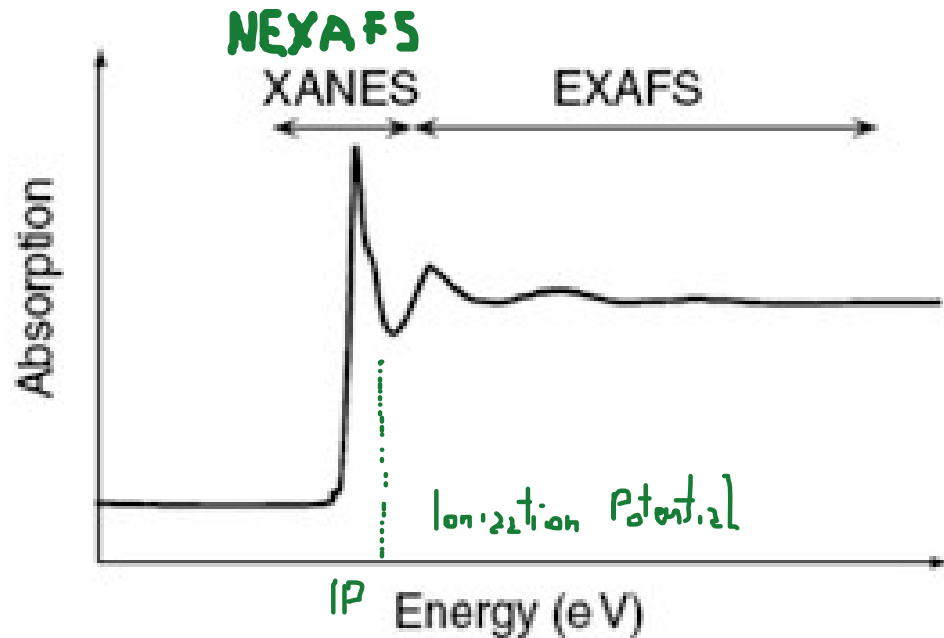


Assorbimento a soglia



Nell'assorbimento a soglia si misura la probabilità di assorbimento di fotoni la cui energia viene fatta variare nell'intorno di una soglia (esempio soglia k del carbonio ($C1s$))

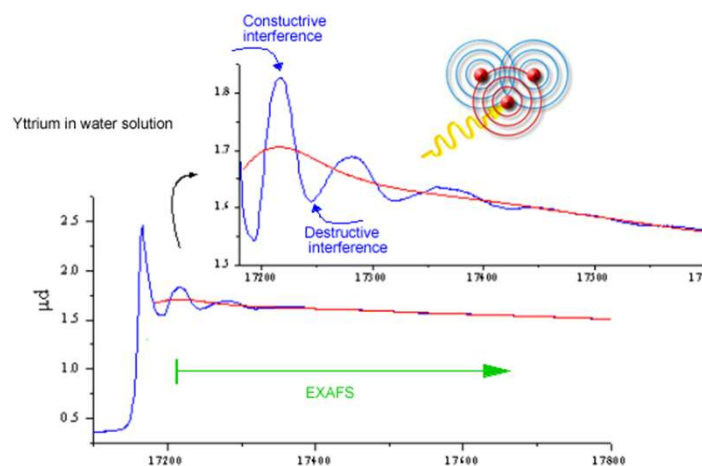
Si distinguono due regioni di interesse, una in un intorno di 20-30 eV dalla *Ionization Potential* mi dà informazioni sugli stati non occupati del sistema (tecnica NEXAFS). L'altra....

EXAFS – Extended X-ray Absorption Fine Structure

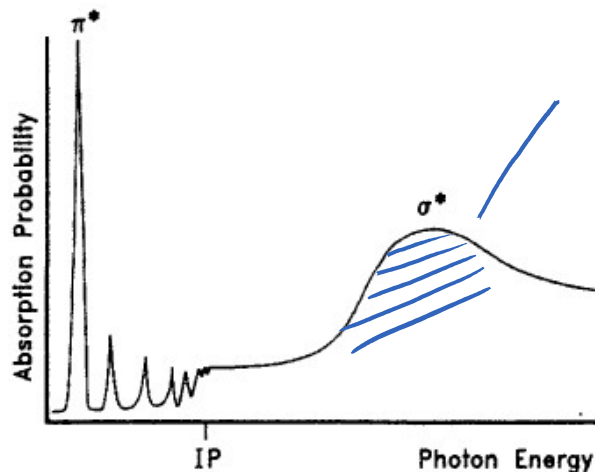
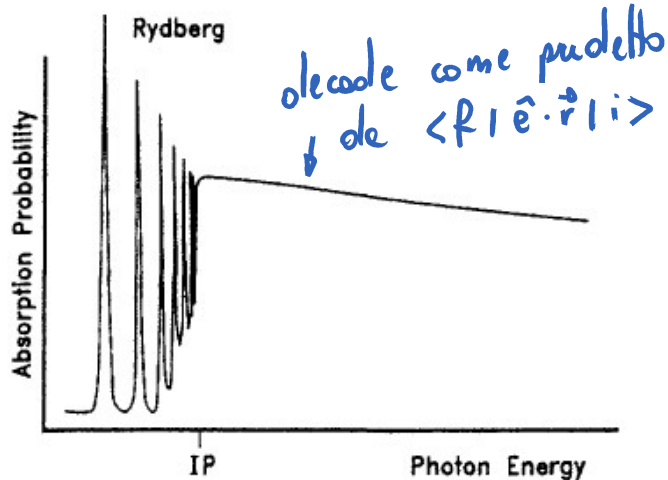
Il fotoelettrone emesso subisce un processo di scattering dagli atomi che sono in prossimità dell'atomo emettitore. Di conseguenza, ci potranno essere, a seconda dell'energia cinetica del fotoelettrone (e quindi a seconda di $h\nu$ del fotone) delle condizioni di interferenza distruttiva e altre di interferenza costruttiva. Nel primo caso la sezione d'urto di assorbimento sarà minore che nel secondo.

In sostanza, lo stato finale in cui il fotoelettrone viene promosso dipende fortemente dalla disposizione degli atomi circostanti.

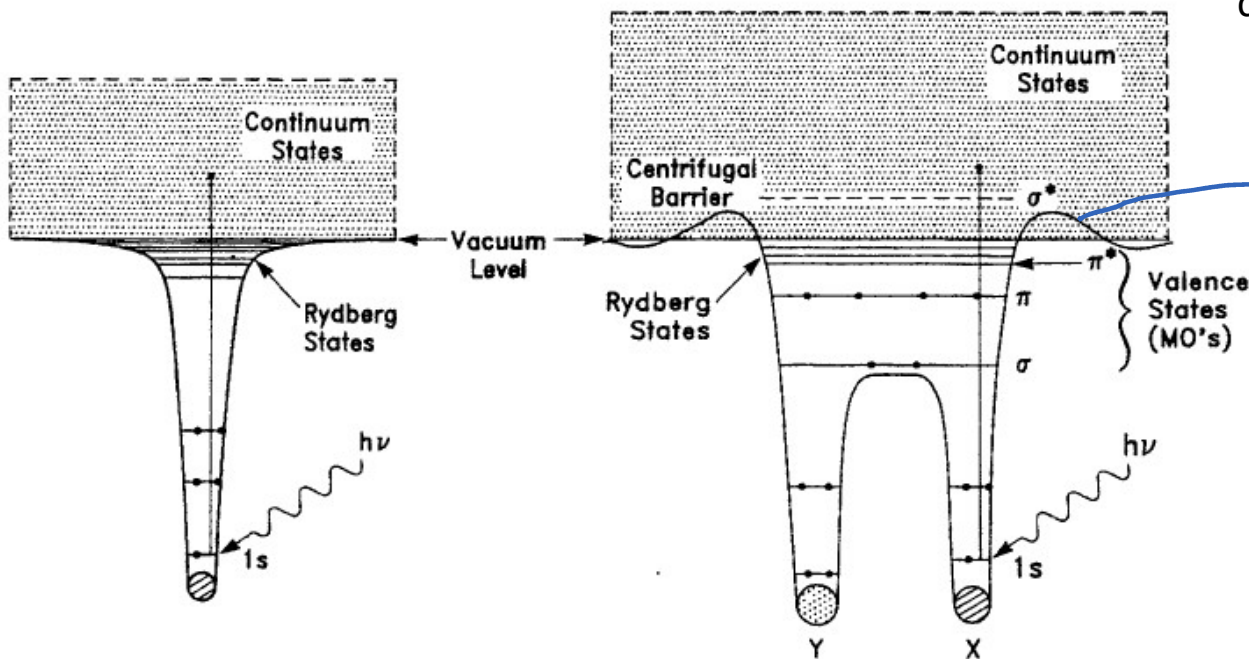
Se io misuro la variazione dell'intensità di assorbimento in funzione di $h\nu$ ho informazioni sulle distanze tra gli atomi del materiale.



$1f >$ dipende da $h\nu$ e
dell'intorno dell'atomo
emettitore



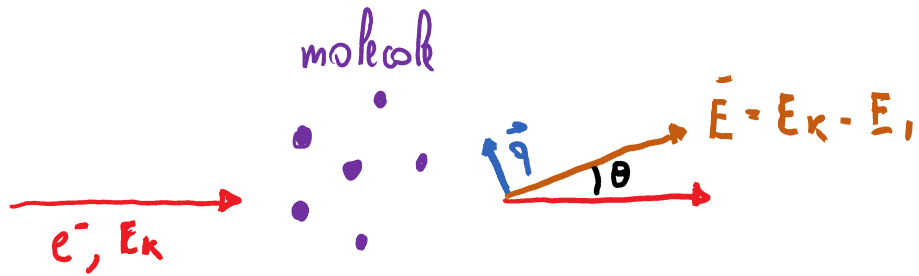
Shape resonance: Nel continuo di stati sopra la ionizzazione, ci sono delle energie poco sopra al livello di vuoto in cui è più probabile promuovere l'elettrone. Un modo per descrivere questi stati è di considerare un potenziale aggiuntivo a quello coulombiano, che è il contributo centrifugo che trovo risolvendo l'equazione di Schrodinger. L'elettrone vivrà qui per un tempo molto breve e poi per effetto tunnel uscirà dalla barriera centrifuga e sarà libero.



Posso vederlo come

$$V_{\text{eff}} = V + \frac{l(l+1)}{r^2}$$

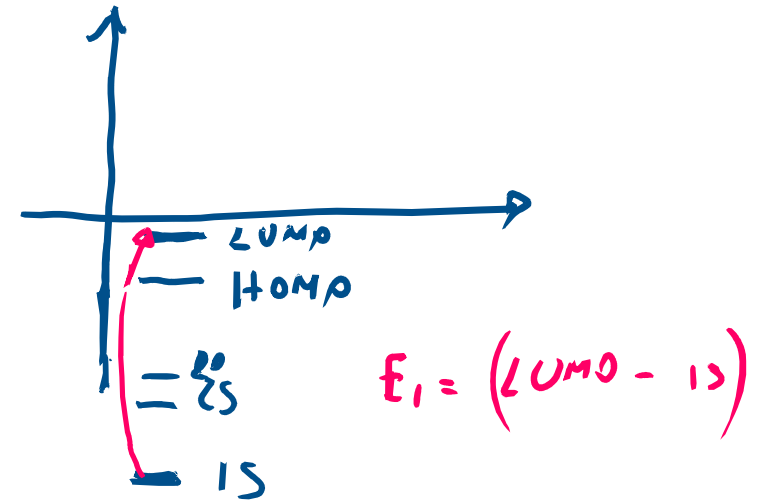
Un'alternativa alla NEXAFS per evidenziare gli stati elettronici non occupati è la tecnica ISEELS (Inner Shell Electron Energy Loss Spectroscopy). Un elettrone di sufficiente energia cinetica può promuovere elettroni di core in stati non occupati o ionizzarli. In generale il processo è complesso e per descriverlo bisogna tener conto della conservazione dell'energia e del momento.



Misura elettroni che hanno perso energie
(esempio $E_1 = (\text{LUMO} - 1s)$)

Bethe (1930) dimostra che se q è abbastanza piccolo allora:

$$\frac{d\sigma_E}{dE_1} \propto \sum_{|f\rangle} |\langle f | \vec{e}_q \cdot \vec{r} | i \rangle|^2 \quad q \cdot r \ll 1$$



Ovvero il processo è descritto in maniera analoga all'eccitazione con fotoni.

Esempio ISEELS:

$$E_k = 3 \text{ KeV}, \theta = 0.5^\circ \Rightarrow Q = 2.4 \text{ \AA}^{-1}$$

Q deve essere "piccolo" in modo che $\vec{Q} \cdot \vec{r} \ll 1$

Nel caso di $\text{O}_{15} \rightarrow r \approx \frac{a_0}{Z}$

$\longrightarrow Qr \approx 0.32 \dots$ più o meno ci siamo

La tecnica ISEELS ha il vantaggio di essere economica (non mi serve un sincrotrone...) e consente anche di ottenere un'ottima risoluzione (0.05 eV).

Però è applicabile solo in condizioni di trasmissione, perché devo avere Q piccoli. Va bene quindi per misure gas-phase ma non per film su superfici....

$$1. \quad \sigma(h\nu, k) \propto \sum_{|f\rangle} |\langle f | \hat{e}_z \cdot \vec{r} | i \rangle|^2$$

Fermi's golden rule

$$\vec{E} \propto \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

$\xrightarrow{\text{dipole approx}} \vec{k} \cdot \vec{r} \ll 1$

Soptie O_{1s} $h\nu \sim 550 \text{ eV}$ $(O_{1s} \sim 530 \text{ eV})$

$$\rightarrow \frac{\lambda}{2\pi} = \frac{1}{k} \sim 3.6 \text{ \AA} \rightarrow kr \approx \frac{0.07}{3.6} \ll 1$$

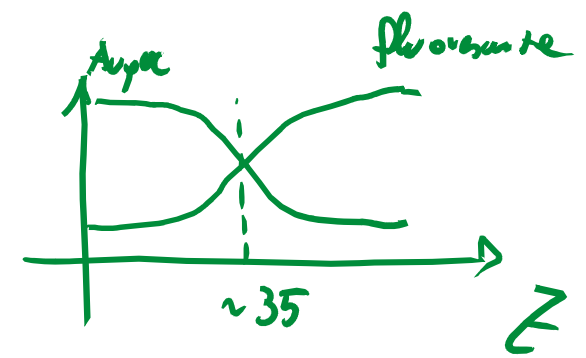
$$|\vec{r}| \approx \frac{a_0}{Z} = 0.07 \text{ \AA}$$

$$\begin{aligned}
 O_{1s} &\approx 530 \text{ eV} \\
 C_{1s} &\approx 285 \text{ eV} \\
 N_{1s} &\approx 400 \text{ eV} \\
 S_{2p} &\approx 162 \text{ eV}
 \end{aligned}$$

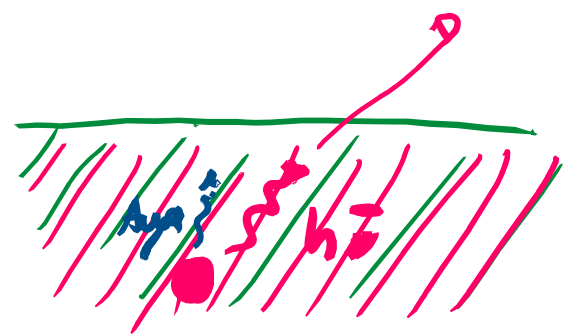
1.

misuro il prodotto della diseccitazione:

- 1. Auger
- 2. fotoni fluorescente



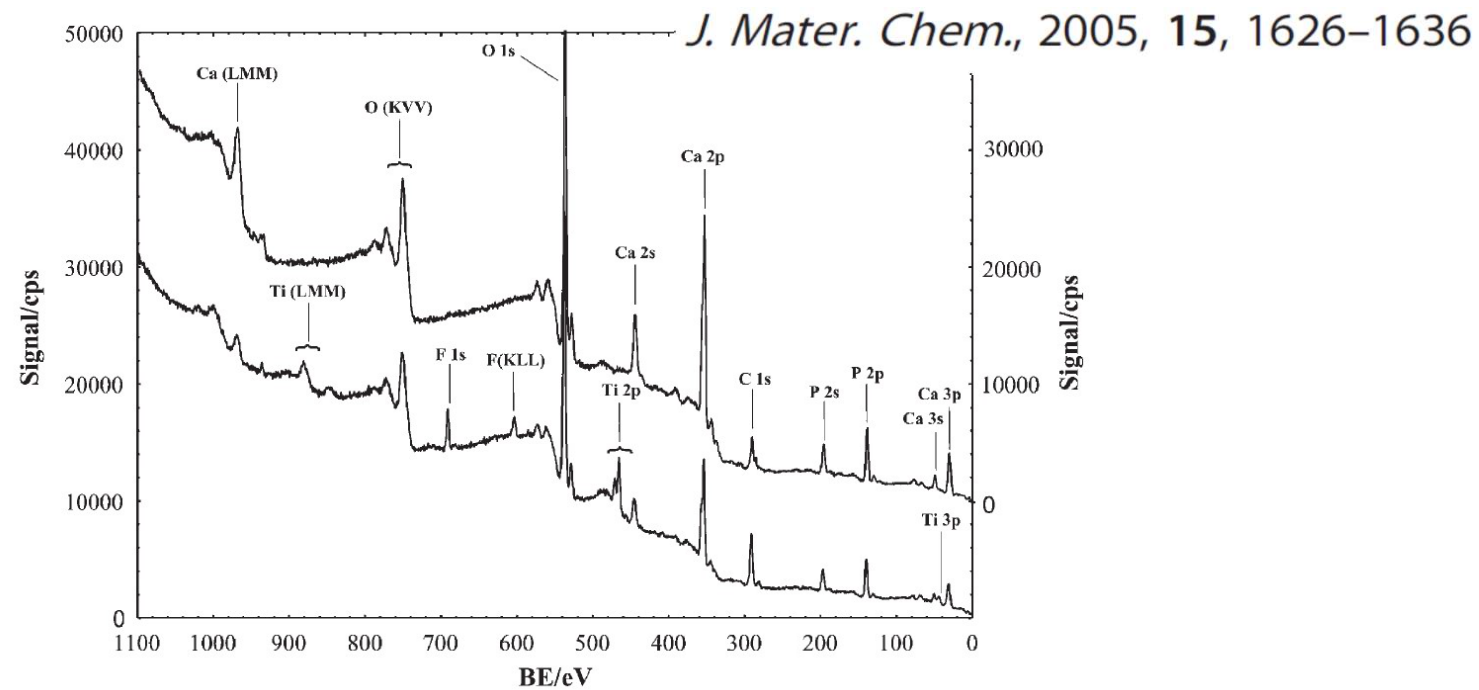
$h\nu$, variabile



→ $\frac{\text{Auger yield}}{\text{fluorescence yield}}$ è + surface sensitive di:

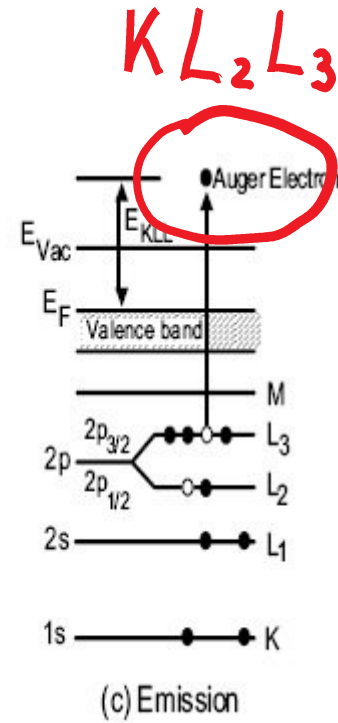
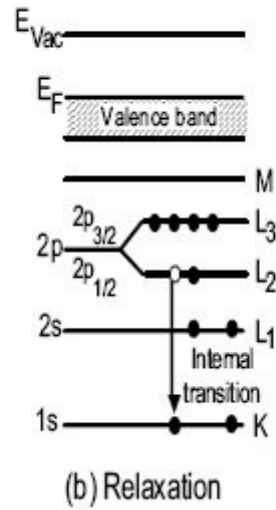
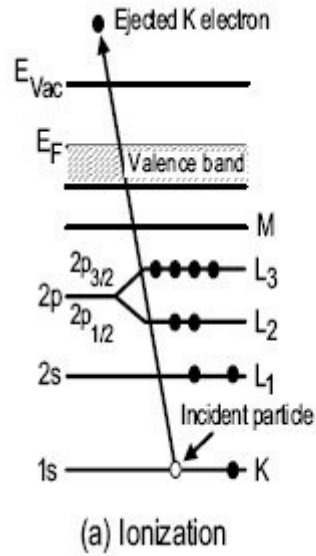
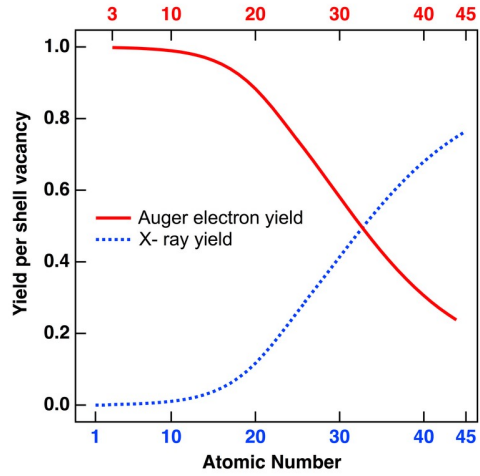
3. Total yield → tutti gli e⁻ che uscono dal campione
 → drain current

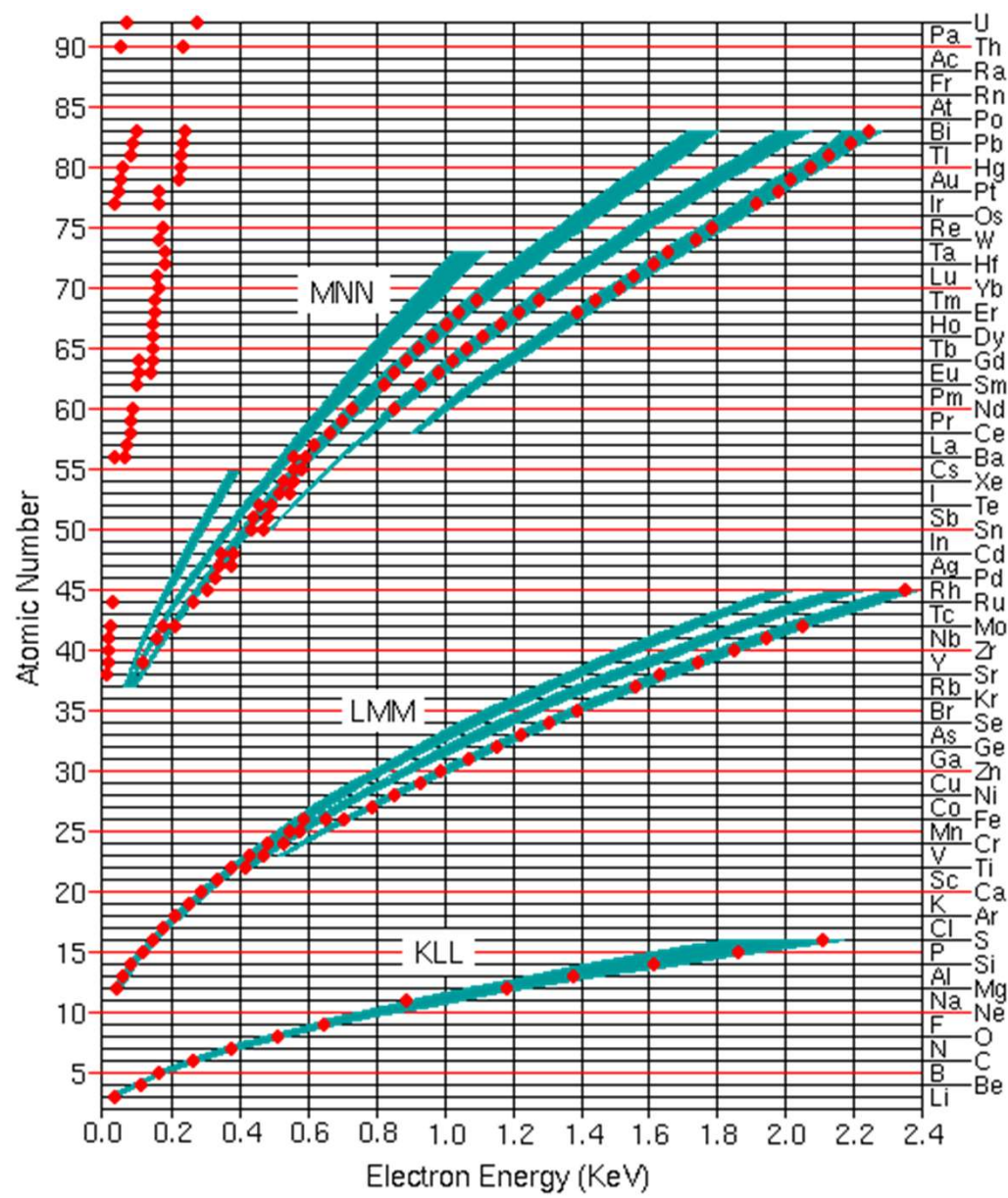
Composizione chimica

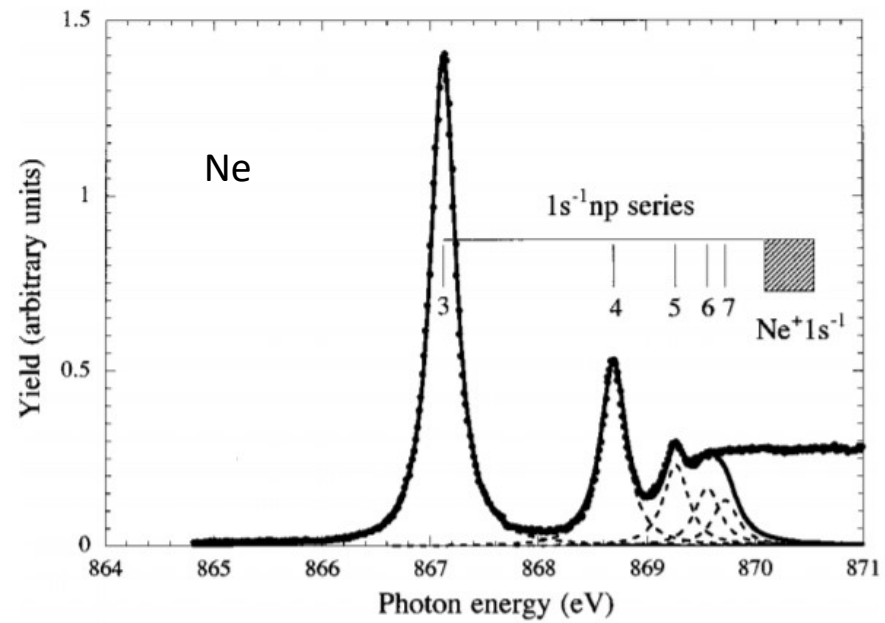
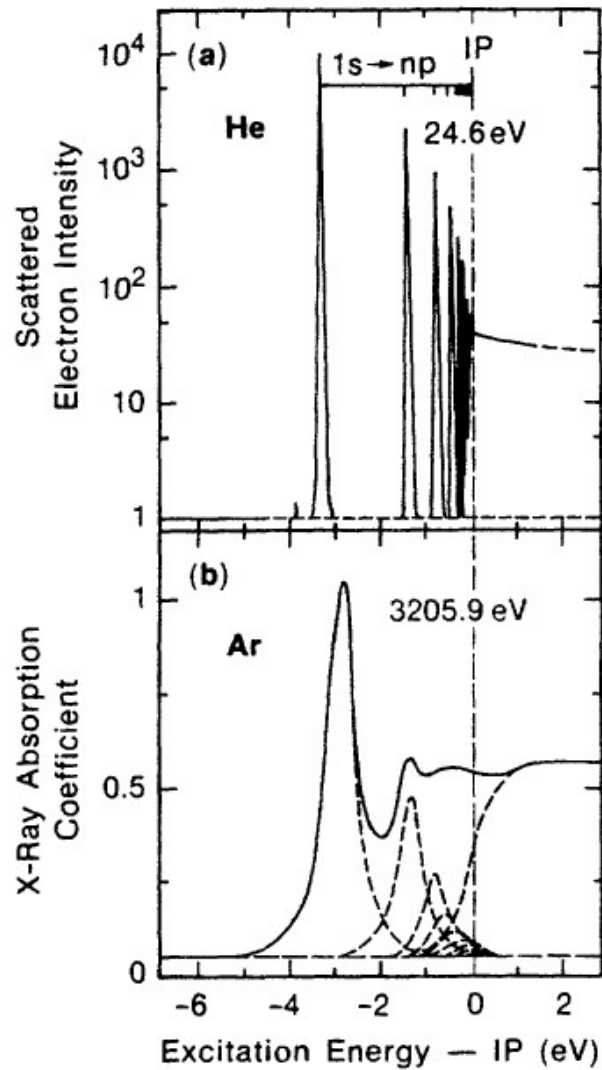


<https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>

Il processo Auger

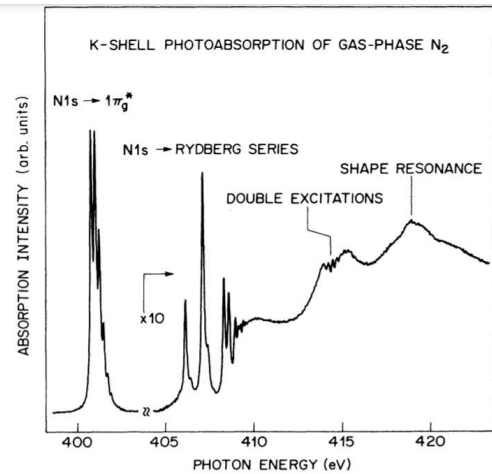




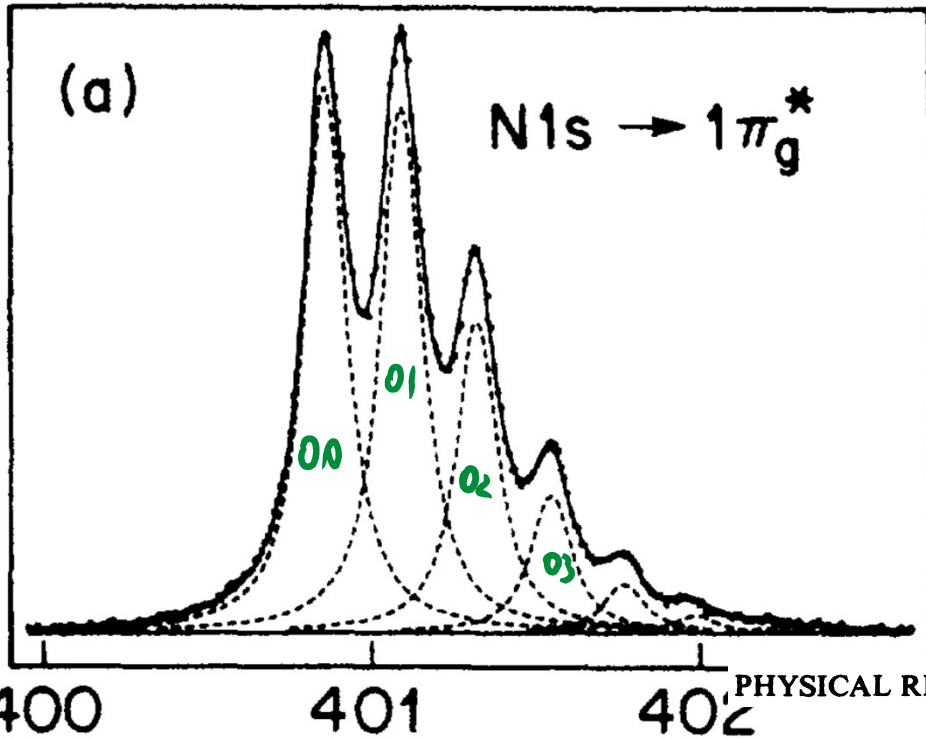


PHYSICAL REVIEW A (1999) 59, 3

All'aumentare di Z diminuisce il tempo di vita della buca $1s$ che viene creata. Di conseguenza la larghezza in energia dei picchi aumenta.



The peaks between 400 and 402 eV are the N $1s \rightarrow 1\pi_g^*$ excitation and its vibrational sideband. The features observed between 406 and 410 eV are the N $1s \rightarrow$ Rydberg series transitions. The N $1s$ ionization threshold occurs at 409.938 eV.¹² The area between 413 and 416 eV has been assigned in the literature to double-excitation states that are the shakeups associated with the N $1s \rightarrow 1\pi_g^*$ transition. The broad peak at 420 eV is the σ -shape resonance.



Dicroismo

Nel caso in cui la NEXAFS in una molecola sia misurata su una soglia K, quindi con $|i\rangle = |1s\rangle$, è possibile trovare una ben definita dipendenza della probabilità di assorbimento data dalla regola di Fermi e la geometria dello stato finale.

Innanzitutto, osserviamo che $|f\rangle$ è un orbitale molecolare, si estende in linea di principio su tutta la molecola. Tuttavia, $|i\rangle = |1s\rangle$ è localizzato sull'atomo emettitore. Ne consegue che l'integrale $P \propto |\langle f|\hat{e} \cdot \vec{r}|i\rangle|^2$ coinvolgerà solo la porzione di $|f\rangle$ localizzata dove esiste anche $|i\rangle$. Ai fini del calcolo di P potrò quindi esprimere $|f\rangle$ come combinazione di orbitali atomici dell'atomo emettitore senza perdere in generalità...

Nel caso di atomi del secondo gruppo, posso coinvolgere gli orbitali n=2 per esprimere $|f\rangle$:

$$|f\rangle = a |2s\rangle + b |2px\rangle + c |2py\rangle + d |2pz\rangle$$

Ovvero, dalle coordinate sferiche :

$$|f\rangle = aR_{2s}(r) + R_{2p}(r)(b \sin\vartheta\cos\varphi + c \sin\vartheta\sin\varphi + d \cos\vartheta)$$

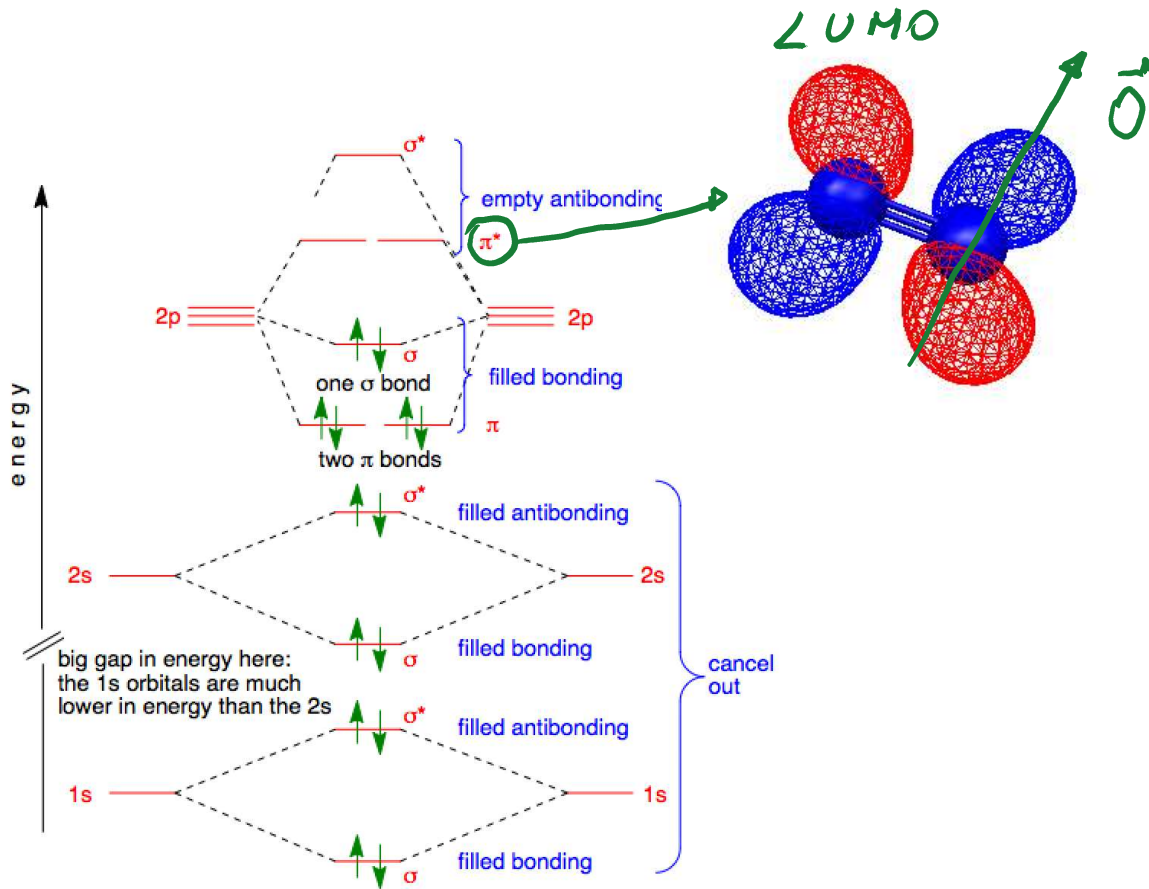
L'operatore posizione \vec{r} inoltre lo potrò esprimere come $\vec{r} = r(\hat{x}\sin\vartheta\cos\varphi + \hat{y}\sin\vartheta\sin\varphi + \hat{z}\cos\vartheta)$.

Pertanto:

$$\langle f|\hat{e} \cdot \vec{r}|i\rangle = \hat{e} \cdot \langle f|\vec{r}|i\rangle \text{ e posso scrivere } \langle f|\vec{r}|i\rangle = \int (aR_{2s}(r) + R_{2p}(r)(b \sin\vartheta\cos\varphi + c \sin\vartheta\sin\varphi + d \cos\vartheta)) r \begin{pmatrix} \sin\vartheta\cos\varphi \\ \sin\vartheta\sin\varphi \\ \cos\vartheta \end{pmatrix} (R_{1s}(r)) r^2 \sin\vartheta \, dr \, d\vartheta \, d\varphi$$

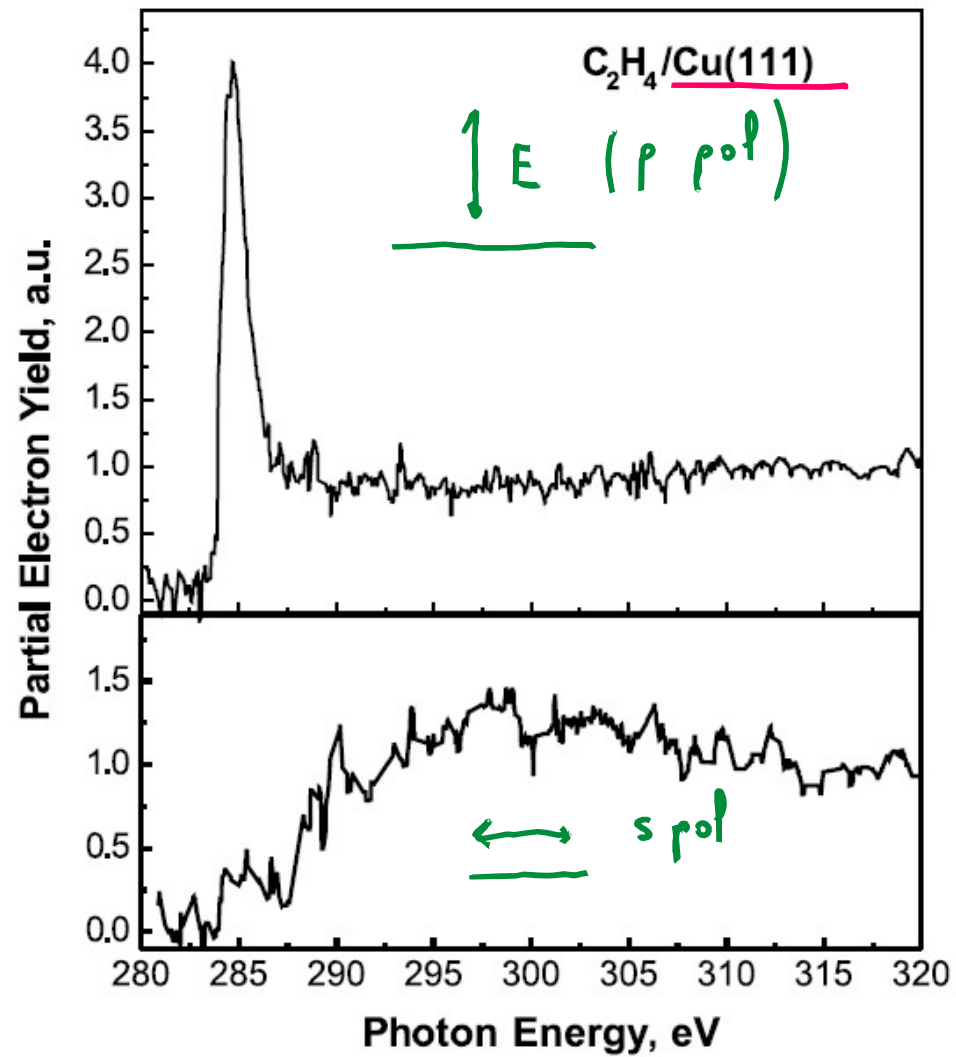
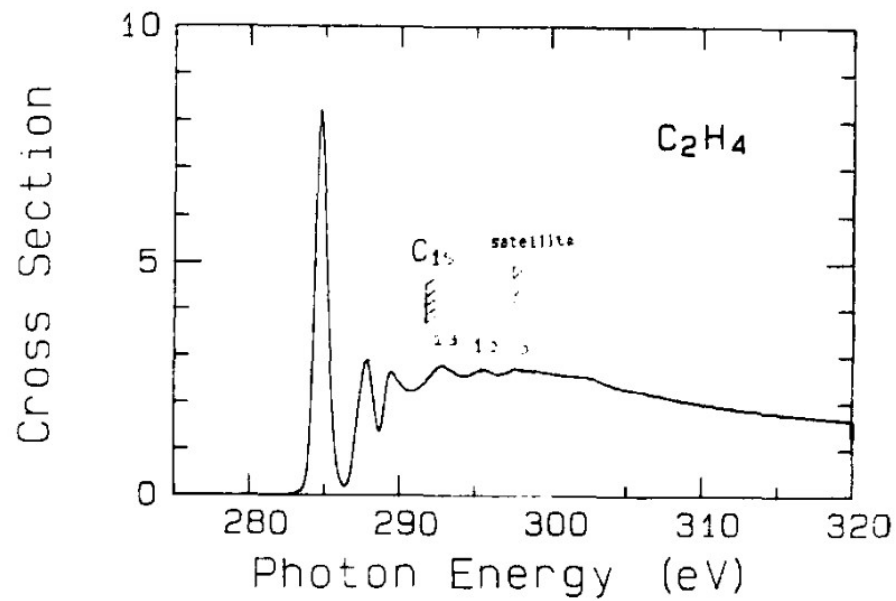
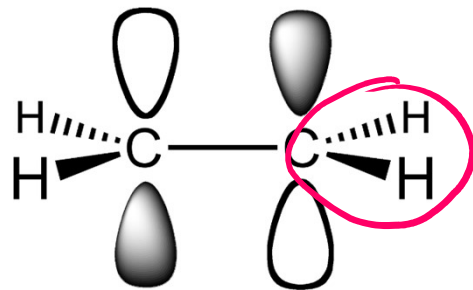
$$\text{Integrando si ottiene } \langle f|\vec{r}|i\rangle = R \frac{4\pi}{3} (b\hat{x} + c\hat{y} + d\hat{z}) \text{ con } R = \int R_{2p}(r) (R_{1s}(r)) r^3 \, dr$$

$\langle f|\vec{r}|i\rangle$ è un vettore che ha la stessa direzione dell'orbitale dello stato finale. Se definisco questo vettore $\vec{O} = b\hat{x} + c\hat{y} + d\hat{z}$, la probabilità di assorbimento P sarà $P \propto |\hat{e} \cdot \vec{O}|^2 = \cos^2\delta$, con δ angolo compreso tra la direzione che mi descrive l'orbitale e il campo elettrico.

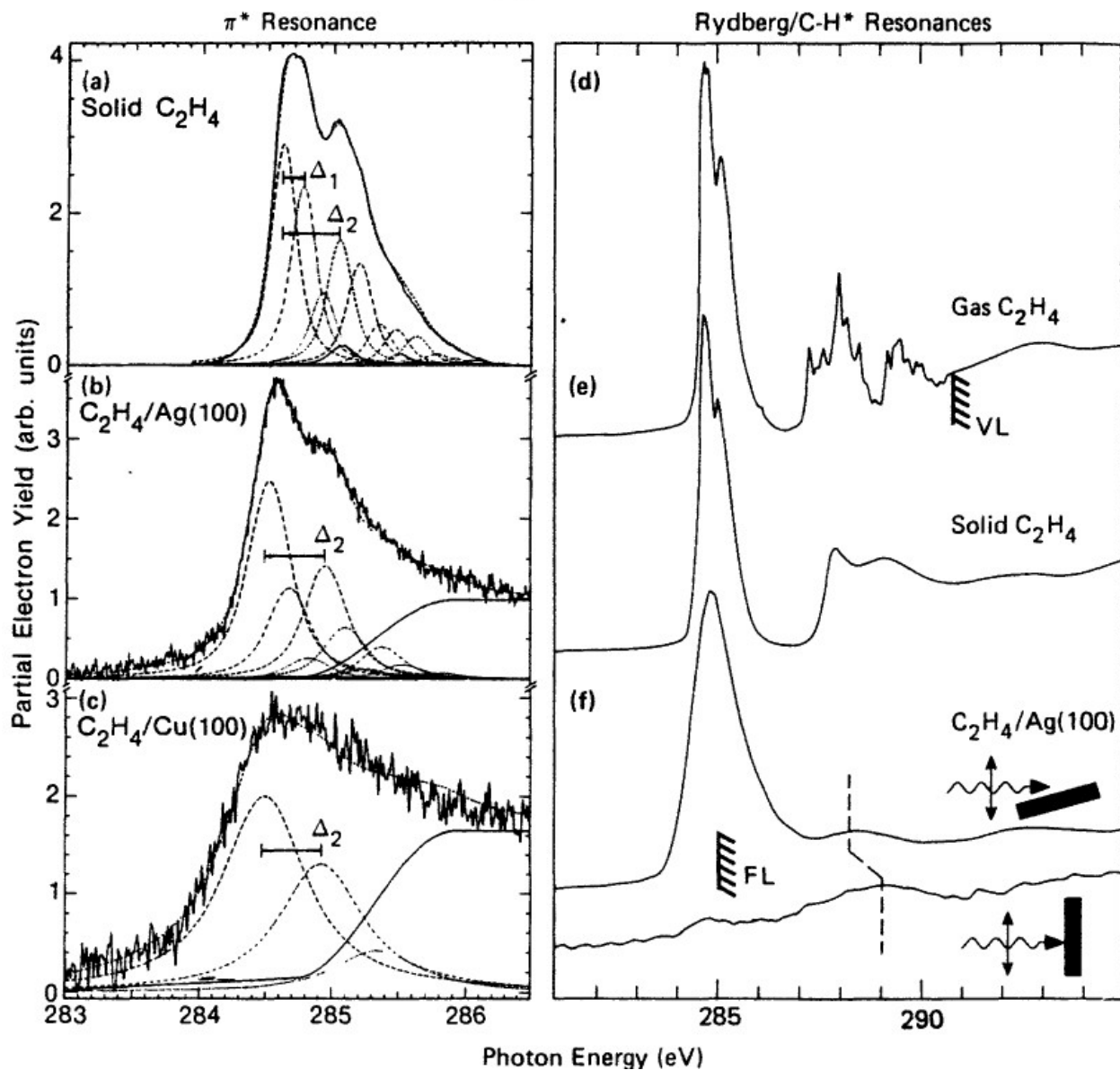


Ad esempio, nel caso della molecola di azoto, se cconsidero le transizioni sul LUMO, \vec{O} sarà un vettore perpendicolare all'asse della molecola.

Ethylene



C₂H₄ Fine Structure



In generale, se l'interazione con il substrato aumenta, le componenti NEXAFS si allargano. Questo principalmente è dovuto alla diminuzione del tempo di vita degli stati eccitati.

Δ_1 vibrazionale C-C (150 meV)

Δ_2 C-H (430 meV)

CASO two-fob) es. superficie (110)

$$I \propto \cos^2 \theta \cos^2 \alpha + \sin^2 \theta \sin^2 \alpha \cos^2 \phi$$

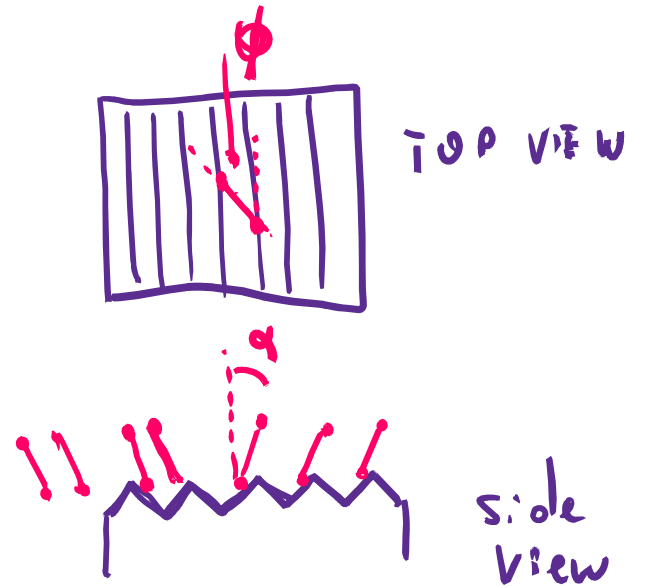
Se scegliamo \vec{E} in modo che $\cos \phi = 1$

$$\propto \cos^2 \theta \cos^2 \alpha + \sin^2 \theta \sin^2 \alpha$$

$$\rightarrow \text{se } \boxed{\theta = 45^\circ}$$

\Rightarrow l'intensità diventa indipendente da α

magic angle



CASO three-fold \rightarrow (111) FCC

$$I \propto \cos^2 \theta \cos^2 \alpha + \frac{1}{2} \sin^2 \theta \sin^2 \alpha$$

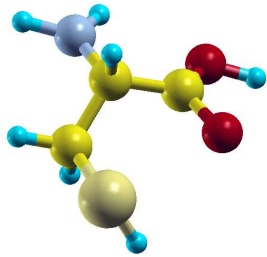
\rightarrow non dipende da ϕ
(non so determinare l'orientazione
azimutale delle molecole)

se $\theta = \arctan(\sqrt{2}) = 54.7^\circ \Rightarrow$ magic angle
(3 fold o n-fold
 $n \geq 3$)

\downarrow
scampare le dipendenze da α !!

L-Cysteine adsorption on Au(110)

Simple amino acid
Thiolate bond with substrates



Au(110) surface

- anisotropy in the molecular self assembly process.
- Chirality effects

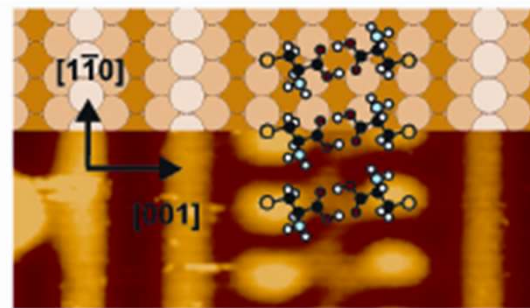
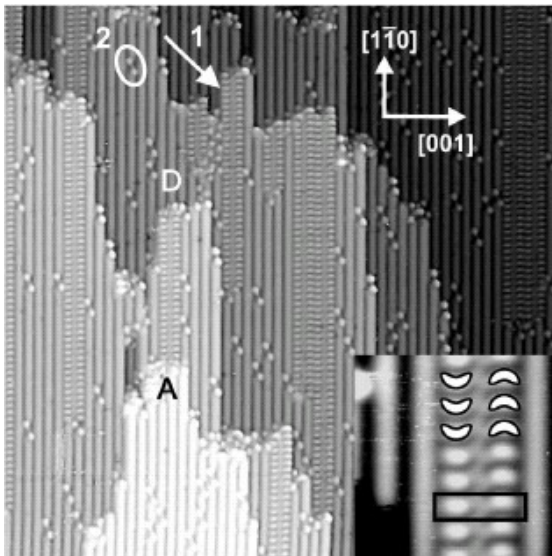
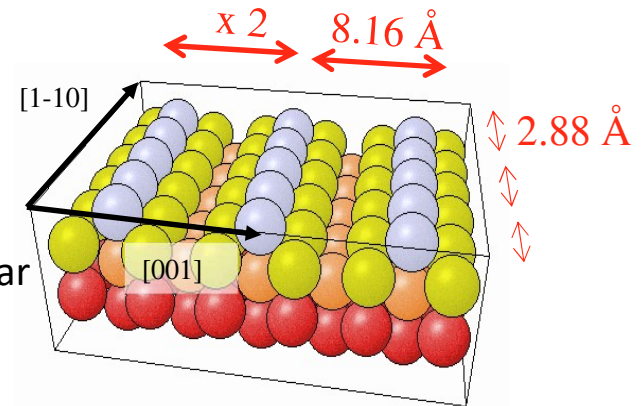
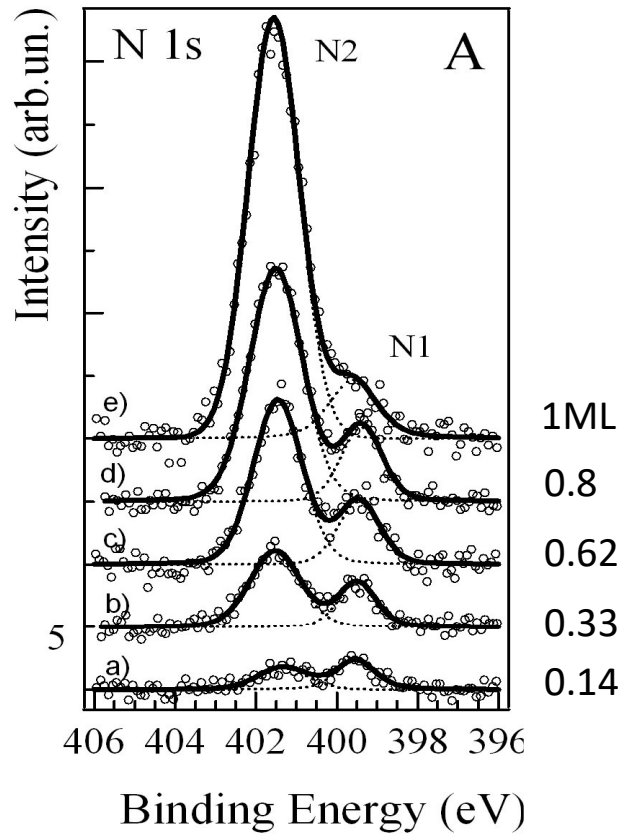


FIG. 3 (color). Most stable cysteine double-row structure, as obtained from the DFT calculations, superimposed onto an

Kühnle et al. PRL 93 (2004) 86101

N1s: zwitterionic vs acidic population



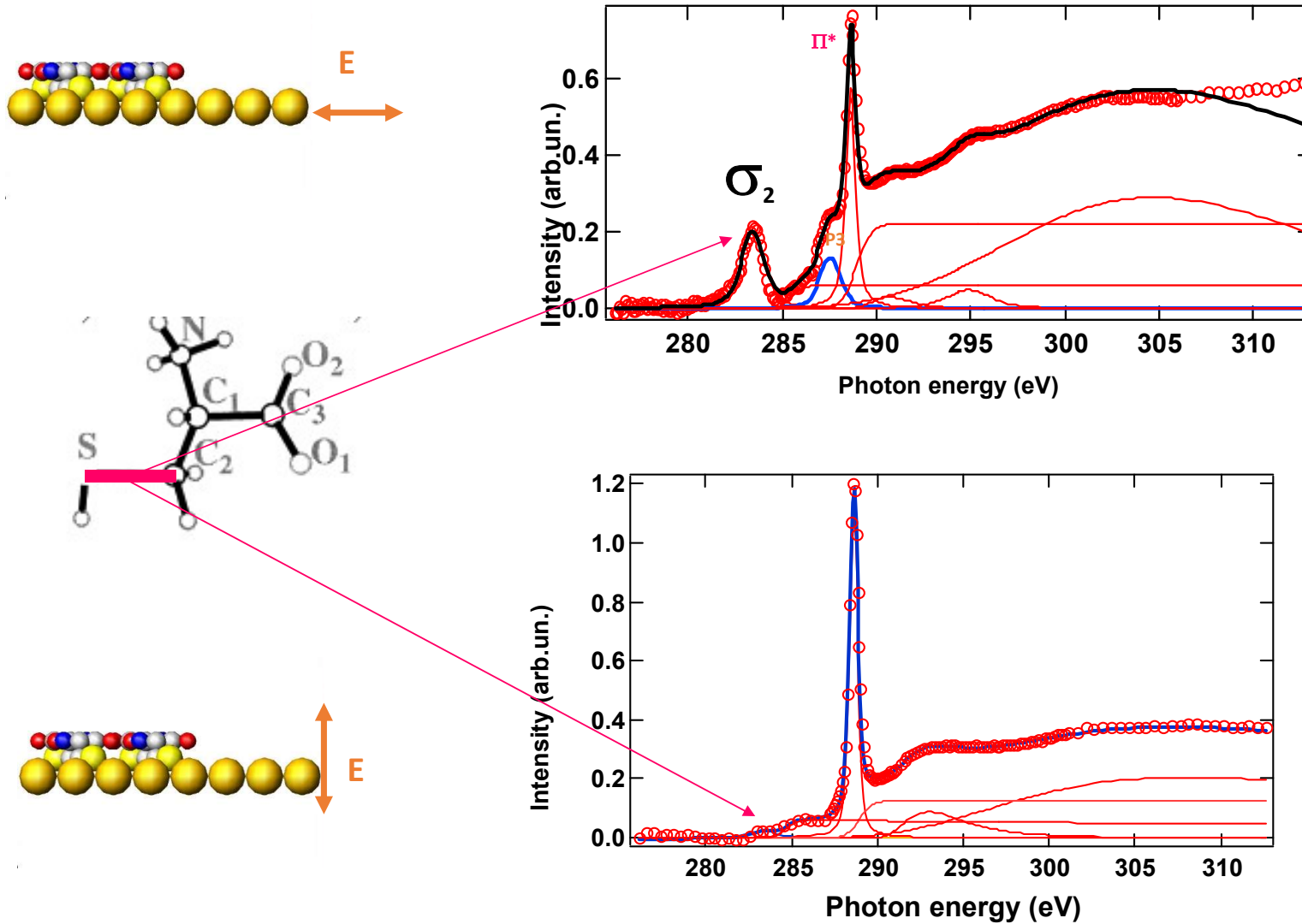
NH_2 399.5 eV

NH_3^+ 401.5 eV

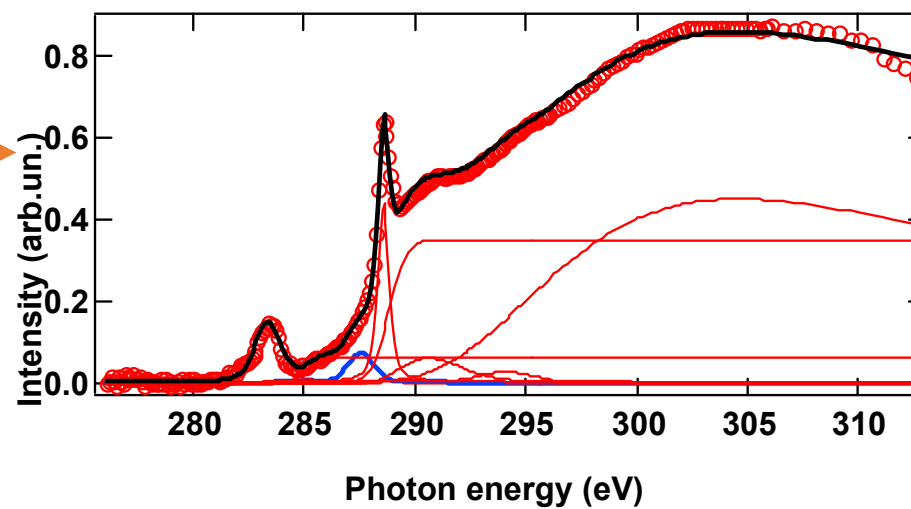
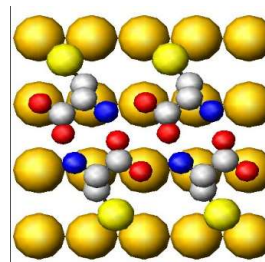
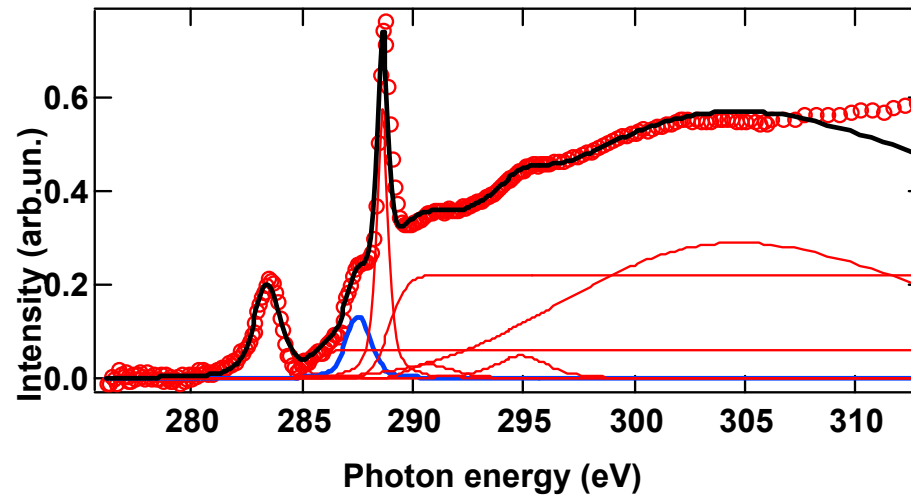
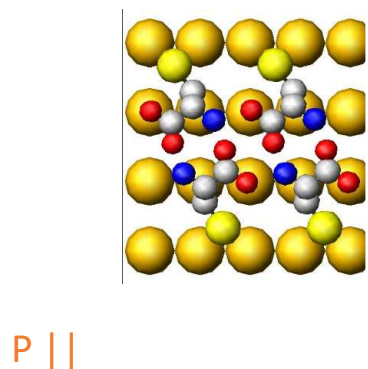
- Total acidic population established at $\theta < 0.4$ ML

- majority of zwitterions for $\theta > 0.2$ ML

C1s NEXAFS: molecular orientation from polarization dependence

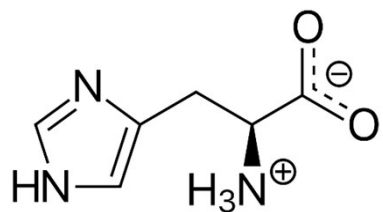
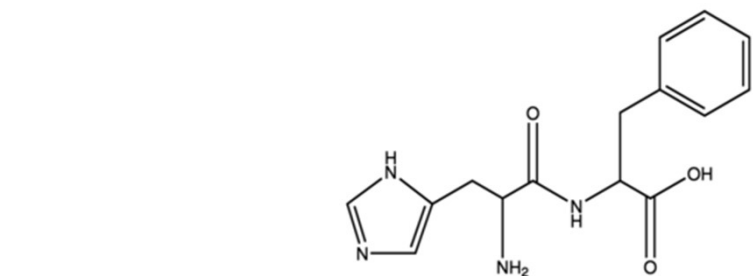


Variable polarization NEXAFS: azimuthal orientation



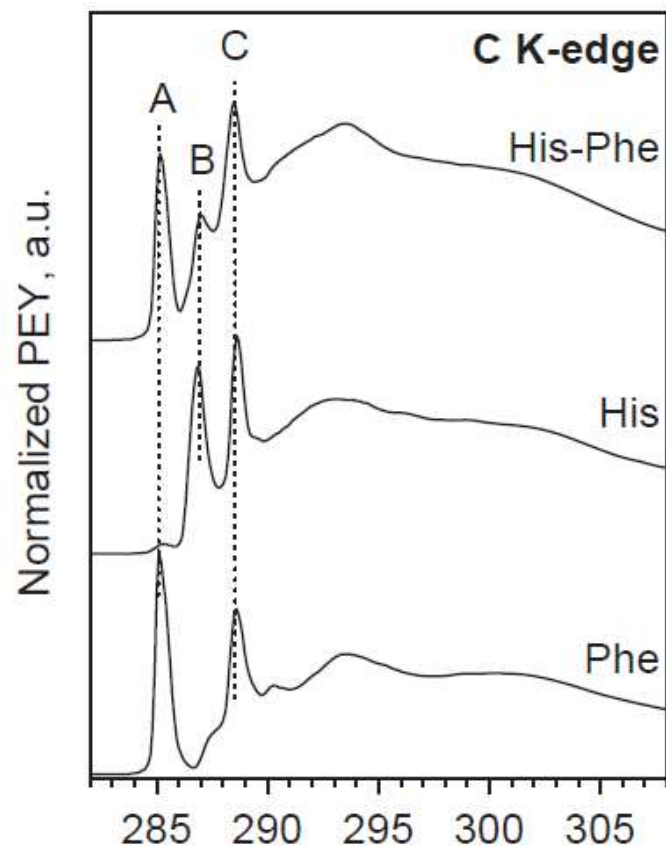
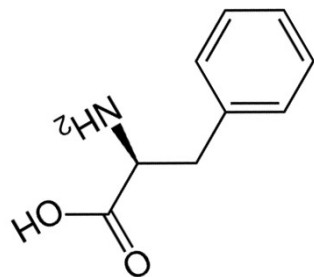
Langmuir, 2006

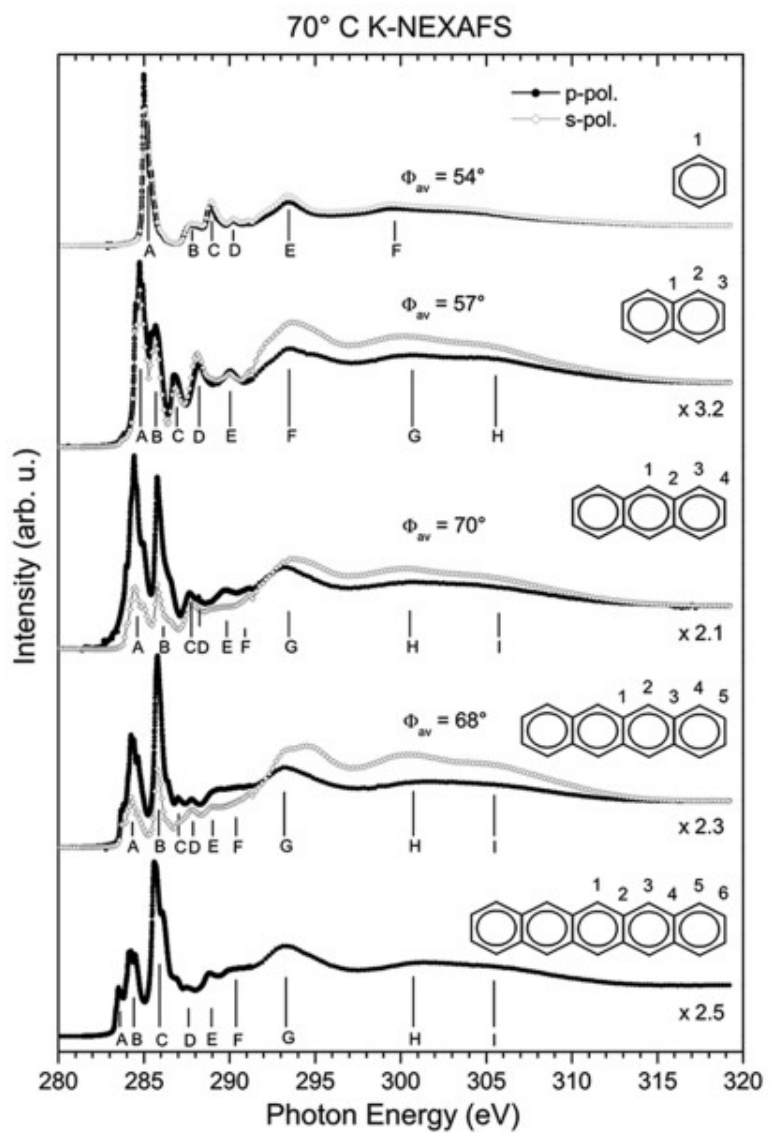
Approccio *building blocks* nell'interpretazione degli spettri



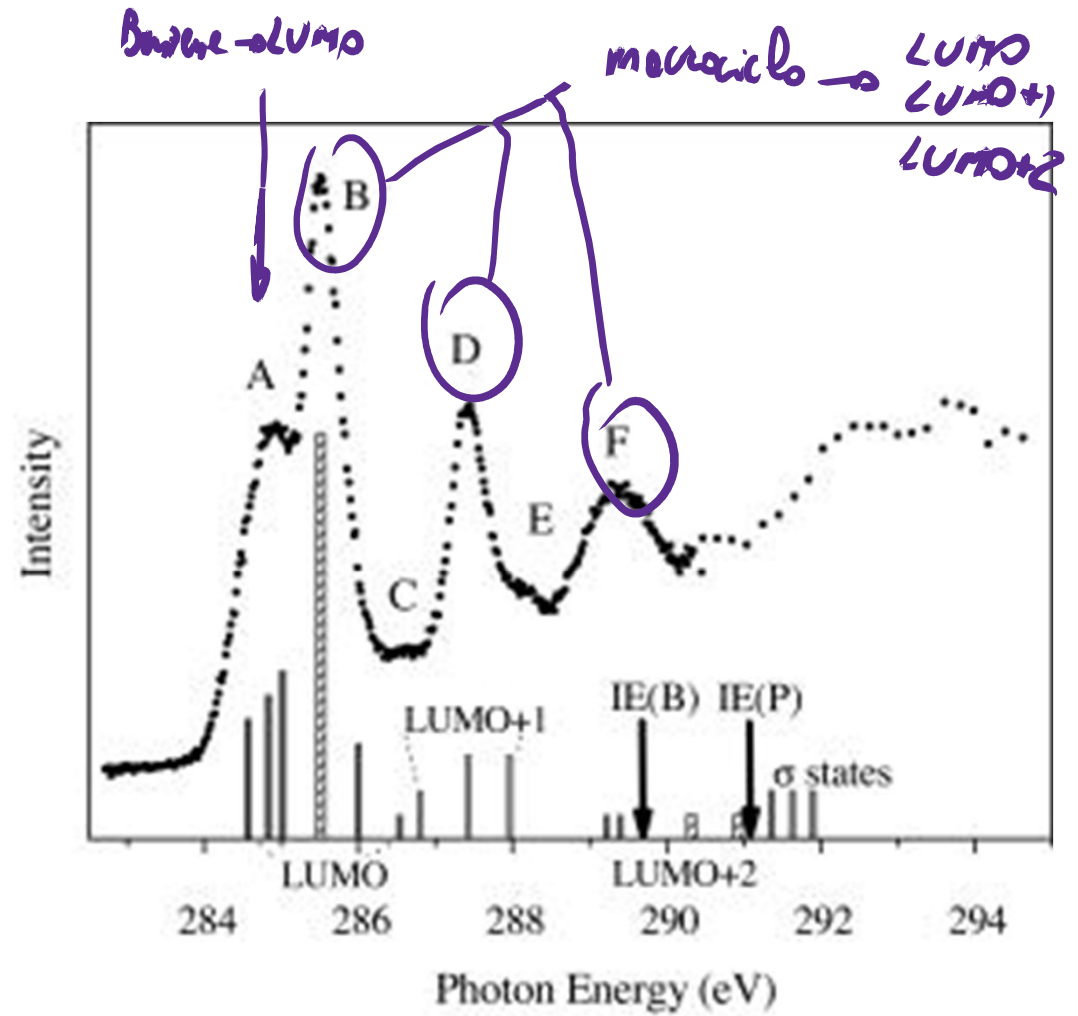
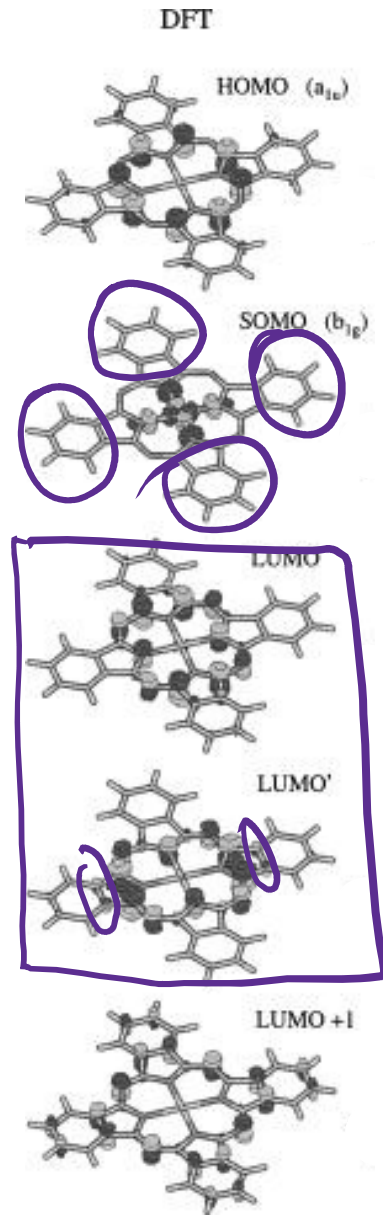
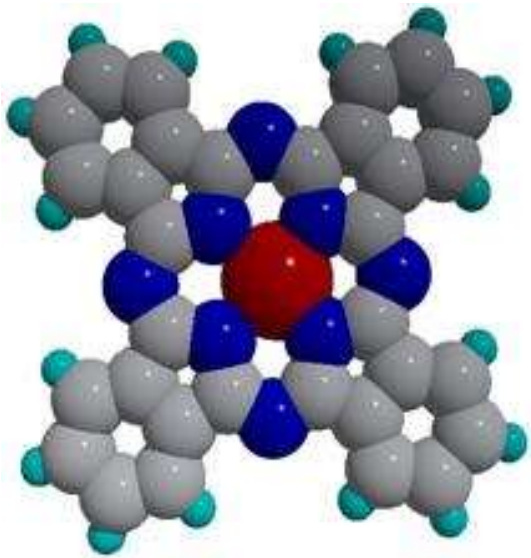
Histidine

Phenylalanine

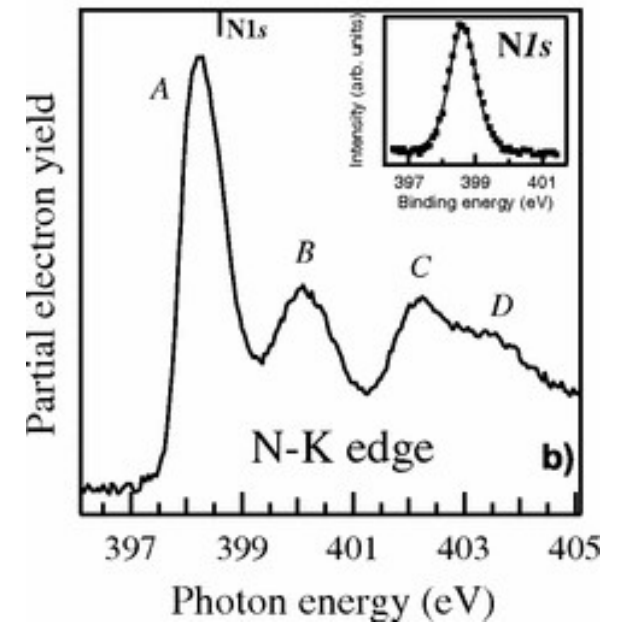
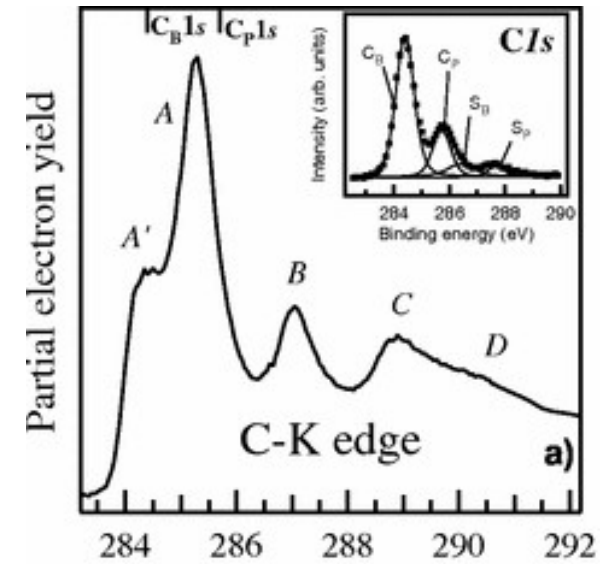
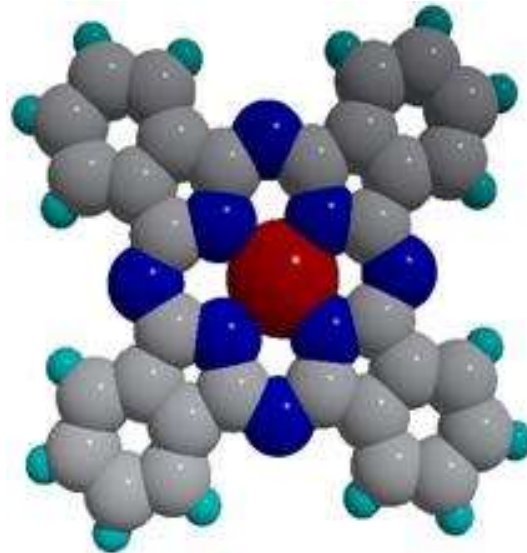
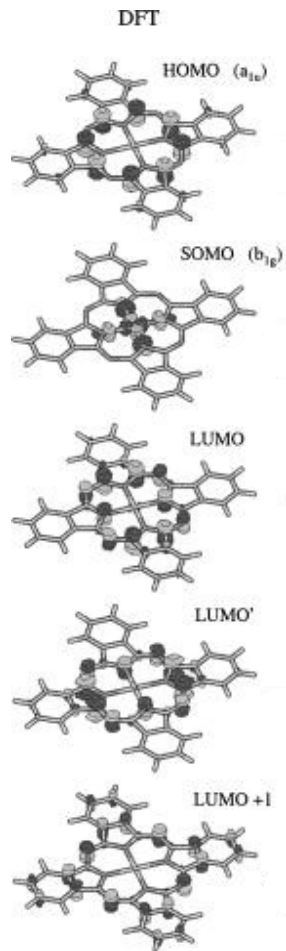




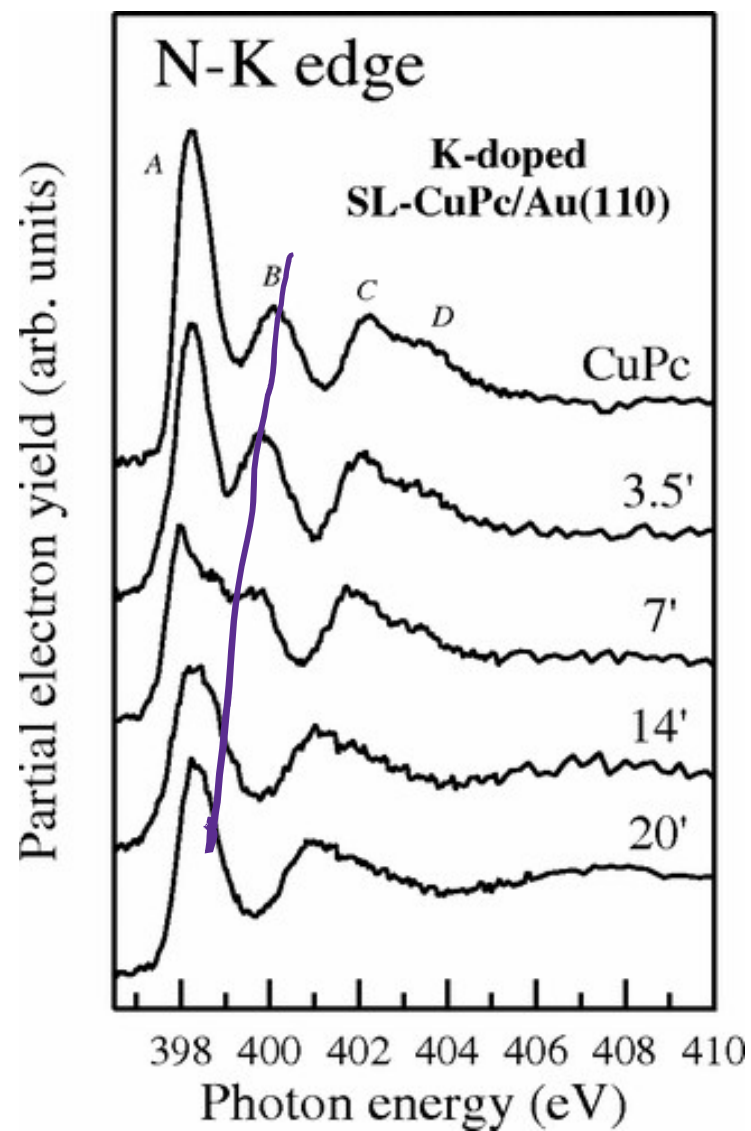
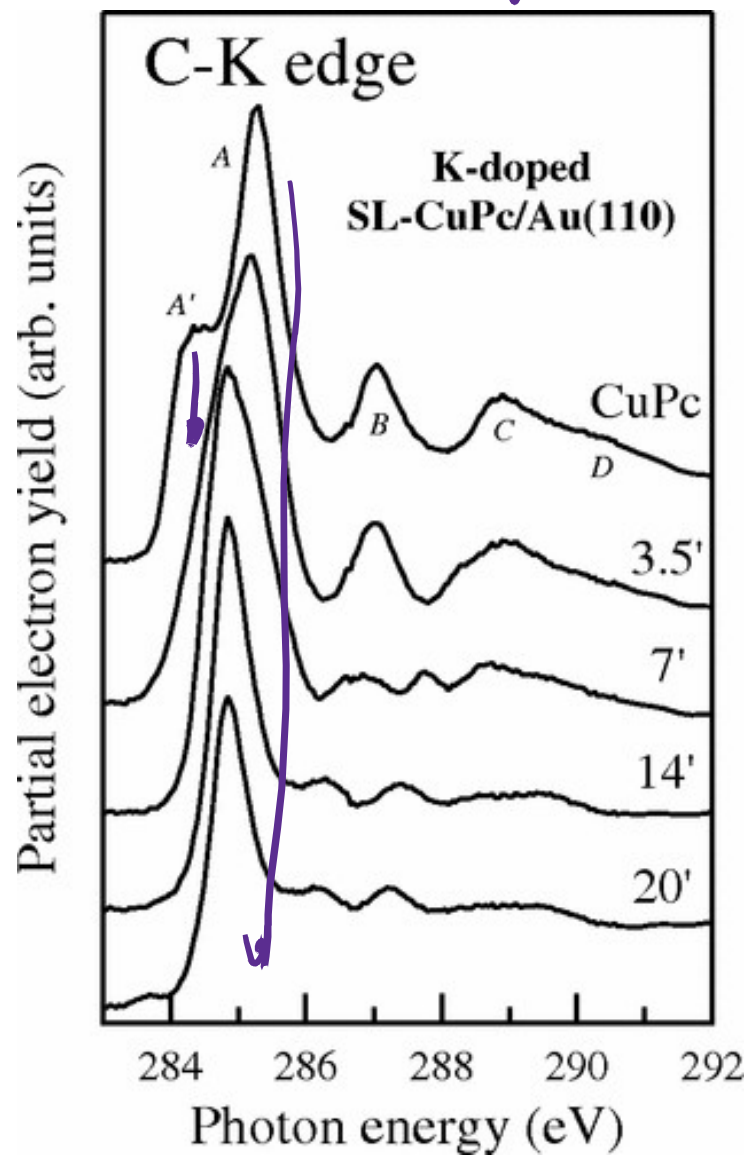
J. Phys. Chem. C 2018, 122, 28692–28701

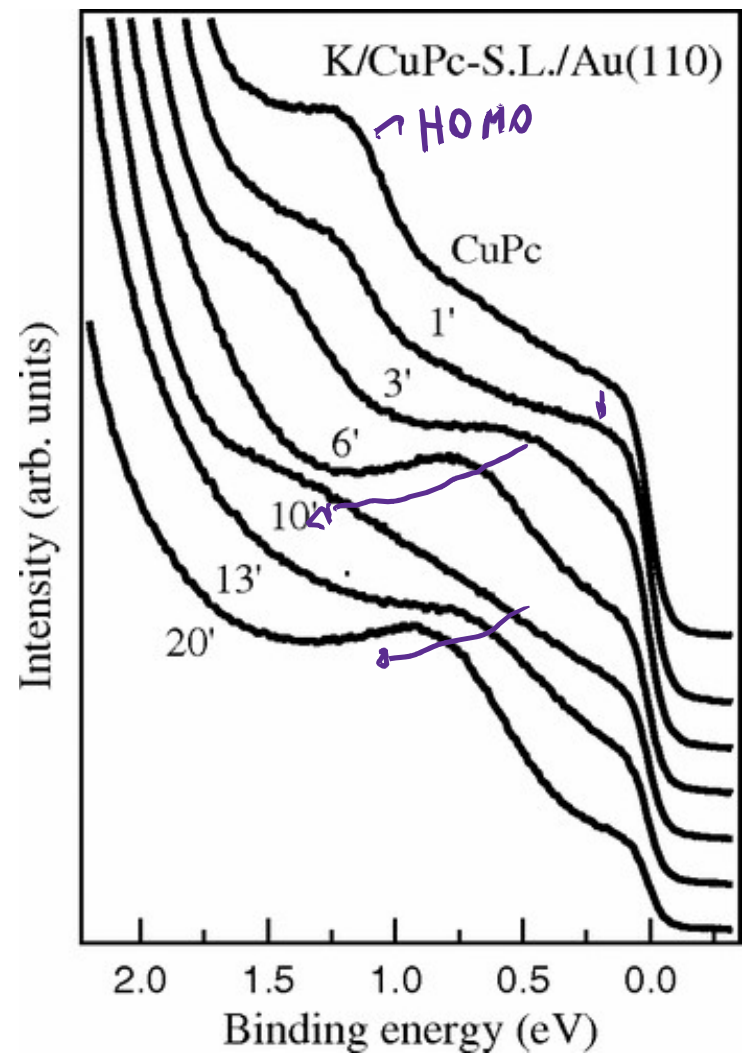


Filling empty states in a CuPc single layer on the Au(110) surface via electron injection

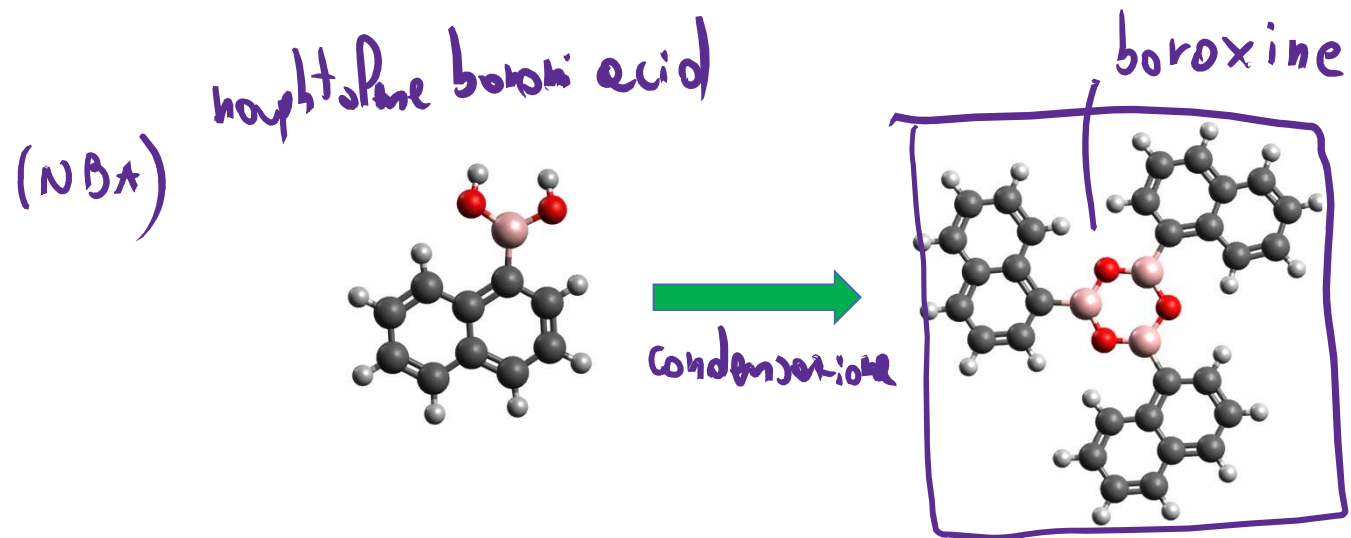


← il doping sposta i livelli

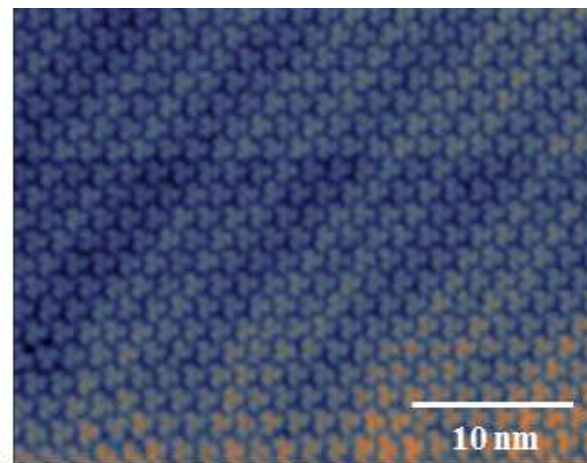
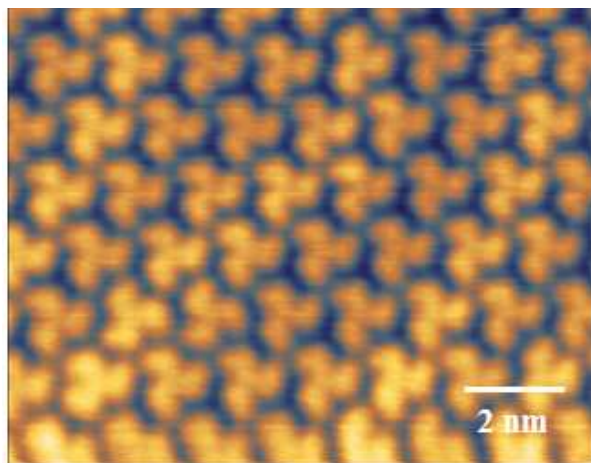




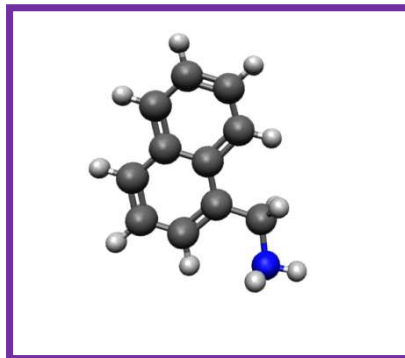
On-surface synthesis of larger molecules



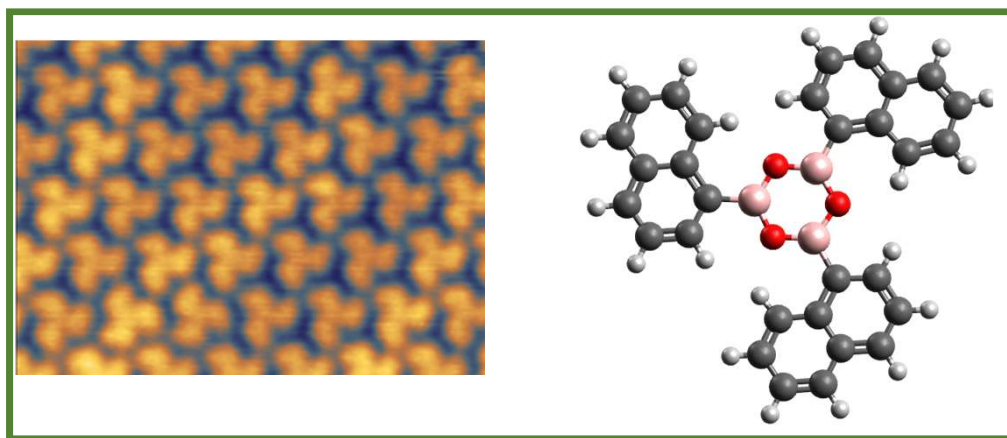
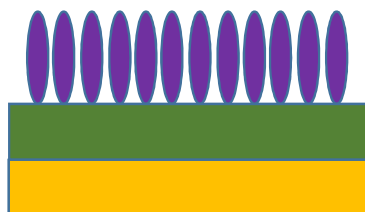
Au(111)



Anchoring platforms?

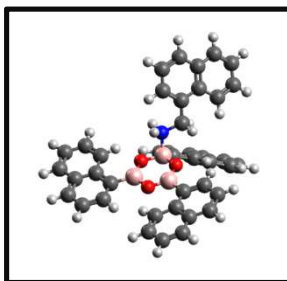
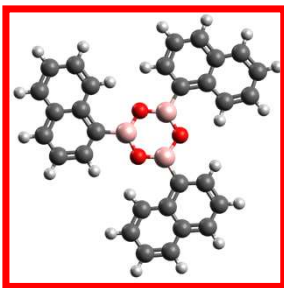


Naphtylmethylamine, NMA

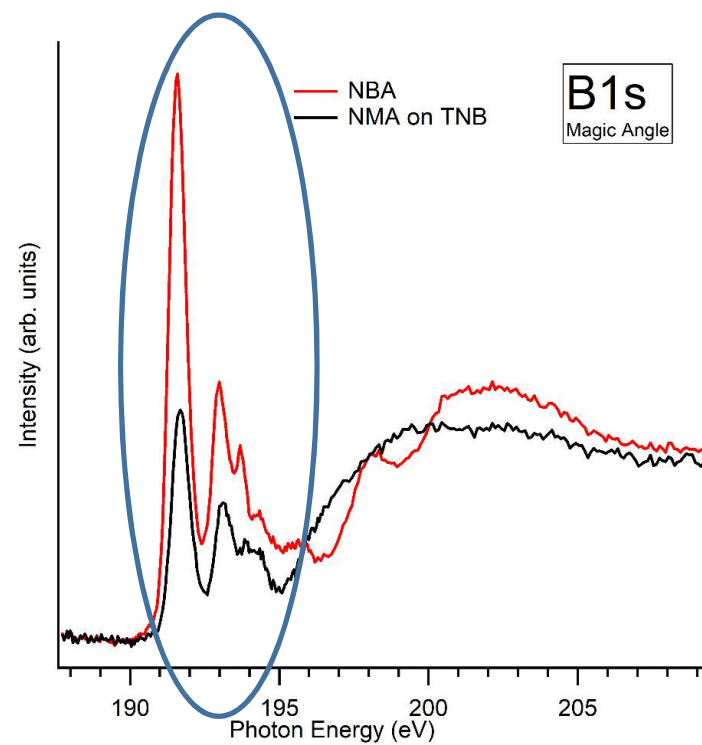
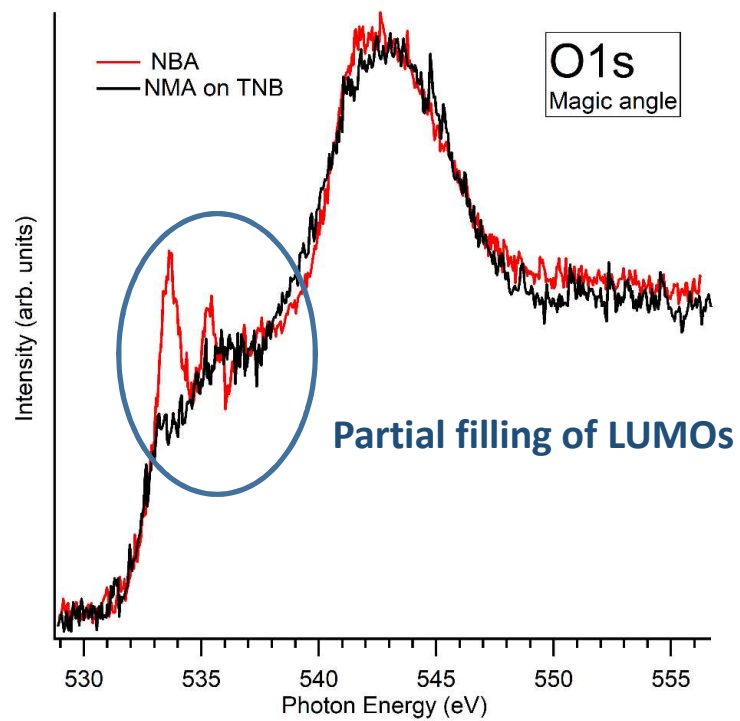


Is boroxine on Au(111) still a Lewis acid?

Anchoring platforms?

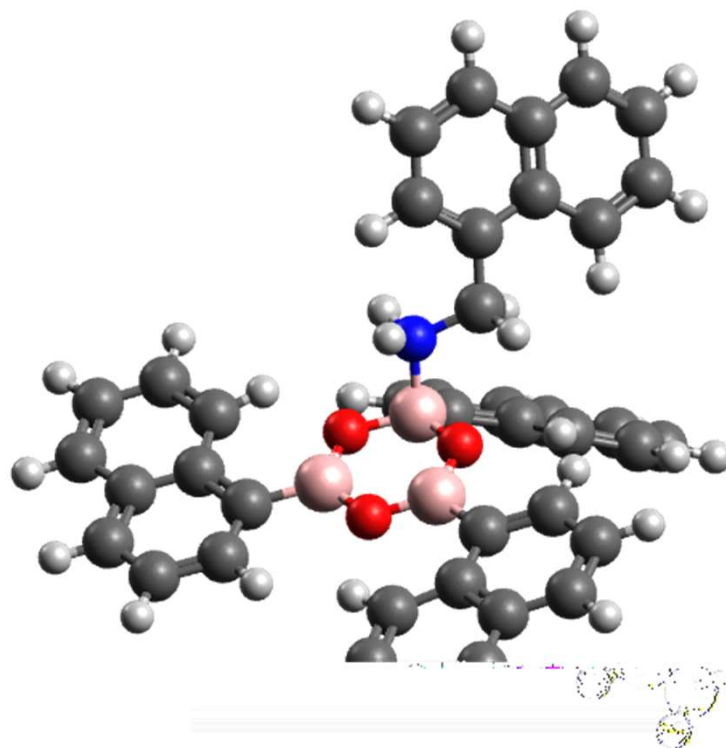


amino-boroxine dative bond



Anchoring platforms

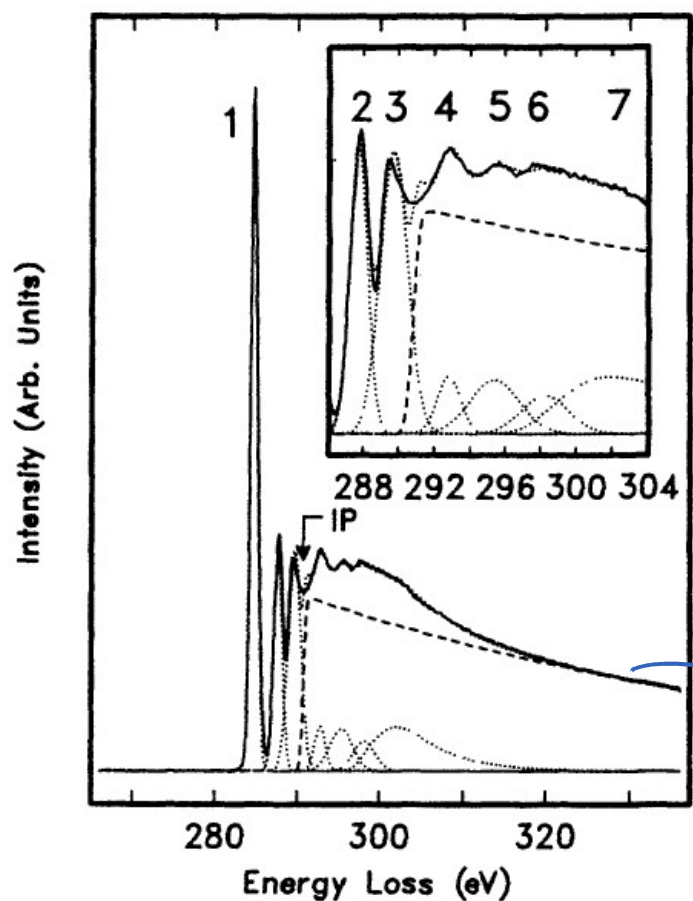
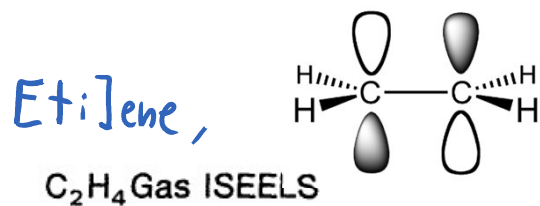
Next step:



Does the bonding promote ultra-fast charge delocalization?

Gli step negli spettri NEXAFS : IP step

IP step



1. $1s \rightarrow \pi^*$ (LUMO)

2-3. $1s \rightarrow C-H^*$, Rydberg

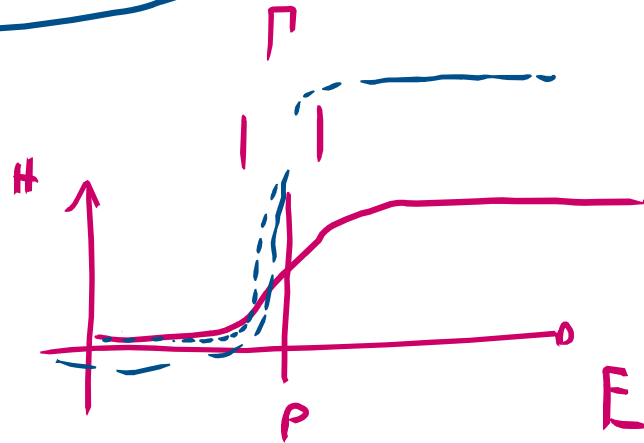
4-6 Multi-electron

7 $C=C \sigma^*$ resonance

decade exponentially

$$\bar{I}_{\text{stop}} = H \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \left(\frac{E-P}{\Gamma/2} \right) \right)$$

allegamento Lorentziano



$$I_{\text{step}_{\text{gaussiano}}} = H \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{E-P}{\Gamma_G} \right) \right)$$

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt$$

!! H , stessa dello step (IP step)

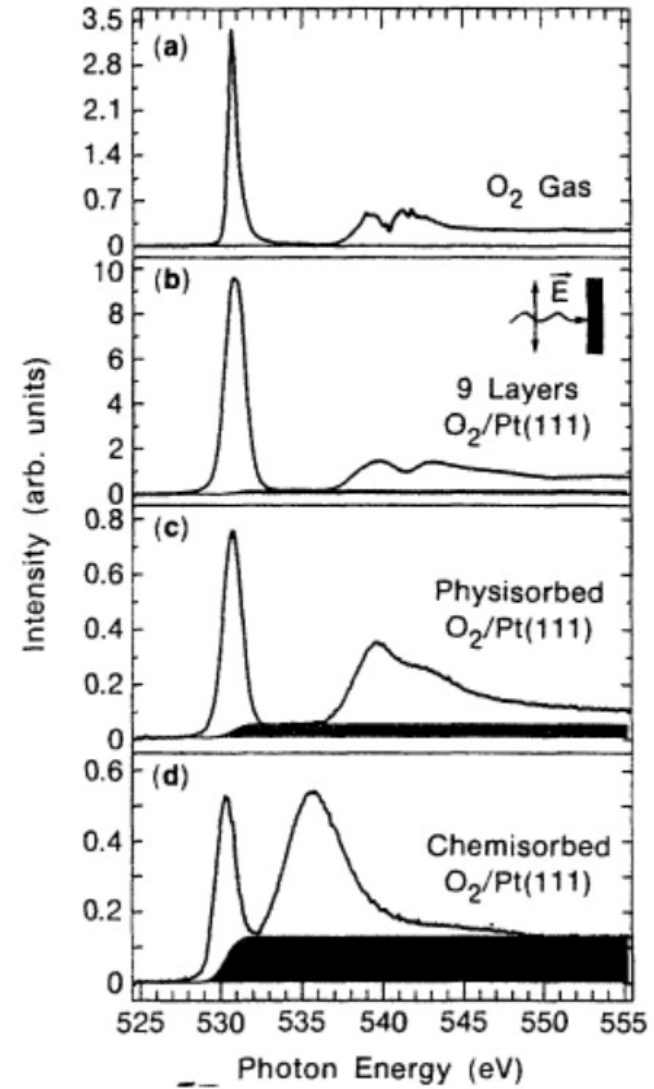
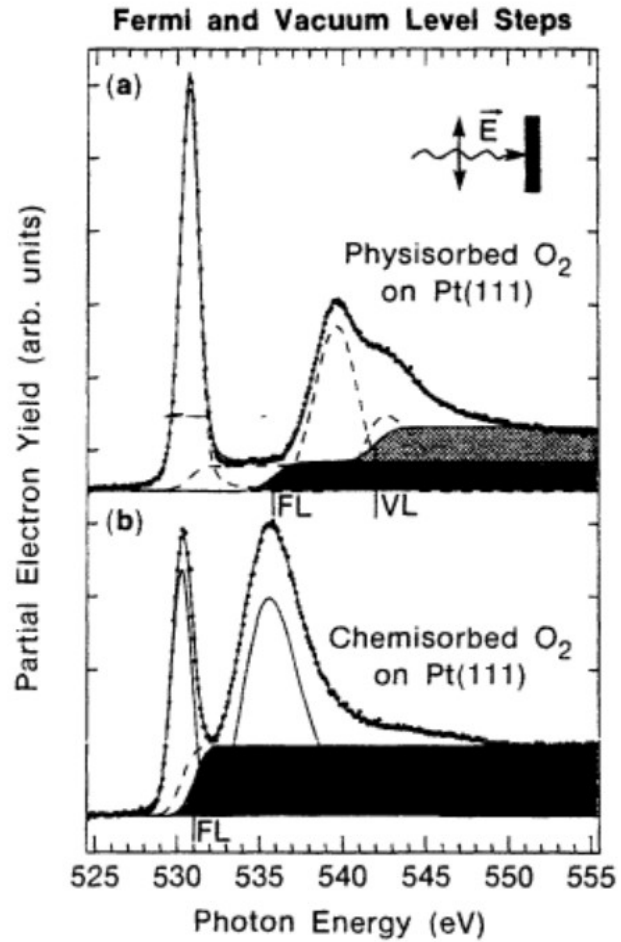
non dipende dalla polarizzazione di \vec{E}

se $|i\rangle$ è stato 1s

- Gli step negli spettri NEXAFS : Fermi step

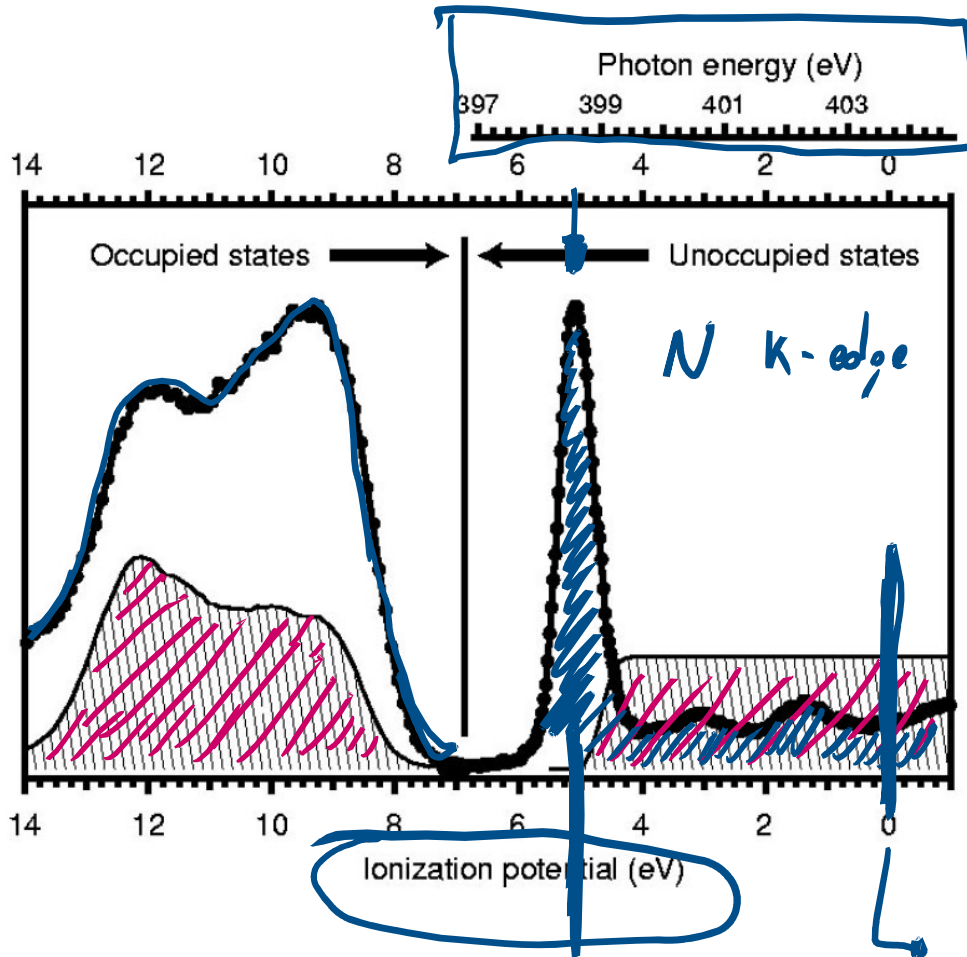
Se una molecola è a contatto con la superficie di un metallo, posso avere degli orbitali non occupati ibridi molecola metallo, ad un energia che va dal livello di Fermi in su. Diventa possibile che l'elettrone 1s venga eccitato su uno di questi orbitali. Dal punto di vista della molecola è come se venisse ionizzata ad un potenziale inferiore a quello di ionizzazione. Sperimentalmente registro uno step di intensità all'energia corrispondente al livello di Fermi.

Fermi step

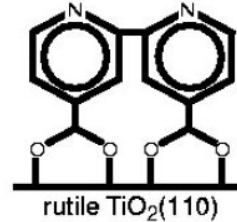


Allineamento XPS-NEXAFS

TiO₂ è semiconduttore

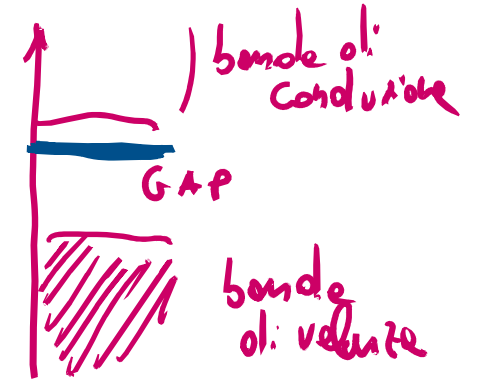


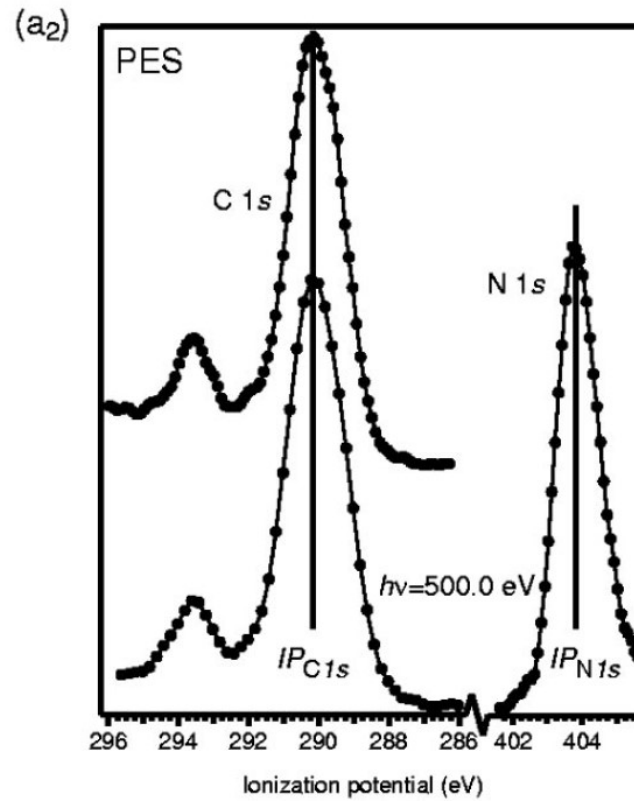
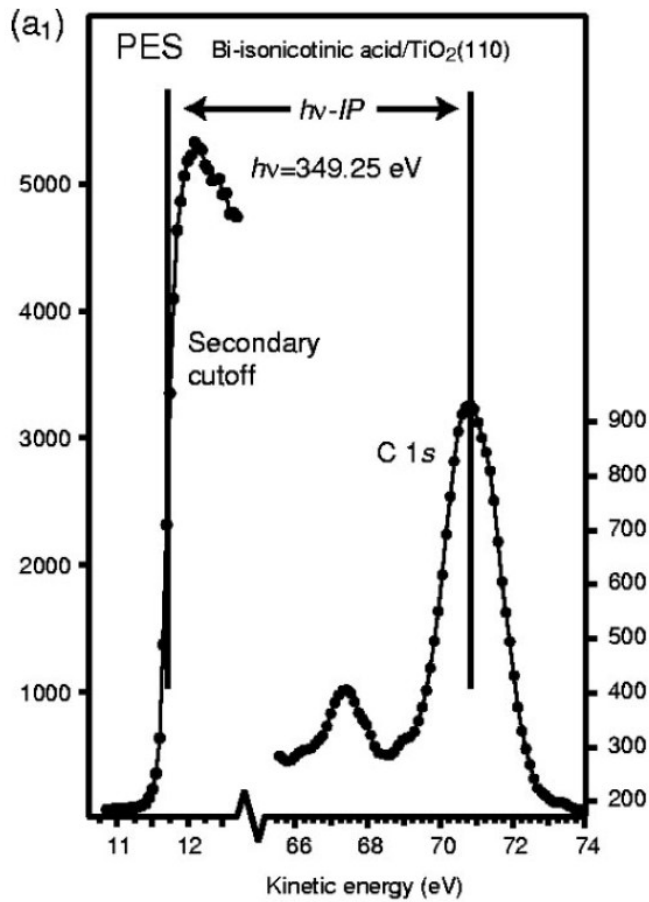
Bi-isonicotinic acid
on rutile
TiO₂(110)



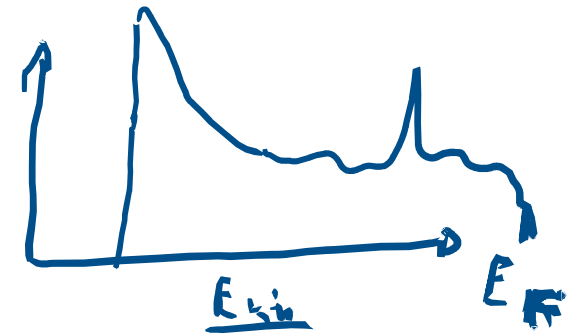
Monolayer:
 ● PES (occ. states)
 ● XAS (unocc. states)

TiO₂ substrate:
 ▨ PES
 (valence band),
 estimate
 (conduction
 band)





Misure della WF



$$= h\nu - WF$$

WF è IP di e⁻ all'energia di Fermi

