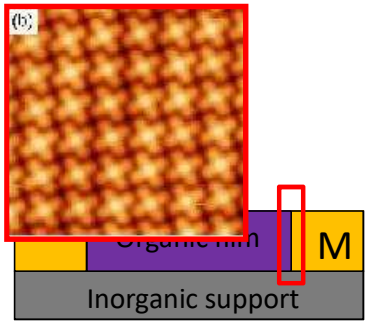
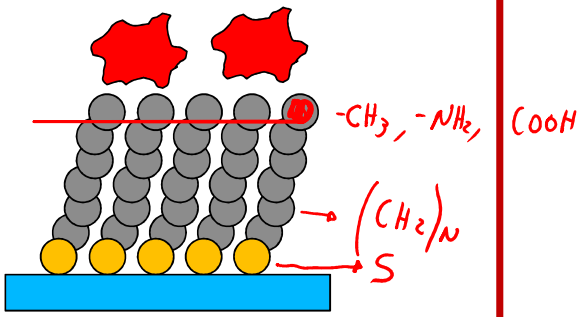
The supramolecular assembly at surfaces

Organic electronics

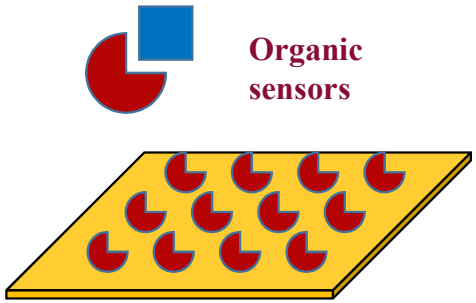


polyacenes/phtalocyanines
thin films

Mimicking bio-related interactions

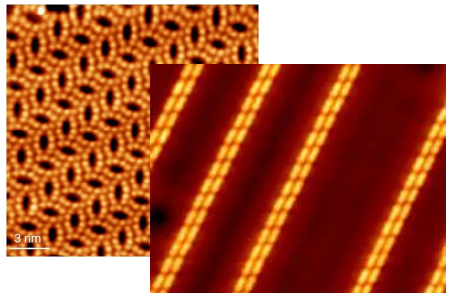


Alkanethiols SAMs
Proteins, porphyrins



nanoscale molecular distribution

Nanoscale electronic devices

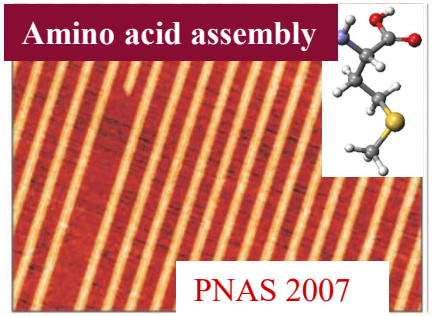


Nano-templates,
single molecule devices

Organic templates at surfaces

Con dei film auto-assemblati di molecole si possono introdurre delle periodicità nuove sulla superficie, se scala nanometrica. I sistemi sosì formati costituiscono dei template per la crescita successiva di altri film molecolari, di cui si può così controllare la morfologia.

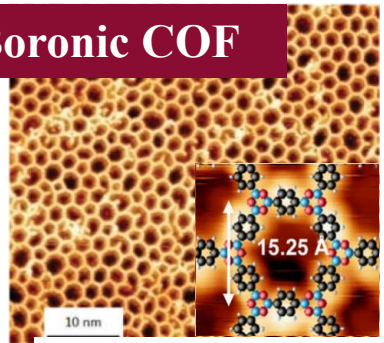
Amino acid assembly



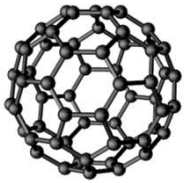
PNAS 2007

Guest-host approach
shape matching

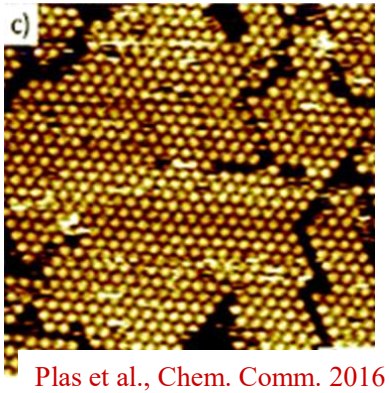
Boronic COF



Clair et al., Chem. Comm. 2014

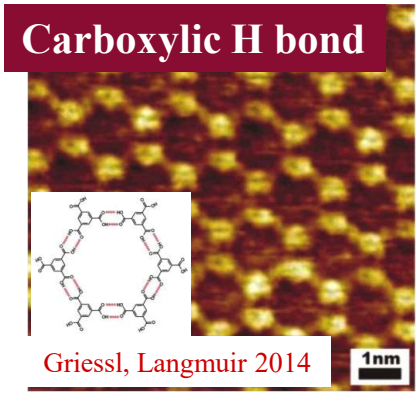


fullerene

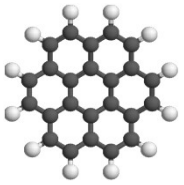


Plas et al., Chem. Comm. 2016

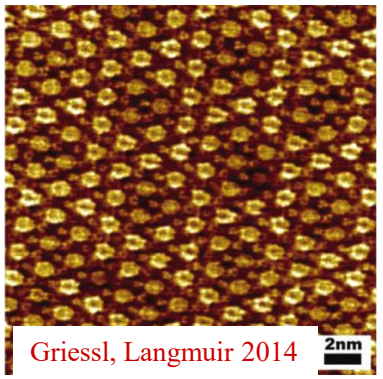
Carboxylic H bond



Griessl, Langmuir 2014

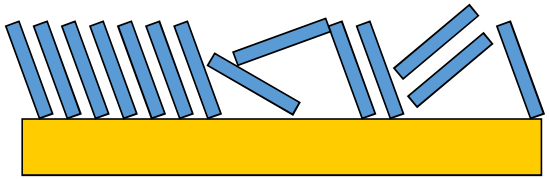


coronene



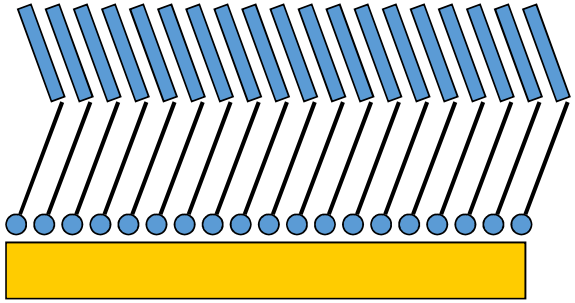
Griessl, Langmuir 2014

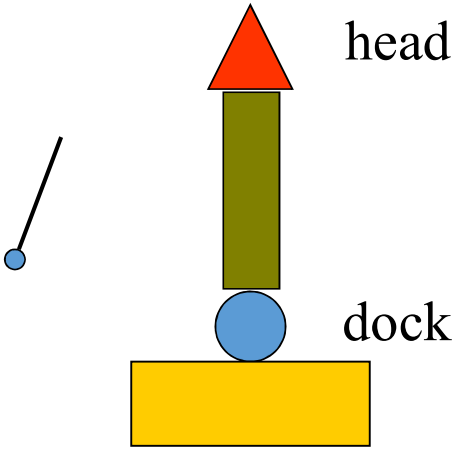
Metal-organic interfaces

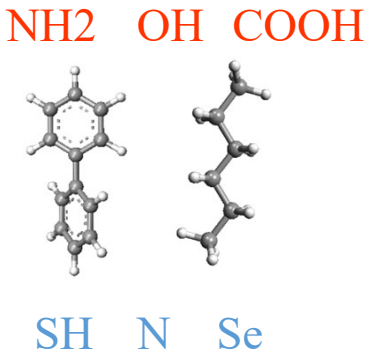


I difetti morfologici di un film organico
Limitano le proprietà di trasporto e la
riproducibilità delle caratteristiche del sistema

Interposizione di un SAM







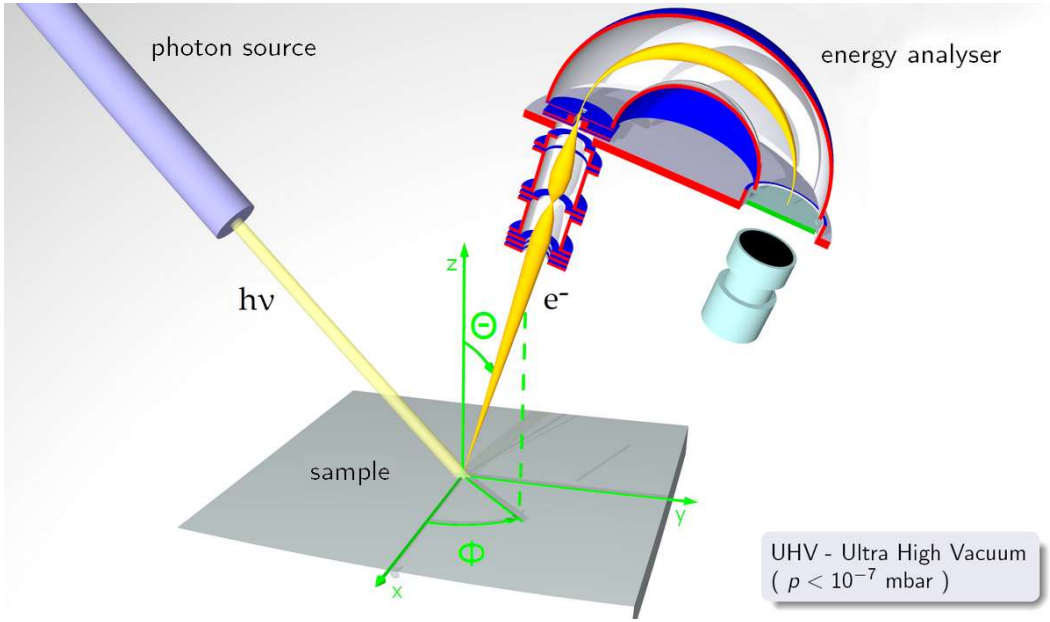
Interfaccia omogenea
Miglioramento delle proprietà di trasporto

I. Kymissis et al. IEEE 2001

Controllo della funzione lavoro
Allineamento dei livelli elettronici

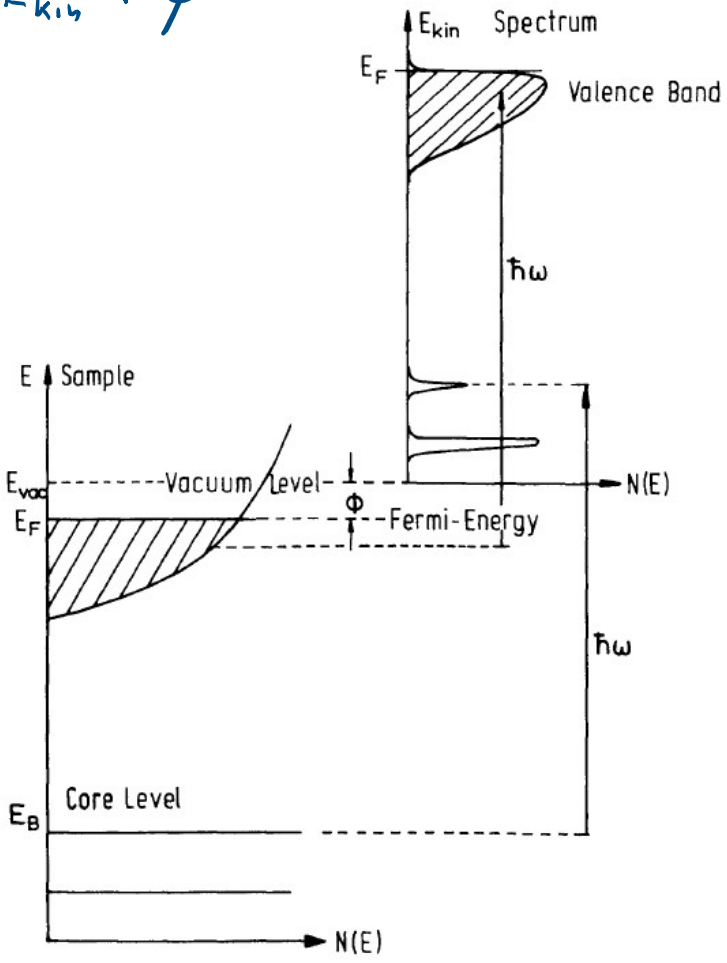
Heimel et al. NanoLetters 2007

XPS

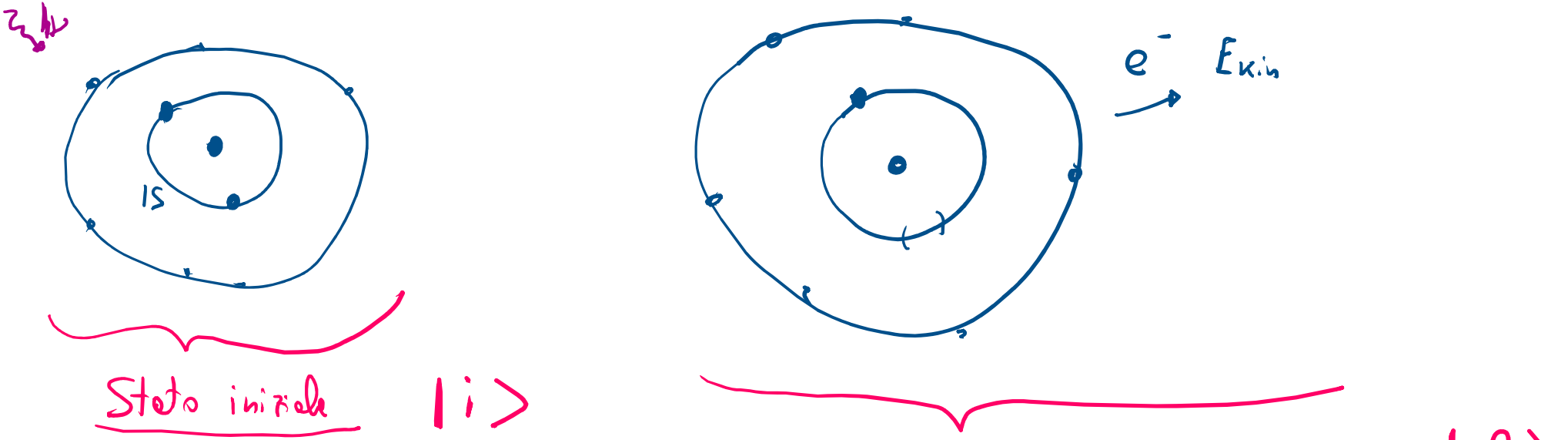


Effetto fotoelettrico:

$h\nu = E_b + E_{kin} + \phi$



La fotoemissione (X-ray Photoemission Spectroscopy) fornisce una descrizione della disposizione degli stati occupati del sistema.



Stato iniziale $|i\rangle$

ione + e^- fotoemesso libero $|f\rangle$

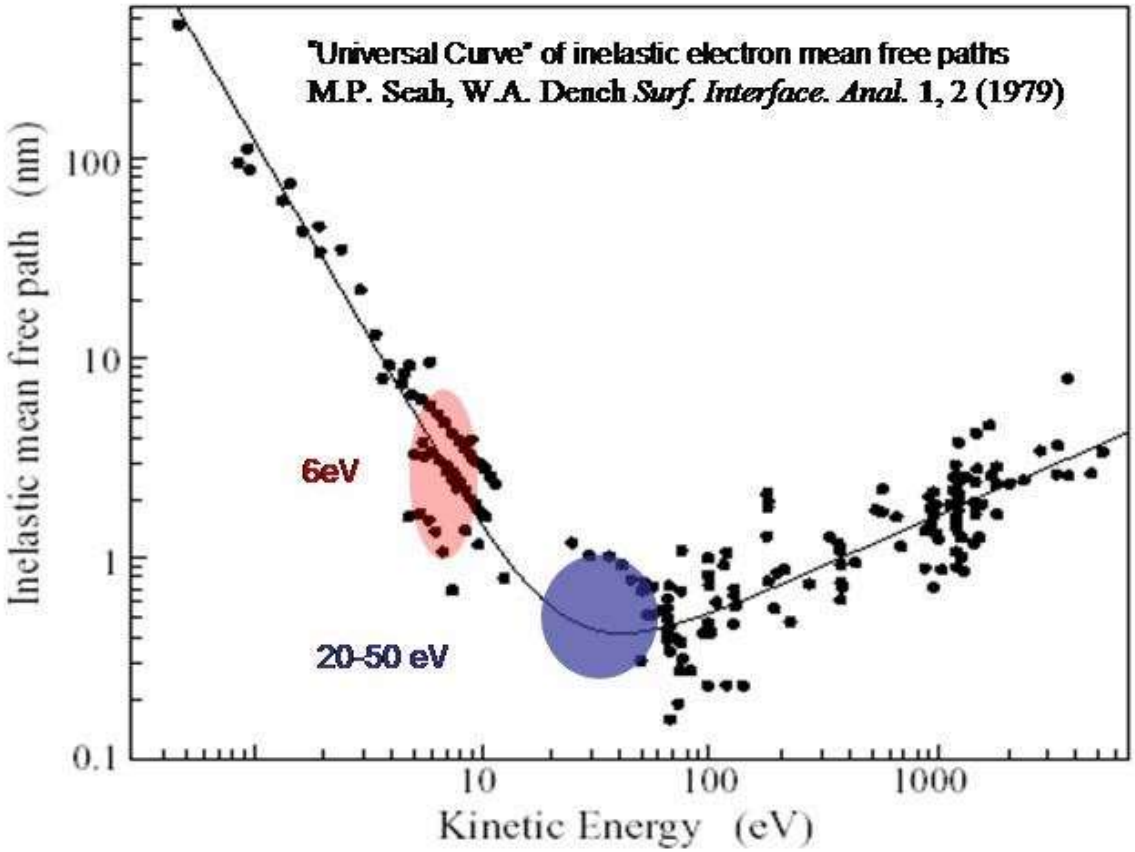
$h\nu$ ha campo elettrico $\parallel \hat{e}$

Regola d'oro di Fermi: la probabilità di aver il processo di fotoemissione:

$$P \propto \left| \langle f | \hat{e} \cdot \vec{r} | i \rangle \right|^2$$

con conservazione dell'energia

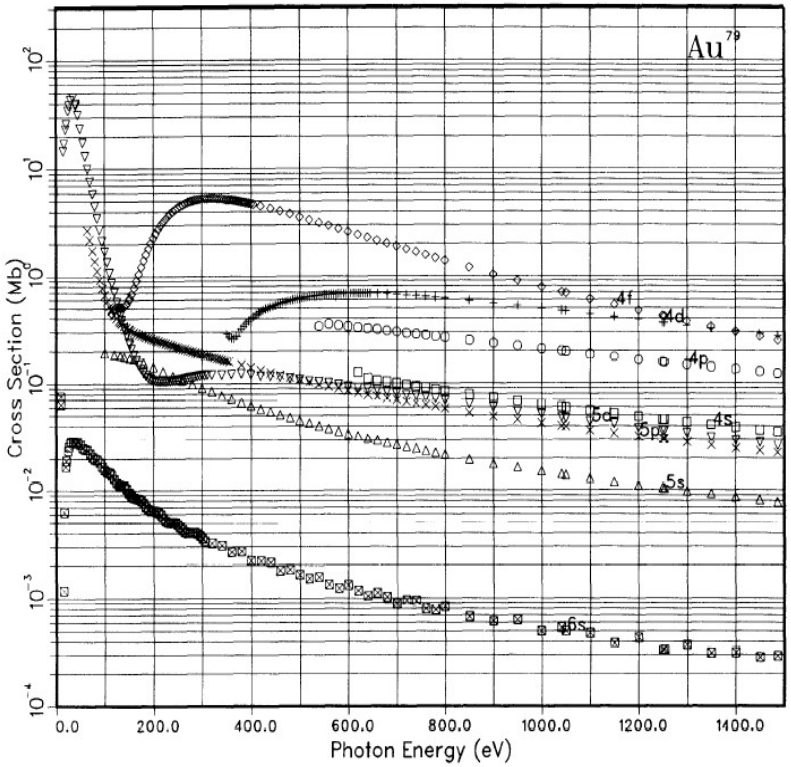
XPS è una tecnica di superficie



Le tecniche electron-out come la fotoemissione sono intrinsecamente surface-sensitive. Il libero cammino medio degli elettroni nei mezzi è limitato e perciò posso rilevare solo elettroni che non hanno perso energia a seguito di urti inelastici se provengono dai primi strati di materiale.

La regola di fermi può essere utilizzata per calcolare la probabilità che il processo di fotoemissione da un certo stato iniziale avvenga. Se calcolo questa probabilità valutando tutti i possibili stati finali, consentiti dalla conservazione dell'energia, che si riferiscono alla ionizzazione di un determinato livello (1s, oppure 2p...), trovo la cross-section totale di fotoemissione per tale livello.
I risultati sono riportati in letteratura. La figura riposta l'esempio per i livelli dell'oro.

ATOMIC DATA AND NUCLEAR DATA TABLES 32, 1–155 (1985)

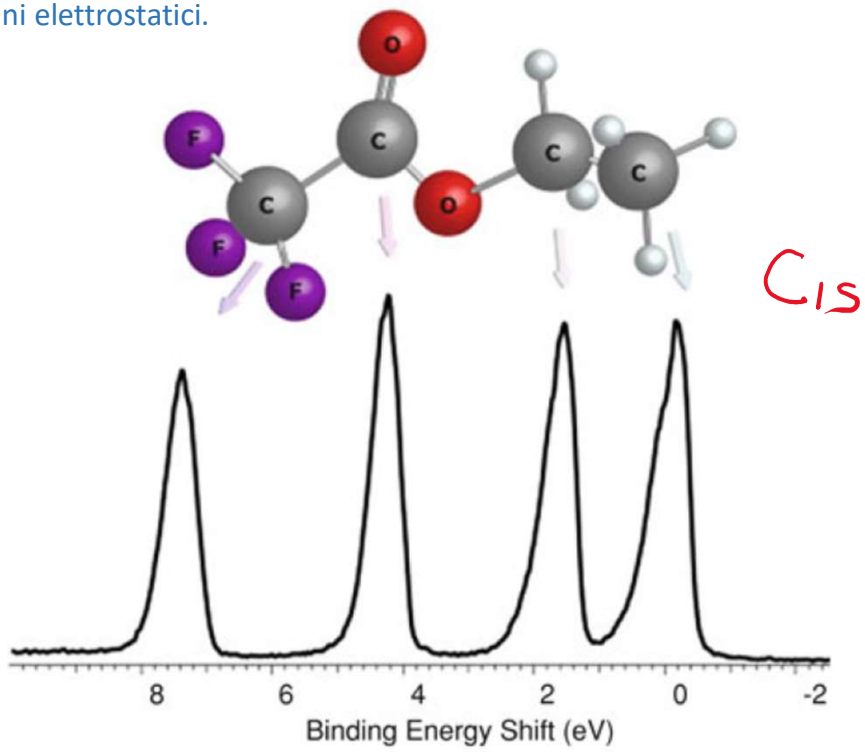


ATOMIC SUBSHELL PHOTOIONIZATION CROSS SECTIONS AND ASYMMETRY PARAMETERS: $1 \leq Z \leq 103$

J. J. YEH and I. LINDAU

Chemical shift

I legami chimici in cui un atomo è coinvolto influenzano sia stato iniziale che stato finale del processo di fotoemissione.
Spesso, ma non sempre, le posizioni relative tra le binding energy possono essere comprese in termini elettrostatici.



C 1s

ethyltrifluoroacetate

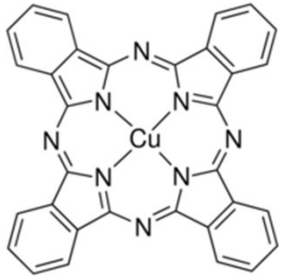
Larghezza intrinseca dei picchi

Lo stato finale che descrive la transizione elettronica e che entra nella regola di Fermi, ha una certa indefinizione nel tempo, in quanto l'atomo ionizzato si trova in una situazione non stabile e tende a riempire la buca lasciata dall'elettrone fotoemesso, attraverso delle transizioni elettroniche interne, con l'emissione di un fotone di fluorescenza o di un elettrone Auger.
L'energia dello stato finale è perciò piuttosto una distribuzione di energie, che segue quello che a volte è chiamato principio di indeterminazione dell'energia:

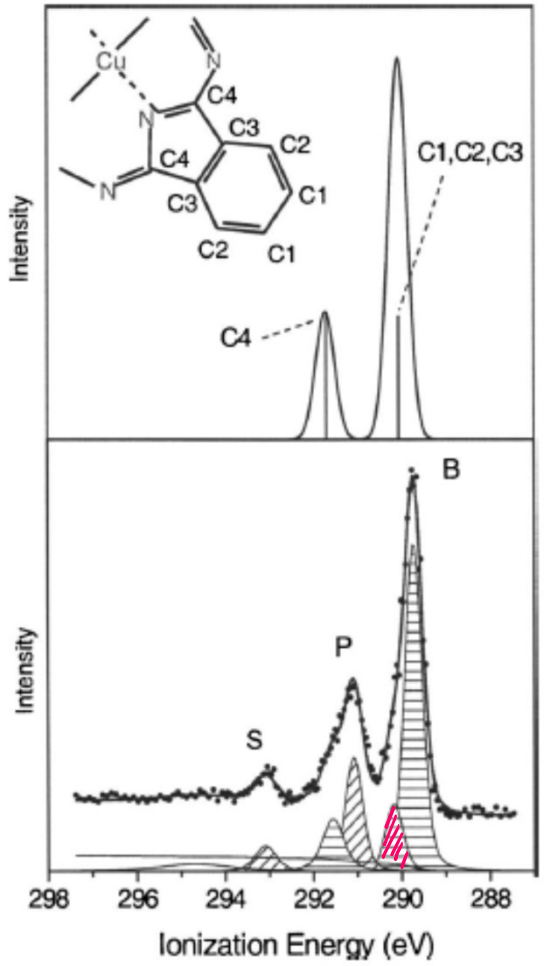
$$\Delta E \cdot \Delta t \leq \frac{\hbar}{2}$$

con Δt, tempo di vita della buca.

Shake-up nelle molecole



CuPc, Copper Phthalocyanine



J. Chem. Phys. **126**, 124709 (2007)

Un picco di shake-up si ha quando l'elettrone fotoemesso cede parte dell'energia ad un elettrone meno legato, e gli fa fare una transizione su un livello non occupato (ad esempio sul LUMO). Di conseguenza, io osservo degli elettroni che vengono fotoemessi con un'energia cinetica minore di quella attesa dalla formula dell'effetto fotoelettrico.

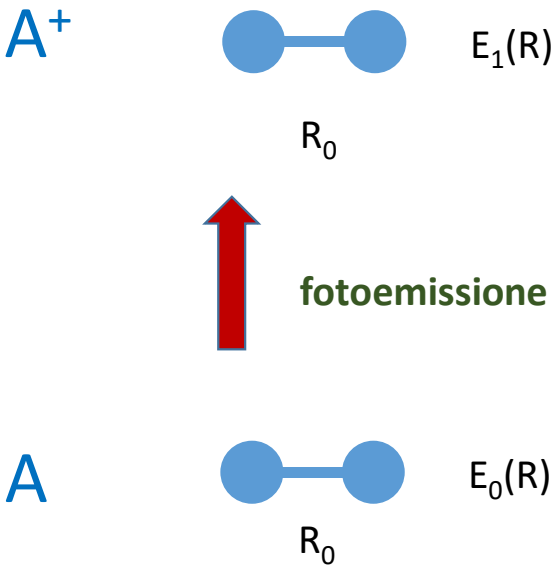
Qui a sx, il picco S è uno shake-up di uno dei due picchi di fotoemissione che sono posizionati in P

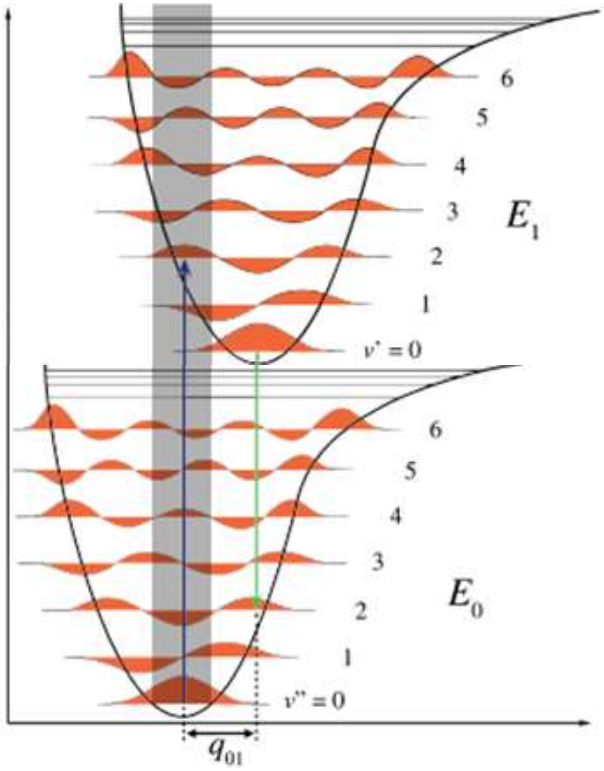
Il picco in rosa è invece un picco vibrazionale riferito a B ..... →

Effetti vibrazionali

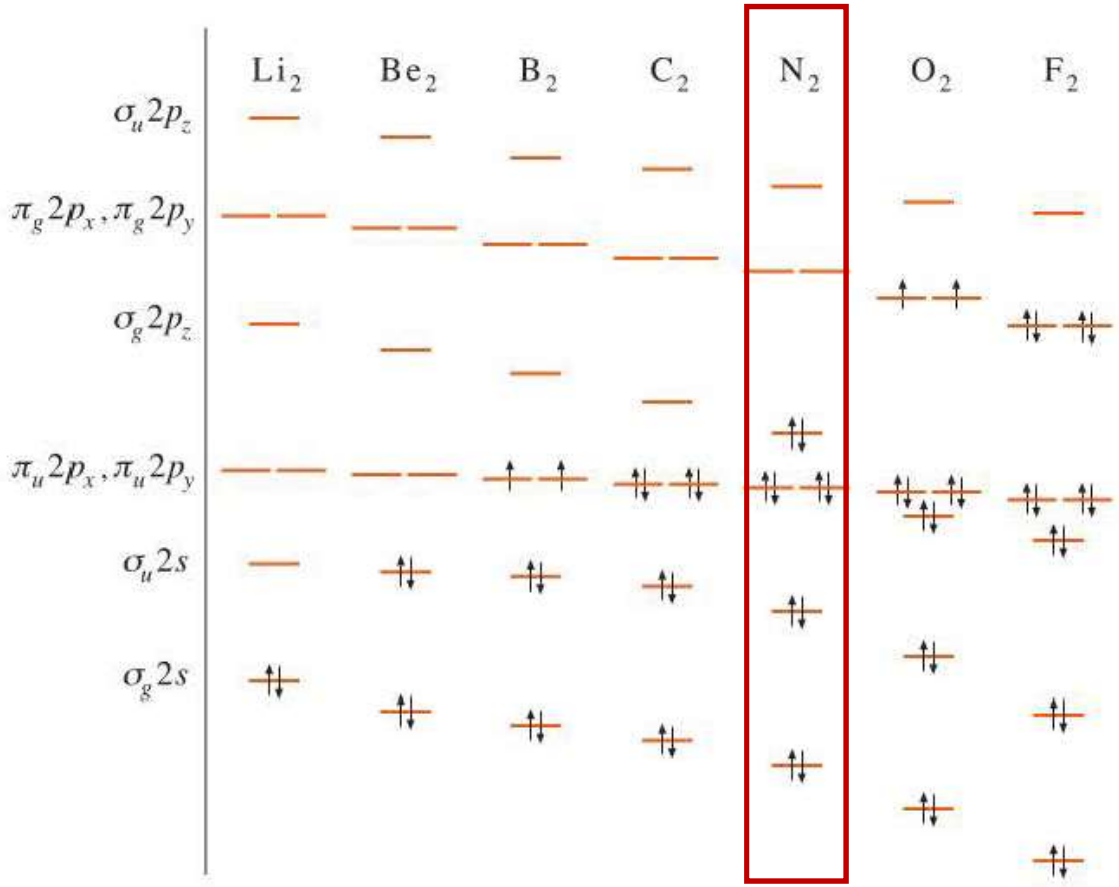
Alcuni fotoelettroni che avrei dovuto misurare in B hanno ceduto parte dell'energia per attivare dei modi vibrazionali della molecola

Il principio di Frank-Condon





Parte dell'energia dell'elettrone fotoemesso viene impiegata per attivare modi vibrazionali v'=1,2,3…



La molecola N_2 ha come orbitali occupati più esterni

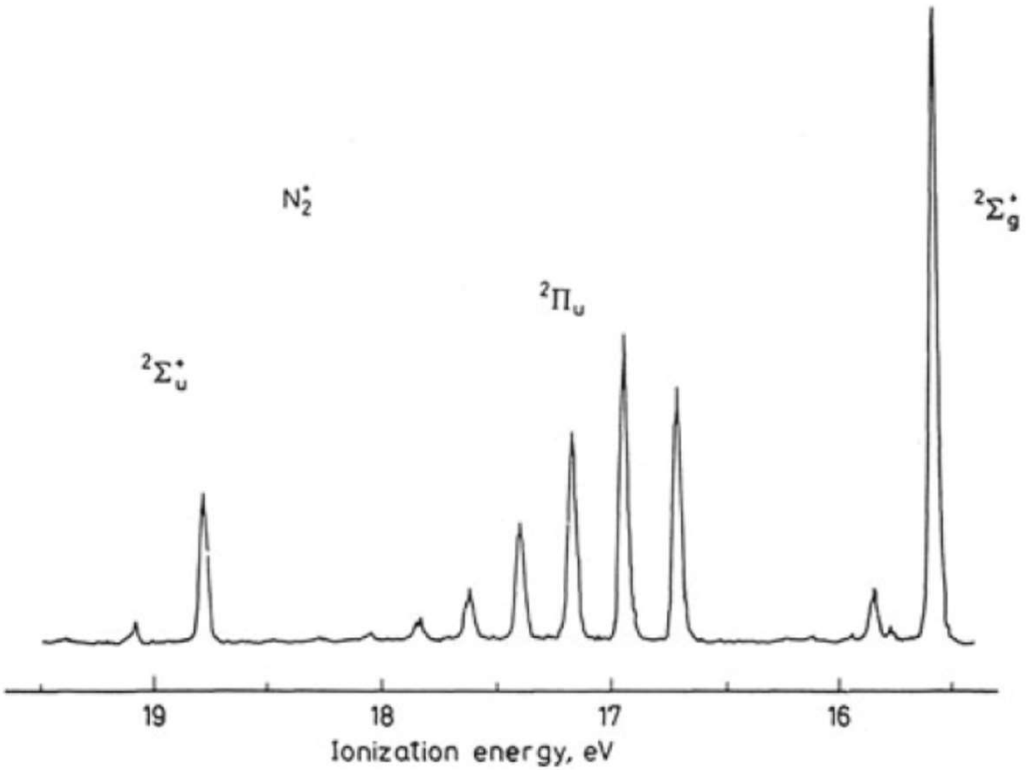
σ

due π degeneri

σ

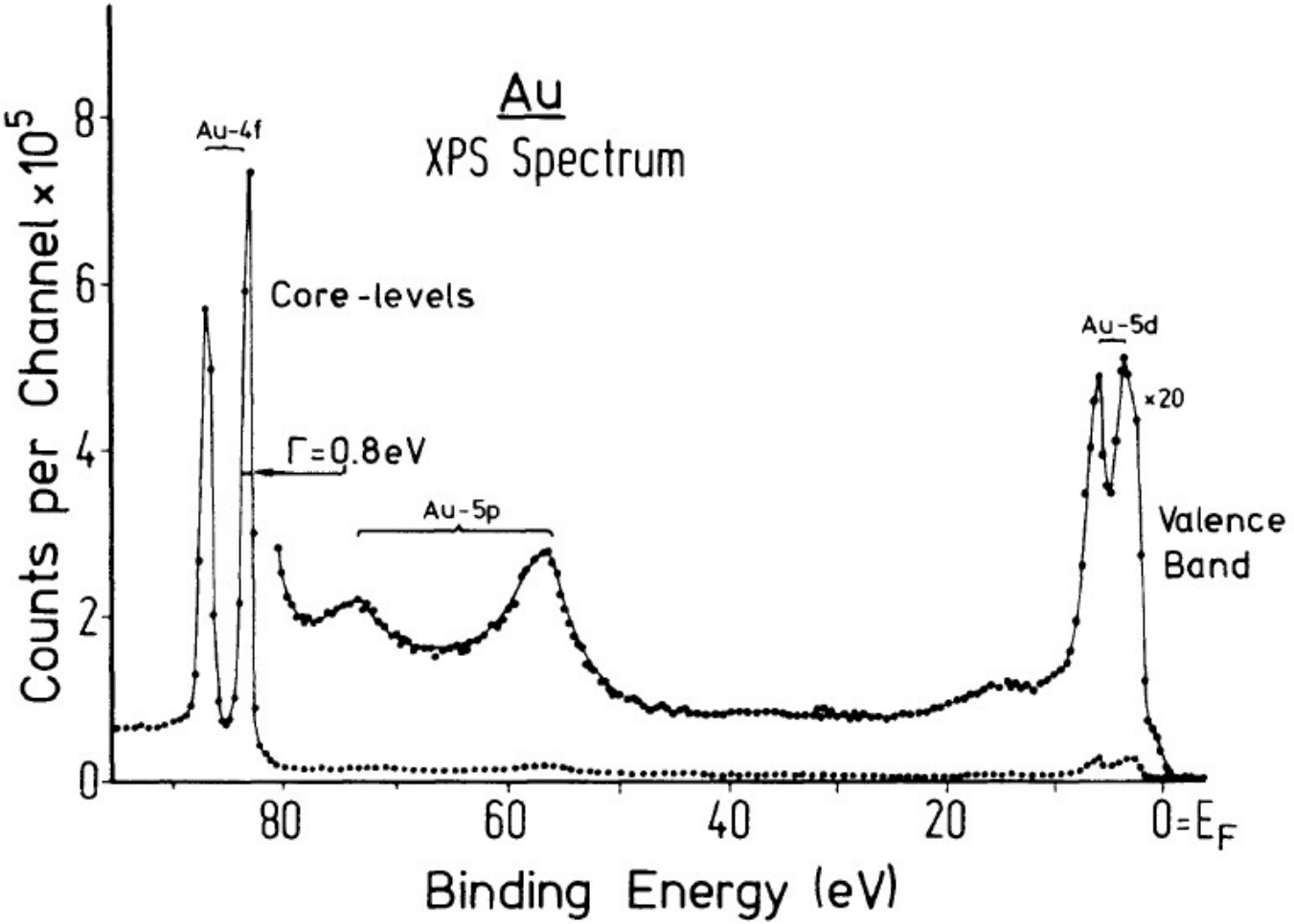
σ

Mi aspetterei di misurare 4 picchi di fotoemissione invece:



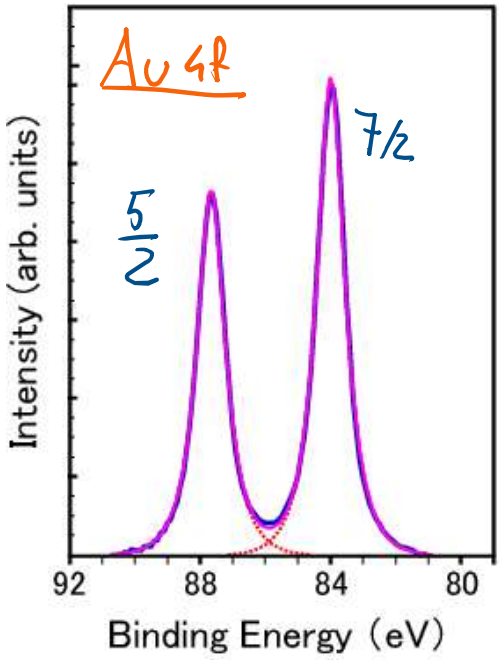
I primi tre orbitali descritti danno origine in realtà a una moltitudine di picchi, originati dagli effetti vibrazionali.
Qui sono ben visibili perchè l'esperimento è fatto in fase gassosa. Sulle superfici, per effetto delle interazioni che le molecole fanno, si ha una diminuzione del tempo di vita delle eccitazioni vibrazionali e un generale 'congelamento' dei moti vibrazionali. Di conseguenza le componenti vibrazionali in fotoemissione sono poco visibili quando le misure sono fatte in fase solida.

Uno spettro XPS viene solitamente rappresentato in funzione dell'energia di legame (Binding Energy), che si pone a zero per gli elettroni che si trovano al livello di Fermi. A energie piccole (0-30 eV) ci sono gli elettroni di valenza, a energie più alte gli elettroni di core.



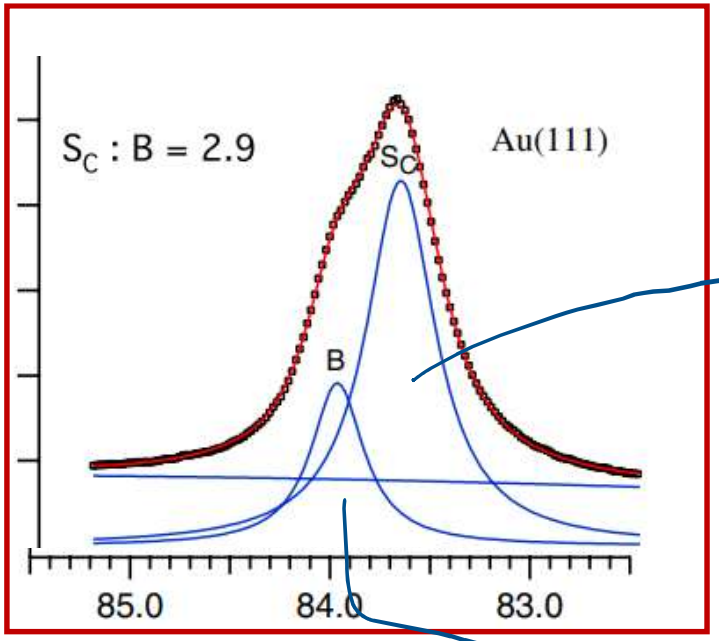
Splitting spin-orbita

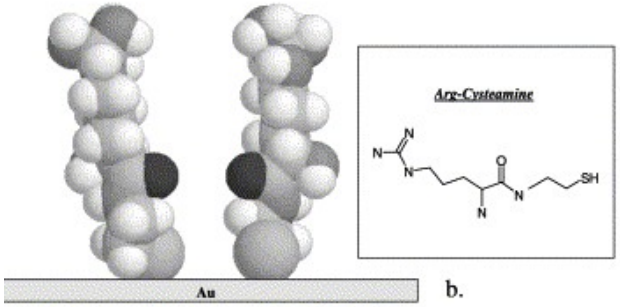
I photoelettroni emessi da orbitali con l>1 si distribuiscono su due componenti di energia diversa.
Questo dipende dal fatto che nello stato finale, l'elettrone rimasto spaiato, accoppia i propri momento angolare (l) e il proprio spin (1/2), con due possibili risultati finali: l± ½ ; e due conseguenti diverse energie.... Nel caso di un picco f ad esempio, avrò le componenti $f_{5/2}$ e $f_{7/2}$



Chemical shift: surface core level shift

Misurando con miglio risoluzione il picco della slide precedente, ad esempio la componente 4 $f_{7/2}$, si vede che in realtà è a sua volta composta di due picchi. In generale, quando misuro la fotoemissione da un solido, devo tener presente che gli atomi di superficie sono meno coordinati chimicamente di quelli di bulk. Di conseguenza, le energie di legame dei loro elettroni è diversa. Questo shift tra le due component si chiama surface core level shift.

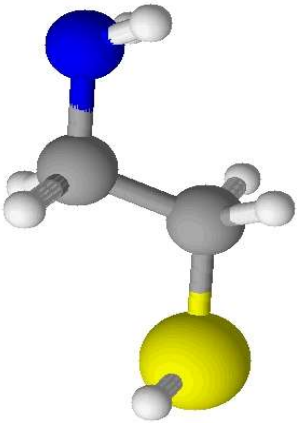


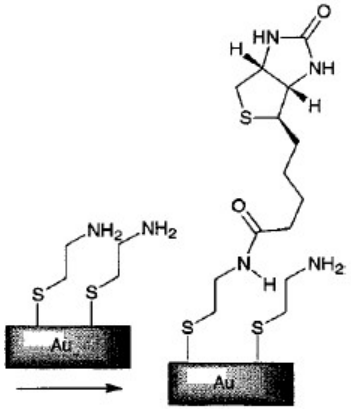


Arg-Cysteamine/ Au

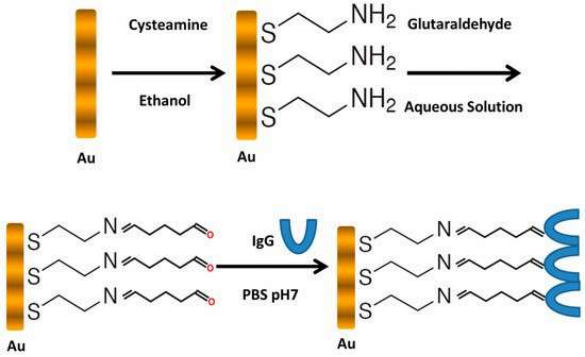
Colloids and Surfaces B:Biointerfaces25 (2002) 335–346

Cysteamine





Yam et al.,
J. Coll. Int. Sci., (2001)



Sensors **2017**, *17*(11), 2464

Misure XPS della cisteammina in fase gassose:

S2p due componenti (spin - orbita)

N1s 1 componente (ci è in realtà un allargamento dovuto ad effetti vibrazionali)

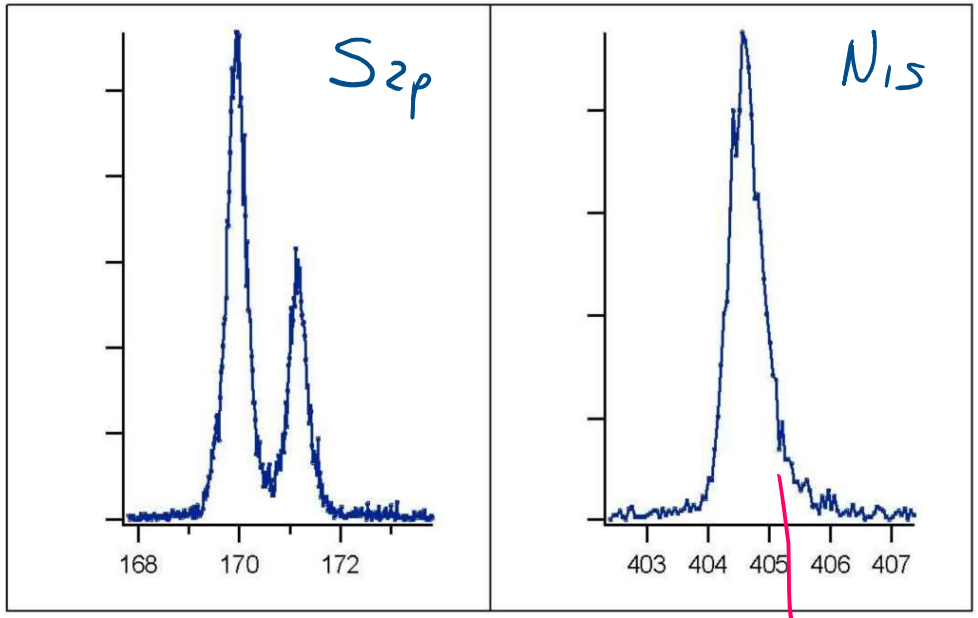
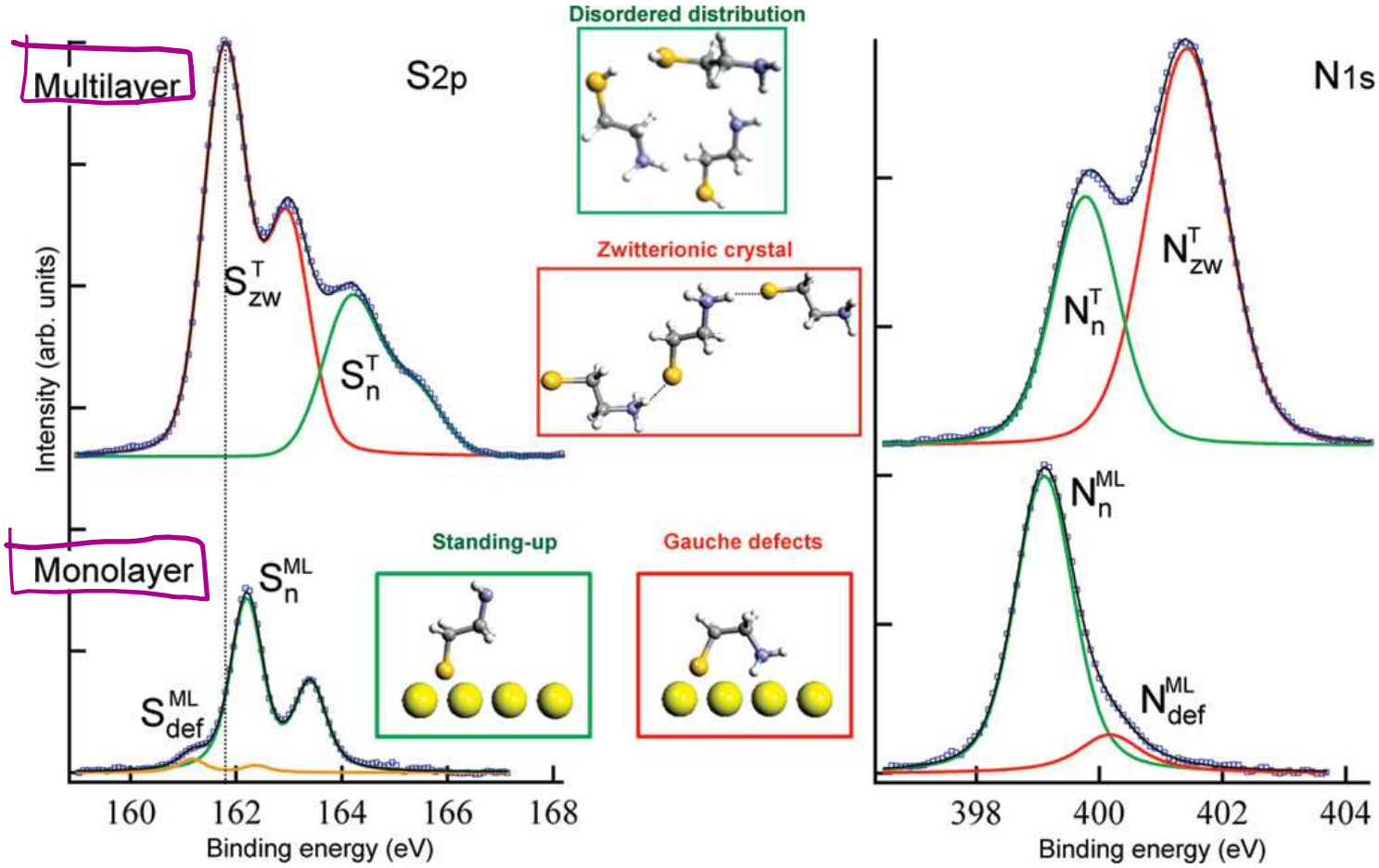


Fig.1 Gas phase S2p and N1s XPS spectra.

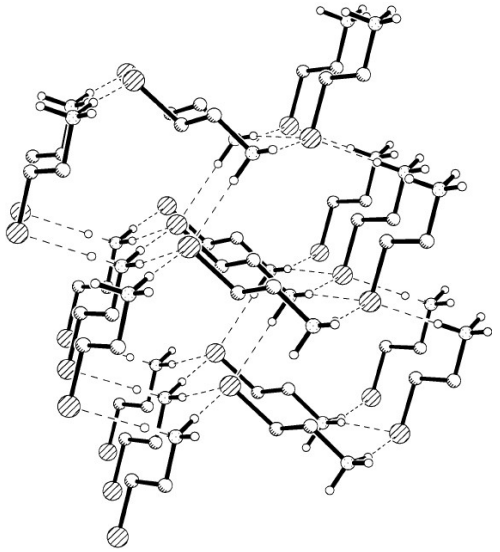
allargamento vibrazionale

Substrate: Au(111) @ -70°C

Vapour pressure: 2×10^{-7} mbar, 150 L

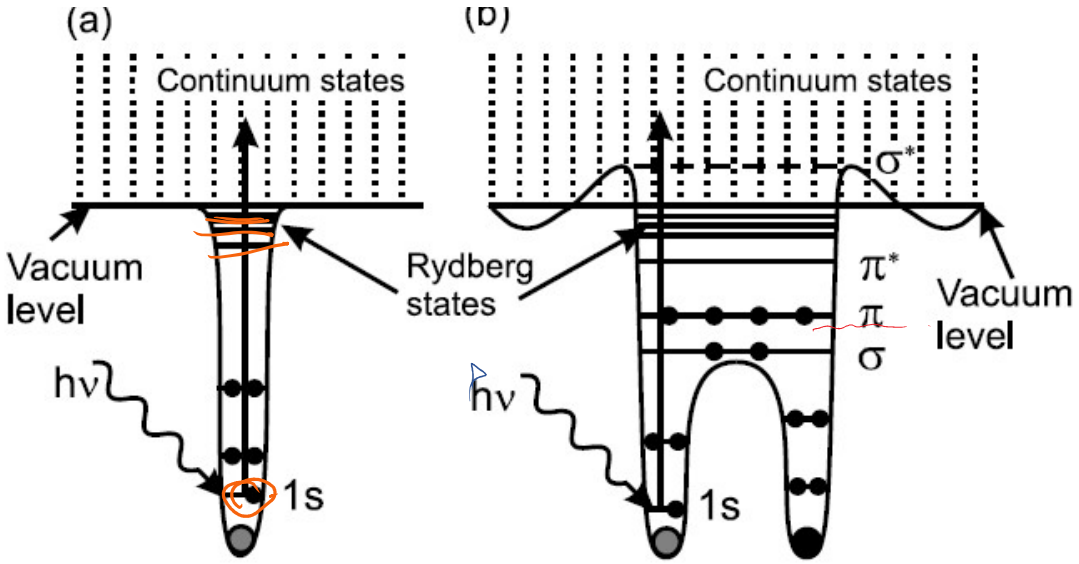


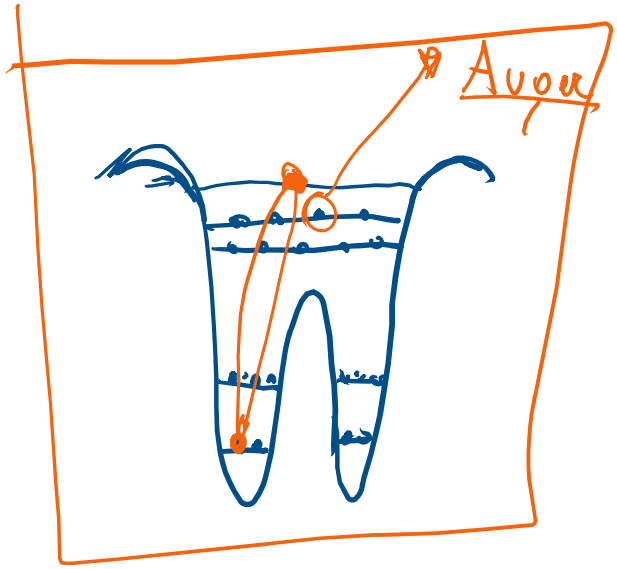
In the cristalline form the CA is zwitterionic

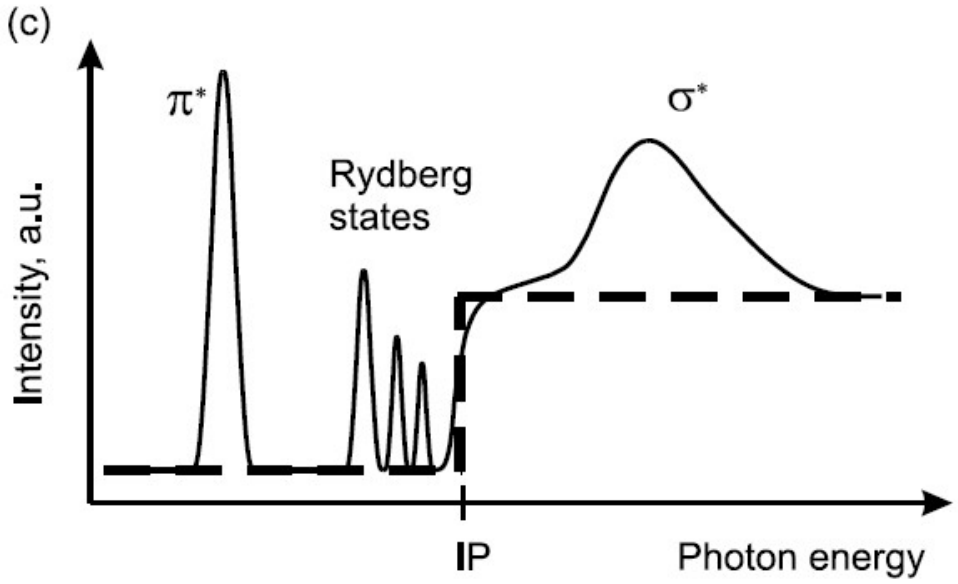


Fleisher H. *et al.*
Inorg. Chem. (2005)

Monolayer: XPS (150 L @ RT)

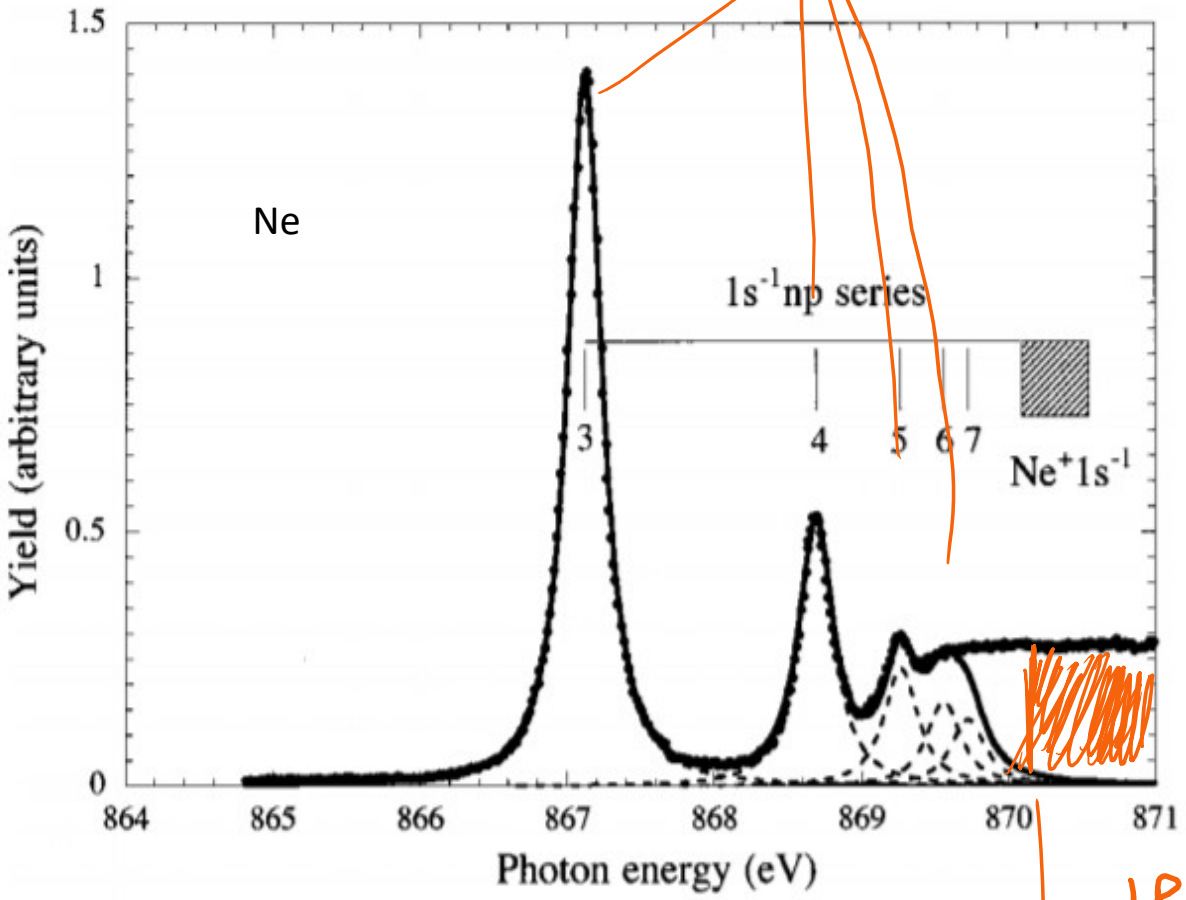






NEXAFS – Near Edge X-ray Absorption Fine Structur

stati di Rydberg



PHYSICAL REVIEW A (1999) 59, 3

↳ IP (Ionization Potential)
da qui in poi ionizzo l'atomo

Regola d'oro di Fermi sia per XPS che per NEXAFS:

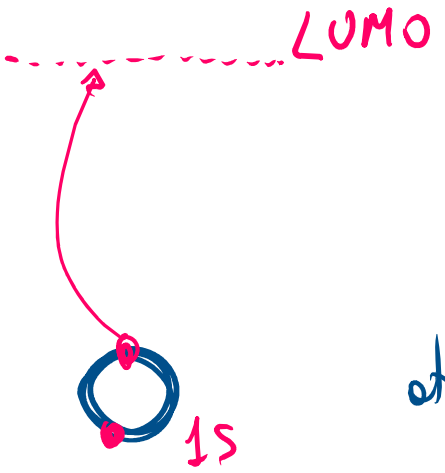
$$P_{transizione} \propto \left| \langle f | \hat{e} \cdot \vec{r} | i \rangle \right|^2$$

Sudden approximation: Nel sistema di N elettroni, lascio indietro le f. onde degli e^- non direttamente coinvolti nell'eccitazione

$$\approx P_{transizione} \propto \left| \langle f_j | \hat{e} \cdot \vec{r}_j | i ; j \rangle \right|^2$$

j elettrone che viene eccitato

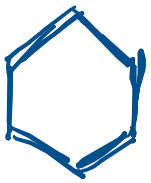
DIPENDENZA ANGOLARE nella NEXAFS



atomo C, in una molecola

Es.

Benzene

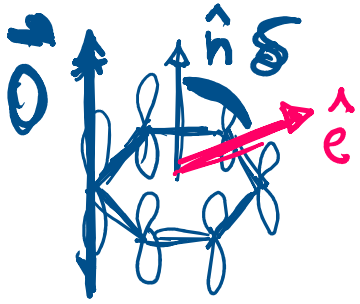


LUMO π^*

| ortogonale alla molecola

$$P_{\text{transizione } 1s \to LUMO} \propto \left| \langle LUMO | \hat{e} \cdot \vec{r} | 1s \rangle \right|^2$$

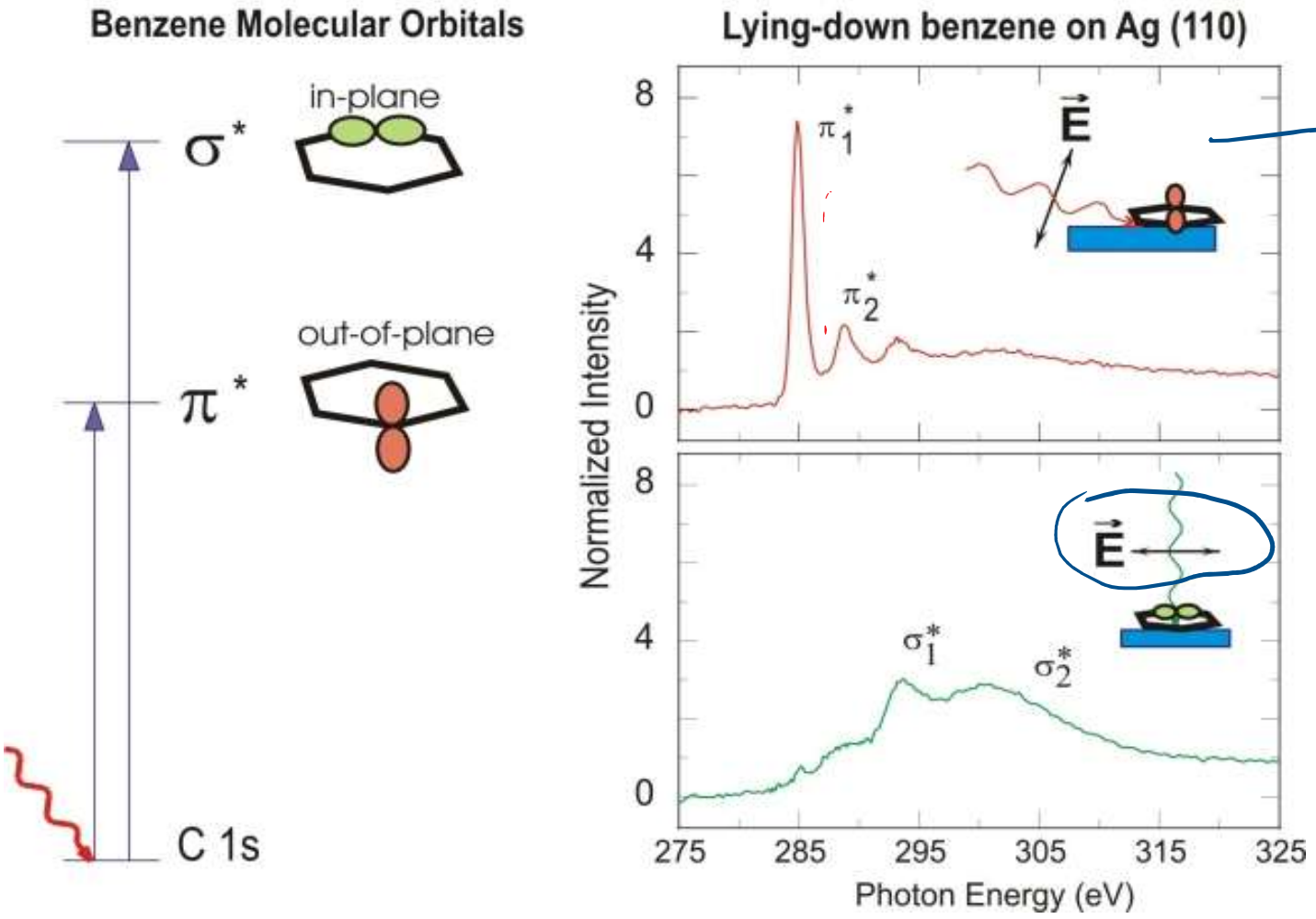
$$\propto \left| \hat{e} \cdot \vec{O} \right|^2 \propto \cos^2\delta$$



LUMO $\parallel \vec{n}$

$(\vec{O} \parallel \vec{n})$

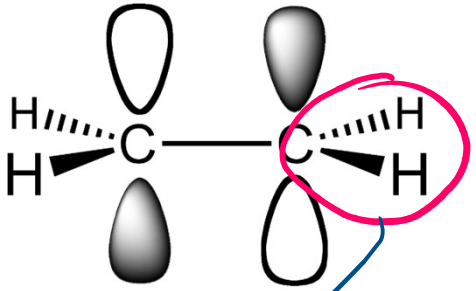
δ angolo tra il comp elettrico con cui descrivo il fotone e il vettore con cui descrivo "la direzione" del LUMO



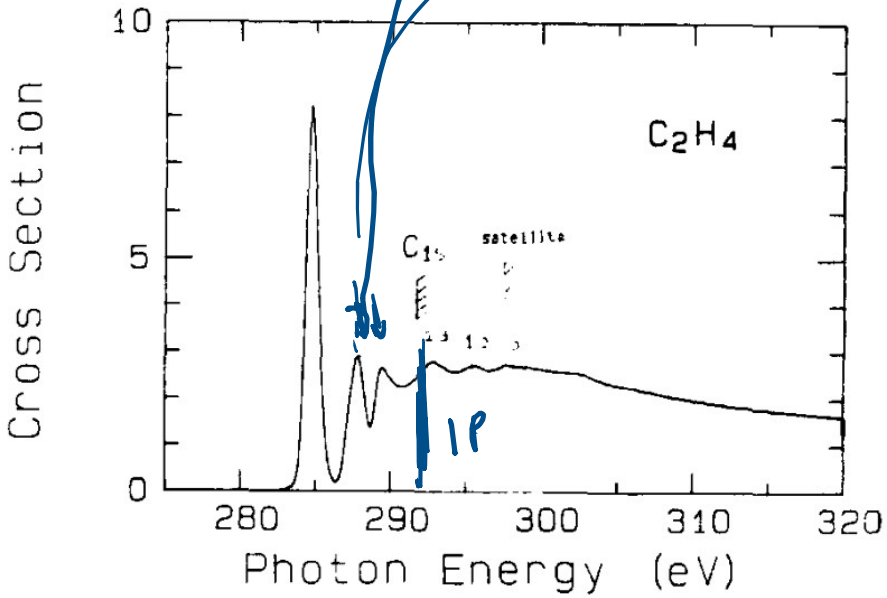
$\vec{E}$ ⊥ alla superficie

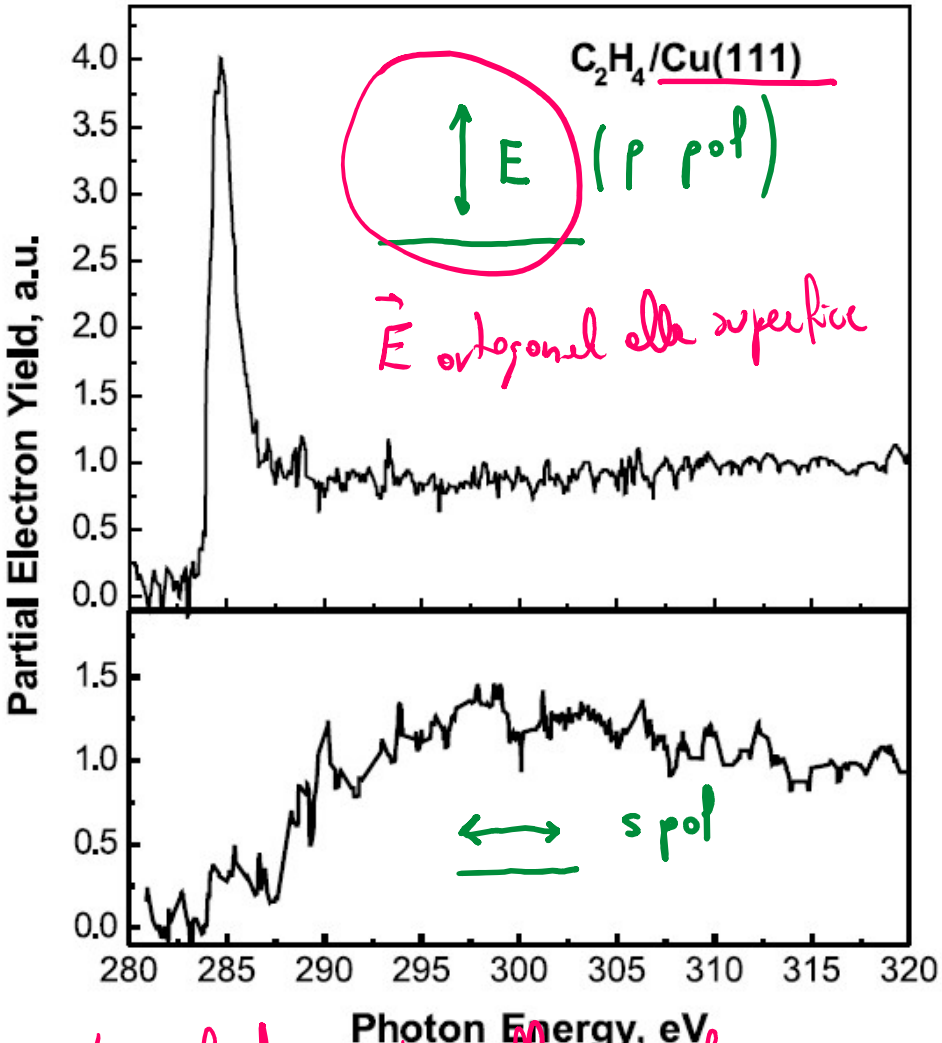
Image from: https://www-ssrl.slac.stanford.edu/stohr/nexafs.htm

Ethylene



serie di Rydberg

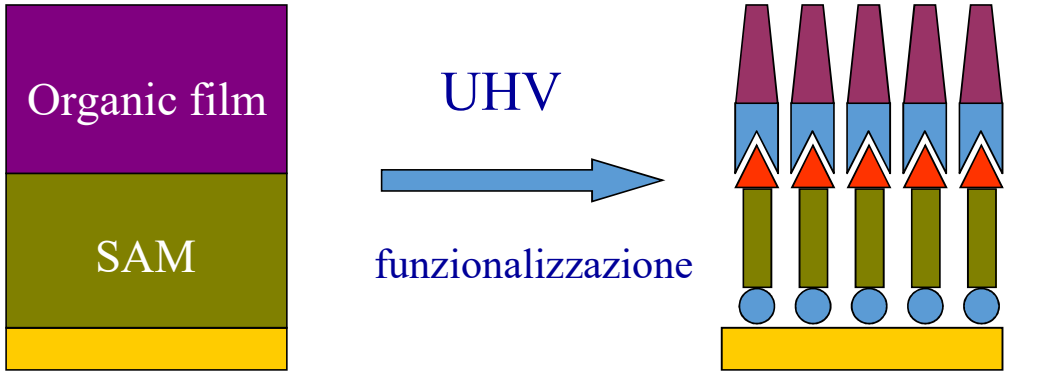




1. La molecola è piatta sulla superficie
2. Si allargano i picchi per effetto dell'interazione con superficie

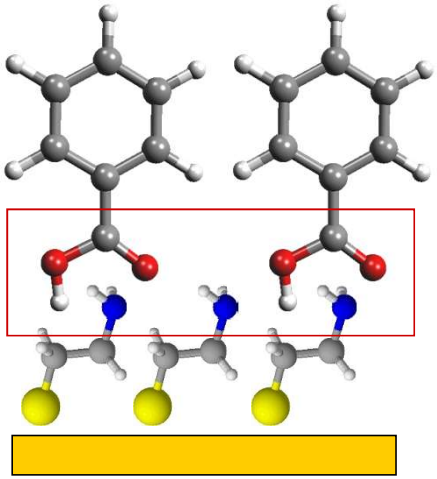
film-film

molecola-molecola

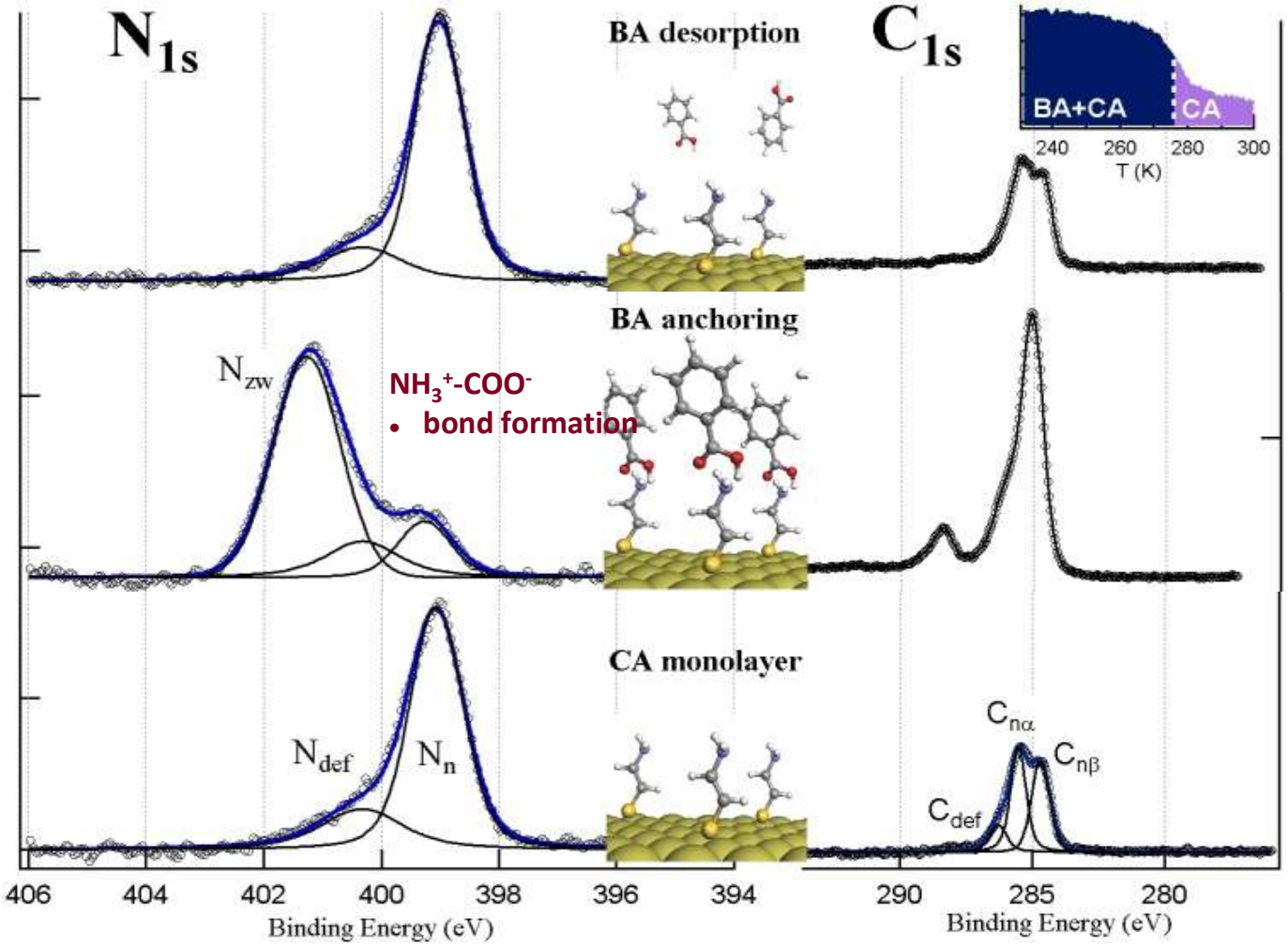


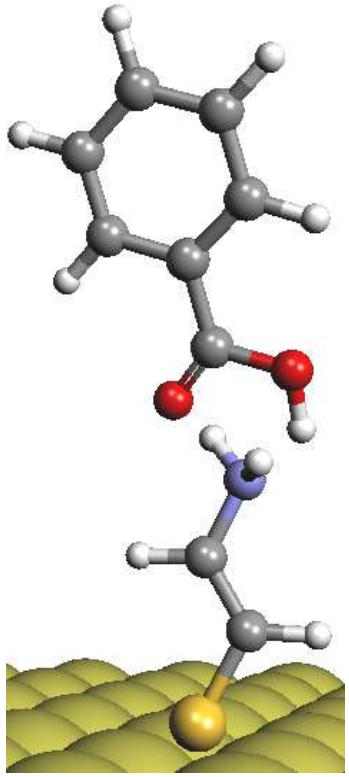
Benzoic Acid

Cysteamine / Au(111)



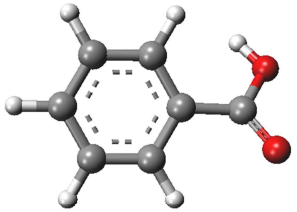
Anchoring of carboxylic molecules





J. Phys. Chem. Lett. **2011**

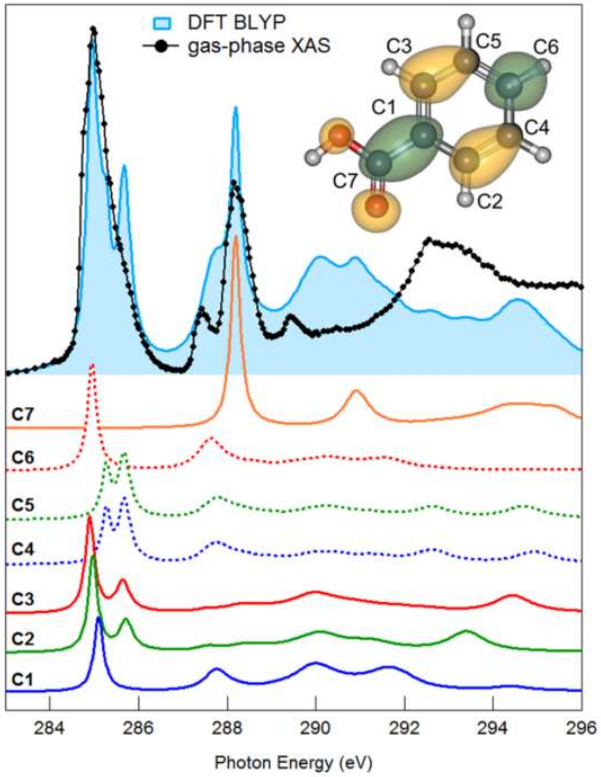
Gas Phase + DOS DFT



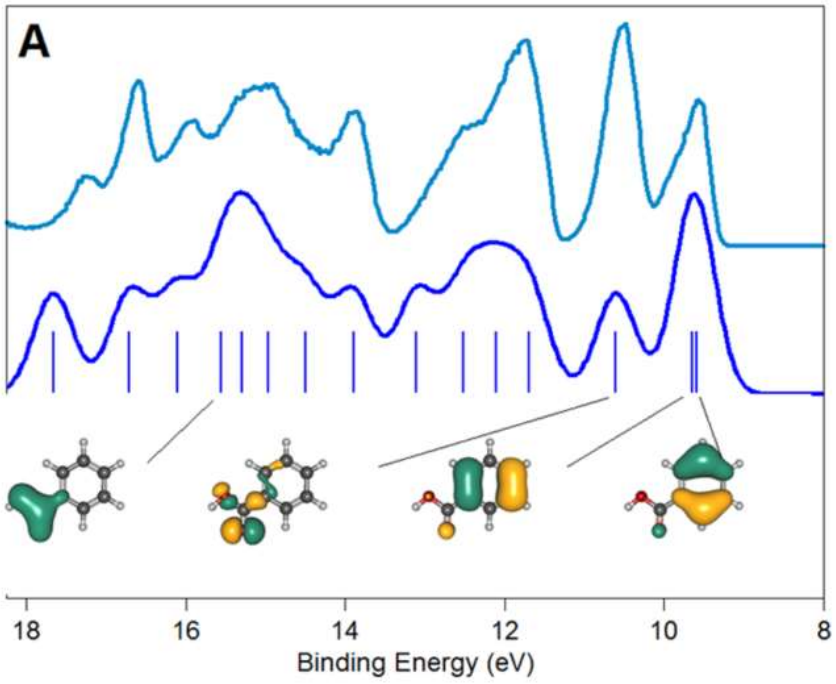
Gas phase reference spectra (GAPH beamline, Elettra)

DFT DOS calculations (NWChem , GPAW)

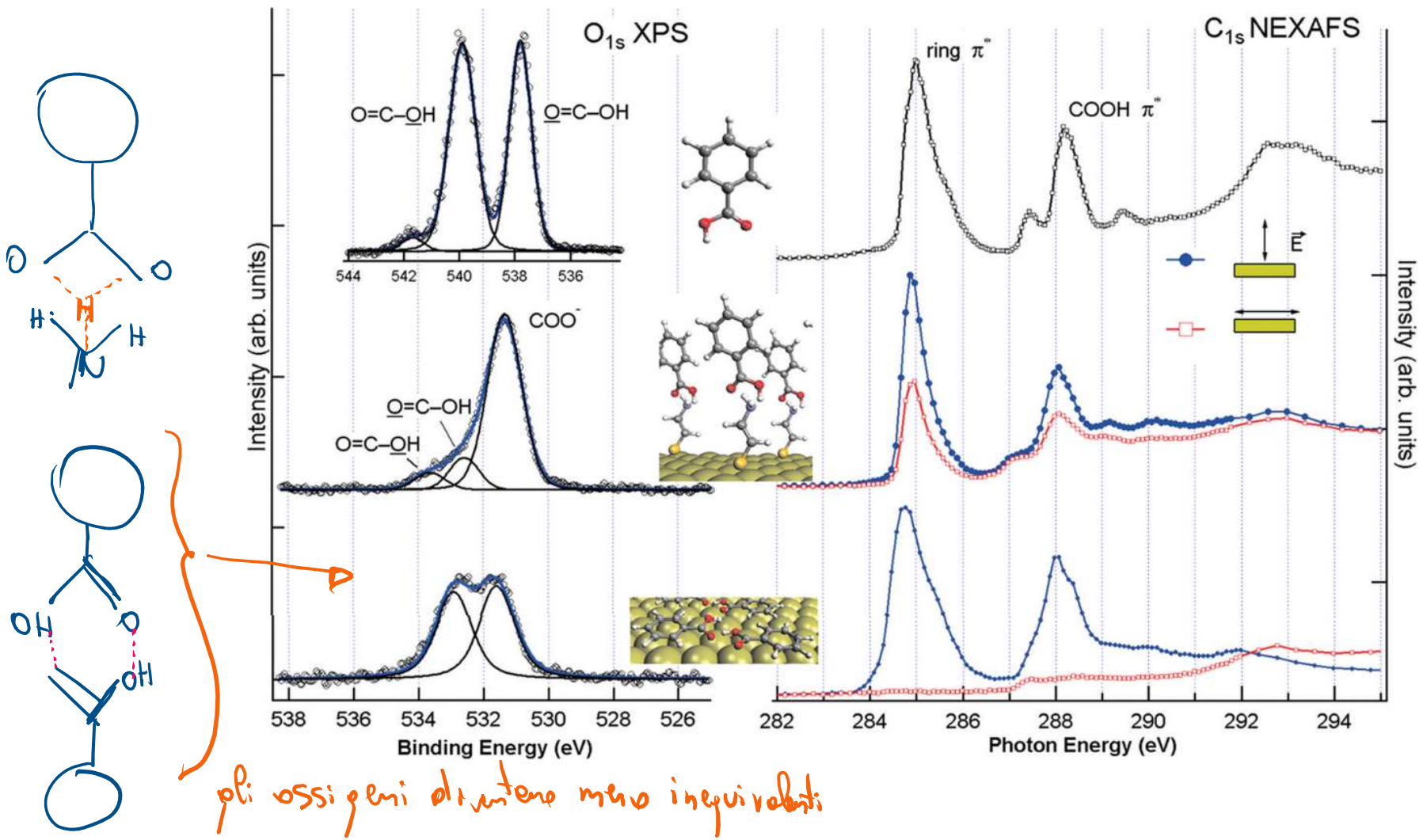
NEXAFS C1s



VB photoemission

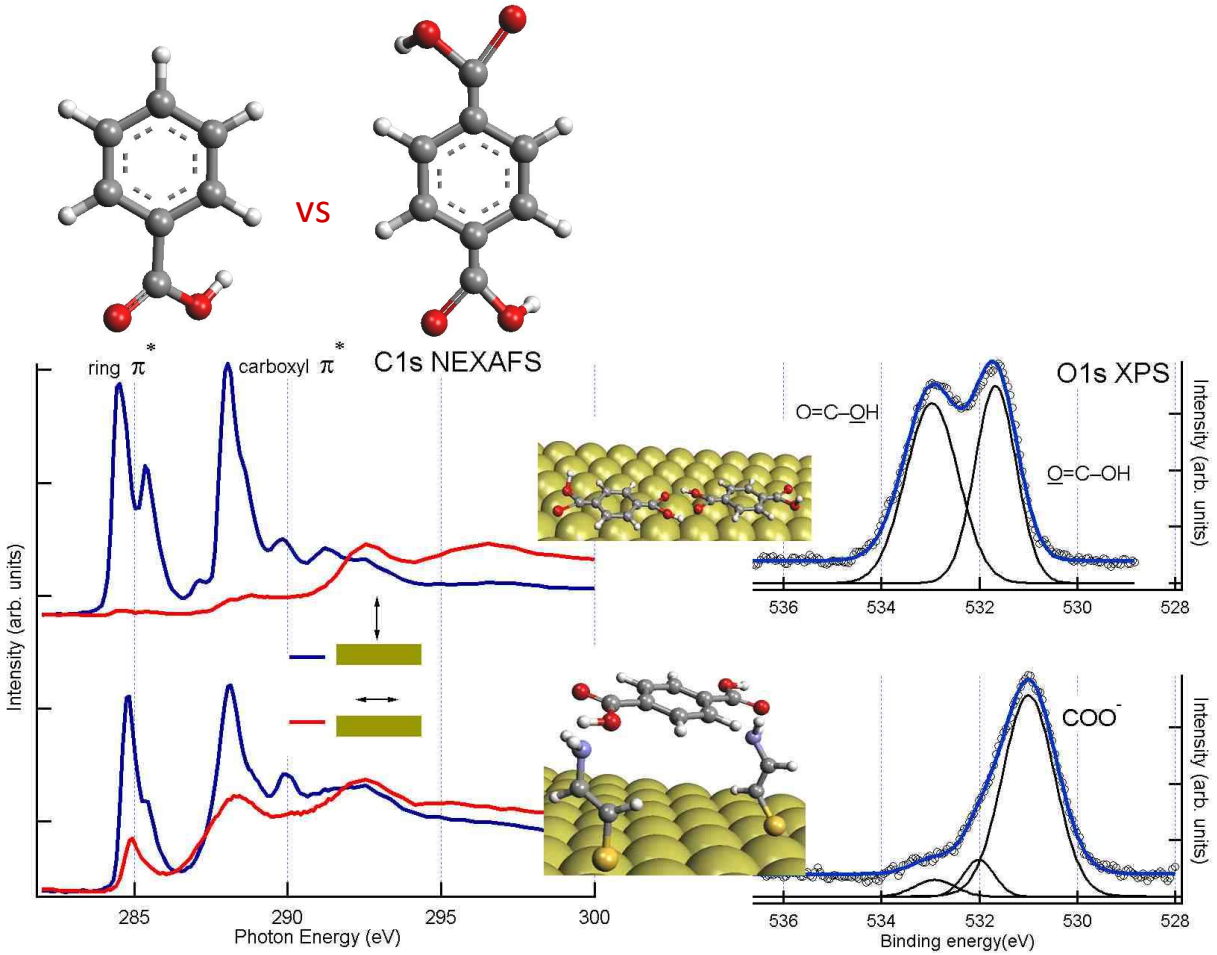


Nanoletters, 2015



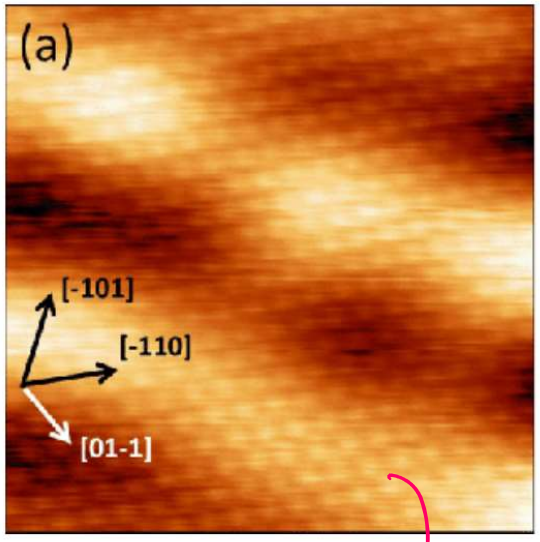
gli ossigeni diventano meno inequivalenti

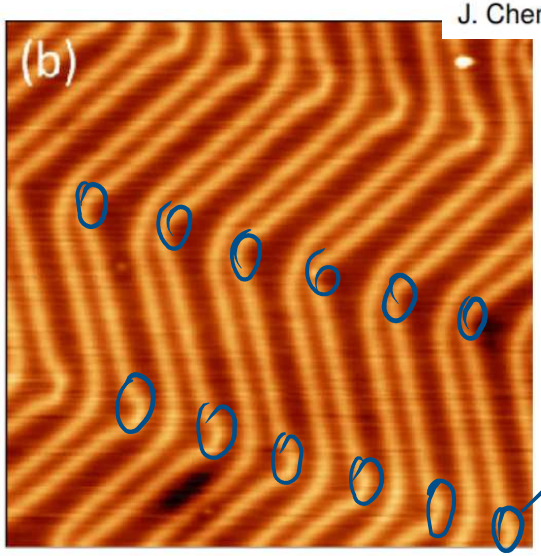
2 Anchoring of carboxylic molecules



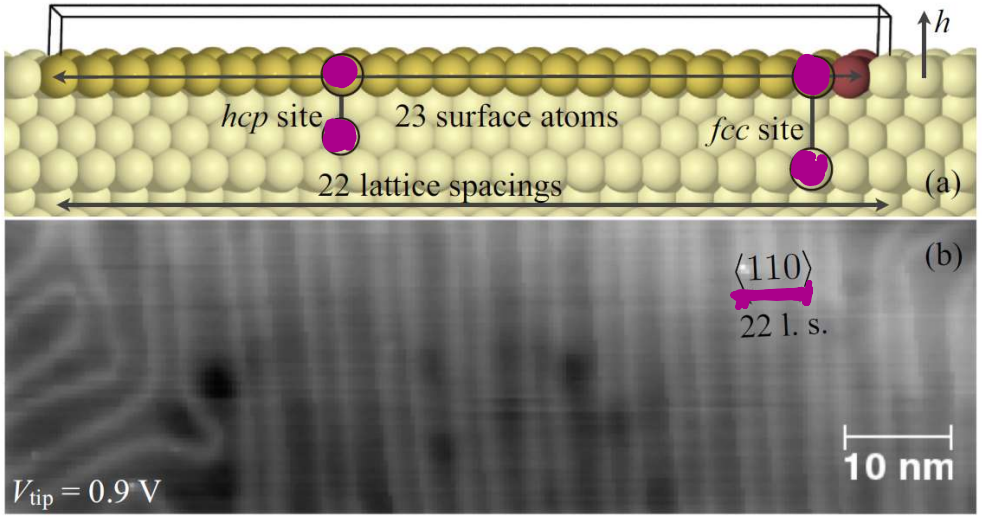
PCCP **2012** Morphology changes by selecting the number of anchoring groups

J. Chem. Phys. **143**, 014704 (2015)





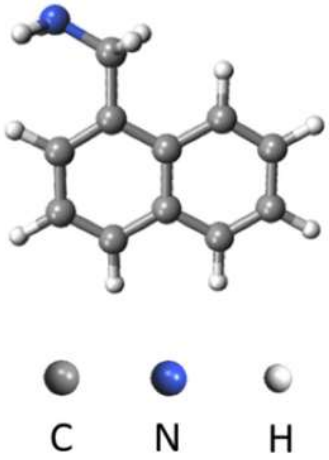
STM images of clean Au(111). (a) Atomically resolved image. 5 × 5 nm 2. (b) 50 × 50 nm 2 .

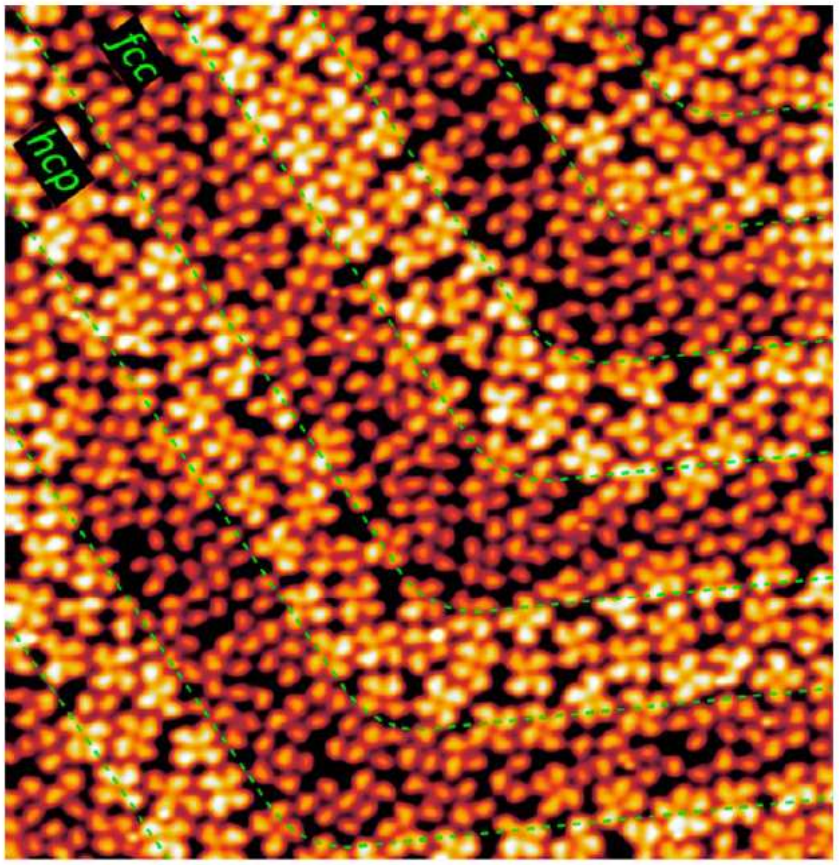


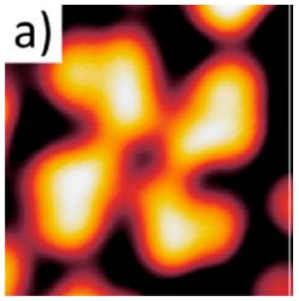
PHYSICAL REVIEW B **87**, 235422 (2013)

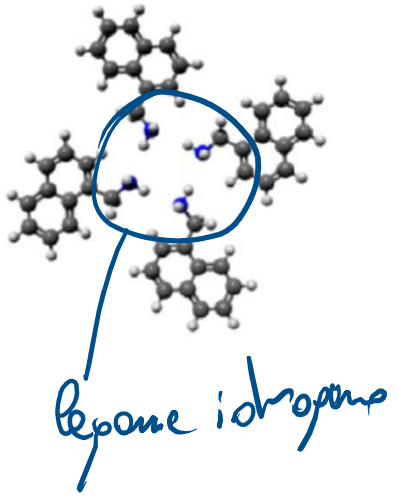
Naphthylmethyl amine (NMA)

on Au(111)

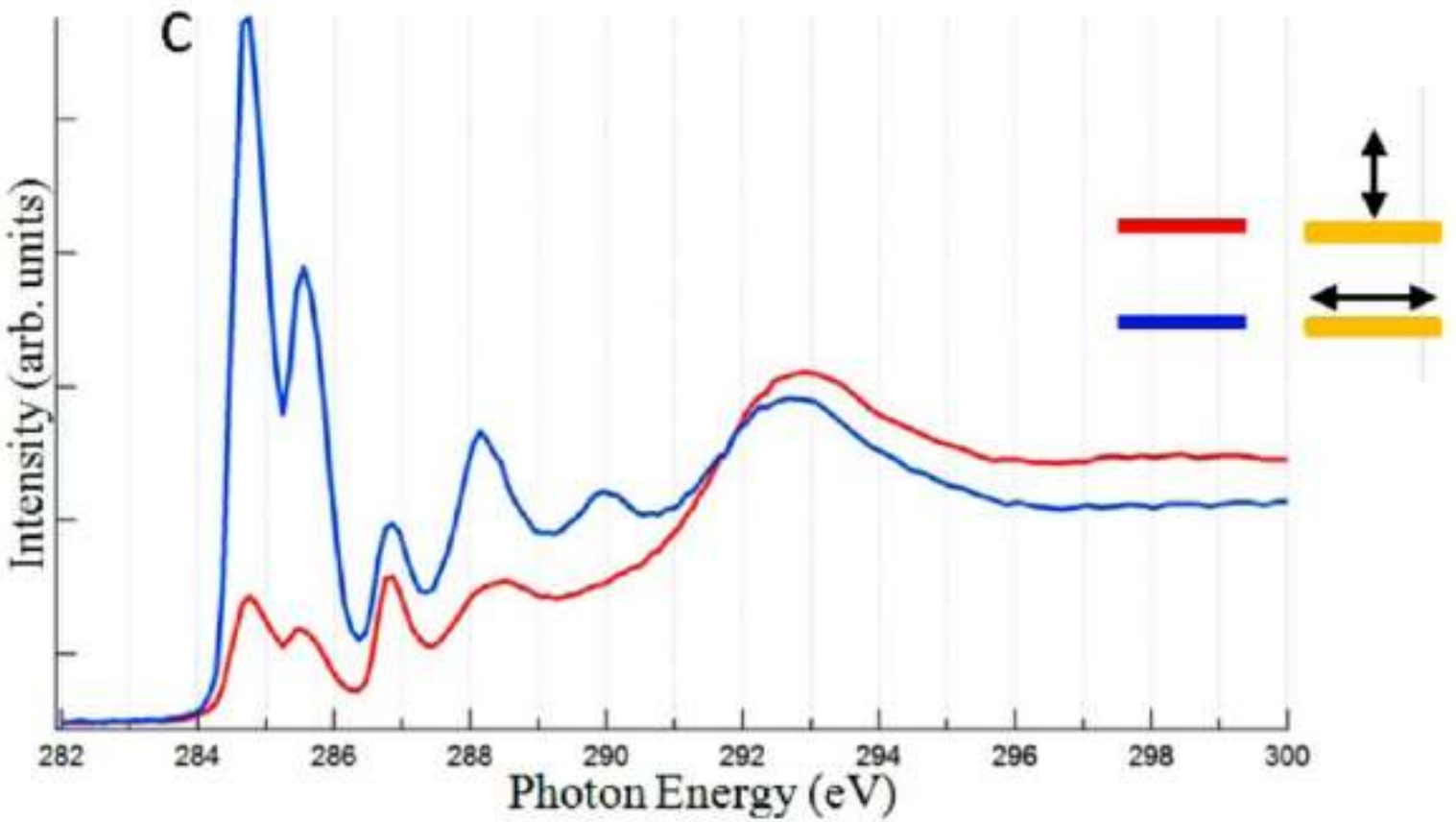


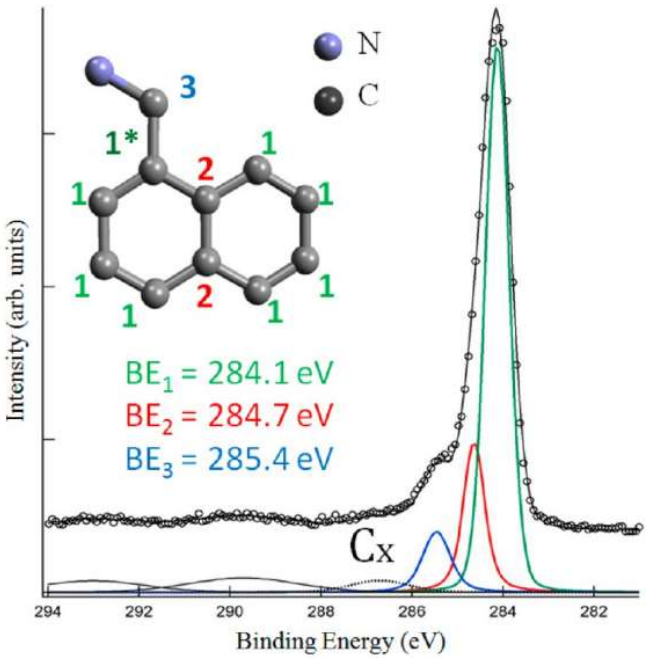


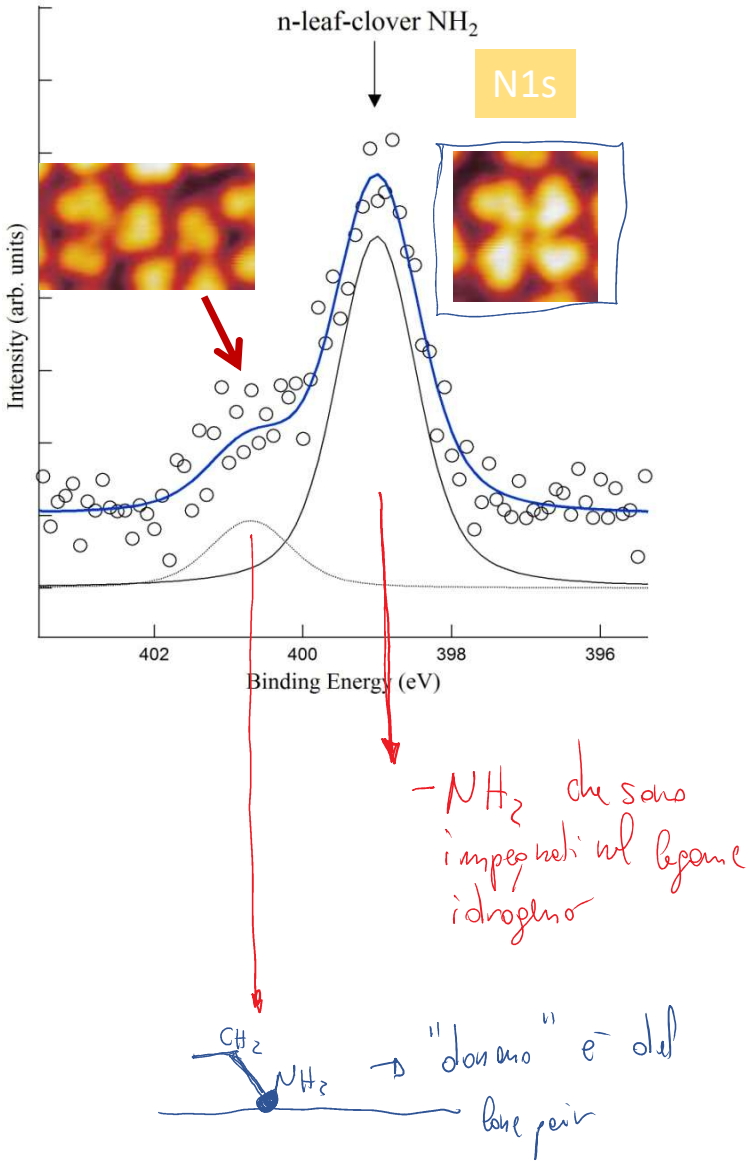




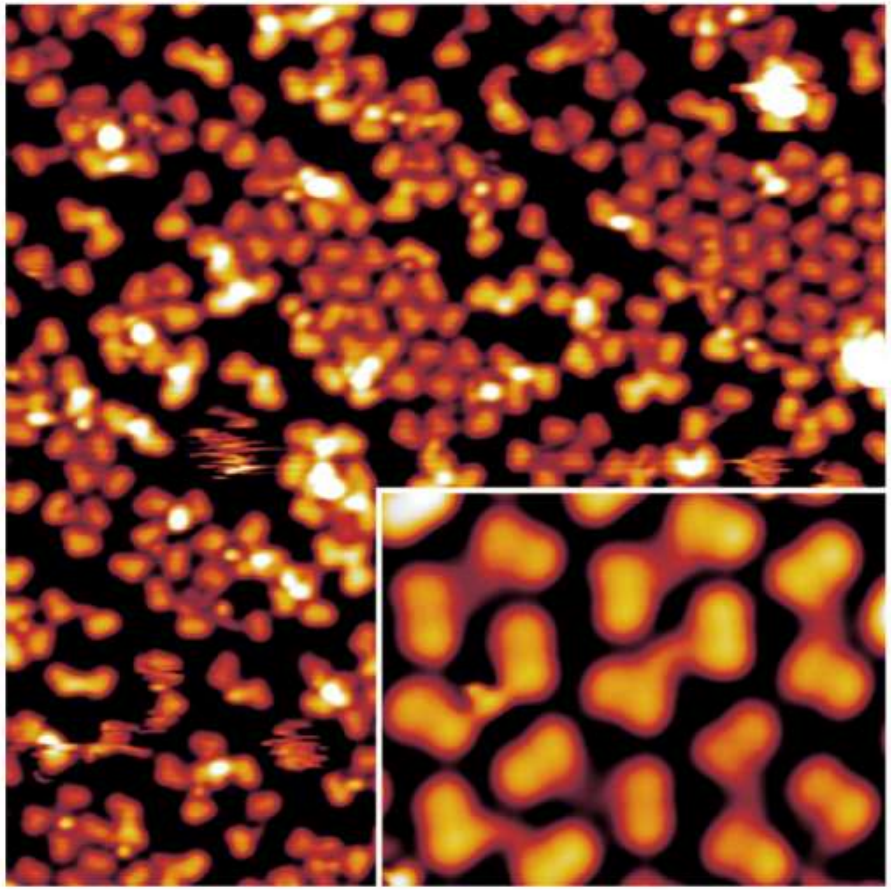
J. Phys. Chem. C 2016, 120, 6104−6115

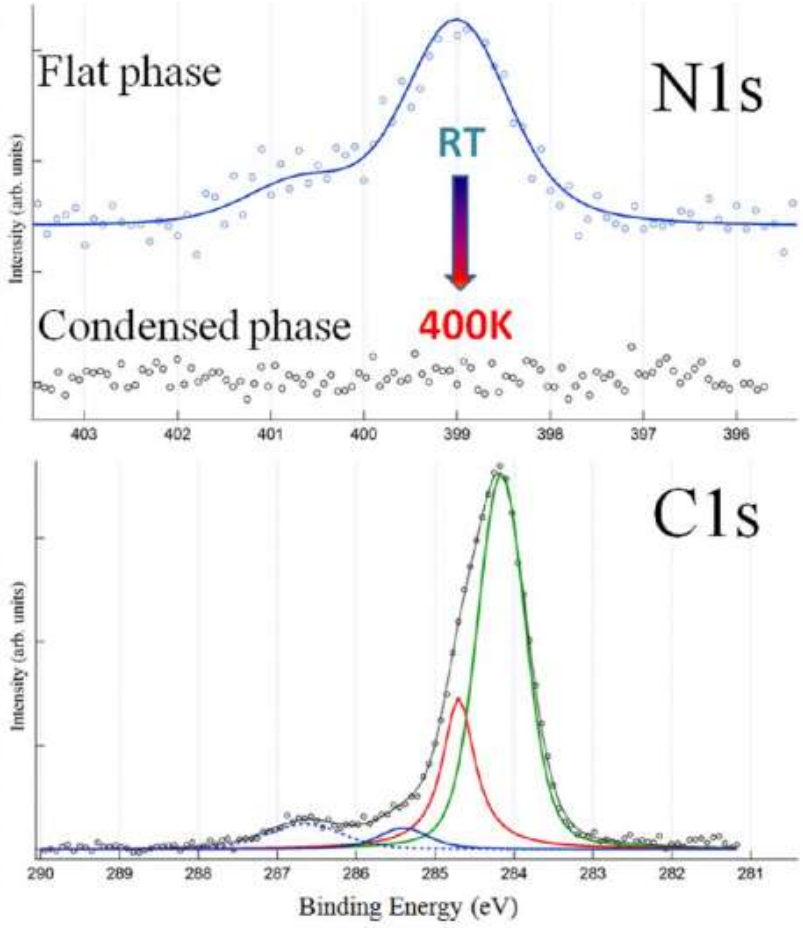

C
Intensity (arb. units)
282
284
286
288
290
292
294
296
298
300
Photon Energy (eV)


N
C
3
1*
2
1
1
1
1
2
1
1
1
1
BE1 = 284.1 eV
BE2 = 284.7 eV
BE3 = 285.4 eV
Cx
Intensity (arb. units)
294
292
290
288
286
284
282
Binding Energy (eV)


n-leaf-clover NH2
N1s
Intensity (arb. units)
402
400
398
396
Binding Energy (eV)
-NH2 che sono
impegnati nel legame
idrogeno
CH2
NH2
"donano" e- del
lone pair

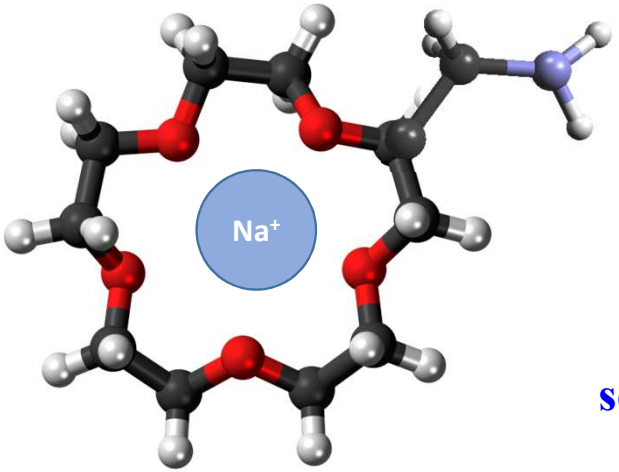
Scaldando la superficie, il segnale N_{1s} scompare. Si attiva un'interazione con il substrato che indebolisce il legame C–NH_2. Le ammine vengono desorbite. Si formano oligomeri di naftalene.

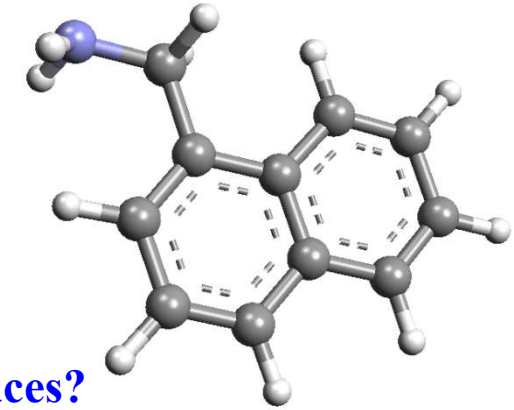




Amino-molecules assembly on Au(111)

CROWN ethers





self-assembly on surfaces?

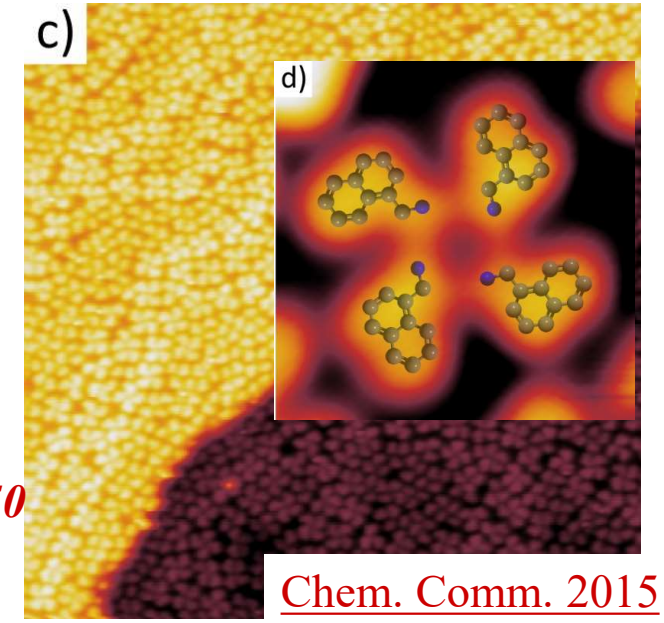
2-Aminomethyl-15-crown-5

Coordinates Li, Na, K

Mimics the Na-K transport at cell membrane

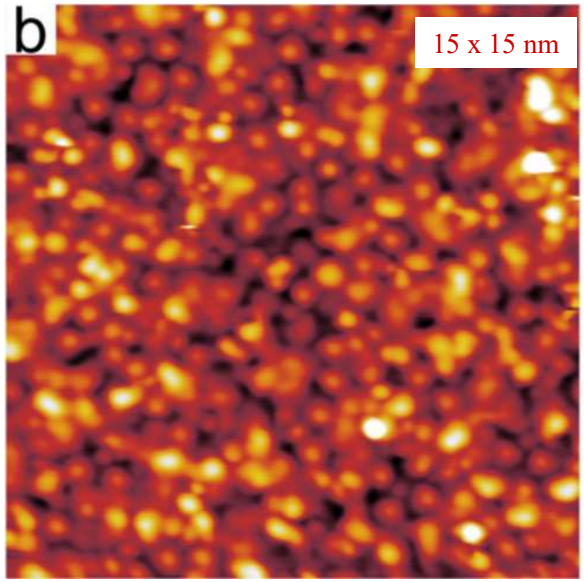
Ion sensors

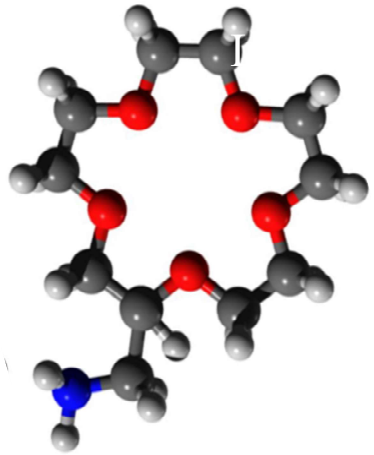
Gokel at al., *Chem. Rev.* ***2004, 104, 2723-2750***



Chem. Comm. 2015

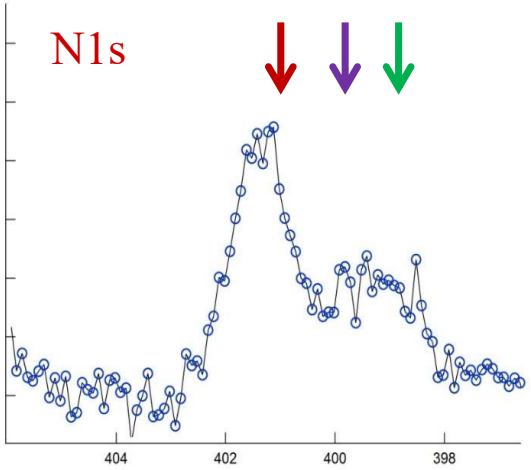
Crown molecules

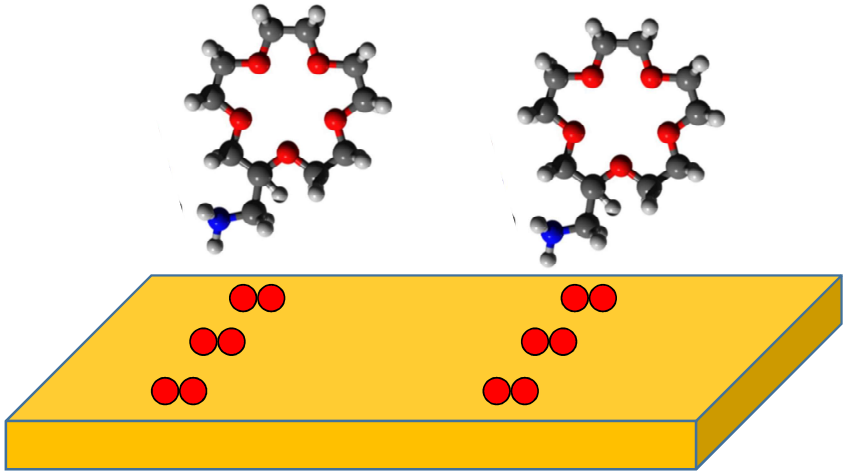




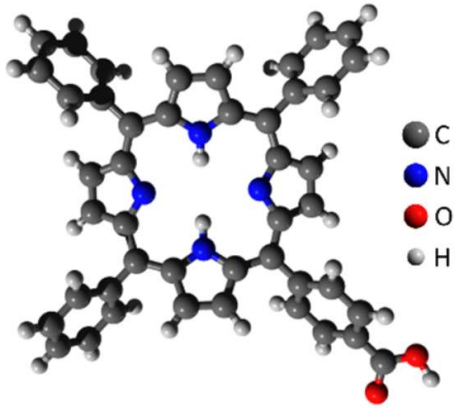
Irregular clusters of molecules

Template: carboxylic nano-array

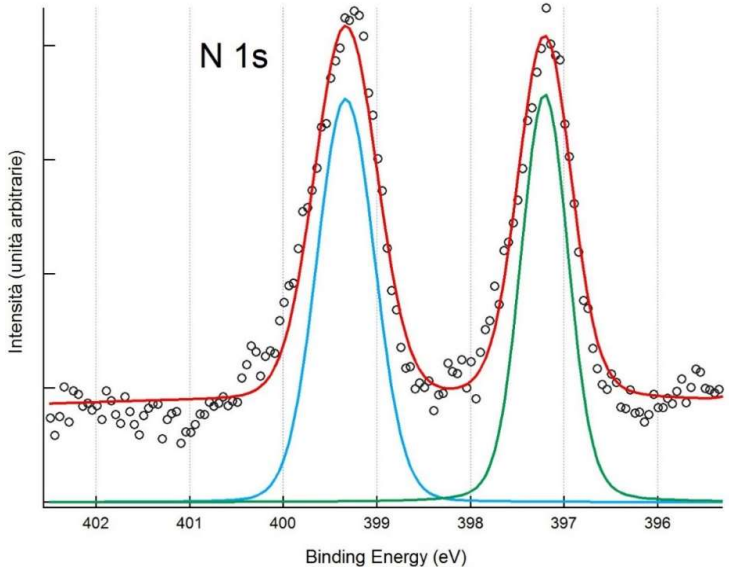


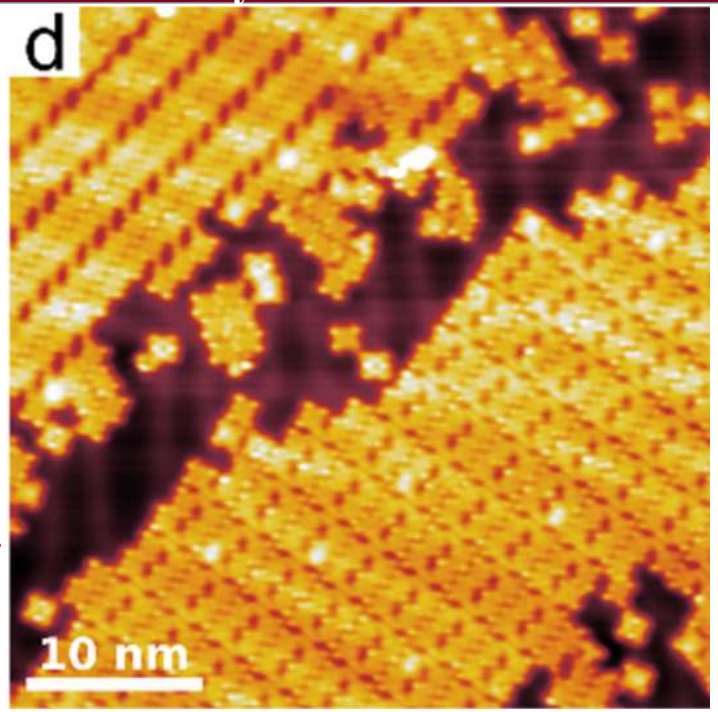


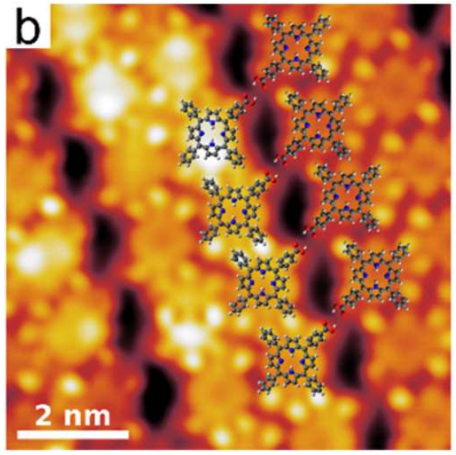
Carboxylic nano-array

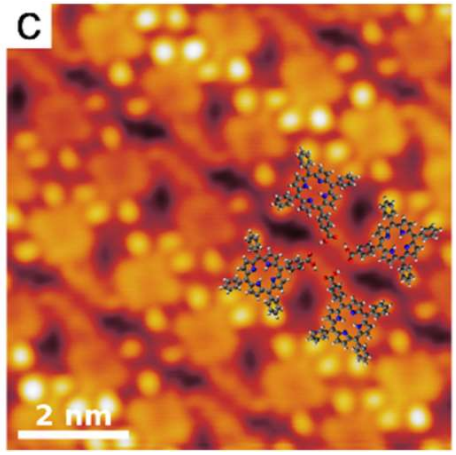


Coverage: ~0.8 monolayer



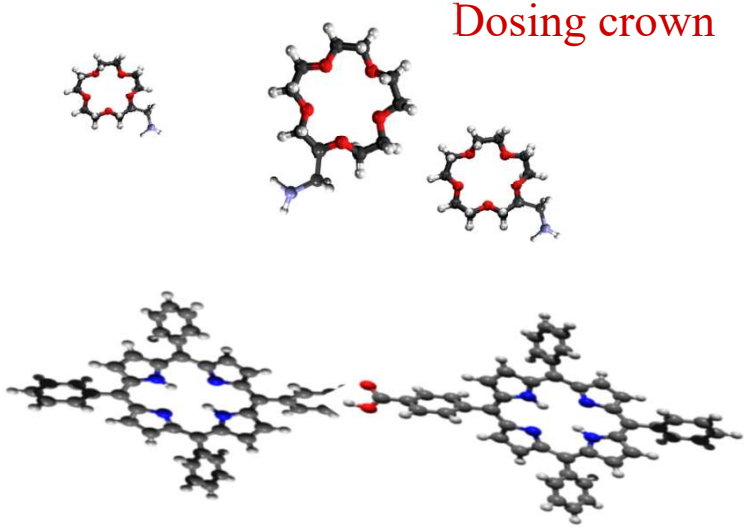


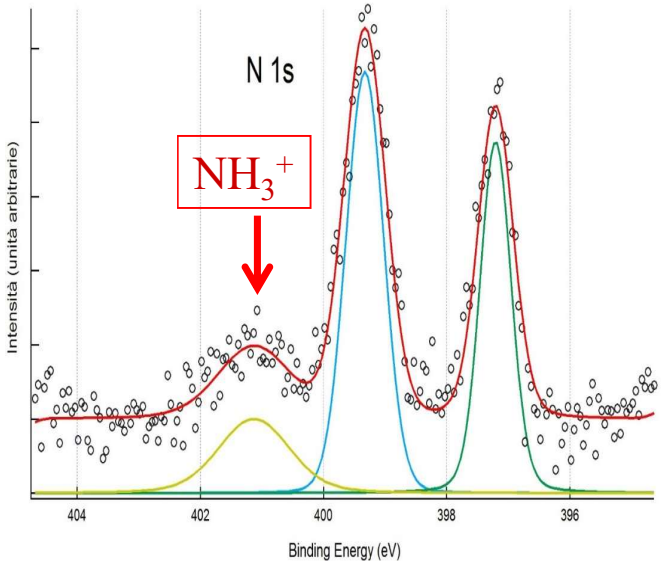


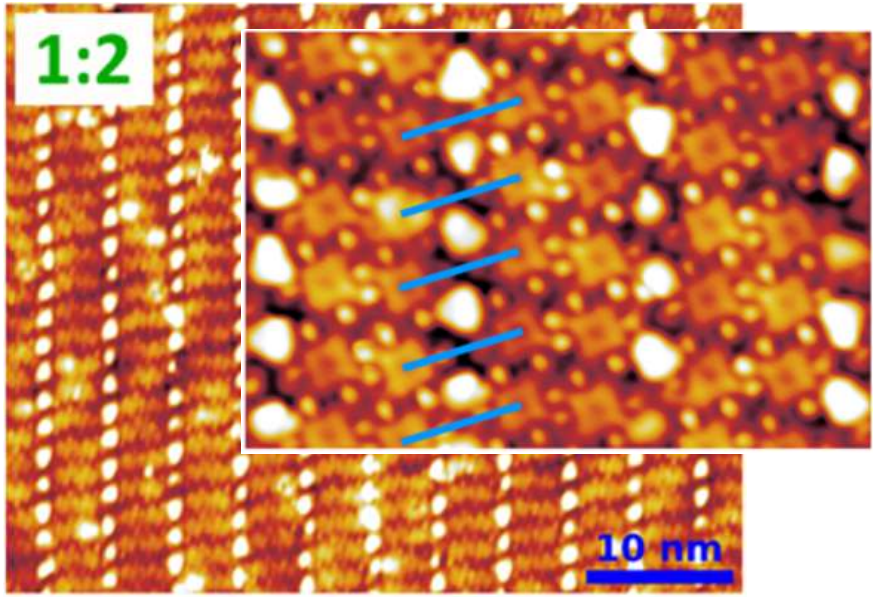


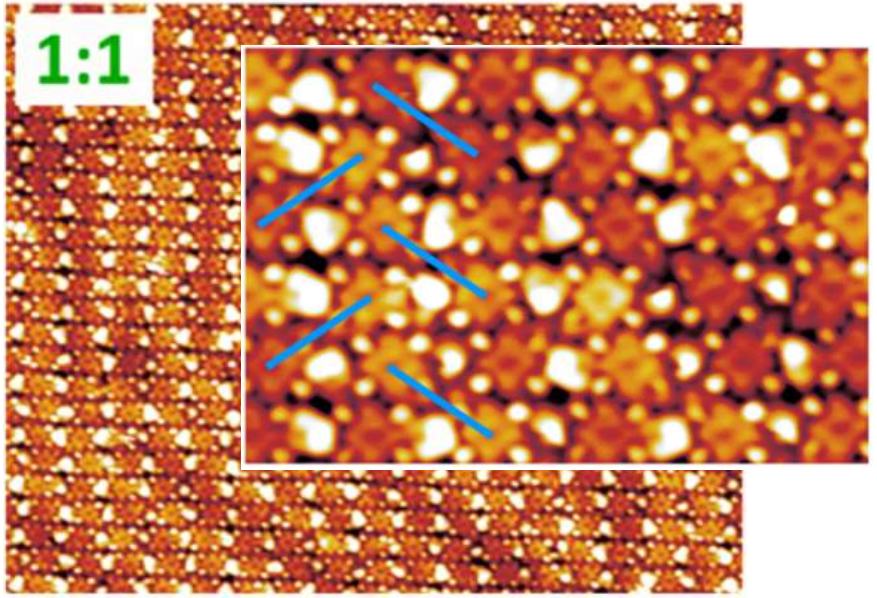
Crown on CTPP

Dosing crown

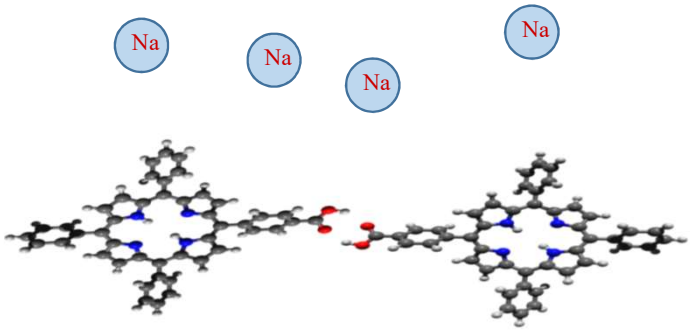


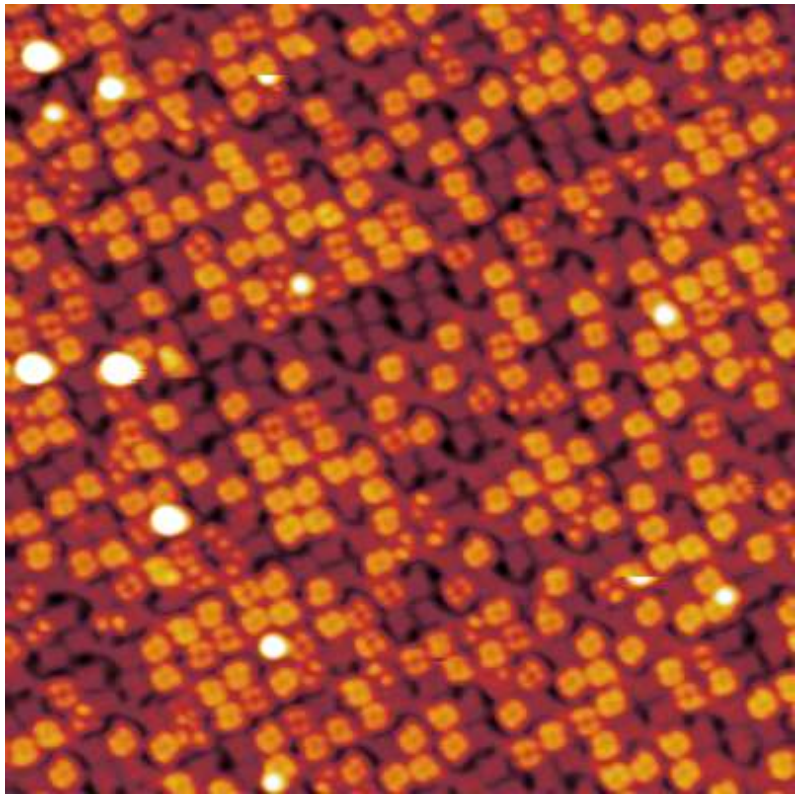


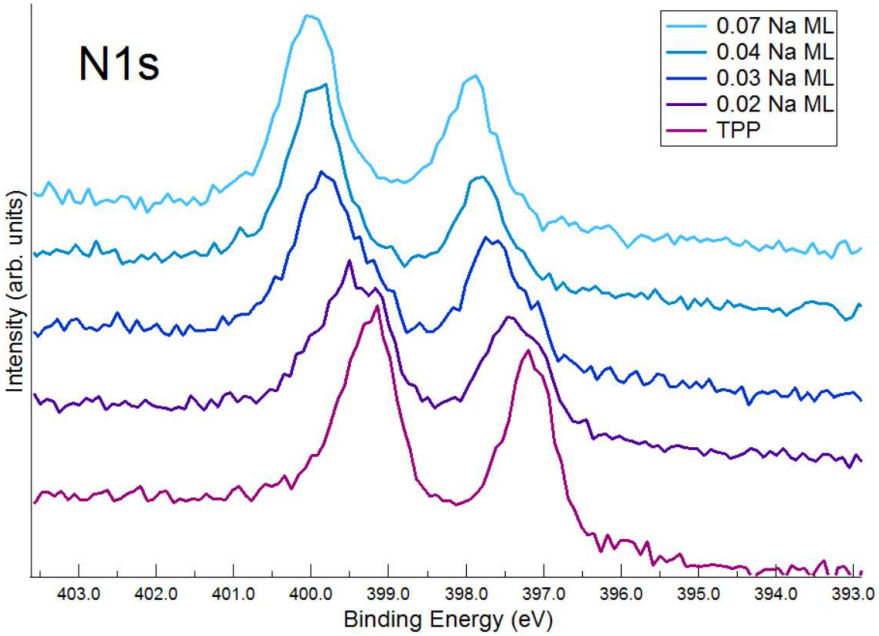




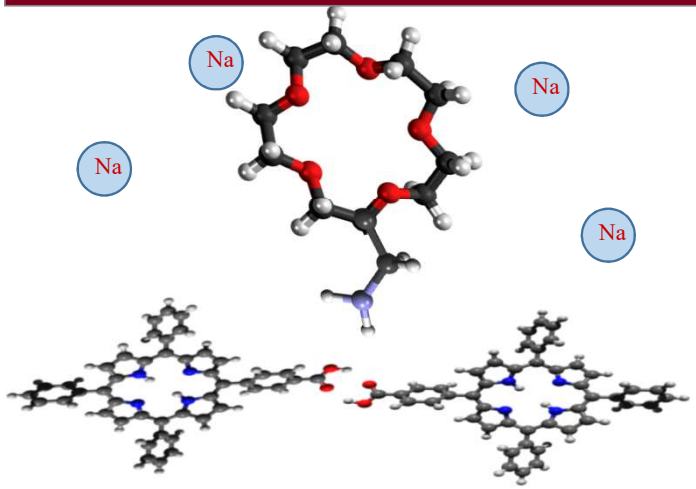
Reference: Na on CTPP

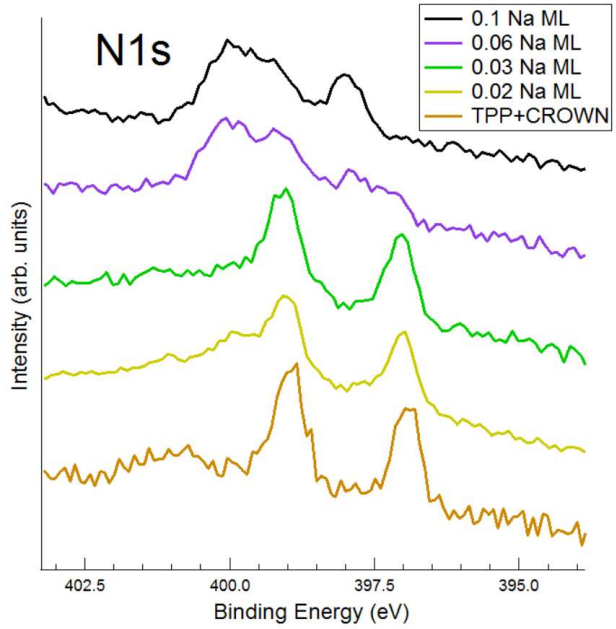




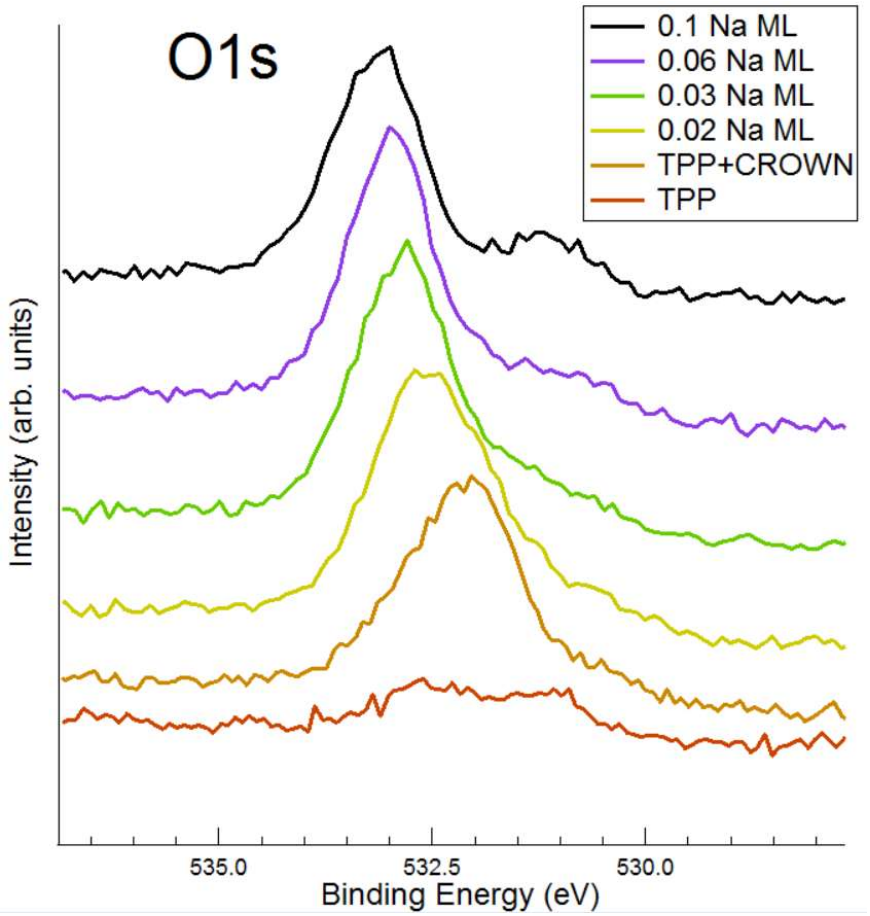


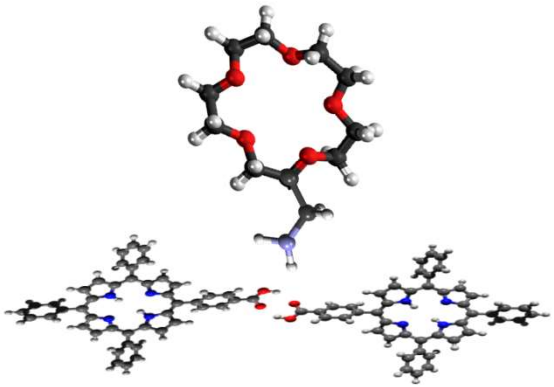
Na doping of the CTTP template

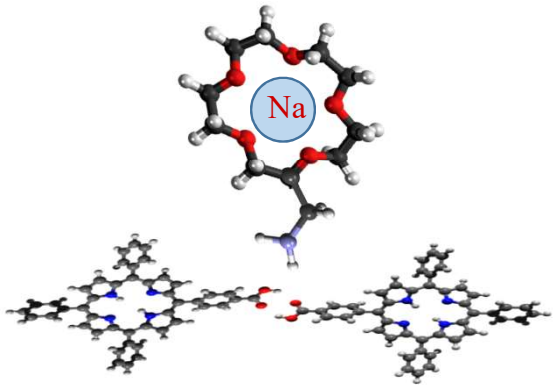


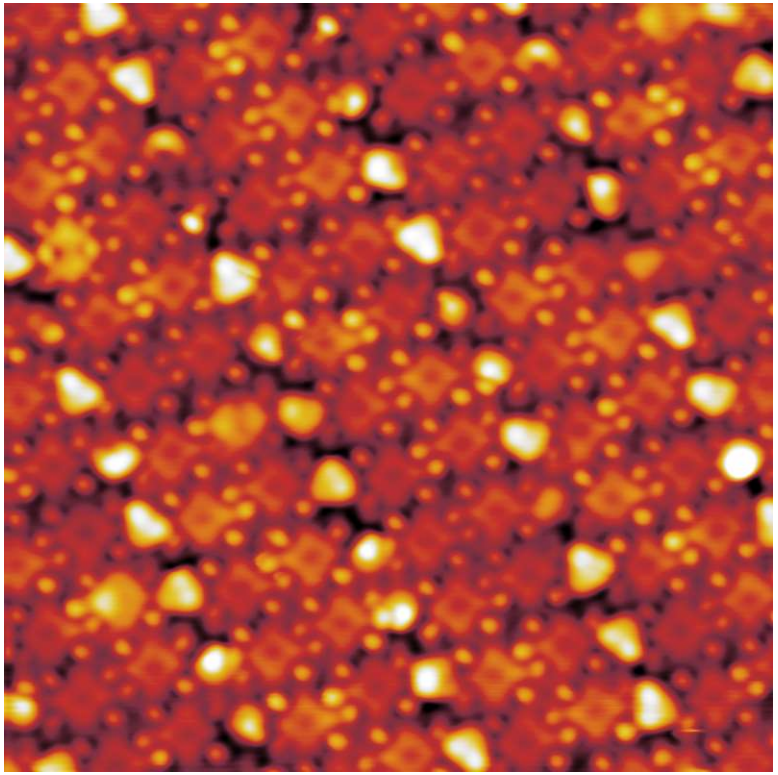


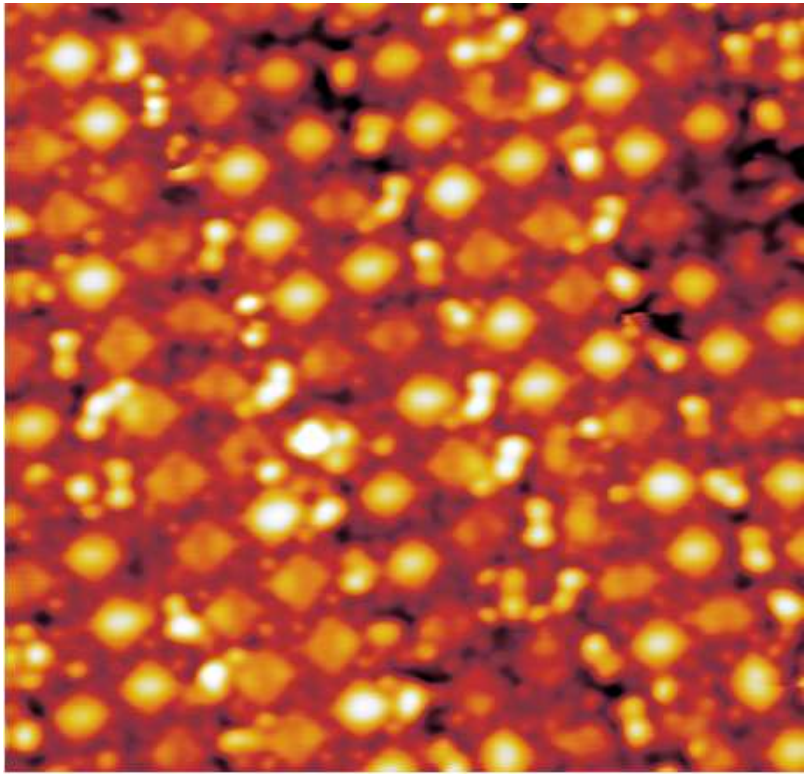
Na preferentially trapped by crowns



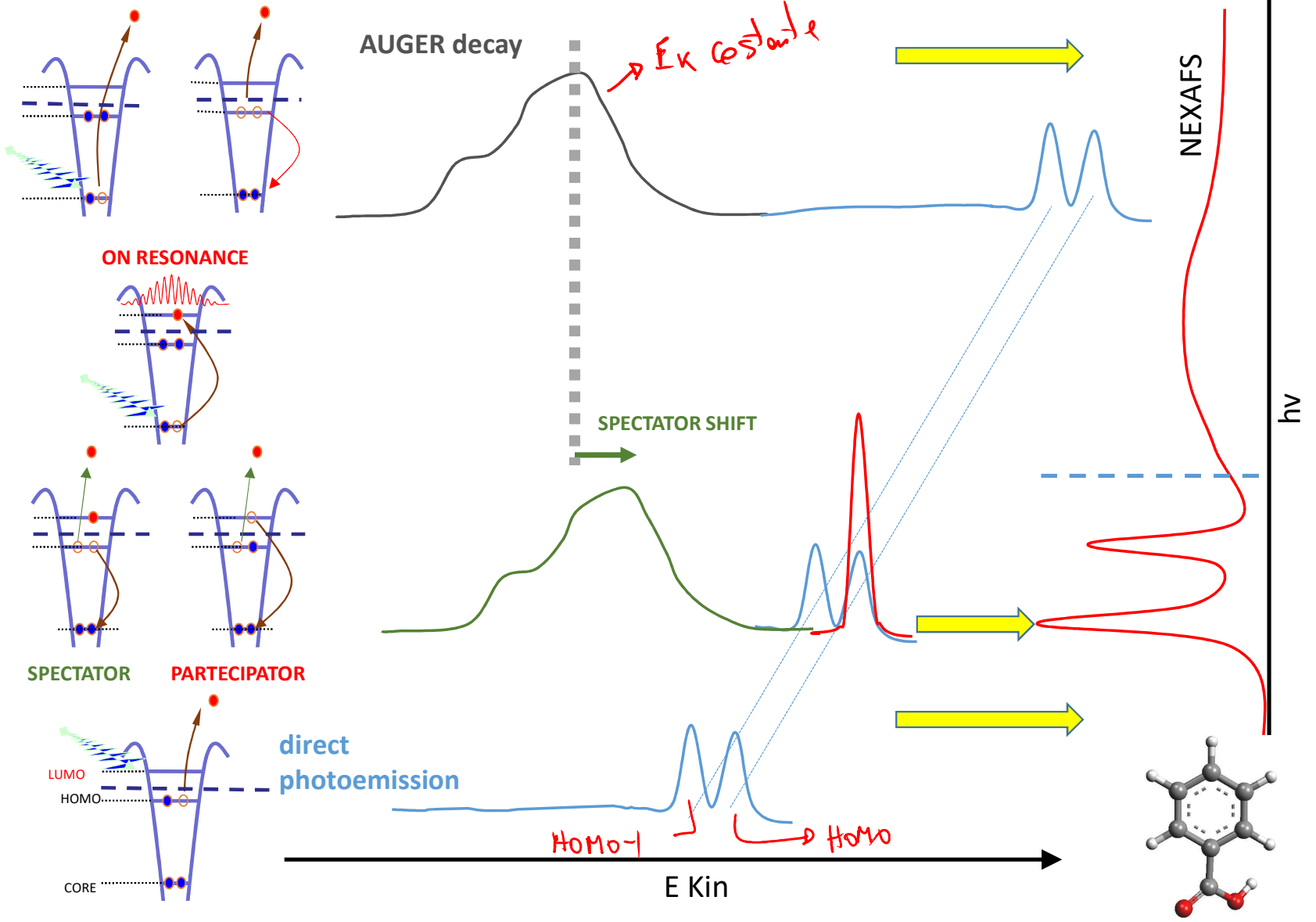



Na



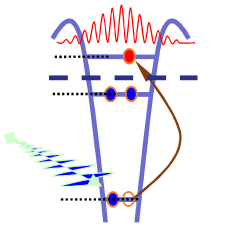


Resonant photoemission spectroscopy

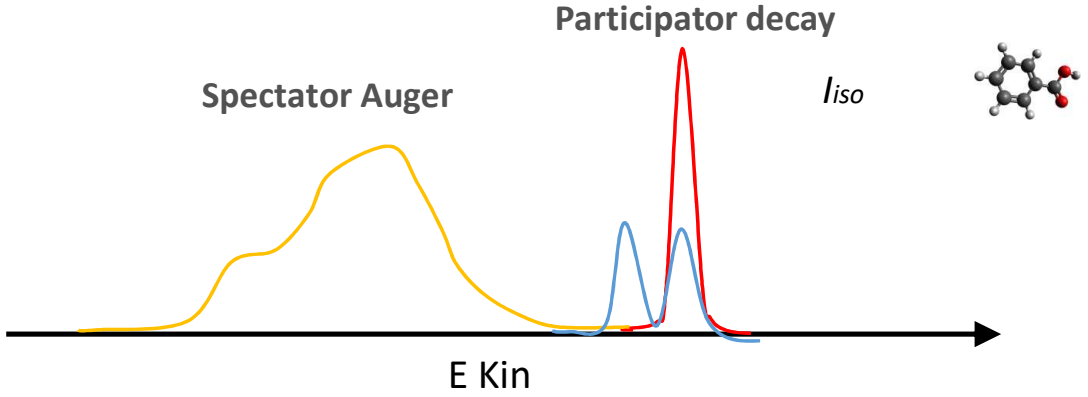


Electronic coupling: ultra-fast charge delocalization

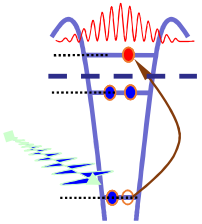
ON RESONANCE



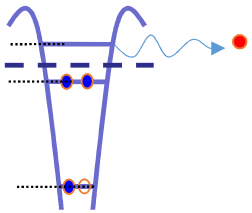
spectator
+
participator

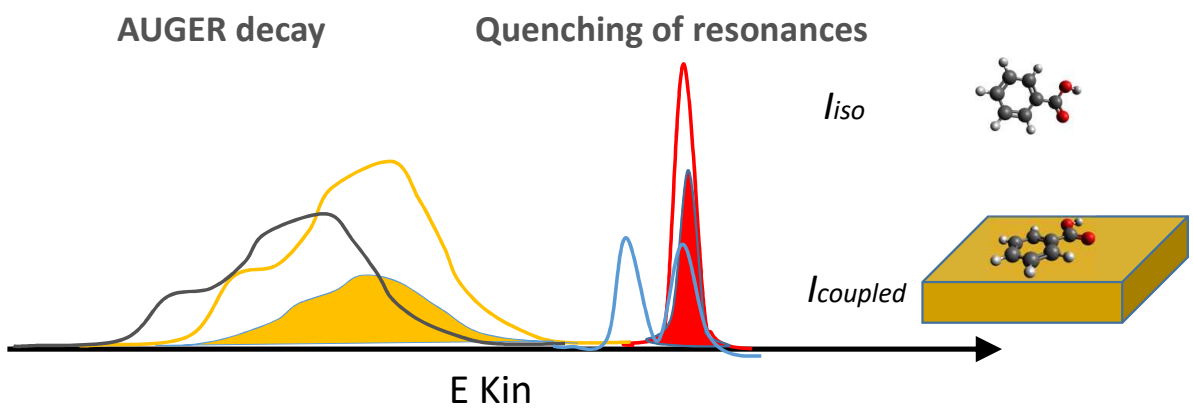


ON RESONANCE

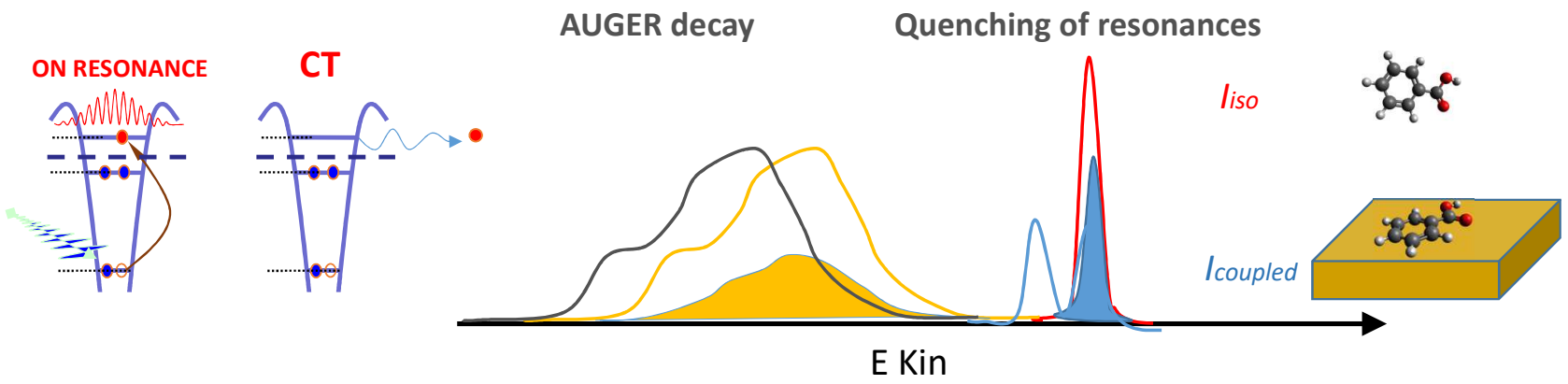


CT





Electronic coupling: ultra-fast charge delocalization



Core Hole Clock method

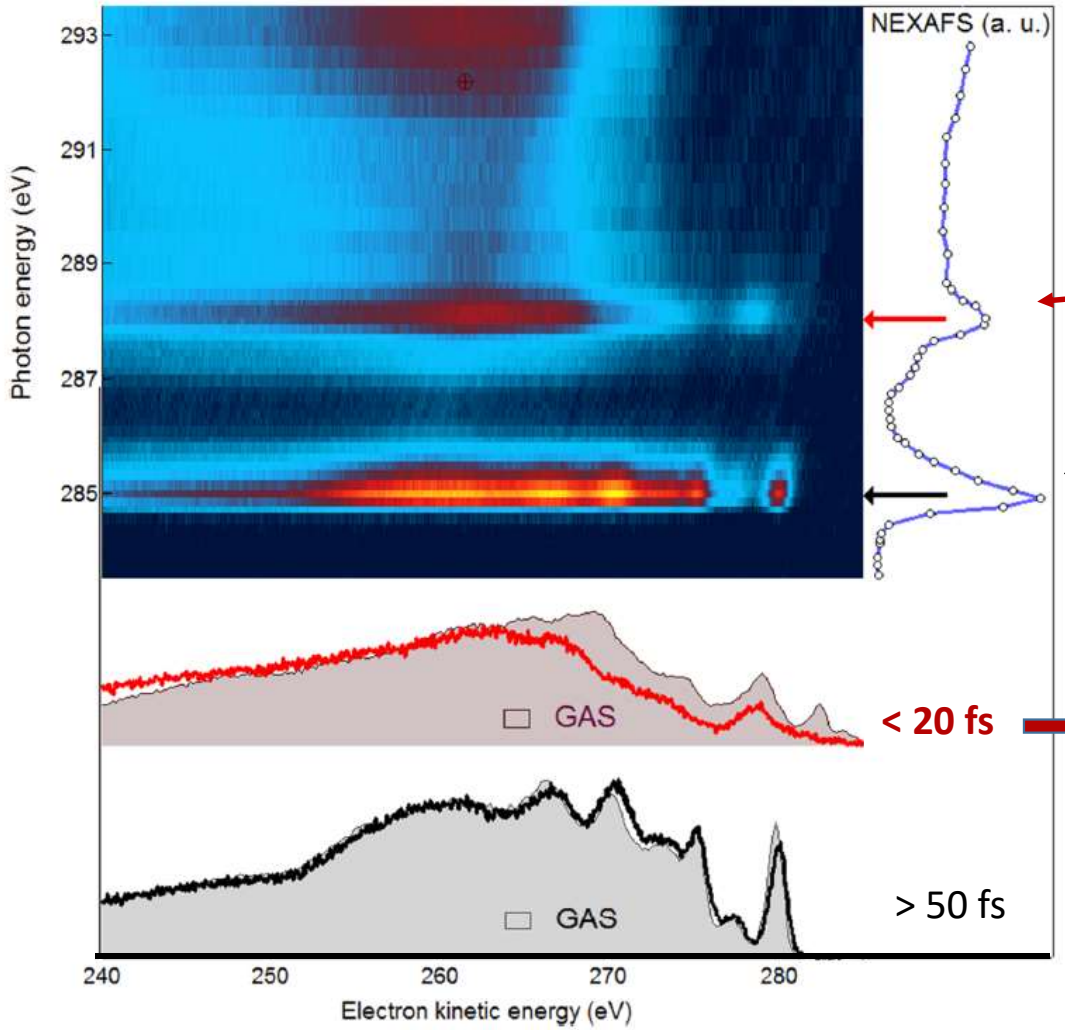
$$\tau_{CT} = \tau_{core} \frac{I_{coupled}}{I_{Iso} - I_{coupled}}$$

τ_{core}

C1s ~ 6 fs
N1s ~ 6 fs
O1s ~ 4 fs

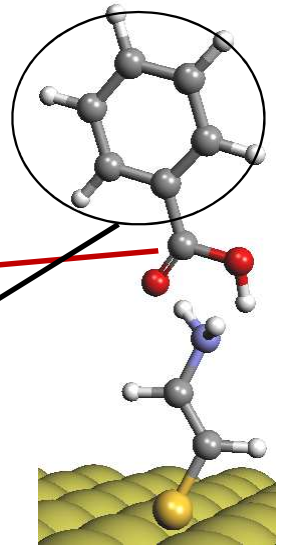
Clock in the 0-50 fs range

P. A. Brühwiler et al., Rev. Mod. Phys. (2002)



< 20 fs

> 50 fs



amino-carboxylic bond promotes ultra-fast delocalization

Nanoletters, 2015

XPS
- chimica del sistema
- stati occupati

NEXAFS
- stati non occupati
- orientazione degli orbitali e quindi della molecola

RESPES
- dinamica della carica negli stati eccitati -