

Candidato: Lorenzo Fabbri

Titolo tesi: **Nanostrutturazione di un sistema molecolare con proprietà di tautomerismo di valenza.**

Relatore: Dr. Matteo Mannini (matteo.mannini@unifi.it)

Correlatore: Dr. Lorenzo Poggini (lorenzo.poggini@unifi.it)

I tautomeri di valenza (VT) sono sistemi molecolari nei quali avviene una transizione elettronica intramolecolare reversibile tra un centro metallico ed un legante, questa transizione causa una variazione delle proprietà molecolari (ad es. ottiche, magnetiche) e può essere indotta da agenti esterni quali la variazione di temperatura, l'irraggiamento o la variazione di pressione.

In questo lavoro di tesi si sono studiate delle strategie di nanostrutturazione di alcuni complessi della famiglia dei Co-catecolati con l'obiettivo di valutare se le loro proprietà VT vengano mantenute inalterate a seguito di questi trattamenti. Questo studio risulta preliminare all'eventuale utilizzo recentemente proposto di questi sistemi molecolari per lo sviluppo di una nuova classe transistor a effetto campo organici (OFET) in cui le proprietà di *switch molecolare* possedute dai sistemi studiati potrebbero essere sfruttate per influenzare le proprietà di trasporto del transistor, dato che le proprietà di polarizzabilità della molecola variano al variare dello stato in cui si trova la molecola stessa.

Durante la prima fase del lavoro di tesi abbiamo studiato la deposizione tramite sublimazione della $[\text{Co}(\text{Phen})(3,5\text{-dtbsq})_2]$, dove Phen=1,10-fenantrolina e dtbsq=diterbutilsemichinonato, un sistema con proprietà di VT già noto in letteratura ma fino ad ora studiato soltanto in fase massiva. Le prove termiche, effettuate avvalendosi di una camera di sublimazione in alto vuoto equipaggiata con una bilancia al quarzo per monitorare la crescita di film molecolari, purtroppo hanno evidenziato che il sistema in esame non può essere depositato tramite questa procedura, mostrando una temperatura di decomposizione minore di quella di sublimazione. Questa osservazione è stata di seguito confermata con misure SQUID effettuate sul residuo del campione rimasto nel crogiuolo dopo i test di sublimazione. Queste misure hanno evidenziato la perdita della proprietà di tautomeria di valenza dopo il riscaldamento del campione.

Il lavoro di tesi è proseguito studiando una seconda molecola, la $[(\text{CoTpa})_2(\text{dhbq})](\text{PF}_6)_3$ dove Tpa= tris(2-piridilmetil)ammina e dhbq=2,5-diidrossi-1,4-benzochinone. Questo secondo sistema con proprietà di VT, è stato depositato tramite *drop casting* su Silicio e sono state effettuate una caratterizzazione chimica superficiale, basata sulla tecnica XPS, ed una caratterizzazione magnetica, tramite magnetometria SQUID. Le analisi di composizione chimica superficiale tramite XPS, hanno evidenziato che la composizione chimica del film depositato risulta invariata rispetto al composto di partenza, che quindi non viene danneggiato nel passaggio in soluzione; inoltre, lo studio XPS effettuato al variare della temperatura del campione ha permesso di evidenziare un comportamento riconducibile ad una transizione dovuta al VT. Questa caratterizzazione, effettuata attraverso l'analisi della regione del $\text{Co}2p$ risulta particolarmente rilevante in prospettiva di preparare campioni ultrasottili non caratterizzabili mediante magnetometria che comunque è stata utilizzata in questo caso specifico per confermare l'effettiva persistenza del fenomeno di VT nei film prodotti per *drop casting*.

Nella fase finale di questo lavoro di tesi si è cercato di valutare l'interazione del tautomero di valenza con il Pentacene, un semi-conduttore organico solitamente utilizzato per la preparazione di OFET. Il Per questo motivo, in collaborazione con il CNR di Bologna, si sono preparati dei multistrati di VT/OSC che sono stati studiati utilizzando le tecniche XPS e SQUID. Questo studio ha messo in evidenza la persistenza del tautomerismo di valenza in film di $[(\text{CoTpa})_2(\text{dhbq})](\text{PF}_6)_3$ depositati tramite *drop casting* e successivamente ricoperti per sublimazione da film di Pentacene. Inoltre si sono evidenziate marcate deviazioni del comportamento del sistema iniziale attribuibili all'interazione tra i due sistemi molecolari. Studi preliminari delle proprietà di trasporto di dispositivi OFETs a base di un eterostruttura di Pentacene e tautomero di valenza, effettuati dal team di ricercatori di Bologna, hanno evidenziato come effettivamente il VT influenzi la mobilità dei portatori di carica nel semiconduttore al variare della temperatura, aprendo quindi notevoli prospettive di sviluppo di questa nuova classe di OFET.