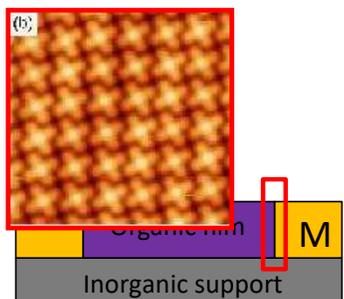


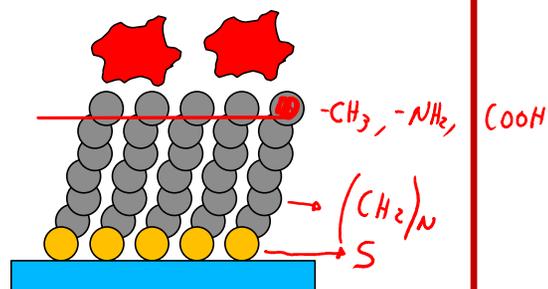
# The supramolecular assembly at surfaces

## Organic electronics



polyacenes/phtalocyanines  
thin films

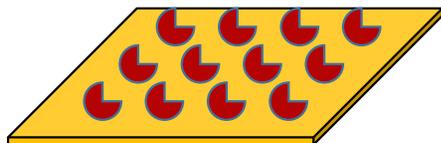
## Mimicking bio-related interactions



Alkanethiols SAMs  
Proteins, porphyrins

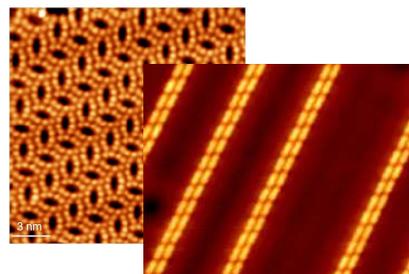


Organic  
sensors



nanoscale molecular distribution

## Nanoscale electronic devices

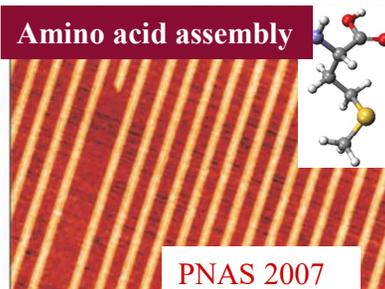


Nano-templates,  
single molecule devices

# Organic templates at surfaces

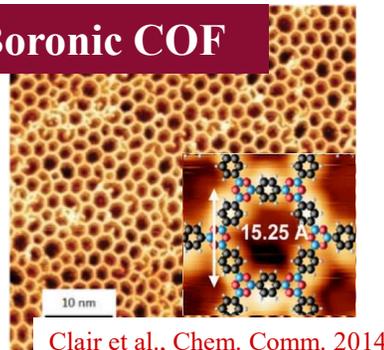
Con dei film auto-assemblati di molecole si possono introdurre delle periodicità nuove sulla superficie, se scala nanometrica. I sistemi così formati costituiscono dei template per la crescita successiva di altri film molecolari, di cui si può così controllare la morfologia.

## Amino acid assembly

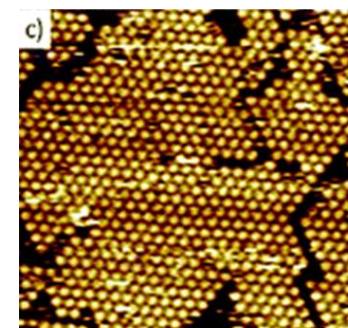


Guest-host approach  
shape matching

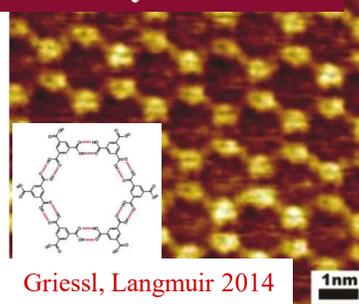
## Boronic COF



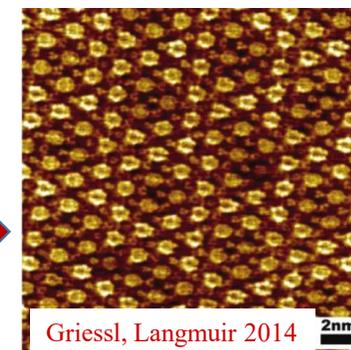
fullerene



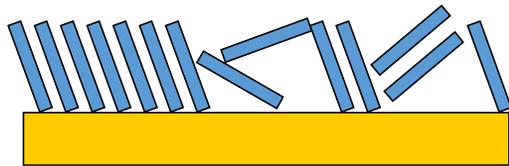
## Carboxylic H bond



coronene

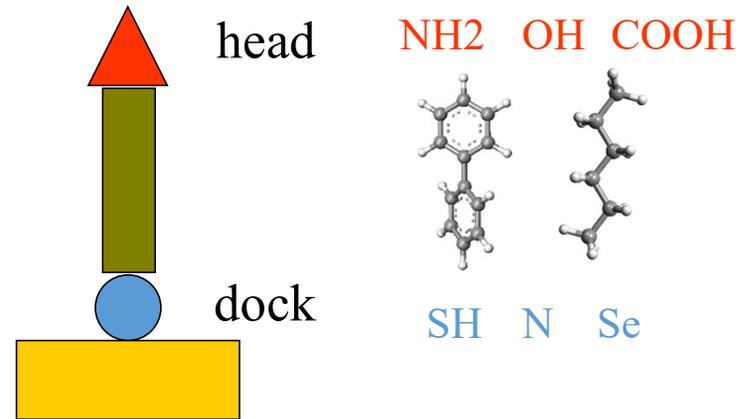
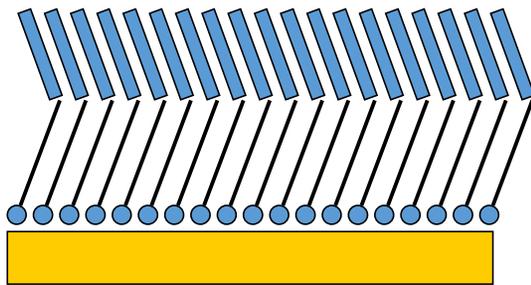


# Metal-organic interfaces



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*

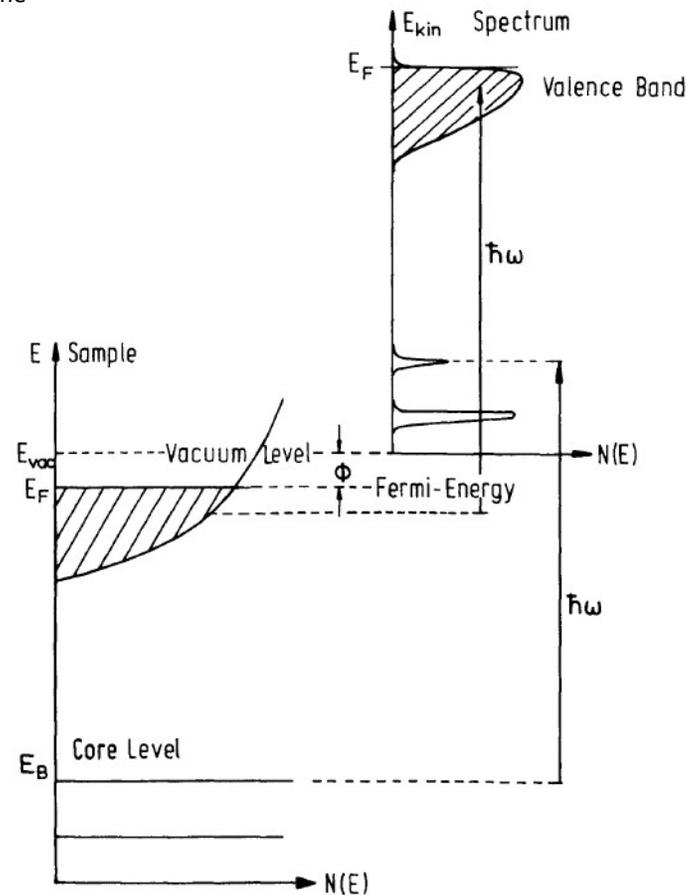
## XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy)

Fare attenzione a due convenzioni diverse a seconda che si tratti di fotoemissione in fase gassosa o solida. Nel primo caso l'energia di legame è riferita rispetto al livello di vuoto, ovvero è l'energia di ionizzazione di un elettrone. In fotoemissione da solidi, entra in gioco l'effetto fotoelettrico con la funzione lavoro del campione. Per convenzione l'energia di legame viene riferita al livello di Fermi del materiale.

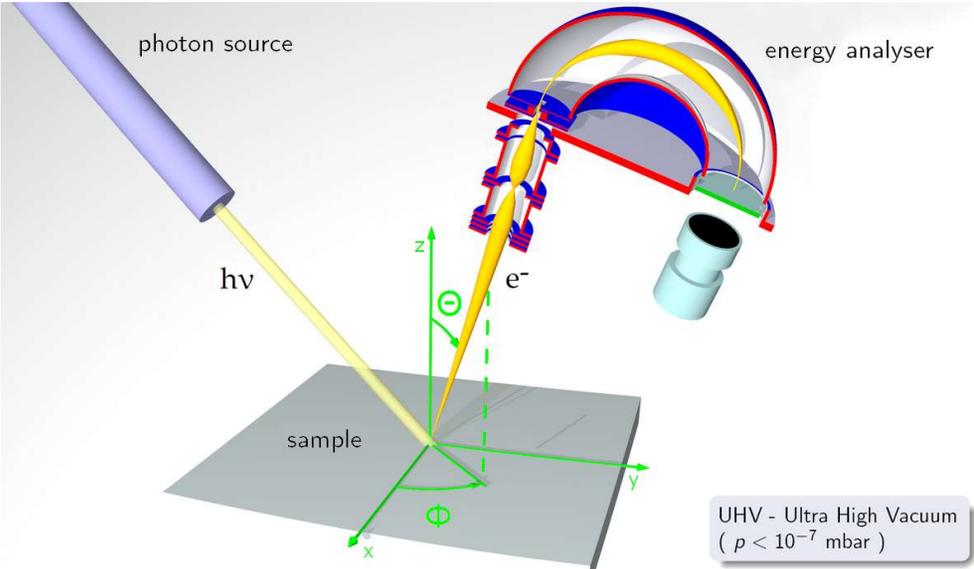
In fotoemissione da solidi vale quindi la relazione:

$$\hbar\omega = E_b + E_{kin} + \phi$$

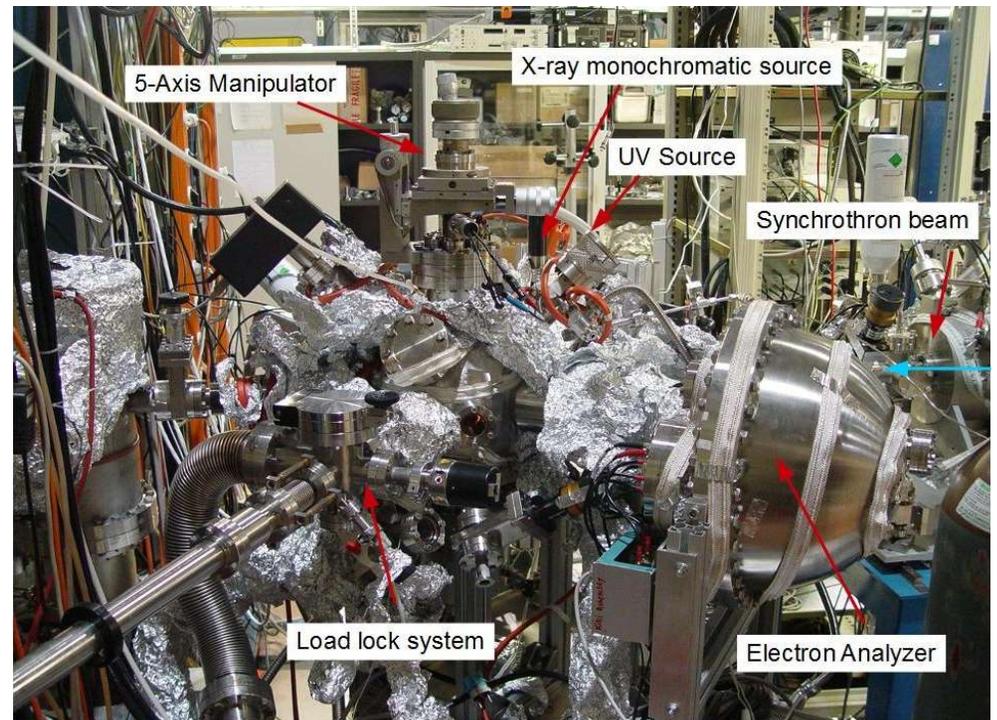
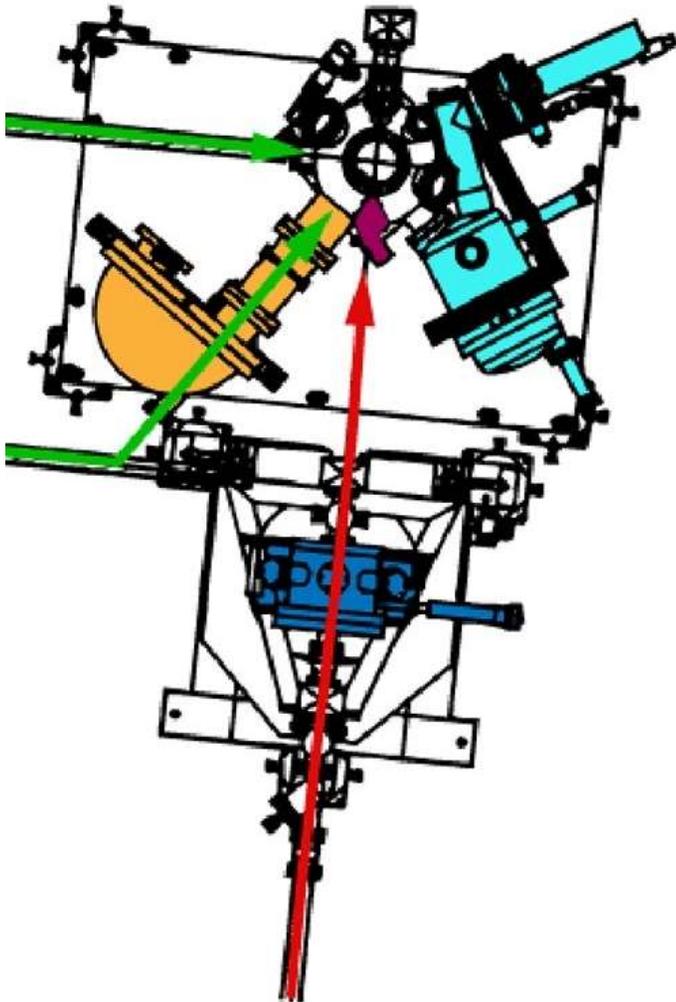
La fotoemissione (X-ray Photoemission Spectroscopy) fornisce una descrizione della distribuzione degli stati occupati del sistema.

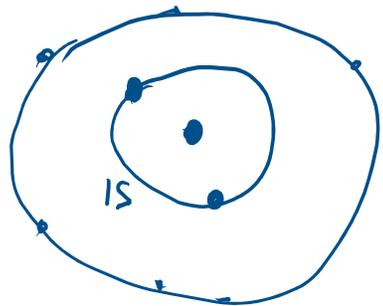


XPS: L'analizzatore di elettroni

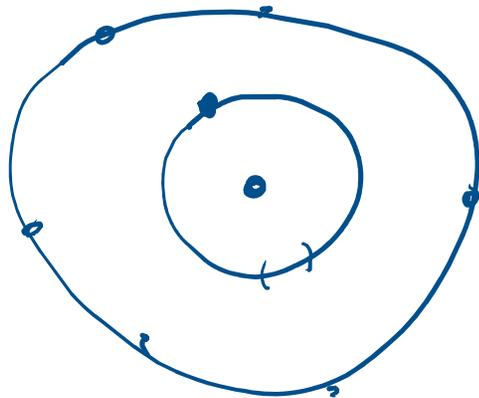


## XPS: una camera sperimentale





Stato iniziale  $|i\rangle$



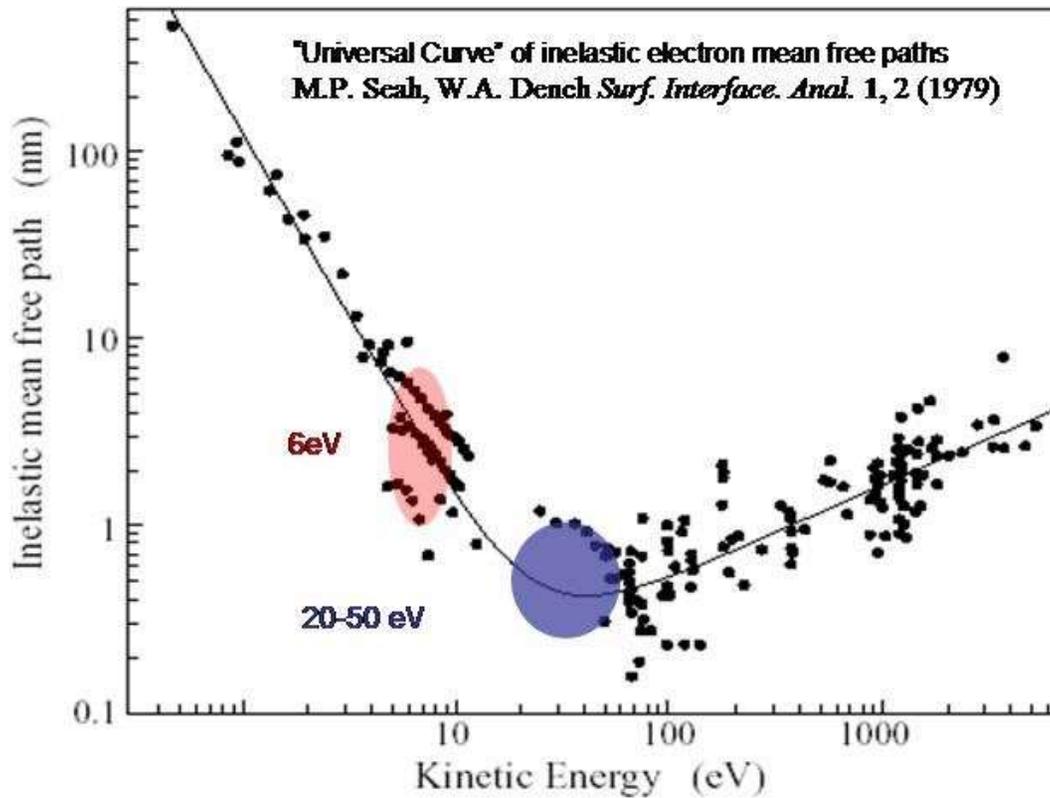
ione +  $e^-$  fotoelettrone libero  $|f\rangle$

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

Regole d'oro di Fermi: la probabilità di avere il processo di fotoemissione:

$$P \propto |\langle f | \hat{e} \cdot \vec{r} | i \rangle|^2 \quad \text{con conservazione dell'energia}$$

XPS è una tecnica di superficie

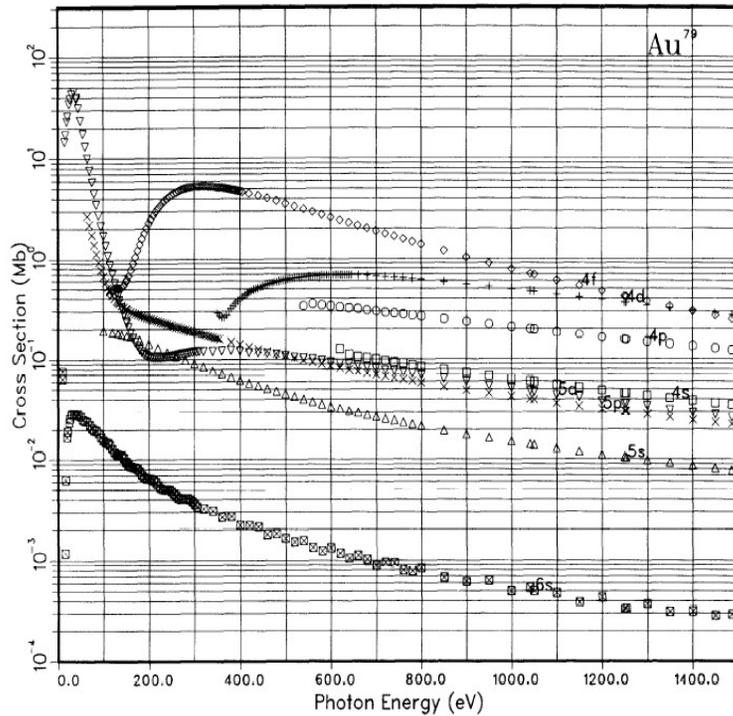


Le tecniche electron-out come la fotoemissione sono intrinsecamente surface-sensitive. Il libero cammino medio degli elettroni nei mezzi è limitato e perciò posso rilevare solo elettroni che non hanno perso energia a seguito di urti inelastici se provengono dai primi strati di materiale.

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)



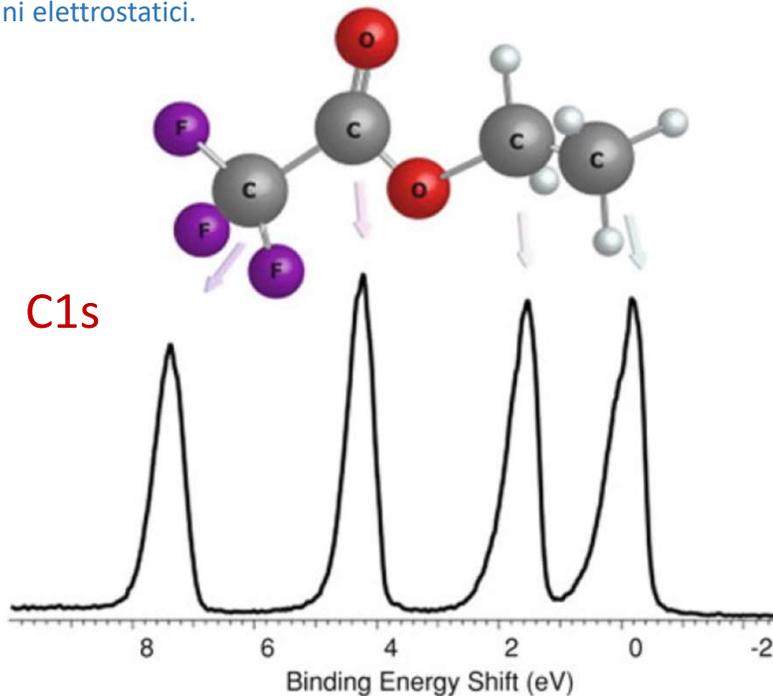
ATOMIC SUBSHELL PHOTOIONIZATION CROSS SECTIONS AND  
ASYMMETRY PARAMETERS:  $1 \leq Z \leq 103$

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.



**Ethyltrifluoroacetate: The ESCA molecule**

**(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)**

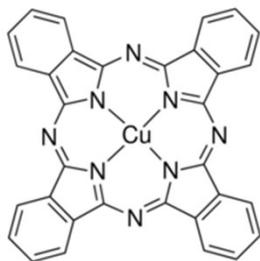
## Larghezza intrinseca dei picchi

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:

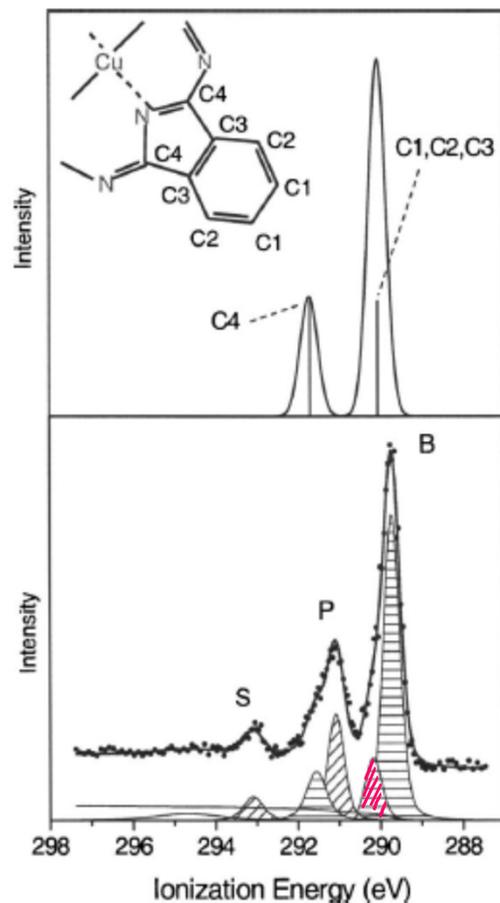
$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

con  $\Delta t$  tempo di vita della buca.

## Shake-up nelle molecole



CuPc, Copper Phthalocyanine



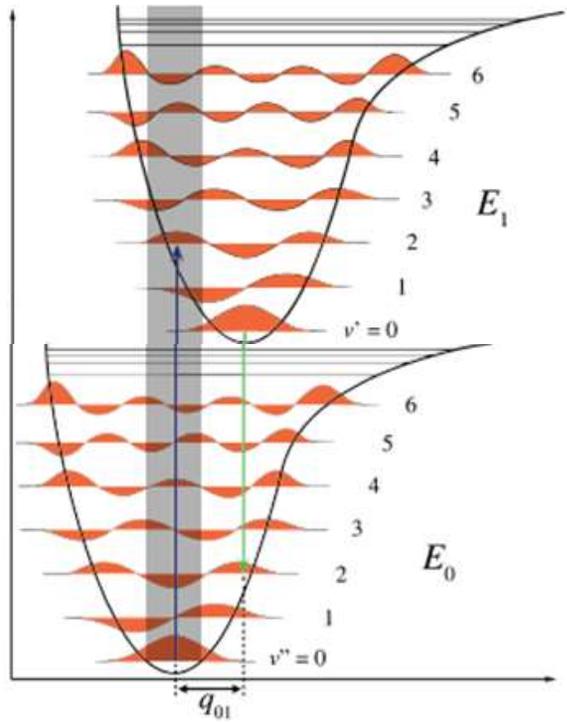
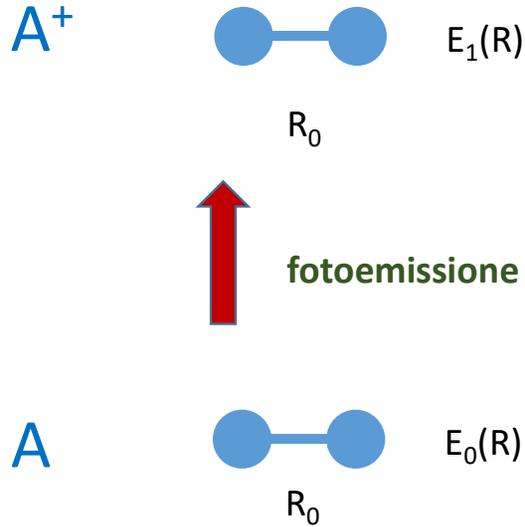
Un picco di shake-up si ha quando avviene un fenomeno di eccitazione multielettronica: lo stato finale della transizione è quello in cui un elettrone della molecola viene fotoemesso e un altro viene promosso in uno stato non occupato (esempio: fa un salto HOMO-LUMO). Di conseguenza, per conservazione dell'energia, l'elettrone fotoemesso lo vedrà uscire con un'energia inferiore rispetto a quella che avrebbe in un processo di singolo elettrone.

Qui a sinistra, le due componenti più intense sono attribuite alla fotoemissione di elettroni C1s dei fenili e dei pirroli (B e P); a 291.6 eV e a 293.1 ci sono i rispettivi shake-up. La componente tratteggiata in rosa è invece una componente vibrazionale riferita al picco B.... Vedi pagina successiva

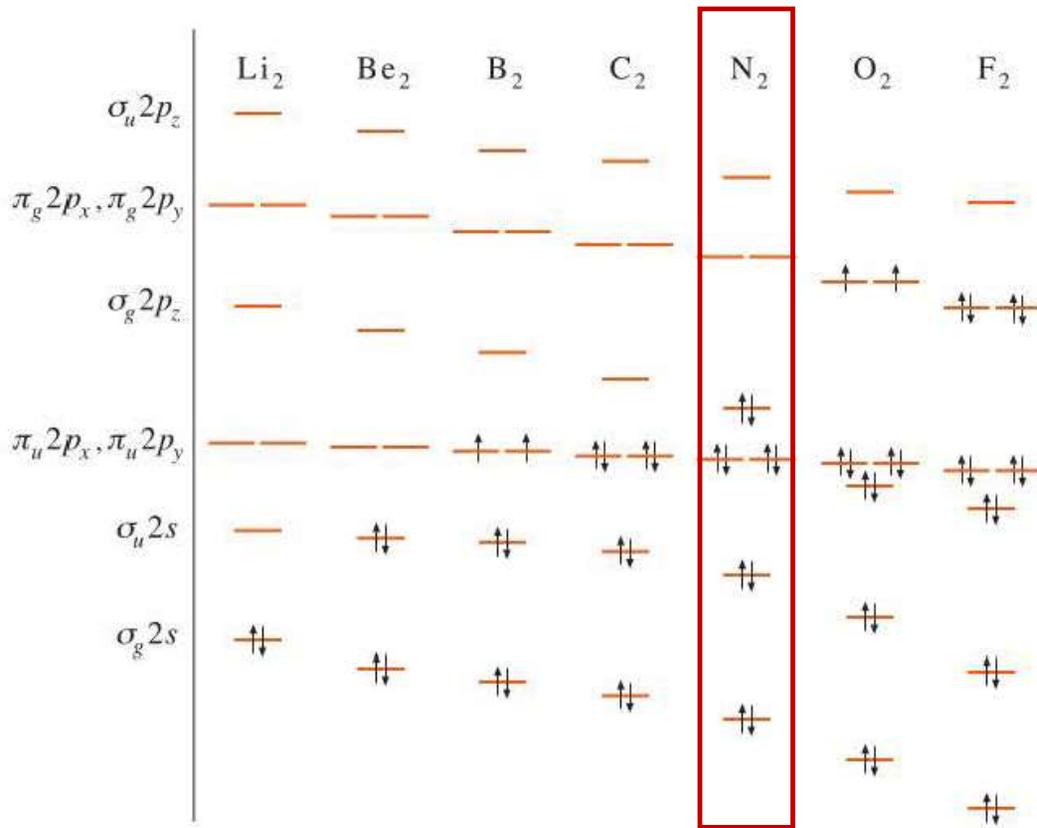
Effetti vibrazionali

Alcuni fotoelettroni che escono dovuti misurare in B hanno ceduto parte dell'energia per attivare dei modi vibrazionali delle molecole

Il principio di Frank-Condon



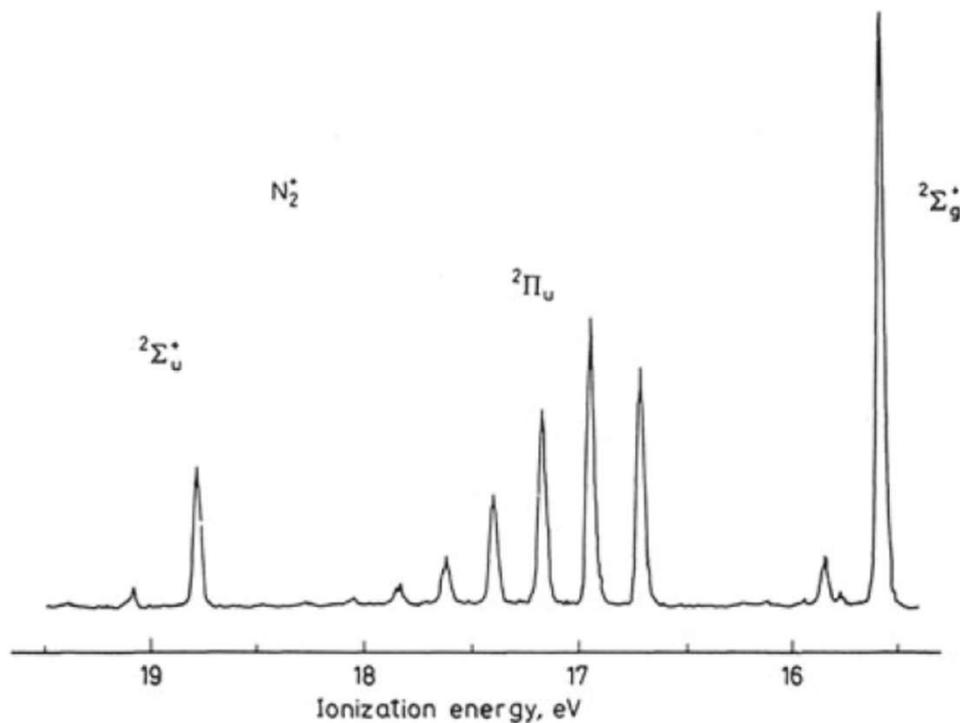
Parte dell'energia dell'elettrone fotoemesso viene impiegata per attivare modi vibrazionali  $v'=1,2,3...$



Le molecole N<sub>2</sub> ha  
come orbitali occupati più esterni

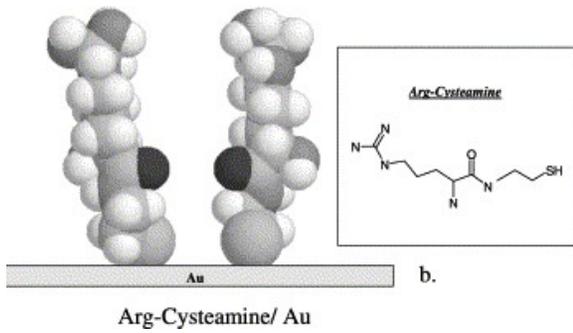
$\sigma$   
 due  $\pi$  degeneri  
 $\sigma$   
 $\sigma$

Mi aspetterei di misurare 4 picchi  
di fotoemissione invece;



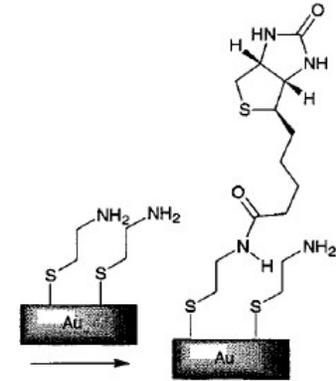
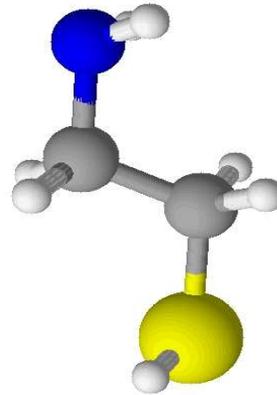
I primi tre orbitali descritti danno origine in realtà a una moltitudine di picchi, originati dagli effetti vibrazionali.

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.

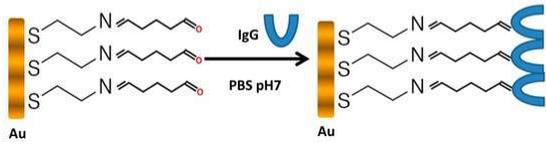
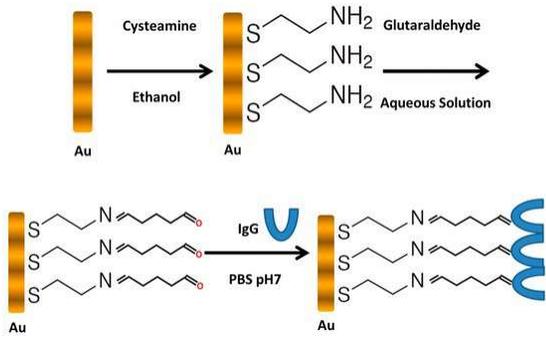


Colloids and Surfaces B:Biointerfaces25 (2002) 335–346

### Cysteamine



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



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

Misure XPS della cisteammina in fase gassosa:

$S_{2p}$  due componenti (spin-orbite)

$N_{1s}$  1 componente (c'è in realtà un allargamento dovuto ad effetti vibrazionali)

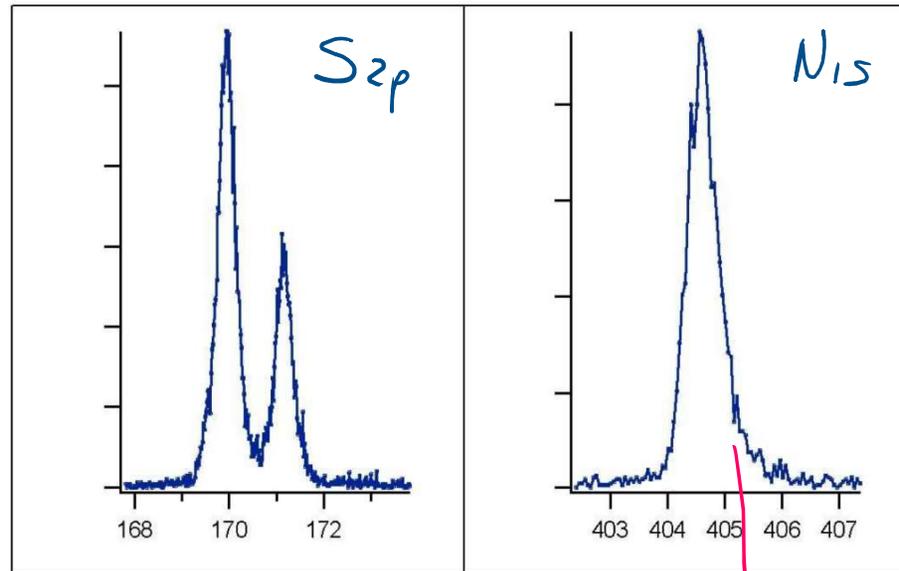


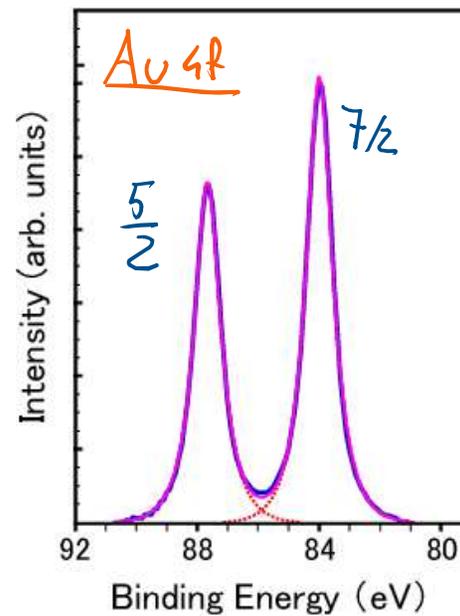
Fig.1 Gas phase  $S_{2p}$  and  $N_{1s}$  XPS spectra.

allargamento  
vibrazionale

## Splitting spin-orbita

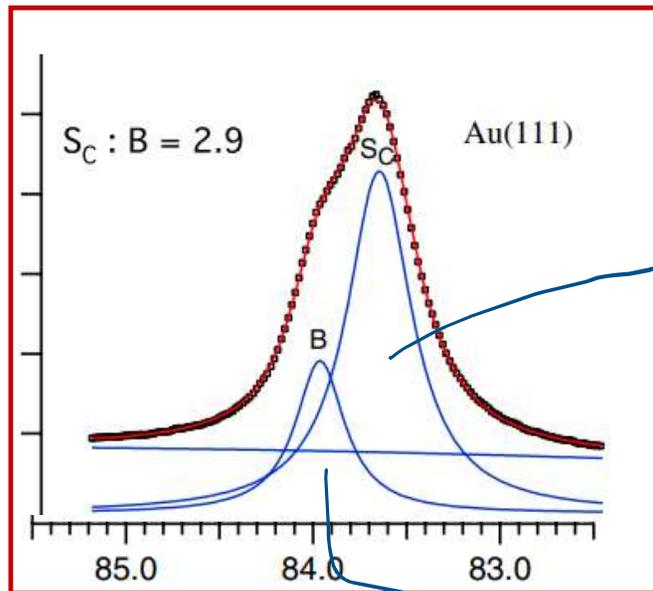
I fotoelettroni emessi da orbitali con  $l > 1$  si distribuiscono su due componenti di energia diversa.

Questo dipende dal fatto che nello stato finale, l'elettrone rimasto spaiato, accoppia il proprio momento angolare ( $l$ ) e il proprio spin ( $1/2$ ), con due possibili risultati finali:  $\pm 1/2$ ; 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

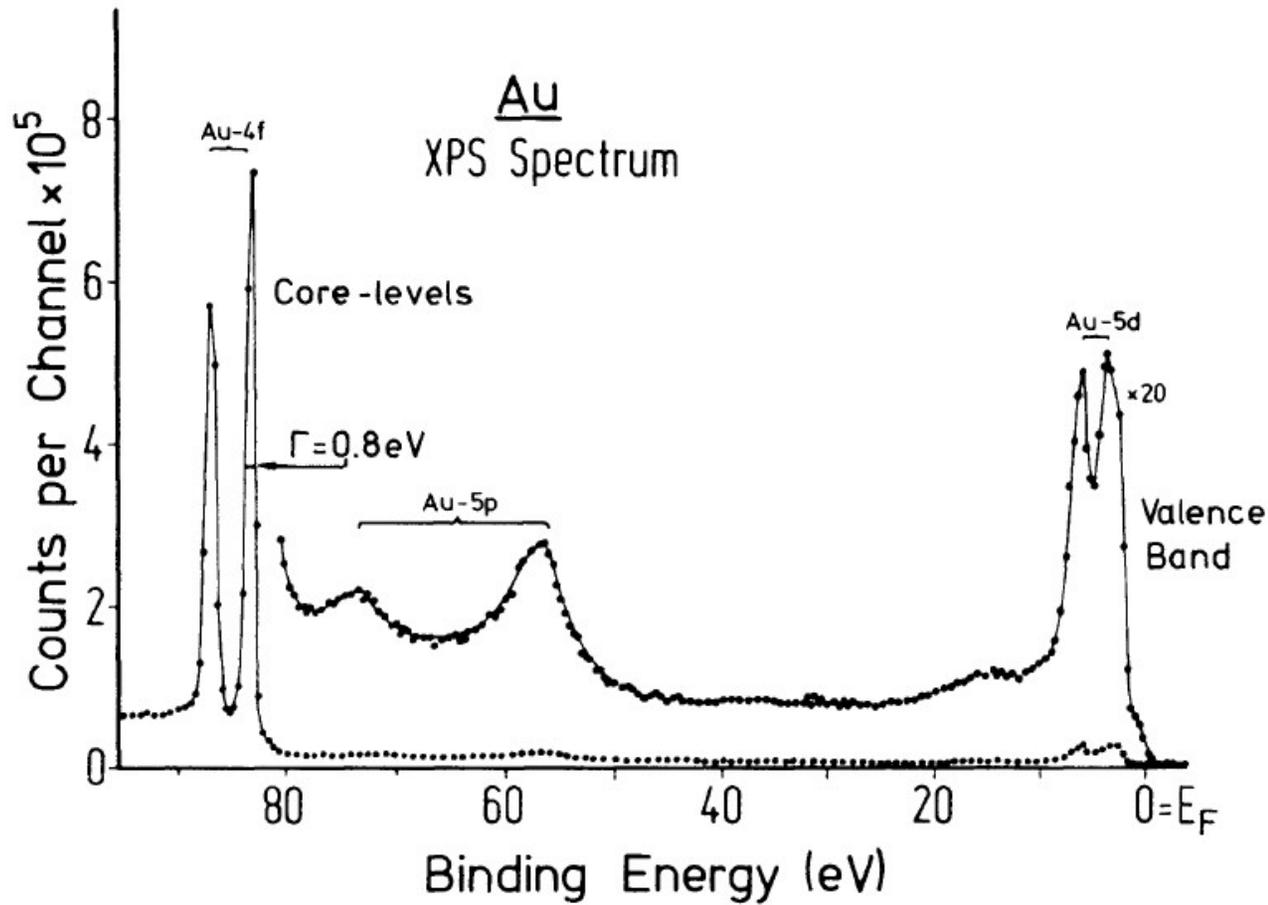
Misurando con miglio risoluzione il picco della slide precedente, ad esempio la componente  $4f_{7/2}$ , si vede che in realtà è a sua volta composta di due picchi. In generale, quando misuro la fotoemissione da un solido, devo tener presente che gli atomi di superficie sono meno coordinati chimicamente 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.



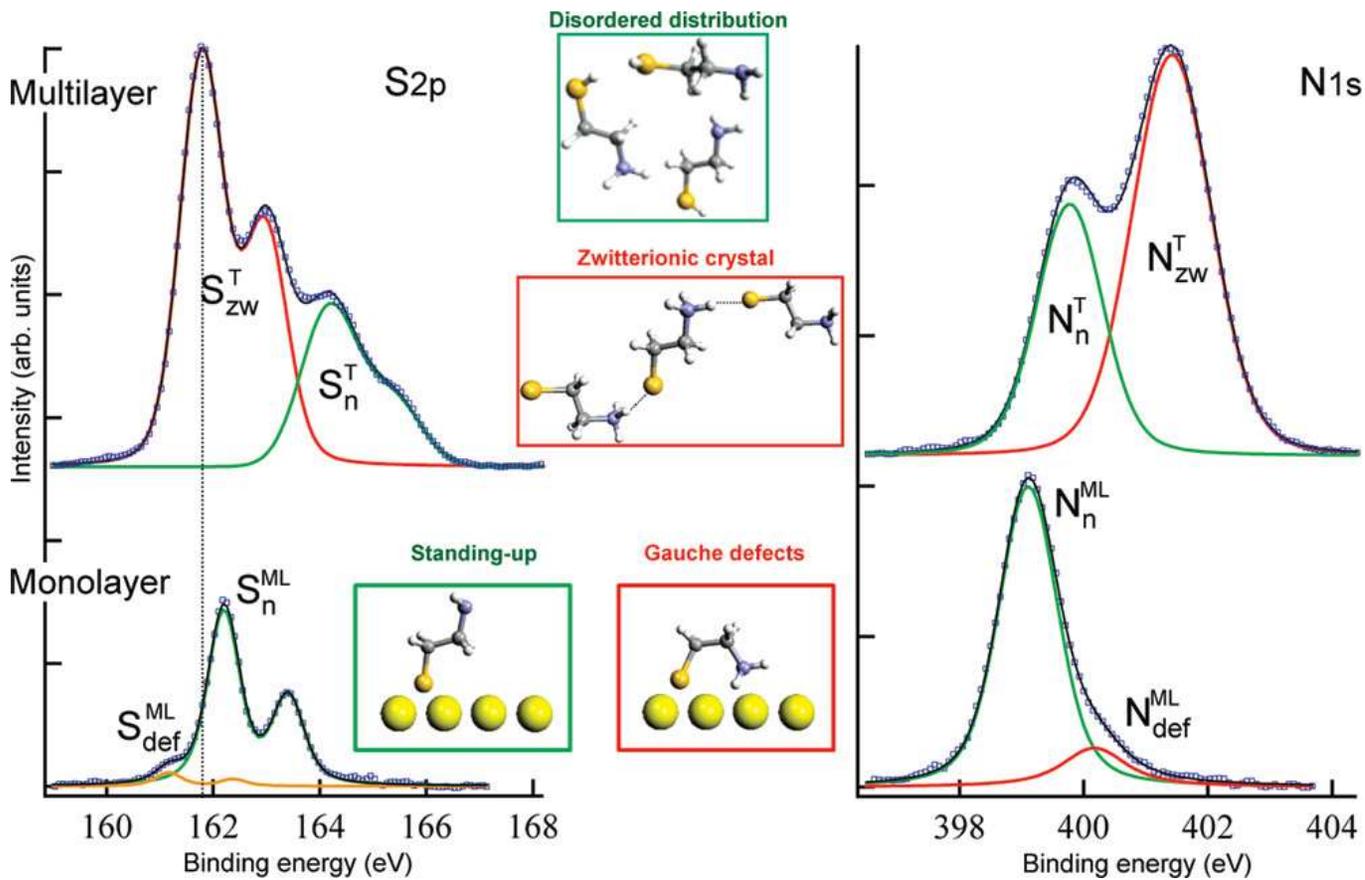
componente di superficie

componente di bulk

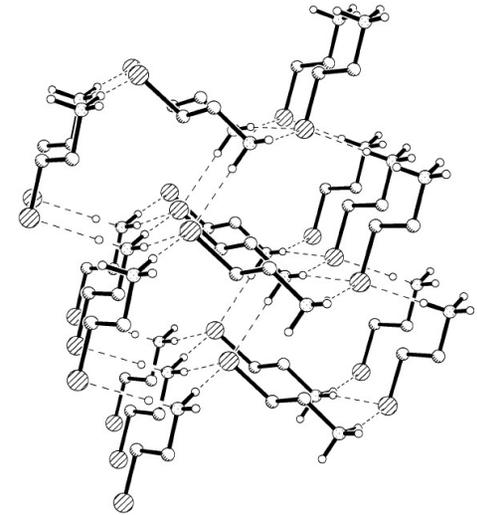
Uno spettro XPS viene solitamente rappresentato in funzione dell'energia di legame (Binding Energy), che si pone a zero per gli elettroni che si trovano al livello di Fermi. A energie piccole (0-30 eV) ci sono gli elettroni di valenza, a energie più alte gli elettroni di core.



Substrate: Au(111) @ -70°C  
 Vapour pressure:  $2 \times 10^{-7}$  mbar, 150 L



In the crystalline form the CA is zwitterionic



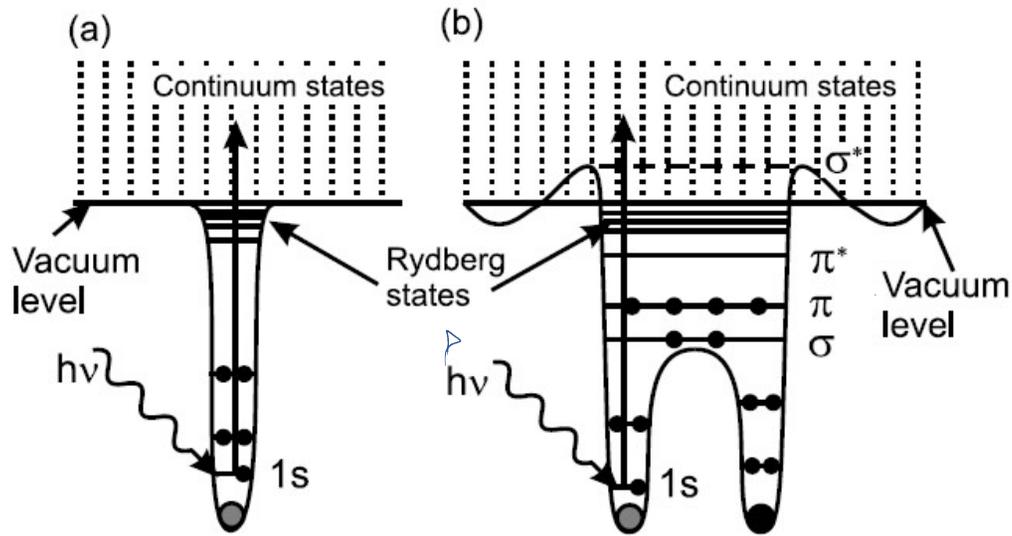
Fleisher H. *et al.*  
**Inorg. Chem.** (2005)

Monolayer: XPS (150 L @ RT)

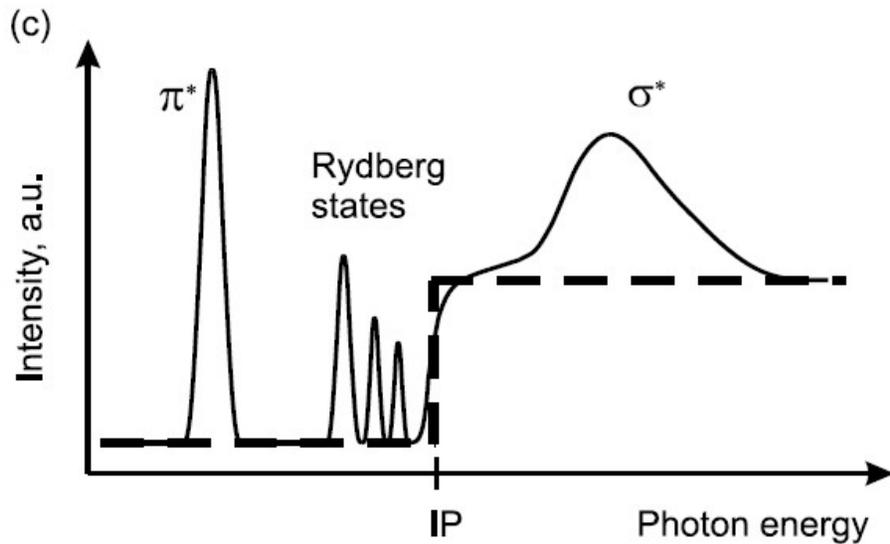
Tecnica di assorbimento a soglia

**NEXAFS**

Near Edge X-ray Absorption Fine Structure



Variando il fotone in prossimità di una soglia di ionizzazione, gli elettroni vengono promossi in orbitali non occupati.

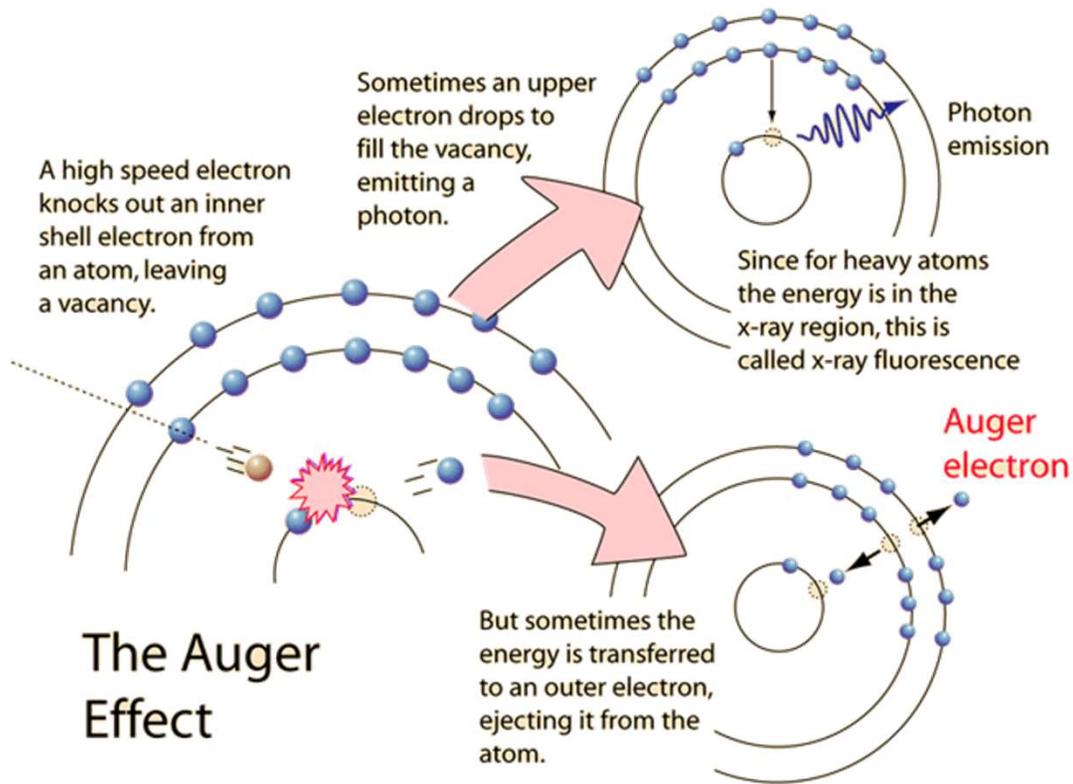


Uno spettro NEXAFS mi descrive la distribuzione dei livelli non occupati. In questo senso è complementare alla fotoemissione, che invece mi fotografa la distribuzione dei livelli occupati.

Le transizioni a soglia sono descritte dalla regola d'oro di Fermi.

La misura avviene monitorando gli effetti della diseccitazione dallo stato finale...

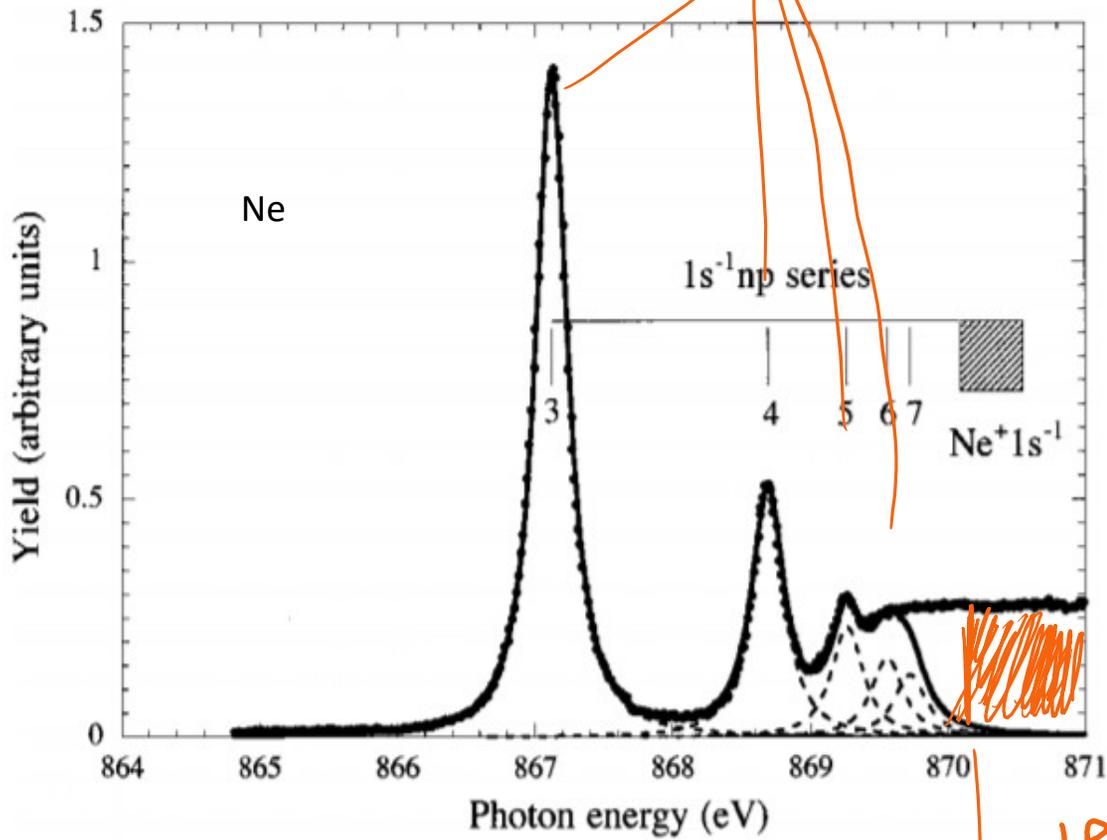
## Fluorescenza e decadimento Auger



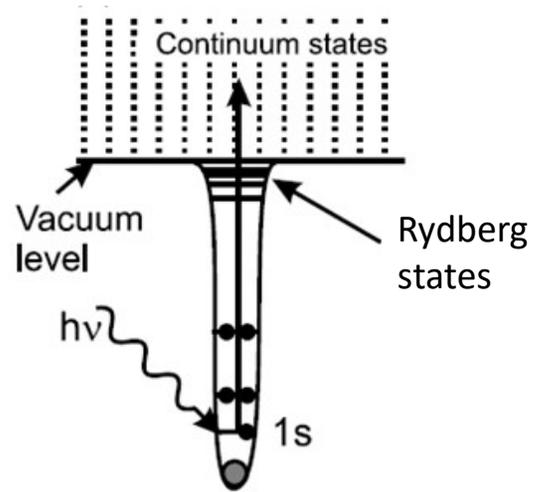
Un atomo che si trovi in uno stato eccitato perché un elettrone di un livello di core è stato promosso in un orbitale non occupato e fotoemesso, evolve in uno stato di minore energia attraverso il decadimento di un elettrone di un orbitale esterno a riempire la buca creata. L'energia viene rilasciata nel decadimento o sotto forma di fotone (fluorescenza) o attraverso l'emissione di un secondo elettrone (elettrone Auger). Il processo Auger è più probabile per elementi con  $Z < 35$ .

Se misuro i fotoni di fluorescenza o gli elettroni Auger emessi, so che se ad un certo valore di energia del fotone incidente ho un picco di intensità, quell'energia corrisponde ad una transizione core-stato non occupato

stati di Rydberg

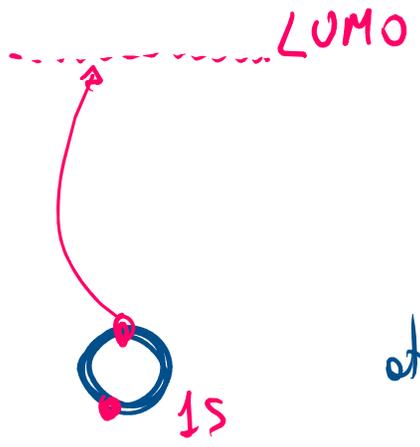


PHYSICAL REVIEW A (1999) 59, 3

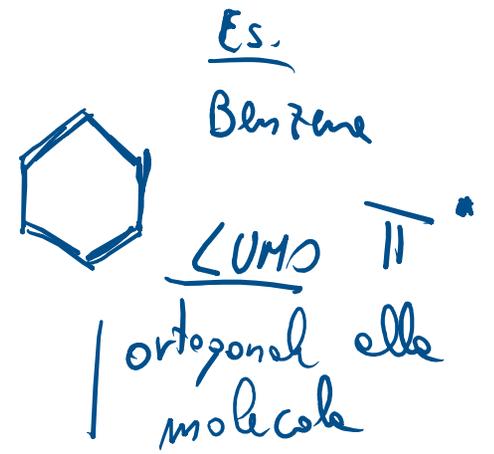


La IP (Ionization Potential)  
de qui in poi ionizza l'atomo

DIPENDENZA ANGOLARE nella NEXAFS

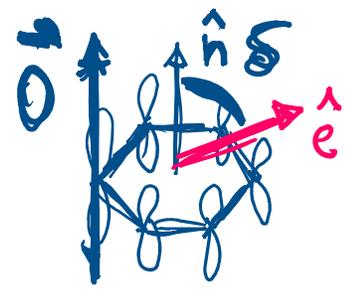


atomo C, in una molecola



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

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



LUMO //  $\vec{n}$   
( $\vec{O} // \vec{n}$ )

$\delta$  angolo tra il comp elettrico con cui descrivo

il fotone e il vettore con cui descrivo "la direzione" del LUMO

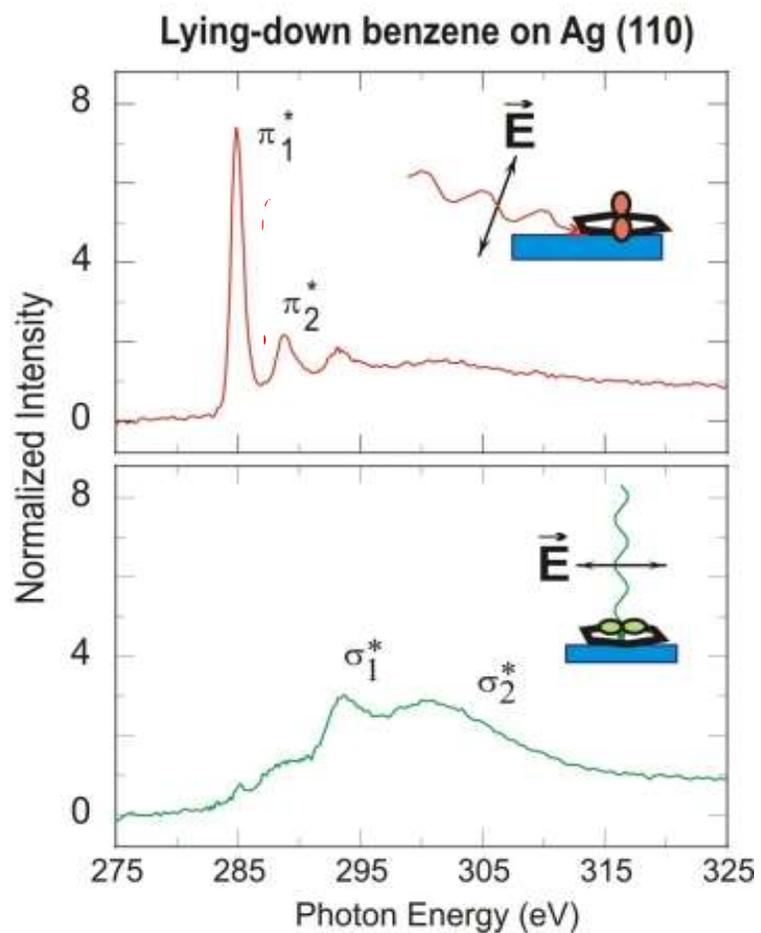
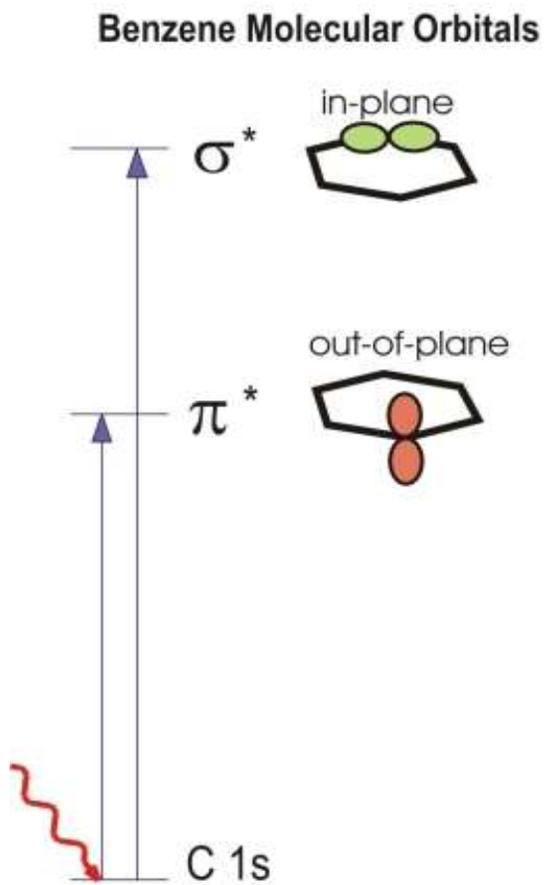
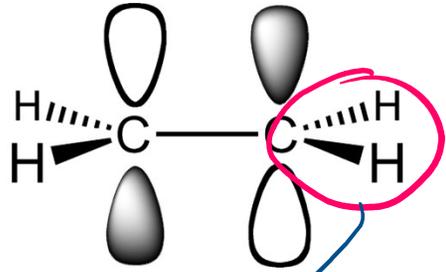
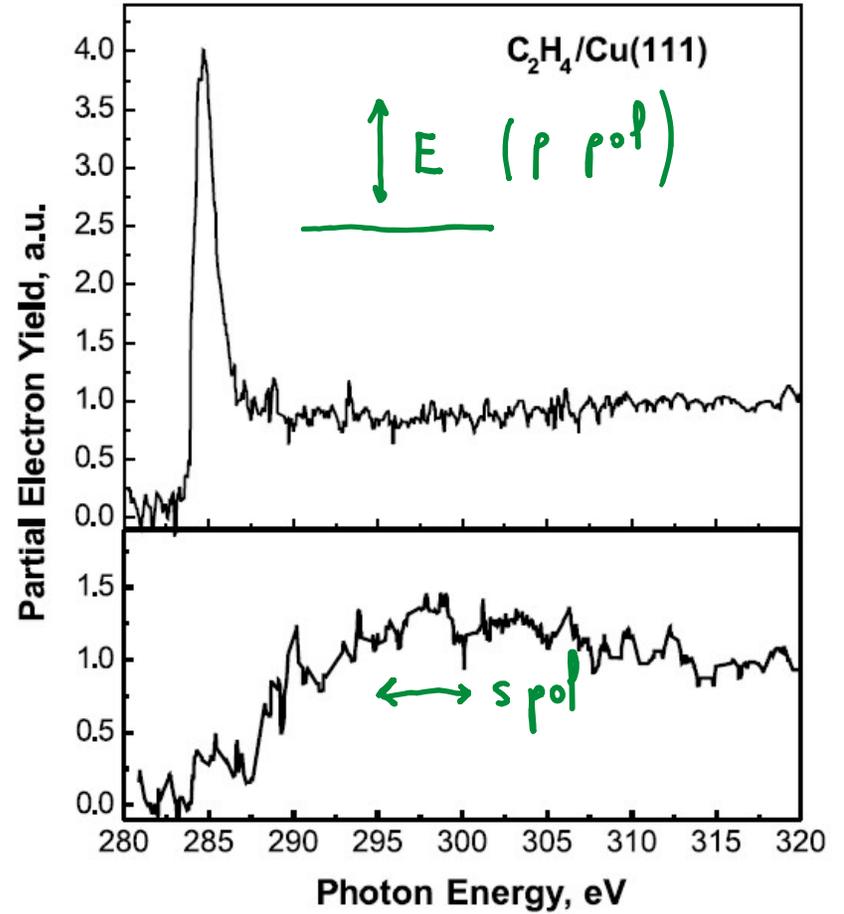
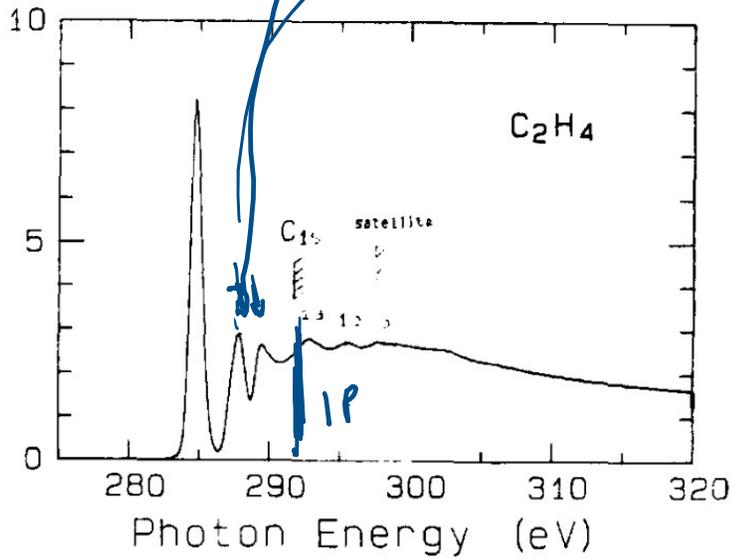


Image from: <https://www-ssrl.slac.stanford.edu/stohr/nexafs.htm>

# Ethylene



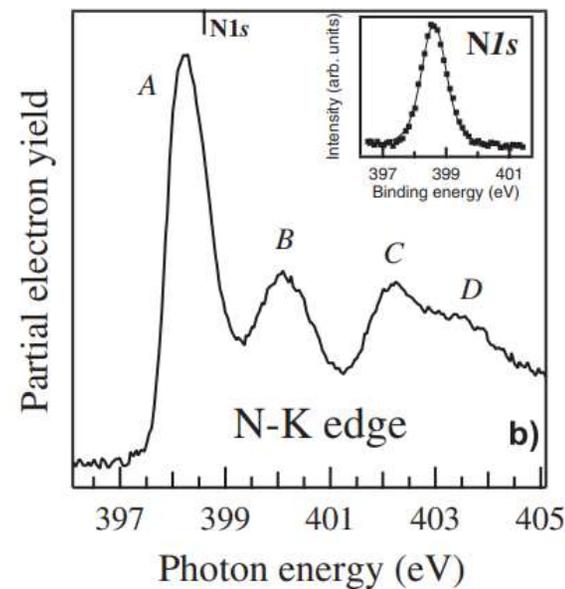
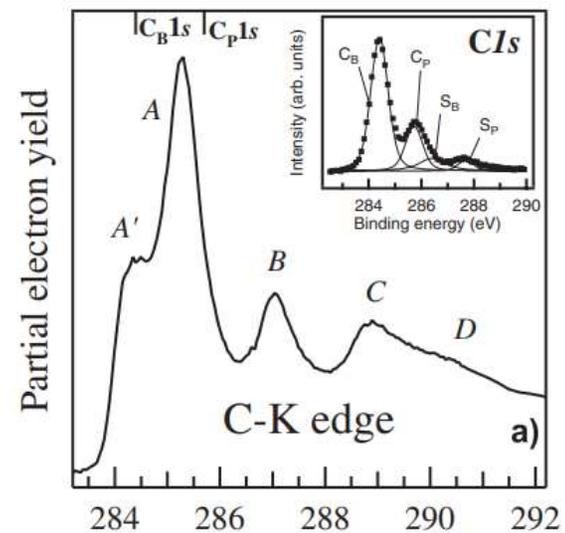
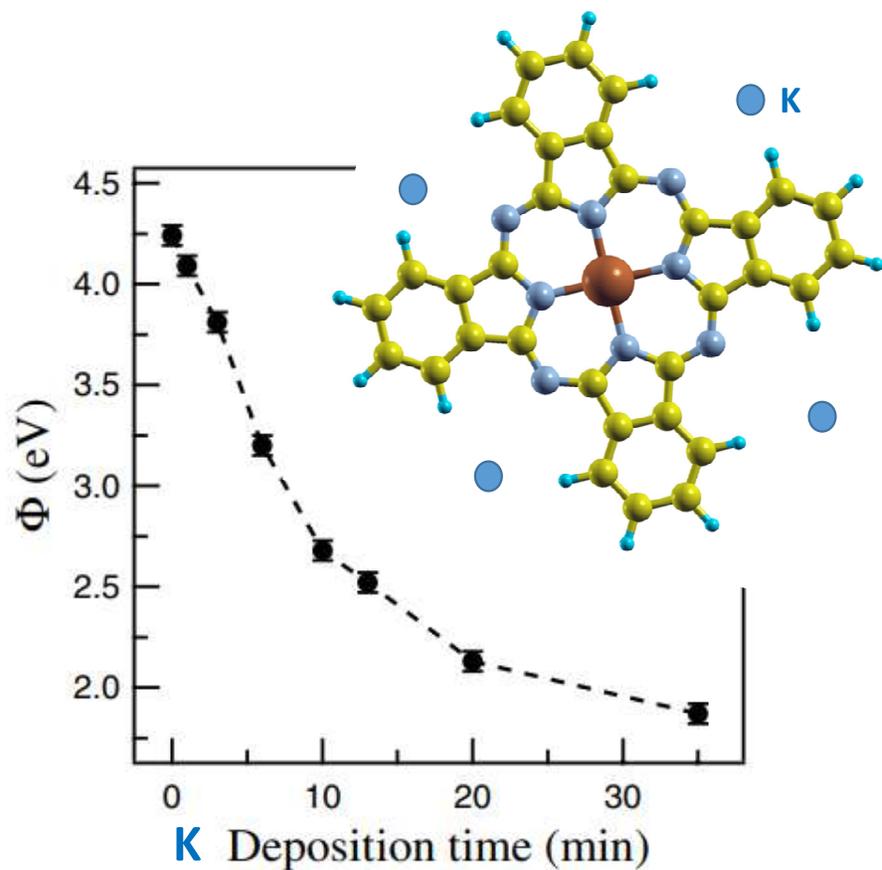
*sexe di Rydberg*

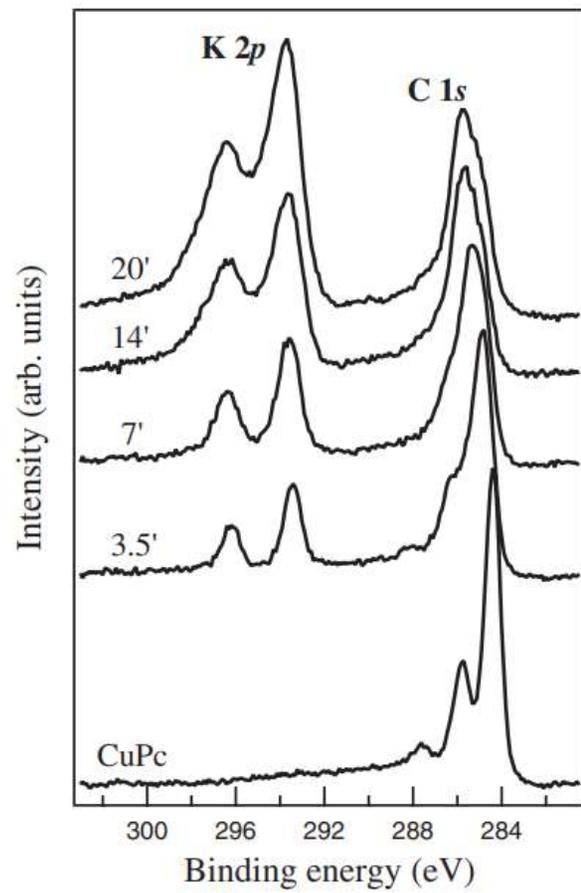


La molecola è piatta sulla superficie

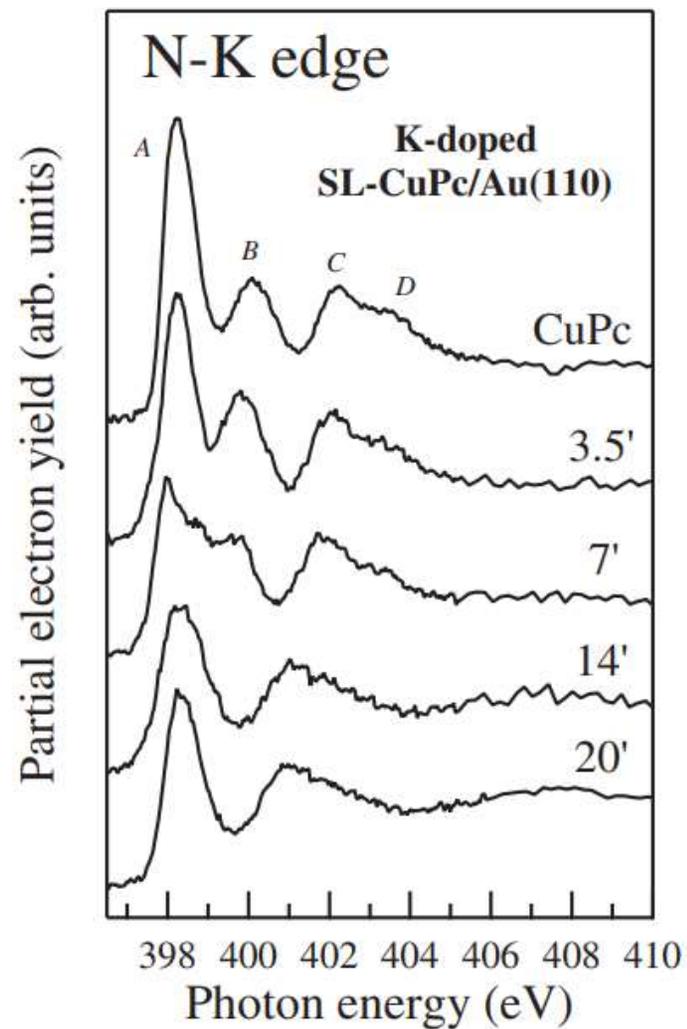
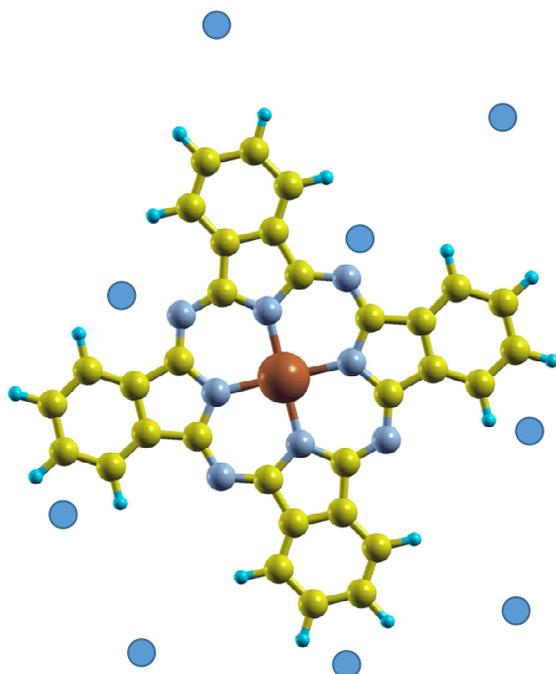
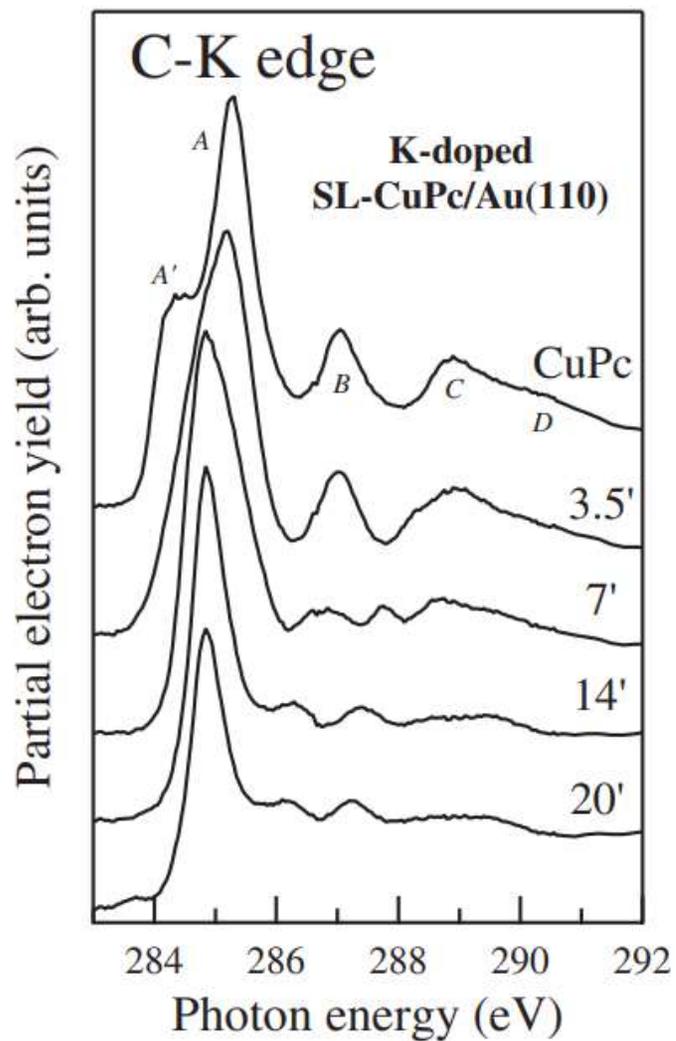
Allargamento dei picchi rispetto alla fase gas (diminuisce il tempo di vita dello stato eccitato)

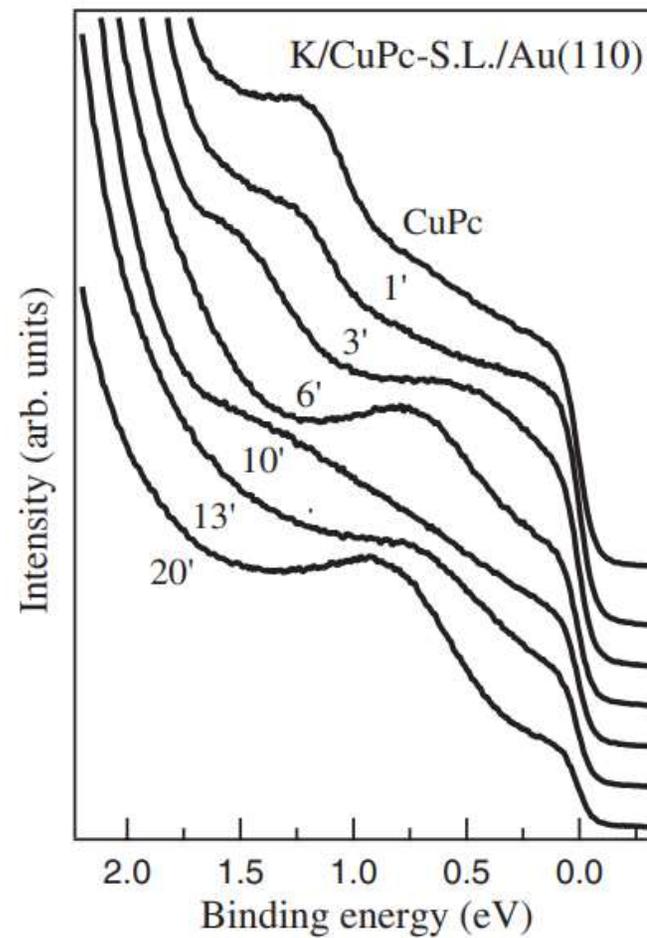
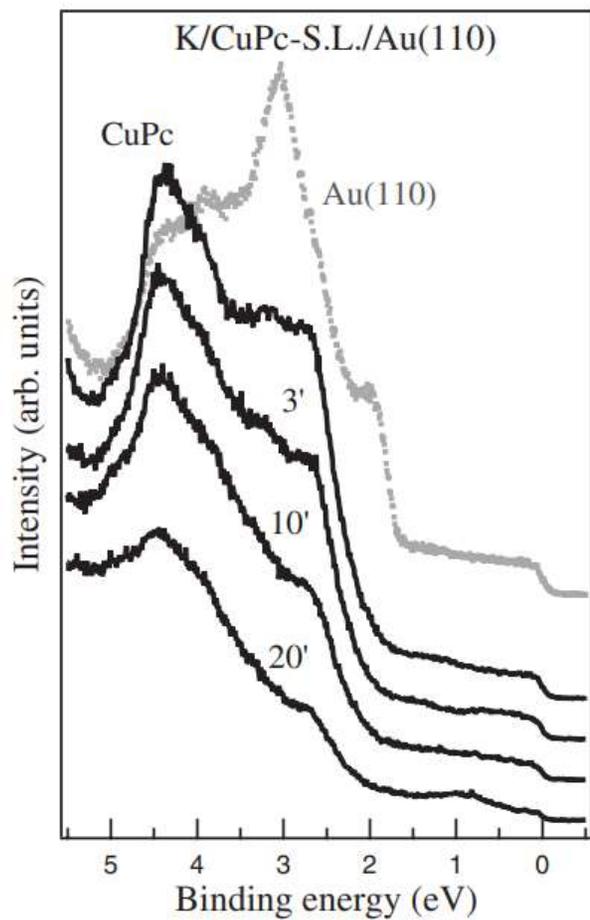
Filling empty states in a CuPc single layer on the Au(110) surface via electron injection





Dosaggio di atomi di K





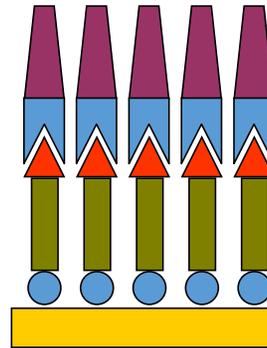


film-film

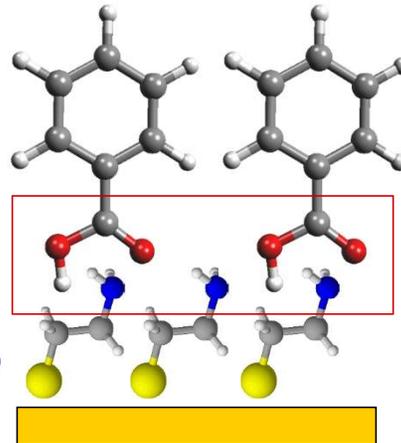


UHV  
→  
funzionalizzazione

molecola-molecola

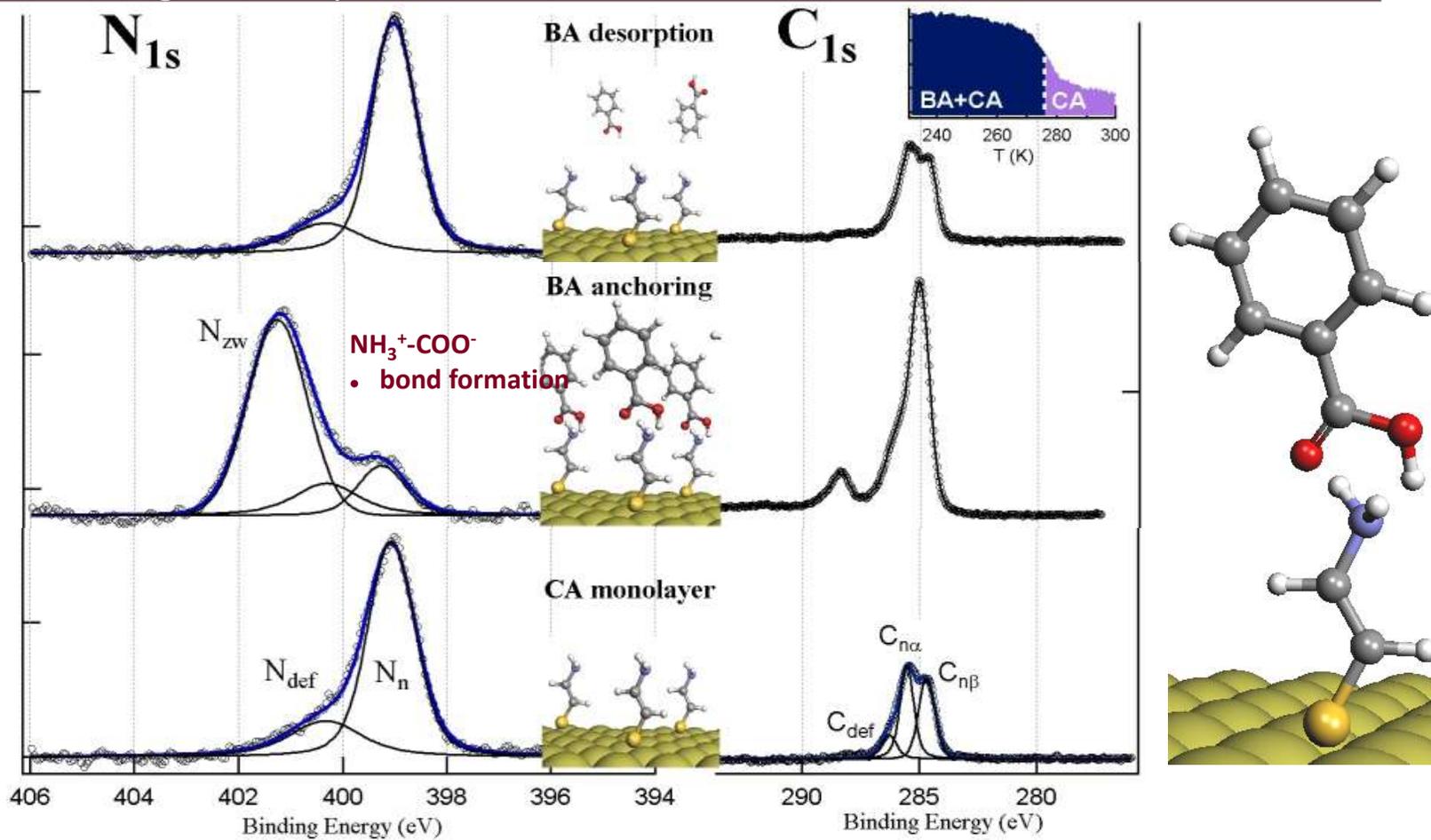


Benzoic Acid

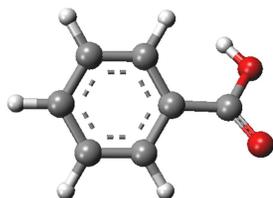


Cysteamine / Au(111)

## Anchoring of carboxylic molecules

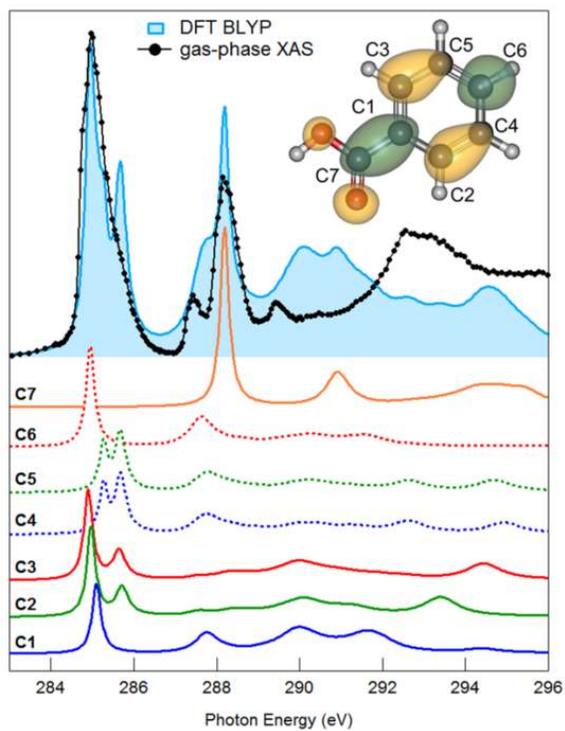


## Gas Phase + DOS DFT

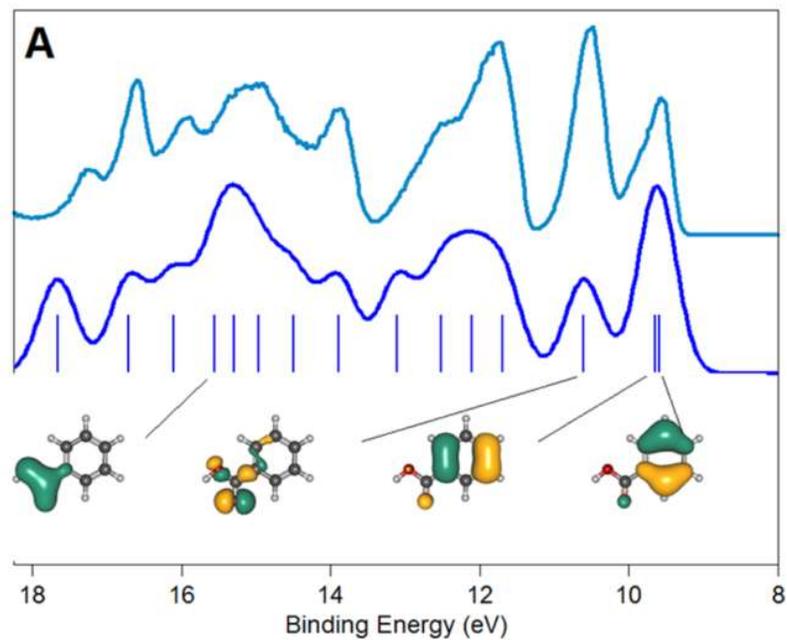


Gas phase reference spectra (GAPH beamline, Elettra)  
DFT DOS calculations (NWChem, GPAW)

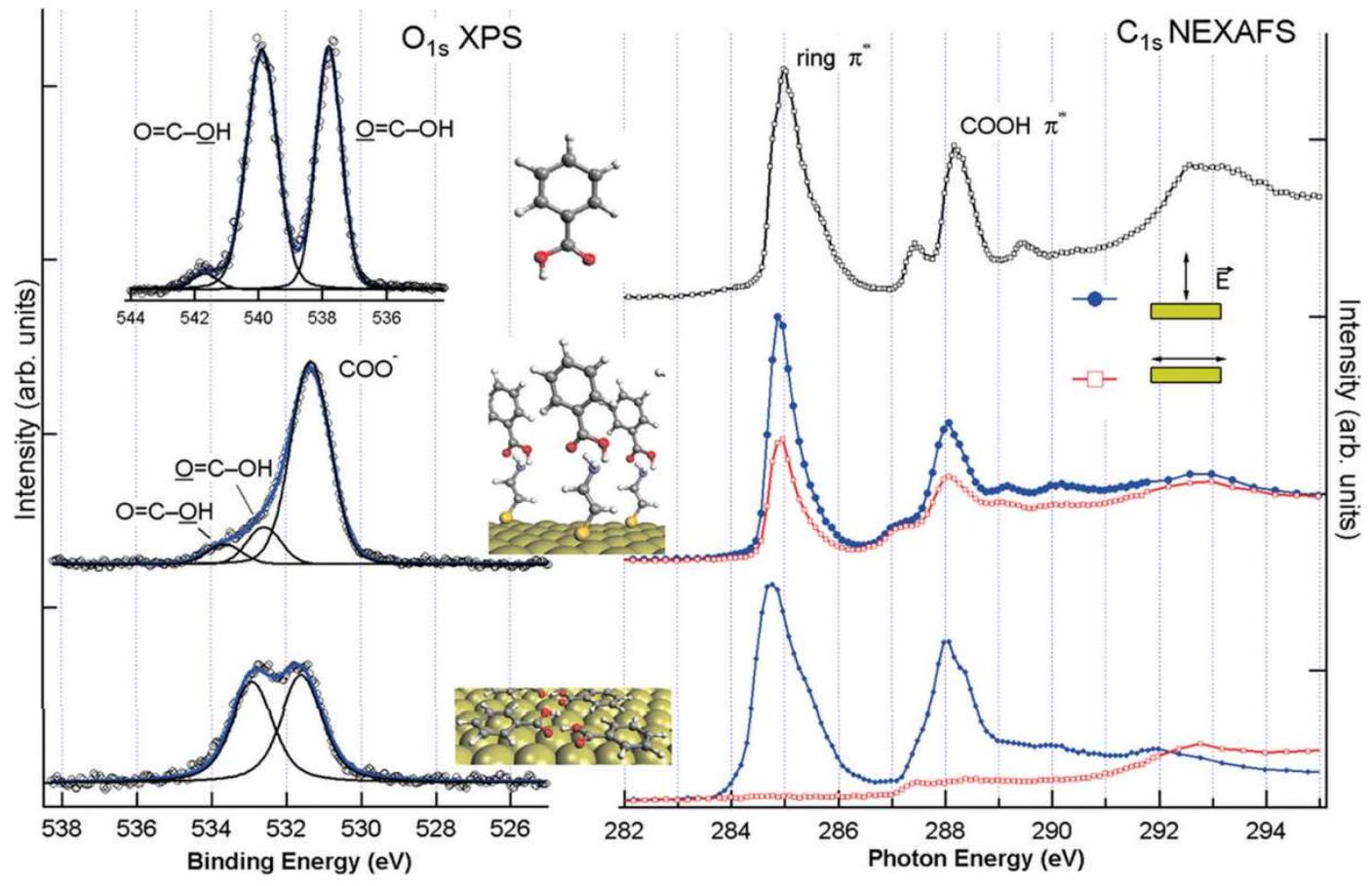
### NEXAFS C1s



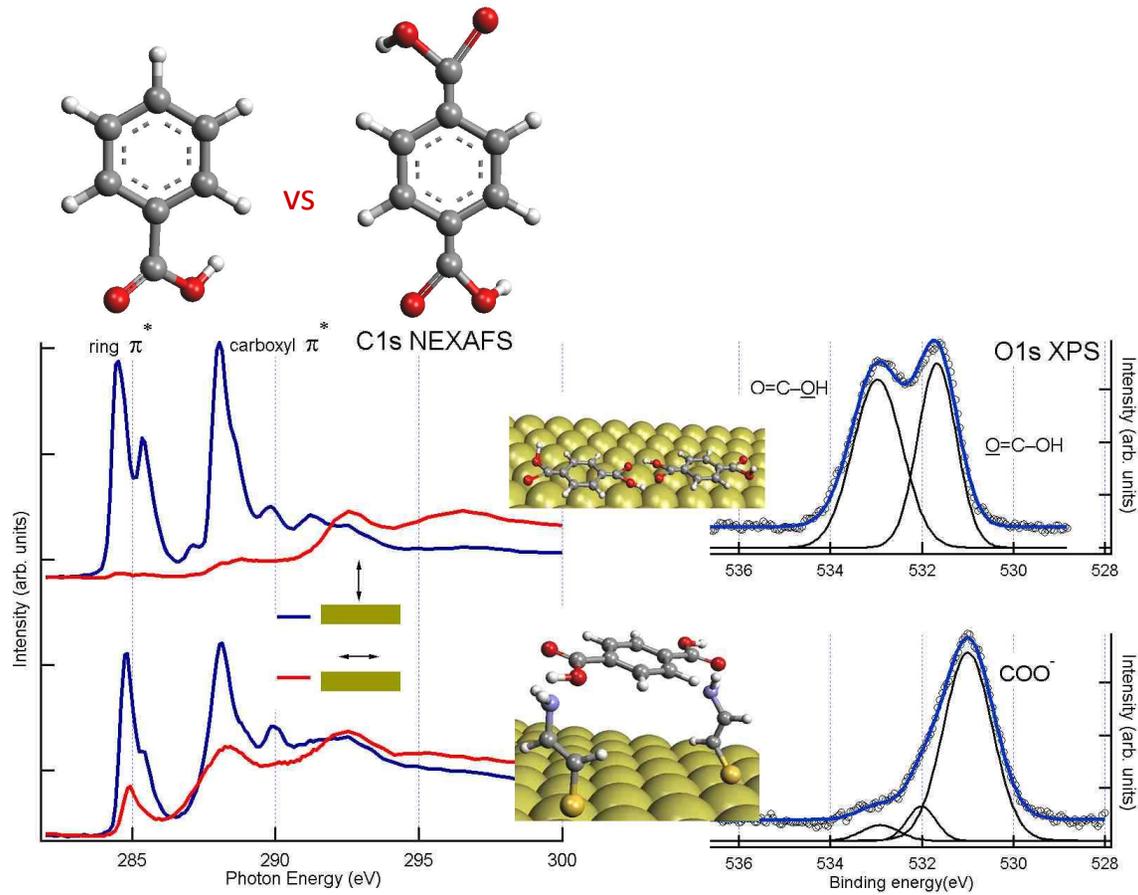
### VB photoemission



Nanoletters, 2015



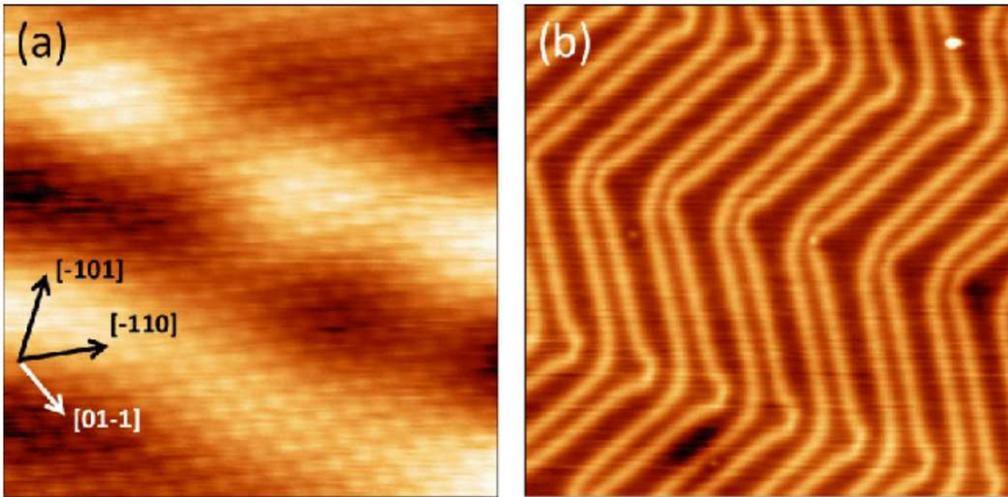
## 2 Anchoring of carboxylic molecules



PCCP 2012

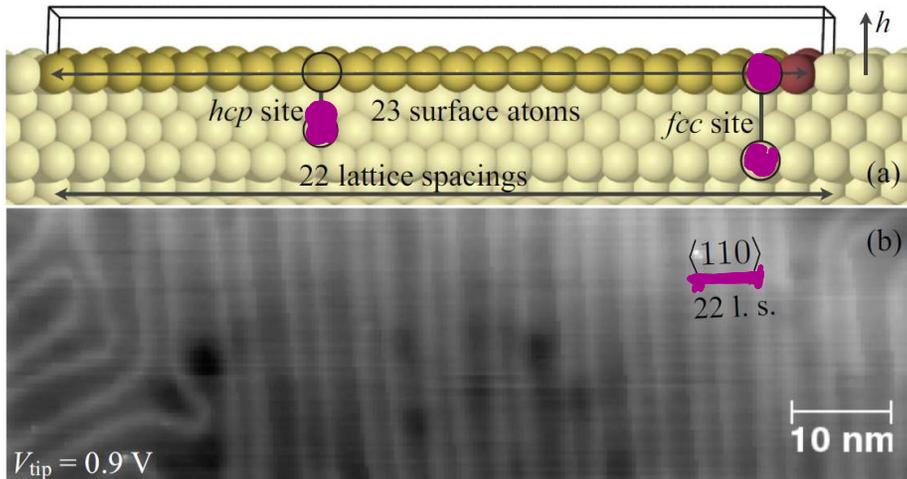
Morphology changes by selecting the number of anchoring groups

Breve digressione sulla crescita di SAM di tioli su Au(111)



STM images of clean Au(111). (a) Atomically resolved image.  $5 \times 5 \text{ nm}^2$ . (b)  $50 \times 50 \text{ nm}^2$ .

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



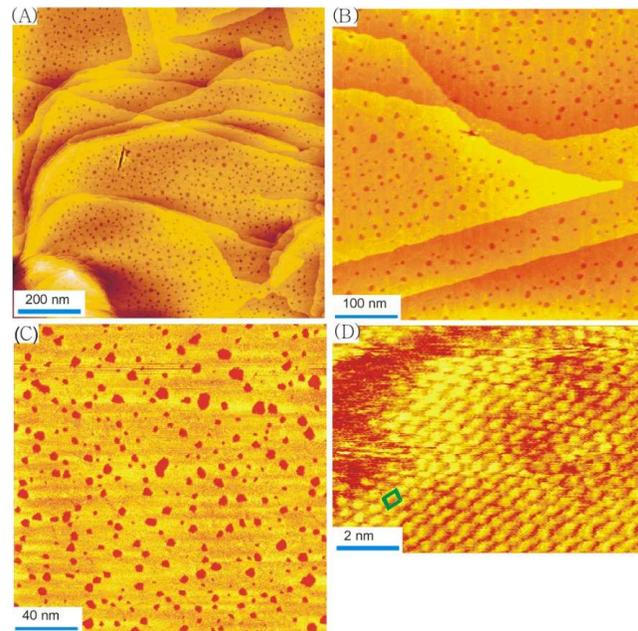
PHYSICAL REVIEW B **87**, 235422 (2013)

La superficie Au(111) presenta una modulazione della distribuzione esagonale degli atomi, nota come *herring bone* (a spina di pesce)  
 Deriva dal fatto che energeticamente il layer di superficie ha un piccolo eccesso di atomi di oro per unità di superficie rispetto ai layer più profondi.

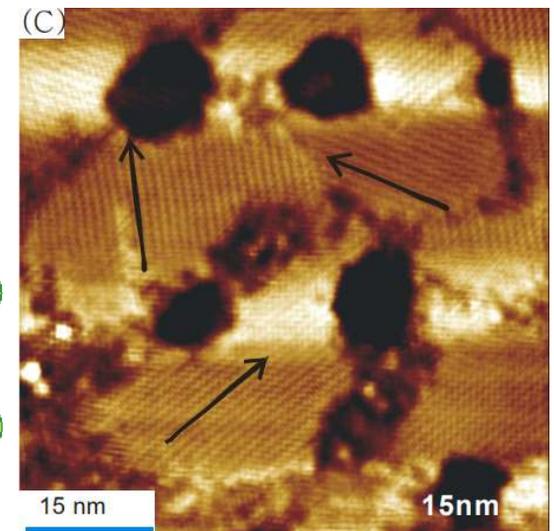
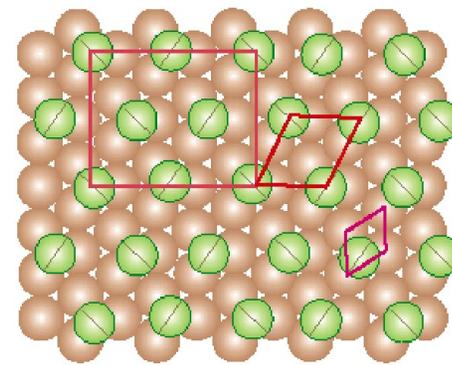
La crescita di un SAM di tioli cambia profondamente la morfologia della superficie:

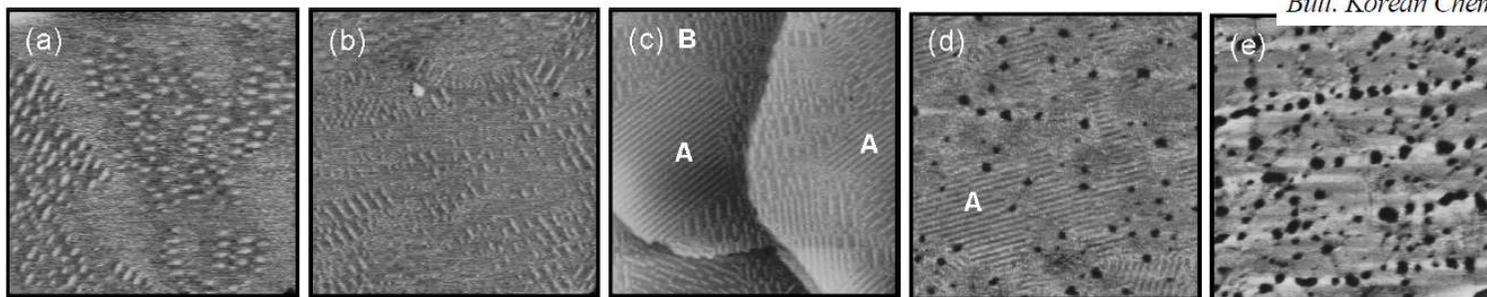
- scompare la ricostruzione herring bone
- Si formano delle buche alte un layer atomico
- Si forma una ricostruzione nuova,  $\sqrt{3}$

SAM di C10 ottenuto con immersione in soluzione di etanolo per 24 ore

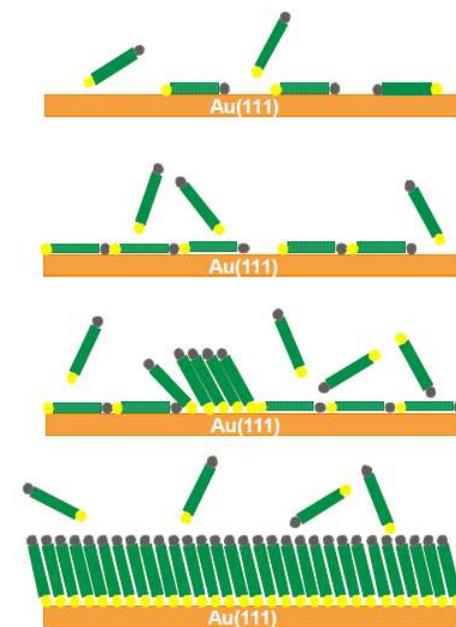
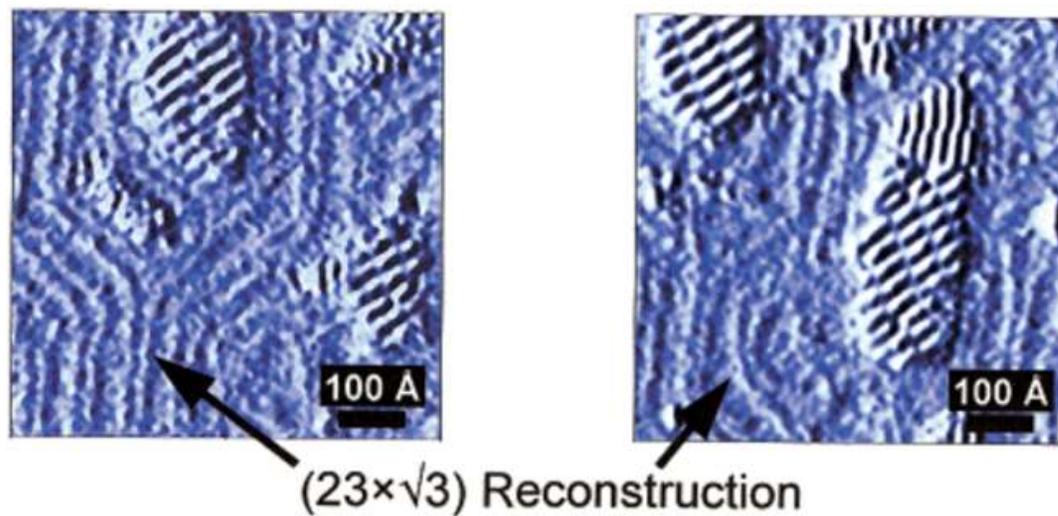


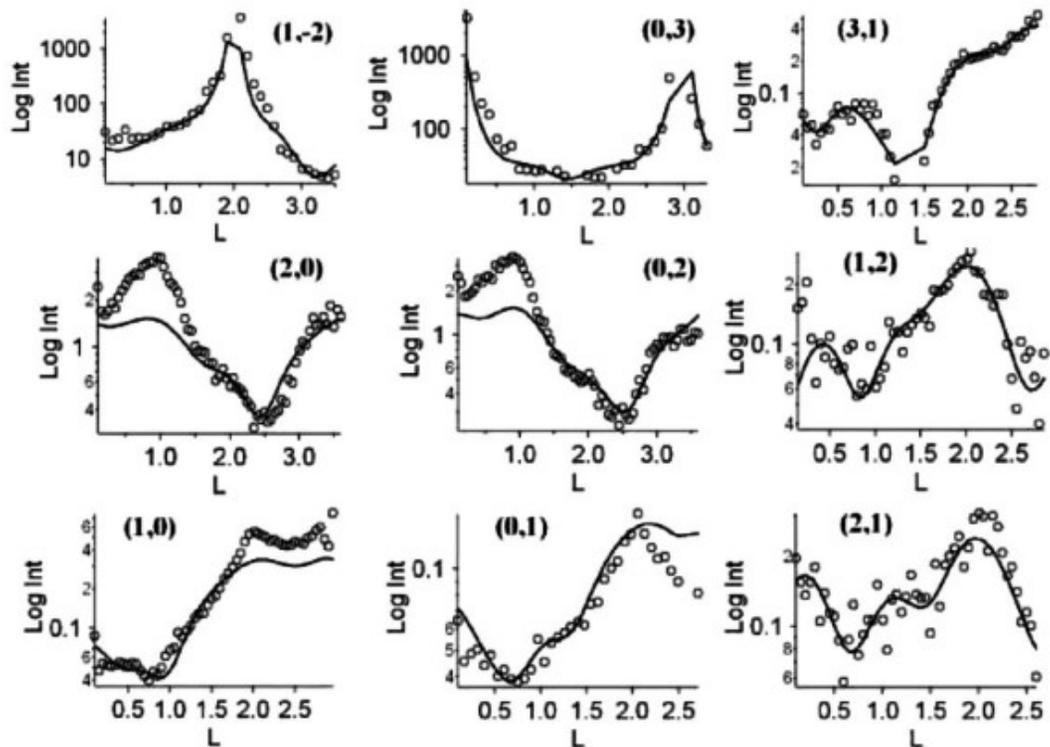
JJC Vol. 1 No.2, 2006, pp. 143-154



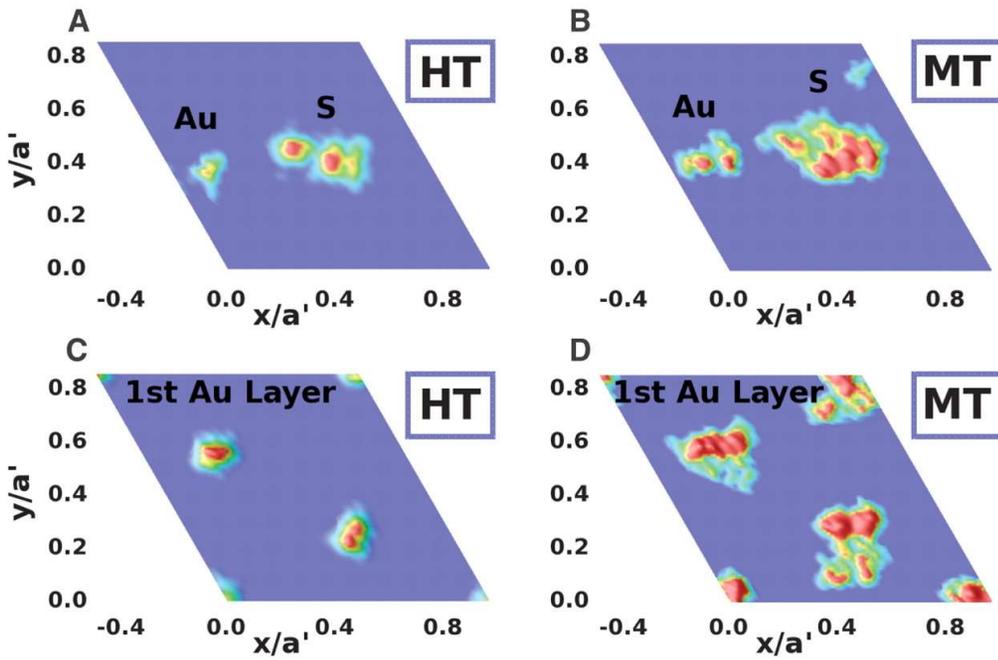


**Figure 1.** STM images showing the growth process of HDT SAMs on Au(111) after immersion of Au(111) surfaces in a 1  $\mu$ M solution as a function of immersion time: (a) 1 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 30 min, and (e) 24 h. The scan size of all STM images is 120 nm  $\times$  120 nm.

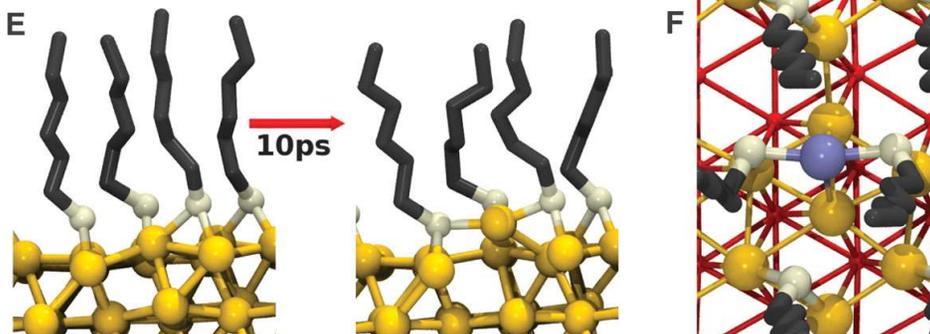




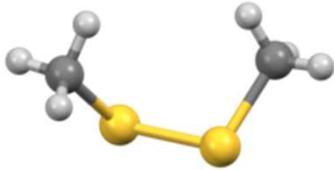
Per simulare i dati di raggi X non basta un'unica configurazione degli atomi di oro, è evidente che sulla superficie c'è una coesistenza di più strutture. Questo è confermato dai calcoli....



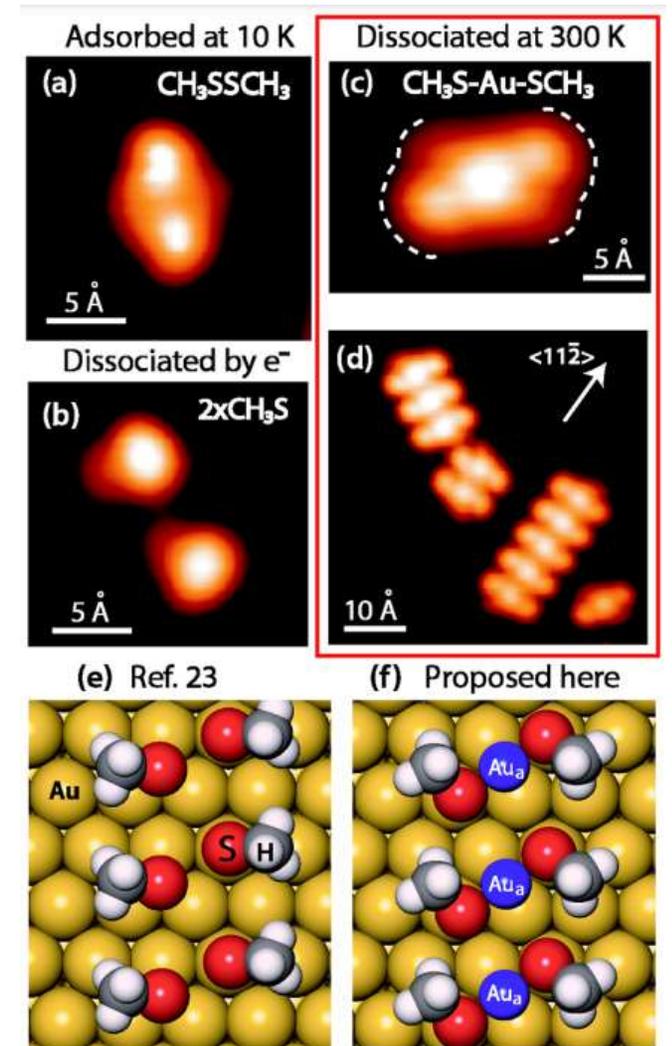
...che mostrano la presenza di adatomi di oro che per un certo periodo di tempo fanno da ponte tra due atomi di zolfo.



Questa geometria di legame Au-S-Au risulta anche da immagini STM



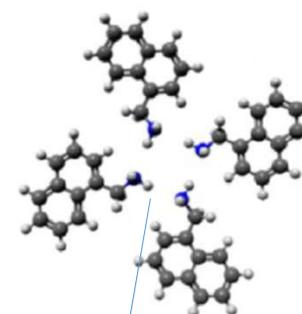
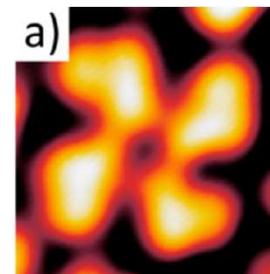
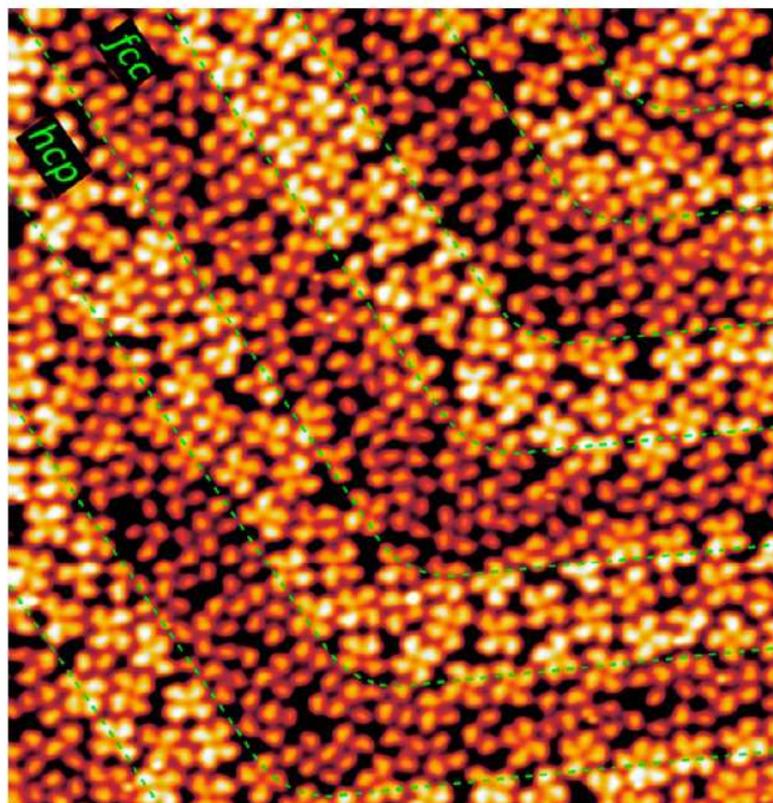
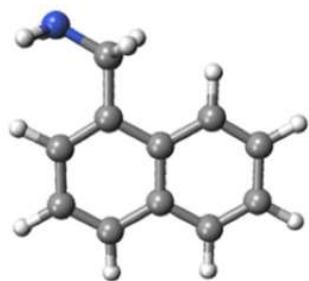
- dimethyl disulfide
- dissociazione su Au(111)
- ricostituzione  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  (monolayer)



Ancora sulla superficie Au(111):  
poco o molto reattiva?

# Naphthylmethyl amine (NMA)

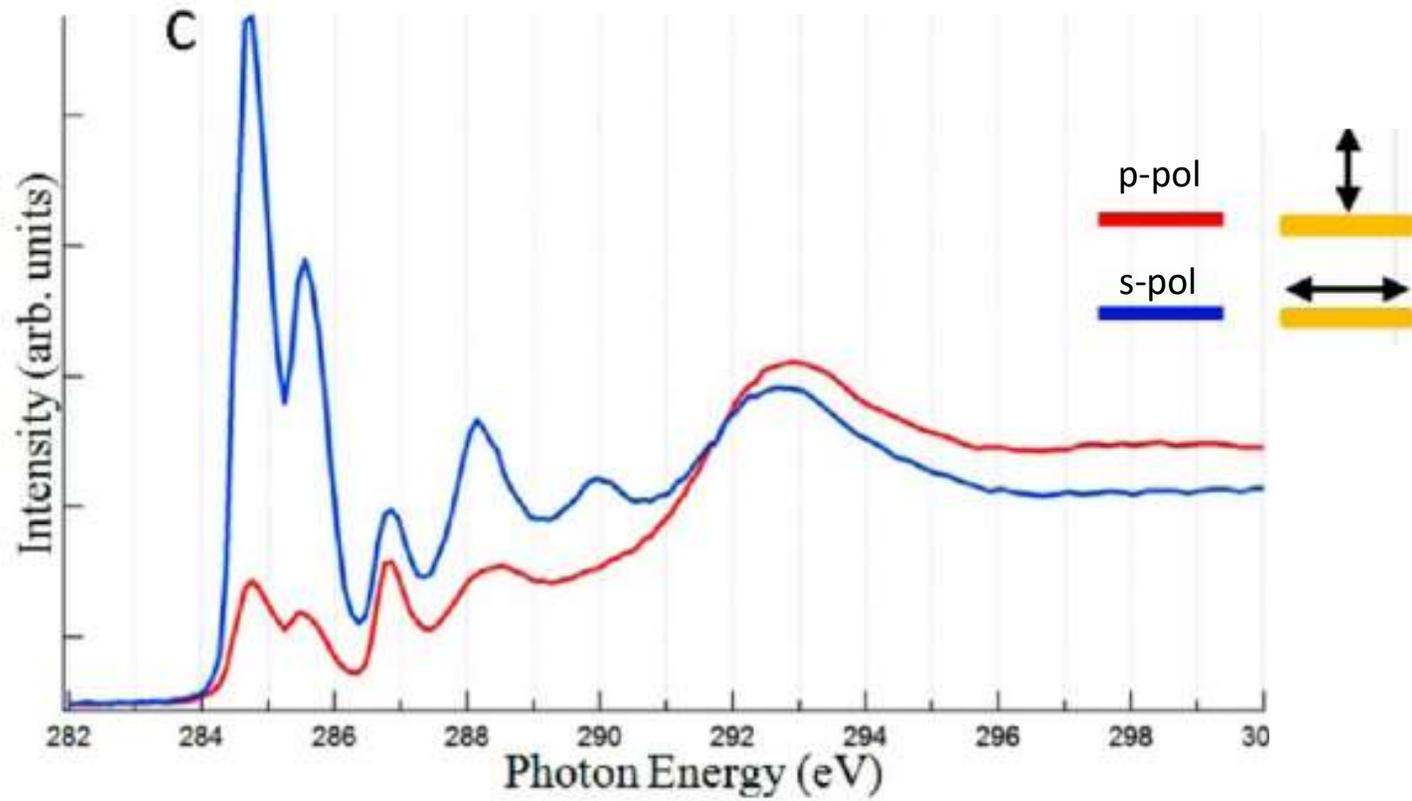
on Au(111)

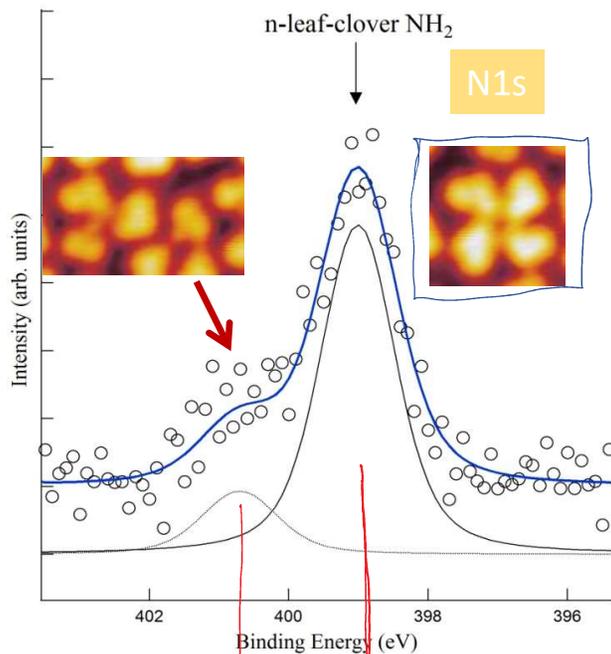
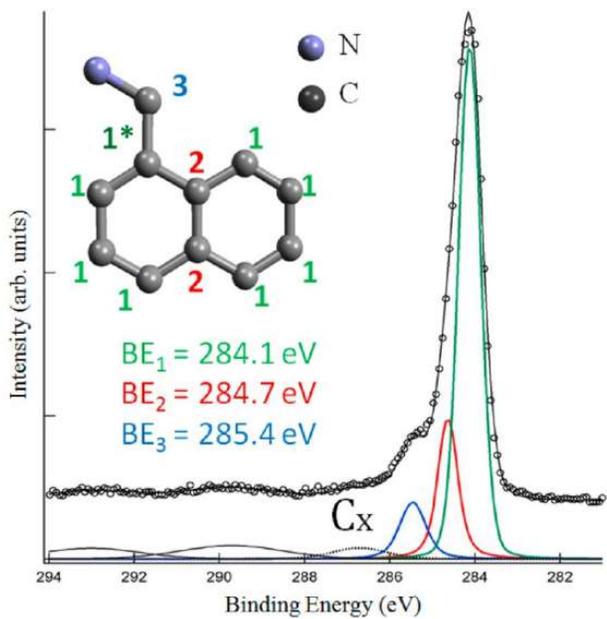


Tra i gruppi amminici si formano legami idrogeno

## NEXAFS C K-edge

Il dicroismo tra s-pol e p-pol indica che i gruppi naftalene sono piatti rispetto alla superficie

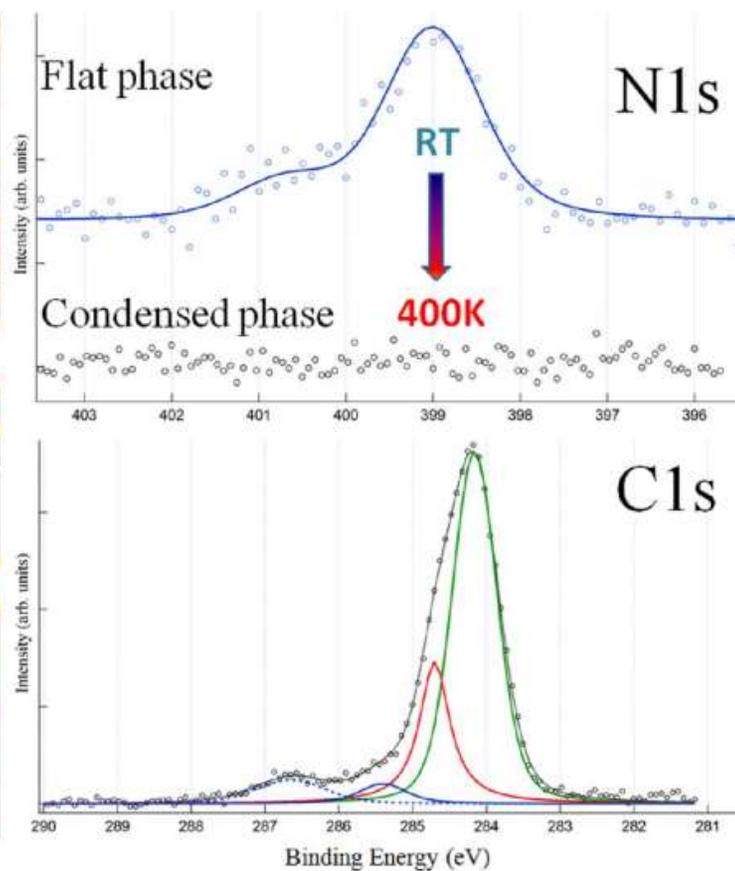
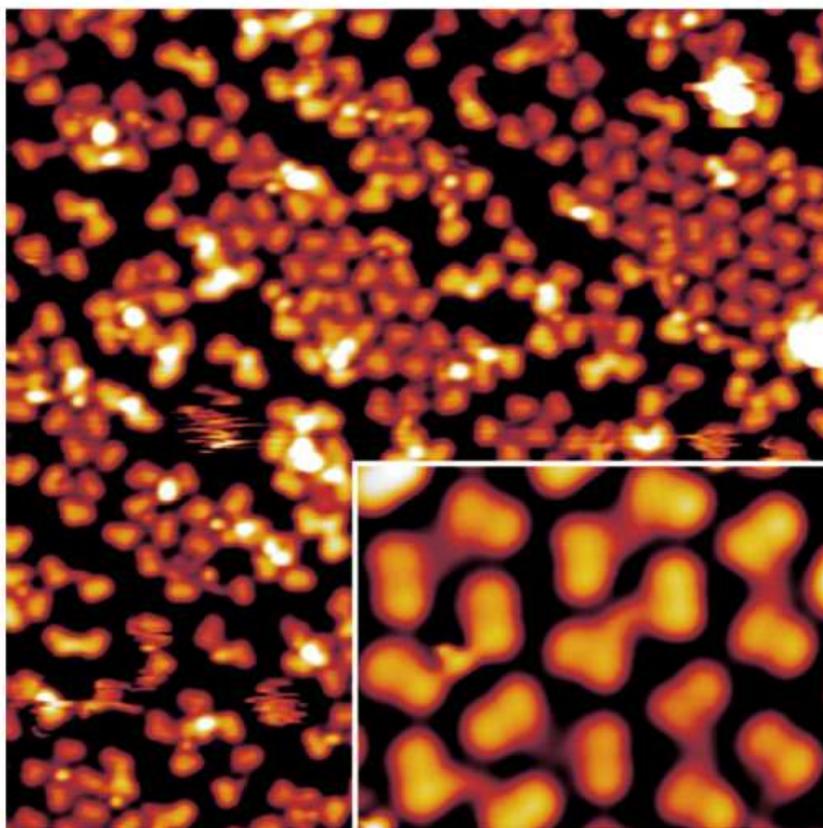




-  $NH_2$  che sono  
 impegnati nel legame  
 idrogeno

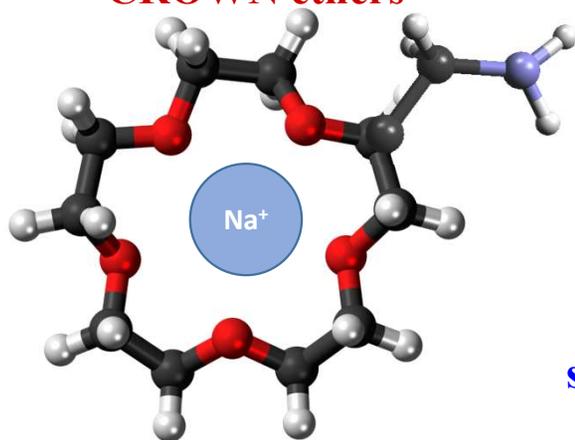


Scaldando la superficie il segnale N1s scompare. Si attiva la rottura del legame C-NH<sub>2</sub>, le amine vengono desorbite e si formano dimeri di naftalene. Questa reattività dell'oro (sorprendente per quanto visto a inizio corso) è attribuita alla presenza di adatoms sulla superficie.

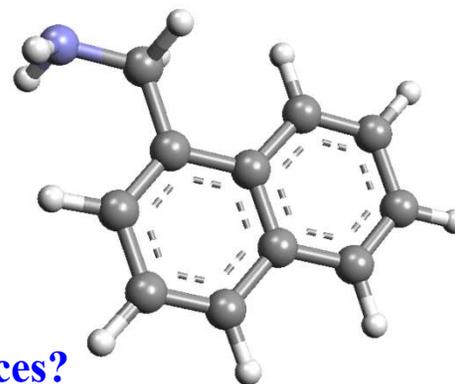


## Amino-molecules assembly on Au(111)

### CROWN ethers



self-assembly on surfaces?



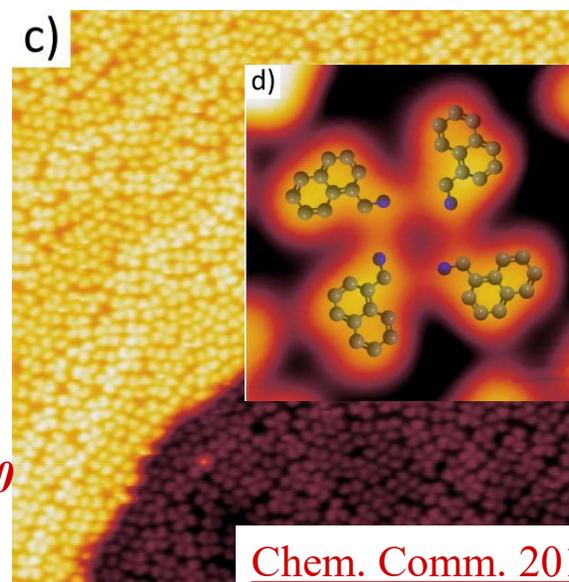
2-Aminomethyl-15-crown-5

Coordinates Li, Na, K

Mimics the Na-K transport at cell membrane

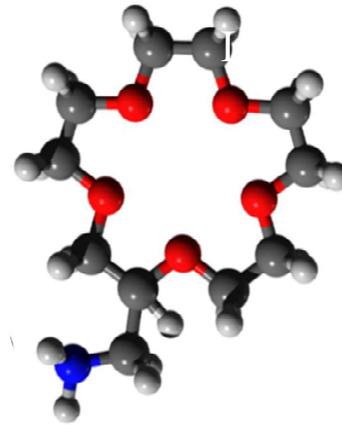
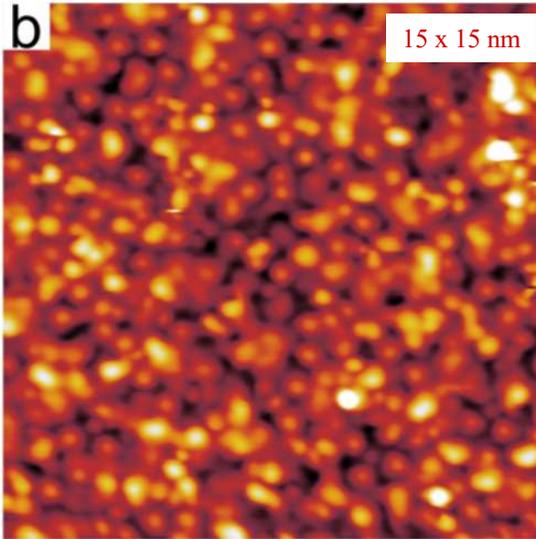
Ion sensors

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



Chem. Comm. 2015

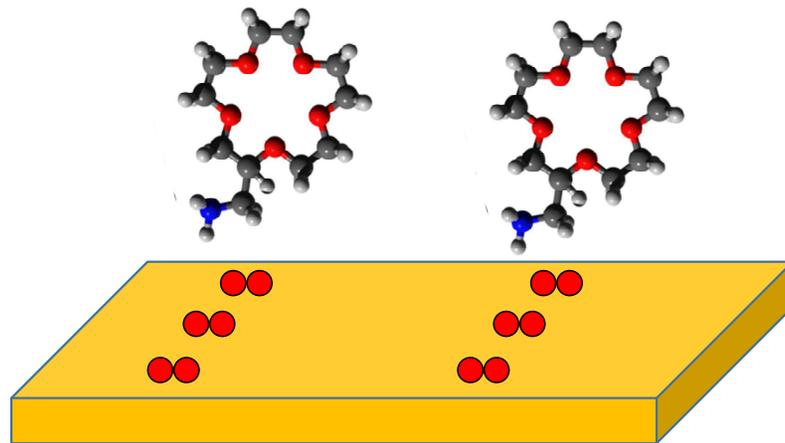
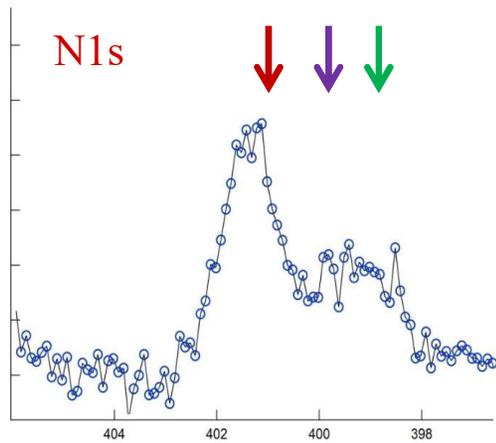
# Crown molecules



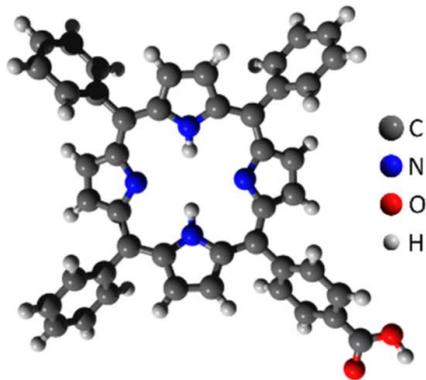
Irregular clusters of molecules



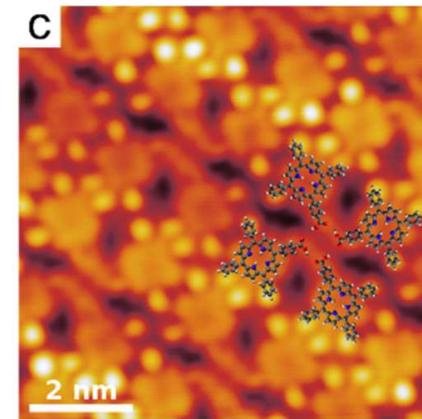
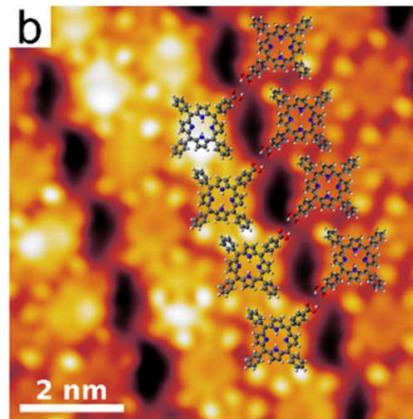
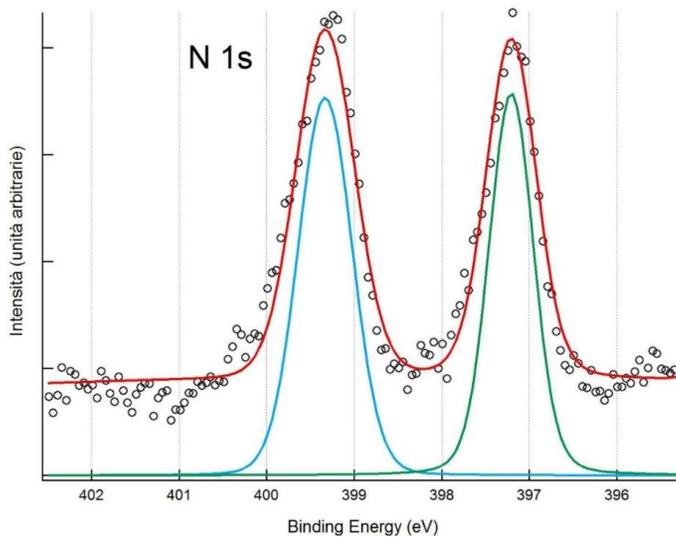
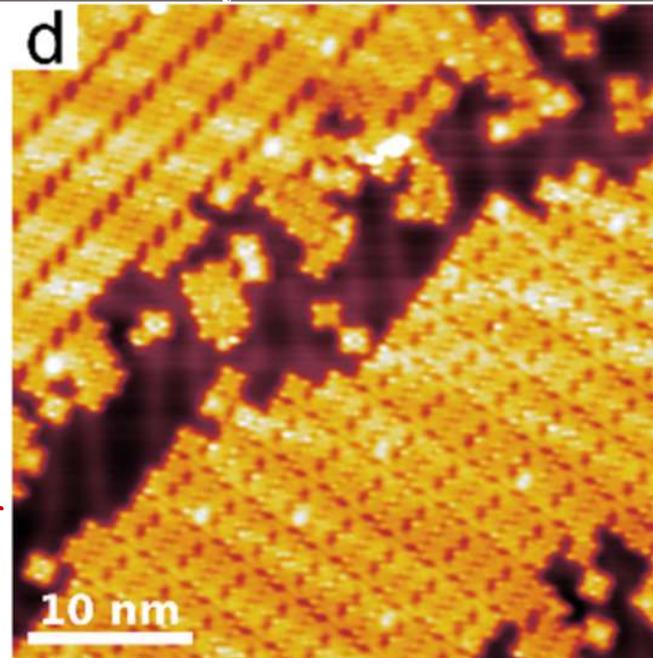
Template: carboxylic nano-array



# Carboxylic nano-array

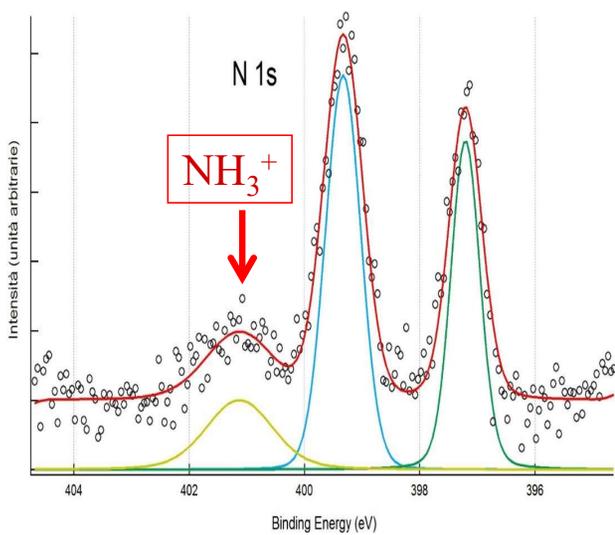
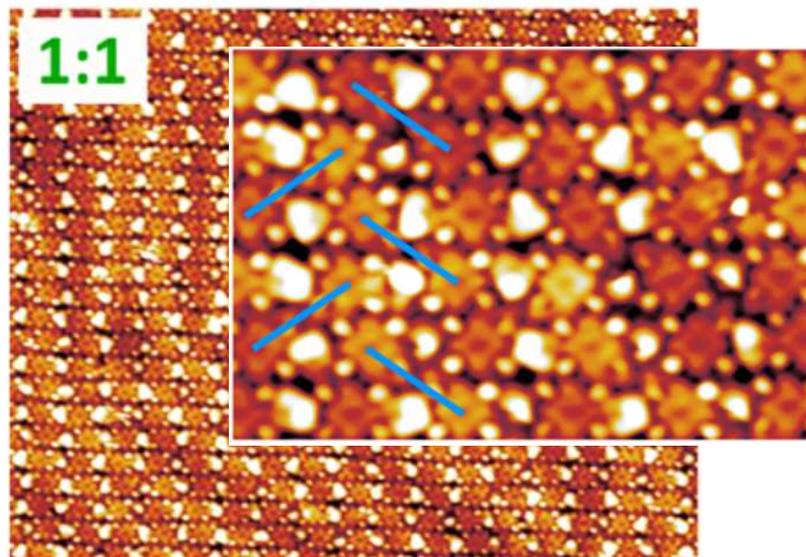
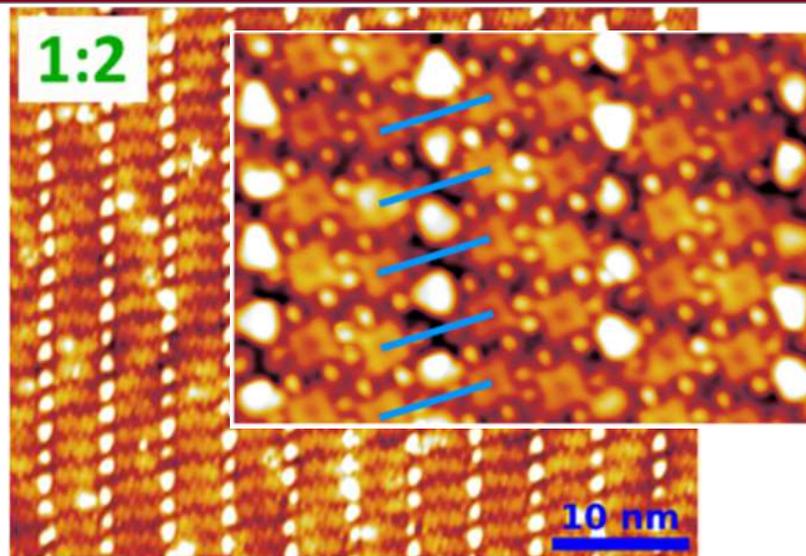
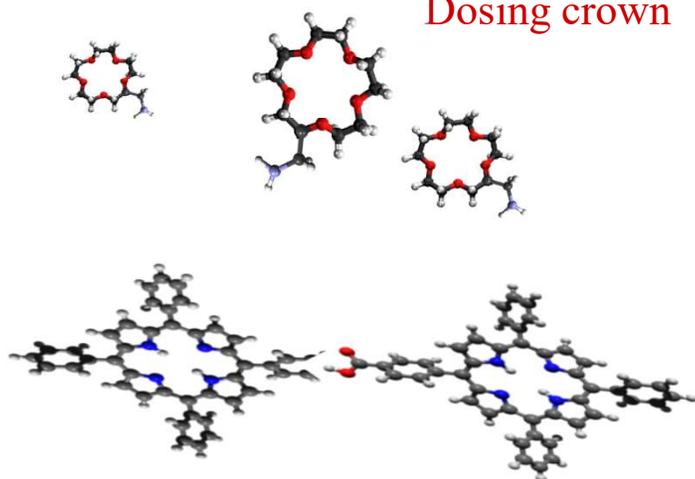


Coverage:  $\sim 0.8$  monolayer

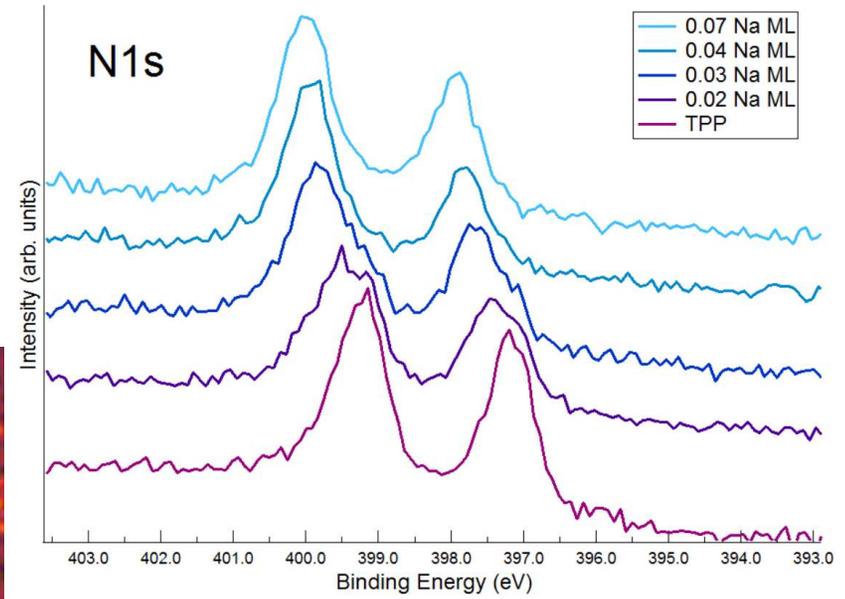
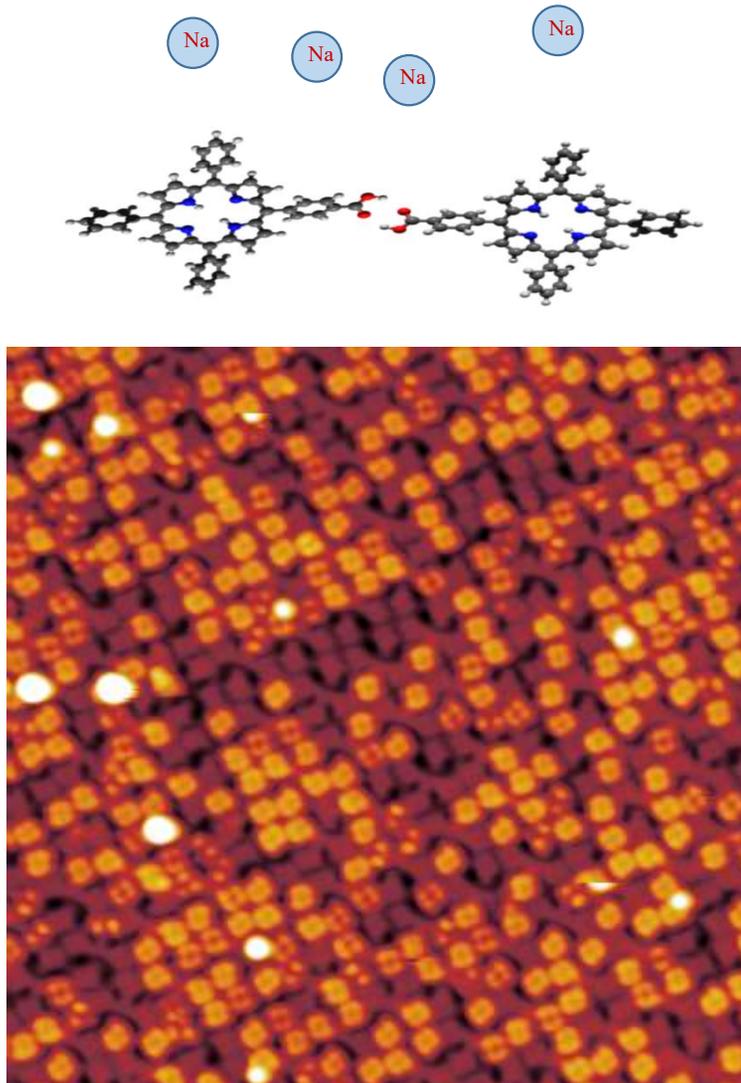


# Crown on CTPP

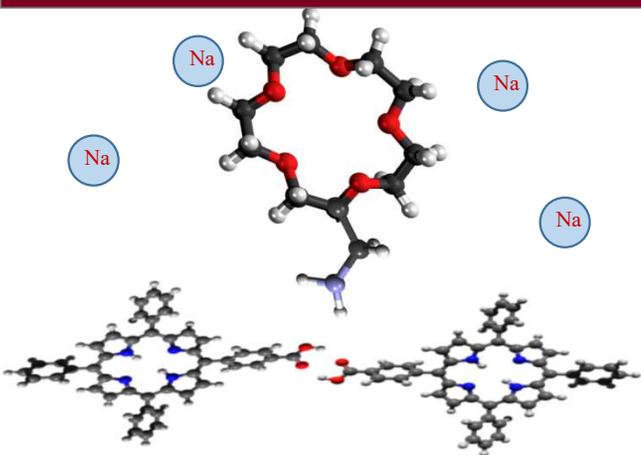
Dosing crown



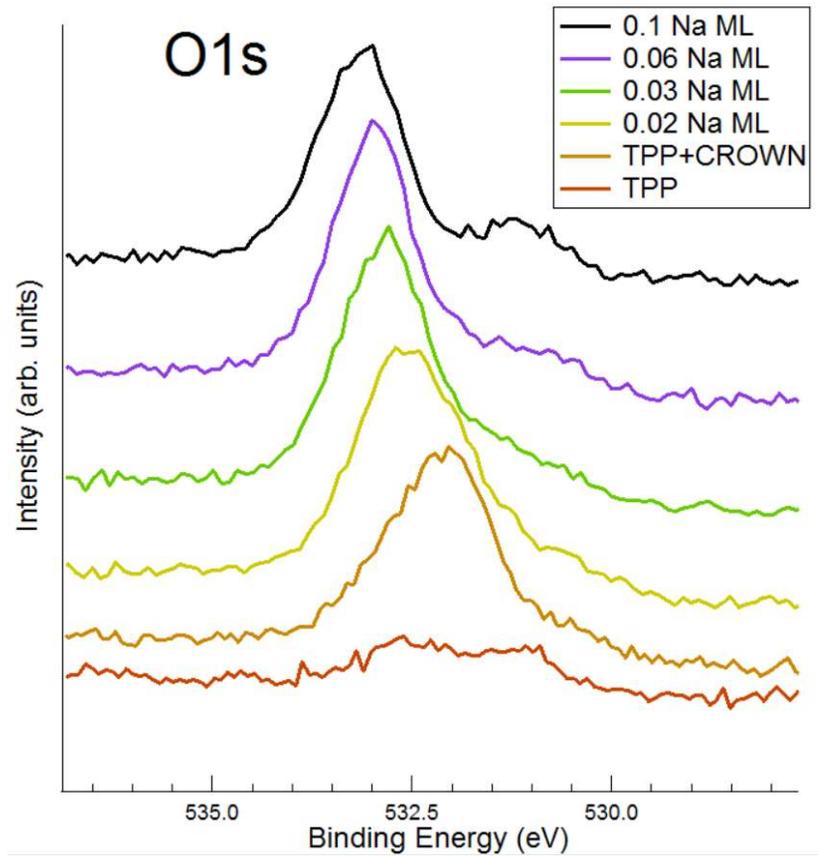
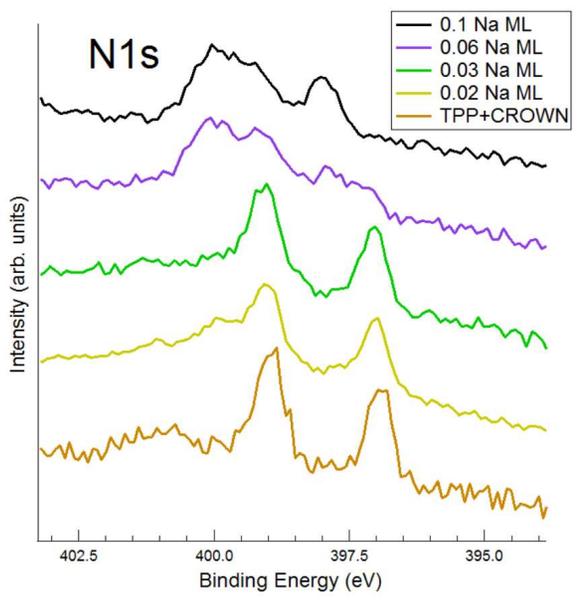
## Reference: Na on CTPP

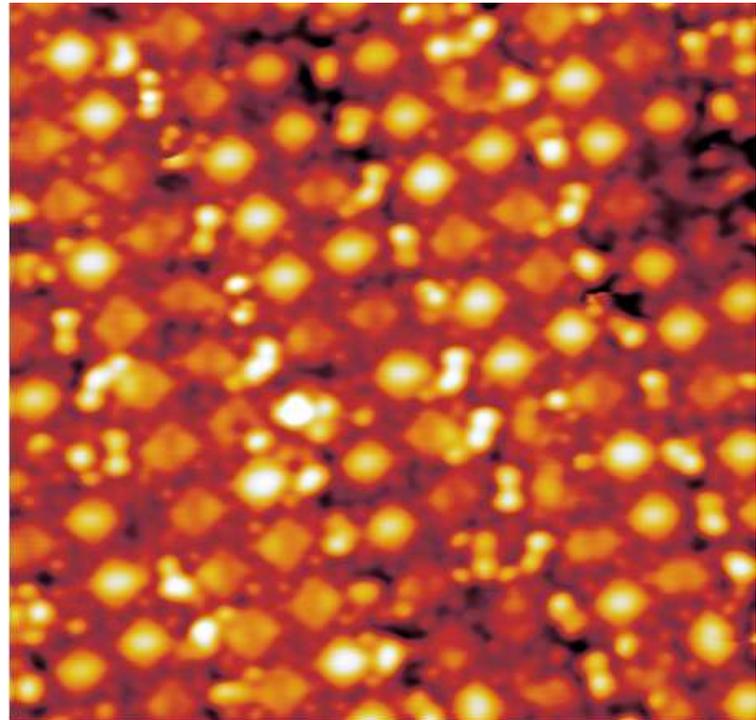
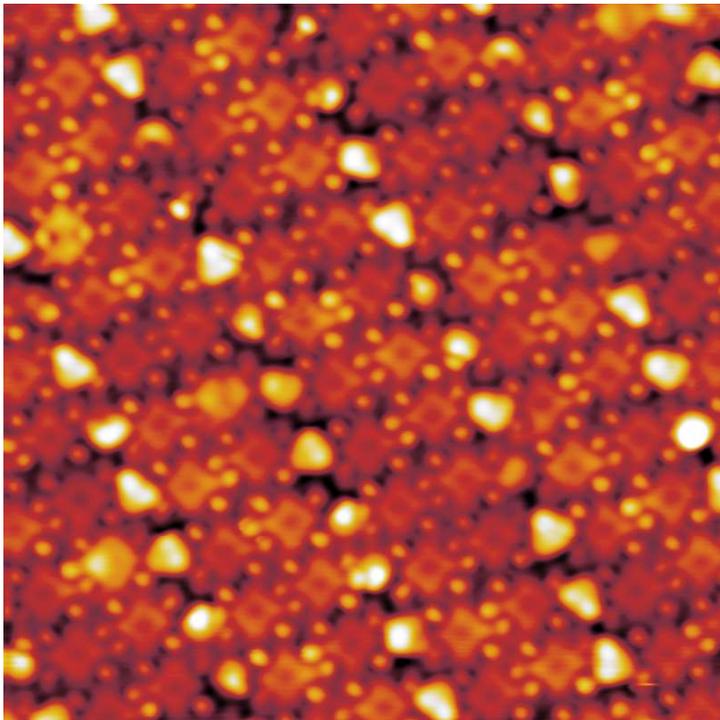
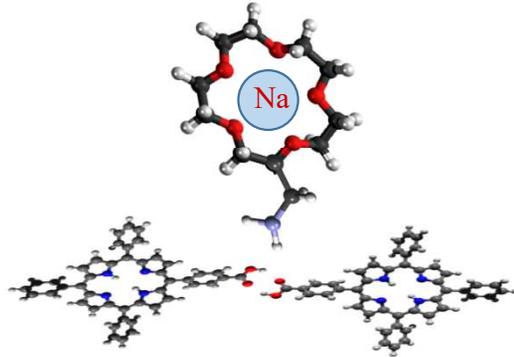
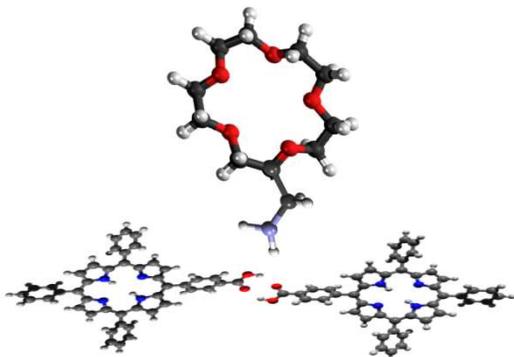


Na doping of the CTPP template



Na preferentially trapped by crowns







Tecnica di fotoemissione risonante

RESPES

RESONANT PHOTOEMISSION SPECTROSCOPY

# RESPES

Nella RESPES viene misurato lo spettro di fotoemissione dalla banda di valenza del sistema, al variare del fotone incidente nel range NEXAFS, quindi in prossimità di una soglia di assorbimento (generalmente  $1s$ ).

Per energie del fotone:

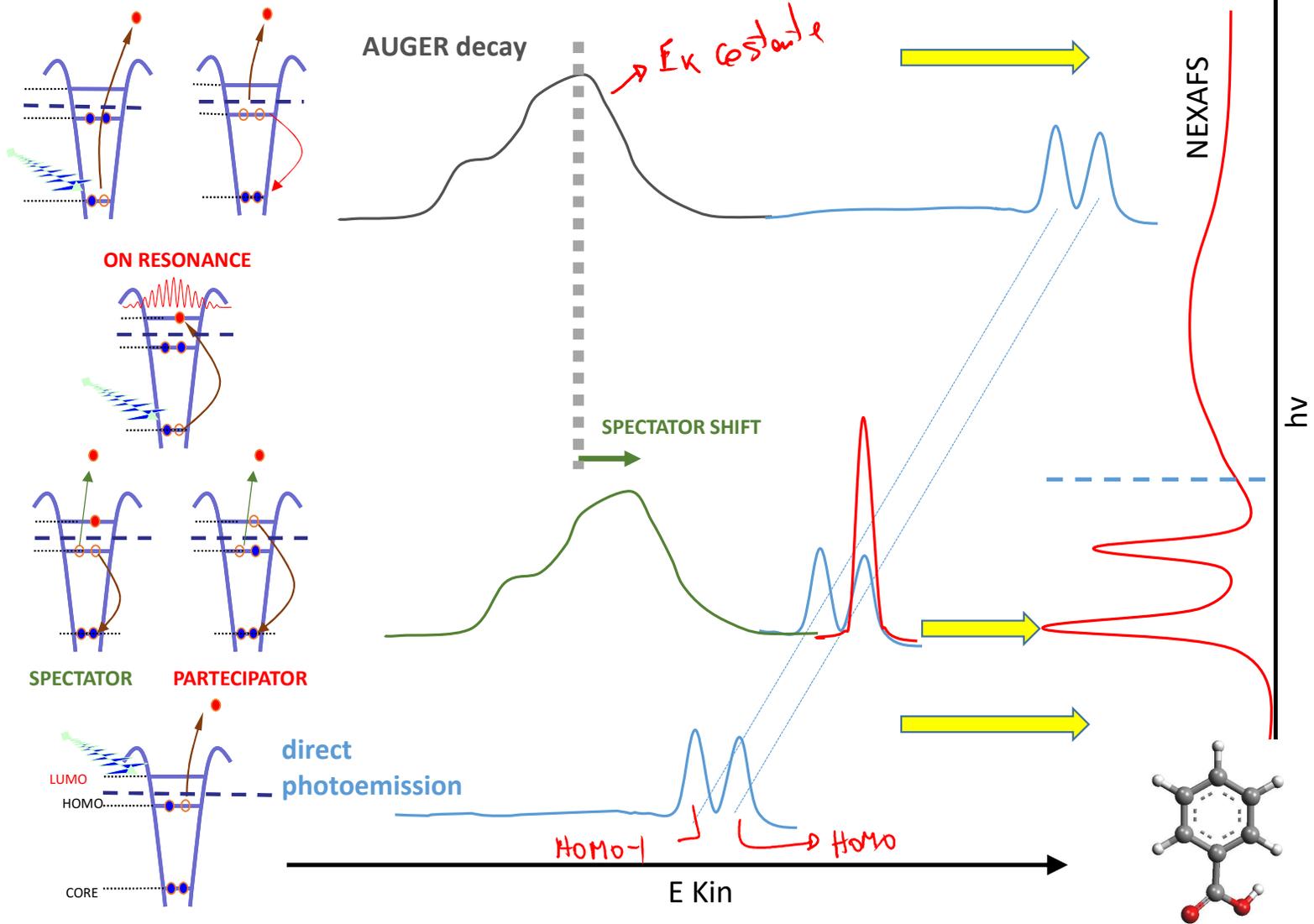
- i) pari a quelle in cui nella NEXAFS ci sono dei picchi di assorbimento
- ii) maggiori della soglia di ionizzazione  $I_p$

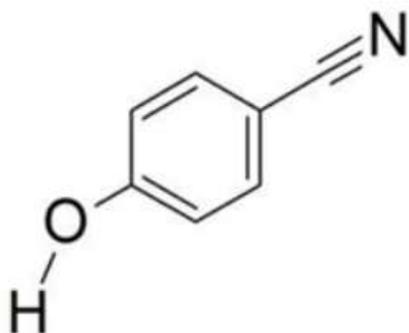
oltre al processo di fotoemissione diretta diventa probabile l'assorbimento del fotone anche da parte degli elettroni  $1s$ , che vengono promossi in un orbitale LUMO+n o nel continuo sopra il livello di vuoto.

Di conseguenza, a seguito della diseccitazione di questi stati eccitati, oltre al segnale di fotoemissione diretta in banda di valenza compariranno:

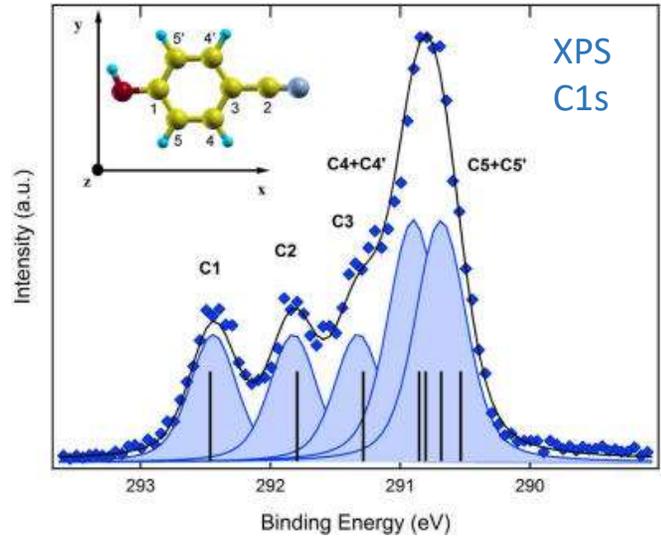
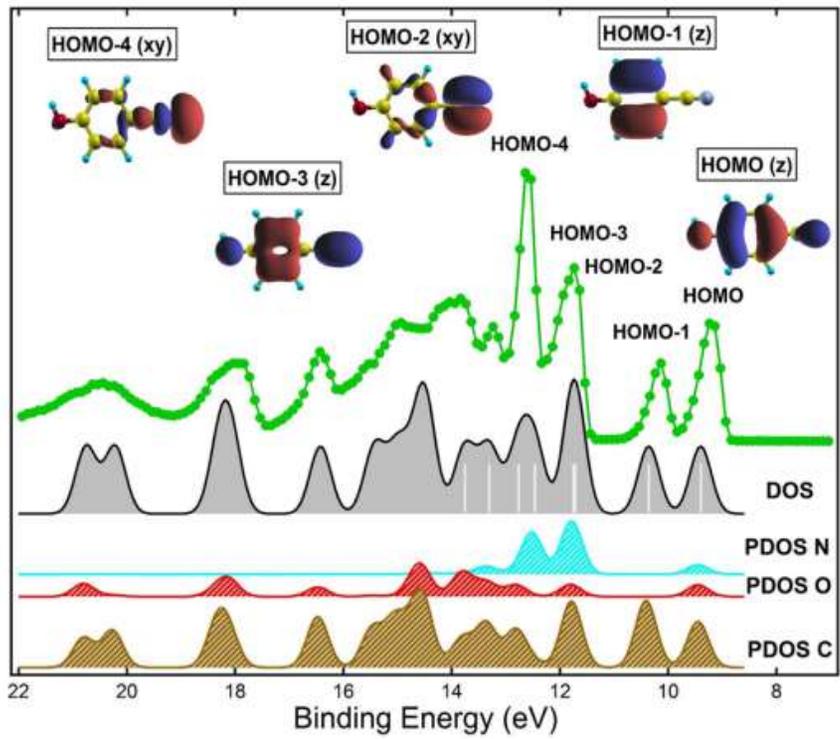
- i) Un picco Auger con spectator shift o una risonanza di un picco di fotoemissione HOMO-n
- ii) Il picco Auger

# Resonant photoemission spectroscopy



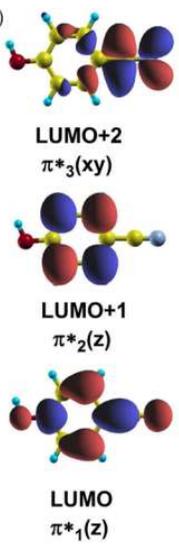
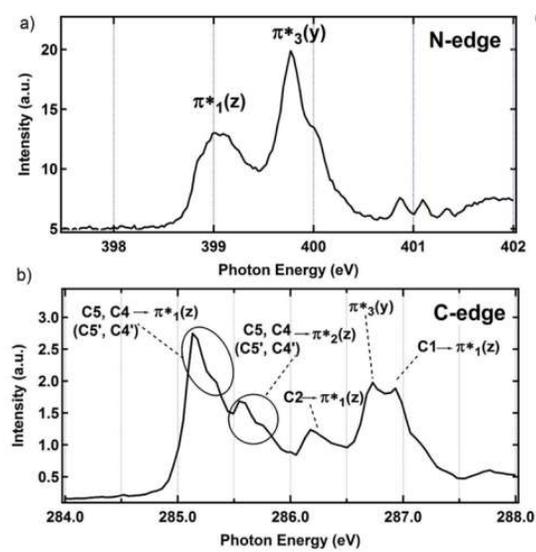


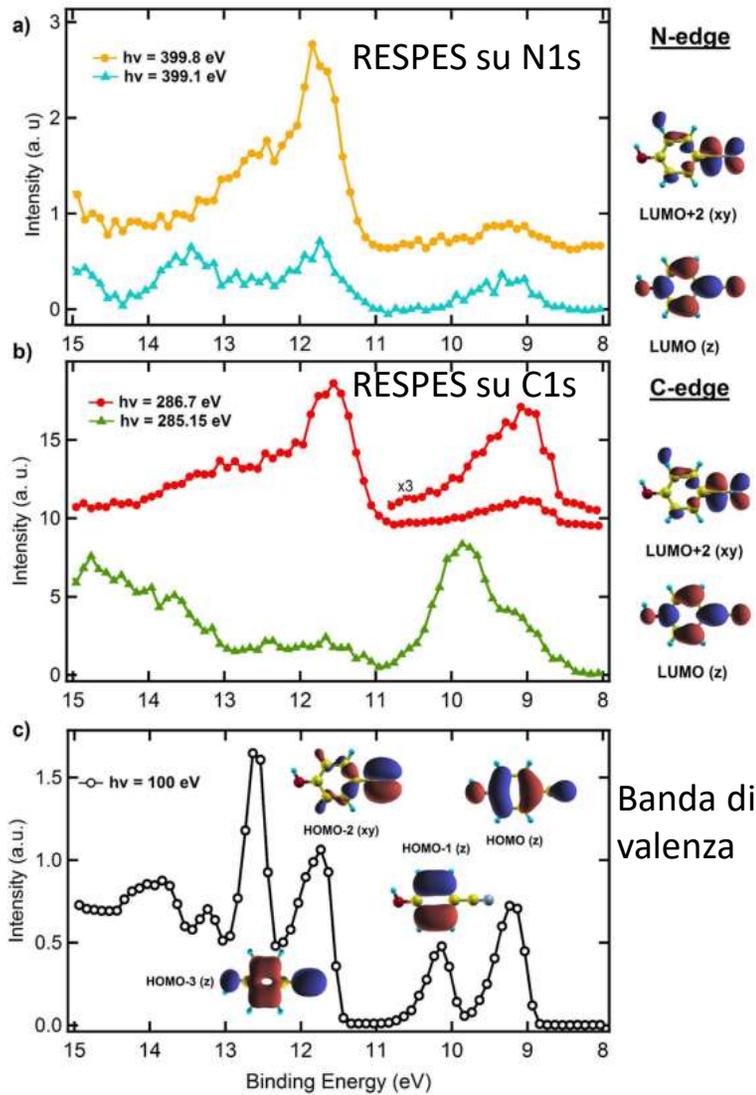
Banda di Valenza



XPS  
C1s

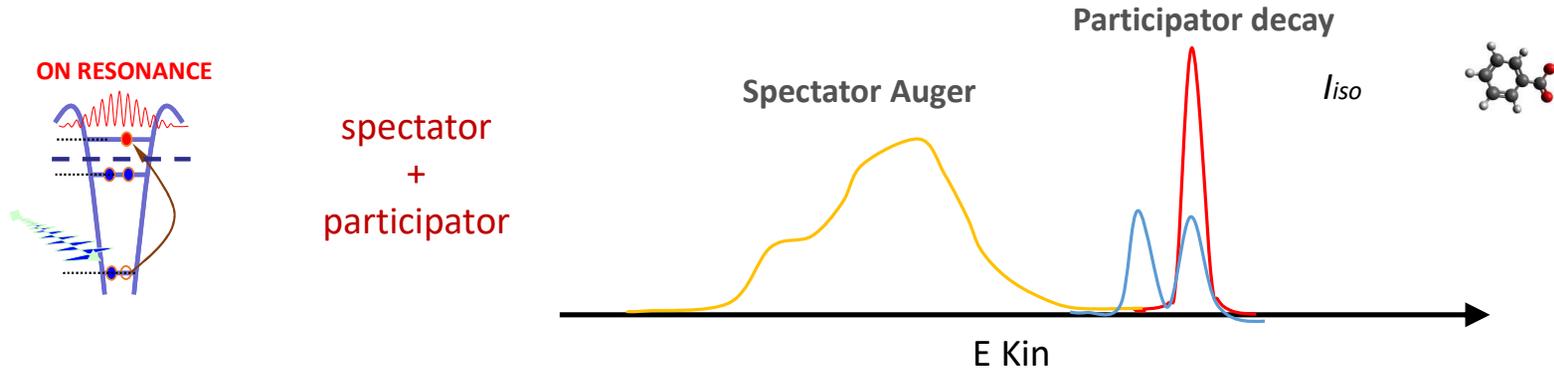
NEXAFS



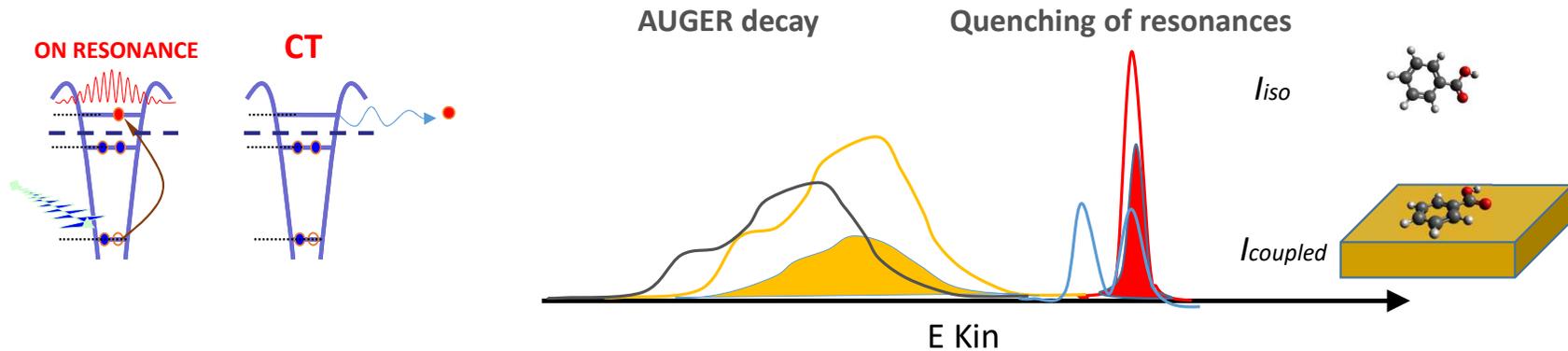


Alle energie di fotone corrispondenti alle transizioni NEXAFS 1s – LUMO(+n), risuonano gli stati HOMO (-n) che hanno un certo overlap. Questo permette un'assegnazione chimica degli stati della banda di valenza.

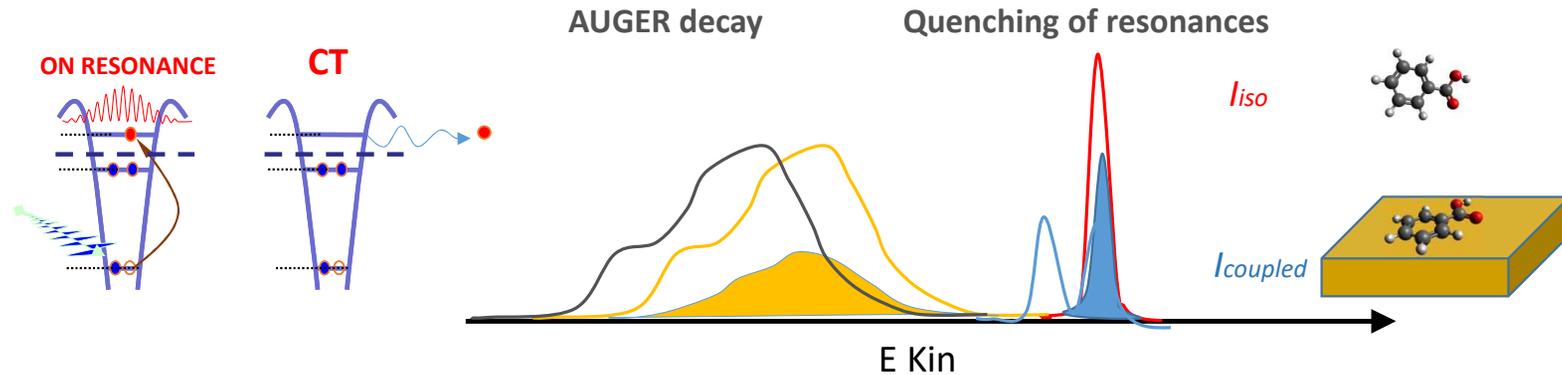
## Electronic coupling: ultra-fast charge delocalization



Se la molecola è elettronicamente accoppiata con il substrato o con molecole vicine, l'elettrone promosso a risonanza sul LUMO+n può trovare un canale di delocalizzazione (CT, charge Transfer) rappresentato da un orbitale ibrido nato dall'interazione con l'intorno. Se la delocalizzazione avviene in tempi comparabili con il tempo di vita della buca, il processo è in competizione con le diseccitazioni *spectator* e *participant*. Di conseguenza si osserverà un quenching dei relativi e la comparsa di un segnale Auger senza spectator shift.



## Electronic coupling: ultra-fast charge delocalization



### Core Hole Clock method

Si può dimostrare che le intensità di risonanza in una molecola isolata rispetto alla molecola elettronicamente accoppiata rispettano la relazione riportata a destra, che permette di stimare il tempo di delocalizzazione della carica  $\tau_{CT}$  conoscendo il tempo di vita della buca  $\tau_{core}$

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

$\tau_{core}$

C1s ~ 6 fs

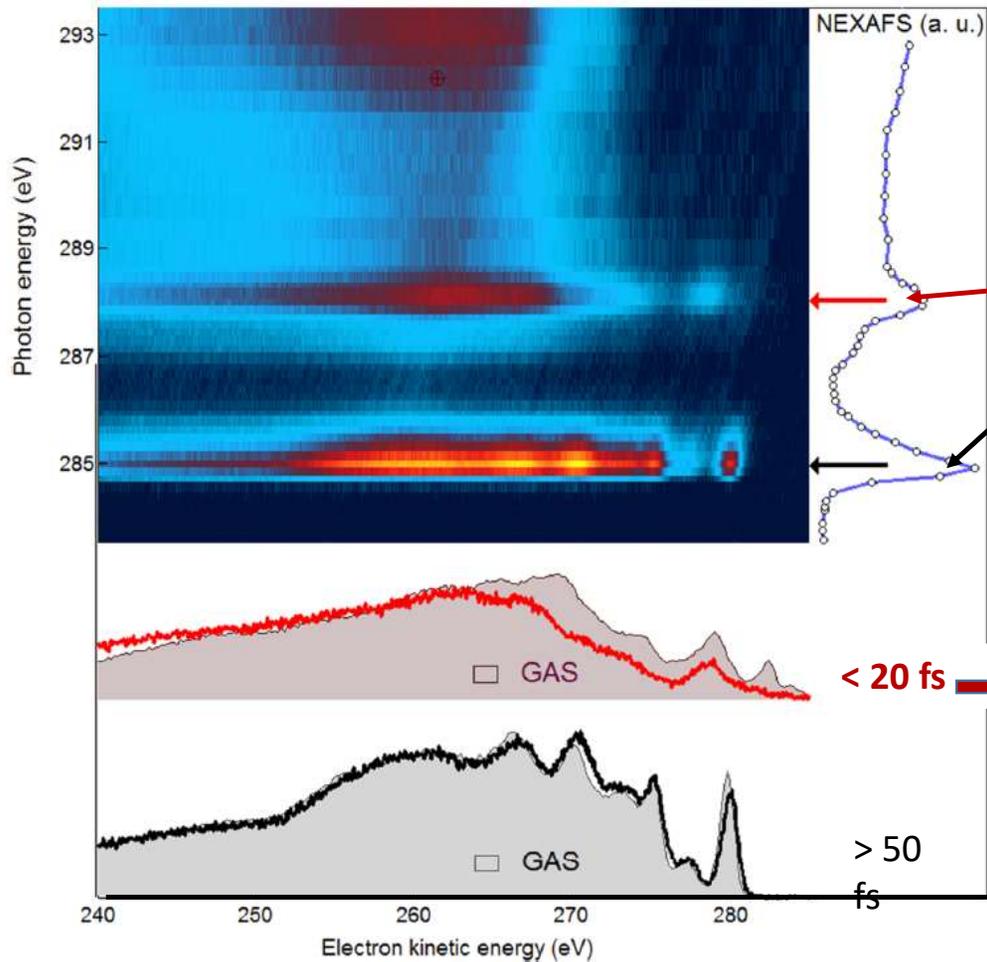
N1s ~ 6 fs

O1s ~ 4 fs



**Clock in the 0-50 fs range**

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



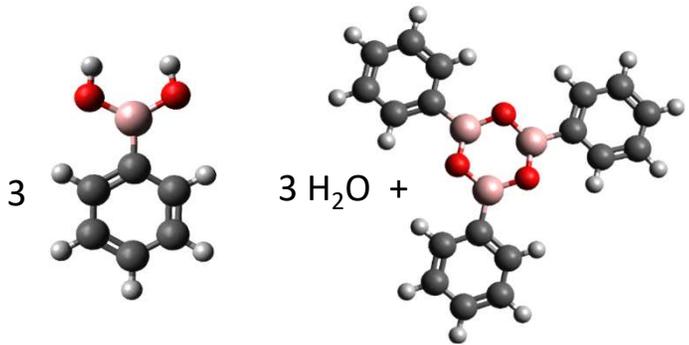
amino-carboxylic bond  
promotes  
ultra-fast delocalization

Nanoletters, 2015

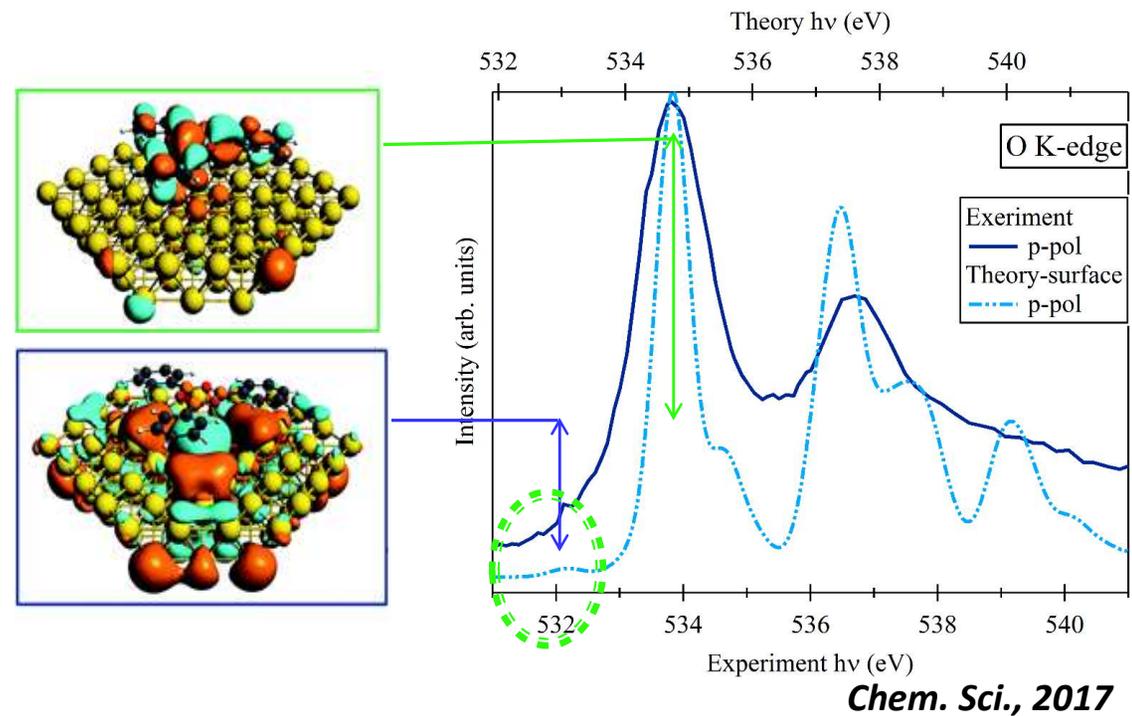
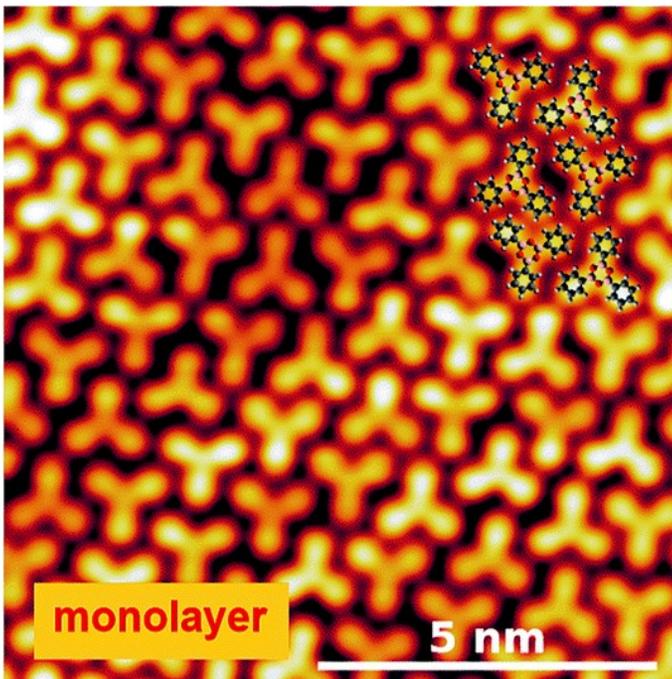
Nel caso dell'acido benzoico, il legame idrogeno con il gruppo amminico della cisteamina provoca un quenching della risonanza associata al C1s del gruppo carbossilico, mentre lascia inalterata quella relativa al fenile. Il metodo Core-hole clock permette di stimare in 20 fs il tempo di delocalizzazione.

!! Questo non significa che anche dal fenile un elettrone non possa passare alla cistamina, ci dice solo che se lo fa lo fa con tempi molto maggiori del tempo di vita della buca.

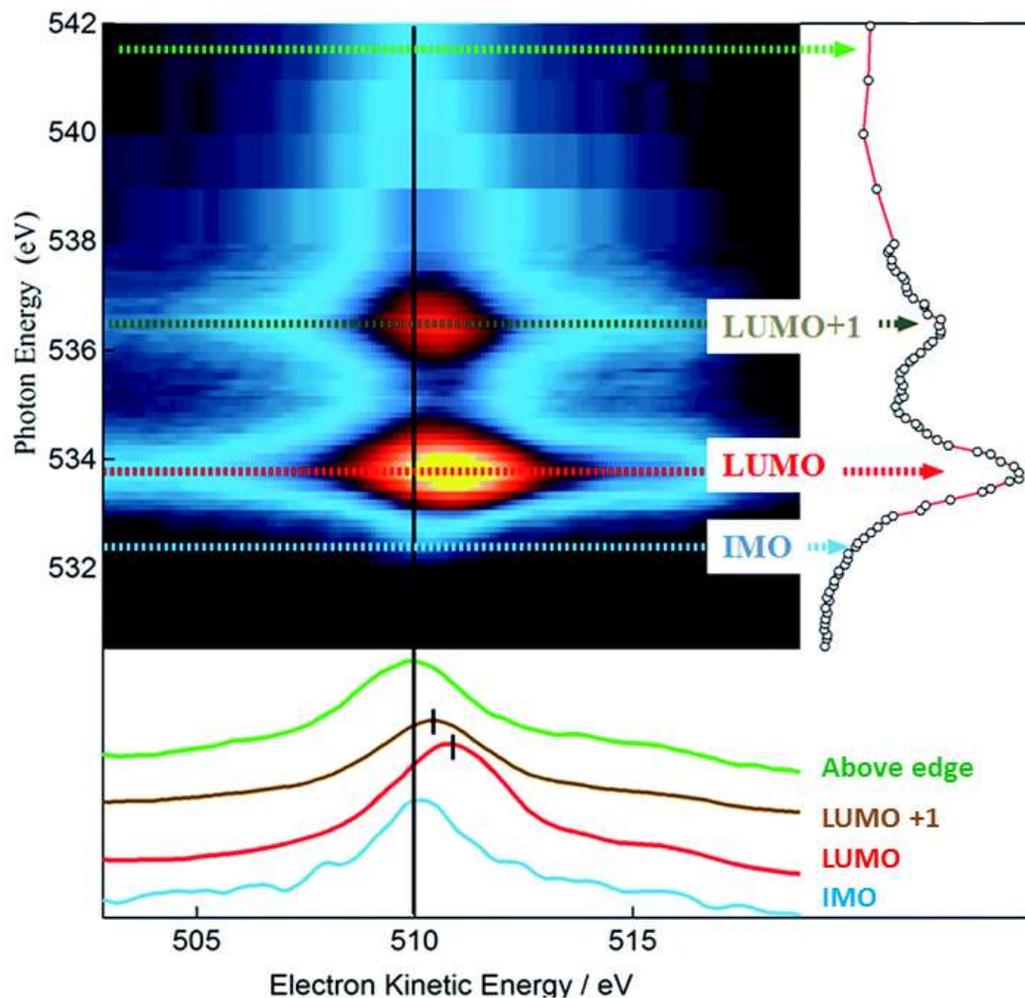
## Boroxine/Au interface: electronic properties



L'interazione tra la boroxina e Au(111) è caratterizzata dall'esistenza di orbitali ibridi non occupati, che compaiono come un'asimmetria nel principale picco NEXAFS O1s e che sono previsti dai calcoli DFT.

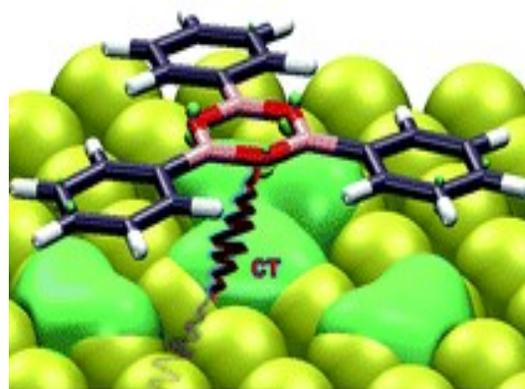


## O k-edge RESPES: IMO promotes ultra-fast charge delocalization



In corrispondenza di questi stati di interfaccia (IMO), il profilo Auger è centrato alla stessa energia cinetica dell'Auger sopra soglia. Non c'è lo spectator shift che invece si osserva nelle risonanze LUMO e LUMO+1. Senza un'analisi dettagliata delle intensità in gioco, questo permette qualitativamente di affermare che IMO rappresenta un canale di delocalizzazione ultra-veloce del sistema.

platforms for  
ultrafast charge transfer

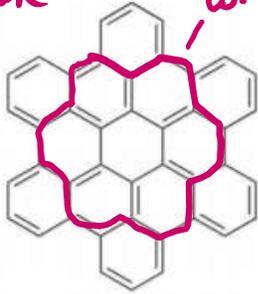


Toffoli et al., Chem. Sci., 2017, **8**,  
3789-3798

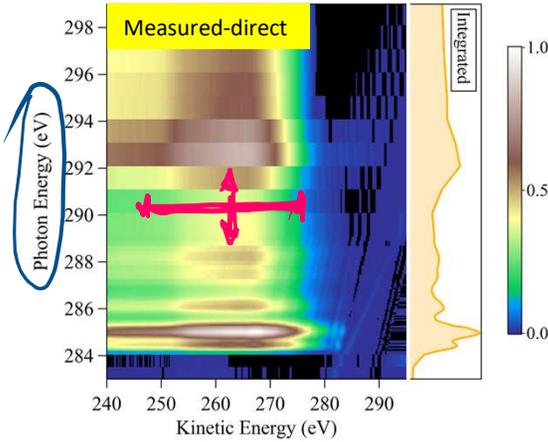
## The data analysis: Auger+Spectator+Partecipator

### Spectral decomposition

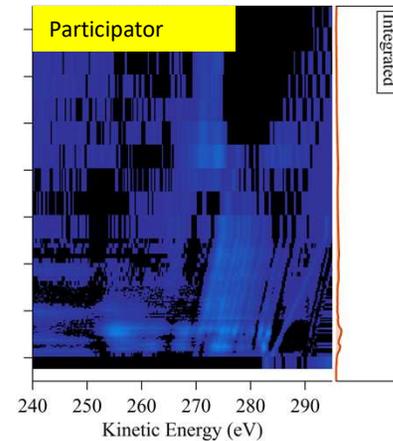
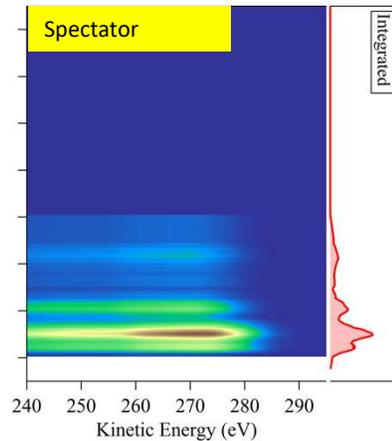
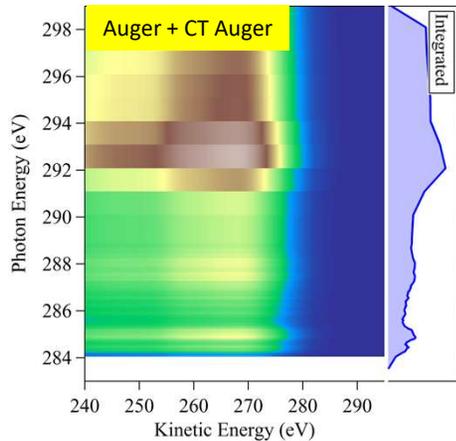
Hexabenzocoronene



coronene



Misurata la mappa RESPEC, si individuano le diverse component di decadimento (Auger, Spectator, Partecipator) Questo permette di individuare le intensità da utilizzare nel metodo core-hole clock



coll. J. Kymissis, Adv. E. Mat., 2013

Ricapitolando, le principali informazioni che le tre tecniche spettroscopiche permettono di ottenere:

#### XPS

- Chimica del sistema
- Distribuzione degli stati occupati

#### NEXAFS

- Orientazione delle molecole rispetto alla superficie
- Distribuzione degli stati non occupati

#### RESPES

- Assegnazione chimica della banda di valenza
- Dinamica della carica negli stati eccitati