PROGRAMMA SHORT – TERM MOBILITY – ANNO 2007

Relazione scientifica finale

Studio delle proprietà strutturali di monostrati autoassemblati di tioli su oro tramite tecniche di diffrazione x ad angolo radente (GIXRD): analisi strutturale basata sul metodo diretto

Il soggiorno della Dott.ssa. Valentina De Renzi presso il gruppo del Dr. X. Torrelles dell"Istitut de Ciencia de Materials di Barcellona, Spagna si è svolto dal 13 luglio al 3 agosto 2007. Durante tale soggiorno è stato possibile instaurare una proficua collaborazione con il gruppo di ricerca ospitante, che ha permesso di ottenere alcuni promettenti risultati preliminari riguardanti la determinazione strutturale delle interfacce $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^{O}$ e (3x4) del sistema $CH_3S/Au(111)$.

I monostrati autoassemblati (SAM) di molecole funzionalizzate attraverso gruppi tiolici (SH) sono sistemi modello oggetto di approfondite indagini nell'ambito di svariate tematiche di interesse fondamentale e tecnologico, quali l'elettronica (bio) molecolare, l'autoassemblaggio supra-molecolare e il design di dispositivi optoelettronici basati su film organici. Nonostante i SAM di alcanetioli su oro siano fra i sistemi più studiati, vi sono ancora diverse questioni aperte relative alle loro proprietà strutturali ed elettroniche. Recentemente è stata proposta una nuova struttura della fase ordinata $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^{O}$del sistema $CH_3S/Au(111)$ in cui un ruolo fondamentale nell'ordine strutturale è giocato dalla presenza di adatomi di oro sulla superficie[1].

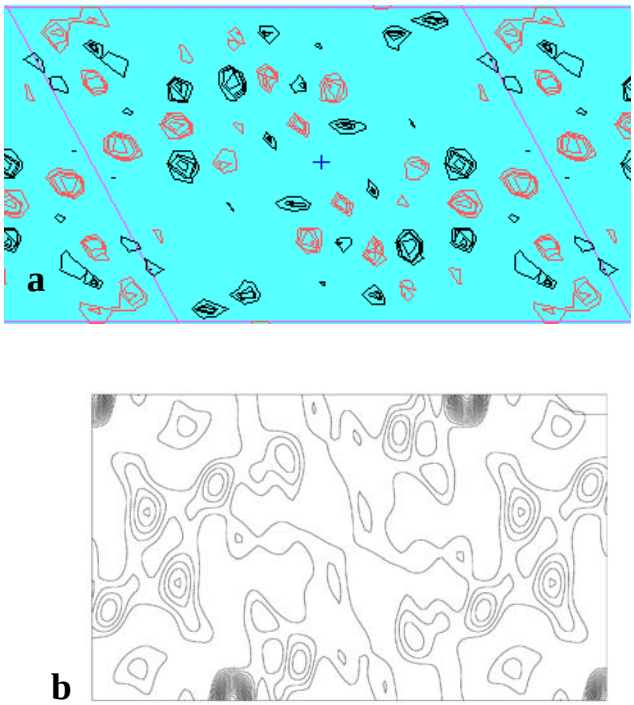

Fig1 (a) Mappa della densità elettronica della (3x4) ottenuta tramite l'applicazione del metodo diretto; **(b)** Mappa di Patterson.

La struttura geometrica della fase (3x4), che risulta, data la sua minore simmetria, più complessa della $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^{O}$, non e' ancora stata risolta, sebbene ne sia stato proposto un modello basato su conti DFT[2]. La determinazione di tale struttura è di grande importanza per la comprensione delle proprietà strutturali di questi sistemi, e in particolare per la valutazione del ruolo del substrato nella determinazione dell'ordine all'interfaccia.

Il programma di ricerca presentato prevede di utilizzare il periodo di soggiorno presso ICMAB per analizzare una serie esaustiva di misure di diffrazione X a incidenza radente (GIXRD) di entrambe le fasi ordinate $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^{O}$ e (3x4) effettuate dal nostro gruppo, in collaborazione con il Dr. Roberto Felici della sede OGG del CNR-INFM presso la linea ID3 di ESRF, Grenoble.

La prima settimana del soggiorno di Valentina De Renzi è stata dedicata ad acquisire la necessaria dimestichezza con i complessi metodi di analisi dei dati di diffrazione. Nelle ultime due settimane è stato ricavato un modello strutturale preliminare di entrambe le fasi ordinate del CH_3S/Au(111). Tali modelli sono stati ottenuti partendo da una analisi iniziale basata sia sul cosiddetto metodo diretto sia sull'utilizzo delle mappe di Patterson (vedi Fig.1a e b). In effetti, la possibilità di applicare il metodo diretto in modo estensivo è stata di fatto significativamente limitata dalla rumorosità dei dati di diffrazione mentre d'altra parte l'analisi delle mappe di Patterson si è rivelata molto utile e ha permesso di ottenere alcune importanti indicazioni sulle distanze reciproche delle molecole nella cella unitaria. Queste prime indicazioni sono state fondamentali per ottenere una ipotesi di struttura, che è stata in seguito perfezionata attraverso procedure di fitting basate sul programma ROD.

L'analisi dei dati, seppure non definitiva, ha dato risultati molto promettenti. In particolare
il modello strutturale della fase (3x4) (cfr. Fig. 3a) risulta in notevole accordo con misure STM riportate in letteratura (cfr. Fig3b).
Data la complessità dell'analisi, il risultato è da considerarsi preliminare, ma molto promettente. La proficua collaborazione instaurata con Il Dr. Xavier Torrelles proseguirà quindi per ottenere nei prossimi mesi una modello di struttura definitivo. In questo senso si prevede che la collaborazione porterà nel prossimo futuro sicuramente ad una o più pubblicazioni di elevato interesse e qualità scientifica. Si prevede inoltre che la collaborazione non si limiterà allo studio delle strutture sopra indicate, ma potrà proseguire in futuro con la presentazione di progetti comuni presso le grandi facilities e in particolare ESRF.

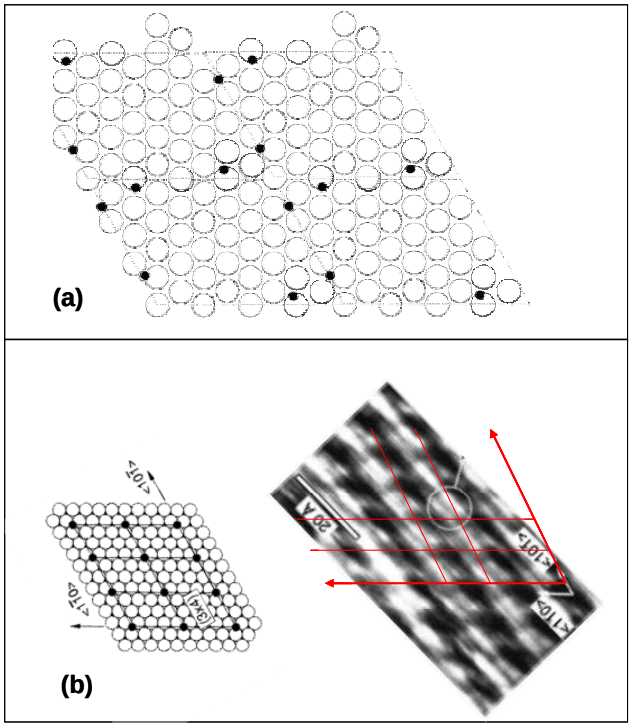

Fig. 2 (a) Modello strutturale della (3x4); per semplicità sono indicati solo gli atomi di zolfo. **(b)** Cella unitaria della (3x4) e relativa immagine STM[3].

[1] R. Mazzarello, A. Cossaro, A. Verdini, R. Rousseau, L. Casalis, M. F. Danisman, L. Floreano, S. Scandolo, A. Morgante, and G. Scoles Phys. Rev. Lett. **98**, 016102 (2007)
[2] Valentina De Renzi, Rosa Di Felice, Diego Marchetto, Roberto Biagi, Umberto del Pennino, and Annabella Selloni J. Phys. Chem. B 2004, 108, 16-20
[3] H. Kondoh and H. Nozoye, J. Phys. Chem. B, 103, 2585 (1999)

N.B Il presente resoconto è da considerarsi riservato, poiché i risultati presentati non sono stati ancora pubblicati e sono preliminari.