

# Journée molécules sur surface(s)

15 Septembre 2017

Amphi Egim Sud, Faculté des Sciences, Campus de Saint-Jérôme  
Aix-Marseille Université





Chers participants,

Merci de votre participation à cette première journée « molécules sur surface(s) ». Contrairement à ce que la spécificité de son intitulé pourrait laisser penser, la thématique interdisciplinaire « **molécules sur surfaces : structure et spectroscopie électronique et optique, auto-assemblages supramoléculaires et polymérisation en régime monocouche** », regroupe un nombre important d'acteurs, chimistes et physiciens, membres de plusieurs laboratoires d'Aix-Marseille Université (IM2NP, CINaM, PIIM, ICR, iSm2). Ceci montre à la fois toute l'actualité et le dynamisme Marseillais autour de cette thématique. En tant que physiciens expérimentateurs, nous avons souhaité l'orienter vers la microscopie de champ proche, dont l'apport y est patent.

Néanmoins, dans l'objectif de dépasser la conventionnelle, mais indispensable, caractérisation structurale de ces auto-assemblages moléculaires propre au champ proche, et d'établir des relations structure / propriétés, il apparaît pertinent de réunir les expertises de tous les acteurs de ce domaine. En particulier, échanger sur les composés moléculaires disponibles et les paramètres que l'on peut modifier au sein de ces composés, définir les grandeurs physiques auxquelles on a accès expérimentalement et développer le rapprochement entre les modèles théoriques et les expériences, de la molécule unique à la monocouche, constituent autant d'étapes nécessaires à la compréhension de ces systèmes complexes.

Le but de cette journée est donc de fournir un moment d'échange et de communication autour des activités de chacun, avec comme objectif de créer une dynamique entre communautés de physiciens expérimentaux, de chimistes organiciens et de théoriciens. La journée s'articulera autour de quatre sessions de présentations courtes (15 min), ainsi que de deux conférences plénières.

Nous profitons de cet espace pour remercier la fédération de Chimie qui a financé les pauses.

Bonne journée à tous !

Le comité d'organisation,

Sylvain Clair, IM2NP  
Laurent Nony, IM2NP  
Thomas Léoni, CINaM



# Programme

8:50 Accueil

## Session 1. Modérateur: Sylvain Clair

9:00	Johannes Barth	Design and manipulation of functional molecular nanosystems at interfaces
9:45	Frédéric Dumur	Modification des acides diboroniques pour la création de réseaux covalents fonctionnalisés en surface
10:00	Luca Giovanelli	Magnetic properties of a surface-supported Mn-based metal-organic network studied with X-ray magnetic circular dichroism
10:15	Hubert Klein	Evolution spontanée d'un contact moléculaire : estimation de la conductance d'une molécule unique
10:30 - 11:00		<b>Pause café</b>

## Session 2. Modérateur: Christian Loppacher

11:00	Thomas Léoni	Modification de la structure chimique de molécules auto-assemblées en surface induite par la pointe d'un microscope à effet tunnel
11:15	Alexandre Merlen	Spectroscopie Raman Exaltée de surface
11:30	Frédéric Fages	Propriétés optiques d'agrégats de molécules D-A-D non centrosymétriques
11:45	Yves Ferro	Hydrogen in interaction with the (100) and (110) surfaces of tungsten
12:00	Laurent Nony	Differential reflectance spectroscopy and noncontact-AFM joint analyzes of bispyrenyl pi-conjugated molecules on alkali halides substrates: relationship between optical and structural properties
12:15 - 14:00		<b>Pause déjeuner</b>

## Session 3. Modérateur: Thomas Léoni

14:00	André Gourdon	Physico-chimie et chimie à deux dimensions : pourquoi et pour quoi faire ?
14:45	Sylvain Clair	Symmetry-driven catalytic activity of silver surfaces
15:00	Olivier Chuzel	Nanolithographie par sonde locale catalytique : une approche bottom-up pour le greffage covalent de molécules organiques sur surface
15:15 - 15:45		<b>Pause café</b>

## Session 4. Modérateur: Laurent Nony

15:45	Stéphane Humbel	Étude ab initio de la polymérisation bidimensionnelle de molécules sur une surface métallique: exemple de l'acide benzoïque diboronique (BDBA)
16:00	Lionel Patrone	Self-assembled monolayer as a smart strategy to arrange electro- and photo-active organic molecules at surfaces
16:15	Eric Salomon	Contribution of energy loss spectroscopy at the study of metal/organic interfaces
16:30	Olivier Siri	Chimie de coordination des quinones: de la solution à la surface ?
16:45	Mathieu Abel	Covalent coordination polymers in two dimensions
17:00		FIN



**Session 1**  
Modérateur : Sylvain Clair



# **Design and manipulation of functional molecular nanosystems at interfaces**

**Johannes Barth**

*Physik-Department E20, TUM, Garching, Bavaria, Germany*

[www.e20.ph.tum.de](http://www.e20.ph.tum.de)

The control and organization of molecular species at interfaces is key to advance molecular science, nanochemistry and the development of novel materials. We explore the pertaining bonding, assembly and dynamic behaviour at well-defined homogenous surfaces, textured templates and sp<sub>2</sub>-sheet layers. The developed bottom-up fabrication protocols employ biological and de novo synthesized building blocks, exploiting error-corrective bonding schemes as well as covalent chemistry. Our approach provides a rationale for the interfacial control of single molecular units and the design of nanoarchitectures with remarkable structural features, intricate dynamics and tailored properties.



# **Modification des acides diboroniques pour la création de réseaux covalents fonctionnalisés en surface**

Frédéric Dumur

*Aix Marseille Université, CNRS, ICR (UMR 7273), Marseille, France*

[frederic.dumur@univ-amu.fr](mailto:frederic.dumur@univ-amu.fr)

L’élaboration de réseaux 2D covalents nanoporeux représente un enjeu majeur de l’électronique moléculaire dans le but de réaliser des architectures structurées à l’échelle des atomes. Le principe de l’élaboration de ces réseaux réside dans l’assemblage de molécules par réaction chimique sur une surface. Néanmoins, l’accès à des architectures étendues et présentant un haut degré d’organisation reste un challenge, nécessitant de comprendre les mécanismes influençant la réaction sur des surfaces et leurs effets sur la croissance de ces réseaux.

La réactivité des acides boroniques mis en jeu dans la réaction de polymérisation peut être modifiée par l’ajout de substituants sur la molécule de référence benzene-1,4-diboronic acid (BDBA). Une étude détaillée de la réactivité de ces molécules fonctionnalisées sur des substrats métalliques déposées sous ultravide en fonction de la substitution du monomère sera présentée.



# Magnetic properties of a surface-supported Mn-based metal-organic network studied with X-ray magnetic circular dichroism

Luca Giovanelli

*Aix-Marseille Université, CNRS, IM2NP (UMR 7334), Marseille, France*  
[luca.giovanelli@im2np.fr](mailto:luca.giovanelli@im2np.fr)

$\pi$ -conjugated macrocycles such as phthalocyanines hosting a single transition metal atom have shown great versatility in producing 2D magnetic arrays. This includes the possibility to modify the magnetic state of the central metal atom through ferromagnetic (FM) coupling to the substrate and by adsorption of smaller molecules. An alternative approach for the synthesis of magneto-organic nanostructures consists in manipulating the magnetic properties of transition metal atoms through selective bonding to functional ligands in surface-supported, self-assembled metal organic networks. In the present study the electronic and magnetic properties of Mn coordinated to 1,2,4,5-tetracyanobenzene (TCNB) have been investigated by combining STM and XMCD performed at low temperature (3 K). When formed on Au(111) and Ag(111) substrates the Mn-TCNB networks display similar geometric structures. Magnetization curves reveal FM coupling of the Mn sites with similar single-ion anisotropy energies, but different coupling constants. Low-temperature XMCD spectra show that the local environment of the Mn centers differs appreciably for the two substrates. Multiplet structure calculations were used to derive the corresponding ligand field parameters confirming an in-plane uniaxial anisotropy. The observed interatomic coupling is discussed in terms of superexchange as well as substrate-mediated magnetic interactions.

## **Reference :**

L. Giovanelli et al., *J. Phys. Chem. C* **118**, 11738-11744, (2014)



# Evolution spontanée d'un contact moléculaire : estimation de la conductance d'une molécule unique

M.Gil, T. Malinowski, M. Iazykov, H. Klein

Aix-Marseille Université, CNRS, CINaM (UMR 7325), Marseille, France  
[klein@cinam.univ-mrs.fr](mailto:klein@cinam.univ-mrs.fr)

## Résumé

Nous présentons une méthode originale pour estimer la conductance d'une molécule unique connectée à des électrodes métalliques de tailles nanométriques. Nous utilisons pour cela une jonction brisée contrôlée mécaniquement (Mechanically Controlled Break Junction, MCBJ) opérant à température ambiante en solution. La conductance du contact métal / molécules / métal est enregistré en maintenant les électrodes à distance constante. Sous l'effet de l'agitation thermique, le contact explore naturellement les configurations les plus stables autour d'une valeur choisie de conductance. Une analyse statistique des données brutes montre clairement que les valeurs de conductance les plus probables sont multiples d'une valeur élémentaire que nous interprétons comme la conductance d'une molécule unique. Cette valeur représente une moyenne temporelle sur un ensemble de conformères à l'équilibre thermique. Les expériences ont été réalisées avec 2 molécules saturées modèles : l'octane et le pentane-dithiol, et les résultats obtenus sont robustes.

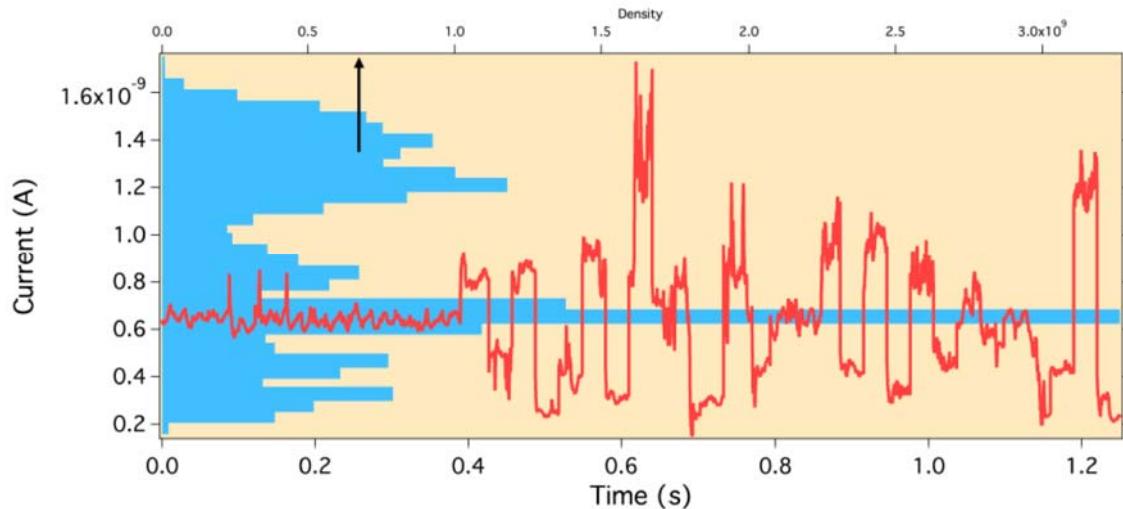
L'électronique moléculaire (c'est à dire des fonctions électroniques basées sur des molécules uniques ou des auto-assemblages [1]) est un domaine des nanosciences en plein essor, mais au-delà de la grande variété de problèmes abordés, une question simple n'est pas encore complètement éclaircie : *que signifie la conductance d'une molécule unique*, et quels sont les facteurs qui influent sur les valeurs mesurées ?

Plusieurs techniques ont été utilisées pour de telles mesures, le microscope à effet tunnel (Scanning Tunelling Microscope, STM) et la jonction brisée étant probablement les plus pertinentes. En STM, on peut créer un contact moléculaire en indentant une surface métallique avec une pointe, puis en brisant cette constriction en présence de molécules organiques susceptibles de se greffer aux électrodes. Cette technique relativement simple à mettre en œuvre et très utilisée [2], présente cependant l'inconvénient de mettre les molécules sous contrainte, ce qui peut être un biais pour ce type de mesures. Après une brève présentation des capacités de notre MCBJ (voir [3] pour plus de détails), nous présenterons une technique alternative, où le contact moléculaire est créé entre les 2 électrodes, maintenues à distance constante, d'une MCBJ. Le contact évolue ensuite spontanément, notamment sous l'effet de l'agitation thermique et explore les états les plus stables autour de sa configuration initiale. La conductance est mesurée au cours de cette évolution, ce qui donne des enregistrements tel que celui présenté à la figure 1, où l'on observe des fluctuations de type signaux télégraphiques, caractéristiques des connexions / déconnexions spontanées des molécules dans le contact.

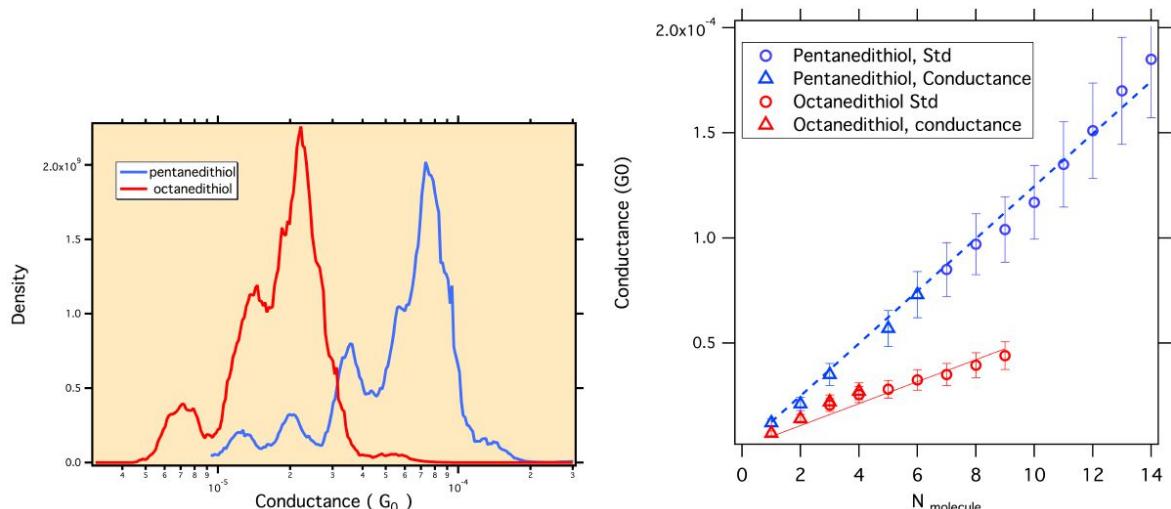
Cette technique, bien que conceptuellement simple nécessite un appareil à la stabilité mécanique et thermique sans concession. A l'issue des expériences, une analyse statistique des données brutes de conductance et du bruit associé, sur des contacts contenant jusqu'à 14 molécules, nous permet une estimation robuste de la conductance d'une molécule unique (figure 2), et ce *sans a priori* ni modélisation complexe. Les valeurs de conductance obtenues diffèrent notablement de certaines valeurs déjà publiées. Nous montrerons que nos mesures peuvent être interprétées

comme des moyennes temporelles réalisées sur un ensemble de conformères d'une molécule à l'équilibre thermique, ce qui explique le désaccord apparent avec d'autres études.

*Cette étude a été partiellement financée par le programme ANR FOST, Dispositif moléculaire à 4 états, ANR-12-BS10-18*



**Figure 1 :** Evolution spontanée du courant dans une jonction moléculaire formée à partir d'une solution d'octanedithiols dans le mésitylène. Le contact est formé entre les électrodes d'une MCBJ dont la distance entre électrodes est fixe. Tension de polarisation de 139 mV. L'histogramme des valeurs mesurées indique clairement certaines valeurs de courant plus probables.



**Figure 2 :** Gauche : Histogramme des conductances enregistrées sur des contacts moléculaires de pentane et d'octanedithiols. Les pics représentent les valeurs de conductance les plus probables. Droite : Représentation des valeurs de conductance les plus probables pour des contacts moléculaires de pentane et d'octanedithiols en fonction du nombre de molécules. Les valeurs sont régulièrement espacées sur une échelle de nombre de molécules et permettent d'estimer la conductance d'une molécule unique. Nous mesurons  $G_{PDT} = (1,25 \cdot 10^{-5} \pm 0,19 \cdot 10^{-5})G_0$  pour le pentanedithiol, et  $G_{ODT} = (5,27 \cdot 10^{-6} \pm 0,22 \cdot 10^{-6})G_0$  pour l'octanedithiol.  $G_0 = 2e^2/h$  est le quantum de conductance, tel que défini par Landauer.

#### Références:

- [1] – H. Song, M.A. Reed, and T. Lee. “Single molecule electronic devices”. *Advanced Materials*, **23**(14): 1583–1608 (2011).
- [2] – F. Chen et al. “Measurement of single-molecule conductance”. *Annual Review of Physical Chemistry*, **58**(1): 535–564 (2007). PMID : 17134372.
- [3] - T. Malinowski, H.R. Klein, M. Iazykov, and Ph. Dumas. “Infrared light emission from nano hot electron gas created in atomic point contacts”. *EPL*, **114**(5) :– (2016).

## **Session 2**

Modérateur : Christian Loppacher



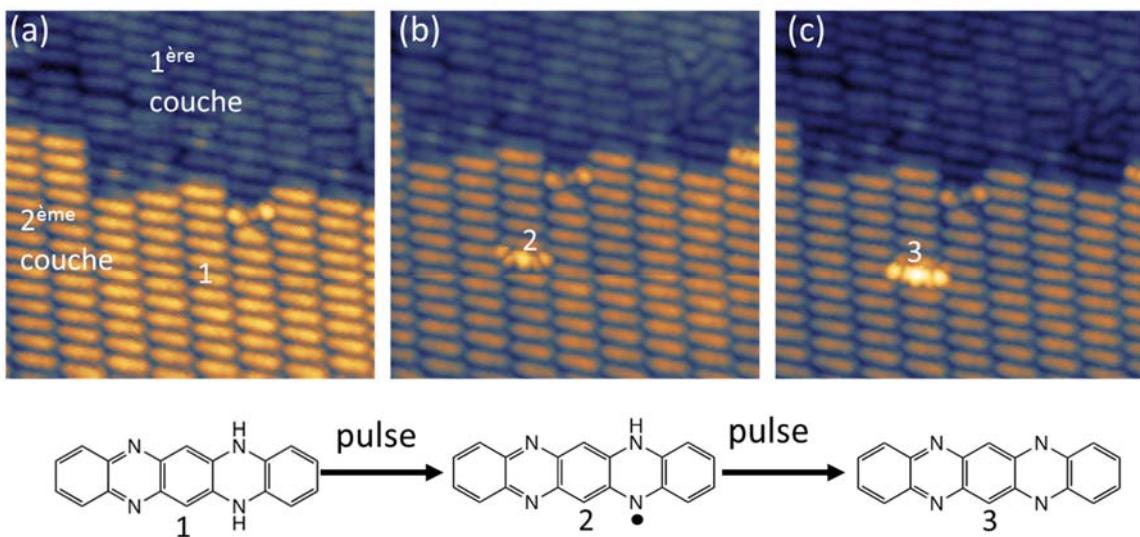
# Modification de la structure chimique de molécules auto-assemblées en surface induite par la pointe d'un microscope à effet effet tunnel

T. Leoni, T. Lelaidier, A. Thomas, A. Ranguis, O. Siri, C. Attaccalite and C. Becker

Aix Marseille Université, CNRS, CINaM (UMR 7325), Marseille, France

[leoni@cinam.univ-mrs.fr](mailto:leoni@cinam.univ-mrs.fr)

Nous présentons une étude sur l'auto-assemblage de dihydrotetraazapentacène (DHTAP) thermo-évaporé sur une surface d'Au(111). Au-delà de la caractérisation morphologique de ces couches nous montrerons qu'il est possible de modifier la structure chimique de ces molécules par l'application d'un champ électrique intense ( $\sim 2.5 \text{ V/nm}$ ) entre la pointe du microscope à effet tunnel (STM) et la surface d'Au pendant une durée de l'ordre de la seconde. Ces pulses de fortes tensions électriques (réalisés à une distance pointe-surface suffisamment grande pour annuler le courant tunnel) modifient le contraste des molécules observées en imagerie STM, elles deviennent plus « brillantes » (voir Figure). Cette modification de contraste ne peut s'expliquer que par un décalage en énergie des niveaux électroniques de ces molécules brillantes par rapport aux niveaux de la molécule de DHTAP avant le pulse.



**Figure** (a) Image STM de DHTAP 1 auto-assemblée en deuxième couche sur Au(111)  $I_t = 20 \text{ pA}$ ,  $V_{bias}=1.3 \text{ V}$ ,  $14 \text{ nm} \times 14 \text{ nm}$ . (b) Image STM de la même zone après un pulse en tension de  $4.2 \text{ V}$  à courant nul sur la molécule 1 de la figure (a). Celle-ci apparaît maintenant avec un contraste plus brillant et une structure intramoléculaire et est associée au composé 2. (c) Image STM de la même zone après un deuxième pulse en tension de  $4.2 \text{ V}$  à courant nul sur la molécule 2. La structure intramoléculaire a changé de géométrie et est associée au composé 3.

Plusieurs questions seront abordées autour de ce phénomène. Ce contraste particulier est-il dû à un changement de conformation de la molécule, à la création d'un

défaut sur la surface, à un dépôt moléculaire, à un transfert de charge ou à une réaction chimique telle que la rupture d'une ou plusieurs liaisons?

Dans ce dernier cas, qui reste le plus convaincant sur la base de nos données actuelles, nous introduirons des comparaisons d'images expérimentales avec des calculs DFT pour identifier les nouvelles molécules synthétisées. Les résultats de cette étude tendent à montrer que nous pouvons déshydrogénérer successivement les groupements N-H des DHTAP pour obtenir des tetraazapentacene (TAP), une molécule dont on ne sait toujours pas faire la synthèse en solution.

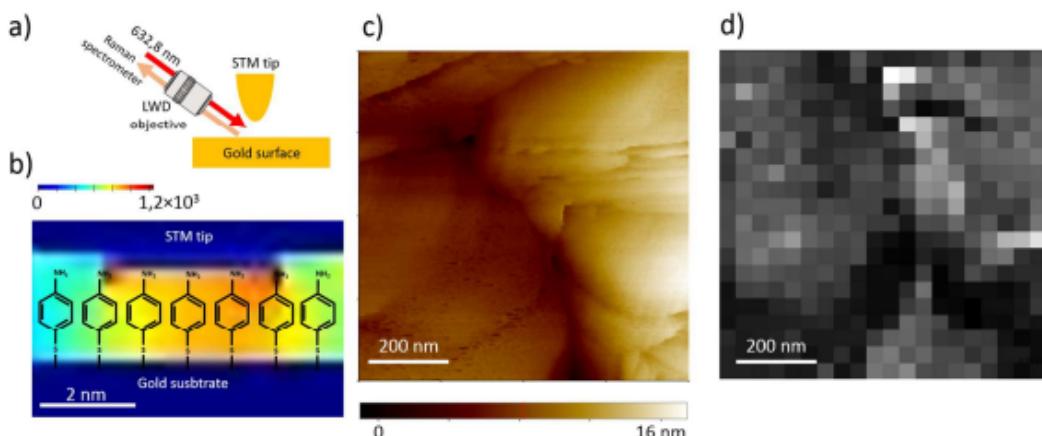
# Spectroscopie Raman exaltée de surface

Alexandre Merlen

Aix-Marseille Univ., Univ. de Toulon, CNRS, IM2NP (UMR 7334), Toulon, France  
[merlen@univ-tln.fr](mailto:merlen@univ-tln.fr)

La spectroscopie Raman est un outil d'analyse physico-chimique puissant. Malheureusement elle se heurte à une limitation qui limite sévèrement son champ d'application : sa très faible section efficace. En pratique, cela la rend peu adaptée à l'étude d'assemblages moléculaires bidimensionnels.

Dans cette présentation nous verrons comment par des mécanismes de résonnance électronique et d'amplification par nano-antenne il est possible d'augmenter fortement la sensibilité de cette technique et de la rendre efficace pour l'étude d'assemblages bidimensionnels. La présentation se focalisera sur les exemples du graphène et de l'aminothiophenol sur surface d'or.



**Figure :** Un exemple d'étude en champ proche optique de la molécule d'aminothiophenol sur surface d'or : a,b : configuration optique de la mesure c : image AFM de la surface, d : cartographie Raman de la surface.<sup>[1]</sup>

## Référence :

- [1] - A. Merlen, M. Chaigneau, S. Coussan "Vibrational modes of aminothiophenol: a TERS and DFT study", *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 19134-8 (2015)

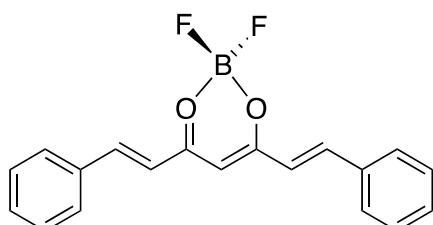


# Propriétés optiques d'agrégats de molécules D-A-D non centrosymétriques

Frédéric Fagès

Aix Marseille Université, CNRS, CINaM (UMR 7325), Marseille, France  
[fages@cinam.univ-mrs.fr](mailto:fages@cinam.univ-mrs.fr)

Les complexes de bore de bis(aryl)-1,7-heptadiène-1,6-dione-3,5 appartiennent à la famille des systèmes moléculaires  $\pi$ -conjugués dont la structure électronique est constituée d'un enchaînement D-A-D de groupes donneur (D) et accepteur (A) d'électron. Ces composés présentent des propriétés optiques qui trouvent des applications en bioimagerie,<sup>[1]</sup> photovoltaïque organique<sup>[2]</sup> et optoélectronique.<sup>[3]</sup> Les propriétés d'absorption de la lumière visible et d'émission de fluorescence dans le proche infrarouge de ces molécules sont contrôlées à l'état solide par les interactions  $\pi$ -  $\pi$  intermoléculaires qui résultent de l'existence d'un moment dipolaire élevé à l'état fondamental. L'exposé présentera les propriétés optiques de quelques exemples de ces colorants organiques dont la structure radiocristallographique a été déterminée.



## Références :

- [1] – K. Kamada, T. Namikawa, S. Senatore, C. Matthews, P.-F. Lenne, O. Maury, C. Andraud, M. Ponce-Vargas, B. Le Guennic, D. Jacquemin, P. Agbo, D.D. An, S.S. Gauny, X. Liu, R.J. Abergel, F. Fages, A. D'Aléo, *Chem.–Eur. J.* **22**, 5219–5232 (2016).
- [2] – F. Archet, Y. Yao, S. Chambon, M. Abbas, A. D'Aléo, G. Canard, M. Ponce-Vargas, E. Zaborova, B. Le Guennic, G. Wantz, F. Fages, *ACS Energy Lett.* **2**, 1303–1307 (2017).
- [3] – A. D'Aléo, H.M. Sazzad, D.H. Kim, E.Y. Choi, J.W. Wu, C. Canard, F. Fages, J.-C. Ribierre, C. Adachi, *Chem. Commun.* **53**, 7003–7006 (2017).



# Hydrogen in interaction with the (100) and (110) surfaces of tungsten

Z. A. Piazza<sup>1</sup>, M. Ajmalghan<sup>1</sup>, Y. Ferro<sup>1</sup>  
R. D. Kolasinski<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Aix-Marseille Université, CNRS, PIIM (UMR 7345), Marseille, France*

<sup>2</sup> *Sandia National Labs., Energy Innovation Dept., Livermore, California 94 551, USA*  
[yves.ferro@univ-amu.fr](mailto:yves.ferro@univ-amu.fr)

In most simulations aiming understanding the behaviour of hydrogen in tungsten and trying to model TPD spectra, the surface effects are often neglected altogether or fitted without justification from atomic-scale data. Moreover, it is known the inter-atomic potential used in MD, while well suited in the bulk of tungsten, suffer from inconsistency at the surface.

Herein, we investigate the saturation limits of hydrogen on the (110) and (100) surfaces of tungsten via Density Functional Theory (DFT) by presenting a detailed study of the various stable configurations that hydrogen can adopt and their zero-point energies at coverage ratios up to the point of saturation.

It is known from previous theoretical studies that an individual hydrogen can adsorb at one of the four stationary positions on the most stable tungsten surface (110), namely the three-fold (TF), short-bridge (SB), long-bridge (LB), and top (T) positions. One can imagine many such combinations of these positions as the 110 surface reaches its saturation limit, yet no previous study investigates this phenomenon in detail. The (100) surface has an interesting reconstruction at temperature below 370K with hydrogens adsorbing to short-bridge (SB) positions along the distortion on the surface layer. We have investigated the role that hydrogen adsorption plays in the removal of this reconstruction as the saturation limit is approached as well as the energetic differences between reconstructed and non-reconstructed configurations at coverage ratios of starting at 0.25 and up to 2.0.

Our findings allow us to estimate the saturation limit on each surface in experimental conditions is 1.0 hydrogen monolayer? This is indeed confirmed by Low Energy Ion Scattering and Direct Recoil Spectroscopy measurements which show that both the geometry of adsorption and the coverage at saturation match well with the ones predicted by DFT.



# Differential reflectance spectroscopy and noncontact-AFM joint analyzes of bis-pyrenyl $\pi$ -conjugated molecules on alkali halides substrates: relationship between optical and structural properties

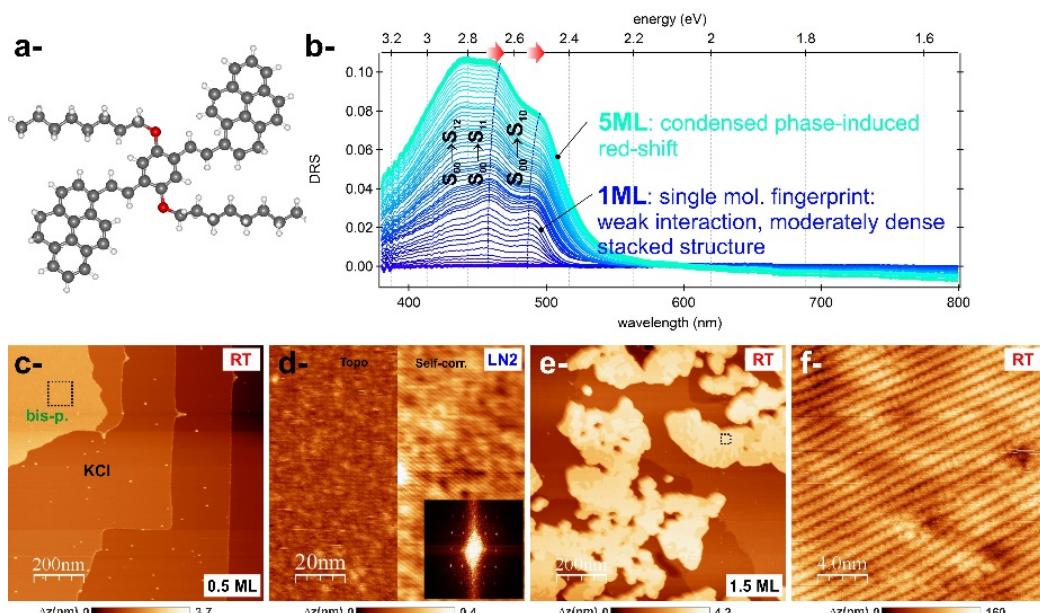
L. Nony<sup>1</sup>, F. Bocquet<sup>1</sup>, F. Para<sup>1</sup>, Ph. Luangprasert<sup>1</sup>, A. Merlen<sup>1</sup>, and C. Loppacher<sup>1</sup>  
T. Leoni<sup>2</sup>, A. Thomas<sup>2</sup>, A. Ranguis<sup>2</sup>, A. d'Aléo<sup>2</sup>, F. Fagès<sup>2</sup> and C. Becker<sup>2</sup>.

1- Aix-Marseille Université, CNRS, IM2NP (UMR 7334), Marseille, France

2- Aix-Marseille Université, CNRS, CINaM (UMR 7325), Marseille, France

[laurent.nony@im2np.fr](mailto:laurent.nony@im2np.fr)

We present a combined noncontact-AFM (nc-AFM) and differential reflectance spectroscopy (DRS)<sup>[1]</sup> study of 1,4-di-n-octyloxy-2,5-bis(pyren-1-ylethenyl)benzene (bis-pyrene, cf. fig. 1a). In an earlier work, this molecule was studied by STM on Au(111) and the optical properties were investigated by surface cavity ring-down (s-CRD)<sup>[2]</sup>. It was shown, that the optical absorption spectra were modified upon increasing coverage due to a change of the molecular orientation between the first and the second monolayer (ML).



**Figure 1:** a-Bis-pyrene molecule. b-DRS spectra recorded on KCl(001) up to a 5ML-coverage. c-nc-AFM image of 0.5ML on KCl(001). d-Zoom in on the molecular domain visible in c-. The molecules form a regular supramolecular structure well-visible in the topography self-correlated image and in its corresponding FFT (inset). e-nc-AFM image of 1.5ML on KCl(001). The ad-layers grow on top of the wetting layer as seen in d- and are several nm high. f-nc-AFM image with molecular resolution on top of an ad-layer showing the densely packed molecules.

Here, we investigate these molecules on the surfaces of bulk alkali halide single crystals (NaCl(001) and KCl(001)) under ultrahigh vacuum conditions. Bis-pyrene molecules are deposited *in situ* onto the clean substrate surfaces at room temperature

(RT) and DRS spectra are acquired simultaneously (cf. fig.1b). After deposition, the thin films are analyzed by nc-AFM both at RT and at liquid nitrogen temperature (LN<sub>2</sub>). The growth of the molecules is studied from its early stages (fraction of a ML, cf. fig.1c and d) up to the formation of a bulk molecular crystal (~5ML). On KCl(001), the first ML wets the surface and forms a supramolecular structure where the molecules lie flat on the surface. The subsequent ad-layers form islands on top of the wetting layer, hence a Stranski-Krastanov-like growth mode. However, the structure of those ad-layers is peculiar, as the molecules are stacked vertically therein (cf. fig.1e and f). The comparison between UV-vis absorption and fluorescence spectra of the molecules in solution and the DRS spectra allows us to identify that structural transition. In particular, the occurrence of vibronic replica immediately after completion of the first ML can be assigned to a condensed phase effect. On NaCl, the growth mode is significantly different, with no wetting layer observed. The molecules rather form islands in the early stages of the deposition, hence a Volmer-Weber-like growth mode. Here again, the DRS spectra confirm the different growth mode as compared to KCl.

We will detail those results and will insist on the methodology to extract relevant information from the DRS spectra and therefore emphasize the connection between structural and optical properties of molecular thin films on bulk dielectrics.

#### **References:**

- [1] - R. Forker, M. Gruenewald, and T. Fritz, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.* **108**, 3468 (2012).
- [2] - T. Lelaidier *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2016); DOI: 10.1039/c5cp06011g

**Session 3**  
Modérateur : Thomas Léoni



# **Physico-chimie et chimie à deux dimensions : pourquoi et pour quoi faire ?**

**André Gourdon**

*CNRS, CEMES (UPR 8011), Toulouse, France*

[gourdon@cemes.fr](mailto:gourdon@cemes.fr)

La thématique « Molécules sur surfaces » recouvre un très grand nombre de systèmes selon les types d'interfaces (liquide/solide, vide/solide), de surfaces (métaux, semi-conducteurs, isolants, films minces), d'interactions molécule-surface (de la physisorption faible à la liaison covalente), selon le type de chimie « confinée » 2D ou pseudo-2D (de supramoléculaire à covalente), de questionnements scientifiques, d'applications potentielles visées (capteurs, électronique organique, matériaux 2D, croissance contrôlée de nanoparticules, catalyseurs, inhibiteurs de corrosion, optoélectronique, lithographie..)

Dans cette présentation, je proposerai une analyse personnelle de quelques-uns des enjeux de cette thématique, de ses avancées récentes, de ses limites et des applications potentielles attendues ainsi que quelques pistes de recherche jusqu'à présent peu ou pas explorées.



# Symmetry-driven catalytic activity of silver surfaces

Nataliya Kalashnyk<sup>1</sup>, Kawtar Mouhat<sup>1,2</sup>, Jihun Oh<sup>3</sup>, Jaehoon Jung<sup>3</sup>, Luca Giovanelli<sup>1</sup>, Eric Salomon<sup>4</sup>, Thierry Angot<sup>4</sup>, Frédéric Dumur<sup>2</sup>, Didier Gigmes<sup>2</sup>, Sylvain Clair<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Aix Marseille Université, CNRS, IM2NP (UMR 7334), Marseille, France

<sup>2</sup> Aix Marseille Université, CNRS, ICR (UMR 7273), Marseille, France

<sup>3</sup> Department of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Republic of Korea

<sup>4</sup> Aix Marseille Université, CNRS, PIIM (UMR 7345), Marseille, France

[sylvain.clair@im2np.fr](mailto:sylvain.clair@im2np.fr)

Scanning tunneling microscopy (STM) allows for unique investigations on basic catalytic processes at the nanoscale. When combined with other surface science techniques such as photoemission spectroscopy (XPS/UPS) or high resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS), exquisite insights can be gained in the structural and electronic configuration of organic systems.<sup>[1]</sup> Well-defined surfaces of single crystal metals can be used to steer the flat-lying adsorption and the reaction of aromatic compounds in the so-called *on-surface synthesis* approach. Here original reaction pathways are explored to create surface-supported covalent networks or original chemical compounds from well-designed precursors in mild conditions. The planar metal surface is used as a template to confine the 2D adsorption of the precursors, thus exhibiting complex catalytic behavior.<sup>[2]</sup>

In the present work we investigated the catalytic behavior of well-defined low-index surfaces of single crystal silver substrates representing a model catalyst for the bimodal homo-coupling reaction of the simple indacene-tetrone precursor. Dehydrogenation of the precursor occurs upon adsorption, representing a first intermediate state. Covalent coupling was obtained after thermal activation and its chemical signature was measured by vibrational spectroscopy using HREELS.<sup>[3]</sup> We found that on Ag(100) the temperature can achieve selectivity in the reaction pathway leading to distinct products. Most interestingly, the crystallographic symmetry of the supporting surface is very effective in controlling its catalytic strength and/or the reaction product type.<sup>[4]</sup> In particular, the (111)-oriented surface appeared to be the most reactive as compared to (100) and (110) surfaces, in opposition to its higher work function and its expected lower reactivity.

## References:

- [1] - L. Giovanelli, et al. "Combined Photoemission Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy Study of the Sequential Dehydrogenation of Hexahydroxytriphenylene on Ag(111).", *J. Phys. Chem. C* **118**(27), 14899-14904 (2014).
- [2] - S. Clair, M. Abel, & L. Porte, "Growth of boronic acid based two-dimensional covalent networks on a metal surface under ultrahigh vacuum.", *Chem. Comm.* **50**(68), 9627-9635 (2014).
- [3] - N. Kalashnyk, et al. "On-surface synthesis of aligned functional nanoribbons monitored by scanning tunnelling microscopy and vibrational spectroscopy.", *Nature Communications* **8**, 14735 (2017).
- [4] - N. Kalashnyk et al. "Symmetry-driven catalytic selectivity of silver surfaces in homo-coupling reactions.", *in prep.* (2017).



# Nanolithographie par sonde locale catalytique : une approche bottom-up pour le greffage covalent de molécules organiques sur surface

Olivier Chuzel

Aix Marseille Université, CNRS, ICR (UMR 7273), Marseille, France  
[olivier.chuzel@univ-amu.fr](mailto:olivier.chuzel@univ-amu.fr)

La conception de nouveaux objets à propriétés définies, ou “sur mesure” avec une perspective de développement à l'échelle technologique, est un important champ d'innovation. Notamment, les techniques de fonctionnalisation, pour atteindre de nouveaux matériaux à l'échelle nanométrique, se doivent de présenter des robustesses, des efficacités et/ou des durabilités accrues. De plus, les matériaux à propriétés multiples, ou avec une capacité de subir des transformations, ou à être recyclés, sont aussi très recherchés. La nano-fonctionnalisation de surfaces reste une des meilleures voies pour atteindre ce type de matériaux et la voie dite « bottom-up » sera très certainement le standard de demain dans les domaines de la nanoélectronique, des capteurs, mais aussi de l'énergie pour accroître les possibilités existantes.

Dans ce contexte, nous avons imaginé que la synthèse organique et la catalyse homogène combinées à la microscopie en champ proche pouvaient être un outil de choix pour créer sélectivement et contrôler spatialement des nano-objets sur des surfaces. Dans notre approche, nous avons démontré qu'une pointe d'un microscope à force atomique supportant un catalyseur métallique bien défini, serait un outil de choix pour réaliser des réactions chimiques localisées (via une catalyse homogène supportée) sur une surface, notamment en termes de reproductibilité et de fonctionnalisation en conditions douces.

## Références :

- [1] - D.A. Valyaev et al. "Grafting a homogeneous transition metal catalyst onto a silicon AFM probe: a promising strategy for chemically constructive nanolithography.", *Chem Sci* **4**, 2815-2821 (2013).
- [2] - V. Mesquita et al. "Catalytic Scanning Probe Nanolithography (cSPL): Control of the AFM Parameters in Order to Achieve Sub-100-nm Spatially Resolved Epoxidation of Alkenes Grafted onto a Surface." *Langmuir* **32**, 4034-4042 (2016).



**Session 4**  
Modérateur : Laurent Nony

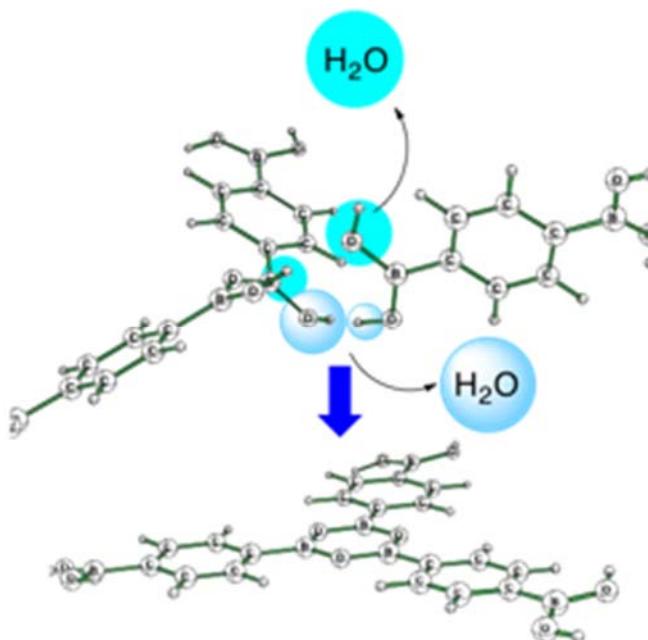


# Étude ab initio de la polymérisation bidimensionnelle de molécules sur une surface métallique: exemple de l'acide benzoïque diboronique (BDBA)

Stéphane Humbel

Aix-Marseille Université, CNRS, iSm2 (UMR 7313), Marseille, France  
[stephane.humbel@univ-amu.fr](mailto:stephane.humbel@univ-amu.fr)

En parallèle des travaux expérimentaux menés par l'équipe « Nanostructuration » de l'IM2NP, à propos de dépôts de molécules sur surface d'Ag, nous avons effectué une étude théorique par des méthodes de la chimie quantique pour déterminer la structure géométrique des auto-assemblages moléculaires et analyser les interactions intermoléculaires et molécules–surface mises en jeu dans ces auto-assemblages. Un modèle simple de prise en compte de l'entropie pour ces molécules adsorbées nous a permis de discuter de la polymérisation, et en particulier de faire apparaître une taille minimum pour les oligomères (notion de germes).



## Référence:

M. Sassi, V. Oison, J.M. Debierre, S. Humbel, "Modelling the two-dimensional polymerization of 1,4-benzene diboronic acid (BDBA) on Ag surface", *ChemPhysChem* **10**, 2480-2485 (2009).



# Self-assembled monolayer as a smart strategy to arrange electro- and photo-active organic molecules at surfaces

Lionel Patrone

Aix-Marseille Univ., CNRS, ISEN-Toulon, IM2NP (UMR 7334), Toulon, France  
[lionel.patrone@im2np.fr](mailto:lionel.patrone@im2np.fr)

Molecular self-assembly<sup>[1,2]</sup> is one of the most promising strategy for giving surface specific properties with a nanoscale control. An important field of application of self-assembled monolayers (SAMs)<sup>[2]</sup> is the so-called “molecular electronics” within which self-assembly is a very powerful way to obtain the organization at large surface scale of molecules showing particular electro-optical properties (Figure 1a).

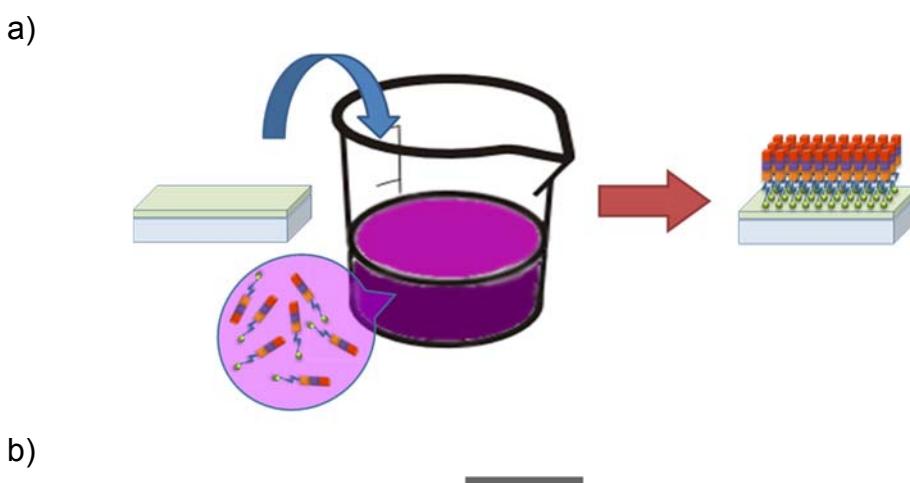


Figure 1: a) Principle of self-assembled monolayer preparation; b) Structure of push-pull chromophores

After the principle of SAM preparation, the motivation of developing SAMs of small organic molecules will be illustrated by some examples of controlling the molecular structuration on silicon surfaces.<sup>[3, 4]</sup> How organization at the molecular scale acts on electro-optical properties of molecular chromophores will then be discussed through two examples: a structure-electrical properties relationship probed by STM<sup>[5]</sup> and the SAM of a novel push-pull thiophene-based chromophore<sup>[6]</sup> (Figure 1b).

## References:

- [1] - G.M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science* **295**, 2418 (2002).
- [2] - A. Ulman, *An introduction to ultrathin organic films* (Academic Press: Boston, 1991)
- [3] - S. Desbief *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 2870 (2011); S. Desbief *et al.*, *RSC Adv.* **2**, 3014 (2012); L. Patrone, V. Gadenne, S. Desbief, *Langmuir* **26** (22), 17111–17118 (2010)
- [4] - V. Gadenne, L. Porte, L. Patrone, *RSC Adv.* **4** (110), 64506 (2014)
- [5] - X. Lefèvre *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **119**(10), 5703 (2015)
- [6] - V. Malytskyi, J.-J. Simon, L. Patrone, J.-M. Raimundo, *RSC Adv.* **5**, 26308 (2015)



# Contribution of energy loss spectroscopy at the study of metal/organic interfaces

Eric Salomon, Thierry Angot

*Aix Marseille Université, CNRS, PIIM (UMR 7345), Marseille, France*  
[eric.salomon@univ-amu.fr](mailto:eric.salomon@univ-amu.fr)

High-resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS) consists in probing a surface with a low-energy (few eV) electron beam and analyzing energy losses of the scattered electrons. This result in a vibrational spectrum, and the assignment of the vibrational modes allows the chemical bonding between surface and adsorbate, the charge transfer mechanisms, and eventually the molecular orientation and ordering to be identified.<sup>[1]</sup>

The main objective of this talk is to show how HREELS can contribute in understanding molecule – substrate interactions. With such aim several systems will be reviewed. First, we will discuss the adsorption of phtalocyanine on Ag surfaces and demonstrates how it is possible to emphasize the molecular orientation and the existence of different charge transfer mechanisms at the interfaces. HREELS data will be completed and correlated to other spectroscopies and microscopies to show its high and skillful sensitivity to organic/metal interaction.<sup>[2]</sup> We will then demonstrate that HREELS can be used to track surface reactions, for instance by studying the evolution of the loss spectrum as function of the annealing temperature.<sup>[3]</sup>

## **References:**

- [1] – H. Ibach & D.L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations* (Academic Press, 1982).
- [2] – E. Salomon, D. Beato-Medina, A. Verdini, A. Cossaro, D. Cvetko, G. Kladnik, L. Floreano and T. Angot, *J. Phys. Chem. C* **119**, 23422 (2015)
- [3] – N. Kalashnyk, K. Mouhat, J. Oh, J. Jung, Y. Xie, E. Salomon, T. Angot, F. Dumur, D. Gigmes, S. Clair, *Nature Commun.* **8**, 14735 (2017)



# Chimie de coordination des quinones: de la solution à la surface ?

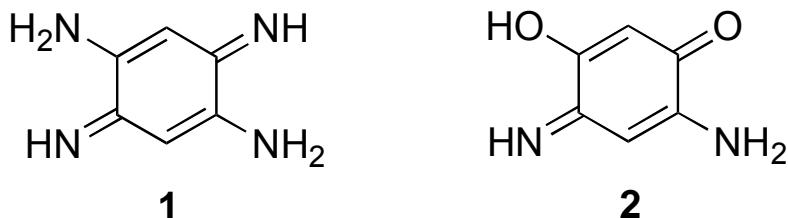
H. Audi,<sup>1</sup> Z. Chen,<sup>1</sup> L. Lavaud,<sup>1</sup> G. Canard,<sup>1</sup> D. Jacquemin<sup>2</sup> and O. Siri<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Aix-Marseille Université, CNRS, CINaM (UMR 7325), Marseille, France.

<sup>2</sup>CEISAM UMR CNRS 6230, Université de Nantes, Nantes, France  
and Institut Universitaire de France, Paris, France.

[olivier.siri@univ-amu.fr](mailto:olivier.siri@univ-amu.fr)

The rich chemistry of molecules exhibiting a quinoid structure has attracted the interest of a large scientific community for decades owing to their implications in a wide range of science including in nanoscience. A critical element in designing and fabricating new conductive materials is the control of the pi-distribution and the nature of the heteroatoms. 2,5-Diamino-1,4-benzoquinonedimine **1** is a very long known molecule (1887)<sup>[1]</sup> that has been poorly investigated owing to its low solubility and its instability in solution. We decided to revisit the chemistry of **1** in order to elaborate new materials based on coordination chemistry.<sup>[2]</sup>



The different approaches and the key role of **1** as ligand will be described and discussed in the presentation. In addition, the related molecule **2** will be also reported in order to highlight the crucial influence of the heteroatoms in the construction of large molecular architectures in solution and on surface.<sup>[3]</sup>

## References:

- [1] - R. Nietzki, E. Hagenbach, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **20**, 328 (1887).
- [2] - H. Audi, Z. Chen, A. Charaf-Eddin, A. D'Aléo, G. Canard, D. Jacquemin, O. Siri, *Chem. Commun.* **50**, 15140 (2014).
- [3] - a) O. Siri, P. Braunstein, *Chem. Commun.* **208** (2002); b) Y. Fang, P. Nguyen, O. Ivasenko, M. Paola Aviles, E. Kebede, M. S. Askari, X. Ottenwaelder, U. Ziener, O. Siri, L. A. Cuccia, *Chem. Commun.* **47**, 11255 (2011). c) M. Koudia, E. Nardi, O. Siri, M. Abel, *Nano Research* **10**, 933–940 (2017).



# Covalent coordination polymers in two dimensions

E. Nardi<sup>1</sup>, M. Koudia<sup>1</sup>, O. Siri<sup>2</sup> and M. Abel<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Aix-Marseille Université, CNRS, IM2NP (UMR 7334), Marseille, France

<sup>2</sup> Aix-Marseille Université, CNRS, CINaM (UMR 7325), Marseille, France

[mathieu.abel@im2np.fr](mailto:mathieu.abel@im2np.fr)

On-surface synthesis under ultra-high vacuum is one of the most fascinating strategy to control matter at the atomic level, with important implications for the design of new 2D materials with remarkable electronic, magnetic or catalytic properties. As far as covalent bonds are concern, this strategy has not yet produced 1D or 2D extended materials due to the irreversible nature of the covalent bond. Our objective is to synthesize covalent single layer of coordination polymers by on-surface polymerization reactions. These polymers are very stable thanks to the robustness of the covalent bonds involved. The polymerization of confined molecules on a surface is a new process, appeared in 2007. The advantage of this technique is to preserve the functionality of the molecule in the self-assembly. Through this approach, we obtained different 2D polymers (since 2008) whose physical properties may be similar to those of graphene.<sup>[1-3]</sup> However due to the non-reversible character of the covalent growth process self-healing is prevented leading to the formation polymers limited in size (few tens of nanometers). Very recently, we have developed a unique process that allows the fabrication of defect-free covalent 2D polymers extended over micrometer scale. Here we show that such extended materials can result from a controlled co-deposition process of suitably set parameters. In particular, co-deposition of quinonoid zwitterion molecules with iron atoms on a Ag(111) surface form covalent metal ligand coordination network of unprecedented micrometer sizes. This work opens up the field of on-surface chemistry for the construction of large covalent metal organic coordination networks materials in a single layer regime.<sup>[4]</sup>

## References:

- [1] - N. Zwaneveld, et al., "Organized formation of 2D extended covalent organic frameworks at surfaces.", *J. Am. Chem. Soc.* **130**(21), 6678 (2008).
- [2] - M. Koudia and M. Abel, "Step-by-step on-surface synthesis: from manganese phthalocyanines to their polymeric form.", *Chemical Communications* **50**(62), 8565-8567 (2014).
- [3] – E. Nardi, L. Chen, S. Clair, M. Koudia, L. Giovanelli, X.L. Feng, K. Mullen & M. Abel, "On-Surface Reaction between Tetracarbonitrile-Functionalized Molecules and Copper Atoms.", *J Phys Chem C* **118**, 27549-27553 (2014).
- [4] - M. Koudia, E. Nardi, O. Siri and M. Abel, "On Surface Synthesis of coordination covalent polymers on micrometer scale" *Nanoresearch* **10**, 933-940 (2017)

