

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

**EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL CON LA TEMPERATURA DE
CADENAS ZIGZAG MEDIANTE DERIVADOS DE TERFENILOS**

AUTOR: IVÁN ABADÍAS ARNAL

TUTORES: JORGE LOBO CHECA, DAVID SERRATE DONOSO

Supervisión externa: Adriana E. Candia



ÍNDICE

RESUMEN	1
1. INTRIDUCCIÓN	1
1.1 Estado del arte: síntesis en superficie de polipiridinas	1
1.2 Fundamentos del efecto túnel	2
1.3 Método experimental	4
1.3.1 Descripción del equipo	4
1.3.2 Preparación de la muestra	5
2. RESULTADOS PARTE 1.	
Deposición sobre Ag(111) y modificación de las estructuras por temperatura	7
2.1 Deposición en frío	9
2.2 Temperatura ambiente y T=70 °C	9
2.3 Temperaturas a 100 °C, 150 °C y 250 °C	9
2.4 Temperatura T=350 °C	10
2.5 Comparación entre anillos: comprobación de la existencia de enlace metal-orgánico	10
2.6 Conclusiones	11
3. RESULTADOS PARTE 2.	
Deposición sobre Au(111) y modificación de las estructuras por temperatura	12
3.1 Deposición a temperatura ambiente, T=70 °C y T=100 °C.	13
3.2 Temperaturas a 150 °C y 200 °C	14
3.3Temperaturas de 250 °C y 350 °C	14
3.4 Medidas a altura constante. Funcionalización de la punta con CO	15
3.5 Conclusiones	17
4. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS EN AMBOS SUSTRADOS	17
4.1 Moléculas íntegras	17
4.2 Estructuras poliméricas	18
4.3 Fase desordenada	18
5. CONCLUSIÓN	19
6. BIBLIOGRAFÍA	20

RESUMEN

Este trabajo trata de la preparación de polímeros metal-orgánicos y covalentes en forma de anillos y de cadenas zigzag mediante el método de síntesis en superficie (*on-surface synthesis*, OSS). Dicho método es una aproximación de crecimiento de abajo-arriba (*bottom-up approach*) para sintetizar nanoestructuras a partir de precursores moleculares simples. Estudiamos el papel de la temperatura y del sustrato sobre los productos obtenidos por síntesis en condiciones de ultra-alto-vacío (UHV). Las estructuras obtenidas se caracterizan mediante un Microscopio de Efecto Túnel (STM) a 4K sobre Ag y Au terminados en el plano (111). A partir de las imágenes obtenidas, concluimos:

- 1) La síntesis se produce en ambas superficies y permite conseguir estructuras concretas modificando las condiciones de temperatura.
- 2) Entre la fase de moléculas individuales y polímeros encontramos un intermedio metal-orgánico en la superficie de Ag(111).
- 3) La temperatura de las estructuras observadas depende de la reactividad del sustrato. Es decir, no encontramos el mismo estado de polimerización a la misma temperatura en los dos sustratos.
- 4) La polimerización en Ag(111) pasa por un estado de anillos con enlace metal-orgánico que evoluciona hasta cadenas poliméricas al aumentar la temperatura. Contrariamente, en Au(111) no observamos la formación de anillos ni enlace metal-orgánico.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Estado del arte: síntesis en superficie de polipiridinas

La síntesis en superficie (OSS, por sus siglas en inglés) es una disciplina de la ciencia de superficies que adapta las reacciones propias de la química orgánica en disoluciones[1]. En lugar de usar un disolvente para promover las reacciones se utilizan las propiedades catalíticas del sustrato y, a su vez, se controlan las condiciones y pureza en las que se realizan dichas reacciones gracias a un entorno de ultra-alto vacío (UHV, $\approx 10^{-10}$ mbar)[2]. Las moléculas precursoras se adsorben sobre la superficie y pueden difundir lateralmente (en 2D) sobre el sustrato, propiciando interacciones que permite su recombinación para formar estructuras más complejas.

Las condiciones del sistema como son la temperatura o la interacción entre sustrato y precursor determinan el tipo de unión y las estructuras obtenidas. Al realizar el proceso en condiciones de UHV limitamos la presencia de impurezas en la reacción, lo que nos permite controlar parámetros fundamentales como son la humedad o los contaminantes externos. De esta manera se pueden obtener nanoestructuras inviables en disolución debido a limitaciones intrínsecas a la propia química, como puede ser la insolubilidad del soluto, o que presenten una baja eficiencia[3]. Estas nuevas nanoestructuras son interesantes porque al estar confinadas en un sustrato bi-dimensional y poderse controlar su estructura molecular con precisión atómica, permiten estudiar y optimizar propiedades físicas a las que no se tendría acceso con otros tipos de síntesis tradicionales.

Utilizando precursores conformados por terfenilos se pueden formar cadenas al enlazarse linealmente[4]. Estas cadenas son interesantes ya que muestran propiedades electrónicas como confinamiento de estados y posibilidad de modular el gap entre bandas[5].

En experimentos anteriores se han crecido estas cadenas usando tanto precursores conformados por tres fenilos en un sustrato de Ag(111)[6], como precursores formados por 3 piridinas (fenilos en los que se sustituyen un carbono por un nitrógeno) sobre Au(111)[7]. Estos resultados son los que motivan este trabajo, en el que se han obtenido cadenas zigzag en Ag(111) y Au(111) usando precursores muy similares a los anteriores, pero constituidos por un fenilo conectado en posiciones orto con dos piridinas a los extremos con los nitrógenos posicionados junto a los halógenos externos (ver Fig. 1).

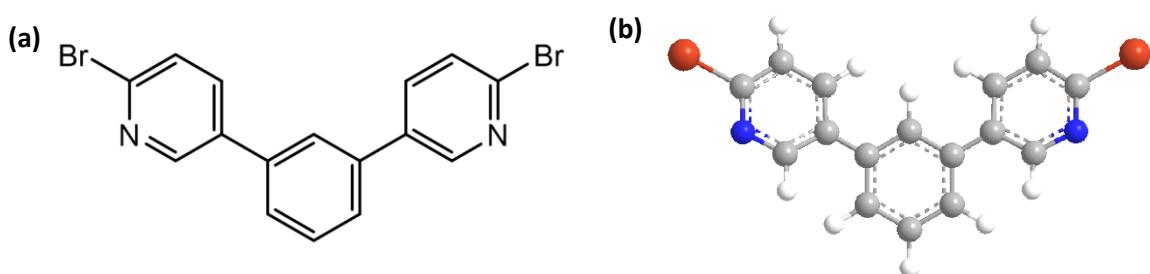


Figura 1. Precursor utilizado para la formación de polímeros mediante síntesis en superficies (OSS) representado como diagrama químico (a) y como modelo de bolas y enlaces (b).

Esta memoria se estructura de la siguiente manera: En primer lugar, se explican los fundamentos físicos en los que se basa la microscopía de efecto túnel, que es la técnica de caracterización que hemos utilizado. Lo siguiente es la explicación de cómo se preparan las muestras y del método experimental seguido. Con estos conceptos introducidos, se pasa al análisis de los resultados enumerando unas conclusiones parciales al final de cada sección. A modo de conclusión final, se comparan los mecanismos de reacción en ambos sustratos.

1.2. Fundamentos del efecto túnel

Clásicamente una partícula con una energía determinada no puede superar una barrera de potencial superior a su energía. Sin embargo, una partícula lo suficientemente pequeña deja de comportarse clásicamente y pasa a comportarse según las leyes de la física cuántica (Fig. 2a). Así, un electrón es capaz de atravesar dicha barrera para un rango determinado de su anchura y altura.

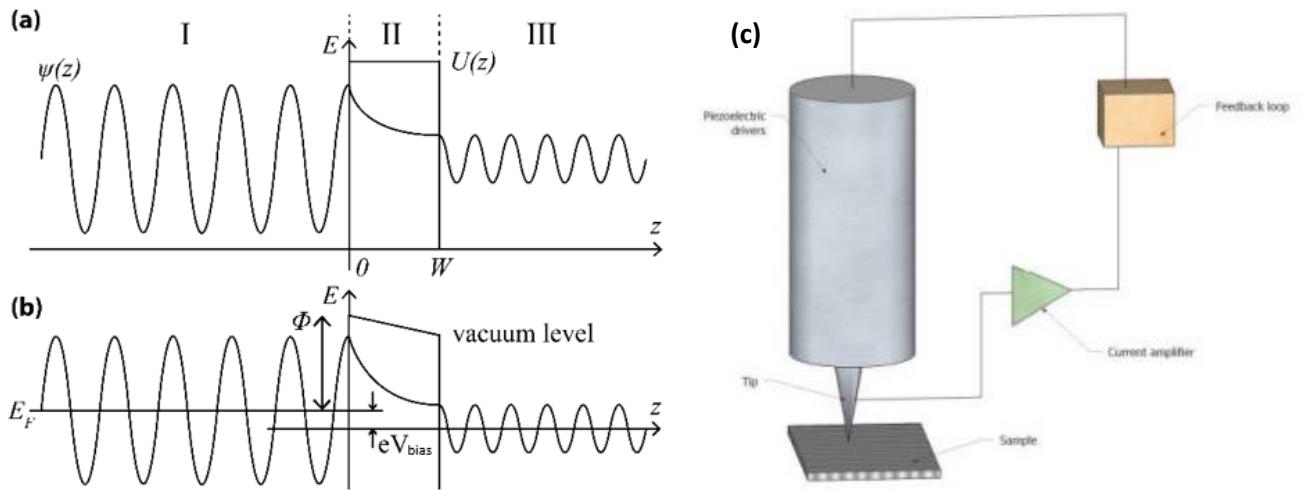


Figura 2. (a) Caso general de efecto túnel para un electrón. (b) Efecto túnel entre la punta del STM y la muestra a través de la barrera de vacío, que es del orden de un nanómetro. Imagen adaptada de la referencia [8]. (c) Esquema de un cabezal de STM. Imagen obtenida de la referencia [9].

Este efecto es el fundamento básico de operación del microscopio de efecto túnel (STM) (ver Fig. 2b). Una punta metálica muy afilada se acerca a una muestra a una distancia del orden del nanómetro. Al aplicar una diferencia de potencial V_{bias} entre punta y muestra se produce un intercambio de electrones entre ambas mediante efecto túnel, siendo el vacío entre ellas la barrera de potencial que se debe atravesar. Dicho intercambio de electrones produce una pequeña corriente (del orden de los pico-Amperios) que podemos medir gracias a un amplificador de corriente. Si aproximamos la forma de la barrera de potencial a un rectángulo, somos capaces de encontrar la distancia entre la punta y la muestra Δz a partir de la corriente túnel medida I_T mediante la siguiente relación [10]:

$$I_T \propto e^{-2\kappa\Delta z} \quad (1)$$

Donde κ es la constante de decaimiento.

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(U-eV_{bias})}}{\hbar} \quad (2)$$

Donde m y e son la masa y la carga de un electrón, y \hbar es la constante de Plank dividida por 2π . Esta aproximación es válida para $U \gg eV_{bias}$, temperatura cero, y electrones libres en la punta y la muestra. Dichas condiciones rara vez se dan en la realidad, pero permiten capturar la dependencia exponencial con la distancia de la eq. (1). El sentido de la corriente queda determinado por el valor de la diferencia de potencial, si $V_{bias} < 0$, los electrones irán de la muestra a la punta, accediendo así a los estados electrónicos ocupados de la muestra. Si por el contrario $V_{bias} > 0$, los electrones irán de la punta a la muestra, accediendo ahora a los estados desocupados.

Este efecto túnel es el que usamos en el microscopio STM para caracterizar las muestras que producimos. A continuación, se describe el equipo utilizado para caracterizar nuestras muestras.

1.3. Método experimental

1.3.1. Descripción del equipo

El equipo con el que hemos realizado nuestros experimentos (Fig. 3) consta de dos cámaras que permiten trabajar en condiciones de UHV separadas por una válvula para mantener las condiciones de vacío de forma independiente. La primera es la cámara de preparación, en ella se realiza la preparación del sustrato mediante ciclos de bombardeo iónico y calentamiento, así como la posterior deposición de moléculas mediante evaporación desde una celda *knudsen* resistiva. Estos procesos se explicarán en el apartado 1.3.2.

En la cámara principal tenemos una estación de calentamiento (*heating stage*) donde colocamos las muestras con el fin de calentarlas controladamente mediante un filamento resistivo por el que hacemos pasar una corriente ya calibrada. La mayor parte de esta cámara aloja el entorno del microscopio de efecto túnel (STM), que es el lugar donde se caracterizan las muestras. El núcleo se compone de portamuestras y, enfrentada al mismo, una punta metálica que se mueve en las tres direcciones espaciales mediante materiales piezoelectrómicos. Este núcleo se halla en el interior de un criostato con un baño externo de nitrógeno líquido a 77K y otro interior de helio líquido que nos permite alcanzar temperaturas inferiores a 5K. El baño externo de nitrógeno tiene la finalidad de bajar la temperatura alrededor del baño de He para minimizar el consumo de helio. Trabajar a estas temperaturas permite congelar el movimiento de las moléculas y obtener imágenes e información espectroscópica de alta precisión.

La adquisición de datos se realiza haciendo recorrer la punta metálica por la superficie de la muestra. Este movimiento en el plano (x, y) del sustrato es controlado por dos piezoelectrómicos con una precisión de picómetros. El movimiento en el eje (z) es debido a otro piezoelectrónico, cuyo voltaje puede estar controlado por un lazo de retroalimentación (*feedback loop*) para regular un valor constante de la corriente túnel. Esta corriente depende de la distancia entre punta y muestra (anchura de la barrera) y de la densidad de estados electrónicos en el punto atómico medido (ver eq. 1).

Cada cámara es bombeada individualmente por bombas iónicas y turbomoleculares para alcanzar presiones del orden de 1×10^{-10} mbar. Para transferir una muestra de una cámara a otra se utiliza un manipulador. En este proceso las dos cámaras se conectan abriendo la válvula que las separa. Finalmente, para reducir el ruido debido a vibraciones mecánicas del suelo y del edificio, se instala el equipo sobre unas plataformas elevadoras de aire comprimido que lo aíslan de esta fuente de ruido y permiten reducir las vibraciones internas del microscopio al rango de 1 pm.

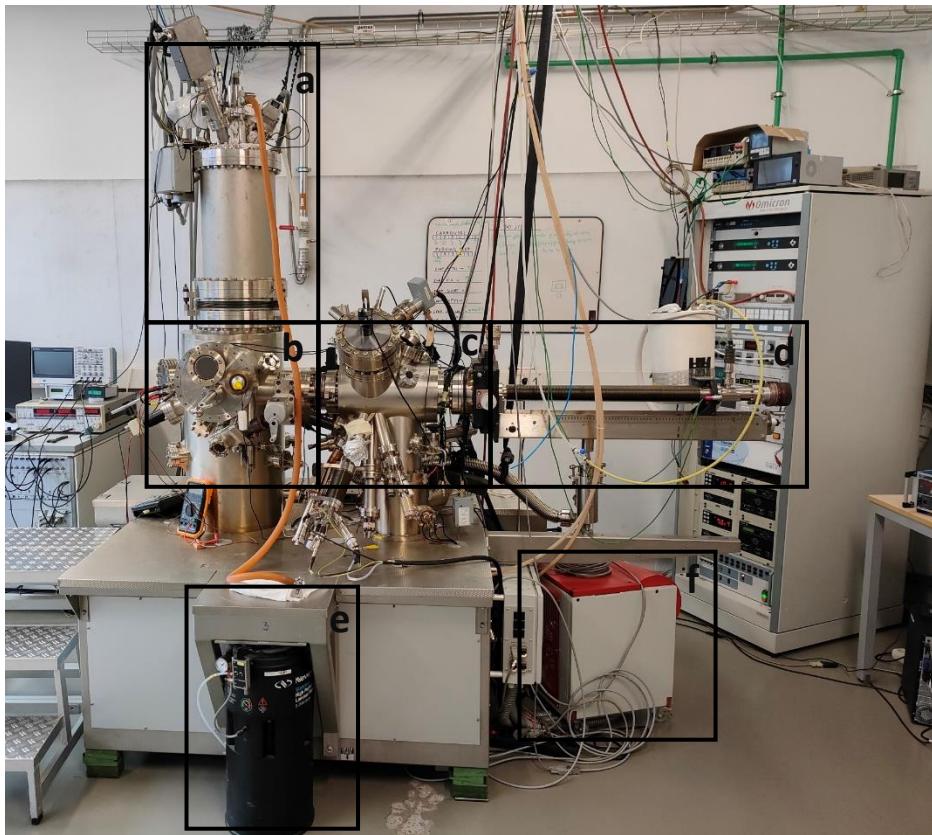


Figura 3. Fotografía del equipo utilizado. Consta de las siguientes partes: a) criostato del STM, b) parte del núcleo del STM y la estación de calentamiento, c) cámara de preparación, d) manipulador, e) patas elevadoras, f) bombas de vacío.

Existen dos métodos de adquisición de datos, el primero consiste en medir a corriente constante, habilitando el lazo de retroalimentación entre la corriente túnel y la distancia punta muestra (z). De esta forma, si la punta pasa por una zona donde la densidad electrónica aumenta (disminuye), se alejará (acerca) de la superficie para contrarrestar el incremento (disminución) producido en la corriente, manteniendo ésta constante. El otro método es a altura constante, donde la punta barre la superficie a una distancia fija registrando el valor de la corriente en cada punto. Por lo general se utiliza el primer método ya que evita que la punta colisione con zonas más elevadas. En cambio, el segundo método puede producir imágenes más detalladas en zonas planas. Es posible demostrar que la corriente túnel obtenida a altura constante es una representación de la densidad de estados electrónicos de la superficie [9].

1.3.2. Preparación de la muestra

La preparación de una muestra empieza con la limpieza de las superficies metálicas, en este caso se han usado los monocrystalines de Ag(111) y de Au(111), seguidas de la deposición de las moléculas precursoras sobre dichos sustratos metálicos.

La preparación de la superficie consiste en realizar dos ciclos de bombardeo y calentamiento. El bombardeo es un proceso realizado con iones (en nuestro caso Ar^+) sobre nuestro sustrato. Este bombardeo tiene la finalidad de arrancar de la superficie todo tipo de impurezas que se encuentren en ella, pero también produce daños al arrancar capas del propio material. Para reconstruir la superficie dañada se realiza el calentamiento, un proceso mediante el que

calentamos todo el cristal usando un filamento resistivo con el objetivo de dar movilidad a los átomos y reconstruir sus capas externas. De esta manera los átomos pueden reorganizarse y reparar los daños producidos en el proceso de bombardeo.

El primer bombardeo de la superficie se hace con iones de Ar a una energía de 1.5 keV durante 15 minutos con el objetivo de eliminar posibles impurezas y restos de preparaciones anteriores. Este proceso es seguido por otro de calentamiento en el que se hace pasar una corriente por un filamento resistivo para calentar el sustrato durante 10 minutos (hasta 400°C en Ag y 530°C en Au) buscando suavizar la superficie después del bombardeo. Seguidamente se realiza un segundo bombardeo menos energético de de Ar⁺ de 1 keV durante 10 minutos y un último calentamiento idéntico al anterior.

Una vez limpia la superficie, se evaporan las moléculas en condiciones de ultra-alto vacío sobre ella. El evaporador consta de un crisol (Fig. 4) que contiene las moléculas precursoras (Fig. 1) en formato de polvo. Este crisol se calienta mediante el paso de corriente por un filamento resistivo, transmitiendo el calor a las moléculas de su interior. Mediante un termopar colocado a la salida del crisol podemos monitorizar la temperatura de evaporación. Al calentarse, las moléculas se subliman pasando directamente a estado gaseoso y escapando del crisol para dirigirse hacia nuestro sustrato, donde se adsorben en la superficie. Ningún otro elemento químico interviene en esta preparación gracias a las condiciones de UHV.

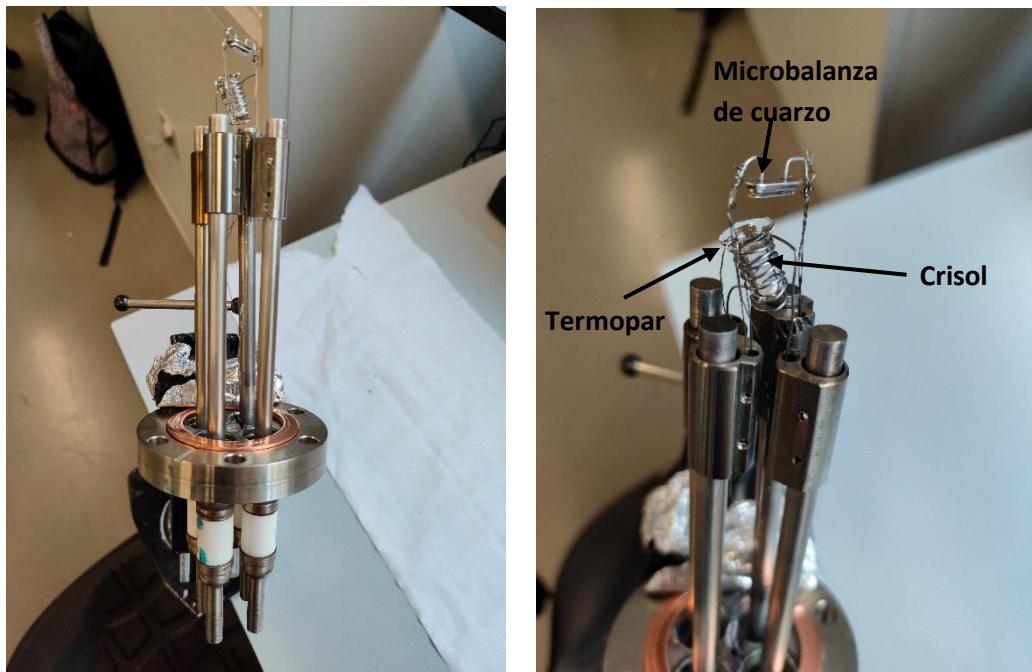


Figura 4. Izquierda: Evaporador de moléculas utilizado en este trabajo. Derecha: Detalle del crisol con el termopar y la microbalanza de cuarzo a la salida.

Para controlar la cantidad de moléculas que se están evaporando usamos una microbalanza de cuarzo, que es un resonador piezoelectrónico, colocada a la salida del crisol. Parte de las moléculas que se subliman se quedan pegadas en el resonador. La microbalanza se encuentra vibrando en todo momento, pero esta vibración se ve alterada dependiendo de la cantidad de moléculas adsorbidas en ella. De esta manera se constituye una relación entre la frecuencia de vibración y el ritmo de evaporación de moléculas (en Å/s).

2. Resultados parte 1.

Deposición sobre Ag(111) y modificación de las estructuras por temperatura

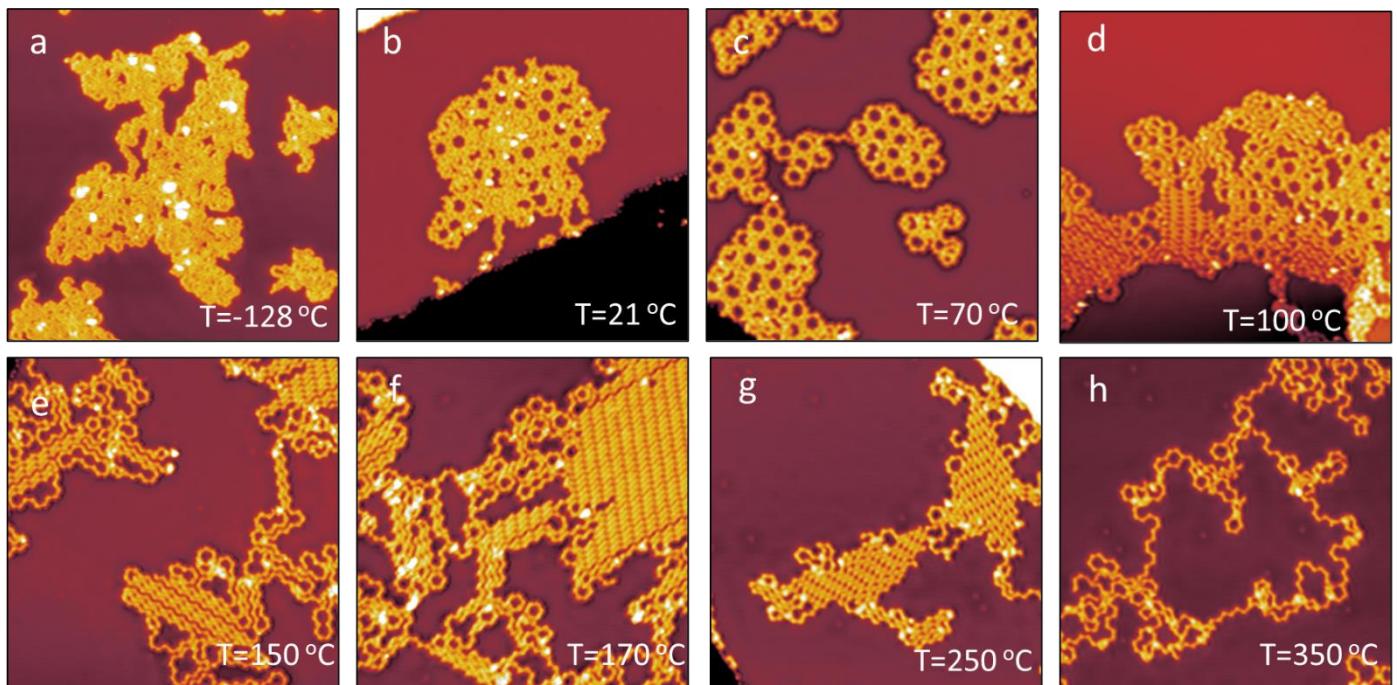


Figura 5. Imágenes obtenidas mediante STM en condiciones de corriente continua para distintas temperaturas en un sustrato de Ag(111). Todas las imágenes tienen un tamaño de 50 x 50 nm². Se observa la progresiva aparición de anillos y su transformación en cadenas según aumenta la temperatura del sistema. Parámetros de escaneo: a) V=-1.0 V; I=50 pA. b) V=-0.5 V; I=50 pA. c) V=-1.0 V; I=50 pA. d) V=-0.8V; I=50 pA. e) V=-0.5 V; I=50 pA. f) V=-1.0 V; I=50 pA. g) V=-1.0 V; I=100 pA. h) V=-1.0 V; I=100 pA.

La Figura 5 muestra de forma visual la evolución de las estructuras en Ag(111) con la temperatura. La deposición en frío a T=-128 °C muestra que las moléculas se agregan en islas, pero aún no tienen energía suficiente para enlazarse covalentemente entre sí (Figura 5.a). Al calentar, las moléculas pasan a ordenarse en estructuras anulares llegando a ser predominantes a 70°C. A mayor temperatura los anillos se transforman en cadenas alineadas paralelamente hasta que a T=350 °C (Figura 5.h) estas cadenas pasan a ser polímeros desordenados.

Antes de analizar en profundidad las imágenes, debemos demostrar que las moléculas llegan intactas a la superficie, ya que existe la posibilidad de que en el proceso de evaporación se escindan los bromos de los extremos. Por otro lado, sería esperable que en el proceso de evaporación las moléculas tengan libertad de movimiento, permitiendo que las piridinas roten sobre el enlace que las une al fenilo central, de manera que pueden llegar a la superficie con una orientación aleatoria (Fig. 6). Una vez se adsorben en la superficie, la interacción con el sustrato debería limitar las rotaciones de estas piridinas, ya que requiere mucha energía separar la molécula del mismo. Comprobaremos esta hipótesis mediante las imágenes más detalladas de las muestras. Esto es posible ya que el átomo de nitrógeno que se encuentra en las piridinas se

puede identificar con una zona menos brillante que el resto, consecuencia de la menor densidad electrónica al no haber un hidrógeno enlazado con éste, como en el caso de los carbonos.

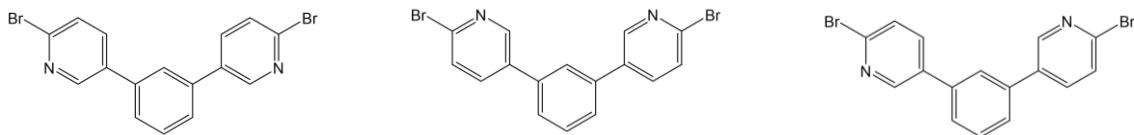


Figura 6. Posibles conformaciones de los nitrógenos al adsorberse la molécula en la superficie.

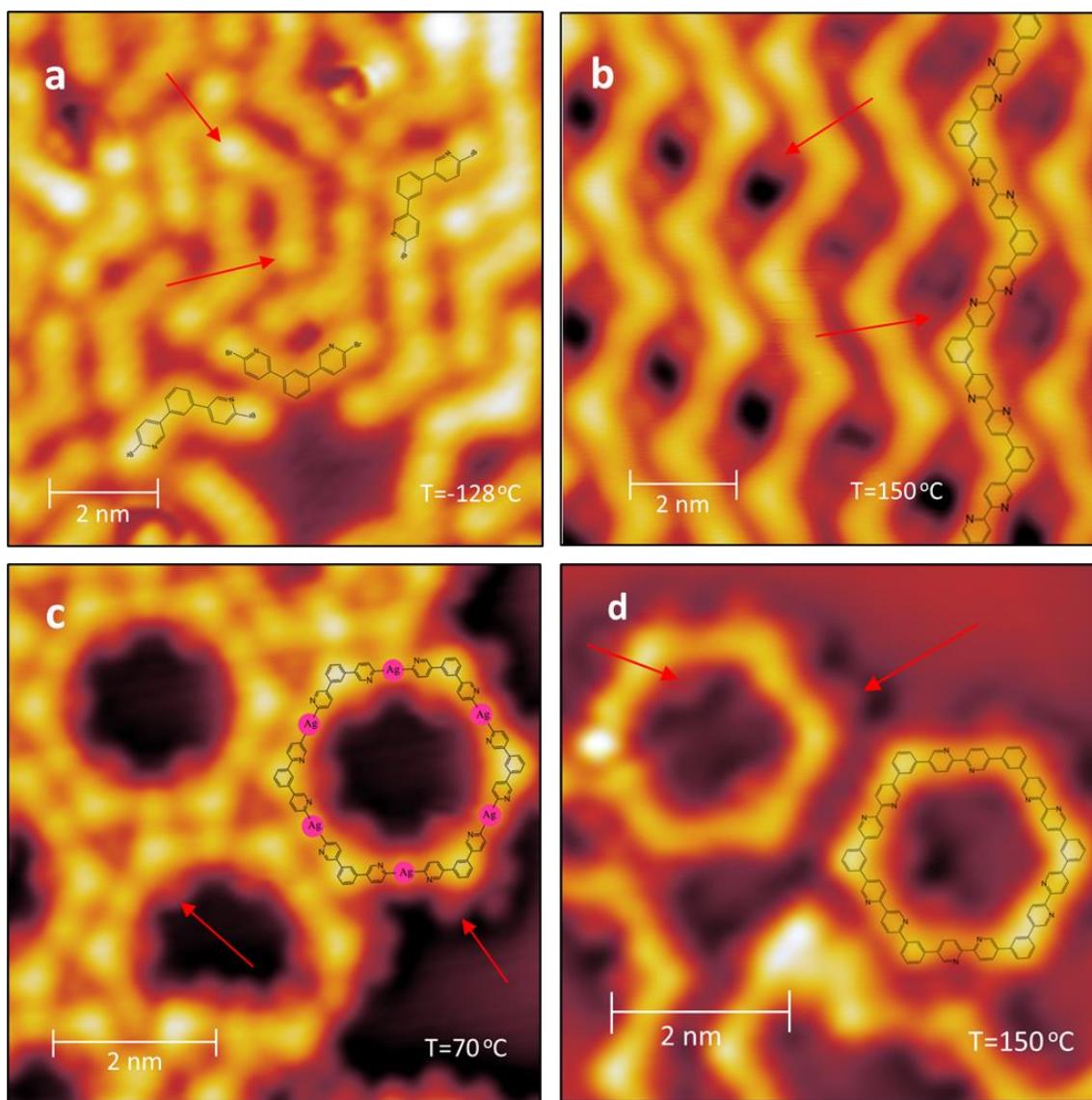


Figura 7. Detalles de las distintas fases en Ag(111) en función de la temperatura. a) Moléculas íntegras agregadas sin enlazarse covalentemente entre ellas ($V=-0.01$ V; $I=20$ pA). b) Anillos metal-orgánicos ocurridos por la dehalogenación de los precursores ($V=-0.01$ V; $I=200$ pA). c) Cadenas zigzag creadas por polimerización sin coordinación con metal ($V=0.01$ V; $I=200$ pA). d) Anillos poliméricos coexistentes con las cadenas zigzag ($V=-0.1$ V; $I=100$ pA). Las flechas señalan la posición de algunos átomos de Br.

A continuación, se procede a analizar las temperaturas más relevantes y los detalles más importantes de cada fase.

2.1 Deposición en frío.

La deposición de las moléculas precursoras sobre un sustrato frío ($T=-128\text{ }^{\circ}\text{C}$) nos ha permitido investigar el estado de las moléculas adsorbidas sobre la superficie. Al realizar una evaporación a una temperatura tan baja, podemos comprobar si las moléculas al llegar a la superficie tienen o no la energía necesaria para romper el enlace con los bromos de los extremos. Concretamente, en la Figura 7.a identificamos unos puntos más brillantes en los extremos de cada molécula que se corresponden con los Br del precursor. La no alteración del precursor impide la polimerización, ya que no existen radicales que permitan unirse con otros equivalentes. Por tanto, con esta deposición en frío concluimos que las moléculas llegan íntegras a la superficie.

Al incluir los modelos moleculares en la imagen confirmamos la hipótesis de la capacidad de rotación de las piridinas en el momento de vuelo de las moléculas hacia el sustrato. Esto queda evidenciado por la apariencia que presenta, ya que se aprecia la zona oscura asociada a los nitrógenos, permitiendo ubicarlos. Concretamente se pueden detectar todos los casos representados en la Figura 6.

2.2 Temperatura ambiente y $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$

El siguiente paso es dejar la muestra fuera del criostato el tiempo suficiente para que alcance la temperatura ambiente ($T\approx21\text{ }^{\circ}\text{C}$). Una vez alcanzada esa temperatura, la muestra se vuelve a medir en el STM a 4K y se observa un cambio sustancial. Ahora prácticamente no se observan moléculas aisladas sino estructuras anulares, lo que nos lleva a concluir que ha habido un cambio en los precursores. Lo más probable es que los enlaces con los bromos se hayan roto, lo que permitiría la formación de radicales y, por ende, la polimerización de las moléculas.

De hecho, cuando calentamos la muestra en la cámara de preparación hasta $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$, la mayoría de las moléculas se unen formando anillos hexagonales (Figura 7.c). Los vértices de dichos hexágonos corresponden con los fenilos, mientras que entre los vértices aparece un punto brillante que sugiere un nuevo tipo de enlace, ya que dos bromos enfrentados se repelerían electrostáticamente y dos moléculas intactas no podrían realizar este enlace lineal[11]. Más adelante se demostrará que el enlace es de tipo metal-orgánico en el que interviene un átomo de Ag nativo del sustrato. Nótese que los bromos escindidos de las moléculas no han sido desorvidos de la superficie, ya que se pueden identificar como puntos pequeños y tenues que aparecen tanto en los bordes de los anillos como en su interior.

2.3 Temperaturas a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $250\text{ }^{\circ}\text{C}$

La siguiente medida se realiza tras calentar la muestra a $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$. A esta temperatura se obtiene una situación en la que coexisten dos fases distintas de polimerización (Figura 6.d), la fase de anillos metal-orgánicos y otra en la que este enlace da paso a uno covalente entre piridinas (se

pierde el metal de coordinación). Este nuevo enlace forma tanto cadenas zigzag, como anillos hexagonales, aunque estos últimos con menos probabilidad.

Al alcanzar $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$ todas las estructuras anulares con enlaces metal-orgánicos desaparecen y solo encontramos enlaces covalentes (Figura 6.e). De la imagen detallada de las cadenas poliméricas (Figura 7.b) podemos concluir que, aunque de forma limitada, a altas temperaturas las piridinas pueden rotar incluso mientras están adsorbidas en la superficie, dando lugar a un orden que consiste en la alternancia de la posición de los nitrógenos en cada sección recta de las cadenas zigzag. Basándonos en estas conclusiones podemos construir los modelos moleculares incluidos en la Figura 7.

Otro elemento que aparece al observar en detalle la imagen es, una vez más, la presencia de los bromos todavía en la superficie. Estos átomos escindidos de los precursores permanecen en ella hasta $T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$. En este caso se colocan entre las cadenas, actuando como elemento de unión entre ellas por enlaces débiles de halógeno-hidrógeno, dando lugar a la formación de grandes islas de cadenas. Conforme se va aumentando la temperatura estas islas se fragmentan en otras más pequeñas (Fig. 5.f y Fig. 5.g), pero no suceden cambios estructurales importantes.

2.4 Temperatura $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$

Cuando se alcanza la temperatura de $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (la más alta medida en este experimento) observamos grandes cambios. El desencadenante de estos cambios es la desorción total del bromo de la superficie, estos átomos consiguen la energía suficiente como para separarse del sustrato al recombinarse con hidrógeno monoatómico residual del entorno de vacío. Los bromos cumplían un papel importante en la unión entre cadenas, por lo que su ausencia desemboca en la ruptura de las islas, obteniendo cadenas poliméricas individuales sin un orden definido (Figura 5.h).

2.5 Comparación entre anillos: comprobación de la existencia de enlace metal-orgánico

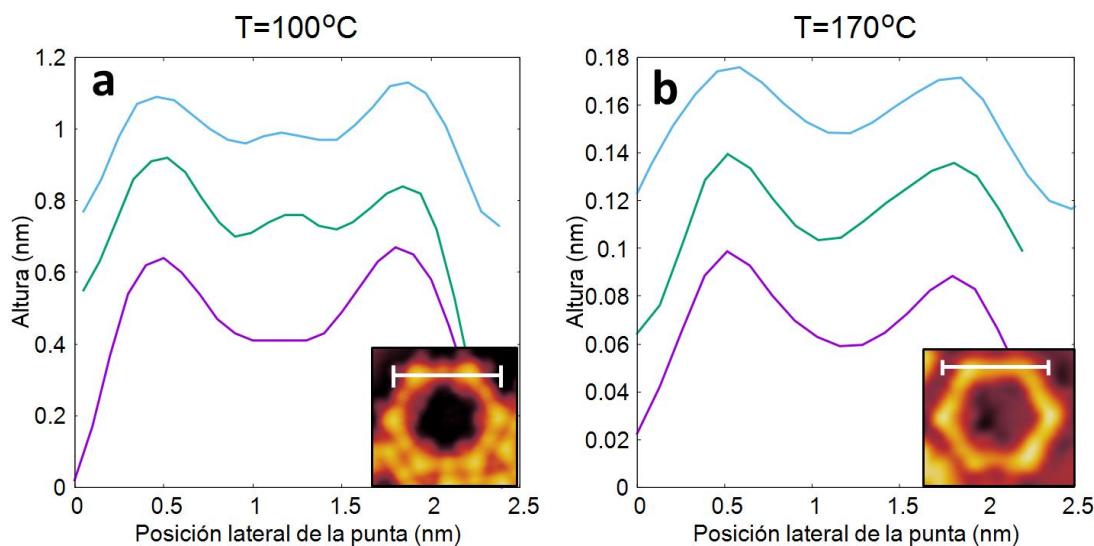


Figura 8. Ejemplos de perfiles de los lados de los dos tipos de anillos encontrados en Ag(111): metal-orgánico a $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y covalente a $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En este apartado se realiza un análisis tanto de los anillos del tipo que aparece en la Figura 7.b y los propios de la Figura 7.d. A simple vista parece que son morfológicamente distintos, lo que sugiere un enlace metal-orgánico. Para comprobarlo se llevan a cabo 20 medidas de los lados de cada tipo de anillo. Si encontramos que una medida es mayor que la otra, se confirmaría que son dos tipos de enlaces distintos, teniendo el lado mayor un átomo de plata involucrado en el enlace.

Comparando cualitativamente los perfiles tomados a lo largo de los lados de los anillos hexagonales en las dos situaciones (Fig. 8), observamos que en los de la muestra calentada a T=100°C (Fig. 8a) aparecen tres crestas. Las dos más altas son las de los extremos, que se corresponden con los fenilos de los vértices. La cresta central no aparece en los anillos a T=170°C (Fig. 8b), lo que indica que ha desaparecido el elemento central que encontrábamos a menor temperatura.

Para realizar un análisis cuantitativo, calculamos la distancia promedio entre las crestas laterales de los perfiles, con el siguiente resultado:

Temperatura T (°C)	Longitud L (nm)	Desviación estandar σ_L (nm)
100	1.56	0.03
170	1.34	0.04

Tabla 1. Longitud de los perfiles de anillos con enlace metal-orgánico y enlace covalente.

Como podemos ver en los datos de la Tabla 1, la diferencia en la longitud de ambos perfiles es de $\Delta L = 0.22 \pm 0.07$ nm, distancia que encaja con la esperada para un átomo de plata. Podemos concluir que los primeros anillos que se forman lo hacen mediante un enlace metal-orgánico entre moléculas adyacentes[12], en el que contribuye un átomo de Ag extraído del sustrato, pero al aumentar la temperatura este átomo deja de formar parte del enlace porque se estabiliza el enlace C-C covalente entre moléculas.

2.6 Conclusiones

En primer lugar, podemos concluir que las moléculas no se rompen en el proceso de evaporación y llegan intactas a la superficie. Al calentar la muestra conseguimos romper los enlaces con los bromos, que permanecerán adsorvidos en la superficie. Antes que unir dos precursores, se produce la unión de las moléculas por medio de enlaces metal-orgánicos mediados por átomos de Ag provenientes del sustrato, que dan lugar a anillos hexagonales. Si continuamos aumentando la temperatura, los átomos de plata se desligan, dando lugar a fuertes enlaces covalentes C-C, formando principalmente cadenas poliméricas, pero también anillos con un diámetro interno más pequeño.

Nuestro análisis del tamaño de los anillos a diferentes temperaturas confirma la hipótesis de un enlace metal-orgánico, ya que se obtienen tamaños distintos para los dos casos, siendo la diferencia entre ellos el tamaño del átomo de plata.

Las cadenas zigzag poliméricas se agrupan en grandes islas gracias a su interacción con los bromos intersticiales. Al seguir aumentando la temperatura, los bromos se desorben, las islas se fragmentan, las cadenas se tornan individuales y se percibe un alto grado de desorden en las estructuras observadas a la temperatura más alta medida.

3 Resultados parte 2.

Deposición sobre Au(111) y modificación de las estructuras por temperatura

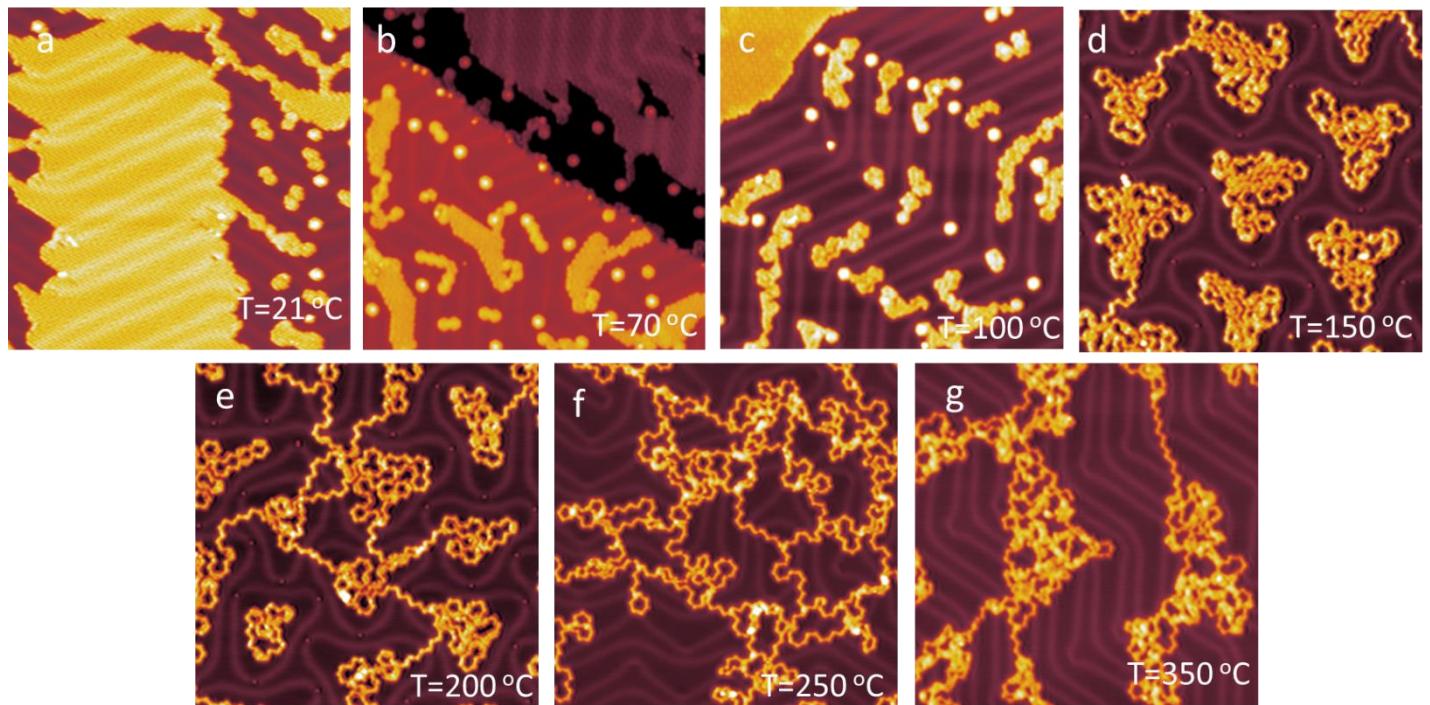


Figura 9. Imágenes obtenidas mediante STM en condiciones de corriente continua para distintas temperaturas en un sustrato de Au(111). Todas las imágenes tienen un tamaño de $50 \times 50 \text{ nm}^2$. Se observa la progresiva fragmentación de islas iniciales para dar lugar a cadenas relativamente desordenadas. Parámetros de escaneo: a) $V=-1.0 \text{ V}$; $I=20 \text{ pA}$. b) $V=-1.0 \text{ V}$; $I=50 \text{ pA}$. c) $V=-1.0 \text{ V}$; $I=50 \text{ pA}$. d) $V=-1.0 \text{ V}$; $I=100 \text{ pA}$. e) $V=-1.0 \text{ V}$; $I=100 \text{ pA}$. f) $V=0.5 \text{ V}$; $I=100 \text{ pA}$. g) $V=-1.0 \text{ V}$; $I=100 \text{ pA}$.

En la Figura 9 vemos la evolución con la temperatura de las moléculas en el sustrato de Au(111), depositadas a temperatura ambiente, donde se encuentran íntegras y enlazadas electrostáticamente entre ellas, formando grandes agregaciones (Fig.9.a). Al calentar la muestra las grandes islas se fragmentan (Fig. 9.b y Fig. 9.c) hasta que a la temperatura de $T=150^\circ\text{C}$ (Fig. 9.d) las moléculas forman enlaces en pequeñas agrupaciones de cadenas. Si seguimos aumentando la temperatura se consigue una progresiva unión de las agrupaciones mediante cadenas individuales (Fig. 9.e y Fig. 9.f) hasta alcanzar $T=350^\circ\text{C}$, donde se percibe un gran desorden sin una estructura definida.

Una característica importante de la superficie de Au(111) es su reconstrucción estructural denominada “espina de arenque” (*herringbone*). Esta estructura es una reordenación de las coordenadas atómicas correspondiente al último plano cristalino que ocupa la superficie de nuestro cristal por la adición de átomos con respecto a las capas subyacentes. En este caso los átomos se empaquetan en regiones con geometrías de adsorción hexagonal compacta y cúbica centrada en las caras con respecto al plano atómico inferior. En la unión entre ambas se produce una compresión estérica que eleva los átomos de la frontera, y produce una supercelda con 23×22 átomos con respecto al empaquetamiento cristalino de volumen[13]. Los átomos extra

incorporados a la capa superior sobresalen del resto dibujando las rectas en forma de “espinas de arenque”. La reconstrucción *herringbone* interaccionará con los adsorbato de diferentes maneras que se analizaran en próximos apartados.

A continuación, de forma análoga al tratamiento en el capítulo anterior, se va a realizar una descripción detallada de los aspectos más relevantes.

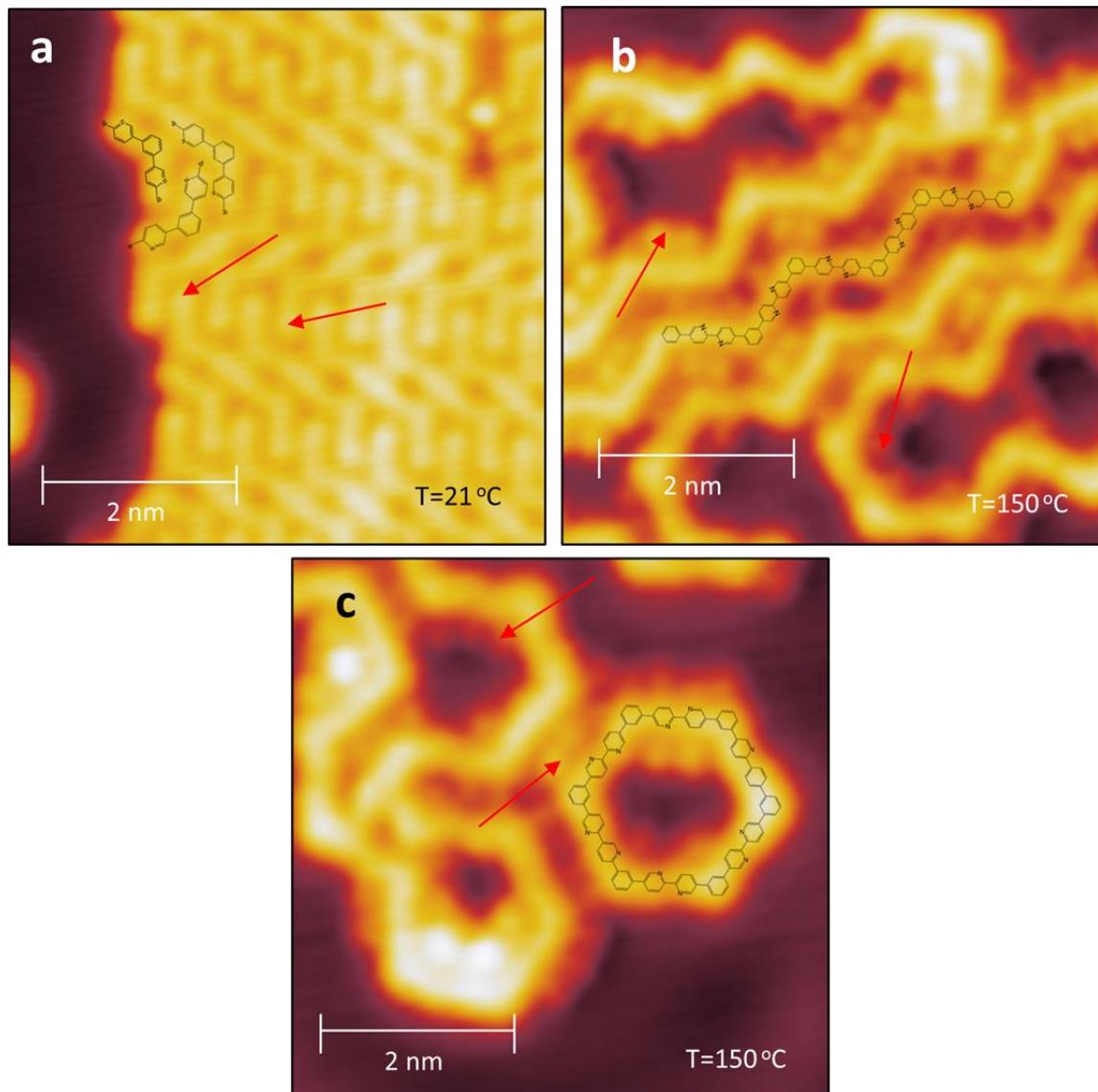


Figura 10. Detalles de las distintas fases en Au(111) en función de la temperatura. a) Moléculas integras agregadas sin enlazarse covalentemente entre ellas a temperatura ambiente ($V=0.05\text{ V}$; $I=250\text{ pA}$). b) detalle de una cadena zigzag enlazada covalentemente a $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($V=0.05\text{ V}$; $I=100\text{ pA}$). c) Detalle de un anillo polimérico observado a $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($V=0.05\text{ V}$; $I=100\text{ pA}$). Las flechas señalan la posición de algunos átomos de Br.

3.1 Deposición a temperatura ambiente, $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En esta parte del experimento no realizamos deposición en frío, ya que conocemos del apartado 2.1 que las moléculas llegan integras a la superficie. Por lo tanto, comenzamos la secuencia de

depositación directamente a temperatura ambiente. Vemos que las moléculas no se han roto (Fig.10.a), puesto que encontramos los bromos en los extremos de éstas. La presencia de los Br evita la polimerización, pero la movilidad de los precursores es suficiente para poder colocarse de manera compacta y ordenada formando grandes islas gracias a interacciones débiles de origen electrostático.

Partiendo de esta situación comenzamos a calentar la muestra hasta alcanzara los T=70 °C (Fig 9.b). Se aprecia como con este aumento de energía térmica las islas se disgregan y se crean pequeños grupos de precursores todavía íntegros. Estos grupos se alinean ya que tienden a colocarse en los codos de la reconstrucción *herringbone*, donde se encuentran los sitios más reactivos de la superficie. Aunque no presentamos evidencias de ello, dichas estructuras nuclean entorno a adátomos de Au atrapados en dichos codos. Vemos que al alcanzar T=100 °C (Fig. 9.c) aumenta la cantidad de agrupaciones de precursores dado que aumenta el número de adátomos de Au recorriendo la superficie, pero no se observan cambios estructurales en las agrupaciones.

3.2 Temperaturas a 150 °C y 200 °C

El primer cambio estructural relevante ocurre a T=150 °C (Fig 9.d). A esta temperatura los átomos de bromo se escinden de las moléculas, creando radicales y habilitando la polimerización. La prueba de que dichos halógenos se escinden de los precursores y permanecen adsorbidos en la superficie es que interaccionan con la reconstrucción de la superficie, lo que produce una distorsión de la misma y pasa de tener forma de rectas en zigzag a ser curvas cerradas rodeando los grupos de cadenas. Las moléculas deshalogendas comienzan a enlazarse en forma de cadenas zigzag que se disponen en agrupaciones aisladas. Al igual que en la Ag, apreciamos la existencia de anillos covalentes, pero su abundancia es mucho menor que la de las cadenas.

Fijándonos en las imágenes detalladas, apreciamos como los Br escindidos también se colocan entre las cadenas que se acaban de formar (Fig. 10.b), favoreciéndose la cohesión entre éstas. A su vez, al observar uno de los pocos anillos que encontramos (Fig. 10.c), se detectan deformaciones. Por la escasa presencia de anillos y su forma imperfecta podemos deducir que no es una estructura preferencial que se forme espontáneamente, sino que es un caso particular de cadena.

Con el aumento a T=200 °C (Fig. 9.e), las agrupaciones de cadenas se expanden y desordenan aún más. Es interesante comprobar que no observamos cadenas ordenadas paralelamente como en el caso del sustrato de Ag. Otra consecuencia de su expansión parcial es que se comienzan a unir entre islas por medio de cadenas individuales a modo de puente. Esta temperatura supone un estado de interés para el experimento, porque generan un número elevado de cadenas aisladas, permitiendo encontrarlas fácilmente para su posterior análisis (ver sección 3.4).

3.3 Temperaturas de 250 °C y 350 °C

Al alcanzar la temperatura de T=250 °C se detecta que los Br se han desorbido de la superficie. Al no existir interacción con el sustrato, la reconstrucción *herringbone* deja de estar

distorsionada, regresando a su estructura inicial (Fig. 9.f). La desaparición completa de los bromos viene acompañada por una progresiva expansión de las cadenas.

Finalmente, cuando alcanzamos la temperatura máxima de nuestro experimento de $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$, encontramos un gran desorden (Fig. 9.g), motivado por la alta movilidad de las cadenas sobre la superficie de Au(111), que hace que sea difícil realizar cualquier tipo de análisis. Siguen existiendo cadenas individuales, aunque en menor medida. Por estas razones no es una temperatura útil para el experimento al margen de ser un caso límite.

Una vez explicadas las características de las temperaturas, en el siguiente apartado se exponen otro tipo de medidas realizadas a la temperatura de $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ sobre cadenas individuales.

3.4 Medidas a altura constante. Funcionalización de la punta con CO.

Las medidas presentadas hasta este punto han sido realizadas en el modo de corriente constante, caracterizado por fijar un corriente túnel y siendo la punta del STM la que se aleja o acerca a la superficie para mantenerla constante. Durante este proceso se registra la altura a la que se sitúa en cada punto, siendo ésta la que se representa en las imágenes hasta ahora. A continuación, se van a presentar medidas realizadas a altura constante con la punta funcionalizada. Para ello, se fija una distancia entre la punta y el sustrato Δz que se va a mantener fija, y lo que se registra es la corriente túnel en cada punto, representando ahora esta otra magnitud en las imágenes.

La razón para usar este método de medida es que podemos acercarnos cada vez más a la muestra para conseguir medidas estructurales más detalladas. No es un buen método para escanear zonas amplias que no conocemos porque es fácil que la punta choque con zonas más altas, ya que el *feedback loop* (ver sección 1.2) permanece desactivado en este tipo de barridos.

Para adquirir imágenes de alta resolución con el mayor detalle posible, se necesita llevar a cabo una funcionalización de la punta con una molécula de CO[14]. Para poder hacer esto introducimos este gas en la cámara donde se encuentra nuestra muestra para que se adsorba en la superficie y capturamos una molécula con la punta al pasar por encima de ella (Figura 11).

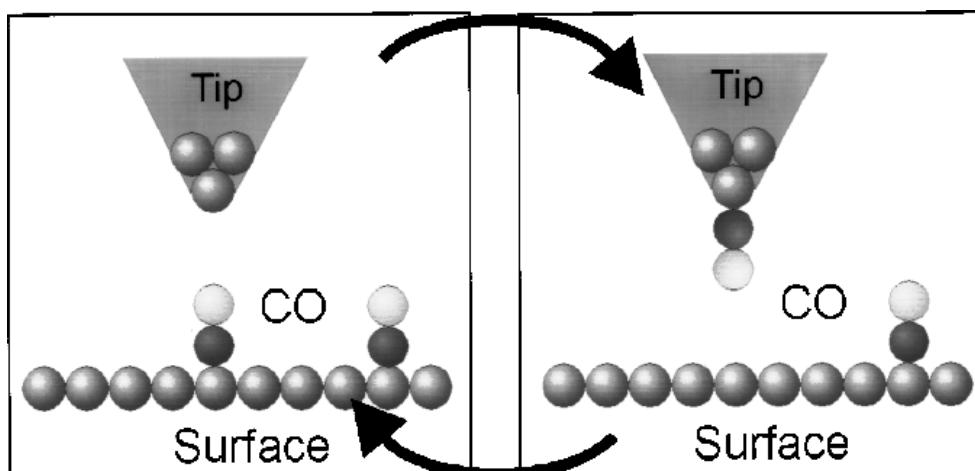


Figura 11. Procedimiento de captura de una molécula de CO. La situación con un CO en la punta nos permite conseguir una punta funcionalizada. Imagen obtenida de la referencia [15].

Una vez se ha conseguido atrapar un CO en el extremo de la punta, a corriente constante, se explora la zona hasta encontrar una cadena en buenas condiciones para ser medida. Una vez localizada apagamos el feedback loop y se procede a realizar medidas a altura constante.

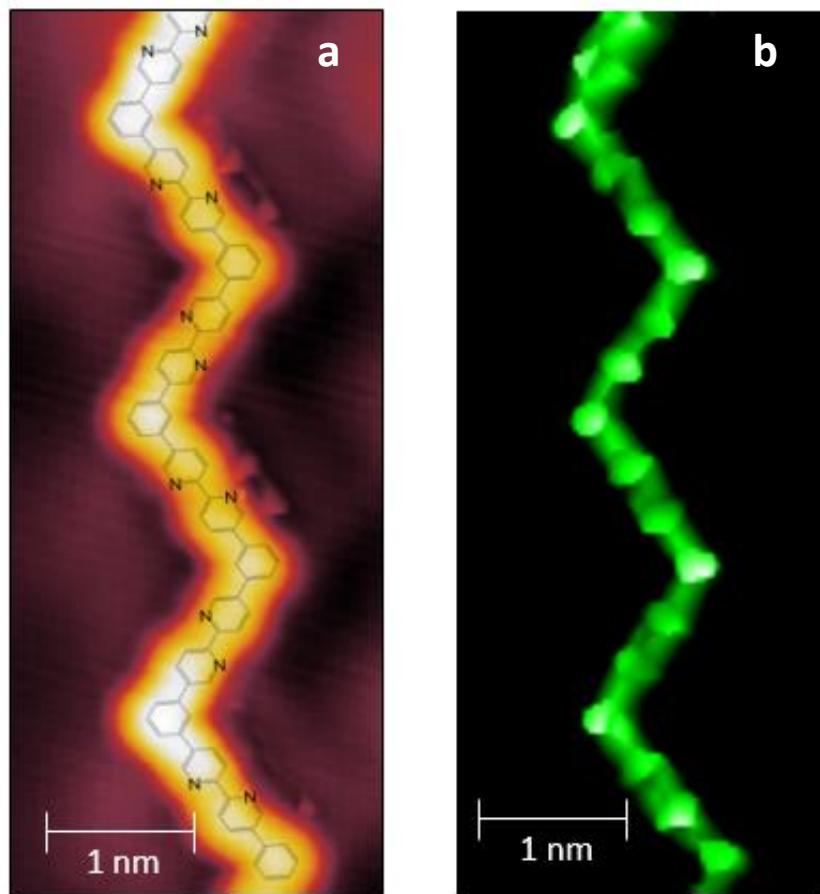


Figura 12. a) Medida de alta resolución con una punta funcionalizada tomada de una cadena aislada en modo de corriente constante con un modelo empírico superpuesto (Parámetros de escaneo: $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $V=-0.01\text{ V}$; $I=30\text{ pA}$). b) Misma cadena medida a altura constante (se muestra el mapa de corriente) permitiendo obtener resolución intra-molecular (Parámetros de escaneo: $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\Delta z=-90\text{ pm}$, con respecto al punto de regulación $V=-0.0\text{ V}$).

La imagen obtenida de corriente a altura constante (Fig. 12.b) nos permite observar con alta resolución los anillos de los fenilos y las piridinas ya que los hexágonos son perfectamente distinguibles. Comparándola con una imagen tomada a corriente constante con un modelo empírico superpuesto (Fig. 12.a) vemos un acuerdo excelente, por lo que es otra vía para considerar nuestro modelo de cadena zigzag covalente como válido.

En la imagen a altura constante (Fig. 12.b) se aprecian distorsiones en los anillos, a pesar de que se esperan hexágonos perfectos. Esto no es una deformación real de las unidades hexagonales, sino que se debe a que la molécula de CO de la punta es relativamente móvil, y actúa como un transductor de fuerzas interatómicas en corriente túnel. Este CO, al pasar cerca de los enlaces entre los átomos de la cadena, siente una interacción atractiva con éstos, por la que apunta hacia ellos cuando realmente el eje de la punta no se encuentra encima. Al alejarse lo suficiente como para perder esta influencia, el CO recupera rápidamente su posición. Es este movimiento el que provoca pequeñas distorsiones en las formas observadas.

3.5 Conclusiones

La dependencia de la reactividad de los precursores sobre Au(111) con la temperatura se puede resumir como sigue. A temperatura ambiente las moléculas se mantienen íntegras sin romper sus enlaces, por lo que no se unen entre ellas, sino que se agrupan electrostáticamente formando grandes islas. Esta situación permanece así hasta T=150 °C, temperatura a la que los enlaces con los bromos se escinden y permiten la creación de polímeros mediante enlaces covalentes formando pequeños grupos de cadenas. Al seguir aumentando la temperatura las cadenas se desordenan cada vez más, apareciendo cadenas individuales que conectan islas entre sí.

Otra consecuencia de la ruptura de los enlaces Br-C en los precursores moleculares es la liberación de los bromos, que comienzan a interaccionar con la reconstrucción *herringbone* de Au(111), deformándola. Esta situación se revierte cuando alcanzamos T=250 °C y los bromos se desorben de la superficie volviéndose a observar la reconstrucción *herringbone* inicial.

Finalmente, se toman imágenes de alta resolución de una cadena, usando una punta del STM funcionalizada con una molécula de CO. Esta punta nos permite tomar medidas a altura constante con resolución intramolecular, que muestran en gran detalle la estructura atómica de la cadena donde se identifican perfectamente los anillos hexagonales de los fenilos y piridinas.

4 COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS EN Ag(111) y Au(111).

En este capítulo se va a realizar un análisis conjunto de los resultados obtenidos en los Capítulos 2 y 3. De esta comparación se obtendrán las diferencias y similitudes de la interacción del precursor con cada sustrato. Se van a distinguir tres fases principales en cada uno de ellos, moléculas íntegras, estructuras poliméricas y fase desordenada.

4.1. Moléculas íntegras

En primer lugar, vamos a comparar las situaciones de las moléculas en el momento de la deposición (Figura 5.a y Figura 9.a). En ambos casos encontramos el precursor íntegro predominantemente agrupado en islas, pero éstas son diferentes en cada sustrato. En el caso de la deposición en Ag(111), tenemos islas irregulares donde las moléculas se amontonan sin una orientación determinada, pudiendo encontrarse incluso una sobre otra. En cambio, al depositar en Au(111) las islas son mucho mayores y estructuradas, en las que las moléculas se colocan ordenadas posicionándose en cuatro orientaciones posibles. De este modo encajan perfectamente y minimizan la superficie ocupada por molécula (mayor empaquetamiento).

Esto ocurre así debido a la temperatura a la que se ha realizado cada deposición. En el caso de la Ag (Figura 5.a) la deposición se debe hacer en frío ya que a temperatura ambiente la molécula pierde los Br, por lo que las moléculas adsorbidas tienen una movilidad muy reducida sobre el sustrato. En esta situación, la agregación es posible con moléculas cercanas, pero no existe la capacidad de reordenarse y orientarse para poder optimizar la superficie de las islas. En cambio, la deposición en Au(111) es a temperatura ambiente, así que la mayor movilidad en el sustrato hace que la distancia que permite que dos moléculas se junten es mayor, favoreciendo la creación de islas mayores. Además, al acercarse unas a otras son capaces de orientarse, adquiriendo una estructura auto-ensamblada y ordenada.

Otra de las diferencias más importantes con las moléculas en esta fase, es la temperatura a la que se dembrominizan. En el caso de Ag(111), esto ocurre a temperatura ambiente (Fig. 5b), haciendo necesaria una deposición en frío para observar los precursores íntegros en superficie. En cambio, en Au(111) no se rompen los enlaces Br-C hasta que no se alcanza una temperatura T= 100 °C (Figs. 9c y 9d). Este hecho refleja que la superficie de Ag es mucho más reactiva que la del Au para reacciones de dehalogenación cuando estudiamos moléculas pequeñas compuestas por anillos hexagonales.

4.2. Estructuras poliméricas

La estructura que obtenemos a menor temperatura en este experimento son anillos con un enlace metal-órgánico en Ag(111) (Fig. 5.b). Se observa ya a temperatura ambiente y se detecta que aumenta en probabilidad a T=70°C (Fig. 5.c). Esta es una estructura que no aparece en el Au(111), ya que en el rango de temperaturas a las que aparecen en plata, en el oro todavía no se han roto los enlaces Br-C (Fig. 9.b y Fig. 9.c), por lo que las moléculas no son capaces de enlazarse. Otro hecho remarcable es la ausencia de cadenas con enlace metal-orgánico en Au(111), dado que en Ag(111) es más favorable energéticamente[16].

Este tipo de estructuras dan paso a cadenas zigzag y anillos constituidos por enlaces covalentes C-C. En ambos sustratos se observan a la temperatura de T=150 °C (Fig. 5.e y Fig. 9.d), aunque en Ag(111) coexiste con la fase anterior a T=100 °C (Fig. 5.d). Pese a formarse estas cadenas mediante el mismo tipo de enlace y a la misma temperatura, no son exactamente iguales en ambos sustratos. En el caso de la Ag, éstas son de longitud mucho mayor en promedio que las obtenidas en Au. Además de ser más largas, también generan agrupaciones más regulares y extensas. Si comparamos su cantidad, vemos que en Au(111) hay muchas menos y se rodean de cadenas sin estructura fija. Además, en este sustrato los anillos son mucho menos frecuentes e irregulares, algo que parece indicar que en Au(111) se crean como una cadena cerrada sobre si misma con alguna discontinuidad, no como los anillos ya discutidos en el párrafo anterior.

Estos han sido los casos donde la ordenación de las cadenas sigue algún tipo de patrón, ahora finalizamos con el caso de las temperaturas más altas, donde estos patrones desaparecen.

4.3. Fase desordenada

Al seguir calentando las muestras, las cadenas no pierden su integridad, pero si su orden. Desaparecen las islas de cadenas agrupadas y se pasa a una orientación sin una correlación estructural aparente. Un cambio esencial es que a esas temperaturas extremas se desorbe todo el Br. Estas temperaturas son T=350 °C para Ag(111) (Fig. 5.h) y T=250°C para Au(111) (Fig 9.f). Estas dos situaciones son parecidas en ambos sustratos. En ambas encontramos cadenas individuales que no tienen forma de zigzag. Son independientes unas de otras y la máxima agrupación que existe son cúmulos aleatorios sin estructura definida. En el caso concreto del Au, la característica reconstrucción de *herringbone* ayuda a distinguir estos cambios sustanciales.

Para terminar, existe una caso extremo en el sustrato de Au(111) al alcanzar T=350 °C (Fig. 9.g) que no aparece en Ag(111). En este punto, las cadenas se aglutan en marañas como si se fusionaran lateralmente, probablemente debido a una deshidrogenación importante de los anillos fenílico. En consecuencia, resulta prácticamente imposible identificar las estructuras individuales.

5. CONCLUSIÓN

Hemos sido capaces de hacer crecer cadenas zigzag sobre la superficie de dos monocrstales de Ag(111) y de Au(111) mediante la técnica de síntesis en superficie. Para ello hemos sublimado moléculas derivadas de terfenilos que se adsorben íntegras en la superficie del sustrato. En este proceso hemos demostrado que en el tiempo de vuelo desde el evaporador a la superficie los precursores tienen la capacidad de rotar libremente en torno a sus enlaces entre piridinas y fenilo.

Al calentar progresivamente las muestras hemos llegado a obtener cadenas zigzag en ambas superficies, siendo la Ag la más favorable para crear grandes agrupaciones, mientras que el Au genera cadenas más desconectadas, incluso aisladas.

En Ag(111) también se ha logrado obtener anillos constituidos por enlaces metal-orgánicos, este es un estado intermedio entre moléculas individuales y cadenas covalentes. La síntesis en la superficie de Au(111) no muestra dichos anillos ni la existencia de enlaces metal-orgánicos.

Los átomos de Br que se escindían al calentar las muestras quedan adsorbidos en la superficie. En el caso de la Ag son relevantes porque proporcionan cierta cohesión entre cadenas gracias a enlaces débiles halógeno-hidrógeno. Contrariamente, para el caso del Au(111) los Br interaccionan con la superficie hasta el punto de deformar la reconstrucción *herringbone*.

Se ha conseguido también la consolidación de un modelo molecular empírico gracias a la medida tanto a corriente constante como a altura constante usando una punta funcionalizada con CO.

Por último, comparando la evolución estructural con la temperatura en ambos sustratos, se demuestra la diferente reactividad de los sustratos ya que las estructuras formadas no son iguales para la misma temperatura en ambas superficies.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Clair y D. G. de Oteyza, «Controlling a Chemical Coupling Reaction on a Surface: Tools and Strategies for On-Surface Synthesis», *Chem. Rev.*, vol. 119, n.º 7, pp. 4717-4776, abr. 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00601.
- [2] C. Wang, L. Chi, A. Ciesielski, y P. Samori, «Chemical Synthesis at Surfaces with Atomic Precision: Taming Complexity and Perfection», *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 58, n.º 52, pp. 18758-18775, dic. 2019, doi: 10.1002/anie.201906645.
- [3] S. Weigelt *et al.*, «Surface Synthesis of 2D Branched Polymer Nanostructures», *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 47, n.º 23, pp. 4406-4410, may 2008, doi: 10.1002/anie.200705079.
- [4] A. Basagni *et al.*, «Molecules–Oligomers–Nanowires–Graphene Nanoribbons: A Bottom-Up Stepwise On-Surface Covalent Synthesis Preserving Long-Range Order», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, n.º 5, pp. 1802-1808, feb. 2015, doi: 10.1021/ja510292b.
- [5] G. Li, W.-H. Chang, y Y. Yang, «Low-bandgap conjugated polymers enabling solution-processable tandem solar cells», *Nat. Rev. Mater.*, vol. 2, n.º 8, p. 17043, ago. 2017, doi: 10.1038/natrevmats.2017.43.
- [6] I. Piquero-Zulaica *et al.*, «Electronic Structure Tunability by Periodic *meta*-Ligand Spacing in One-Dimensional Organic Semiconductors», *ACS Nano*, vol. 12, n.º 10, pp. 10537-10544, oct. 2018, doi: 10.1021/acsnano.8b06536.

- [7] L. L. Patera, J. Amher, y J. Repp, «On-Surface Synthesis of Polypyridine: Strain Enforces Extended Linear Chains», *Chemistry*, vol. 4, n.^o 1, pp. 112-117, feb. 2022, doi: 10.3390/chemistry4010009.
- [8] «Scanning tunneling microscopy».
<https://www.maths.tcd.ie/~bmurphy/thesis/thesisse3.html> (accedido 16 de noviembre de 2022).
- [9] «TFM_Hernandez Lopez _ Leyre.pdf».
- [10] C. J. Chen, *Introduction to scanning tunneling microscopy*. New York: Oxford University Press, 1993.
- [11] T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, y P. Politzer, «Halogen bonding: the σ -hole: Proceedings of “Modeling interactions in biomolecules II”, Prague, September 5th–9th, 2005», *J. Mol. Model.*, vol. 13, n.^o 2, pp. 291-296, ene. 2007, doi: 10.1007/s00894-006-0130-2.
- [12] J. Eichhorn, T. Strunskus, A. Rastgoo-Lahrood, D. Samanta, M. Schmittel, y M. Lackinger, «On-surface Ullmann polymerization via intermediate organometallic networks on Ag(111)», *Chem. Commun.*, vol. 50, n.^o 57, pp. 7680-7682, jun. 2014, doi: 10.1039/C4CC02757D.
- [13] F. Reinert y G. Nicolay, «Influence of the herringbone reconstruction on the surface electronic structure of Au(111)», *Appl. Phys. A*, vol. 78, n.^o 6, pp. 817-821, mar. 2004, doi: 10.1007/s00339-003-2436-6.
- [14] L. Gross *et al.*, «High-Resolution Molecular Orbital Imaging Using a p -Wave STM Tip», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, n.^o 8, p. 086101, ago. 2011, doi: 10.1103/PhysRevLett.107.086101.
- [15] L. Bartels, G. Meyer, y K.-H. Rieder, «Controlled vertical manipulation of single CO molecules with the scanning tunneling microscope: A route to chemical contrast», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, n.^o 2, pp. 213-215, jul. 1997, doi: 10.1063/1.119503.
- [16] J. Liu, B. Xia, H. Xu, y N. Lin, «Controlling the Reaction Steps of Bifunctional Molecules 1,5-Dibromo-2,6-dimethylnaphthalene on Different Substrates», *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, n.^o 24, pp. 13001-13008, jun. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b04651.