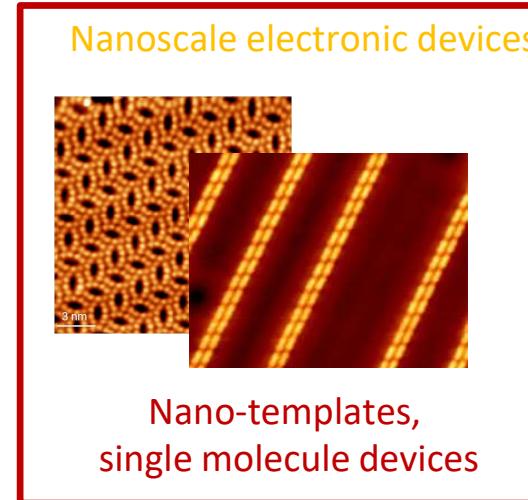
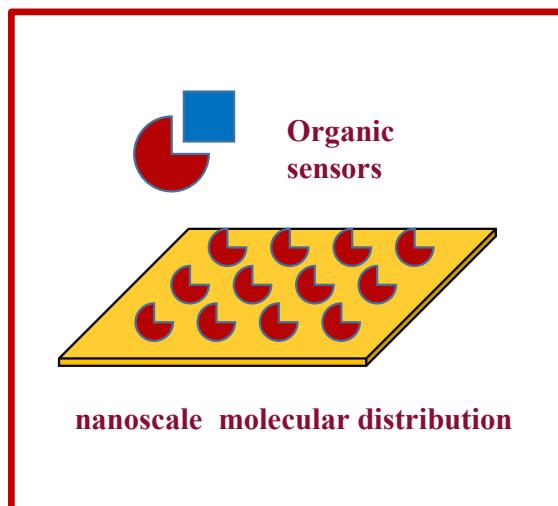
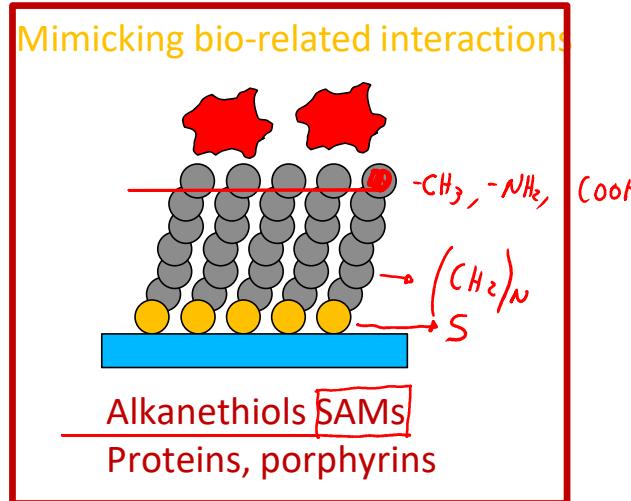
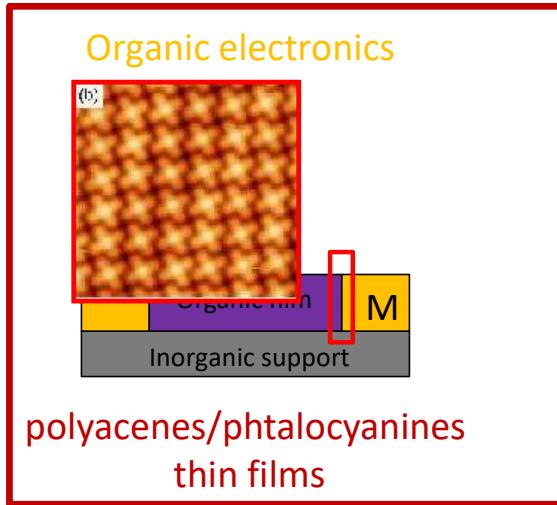
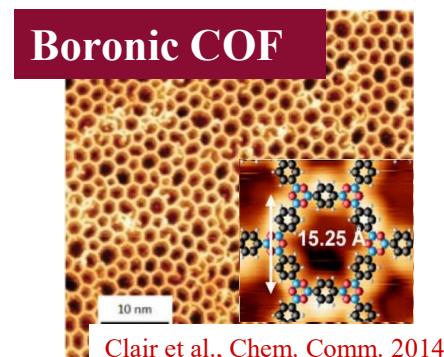
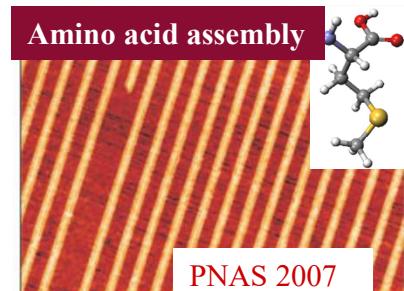


The supramolecular assembly at surfaces

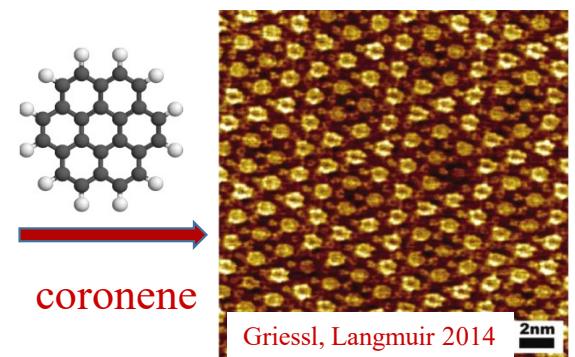
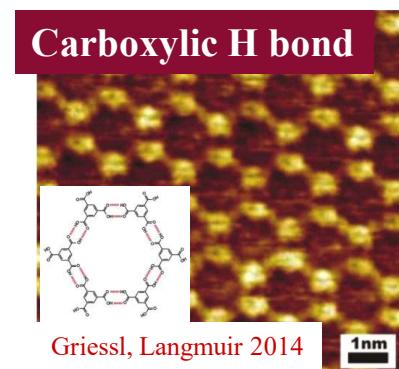
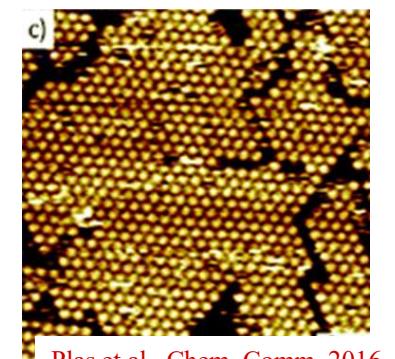


Organic templates at surfaces

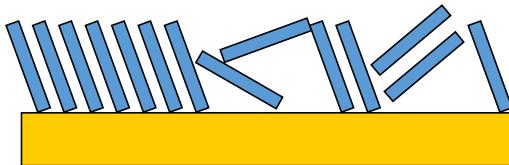
Con dei film auto-assemblati di molecole si possono introdurre delle periodicità nuove sulla superficie, se scala nanometrica. I sistemi così formati costituiscono dei template per la crescita successiva di altri film molecolari, di cui si può così controllare la morfologia.



Guest-host approach
shape matching

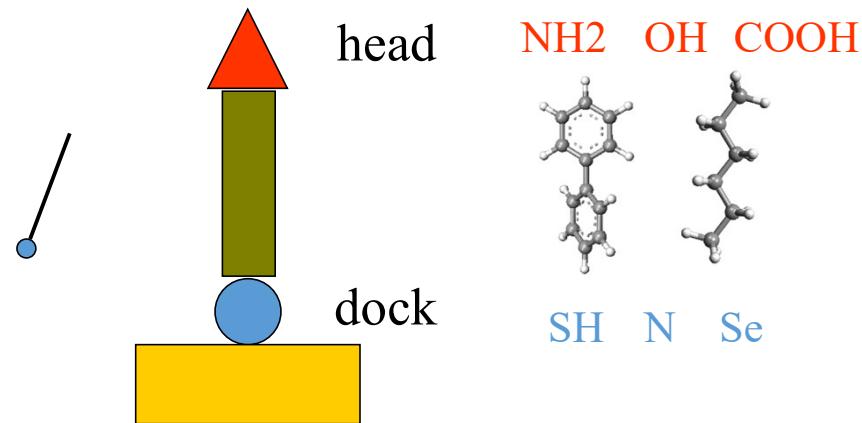
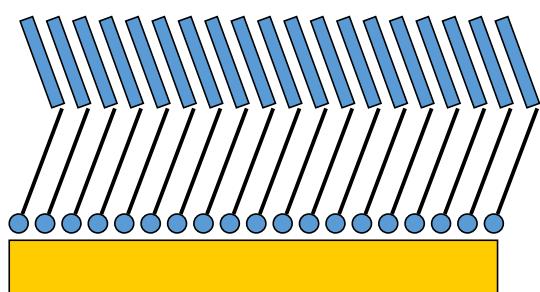


Metal-organic interfaces



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

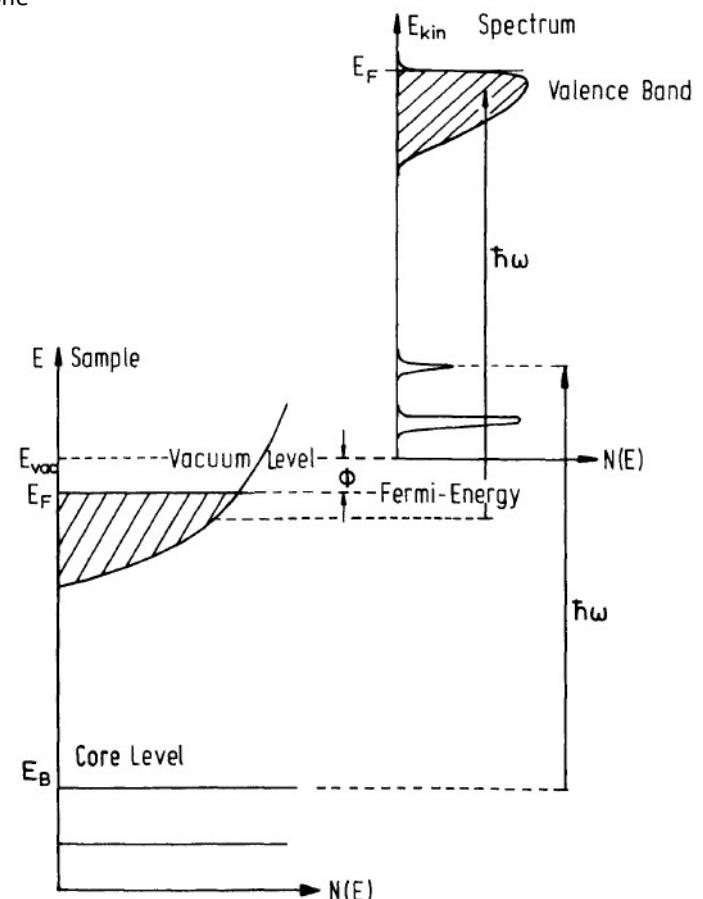
XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy)

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.

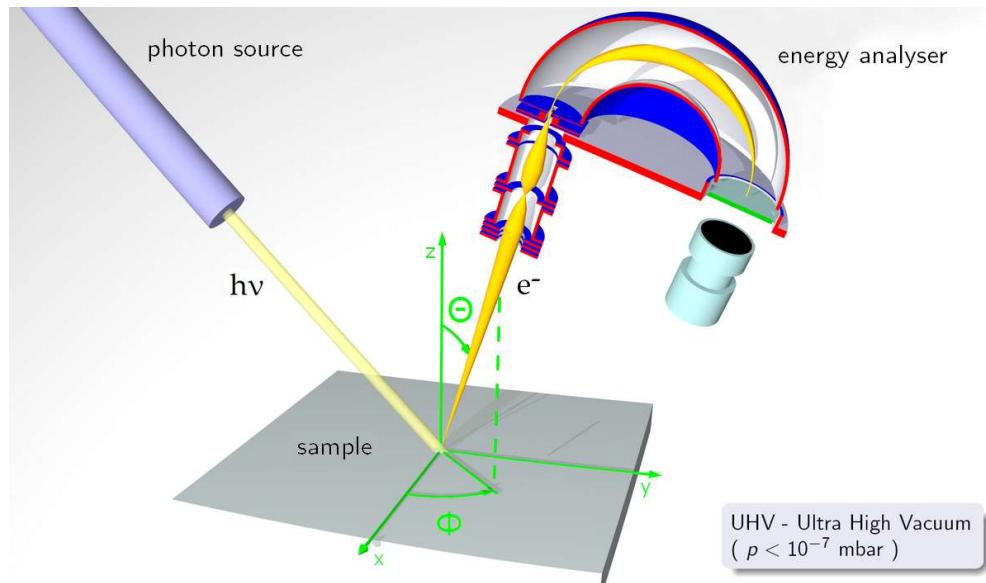
In fotoemissione da solidi vale quindi la relazione:

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

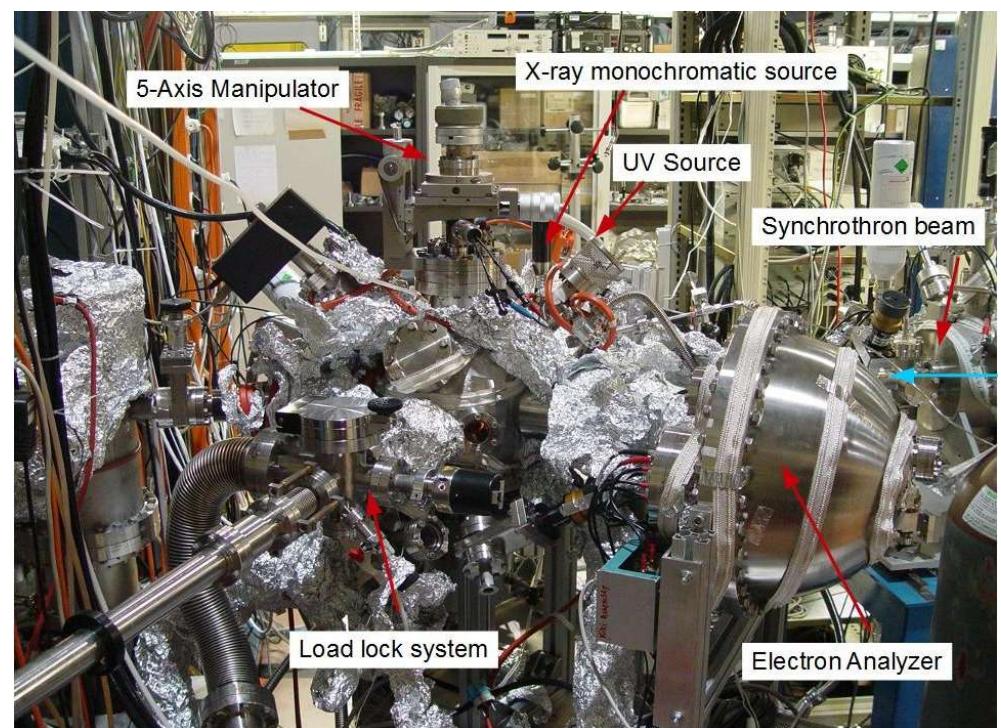
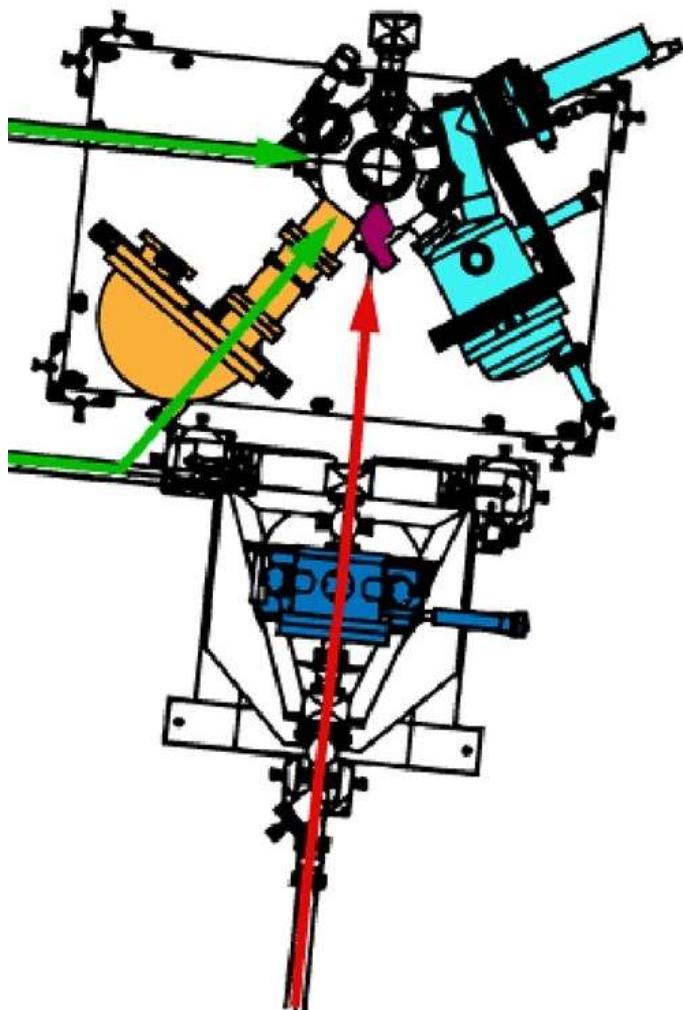
La fotoemissione (X-ray Photoemission Spectroscopy) fornisce una descrizione della distribuzione degli stati occupati del sistema.

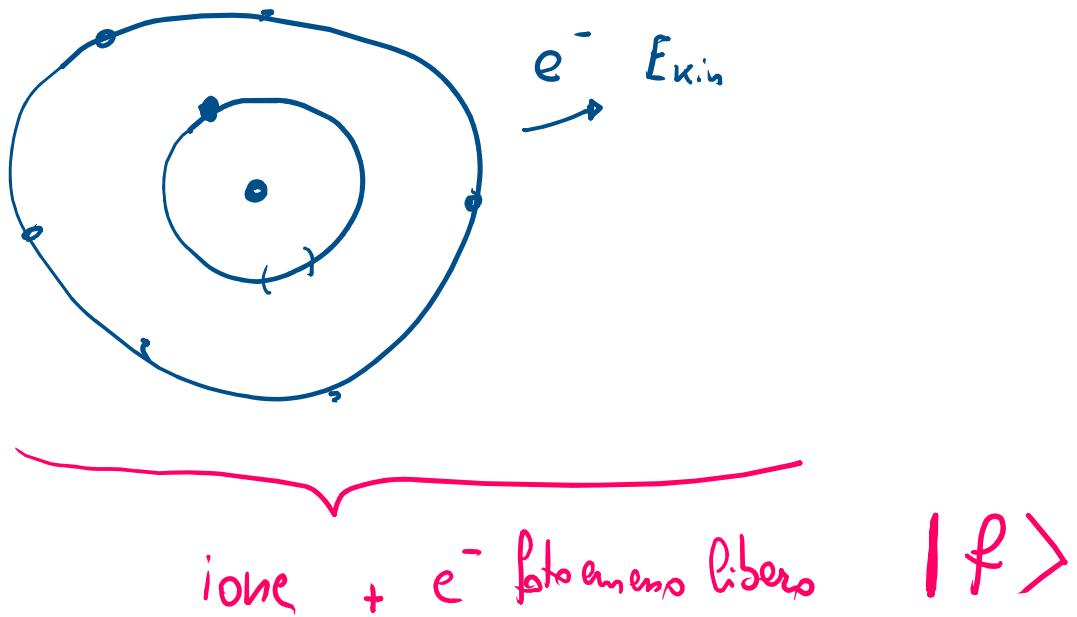
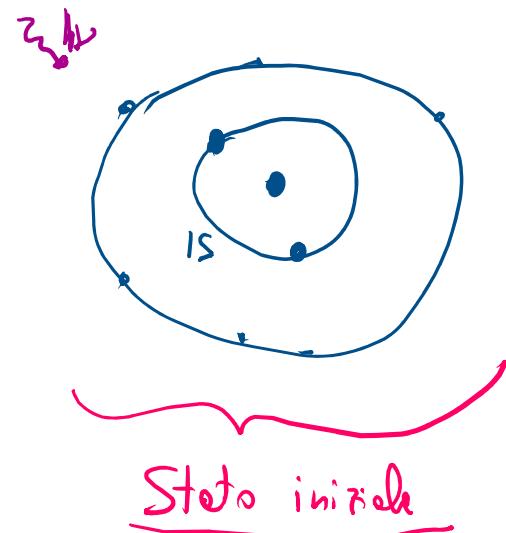


XPS: L'analizzatore di elettroni



XPS: una camera sperimentale



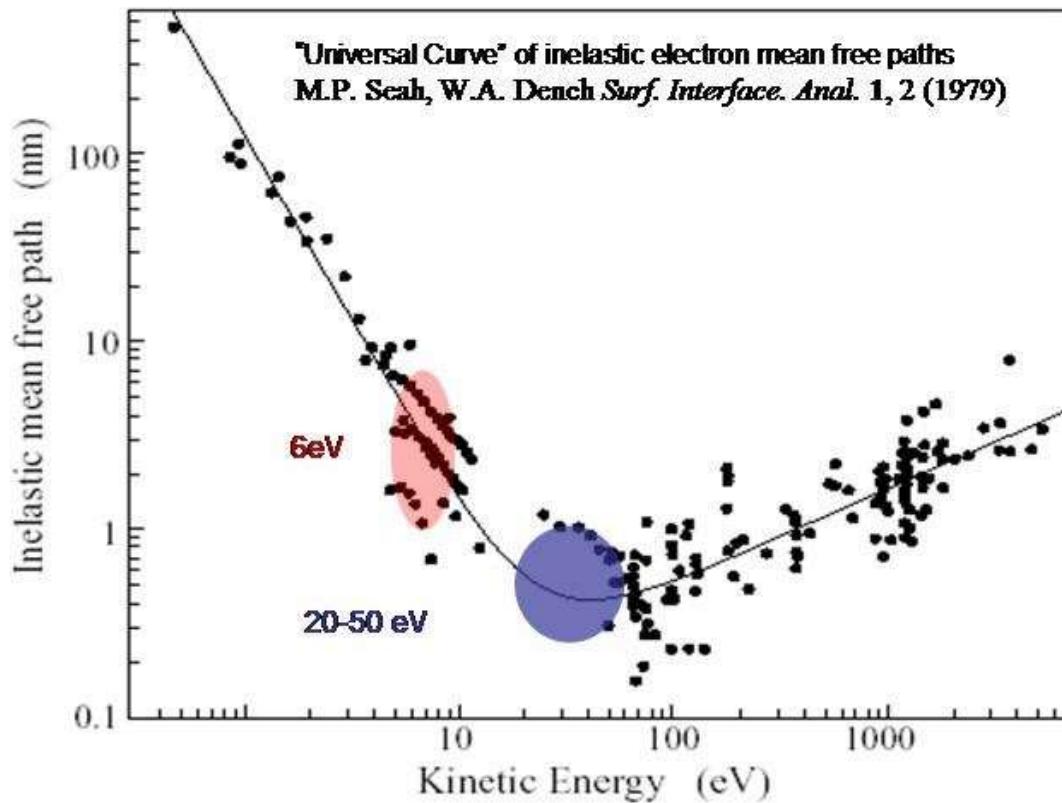


$h\nu$ ha campo elettrico // \hat{e}
 Regola d'oro di Fermi: la probabilità di avere di processi di fotoemissione:

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

con conservazione dell'energia

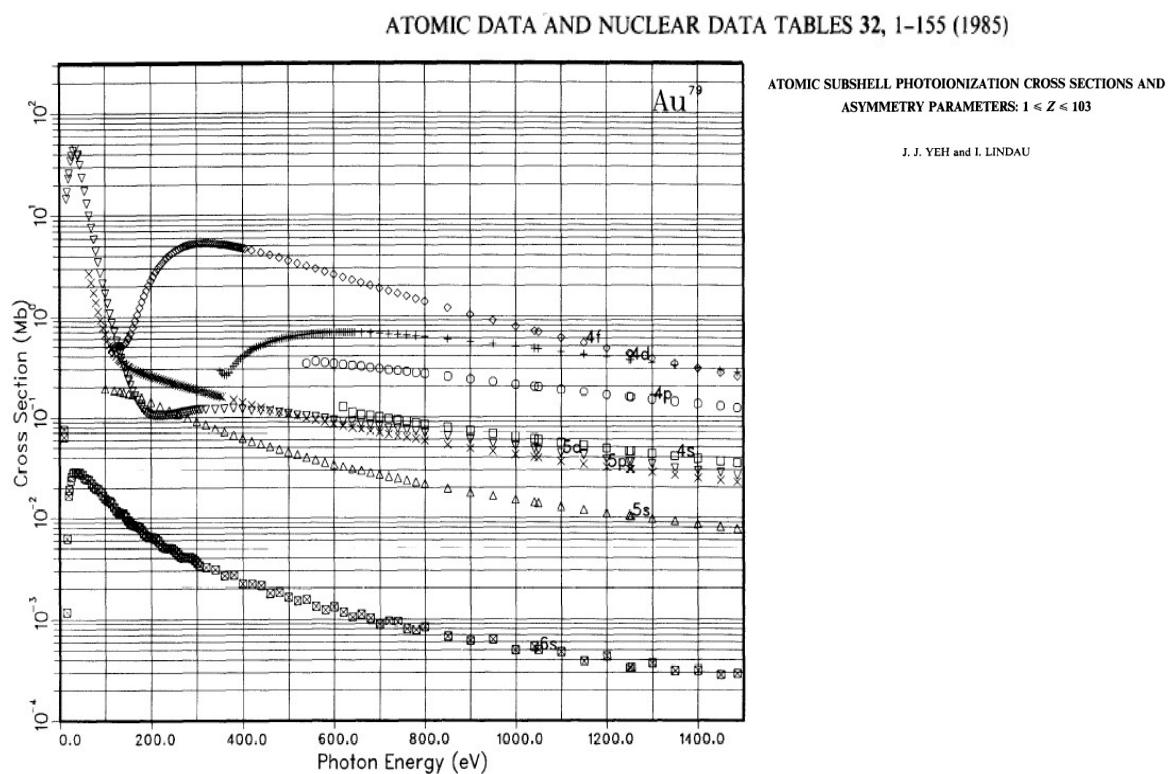
XPS è una tecnica di superficie



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.

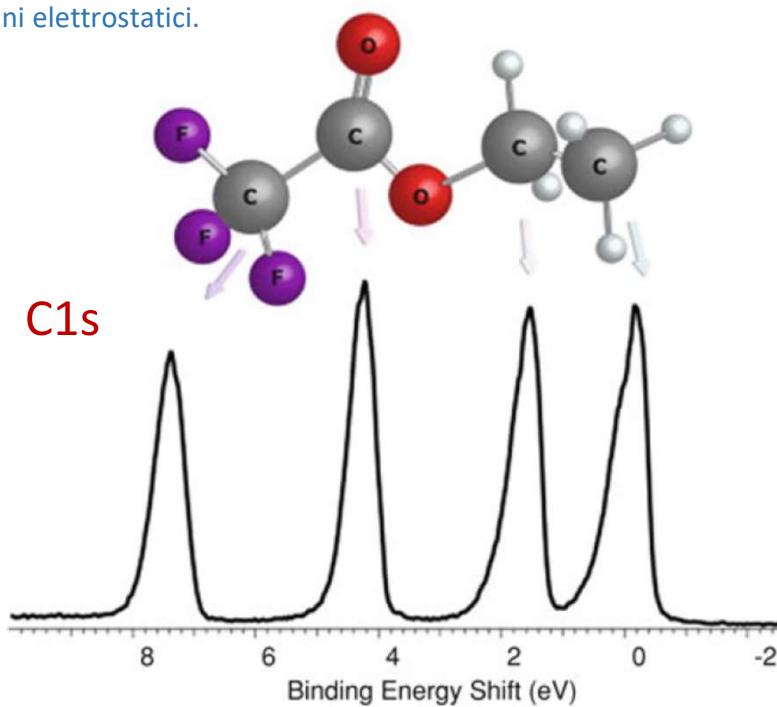
I risultati sono riportati in letteratura. La figura riposta l'esempio per i livelli dell'oro.



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)

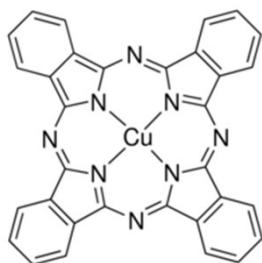
Larghezza intrinseca dei picchi

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:

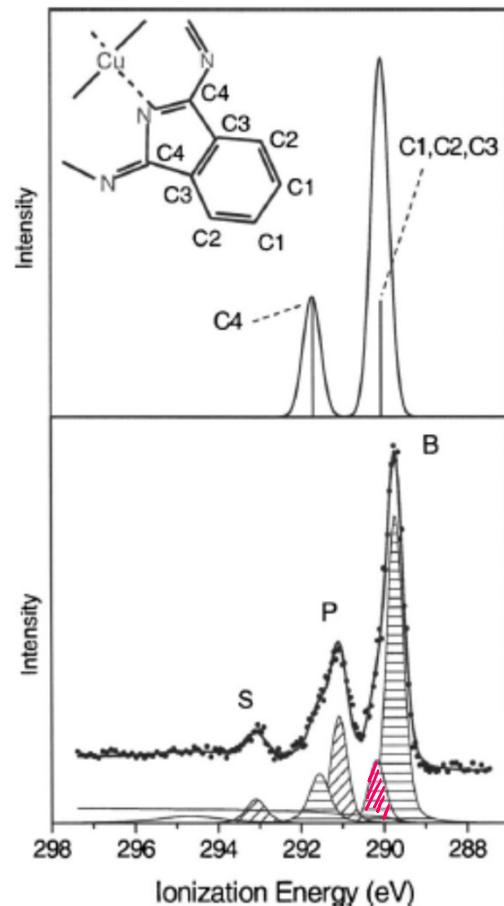
$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

con Δt tempo di vita della buca.

Shake-up nelle molecole



CuPc, Copper Phthalocyanine



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

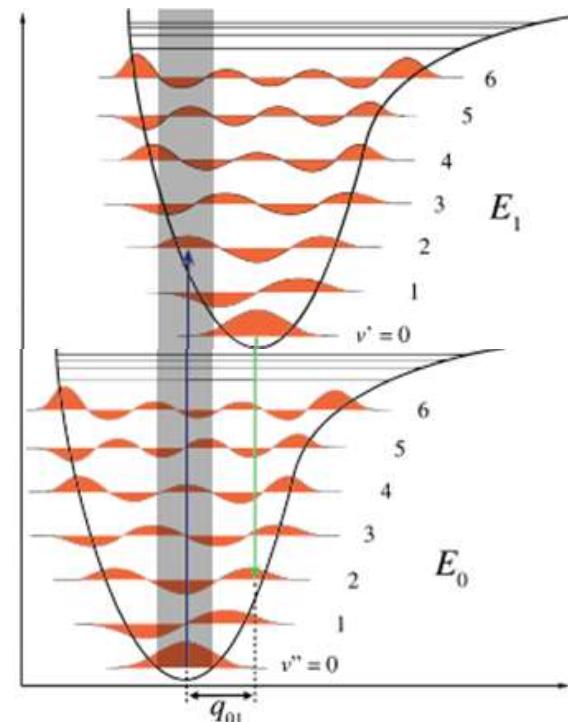
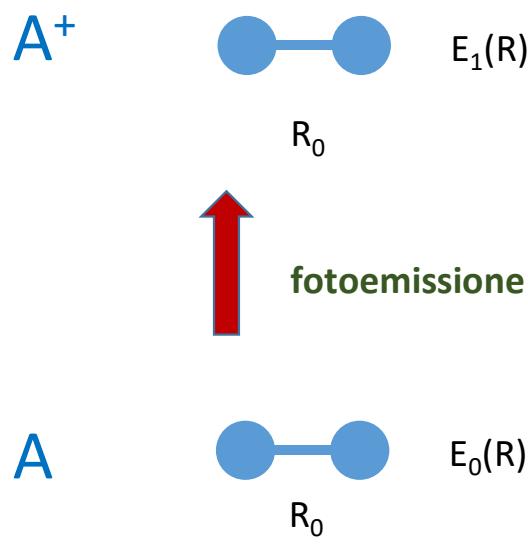
Un picco di shake-up si ha quando avviene un fenomeno di eccitazione multielettronica: lo stato finale della transizione è quello in cui un elettrone della molecola viene fotoemesso e un altro viene promosso in uno stato non occupato (esempio: fa un salto HOMO-LUMO). Di conseguenza, per conservazione 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

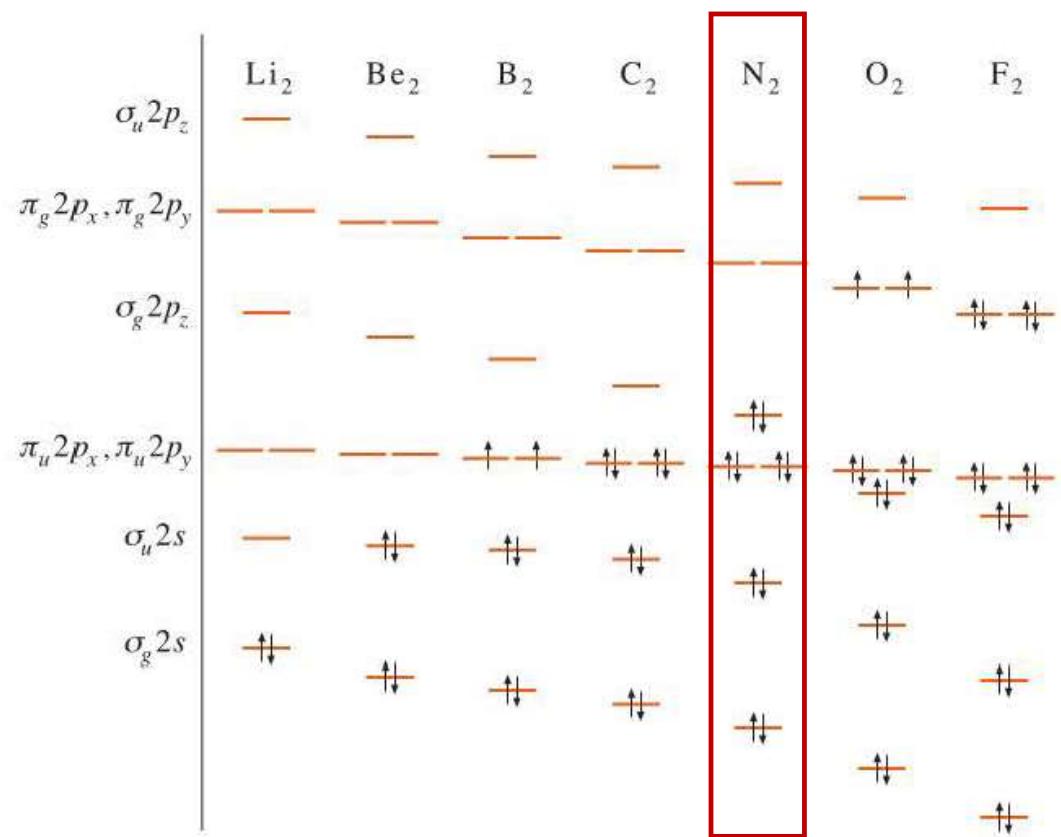
Effetti vibrazionali

Alcuni fotoelettroni che avranno sfiducia 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 $v'=1,2,3\dots$

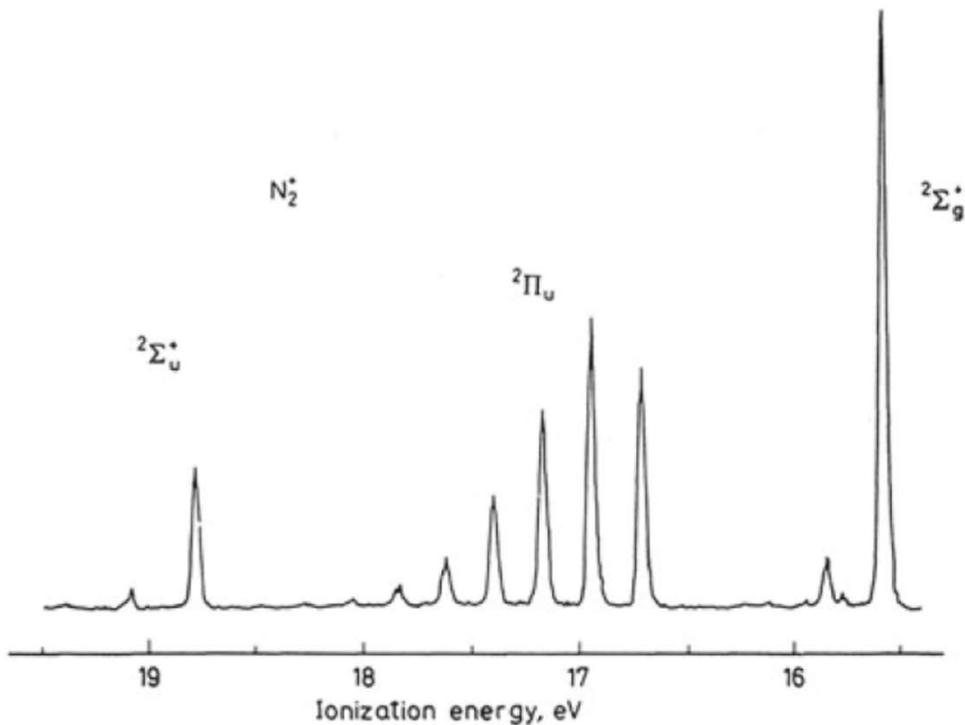


Le molecole N_2 ha come orbitali occupati più esterni

due π degeneri

due σ degeneri

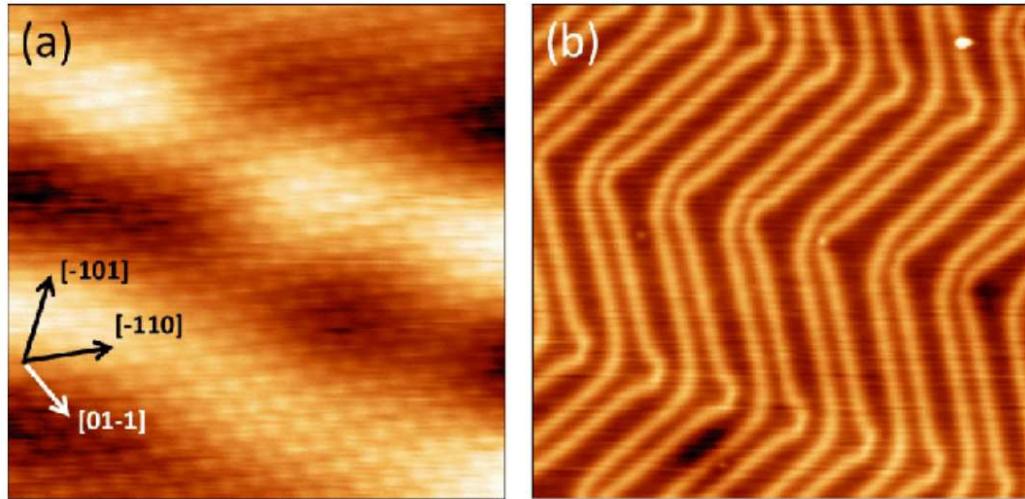
Mi aspettavo di misurare 4 picchi di fotoluminescenza invece;



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

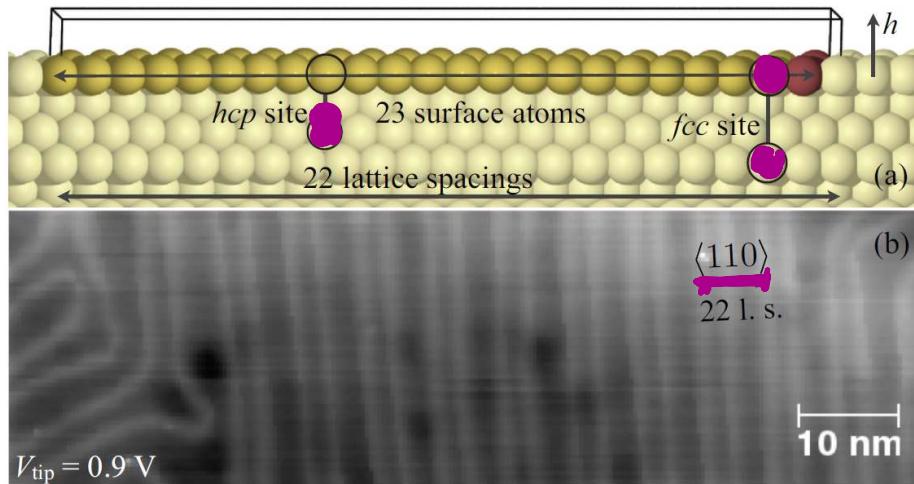
Qui sono ben visibili perché l'esperimento è fatto in fase gassosa. Sulle superfici, per effetto delle interazioni che le molecole fanno, si ha una diminuzione del tempo di vita delle eccitazioni vibrazionali e un generale ‘congelamento’ dei moti vibrazionali. Di conseguenza le componenti vibrazionali in fotoemissione sono poco visibili quando le misure sono fatte in fase solida.

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)



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.

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

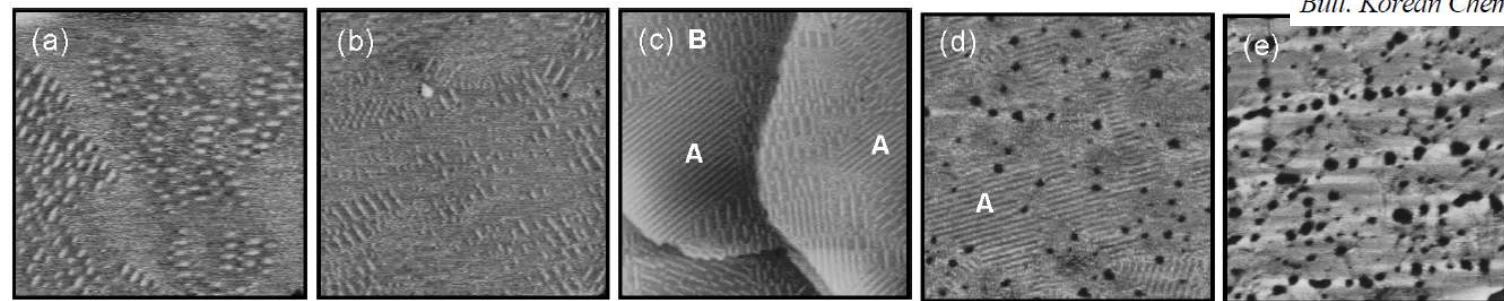
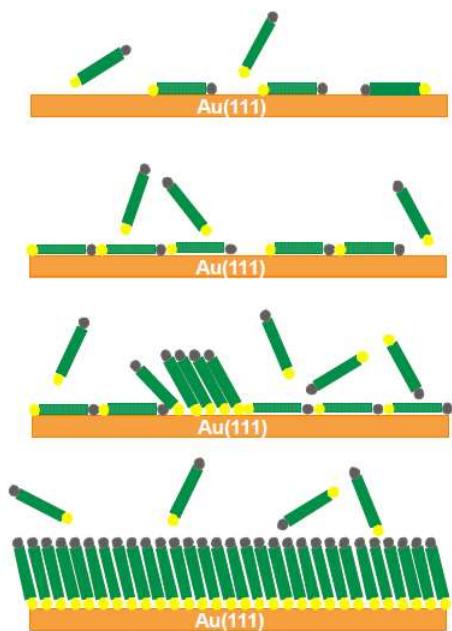
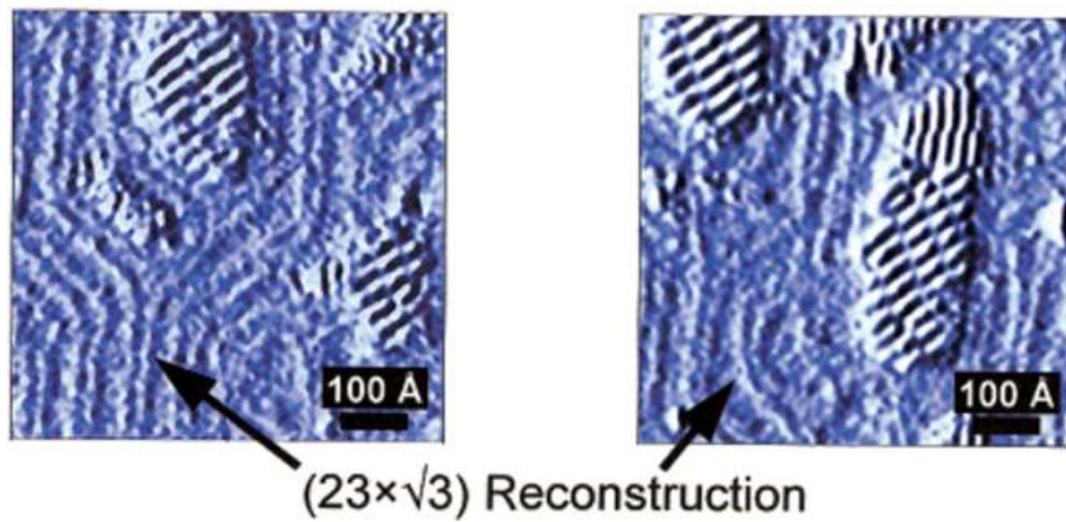
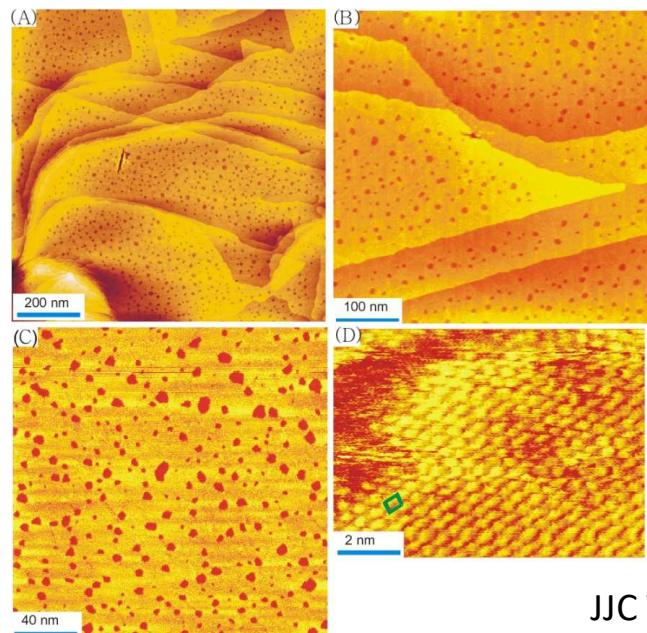


Figure 1. STM images showing the growth process of HDT SAMs on Au(111) after immersion of Au(111) surfaces in a 1 μ M solution as a function of immersion time: (a) 1 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 30 min, and (e) 24 h. The scan size of all STM images is 120 nm \times 120 nm.



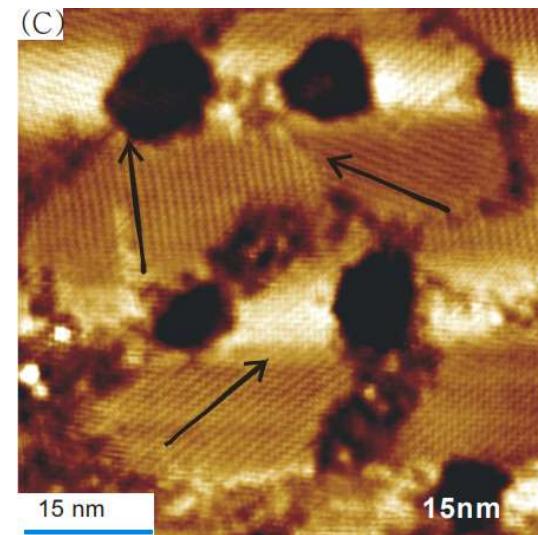
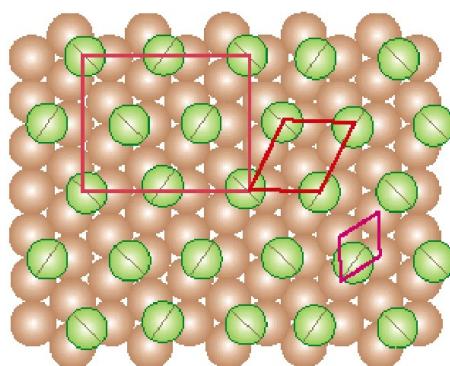


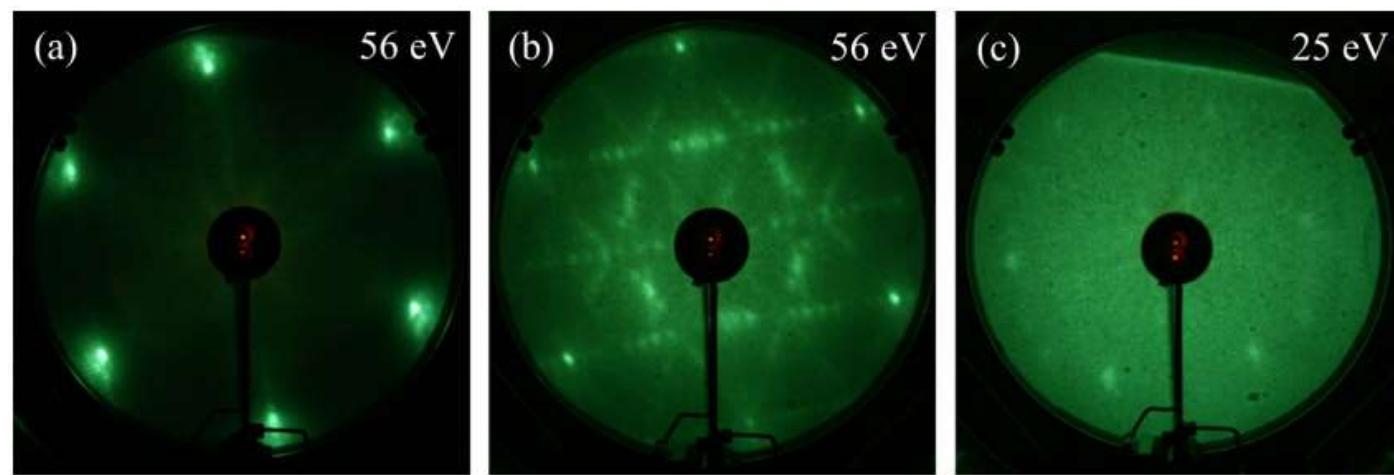
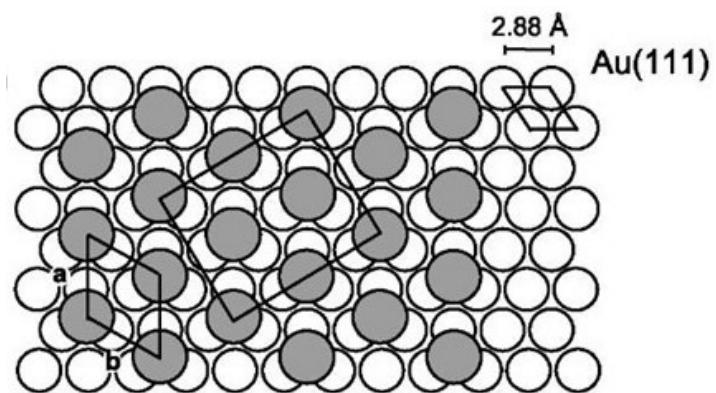
SAM di C10 ottenuto con immersione in soluzione di etanolo per 24 ore

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

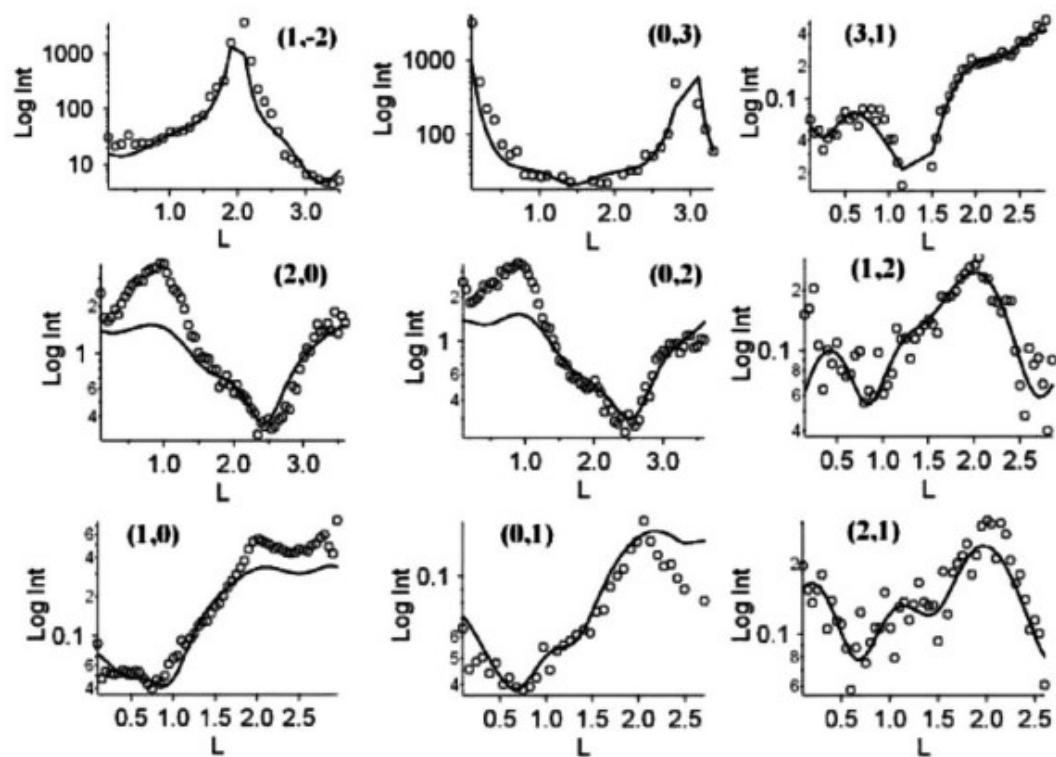
- scompare la ricostruzione herring bone
- Si formano delle buche alte un layer atomico
- Si forma una ricostruzione nuova, $\sqrt{3}$

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

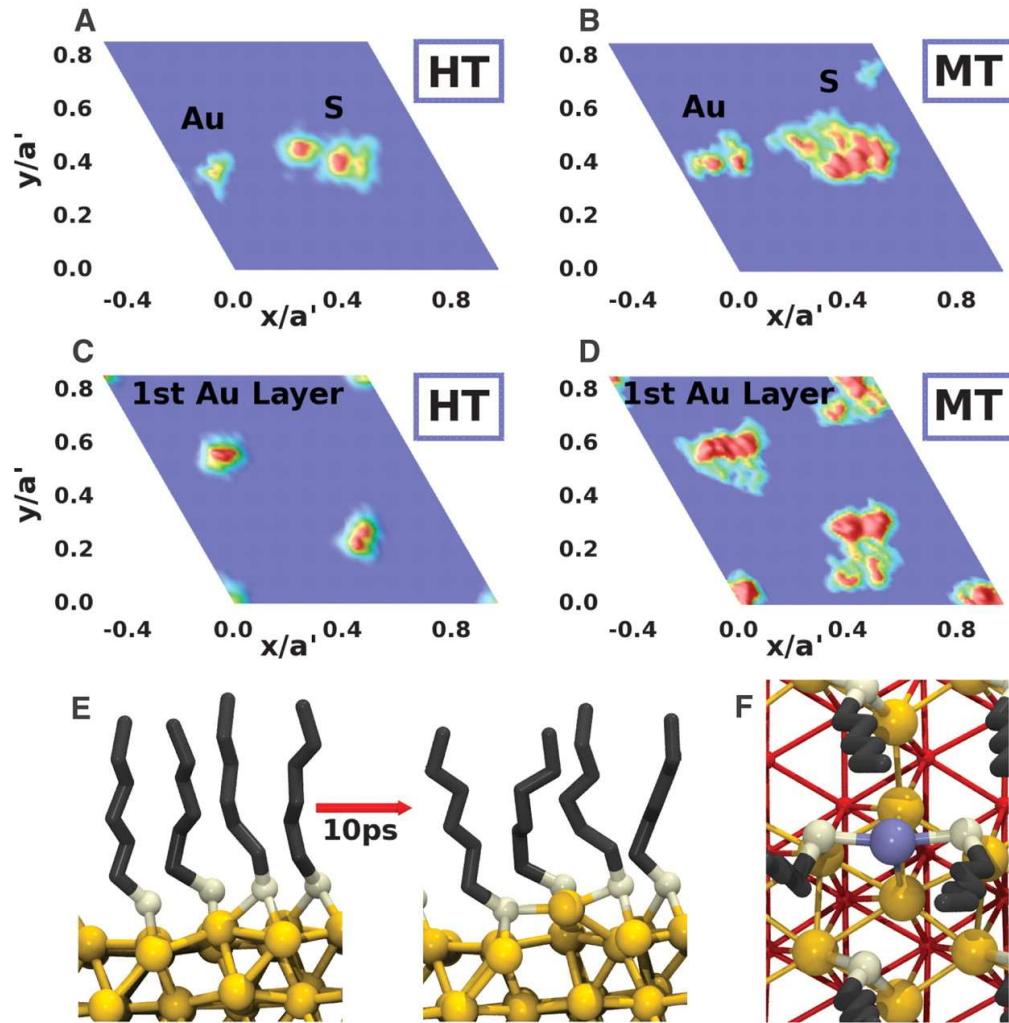




LEED pattern of (a) the clean Au(111) crystal, (b) the lying down phase SAM on Au(111), and (c) the standing up phase SAM on Au(111).

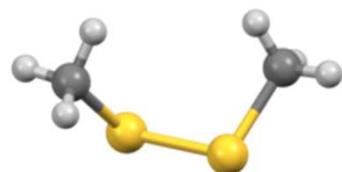


Per simulare i dati di raggi X non basta un'unica configurazione degli atomi di oro, è evidente che sulla superficie c'è una coesistenza di più strutture. Questo è confermato dai calcoli....

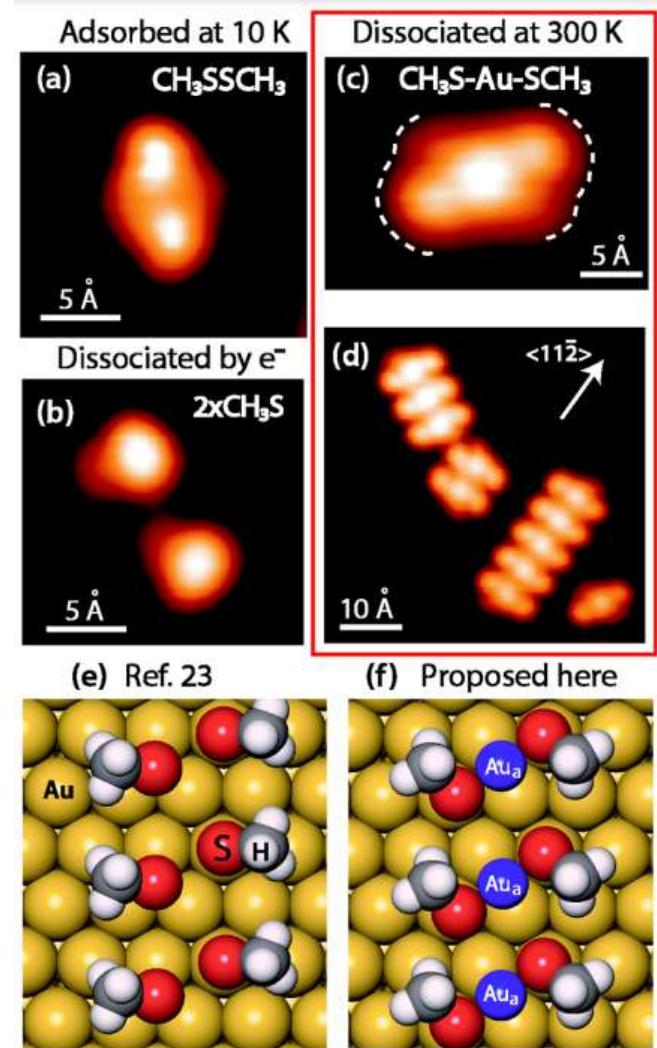


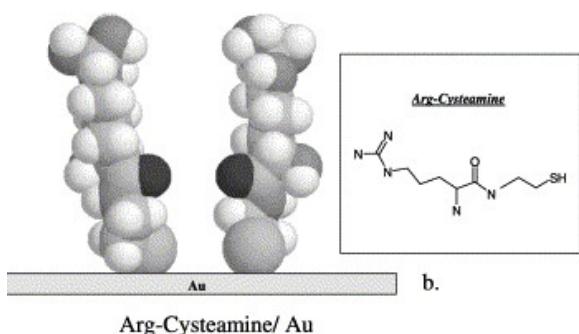
....che mostrano la presenza di adatomi di oro che per un certo periodo di tempo fanno da ponte tra due atomi di zolfo.

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

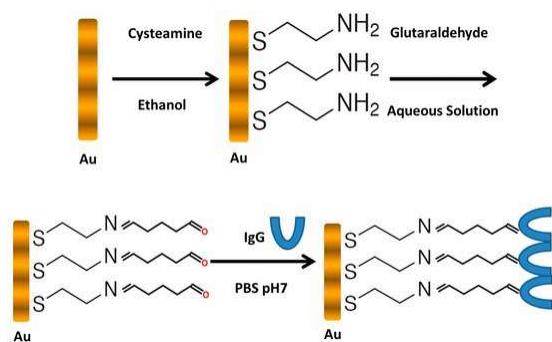


- dimethyl disulfide
- dissociation su Au(111)
- ricostruzione $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (monolayer)

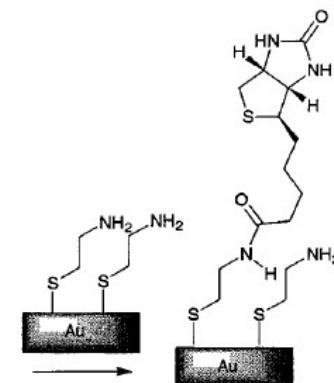
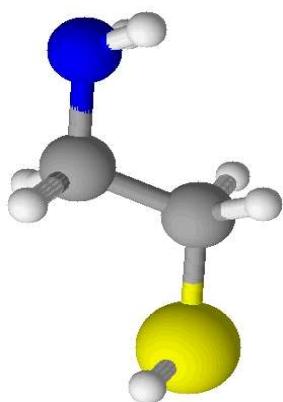




Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 25 (2002) 335–346



Cysteamine



Sensors 2017, 17(11), 2464

Misura XPS delle cisteammmina in fase gasosa:

S_{2p} due componenti (spin-orbite)
 N_{1s} 1 componente (c'è in realtà un abbassamento dovuto ad effetti vibrazionali)

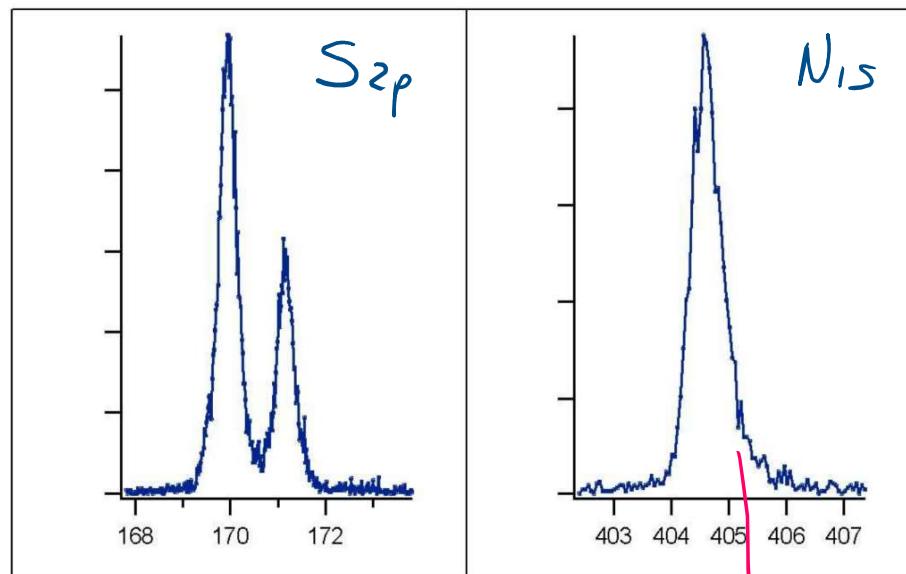


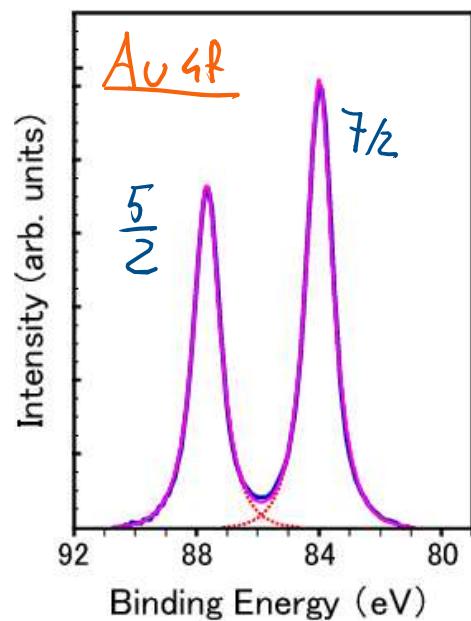
Fig.1 Gas phase S2p and N1s XPS spectra.

abbassamento
vibrazionale

Splitting spin-orbita

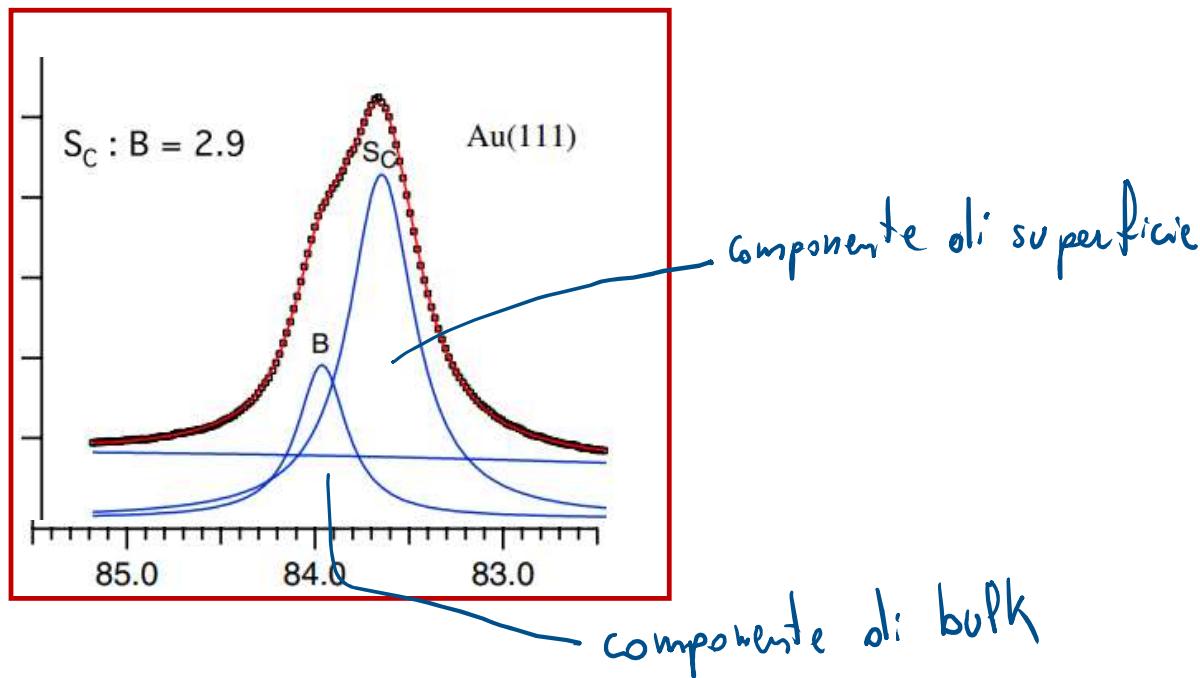
I fotoelettroni emessi da orbitali con $l>1$ si distribuiscono su due componenti di energia diversa.

Questo dipende dal fatto che nello stato finale, l'elettrone rimasto spaiato, accoppia i propri momento angolare (l) e il proprio spin ($1/2$), con due possibili risultati finali: $l \pm 1/2$; e due conseguenti diverse energie.... Nel caso di un picco f ad esempio, avrò le componenti $f_{5/2}$ e $f_{7/2}$

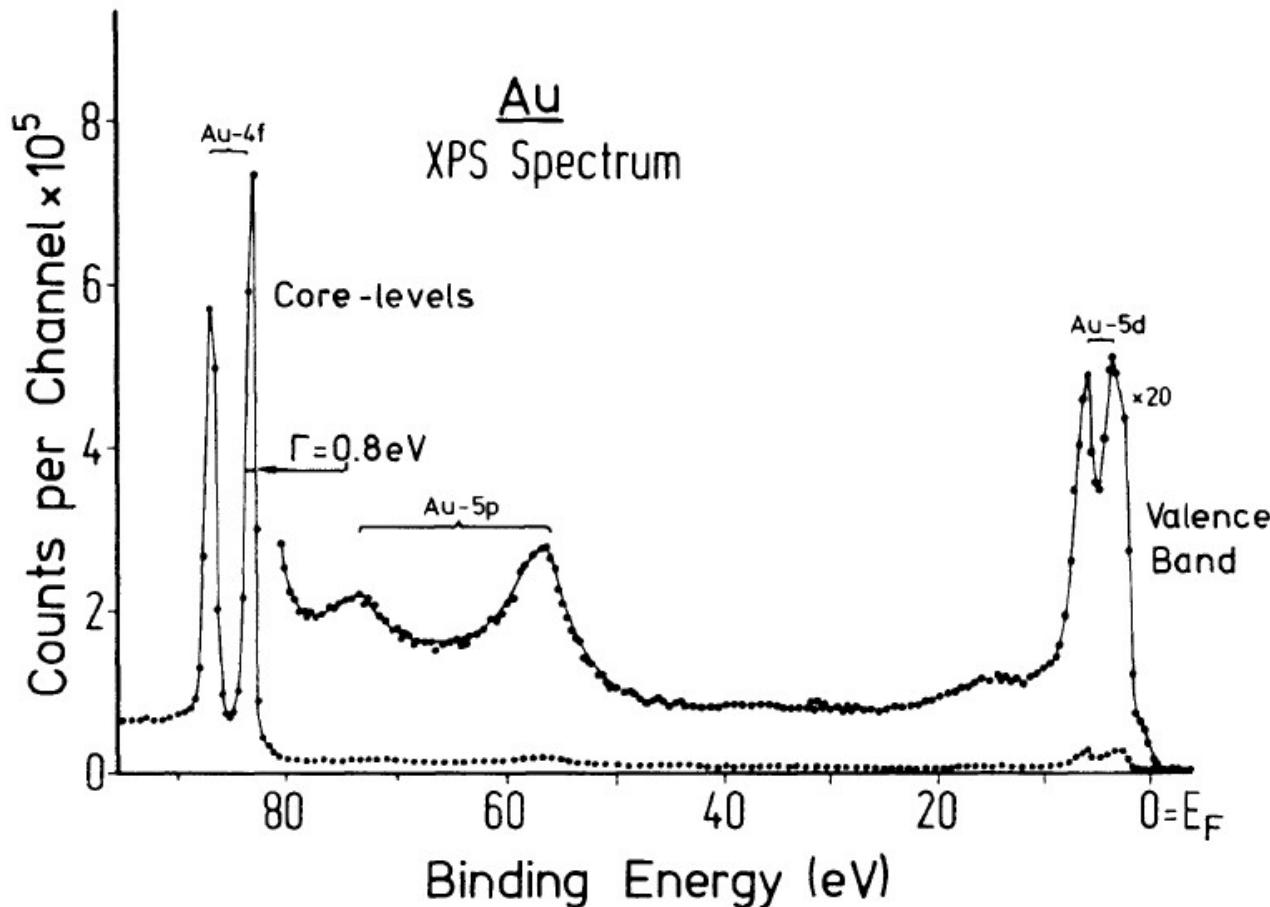


Chemical shift: surface core level shift

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 componenti si chiama surface core level shift.

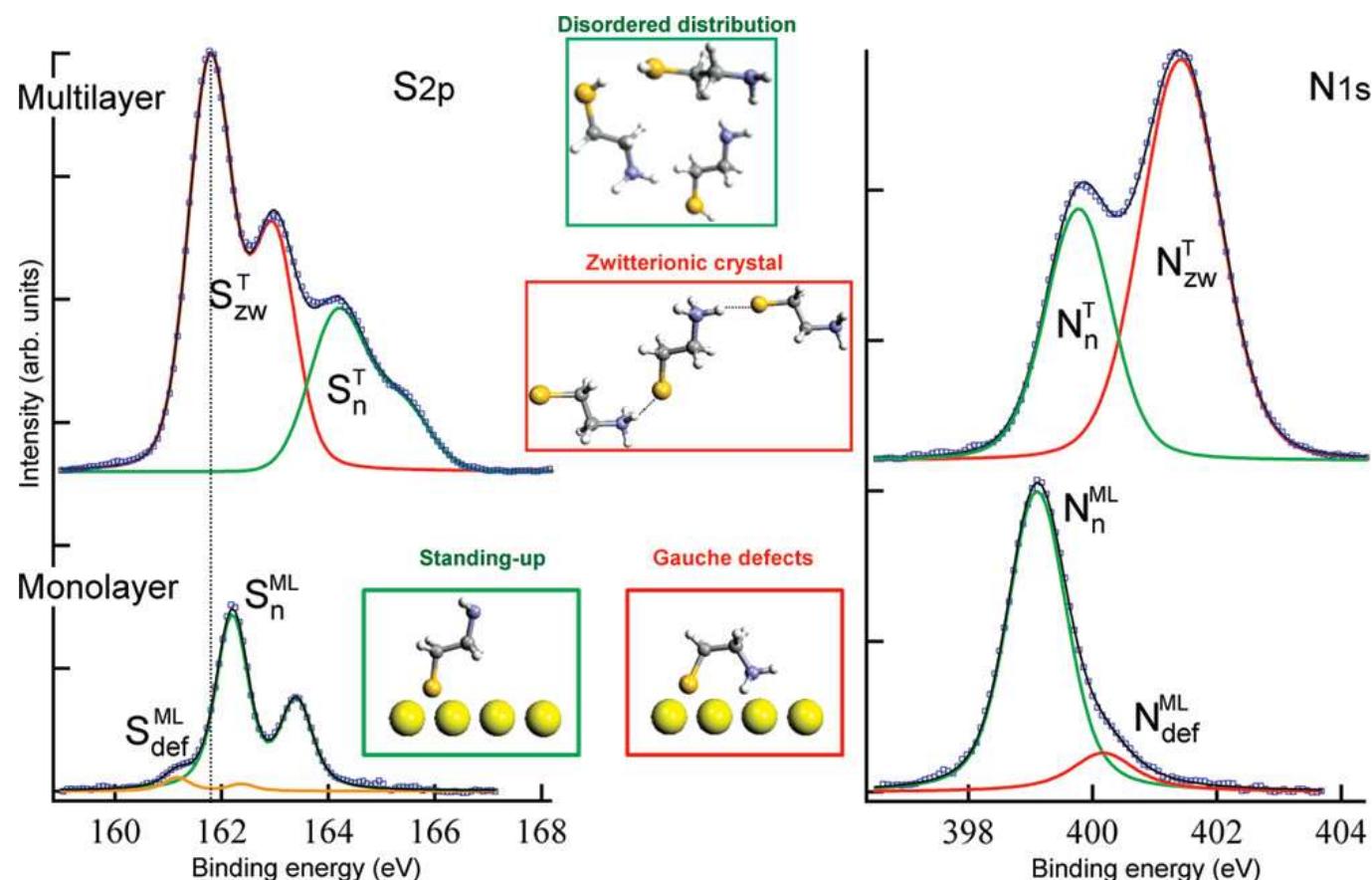


Uno spettro XPS viene solitamente rappresentato in funzione dell'energia di legame (Binding Energy), che si pone a zero per gli elettronni che si trovano al livello di Fermi. A energie piccole (0-30 eV) ci sono gli elettronni di valenza, a energie più alte gli elettronni di core.

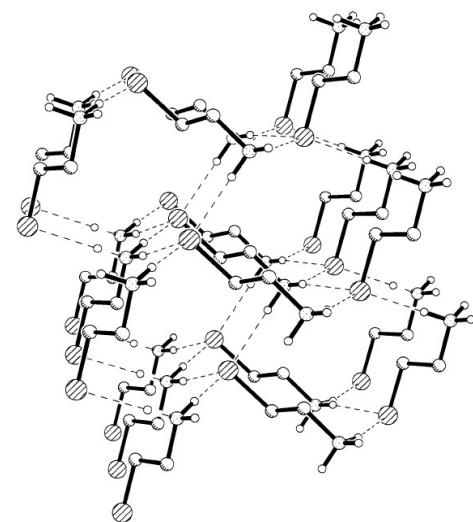


Substrate: Au(111) @ -70°C

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



In the crystalline form the CA is zwitterionic



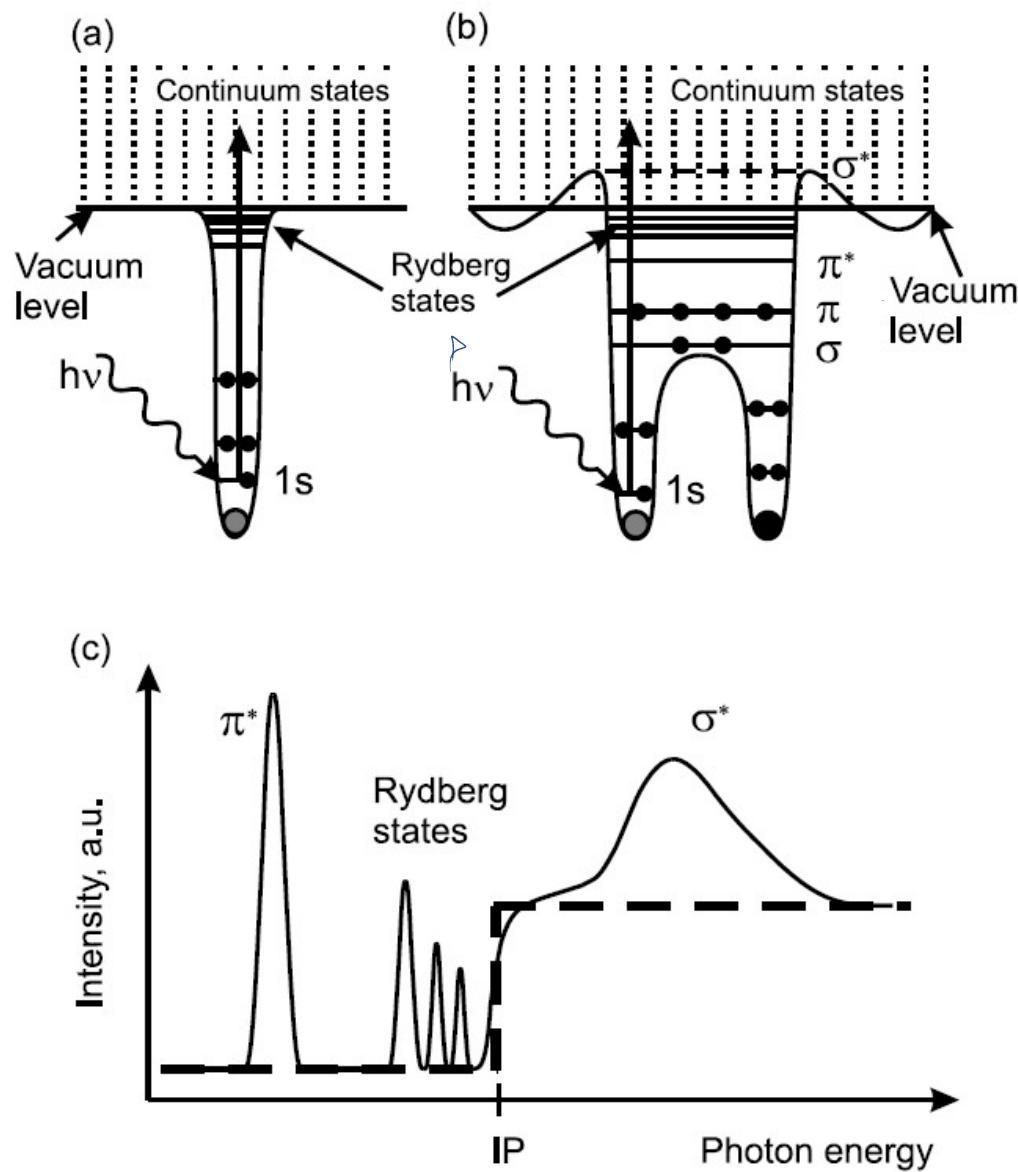
Fleisher H. et al.
Inorg. Chem. (2005)

Monolayer: XPS (150 L @ RT)

Tecnica di assorbimento a soglia

NEXAFS

Near Edge X-ray Absorption Fine Structure



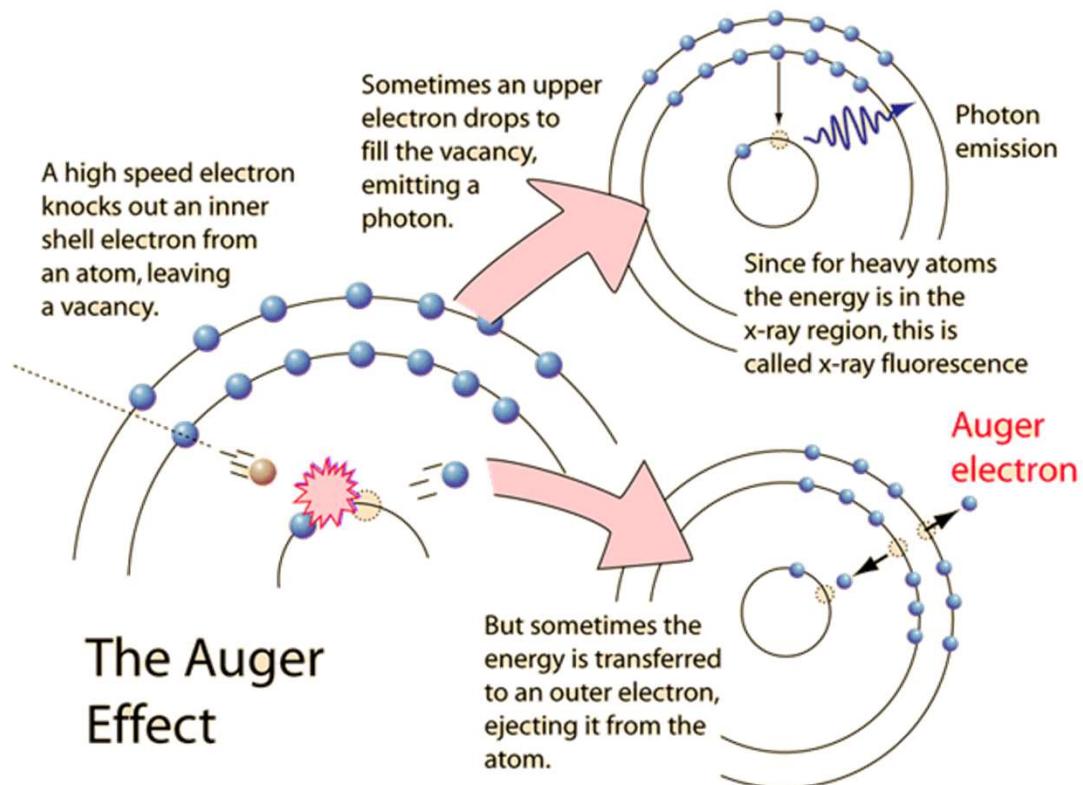
Variando il fotone in prossimità di una soglia di ionizzazione, gli elettroni vengono promossi in orbitali non occupati.

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.

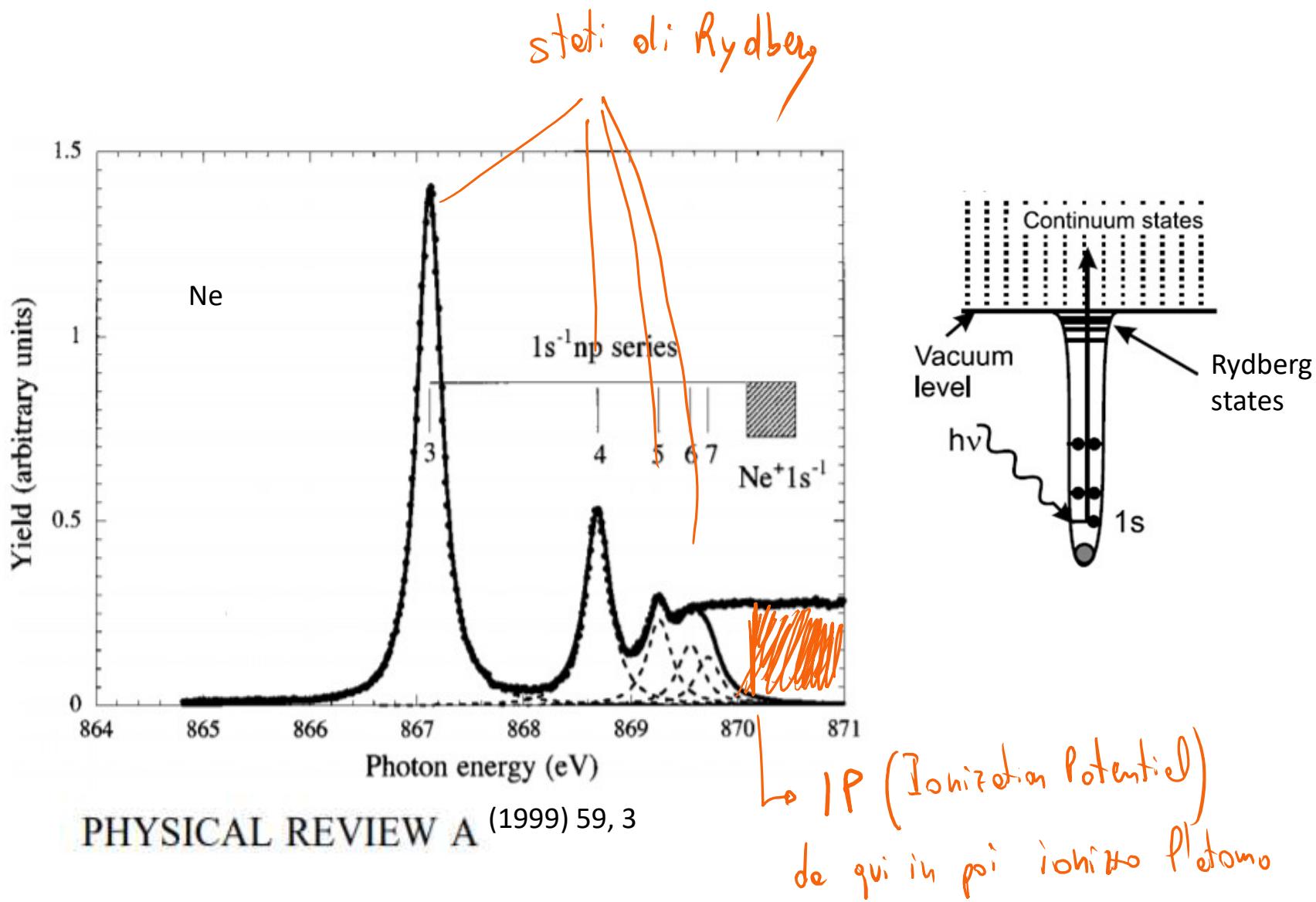
La misura avviene monitorando gli effetti della diseccitazione dallo stato finale...

Fluorescenza e decadimento Auger

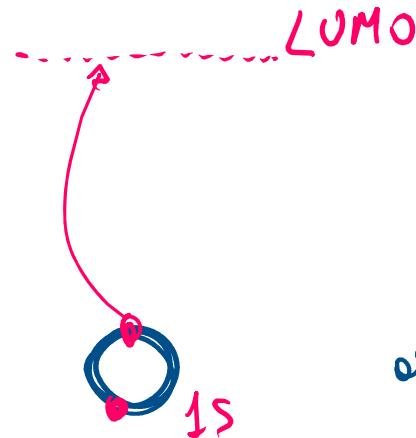


Un atomo che si trovi in uno stato eccitato perché un elettrone di un livello di core è stato promosso in un orbitale non occupato e fotoemesso, evolve in uno stato di minore energia attraverso il decadimento di un elettrone di un orbitale esterno a riempire la buca creata. L'energia viene rilasciata 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

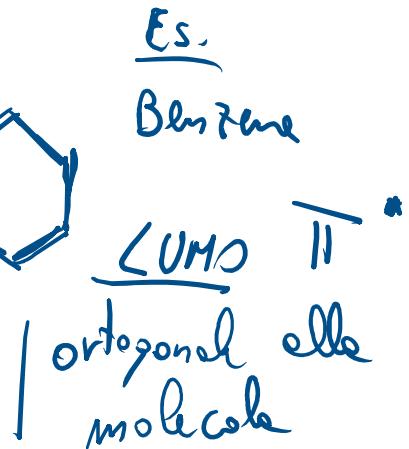


DIPENDENZA ANGOLARE nelle NEXAFS



atomo C, in una molecola

$$\begin{aligned}
 P_{\text{transito } 1s \rightarrow \text{LUMO}} &\propto | \langle \text{LUMO} | \hat{e} \cdot \hat{r} | 1s \rangle |^2 \\
 &\propto | \hat{e} \cdot \hat{r} |^2 \propto \cos^2 \delta
 \end{aligned}$$



δ angolo tra il
campo elettrico con cui deviano
il fotone e il vettore con cui descrive
la direzione del LUMO

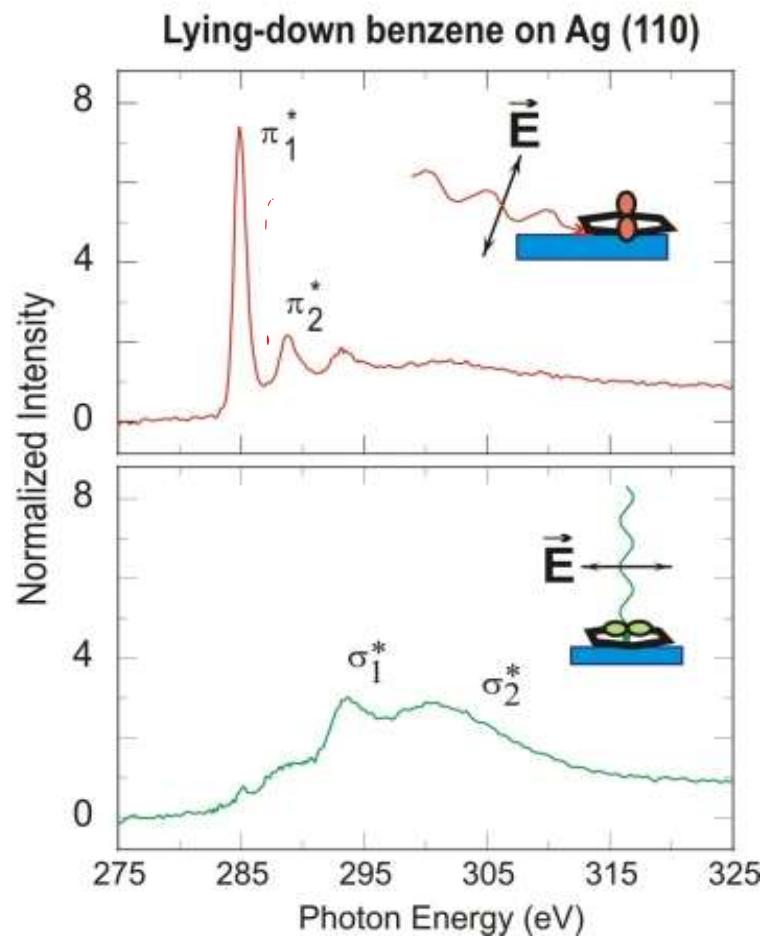
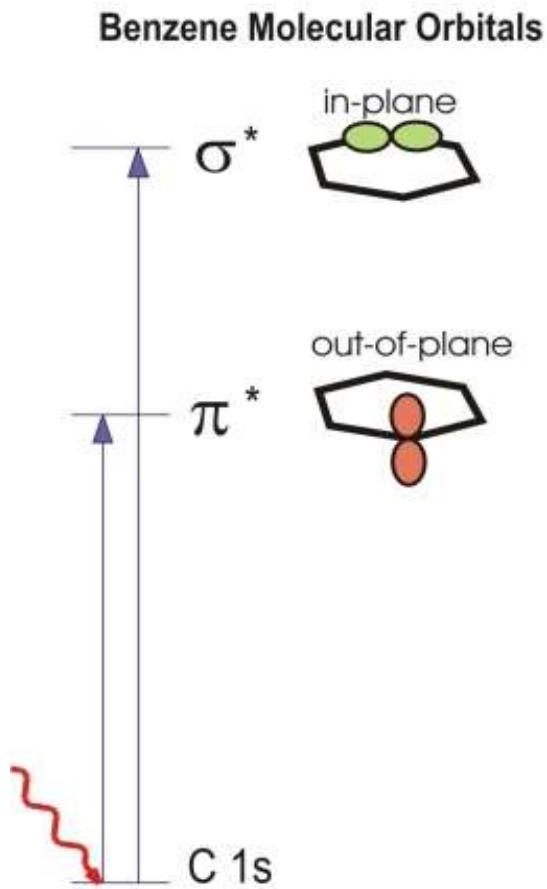
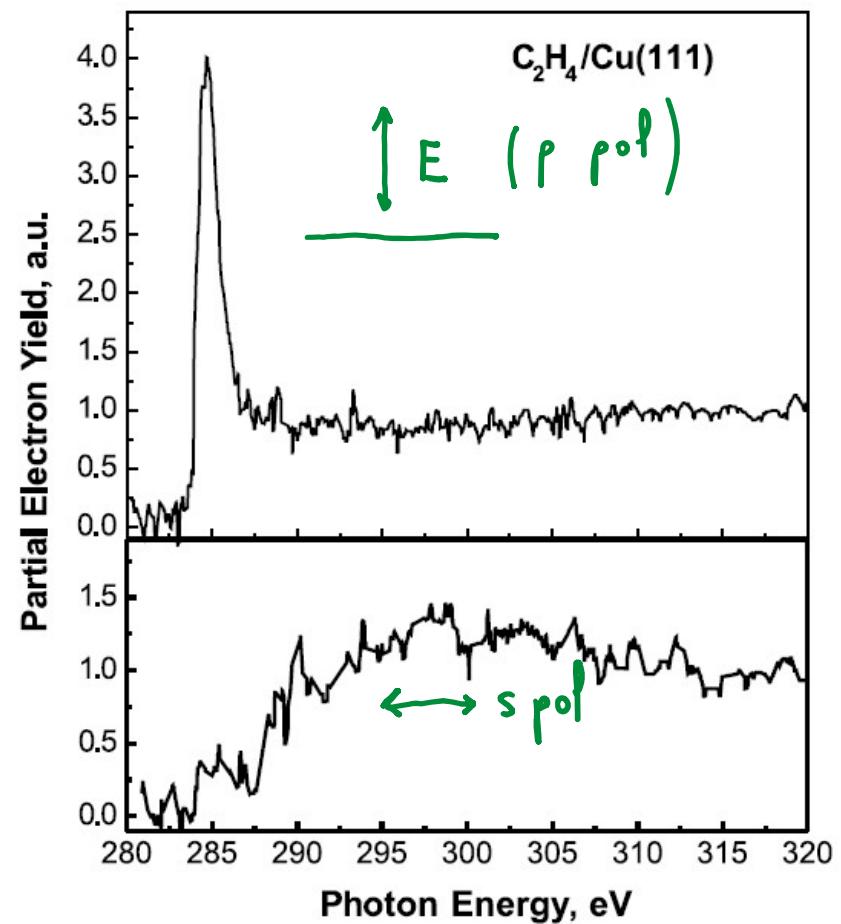
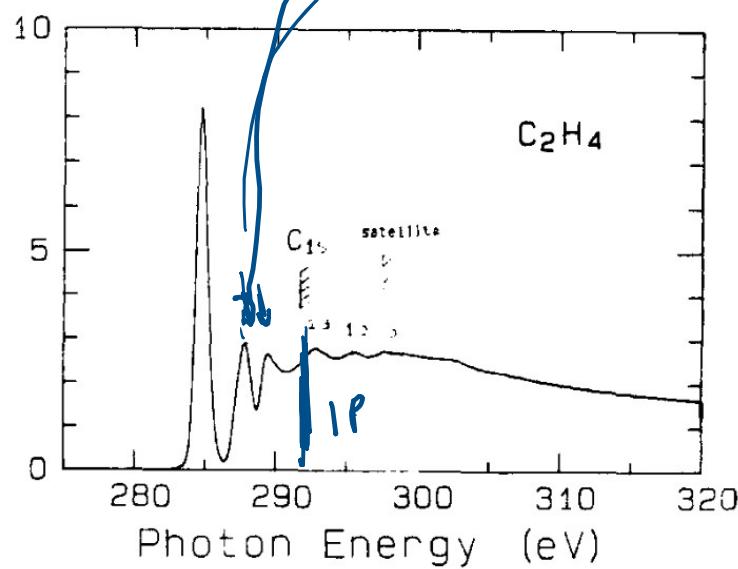
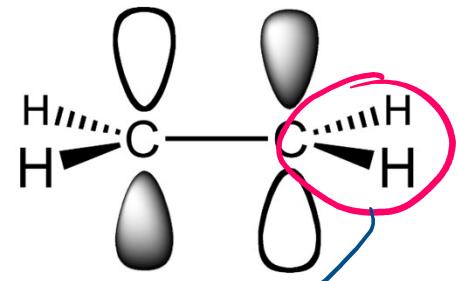


Image from: <https://www-ssrl.slac.stanford.edu/stohr/nexafs.htm>

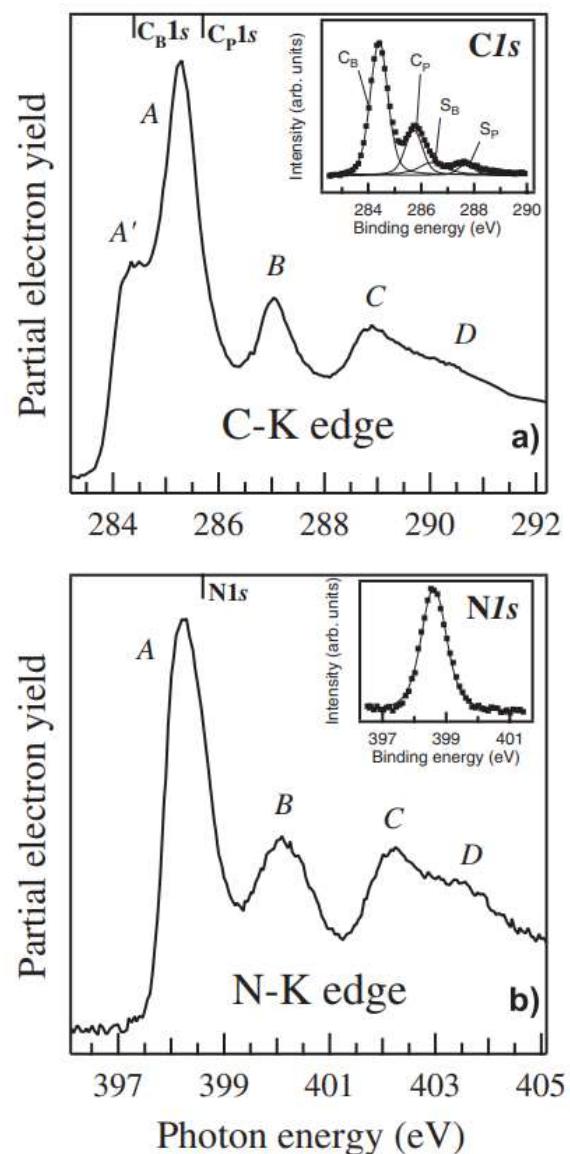
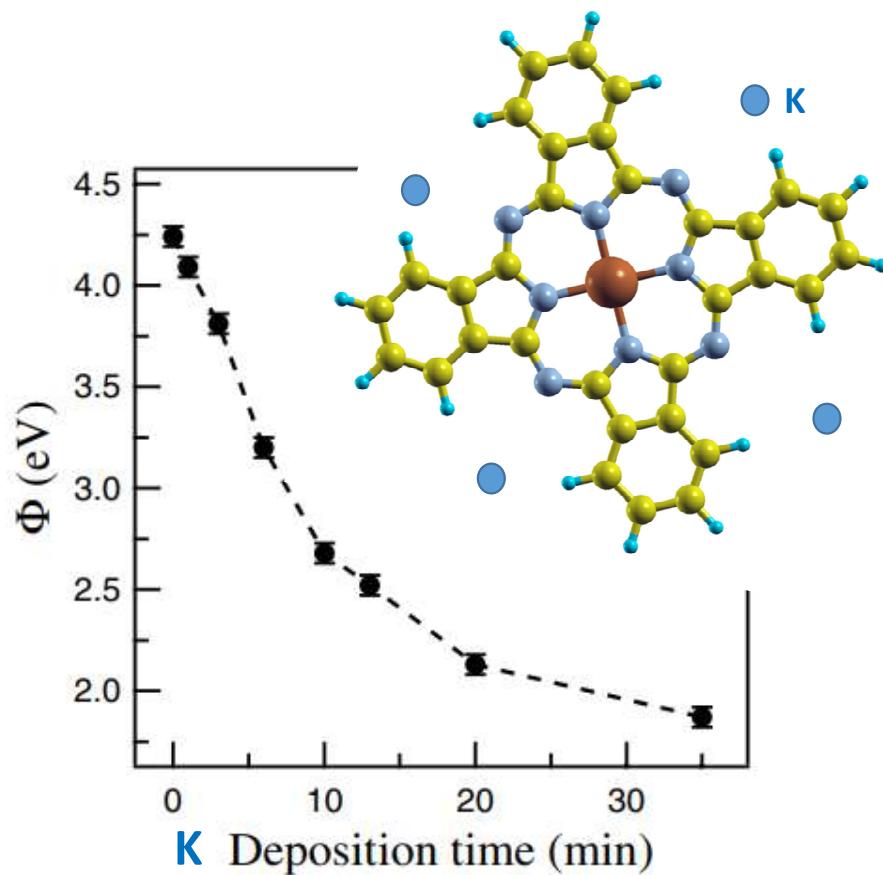
Ethylene

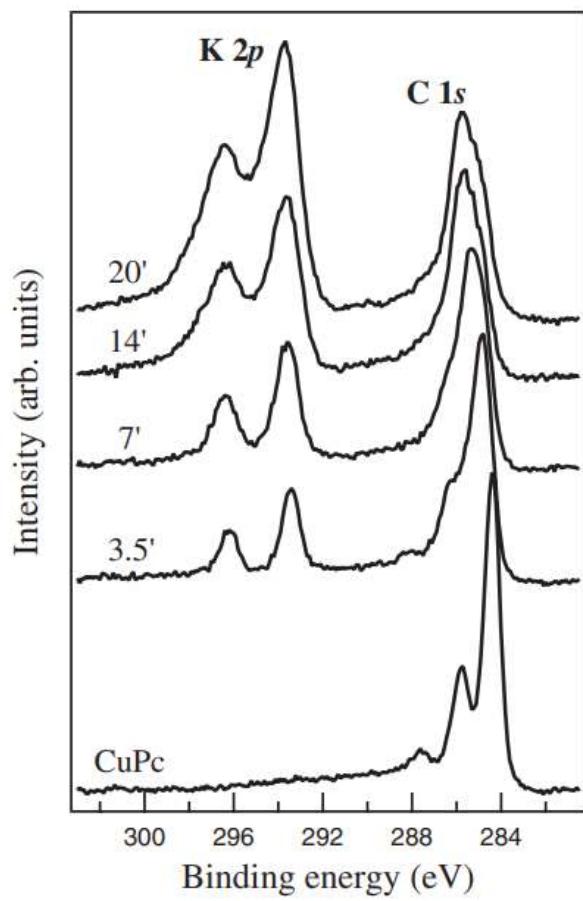


La molecola è piatta sulla superficie

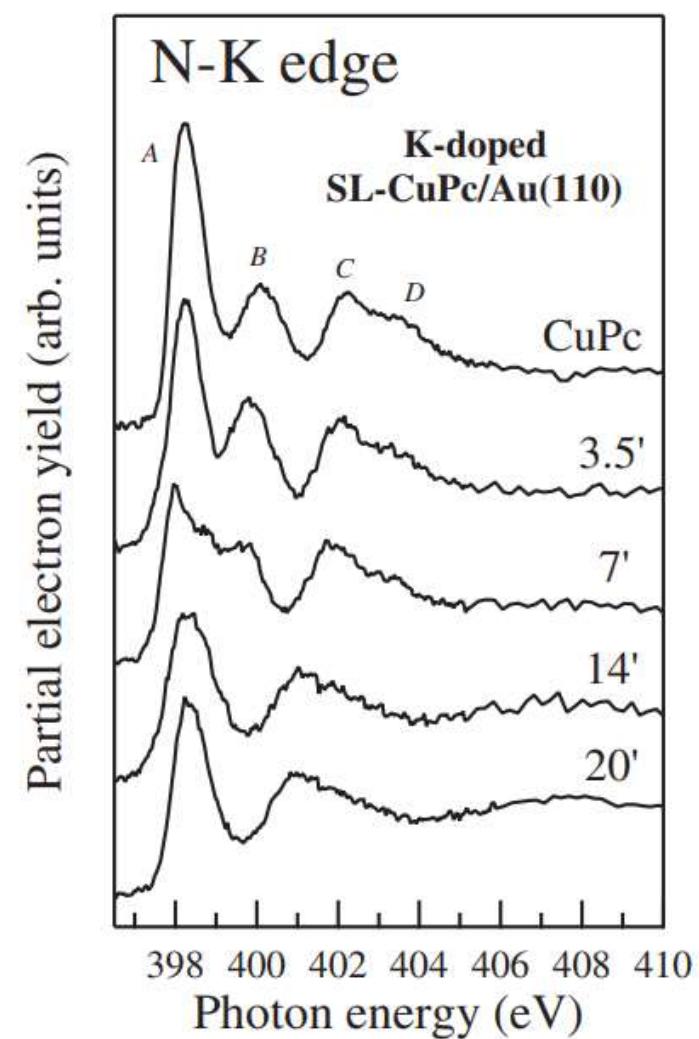
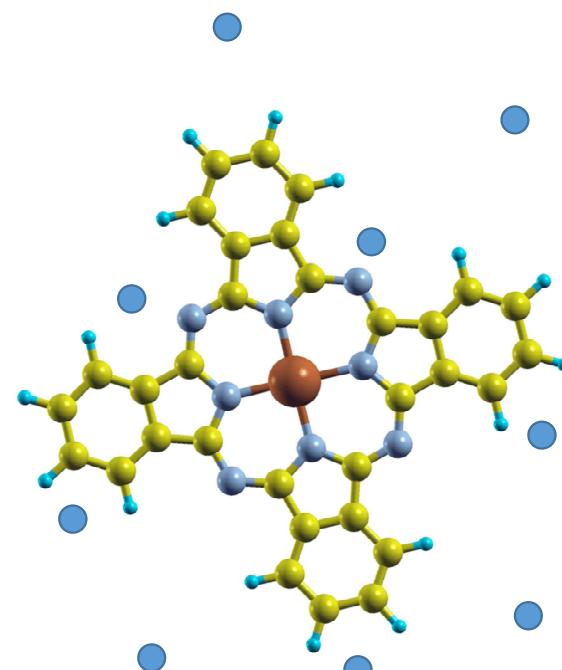
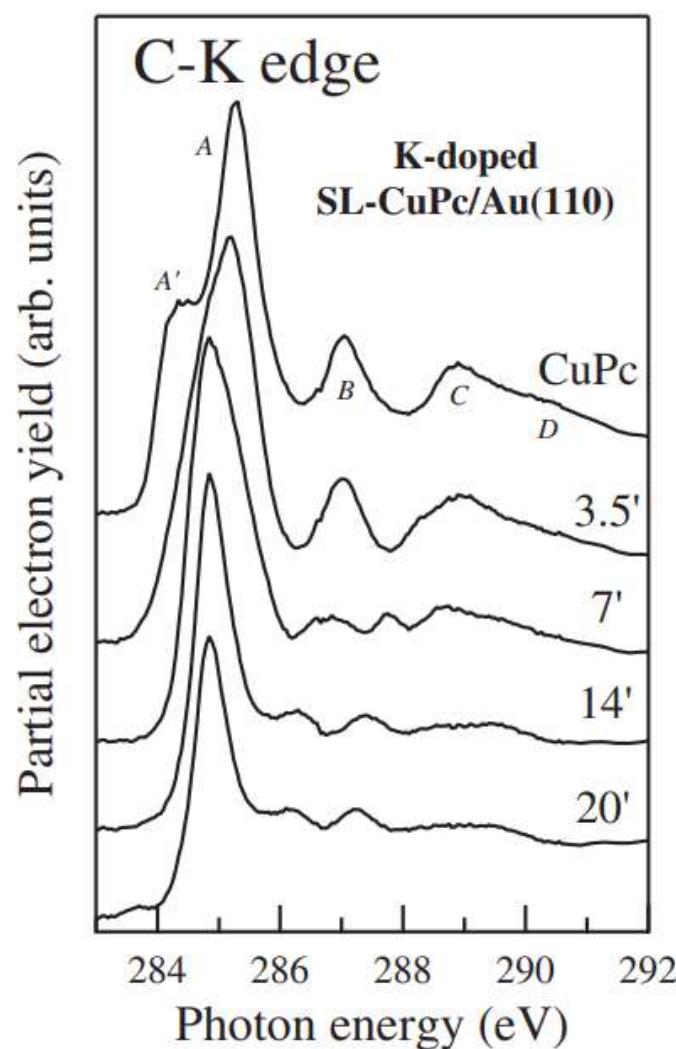
Allargamento dei picchi rispetto alla fase gas
(diminuisce il tempo di vita dello stato eccitato)

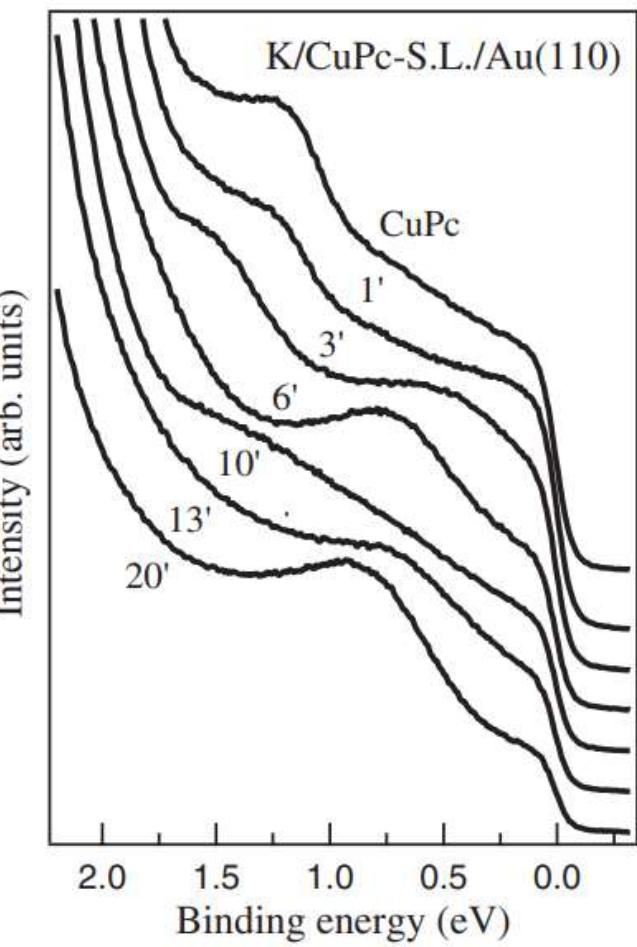
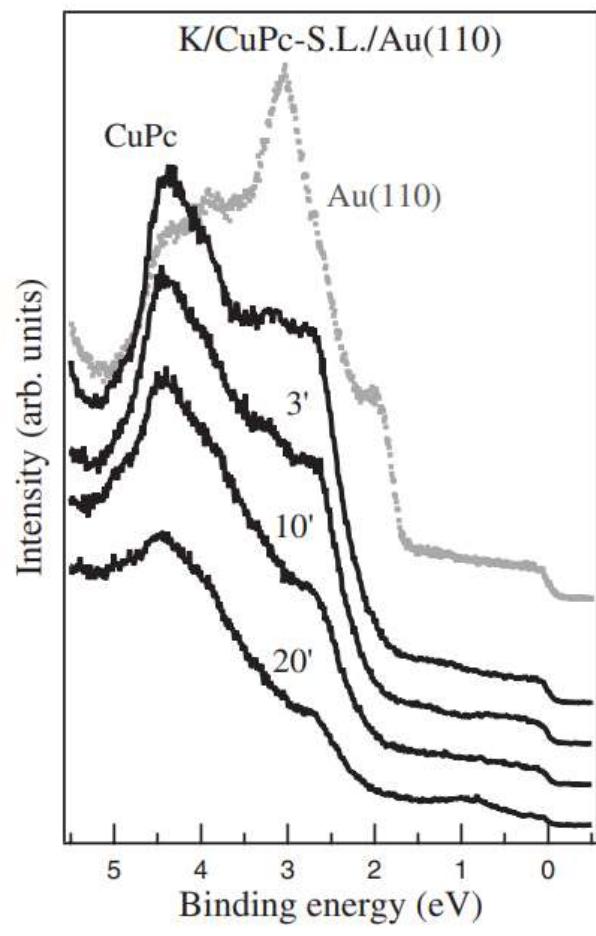
Filling empty states in a CuPc single layer on the Au(110) surface via electron injection





Dosaggio di atomi di K



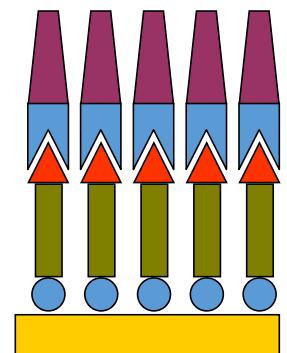


film-film

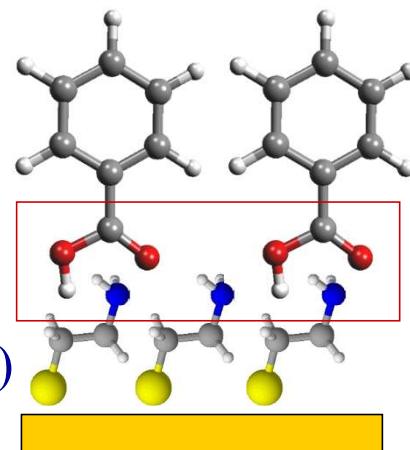


molecola-molecola

UHV
funzionalizzazione

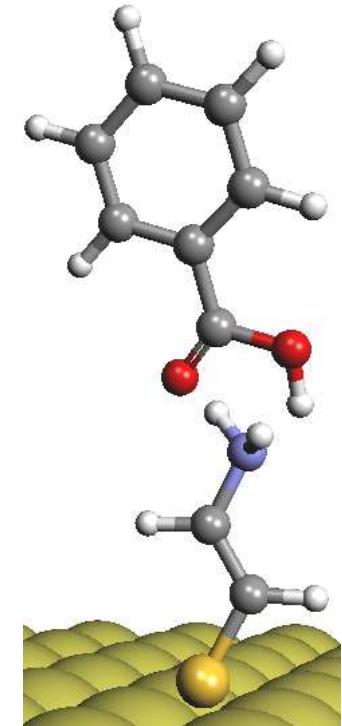
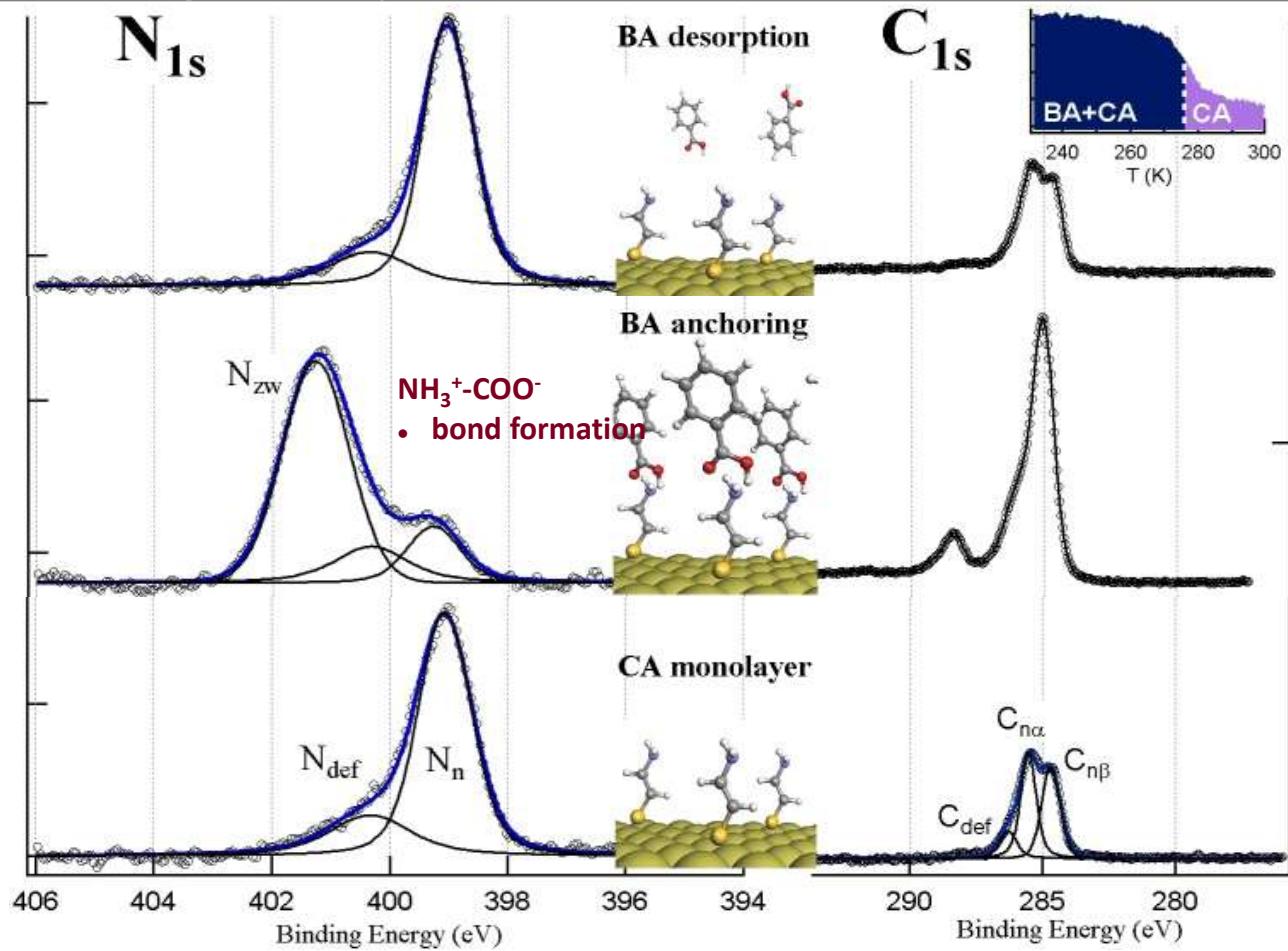


Benzoic Acid

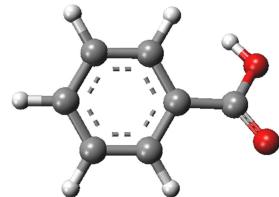


Cysteamine / Au(111)

Anchoring of carboxylic molecules

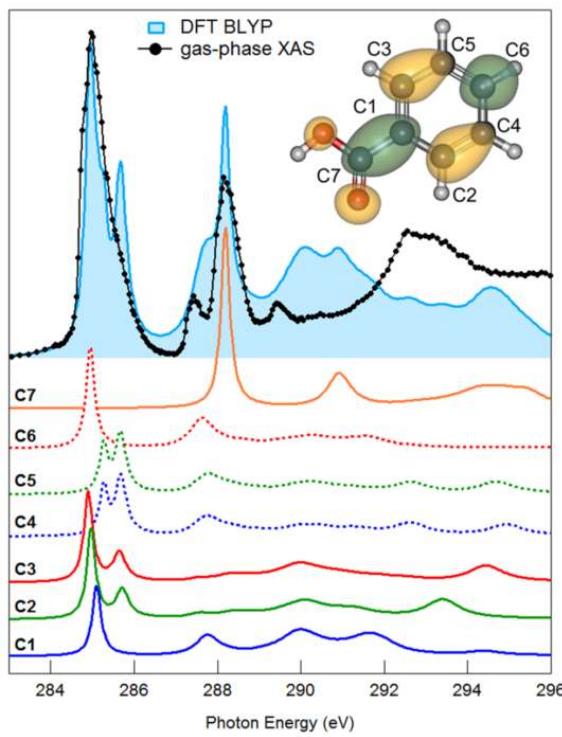


Gas Phase + DOS DFT

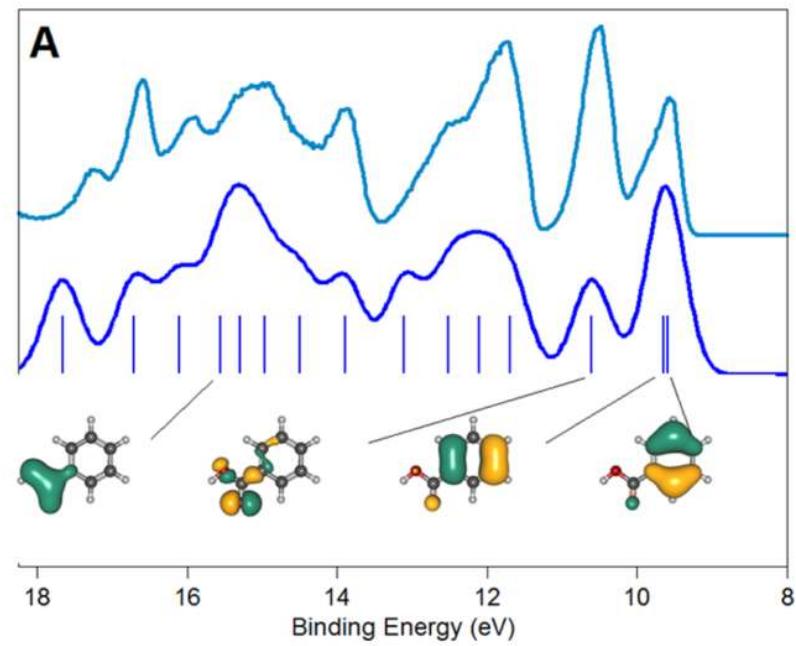


Gas phase reference spectra (GAPH beamline, Elettra)
DFT DOS calculations (NWChem , GPAW)

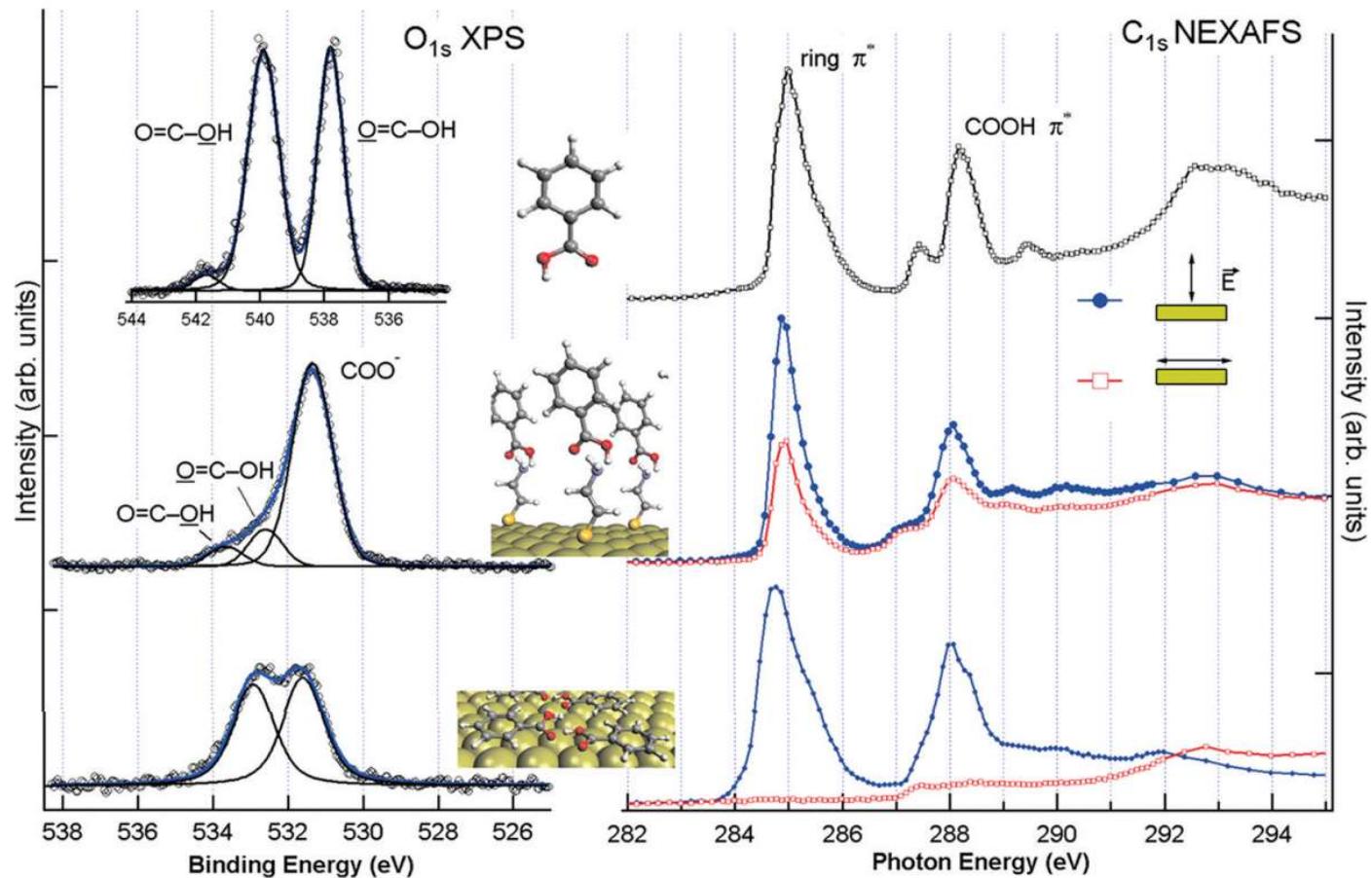
NEXAFS C1s



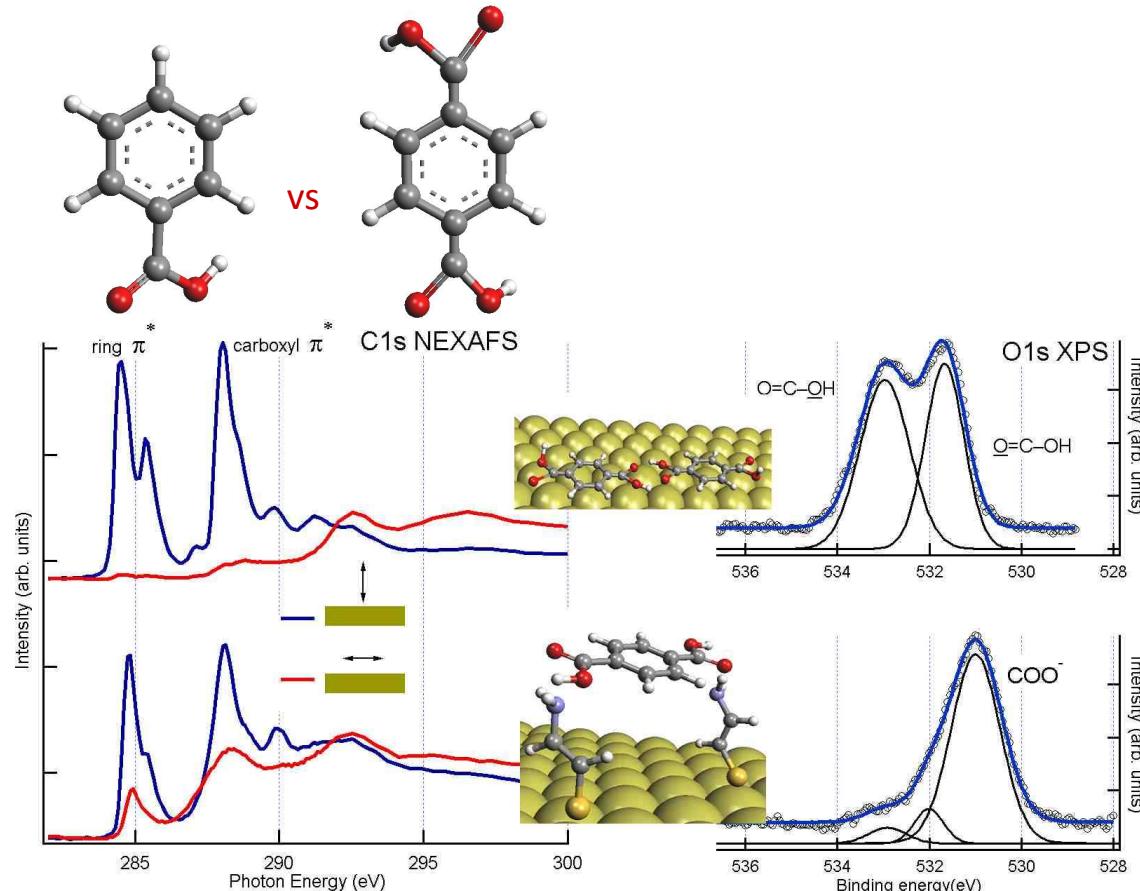
VB photoemission



Nanoletters, 2015

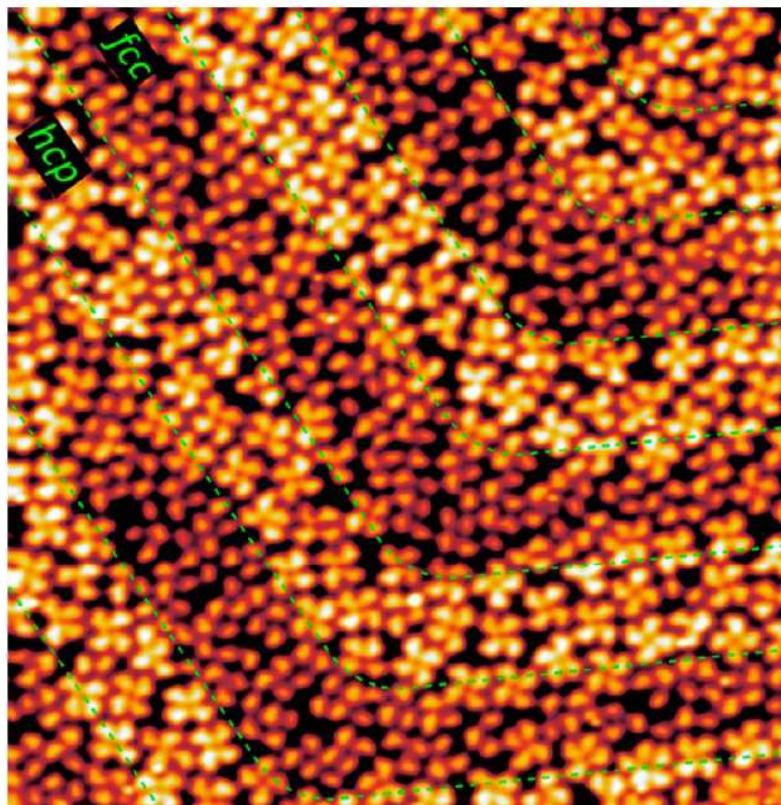
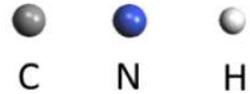


2 Anchoring of carboxylic molecules

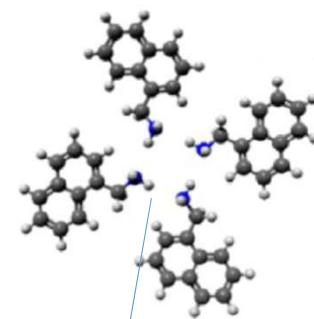
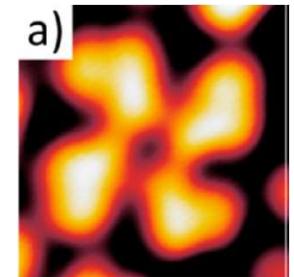


Ancora sulla superficie Au(111):
poco o molto reattiva?

Naphthylmethyl amine (NMA)
on Au(111)



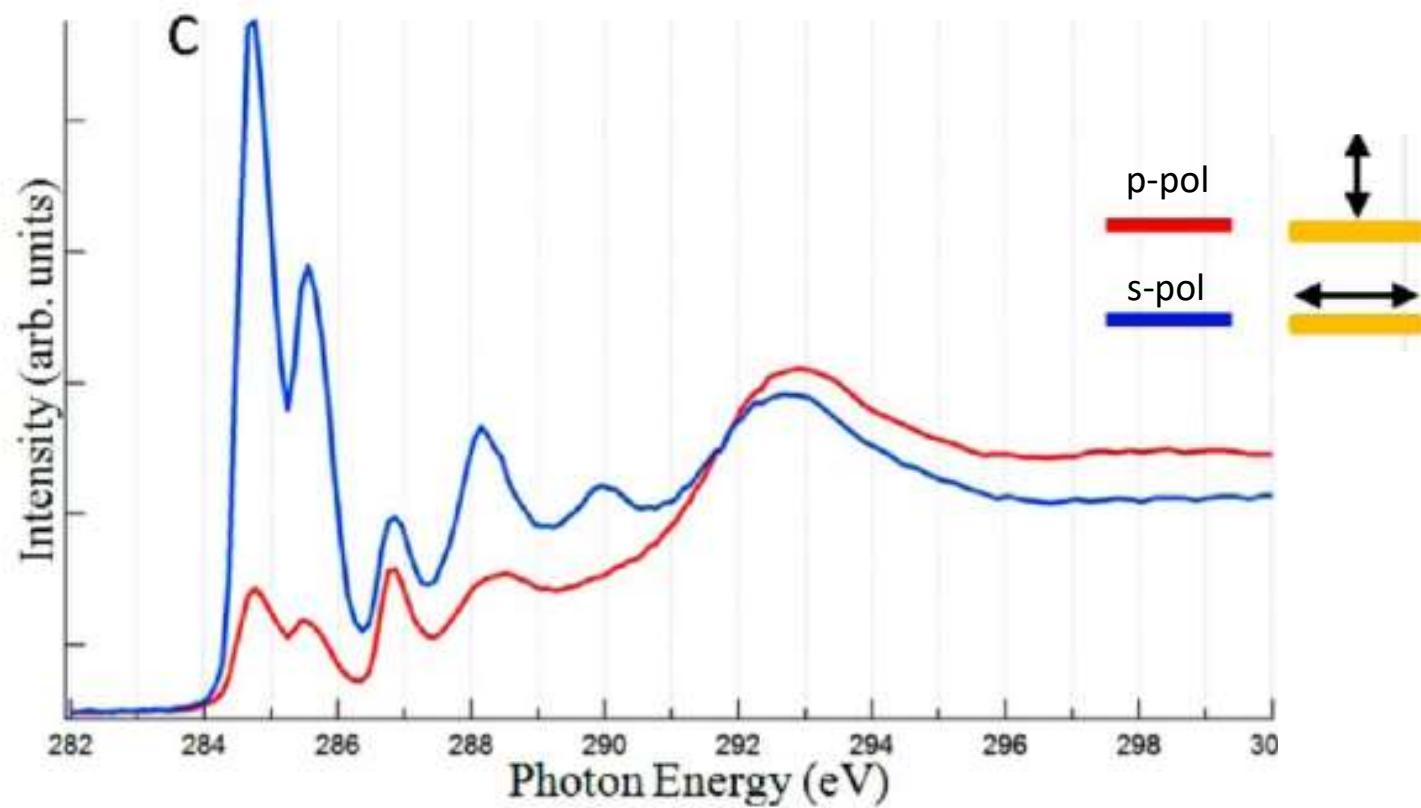
J. Phys. Chem. C 2016, 120, 6104–6115

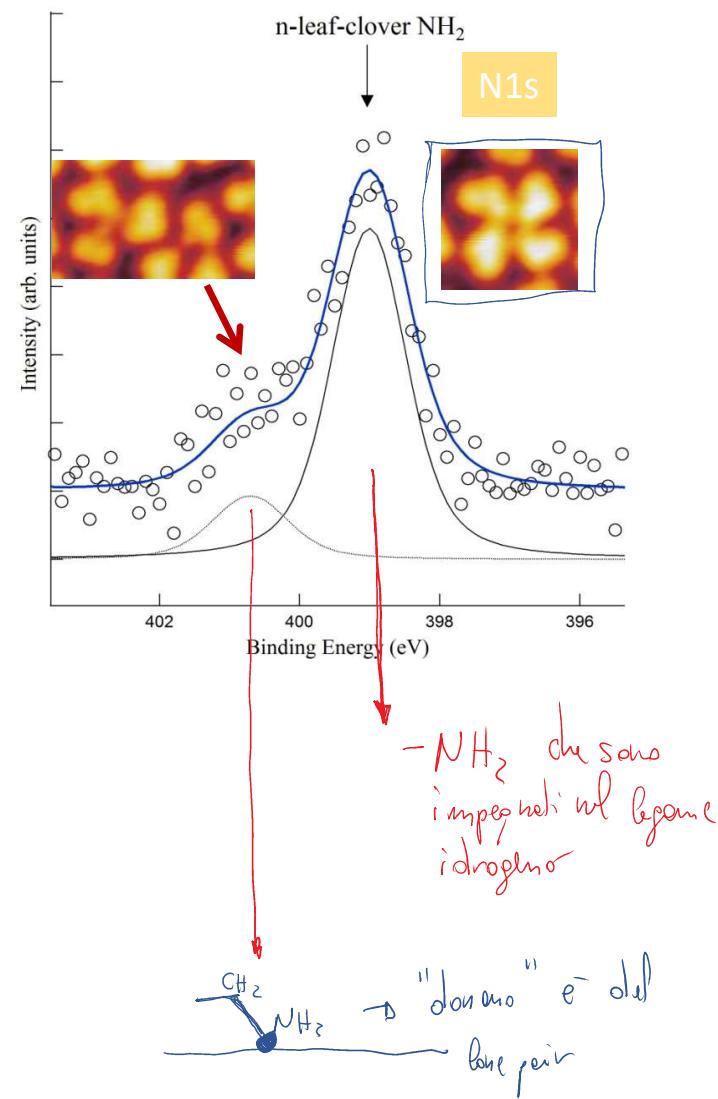
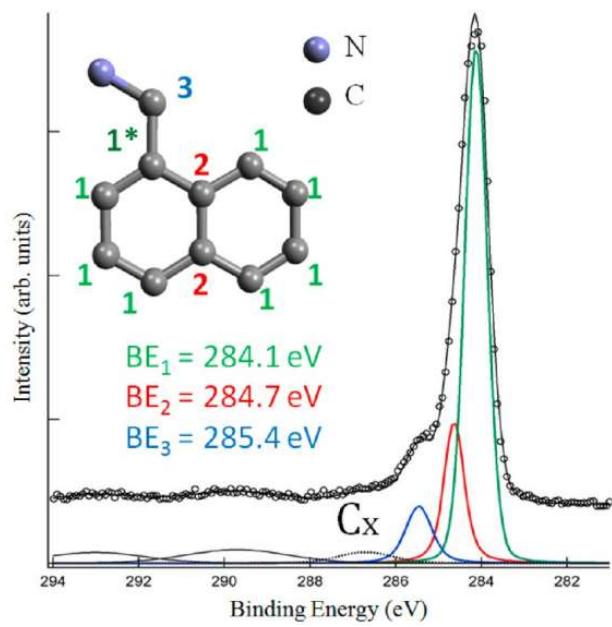


Tra i gruppi amminici si formano
legami idrogeno

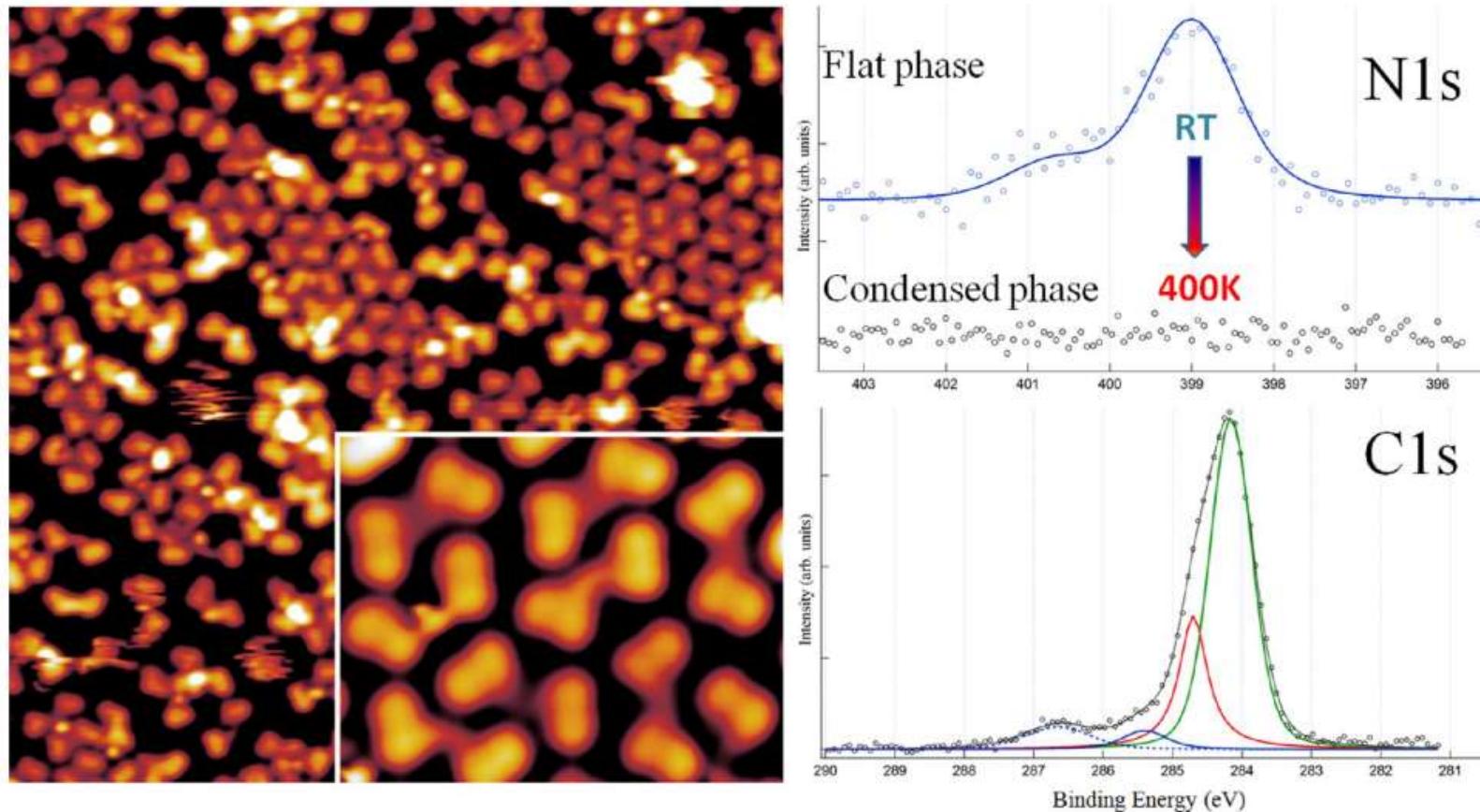
NEXAFS C K-edge

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



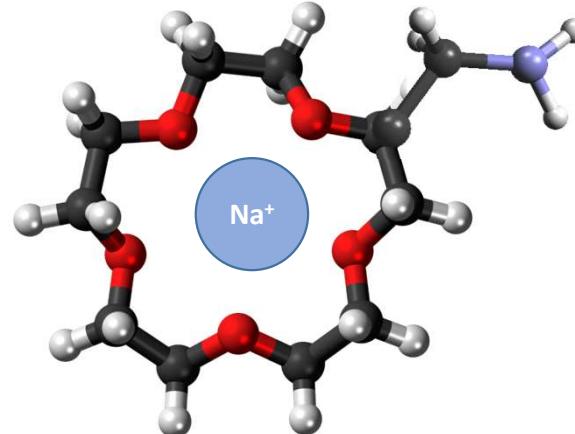


Scaldando la superficie il segnale N1s scompare. Si attiva la rottura del legame C-NH₂ , le amine vengono desorbite e si formano dimeri di naftalene. Questa reattività dell'oro (sorprendente per quanto visto a inizio corso) è attribuita alla presenza di adatomì sulla superficie.



Amino-molecules assembly on Au(111)

CROWN ethers



self-assembly on surfaces?

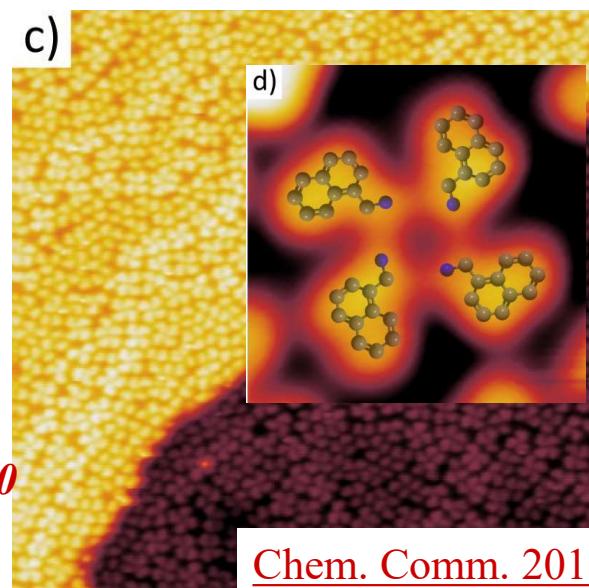
2-Aminomethyl-15-crown-5

Coordinates Li, Na, K

Mimics the Na-K transport at cell membrane

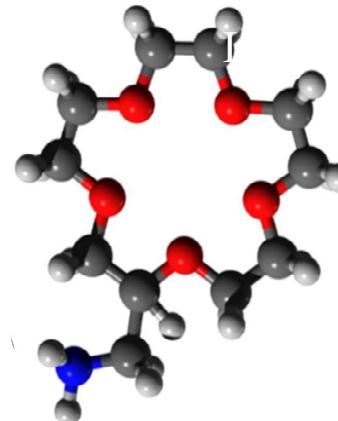
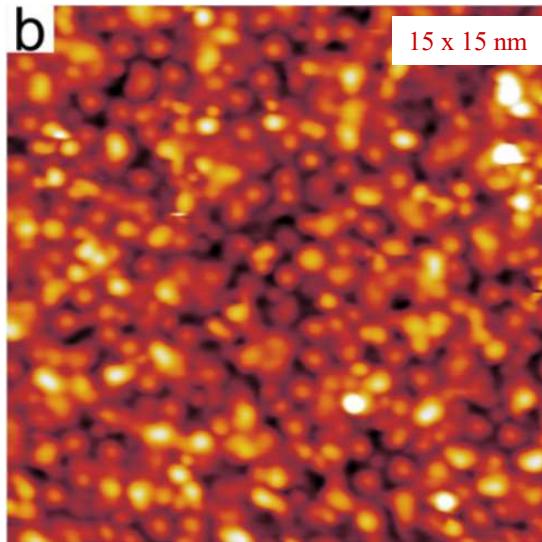
Ion sensors

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



Chem. Comm. 2015

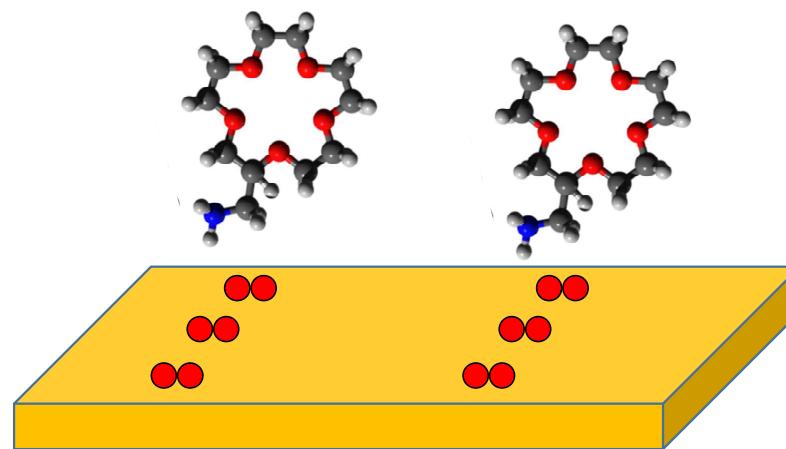
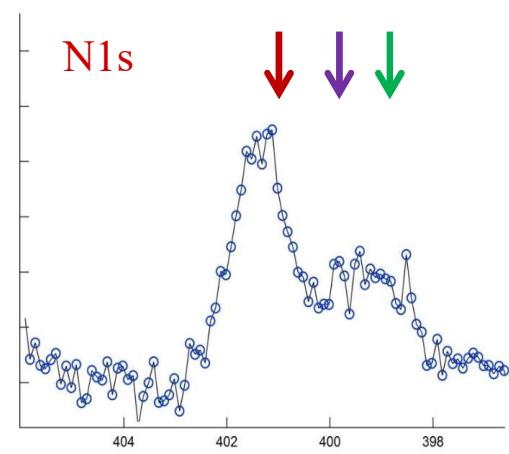
Crown molecules



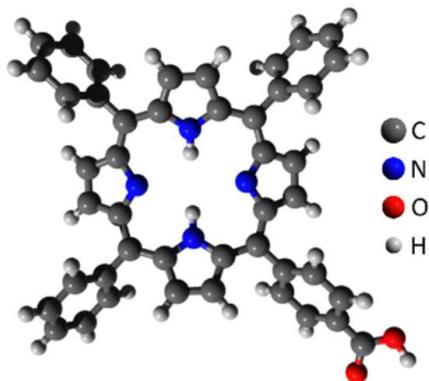
Irregular clusters of molecules



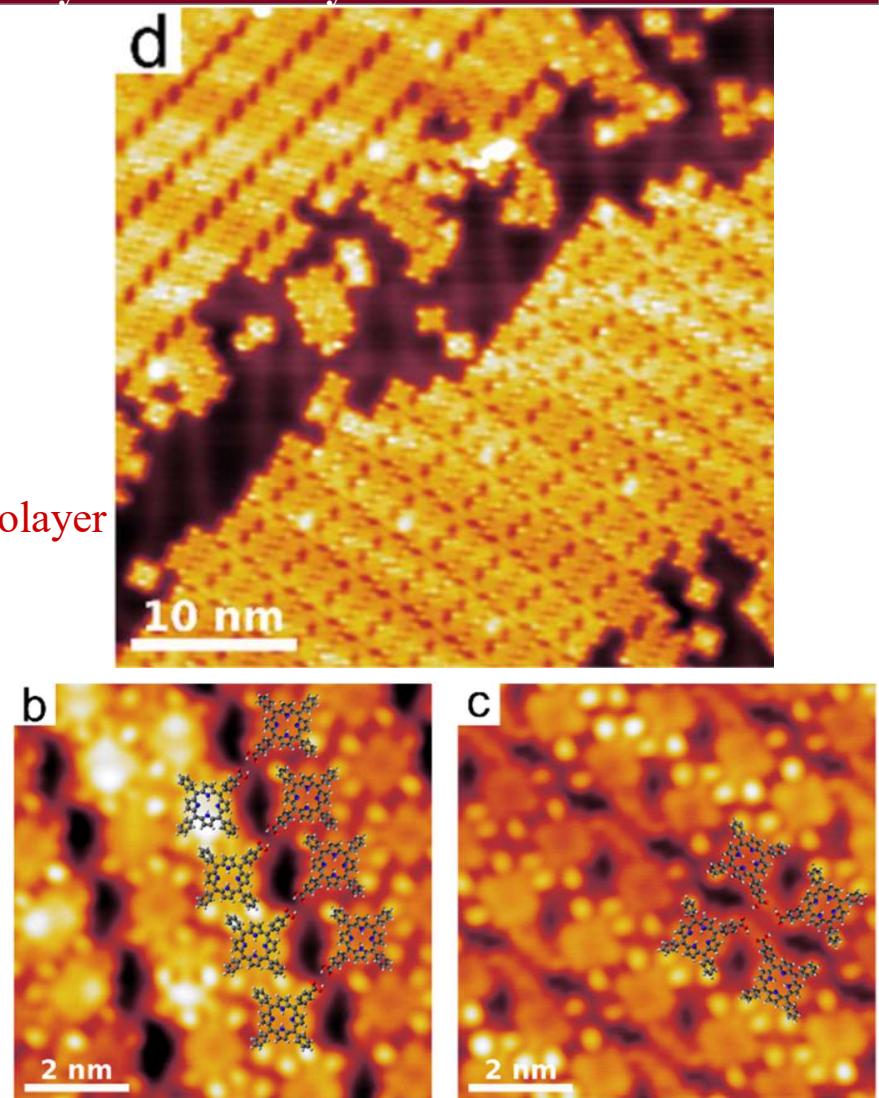
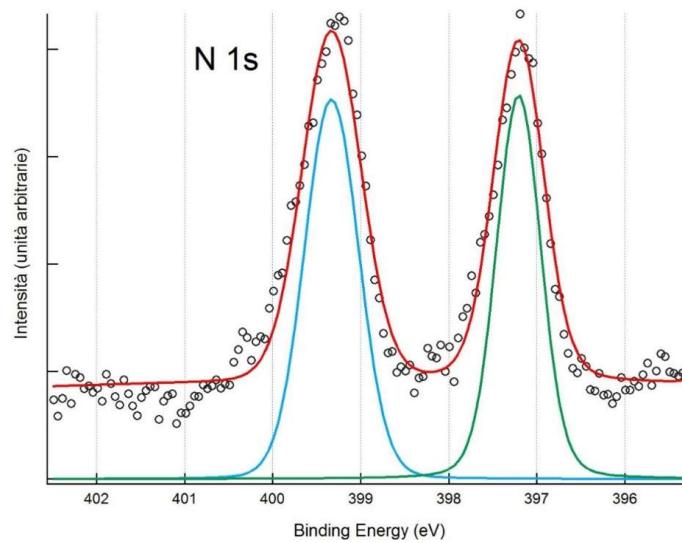
Template: carboxylic nano-array



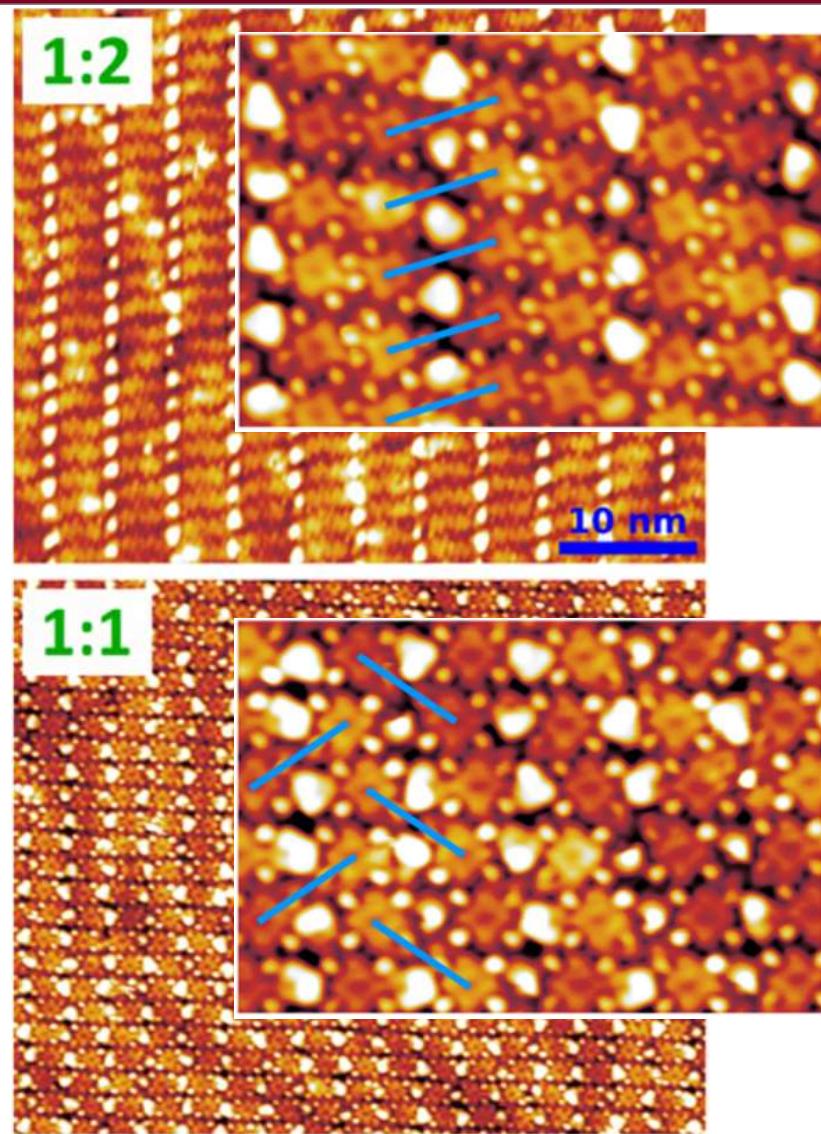
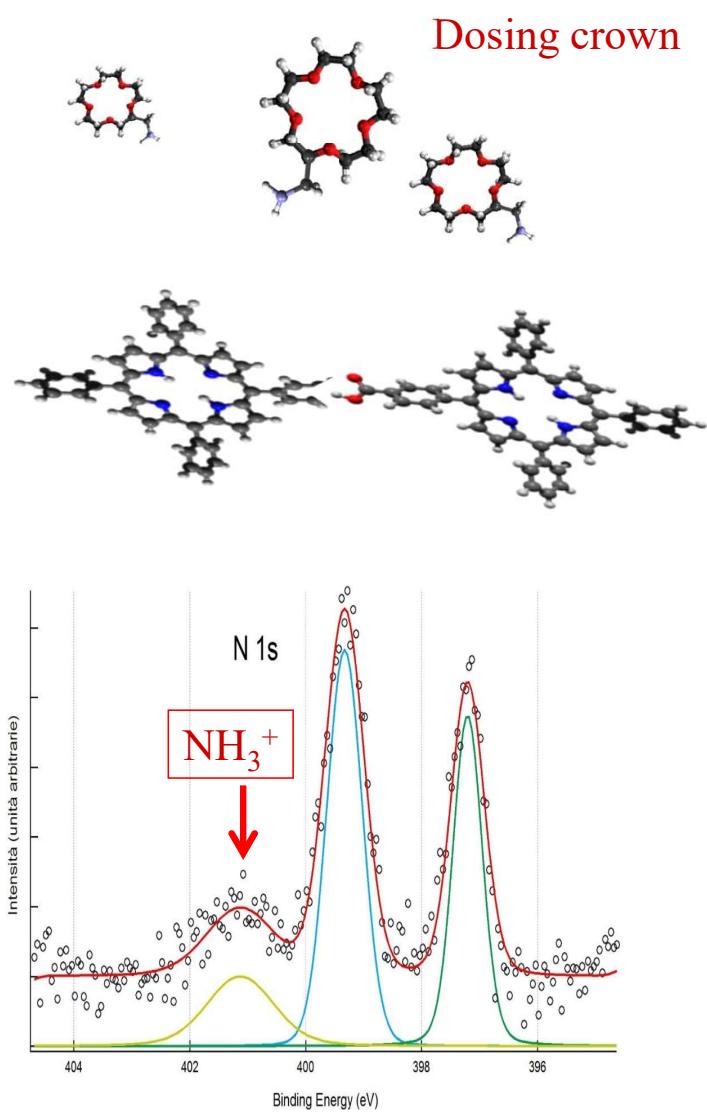
Carboxylic nano-array



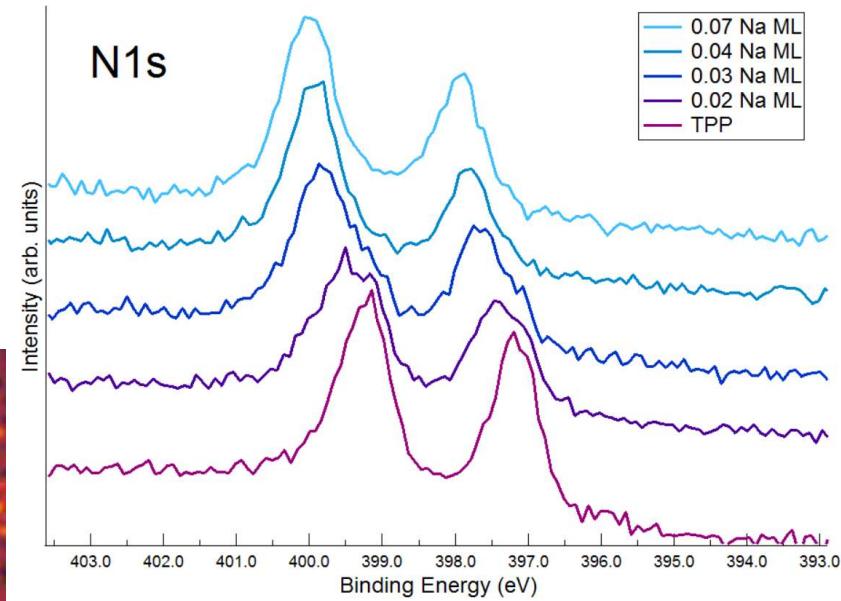
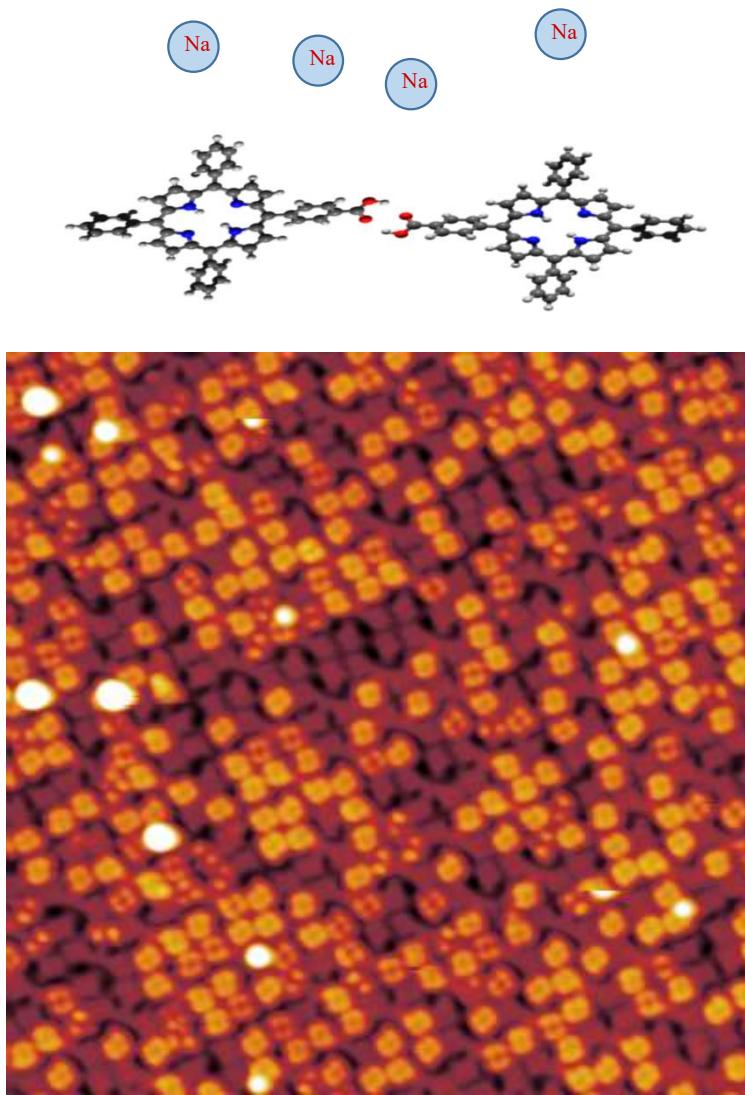
Coverage: ~0.8 monolayer



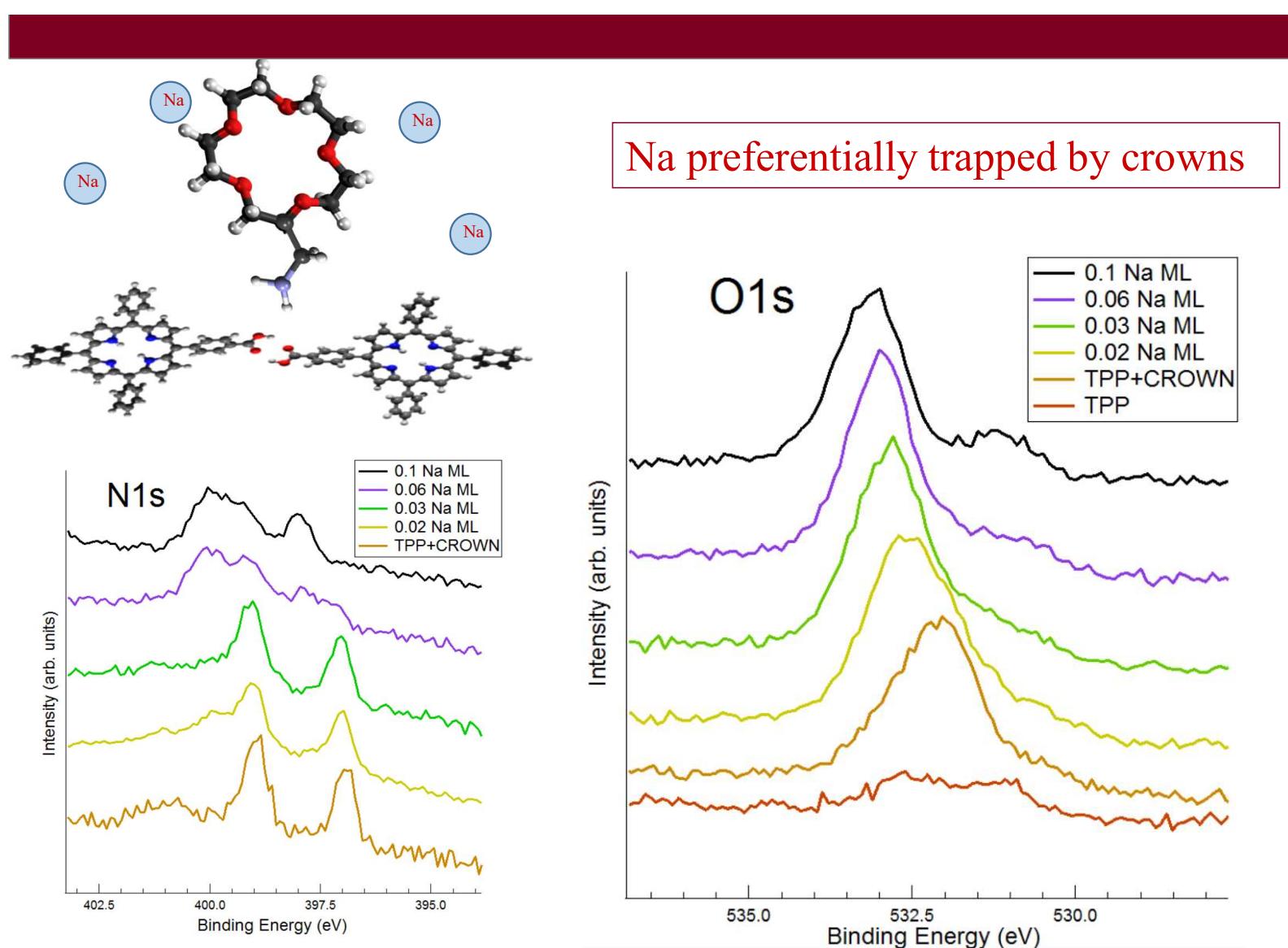
Crown on CTPP

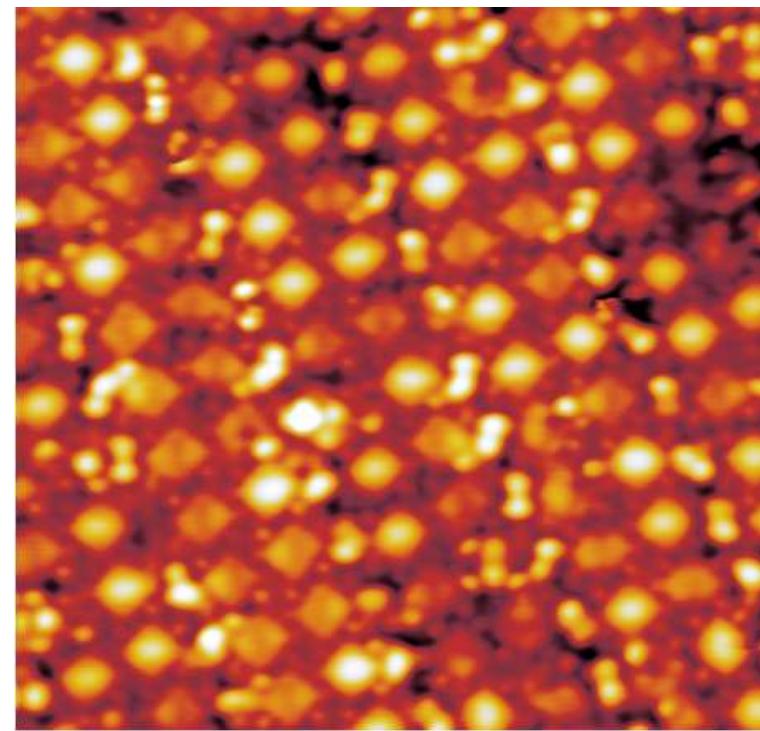
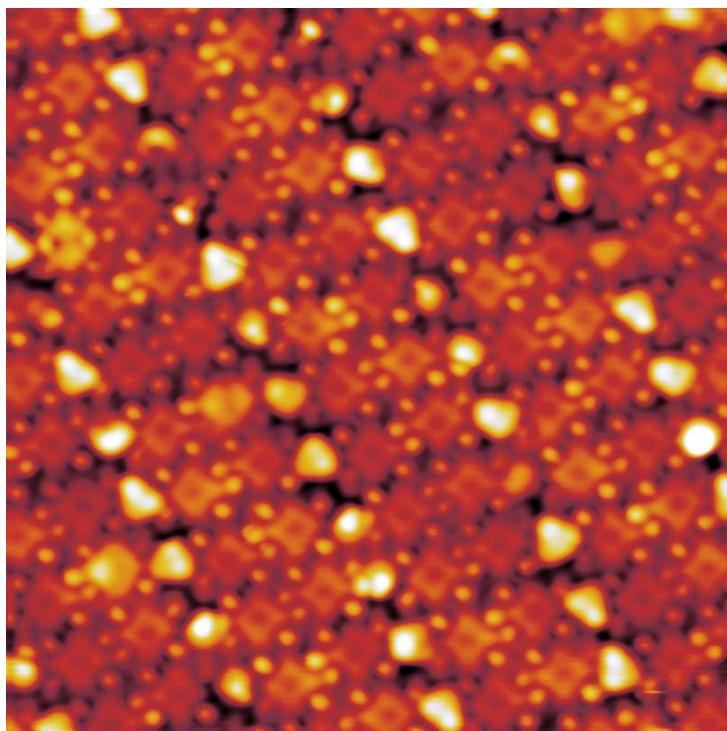
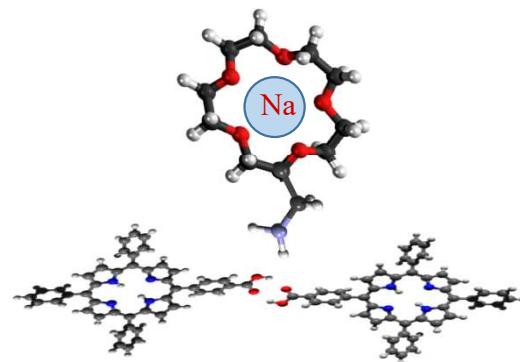
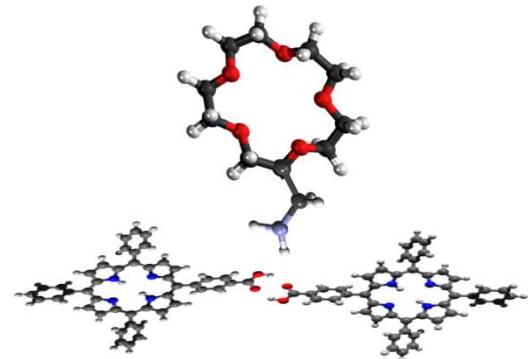


Reference: Na on CTPP



Na doping of the CTPP template





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:

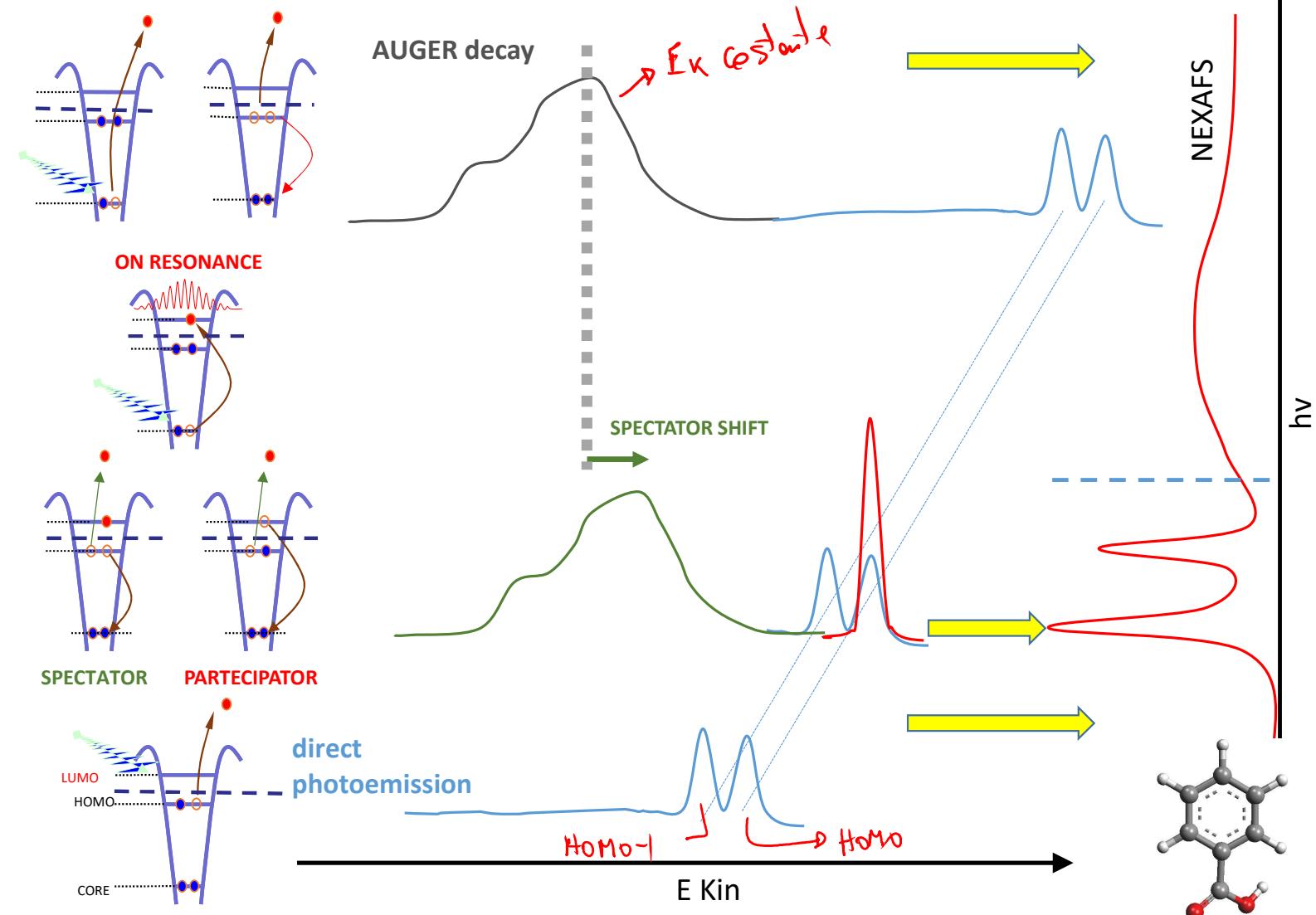
- i) pari a quelle in cui nella NEXAFS ci sono dei picchi di assorbimento
- ii) maggiori della soglia di ionizzazione I_p

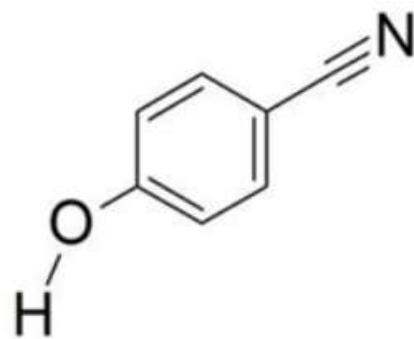
oltre al processo di fotoemissione diretta diventa probabile l'assorbimento del fotone anche da parte degli elettroni 1s, che vengono promossi in un orbitale LUMO+ n o nel continuo sopra il livello di vuoto.

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

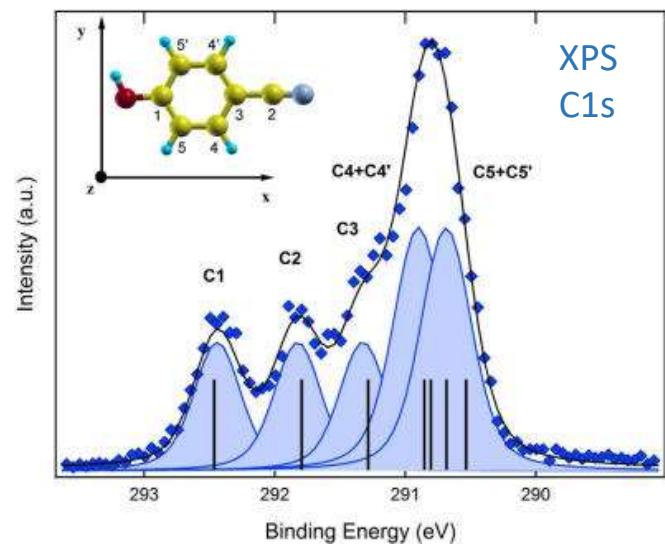
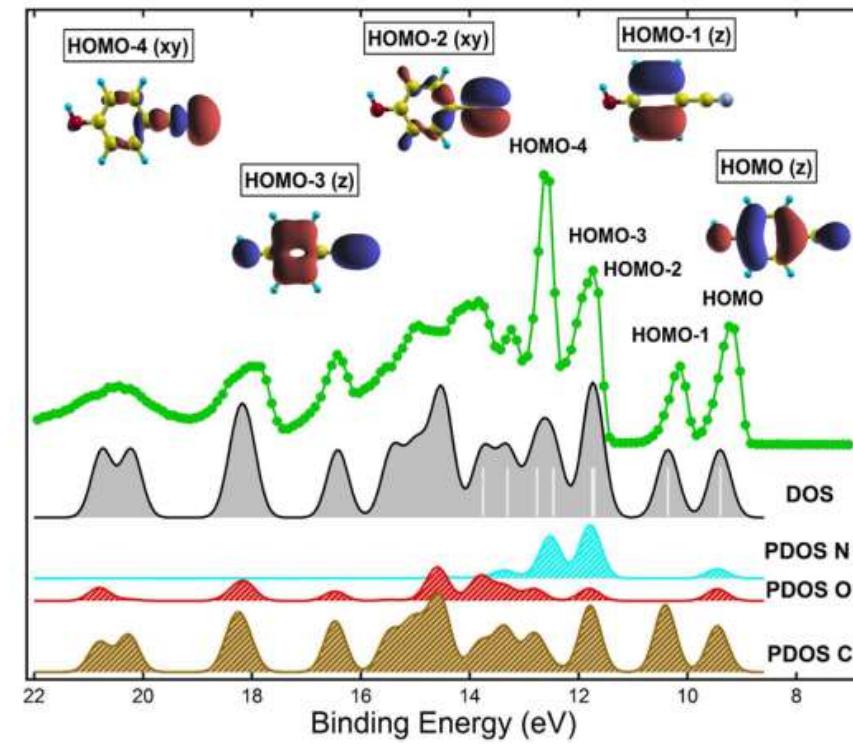
- i) Un picco Auger con spectator shift o una risonanza di un picco di fotoemissione HOMO- n
- ii) Il picco Auger

Resonant photoemission spectroscopy

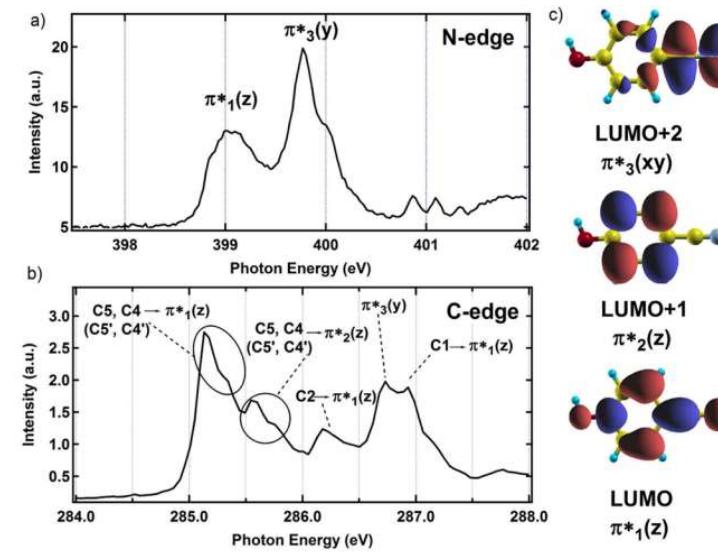


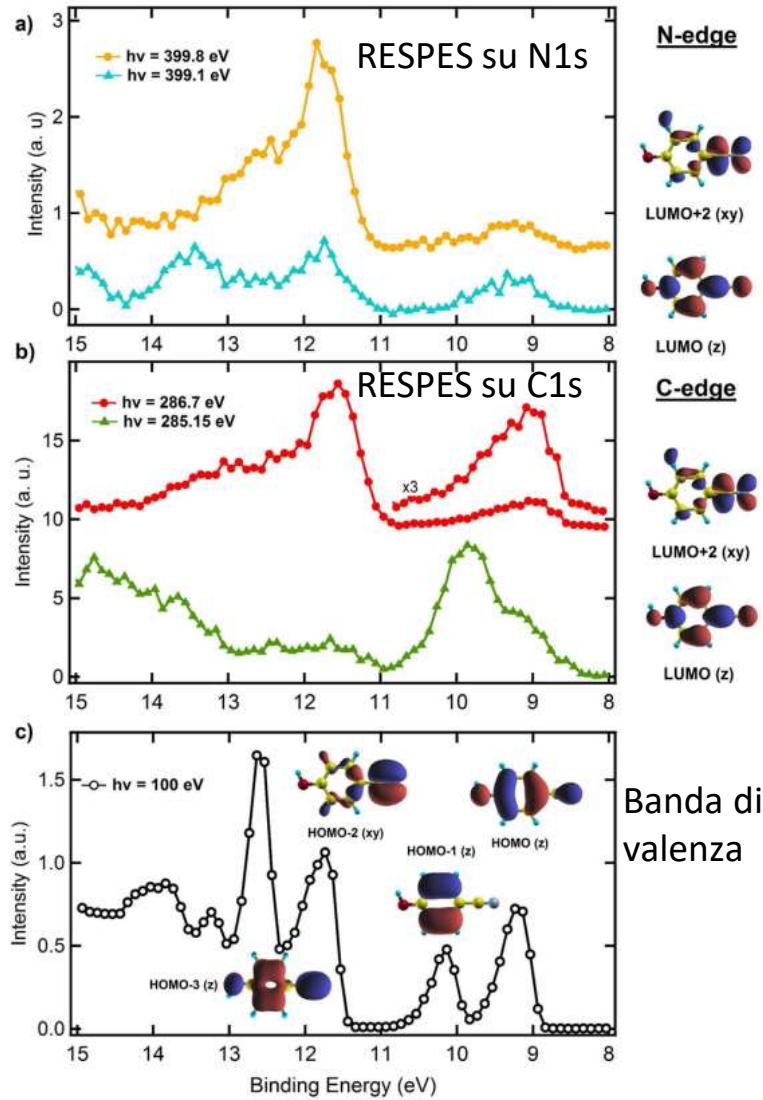


Banda di Valenza



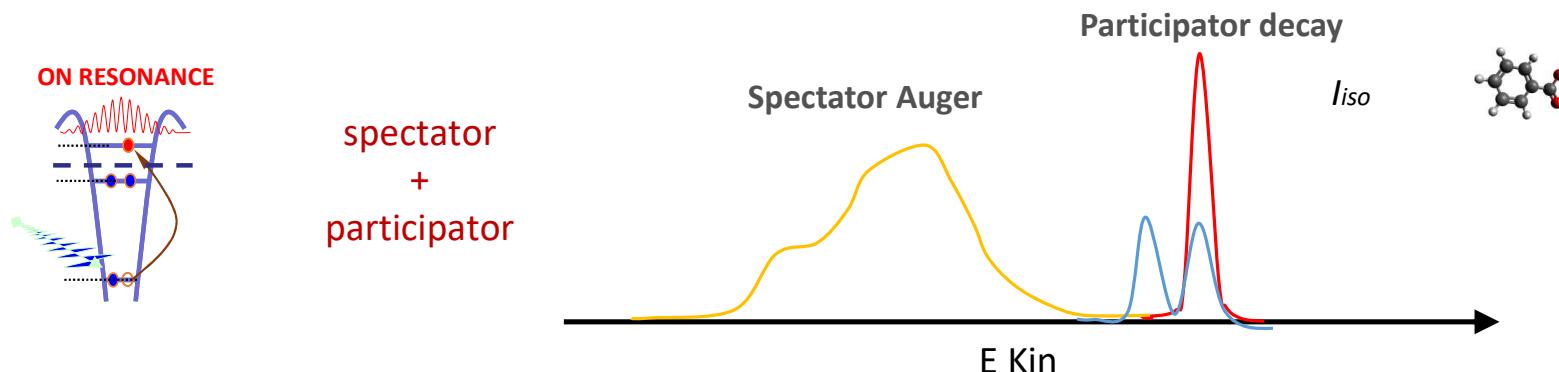
NEXAFS



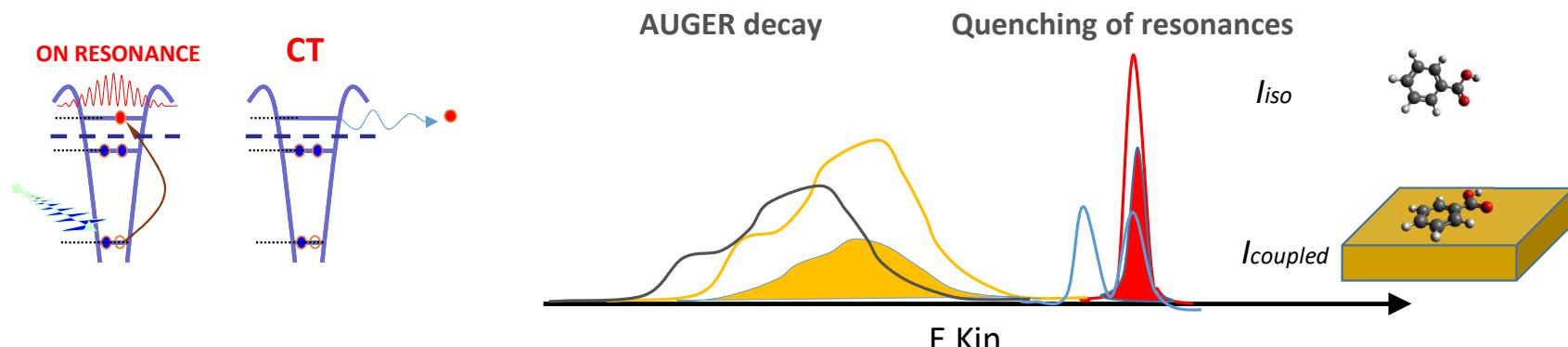


Alle energie di fotone corrispondenti alle transizioni NEXAFS $1s - \text{LUMO}(+n)$, risuonano gli stati HOMO (-n) che hanno un certo overlap. Questo permette un'assegnazione chimica degli stati della banda di valenza.

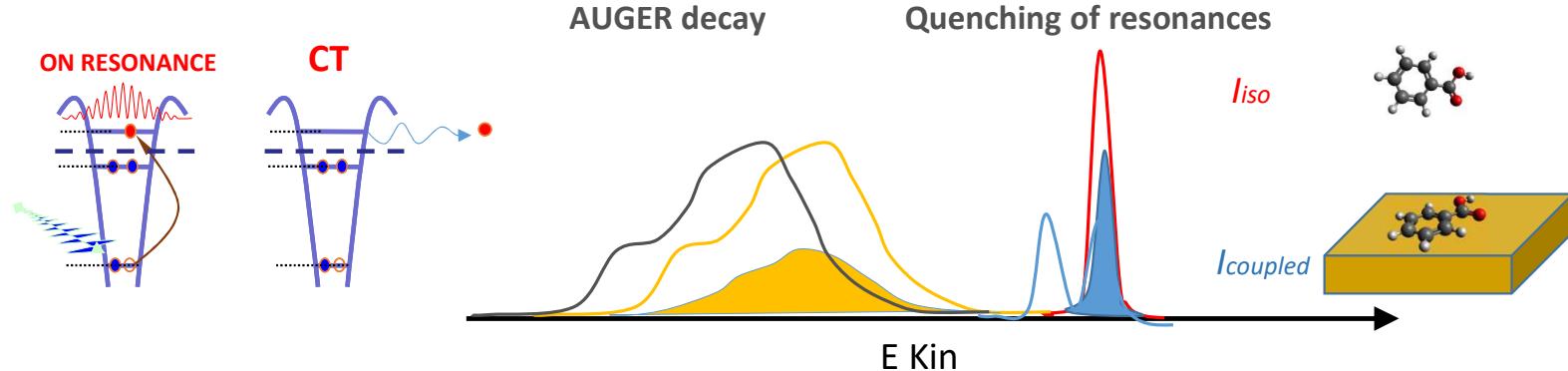
Electronic coupling: ultra-fast charge delocalization



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 *participator*. 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 τ_{CT} conoscendo il tempo di vita della buca τ_{core}

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

$$\tau_{core}$$

C1s \sim 6 fs
 N1s \sim 6 fs
 O1s \sim 4 fs



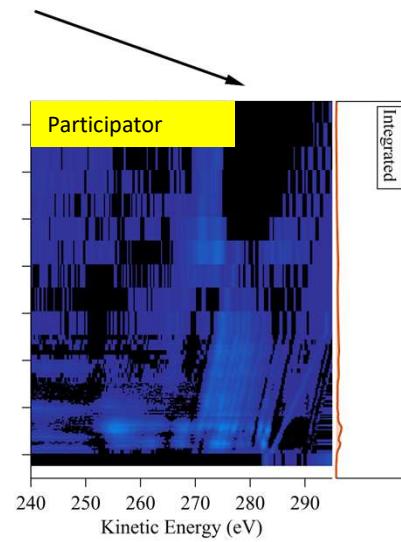
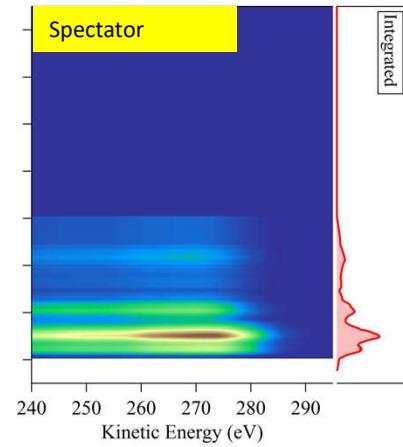
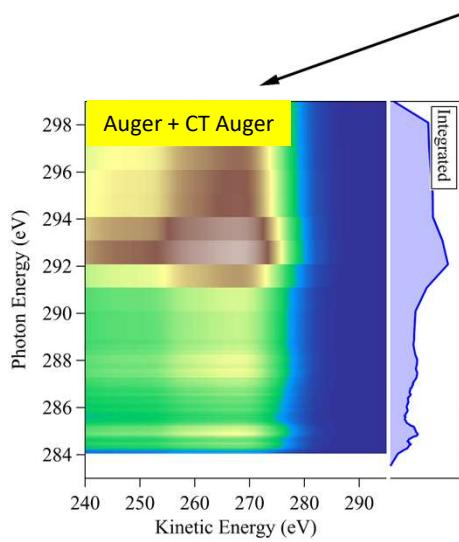
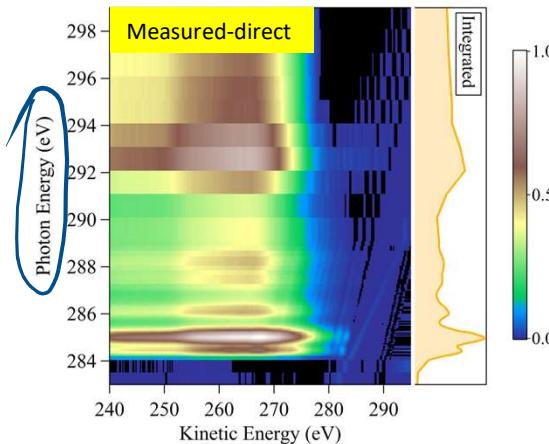
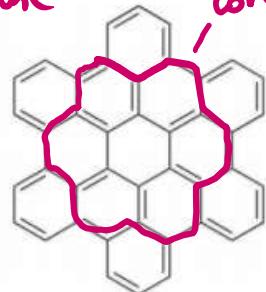
Clock in the 0-50 fs range

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

The data analysis: Auger+Spectator+Partecipator

Spectral decomposition

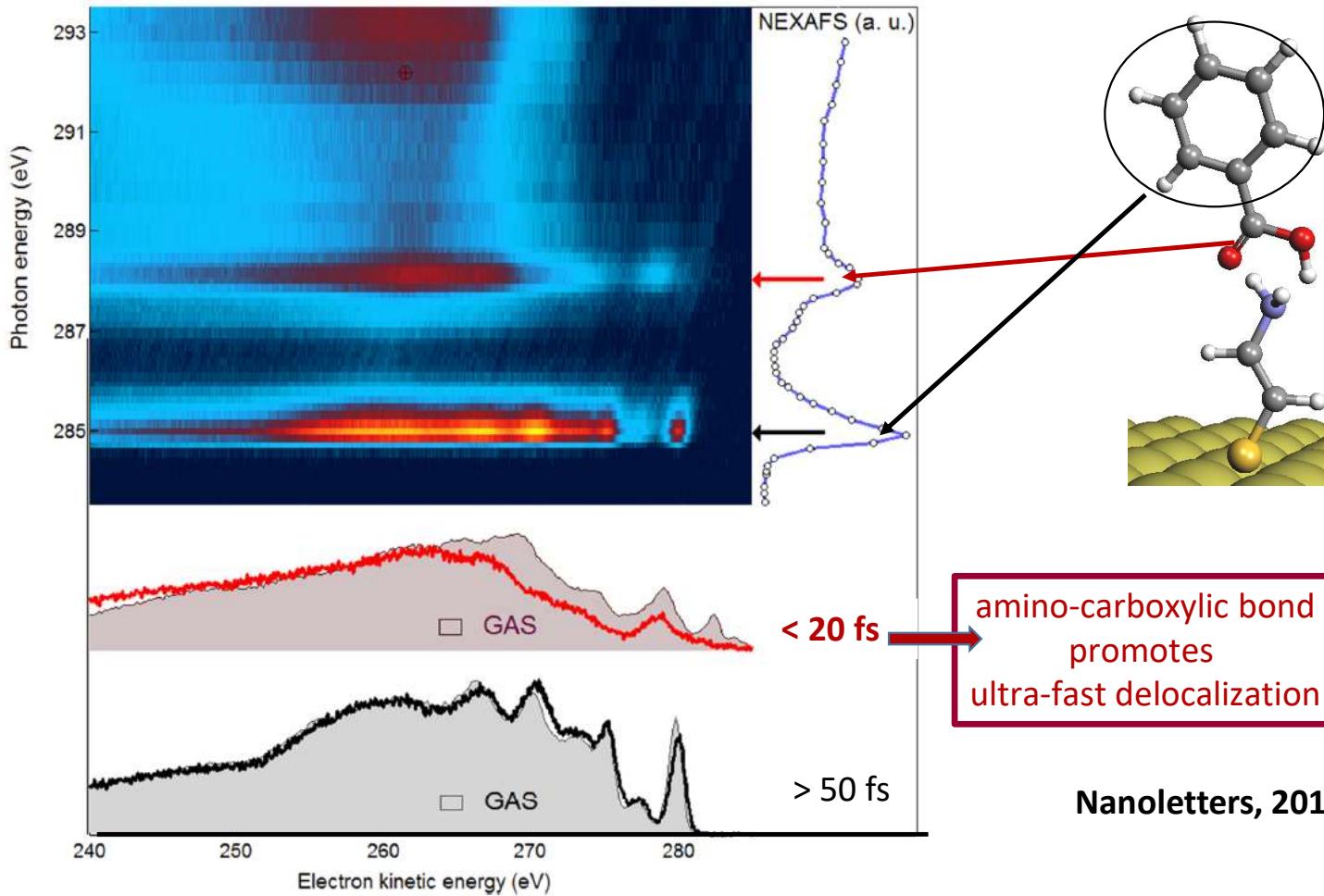
Hexabenzocoronene *corohole*



Misurata la mappa RESPES, si individuano le diverse componenti 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

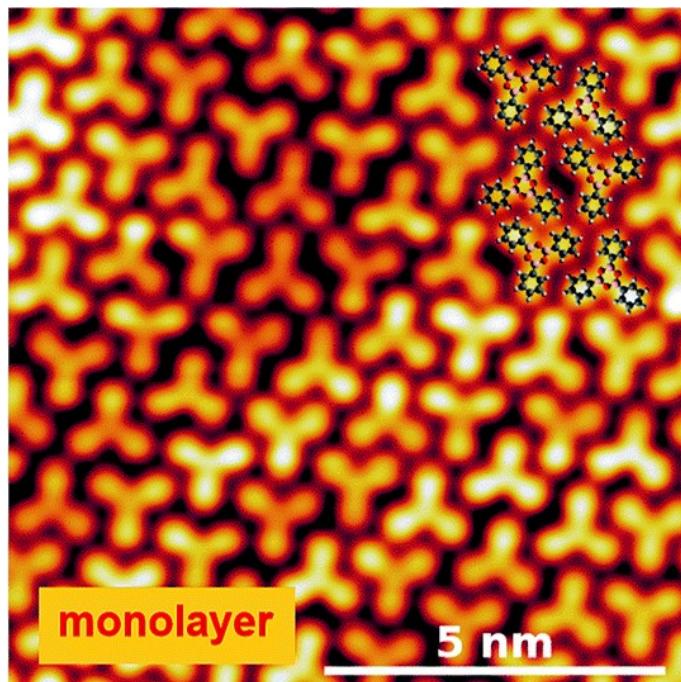
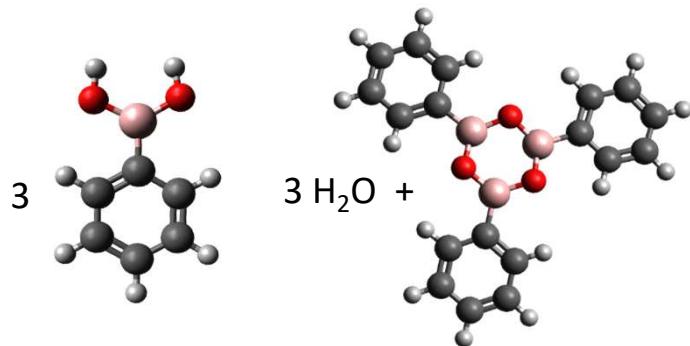
Core-hole clock NEXAFS



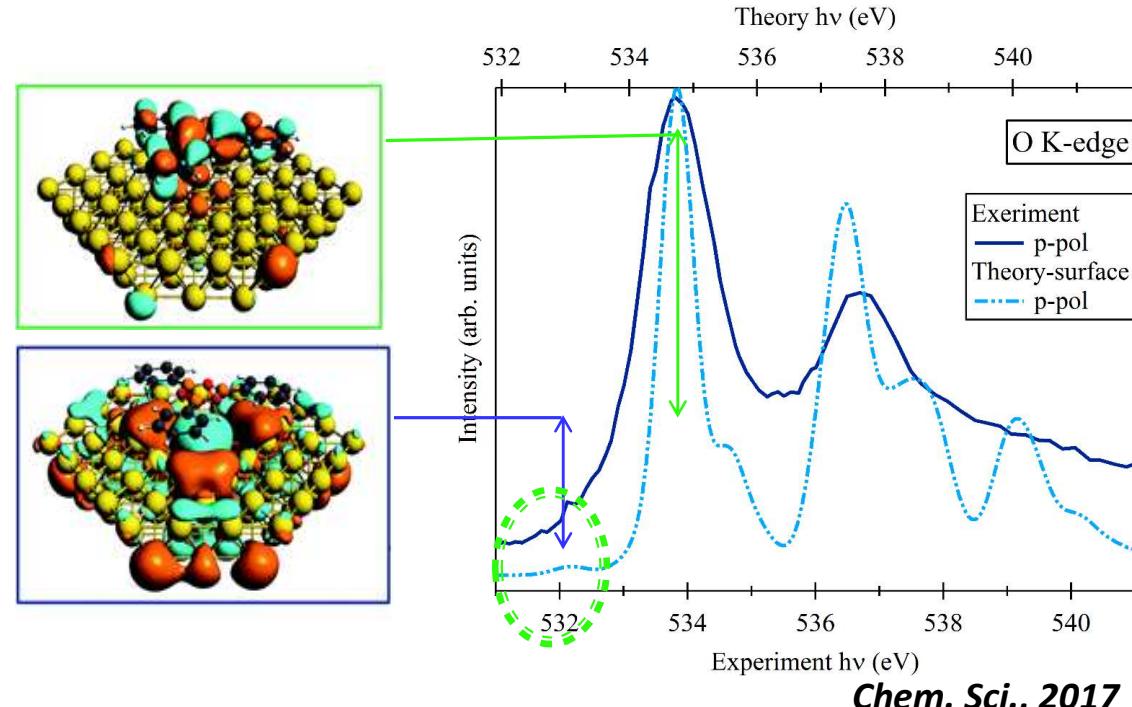
Nel caso dell'acido benzoico, il legame idrogeno con il gruppo amminico della cisteamina provoca un quenching della risonanza associata al C1s del gruppo carbossilico, mentre lascia inalterata quella relativa al fenile. Il metodo Core-hole clock permette di stimare in 20 fs il tempo di delocalizzazione.

!! 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.

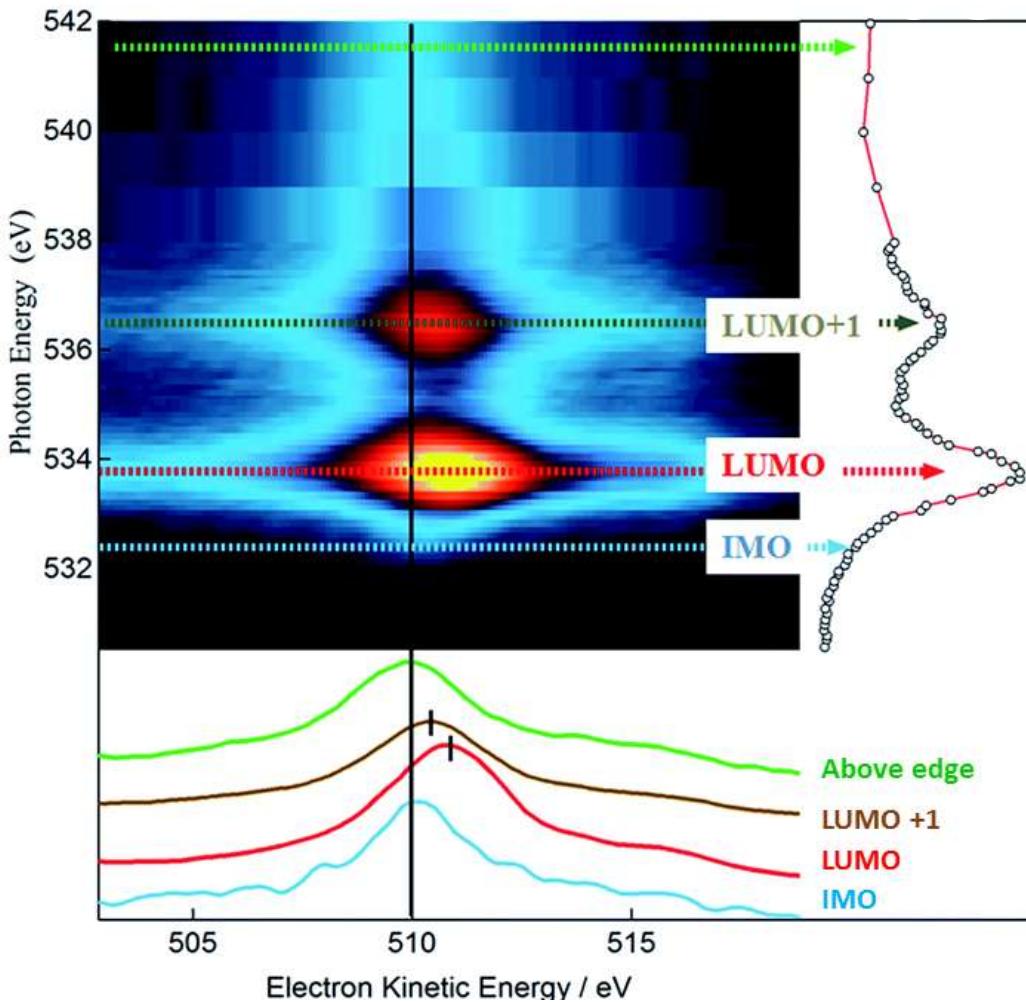
Boroxine/Au interface: electronic properties



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

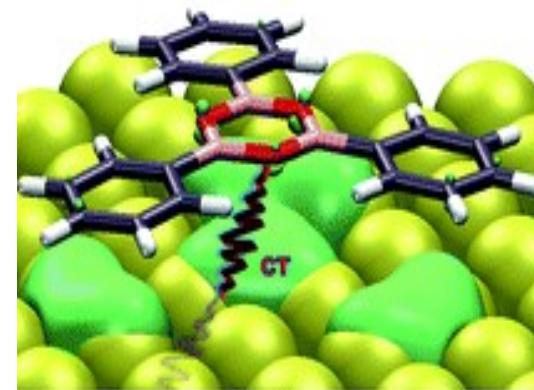


O k-edge RESPES: IMO promotes ultra-fast charge delocalization



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.

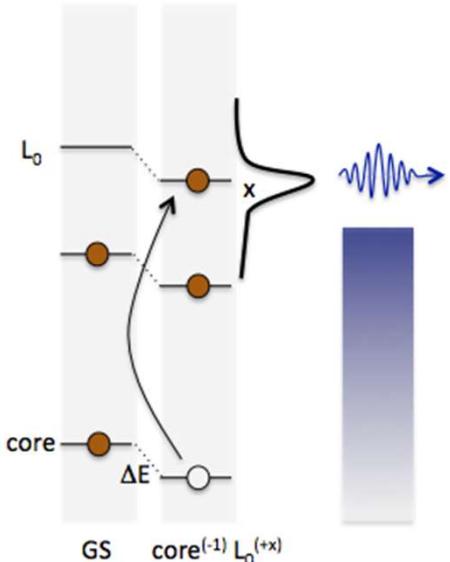
platforms for
ultrafast charge transfer



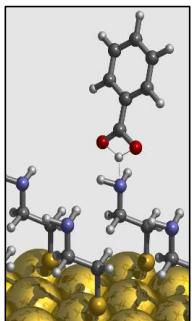
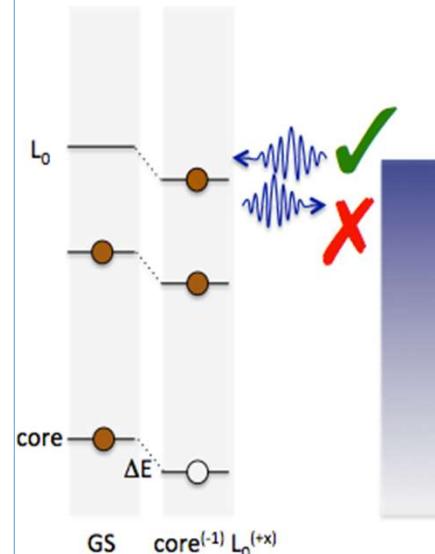
Toffoli et al., Chem. Sci., 2017, **8**,
3789-3798

CHC and LUMO energy level alignment

$$E_{\text{LUMO}*} > E_F$$

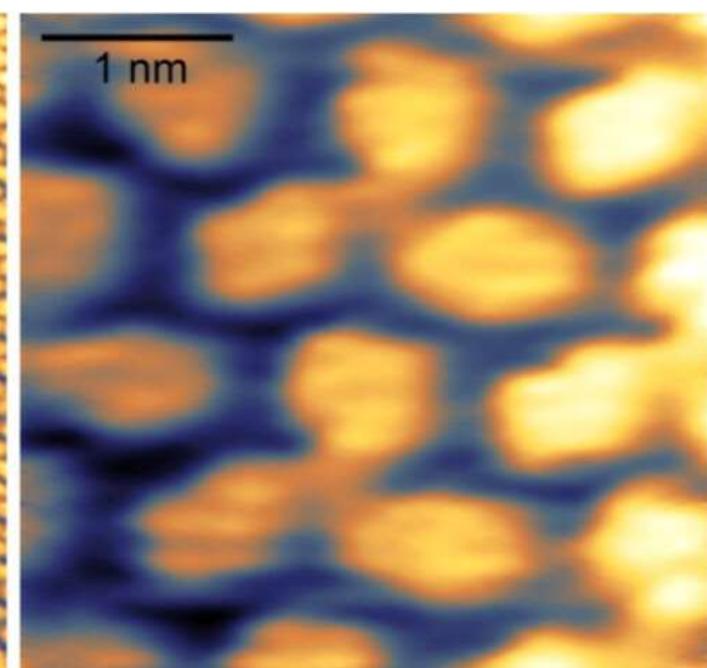
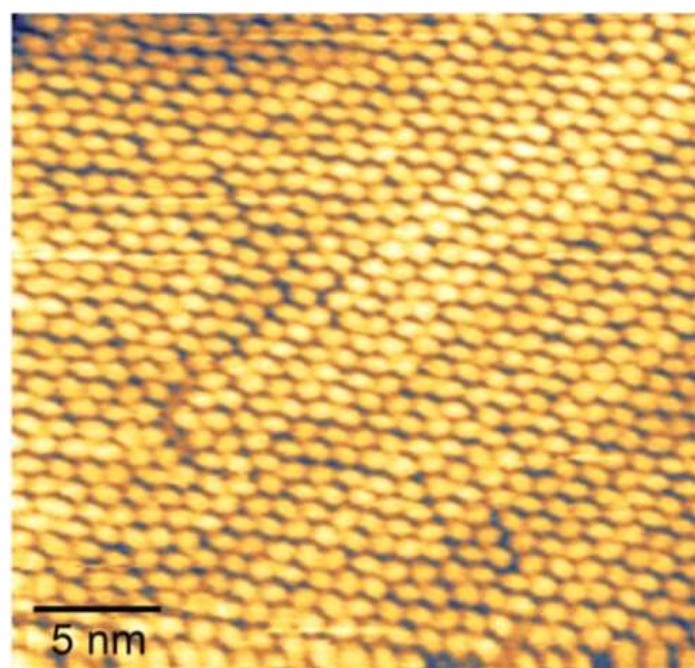
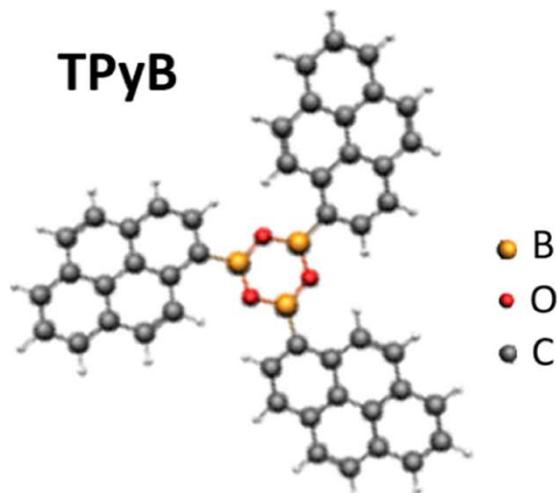


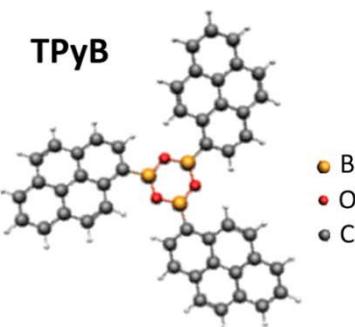
$$E_{\text{LUMO}*} < E_F$$



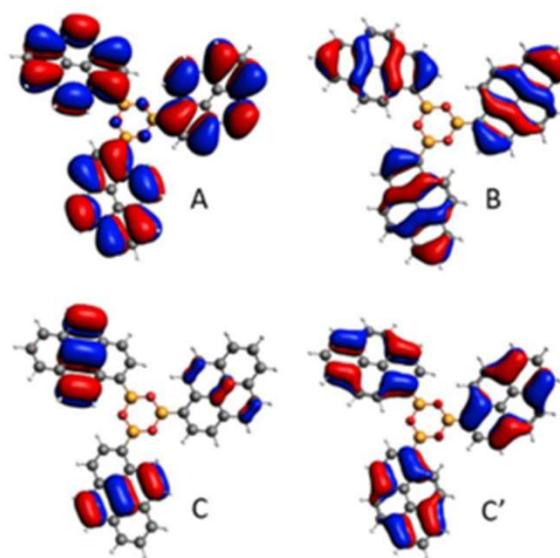
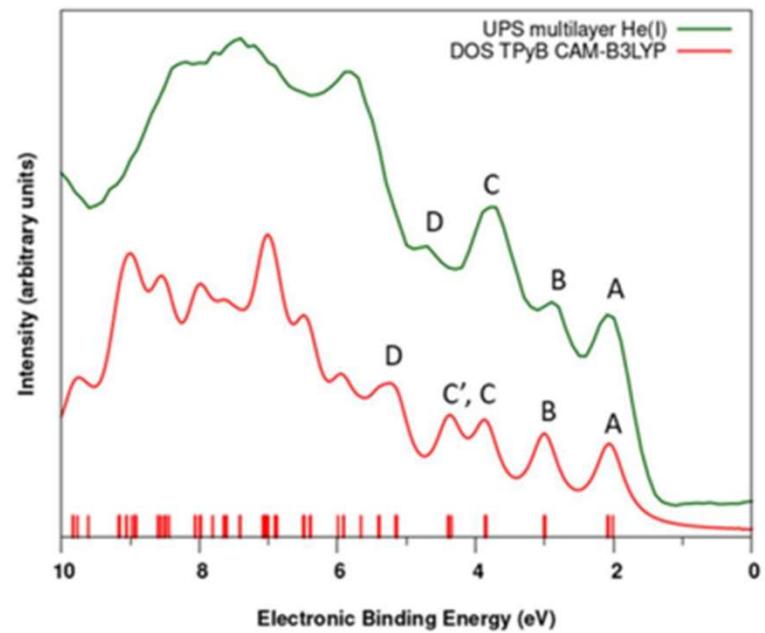
Se, dopo la ionizzazione, il livello LUMO si trova sotto il livello di Fermi, viene riempito da elettroni del substrato. E' come se avessi per ogni energia di fotone sopra soglia la promozione di un elettrone sul LUMO. Avrò perciò decadimenti di tipo spectator e participator su un continuo di energie.....

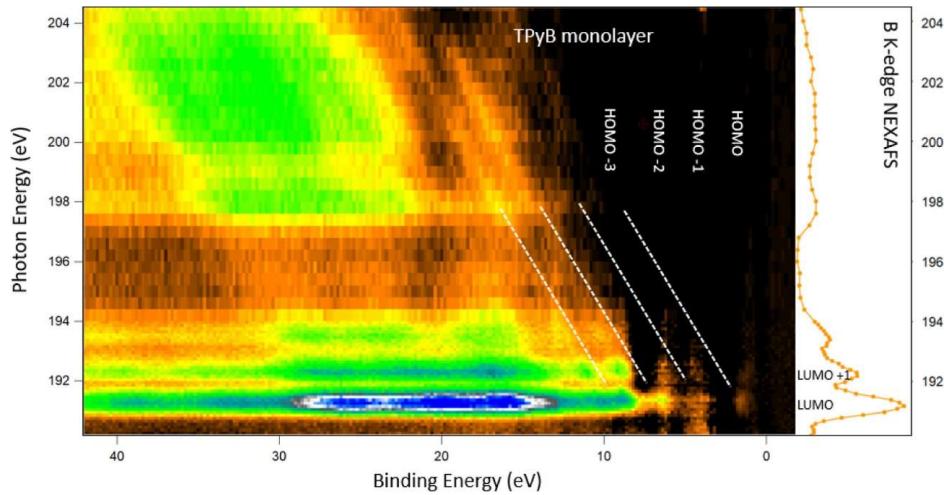
TPyB





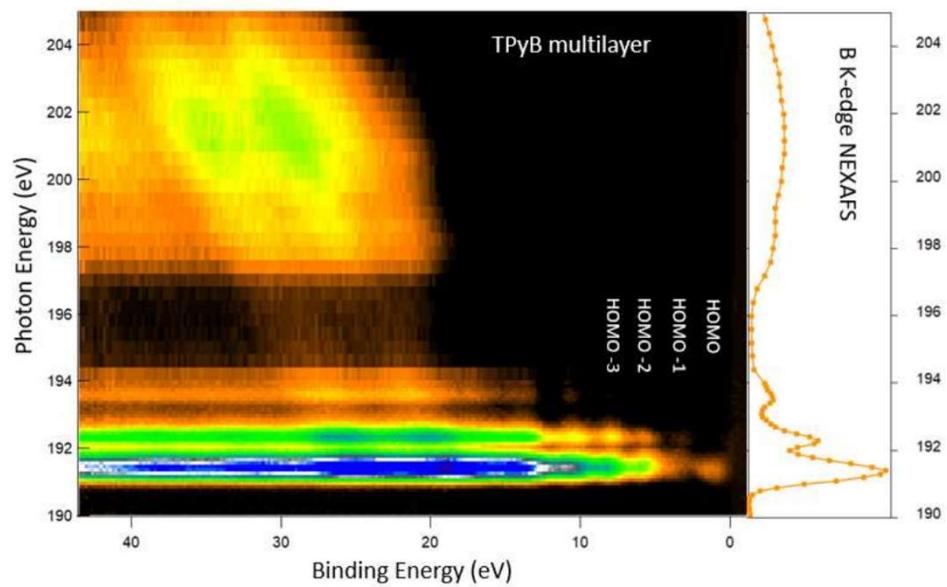
Fotoemissione dalla banda di valenza
(thick film)





Monolayer

Super-participant effect



Multilayer

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