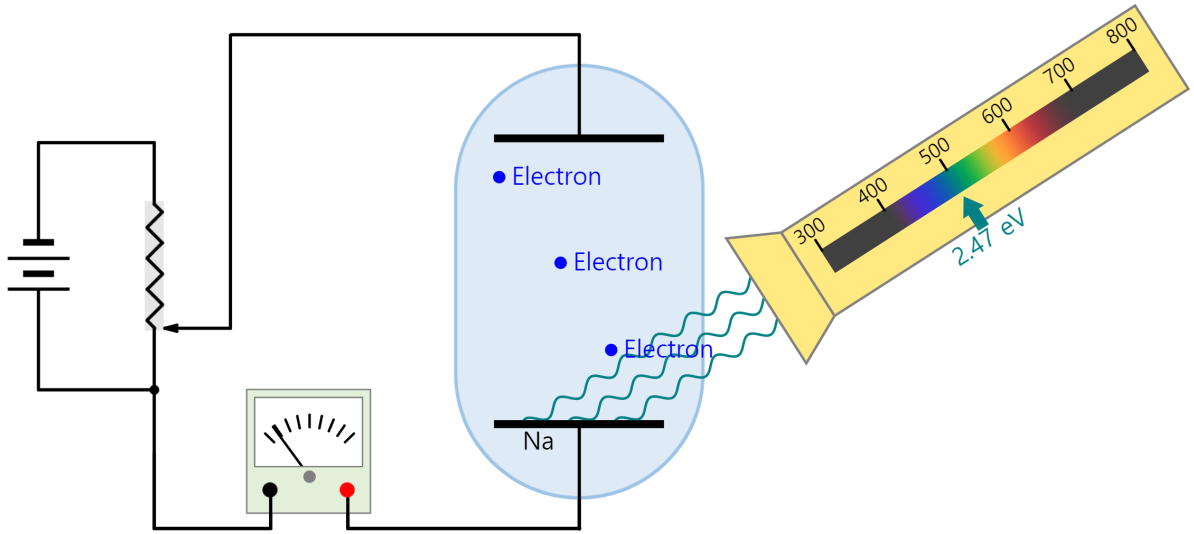
# Effetto fotoelettrico

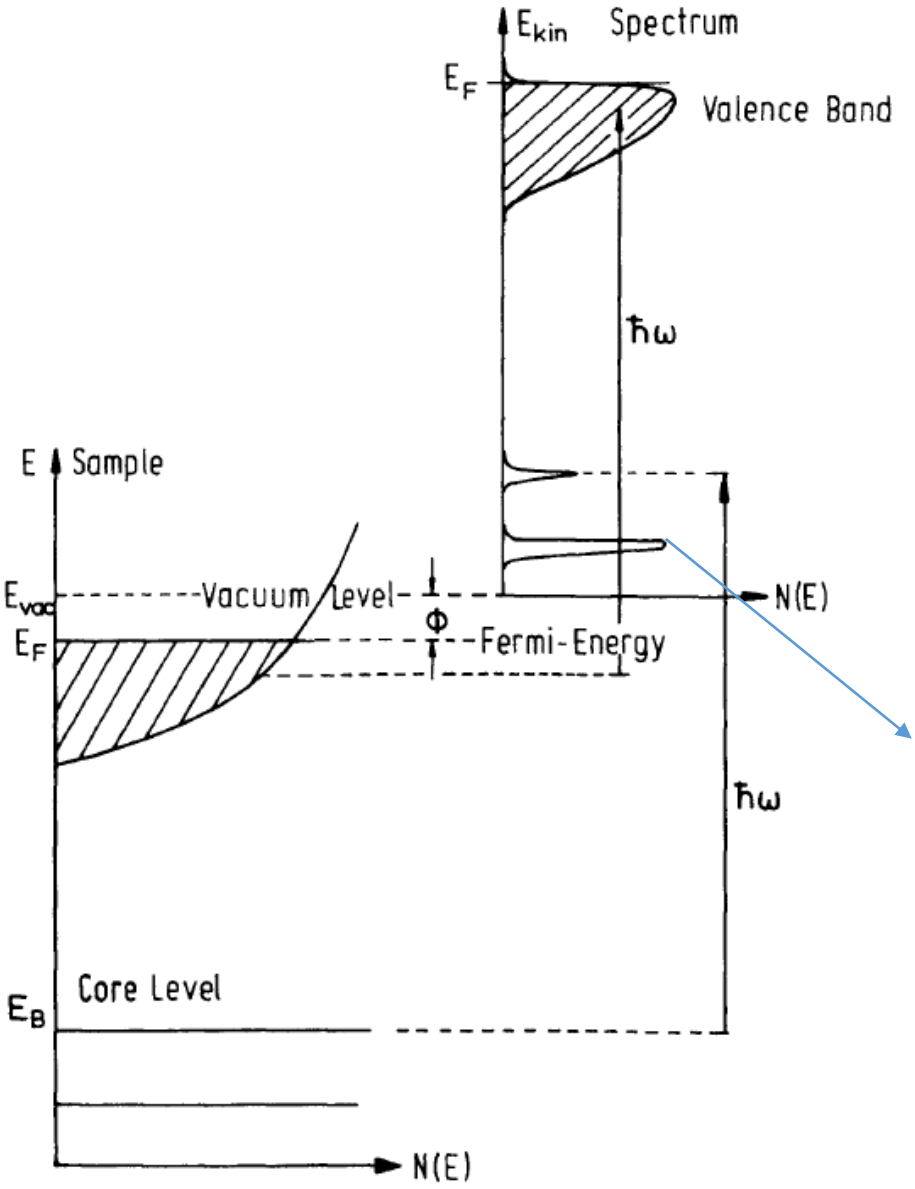



Einstein - 1905

$$E_{kin}^{max} = h\nu - \phi$$

$\phi$ funzione lavoro

| Work Functions of Selected Metals | |
|---|---|
| **Metal** | **$\phi$ (eV)** |
| Na | 2.46 |
| Al | 4.08 |
| Cu | 4.70 |
| Zn | 4.31 |
| Ag | 4.73 |
| Pt | 6.35 |
| Pb | 4.14 |
| Fe | 4.50 |




Con la fotoemissione gli elettroni fotoemessi, graficati in funzione della loro energia, si dispongono descrivendo la struttura elettronica del materiale/atomo/molecola da cui sono estratti.

I picchi di fotoemissione hanno una larghezza finita intrinseca, non dovuta a limiti strumentali.
A cosa è dovuta?

## Ce lo spiega la meccanica quantistica....

Data un'osservabile $Q$, non dipendente dal tempo, si ha:

$$\frac{d\langle Q\rangle}{dt} = \frac{d}{dt}\langle\psi|Q|\psi\rangle = \langle\dot{\psi}|Q|\psi\rangle + \langle\psi|Q|\dot{\psi}\rangle$$

L'equazione di Schrödinger: $i\hbar|\dot{\psi}\rangle = H|\psi\rangle$ e $-i\hbar\langle\dot{\psi}| = \langle\psi|H$

$$\Rightarrow \frac{d\langle Q\rangle}{dt} = -\frac{1}{i\hbar}\langle H\psi|Q\psi\rangle + \frac{1}{i\hbar}\langle\psi|QH|\psi\rangle$$

$$= \frac{i}{\hbar}\langle\psi|HQ - QH|\psi\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle[H,Q]\rangle$$

Per il principio di indeterminazione:

$$\sigma_H^2\,\sigma_Q^2 \geq \left(\frac{1}{2i}\langle[H,Q]\rangle\right)^2 = \left(\frac{1}{2i}\,\frac{\hbar}{i}\,\frac{d}{dt}\langle Q\rangle\right)^2$$

$$\Rightarrow \sigma_H\,\sigma_Q \geq \frac{\hbar}{2}\left|\frac{d\langle Q\rangle}{dt}\right|$$

Definisco $\Delta E \equiv \sigma_H$ indeterminazione sull'energia

$$\Delta t \equiv \frac{\sigma_Q}{|d\langle Q\rangle/dt|}$$

che sarà il tempo caratteristico in cui $Q$ cambia di $\sigma_Q$ ....

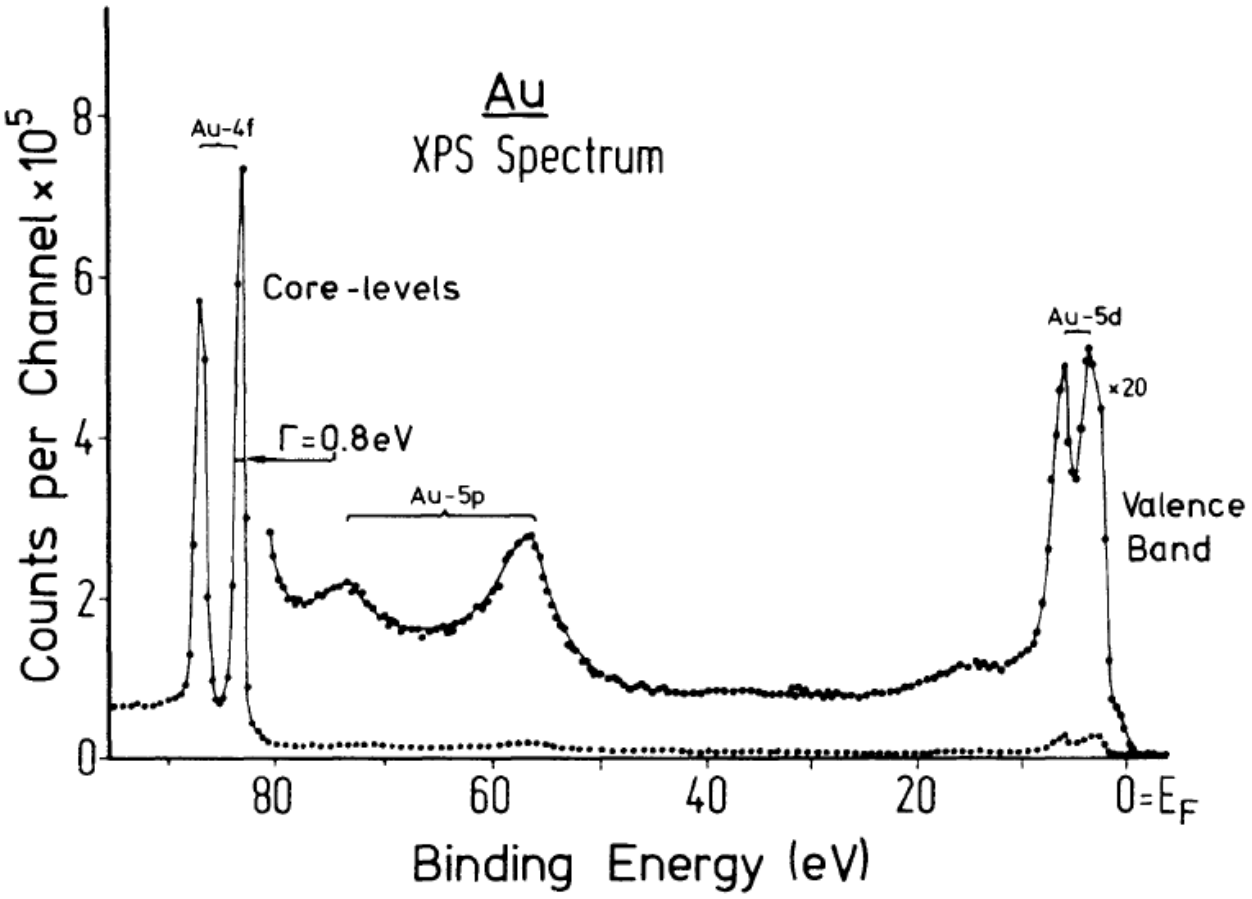
L'equazione trovata diventa:

$$\boxed{\Delta E \, \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}}$$

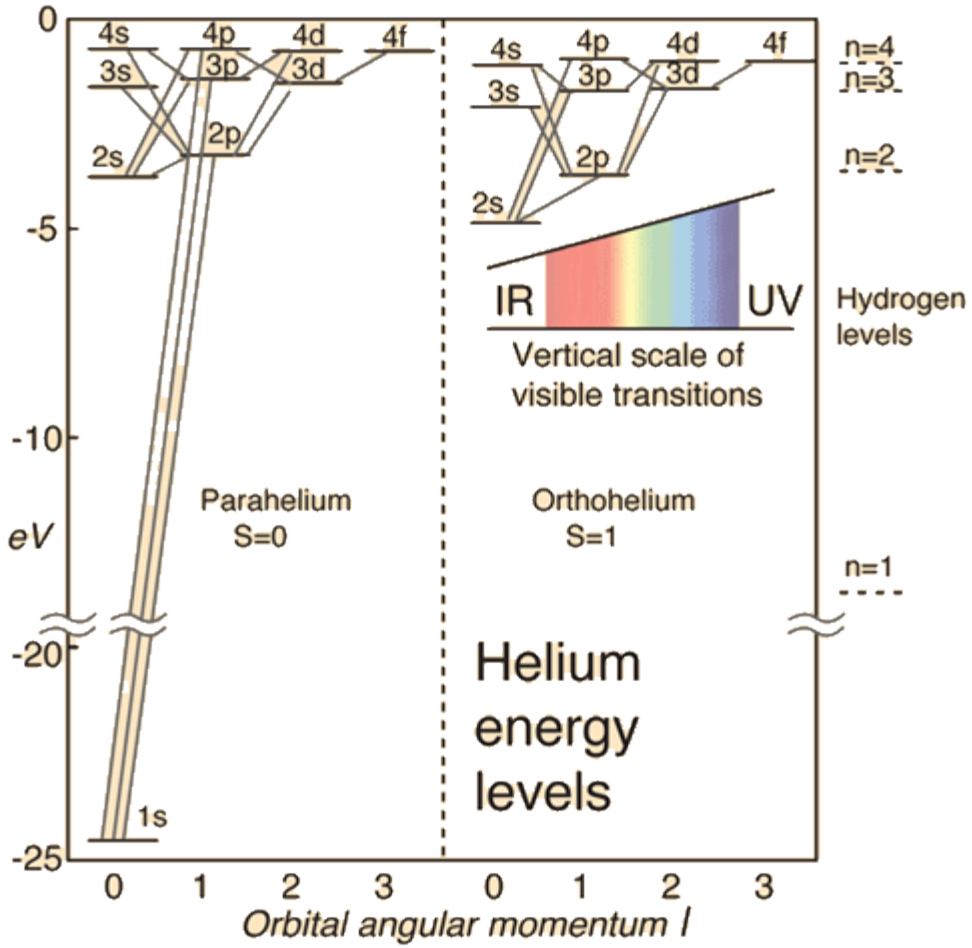
Se una osservabile cambia molto rapidamente ho una grande indeterminazione in $E$.

Un atomo da cui un $e^-$ viene fotoemesso vive nello stato eccitato per $\Delta \approx 5$ fs (1 - 7 fs)

$$\Delta t = 5 \cdot 10^{-15} \text{ s} \Rightarrow \Delta E \simeq \frac{\hbar}{2} \frac{}{5 \cdot 10^{-15}} \simeq \frac{6 \cdot 10^{-16}}{10 \cdot 10^{-15}} \simeq 0.1 \text{ eV}$$




La funzione lavoro è una proprietà dei solidi. Se considero un atomo o una molecola isolati, non c'è funzione lavoro da superare per avere ionizzazione.




Lo stato fondamentale

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1)\,\alpha(1) & \varphi_{1s}(1)\,\beta(1) \\ \varphi_{1s}(2)\,\alpha(2) & \varphi_{1s}(2)\,\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\,\varphi_{1s}(1)\,\varphi_{1s}(2)\left(\alpha(1)\,\beta(2) - \alpha(2)\,\beta(1)\right)$$

stato di singoletto

In generale, se ho atomo con $N$ elettroni:

$$\psi(1,\ldots,N) = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \cdots & \psi_N(1) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_1(N) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

$$= A\left(\psi_1(1), \ldots, \psi_N(N)\right)$$

$A$ operatore antisimmetrizzante

$$H = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

$$\Psi(1,2) = \psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2)$$

Anziché $\psi_{1s}$, orbitali 1s, si utilizzano generiche funzioni d'onda $\psi(\vec{r})$

e le si ottimizzano per trovare il minimo del valore di $\langle \psi(1,2) | H | \psi(1,2) \rangle$

L'elettrone 1, quando si trova in $\vec{r}_1$, ha un'energia di interazione con l'elettrone 2:

$$V_{eff}^{1}(\vec{r}_1) = \int \frac{\psi^*(\vec{r}_2)\,\psi(\vec{r}_2)}{r_{12}}\, d\vec{r}_2$$

Possiamo scrivere una Hamiltoniana efficace come:

$$H_1^{eff} = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{Z}{r_1} + V_{eff}^{1}(\vec{r}_1)$$

!! un problema a 2 elettroni è diventato problema a 1 elettrone

che risolveremo trovando autovalori e autovettori:

$$H_1^{eff}\,\psi(\vec{r}_1) = \varepsilon_1\,\psi(\vec{r}_1)$$

# Il metodo Hartree-Fock

1. Scelgo funzioni di prova $\psi(\vec{r}_1)$ $\psi(\vec{r}_2)$ Nel caso dello stato fondamentale di He ho un'unica funzione

2. Calcolo $V_{eff}^{i}$

3. Risolvo il problema agli autovalori $H_{eff}\,\psi = \varepsilon\,\psi$

4. Ricomincio da 1. con le nuove f.o. $\psi$ trovate in 3

5. Continuo finché converge su dei valori $\varepsilon$

METODO SCF (Self-consistent-field)

.... ma quale è il significato degli autovalori $\varepsilon_n$ che trovo?

L'Hamiltoniana, per l'elio: $H = H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}}$

$$E = \langle \psi(1,2) | H | \psi(1,2) \rangle = \langle \psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2) | H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} | \psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2) \rangle$$

$$= I_1 + I_2 + J_{12}$$

$I_{1,2}$ valore di aspettazione di Hamiltoniana $H_{1,2}$ col elettrone singolo con $Z = 2$

$$J_{1,2} = \iint d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2\; \psi^*(\vec{r}_1)\psi^*(\vec{r}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2) = \langle \psi(\vec{r}_1) | V_{eff}(\vec{r}_1) | \psi(\vec{r}_1) \rangle$$

Infatti, se consideriamo l'equazione di HF:

$$H_1^{eff} |\psi(\vec{r}_1)| = \varepsilon_1 |\psi(\vec{r}_1)\rangle$$

$$\langle \psi(\vec{r}_1) | H_1^{eff} | \psi(\vec{r}_1) \rangle = \varepsilon_1$$

$$\langle \psi(\vec{r}_1) | -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{Z}{r_1} + V_{eff}^1(\vec{r}_1) | \psi(\vec{r}_1) \rangle = I_1 + J_{1,2}$$

Se consideriamo

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = I_1 + I_2 + 2J_{12} \neq E \quad \text{energia totale}$$

ma $E = I_1 + I_2 + J_{12} = \cancel{I_1} + I_2 + \varepsilon_1 - \cancel{I_1}$

$$\varepsilon_1 = E - I_2$$

$$\varepsilon_1 \approx IE \qquad \text{Ionization Energy}$$

APPROSSIMAZIONE di KOOPMANS

Il tutto può essere esteso al caso di atomo con 2N elettroni

Nel caso di shell complete, ho una sola possibilità di distribuire gli elettroni negli spin-orbitali e la funzione d'onda sarà un unico determinante di Slater.

$$\psi(1,2,\dots 2N) = \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} \begin{vmatrix} \psi_1\alpha(1) & \psi_1\beta(1) & \dots & \psi_N\alpha(1) & \psi_N\beta(1) \\ \psi_1\alpha(2) & \psi_1\beta(2) & \dots & \psi_N\alpha(2) & \psi_N\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\ \psi_1\alpha(2N) & \psi_1\beta(2N) & \dots & \psi_N\alpha(2N) & \psi_N\beta(2N) \end{vmatrix}$$

Nel caso di shell complete, ho una sola possibilità di distribuire gli elettroni negli spin-orbitali e la funzione d'onda sarà un unico determinante di Slater.

Per un atomo con 2N elettroni l'hamiltoniana è:

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{2N} \nabla_j^2 - \sum_{j=1}^{2N} \frac{Z}{r_j} + \sum_{j=1}^{2N} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$$

$$= \sum_{j=1}^{2N} H_j + \sum_{j=1}^{2N} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$$

$$E = \langle \psi(1,2,\ldots 2N) | H | \psi(1,2,\ldots 2N) \rangle$$

$$E = 2\sum_{j=1}^{N} I_j + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} (2J_{ij} - K_{ij})$$

$$I_j = \langle \psi_j | H_j | \psi_j \rangle$$

$$= \int d\boldsymbol{r}\, \psi_j^*(\boldsymbol{r}) H_j \psi_j(\boldsymbol{r})$$

$$E = 2\sum_{j=1}^{N} I_j + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} (2J_{ij} - K_{ij})$$

$$J_{ij} = \iint d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \, \psi_i^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_j^*(\boldsymbol{r}_2) \, \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\boldsymbol{r}_1)\psi_j(\boldsymbol{r}_2)$$

***integrali di Coulomb***

$$E = 2\sum_{j=1}^{N} I_j + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} (2J_{ij} - K_{ij})$$

$$K_{ij} = \iint d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \, \psi_i^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_j^*(\boldsymbol{r}_2) \, \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\boldsymbol{r}_2)\psi_j(\boldsymbol{r}_1)$$

***integrali di scambio***

$$\hat{F}(\mathbf{r}_1)\psi_i(\boldsymbol{r}_1) = \boldsymbol{\varepsilon_i}\psi_i(\boldsymbol{r}_1) \quad i = 1,2,\dots,N$$

**Equazioni di Hartree Fock**

$$\hat{F}(\mathbf{r}_1) = \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \sum_{j=1}^{N} 2\hat{J}_j(\mathbf{r}_1) - \hat{K}_j(\mathbf{r}_1)$$

**Operatore di Fock**

$$\hat{h}(\mathbf{r}_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{\mathrm{Z}}{\mathrm{r}_1}$$

$$\hat{J}_j(\mathbf{r}_1)\psi_i(\boldsymbol{r}_1) = \psi_i(\boldsymbol{r}_1)\int d\boldsymbol{r}_2\psi_j^*(\boldsymbol{r}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_j(\boldsymbol{r}_2)$$

$$\hat{K}_j(\mathbf{r}_1)\psi_i(\boldsymbol{r}_1) = \psi_j(\boldsymbol{r}_1)\int d\boldsymbol{r}_2\psi_j^*(\boldsymbol{r}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_i(\boldsymbol{r}_2)$$

# Metodo Self Consistent Field

Come per l'elio:

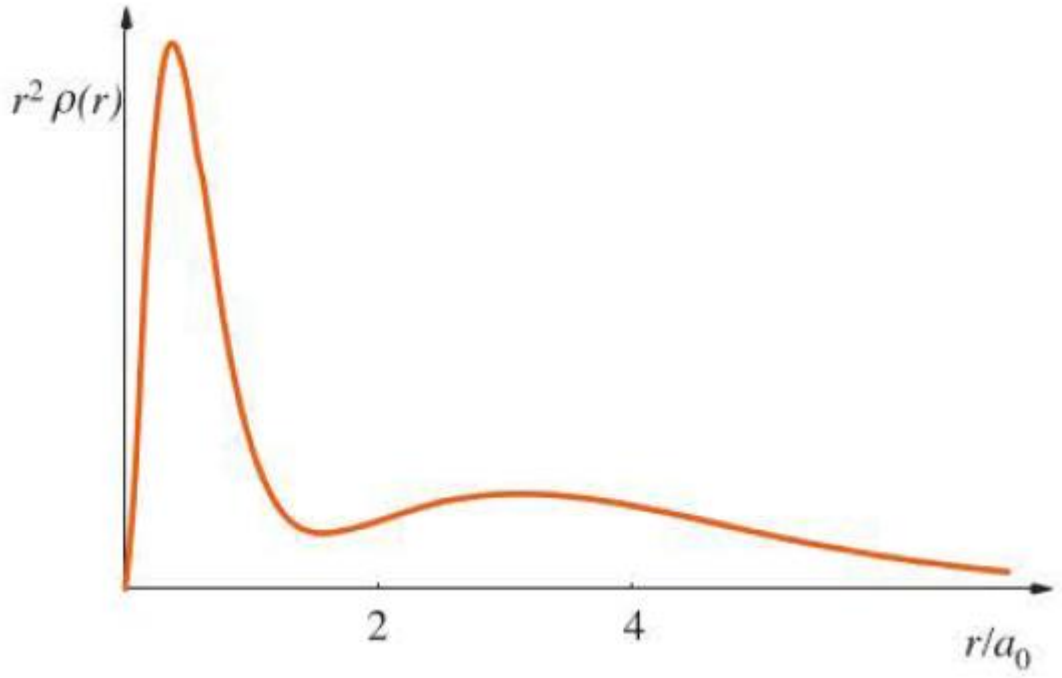
1. Si sceglie funzione di prova $\psi(1,2,\dots 2N) = \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} \begin{vmatrix} \psi_1\alpha(1) & \psi_1\beta(1) & \dots & \psi_N\alpha(1) & \psi_N\beta(1) \\ \psi_1\alpha(2) & \psi_1\beta(2) & \dots & \psi_N\alpha(2) & \psi_N\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\ \psi_1\alpha(2N) & \psi_1\beta(2N) & \dots & \psi_N\alpha(2N) & \psi_N\beta(2N) \end{vmatrix}$

2. Si trovano autovalori e autovettori soluzioni delle equazioni di HF

$$\hat{F}(\mathbf{r}_1)\psi_i(\boldsymbol{r}_1) = \boldsymbol{\varepsilon_i}\psi_i(\boldsymbol{r}_1) \quad i = 1,2,\dots,N$$

3. Si scrive la nuova funzione di prova e si ripete finchè non si minimizza l'energia totale E

Il metodo HF fornisce la densità elettronica in cui si possono riconoscere le diverse shell. Ad esempio per il litio (N=3), si vedono due massimi corrispondenti alle shell 1 e 2



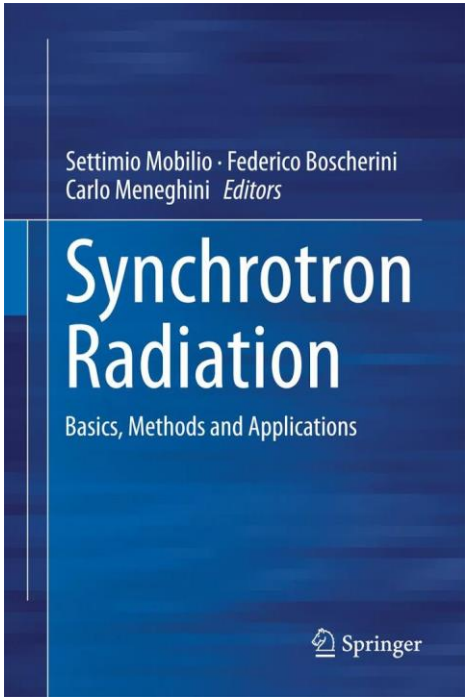
L’approssimazione di Koopmans per il calcolo delle binding energies ha due importanti limiti:

1. Il metodo HF non descrive la correlazione tra elettroni

2. Calcola l’energia degli ioni assumendo di poterli descrivere con gli stessi orbitali con cui sono stati descritti gli atomi nel loro stato fondamentale (frozen orbital approximation).

Gli autovalori dello stato fondamentale delle equazioni di HF sono le energie di ionizzazione
Dei rispettivi livelli (Koopmans)

| Electron removed | Resulting orbital occupancy | Ionization energies/MJ·mol$^{-1}$ | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Koopmans's approximation | Direct Hartree–Fock calculation | Experimental |
| *Neon* | | | | |
| 1*s* | $1s2s^22p^6$ | 86.0 | 83.80 | 83.96 |
| 2*s* | $1s^22s2p^6$ | 5.07 | 4.76 | 4.68 |
| 2*p* | $1s^22s^22p^5$ | 2.23 | 1.92 | 2.08 |
| *Argon* | | | | |
| 1*s* | $1s2s^22p^63s^23p^6$ | 311.4 | 308.25 | 309.32 |
| 2*s* | $1s^22s2p^63s^23p^6$ | 32.35 | 31.33 | |
| 2*p* | $1s^22s^22p^53s^23p^6$ | 25.13 | 24.01 | 23.97 |
| 3*s* | $1s^22s^22p^63s3p^6$ | 3.35 | 3.20 | 2.82 |
| 3*p* | $1s^22s^22p^63s^23p^5$ | 1.55 | 1.43 | 1.52 |



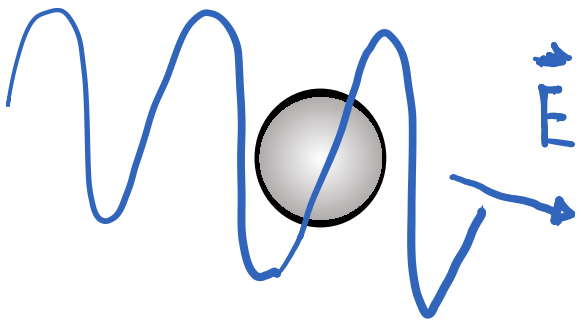

Capitolo 9
G. Stefani e C. Mariani
Photoemission Spectroscopy

# NEXAFS Studies of Molecular Orientations at Molecule–Substrate Interfaces

Dong-Chen Qi, Wei Chen, Prof. Andrew T. S. Wee

https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527653171.ch5

Consideriamo atomo o molecole isolati. Sia $H_0$ le Hamiltoniano che li descrive $\psi_A$ le f.o. dello stato fondamentale



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

Il campo $\vec{E}$ rappresenta una perturbazione del sistema

La probabilità che la perturbazione $\Delta H$ data dal campo provochi la transizione del sistema da $\psi_A$ a $\psi_B$, è data dalla regola d'oro di Fermi:

$$P_{A \to B} \propto \left| \langle \psi_B | \Delta H | \psi_A \rangle \right|^2 \rho(E_B)$$

e la transizione avviene solo se $\hbar\omega = E_B - E_A$

$\rho(E_B)$ è la densità di stati con energia $E_B$

Nell'approssimazione di dipolo, l'$e^-$ è immerso in un campo elettrico $\vec{E} = \hat{e} E_0$, spazialmente costante

Posso usare l'elettrostatica per dire che un $e^-$ in $\vec{r}$ ha energia $-\int_{0 \to \vec{r}} \vec{F} \cdot d\vec{r} = +e \int_{0 \to \vec{r}} \hat{e} E_0 \, d\vec{r} \approx +e E_0 \, \hat{e} \cdot \vec{r}$

$\propto \vec{p} E_0$ $p$ momento di dipolo

È l'approssimazione di dipolo

si basa su due assunzioni

- $\vec{E}$ costante spazialmente ($\lambda > r_{atomico}$)
- $\vec{E}$ oscilla lentamente rispetto alle velocità dell'elettrone (e così posso scrivere $W = -\int \vec{F} d\vec{r}$ come caso elettrostatico)

**Esempio** $h\nu = 1486.7\ eV$ (Al Kα) $\Rightarrow \lambda = \frac{12398}{E(eV)} \simeq 8\ \text{Å}$

Un atomo ha raggio $\sim 1$ Å, **ok la prima condizione**

$h\nu = 1486.7\ eV \Rightarrow \nu = \frac{1486.7 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}\ J}{6.6 \cdot 10^{-34}\ J \cdot s} \simeq 3.6 \cdot 10^{13}\ s^{-1} \Rightarrow T \simeq 3 \cdot 10^{-14}\ s$

periodo di oscillazione

Un $e^-$ in un atomo ha velocità che può essere stimata in modo quasi classico come $v = Z\alpha c$: $\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$ è la legge di Newton

r la stimo, sbagliando, alla Bohr: $L = mrv = n\hbar \quad n=1$

$\Rightarrow mv^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{mv}{\hbar}$ $\quad v \approx Z\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar}\frac{c}{c} = Z\alpha c$

$\alpha = \frac{1}{137}$ costante di struttura fine

$\approx 2 \cdot Z \cdot 10^6$

PERIODO DI RIVOLUZIONE di $e^- \approx \frac{2\pi r}{v} \simeq \frac{10^{-16}}{Z}$

$<<$ periodo oscillazione di $\gamma \Rightarrow$ **ok II condizione**

Volendo arrivare all'approx. di dipolo in modo + rigoroso:

Il campo $\vec{E}$ può sempre essere espresso come

$$\vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$$

con $\vec{A}$ potenziale vettore

$$\vec{A} = \hat{e} A_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)}$$

$\hat{e}$ ↓ direzione di $\vec{E}$

Risulta che la variazione dell'Hamiltoniano è:

$$\Delta H = \frac{e}{mc}\vec{A}\cdot\vec{p}$$

Sostituendo: $P_{A\to B} \propto \left| \langle B | e^{i\vec{k}\vec{r}}\, \hat{e}\cdot\vec{p} \,| A\rangle \right|^2$

APPROSSIMAZIONE di DIPOLO: $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \approx 1 + \vec{k}\cdot\vec{r} \approx 1$

sto dicendo che il campo, spazialmente, non varia in lunghezze paragonabili e quelle atomiche.

$$P_{A\to B} \propto \left| \langle B | \hat{e}\cdot\vec{p} \,| A\rangle \right|^2$$

L'operatore momento $\vec{p}$ può essere scritto come $\vec{p} = \frac{im}{\hbar}[H, \vec{r}]$

sfruttando le regole di commutazione

**NOTA**

$$H = \sum_{j=x,y,z} \frac{p_j^2}{2m} + V(x,y,z)$$

$$[H,x] = \left[\sum \frac{p_j^2}{2m}, x\right] + \underbrace{[V(x,y,z), x]}_{=0}$$

$$= \left[\frac{p_x^2}{2m}, x\right] \qquad (p_y \text{ e } p_z \text{ commutano con } x)$$

$$= \frac{2}{2m} p_x [p_x, x] \qquad [p_x^2, x] = [p_x p_x, x]$$

$$[AB, C] = A[B,C] + [A,C]B$$

$$= \frac{-i\hbar}{m} p_x$$

$$\Rightarrow \quad p_x = \frac{im}{\hbar} [H, x]$$

$$P_{A\to B} \propto \left|\hat{e}\,\langle B|\,[H,\vec{r}]\,|A\rangle\right|^2$$

$$\propto \left|\hat{e}\cdot\langle B|\,H\vec{r}-\vec{r}H\,|A\rangle\right|^2 = \left|\hat{e}\cdot\left(\langle B|H\cdot\vec{r}\,|A\rangle-\langle B|\vec{r}\cdot H|A\rangle\right)\right|^2$$

$$\propto \left|\left(E_B-E_A\right)\langle B|\,\hat{e}\cdot\vec{r}\,|A\rangle\right|^2$$

$$\propto \left|\langle B|\,\hat{e}\cdot\vec{r}\,|A\rangle\right|^2$$

La regola d'oro di Fermi in approssimazione di dipolo:

$$P_{A \to B} \propto \left| \langle B | \hat{e} \cdot \vec{r} | A \rangle \right|^2$$

implica le seguenti regole di selezione:

$$\Delta l = \pm 1 \,, \quad \Delta s = 0$$

# Fotoemissione de atomi

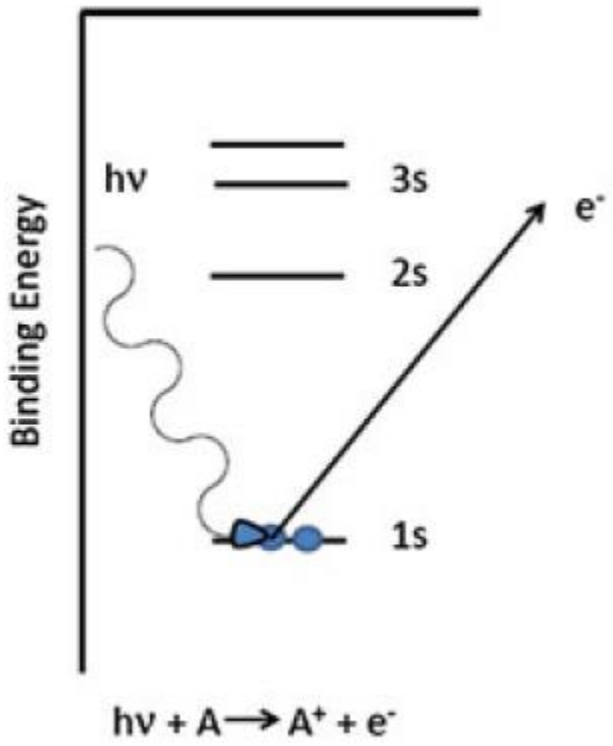
Lo stato fondamentale sarà

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \vdots & & \\ \phi_1(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix}$$

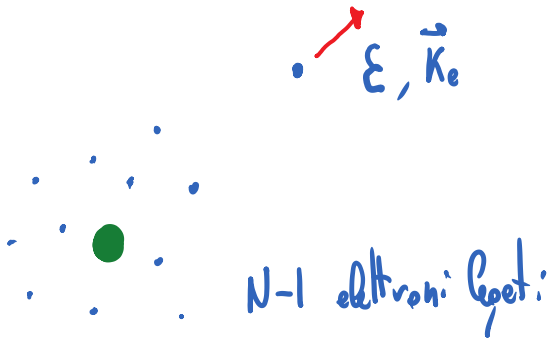
$$\left|\Psi_A^{(N)}\right\rangle = \hat{A}(\phi_j(\vec{r}_j, \sigma_j); \Psi_{R_{residual}}^{(N-1)})$$

per l'elio, $N=2$

$\phi_j(\vec{r}_j)$ è l'orbitale dell'elettrone che verrà estratto



Lo stato finale $\Psi_B$ descriverà gli elettroni dopo che uno di loro è stato fotoemesso




SUDDEN APPROXIMATION

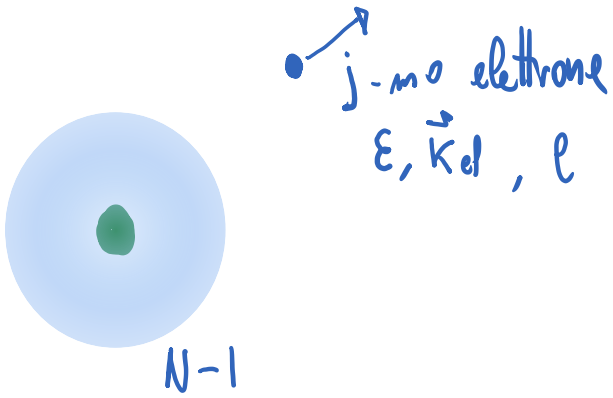
l'elettrone emesso non risente più dell'interazione con l'atomo

(ok se $E_{kin}$ abbastanza grande)

↓

il suo stato è di particella libera, con dati $\mathcal{E}, \vec{K}_e, l, s$

$$|\Psi_B^{(N)}\rangle = \hat{A}\left(\mathcal{E}_e ; |\Psi_B^{(N-1)}\rangle\right)$$




$$P \propto \sum_B \left| \hat{\varepsilon} \cdot \langle \varepsilon_e | \vec{r}_j | \phi_j(\vec{r}_j, \sigma_j) \rangle \left\langle \psi_B^{(N-1)} \middle| \psi_R^{(N-1)} \right\rangle \right|^2$$

basta che $E_A^N + h\nu = E_B^{N-1} + \varepsilon$

Nell'approssimazione di Koopmans, 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

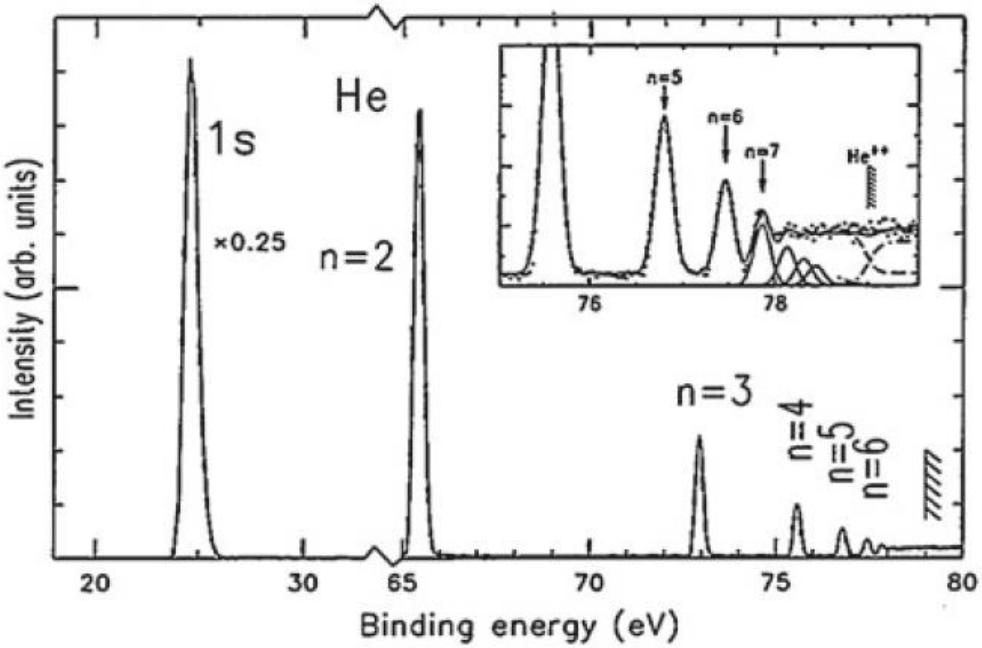
$$\left| \hat{\varepsilon} \cdot \langle \varepsilon_e | \vec{r}_j | \phi_j(\vec{r}_j, \sigma_j) \rangle \langle \Psi_B^{(N-1)} | \Psi_R^{(N-1)} \rangle \right|^2$$

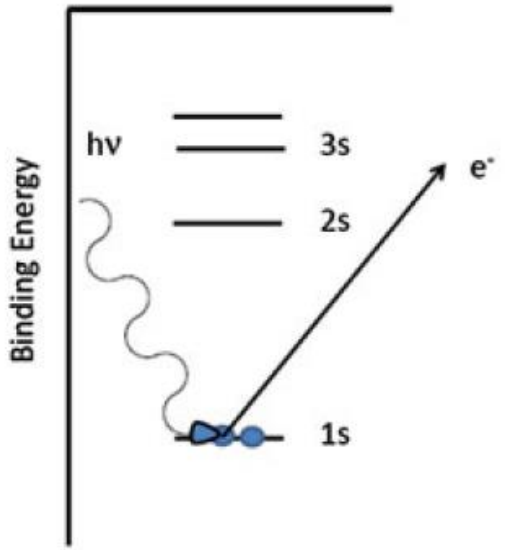
è diversa da zero solo se $\Psi_B^{(N-1)} = \Psi_R^{(N-1)}$

(ogni altra configurazione $\Psi_R$ sarebbe $\perp$ a $\Psi_B$)

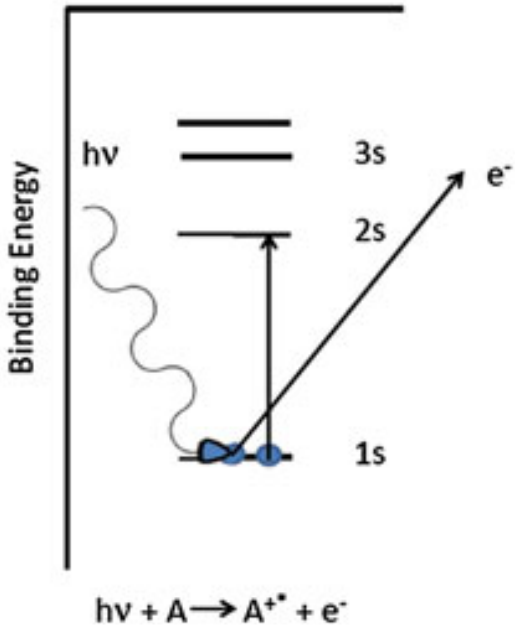
Nel caso He sarà:

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




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.

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

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

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

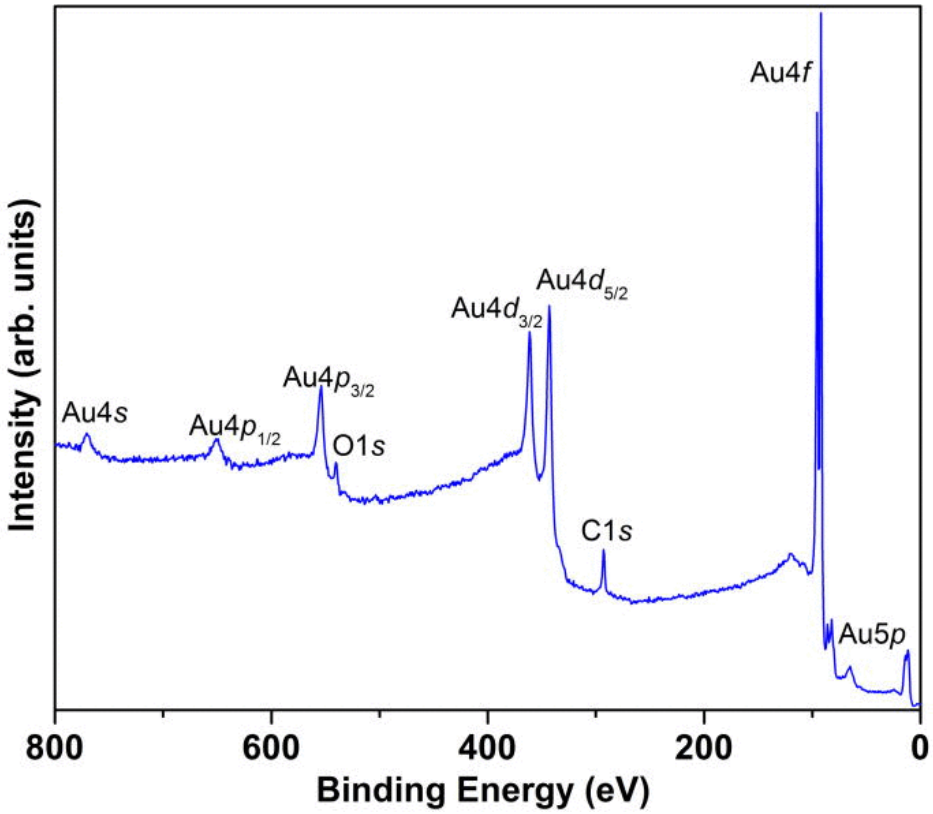
!! SATELLITI

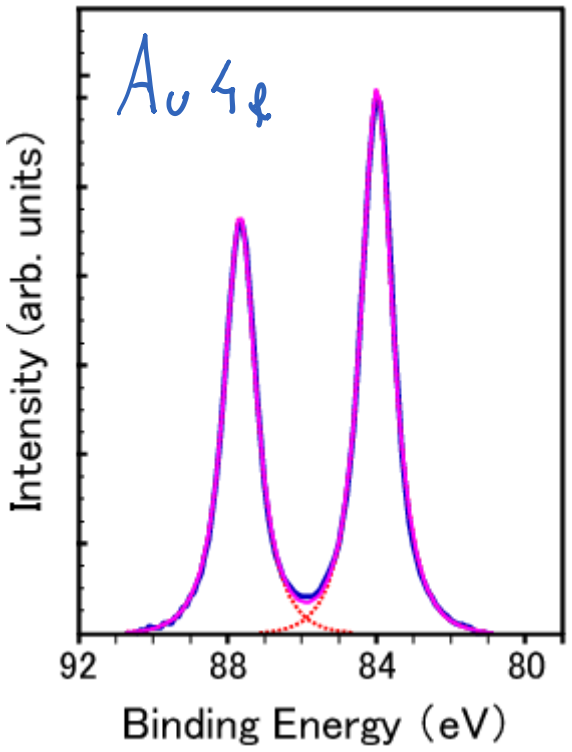
SHAKE - UP fotoemesso + eccitazione in stato legato

SHAKE - OFF fotoemesso + 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 $l$



In una descrizione della struttura in accoppiamento LS, ho una shell chiusa, con spin e momento angolare nulli. La loro energia non dipende dallo spin. Lo splitting osservato può essere spiegato come un effetto di stato finale.

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.

$l \pm \frac{1}{2}$ → $j = l + \frac{1}{2}$, $j = l - \frac{1}{2}$ con molteplicità $2j+1$

**Ho 2 stati finali!**

In realtà, soprattutto per atomi con Z>35, devo tener conto dell'accoppiamento spin-orbita anche nello stato fondamentale. La struttura elettronica di atomi nello stato fondamentale, soluzione dell'equazione di Dirac, contiene uno splitting dei livelli l≠0.

Au 4f

$l = 3$

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

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

molteplicità

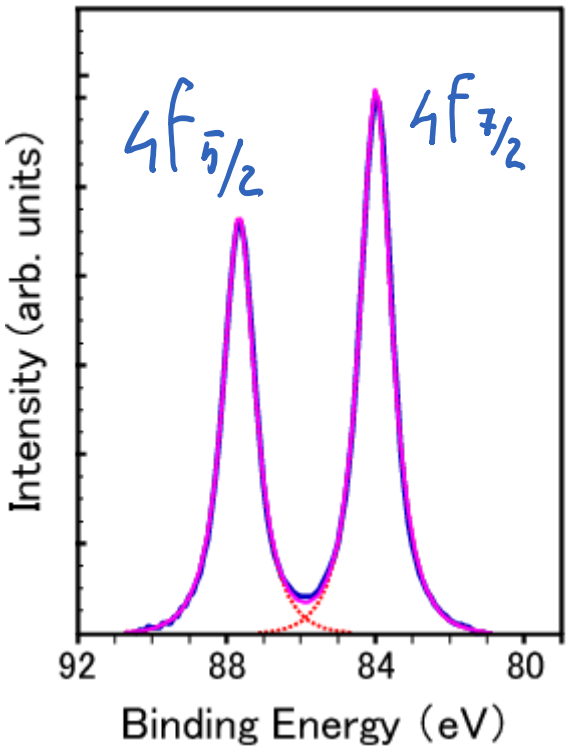
8

6

↓

Branching ratio

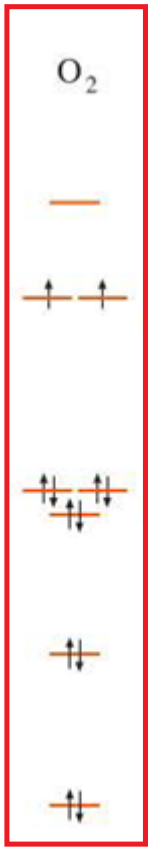
4/3




Perché $E_b$ minore per $4f_{7/2}$? .....

# Splitting di multipletto

# $O_2$ 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 $\uparrow \uparrow$

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:

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

In campo magnetico gli spin si allineano con il campo.

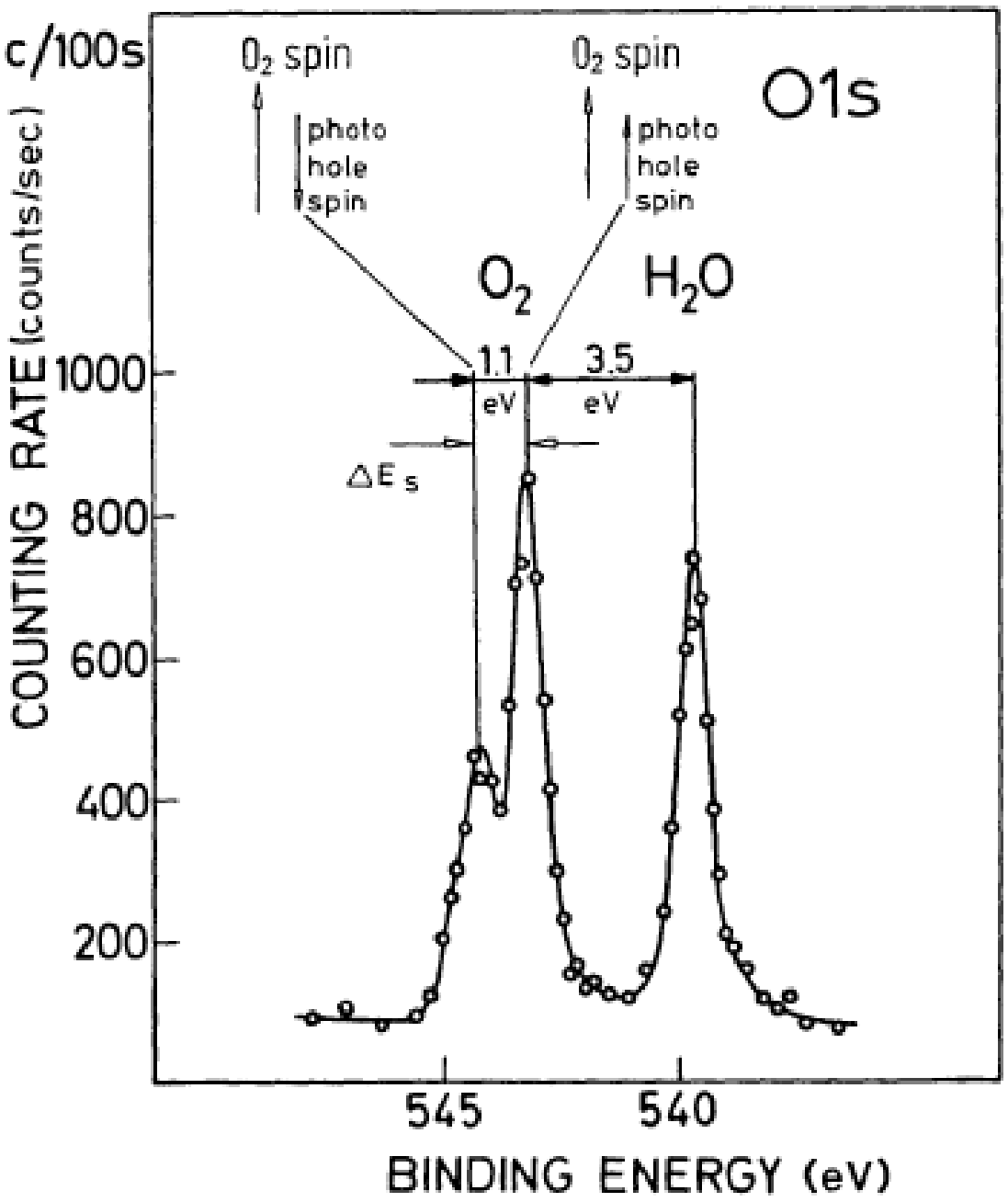
$O_2$ è una molecola paramagnetica






$N_2$ non lo è….



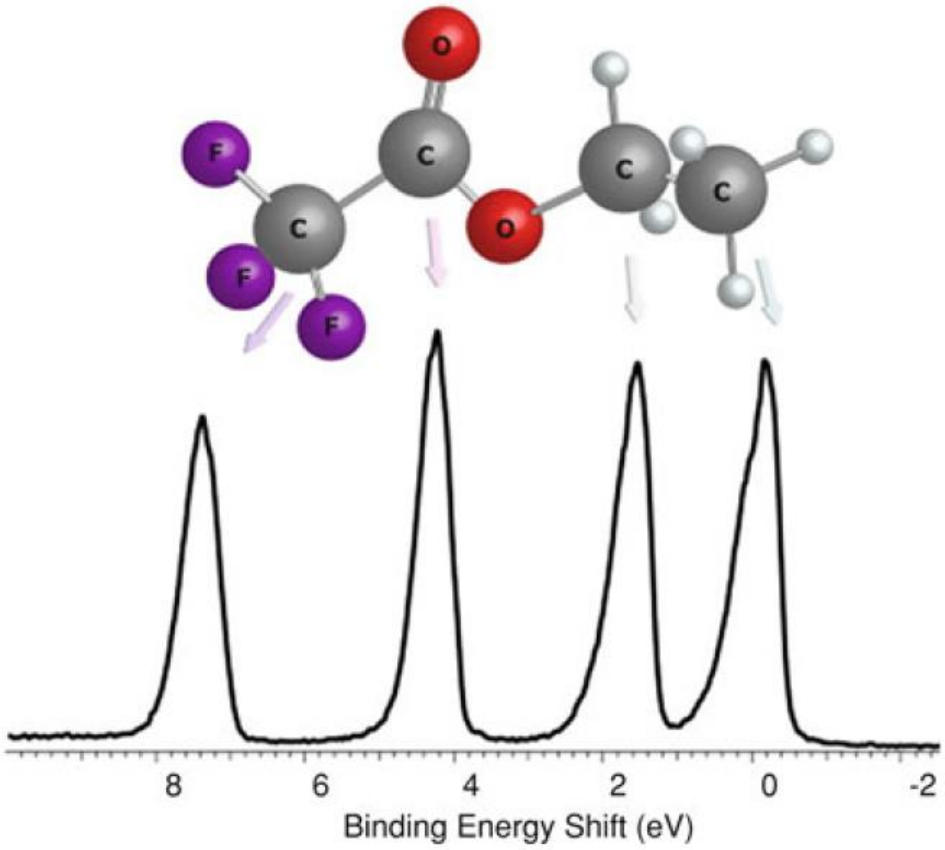



Ho **due diversi possibili stati finali**, a seconda di come avviene l'accoppiamento tra lo spin dell'elettrone rimasto spaiato e lo spin del doppietto nell'orbitale $\pi$

quindi $S$ < $\frac{1}{2}$ 2 stati
$\frac{3}{2}$ 4 stati

Intensità relativa 1:2

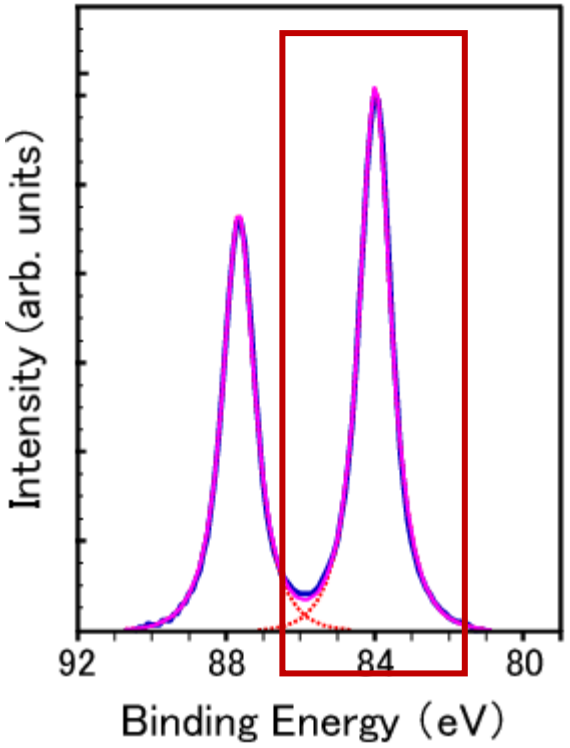
# Chemical shift

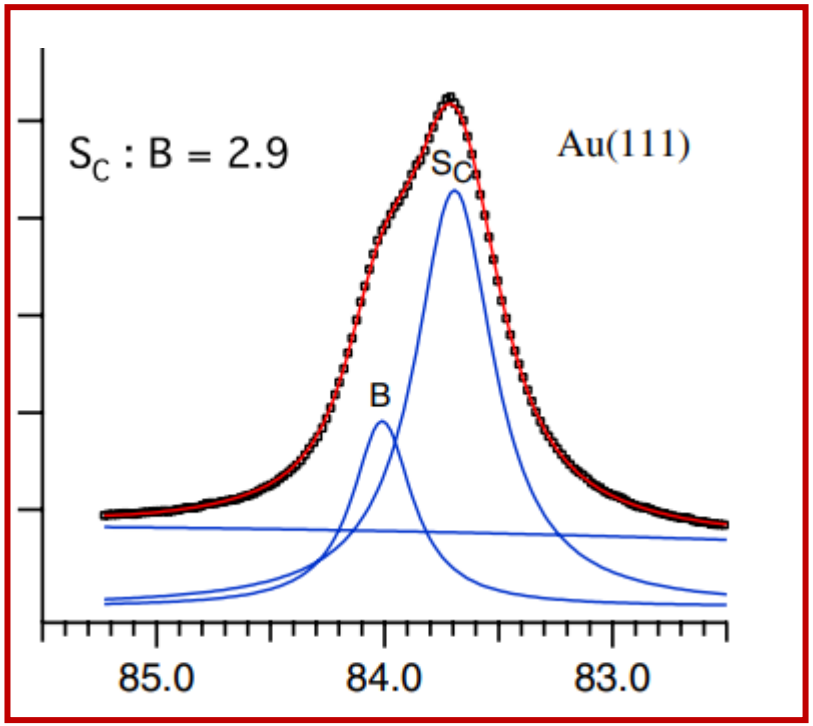



**ethyltrifluoroacetate**

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.

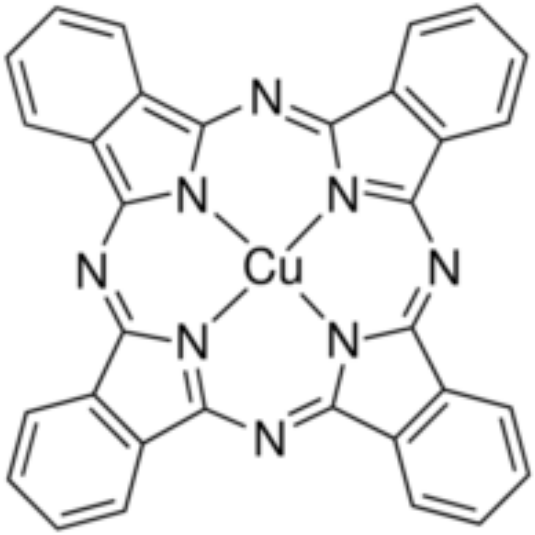
# Chemical shift: surface core level shift



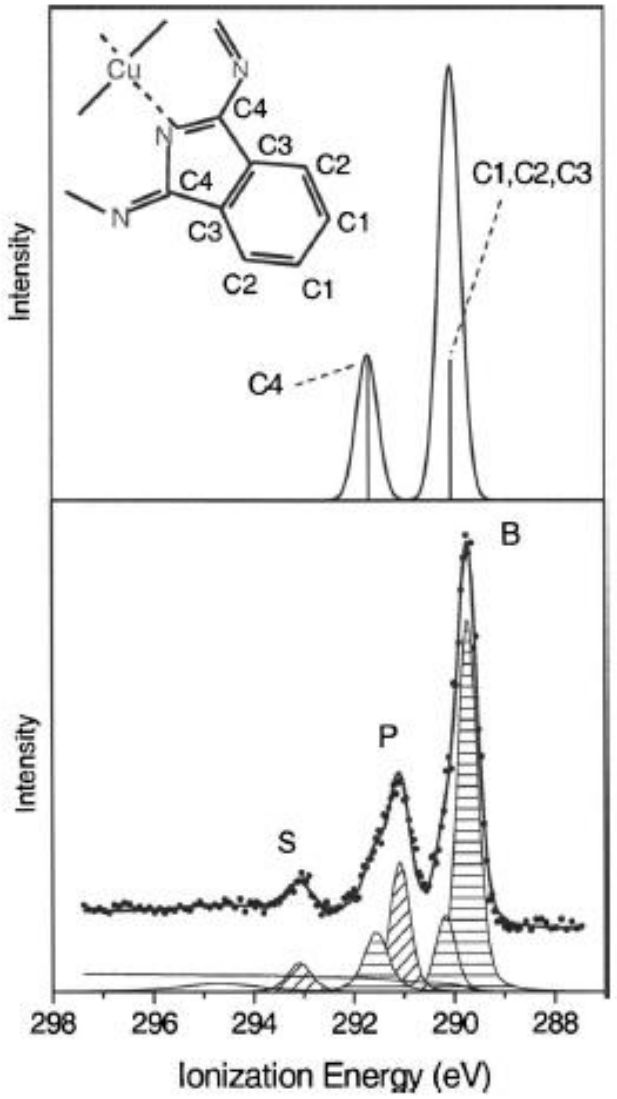

Gli atomi della superficie sono sottocoordinati rispett a quelli che vivono nel bulk. In particolare, avranno un eccesso di elettroni (perché impiegati in legami con primi vicini); ci sarà un effetto schermo maggiore della buca che si forma nel processo di fotoemissione. Di conseguenza, l'elettrone fotoemiesso si sentirà meno legato alla buca e avrà una energia cinetica maggiore (binding minore….)

# Shake-up nelle molecole



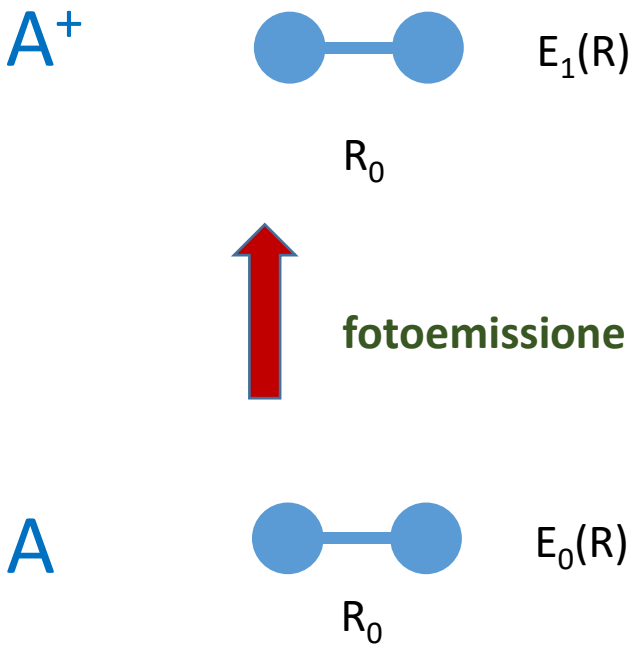

CuPc, Copper Phthalocyanine

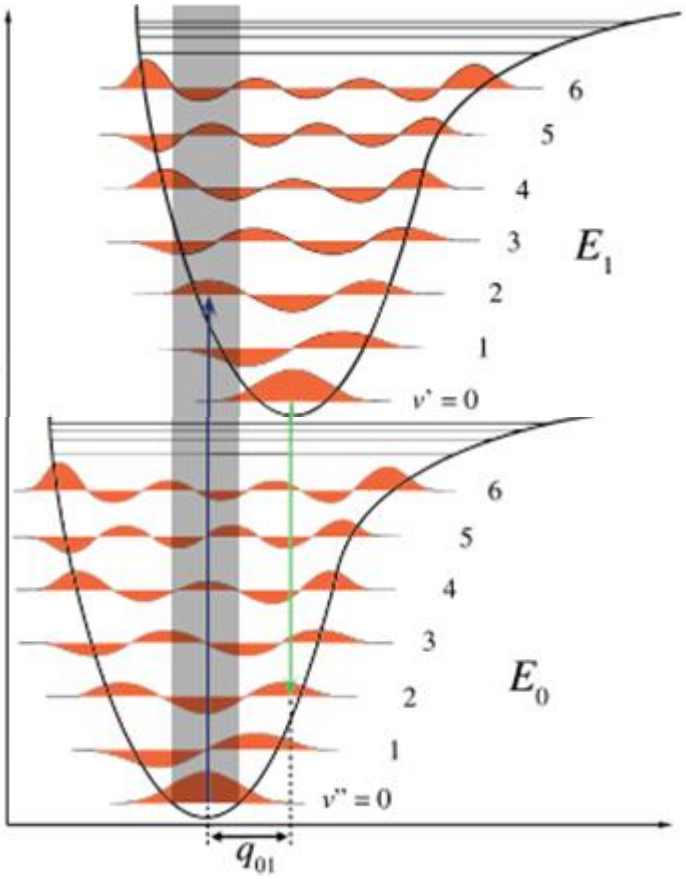




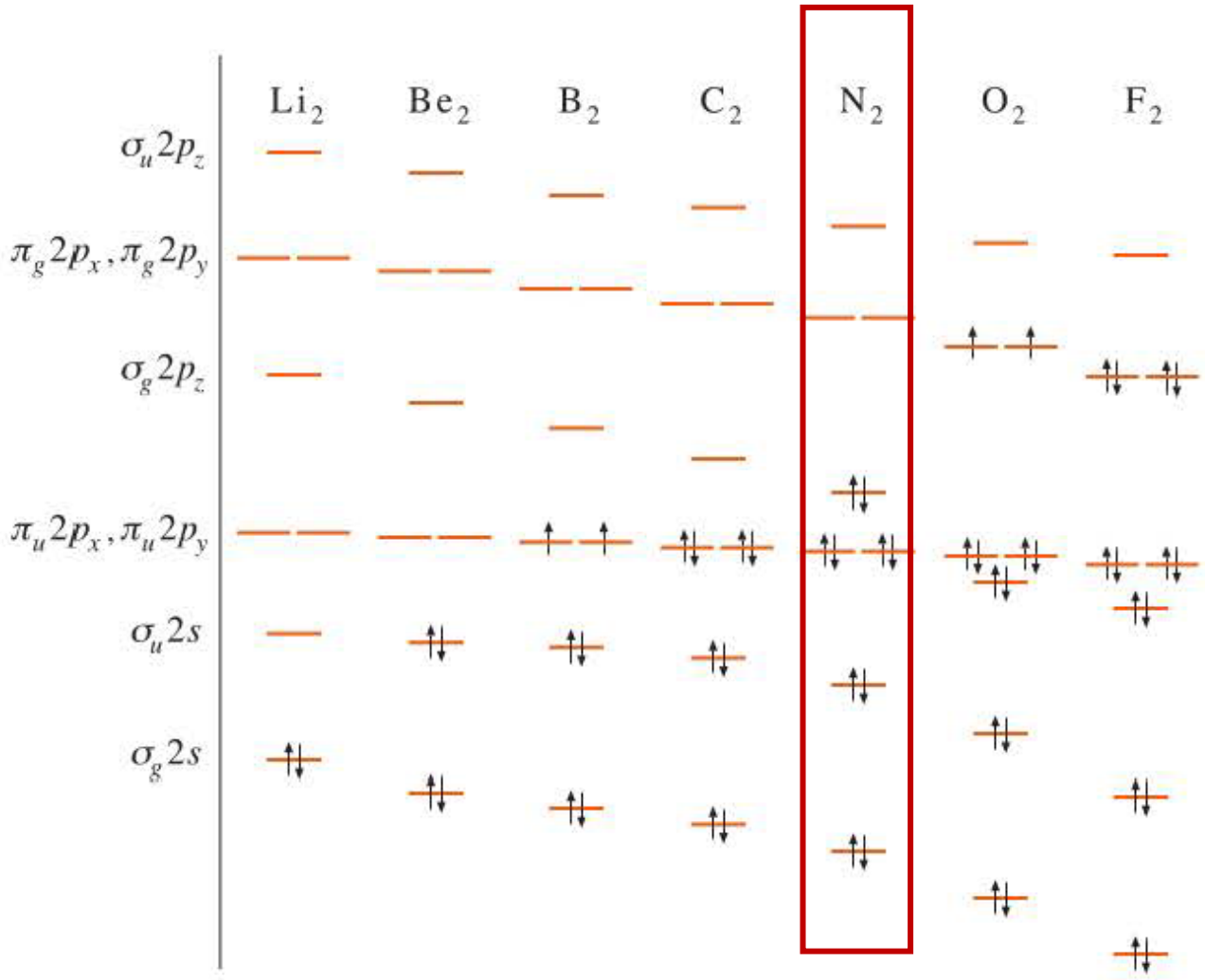

J. Chem. Phys. **126**, 124709 (2007)

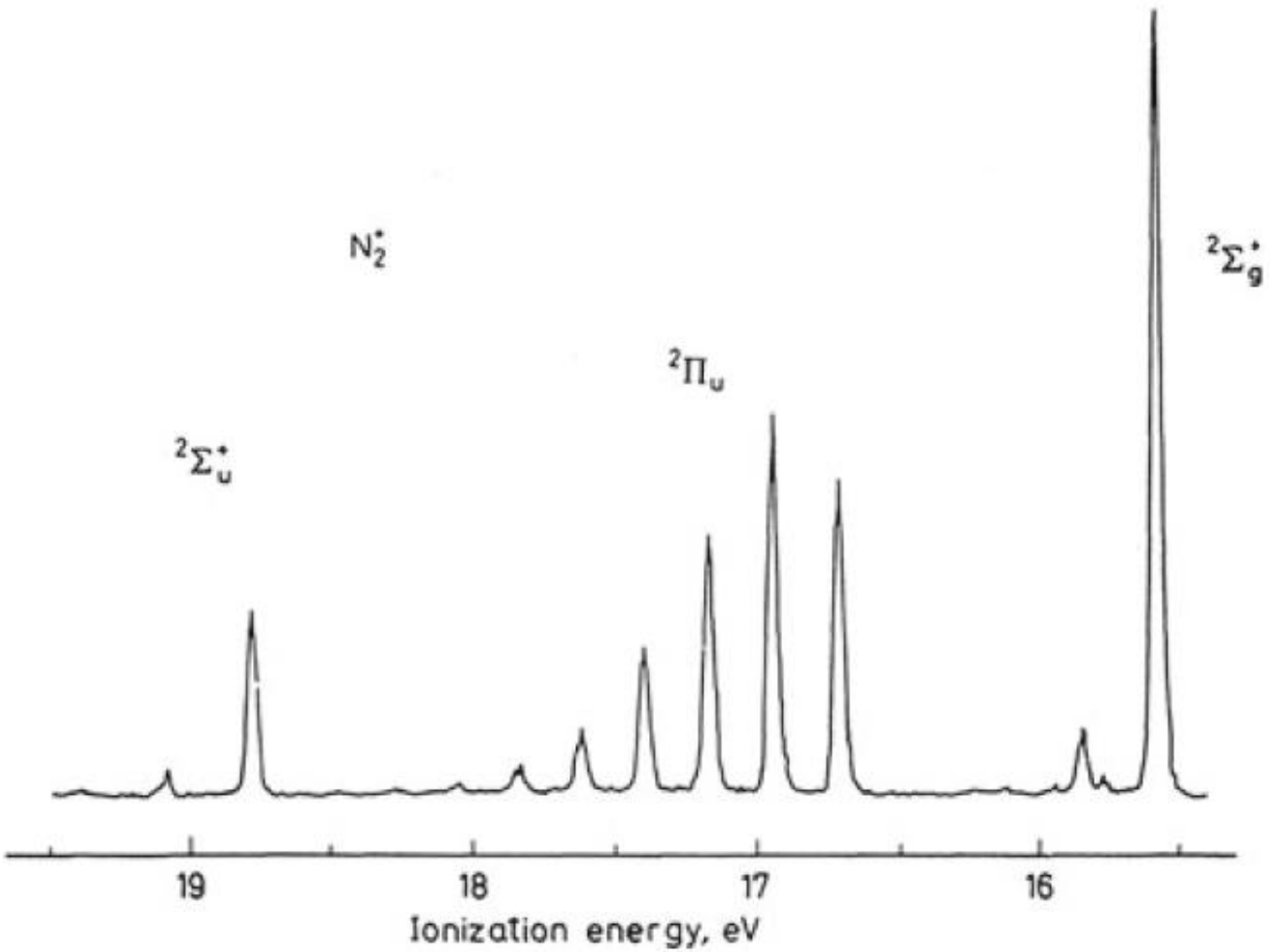
## Il principio di Frank-Condon



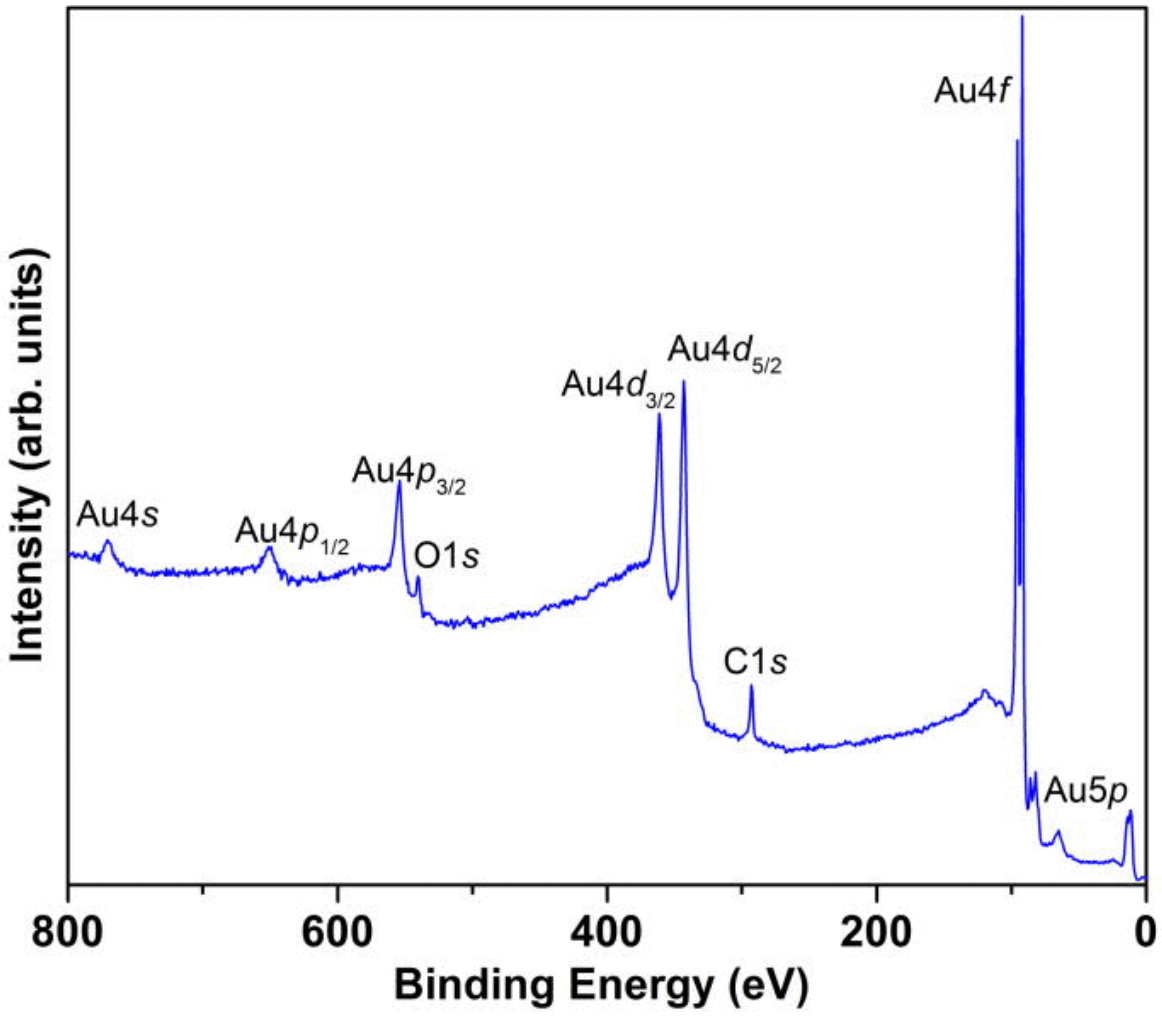

Parte dell'energia dell'elettrone fotoemesso viene impiegata per attivare modi vibrazionali v'=1,2,3…


Li2
Be2
B2
C2
N2
O2
F2
σu2pz
πg2px, πg2py
σg2pz
πu2px, πu2py
σu2s
σg2s


$N_2^+$
$^2\Sigma_g^+$
$^2\Pi_u$
$^2\Sigma_u^+$
19
18
17
16
Ionization energy, eV

# XPS: Analisi quantitativa

Oltre che a riconoscere la composizione chimica di un materiale, la fotoemissione può essere usata in modo quantitativo per determinare la stechiometria del sistema. Con cautela però….



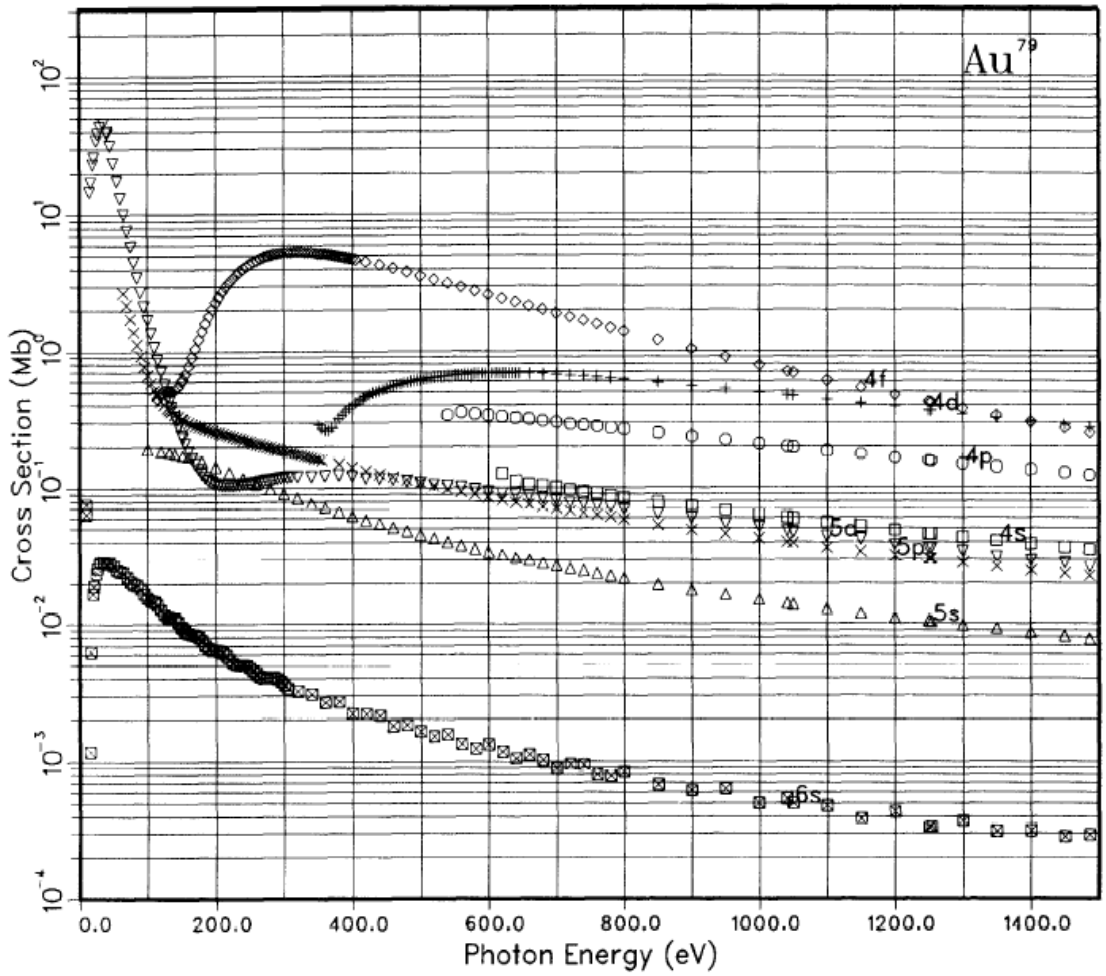
Partendo dalla regola di Fermi, sommando su tutti i possibili stati finali in cui il fotoelettrone può essere promosso, posso calcolare la sezione d'urto $\sigma_{nl}(h\nu)$ per un fotone di energia $h\nu$ che promuove nel vuoto un elettrone dell'orbitale $nl$.

$\sigma_{nl}$

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



L'analizzatore di elettroni raccoglie però segnale da un certo angolo solido $\Delta\Omega$ che parte dal campione. Serve capire se c'è una dipendenza angolare di $\sigma_{nl}(h\nu)$. In effetti c'è: risolvendo la regola di Fermi considerando una porzione infinitesimale $d\Omega$ in cui si tutti i possibili stati finali in cui un elettrone può essere emesso, si trova:

$$\frac{d\sigma_{nl}}{d\Omega} \propto \frac{\sigma_{nl}}{4\pi}\left[1 + \beta_{nl} P_2(\cos\gamma)\right]$$

Con:

$\gamma$ angolo di emissione dell'elettrone

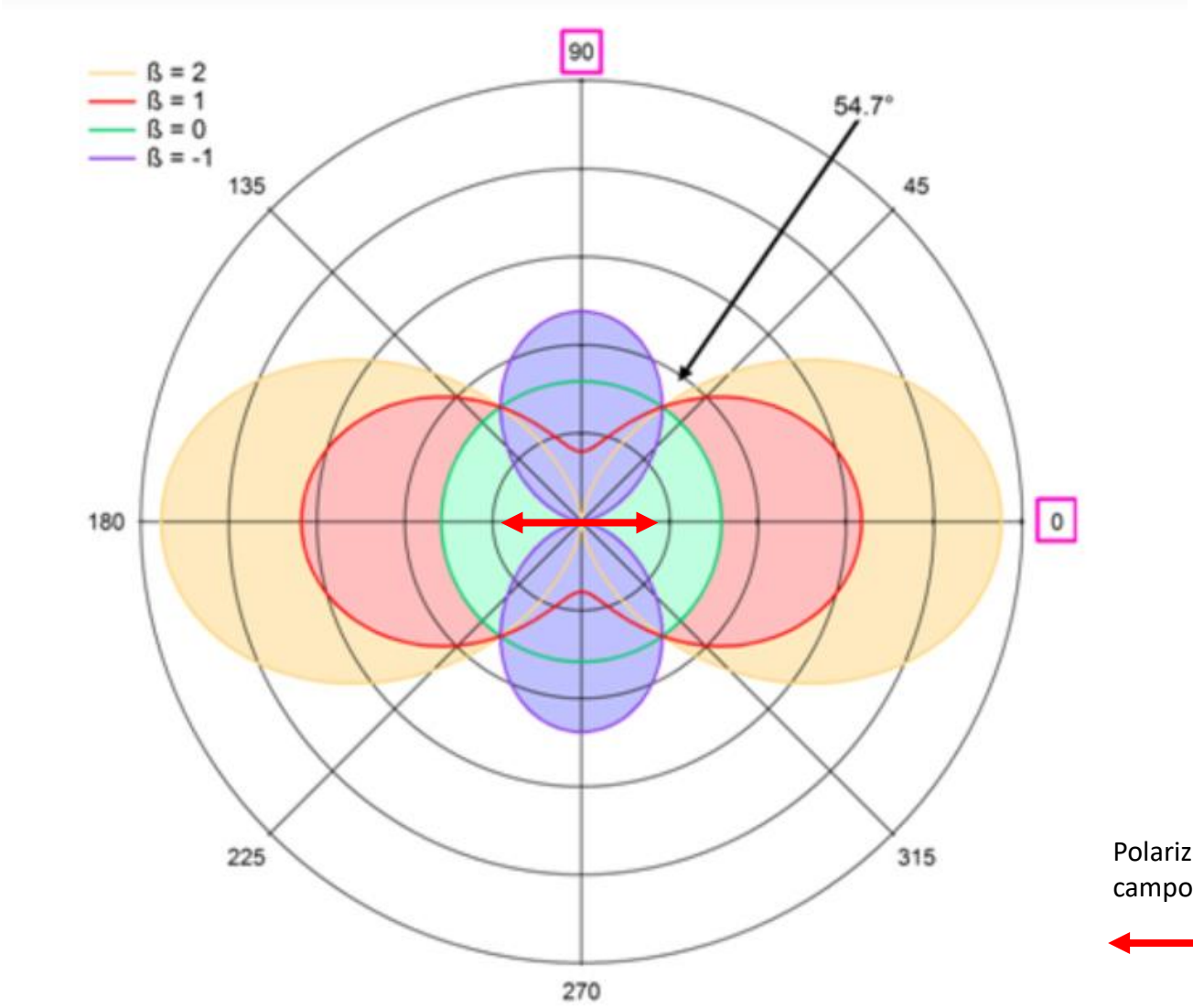
$P_2(\cos\gamma) = \frac{1}{2}(3\cos^2\gamma - 1)$ Polinomio di Legendre

$\beta_{nl}$ un coefficiente di asimmetria

$P_2 = 0$ per $\gamma = \cos^{-1}\sqrt{1/3} = 54.73\ deg$

54.73 è detto *magic angle*: nelle misure fatte a questo angolo l'intensità è proporzionale alla cross section totale, posso così confrontare intensita di picchi da shell diverse per studiare la stechiometria dei sistemi…..

Valore di $[1 + \beta_{nl} P_2(\cos\gamma)]$ ai diversi angoli




Polarizzazione del campo elettrico

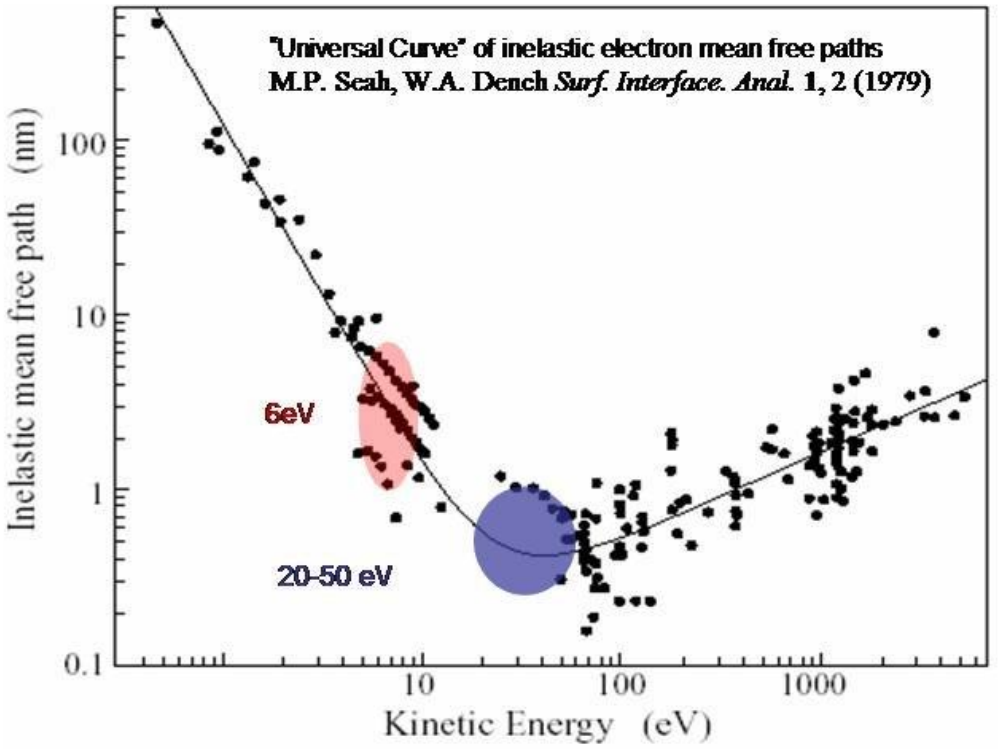
## TABLE II. Atomic Subshell Asymmetry Parameters, $5 \leq Z \leq 103$

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 | 56.4 | | | | | | .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 | 1.186 | 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 |

!! β = 2 per tutti gli orbitali s, per questo non è riportato nella tabella

# Cammino libero medio degli elettroni nella materia

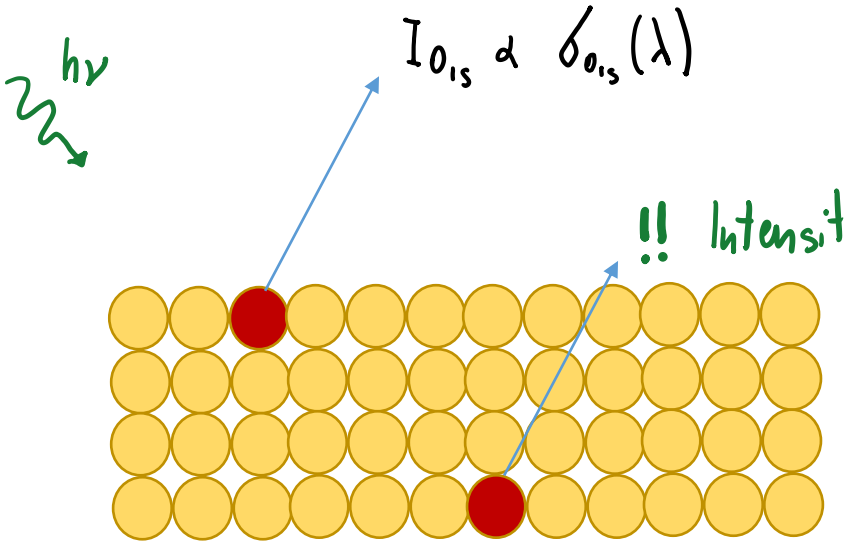


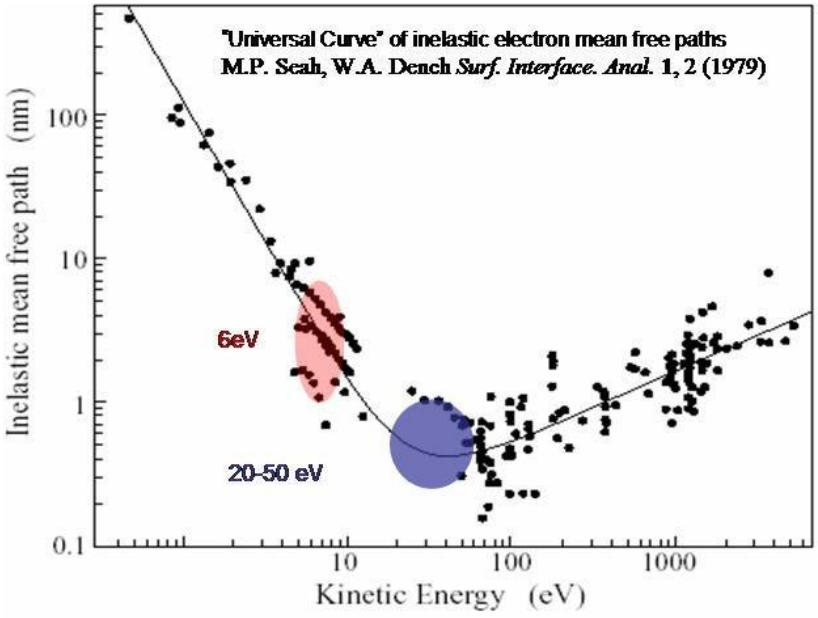

$$\lambda = \frac{143}{E^2} + 0.054 \cdot \sqrt{E}$$

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

A valori di energia cinetica molto piccoli il libero cammino medio sale perché l'elettrone non può più perdere energia per attivare plasmoni (moti collettivi di elettroni, energie tipiche 10eV -20 eV) o fononi (moti collettivi di nuclei del reticolo, energie tipiche 0,1 eV-5 eV).

In ogni caso, la fotoemissione è da considerarsi una tecnica di superficie, ottengo informazioni esclusivamente dai primi strati atomici

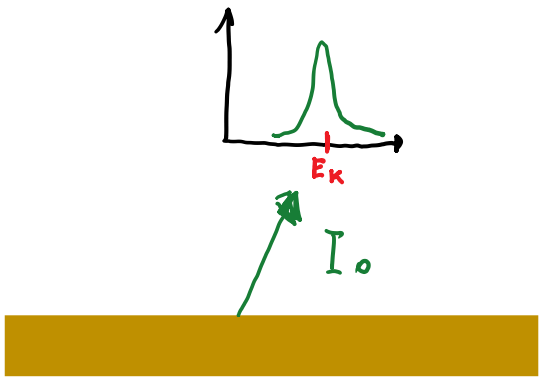


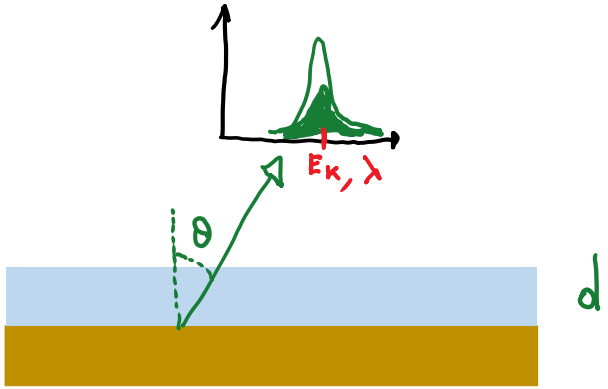




$$\lambda = \frac{143}{E^2} + 0.054 \cdot \sqrt{E}$$

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

# Attenuazione dovuta alla presenza di un overlayer




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

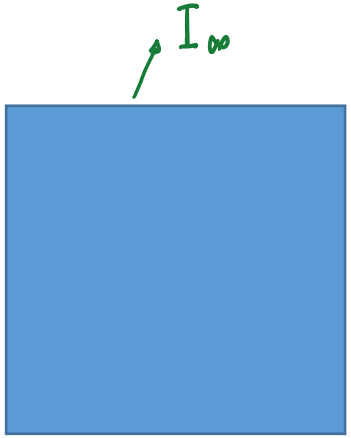
$$I = I_0 e^{-\frac{d}{\lambda \cos\theta}}$$

$\lambda = \lambda(E_K)$

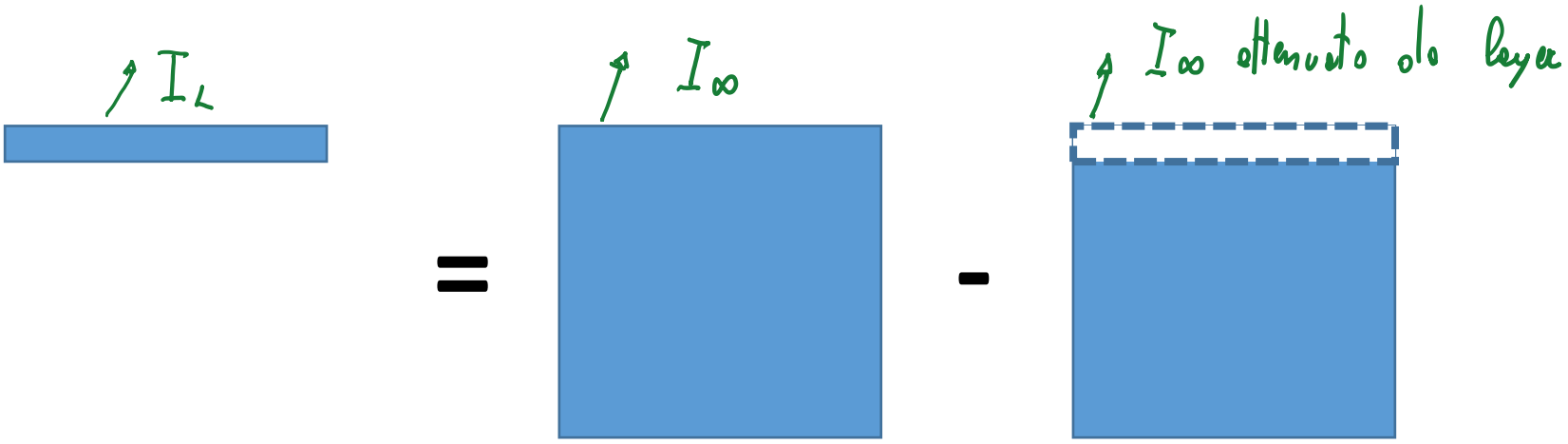
Libero cammino medio

Se misuro fotoemissione dall'overlayer.....



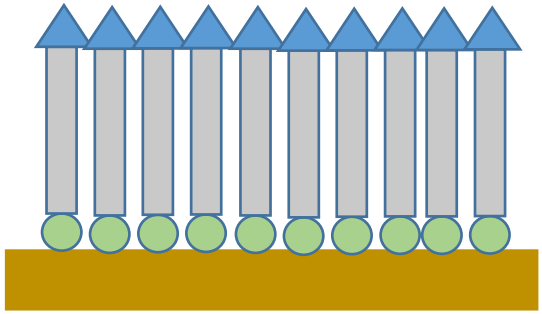




Se $d \gg \lambda$ è come se fosse $d = \infty$ e avrei una certa intensità $I_\infty$




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

## Check della stechiometria….



Esempio: SAM di alcano-tioli

= S

= $NH_2$

$=(CH_2)_N$

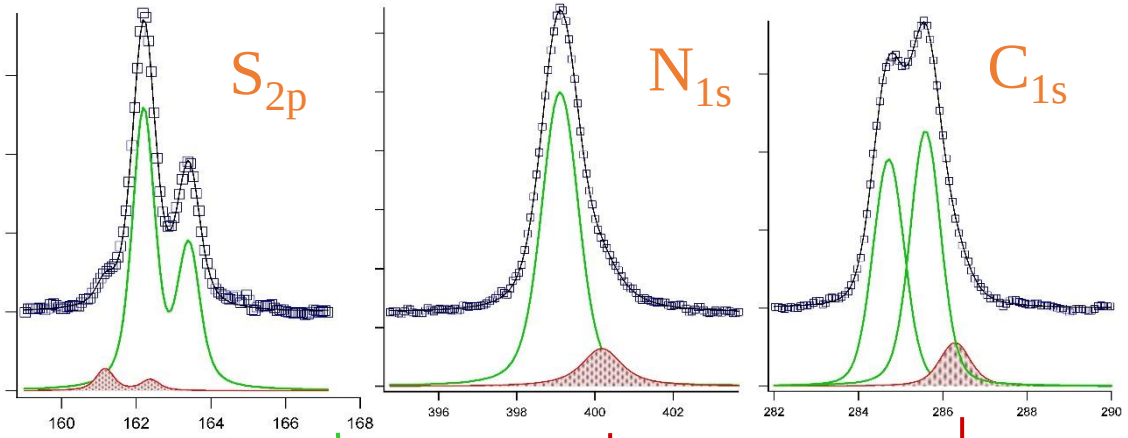
$$I_{N_{1s}} \propto n_{\blacktriangle}\, \sigma_{N_{1s}}(h\nu)$$

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

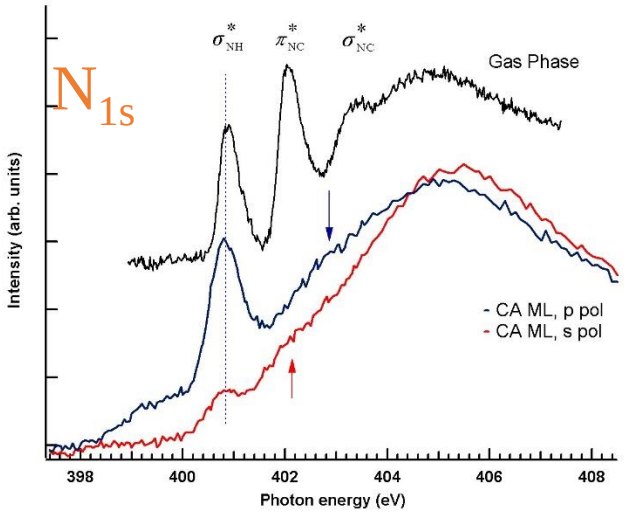
da cui ricavo $\frac{n_{\blacktriangle}}{n_{\bullet}}$ stimando $d$

# 1. Functionalization : in-situ CA monolayer formation

XPS




NEXAFS

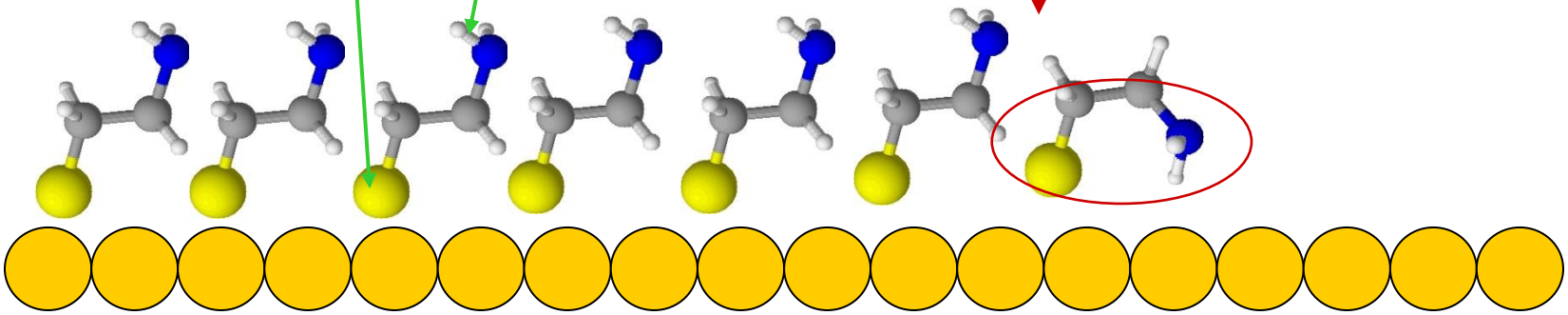



Standing-up

Thiolate bond

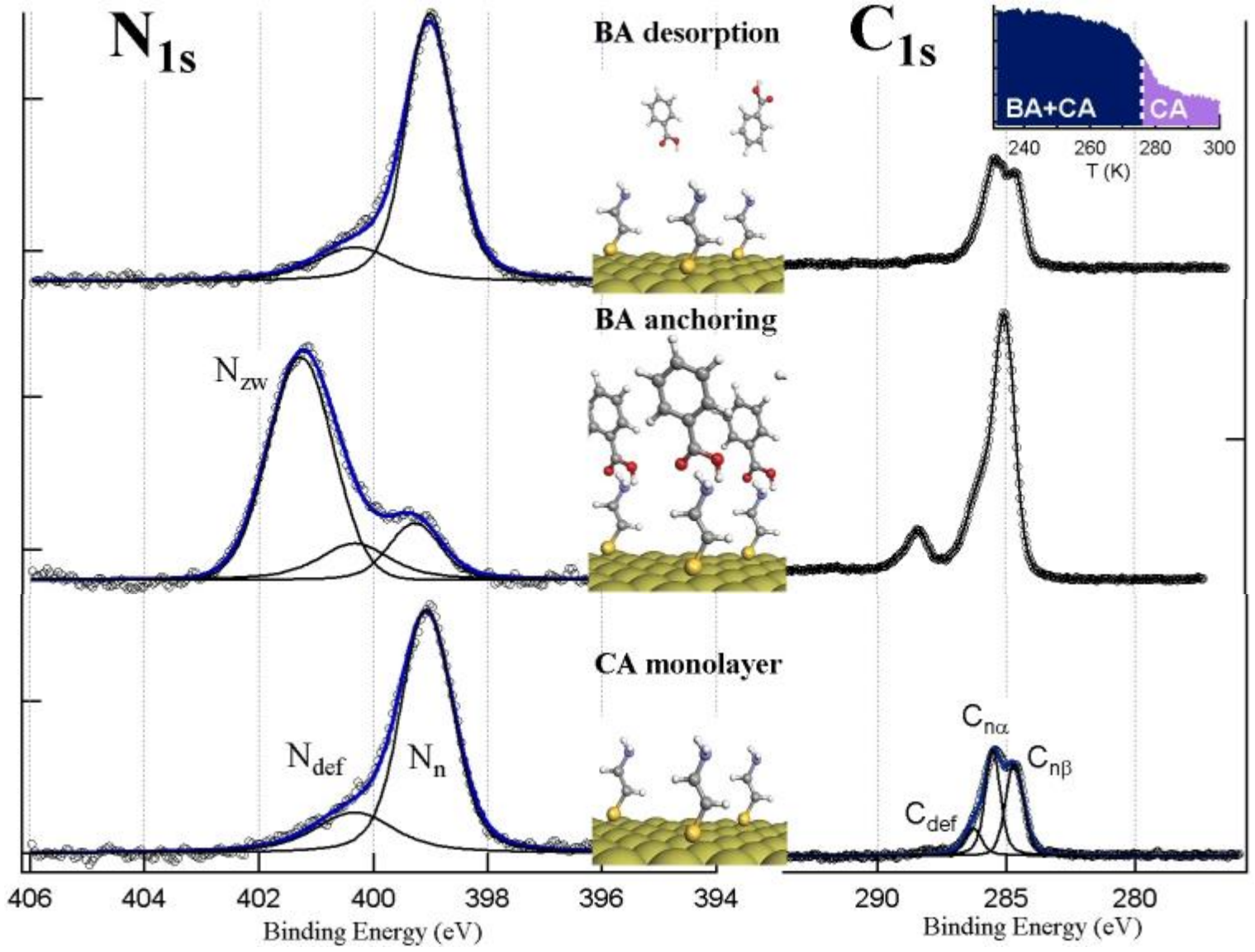
**NH2**

***gauche* defects or lying down CA**



*J. Phys. Chem. C* (2010)

# 2. Anchoring: Benzoic Acid Deposition on CA

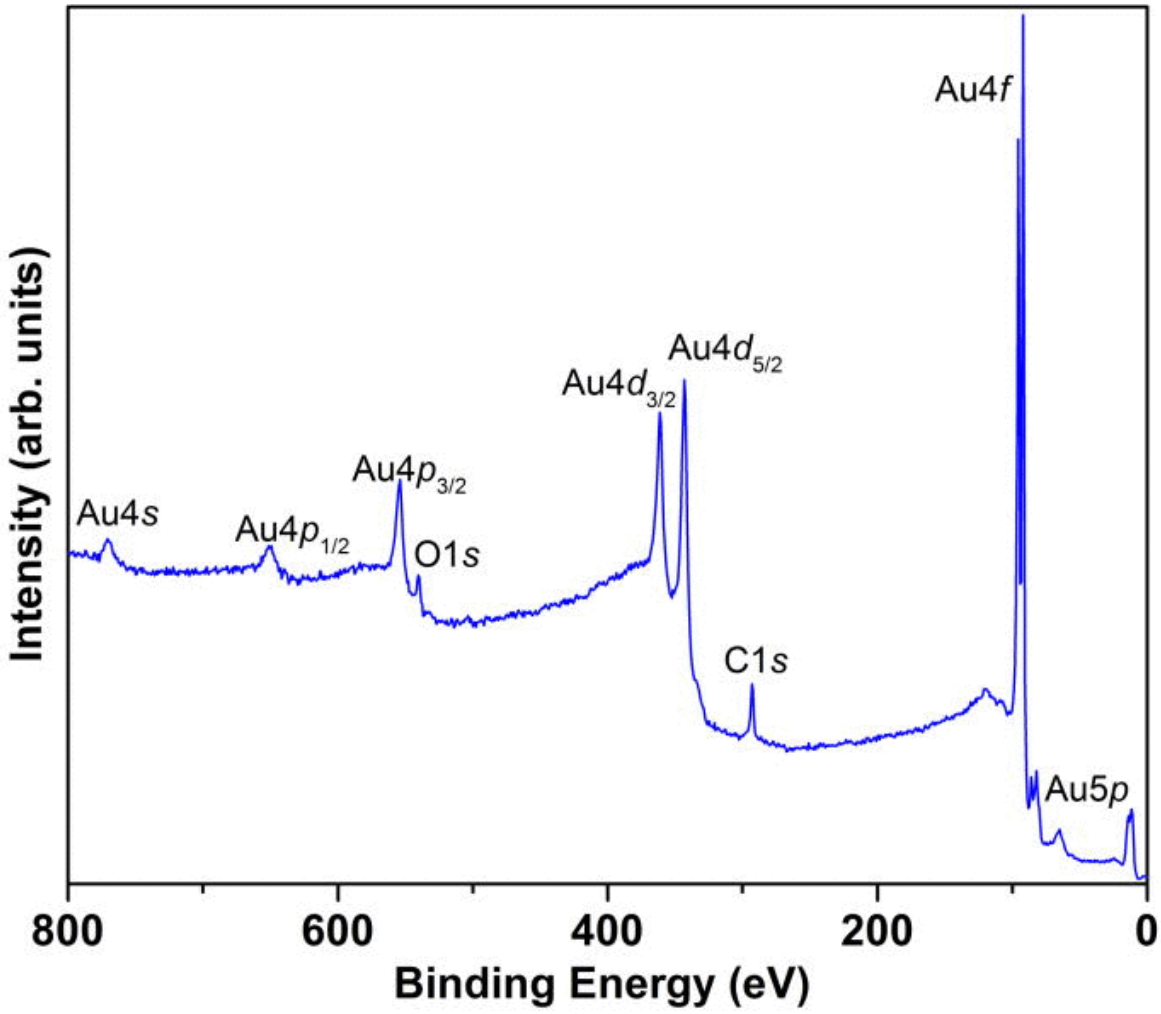



**$NH_3^+$-$COO^-$ bond formation**

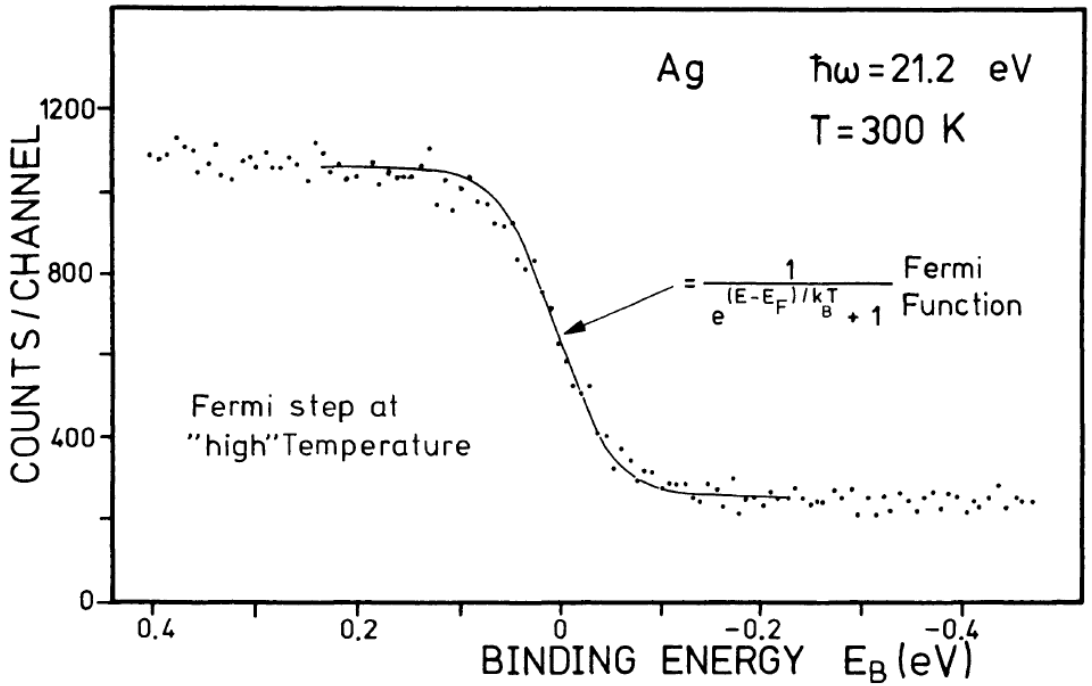
**High anchoring efficiency**

*J. Phys. Chem. Lett.* **2011**

# 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 $E_b$.