

University of Groningen

Constructing low-dimensional molecular networks on metal surfaces

Pham, Tuan Anh

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2016

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Pham, T. A. (2016). *Constructing low-dimensional molecular networks on metal surfaces*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. University of Groningen.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

De continue vooruitgang in de nanowetenschappen heeft invloed op de materiaalwetenschappen en creëert daarom nieuwe mogelijkheden voor de ontwikkeling van nieuwe functionele materialen. De creatie van laag-dimensionale moleculaire structuren bevestigd op oppervlakken is een veelbelovend alternatief voor de gebruikelijke ‘top-down’ technieken die gebruikt worden voor het design en de fabricatie van toekomstige elektronische apparaten. In deze thesis worden verschillende laag-dimensionale moleculaire netwerken op verschillende metalen oppervlakken beschreven. De structurele formatie van deze moleculaire structuren is in detail bestudeerd met een combinatie van ‘scanning tunneling microscopy’ (STM), ‘X-ray photoelectrospectroscopy’ (XPS) en ‘low-energy electron diffraction’ (LEED) samen met ‘density functional theory’ (DFT) berekeningen. De thesis bevat twee hoofdonderwerpen. Het eerste onderwerp focust zich op de constructie van zelf geassembleerde structuren van organische moleculen op metalen oppervlakken. Hierbij wordt er gebruik gemaakt van verschillende interacties waaronder van der Waals interacties, halogeenbindingen en coördinatiebindingen (**hoofdstuk 4, 5 en 6** respectievelijk). Het tweede onderwerp houdt zich bezig met de fabricatie van covalent gebonden moleculaire netwerken op metalen oppervlakken waarbij er gebruik wordt gemaakt van de Ullman koppeling (**hoofdstuk 7**) en van beschermende groepen (**hoofdstuk 8**). De volgende uitgebreide samenvatting bevat de bevindingen die zijn gedaan.

Het is bekend dat de formatie van 2D supramoleculaire netwerken op metalen oppervlakken sterk afhangt van zowel de gekozen bouwsteen als van het onderliggende substraat. In **hoofdstuk 4**, is de invloed van de delicate interacties tussen de moleculen en tussen de moleculen en het substraat op de structurele formatie van de 2D patronen van metaalvrij ‘naphthalocyanine’ (H_2Nc) op Au(111) detail bestudeerd. Tot de depositie van H_2Nc op Au(111) op kamertemperatuur, een ‘close-packed’ 2D supramoleculair netwerk was geobserveerd met STM. We hebben waargenomen dat het geordende 2D netwerk wordt gestabiliseerd door van der Waals

interacties bij de interdigidatie van naftaleeneenheden van de H_2Nc moleculen. Gebaseerd op de combinatie van de informatie verkregen via STM, LEED en XPS metingen, konden we laten zien dat het Au substraat een zwakke maar niet verwaarloosbare invloed heeft op het moleculaire zelf assemblage proces. De dominerende intermoleculaire interactie bleek verantwoordelijk voor de netwerk formatie terwijl het onderliggende substraat de moleculaire oriëntaties bepaalde.

Halogeenbindingen (X-binding) worden recentelijk gezien als een waardevol hulpmiddel voor het modificeren van moleculaire zelf assemblage op metalen oppervlakken omdat de bindingen gericht zijn in vergelijking met andere niet-covalente interacties. Om de halogeenbinding effectief toe te passen bij het ontwerp en de constructie van supramoleculaire netwerken op metalen oppervlakken is het echter van belang dat de rol van de halogeensubstituenten ten opzichte van de structurele formatie van deze moleculaire netwerken goed begrepen wordt. Met dit in ons achterhoofd hebben we de zelf assemblage van twee verschillende gebromineerde pyreenderivaten op Au(111) onderzocht (**hoofdstuk 5**). We hebben voor 1,3,6-8-tetrabromopyreen (Br_4Py) en 2,7-dibromopyreen (Br_2Py) gekozen. Deze twee bromiden hebben vier en twee functionele bromide groepen respectievelijk op verschillende substituent posities. Op basis van de informatie verkregen van STM en LEED metingen, ondersteund door DFT berekeningen, hebben we geconcludeerd dat de 2D zelf assemblage patronen van Br_4Py zijn gestabiliseerd door zowel de X-bindingen als door de Br-H bindingen, terwijl de formatie van de 2D patronen van Br_2Py alleen gedreven wordt door Br-H bindingen. Door het variëren van het aantal bromide substituenten en de posities van deze substituenten is het mogelijk om de intermoleculaire interacties die verantwoordelijk zijn voor de formatie van het netwerk van de pyreenderivaten op Au(111) te veranderen. Daarbij hebben we een tot nu toe niet gerapporteerde viervoudige halogeen interactie op Au(111) ontdekt die afhangt van de keuze van het pyreenderivaat. We verwachten dat onze resultaten significante informatie gaan geven over het gebruik van X-binding in de afstembare constructie van supramoleculaire assemblages op oppervlakken.

Een metaal-ligand coördinatiebinding wordt momenteel beschouwd als een belangrijk hulpmiddel voor de constructie van laag-dimensionale moleculaire netwerken op metalen oppervlakken door de mogelijkheid om zowel de grootte als de geometrie van de moleculaire netwerken te veranderen met de keuze van de organische liganden, de overgangsmetalen en het onderliggende substraat. Bovendien is de coördinatiebinding sterker dan de waterstofbinding en dat geeft mogelijkheden om robuuste moleculaire netwerken op metalen oppervlakken te creëren. Op dit moment, hoewel er al verschillende moleculaire coördinatie netwerken gerapporteerd zijn, is de formatie van deze netwerken op Au oppervlakken (zonder de toevoeging van de atomen van overgangsmetalen) uitzonderlijk en nog onbegrepen. In **hoofdstuk 6** laten we zien dat de 1D coördinatiepolymeren van cyaan-gesubstitueerde porfyrienderivaten kunnen worden verkregen op Au(111) door het oppervlak te temperen (thermal annealing). Het polymeer is gestabiliseerd door een ongewoon drievoudig coördinatiemotief dat gevormd is tussen een ‘Au adatoom’ (geadsorbeerd atoom) en de stikstof atomen van de drie cyaangroepen van de porfyrienderivaten. Deze conclusie wordt gesteund door de formatie van gelijksoortige 1D coördinatiepolymeren met hetzelfde bindingsmotief tijdens een Co depositie op het met porfyriene bedekte Au(111) oppervlak. Interessant genoeg bleken de Au randen een viervoudig coördinatie motief te induceren wat misschien kan leiden tot een rechtstreekse opbouw van 1D polymeren bij het gebruik van vicinale Au oppervlakken. Bovendien is het mogelijk om de dimensie van de moleculaire netwerken van 1D naar 2D te veranderen door het variëren van de positie van de cyaangroepen, bijvoorbeeld met de keuze van cis- of trans-isomeren van de porfyrienderivaten.

De afgelopen jaren is gebleken dat de polymerisatie op oppervlakken gebaseerd op de Ullmann koppeling het meest veelzijdige protocol voor de fabricatie van 1D en 2D covalent gebonden moleculaire netwerken is. De invloed van het onderliggende substraat op het polymerisatieproces op het oppervlak wordt echter nog steeds niet volledig begrepen. In **hoofdstuk 7** hebben we de rol van verschillende onderliggende substraten (Cu(111) en Au(111)) in het polymerisatieproces van 1,3,6-8-tetrabromopyreen (Br₄Py) onderzocht met behulp van STM en XPS metingen en met

DFT berekeningen. We hebben waargenomen dat het gekozen substraat niet alleen een belangrijke rol als katalysator in de debrominatie reactie heeft, maar ook de morfologie van het netwerk bepaalt. We verwachten dat onze resultaten significante informatie geven om het polymerisatieproces op oppervlakken, middels de Ullmann koppeling, beter te begrijpen. Hiermee hopen we meer controle te krijgen over de uitkomst van het polymerisatieproces.

Hoewel het polymerisatieproces op oppervlakken middels de Ullmann koppeling veel voordelen heeft, is de aanwezigheid van halogeenatomen op het oppervlak na de Ullmann reactie een groot nadeel. De halogeenatomen kunnen mogelijk de formatie van ‘long-range’ geordende polymeernetwerken tegengaan. Deze halogeenatomen laten niet altijd los van het oppervlak na het verhitten zonder het net gevormde polymeer te vernielen. Daarom is een ‘schone’ polymerisatie reactie op het oppervlak waarbij geen halogeenatomen vrijkomen tijdens de koppeling gewenst. Met dit in ons achterhoofd hebben we een nieuwe benadering voor polymerisatie reacties op het oppervlak ontwikkeld waarmee we gebruik maken van beschermende groepen (**hoofdstuk 8**). Het grootste voordeel van deze benadering vergeleken met de Ullmann reactie is dat de afgesplitste beschermende groepen door middel van verhitting makkelijk van het oppervlak zijn te verwijderen. Er zijn nu dus geen bijproducten meer die invloed hebben op de formatie van het gewenste polymeernetwerk. In dit werk is de stapsgewijze groei van covalent gebonden polymeernetwerken van bifenylderivaten op Ag(111) bestudeerd met STM en XPS metingen en daarna verder onderzocht met DFT berekeningen. Met het variëren van de temperatuur en de tijd van het verhitten, kunnen de monomeren aan elkaar gelinkt worden zodat ze dimeren, trimeren of één-dimensionale (1D) polymeerketens gaan vormen. Onverwacht werd de aanwezigheid van verschillende covalente bindingsmotieven in de gevormde polymeernetwerken waargenomen. Er wordt verwacht dat de verkregen resultaten uit dit hoofdstuk een nieuw paradigma voor het ontwerp en de constructie van geordende polymeernetwerken op metalen oppervlakken weergeven.