

Nell'approssimazione di Koopman, si assume che gli stati degli N-1 elettroni rimasti nell'atomo siano esattamente uguali a come erano prima del processo di fotoemissione (**frozen orbital** o **frozen core**)

In queste condizioni, la probabilità

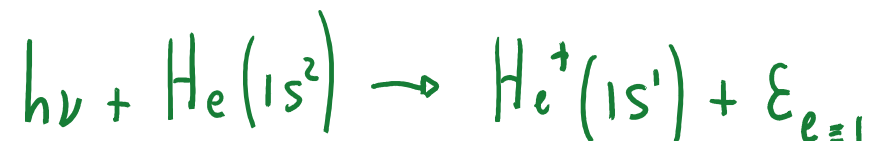
$$\left| \hat{\mathcal{E}} \cdot \langle \epsilon_e | \vec{r}_j | \phi_j(\vec{r}_j, \sigma_j) \rangle \langle \Psi_B^{(N-1)} | \Psi_R^{(N-1)} \rangle \right|^2$$

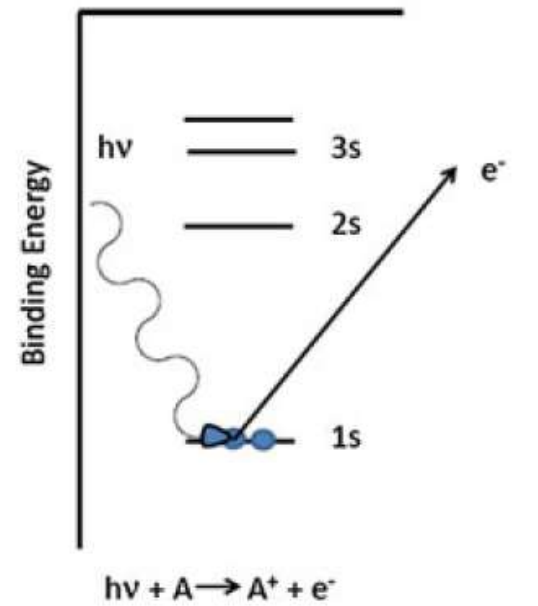
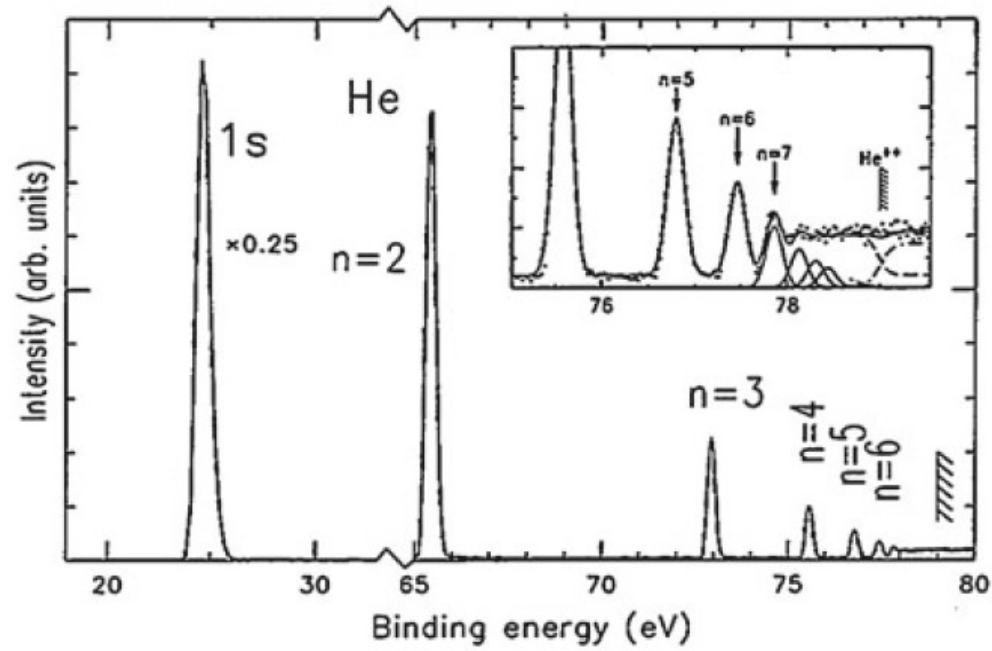
è diversa da zero solo se

$$\Psi_B^{(N-1)} = \Psi_R^{(N-1)}$$

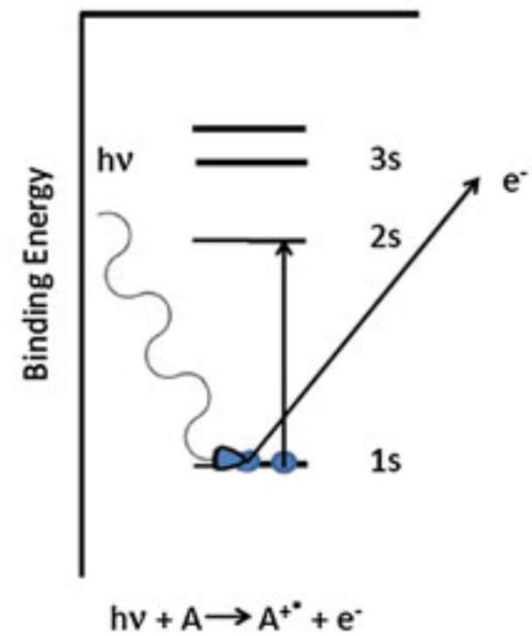
(ogni altra configurazione Ψ_R sarebbe \perp a Ψ_B)

Nel caso He solo:





Satellite Process



Se non applico la approssimazione *frozen core* e ricalcolo gli stati dopo che il processo di emissione è avvenuto, trovo altri possibili stati finali con probabilità non nulla.

$$h\nu + \text{He}(1s^2) \rightarrow \text{He}^+(1s^1) + \varepsilon_{\ell=1}$$

$$h\nu + \text{He}(1s^2) \rightarrow \text{He}^+(2s^1) + \varepsilon_{\ell=1}, \text{He}^+(3s^1) + \varepsilon_{\ell=1}, \text{He}^+(4s^1) + \varepsilon_{\ell=1}, \dots \text{He}^{++} + \varepsilon_{\ell} + \varepsilon_{\ell'}$$

$$h\nu + \text{He}(1s^2) \rightarrow \text{He}^+(2p^1) + \varepsilon_{\ell=0}, \text{He}^+(3p^1) + \varepsilon_{\ell=0}, \text{He}^+(4p^1) + \varepsilon_{\ell=0}, \dots \text{He}^{++} + \varepsilon_{\ell} + \varepsilon_{\ell'}$$

!!
SATELLITI

SHAKE-UP

fotobemmeno + eccitazione in stato legato

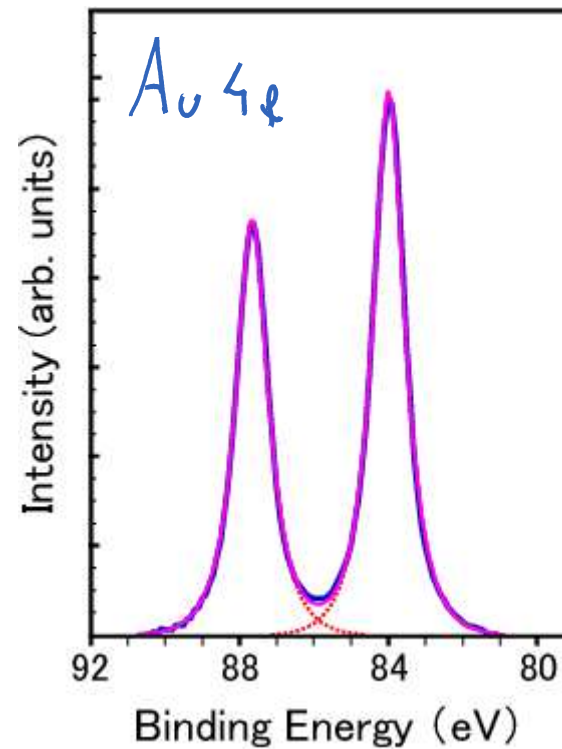
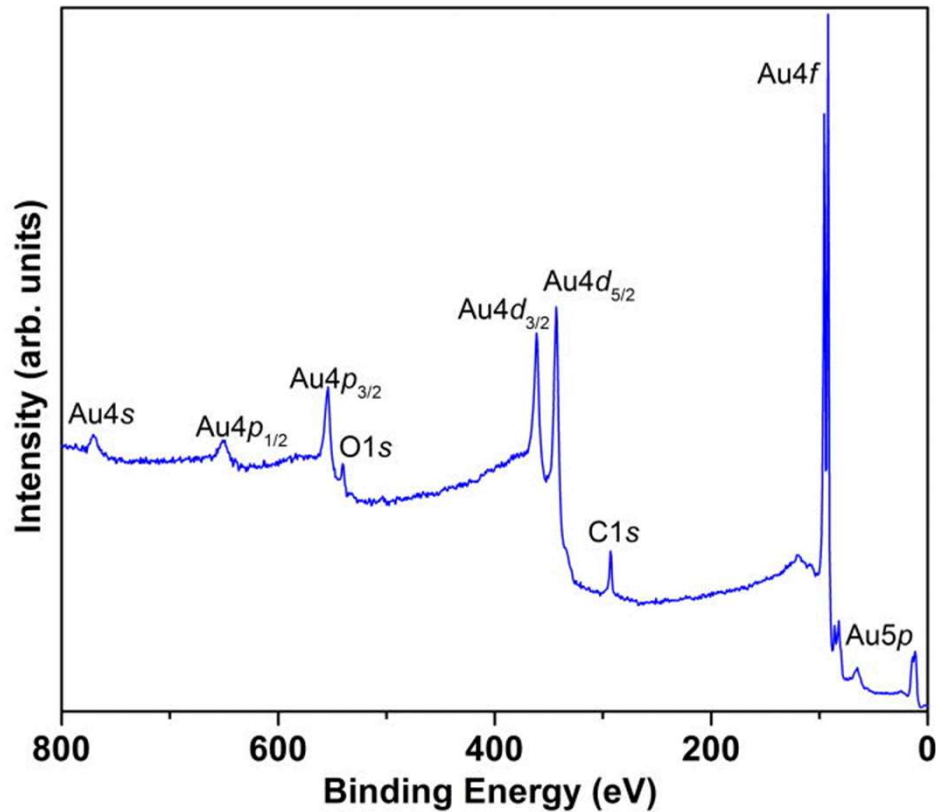
SHAKE-OFF

fotobemmeno + eccitazione in continuo

(DOPPIA IONIZZAZIONE)

Lo splitting spin-orbita

Gli elettroni fotoemessi da livelli $l \neq 0$ si dispongono in un doppietto di energie di legame diverse. Lo shift in energia dipende dall'elemento osservato mentre il rapporto tra le due componenti dipende dal livello cioè da l



E' un effetto di stato finale. Inizialmente infatti ho una shell chiusa, con spin e momento angolare nulli. La loro energia non dipende dallo spin.

(L'interazione spin-orbita va come $\vec{l} \cdot \vec{s}$)

L'elettrone che viene fotoemesso lascia l'altro elettrone dell'orbitale spaiato. L'energia dello stato finale dipende da come lo spin (1/2) di questo elettrone si accoppia con il momento angolare dell'orbitale stesso.

$$l \pm \frac{1}{2} \begin{cases} j = l + \frac{1}{2} \\ j = l - \frac{1}{2} \end{cases} \quad \text{con molteplicit\`a} \\ 2j + 1$$

Ho 2 stati finali!

Au 4f

$l=3$

$$j = 3 + \frac{1}{2} = \frac{7}{2}$$

$$j = 3 - \frac{1}{2} = \frac{5}{2}$$

multiplicità

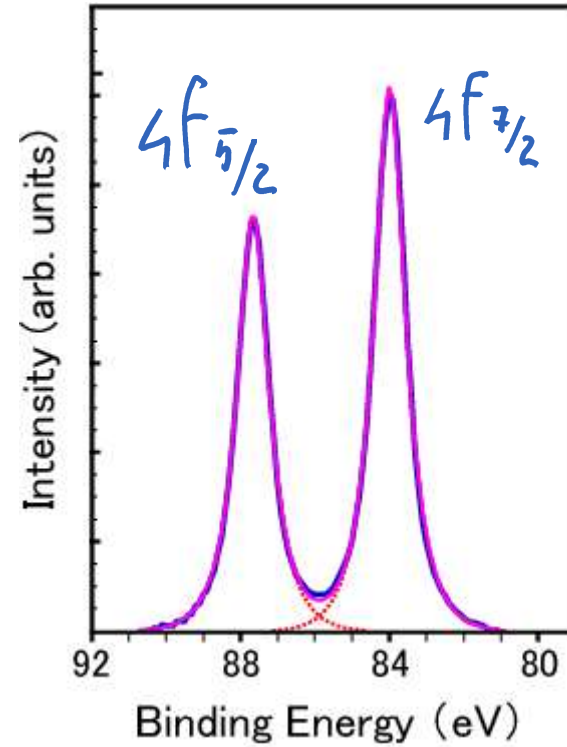
8

6



Branching ratio

4/3

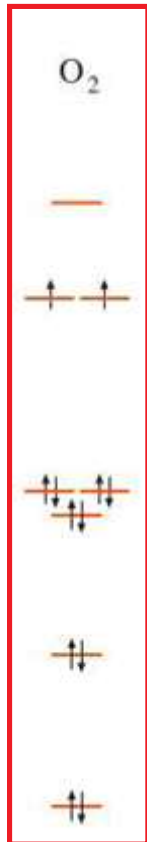


Perché E_b minore per $4f_{7/2}$?

Splitting di multipletto

O₂ è una molecola paramagnetica

I due elettroni più esterni occupano i livelli $\pi_g^* 2p_x$ e $\pi_g^* 2p_y$



Per la prima regola di Hund si mettono 1 1

Si dice che gli spin sono allineati....in realtà sappiamo che sono in uno stato di tripletto. Possono cioè essere in uno dei seguenti stati:

$$| \uparrow \uparrow \rangle | \uparrow \uparrow \rangle, | \downarrow \downarrow \rangle | \downarrow \downarrow \rangle, \frac{1}{\sqrt{2}} (| \uparrow \uparrow \rangle | \downarrow \downarrow \rangle + | \downarrow \downarrow \rangle | \uparrow \uparrow \rangle)$$

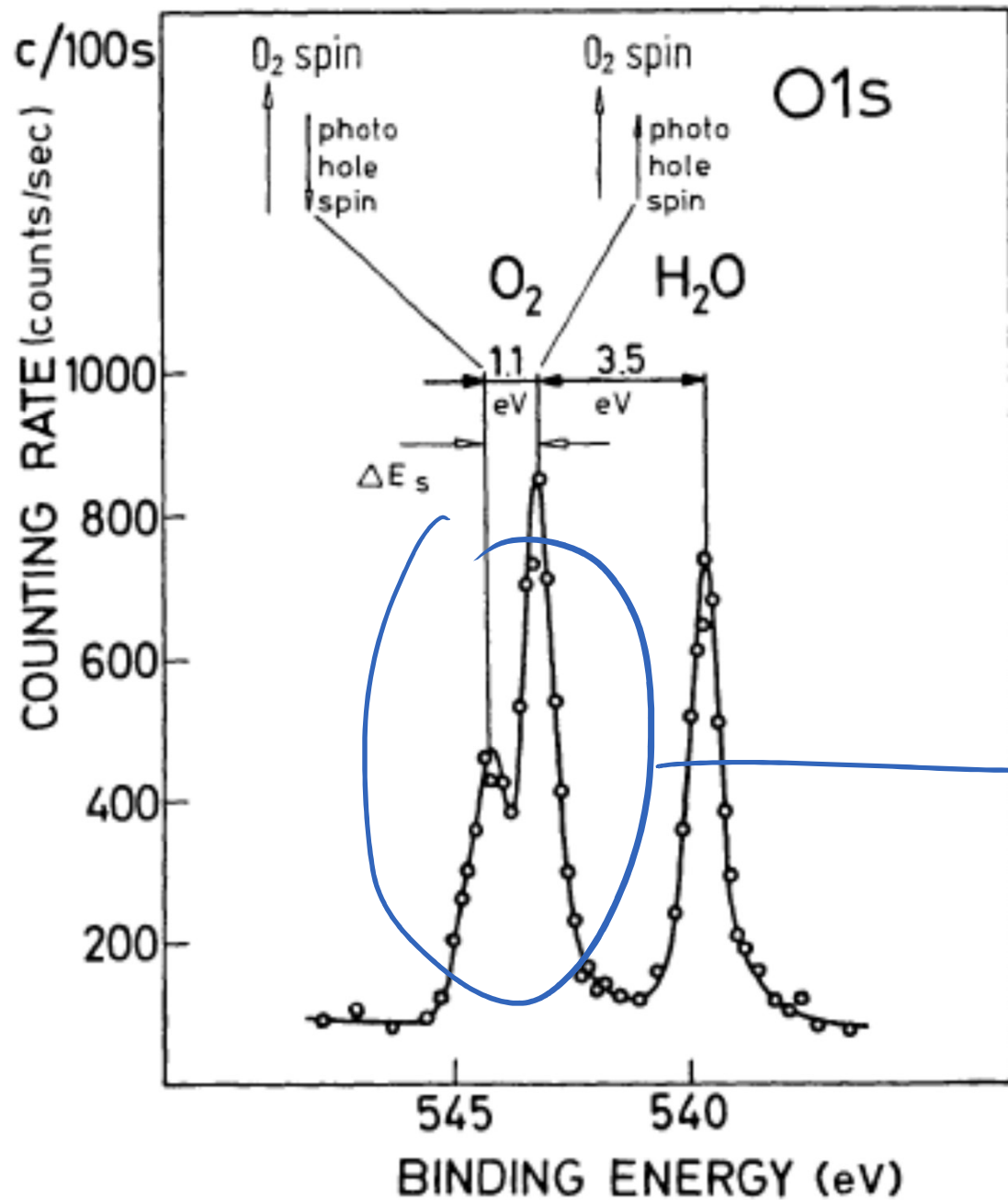
In campo magnetico gli spin si allineano con il campo.

O₂ è una molecola paramagnetica



N₂ non lo è....



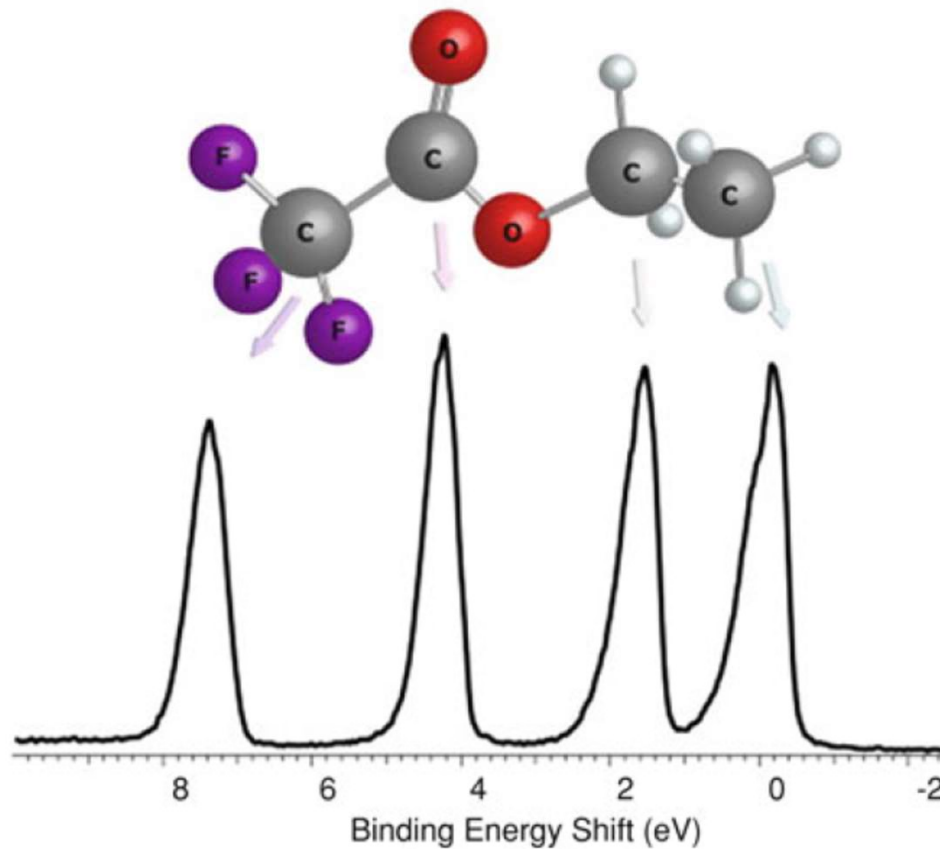


Ho due diversi possibili stati finali, a seconda di come avviene l'accoppiamento tra lo spin dell'elettrone rimasto spaiato e lo spin del doppietto nell'orbitale π

quindi $S < \begin{cases} \frac{1}{2} & 2 \text{ stati} \\ \frac{3}{2} & 4 \text{ stati} \end{cases}$

Intensità relativa 1:2

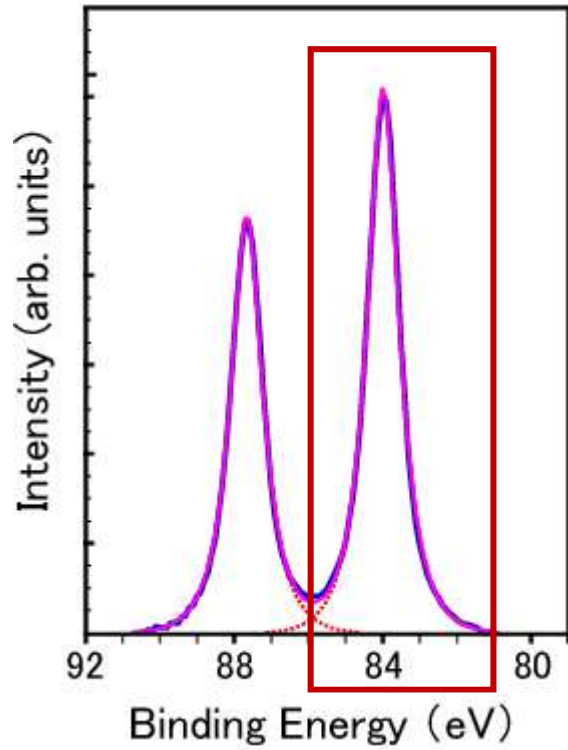
Chemical shift



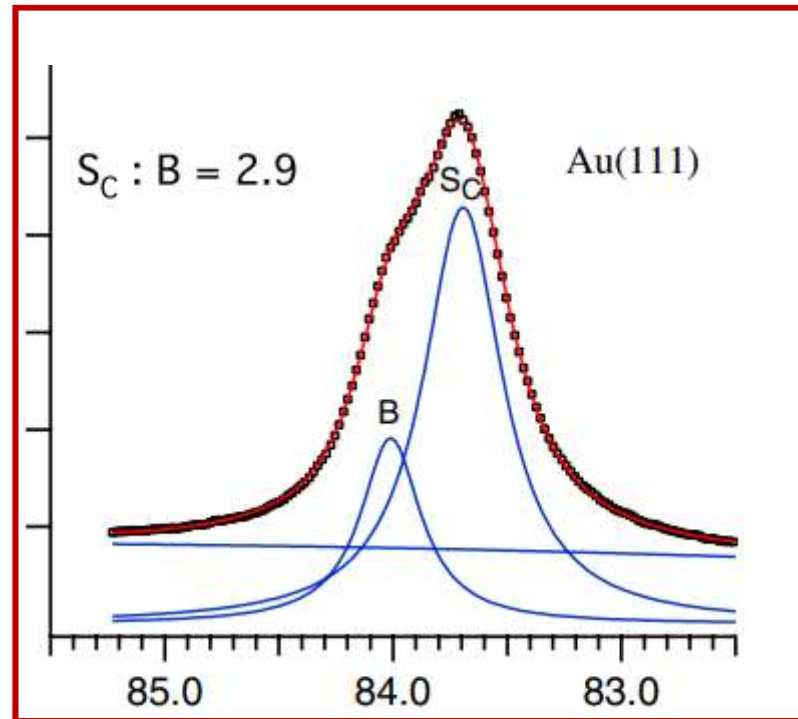
ethyltrifluoroacetate

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.

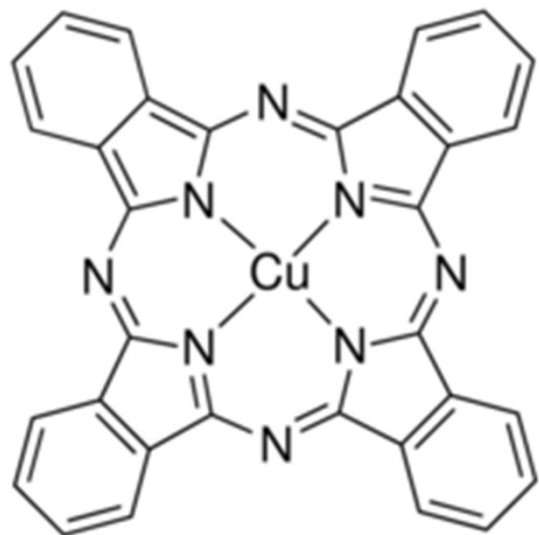
Chemical shift: surface core level shift



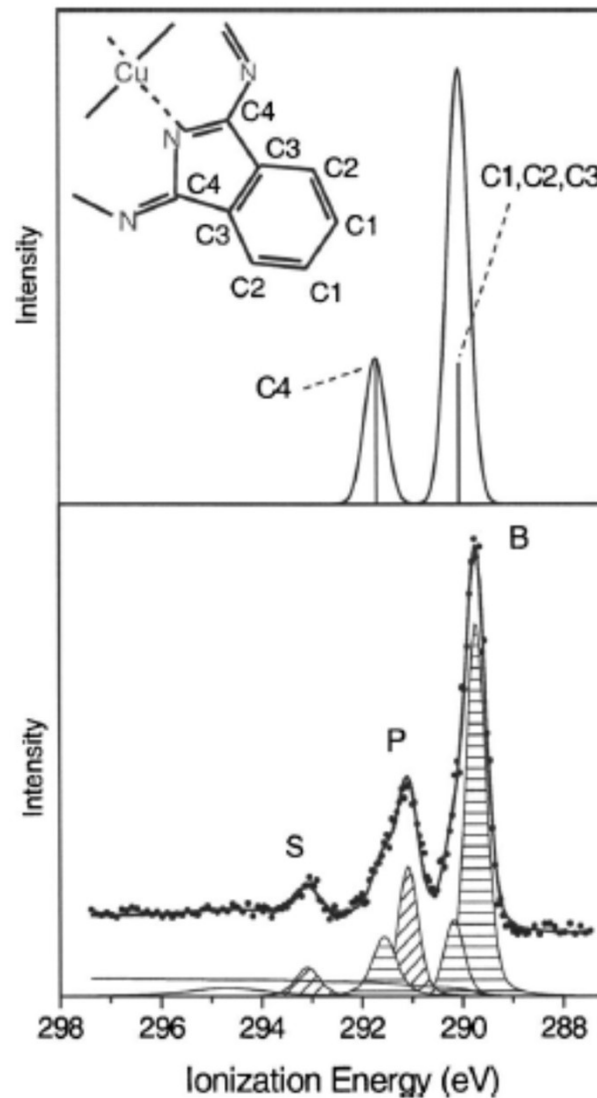
$Au(111)$, $Au \ 4f_{7/2}$

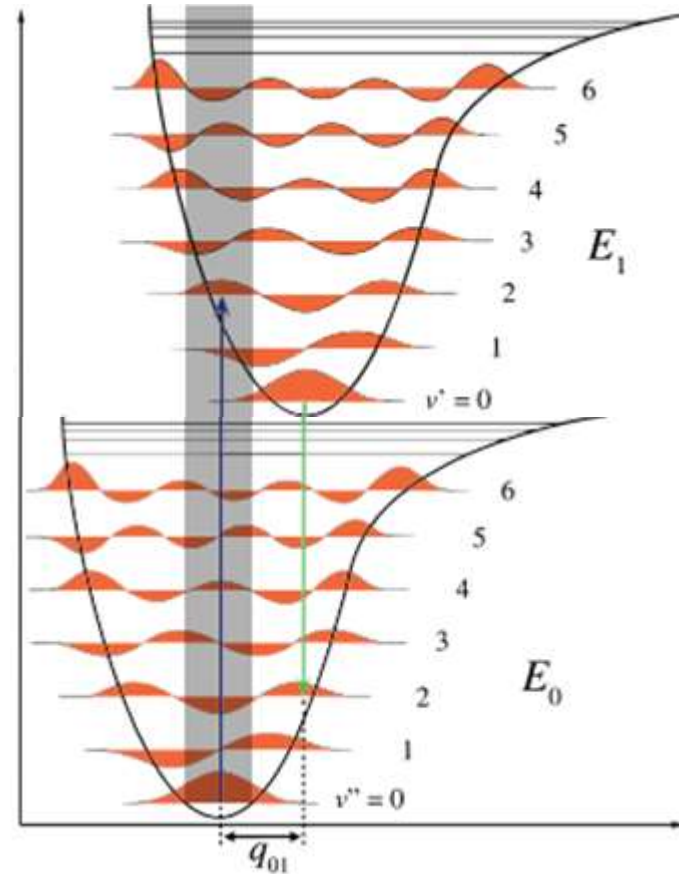
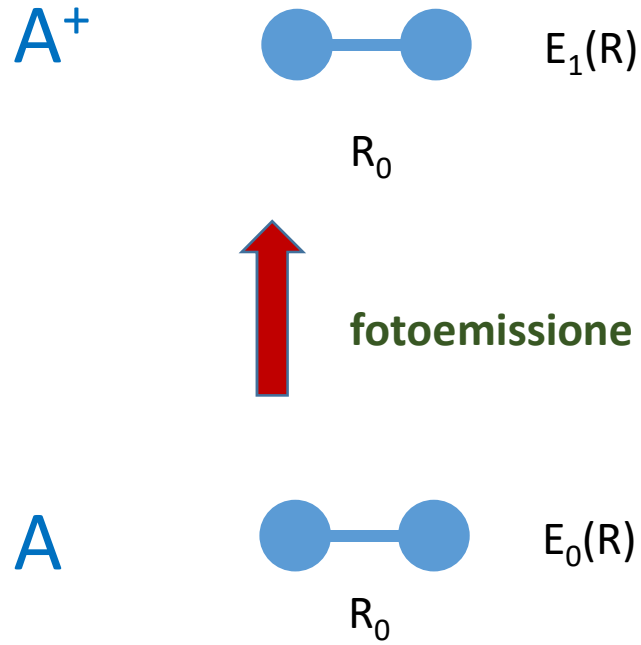


Shake-up nelle molecole

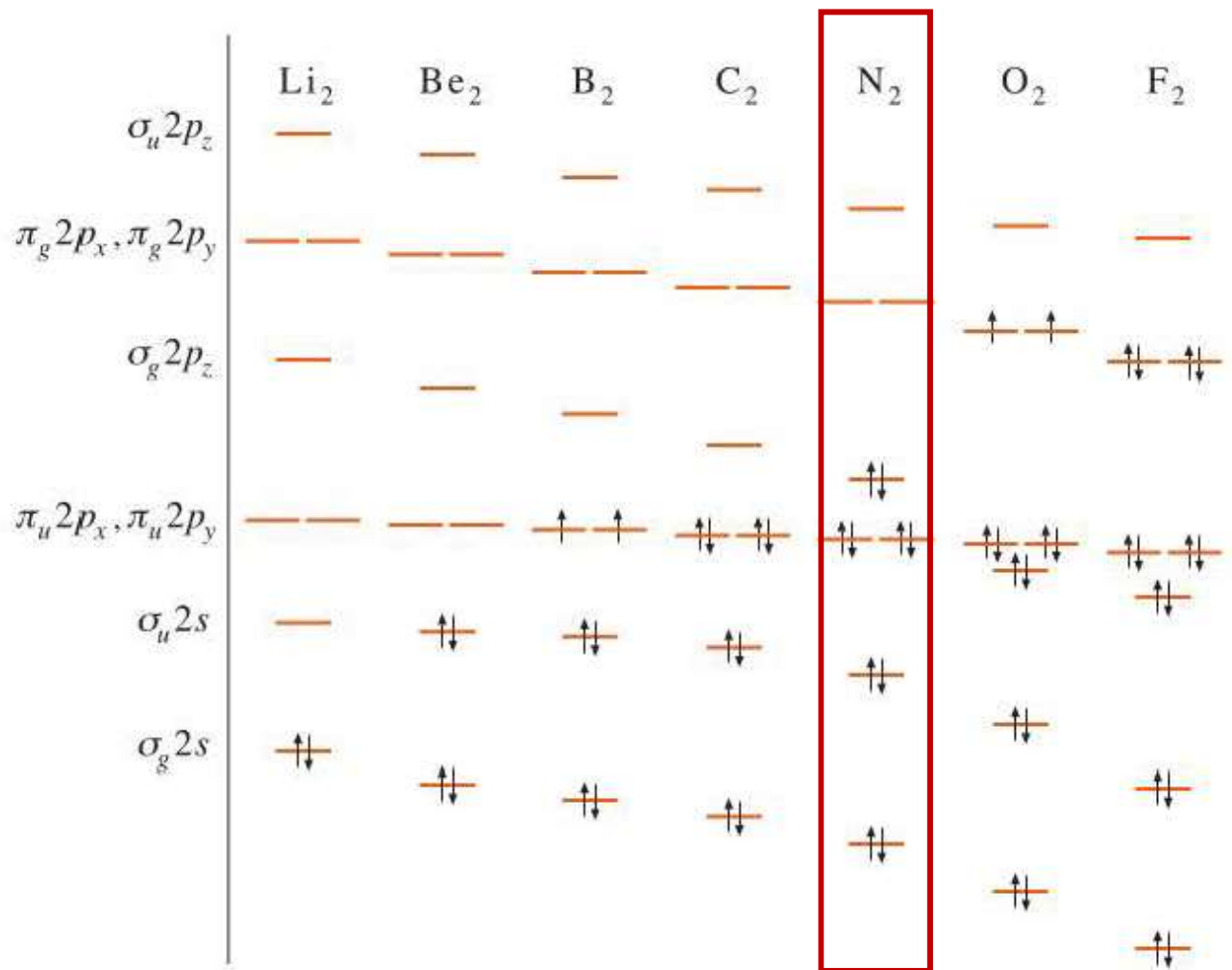


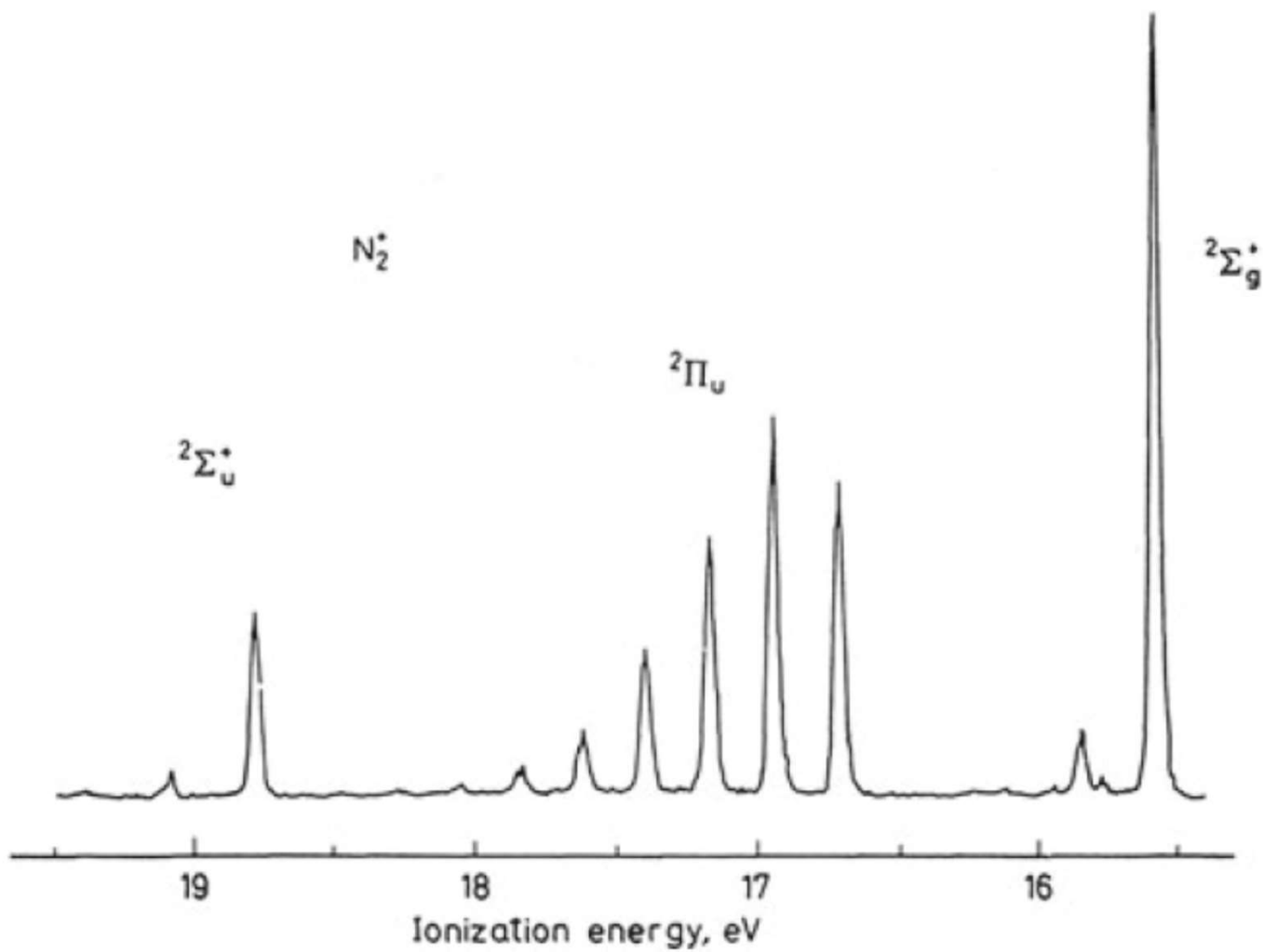
CuPc, Copper Phthalocyanine



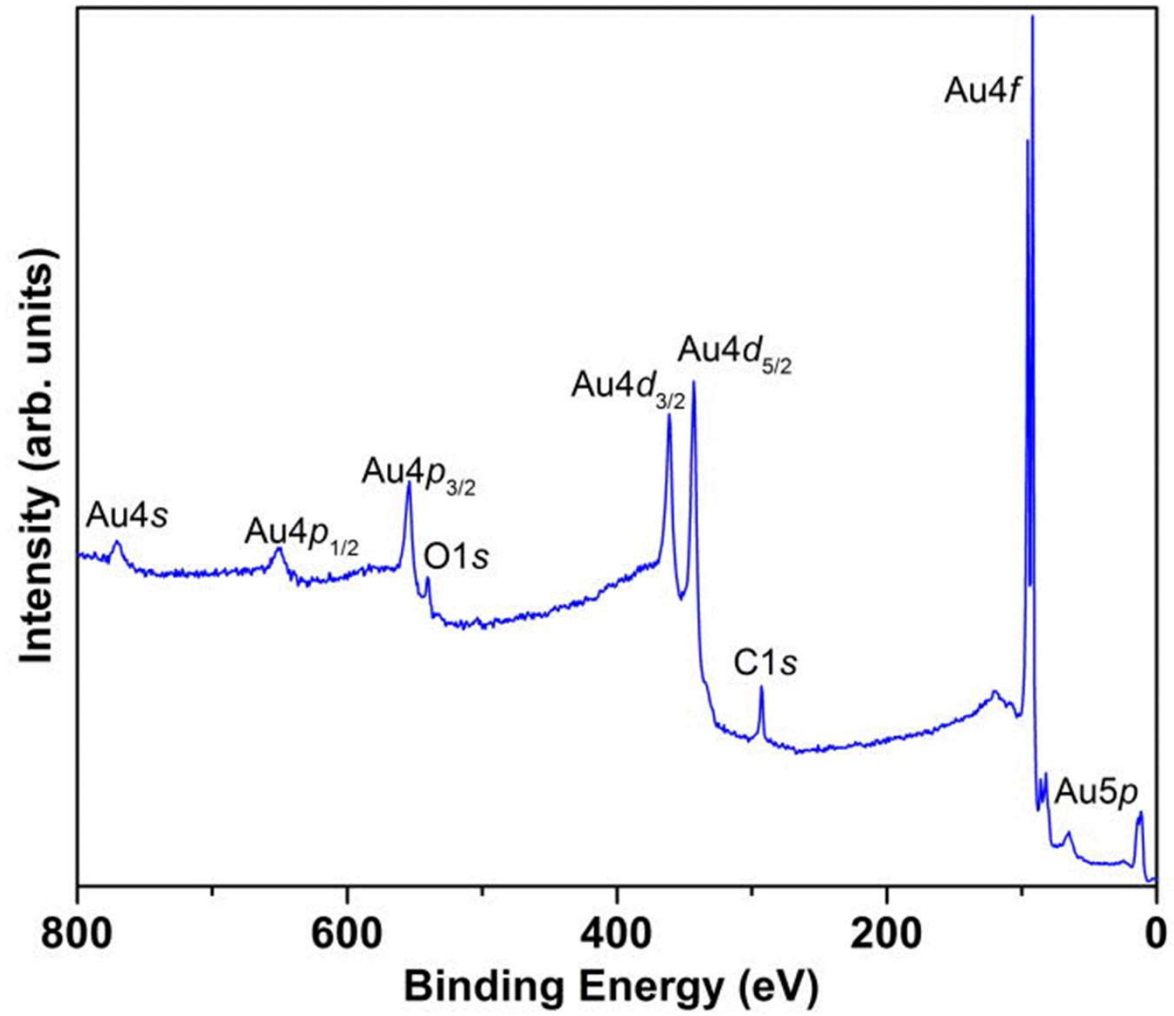


Parte dell'energia dell'elettrone fotoemesso viene impiegata per attivare modi vibrazionali $v'=1,2,3\dots$

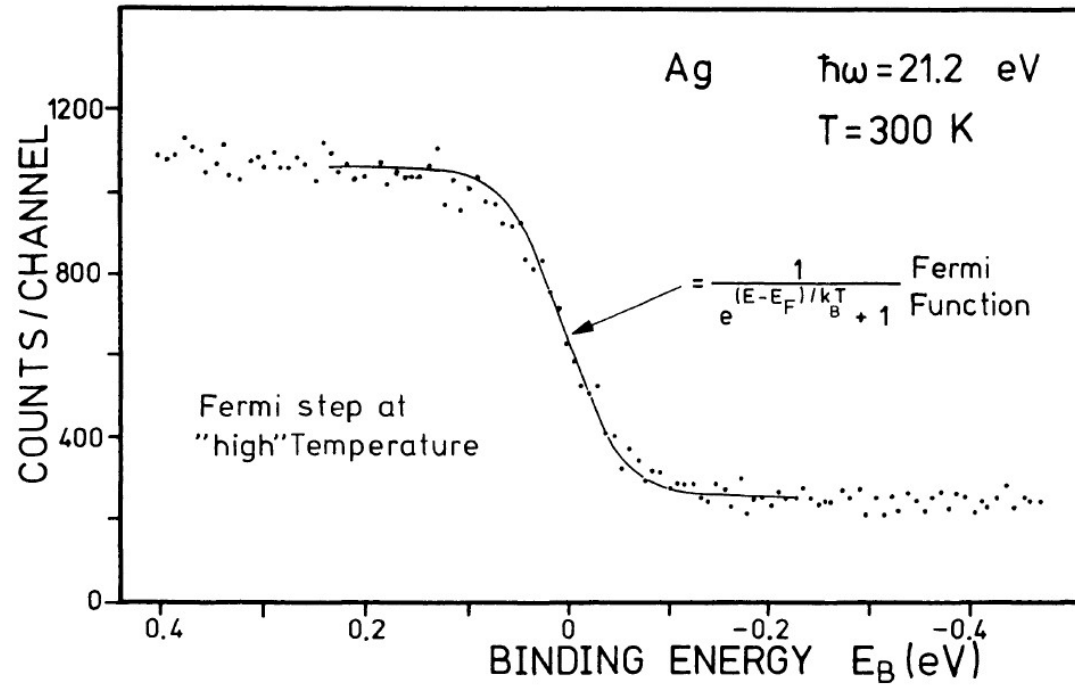




Alcuni aspetti della fotoemissione da solidi (metalli).

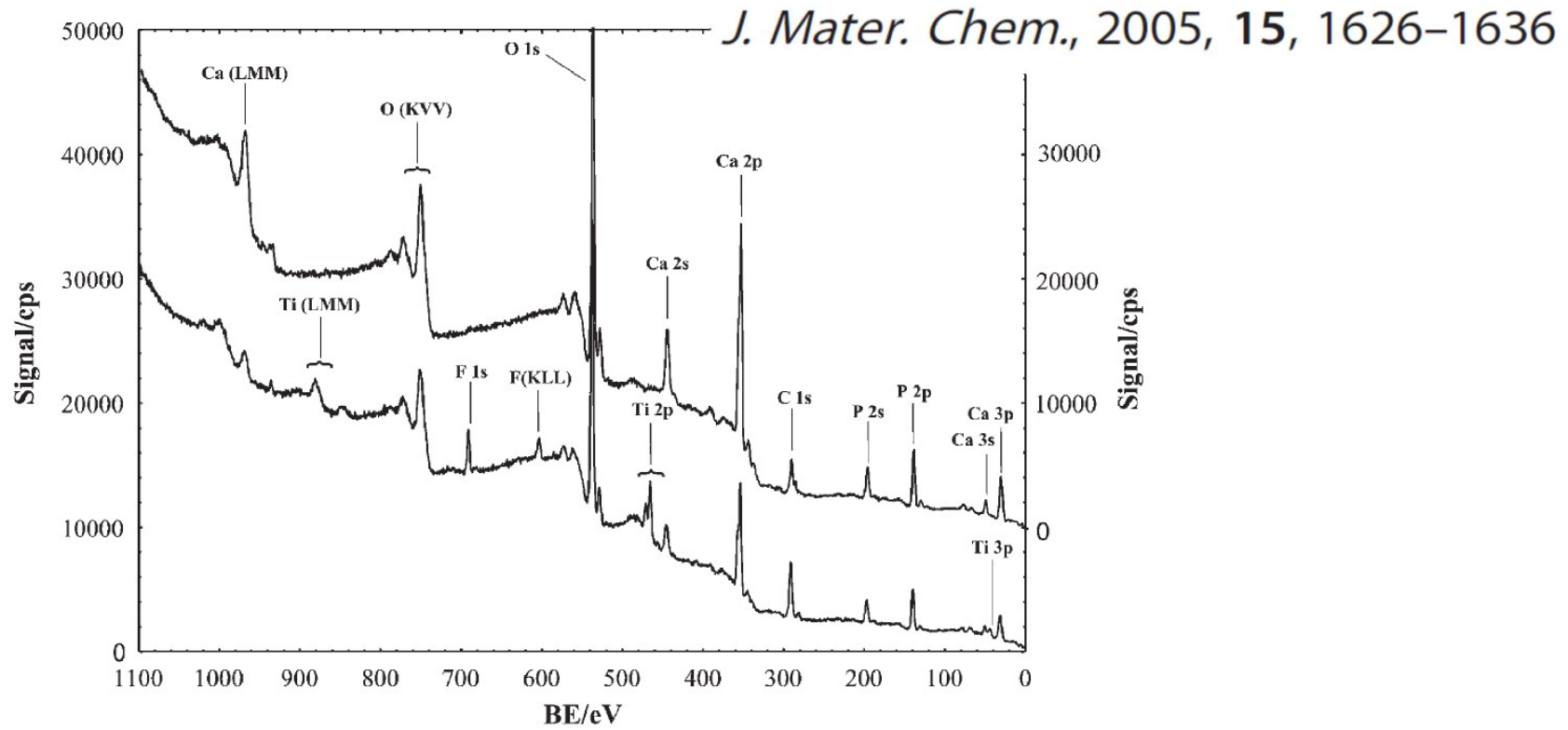


Allineamento dell'energia degli spettri: il livello di Fermi ha $E_b=0$



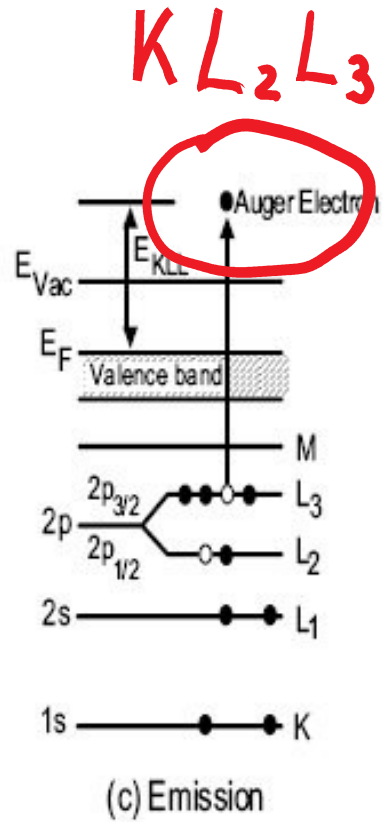
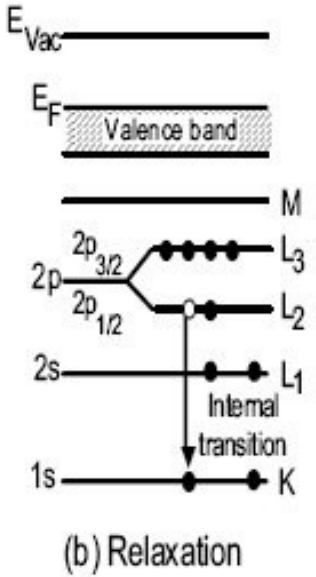
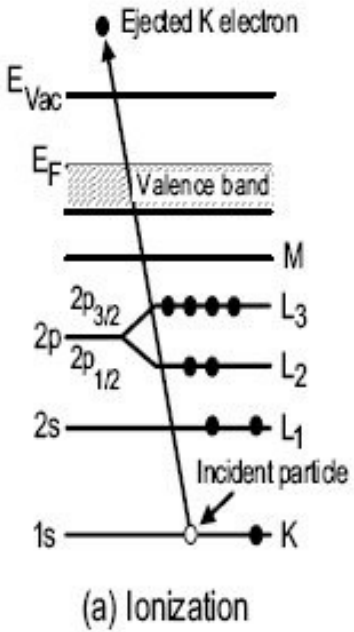
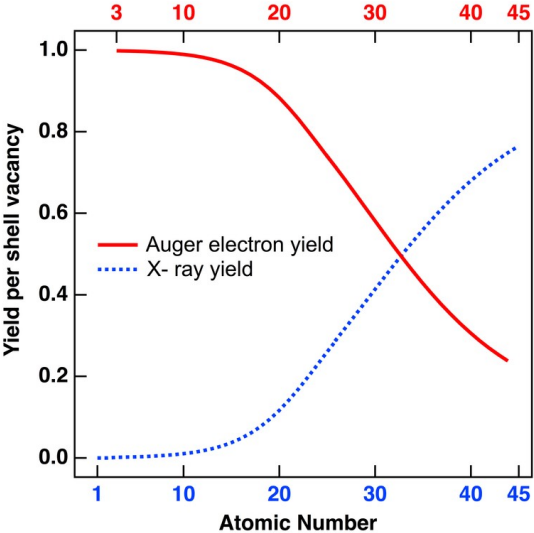
Non sempre l'intensità a Fermi è sufficiente da essere misurata con buona statistica in tempi ragionevoli. L'allineamento viene fatto spesso misurando un picco di fotoemissione del bulk di cui si conosce la E_b .

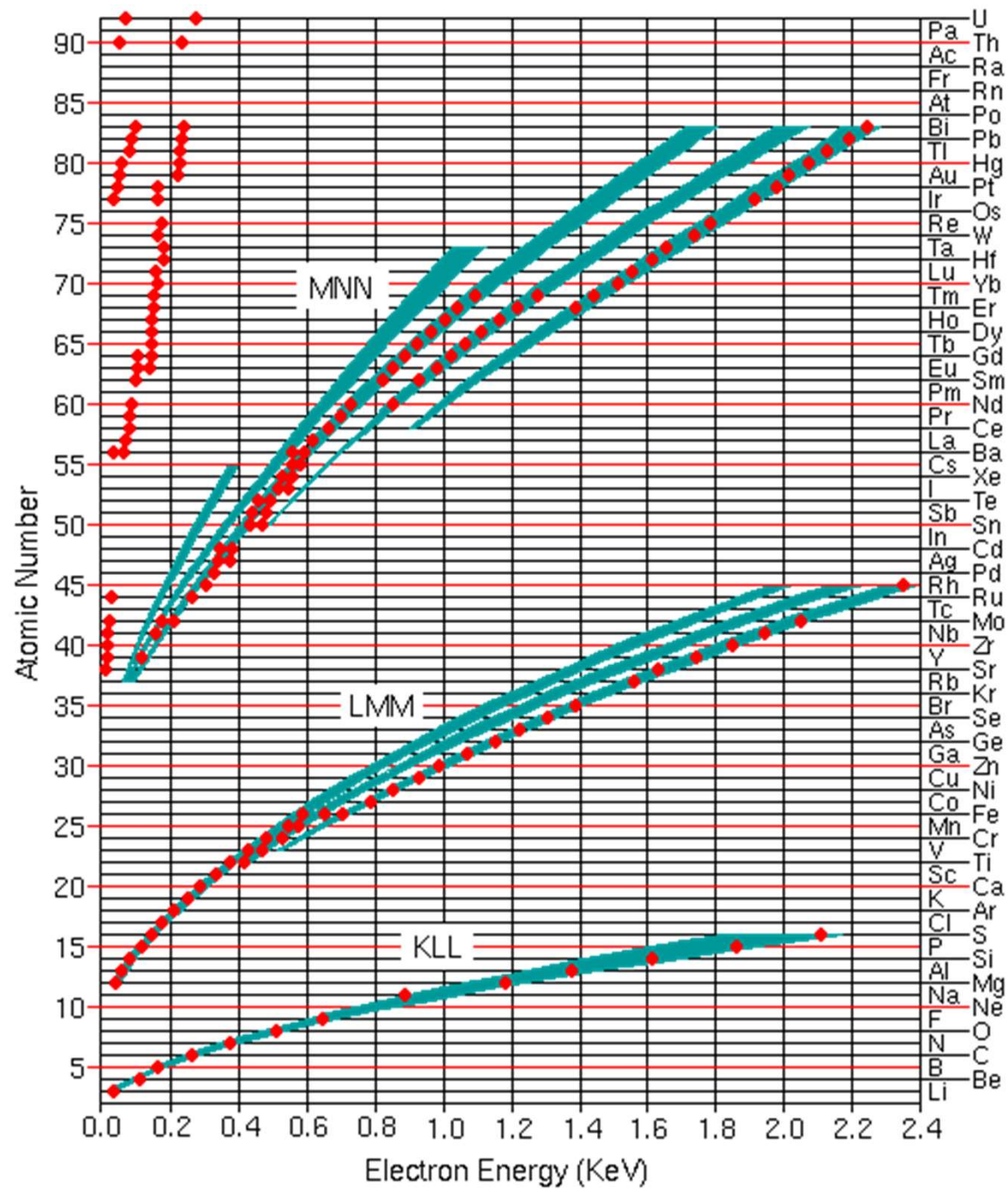
Composizione chimica



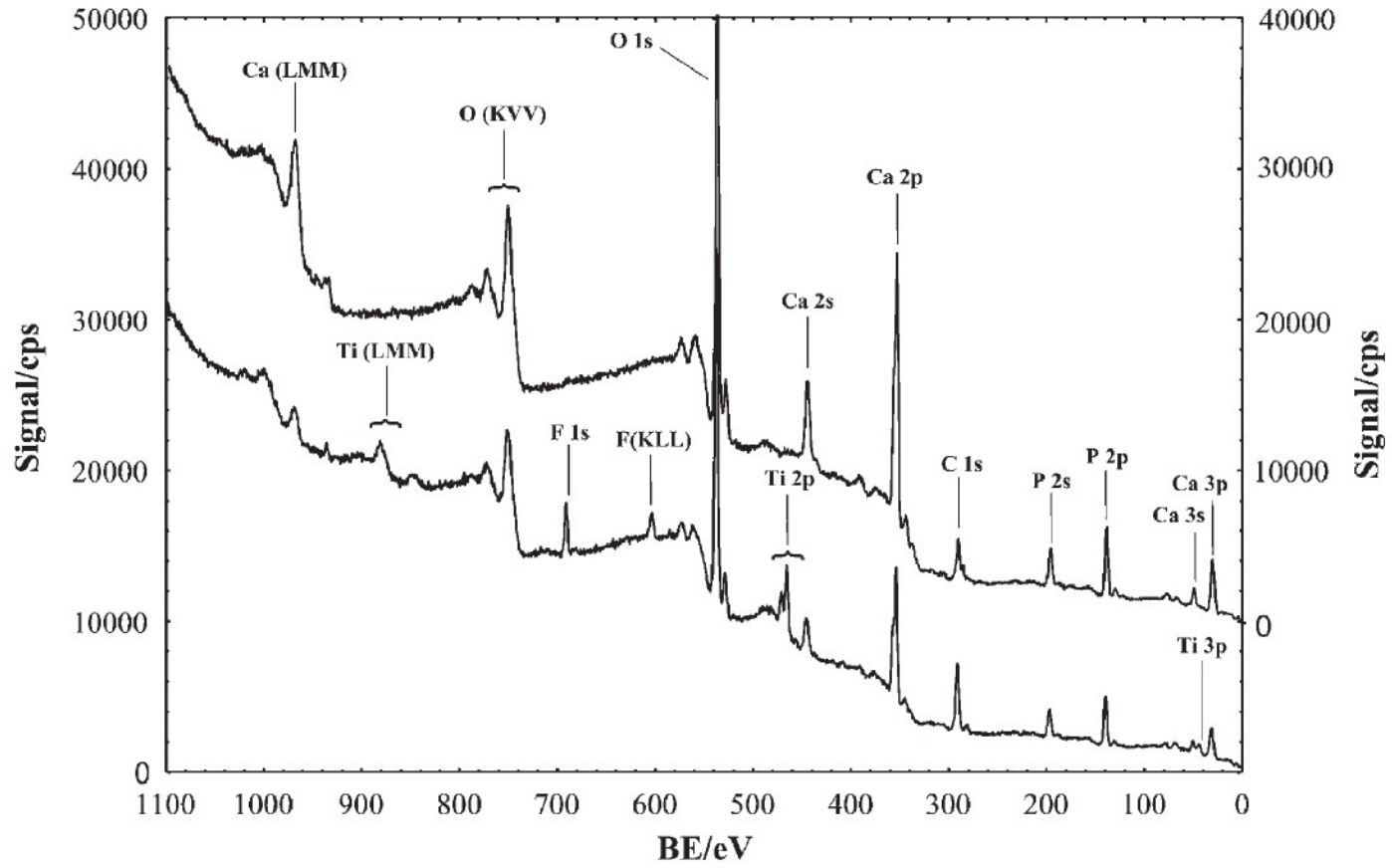
<https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>

Il processo Auger

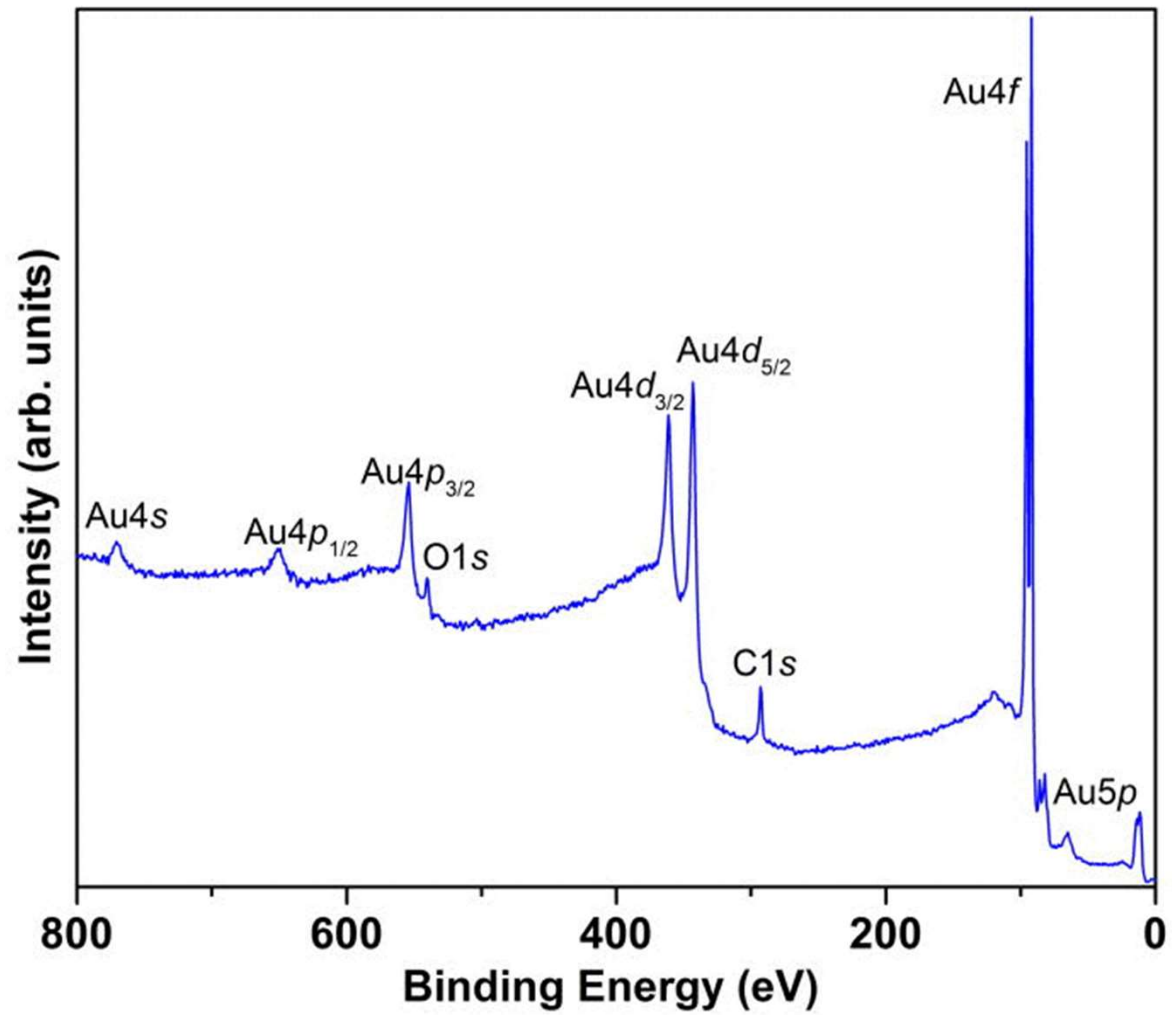




Ottenere uno spettro Auger è più semplice...

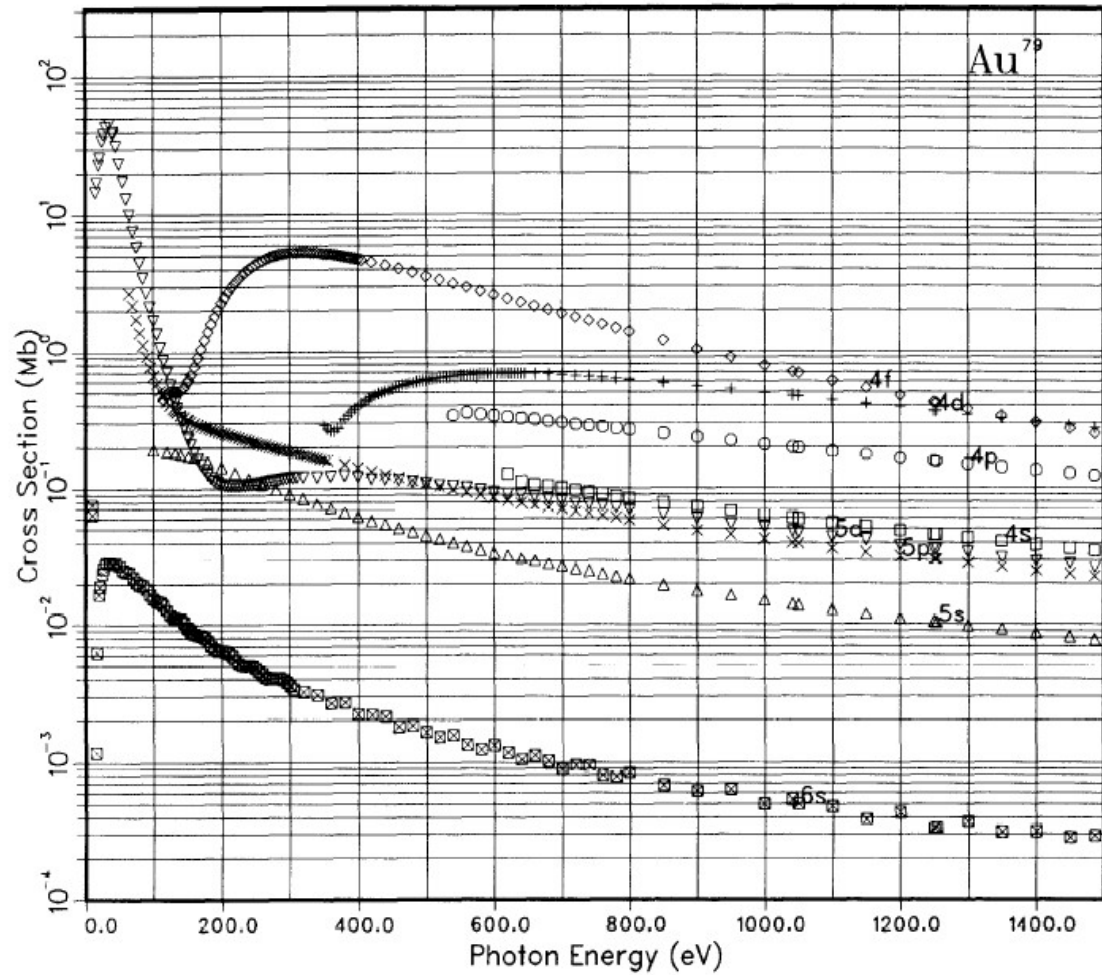


Analisi quantitativa



Partendo dalla regola di Fermi, sommando su tutti i possibili stati finali in cui il fotoelettrone può essere promosso, posso calcolare la sezione d'urto $\sigma_{nl}(h\nu)$ per un fotone di energia $h\nu$ che promuove nel vuoto un elettrone dell'orbitale nl .

ATOMIC DATA AND NUCLEAR DATA TABLES 32, 1-155 (1985)



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

J. J. YEH and I. LINDAU

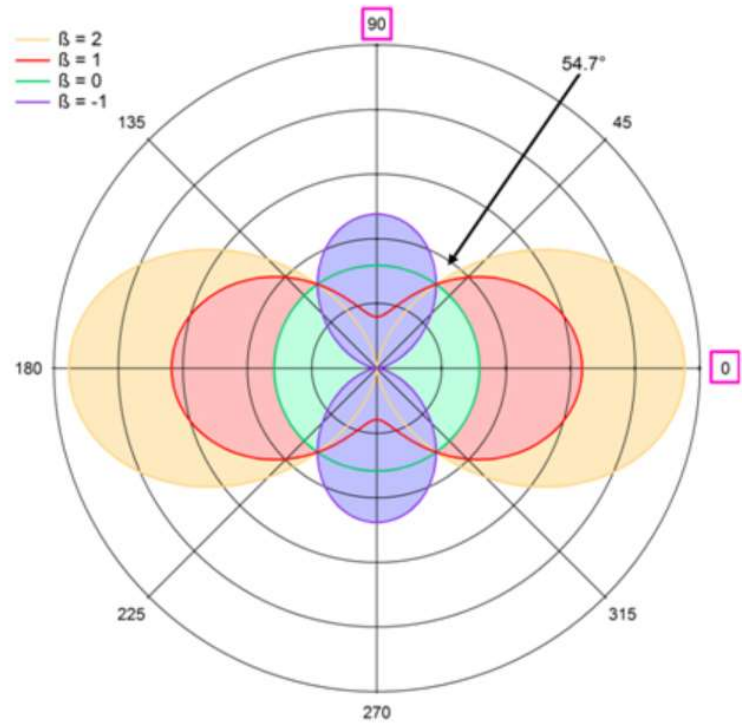
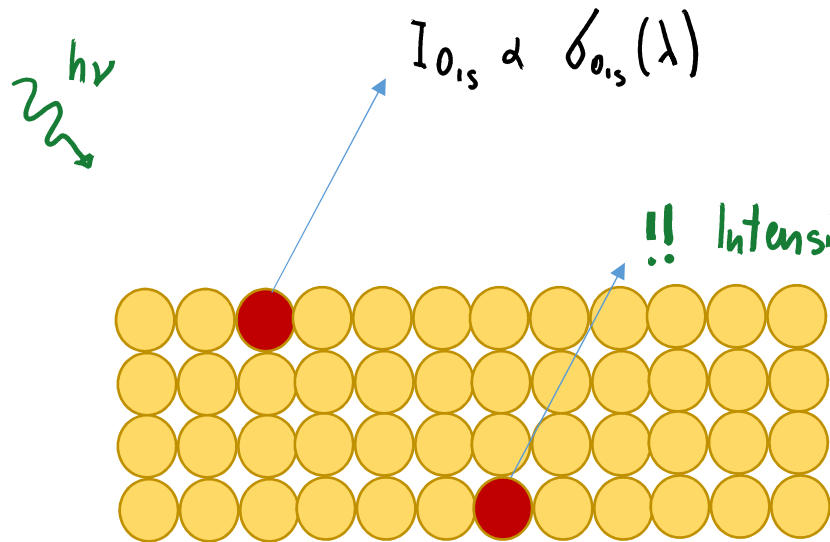
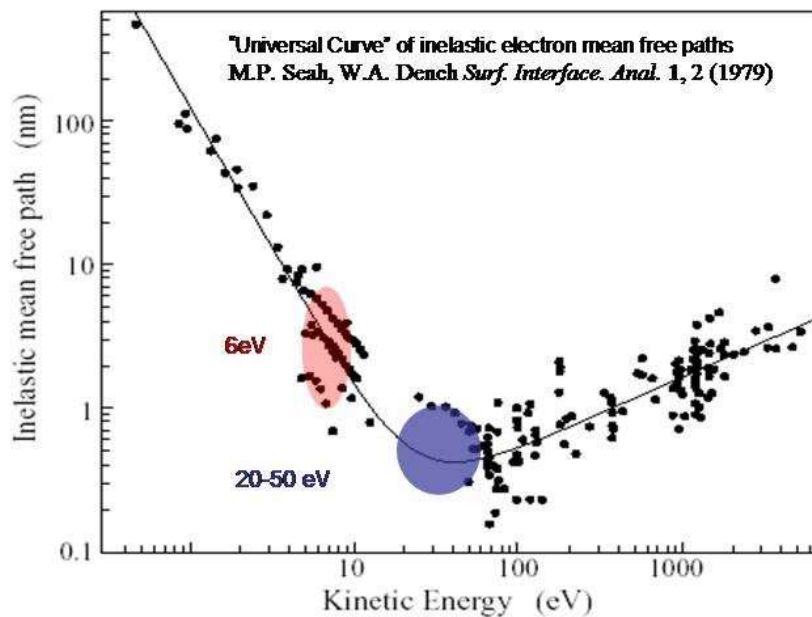


TABLE II. Atomic Subshell Asymmetry Parameters, $5 \leq Z \leq 103$
 See page 6 for Explanation of Tables

		10.2	16.7	21.2	26.8	40.8	80.0	132.3	151.4	200.0	300.0	600.0	800.0	1041.0	1253.6	1486.6	8047.8	
5	B 2p	6.7	1.118	1.404	1.474	1.518	1.532	1.398	1.169	1.098	.9579	.7766	.4347	.2973	-.63E-2	.5124	-.2882	1.874
6	C 2p	9.0	.5304	1.163	1.308	1.406	1.505	1.481	1.347	1.277	1.148	.9309	.6921	.6637	.3869	1.070	-.5547	1.911
7	N 2p	11.5		.8030	1.072	1.243	1.428	1.513	1.434	1.400	1.292	1.106	.7360	.5835	.4369	.6521	.1659	1.226
8	O 2p	14.2		.2501	.7365	1.022	1.310	1.497	1.483	1.460	1.383	1.232	.9080	.7722	.6550	.5819	.5193	-.8280
9	F 2p	17.0			.2535	.7244	1.160	1.452	1.498	1.488	1.443	1.319	1.023	.8790	.7497	.6751	.6257	-.7957
10	Ne 2p	20.0			-.3960	.3209	.9739	1.386	1.486	1.491	1.471	1.385	1.123	.9878	.8626	.7645	.6958	.2460
11	Na 2p	36.3				-.2907	1.243	1.463	1.481	1.489	1.435	1.210	1.082	.9586	.8701	.7882	.5215	
12	Mg 2p	66.4					.8607	1.388	1.436	1.486	1.466	1.283	1.162	1.044	.9517	.8688	.8070	
13	Al 2p	80.9						1.215	1.332	1.452	1.486	1.340	1.232	1.120	1.033	.9535	.1941	
	Al 3p	4.9	1.850	1.085	-.2642	.1020	.9917	1.506	1.599	1.588	1.574	1.543	1.300	1.200	1.088	.9633	.8909	1.633
14	Si 2p	108.2						.8022	1.092	1.371	1.483	1.390	1.293	1.187	1.105	1.026	.3748	
	Si 3p	6.5	1.606	1.790	.6237	-.2535	.7739	1.469	1.595	1.598	1.605	1.545	1.375	1.267	1.151	1.068	.9902	-.4768
15	P 2p	138.5							.5311	1.202	1.455	1.427	1.346	1.246	1.169	1.092	.4674	
	P 3p	8.3		1.865	1.582	.71E-1	.4825	1.415	1.583	1.606	1.616	1.583	1.410	1.313	1.213	1.131	1.047	.7023
16	S 2p	171.8							.8133	1.392	1.455	1.386	1.299	1.225	1.153	.4355		
	S 3p	10.3		1.697	1.852	1.111	.1231	1.342	1.570	1.595	1.617	1.599	1.442	1.358	1.261	1.166	1.108	.1217
17	Cl 2p	208.2									1.269	1.470	1.421	1.344	1.277	1.207	.4619	
	Cl 3p	12.3		1.390	1.776	1.726	-.1939	1.250	1.545	1.579	1.619	1.611	1.477	1.394	1.299	1.236	1.153	-.1495
18	Ar 2p	247.7										1.010	1.473	1.446	1.381	1.321	1.256	.4881
	Ar 3p	14.5		1.542	1.829	-.69E-1	1.135	1.510	1.554	1.607	1.624	1.513	1.438	1.347	1.272	1.205	.3296	



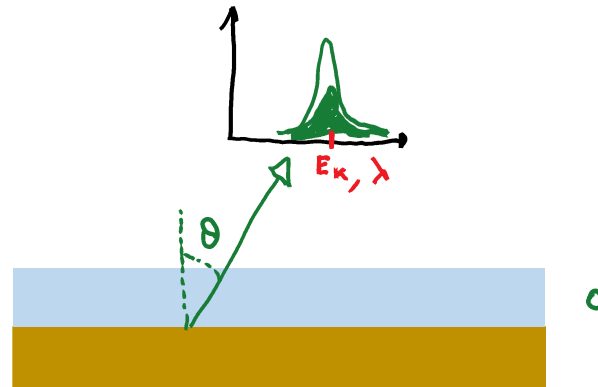
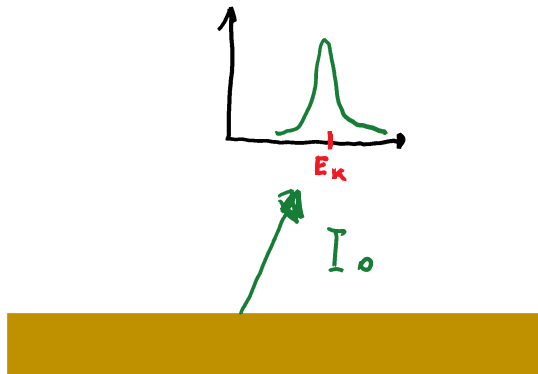
$!!$ Intensità sarà attenuata dagli urti che e^- possono avere nel mezzo



$$\lambda = \frac{143}{E^2} + 0.054 \cdot \sqrt{E}$$

In realtà si trovano anche curve che riproducono meglio il valore di λ su range di energie più ristretti e per materiali specifici.

Attenuazione dovuta alla presenza di un overlayer



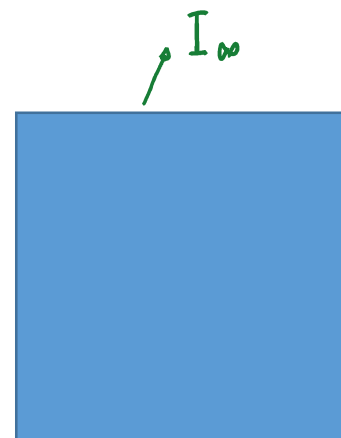
Il percorso nel mezzo è : $\frac{d}{\cos\theta}$

$$I = I_0 e^{-\frac{d}{\lambda \cos\theta}}$$

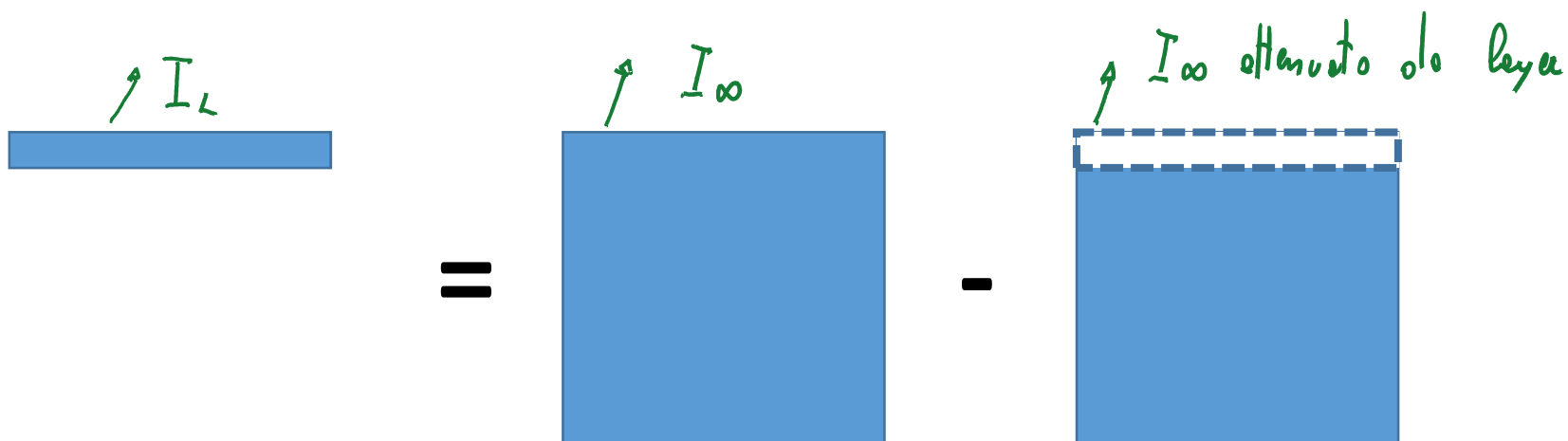
$$\lambda = \lambda(E_k)$$

libero cammino medio

Se misuro fotoemissione dall'overlayer.....

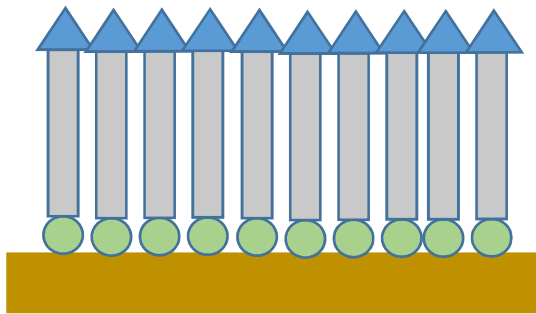


Se $d \gg \lambda$ è come se fosse $d = \infty$ e avrei una certa intensità I_{∞}



$$I_L = I_{\infty} \left(1 - e^{-\frac{d}{\lambda \cos \theta}} \right)$$

Check della stechiometria....



Esempio: SAM di alcano-tioli

● = S

▲ = NH₂



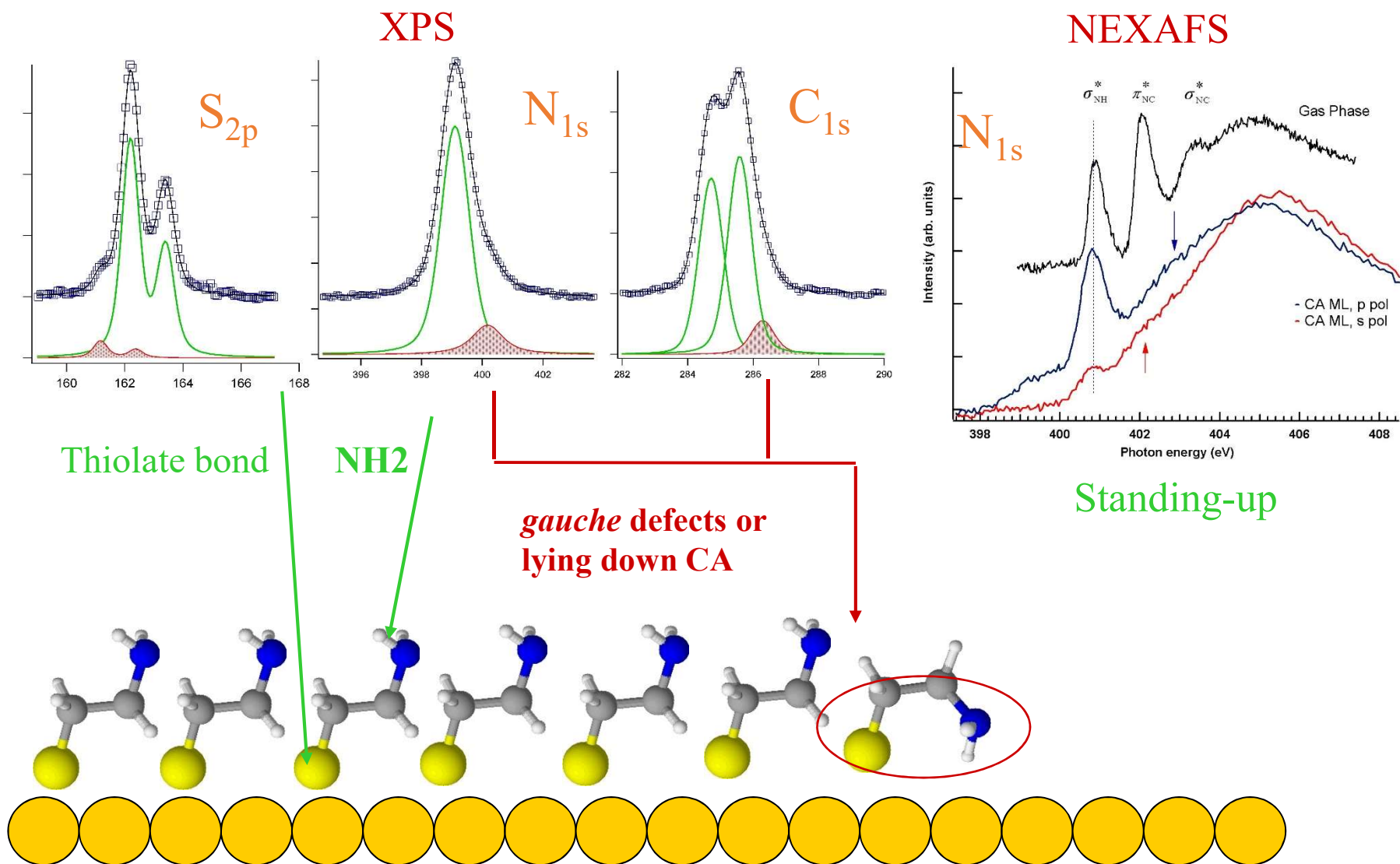
= (CH₂)_N

$$I_{N_{1s}} \propto n_{\blacktriangle} \sigma_{N_{1s}}(h\nu)$$

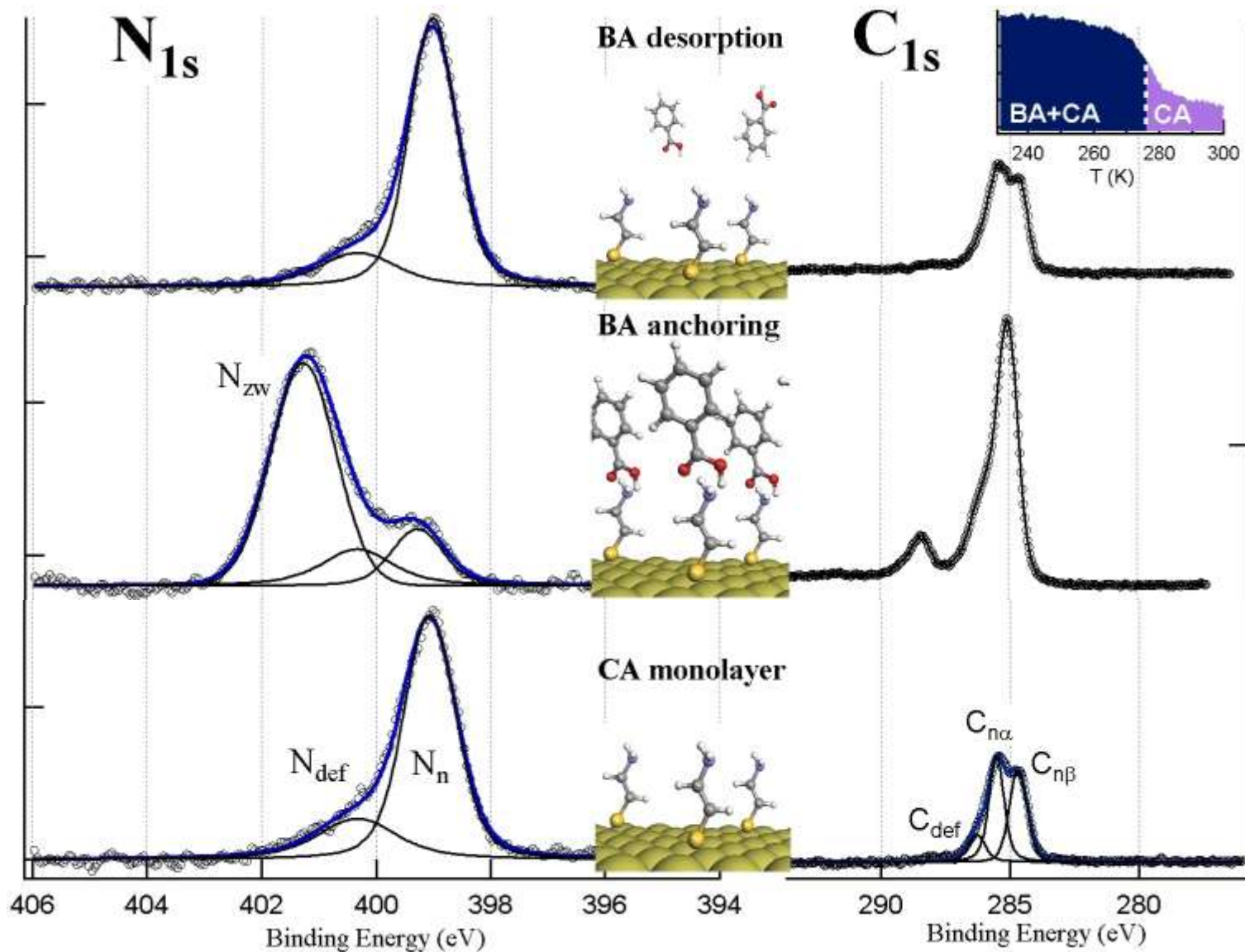
$$I_{S_{2p}} \propto n_{\bullet} \sigma_{S_{2p}}(h\nu) e^{-\frac{d}{\lambda \cos \theta}}$$

de cui ricavo $\frac{n_{\blacktriangle}}{n_{\bullet}}$ stimando d

1. Functionalization : in-situ CA monolayer formation



2. Anchoring: Benzoic Acid Deposition on CA



$NH_3^+-COO^-$ bond formation
High anchoring efficiency

J. Phys. Chem. Lett. 2011