

Nucleación preferencial, distorsión molecular y efectos elásticos en el auto-ensamblado de TCNQ sobre Cu(100)

Christian Urban¹, Marta Trelka¹, David Écija¹, Yang Wang², Manuel Alcamí², Fernando Martín², M. Ángeles Herranz³, Nazario Martín^{3,4}, Roberto Otero^{1,4}, José M. Gallego⁵, Rodolfo Miranda^{1,4}

¹ Dpto. de Física de la Materia Condensada, Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco, 28049-Madrid, Spain

² Departamento de Química. Universidad Autónoma de Madrid. Cantoblanco, 28049 - Madrid. Spain

³ Departamento de Química Orgánica. Universidad Complutense de Madrid. Cantoblanco, 28040 - Madrid. Spain

⁴ Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Nanociencia (IMDEA-Nanociencia), Cantoblanco, 28049-Madrid, Spain

⁵ Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid - CSIC, Cantoblanco, 28049-Madrid, Spain

josemaria.gallego@uam.es

Resumen

En general, el autoensamblado de moléculas orgánicas sobre superficies sólidas es el resultado de una combinación de interacciones molécula-molécula y molécula-sustrato. Sin embargo, debido al gran número de factores implicados (que pueden incluir transferencia de carga entre la molécula y el sustrato, cambios en la conformación molecular, y la combinación de fuerzas débiles, no covalentes, como las fuerzas dispersivas o de van der Waals, con fuerzas más fuertes, como el enlace de hidrógeno e incluso el enlace covalente), hay pocos casos donde se entienda completamente el ordenamiento molecular. En este trabajo describimos el auto-ensamblado de TCNQ cuando se deposita, en condiciones de ultra-alto vacío, sobre Cu(100). Usando una combinación de experimentos de STM y cálculos DFT hemos podido obtener una imagen completa del sistema, a pesar de que el TCNQ es un aceptor de electrones muy fuerte, y por tanto es posible que interactúe muy fuertemente con la superficie de cobre.

Los resultados de STM muestran que, por debajo de la monocapa, el TCNQ crece epitaxialmente sobre Cu(100), formando una red casi rectangular, aunque hay cuatro dominios diferentes en la superficie (Fig. 1). Teniendo en cuenta el tamaño de la molécula y su orientación con respecto al sustrato, estos cuatro dominios pueden explicarse suponiendo que la molécula rota sobre la superficie hasta que los cuatro átomos de N están en las llamadas "posiciones puente" de la red atómica del Cu (Fig. 2). Además, los cálculos teóricos muestran que los enlaces Cu-N cambian la conformación molecular: los átomos de N están más cerca de la superficie de Cu que el resto de la molécula (Fig. 3). Al mismo tiempo, la superficie de Cu se distorsiona apreciablemente.

El auto-ensamblaje de la molécula es también una combinación de fuerzas. A lo largo de una dirección, el ordenamiento molecular viene determinado principalmente por las fuerzas dispersivas y de van der Waals, en combinación con efectos elásticos que producen las dislocaciones visibles en las imágenes STM. A lo largo de la otra dirección la interacción intermolecular está mediada por el sustrato, incluyendo efectos de transferencia de carga y distorsión superficial.

Figuras:

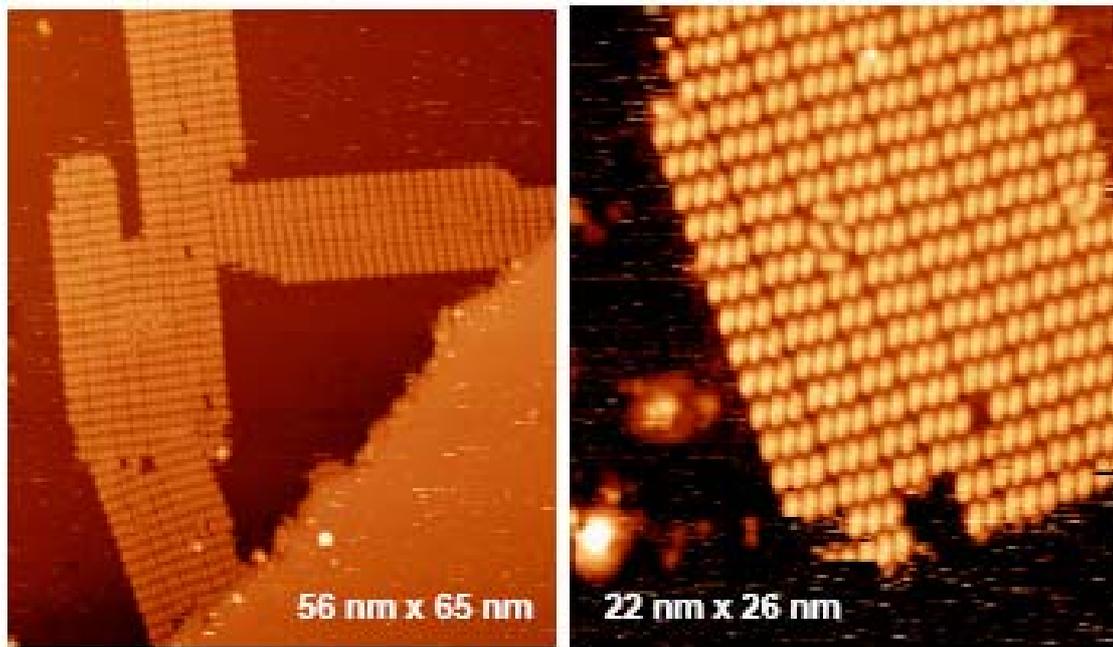


Figure 1: Imagen STM de la superficie de Cu(100) surface tras depositar ~0.4 ML de TCNQ.

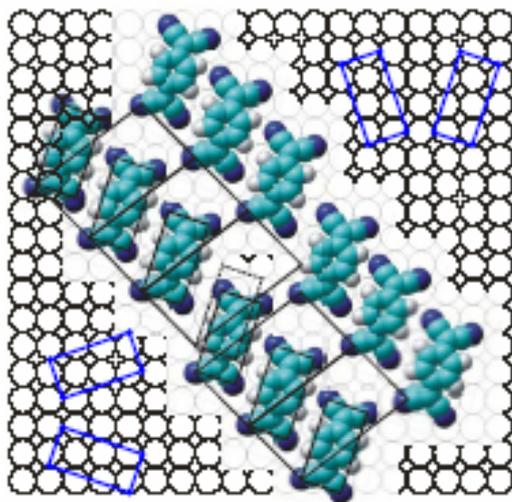


Figure 2: Modelo propuesto de la red de TCNQ en Cu(100), mostrando la celda unidad y la orientación molecular. Los rectángulos azules muestran las cuatro orientaciones diferentes de la molécula con respecto al sustrato.

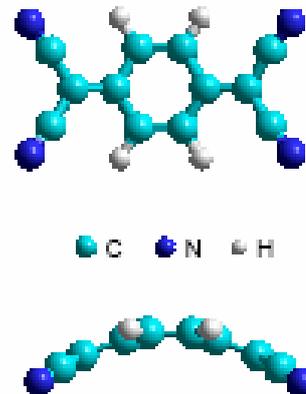


Figure 3: Vista superior y lateral de la conformación calculada de TCNQ cuando está adsorbido sobre las superficies de Cu(100).