



Imagens do composto pentaceno, com carga positiva (*primeira coluna*), sem carga (*segunda*) e com cargas negativas (*terceira e quarta*)

FÍSICA ▲

Formas em movimento

Grupo observa em tempo real mudanças na geometria e na distribuição de cargas elétricas em quatro moléculas

Ricardo Zorzetto

Foram necessárias quase duas décadas de trabalho para desenvolver o equipamento e as técnicas necessários para observar um fenômeno que químicos e físicos conheciam apenas a partir da teoria ou de simulações em computador: as transformações estruturais em tempo real que uma molécula isolada sofre à medida que ganha ou perde cargas elétricas. No laboratório da IBM em Zurique, Suíça, um grupo internacional de pesquisadores, do qual participa o físico brasileiro Shadi Fatayer, usou um microscópio de força atômica (AFM) para registrar mudanças na geometria, na distribuição de cargas elétricas e nas ligações entre os átomos em moléculas de quatro compostos químicos.

A forma de uma molécula define as propriedades químicas, elétricas e ópticas de um material e sua capacidade de realizar reações químicas

Formadas por conjuntos de dois ou mais átomos, as moléculas são as menores unidades em que um composto químico – biológico ou mineral, natural ou sintético – pode ser dividido sem perder as propriedades que o caracterizam. Trabalhando no grupo chefiado pelo físico alemão Leo Gross na IBM, Fatayer documentou as modificações sofridas pelas moléculas de azobenzeno, pentaceno, tetracianoquinodimetano (TCNQ) e porfina enquanto perdiam ou ganhavam elétrons, partículas de carga elétrica negativa. Ao receber ou perder elétrons, cada uma dessas moléculas apresentou alterações distintas, relatam os pesquisadores em artigo publicado em 12 de julho na revista *Science*, no qual Fatayer, Gross e colaboradores da empresa ExxonMobil, nos Estados Unidos, e da Universidade de Santiago de Compostela, na Espanha, descrevem o experimento.

No interior de uma câmara de vácuo ultra-alto mantida à temperatura de $-268,15$ graus Celsius, Fatayer depositou moléculas isoladas de cada um dos compostos orgânicos sobre camadas muito puras de cloreto de sódio (NaCl), o sal de cozinha, que funciona como isolante elétrico. Em seguida, com o auxílio do microscópio retirou ou injetou um elétron por vez em

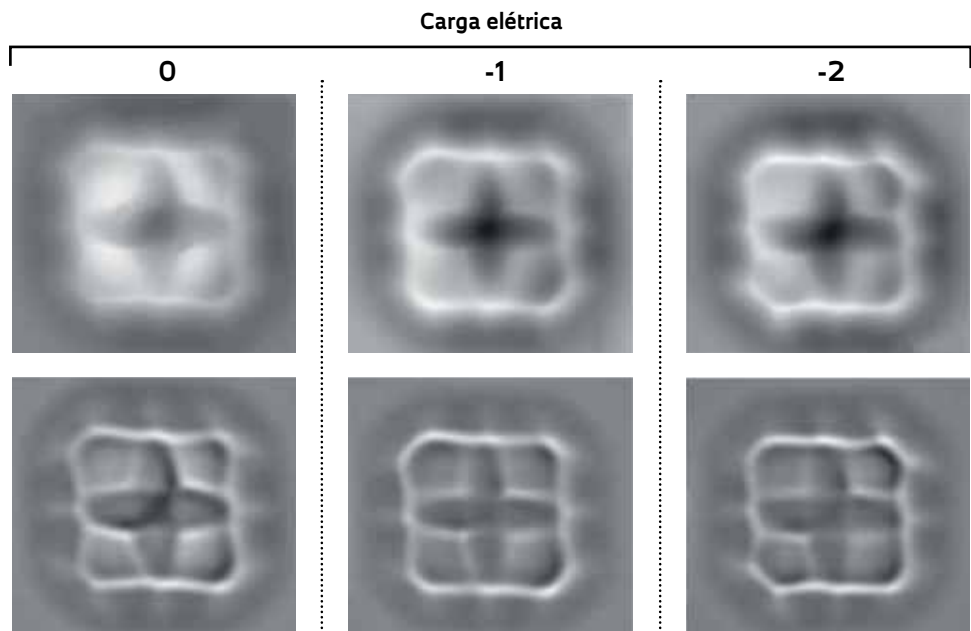
cada molécula. “A partir desse trabalho, químicos e físicos passam a contar com aparato experimental para avaliar mudanças em outras moléculas individuais”, diz Fatayer, que é o primeiro autor do artigo na *Science* e atualmente faz estágio de pós-doutorado na IBM de Zurique.

A primeira molécula analisada foi a de azobenzeno, um corante orgânico que, à temperatura ambiente, forma cristais de cor laranja-avermelhada. Cada molécula contém 24 átomos: 12 de carbono (C), 10 de hidrogênio (H) e 2 de nitrogênio (N) e fórmula química $C_{12}H_{10}N_2$. Eles estão organizados em dois anéis de benzeno, conjuntos de seis átomos de carbono dispostos na forma de hexágono, como um alvéolo do favo de uma colmeia. Porém, quando Fatayer injetou um elétron na molécula, sua geometria mudou. Uma das duas ligações que mantinham unidos os átomos de nitrogênio se rompeu e os anéis de benzeno se dobraram em sentidos opostos.

Transformações diferentes foram observadas no pentaceno ($C_{22}H_{14}$). Esse semicondutor orgânico tem os 22 átomos de carbono e os 14 de hidrogênio estruturados em cinco anéis de benzeno unidos linearmente. Com a retirada de um

Imagens do composto porfina com três configurações elétricas distintas

A molécula padrão é neutra e apresenta forma ligeiramente distinta das versões negativas, em que elétrons foram adicionados



Microscópio de força atômica da IBM de Zurique: empresa criou esse tipo de aparelho na década de 1980



elétron e, portanto, com uma carga positiva a mais, a molécula se tornava mais larga e menos comprida. Quando Fatayer acrescentou, à molécula, um elétron por vez até um total de três, o composto se alongou e se estreitou.

Com fórmula $C_{12}H_4N_4$, o TCNQ é um composto que conduz bem a eletricidade (é usado na eletrônica orgânica) e existe na forma de um pó esverdeado ou de cristais amarelos. Em sua molécula, um anel de benzeno é completado em extremidades opostas por três átomos de carbono conectados, cada um deles, a um de nitrogênio, formando como se fossem braços abertos. Na forma neutra, a molécula adere perpendicularmente sobre a base isolante de cloreto de sódio. Ao ganhar elétrons, no entanto, o anel de benzeno se torna paralelo ao substrato e as extremidades se curvam – a curvatura é maior quando se acrescenta um elétron em vez de dois. “Ao adicionar ou remover elétrons únicos, vemos como isso altera a estrutura da molécula”, disse Gross à revista *New Scientist*. “Já sabíamos que isso acontecia, mas não exatamente como a estrutura mudava e isso foi muito difícil de observar.”

Do ponto de vista biológico, a molécula mais importante estudada por Fatayer e seus colegas foi a porfina ($C_{20}H_{14}N_4$). Ela forma o núcleo de duas moléculas essenciais à vida na Terra: a clorofila, que usa a luz solar para converter gás carbônico (CO_2) nos açúcares que nutrem as plantas e as fazem crescer; e a hemoglobina,

responsável pelo transporte sanguíneo das moléculas do oxigênio (O_2) usado na produção de energia nos tecidos e na eliminação de um subproduto dessa reação química, o CO_2 . A porfina tem uma estrutura química mais complexa do que as outras moléculas analisadas e sofreu alterações nas ligações químicas e na distância entre seus átomos à medida que elétrons eram acrescentados.

“Os resultados do trabalho do grupo de Zurique são incontestáveis”, comenta o físico Abner de Siervo, da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), que orientou Fatayer durante o mestrado, realizado com bolsa concedida pela FAPESP. Ele explica que a perda ou o ganho de elétrons pode mudar a forma de uma molécula, parâmetro extremamente importante. “A forma define as propriedades químicas, elétricas e ópticas de um material”, explica Siervo. “De acordo com essas propriedades, determinadas reações podem ocorrer e outras, não”.

IMAGEM NA PONTA DO ÁTOMO

O trabalho realizado com as quatro moléculas só foi possível de ser feito graças a avanços constantes nas técnicas para gerar imagens de moléculas e átomos. Dois físicos da IBM em Zurique, Heinrich Rohrer (1933-2013) e Gerd Binnig, desenvolveram em 1981 o primeiro microscópio de varredura de tunelamento (STM), do qual deriva o microscópio de força atômica (inventado por Binnig e colaboradores cinco anos mais tarde). Pela

criação do STM, Rohrer e Binnig ganharam o Nobel de Física de 1986.

O microscópio de força atômica é um equipamento que pode ocupar quase uma sala inteira e alcança resolução cerca de mil vezes maior do que a dos mais potentes microscópios ópticos. Nesses, a luz refletida pelo objeto observado passa por um conjunto de lentes e gera uma imagem ampliada. Já nos microscópios de força atômica, uma ponta extremamente afiada (em geral, metálica ou isolante) varre a superfície da amostra a ser estudada sem tocá-la. Como o dedo de uma pessoa que lê os cumes e vales de uma escrita em braile, a ponta sente as forças elétricas de atração e repulsão do material e produz um mapa tridimensional, depois convertido em imagem. Quanto menor o diâmetro da ponta, mais detalhes ela detecta.

No final da década passada, Leo Gross e o então líder do grupo da IBM em Zurique, o também físico alemão Gerhard Meyer, melhoraram a resolução do microscópio de força atômica adicionando à ponta metálica uma molécula inerte de apenas dois átomos: o monóxido de carbono (CO), que adere perpendicularmente à ponta metálica. Com o carbono conectado ao metal, o oxigênio fica na extremidade livre e a ponta apresenta apenas um átomo de espessura. ■

Artigo científico

FATAYER, S. *et al.* Molecular structure elucidation with charge-state control. *Science*. v. 365, n. 6449, p.142-5. 12 jul. 2019.