

## REDES SUPRAMOLECULARES 2D EN ALEACIONES DE SUPERFICIE

L.Cristina<sup>§</sup> (1), A.Carrera (1), J.Fuhr(1), A.Cossaro(2), A.Verdini(2), L.Floreano(2), J.E. Gayone(1) H. Ascolani(1).

(1)Centro Atómico Bariloche, CNEA, CONICET, Bustillo 9500, 8400 S.C. de Bariloche, Argentina (2)CNR-IOM, Laboratorio TASC, Basovizza, Trieste, Italy.. email: gayone@cab.cnea.gov.ar

Una estrategia para producir redes supramoleculares en superficies es utilizar como bloques básicos a moléculas orgánicas que interactúen entre sí mediante enlaces direccionales no-covalentes[1]. Un detalle de gran importancia en este campo es conocer y controlar la influencia de la interacción molécula-superficie sobre las propiedades fisicoquímicas de las estructuras supramoleculares producidas. En tal sentido, la aleación de superficie Sn/Cu(100) (Figura 1) ofrece posibilidades muy interesantes como sustrato. Los átomos de Sn depositados sobre la superficie de Cu(100) sustituyen a átomos de Cu de la primera capa, formando una aleación de superficie con una menor reactividad química. El fenómeno de sustitución de Cu por Sn ocurre en todo el rango de cubrimientos menores a 0.5 de monocapa, dando lugar a distintas fases ordenadas.

Uno de los bloques más versátiles para construir redes son las moléculas con grupos carboxilos(-COOH), ya que permiten formar enlaces de puente de hidrogeno. Un ejemplo es la molécula de ácido tereftálico (TPA, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOH)<sub>2</sub>) que consiste en un anillo bencénico con dos grupos carboxilos ligados en posiciones simétricamente opuestas (Figura1). En este trabajo estudiamos, mediante STM, XPS de alta resolución y DFT, la adsorción de TPA en las fases *split* p(2x2) y 3√2x√2R45 de la aleación de superficie Sn/Cu(001) correspondientes a recubrimientos de Sn de 0.2 y 0.5 de monocapa, respectivamente. Todos los experimentos se realizaron en condiciones de ultra alto vacío. La adsorción de Sn y de TPA se realizó in-situ en la misma cámara en dónde se realizan las mediciones.

En el caso de la superficie de Cu(001) pura, a temperatura ambiente, la mayoría de las moléculas se encuentran con los dos grupos carboxilos deprotonados; la minoría restante se encuentra semideprotonada (solo un carboxilo deprotonado). Todas las moléculas interactúan entre si formando una fase mixta [2]. Se observó que la formación de la aleación de superficie en Cu(100) reduce drásticamente la probabilidad de deprotonación. En el caso de las fases *split* p(2x2) y (3√2x√2)R45° se determinó que las moléculas de TPA forman un arreglo bidimensional estabilizado por puentes de H (PdH) que es prácticamente indistinguible del arreglo que forman las TPA sobre Au(111) (Figura 2)[3]. Por otro, lado la estabilidad térmica de la capa molecular se debe principalmente a la interacción de PdH. En la fase (3√2x√2)R45°, la subcapa de Sn en Cu(001) inhibe completamente la reacción de deprotonación de los grupos carboxilos COOH. Sin embargo, en la fase de menor recubrimiento de Sn (p2x2), los enlaces de PdH se mantienen hasta que se produce la desorción del 80% de las moléculas a T=370K.. A esta misma T se observa la aparición de grupos carboxilos deprotonados (carboxilatos), correspondientes a la fracción de moléculas que permanecen en la superficie. Este comportamiento indica que la formación una red supramolecular de PdH inhibe la formación de carboxilatos sobre la fase p(2x2): es necesario aumentar la T de la superficie de manera que los enlaces se rompan para que se produzca el proceso de deprotonación. Estos resultados muestran que es posible ejercer un control externo sobre la probabilidad de deprotonación de carboxilos a través del cubrimiento superficial de Sn.

### REFERENCIAS

- [1] L. Bartels, Nature Chemistry 2010 Vol(2), 87  
 [2] Fuhr, J.; Carrera, A.; Murillo-Quirós, N.; Cristina, L. J.; Cossaro, A.; Verdini, A.; Floreano, L.; Gayone, J. E.; Ascolani, H. J. Phys. Chem. C 2013, Vol(117), 1287  
 [3] A. Carrera, L. J. Cristina, S. Bengió, A. Cossaro, A. Verdini, L. Floreano, J. D. Fuhr, J. E. Gayone and H. Ascolani. . J. Phys. Chem. C 2013, Vol(117) 1058..

<sup>§</sup> Dirección actual: Instituto De Física Del Litoral. Centro Científico Tecnológico Conicet - Santa Fe Argentina.

**AGRADECIMIENTOS**

Agradecemos financiamiento de CONICET, ANPCYT e ICTP-ELETTRA Users Programme.

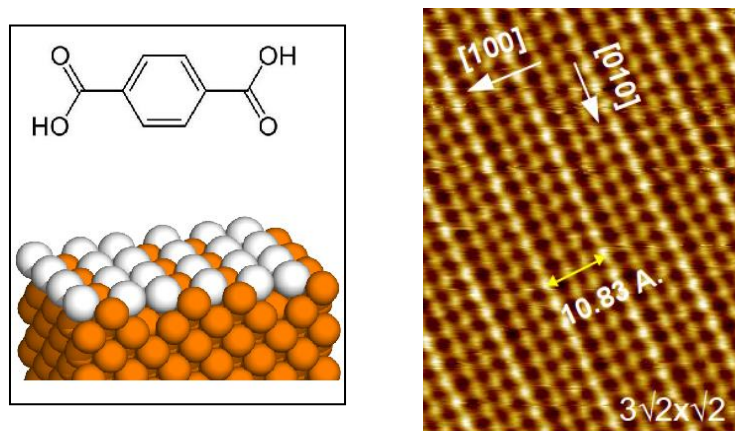
**FIGURAS**

Figura 1: Panel Izquierdo: Esquema de la molécula de TPA y de la fase  $(3\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$  formada por 0.5MC de Sn (grises) en la superficie Cu(001) (naranja). Panel Derecho: Imagen de STM de la fase  $3\sqrt{2}\times\sqrt{2}R45$  (-0.05 V, 2 nA). Sólo se observan los átomos de Sn.

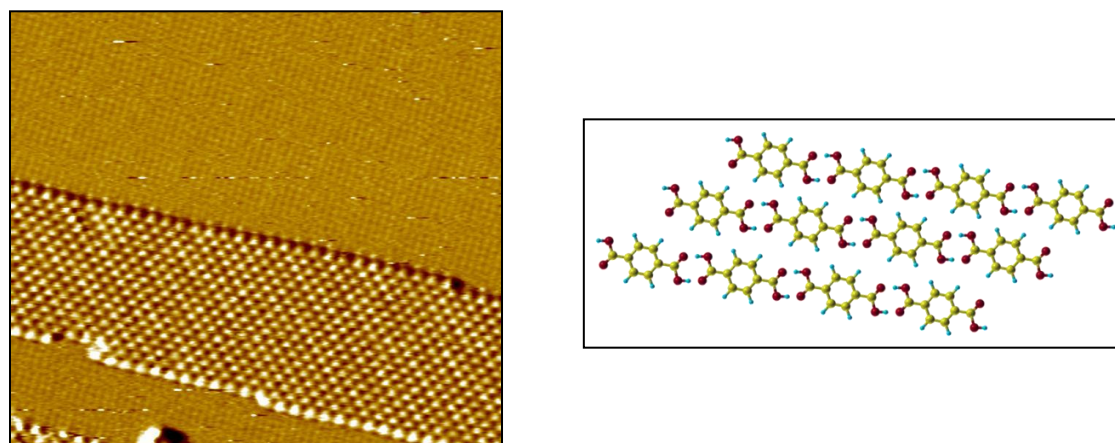


Figura 2: Panel Izquierdo: Imagen de STM ( $36 \times 32 \text{ nm}^2$ ,  $V = -1.5 \text{ V}$ ,  $I = 25 \text{ pA}$ .) de moléculas de TPA adsorbidas sobre la fase split(2x2). Los bordes rectos indican una dirección de crecimiento preferencial a lo largo de la dirección de los puentes de H. Panel Derecho: Modelo esquemático que ilustra el arreglo supramolecular.