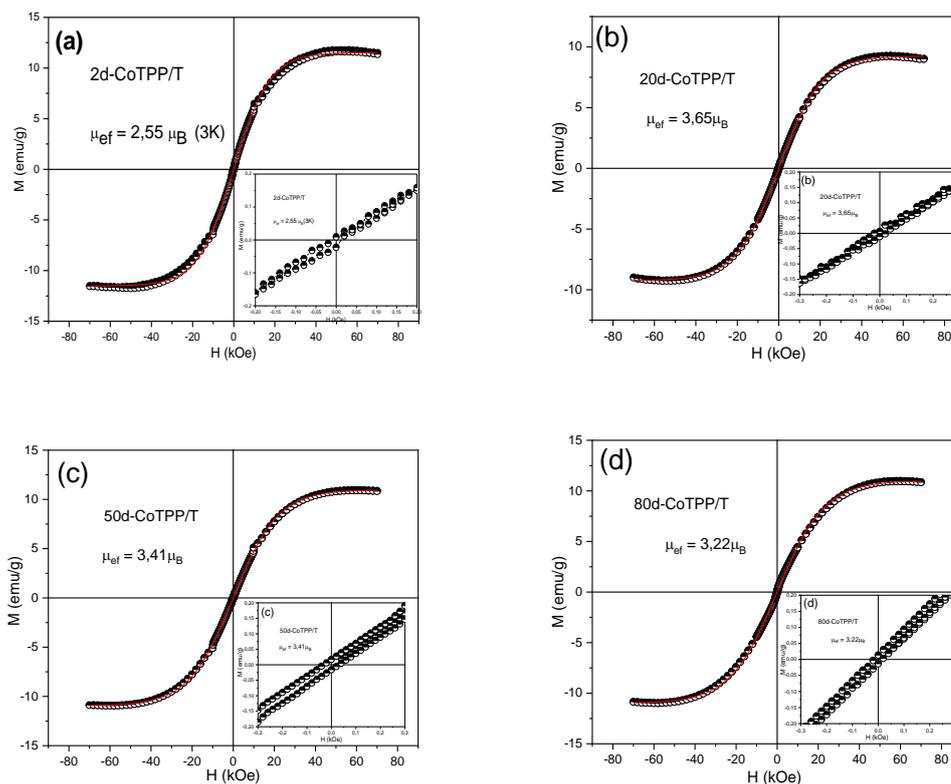


Figura 37 Curvas experimentais de $M \times H$ de (a) à (d) com fit e curva da comparação entre os momentos efetivo.

Na tabela 9, é apresentado os dados oriundos do fit na segunda e terceira coluna, além da suscetibilidade diamagnética das curvas experimentais de cada filme em $T=5K$. A média dos momentos efetivos que é apresentado na *tabela* destaca $3,41 \mu_B$ entre às amostras 20, 50 e 80d quando o protocolo de medida de $M \times H$ fora realizado e $2,55 \mu_B$ em 2d. Este valor diverge levemente do momento efetivo trazido das medidas de suscetibilidade em função da temperatura.

Outro dado contido na *tabela 8*. é do pó de CoTPP. Com 1,3 mg, obteve-se um momento efetivo de $1,84 \mu_B$. Esse resultado já foi apresentado numa seção própria. A resposta magnética em temperatura ambiente do pó de CoTPP foram inviáveis dado o grau de desordem das moléculas no formato pó.

Tabela 9 Dados do fit por tangente hiperbólico e subtração diamagnética. Magnetização de Saturação; Momento efetivo da amostra CoTPP/T

<i>Amostras</i>	<i>Magnetização de saturação (emu/g)</i>	<i>Momento efetivo (μ_B)</i>	<i>χ_D (10^{-4} emu/g.Oe)</i>
<i>2d(T=3K)</i>	11,53	2,55	-
<i>20d(T=5K)</i>	9,25	3,65	-2,83399
<i>50d(T=5K)</i>	10,96	3,41	-0,382958
<i>80d(T=5K)</i>	11,00	3,22	-0,384251
<i>CoTPP (T=5K)</i>			
<i>1,3mg</i>		1,84	

Na figura 38 abaixo, foi reunida todas as curvas experimentais das amostras filmes de CoTPP em T=5K juntamente com a curva experimental do pó de CoTPP. No inserte da figura, a preocupação em mostrar que a ausência da histerese serve apenas para indicar que o comportamento global das amostras é paramagnético. Nota-se que para amostra pó de CoTPP a curva apresenta menores valores e não consegue atingir a saturação, como as amostras depositadas atingem. No formato de filme os momentos magnéticos têm menor trabalho para seu alinhamento com o campo externo, isto é, satura mais rápido, graças a maior ordenamento e proximidade das moléculas. As amostras na forma de filme responde melhor com o campo aplicado devido ter menor simetria em relação a direção do campo magnético externo. Este efeito anisotrópico fez também que às moléculas, no formato de filme, atingissem saturação à frente do pó de CoTPP.

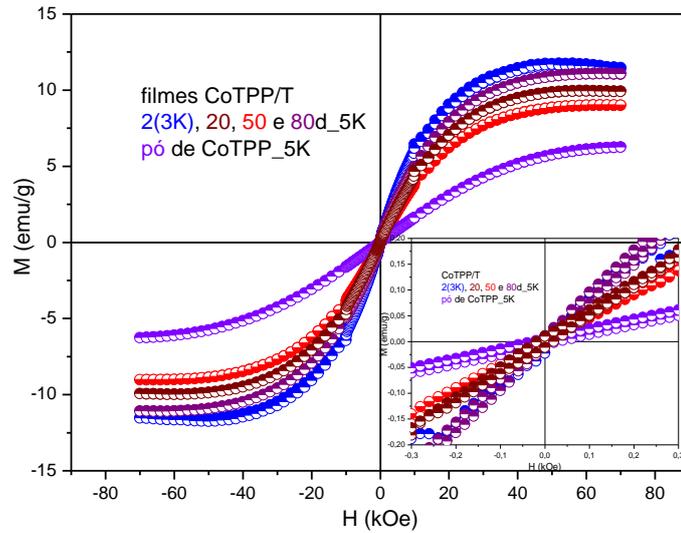


Figura 38 Curvas experimentais de $M \times H$ das amostras de filme de 2, 20, 50 e 80d juntamente ao pó de CoTPP. Reparar no inserte a ausência de histerese nas curvas, inclusive a do pó de CoTPP.

4.5.6. Curvas de Suscetibilidade em função da temperatura (curva $\chi \times T$) de CoTPP/T

Nas figuras 39 são apresentados os resultados da suscetibilidade versus temperatura das amostras 20d, 50d e 80d de CoTPP. A primeira delas em (a) e (b) é da amostra 20d com campo magnético fixo aplicado de 0,5 e 1,0 kOe, respetivamente e não são observadas irreversibilidades termomagnéticas. Esse comportamento é também observado para a amostra 50d (c).

Na amostra de 80d, com campo magnético aplicado de 0,5 kOe é observado a irreversibilidade termomagnética, provavelmente devido a sua maior espessura que levou ao depósito de camadas menos homogêneas.

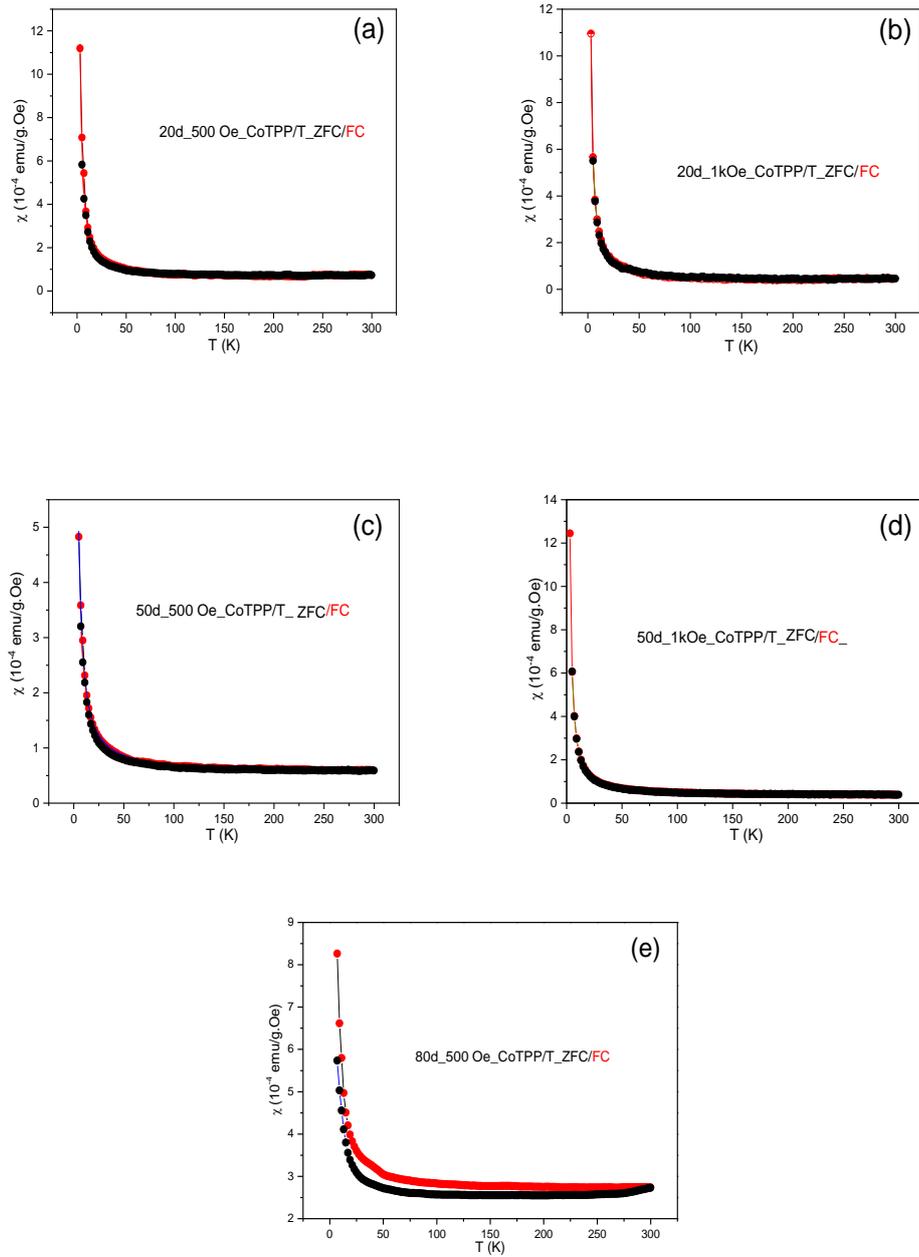


Figura 39 Curvas experimentais de χ versus T . Em (a) e (b) as medidas em 1 e 0,5 kOe de 20; Em (c) e (d), as medidas em 0,5 e 1kOe de 50d e; Em (e), a medida em 0,5 kOe de 80d.

Os fits Curie-Weiss foram realizados nas curvas FC e os parâmetros obtidos do ajuste estão na tabela 10. Os momentos efetivos mostraram-se comparáveis aos momentos efetivos obtidos via curva MxH.

Tabela 10 Parâmetros de fit Curie-Weiss: constante de Curie C, parâmetro indicador da transição de fase θ , suscetibilidade fixa (de Pauli) χ_0 da amostra CoTPP/T

CodAmos	C (10^{-3} K)	θ (K)	$\chi_0(10^{-5}$ emu/g.Oe)
<i>20d_0,5kOe</i>	2,7	0,51	5,390
<i>20d_1kOe</i>	2,12	1,02	3,114
<i>50d_0,5kOe</i>	1,73	1,09	0,393
<i>50d_1kOe</i>	2,05	1,31	2,982
<i>80d_0,5kOe</i>	2,28	3,05	26,203

4.5.7. Discussão dos resultados

A origem do comportamento superparamagnético observado nas amostras de CoTPP/D ocorreu devido ao arranjo morfológico de deposição. Observamos que na amostra em pó a interação metal-ligante leva a uma condição de momento de spin $S=1/2$ no estado fundamental sem qualquer outro ligante atrelado ao orbital d_{z^2} do íon de cobalto [22]. Alguns componentes da molécula como o grupo fenil ligado na posição meso é susceptível a movimentos de rotação em relação ao macrociclo da porfirina [155] ou de torção entre os próprios átomos de carbono, capaz de alterar a simetria da molécula [44]. Apesar do tamanho da ordem de poucos nanômetros [45], sua estrutura permite rearranjar a molécula em diferentes geometrias numa determinada superfície [156], levando a uma variedade de fenômenos magnéticos [4]. Embora alguns autores interpretem a molécula no plano do substrato [22], dificilmente o grupo fenil ligado à posição meso permite essa conformação [156] e colabora para que a molécula tenha ordem cristalina diversa [44][26] a partir da síntese, processos de automontagem e o método de evaporação do solvente, se lento ou acelerado. Em alguns casos, o ordenamento cristalino foi diretamente influenciado por solvatação de molécula do solvente atuando sobre o grupo fenil [44]. Com isso, os resultados podem influenciar numa resposta macroscópica como em nossa comparação do perfil morfológico entre os grãos da amostra com menor deposição de CoTPP e as de maior deposição.

Neste sentido, é importante calcular o número de moléculas de CoTPP que responde ao efeito superparamagnético. Primeiro, é preciso reconhecer que a medida do pó de CoTPP contribuiu para informar o momento efetivo de $1,84\mu_B$ e que, tal como é associado o momento efetivo de $1,73\mu_B$ ao íon de Co^{2+} [121], o

momento do pó da CoTPP, por ser próximo, pode ser válido como o momento magnético efetivo, em média, de uma única molécula. É preciso lembrar que as moléculas do pó estão distribuídas num arranjo menos organizado que aquelas depositadas numa superfície [7]. Mas o momento efetivo muda pouco. Assim, o número de moléculas que responde ao efeito superparamagnético é dado por:

$$N = \frac{\mu_{ef}(\text{aglomerado CoTPP})}{\mu_{ef}(1 \text{ CoTPP})} \quad 4.6$$

Esta relação é baseada na equação que trata do momento efetivo de um sistema constituído de monodomínio [94], ou seja, com N momentos efetivos de um átomo específico com acoplamento ferromagnético entre átomos de sua vizinhança (N-1). Assim, estimou-se que um aglomerado de 72 moléculas de CoTPP foi responsável pelo efeito superparamagnético.

O magnetismo molecular depende de muitos fatores [157], alguns mais sutis como a organização das moléculas via empilhamento π [47] que muitas vezes leva a diferentes fases magnéticas [49]. O empilhamento π acontece graças a ligação π entre carbonos [47]. A ligação π é uma ligação fraca comparada a ligação σ , isto porque a superposição entre orbitais nas ligações π ocorre perpendicularmente, diferente da ligação σ que ocorre paralelamente [68]. Sabe-se que em ambas às ligações os spins transitam de um sítio à outro da molécula mas é através da ligação π que os saltos entre sítio “flipam” o spin de up (down) a down (up). Nesse sentido, o aglomerado molecular pode ocorrer com mais facilidade devido a presença dessas ligações.

No entanto, a mais provável fonte de momento efetivo é o centro-metálico ligado ao nitrogênio da estrutura de tetrafenilporfirina porque tem sítios ativos no orbital d_{z^2} . Como os orbitais d_{z^2} do centro metálico da CoTPP são funções de onda simétricas, a função de onda referente à interação de spin de dois sítios distintos entre dois centros metálicos de duas moléculas distintas necessariamente deve ser antissimétrica [158]. O fato da amostra 2d e 20d CoTPP/D apresentarem baixos campos coercivos e magnetizações remanentes indicam que em 5 K a amostra tem uma parte dos momentos magnéticos dos aglomerados no estado bloqueado, comportamento não observado para amostras com maiores espessuras (50d e 80d) pois como mostram as micrografias na seção de Microscopia eletrônica não se observa aglomerados mas filetes.

Outra provável fonte de momento efetivo tenha vindo de mobilidade da interação spin-fônon [66] causada pela contribuição da interação π - π no fenômeno supermomento [49]. Em outros sistemas de complexos organo-metálicos, a percepção da contribuição do acoplamento também pode ser conferida nas respostas magnéticas [159]. Em artigos teóricos recentes, os autores expuseram de maneira geral para os mono-magnetos moleculares a principal contribuição deste tipo de interação (spin-fônon) como origem da lenta relaxação magnética [49]. Trabalhos experimentais reforçam essa tese em sistemas organometálicos [67][160], bem como, correlacionam a temperatura de bloqueio com o lento decaimento do tempo da histerese, indicando os mecanismos de influência nas contribuições de um monomagneto molecular [161] que são por processos de Orbach, Raman e tunelamento quântico da magnetização. Este último está fora de contexto desta discussão porque, geralmente, em processos por tunelamento quântico da magnetização, o efeito em relaxações magnéticas ocorre em tempos muito longos tendo assim histereses expressivas [42]. As temperaturas de estudos costumam ser muito baixas apesar de que em organometálico ferromagnético com centro terra-rara há tendência de aumento da temperatura [8][159]. A fraca histerese nos filmes com 2d parece ter fonte de supermomento no mecanismo de Orbach [162] acrescido dos processos Raman envolvido. Isto porque, o surgimento de um modo novo no espectro Raman sugeriu uma lei de potência embora não tivéssemos feito uma avaliação completa. Embora esta lei não tenha sido percebida no espectro Raman em função da temperatura, o surgimento pode ser perceptível se acompanhada uma leitura entre 26 e 50K, bem como, para temperaturas abaixo de 26K. Neste último, a contagem de estados, isto é, a intensidade do modo, deverá aumentar com a redução da temperatura. Isso reforça o fato de que o acoplamento spin-fônon contribua à resposta de supermomento, uma vez que a redução de temperatura provocaria a compressão das moléculas interligadas π - π que compete às interações repulsivas, provocando uma dinâmica na rede formada pelas CoTPP a partir da interação do spin do centro metálico e a nova simetria. Alguns autores especulam o fenômeno de compressão com o aumento da quantidade o que poderia reforçar tal interação spin-fônon e, conseqüentemente, o aumento do momento efetivo. Porém, um efeito adverso se mostra com a quantidade depositada e a progressiva diminuição do momento efetivo. Isto se deve as prováveis limitações impostas pelas interações de Van Der Waals que normalmente se espera [151].

Dependendo da configuração da molécula na superfície do substrato, causada tanto pela cooperação dos orbitais d_{z^2} do íon de cobalto quanto os orbitais π do próprio grupo fenil ou pirrol das CoTPP, a instabilidade do empilhamento π permite, por qualquer estímulo, uma alteração na simetria do ensemble [47][163]. Isto porque a interação π - π faz com que às moléculas tenha influência no movimento uma sobre as outras como se a ligação agisse feito atuadores e que, portanto, pudesse leva-las fisicamente da simetria plana à zig-zag e vice-versa ou torcê-las no plano. Apesar de não ter sido usado DRX para mostrar tais mudanças estruturais e poder avaliar a estrutura e regularidades das moléculas, é possível associar mudança de simetria como causadora da resposta magnética a partir da densidade de estados de fônon gerado no espectro Raman no modo em 1107 cm^{-1} .

A despeito do filme 2d, o efeito superparamagnético não se repetiu em amostras com maiores quantidades de deposição de CoTPP como é o caso de medidas em 20d 50d e 80d. Os longos fios observados nas micrografias inibem a rotação de parte do conjunto de ensembles de molécula que podem acontecer entre interação π - π em função da temperatura e facilitada pela menor quantidade de depósito.

É importante lembrar que o grande momento efetivo foi obtido via análise nas curvas de $M \times H$. Esperávamos que o resultado se confirmasse com fit Curi-Weiss nas Curvas de suscetibilidade versus temperatura. Contudo, à temperatura variável e campo magnético fixo e igual a 10kOe não foi observado o mesmo comportamento supermomento, passando a indicar um estado de spin $S=1/2$ e momento efetivo característico do spin $2,07\mu_B$ [121]. Isto se deve ao baixo regime de campo.

A região de leitura de temperatura na curva de Suscetibilidade em função da Temperatura é entre 5 e 100K. Ao que tudo indica, o tempo de medida do experimento foi superior ao tempo de relaxação magnética, o que significa que a energia térmica supera a energia de anisotropia e, portanto, o sistema se encontra num regime de desbloqueio, o qual os momentos magnéticos podem oscilar de um lado e outro da barreira de energia [164]. Além do que, os mecanismos de Orbach e Raman ocorrem em temperatura superiores ao QTM, que geralmente acontece em temperaturas muito baixa [161]. O fato da amostra 2d e 20d CoTPP/D apresentarem baixos campos coercivos e magnetizações remanentes indicam que em 5K a amostra tem uma parte dos momentos magnéticos dos aglomerados no estado bloqueado, comportamento não observado para amostras com maiores espessuras

(50d e 80d) pois como mostram as micrografias na seção de Microscopia eletrônica não se observa aglomerados mas filetes. Contudo, o estado de bloqueio também não é observado nas curvas ZFC/FC para as amostras 2d e 20d. Isto se deve a um regime de temperatura ainda não alcançável para o QTM dada as dificuldades importas pela própria geometria da molécula e/ou pela a amostra formada.

Existe registro na literatura da alteração de uma grande histerese de uma monocamada de $TbPc_2$ para uma sutil histerese por causa de multidepósitos [8]. A molécula estudada da referência é uma molécula com duplo sanduiche de ftalocianina no centro metálico de metal terra-rara, cujo acoplamento spin-órbita somente do metal de Téribo (Tb) dá ao momento magnético total um valor igual a $J=6$, o que numa eventual aglomeração desse tipo de molécula causaria um grande momento efetivo. O complexo organometálico $TbPc_2$ tem a estabilidade na superfície de um substrato quase garantido graças a geometria da molécula, cujos grupos fenis estão deslocados para a posição orto, onde o carbono é ligado quimicamente em dois outros carbonos do grupo pirrol da porfirina e não mais num único carbono da posição meso como nas $CoTPP$ [52]. Dessa forma, a conformação planar das $TbPc_2$ na superfície de um substrato plano é mais provável de acontecer que às $CoTPP$ e, em número reduzido de moléculas, a probabilidade de transição por tunelamento dos momentos magnéticos é ainda maior, embora a resposta magnética de supermomento nos filmes de $CoTPP$ tenha acontecido sem precisar de um intermediário como precisou a $TbPc_2$ para exibir sua gigante histerese pois foi graças a polarização de spin causada por uma barreira túnel de MgO interposto entre um mar de elétrons oriundo do substrato de $Ag(100)$ que a histerese foi possível segundo os autores [8] pois posto diretamente sobre o substrato de prata a histerese é nula e por esta razão a molécula não apresenta a propriedade magnética daquela observada quando há o intermediário tunelador e polarizador dos momentos magnéticos.

Por outro lado, o supermomento apresentado na amostra desta tese tem origem nos aglomerados e são suprimidos conforme a pressão desses aglomerados quando interagido com outros à medida que se deposita mais $CoTPP$. Neste caso, o arranjo morfológico indicado no formato de grãos na amostra 2d permitiu um comportamento superparamagnético mas deixando de ser e retornando ao regime paramagnético habitual quando o aspecto de filetes tornou-se presente ou no baixo regime de campo magnético aplicado como nas curvas $\chi \times T$.

O substrato que as CoTPP foram depositadas foi o Si(100) que é puramente diamagnético e semiconductor. Apesar disso, a banda D no espectro Raman apresentada nesta tese indica um estado de redução do centro metálico [157], mas esta pode ser proveniente da mobilidade de spin de elétron π na própria estrutura molecular e de sua interação com outras moléculas de CoTPP via empilhamento π - π [49].

Os monodomínios produzidos a partir dos aglomerados e com ordem ferromagnética foram os responsáveis pelo fenômeno de superparamagnetismo na amostra 2d e que desaparece nas amostras multidepositadas por conta da crescente interação de Van der waals por repulsão, dado a crescente massa de moléculas. O distanciamento entre as moléculas causado pela repulsão culmina na desorientação dos momentos magnéticos e na desordem do sistema, mesmo que o empilhamento π compita para vencer a força de repulsão e que a forma simétrica tetragonal [26] em baixa quantidade tenta se manter, tal como evidencia o formato de paralelepípedos (filetes) das micrografias.

Através da análise Curie-Weiss na curva $\chi \times T$, $\theta < 0$, o que significa que os aglomerados de CoTPP têm alinhamento entre momento magnético antiparalelo. Esse comportamento é médio e funciona apenas no estado de desbloqueio, pois como já relatado, a magnetização em função da temperatura no filme 2d não indicou supermomento por conta do regime de baixo campo magnético aplicado. Por outro lado, $\theta > 0$ nas demais amostras indica alinhamento paralelo entre momentos magnéticos. É importante frisar que a orientação aleatória dos momentos magnéticos no estado de desbloqueio pode manter o aglomerado superparamagnético independente se for para $\theta < 0$ ou $\theta > 0$. O comportamento superparamagnético pode surgir tanto da concentração de orientação paralela do momento magnético no aglomerado de CoTPP cuja ordem ferromagnética é inevitável, bem como, da concentração de orientação antiparalela do momento magnético no aglomerado de CoTPP cuja ordem antiferromagnética também seja possível, tal como nos ferrimagnéticos [73], conforme ilustração da figura abaixo.

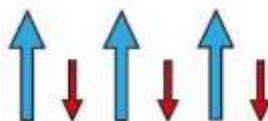


Figura 40: Ferrimagnetismo. Modificado de [116].

Apesar de estar na casa da dezena para ser considerado grande momento efetivo, portanto, superparamagnético, a amostra 20d também apresenta comportamento do tipo supermomento com momento efetivo de $\mu_{ef} = 17,48 \mu_B$. Com remanência por volta de 25 Oe na curva $M \times H$, teve $\theta > 0$. Esta orientação paralela entre os momentos magnéticos se opõe a exibida pela amostra com aproximadamente 10 vezes menos CoTPP depositado no SiO_2 .

Com o aumento mais de 2 e 4 vezes a quantidade de CoTPP depositado no SiO_2 , sendo as amostras com 50d e 80d, o valor do momento efetivo cai em quase 3 vezes o valor da amostra 20d, o que sugere um arranjo morfológico-estrutural em função do mínimo de depósito de CoTPP na superfície de SiO_2 análogo àquele observado no ensemble de TbPc_2 [8][118]. Mas diferente deste monomagneto molecular, a transição de fase, isto é, do estado superparamagneto para ferromagneto com o tempo de lenta relaxação magnética superior ao tempo de medida na curva $M \times H$, parece depender de ultra-baixa temperatura se levarmos em conta que o modo em 1107cm^{-1} tem influência estrutural sobre as respostas magnéticas, ou o ensemble de CoTPP contenha uma quantidade menor das moléculas, de maneira que possa melhor ordená-la na superfície.

Nas amostras de CoTPP dispersada em tolueno (CoTPP/T) em nenhum dos casos foi observado supermomento atrelado ao aglomerado molecular. Essas amostras tiveram momentos efetivos muito similares entre si. A partir das curvas $M \times H$, foi observado que todas têm comportamento paramagnético. Nas curvas $\chi \times T$, $\theta > 0$ indicou alinhamento paralelo entre os momentos magnéticos de todas as amostras. Uma provável solvatação das moléculas do solvente de tolueno pode ter impedido a interação entre uma molécula e outra de CoTPP, contribuindo para não formar aglomerados e impedindo a interação ferromagnética interna como ocorreu nas amostras cujo solvente era o diclorometano.

É comum que aglomerados moleculares organometálicos [41][165] [166] manifestem ordem ferromagnética se bem escolhido o solvente. No caso do CoTPP/T, o tolueno não foi uma boa escolha em função do excesso de grupos fenóis, o que dificultou o estudo por técnica que acompanharia, em particular, a mudança de simetria, por exemplo, a espectroscopia Raman. Por outro lado, o solvente diclorometano tinha a vantagem da rápida evaporação e pelo tamanho e cadeia, pôde ajustar-se entre as moléculas de CoTPP [44] de tal forma que acabou

contribuindo para o arranjo morfológico-estrutural e, conseqüentemente, nas respostas magnéticas.

Outro importante resultado que se pode comparar com relação ao comportamento das amostras CoTPP/T em relação as CoTPP/D diz respeito a mobilidade eletrônica via constante da suscetibilidade de Pauli χ_0 . Pelas tabelas 7 e 9, a contribuição de elétron π é em média rigorosamente maior quanto maior é a quantidade de moléculas de CoTPP depositadas. Todavia, é possível categorizar através da mobilidade do portador a pouca comunicação entre as CoTPP/T já que a mobilidade dos elétrons (suscetibilidade de Pauli χ_0) é menor em 10 vezes que na CoTPP/D. Isto corrobora a influência dos aglomerados na propriedade magnética observada nesta amostra.

Em suma, as moléculas de CoTPP e TbPc₂ transitaram de um comportamento magnético a outro devido os multidepósitos dada a mudança de simetria das moléculas de TbPc₂ em razão do aumento da quantidade [8], bem como, de CoTPP após vários depósitos (20, 50 e 80d).

Assim, os monodomínios com ordem ferromagnética foram os responsáveis pelo fenômeno de superparamagnetismo na amostra 2d e que desaparece nas amostras multidepositadas por conta da crescente e provável interação de Van der waals por repulsão, dado a crescente massa de moléculas. O distanciamento entre as moléculas causado pela repulsão culmina na desorientação dos momentos magnéticos e na desordem do sistema, mesmo que o empilhamento π compita para vencer a força de repulsão e que a forma simétrica tetragonal [26] em baixa quantidade tenta se manter como evidencia o formato de paralelepípedos (filetes) das micrografias. Esta observação pode ser conferida de outra forma no espectro Raman de 50d comparado a 2d com o deslocamento do modo relativo ao Si(100) de 521 à 529 cm⁻¹ o que exprime o modo normal de vibração com maior frequência, indicando uma maior quantidade de moléculas de CoTPP em relação a superfície. A alteração na simetria da molécula de CoTPP em relação às demais é a responsável pela distribuição de momentos magnéticos efetivos ou de supermomento à momentos cada vez menores.

Através da análise Curie-Weiss na curva $\chi \times T$, $\theta < 0$, o que significa que os aglomerados de CoTPP têm alinhamento entre momento magnético antiparalelo. Esse comportamento é médio e funciona apenas no estado de desbloqueio, pois

como visto, a magnetização em função da temperatura no filme 2d não indicou supermomento. Por outro lado, $\theta > 0$ nas demais amostras indica alinhamento paralelo entre momentos magnéticos.

Um caso especial é o da amostra 20d que aparentemente teve contribuição ferromagnética na curva $M \times H$ com aparente 25 Oe de remanência. Esta contribuição ferromagnética é também aparentemente reforçada pela curva $\chi \times T$ através de histerese termomagnética. Com a justificativa de que a abertura de histerese é própria do material por poder verificar se tem a subida pelo lado direito e descida pelo lado esquerdo do gráfico avaliado no tratamento dos dados, descartaríamos a influência da remanência do magneto. Contudo, o gráfico vem deslocado à direita com a volta passando sobre o zero e o centro iniciado em 25 Oe. Isto indica a influência da remanência do magneto do VSM/SQUID. Portanto, o comportamento da amostra em 20d é puramente paramagnético.

Comparando o resultado das amostras de CoTPP/D com amostras de CoTPP/T em nenhum dos casos foi observado supermomento atrelado ao aglomerado molecular de CoTPP/T. Essas amostras tiveram momentos efetivos muito similares entre si. A partir das curvas $M \times H$ foi observado que todas têm comportamento paramagnético. Nas curvas $\chi \times T$, $\theta > 0$ indicou alinhamento paralelo entre os momentos magnéticos de todas as amostras exceto a com 2d que não teve varredura. Mas por estar longe da condição de estar ou não no regime de bloqueio/desbloqueio é muito provável que o alinhamento dos momentos seja paralelo, isto porque uma provável solvatação da molécula de tolueno em 2d deve ter impedido a interação ferromagnético no aglomerado.

É comum que aglomerados moleculares organo-ferromagnéticos [41][165][166] manifestem ordem ferromagnética se bem escolhido o solvente. No caso do CoTPP/T, o tolueno não fora uma boa escolha em função do excesso de grupos fenóis, o que dificultou o estudo por técnica que acompanharia, em particular, a mudança de simetria, por exemplo, a espectroscopia Raman. Entretanto, em baixíssimos depósitos, diferente dos apresentados nas discussões das análises magnéticas, depositado por técnica distinta da amostra CoTPP/D, foi possível visualizar a estrutura do CoTPP por técnica UV-Vis. É possível dizer que esses aglomerados comportam-se como se fossem uma única molécula como sugere a maioria dos sistemas que estudam aglomerados moleculares [41]. No entanto, as medidas magnéticas desses depósitos visualizados na espectroscopia UV-vis foi

comprometida por conta do substrato de vidro de ITO que continha muito contaminante, comprometendo a boa leitura do sinal magnético.

Outro importante resultado que se pode comparar com relação ao comportamento das amostras CoTPP/T em relação as CoTPP/D diz respeito a mobilidade eletrônica via constante da suscetibilidade de Pauli χ_0 . Pelas tabelas 4.5.3 e 4.5.5, é possível dizer que houve maior contribuição da mobilidade de portadores nas CoTPP/D que nas CoTPP/T. Exceto nas amostras com 80d que tiveram praticamente igual χ_0 , as propriedades magnéticas nas demais têm características distintas.

5 - Considerações finais e perspectivas para trabalhos futuros

Os estudos de propriedades magnéticas em complexos organometálicos mostrou caminhos que ainda é pouco explorado, como a possibilidade de observar a alteração no arranjo morfológico num ensemble de CoTPP ou de molécula planares com melhor estabilidade [118]. A depender do quão ordenado for o arranjo molecular, é possível perceber o estado superparamagnético dos aglomerados quando reduzido a quantidade de CoTPP depositada no SiO₂.

Na literatura, a maior parte dos trabalhos relacionados a organometálicos utilizam técnicas de luz síncrotron [7][28] para investigar o magnetismo dessas moléculas. Neste trabalho, propusemos utilizar a técnica de medida magnética de alta resolução, magnetometria SQUID, que permitiu observar o comportamento magnético das amostras de CoTPP em diferentes perfis morfológicos a partir do crescimento do momento magnético efetivo. A forma de grão mostrou superparamagnetismo, $\mu_{ef} \approx 135 \mu_B$ porém, o formato de filete, que também assemelhou-se a alongados blocos na forma paralelepípeda, exibiu ordem de grandeza inferior, indo de $\mu_{ef} \approx 17,5 \mu_B$ à $\mu_{ef} \approx 6,4 \mu_B$. A mudança na resposta magnética foi associada a morfologia, uma vez que àquelas de grande momento efetivo teve impacto direto no formato de grãos provocado por menor quantidade de CoTPP depositado no SiO₂.

O número reduzido de depósito de CoTPP foi determinante para o arranjo de aglomerado que se comportaram como monodomínios magnéticos com alto valor de momento magnético efetivo. À medida que cresce o número de depósito, o comportamento se torna paramagnético com um valor de momento angular total de

$J = 5/2$, mesmo às amostras mostrando uma morfologia de bastonetes (ou filetes) na superfície.

A dimensionalidade dos grãos leva a uma ordem magnética que merece ser investigada por outras técnicas de magnetismo superficial como técnicas de dicroísmo magnético para melhor compreensão da origem dos momentos magnéticos observados nesta tese.

6. Referências

- [1] R. H. Crabtree, "The Organometallic Chemistry of Metals." 2001.
- [2] P. Donovan, A. Robin, M. S. Dyer, M. Persson, and R. Raval, "Unexpected deformations induced by surface interaction and chiral self-assembly of Coll-tetraphenylporphyrin (Co-TPP) adsorbed on Cu(110): A combined STM and periodic DFT study," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 16, no. 38, pp. 11641–11652, 2010, doi: 10.1002/chem.201001776.
- [3] W. Auwärter, D. Écija, F. Klappenberger, and J. V. Barth, "Porphyrins at interfaces," *Nat. Chem.*, vol. 7, no. 2, pp. 105–120, 2015, doi: 10.1038/nchem.2159.
- [4] W. Kuch and M. Bernien, "Controlling the magnetism of adsorbed metal–organic molecules," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 29, no. 2, p. 23001, 2017, doi: 10.1088/0953-8984/29/2/023001.
- [5] F. Moresco, G. Meyer, K. H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon, and C. Joachim, "Conformational changes of single molecules induced by scanning tunneling microscopy manipulation: a route to molecular switching," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, no. 4, pp. 672–675, 2001, doi: 10.1103/PhysRevLett.86.672.
- [6] T. A. Jung, R. R. Schlittler, and J. K. Gimzewski, "Conformational identification of individual adsorbed molecules with the STM," *Nature*, vol. 386, no. 17, pp. 696–698, 1997, doi: 10.1038/386696a0.
- [7] C. Wäckerlin *et al.*, "Controlling spins in adsorbed molecules by a chemical switch," *Nat. Commun.*, vol. 1, no. 5, pp. 1–7, 2010, doi: 10.1038/ncomms1057.
- [8] C. Wäckerlin *et al.*, "Single-Molecule Magnets: Giant Hysteresis of Single-Molecule Magnets Adsorbed on a Nonmagnetic Insulator (Adv. Mater. 26/2016)," *Adv. Mater.*, p. 5142, 2016, doi: 10.1002/adma.201670180.
- [9] D. Sun, E. Ehrenfreund, and Z. Valy Vardeny, "The first decade of organic spintronics research," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 15, pp. 1781–1793, 2014, doi: 10.1039/C3CC47126H.
- [10] R. Geng, T. T. Daugherty, K. Do, H. M. Luong, and T. D. Nguyen, "A review on organic spintronic materials and devices: I. Magnetic field effect on organic light emitting diodes," *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, vol. 1, no. 2, pp. 128–140, 2016, doi: 10.1016/j.jsamd.2016.05.002.
- [11] P. M. Tedrow and R. Meservey, "Spin polarization of electrons tunneling from films of Fe, Co, Ni, and Gd," *Phys. Rev. B*, vol. 7, no. 1, pp. 318–326, 1973, doi: 10.1103/PhysRevB.7.318.
- [12] P. M. Meservey, R. and Tedrow, "SPIN POLARIZATION TUNNELING OF ELECTRONS FROM FILMS OF FE, CO, NI, AND GD," vol. 11, pp. 333–336, 1972.
- [13] M. N. Baibich *et al.*, "Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, no. 21, pp. 2472–2475, 1988, doi: 10.1103/PhysRevLett.61.2472.
- [14] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange," *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 7, pp. 4828–4830, 1989, doi: 10.1103/PhysRevB.39.4828.
- [15] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, "Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, no. 16, pp. 3273–3276, 1995, doi: 10.1103/PhysRevLett.74.3273.
- [16] S. S. P. Parkin, "Flexible giant magnetoresistance sensors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 20, pp. 3092–3094, 1996, doi: 10.1063/1.117315.
- [17] S. Schmaus *et al.*, "Giant magnetoresistance through a single molecule," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 3, pp. 185–189, 2011, doi: 10.1038/nnano.2011.11.
- [18] D. Sun *et al.*, "Giant magnetoresistance in organic spin valves," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, no. 23, pp. 1–4, 2010, doi: 10.1103/PhysRevLett.104.236602.
- [19] Z. H. Xiong, D. Wu, Z. Valy Vardeny, and J. Shi, "Giant magnetoresistance in organic spin-valves," *Nature*, vol. 427, no. 6977, pp. 821–824, 2004, doi:

- 10.1038/nature02325.
- [20] K. Yang *et al.*, "Tunable giant magnetoresistance in a single-molecule junction," *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–7, 2019, doi: 10.1038/s41467-019-11587-x.
- [21] S. Chakraborty, M. Das, A. Srinivasan, and A. Ghosh, "Tetrakis-(N -methyl-4-pyridinium)-porphyrin as a diamagnetic chemical exchange saturation transfer (diaCEST) MRI contrast agent," *New J. Chem.*, vol. 45, no. 3, pp. 1262–1268, 2021, doi: 10.1039/d0nj04869k.
- [22] C. Wäckerlin *et al.*, "On-surface coordination chemistry of planar molecular spin systems: Novel magnetochemical effects induced by axial ligands," *Chem. Sci.*, vol. 3, no. 11, pp. 3154–3160, 2012, doi: 10.1039/c2sc20828h.
- [23] W. Auwärter *et al.*, "Self-assembly and conformation of tetrapyrrolyl-porphyrin molecules on Ag(111)," *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 19, p. 194708, 2006, doi: 10.1063/1.2194541.
- [24] W. Auwärter *et al.*, "Conformational adaptation and selective adatom capturing of tetrapyrrolyl-porphyrin molecules on a copper (111) surface," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 36, pp. 11279–11285, 2007, doi: 10.1021/ja071572n.
- [25] J. Girovsky *et al.*, "Antiferromagnetic coupling of Cr-porphyrin to a bare Co substrate," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 90, no. 22, pp. 1–6, 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.90.220404.
- [26] B. F. O. Nascimento, M. Pineiro, A. M. D. A. Rocha Gonsalves, M. R. Silva, A. M. Beja, and J. A. Paixão, "Microwave-assisted synthesis of porphyrins and metalloporphyrins: A rapid and efficient synthetic method," *J. Porphyr. Phthalocyanines*, vol. 11, no. 2, pp. 77–84, 2007, doi: 10.1142/S1088424607000102.
- [27] C. Wäckerlin *et al.*, "On-surface coordination chemistry of planar molecular spin systems: novel magnetochemical effects induced by axial ligands," *Chem. Sci.*, vol. 3, no. 11, p. 3154, 2012, doi: 10.1039/c2sc20828h.
- [28] V. Corradini *et al.*, "CoTPP molecules deposited on graphene/Ni (111): Quenching of the antiferromagnetic interaction induced by gold intercalation," *J. Appl. Phys.*, vol. 125, no. 14, 2019, doi: 10.1063/1.5063562.
- [29] D. Klar *et al.*, "Antiferromagnetic coupling of TbPc2 molecules to ultrathin Ni and Co films," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 1, pp. 320–324, 2013, doi: 10.3762/bjnano.4.36.
- [30] N. Ballav, C. Wa, D. Siewert, P. M. Oppeneer, and T. A. Jung, "Emergence of On-Surface Magnetochemistry," 2013.
- [31] C. Wäckerlin *et al.*, "Controlling spins in adsorbed molecules by a chemical switch," *Nat. Commun.*, vol. 1, p. 61, 2010, doi: 10.1038/ncomms1057.
- [32] C. Wäckerlin *et al.*, "Ammonia coordination introducing a magnetic moment in an on-surface low-spin porphyrin," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, no. 17, pp. 4568–4571, 2013, doi: 10.1002/anie.201208028.
- [33] S. Omar *et al.*, "Spin relaxation in graphene with self-assembled cobalt porphyrin molecules," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 92, no. 11, pp. 1–6, 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.92.115442.
- [34] A. Mugarza, C. Krull, R. Robles, S. Stepanow, G. Ceballos, and P. Gambardella, "Spin coupling and relaxation inside molecule–metal contacts," *Nat. Commun.*, vol. 2, p. 490, 2011, doi: 10.1038/ncomms1497.
- [35] D. Gatteschi, "Molecular magnets: a coupling powered by nature," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 7, pp. 471–472, 2007, doi: 10.1038/nmat1938.
- [36] K. V Raman *et al.*, "Interface-engineered templates for molecular spin memory devices," *Nature*, vol. 493, no. 7433, pp. 509–13, 2013, doi: 10.1038/nature11719.
- [37] W. Wernsdorfer *et al.*, "DC-SQUID magnetization measurements of single magnetic particles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 145, no. 1–2, pp. 33–39, 1995, doi: 10.1016/0304-8853(94)01621-6.
- [38] D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, G. Saito, and R. N. Lyubovskaya, "Effect of

- the Co–C(C60-) bond formation on magnetic properties of the ionic complex (cryptand[2,2,2]·(Na⁺))·(Coll TPP·(C60-))·(C6H4Cl₂)₂,” *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, no. 32, pp. 6416–6420, 2009, doi: 10.1039/b904293h.
- [39] D. Mailly, C. Chapelier, and A. Benoit, “Persistent currents in a GaAs-AlGaAs single loop,” *Phys. Scr.*, vol. 1994, no. T55, pp. 72–76, 1994, doi: 10.1088/0031-8949/1994/T55/011.
- [40] W. Wernsdorfer, “Molecular nanomagnets: Towards molecular spintronics,” *Int. J. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 4–8, pp. 497–522, 2010, doi: 10.1504/IJNT.2010.031732.
- [41] C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen, R. Sessoli, and D. Gatteschi, “Quantum Tunneling of the Magnetization in an Iron Cluster Nanomagnet,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 24, pp. 4645–4648, 1997, doi: 10.1103/PhysRevLett.78.4645.
- [42] L. Bogani and W. Wernsdorfer, “Molecular spintronics using single-molecule magnets,” *Nanosci. Technol. A Collect. Rev. from Nat. Journals*, no. Box 1, pp. 194–204, 2009, doi: 10.1142/9789814287005_0020.
- [43] M. H. Chang *et al.*, “O₂, NO₂ and NH₃ coordination to Co-porphyrin studied with scanning tunneling microscopy on Au(111),” *Nanoscale*, vol. 11, no. 17, pp. 8510–8517, 2019, doi: 10.1039/c9nr00843h.
- [44] C. C. De Melo *et al.*, “Saddle-shaped macrocycle distortion and symmetry decrease in cobalt (II) meso-tetraphenylporphyrin: Structure of a dichloromethane solvate and DFT calculations,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1076, no. li, pp. 468–474, 2014, doi: 10.1016/j.molstruc.2014.08.001.
- [45] T. Lukasczyk *et al.*, “Interaction of cobalt(II) tetraarylporphyrins with a Ag(111) surface studied with photoelectron spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 7, pp. 3090–3098, 2007, doi: 10.1021/jp0652345.
- [46] M. Franke *et al.*, “Interfacial interactions between CoTPP molecules and MgO(100) thin films,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 18, pp. 11549–11553, 2017, doi: 10.1039/c7cp00442g.
- [47] C. A. Hunter and J. K. M. Sanders, “The Nature of π - π Interactions,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, no. 14, pp. 5525–5534, 1990, doi: 10.1021/ja00170a016.
- [48] M. Gouterman, “Spectra of Porphyrins,” *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 6, no. 4, pp. 138–163, 1961, doi: 10.1016/0370-2693(87)90819-7.
- [49] X. Yu, X. Yuan, Y. Zhao, and L. Ren, “From Paramagnetic to Superparamagnetic Ionic Liquid/Poly(ionic liquid): The Effect of π - π Stacking Interaction,” *ACS Macro Lett.*, pp. 1504–1510, 2019, doi: 10.1021/acsmacrolett.9b00714.
- [50] K. M. Smith, “Porphyrin synthesis 2.,” vol. 29, pp. 29–41, 1989.
- [51] D. Wöhrle and G. Schnurpfeil, *The Porphyrin Handbook*, vol. 11. 2003.
- [52] K. M. Kadish, K. M. Smith, and R. Guilard, *The Porphyrin Handbook: The Iron and Cobalt Pigments: Biosynthesis, Structure and Degradation*, vol. 12. 2012.
- [53] F. Paulat, V. K. K. Praneeth, C. Nather, and N. Lehnert, “Quantum chemistry-based analysis of the vibrational spectra of five-coordinate metalloporphyrins [M(TPP)Cl],” *Inorg. Chem.*, vol. 45, no. 7, pp. 2835–2856, 2006, doi: 10.1021/ic0510866.
- [54] D. Chylarecka *et al.*, “Self-assembly and superexchange coupling of magnetic molecules on oxygen-reconstructed ferromagnetic thin film,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 9, pp. 1408–1413, 2010, doi: 10.1021/jz100253c.
- [55] S. Javald *et al.*, “Impact on interface spin polarization of molecular bonding to metallic surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 7, pp. 13–16, 2010, doi: 10.1103/PhysRevLett.105.077201.
- [56] M. Bernien *et al.*, “Tailoring the nature of magnetic coupling of Fe-porphyrin molecules to ferromagnetic substrates,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 4, pp. 1–4, 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.047202.
- [57] A. Scheybal, T. Ramsvik, R. Bertschinger, M. Putero, F. Nolting, and T. A. Jung, “Induced magnetic ordering in a molecular monolayer,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 411, no. 1–3, pp. 214–220, 2005, doi: 10.1016/j.cplett.2005.06.017.
- [58] H. Wende *et al.*, “Substrate-induced magnetic ordering and switching of iron porphyrin molecules,” *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 7, pp. 516–20, 2007, doi: 10.1038/nmat1932.

- [59] D. Chylarecka *et al.*, "Indirect Magnetic Coupling of Manganese Porphyrin to a Ferromagnetic Cobalt Substrate †," pp. 1295–1301, 2010.
- [60] C. F. Hermanns *et al.*, "Magnetic coupling of porphyrin molecules through graphene," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 25, pp. 3473–3477, 2013, doi: 10.1002/adma.201205275.
- [61] Y. S. Fu, Q. K. Xue, and R. Wiesendanger, "Spin-resolved splitting of kondo resonances in the presence of RKKY-type coupling," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 8, pp. 1–5, 2012, doi: 10.1103/PhysRevLett.108.087203.
- [62] A. Strzelecka, M. Soriano, J. I. Pascual, and J. J. Palacios, "Reversible Change of the Spin State in a Manganese Phthalocyanine by Coordination of CO Molecule," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, no. 14, pp. 1–5, 2012, doi: 10.1103/PhysRevLett.109.147202.
- [63] P. S. Deimel *et al.*, "Direct quantitative identification of the surface: Trans -effect," *Chem. Sci.*, vol. 7, no. 9, pp. 5647–5656, 2016, doi: 10.1039/c6sc01677d.
- [64] K. Flechtner, A. Kretschmann, H. P. Steinrück, and J. M. Gottfried, "NO-induced reversible switching of the electronic interaction between a porphyrin-coordinated cobalt ion and a silver surface," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 40, pp. 12110–12111, 2007, doi: 10.1021/ja0756725.
- [65] C. Wäckerlin *et al.*, "Two-dimensional supramolecular electron spin arrays," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 17, pp. 2404–2408, 2013, doi: 10.1002/adma.201204274.
- [66] L. Gu and R. Wu, "Origins of Slow Magnetic Relaxation in Single-Molecule Magnets," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 125, no. 11, p. 117203, 2020, doi: 10.1103/PhysRevLett.125.117203.
- [67] L. C. de Camargo *et al.*, "Exploring the Organometallic Route to Molecular Spin Qubits: The [CpTi(cot)] Case," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2020, doi: 10.1002/anie.202009634.
- [68] R. J. C. Batista, S. S. Carara, T. M. Manhobosco, and H. Chacham, "A ferromagnetic pure carbon structure composed of graphene and nanotubes: First-principles calculations," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 15, pp. 8143–8147, 2014, doi: 10.1021/jp411676f.
- [69] Z. Zhang, S. Hou, Z. Zhu, and Z. Liu, "Preparation and characterization of a porphyrin self-assembled monolayer with a controlled orientation on gold," *Langmuir*, vol. 16, no. 2, pp. 537–540, 2000, doi: 10.1021/la990570g.
- [70] J. Lee, N. Tallarida, X. Chen, P. Liu, L. Jensen, and V. A. Apkarian, "Tip-Enhanced Raman Spectromicroscopy of Co(II)-Tetraphenylporphyrin on Au(111): Toward the Chemists' Microscope," *ACS Nano*, vol. 11, no. 11, pp. 11466–11474, 2017, doi: 10.1021/acsnano.7b06183.
- [71] M. Mannini *et al.*, "Magnetic memory of a single-molecule quantum magnet wired to a gold surface," *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 3, pp. 194–197, 2009, doi: 10.1038/nmat2374.
- [72] S. Blundell, *Magnetism in condensed Matter*. Oxford University Press Inc., New York, 2001.
- [73] J.M.D.Coe, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge. 2009.
- [74] J. J. Sakurai and J. Napolitano, "Mecanica Quantica Moderna." p. 547, 2013.
- [75] R. Shankar, "Principles of Quantum Mechanics." pp. 1–698, 1994.
- [76] J.B.Goodenough., "Magnetism and the Chemical bond," *Manuscripts*, vol. 25, no. 1. pp. 1–423, 1963.
- [77] D. Griffiths, "Mecânica Quântica.pdf." pp. 1–356, 2011.
- [78] and E. B. W. L. Pauling., "Introduction Quantum Mechanics with applications in chemistry," 1935.
- [79] Wu-Ki-Tung, "Group theory in physics." pp. 1–364, 1985.
- [80] C. J. B. and H. B. Gray, "Registered Works Database (Author Search) 1. Registration Number: RE-642-366 Title: Molecular orbital theory; an introductory lecture note and reprint volume. By acCarl," *Database*, pp. 1–285, 1964.
- [81] H. Bethe, "Termaufspaltung in Kristallen," *Ann. Phys.*, vol. 395, no. 2, pp. 133–208, 1929, doi: 10.1002/andp.19293950202.
- [82] K. H. J. B. and F. R. De Boer, *Physics of magnetism and magnetic materials*. Kluwer Academic, 2004.

- [83] B.D. Cullity and C.D. Graham, *Introduction Magnetic Materials*, 2°. 2009.
- [84] A. H. Morrish, *The physical principles of magnetism*. 1965.
- [85] D. J. Griffiths, "Eletrodinâmica." p. 402, 2011, [Online]. Available: <http://books.google.com.br/books?id=4q9BYgEACAAJ>.
- [86] M. Getzlaff, *Fundaamentals Of Magnetism*. 2008.
- [87] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics 7th edition- Kittel, Charles," *John Wiley & Sons*. pp. 1–692, 1996.
- [88] E. Lenz, "Ueber die Bestimmung der Richtung der durch elektrodynamische Vertheilung erregten galvanischen Ströme," *Annalen der Phys.*, vol. 107, no. 31, pp. 483–494, 1834, doi: doi.org/10.1002/andp.18341073103.
- [89] D. J. Griffiths, "Introduction of Electrodynamics." pp. 1–596, 1999.
- [90] R. Boca, "Theoretical Foundations of Molecular Magnetism." pp. 1–889, 1999.
- [91] A. S. Alexandrov, "Theory of Superconductivity from weak to strong coupling," *Phys. Today*, vol. 3, no. 12, p. 314, 2003, doi: 10.1063/1.3066707.
- [92] and A. R. w. Nolting, *Quantum theory of magnetism*. 2009.
- [93] W. P. Jr, "Über Gasentartung und Paramagnetismus.," pp. 81–102, 1926.
- [94] C. P. B. and J. D. Livigston., "Superparamagnetism," *J. Appl. Phys.*, vol. 30, no. 4, pp. 120–129, 1959.
- [95] J. H. Van vleck, "The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities.," *Math. Assoc.*, vol. 4, no. 337, pp. 1–2, 1934.
- [96] J. H. Van Vleck., "The theory of electric and magnetic susceptibilities." pp. 1–396, 1932.
- [97] P. M. Weiss, "L'Hypothèse Du Champ Moléculaire Et La Propriété Ferromagnétique," pp. 661–690, 1907.
- [98] G. A. P. Ribeiro, "As Propriedades Magnéticas da Matéria: um primeiro contato," *Rev. Bras. do Ensino Física*, vol. 22, no. 3, pp. 299–305, 2000.
- [99] M. Knobel, "Partículas Finas: superparamagnetismo e magnetoresistência gigante," *Rev. Bras. Ens. Fís.*, vol. 22, no. 3, pp. 387–395, 2000, [Online]. Available: http://sbfisica.org.br/rbef/pdf/v22_387.pdf.
- [100] X. Battle and A. Labarta, "Finite-size effects in fine particles: Magnetic and transport properties," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 35, no. 6, 2002, doi: 10.1088/0022-3727/35/6/201.
- [101] Y. W. Jun, J. W. Seo, and J. Cheon, "Nanoscaling laws of magnetic nanoparticles and their applicabilities in biomedical sciences," *Acc. Chem. Res.*, vol. 41, no. 2, pp. 179–189, 2008, doi: 10.1021/ar700121f.
- [102] A. P. Guimarães, "PRINCIPLES OF NANOMAGNETISM," 2009.
- [103] a. P. Guimarães, "Propriedades Magneticas de Sistemas Granulares," *Rev. Bras. do Ensino Física*, vol. 22, no. 3, pp. 382–386, 2000.
- [104] A. Aharoni and A. Arrott, "Introduction to the Theory of Ferromagnetism," *Phys. Today*, vol. 50, no. 9, pp. 1–331, 1997, doi: 10.1063/1.881916.
- [105] R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials*, vol. 13, no. 4. 1962.
- [106] W. Heisenberg, "Zur Theorie des Ferromagnetismus," *Zeitschrift für Phys.*, vol. 49, no. 9–10, pp. 619–636, 1928, doi: 10.1007/BF01328601.
- [107] Ralph Skomski, "Simple Models of Magnetism," *Simple Model. Magn.*, pp. 1–366, 2008.
- [108] H. Heitler And F. London, "Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik," *Elektron*, pp. 455–472, 1927.
- [109] E. C. Stoner and P. R. S. L. A, "Collective electron ferromagnetism II. Energy and specific heat," *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 169, no. 938, pp. 339–371, 1939, doi: 10.1098/rspa.1939.0003.
- [110] A. E. P. W. E.C.Stoner, "A Mechanics of Magnetic Hystereis in heterogenous Alloys," vol. 826, no. May, pp. 599–642, 1948.
- [111] L. Néel, "Propriétés Magnétiques D Es Ferrites Ferrimagnétisme," 1948.
- [112] P. W. ANDERSON, "Antiferromagnetism. Theory of Suerexchange," *Phys. Rev.*, vol. 79, no. 2, pp. 350–355, 1950.

- [113] J. Hubbard, "Electron correlations in narrow energy bands," *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 276, no. 1365, pp. 238–257, 1963, doi: 10.1098/rspa.1963.0204.
- [114] J. Hubbard, "Electron correlations in narrow energy bands. II. The degenerate band case," *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 277, no. 1369, pp. 237–259, 1964, doi: 10.1098/rspa.1964.0019.
- [115] J. Hubbard, "Electron correlations in narrow energy bands III. An improved solution," *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 281, no. 1386, pp. 401–419, 1964, doi: 10.1098/rspa.1964.0190.
- [116] T. M. FREIRE, "SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOQUITOSANAS MAGNETICAS POR SONOQUIMICA E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE AZO COMPOSTOS.," no. August, 2016.
- [117] R. M. White, *Quantum Theory of Magnetism: Magnetic Properties of Materials*, vol. 32. 2007.
- [118] C. Wäckerlin *et al.*, "Giant Hysteresis of Single-Molecule Magnets Adsorbed on a Nonmagnetic Insulator," *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 26, pp. 5195–5199, 2016, doi: 10.1002/adma.201506305.
- [119] R. Sessoli and Gatteschi Dante, *Molecular Nanomagnets*. 2006.
- [120] F. Tyler, "XLIX. The magnetization-temperature curves of iron, cobalt, and nickel," *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 11, no. 70, pp. 596–602, 1931, doi: 10.1080/14786443109461711.
- [121] A. P. Guimaraes, *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*. 1998.
- [122] S. Gao, *Molecular Nanomagnet and Related Phenomena*. 2015.
- [123] H. G. M. Edwards, *Modern Raman spectroscopy—a practical approach. Ewen Smith and Geoffrey Dent. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 2005. Pp. 210. ISBN 0 471 49668 5 (cloth, hb); 0 471 49794 0 (pbk)*, vol. 36, no. 8. 2005.
- [124] V. Otero *et al.*, "Characterisation of metal carboxylates by Raman and infrared spectroscopy in works of art," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 45, no. 11–12, pp. 1197–1206, 2014, doi: 10.1002/jrs.4520.
- [125] S. E. Colthoupe, N. B; Daly, L.H; Wiberly, *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, vol. 47, no. 12. 1991.
- [126] O. Salas, "Fundamentos de Espectroscopia Raman e Infra-vermelho." p. 113, 1996.
- [127] F. Shao, V. Müller, Y. Zhang, A. D. Schlüter, and R. Zenobi, "Nanoscale Chemical Imaging of Interfacial Monolayers by Tip-Enhanced Raman Spectroscopy," *Angew. Chemie*, vol. 129, no. 32, pp. 9489–9494, 2017, doi: 10.1002/ange.201703800.
- [128] N. Jiang *et al.*, "Nanoscale chemical imaging of a dynamic molecular phase boundary with ultrahigh vacuum tip-enhanced raman spectroscopy," *Nano Lett.*, vol. 16, no. 6, pp. 3898–3904, 2016, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b01405.
- [129] J. . Pavia, D. L; Lampman, G.M; Kriz, G.S; Vyvyan, *An introduction to atomic spectroscopy - The hydrogen atom*, vol. 30, no. 4°. 2010.
- [130] K. Fukui, T. Yonezawa, and H. Shingu, "A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons," *J. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 4, pp. 722–725, 1952, doi: 10.1063/1.1700523.
- [131] F. Trivinho-Strixino, E. C. Pereira, and L. R. C. Lopes, "Development of an automated device for fabrication of self-assembled films," *Quim. Nova*, vol. 27, no. 4, pp. 661–663, 2004, doi: 10.1590/s0100-40422004000400022.
- [132] Q. Design, "Temperature Control Product Description," <https://www.qdusa.com/siteDocs/productBrochures/1500-102.pdf>.
- [133] S. Foner, "Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 30, no. 7, pp. 548–557, 1959, doi: 10.1063/1.1716679.
- [134] M. Motta, "Flux avalanches in patterned superconducting thin films: ac susceptibility, morphology and related studies," p. 166, 2013.
- [135] R. L. Fagaly, "Superconducting quantum interference device instruments and applications," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 77, no. 10, 2006, doi: 10.1063/1.2354545.
- [136] M. Tonezzer, G. Maggioni, A. Quaranta, S. Carturan, and G. Della Mea, "Optical

- sensing properties of CoTPP thin films deposited by glow-discharge-induced sublimation," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 122, no. 2, pp. 613–619, 2007, doi: 10.1016/j.snb.2006.07.008.
- [137] X. Zhai, D. Alexander, P. Derosa, and J. C. Garno, "Distance-Dependent Measurements of the Conductance of Porphyrin Nanorods Studied with Conductive Probe Atomic Force Microscopy," *Langmuir*, vol. 33, no. 5, pp. 1132–1138, 2017, doi: 10.1021/acs.langmuir.6b03525.
- [138] T. Sakuma, H. Sakai, and T. Hasobe, "Preparation and structural control of metal coordination-assisted supramolecular architectures of porphyrins. Nanocubes to microrods," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 37, pp. 4441–4443, 2012, doi: 10.1039/c2cc30756a.
- [139] T. Hasobe, H. Oki, A. S. D. Sandanayaka, and H. Murata, "Sonication-assisted supramolecular nanorods of meso-diaryl-substituted porphyrins," *Chem. Commun.*, no. 6, pp. 724–726, 2008, doi: 10.1039/b713971c.
- [140] T. Hasobe, "Photo- and electro-functional self-assembled architectures of porphyrins," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 46, pp. 15975–15987, 2012, doi: 10.1039/c2cp42957h.
- [141] S. Francis and L. Rajith, "Selective Fluorescent Sensing of Adenine Via the Emissive Enhancement of a Simple Cobalt Porphyrin," *J. Fluoresc.*, vol. 31, no. 2, pp. 577–586, 2021, doi: 10.1007/s10895-021-02685-5.
- [142] F. J. Pavinatto *et al.*, "Langmuir and Langmuir-Blodgett (LB) films of tetrapyrrolyl metalloporphyrins," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 18, pp. 5946–5952, 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.03.162.
- [143] Y. Rio, M. S. Rodríguez-Morgade, and T. Torres, "Modulating the electronic properties of porphyrinoids: A voyage from the violet to the infrared regions of the electromagnetic spectrum," *Org. Biomol. Chem.*, vol. 6, no. 11, pp. 1877–1894, 2008, doi: 10.1039/b800617b.
- [144] F. Buchner, I. Kellner, W. Hieringer, A. Görling, H. P. Steinrück, and H. Marbach, "Ordering aspects and intramolecular conformation of tetraphenylporphyrins on Ag(111)," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 40, pp. 13082–13090, 2010, doi: 10.1039/c004551a.
- [145] P. Kubelka, "New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part II: Nonhomogeneous layers," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 593, no. 1931, pp. 330–335, 1954, [Online]. Available: <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?uri=josa-44-4-330>.
- [146] P. Kubelka, "New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials Part II: Nonhomogeneous Layers*," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 44, no. 4, p. 330, 1954, doi: 10.1364/josa.44.000330.
- [147] D. L. and T. J. Wood, "Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors," *Phys. Rev. B*, vol. 5, no. 8, pp. 3144–3151, 1972.
- [148] Z. F. Cai, L. Q. Zheng, Y. Zhang, and R. Zenobi, "Molecular-Scale Chemical Imaging of the Orientation of an On-Surface Coordination Complex by Tip-Enhanced Raman Spectroscopy," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 143, no. 31, pp. 12380–12386, 2021, doi: 10.1021/jacs.1c06366.
- [149] A. C. Ferrari, "Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects," *Solid State Commun.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 47–57, 2007, doi: 10.1016/j.ssc.2007.03.052.
- [150] H. F. Schaefer and K. Raghavachari, "Surface-Enhanced Raman Spectroelectrochemical Study of a Number of," pp. 6585–6592, 1992.
- [151] et al Sakuray, T, "The Crystal and Molecular of Chloro-alfa-beta-gamma-delta tetraphenilporphinatcobalt(III)." p. 5, 1976.
- [152] J. L. Hoard, G. H. Cohen, and M. D. Glick, "The Stereochemistry of the Coordination Group in an Iron (III) Derivative of Tetraphenylporphine," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 89, no. 9, pp. 1992–1996, 1967, doi: 10.1021/ja00985a004.
- [153] X. Y. Li, R. S. Czernuszewicz, J. R. Kincaid, Y. O. Su, and T. G. Spiro, "Consistent porphyrin force field. 1. Normal-mode analysis for nickel porphine and nickel

- tetraphenylporphine from resonance Raman and infrared spectra and isotope shifts," *J. Phys. Chem.*, vol. 94, no. 1, pp. 31–47, 1990, doi: 10.1021/j100364a007.
- [154] T. Sugawara and M. M. Matsushita, "Spintronics in organic π -electronic systems," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 12, pp. 1738–1753, 2009, doi: 10.1039/b818851n.
- [155] M. S. Jagadeesh *et al.*, "Room temperature magnetism of ordered porphyrin layers on Fe," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 115, no. 8, 2019, doi: 10.1063/1.5109750.
- [156] G. Albani *et al.*, "Interaction of ultra-thin CoTPP films on Fe(001) with oxygen: Interplay between chemistry, order, and magnetism," *J. Appl. Phys.*, vol. 128, no. 3, 2020, doi: 10.1063/5.0012422.
- [157] H. Oshio, T. Ama, T. Watanabe, J. Kincaid, and K. Nakamoto, "Structure sensitive bands in the vibrational spectra of metal complexes of tetraphenylporphine," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, vol. 40, no. 9, pp. 863–870, 1984, doi: 10.1016/0584-8539(84)80176-2.
- [158] R. Eisberg and R. Resnick, "Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas," *Elsiever*, no. 23°, p. 461, 1979.
- [159] C. A. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. F. Chilton, and D. P. Mills, "Molecular magnetic hysteresis at 60 kelvin in dysprosocenium," *Nature*, vol. 548, no. 7668, pp. 439–442, 2017, doi: 10.1038/nature23447.
- [160] F. Branzoli *et al.*, "Spin Dynamics in the Negatively Charged Terbium (III) Bis-phthalocyaninato Complex," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 22, pp. 7934–7934, 2009, doi: 10.1021/ja9025424.
- [161] M. J. Giansiracusa, A. K. Kostopoulos, D. Collison, R. E. P. Winpenny, and N. F. Chilton, "Correlating blocking temperatures with relaxation mechanisms in monometallic single-molecule magnets with high energy barriers ($U_{\text{eff}} > 600$ K)," *Chem. Commun.*, vol. 55, no. 49, pp. 7025–7028, 2019, doi: 10.1039/c9cc02421b.
- [162] R. Orbach, "On the theory of spin-lattice relaxation in paramagnetic salts," *Proc. Phys. Soc.*, vol. 77, no. 4, pp. 821–826, 1961, doi: 10.1088/0370-1328/77/4/301.
- [163] M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, and C. D. Sherrill, "Sinnokrot, Valeev, Sherrill - 2002 - Estimates of the ab initio limit for π - π Interactions The benzene dimer," *Jacs*, no. 19, pp. 10887–10893, 2002.
- [164] W. F. Brown, "Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle," *Phys. Rev.*, vol. 130, no. 5, pp. 1677–1687, 1963.
- [165] A. Mondal, S. Roy, and S. Konar, "Remarkable Energy Barrier for Magnetization Reversal in 3D and 2D Dysprosium-Chloranilate-Based Coordination Polymers," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 26, no. 40, pp. 8774–8783, 2020, doi: 10.1002/chem.202000438.
- [166] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, and M. Guillot, "Alternating Current Susceptibility, High Field Magnetization, and Millimeter Band EPR Evidence for a Ground $S=10$ State in $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 113, no. 15, pp. 5873–5874, 1991, doi: 10.1021/ja00015a057.