

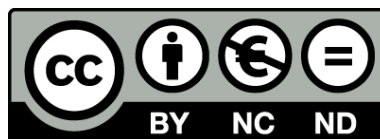


UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Field-effects on single molecular circuitry

Electronic transport from synthetic to biological models

Albert Cortijos i Aragonès



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial – SenseObraDerivada 3.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial – SinObraDerivada 3.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs 3.0. Spain License.**

Field-effects on single molecular circuitry

Albert Cortijos i Aragonès



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Doctorat en Electroquímica. Ciència i Tecnologia

Universitat de Barcelona

Departament de Ciència dels materials i Química-Física
— *Secció de Química-Física* —

Field-effects on single molecular circuitry

Electronic transport from synthetic to biological models

Memòria presentada per **Albert Cortijos i Aragonès** per optar al títol de
Doctor per la Universitat de Barcelona.

Director

Prof. Fausto Sanz Carrasco

Catedràtic del Departament de
Ciència de Materials i Química
Física de la Universitat de
Barcelona

Co-director

Dr. Ismael Díez Pérez

Professor Agregat del Departament
de Ciència de Materials i Química
Física de la Universitat de
Barcelona

Tutora

Dra. Elvira Gómez Valentín

Professora Titular del Departament
de Ciència de Materials i Química
Física de la Universitat de Barcelona

Barcelona, abril del 2017



UNIVERSITAT DE BARCELONA

Field-effects on single molecular circuitry

Electronic transport from synthetic to biological models

Albert Cortijos i Aragonès

A thesis presented for the degree of
Doctor of Philosophy

Departament de Ciència dels materials i Química-Física
— *Secció de Química-Física* —

Universitat de Barcelona
April, 2017

*“The world is full of Kings and Queens
who blind your eyes and steal your dreams,
they’ll tell you black is really white
and the moon is just the sun at night.”*

Black Sabbath, “Heaven and Hell”

*“I hate perfection.
To be perfect is to be unable to improve any further.”*

Captain Kurotsuchi Mayuri, “Bleach”

Agraïments

Suposo que si estàs buscant-te és perquè bé ets un tafaner o perquè creus que has de ser-hi. Sigui quin sigui el teu motiu a mi m'és igual perquè ja està escrit i, ja que has començat, segueix que són quatre línies...

Des del meu punt de vista tenim dos tipus d'agraïments, els protocol·laris i els sincers, per raons obvies no els classificaré, ja que de no ser així el primer tipus me'ls estalviaria... Abans de res agrair al Prof. Fausto Sanz (aka *Fasutini*) i al Dr. Ismael Díez-Pérez (aka *Isma*), per haver-me agafat com a estudiant, tot i la primera impressió que deuriem tenir al veure'm. Han estat uns guies a nivell científic i a nivell personal dins i fora del laboratori, i ha estat un plaer i un honor, i espero que pugui continuar sent-ho així força més temps. I del laboratori de QF, fer constància dels millors de tots: Nadim, Anna, Pepita i Javi (*Mr. Holes*) persones mol diferents a qui agrair un temps absolutament agradable. El Javi el vaig veure poc perquè estava a 2 labs alhora, però vam riure moltíssim i de fet millor haver estat separats per no afectar el rendiment del lab. L'Anna com a companya i bona amiga, que al final es va acabar metal·litzant, la Pepita que com a estudiant va deixar el llistó molt alt, especialment en exemplificar la constància i esforç, i com a persona i amiga encara més alt que ja és prou difícil, així que gracies Pepis!!! I finalment el big-boss el Nadim, thanks for all *MAN* you are a true science-brother and a good friend. *MAN!* Tot i que els següents no són del departament també he de recordar a la Ingrid una excel·lent amiga i col·laboradora amb qui treballar és realment fàcil i agradable; així com al Prof. Eliseo Ruíz tot aquest temps com excel·lent i entregat professor de carrera, de màster i finalment com a col·laborador disposat a ajudar al 100% amb el que fos, sigués o no del seu àmbit, així que moltíssimes gracies Eliseo.

Ja que estic repartint agraïments pel departament de Química-Física (em nego a usar el nou nom a la meua tesis doctoral), també he d'agrair a l'Elisa tots els anys fent d'excel·lent tutora i consellera dins i fora del període d'estudiant de carrera i també que m'acollís al seu laboratori un estiu i m'ensenyés la vida real d'un laboratori d'investigació, allà vaig coincidir amb el Marc, la Meri i l'Albert Serrà, amic i company de final de carrera, màster i doctorat, assistent excel·lent en tràmits i ideal persona amb qui parlar de política, ciència i molt més. Finalment però no menys important, recordar també al Joan... amb el que es podia parlar (*llargament*) de tot. I evidentment falta l'Elvira, la meua segona tutora (de PhD) i aprenent d'informàtica que m'ha orientat i m'ha posat a ratlla durant el doctorat, moltes gràcies per la preocupació desinteressada durant tot aquest temps. Per acabar amb el departament no oblidar-me del Fran per totes les *frikades* d'aquests quatre anys

i del Ramon (un autèntic fan d'Star Wars com *the Force* mana) i la Lydia per tot el suport tècnic d'aquest temps. I finalment agrair també, molt especialment a la Cris, amb qui dinar, veure *anime*, escoltar *metal* i quedar de tant en tan després de treballar, m'oferia un ambient del que estic més acostumat fora del lab, així que *Arigatou gozaimasu*.

I ja fora de la UB, trobem a ... si, aquests/es també els hi agraeixo la seva presència perquè son un recurs fàcil per animar una conversa sigui on sigui (ho he provat a infinitats de llocs i sempre et guanyes un bon moment), però em referia a l'IBEC lector depravat. Allà trobem a tot el bio-exèrcit del grup comandat pel Pau i la Marina (i des de Farmàcia per la Mireia), a qui agraeixo la seva opinió i cops de mà als *group meetings* quan s'han necessitat i finalment també recordar a Montse, Marta i Berta (ordenades per antiguitat) amb qui fer un cafè sempre anava be i poder compartir el patiment dels experiments o parlar de qualsevol altra cosa, on normalment jo discrepava... així que gracies noies. I no oblidar els qui han passat com el Juanma, la Lorena i l'Andrés. Aquí també incloc tots els que vaig conèixer a Davis especialment la Yuanhui Li, en Billie i el Josh un brillantíssim científic i una gran persona del que pots aprendre moltíssim, i de nou citar el Juanma, que als USA va ser quan el vaig descobrir com amic, especialment després d'ocupar-li el pis un mes. També voldria fer una menció especial als meus amics del Pavelló Rosa que se que al final em trobaran a faltar tan com jo a ells.

Finalment agrair a la meva família el seu recolzament i preocupació incondicional des de sempre i l'exemple a seguir que són cada un d'ells i també a tots els amics amb qui he pogut compartir magnífics moments que no els citaré perquè *sou* masses i se que no es llegiran aquest text (m'estan esperant al *bb+*) però saben de sobren que estan inclosos, tot i així per drets adquirits per antiguitat vull destacar els següents: Rodellas (amic incondicional i insuperable en absolutament tots els sentits), Guillem (perquè després de 20 anys de gran amistat -i política comuna- això ningú ho para), Vivas (amb qui sempre puc confiar, demanar una opinió del que sigui i fer ciència aplicada no convencional... i un bon *Sagalés*), Lалу (el gran amic psicòleg que tothom ha de tenir, que sempre et dona consells que t'anima i estarà sempre disposat a quedar, animar qualsevol situació i cantar -això últim només ell-), Fernàndez (o Ferjan, amb qui sempre em barallo però sempre està quan i com toca) i Cassa (que el veig poc però te un frikisme digne d'estudi però és un mol bon amic) i molts d'altres que no us descriure perquè m'estic allargant com la Mar, Alex, Akira, Valls, Edenia, Judith, Luzma o Mònica...

Index

Preface	i
Objectives	i
Structure	ii
Preliminary concepts	v
1 Introduction	1
1.1 The discipline: <i>Molecular electronics</i>	2
1.1.1 A story of circuits and molecules...	3
1.1.2 Electron Transport in Nanoscale Junctions	7
1.1.2.1 The Simmons Model	12
1.1.2.2 Transport Mechanisms in Molecular Junctions	14
1.1.3 <i>Beyond than Moore</i> : Molecules as electronic components	19
1.1.4 Techniques for the molecular conductance measurements	22
1.1.4.1 Molecular Electronics on Monolayers	23
1.1.4.2 Break-Junction Techniques	25
1.2 The tool: <i>Scanning Tunneling Microscope</i>	31
1.2.1 The Microscope	31
1.2.2 Working principles	32
1.3 The concept: <i>External fields and molecules</i>	35
1.3.1 Spintronics: When electronics and spins meet	36
1.3.1.1 Spin-valves	39
1.3.1.2 Tunneling Magnetoresistance	41
1.3.1.3 Magnetic fields and molecules: Molecular Spintronics	43
1.3.1.4 Spintronic surface effects: SOC and Rashba splitting	47
1.3.2 Electric fields and molecules	50
I MAGNETIC FIELDS AND ELECTRON TRANSPORT	55
2 Fundamental study: Metal complexes	57
2.1 Molecules as Spin-filters	59
2.1.1 The experimental research	60
2.1.2 Objectives and Summary of the experimental work	63
2.1.2.1 Publication	65
2.1.3 Findings and Discussion	93

2.2	The role of the Spinterface	96
2.2.1	The experimental research	98
2.2.2	Objectives and Summary of the experimental work	101
2.2.2.1	Publication	103
2.2.3	Findings and Discussion	127
2.3	Conclusions of the Chapter	131
3	Mimicking natural structures: Metalloporphyrins	135
3.1	Metalloporphyrins as molecular circuitry platforms	137
3.1.1	The experimental research	139
3.1.2	Objectives and Summary of the experimental work	142
3.1.2.1	Publication	143
3.1.3	Findings and Discussion	162
3.2	Spin-dependent transport in Metalloporphyrins	165
3.2.1	The experimental research	167
3.2.2	Objectives and Summary of the experimental work	169
3.2.2.1	Publication	171
3.2.3	Findings and Discussion	209
3.3	Conclusions of the Chapter	213
4	Chiral inspired biological systems: Peptides	217
4.1	Precedents of peptide charge-transport	221
4.2	The experimental research	222
4.3	Objectives and Summary of the experimental work	224
4.3.1	Publication	225
4.4	Findings and Discussion	239
4.5	Conclusions of the Chapter	241
II	ELECTRIC FIELDS IN SINGLE-MOLECULE	245
5	Effects of the Electric Fields: <i>Tunning the Reaction</i>	247
5.1	The experimental research	251
5.2	Objectives and Summary of the experimental work	253
5.2.1	Publication	255
5.3	Findings and Discussion	267
5.4	Conclusions of the Chapter	269
III	SUMMARY AND OUTLOOK	271
6	Conclusions of the Thesis	273
7	Future Perspectives	277

IV	APPENDICES	279
A	Resum en català	281
B	Symbols and Acronyms	321
C	Additional technical details	325
C.1	Approaches, Data capture and processing	325
C.2	Details of the Single-Molecule experiments	328
C.2.1	STM Tip electrodes procedure	328
C.2.1.1	Polarization of the Ni tips	328
C.2.2	Substrate electrodes procedures	330
C.2.3	Molecular attachment	332
C.3	LT-STM	335
D	Publications	337
	REFERENCES	339