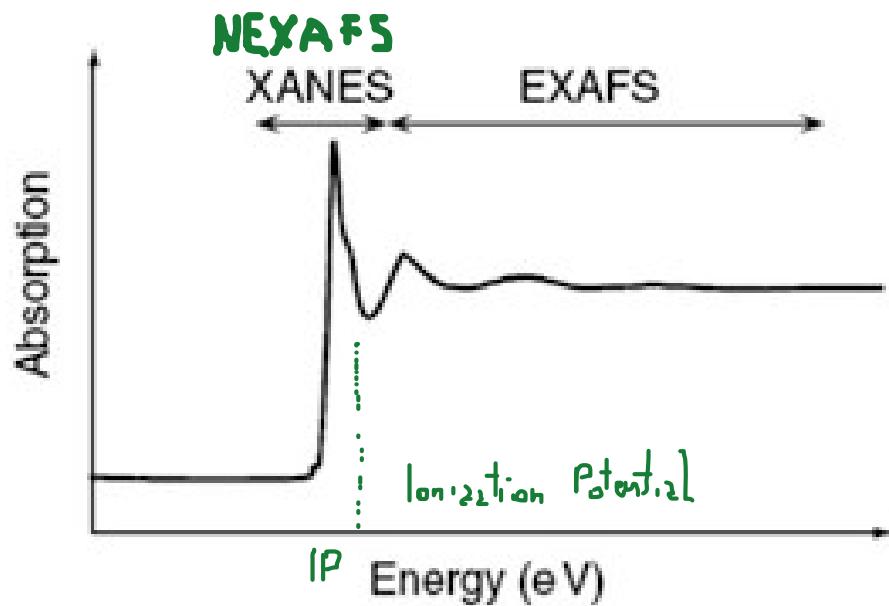


Assorbimento a soglia



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))

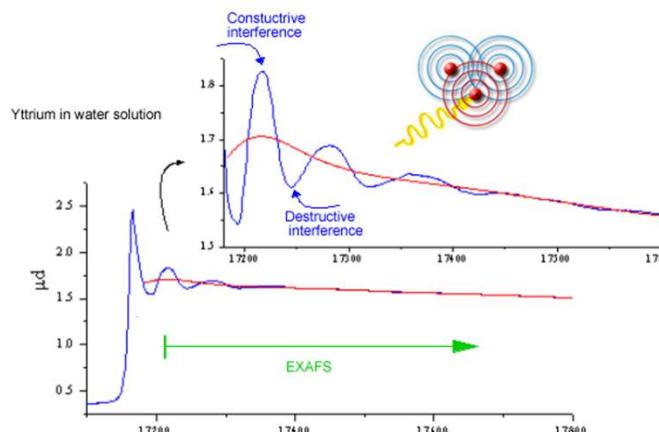
Si distinguono due regioni di interesse, una in un intorno di 20-30 eV dalla *Ionization Potential* mi dà informazioni sugli stati non occupati del sistema (tecnica NEXAFS). L'altra....

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.



if > dipendenze da $h\nu$ e
dell'intorno dell'atomo
emettitore

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

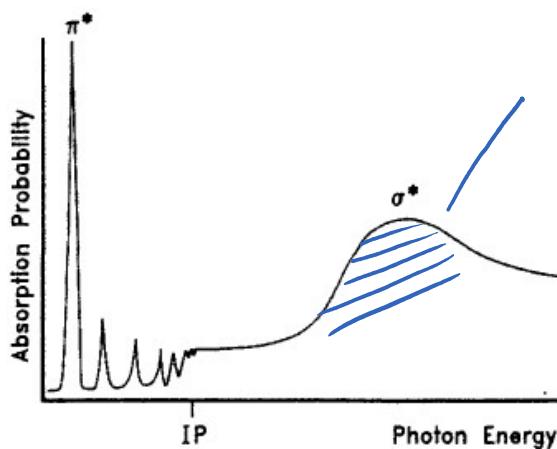
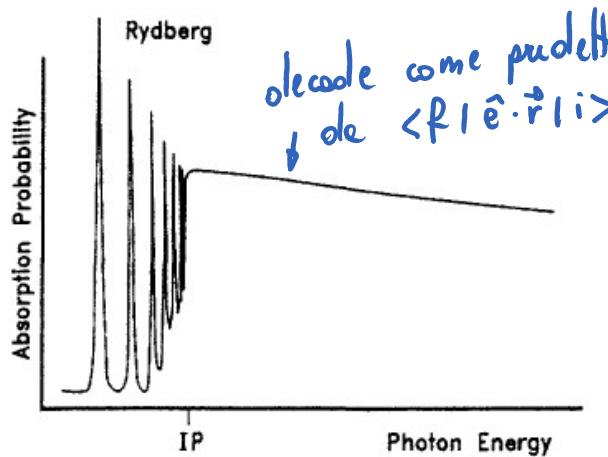
Springer Series in Surface Sciences 25

Joachim Stöhr

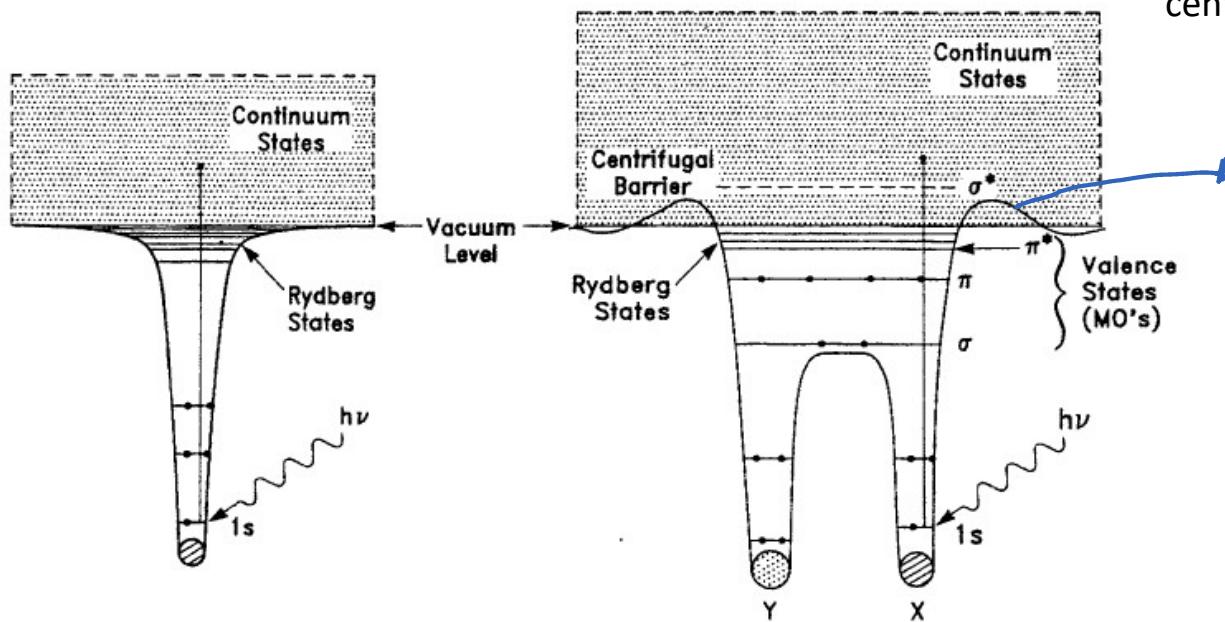
NEXAFS Spectroscopy



Springer

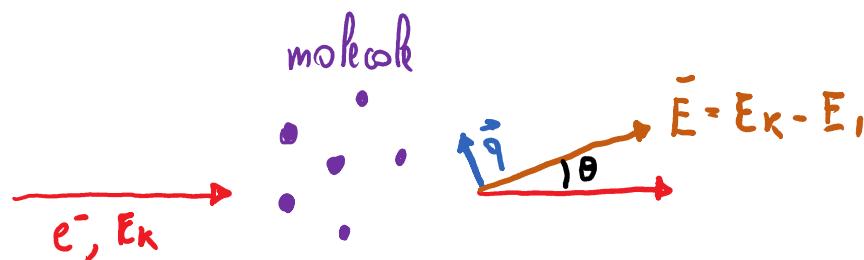


Shape resonance: Nel continuo di stati sopra la ionizzazione, ci sono delle energie poco sopra al livello di vuoto in cui è più probabile promuovere l'elettrone. Un modo per descrivere questi stati è di considerare un potenziale aggiuntivo a quello coulombiano, che è il contributo centrifugo che trovo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

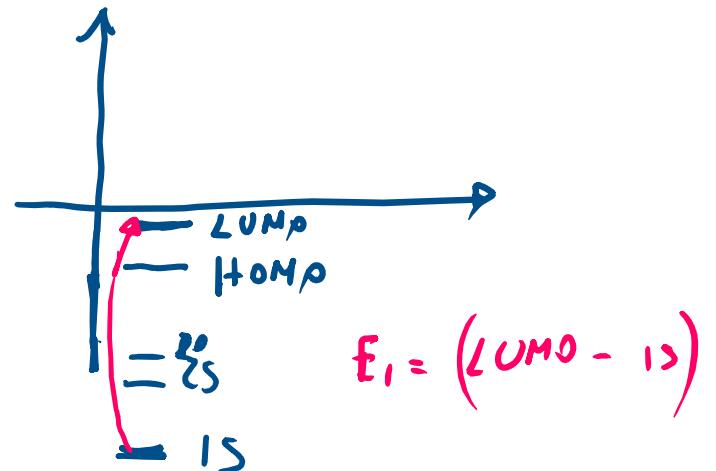


$$V_{\text{eff}} = V + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}$$

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 energia
(esempio $E_i = (LUMO - 1S)$)



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

$$\frac{d\sigma}{dE_i} \propto \sum_{li} \left| \langle f | \hat{e}_q \cdot \hat{r}_l | i \rangle \right|^2 \quad q \cdot r \ll 1$$

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 avere "piccoli" in modo che $\vec{Q} \cdot \vec{r} \ll 1$

Nel caso di $O_{1s} \rightarrow r \approx \frac{80}{Z}$ → $Qr \approx 0.32 \dots$ 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.

$$\sigma(hv, k) \propto \sum_{|\mathbf{f}\rangle} |\langle \mathbf{f} | \hat{\mathbf{e}}_e \cdot \hat{\mathbf{r}} | i \rangle|^2$$

Fermi's golden rule

$$\vec{E} \propto \vec{E}_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

approximate
solution

$$\vec{k} \cdot \vec{r} \ll 1$$

soplie 0_{1s} $h\nu \sim 550 \text{ eV}$ $(0_{1s} \sim 530 \text{ eV})$

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

$$0_{1s} \approx 530 \text{ eV}$$

$$C_{1s} \approx 285 \text{ eV}$$

$$N_{1s} \approx 400 \text{ eV}$$

$$S_{zp} \approx 162 \text{ eV}$$

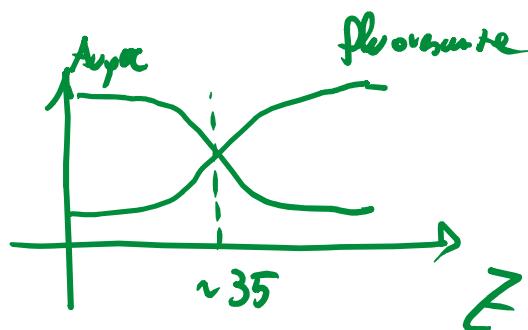
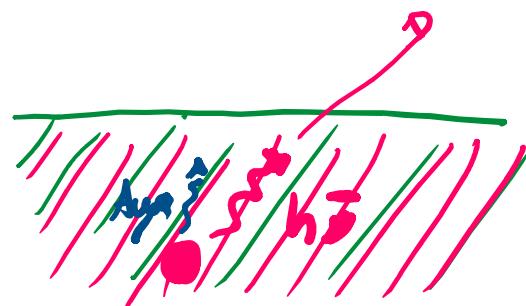
$$|\vec{r}| \approx \frac{a_0}{2} = 0.07 \text{ \AA}$$

1.

misuro i� prodotti delle diexcitazione:

1. Auger
2. fotone fluorescente

$h\nu$, variabile



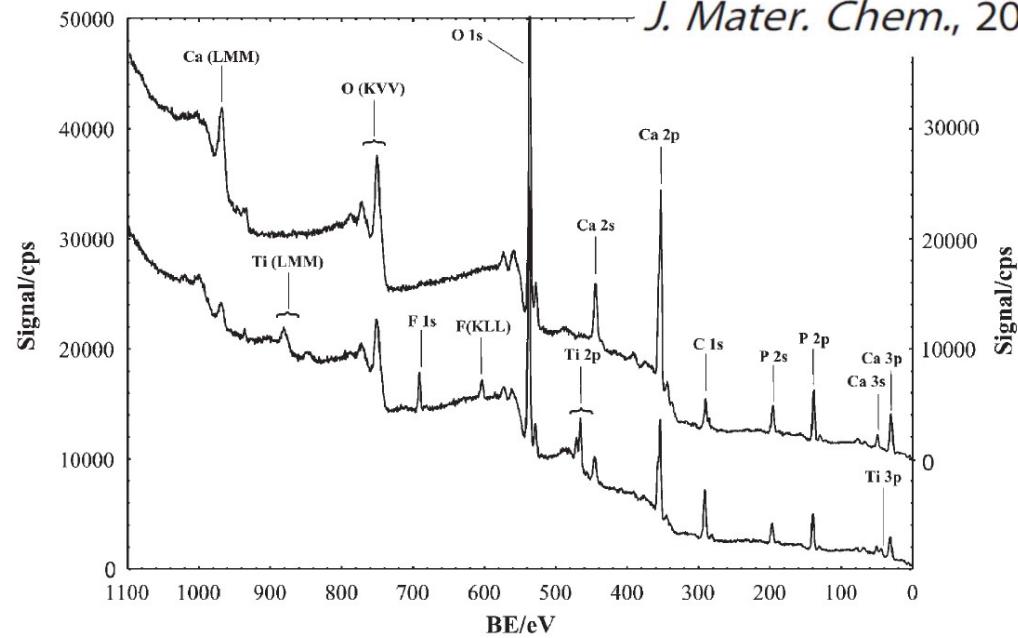
→ $\frac{\text{Auger yield}}{\text{fluorescence yield}}$ è + surface sensitive!

3. Total yield

tutti gli e- che escono del
campione
drain current

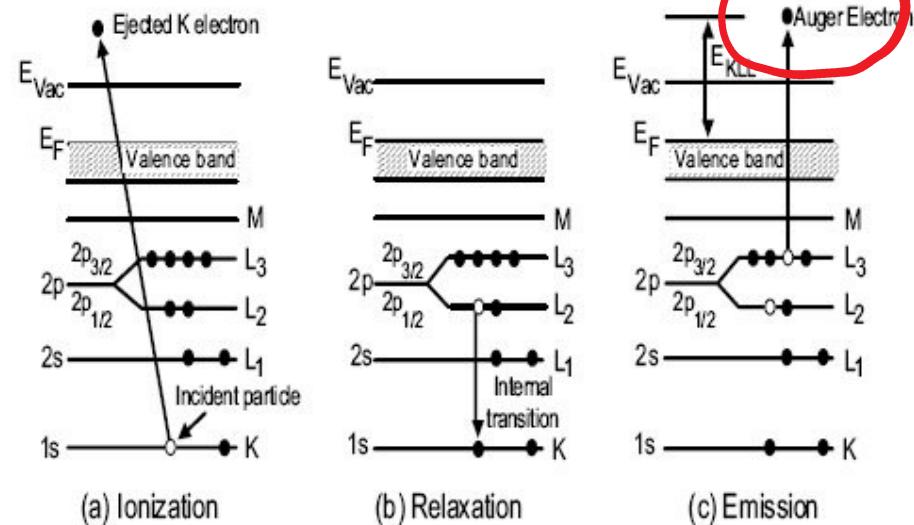
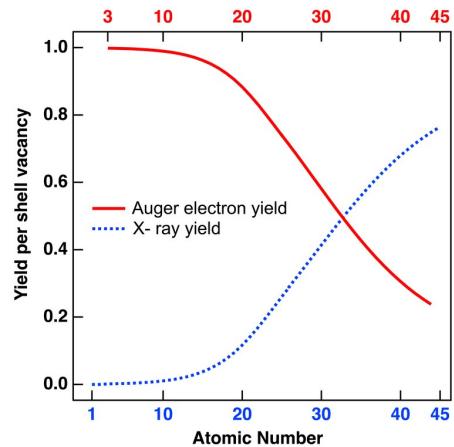
Composizione chimica

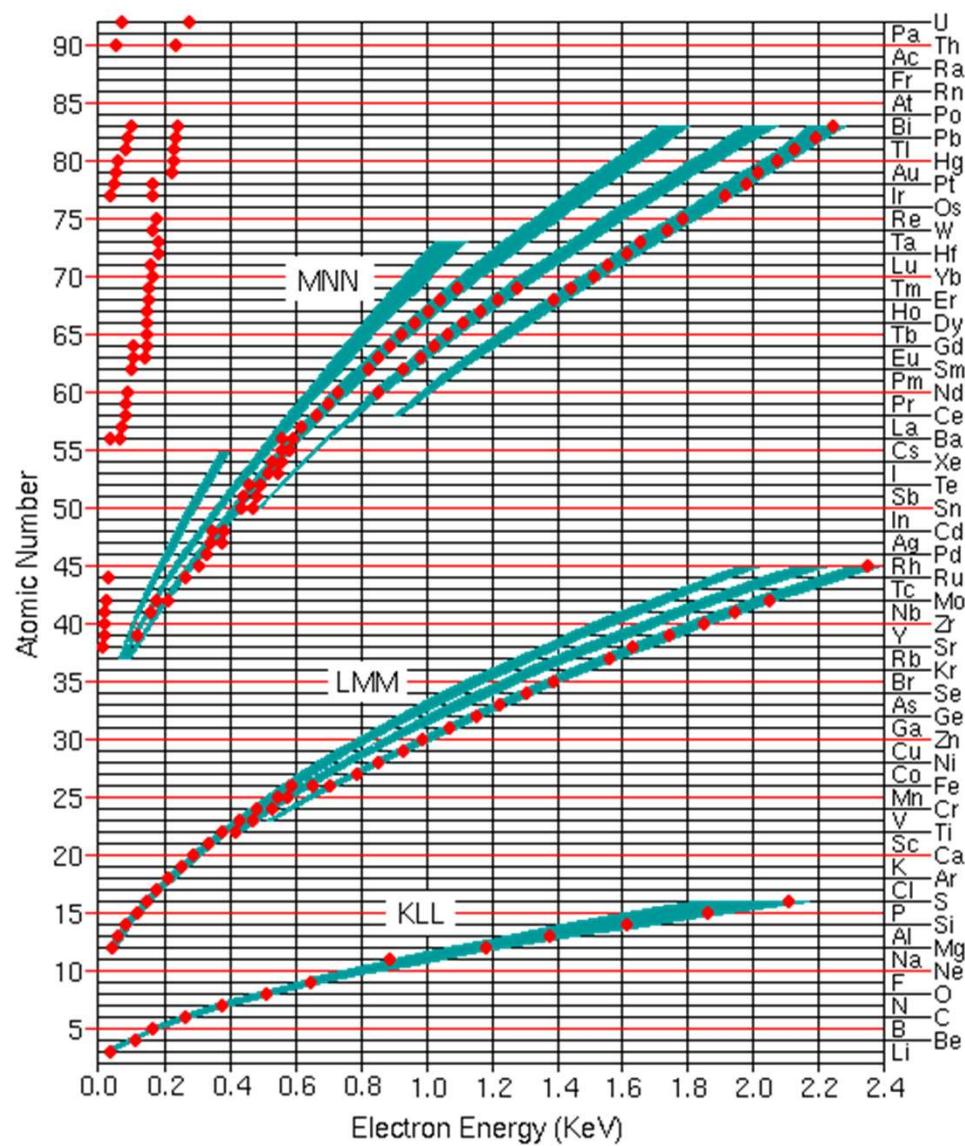
J. Mater. Chem., 2005, **15**, 1626–1636

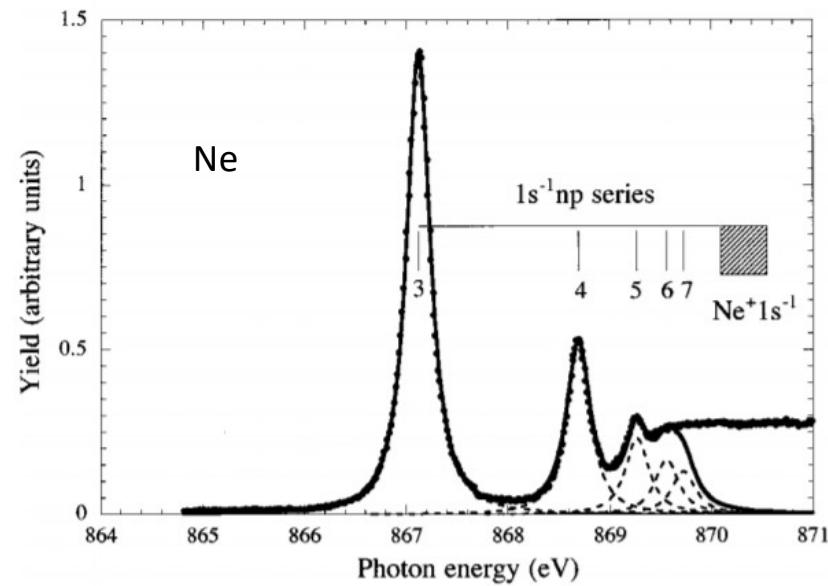
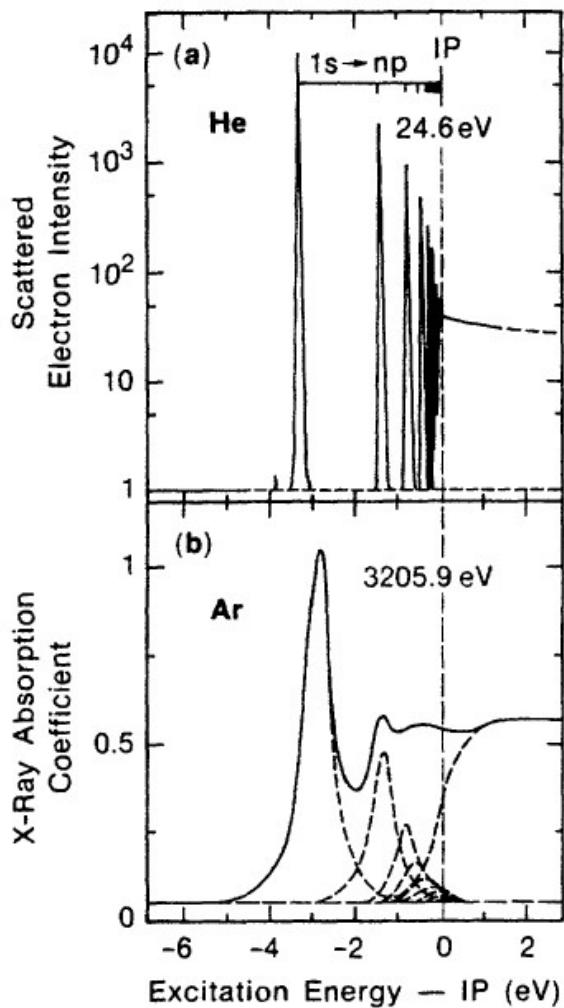


<https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>

Il processo Auger



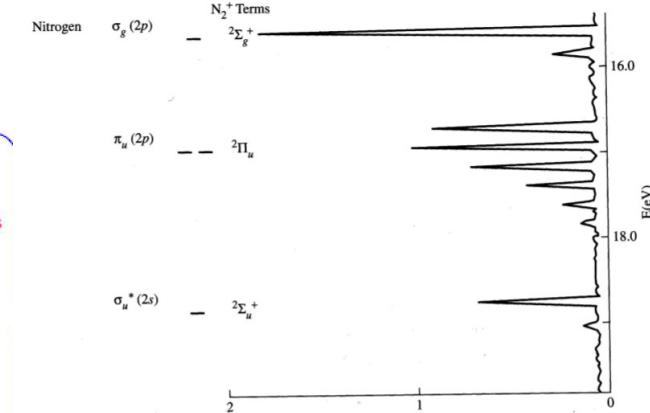
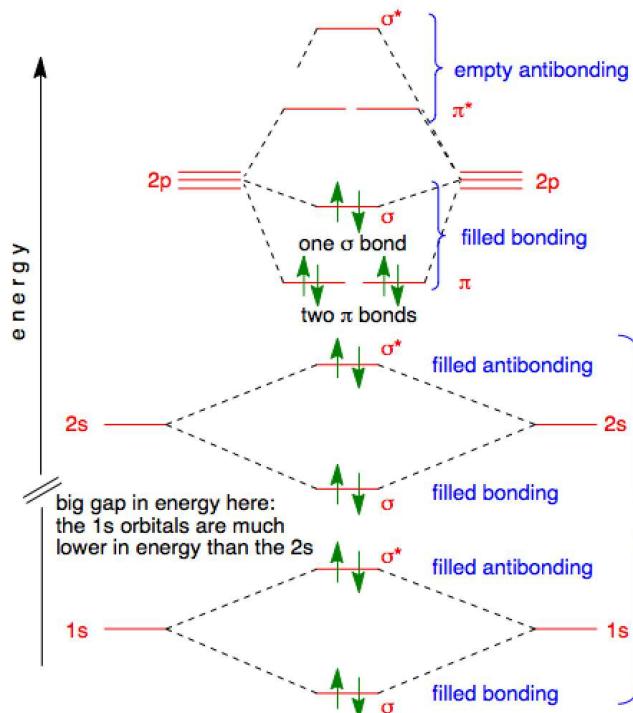
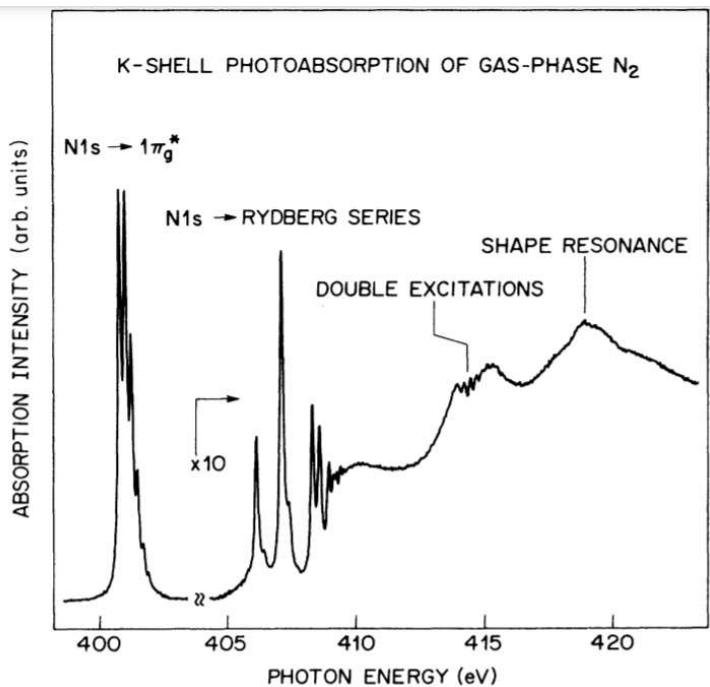




PHYSICAL REVIEW A (1999) 59, 3

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 N₂

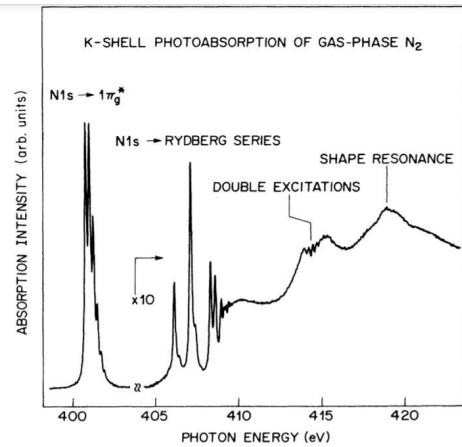


PHYSICAL REVIEW A

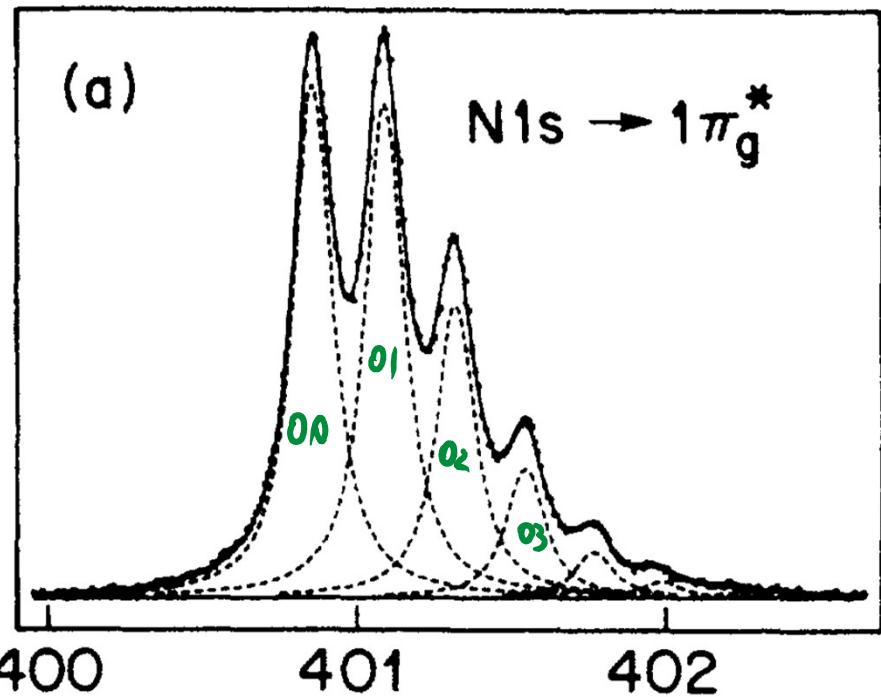
VOLUME 40, NUMBER 11

DECEMBER 1, 1989

K-shell photoabsorption of the N₂ molecule



The peaks between 400 and 402 eV are the N 1s → 1π_g* excitation and its vibrational sideband. The features observed between 406 and 410 eV are the N 1s → 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 → 1π_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 :

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

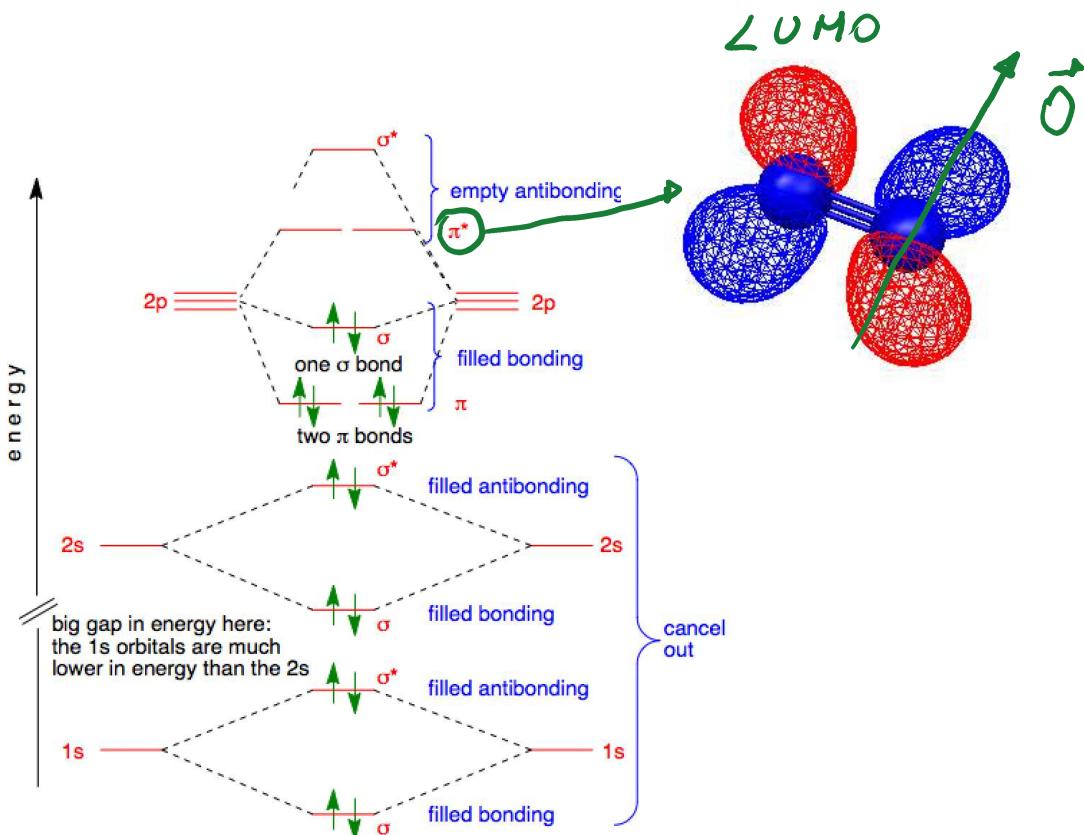
L'operatore posizione \vec{r} inoltre lo potrò esprimere come $\vec{r} = r(\hat{x} \sin\vartheta \cos\varphi + \hat{y} \sin\vartheta \sin\varphi + \hat{z} \cos\vartheta)$.

Pertanto:

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

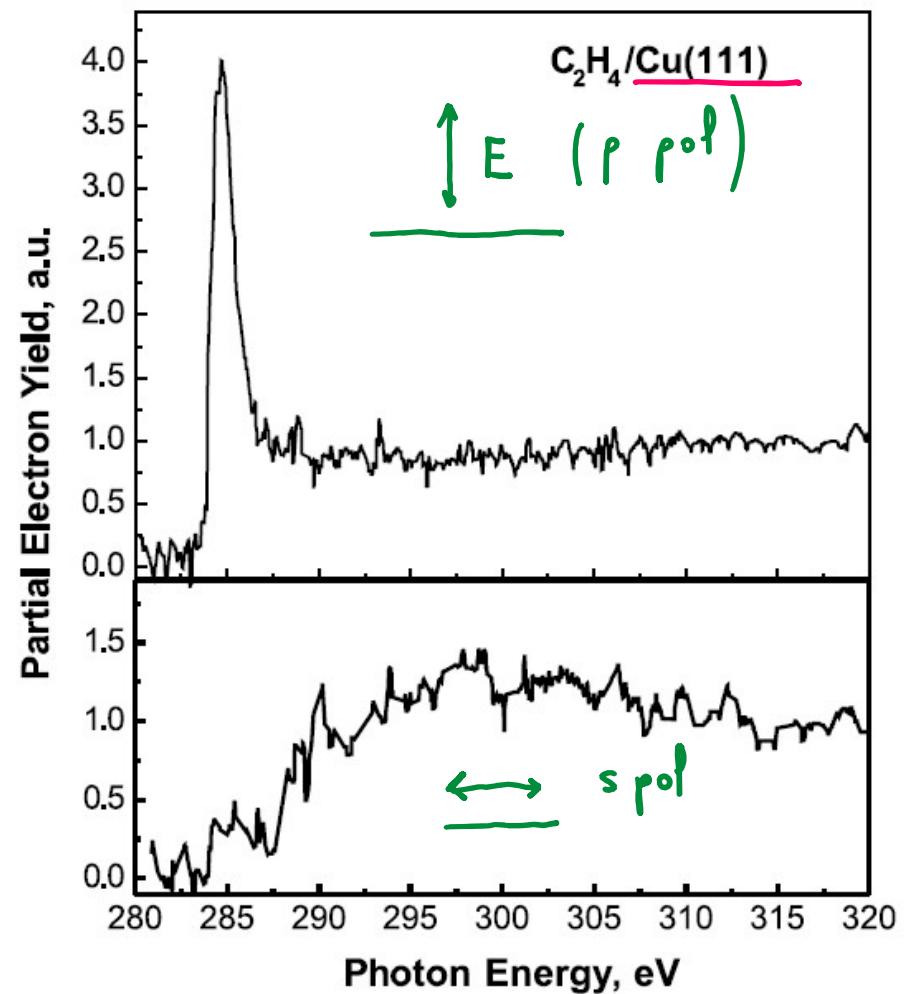
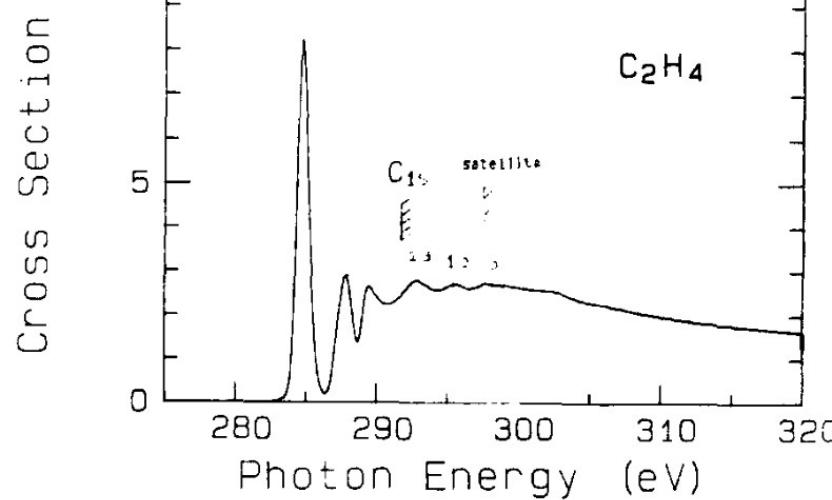
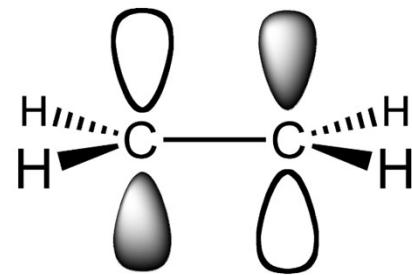
$$\text{Integrando si ottiene } \langle f | \vec{r} | i \rangle = R \frac{4\pi}{3} (b\hat{x} + c\hat{y} + d\hat{z}) \text{ con } R = \int R_{2p}(r) (R_{1s}(r)) r^3 \, dr$$

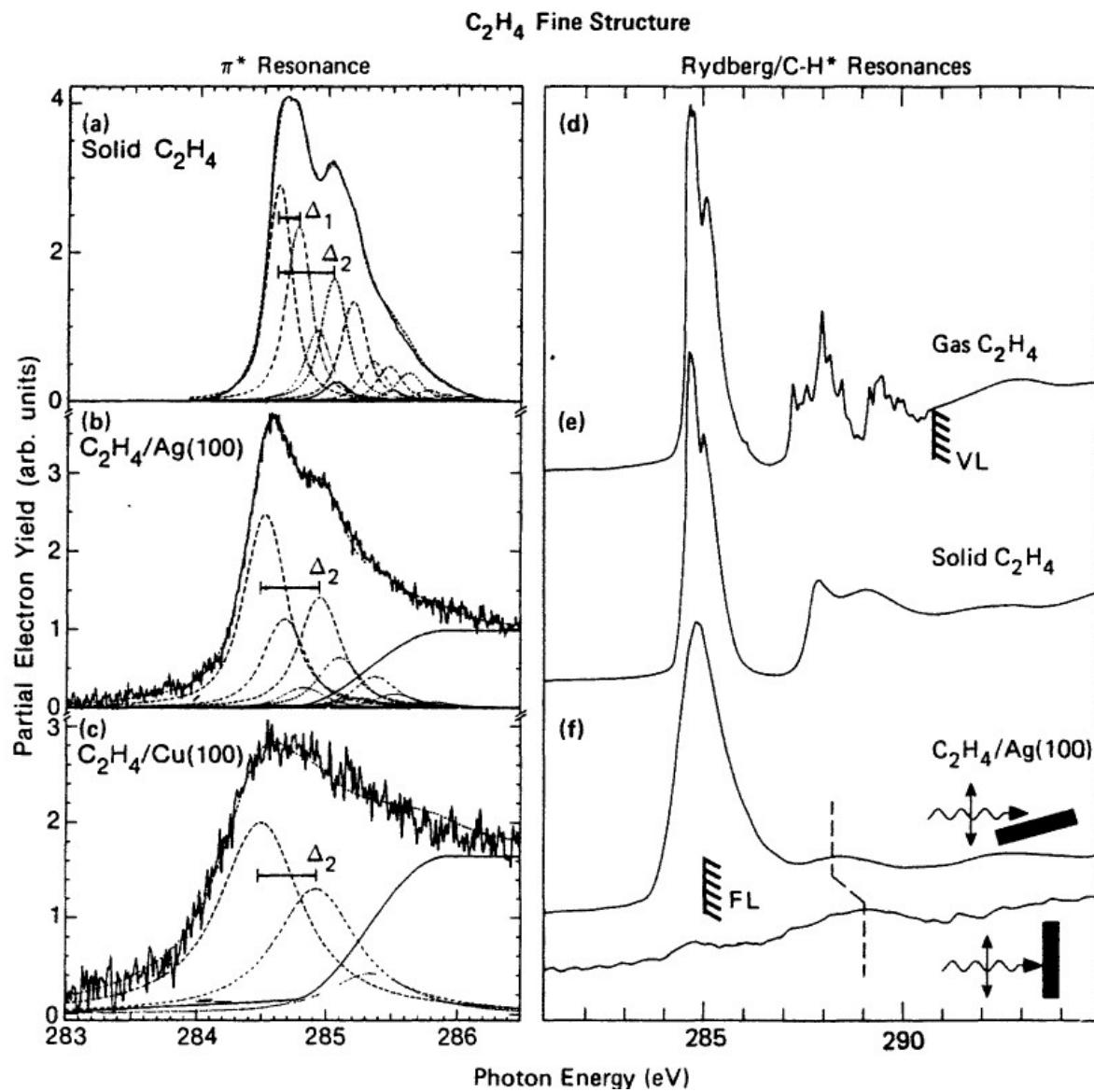
$\langle f | \vec{r} | i \rangle$ è un vettore che ha la stessa direzione dell'orbitale dello stato finale. Se definisco questo vettore $\vec{O} = b\hat{x} + c\hat{y} + d\hat{z}$, la probabilità di assorbimento P sarà $P \propto |\hat{e} \cdot \vec{O}|^2 = \cos^2 \delta$, con δ angolo compreso tra la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



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

Ethylene



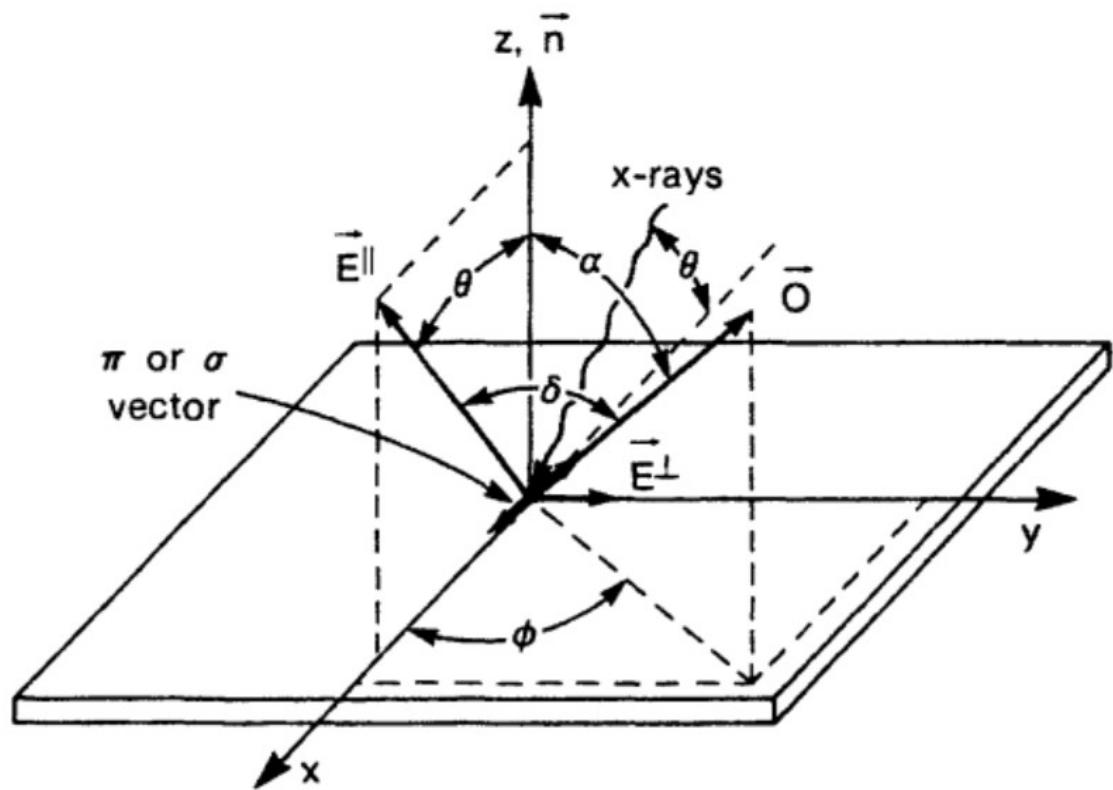


In generale, se l'interazione con il substrato aumenta, le componenti NEXAFS si allargano. Questo principalmente è dovuto alla diminuzione del tempo di vita degli stati eccitati.

Δ_1 vibrazionale C-C (150 meV)

Δ_2 C-H (430 meV)

Dicroismo



CASO two-fold es. Superficie (110)

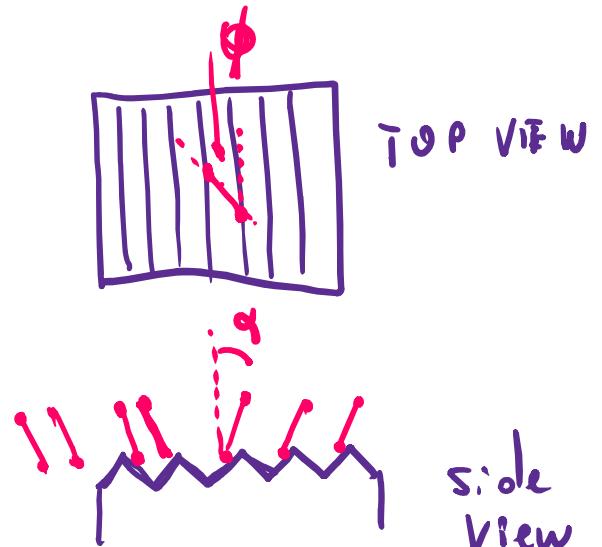
$$I \propto \cos^2 \theta \cos^2 \alpha + \sin^2 \theta \sin^2 \alpha \cos^2 \phi$$

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

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

\rightarrow se $\boxed{\theta = 45^\circ}$ \Rightarrow l'intensità olivante inolipendente da α

magic angle



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

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

(non so determinare l'orientazione assimmetrica delle molecole)

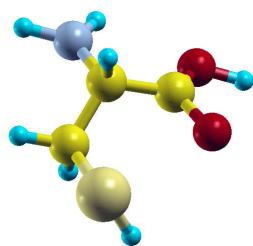
$$\text{se } \theta = \tan^{-1}(\sqrt{2}) = 54.7^\circ \Rightarrow \text{magic angle}$$

(3 fold o n-fold
 $n \geq 3$)

scompon le dipendenze da α !!

L-Cysteine adsorption on Au(110)

Simple aminoacid
Thiolate bond with substrates



Au(110) surface
• anisotropy in the molecular self assembly process.
• Chirality effects

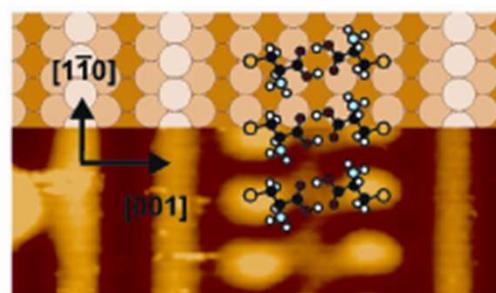
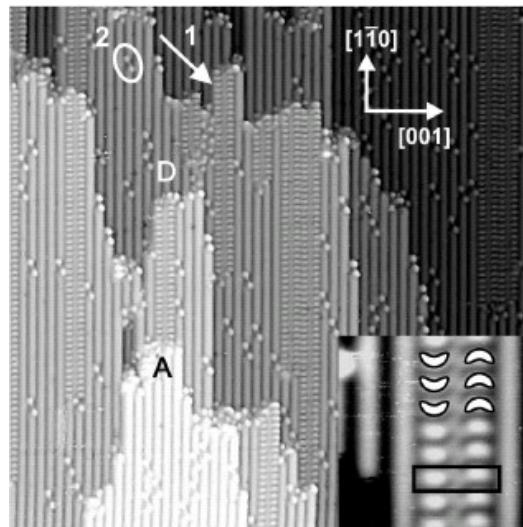
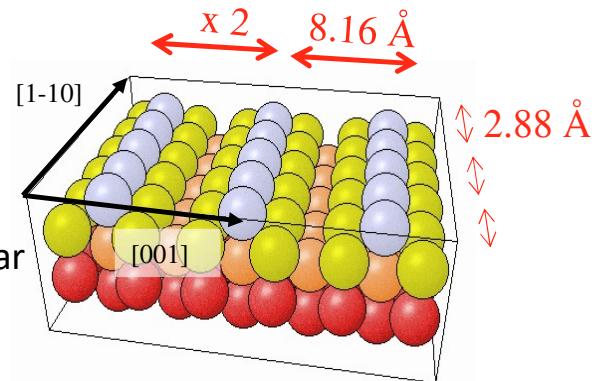
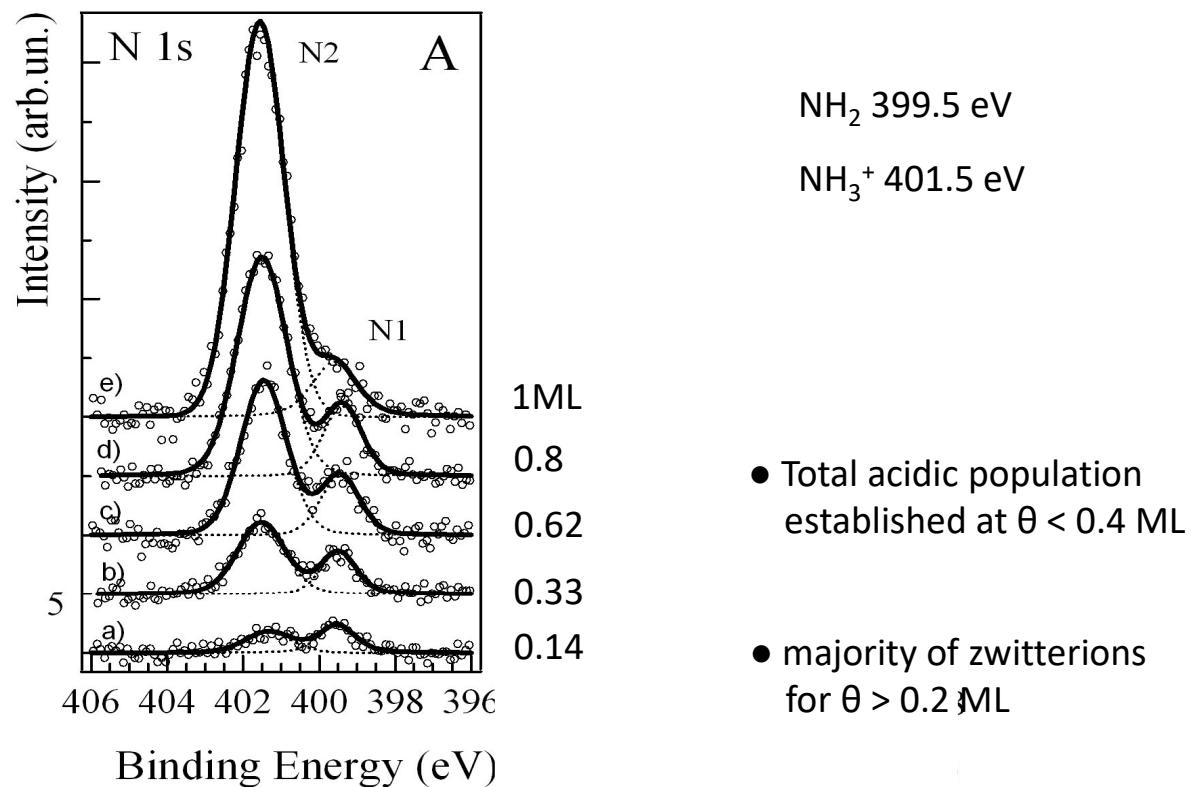


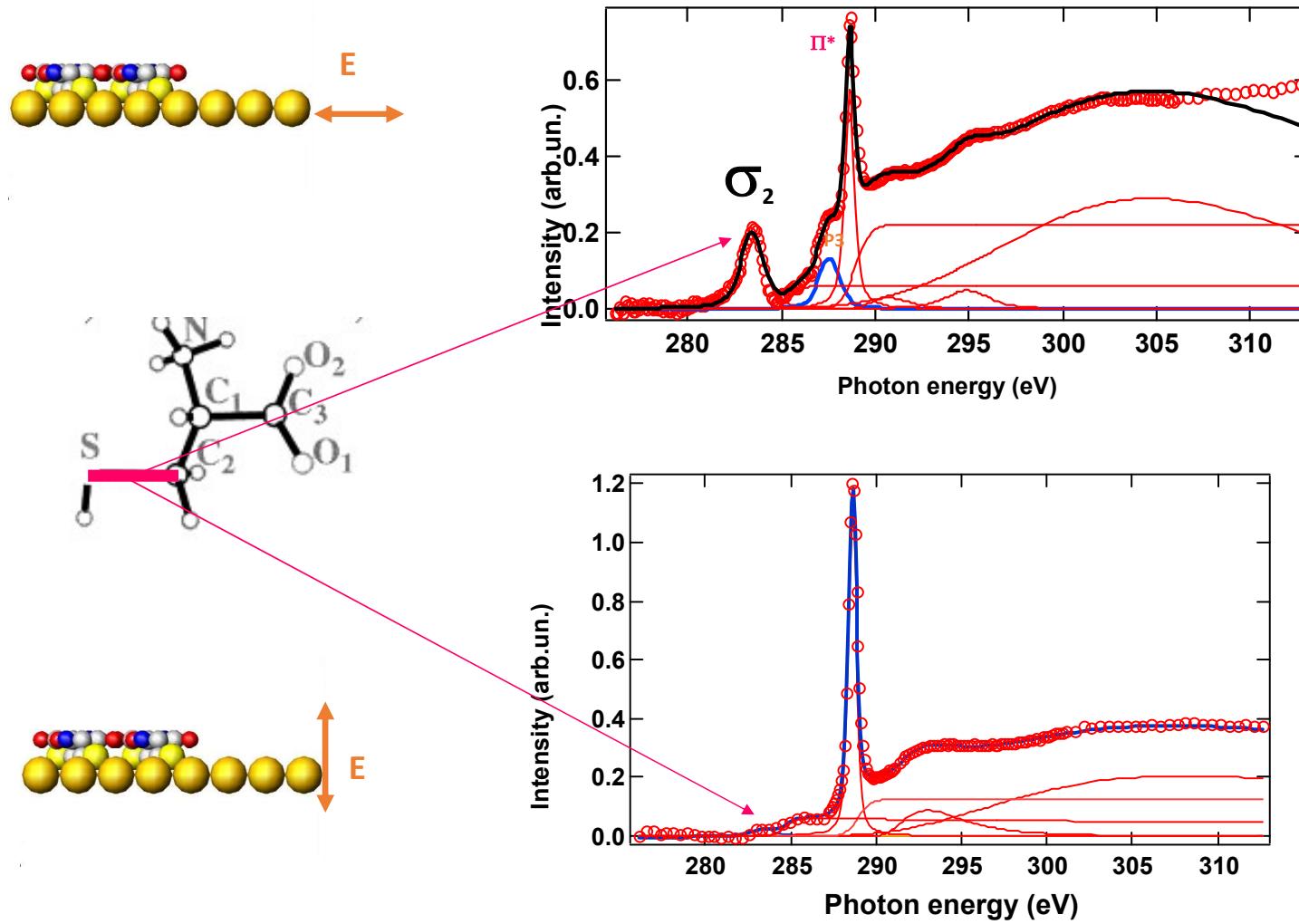
FIG. 3 (color). Most stable cysteine double-row structure, as obtained from the DFT calculations superimposed onto an

Kühnle et al. PRL 93 (2004) 86101

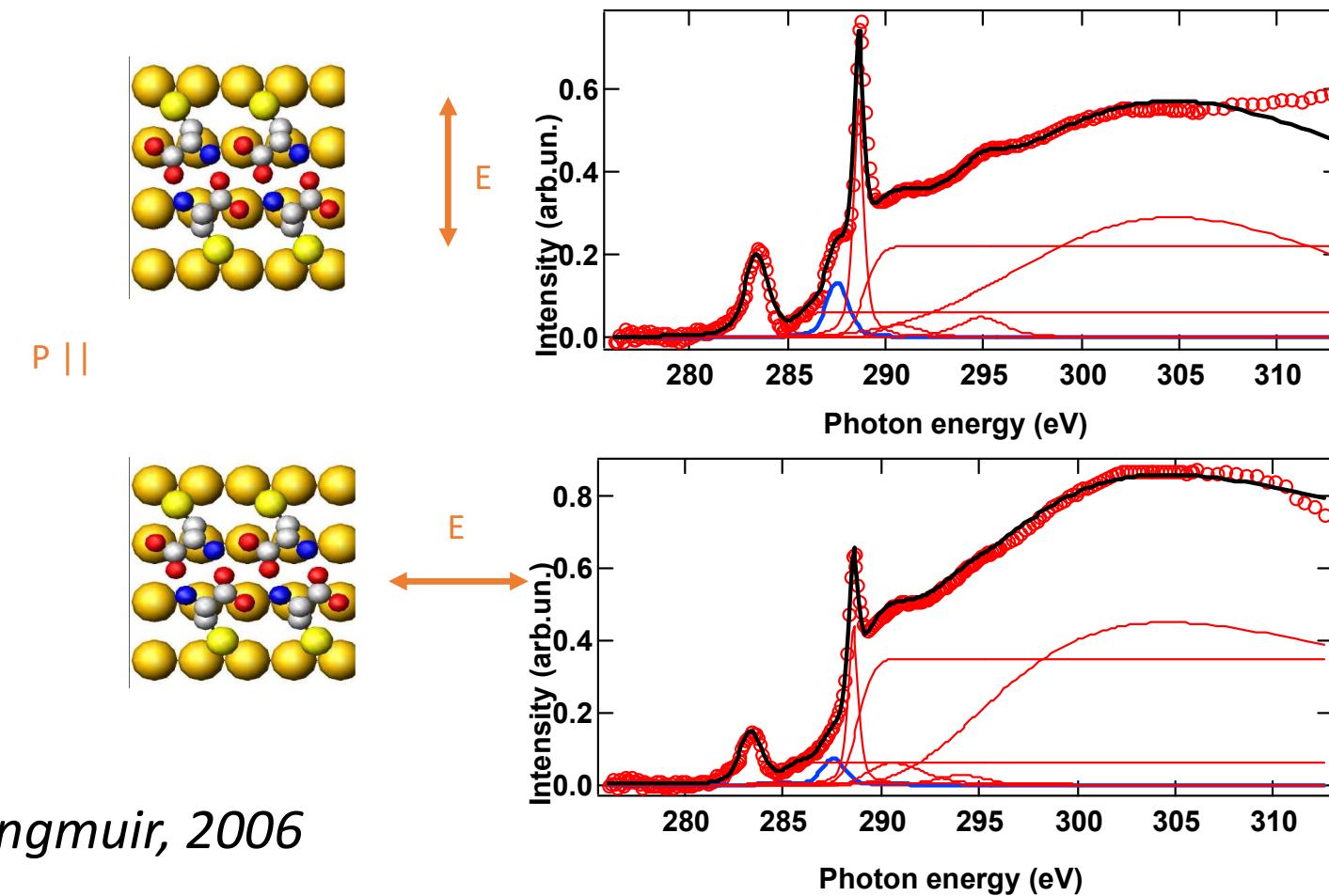
N1s: zwitterionic vs acidic population



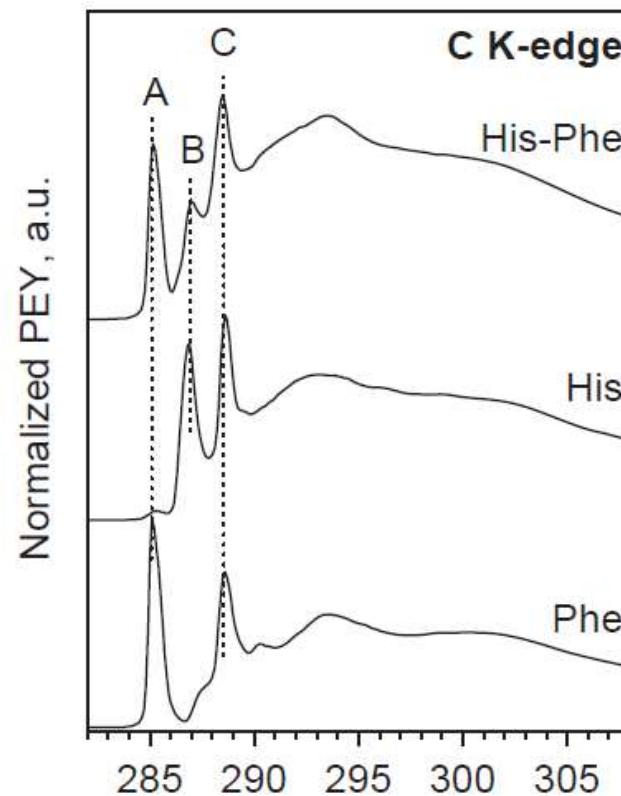
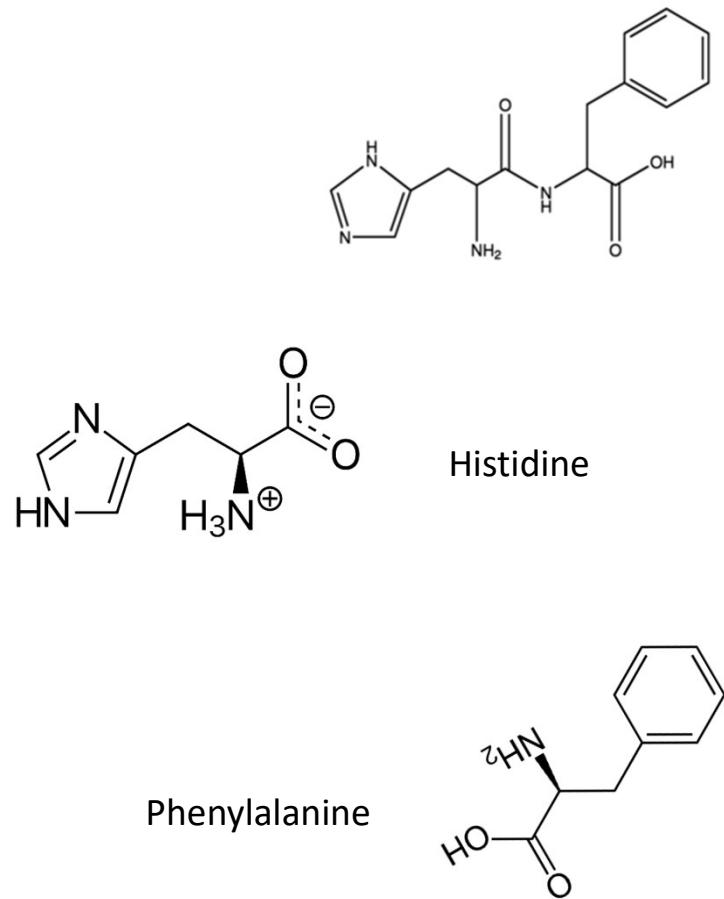
C1s NEXAFS: molecular orientation from polarization dependence

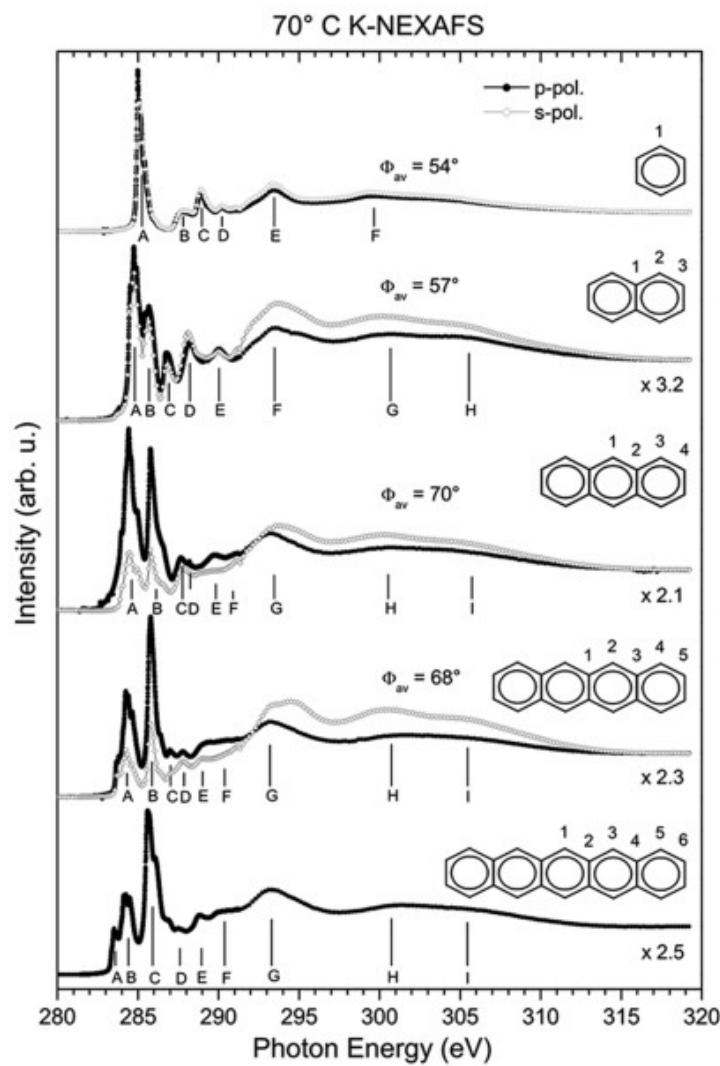


Variable polarization NEXAFS: azimuthal orientation

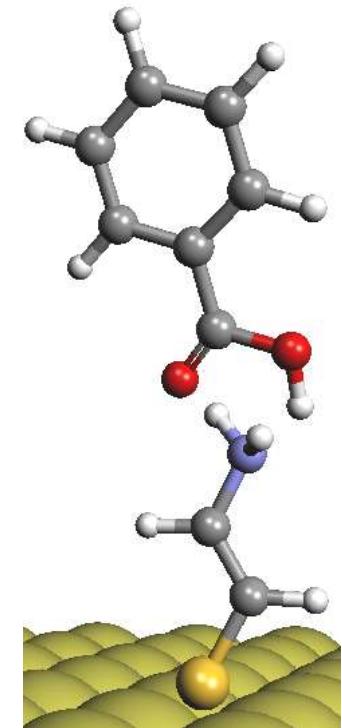
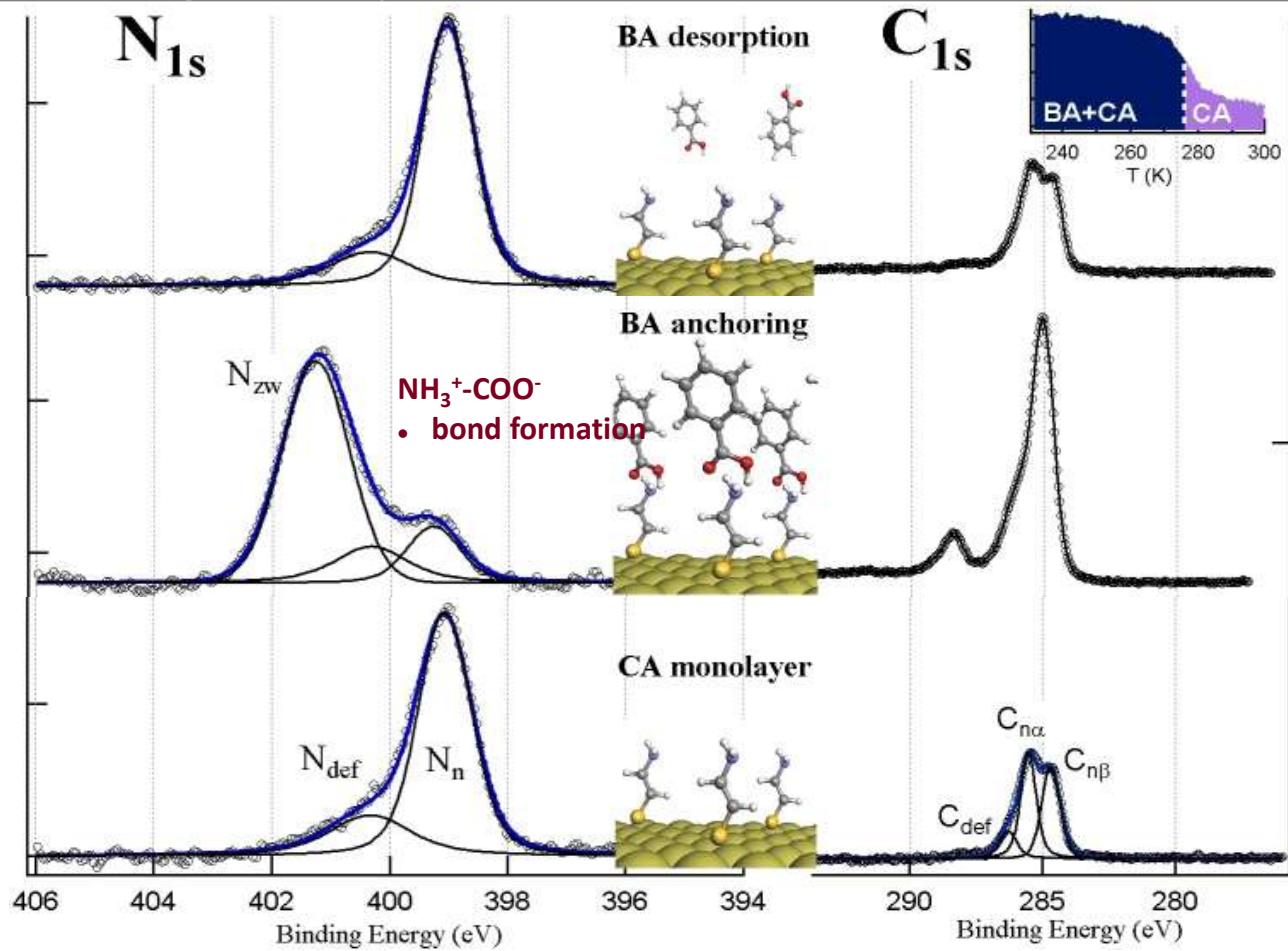


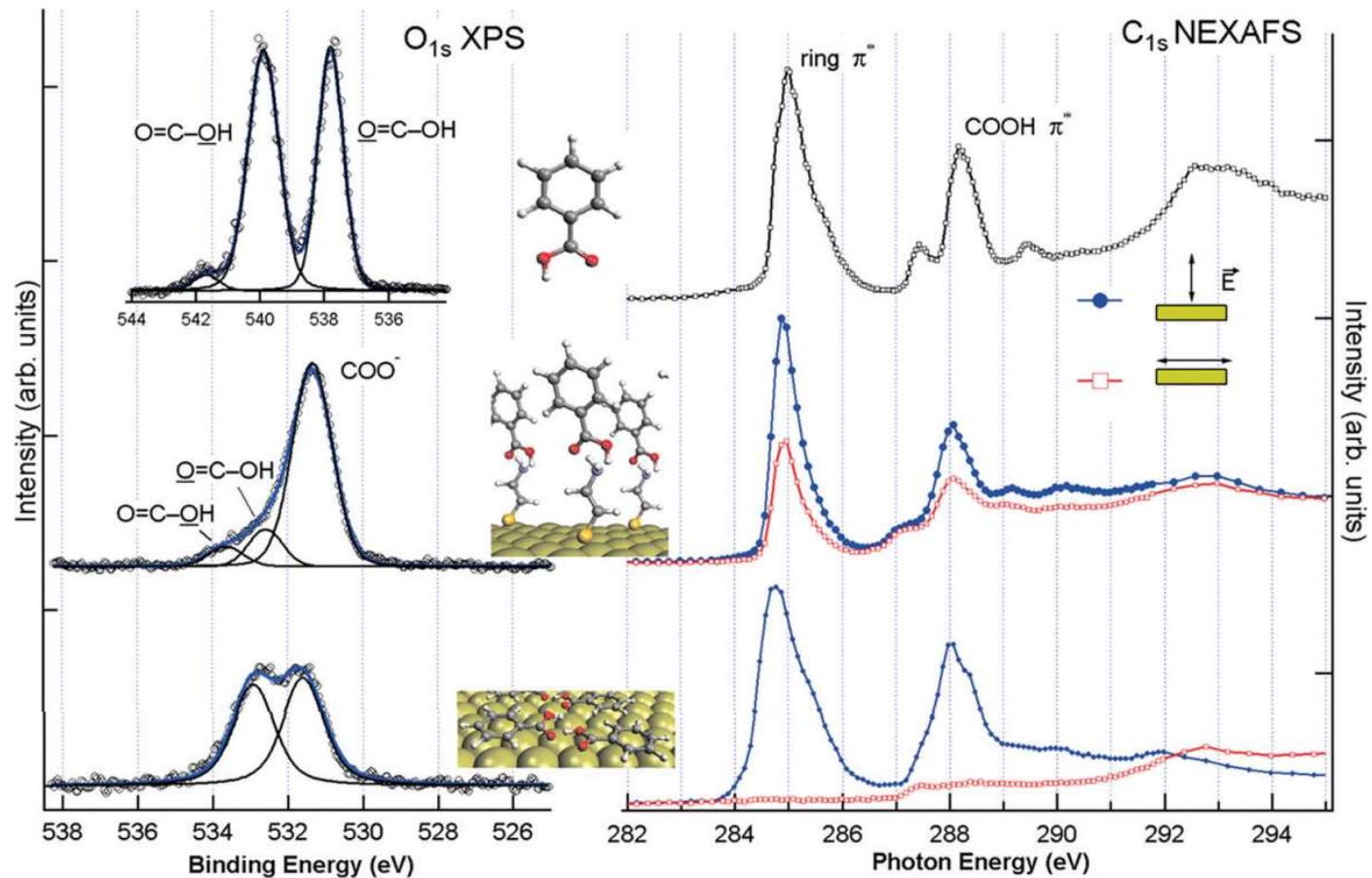
Approccio *building blocks* nell'interpretazione degli spettri



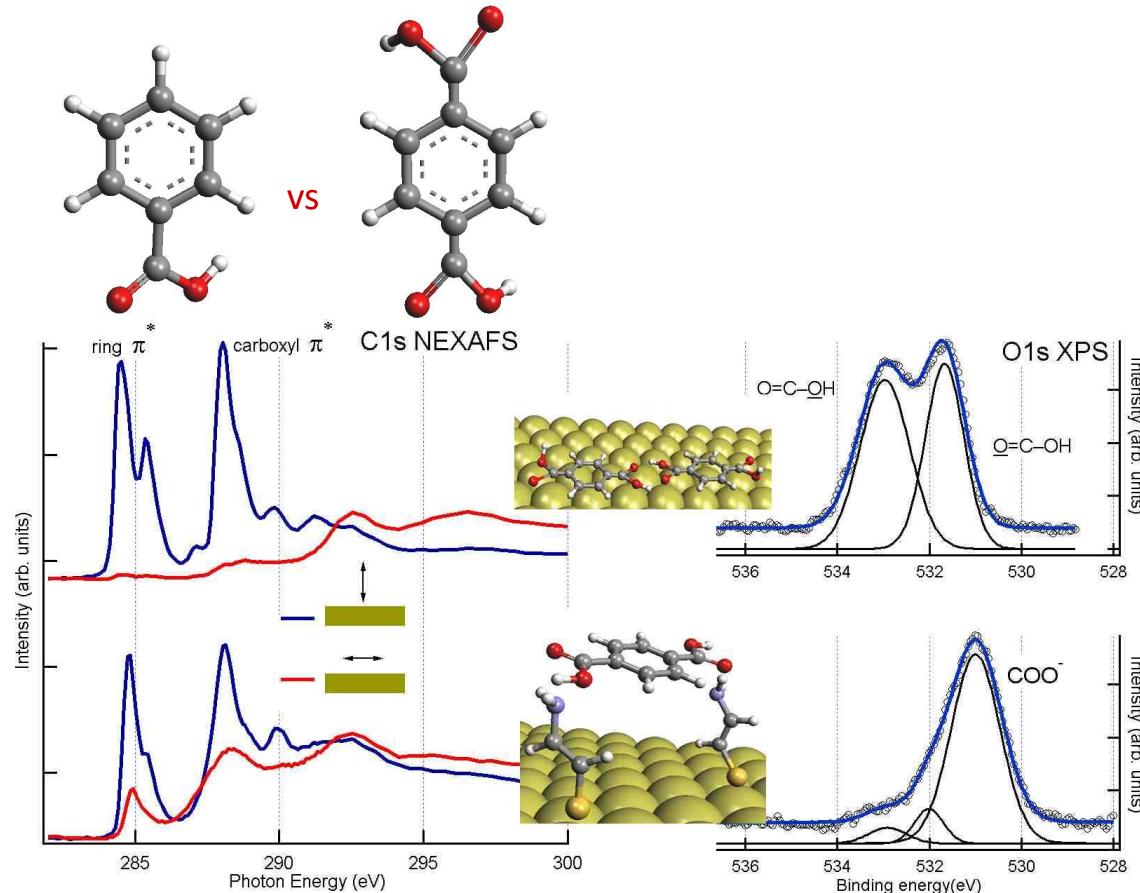


Anchoring of carboxylic molecules



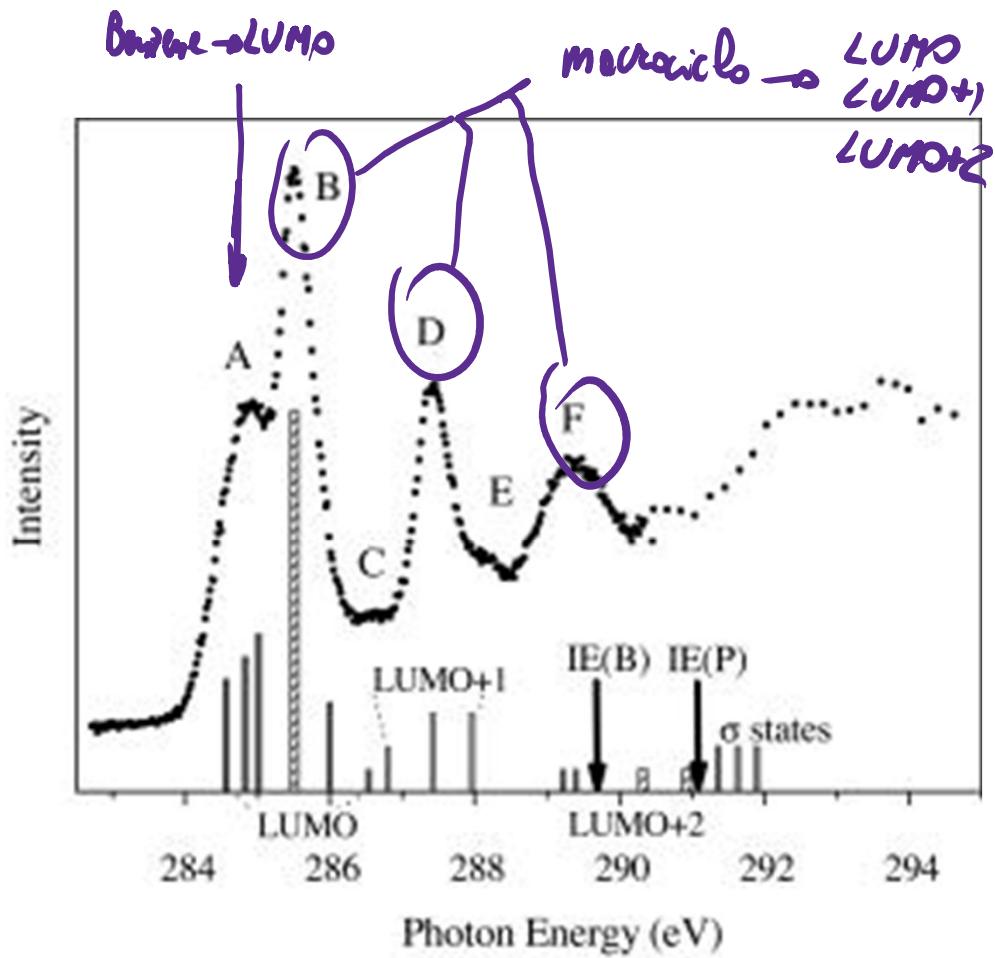
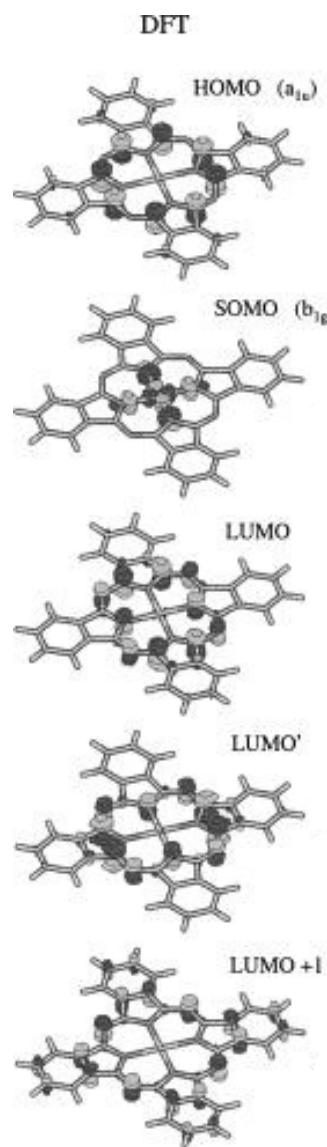
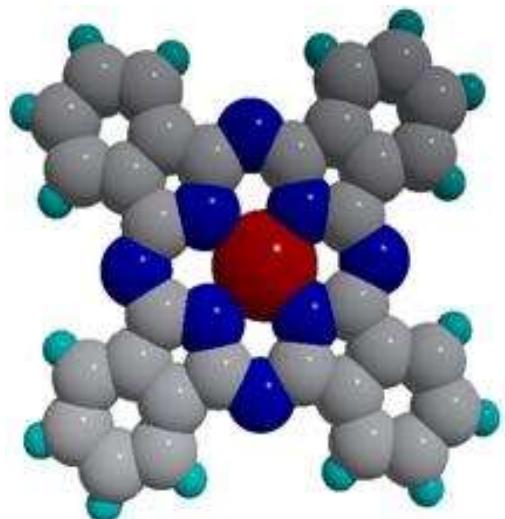


2 Anchoring of carboxylic molecules

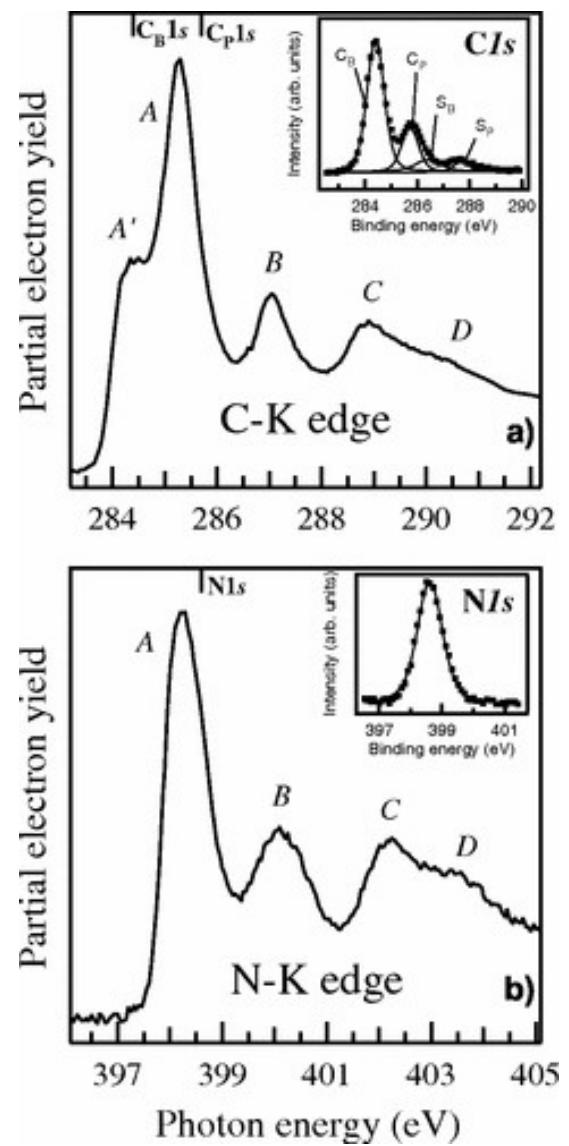
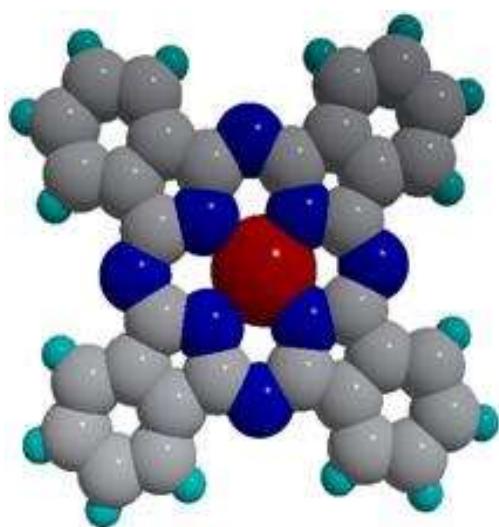
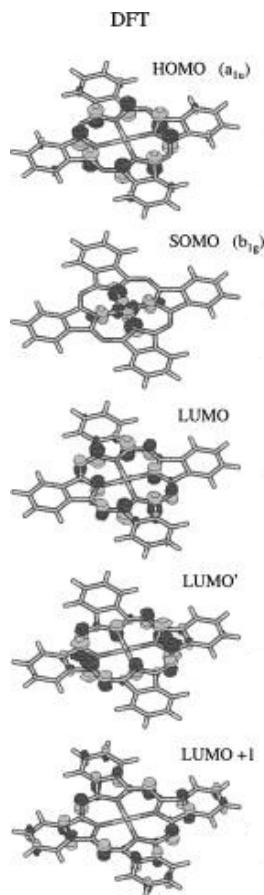


PCCP 2012

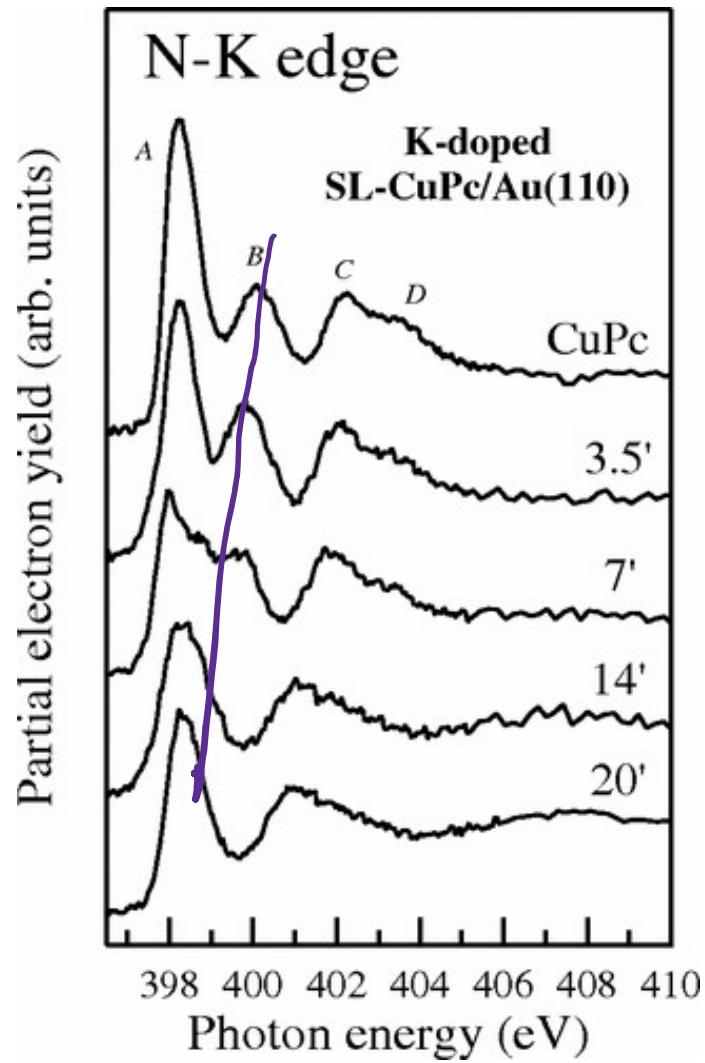
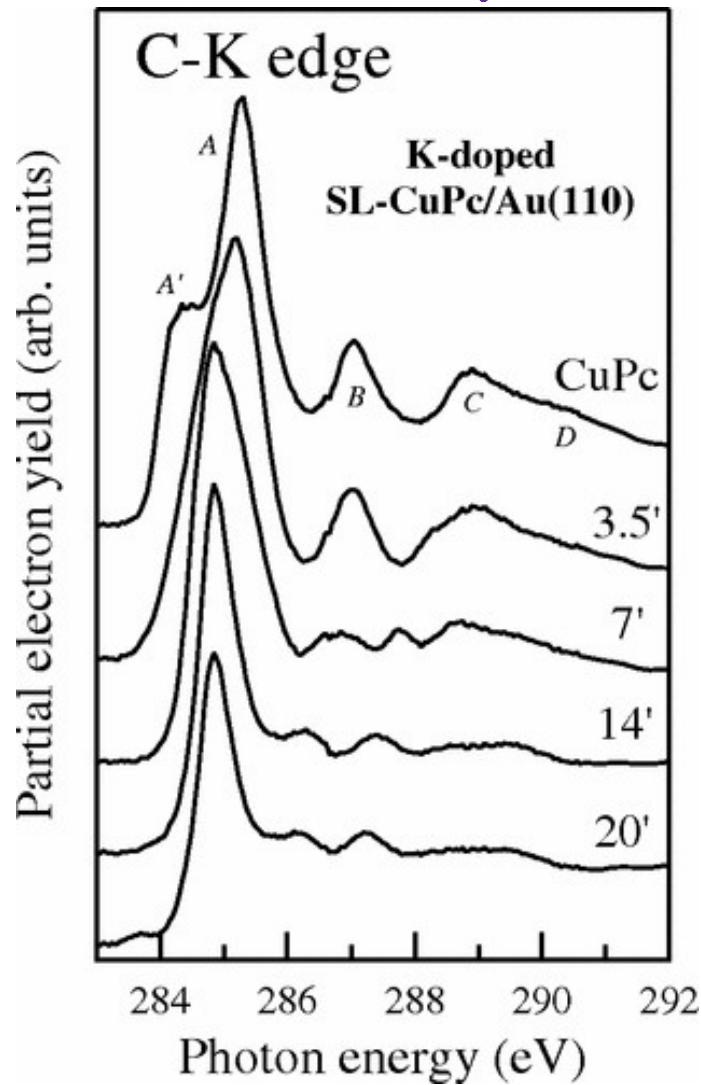
Morphology changes by selecting the number of anchoring groups

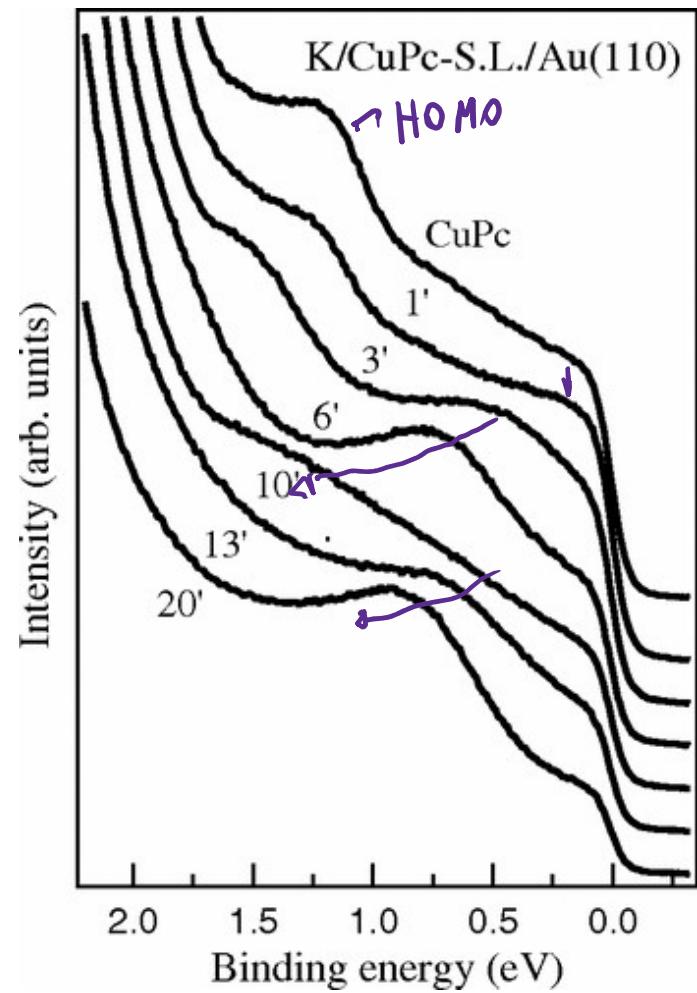


Filling empty states in a CuPc single layer on the Au(110) surface via electron injection

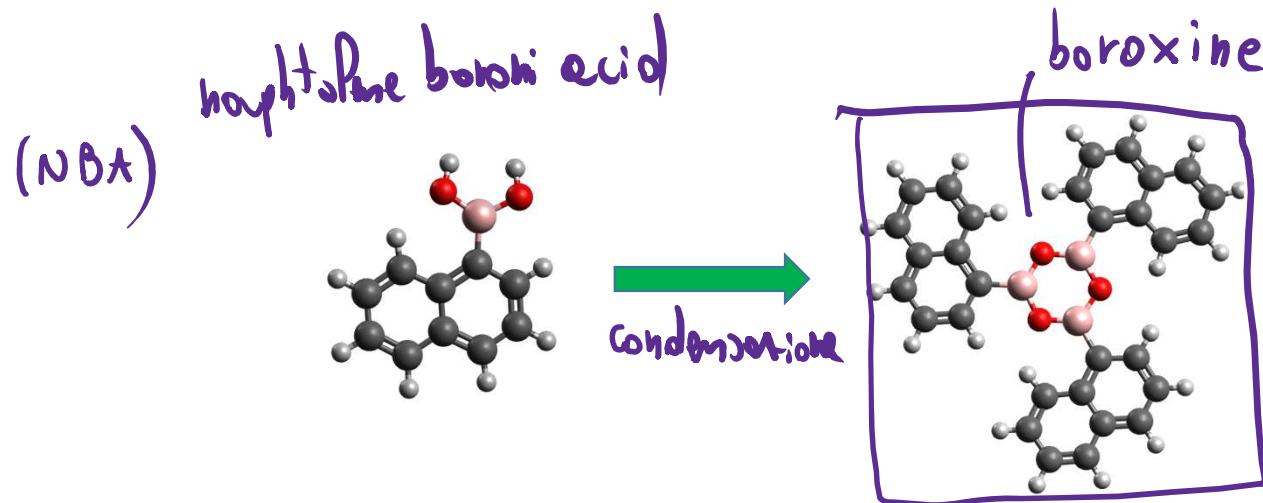


← *if sloping spots: liveelli*

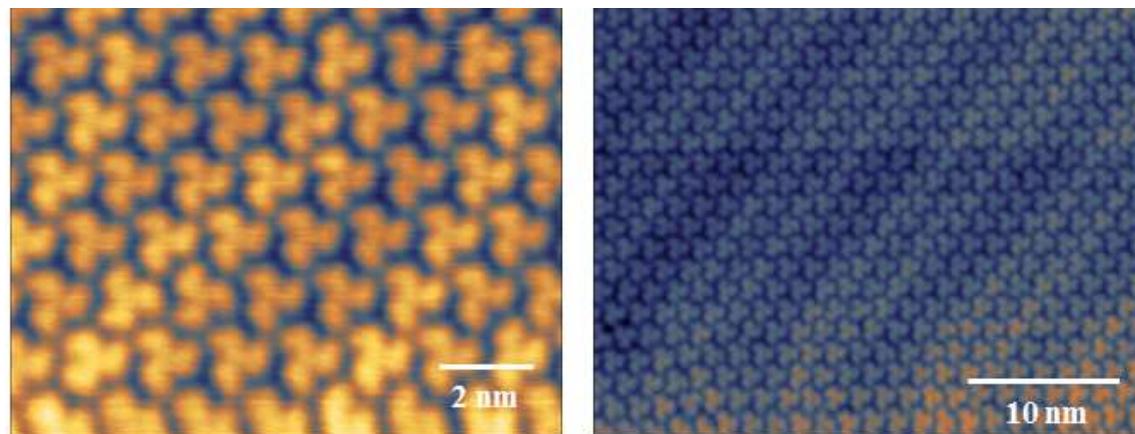




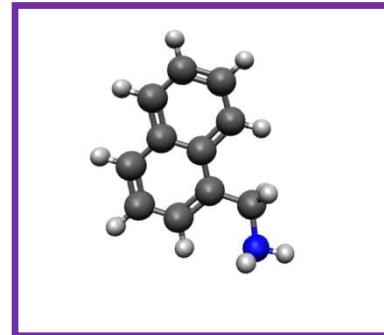
On-surface synthesis of larger molecules



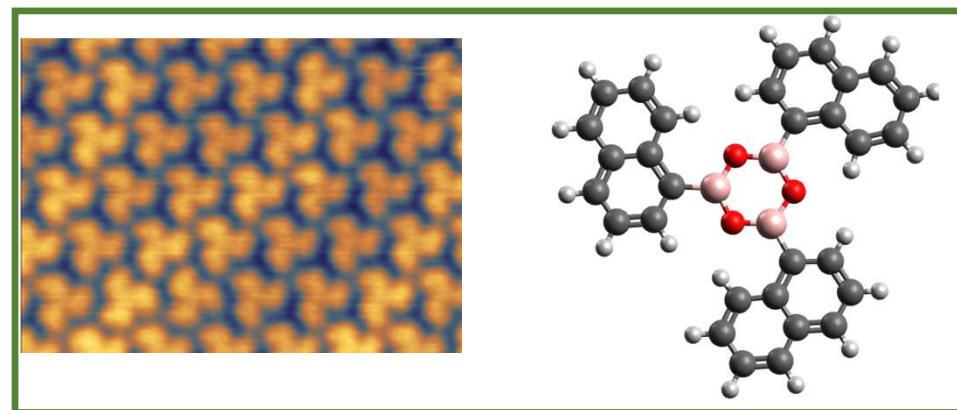
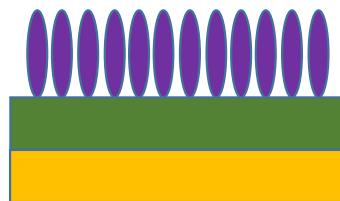
$Au(111)$



Anchoring platforms?

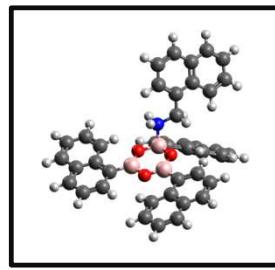
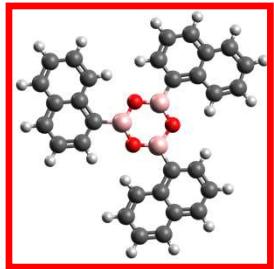


Naphtylmethylamine, NMA

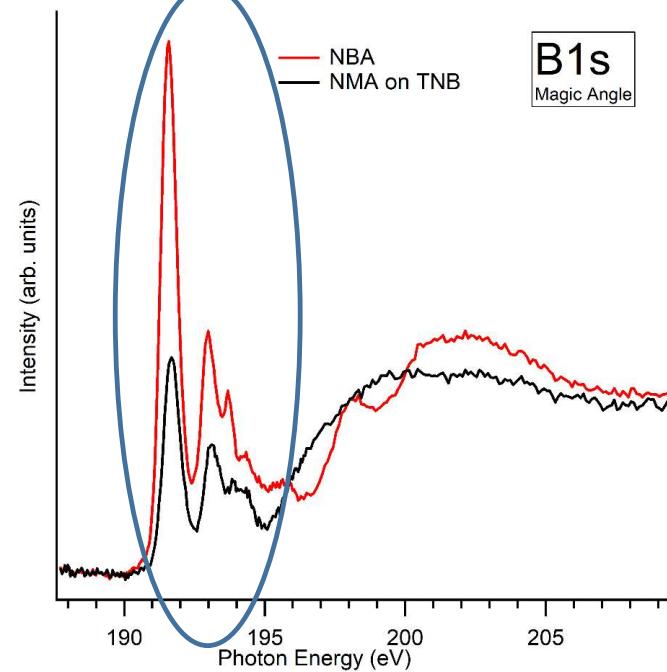
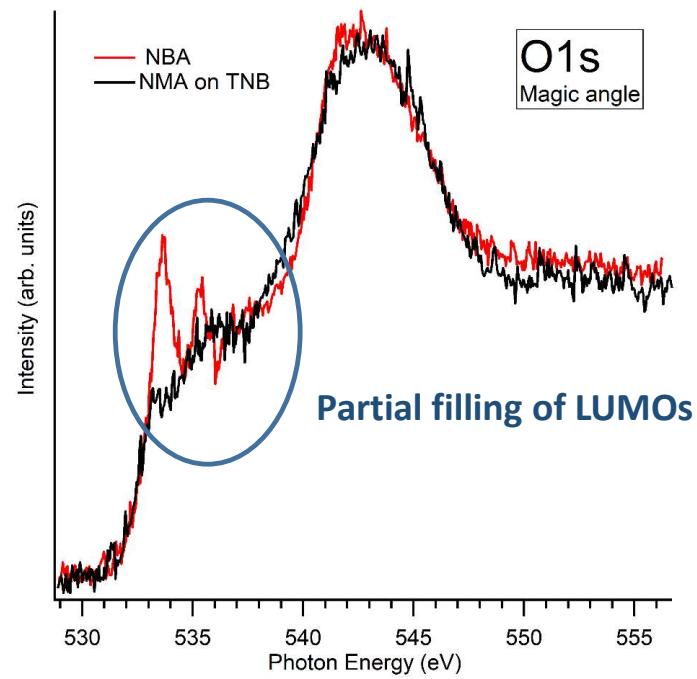


Is boroxine on Au(111) still a Lewis acid?

Anchoring platforms?

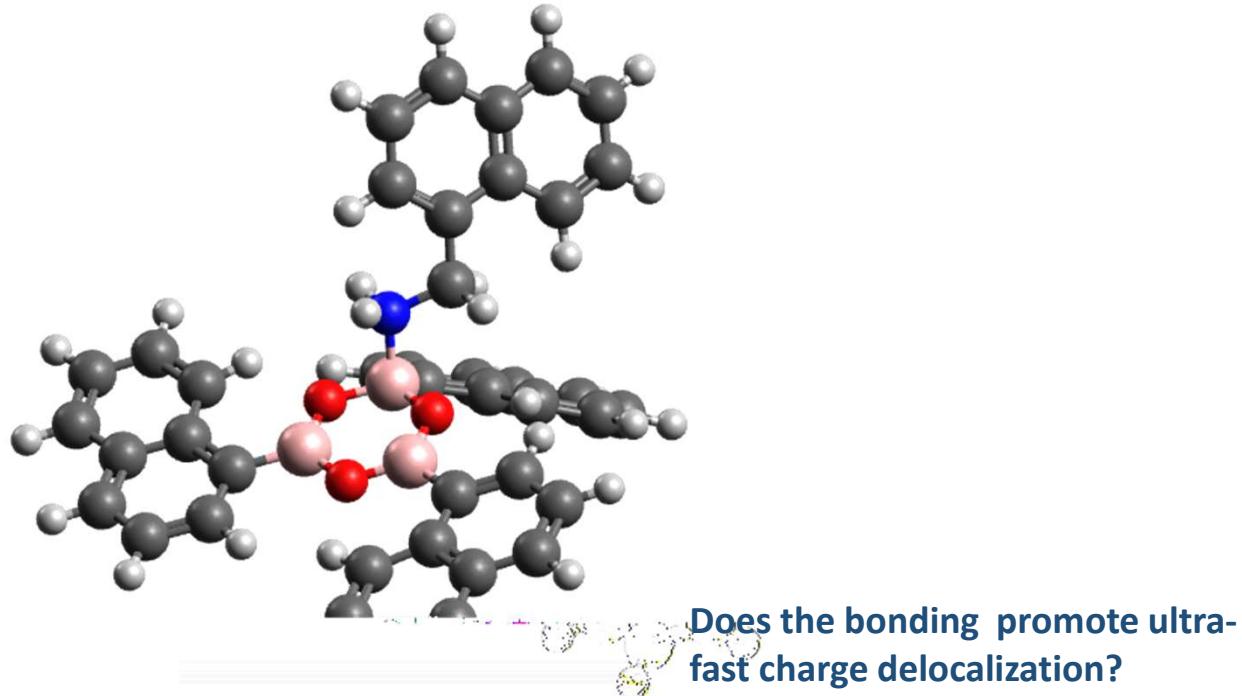


amino-boroxine dative bond



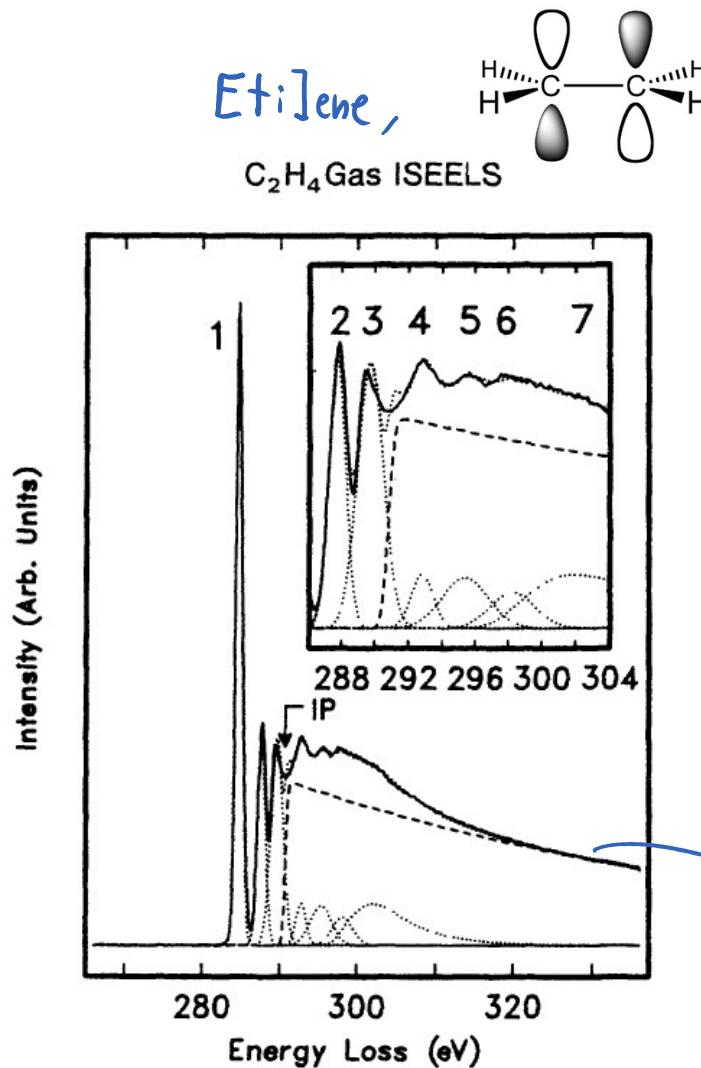
Anchoring platforms

Next step:



Gli step negli spettri NEXAFS : IP step

IP step



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

2=3. $1s \rightarrow \text{C-H}^*$, Rydberg

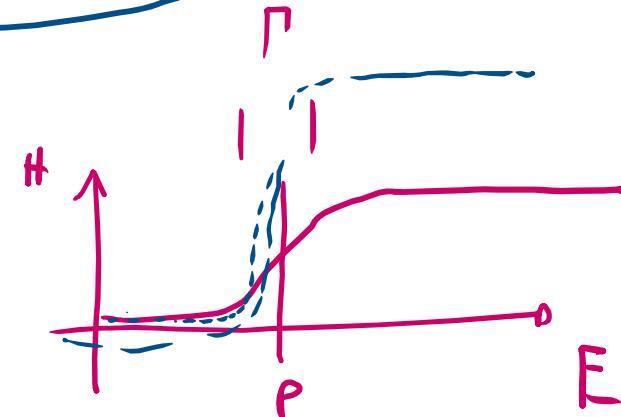
4-6 Multi-electron

7 $\text{C}=\text{C} \quad \delta^*$ resonance

decade esponenzialmente

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

allegamento Lorentziano



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

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

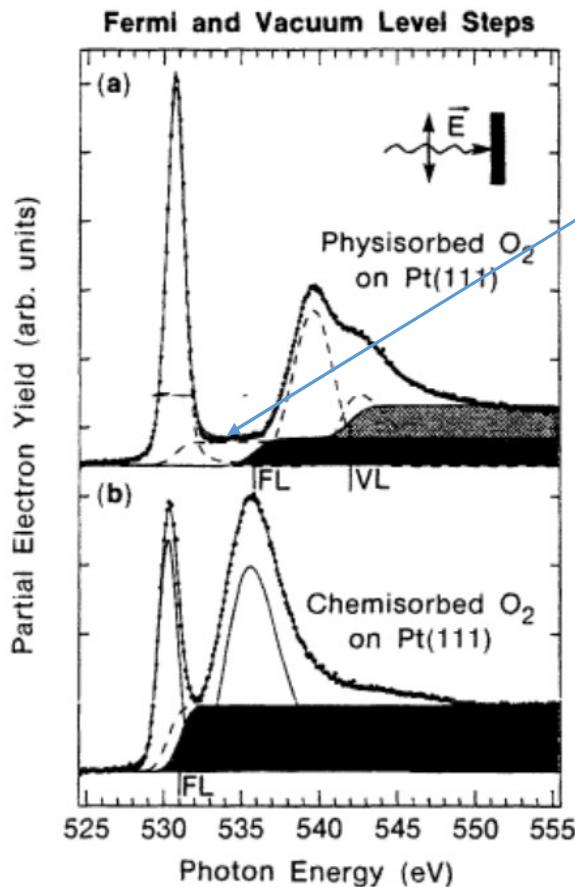
!! H_i ottenne solo step (IP step)
non dipende dalla polarizzazione di \tilde{E}

se $|i\rangle$ è stato $1s$

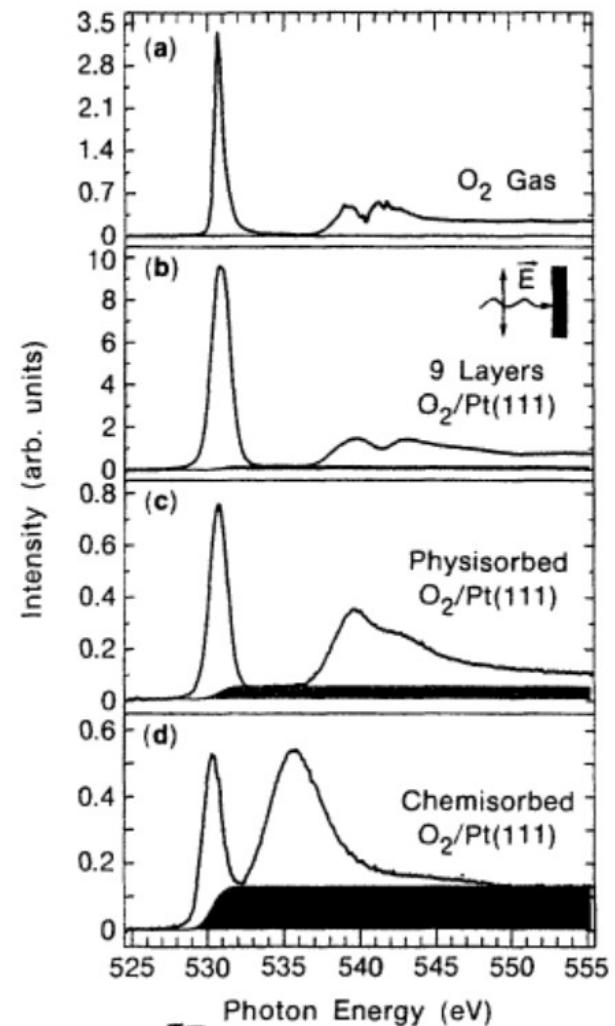
- Gli step negli spettri NEXAFS : Fermi step

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.

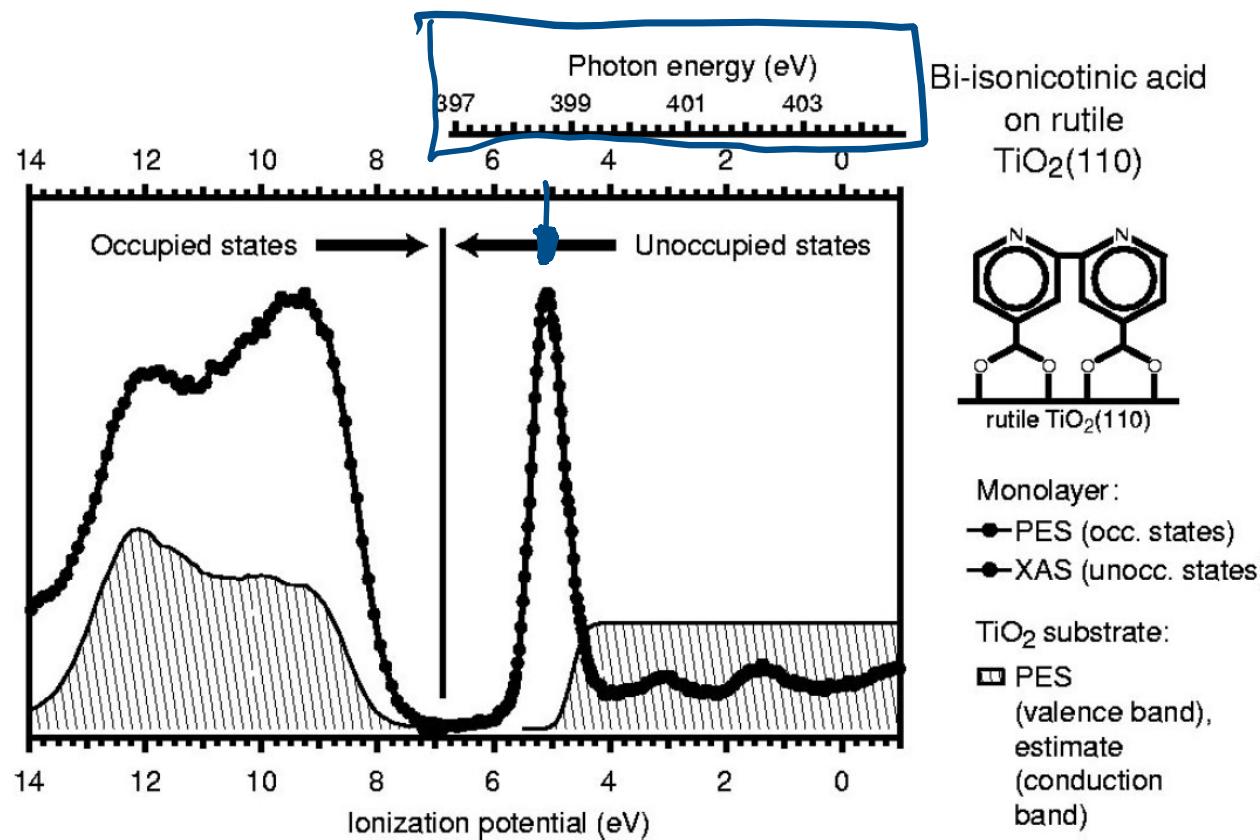


Allineamento XPS-NEXAFS

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

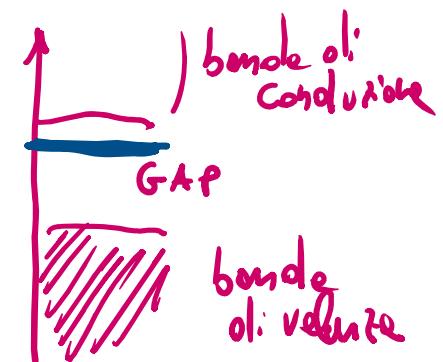


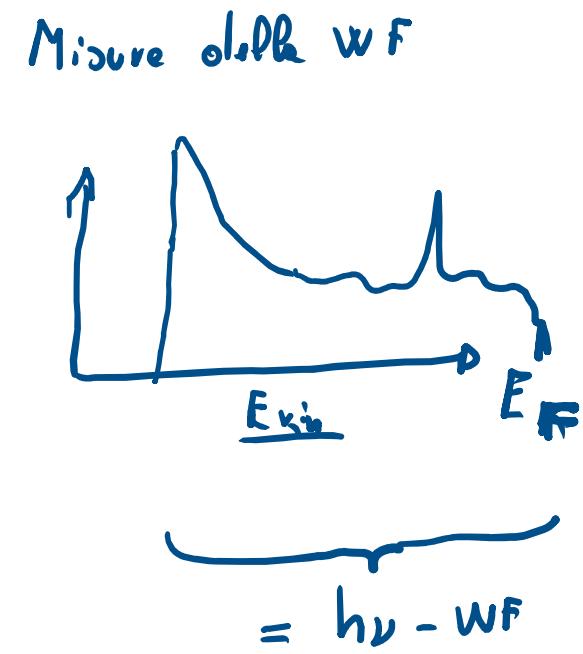
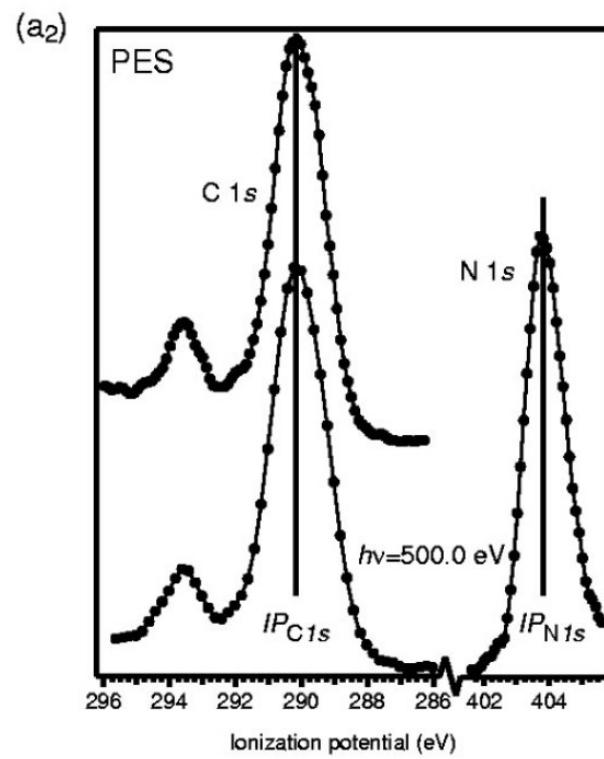
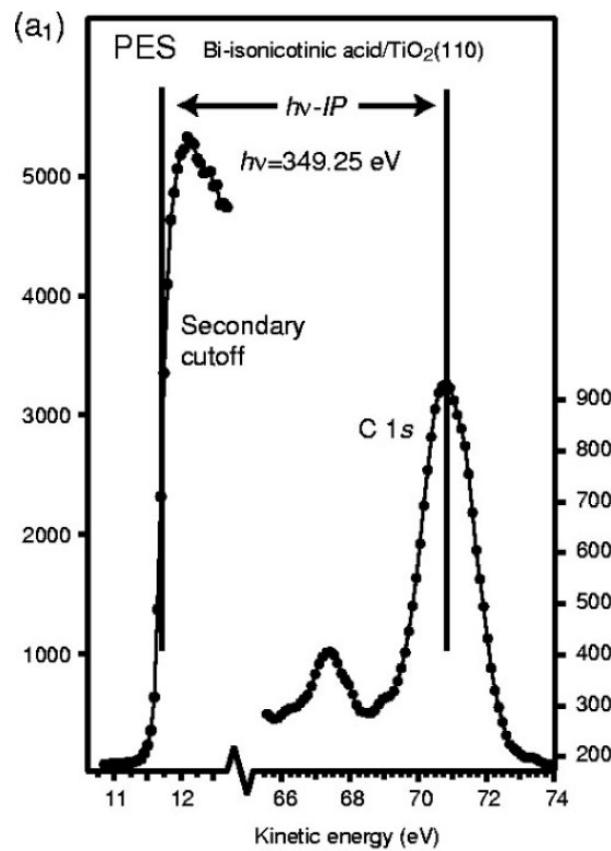
IP :

0

Physical Review B 67, 235420 (2003)

TiO_2 è semiconduttore





WF è IP di e⁻ allivello d' Fermi

