

**Secretaría de Ciencia, Técnica y Postgrado  
Universidad Nacional de Cuyo**

**Informe Final  
(Período 1/05/2007 hasta la fecha de presentación)**

**Datos del Proyecto**

1. **Denominación del proyecto:** Adsorción de moléculas orgánicas en superficies.
2. **Director:** Esteban A. Sánchez
3. **Breve Descripción del proyecto**

Este proyecto abarca estudios teóricos y experimentales de aspectos fundamentales de la dinámica de adsorción de una variedad de moléculas orgánicas en diferentes sustratos y su auto-ensamblado para formar capas ultra-delgadas organizadas.

Desde el punto de vista experimental, las espectroscopías de iones se combinan con otras espectroscopías de electrones (XPS, UPS, NEXAFS, AES) y microscopías de barrido (STM, AFM) para estudiar la cinética de adsorción, la estabilidad con la temperatura, el orden cristalográfico y el proceso de auto ensamblado de átomos (S, Sn) y moléculas orgánicas tales como alcanotioles y derivados de perilenos (EP-PTDCI) en superficies metálicas (Ag, Au, Cu) y semiconductoras (GaAs, InP).

En lo que respecta a los estudios teóricos se realizan cálculos aplicando la teoría de funcional densidad (DFT) que permiten obtener información sobre la estructura atómica y electrónica de superficies puras y con adsorbatos, para ello se utiliza el código VASP (Viena Ab-initio Simulation Program).

La simulación de trayectorias de iones emitidos desde superficies metálicas y aislantes, se realiza empleando códigos tales como el Marlowe.

4. **Equipo de trabajo:**

María Luz Martiarena,	Satisfactorio
Julio Esteban Gayone,	Satisfactorio
Oscar grizzi,	Satisfactorio
Javier Daniel Fuhr,	Satisfactorio
Pablo Lustemberg,	Satisfactorio
Luis Miguel Rodríguez,	Satisfactorio
Laura Natalia Serkovic Loli,	Satisfactorio
Enzo Sauro	Satisfactorio

**Grado de Avance de los objetivos propuestos**

Los objetivos específicos planteados originalmente son:

a) Tioles en superficies metálicas: estudio de la adsorción de moléculas orgánicas (alcanotioles, ditioles) sobre superficies metálicas (Ag, Au, Cu). Determinación de cinéticas de adsorción, estabilidad con la temperatura, dependencias con el recubrimiento y el largo de las cadenas hidrocarbonadas, orden cristalográfico, etc. Grado de avance 100%.

b) Tioles en semiconductores: estudiar la adsorción de alcanotioles puros de diferente longitud y funcionalizados con diferentes grupos (que contengan Cl, por ejemplo) sobre

superficies de GaAs. Se determinarán cinéticas de adsorción, estabilidad con la temperatura, dependencias con el recubrimiento y largo de las cadenas, orden cristalográfico. Grado de avance 70%.

c) Adsorción de Radical-PTCDI en semiconductores y metales: estudiar los sitios de adsorción y las estructuras formadas por evaporación de EthylPropyl-PTCDI en Si(111) (7x7) y en metales (Ag, Au y Cu), las condiciones de temperatura y velocidad de evaporación para formar estructuras ordenadas, las dependencias con la temperatura del sustrato durante la evaporación y luego de formadas las monocapas. Grado de avance 100%.

d) Simulaciones de imágenes de STM: interpretar las imágenes de STM de los distintos materiales descriptos. Para lograr una mejor comparación con los datos experimentales se buscará introducir el efecto de la estructura de la punta sobre las imágenes obtenidas. Las funciones de onda de ambas superficies, (elemento en estudio y punta) serán descriptas en forma precisa vía cálculos de DFT y los procesos de transición se describirán en el marco de la teoría de perturbaciones (bSKAN Code). Grado de avance 80%.

e) Desarrollo de partes experimentales: implementar mejoras al sistema experimental actual, tales como actualización de software de adquisición, protecciones para la óptica de LEED y fabricar un cañón de limpieza de baja energía. Grado de avance 80%.

### **Dificultades Encontradas**

### **Transferencia Realizada**

#### **Trabajos publicados:**

- [1] L.M. Rodríguez, J.E. Gayone, M.L. Martiarena, E.A. Sánchez, O. Grizzi, B. Blum, R.C. Salvarezza, and W.M. Lau, "Direct recoil spectroscopy of alkanethiol covered surfaces", Nuclear Instruments and Methods B 258 (2007) 183-188. ISSN:0168-583X.
- [2] L.M. Rodríguez, J.E. Gayone, E.A. Sánchez, O. Grizzi, B. Blum, R.C. Salvarezza, L. Xi, and W. M. Lau, "Gas phase formation of dense alkanethiol layers on GaAs(110)", Journal of the American Chemical Society 129 (25) (2007) 7807-7813. DOI: 10.1021/ja069007s . ISSN: 0002-7863
- [3] L. Xi, Z. Zheng, N. Lam, O. Grizzi, W.M. Lau, "Effects of hyperthermal proton bombardment on alkanethiol self-assembled monolayer on Au(111)", Applied Surface Science, 254 (1) (2007) 113-115. ISSN: 0169-4332
- [4] P. Lustemberg, C. Vericat, G. Benitez, M.E. Vela, M.L. Martiarena, R.C. Salvarezza, N. Tognalli, A. Fainstein, "Spontaneously Formed Sulfur Adlayers on Au(111): Adsorbed Sulfur or Gold Sulfide?", The Journal of Physical Chemistry C 112 (30) (2008) 11394-11402.
- [5] P.G. Lustemberg, M.L. Martiarena, A.E. Martinez and H.F. Busnengo, "The Reaction Pathways for HSCH<sub>3</sub> Adsorption on Au(111): A Density Functional Theory Study", Langmuir 24 (2008) 3274-3279. ISSN 0743-7463
- [6] P. N. Abufager, P.G. Lustemberg, C. Crespos; H.F. Busnengo, "DFT Study of Dissociative Adsorption of Hydrogen Sulfide on Cu(111) and Au(111)", Langmuir 24 (2008) 14022-14026. ISSN 0743-7463
- [7] M. Nieradko, N. W. Ghonaim, L. Xi, H.Y. Nie, J. Francis, O. Grizzi, K. Yeung, W.M. Lau, "Primary ion fluence dependence in time-of-flight sims of a self-assembled monolayer of octadecylphosphonic acid molecules on mica discussion of static limit", Canadian Journal of Chemistry 85, (12) (2007) 1075-1082.

- [8] L.N. Serkovic Loli, E.A. Sánchez, J.E. Gayone, O. Grizzi, V.A. Esaulov , “Assembly and thermal stability of thin EP-PTCDI films on Ag(111)”, *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009) 3849, DOI: 10.1039/B814140C, (2009).

#### **Trabajos enviados para su publicación:**

- [9] M.A. Daza Millone, H. Hamoudi, L.M. Rodríguez, A. Rubert, G.A. Benítez, M.E. Vela, R.C. Salvarezza, J.E. Gayone, E.A. Sánchez, O. Grizzi, C. Dablemont and V.A. Esaulov, “Self-assembly of alkanedithiols on Au(111) from solution: effect of chain length and self-assembly conditions”, enviado a *Langmuir* 2009. ISSN: 0743-7463.
- [10] H. L. Alvarez Soria and M. L. Martiarena, “Sulphur induced reconstruction of Ag(111) surface studied by DFT”, enviado a *Surface Science* 2009.

#### **Trabajos presentados en reuniones científicas:**

- [11] P. Lustemberg, M. Martiarena, A. Martínez, y H. Busnengo.”Density functional theory study of H-S bond cleavage of HSCH<sub>3</sub> process adsorption on Au(111)” Fourth San Luis Symposium and Summer School on Surfaces, Interfaces and Catalysis, Cuernavaca México. 14-23 de Abril, 2007
- [12] E.A. Sánchez, V.A. Esaulov, J.E. Gayone, O. Grizzi, and L.N. Serkovic, “Adsorption of EP-PTCDI on Si(111) 7x7 surfaces”, Fourth Latin American Symposium on Scanning Probe Microscopy, Mar del Plata, Argentina, 2 – 4 de Mayo de 2007.
- [13] H. Ascolani, J. Martínez-Blanco, J.E. Gayone, E.A. Sánchez, P. Segovia, and E. G. Michel, STM investigation on the normal and CDW phases of Sn/Cu(100), Fourth Latin American Symposium on Scanning Probe Microscopy, Mar del Plata, Argentina, 2 - 4 de Mayo de 2007.
- [14] E.A. Sánchez, V.A. Esaulov, J.E. Gayone, O. Grizzi and L.N. Serkovic, Adsorción de Moléculas de EP-PTCDI en Superficies de Si(111) y Ag(111)”, VII Encuentro CAB sobre Superficies y Materiales Nanoestructurados, San Carlos de Bariloche, Argentina, 10 – 12 de Mayo de 2007.
- [15] L. M. Rodríguez, J. E. Gayone, E. A. Sánchez, O. Grizzi B. Blum, R. C. Salvarezza, “Estudio de monocapas autoensambladas mediante espectroscopía de iones”, VII Encuentro CAB sobre Superficies y Materiales Nanoestructurados, San Carlos de Bariloche, Argentina, 10 – 12 de Mayo de 2007.
- [16] P.G. Lustemberg y M.L. Martiarena, “Estudio via DFT de la ligadura azufre metal en la adsorción de S-Au(111) y simulación de imágenes STM del proceso”, VII Encuentro CAB sobre Superficies y Materiales Nanoestructurados, San Carlos de Bariloche, Argentina, 10 – 12 de Mayo de 2007.
- [17] E.A. Sánchez, V.A. Esaulov, J.E. Gayone, O. Grizzi, and L.N. Serkovic, “Adsorption of EP-PTCDI on Si(111) 7x7 surfaces”, Elementary Reactive Processes at surfaces, Donostia – San Sebastián, España, Agosto 30 – Septiembre 1 de 2007.
- [18] J.E. Gayone, L.M. Rodríguez, E.A. Sánchez, O. Grizzi, B. Blum, R.C. Salvarezza, C. Luang. Xi, and W.M. Lau, “Direct recoil spectroscopy of alkanethiol covered surfaces”, Elementary Reactive Processes at surfaces, Donostia – San Sebastián, España, Agosto 30 – Septiembre 1 de 2007.
- [19] P.G. Lustemberg and M.L. Martiarena, “Study of surface-metal bonding in S/Au(111) by DFT theory” , Elementary Reactive Processes at surfaces, Donostia – San Sebastián, España, Agosto 30 – Septiembre 1 de 2007.
- [20] E.A. Sánchez, V.A. Esaulov, J.E. Gayone, O. Grizzi and L.N. Serkovic, “Adsorción de EP-PTCDI en Superficies de Si(111) y Ag(111)”, III Encuentro de

- Física y Química de Superficies, Bahía Blanca, Buenos Aires, 29 de Noviembre – 1 de Diciembre de 2007.
- [21] L.M. Rodríguez, J.E. Gayone, E.A. Sánchez, O. Grizzi, B. Blum, R.C. Salvarezza, “Estudio del crecimiento de películas de alcanotioles en superficies metálicas y semiconductoras”, III Encuentro de Física y Química de Superficies, Bahía Blanca, Buenos Aires, 29 de Noviembre – 1 de Diciembre de 2007.
- [22] P.G. Lustemberg, M.L. Martiarena, A. Martínez y H.F. Busnengo, “Estudio del proceso de adsorción de H-SCH<sub>3</sub> y H-SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> a bajo recubrimiento sobre Au(111)”, III Encuentro de Física y Química de Superficies, Bahía Blanca, Buenos Aires, 29 de Noviembre – 1 de Diciembre de 2007.
- [23] P. G. Lustemberg, M. L. Martiarena, C. Vericat, G. Benitez, M. E. Vela y R. C. Salvarezza, “Formación espontánea de multicapas de azufre en Au(111): se adsorbe azufre o sulfuro de oro?”, III Encuentro de Física y Química de Superficies, Bahía Blanca, Buenos Aires, 29 de Noviembre – 1 de Diciembre de 2007.
- [24] L.N. Serkovic, J.E. Gayone, E.A. Sánchez, O. Grizzi, H. Hamoudi, C. Dablemont, V.A. Esaulov, L. Pasquali, B. Doyle y S. Nannarone, “Autoensamblado y estabilidad térmica de películas delgadas de EP-PTCDI en superficies de Si(111) y Ag(111)”, VIII Encuentro CNEA de “Superficies y materiales nanoestructurados 2008, S.C. de Bariloche, Argentina, 15-17 de Mayo, 2008
- [25] P. G. Lustemberg, C. Vericat, G. A. Benitez, M.E. Vela, N. Tognalli, A. Fainstein, M. L. Martiarena y R. C. Salvarezza, “Oro en solución de sulfuros: ¿formación de una fase AuS o adsorción de polisulfuros?”, VIII Encuentro CNEA de “Superficies y materiales nanoestructurados 2008, S.C. de Bariloche, Argentina, 15-17 de Mayo, 2008.
- [26] P. G. Lustemberg, P. N. Abufager, M. L. Martiarena, C. Crespos, A. E. Martínez y H. F. Busnengo, “Estudio de la adsorción disociativa de compuestos con azufre en Au(111) y Cu(111)”, VIII Encuentro CNEA de “Superficies y materiales nanoestructurados 2008, S.C. de Bariloche, Argentina, 15-17 de Mayo, 2008.
- [27] Grizzi, Oscar, “Crecimiento y Estabilidad Térmica de Películas Orgánicas Delgadas en Superficies”, VIII Encuentro CNEA de “Superficies y materiales nanoestructurados 2008, S.C. de Bariloche, Argentina, 15-17 de Mayo, 2008.
- [28] Lustemberg, Pablo, “Estudio del proceso de adsorción de tioles de cadena corta sobre Au(111)”, VIII Encuentro CNEA de “Superficies y materiales nanoestructurados 2008, S.C. de Bariloche, Argentina, 15-17 de Mayo, 2008.
- [29] G. Benitez, B. Blum, R.C. Salvarezza, L.M. Rodríguez, J.E. Gayone, E.A. Sánchez and O. Grizzi, “Comparisson of liquid and gas-phase alkanethiol adsorption on GaAs”, 25th european Conference on Surface Science, Liverpool, England, July 27 – August 1, 2008.
- [30] J. E. Gayone, C. Dablemont, L. Pasquali, L.N. Serkovic Loli, B. Doyle, S. Nannarone, H. Hamoudi, V.A. Esaulov, O. Grizzi, E.A. Sánchez, “Growth of EP-PTCDI films on Ag(111) studied by STM, UPS, XPS and NEXAFS”, 11th European Conference on Organized Films, Potsdam, Germany, July 9 - 11, 2008.
- [31] L.N. Serkovic, J.E. Gayone, E.A. Sánchez, O. Grizzi, H. Hamoudi, C. Dablemont, V.A. Esaulov, L. Pasquali, B. Doyle y S. Nannarone, “STM study of EP-PTCDI self assembly on silicon and Ag”, Informal meeting on Self Assembled Molecules, Université Paris Sud, Orsay, France, Friday 27th June 2008.
- [32] L.M. Rodríguez, J.E. Gayone, E.A. Sánchez, O. Grizzi “Alkanethiol self assembly on gold and silver: time of flight recoil spectroscopy study”, Informal meeting on Self Assembled Molecules, Université Paris Sud, Orsay, France, Friday 27th June 2008.

- [33] H.L. Álvarez Soria, y M.L. Martiarena, “Estudio comparativo de la adsorción de los calcogenuros sobre Ag(111)”, IX Encuentro CNEA de “Superficies y Materiales Nanoestructurados, S.C. de Bariloche, Argentina, 28-30 de Abril, 2009.
- [34] P.G. Lustemberg, P.N. Abufager, M.L. Martiarena, A.E. Martínez y H.F. Busnengo, “Estudio del mecanismo del canal de H en la disociación de H<sub>2</sub>S/Au(111)”, IX Encuentro CNEA de “Superficies y Materiales Nanoestructurados, S.C. de Bariloche, Argentina, 28-30 de Abril, 2009.
- [35] L. M. Rodríguez, J. E. Gayone, E. A. Sánchez, O. Grizzi M. A. Daza Millone, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, H. Hamoudi, and V.A. Esaulov, “Estudio de la adsorción de alcanoditioles en superficies de Au(111)”, IX Encuentro CNEA de “Superficies y Materiales Nanoestructurados, S.C. de Bariloche, Argentina, 28-30 de Abril, 2009.
- [36] A. Rubert, G. Benitez, B. Blum, R.C. Salvarezza, L.J. Salazar, L.M. Rodriguez, E.J. Gayone, E. Sánchez, O. Grizzi, “Estudio mediante XPS y TOF-DRS de la estabilidad de monocapas de alcanotioles autoensambladas sobre GaAs e InP desde fase vapor y en solución. Efecto de la Temperatura”, IX Encuentro CNEA de “Superficies y Materiales Nanoestructurados, S.C. de Bariloche, Argentina, 28-30 de Abril, 2009.
- [37] J.D. Fuhr, J.E. Gayone, J. Martinez-Blanco, E.G. Michel y H.Ascolani, “Estudio teórico experimental de las propiedades estructurales y electrónicas de la fase (3V2xV2)R45°-Sn/Cu(100)”, IX Encuentro CNEA de “Superficies y Materiales Nanoestructurados, S.C. de Bariloche, Argentina, 28-30 de Abril, 2009.
- [38] L.N. Serkovic, J.E. Gayone, M.L. Martiarena, E.A. Sánchez, O. Grizzi, H. Hamoudi, C. Dablemont, V.A. Esaulov, L. Pasquali, B. Doyle, S. Nannarone., “Estudio de la formación de películas delgadas de EP-PTCDI crecidas sobre Ag(111)”, IX Encuentro CNEA de “Superficies y Materiales Nanoestructurados, S.C. de Bariloche, Argentina, 28-30 de Abril, 2009.
- [39] J.E. Gayone, J.D. Fuhr, O. Grizzi, E.A. Sánchez y H. Ascolani, “Estudio de la transición de fase en la superficie Sn/Cu(100) mediante microscopía de efecto túnel, espectroscopía de iones y cálculos de funcional densidad.”, IX Encuentro CNEA de “Superficies y Materiales Nanoestructurados, S.C. de Bariloche, Argentina, 28-30 de Abril, 2009.

## **Libros**

- [40] Guillermo Zampieri, Esteban A. Sanchez, Monica Guraya, Maria C. Asensio And Hugo Ascolani, Guest Editors, “Proceedings of the 13th International Conference on Solid Films and Surfaces - ICSFS 13”, Guillermo Zampieri, Esteban A. Sanchez, Monica Guraya, Maria C. Asensio and Hugo Ascolani, Guest Editors, Applied Surface Science, Volume 254, Issue 1, p 1-424, Elsevier B.V., Amsterdam - Boston – London – New York – Oxford – Paris – Philadelphia – San Diego – St. Louis – Tokyo, 2008.

## **Formación de Recursos Humanos** (becarios, pasantes, tesistas)

- Pablo Lustemberg, Becario Doctoral del Conicet, I.B. UNCuyo. Directora: M.L. Martiarena
- Luis Miguel Rodríguez, Becario Doctoral del Conicet, I.B. UNCuyo. Director: J.E. Gayone

- Laura Natalia Serkovic Loli, Becaria Doctoral del Conicet, I.B. UNCuyo. Director: E.A. Sánchez
- María Antonieta Daza Millone, Becaria de Iniciación del Conicet, INIFTA-UNLP, pasantía en nuestro laboratorio durante el mes de Febrero de 2008.
- Hicham Hamoudi, Becario Argelino - Francés, pasantía desde 13 de Abril hasta el 8 de Junio de 2008 en nuestro laboratorio dentro del marco del proyecto MinCyT-ECOS N° A07E01.
- Lin Chen, Becario Chino - Francés, pasantía desde 2 de Mayo hasta el 30 de Mayo de 2009 en nuestro laboratorio dentro del marco del proyecto MinCyT-ECOS N° A07E01.

## **Resultados**

a) **Adsorción de Tioles en superficies metálicas:** En el presente proyecto se continuó con el estudio del crecimiento de películas de alcanotioles ( $\text{SH}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{CH}_3 = \text{Cn}$ ) en superficies de Ag(111) y Au(111) en condiciones de ultra alto vacío. Una parte importante de los estudios se realizaron mediante técnicas de espectroscopía de iones con detección por tiempo de vuelo. Se observó que el crecimiento de la primer monocapa de alcanotioles (C3, C6 y C12) en superficies de Au(111) y Ag(111) en fase vapor es un proceso complejo que involucra distintas fases intermedias antes obtener la fase más densa o fase auto-ensamblada (SAM) [1, 15, 18, 32]. Se observó que al aumentar el largo de la cadena el coeficiente de pegado (*sticking*) inicial aumenta fuertemente lo cual está parcialmente relacionado con que tioles de cadena más larga tienen estados precursores que aumentan la probabilidad de quemisorción. Se realizó además el estudio sistemático del proceso de desorción térmica desde distintos recubrimientos iniciales de C12 para la superficie Ag(111). Se determinó que la energía de desorción aumenta con el recubrimiento y que la fase SAM es estable hasta una temperatura de 420 K.

Se observó un aumento importante en la rugosidad de la superficie de Ag posterior a la desorción de los alcanotioles [1].

Por otro lado se estudió el efecto de entrelazado de ligaduras de hidrógeno por efecto del bombardeo de películas auto-ensambladas con protones hipertérmicos [3, 7]. Se observó que se pueden formar *clusters* de alcanotioles entrelazados usando energía de los protones en el rango de algunos pocos eVs y con fluencias del orden de  $10^{15}$  protones  $\text{cm}^{-2}$ . El tamaño típico de los *clusters* resulta  $\sim 5$  nm.

También iniciamos el estudio del crecimiento y de la estabilidad térmica de ditioles auto-ensamblados en superficies de Au(111) [9]. Se realizó un estudio comparativo de la adsorción de butanoditiol (BDT), hexanoditiol (HDT) y nonanoditiol (END) sobre Au (111) a partir de soluciones de etanol y n-hexano. Los resultados indican que se puede obtener una fase con moléculas paradas de ditioles y que la cantidad de la fase precursora con moléculas acostadas disminuye de la BDT a la END, con independencia del solvente y de las condiciones de auto-ensamblado. Se observa buen ordenamiento de las cadenas de hidrocarburos para HDT y END cuando el sistema está preparado en n-hexano desgasificado con todas las operaciones llevadas a cabo en la oscuridad. Para HDT, y en menor medida para END, preparados en etanol en presencia de oxígeno se forman puentes disulfuro en los grupos terminales SH libres, y no se encontraron pruebas de formación de multicapas. Tampoco se observaron disulfuros con BDT que sólo forma la fase de acostada.

Esta línea de investigación se realiza en colaboración con R.C. Salvarezza y B. Blum del INIFTA- La Plata, V. Esaulov del LCAM-Orsay Universidad de Paris Sur-

Francia, y W.M. Lau de la Universidad de Western Ontario-Canadá. Los resultados forman parte de la tesis doctoral de L.M. Rodríguez.

**b) Adsorción de tioles en superficies semiconductoras:** Se comparó el crecimiento a temperatura ambiente y la estabilidad térmica de películas de moléculas de hexanotiol (C6) en GaAs(110) con el caso de la superficie Au(111) utilizando técnicas de espectroscopia de iones. Contrariamente a lo que se observa en las superficies metálicas, en GaAs(110) el crecimiento de una monocapa de hexanotiol se produce sin fases intermedias, obteniéndose una fase densa a dosis muy bajas [1, 2, 21, 27, 29, 36]. El film de C6 obtenido en la superficie GaAs(110) presenta un pico de desorción a 325 K en donde una fracción significativa de las moléculas se desorben. Aumentando la temperatura por encima de 500 K resulta en la ruptura del enlace C-S, y en la superficie sólo se observa S remanente.

Esta línea de investigación se realiza en colaboración con R.C. Salvarezza y B. Blum del INIFTA- La Plata, con W.M. Lau de la Universidad de Western Ontario-Canadá , y los resultados forman parte de la tesis doctoral de L.M. Rodríguez.

**c) Adsorción de moléculas derivadas de perilenos en semiconductores y metales:** Se estudió el crecimiento de películas de EP-PTCDI (N,N'-bis(1-ethylpropyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxidiimide) en Si(111) y Ag(111) mediante espectroscopía de iones, fotoemisión de electrones de la banda de valencia (UPS) y microscopía STM y AFM [8, 12, 14, 17, 20]. Las imágenes de STM obtenidas indican que las moléculas se adsorben en Si en forma aisladas mientras que para Ag, éstas forman una monocapa auto ensamblada completa. En este último caso, para recubrimientos menores a una monocapa, el proceso de auto-ensamblado se inicia en los escalones, en donde se observan islas de moléculas ordenadas. Aumentando el recubrimiento hasta 3 ML las sucesivas capas siguen manteniendo el orden cristalino [8]. La estructura electrónica asociada con los distintos estadios de adsorción se estudió mediante UPS. Para recubrimientos de más de 10 monocapas (multicapa) los espectros medidos presentan una fuerte atenuación en la intensidad de fotoemisión asociada al nivel de Fermi, indicando formación de un gap. Finalmente se estudió la cinética de adsorción y los procesos de desorción térmica mediante espectroscopía de iones. Se observó que la formación de la primera monocapa se produce sin cambios significativos en el coeficiente de *sticking* y que la multicapa de EP-PTCDI es estable hasta una temperatura de 150°C, en donde se produce una rápida desorción de la multicapa, quedando en la superficie las moléculas de la interfase. Por encima de 450°C, las moléculas adsorbidas se descomponen quedando en la superficie C e H [8, 31]. Estos resultados están siendo complementados con mediciones realizadas en la línea BEAR del sincrotrón de Trieste-Italia [24, 30, 38].

Esta línea de investigación se realiza en colaboración con V. Esaulov de la Universidad de Paris Sud de Orsay-Francia, con S. Nannarone y L. Pascuali de la Universidad de Módena –Italia; y los resultados forman parte de la tesis doctoral de Laura Serkovic.

**d) Estudio teórico de adsorción de átomos y moléculas en superficies.** Simulaciones de imágenes de STM: En esta línea de investigación se estudiaron las energías de adsorción, las barreras de activación y los caminos de reacción de metanotiol (HS-CH<sub>3</sub>) adsorbido en Au(111) para los casos de i) adsorción molecular (o fisisorción) y ii) ruptura de la ligadura S-H que conduce al estado final del tiolato adsorbido y sus dependencias con el recubrimiento y la orientación molecular. La teoría

funcional de la densidad (DFT) fue utilizada para investigar los caminos de reacción para baja cobertura [5, 10, 11, 22, 28, 33]. Se encontró que el estado molecularmente adsorbido se ubica con el átomo de S en un sitio *top* con una energía aproximada de -0.38 eV. El proceso de adsorción molecular es no activado. El proceso de la disociación H-SCH<sub>3</sub> es menos favorable energéticamente y llega a ser levemente exotérmico solamente cuando se considera la relajación de la superficie con una energía aproximada de -0.2 eV. Todos los caminos de reacción estudiados presentan una barrera importante, con una energía de activación mínima de 0.5 eV (0.4 eV si se considera la relajación). La alta barrera obtenida explica la ausencia completa de la disociación reactiva del metanotiol encontrada en experimentos recientes. Estos resultados forman parte del trabajo de tesis doctoral de Pablo Lustemberg.

También se estudió en colaboración con el grupo de Físico Química de Superficies del INIFTA-La Plata la formación espontánea de fases de alto cubrimiento de S por inmersión de Au(111) en solución acuosa de Na<sub>2</sub>S a temperatura ambiente [4, 23, 25, 35]. Los resultados experimentales de microscopía STM se compararon con los calculados por métodos DFT mostrando un muy buen acuerdo [16, 19]. El modelo propuesto incluye sólo una pequeña reordenación de la capa superior de Au y la coexistencia de átomos de S monoméricos y poliméricos. Por lo tanto, la fase de la alta cobertura de S debería ser descripta como una mezcla de azufres quimisorbidos en lugar de una fase extendida 2D de AuS.

En colaboración con el grupo de A.E. Martínez y H.F. Busnengo del IFIR- Rosario se estudiaron los caminos de reacción de H<sub>2</sub>S adsorbido en Au(111) y Cu(111) [6, 26]. En ambas superficies se encontró un estado molecular débilmente ligado con átomos de S en sitios *top*. El proceso de disociación es endotérmico en Au(111) y todos los caminos de reacción presentan una alta barrera de energía de activación lo que explica la baja probabilidad de disociación. Esto cambia para el caso de Cu(111) donde se observa una barrera de activación más pequeña.

También se estudió las propiedades estructurales y electrónicas de la fase (3√2x√2)R45°, que aparece cuando se depositan 0,5 monocapas de Sn sobre Cu(100) [13, 37, 39]. Realizamos este estudio mediante una combinación de microscopía STM y cálculos de primeros principios (DFT). Tanto los cálculos como los experimentos confirman como estructura para esta fase, la aleación de superficie con el agregado de líneas de vacancias propuesta por K. Pussi et al. [Surf. Science 549, 24 (2004)]. Los resultados de energía total indican que la creación de vacancias de Cu en la última capa de la superficie produce una reducción significativa de la energía total. Por otro lado, la estructura electrónica calculada permitió reproducir tanto las imágenes de STM como la estructura de bandas observada experimentalmente.

e) **Desarrollo de partes experimentales:** se iniciaron mejoras al sistema experimental actual consistentes en completar la protección para la óptica de LEED, se realizó la actualización del software de adquisición para el nuevo analizador de electrones con una tarjeta de adquisición donada por el grupo de Física de Superficies de V.A. Esaulov en el entorno del LabView. Se iniciaron también los diseños para un nuevo posicionador del cañón monocromático de electrones de baja energía necesario para implementar la técnica HREELS (High Resolution Electrón Energy Loss Spectroscopy)