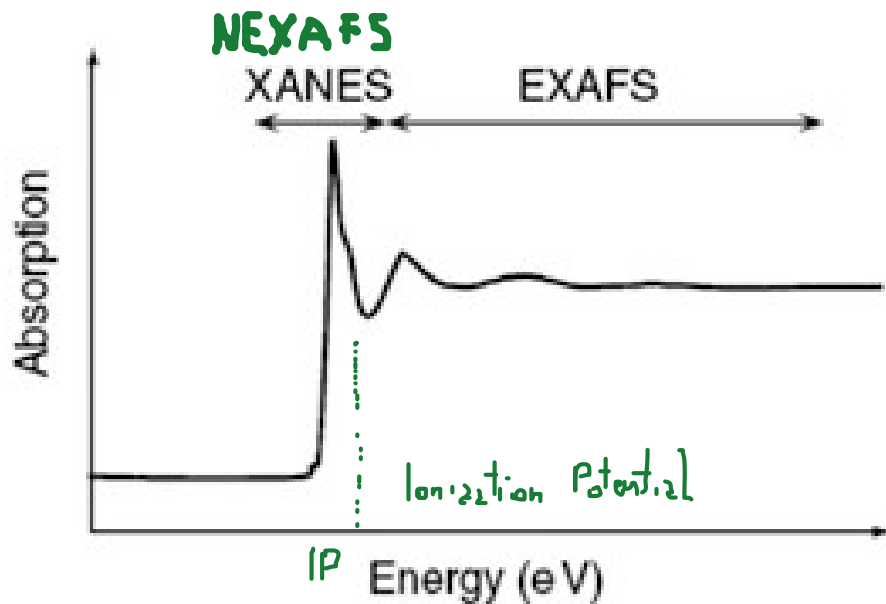


## Assorbimento a soglia



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 ( $C1s$ ))

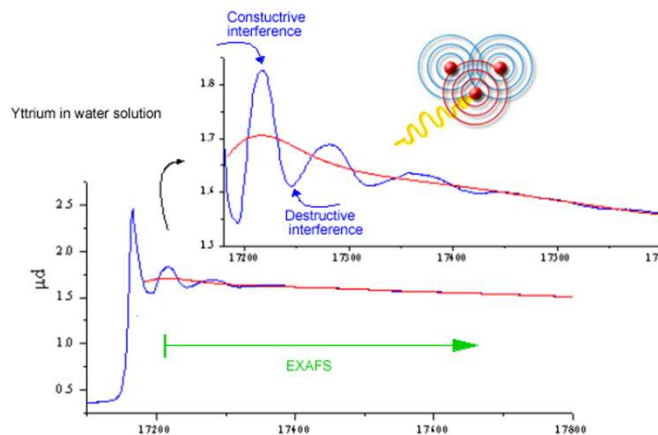
Si distinguono due regioni di interesse, una in un intorno di 20-30 eV dalla *Ionization Potential* mi dà informazioni sugli stati non occupati del sistema (tecnica NEXAFS). L'altra....

## 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.



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

<https://www2.ung.si/~arcon/xas/exafs/exafs.htm>

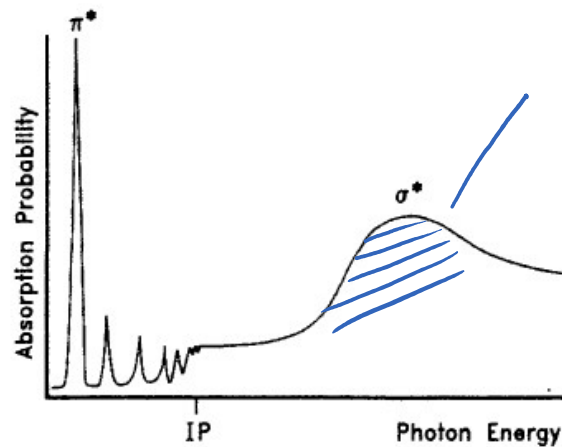
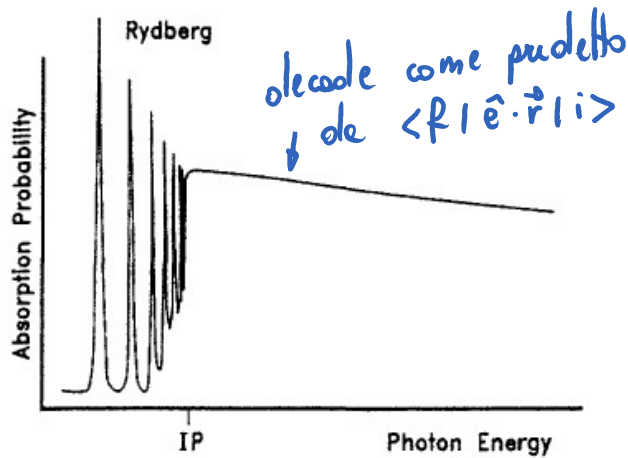
Springer Series in Surface Sciences 25

Joachim Stöhr

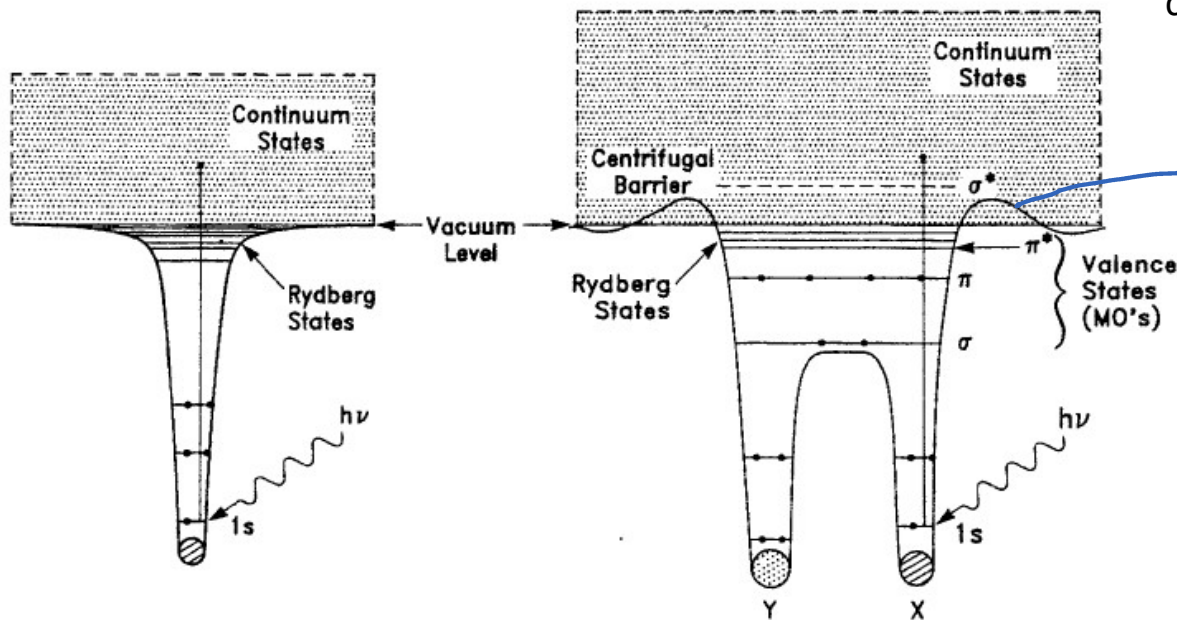
# NEXAFS Spectroscopy



Springer



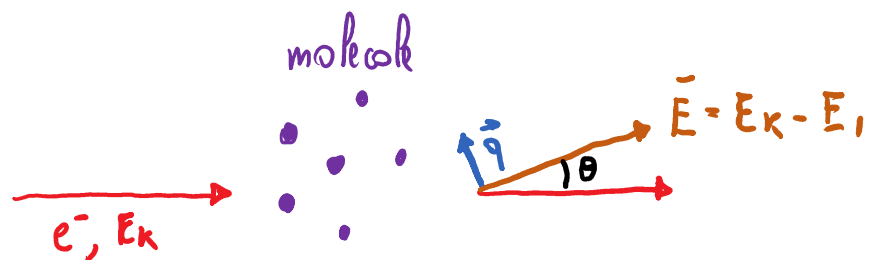
**Shape resonance:** Nel continuo di stati sopra la ionizzazione, ci sono delle energie poco sopra al livello di vuoto in cui è più probabile promuovere l'elettrone. Un modo per descrivere questi stati è di considerare un potenziale aggiuntivo a quello coulombiano, che è il contributo centrifugo che 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.



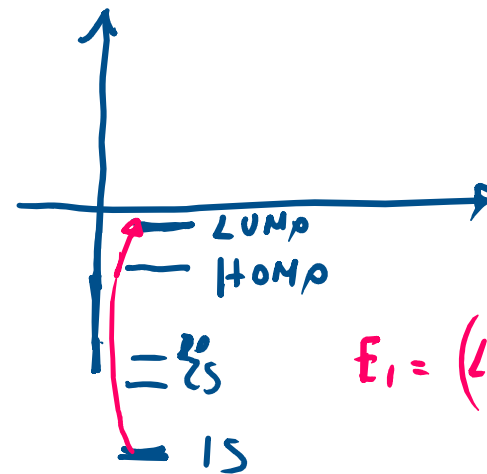
Posso vederlo come

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

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.



Misuro elettroni che hanno perso energie  
(esempio  $E_i = (LUMO - 1s)$ )



$$E_i = (LUMO - 1s)$$

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

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

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.  $\sigma(h\nu, k) \propto \sum_{|f\rangle} |\langle f | \hat{e}_\epsilon \cdot \vec{r} | i \rangle|^2$  Fermi's golden rule

$$\vec{E} \propto \vec{E}_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \xrightarrow[\text{dipole}]{\text{approx}} \vec{k} \cdot \vec{r} \ll 1$$

so for  $O_{1s}$   $h\nu \sim 550 \text{ eV}$   $\left( O_{1s} \sim 530 \text{ eV} \right)$

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

$$\rightarrow kr \approx \frac{0.07}{3.6} \ll 1$$

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

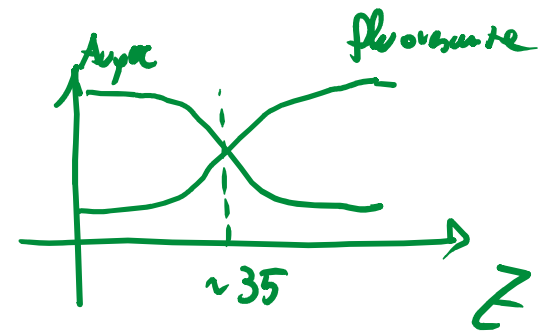
$O_{1s} \approx 530 \text{ eV}$   
 $C_{1s} \approx 285 \text{ eV}$   
 $N_{1s} \approx 400 \text{ eV}$   
 $S_{2p} \approx 162 \text{ eV}$

1.

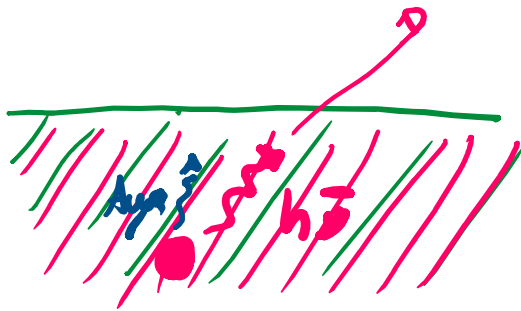
misuro il prodotto della di eccitazione ;

1. Auger

2. fotone fluorescente



$h\nu$ , variabile



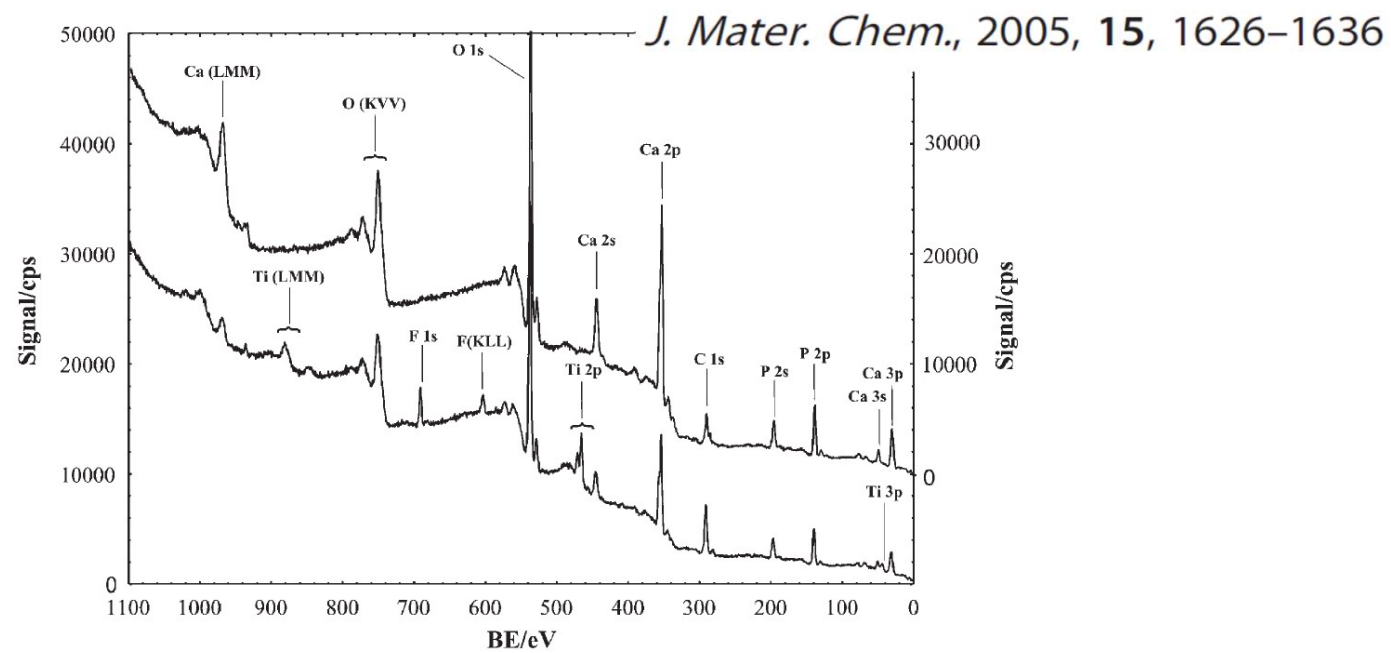
→ Auger yield  $\bar{e}$  + surface sensitive di:  
fluorescence yield

3. Total yield

→ tutti gli  $e^-$  che escono dal campione  
→ drain current

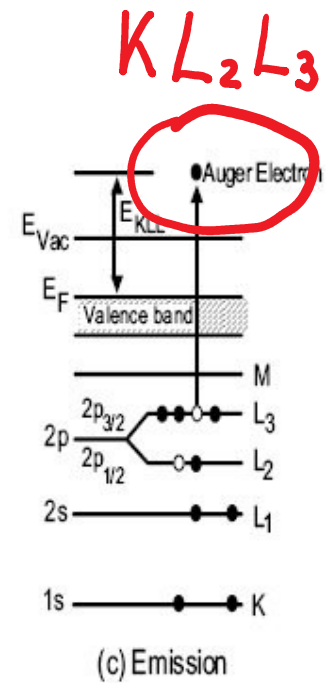
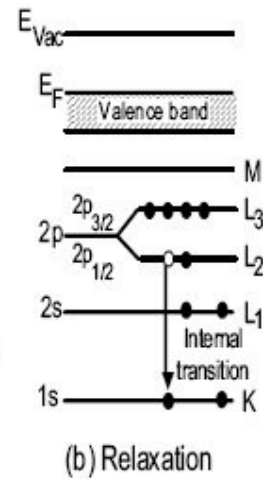
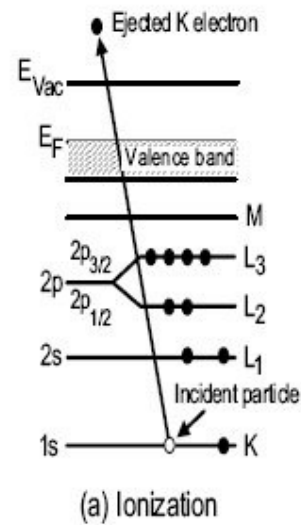
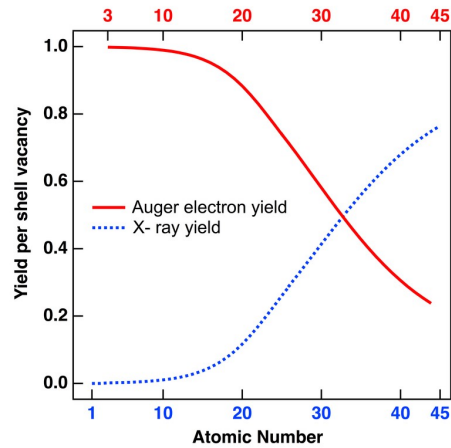


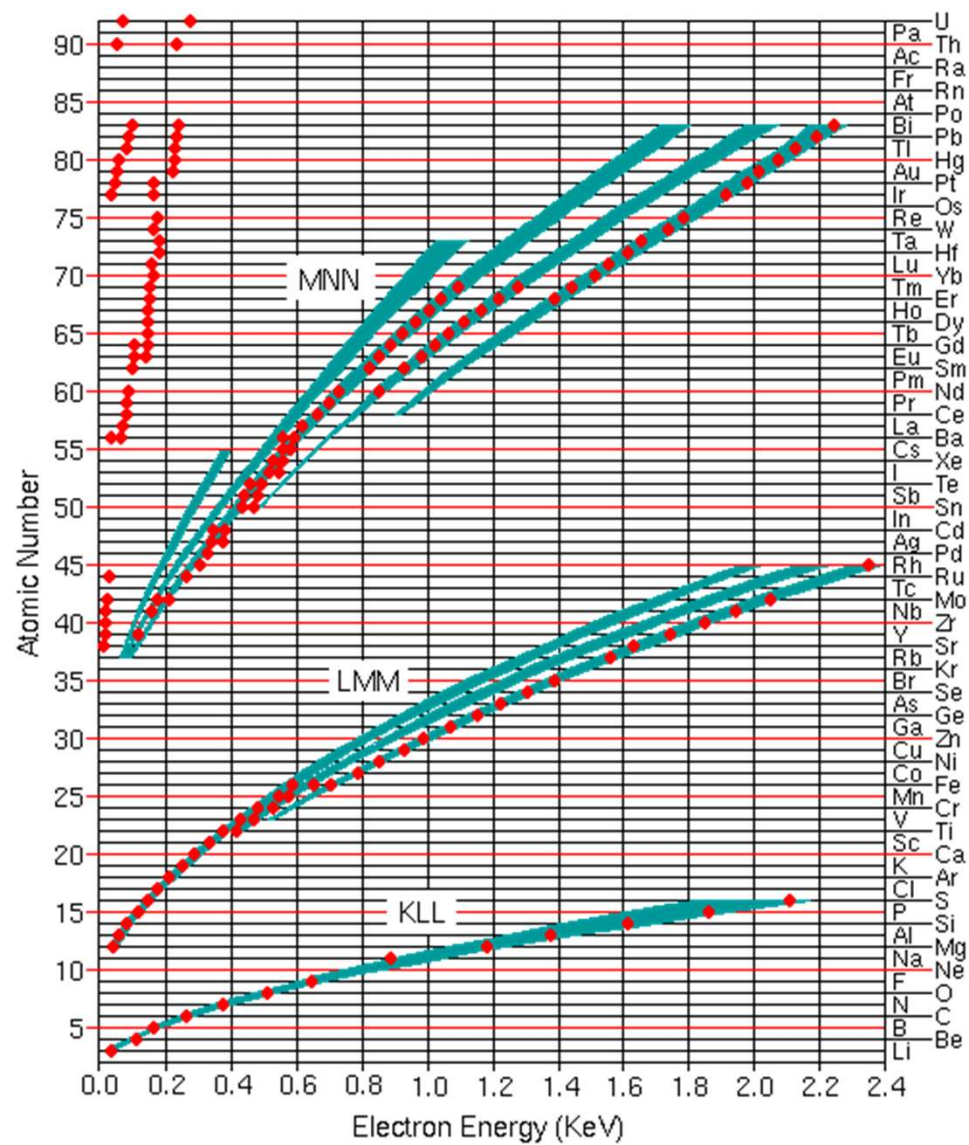
## Composizione chimica



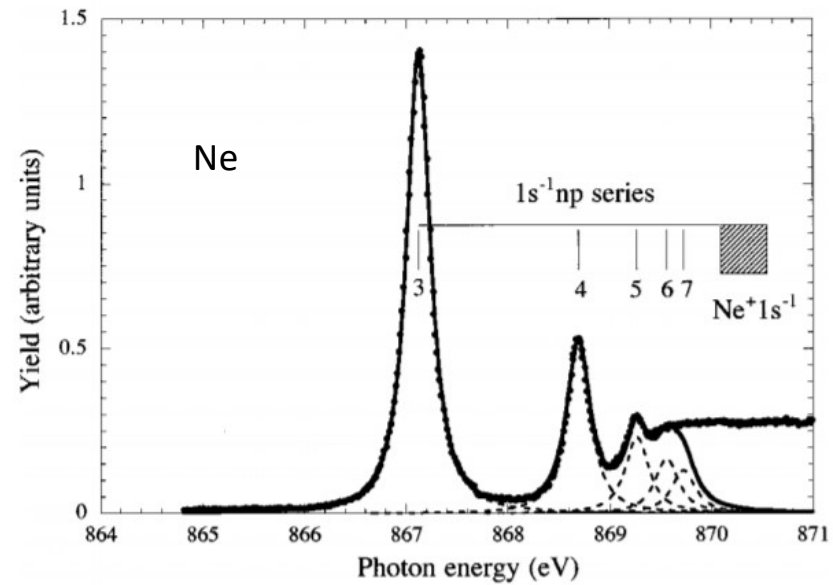
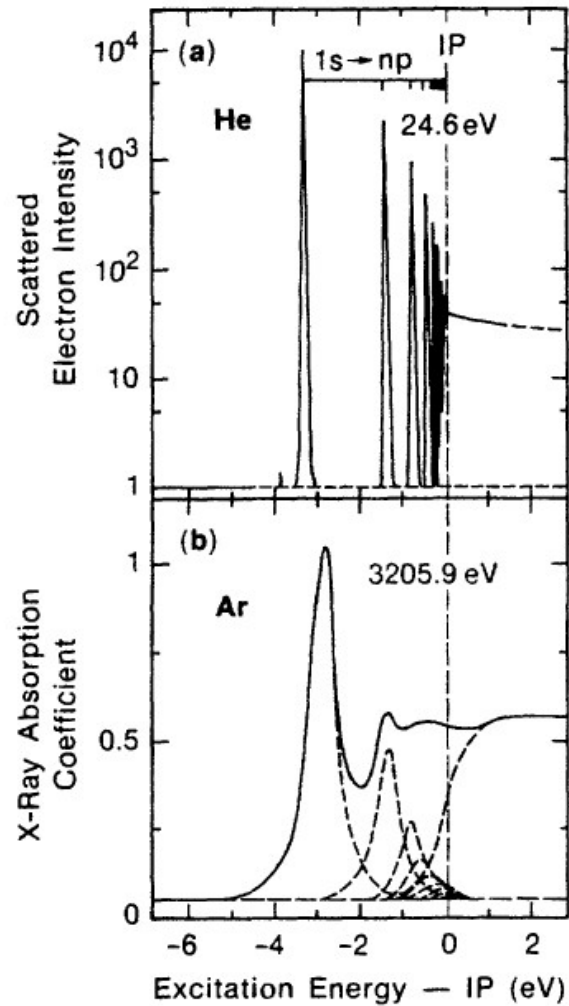
<https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>

## Il processo Auger





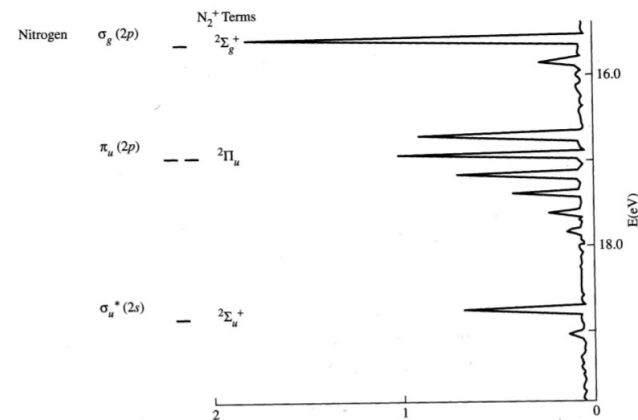
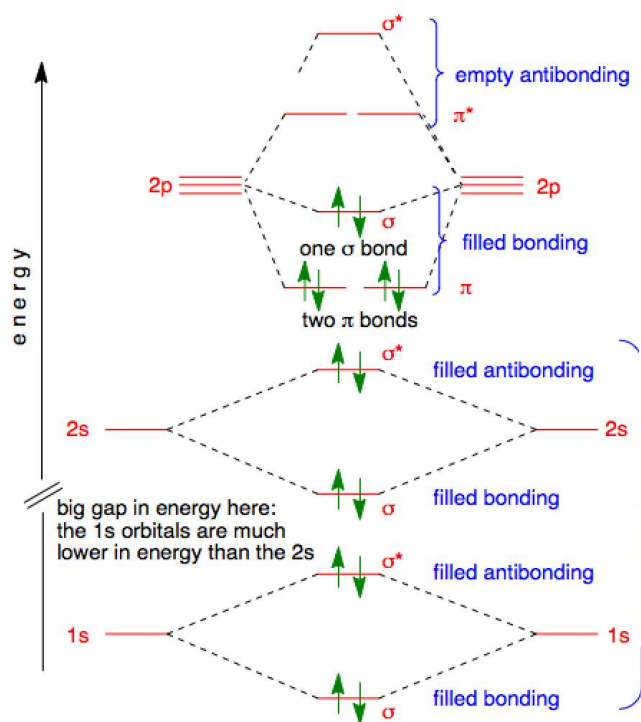
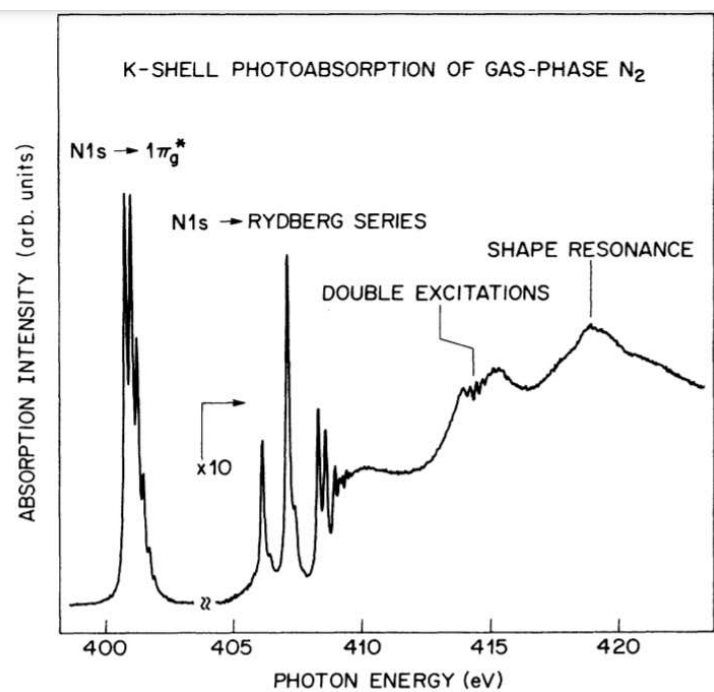




PHYSICAL REVIEW A (1999) 59, 3

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

## Molecola di N<sub>2</sub>

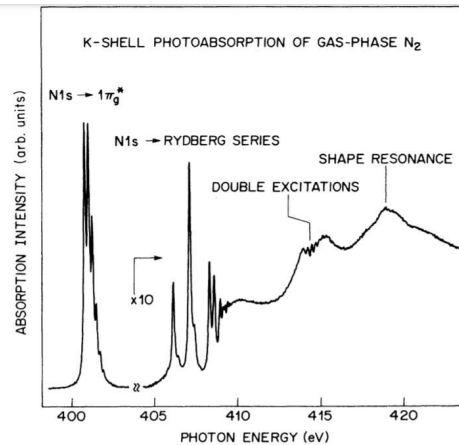


PHYSICAL REVIEW A

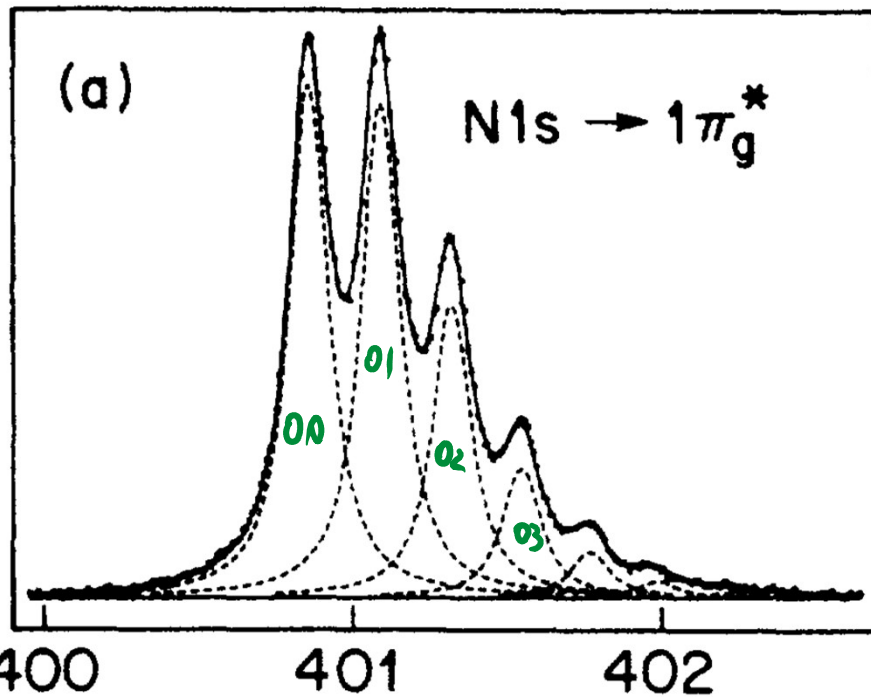
VOLUME 40, NUMBER 11

DECEMBER 1, 1989

### K-shell photoabsorption of the N<sub>2</sub> molecule



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.<sup>12</sup> 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  $\sigma$ -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  $\vec{r} = r(\hat{x}\sin\vartheta\cos\varphi + \hat{y}\sin\vartheta\sin\varphi + \hat{z}\cos\vartheta)$ .

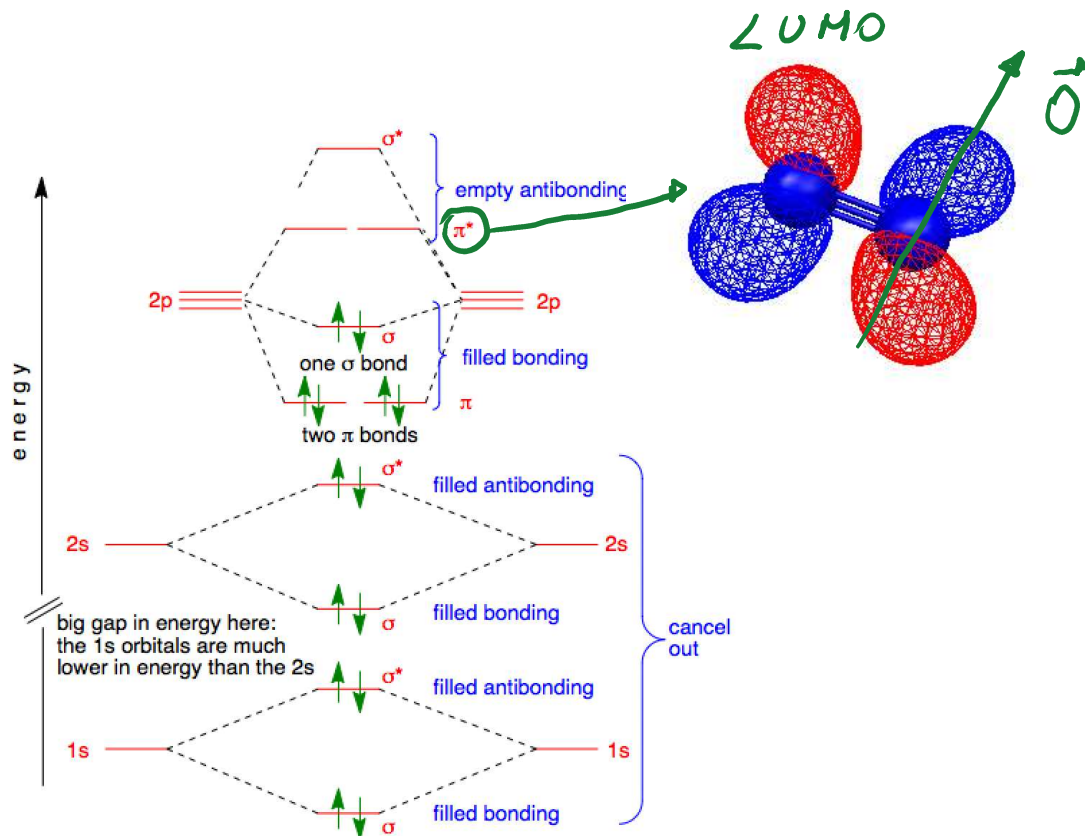
Pertanto:

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

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

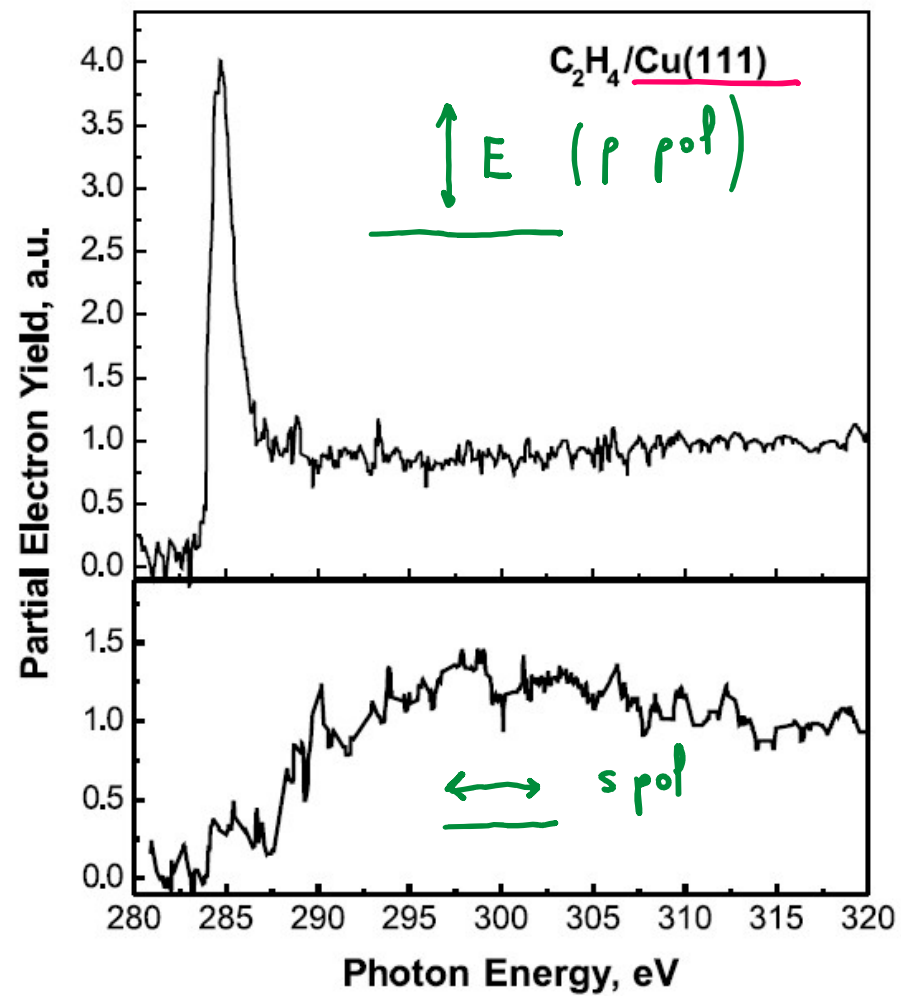
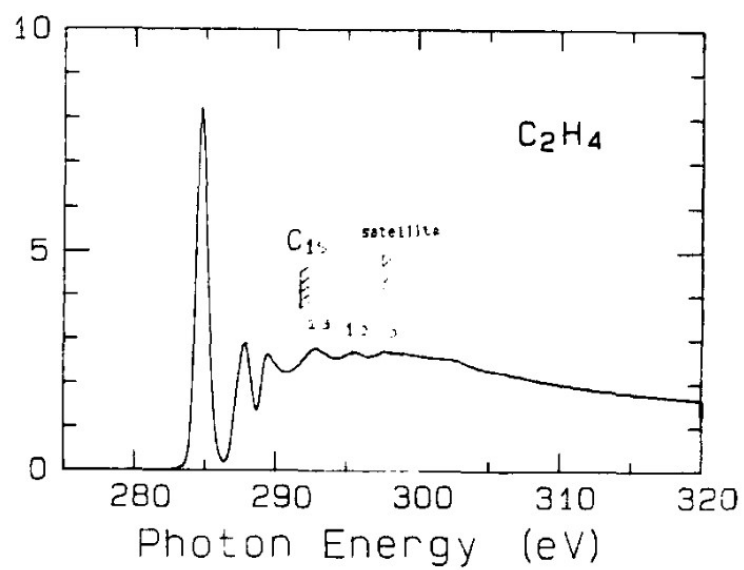
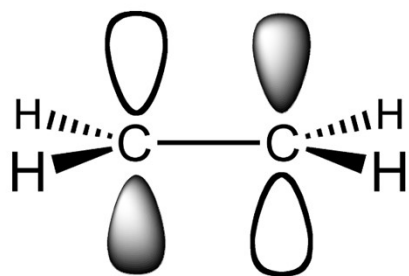


$\langle f | \vec{r} | i \rangle$  è un vettore che ha la stessa direzione dell'orbitale dello stato finale. Se definisco questo vettore  $\vec{O} = b\hat{x} + c\hat{y} + d\hat{z}$ , la probabilità di assorbimento P sarà  $P \propto |\hat{e} \cdot \vec{O}|^2 = \cos^2 \delta$ , con  $\delta$  angolo compreso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

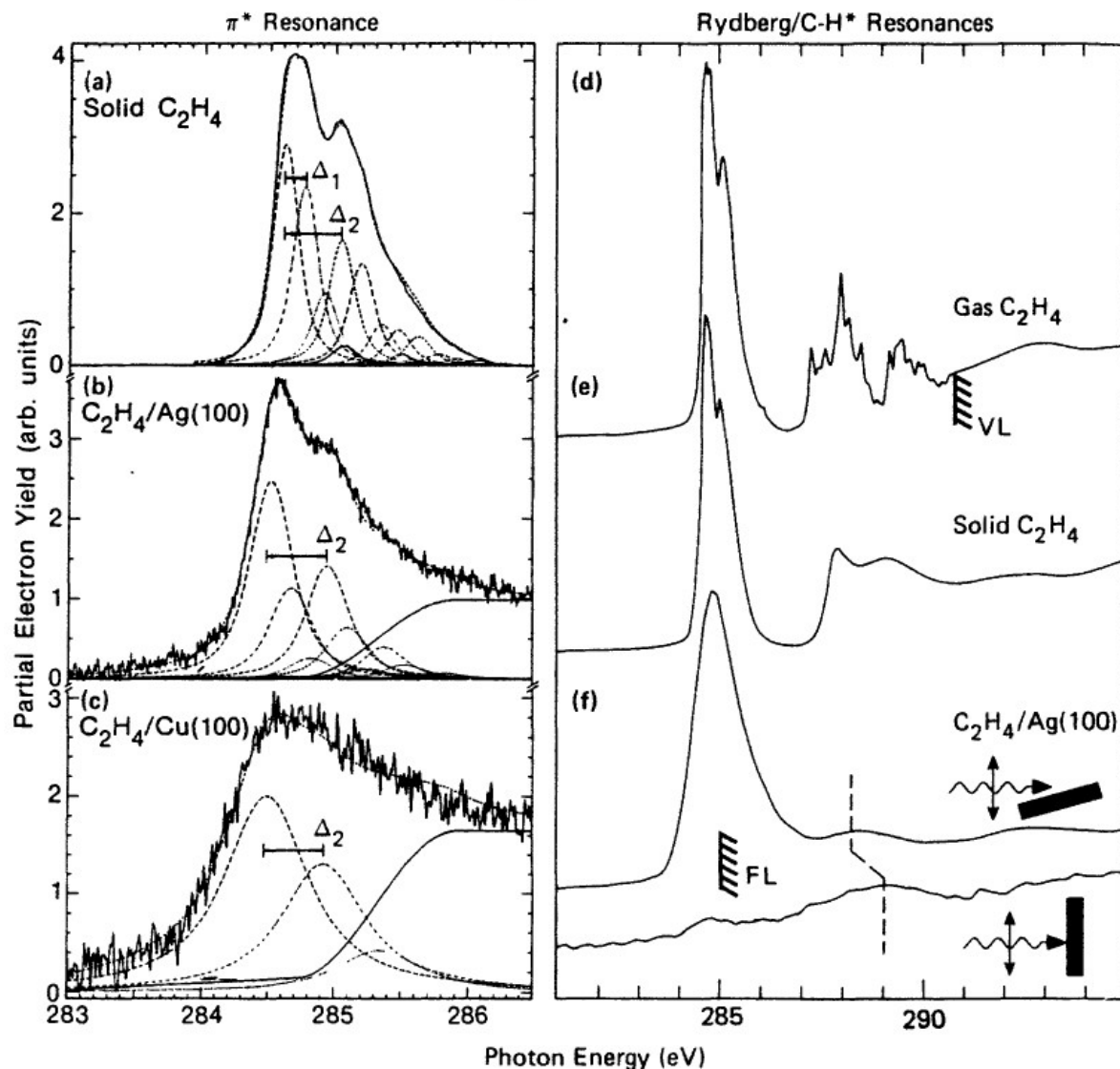


Ad esempio, nel caso della molecola di azoto, se cponsidero le transizioni sul LUMO,  $\vec{O}$  sarà un vettore perpendicolare all'asse della molecola.

# Ethylene



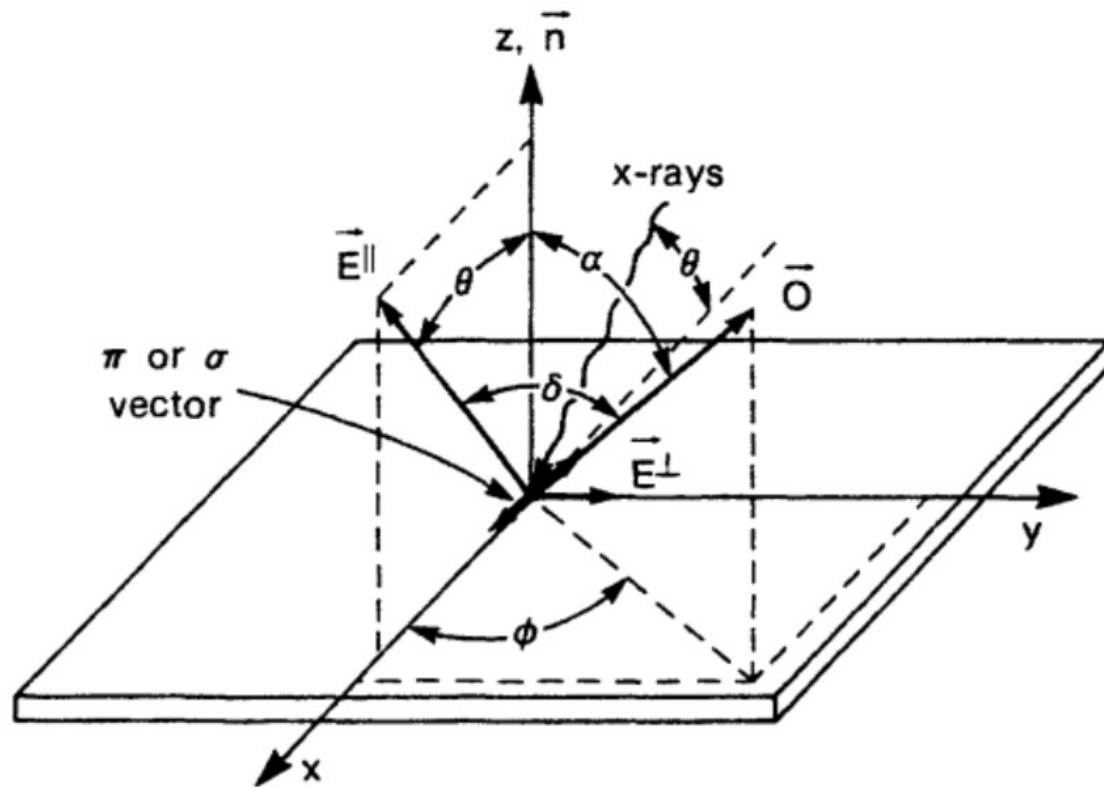
# $C_2H_4$ Fine Structure



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.

$\Delta_1$  vibrazionale C-C (150 meV)  
 $\Delta_2$  C-H (430 meV)

## Dicroismo





Caso two-fold es. superficie (110)

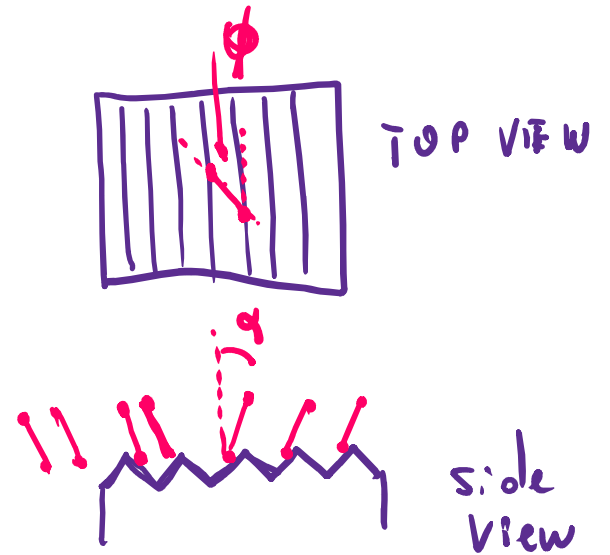
$$I \propto \cos^2 \theta \cos^2 \varphi + \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \cos^2 \phi$$

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

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

$\Rightarrow$  se  $\boxed{\theta = 45^\circ} \Rightarrow$  l'intensità diventa indipendente da  $\varphi$

magic angle



CASO three-fold  $\rightarrow$  (111) FCC

$$I \propto \cos^2 \theta \cos^2 \alpha + \frac{1}{2} \sin^2 \theta \sin^2 \alpha \rightarrow \text{non dipende da } \phi$$

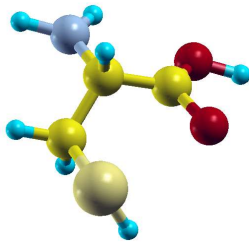
(non so determinare l'orientazione  
assimutale delle molecole)

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

$\downarrow$   
scompare la dipendenza da  $\alpha$  !!

## L-Cysteine adsorption on Au(110)

Simple aminoacid  
Thiolate bond with substrates



### Au(110) surface

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

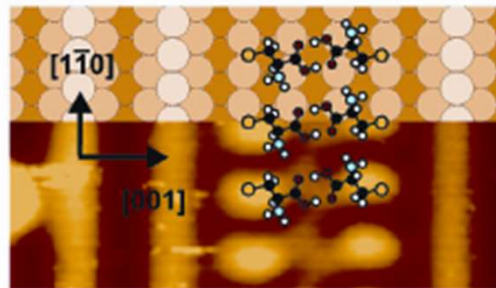
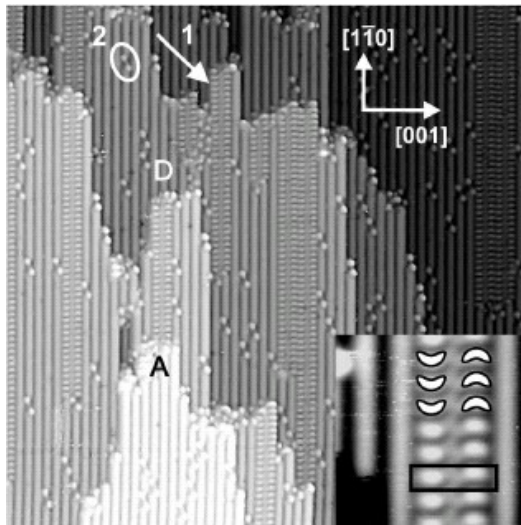
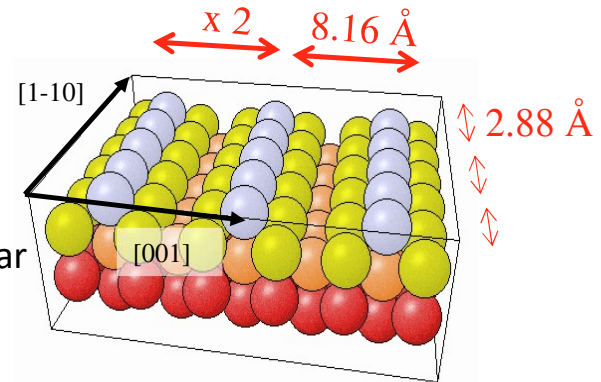
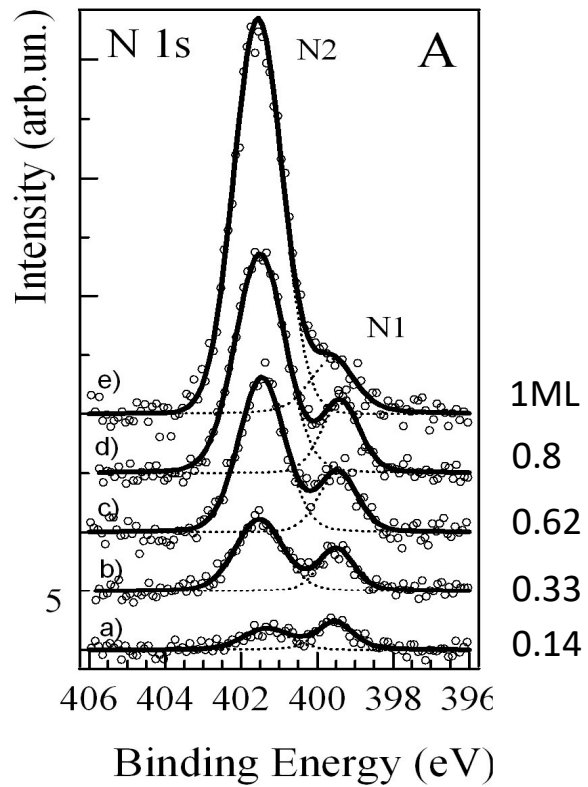


FIG. 3 (color). Most stable cysteine double-row structure, as obtained from the DFT calculations: enantiomerized cysteine on

Kühnle et al. PRL 93 (2004) 86101



## N1s: zwitterionic vs acidic population

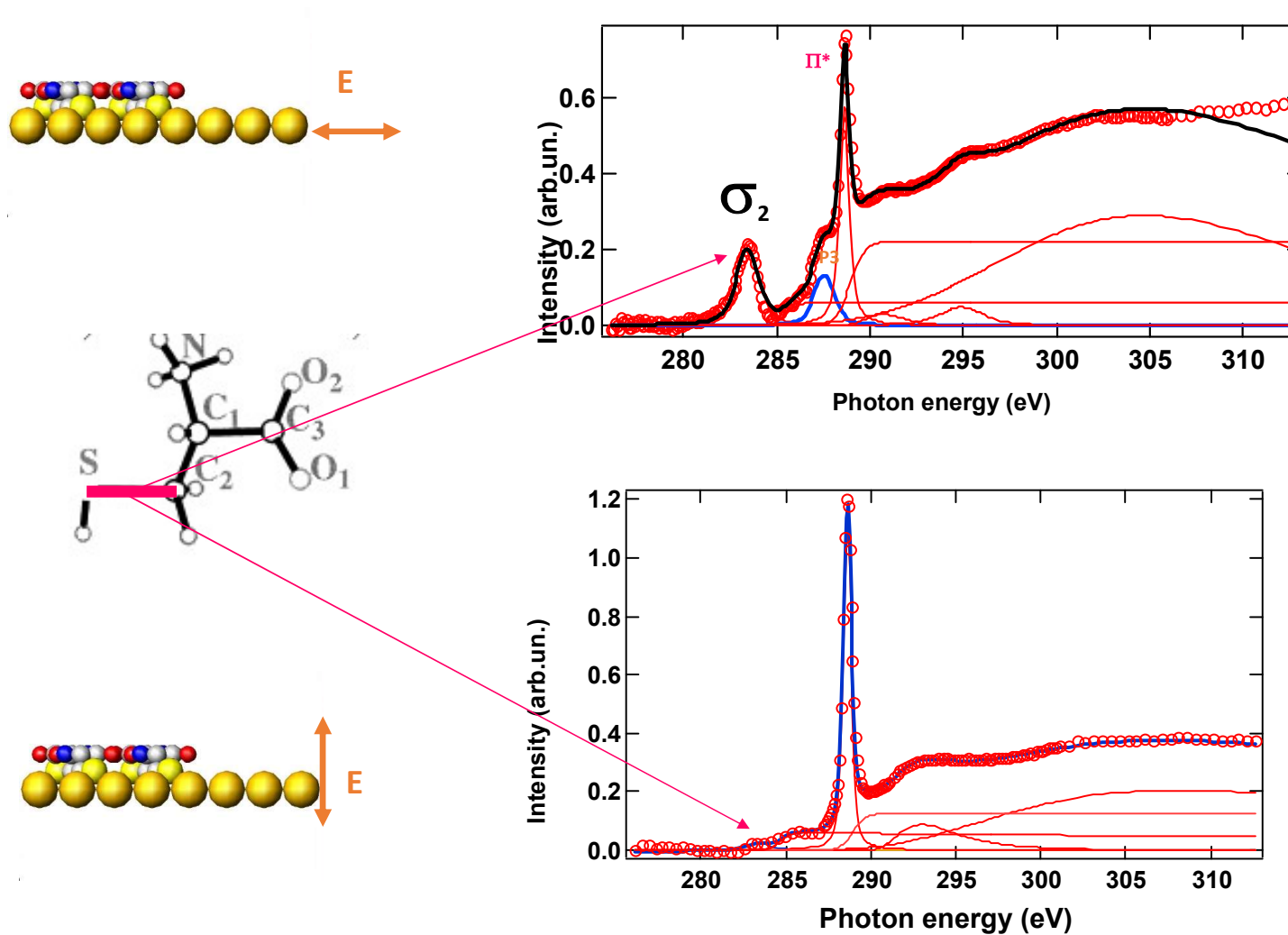


$\text{NH}_2$  399.5 eV

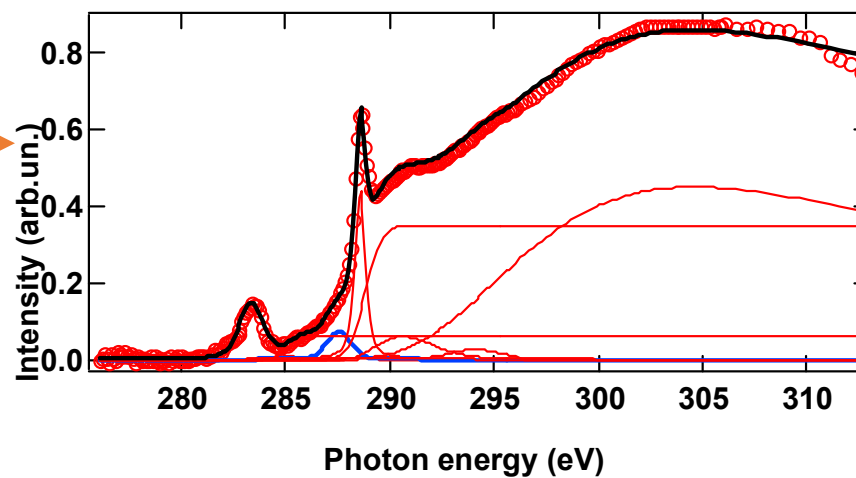
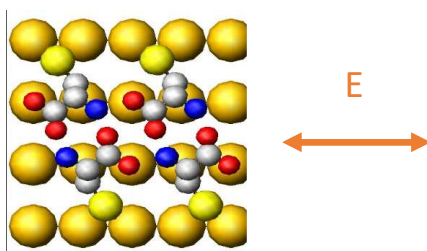
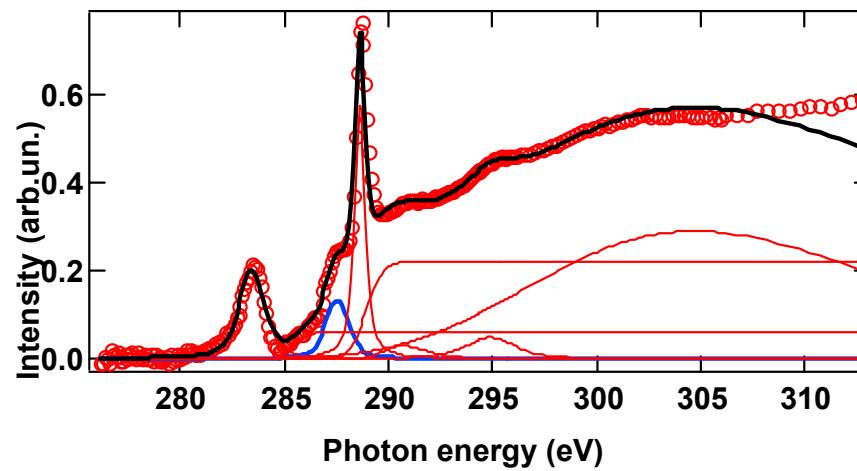
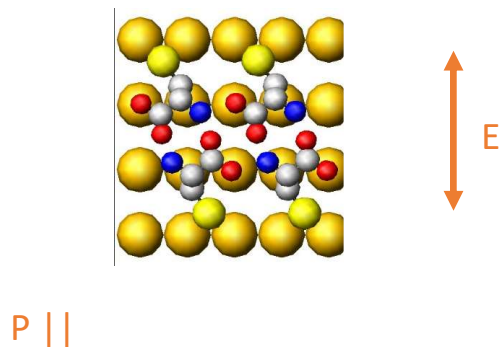
$\text{NH}_3^+$  401.5 eV

- Total acidic population established at  $\theta < 0.4$  ML
- majority of zwitterions for  $\theta > 0.2$  ML

## C1s NEXAFS: molecular orientation from polarization dependence

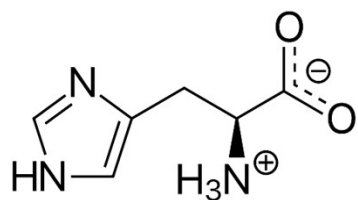
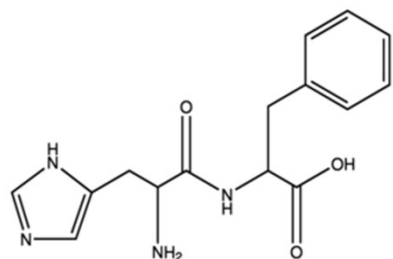


## Variable polarization NEXAFS: azimuthal orientation



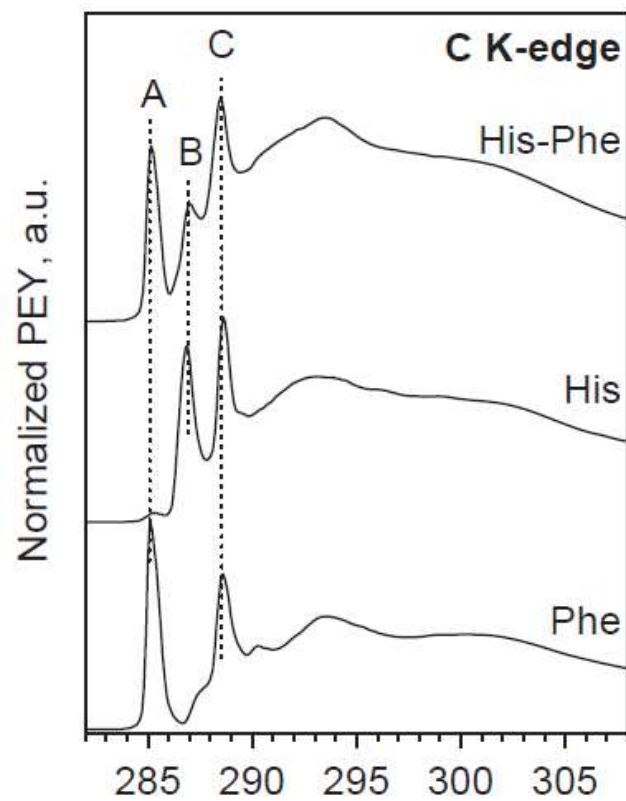
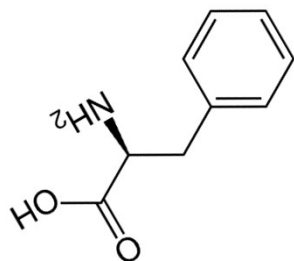
*Langmuir, 2006*

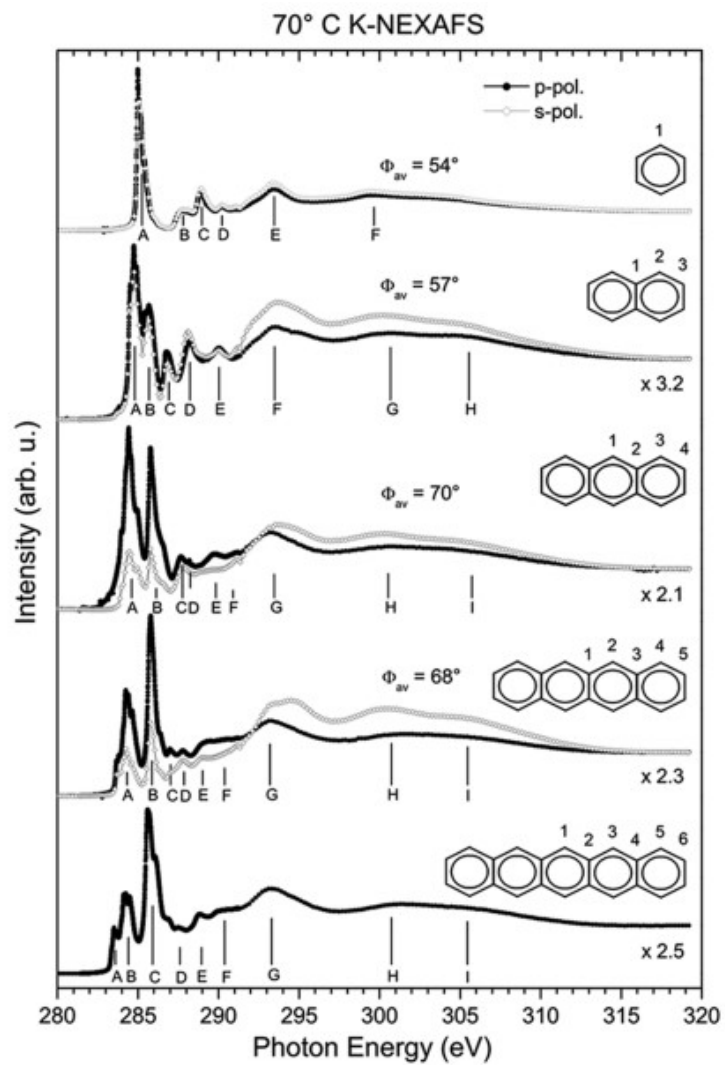
Approccio *building blocks* nell'interpretazione degli spettri



Histidine

Phenylalanine

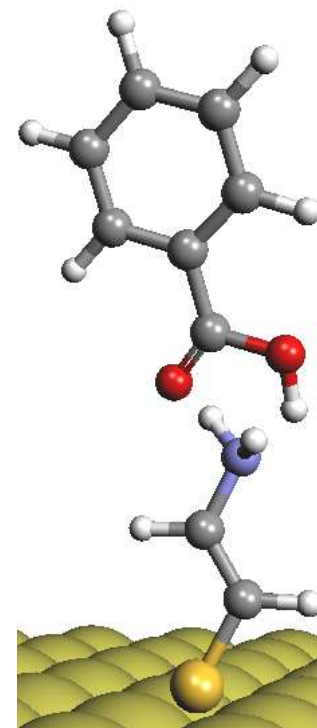
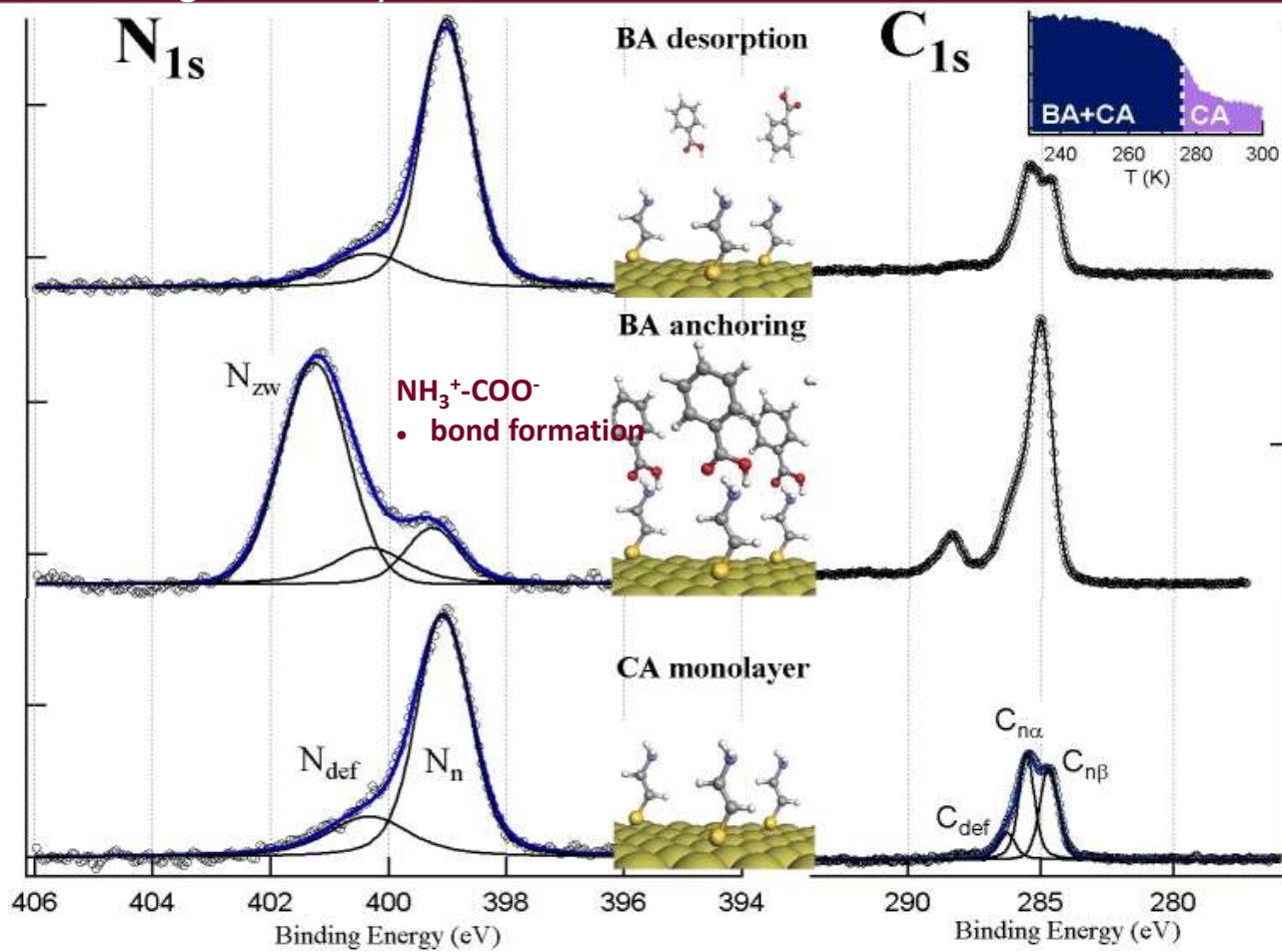


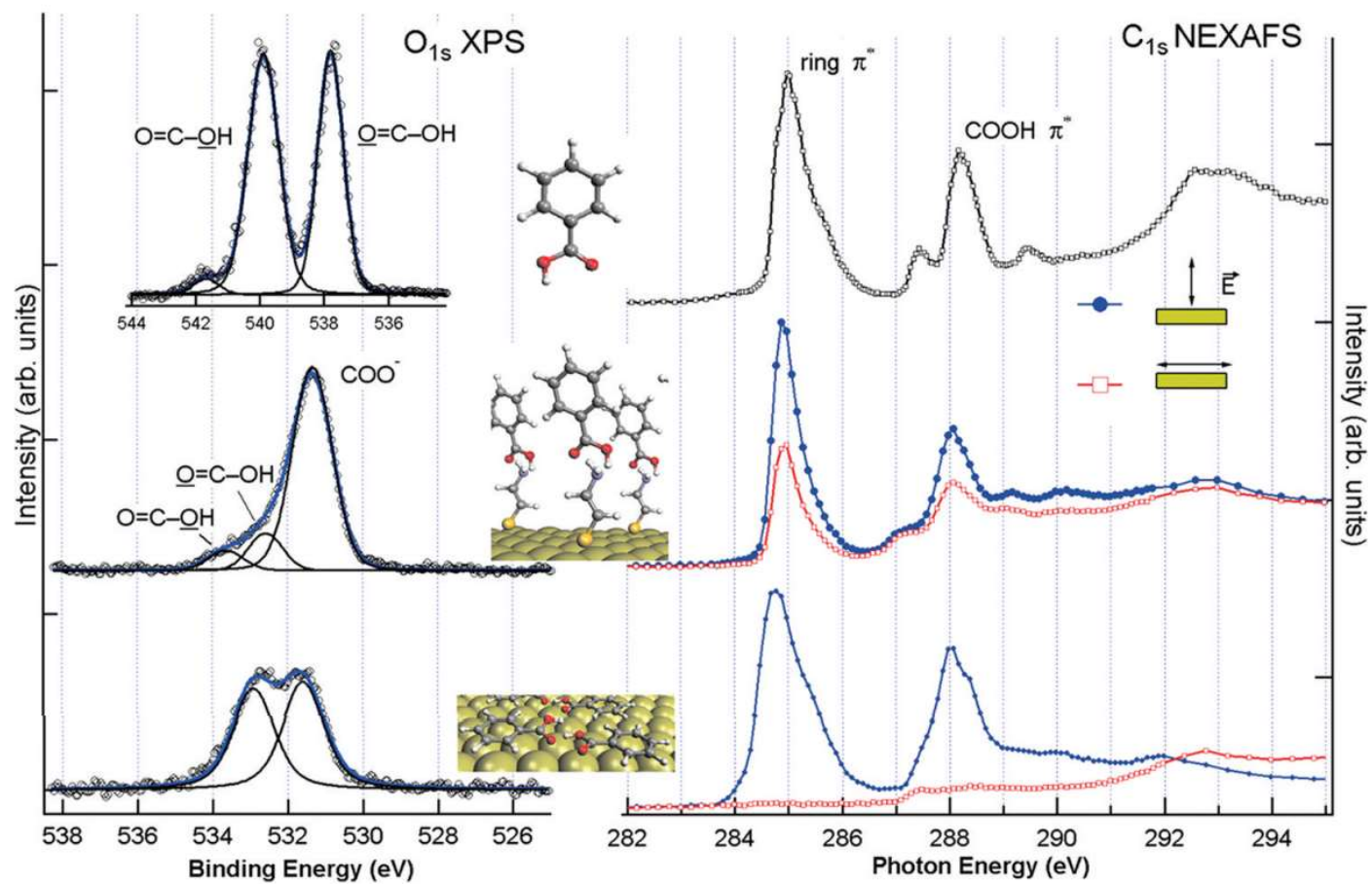


*J. Phys. Chem. C* 2018, 122, 28692–28701



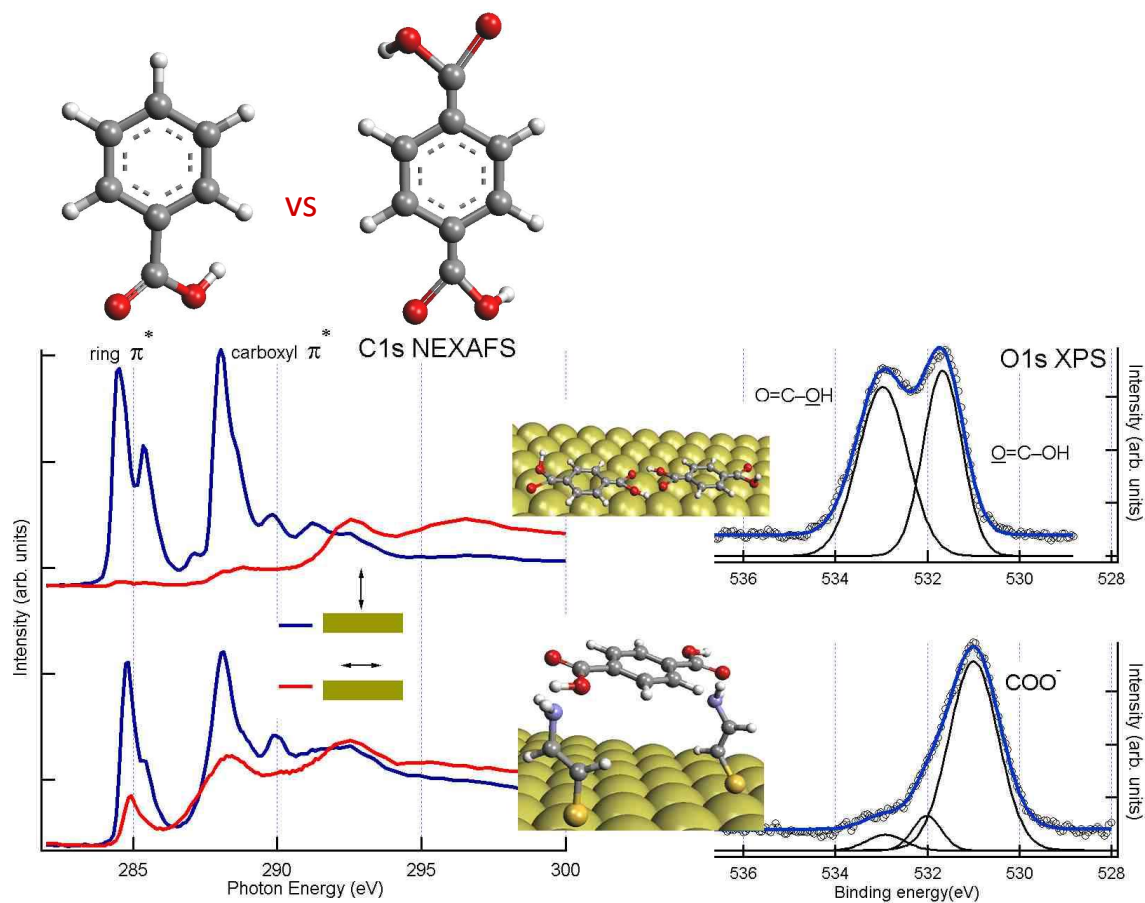
## Anchoring of carboxylic molecules





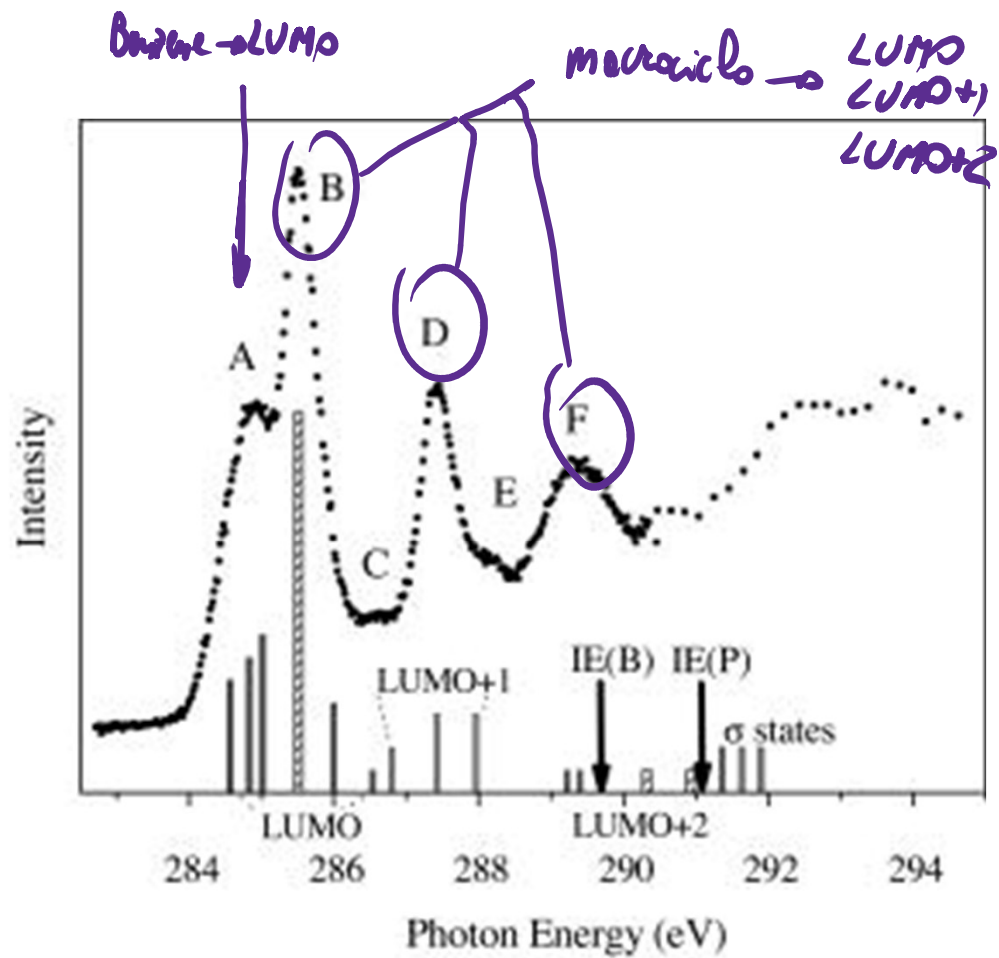
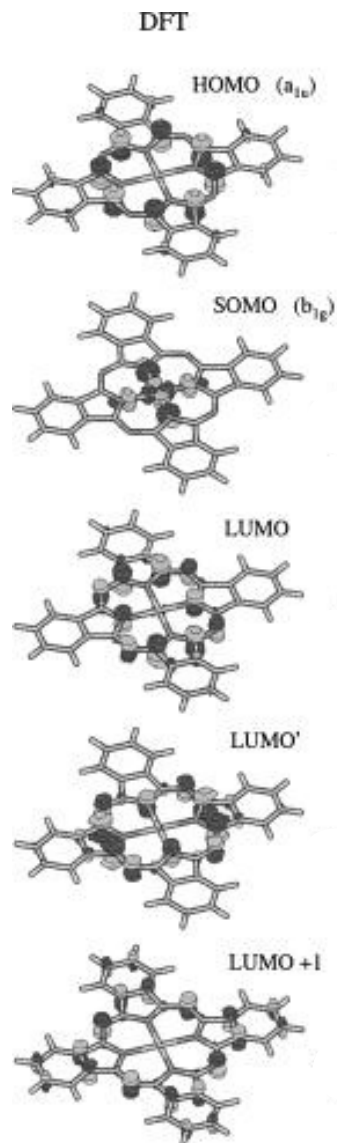
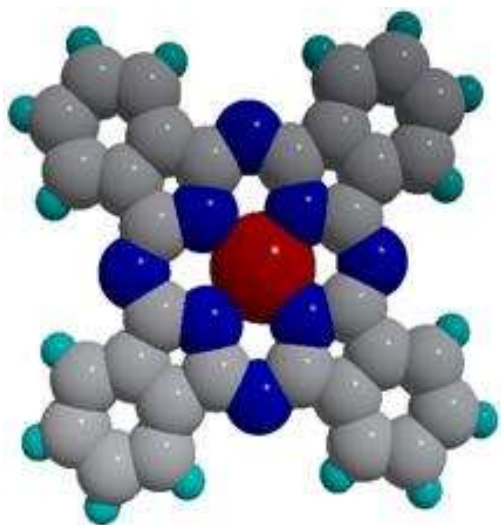


## 2 Anchoring of carboxylic molecules

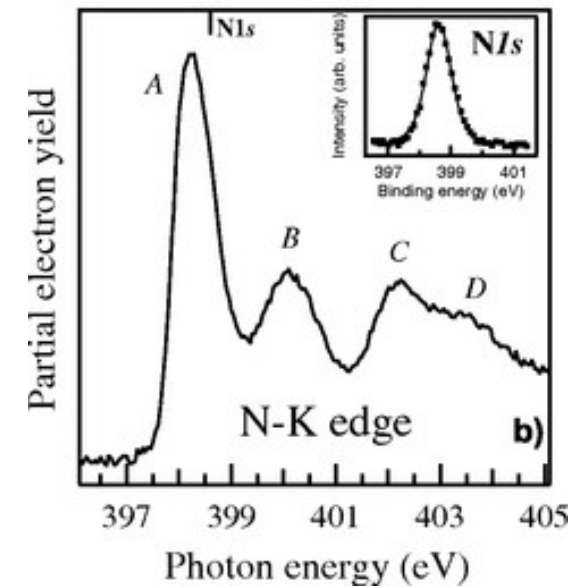
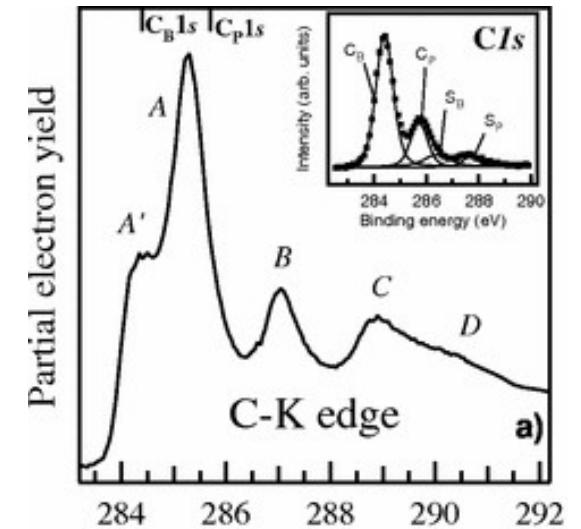
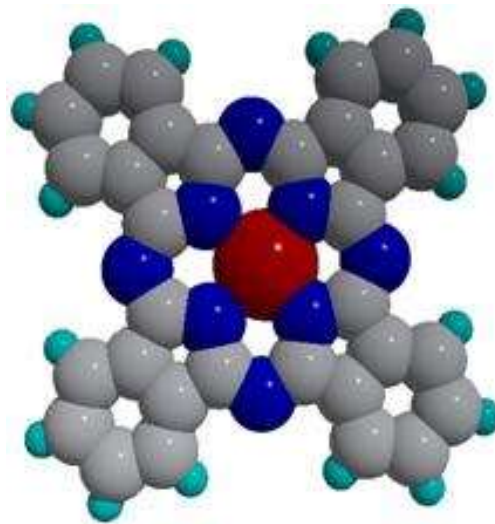
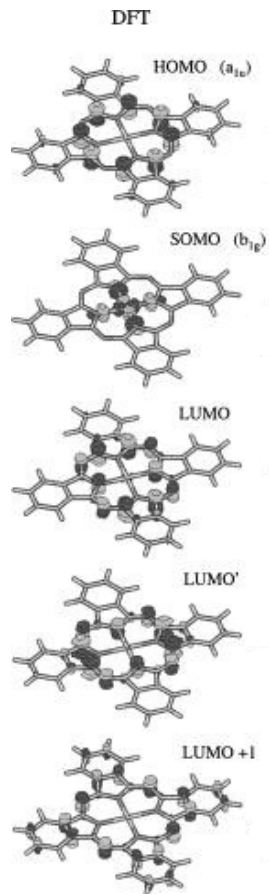


PCCP 2012

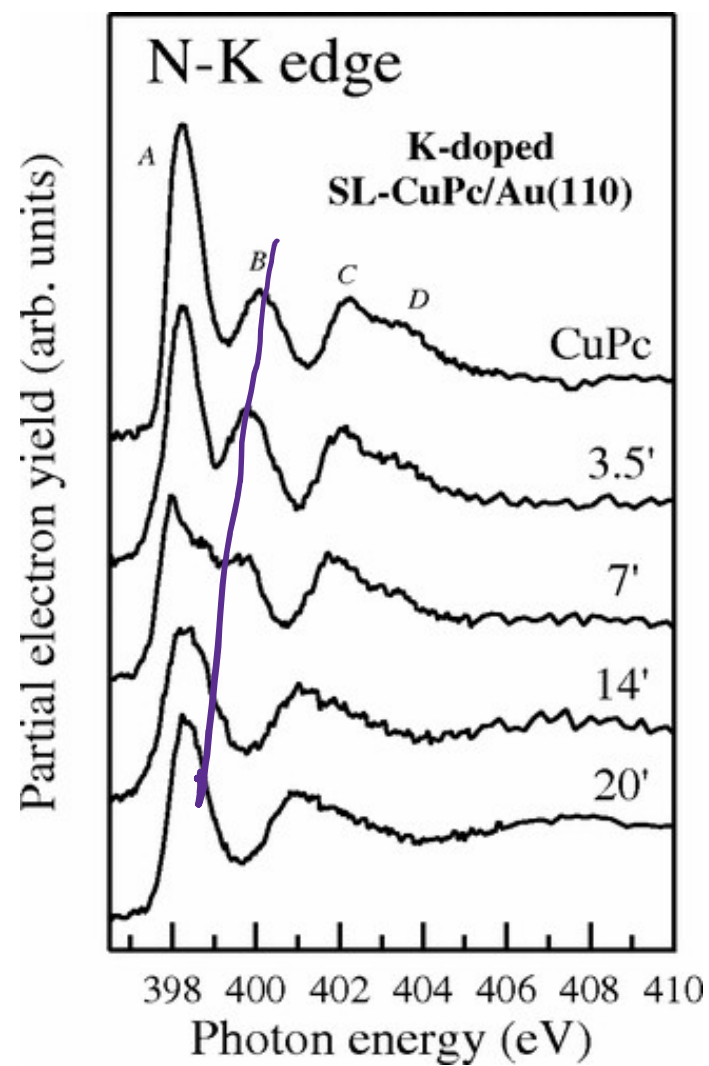
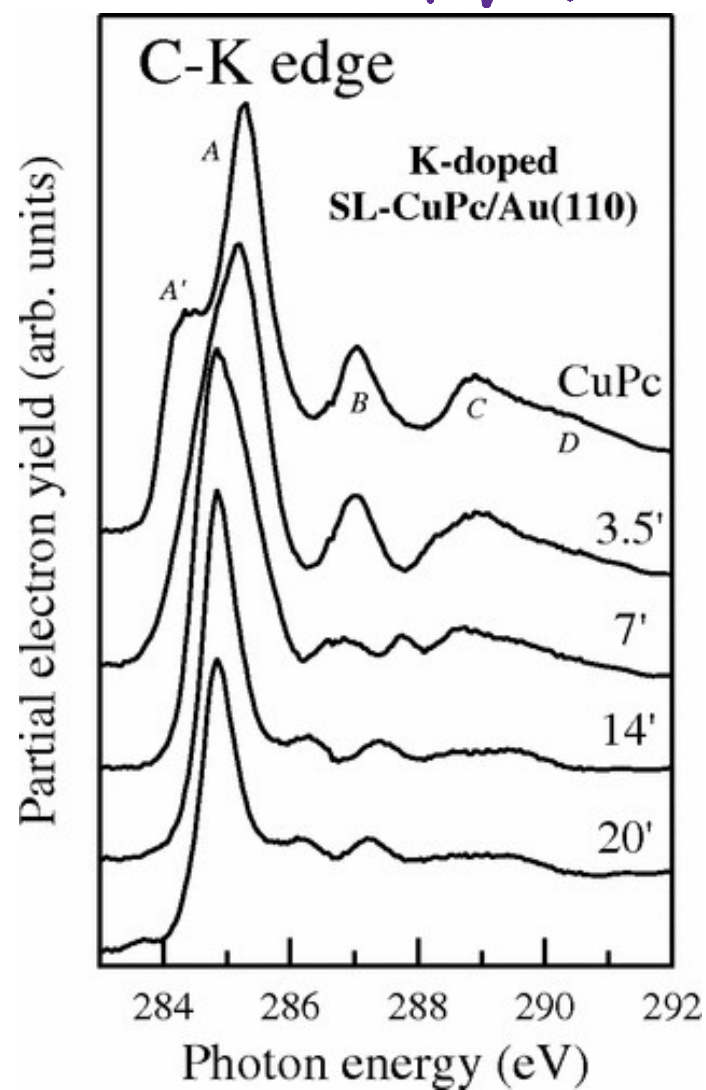
Morphology changes by selecting the number of anchoring groups

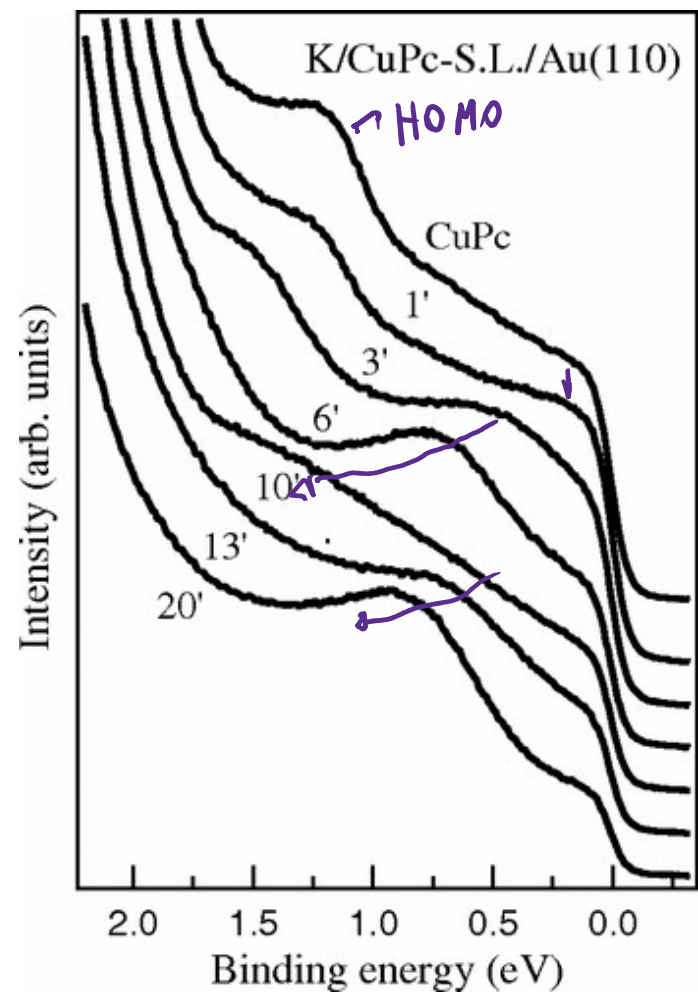


# Filling empty states in a CuPc single layer on the Au(110) surface via electron injection



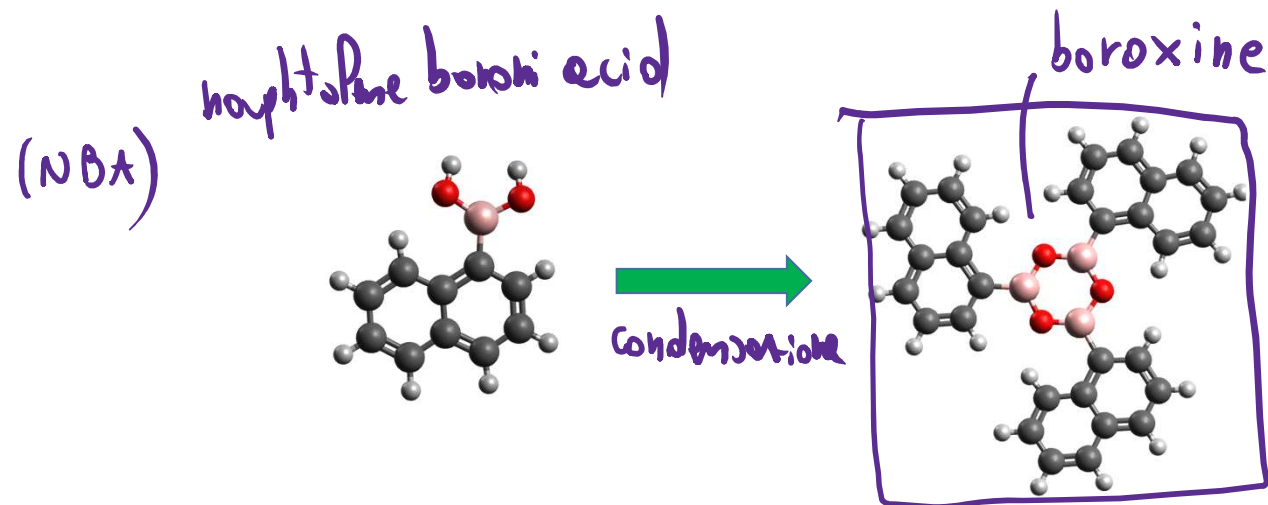
il doping sposta livelli



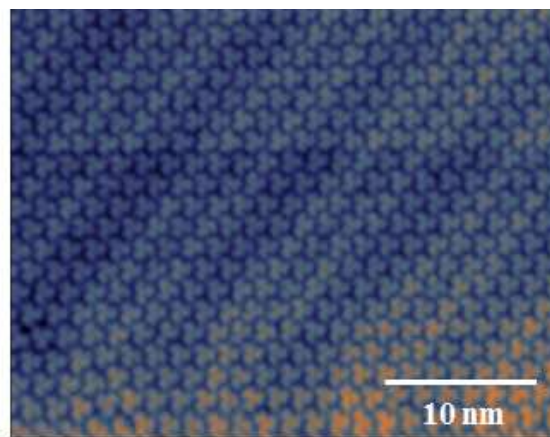
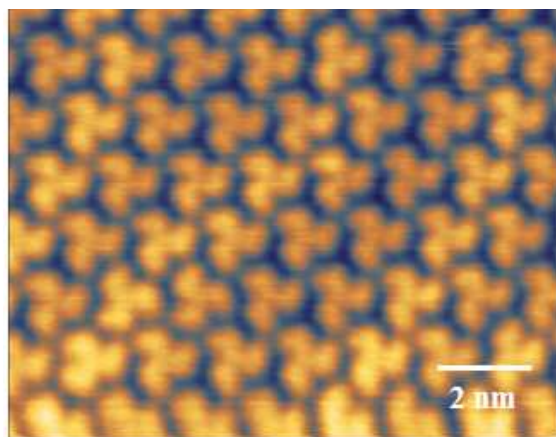




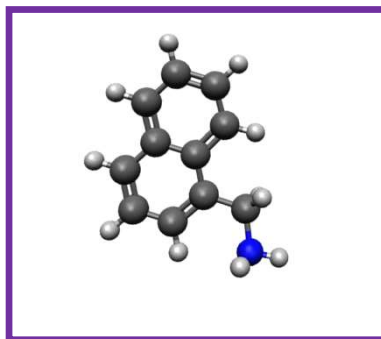
On-surface synthesis of larger molecules



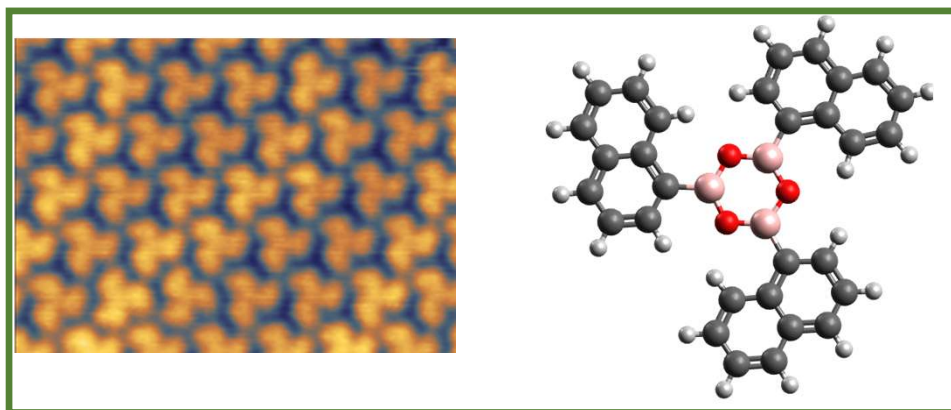
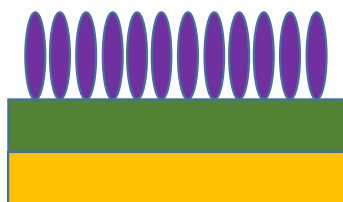
Au(111)



## Anchoring platforms?

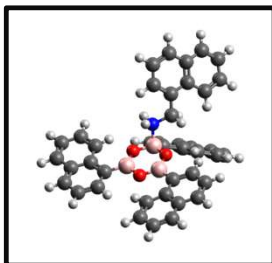
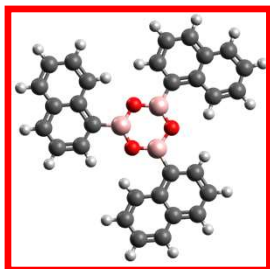


Naphthylmethylamine, NMA

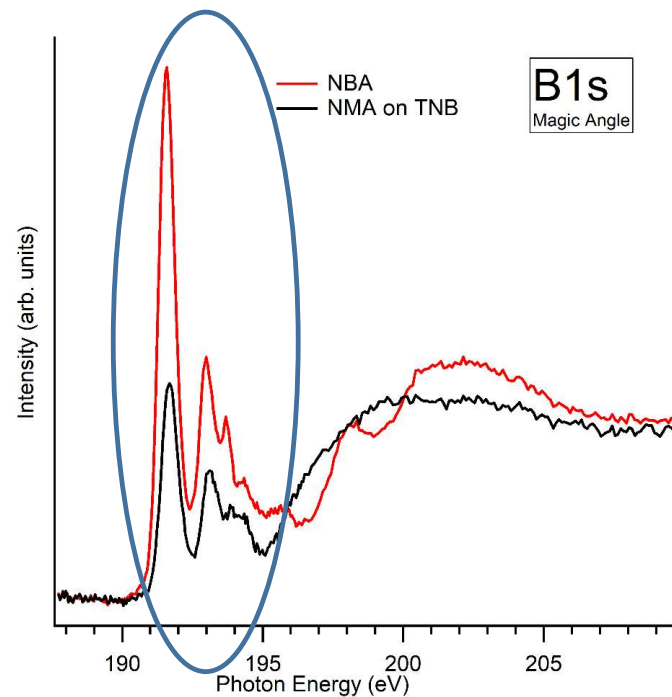
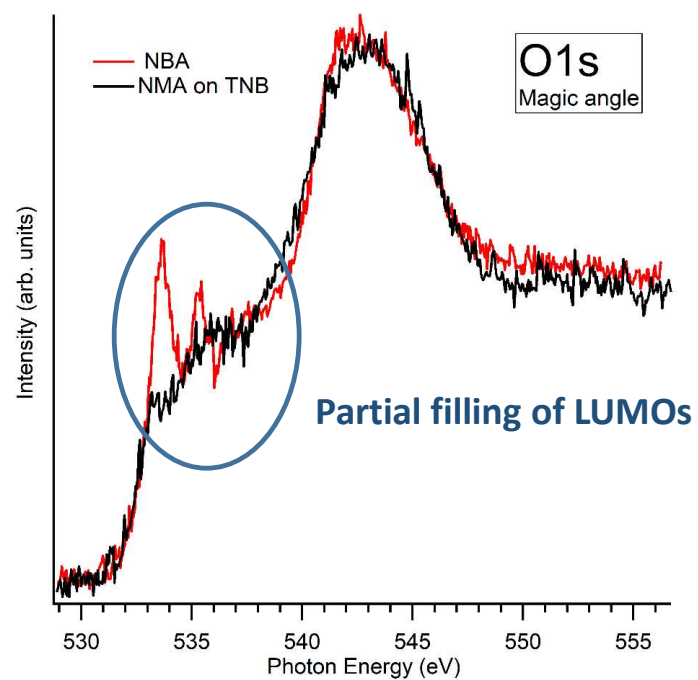


Is boroxine on Au(111) still a Lewis acid?

## Anchoring platforms?



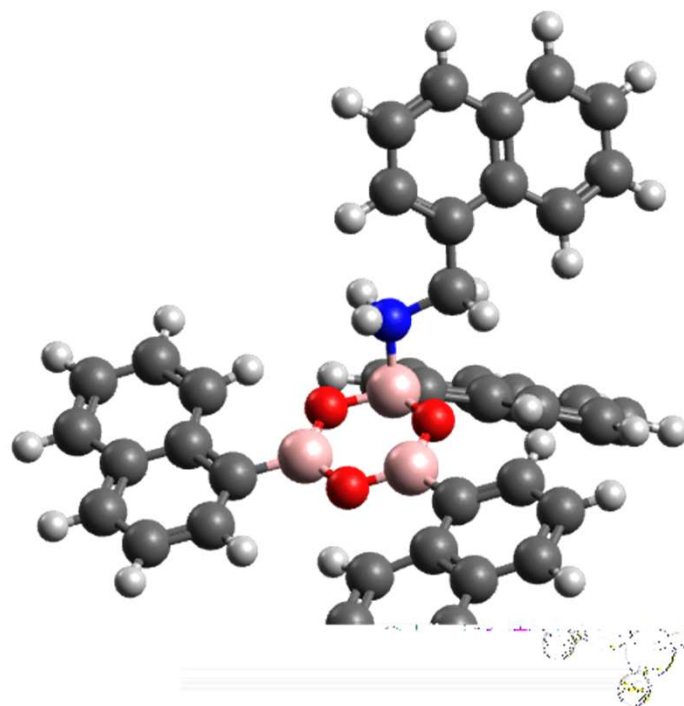
## amino-boroxine dative bond





## Anchoring platforms

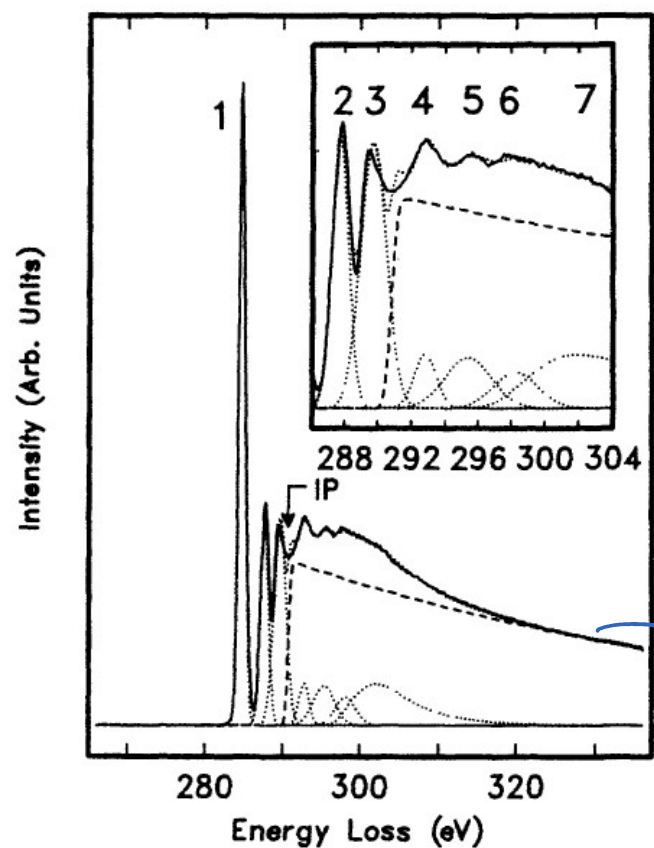
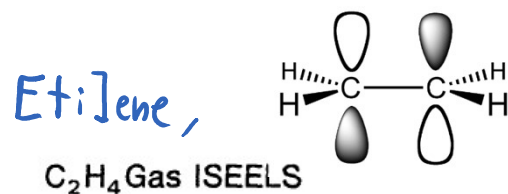
Next step:



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

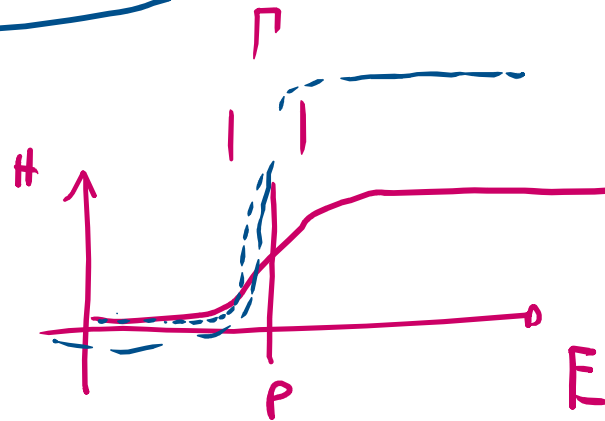
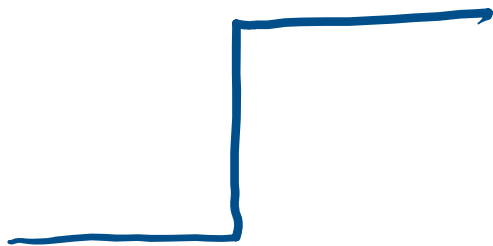
4-6 Multielectron

7  $C=C \sigma^*$  resonance

decays exponentially

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

approximate Lorentzian



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

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

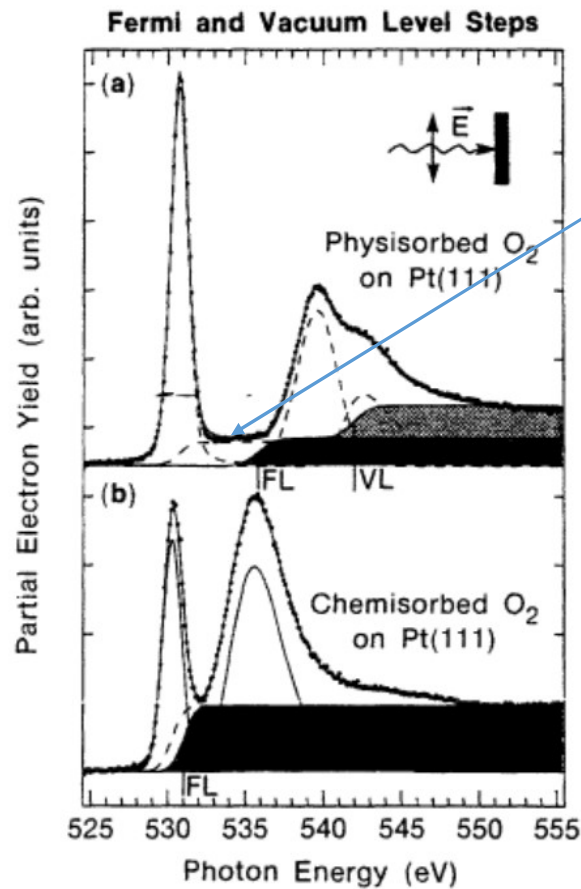
!!  $H$ , ottenuta dallo step (1P step)  
..  
non dipende dalla polarizzazione di  $\vec{E}$

se  $|i\rangle$  è stato 1s

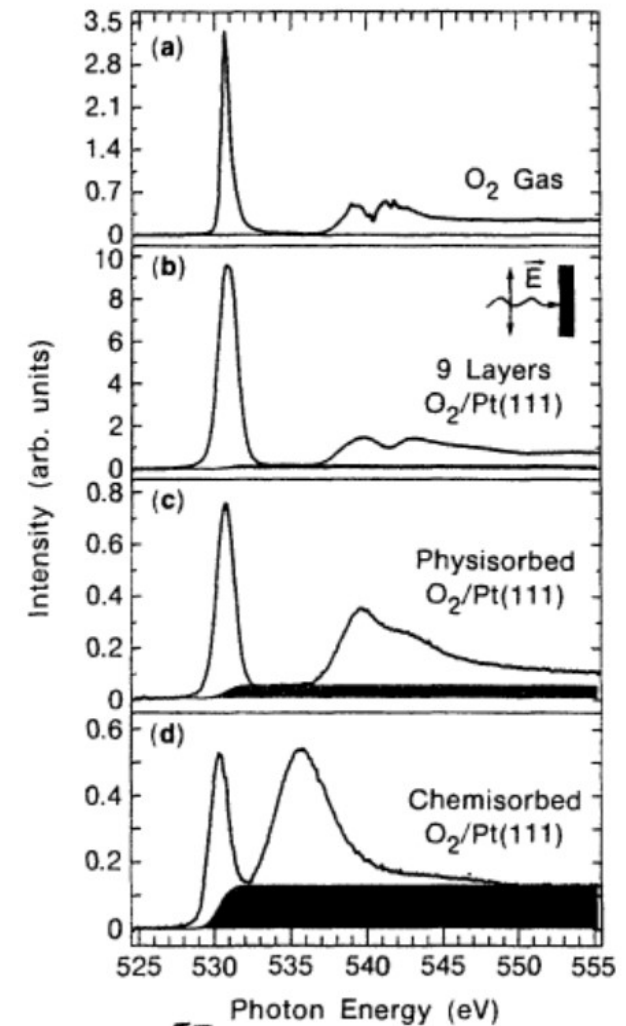
- Gli step negli spettri NEXAFS : Fermi step

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



Qui il fit prevede uno step a energie ancora più basse rispetto al livello di Fermi. E' da attribuire a fenomeni multielettronici: un primo elettrone viene promosso nel LUMO e un secondo fa un salto dalla banda di valenza al continuo degli orbitali ibridizzati con il metallo al livello di Fermi.



# Allineamento XPS-NEXAFS

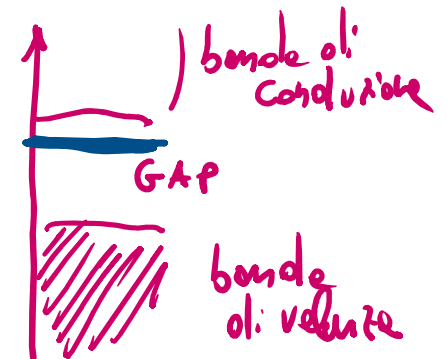
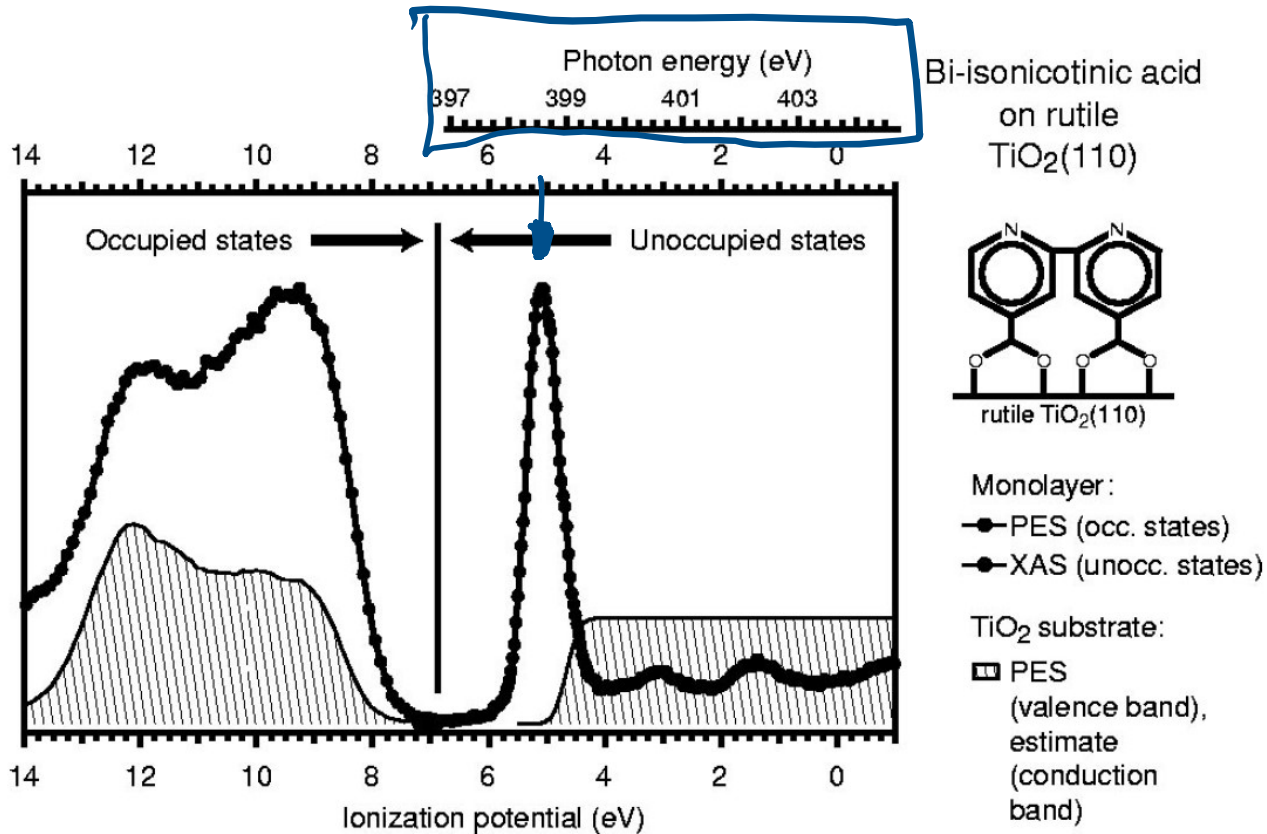
Fotoemissione ed assorbimento a soglia descrivono la distribuzione in energia degli stati occupati e non occupati, rispettivamente. Per mettere i risultati delle due misure sulla stessa scala delle energie si procede in questo modo:

1. Determino la posizione del potenziale di ionizzazione IP con XPS, mettendo un bias al campione. Posizione IP nello spettro NEXAFS
2. Il livello di Fermi sarà distante da IP di una quantità pari alla funzione lavoro. Allineo XPS rispetto a Nexafs di conseguenza

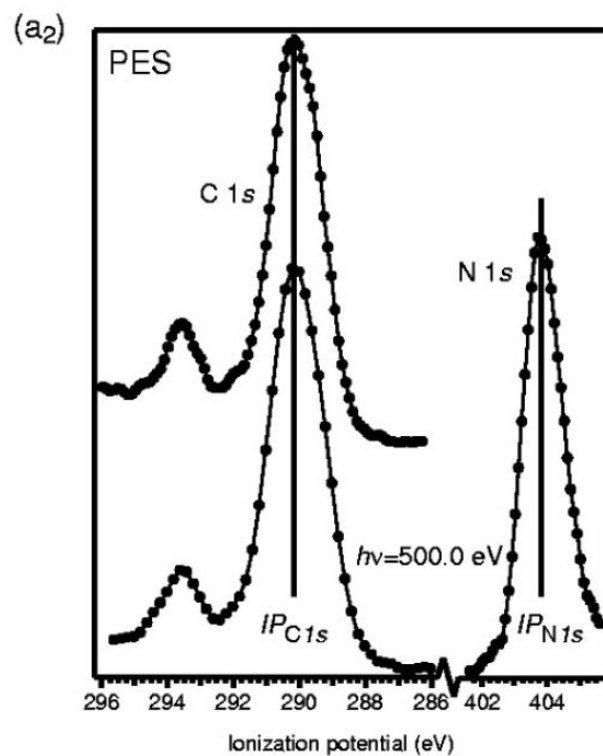
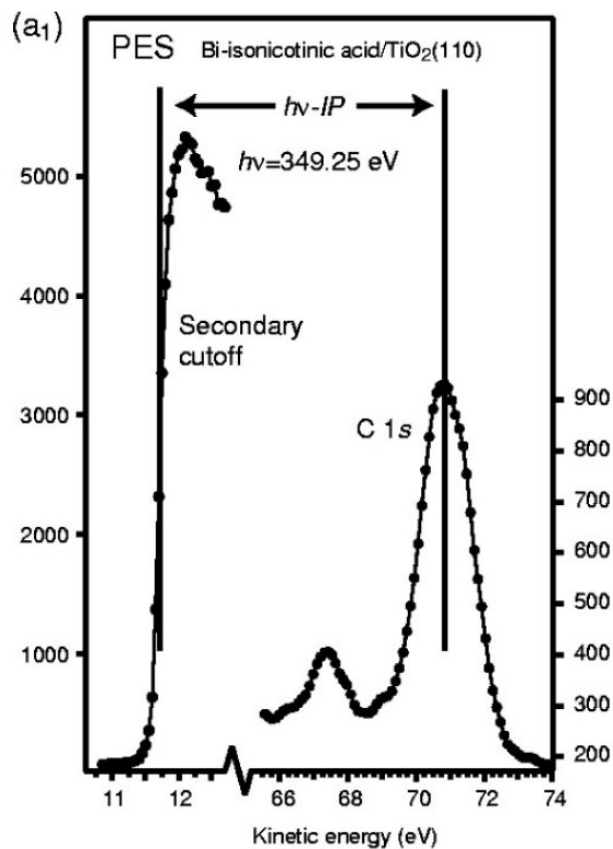


# Allineamento XPS-NEXAFS

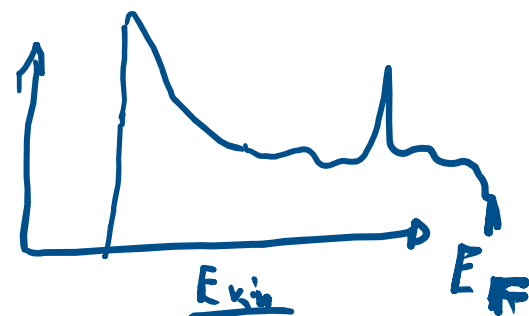
$\text{TiO}_2$  è semiconduttore



Physical Review B 67, 235420 (2003)



Misure della WF



$$= h\nu - WF$$

WF è IP di  $e^-$  allineato al Fermi

