* 1. **Strutture monometalliche**

Dopo aver ottenuto gli spettri XPS presso la linea di luce aLOISA dovevamo comprendere la fisica del sistema, e quindi capire come fittare ogni spettro.

Basandoci sul lavoro di Yang Li [25], il miglior fit degli spettri del livello di core 1s dell’azoto è stato ottenuto utilizzando come funzione di fit la somma di due voigt e di un profilo gaussiano. Le prime sono state utilizzate per la descrizione del contributo dell’azoto pirrolico e piridinico[[1]](#footnote-1), la gaussiana è stata introdotta per la descrizione del contributo inlastico.

Le due voigt presentano la stessa forma di riga perché abbiamo supposto, in prima approssimazione, che il diverso ambiente chimico della componente pirrolica e piridinica non andasse a influenzare il tempo di vita medio e l’allargamento gaussiano.

Introducendo una seconda approssimazione considerando la stechiometria della molecola PyP, abbiamo imposto che le voigt avessero la stessa ampiezza.

Prendiamo in considerazione i sistemi a temperatura ambiente e concentriamoci sul sistema CoTPyP/Gr/Ir(111) (fig. 3.1). In questo caso l’azoto pirrolico risulta essere centrato a 398.6 eV e l’azoto piridinico a 398.9 eV, mentre il contributo inelastico a 399.6 eV.

Il valore della lorentziana ottenuta dal fit è eV. Per ridurre i gradi di libertà nel sistema FeTPyP/Gr/Ir(111) tale parametro è rimasto inalterato.

Per quest’ultimo sistema (fig. 3.2) il contributo pirrolico è centrato a 398.5 eV, mentre il piridinico a 398.9 eV, e lo shake up a 399.9 eV.

![Immagine che contiene testo, mappa

Descrizione generata automaticamente]()

Figura 3.1 Spettri relativi allo studio dei livelli di core N 1s del sistema CoTPyP/Gr/Ir(111) da temperatura ambiente a 973 K. Colori delle linee: il verde si riferisce all'azoto pirrolico, magenta all’azoto piridinico e il rosso al picco satellite. L'intensità degli spettri a 648 K e 973 K è stata moltiplicata rispettivamente per un fattore pari a 4 e 3 per rendere lo spettro più comprensibile.

Per entrambi i sistemi il fit fatto dopo il primo riscaldamento (473 K per CoTPyP e 548 K per FeTPyP) è analogo all’approccio utilizzato per lo spettro a RT.

Abbiamo tenuto bloccato il parametro lorentziano a quello del caso precedente, mentre la componente gaussiana è lasciata libera in quanto al crescere della temperatura ci si aspetta un riordinamento geometrico del sistema.

Tale riordinamento però non è significativo, la larghezza gaussiana G, passa da eV a eV, nel sistema delle CoTPyP/Gr/Ir(111) durante la transizione a 473 K, mentre nel sistema FeTPyP/Gr/Ir(111) a 548 K si è passati da eV a eV.

Per i fit a temperature maggiori sono stati bloccati i parametri della forma di riga e posizione relativa dei picchi delle varie componenti spettroscopiche, mentre la posizione assoluta dell’intera forma di riga è stata lasciata libera.

Nel caso delle CoTPyP/Gr/Ir(111) a partire dai 548 K è stata aggiunta un’altra funzione di fit gaussiana a 401.5 eV associata ad un tipo di azoto che rimane incastonato nella maglia di grafene, l’azoto grafitico. Sebbene sia una componente adiabatica, abbiamo deciso di fittarlo con un profilo gaussiano a causa del basso rapporto segnale-rumore.

A 973 K è stata aggiunta un ulteriore contributo Voigt a 398.4 eV, associato ad una forte interazione tra alcune specie di azoto con il substrato. Notiamo invece che nelle FeTPyP/Gr/Ir(111) a 973 K la specie di azoto pirrolica è l’unica componente rimanente.

![Immagine che contiene testo, mappa

Descrizione generata automaticamente]()

Figura 3.2 Spettri relativi allo studio dei livelli di core N 1s del sistema FeTPyP/Gr/Ir(111) da temperatura ambiente a 973 K. Colori delle linee: il verde si riferisce all'azoto pirrolico, magenta all’azoto piridilico e rosso al picco satellite. L'intensità degli spettri a 648 K ,698 K e 973 K è stata moltiplicata per un fattore pari a 4 per rendere lo spettro più comprensibile.

Per entrambi i sistemi le intensità delle componenti spettroscopiche fino a 548 K si sono mantenute circa costanti, chiaro segno di stabilità dei due sistemi.

A temperature molto elevate vediamo che tale intensità tende a diminuire segnale di desorbimento delle porfirine dal grafene, mentre la comparsa di altre specie di N indica la degradazione delle molecole dal grafene.

[24] Li, Y., et al. "Coordination and Metalation Bifunctionally of Cu with 5,10,15,20-Tetra(4-pyridyl)porphyrin: Toward a Mixed-Valance Two Dimensional Coordination Network." *Journal of the America Chemical Society* 134 (2012) 6401-6408.

1. Azoto pirrolico e piridinico sono due specie di azoto non equivalenti presenti all’interno delle porfirine. Per entrambe le specie ci sono quattro atomi di azoto all’interno di ogni molecola, i primi si trovano all’interno del macrociclo mentre i secondi nei gruppi piridinici. [↑](#footnote-ref-1)