

NEXAFS – A MODERN TECHNIQUE FOR STUDYING THE MOLECULAR ORBITALS IN THIN LAYERS

NEXAFS – SODOBNA TEHNIKA ZA ŠTUDIJO MOLEKULSKIH ORBITAL V TANKIH PLASTEHI

Gregor Bavdek

Pedagoška fakulteta Univerze v Ljubljani, Kardeljeva ploščad 16, 1000 Ljubljana, Slovenija

Prejem rokopisa – received: 2021-04-12; sprejem za objavo – accepted for publication: 2021-06-11

doi:10.17222/mit.2021.142

I present Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS), an experimental technique nowadays being widely used for the characterization of unoccupied electronic levels around the Fermi level and the chemical state of elements in homogeneous and heterogeneous thin layers. First, I explain the excitation and relaxation mechanism for the core-level electrons based on a brief quantum-mechanical theoretical background. I continue with the basics of molecular orbital theory and the corresponding transition selection rules for various combinations of molecular orbitals and the polarization direction of X-rays. The application of the experimental technique is demonstrated for the case study of a thin PTCDA film on a Ge(001) surface, where the energy alignment of the unoccupied molecular electronic states around the Fermi level is determined, as well as the spatial orientation of the PTCDA molecules with respect to the substrate.

Keywords: X-ray absorption, NEXAFS, electronic structure, molecular orbitals, thin films

V članku je predstavljena eksperimentalna metoda *fine structure v bližini absorpcijskega roba rentgenskih žarkov*, NEXAFS, ki se dandanes na široko uporablja pri karakterizaciji nezasedenih elektronskih stanj v bližini Fermijeve energije in kemijske okolice elementov v homogenih ali heterogenih tankih plasteh. Najprej je v okviru metode predstavljen mehanizem vzbuditve in relaksacije elektronov iz globoko ležečih atomskih lupin, ki mu sledi kratka kvantnomehanska teoretična obravnava. V nadaljevanju so podane osnove teorije molekularskih orbital in v povezavi z njo izpeljava izbirnih pravil za prehode pri različnih kombinacijah molekularskih orbital in smeri polarizacije rentgenske svetlobe. Sledi prikaz uporabe eksperimentalne tehnike na konkretnem primeru – pri tanki plasti molekul PTCDA na površini Ge(001), kjer je poleg energijske razporeditve nezasedenih molekularskih elektronskih stanj v okolici Fermijevega nivoja ugotovljena tudi orientacija molekul PTCDA glede na površino podlage.

Ključne besede: absorpcija rentgenskih žarkov, NEXAFS, elektronska struktura, molekulske orbitale, tanki filmi

1 UVOD

Prve meritve *fine structure v bližini absorpcijskega roba rentgenskih žarkov* (angl. *Near Edge X-ray Absorption Fine Structure, NEXAFS*) so se pričele v osemdesetih letih preteklega stoletja. Zaradi potrebe po močnih virih monokromatske rentgenske svetlobe z nastavljenjo energijo fotonov se tovrstne meritve izvajajo na elektronskih sinhrotronih, najpogosteje na žarkovnih linijah, ki so specializirane za proučevanje fizike trdne snovi.

Fina struktura v bližini absorpcijskega roba je kemijsko selektivna metoda, ki omogoča študij vezanih in kvazi-vezanih molekularskih stanj ter kemijske okolice izbranega elementa. Za razliko od *rentgenske fotoelektronske spektroskopije* (angl. *X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS*), pri kateri opazujemo fotoelektrone, (direktno) izbite z rentgensko svetlobo, pri metodi rentgenske absorpcije opazujemo signal sekundarno emitiranih delcev, ki iz sistema izletijo po prvotni vzbuditvi elektrona iz globoko ležeče atomske lupine (angl. *core level electron*) – t.j. bodisi Augerjeve elektrone bodisi fluorescentne fotone. Ko pri meritvi poveču-

jemo energijo rentgenske svetlobe v območju od nekaj 10 eV pod pragom vzbuditvene energije za elektrone iz globoko ležeče lupine izbranega atoma do nekaj 10 eV nad ionizacijskim pragom, dobimo z opazovanjem lege in intenzitete absorpcijskih vrhov – resonanc energijsko porazdelitev nezasedenih valenčnih in kvazi-vezanih molekularskih stanj. Z uporabo polarizirane rentgenske svetlobe lahko dosežemo dodatno selektivnost glede na simetrijo začetne atomske in končne molekulske orbitale, kar omogoča določitev orientacije kemijskih vezi in posredno orientacijo molekul v opazovanih sistemih.

Zaradi relativno visoke energije fotonov, ki osvetljujejo površino vzorca in ustvarjajo plaz sekundarnih elektronov, sodi rentgenska absorpcija v bližini atomskih robov med metode, pri katerih lahko v času meritve pride tudi do neželenih sprememb sistema. Za relevantnost izmerjenih podatkov je potrebno meritev prilagoditi tako, da so poškodbe sistema čim manjše, kar običajno dosežemo s krajšanjem časa merjenja, s hlajenjem sistema ali z neprestanim premikanjem vzorca pod žarkom ("skeniranjem"), pri čemer so rentgenskemu žarku ves čas izpostavljeni sveži, neosvetljeni deli sistema.

Primarno področje uporabe in razvoja metode *fine structure rentgenske absorpcije v bližini robov* je

*Corresponding author's e-mail:
gregor.bavdek@pbf.uni-lj.si (Gregor Bavdek)

nedvomno fizika snovi. Natančno poznavanje molekularskih valenčnih pasov v enojnih, heterogenih ali večplastnih organsko-anorganskih tankih slojih, koordinacije atomov, jakosti sklopitve posameznih komponent v heterostrukturah in dinamike prenosa naboja je ključnega pomena tako pri razvoju same fizike površin in tankih plasti kot tudi za tehnološki napredek – npr. pri snovanju novih elektronskih komponent in njihovi optimizaciji. Poleg fizikalnih si je metoda že utrla pot tudi na področje bioloških sistemov in to kljub omejitvam zaradi relativno neugodnih pogojev (vakuum, agresivnost metode). Po zaslugi kemijske specifičnosti in izjemne občutljivosti se uporabnost metode nenazadnje kaže tudi na bolj "oddaljenih" področjih, kot sta npr. okoljska kemija ali geokemija.

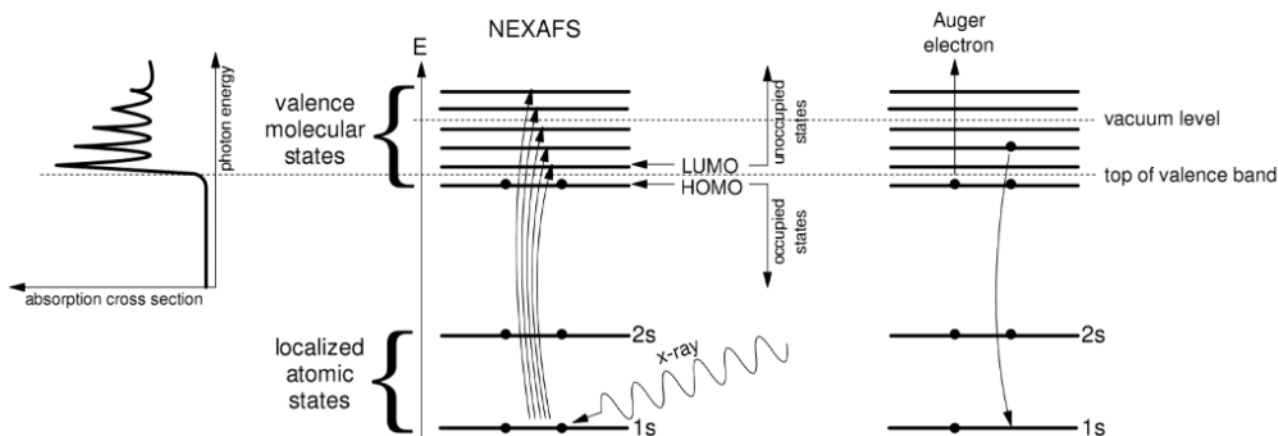
2 FINA STRUKTURA V BLIŽINI ABSORPCIJSKEGA ROBA RENTGENSKIH ŽARKOV

Fina struktura v bližini absorpcijskega roba rentgenskih žarkov je eksperimentalna spektroskopska tehnika, pri kateri merimo absorpcijo rentgenskih žarkov v odvisnosti od njihove energije, ki je v območju praga vzbuditve elektronov v izbrani atomski lupini.^{1,2,3} Pri tem pride do vzbuditve elektrona iz notranje lupine (angl. *core level*) v eno izmed prostih valenčnih elektronskih stanj molekule ali kondenzirane snovi, oziroma pri višjih energijah fotona v kontinuum nevezanih elektronskih stanj. Nastalo vzbujeno stanje ima zaradi kratkoživosti vrzeli v notranji atomski lupini zelo kratek razpadni čas (npr. K lupina atomov C, N in O v območju nekaj femtosekund). Vzbuditvi zato hitro sledi relaksacija, ki poteka v obliki izsevanja Augerjevega elektrona ali fluorescentnega fotona. Po vzbuditvi elektronov iz globokih atomskih lupin lažjih elementov ($Z < 35$) je najbolj verjetna relaksacija z Augerjevo emisijo. To je dvostopenjski proces, pri katerem relaksacijsko energijo elektrona, ki preide v globoko ležečo vrzel, prevzame elektron iz višje orbitale in pri tem izleti iz sistema. Opisani mehanizem je prikazan na Sliki 1.

Absorpcijo rentgenske svetlobe lahko sicer merimo direktno z merjenjem atenuacije intenzitete pri presevanju ultratankega vzorca, običajno pa jo spremljamo posredno z merjenjem Augerjeve emisije, rentgenske fluorescence ali električnega toka na vzorcu večjih debelin ($> 1 \mu\text{m}$). Pri karakterizaciji tankih molekularskih plasti je zaželena čim večja površinska občutljivost, zato absorpcijo spremljamo z zajemanjem Augerjevih elektronov, ki predstavljajo le del vseh izbitih elektronov (angl. *partial yield*) in zaradi omejene elastične poti izstopajo iz plasti, debeline nekaj nanometrov. Z merjenjem električnega toka na vzorcu pa spremljamo tok vseh izbitih elektronov (angl. *total yield*), pri čemer je površinska občutljivost podana z bistveno večjo vdorno globino rentgenskih žarkov – velikostnega reda nekaj mikronov.

Ker je rentgenska absorpcija odvisna tako od začetnega globoko ležečega atomskega stanja kot tudi od nezasedenega končnega elektronskega stanja, nam absorpcijski spekter razkriva kemijsko naravo obeh stanj. Ko energija rentgenskih žarkov narašča preko ionizacijskega roba, nam NEXAFS signal razkrije gostoto stanj (t.j. nezasedenih orbital) tik pod robom za ionizacijo. Prehod elektrona je pri tem pogojen s simetrijo začetne in končne orbitale. Ob uporabi polarizirane rentgenske svetlobe lahko neionizacijski prehodi izkazujejo kotno odvisnost, t.j. *linearni dikroizem*. Ker simetrija orbital narekuje orientacijo kemijskih vezi, lahko v primeru orientacijsko urejenih molekul (npr. v urejeni molekularski plasti na ravnem podlagi) z uporabo polarizirane rentgenske svetlobe določimo njihovo prostorsko orientacijo. Na področju rasti tankih molekularskih plasti je to zelo koristna metoda za določanje geometrije adsorbiranih molekul.

V nadaljevanju bodo predstavljene osnove tehnike NEXAFS in teorija absorpcije rentgenske svetlobe. Z osnovami teorije grup bodo predstavljena pravila za elektronske prehode in uporaba le-teh pri ugotavljanju molekularske geometrije iz kotne odvisnosti rentgenske absorpcije.



Slika 1: Mehanizem NEXAFS (sredina), pripadajoč rentgenski absorpcijski spekter (levo) in Augerjeva emisija (desno).

2.1 Mehanizem absorpcije rentgenske svetlobe

Sipalni presek za absorpcijo rentgenske svetlobe ob vzbuditvi elektrona poiščemo s Fermijevim *zlatim pravilom*. V okviru časovno odvisne perturbacijske teorije zapišemo verjetnost na enoto časa za prehod delca iz začetnega stanja $|i\rangle$ v končno stanje $\langle f|$ kot:

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | H' | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i \pm \hbar\omega), \quad (1)$$

kjer sta E_i in E_f energiji začetnega in končnega stanja sistema. Pri tem je končno stanje lahko bodisi vezano bodisi kontinuumsko. Prehod je možen le, če je energijska razlika med končnim in začetnim stanjem enaka $\pm \hbar\omega$, kar ustreza emisiji/absorpciji kvanta energije iz oscilirajočega elektromagnetnega (EM) polja – fotona. Operator H' predstavlja v Hamiltonovem operatorju polne energije interakcijo snovi s svetlobo (motnjo):

$$H = H_0 + H', \quad (3)$$

H_0 pa je polna energija nemotenega sistema, v katerem se nahaja elektron.

V najpreprostejšem modelu – *enodelčnem približku*⁴ – privzamemo, da se ob vzbuditvi elektrona polna energija spremeni le na račun vzbujenega elektrona. Za električno nabit delec, ki se nahaja v električnem potencialu in interagira z EM poljem, je operator polne energije:

$$H = T + V \\ H = \frac{(\vec{p} - q\vec{A})^2}{2m} + V(\vec{r}), \quad (4)$$

pri čemer je q naboj elektrona ($q = -e_0$), \vec{p} operator gibalne količine in \vec{A} vektorski potencial elektromagnetnega polja. V Coulombovi umeritvi⁵ povezuje vektor jakosti električnega polja z vektorskim potencialom enačba:

$$\vec{E} = \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad (5)$$

Vektorja \vec{E} in \vec{A} sta torej kolinearna. Elektromagnetni ravni val z valovnim vektorjem \vec{k} , s frekvenco ω in s polarizacijskim vektorjem $\vec{\epsilon}$ zapišemo z vektorskim potencialom kot:

$$\vec{A} = \vec{\epsilon} A_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad (6)$$

Valovni vektor je s frekvenco in z valovno dolžino povezan z enačbo $|\vec{k}| = \omega / c = 2\pi / \lambda$.

Operator polne energije v enačbi (4) prepišemo v obliko, kot jo ima enačba (3):

$$H = \left[\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] + \left[\frac{e_0}{2m} (\vec{p}\vec{A} + \vec{A}\vec{p}) \right] \quad (7)$$

Izraz v desnem oglatem oklepaju predstavlja *perturbacijski člen* H' , torej EM motnjo – interakcijo. Člen, ki vsebuje A^2 , je v enačbi (7) izpuščen, saj je v primerjavi s členoma p^2 in skalarnim produktom $\vec{p}\vec{A}$ majhen in pride

do izraza le pri zelo velikih intenzitetah EM valovanja. Perturbacijski člen v enačbi (7), ki predstavlja interakcijo med elektronom z maso m in elektromagnetnim poljem,⁶ lahko zapišemo kot:

$$H' = \frac{e_0}{m} \vec{A}\vec{p} \quad (8)$$

S kombiniranjem enačb (6) in (8) z *zlatim pravilom* (enačba (1)) dobimo, da je verjetnost za vzbuditev elektrona na enoto časa:

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e_0}{m} \right)^2 A_0^2 \left| \langle f | e^{i\vec{k}\vec{r}} \vec{\epsilon}\vec{p} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (9)$$

Ocenimo velikost produkta $\vec{k}\vec{r}$ v eksponentu. Ocenili bomo vsak faktor posebej, pri čemer bomo upoštevali, da je $|\vec{k}\vec{r}| \leq |\vec{k}||\vec{r}|$, torej bomo dobili zgornjo oceno za skalarni produkt. Za vzbuditev elektrona npr. iz ogljikove lupine K je potrebna energija $\hbar\omega = 284$ eV; pri tej energiji je vrednost $1/k = \lambda/2\pi = 0,7$ nm. Oceno za $|\vec{r}|$ dobimo z upoštevanjem Bohrovega radija $a_0 = 53$ pm in vrstnega števila Z : $|\vec{r}| \approx 2a_0 / Z = 18$ pm. Potem je zgornja ocena za produkt $\vec{k}\vec{r} = 0,026 \ll 1$. V razvoju eksponenta $e^{i\vec{k}\vec{r}} = 1 + i\vec{k}\vec{r} + \dots$, zato obdržimo le prvi, konstantni člen, s čimer smo se omejili na *dipolno aproksimacijo*.

Iz enačbe (9) sledi, da je verjetnost za prehod v glavnem odvisna le od produkta $\langle f | \vec{\epsilon}\vec{p} | i \rangle$ in od ustrezne energije fotona. Če želimo upoštevati simetrijo začetnih in končnih elektronskih orbital, preidemo v koordinatni prostor z zvezo:

$$\vec{p} = -i\hbar\nabla = \frac{im(E_f - E_i)}{\hbar} \vec{r} \quad (10)$$

Namesto \vec{r} vpeljemo *dipolni operator* $\vec{\mu}$, kjer je $\vec{\mu} = e\vec{r}$, in tako za prej omenjeni produkt dobimo:

$$\langle f | \vec{\epsilon}\vec{p} | i \rangle \propto \langle f | \vec{\epsilon}\vec{\mu} | i \rangle = \vec{\epsilon} \langle f | \vec{\mu} | i \rangle \quad (11)$$

Pri tem uvedemo *dipolni matrični element* za prehod iz stanja $|i\rangle$ v stanje $|f\rangle$:

$$D_{if} = \langle f | \vec{\mu} | i \rangle, \quad (12)$$

ki opisuje prostorsko prekrivanje začetnega in končnega stanja elektrona. Verjetnost za prehod lahko potem zapišemo kot

$$P_{i \rightarrow f} \propto |\vec{\epsilon} D_{if}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (13)$$

Sipalni presek za absorpcijo je definiran kot število vzbujenih elektronov na enoto časa deljeno s številom vpadlih fotonov na enoto časa in enoto površine:

$$\sigma = \frac{P_{i \rightarrow f}}{F_{ph}} \quad (14)$$

Pri konstantnem ali normaliziranem fotskem toku potem velja:

$$\sigma \propto |\vec{\epsilon} D_{if}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (15)$$

Absorpcijski sipalni presek predstavlja pojemanje svetlobe (rentgenskega sevanja) in ga lahko razumemo kot absorpcijski koeficient. V bližini absorpcijskih robov je ta zaradi pogoja, da se energija fotonov ujema z razliko energije med začetnim in končnim elektronskim stanjem (funkcija δ), močno odvisen od energije.

Iz enačbe (15) sledi, da je za vzbuditev elektrona potrebna tako ustrezna prostorska porazdelitev (prekrivanje) orbital začetnega in končnega stanja ter njuna ustrezna parnost, kot tudi ustrezna orientacija vektorja EM valovanja glede na dipolni električni moment prehoda. Simetrija začetnih stanj je enostavna, saj bomo opazovali le vzbuditve iz globoko ležečih s -orbital. Končno stanje elektrona pa je v našem primeru *molekulska orbitala*, ki predstavlja bodisi vezano bodisi nevezano stanje.

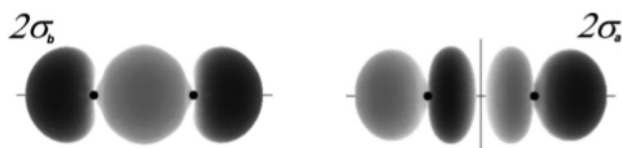
2.2 Teorija molekularskih orbital

Intramolekulske elektronske prehode lahko pojasnimo v okviru *teorije molekularskih orbital*.^{1,7,8} Ko sta dva atoma dovolj blizu vsaksebi, se gibanje elektronov spremeni zaradi prisotnosti dodatnih nabojev. Pravimo, da se ti elektroni nahajajo v *molekularskih orbitalah (MO)*. Porazdeljeni so med dva atoma in če se polna energija sistema zmanjša, ustvarijo kemijsko vez.

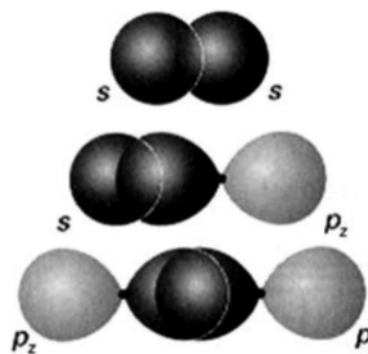
Podobno kot pri atomih so tudi molekulske orbitale predstavljene z elektronskimi valovnimi funkcijami. Pripadajočo verjetnostno gostoto elektronov dobimo tako, da izračunamo kvadrat absolutne vrednosti elektronske valovne funkcije. Pri enojni in dvojni kemijski vezi so v molekulske orbitale vključene le atomske orbitale s in p . Kadar imata dve atomski orbitali v območju prekrivanja isti predznak, se elektronska gostota na sredini med atomskima jedroma poveča in nastane *vezna* (angl. *bonding*) σ -orbitala (slika 2, levo).

Energija takšne MO je nižja kot energija ločenih atomskih orbital, kar privede do stabilizacije sistema. Najpogostejše realizacije σ -vezi so prikazane na sliki 3.

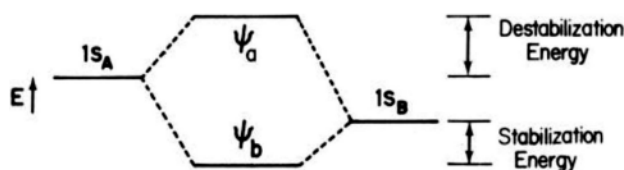
Kadar pride do prekrivanja dveh atomskih orbital z nasprotnim predznakom in je elektronska gostota skoncentrirana na osi, ki poteka skozi obe jedri, je v območju na sredini med jedroma elektronska gostota razredčena – pojavi se vozelná ravnina, ki razmejuje elektronska oblaka obeh jeder (slika 2, desno). Nastali odboj vodi do *protivezne* σ interakcije, energijski nivo pripadajoče molekulske orbitale pa leži višje od ločenih atomskih nivojev, kar sistem destabilizira (slika 4).



Slika 2: Porazdelitev elektronske gostote okrog dveh atomskih jeder (črni piki) v primeru *vezne* (angl. *bonding*) σ orbitale in *protivezne* (angl. *antibonding*) σ orbitale. Predznak pripadajoče valovne funkcije je ponazorjen s temnim oz. svetlim odtenkom.



Slika 3: Različne realizacije σ vezi

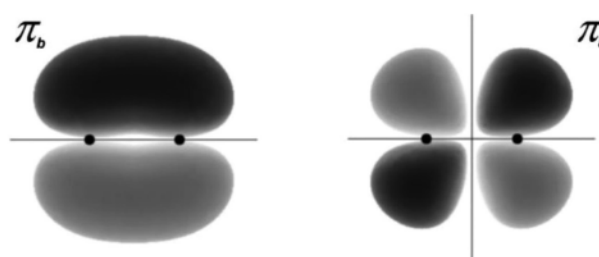


Slika 4: Energija vezne in protivezne molekulske orbitale med dvema atomskima jedroma, A in B, v primerjavi z energijama ločenih atomskih s orbital.

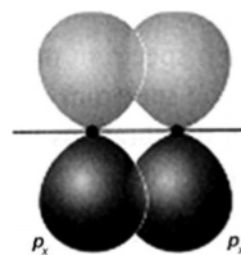
V primeru dvojne vezi kolinearno σ -vez spremlja π -vez. Elektronska gostota je pri π -orbitalah zgoščena v osrednjem delu nad in pod zveznico med jedroma (slika 5, levo).

Predznak pripadajoče valovne funkcije je prikazan s temnim oz. svetlim odtenkom.

Če imata elektronski orbitali nasproten predznak, je med jedroma vozelná ravnina, kjer je elektronska gostota enaka 0, povečana pa je v štirih kvadrantih, ki jih tvorita vozelná ravnina in nanjo pravokotna ravnina, ki vsebuje zveznico med jedroma (slika 5, desno). Opozoriti velja, da lahko molekulska π -vez nastane samo ob prekrivanju



Slika 5: Porazdelitev elektronske gostote okrog dveh atomov v primeru *vezne* (levo) in *protivezne* (desno) π molekulske orbitale.



Slika 6: Realizacija π vezi

dveh p atomskih orbital ali orbital z višjim tirnim kvantnim številom l (slika 6), medtem ko lahko orbitala σ -vezi nastane s kombinacijo poljubnega para atomskih orbital (slika 3).

Število nastalih molekularskih orbital je enako številu prvotnih atomskih orbital. Polnjenje molekularskih orbital poteka po enakih pravilih kot polnjenje atomskih orbital: elektroni najprej zasedejo najnižje razpoložljive orbitale; največje število elektronov v orbitali je 2 (Paulijevo izključitveno načelo); elektroni se razpršijo po orbitalah, preden tvorijo pare (Hundtovo pravilo). Po energiji najnižjo nezasedeno molekularsko orbitalo poimenujemo s kratico LUMO (angl. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), naslednjo višjo LUMO+1 itd. Nezasedene molekulske orbitale so običajno označene z zvezdico, npr. σ^* , π^* . Takoj pod LUMO leži energijsko najvišja zasedena molekulska orbitala, ki jo s kratko poimenujemo HOMO (angl. *Highest Occupied Molecular Orbital*). Zasedene orbitale, ki po energiji ležijo pod to orbitalo, označimo s HOMO-1, HOMO-2 itd.

Ko pri vezavi dveh atomov pride do nastanka molekularskih stanj in s tem do formiranja vezi, nas še posebej zanima simetrija molekularskih orbital glede na zveznico (vez). Simetrija orbital σ in π se glede na zveznico razlikuje, kar igra ključno vlogo pri izbirnih pravilih za prehode in je opisano v naslednjem podpoglavju.

2.3 Izbirna pravila za prehode

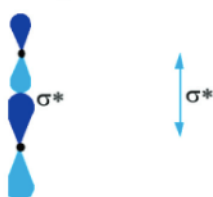
Z uporabo teorije grup ocenimo matrični element izbranega elektronskega prehoda v molekuli.⁹ V grobem približku bomo razlikovali le med ničelno in neničelno vrednostjo, ki predstavljata prepovedane in dovoljene prehode.

V skladu z definicijo v enačbi (12) dobimo matrični element z integracijo produkta začetne in končne valovne funkcije skupaj z operatorjem za dipolni prehod:

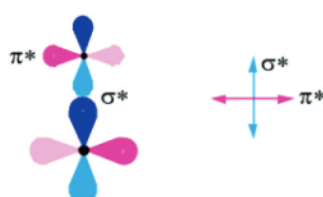
$$D_{if} = \langle f | \vec{\mu} | i \rangle = \int \Psi_f^* \vec{\mu} \Psi_i d\vec{r} \quad (16)$$

Če je produkt $\int \Psi_f^* \vec{\mu} \Psi_i d\vec{r}$ antisimetričen vzdolž vsaj ene koordinatne osi, je integral enak 0, kar pomeni, da je prehod prepovedan. Zato je nujno poznavanje parnosti vsakega faktorja.

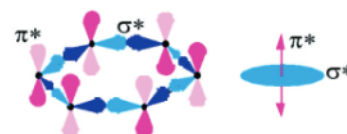
single bond



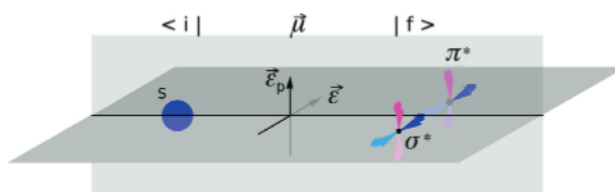
double bond



aromatic ring



Slika 9: Prostorske orientacije σ^* in π^* sistemov orbital za tri vrste molekul. Orbitala σ^* pri enojni vezi (levo) ima v prostoru ostro določeno smer, zato ima vektorski značaj. Pri dvojni vezi nastopa π^* orbitala (sredina), ki je prav tako vektorska in je v prostoruorientirana pravokotno glede na smer orbitale σ^* . Pri aromatičnem obroču (desno) ohranijo konjugirane orbitale π^* vektorski značaj, σ^* orbitale pa razpenjajo ravnino.



Slika 8: Model za določitev verjetnosti elektronskih prehodov iz atomske orbitale s pri dveh različnih polarizacijah fotonov in dveh različnih končnih stanjih, t.j. σ^* in π^* orbitalah.

V praksi je potrebno preveriti, ali je trojni produkt karakterjev za izbrano simetrijsko operacijo popolnoma simetričen. Pri tem si pomagamo s shemo na sliki 8.

Začetno stanje s je simetrično pri zrcaljenju prek horizontalne in vertikalne ravnine, torej sta oba karakterja enaka ena: $\Gamma_h(s) = \Gamma_v(s) = 1$. Fotoni s p -polarizacijo so simetrični na vertikalno in antisimetrični na horizontalno ravnino, $\Gamma_v(\vec{e}_p) = 1$ in $\Gamma_h(\vec{e}_p) = -1$. Karakterja s -polariziranih fotonov za zrcaljenje prek ene in druge ravnine sta ravno nasprotna od p -polariziranih. Končno molekularsko stanje je na desni strani slike predstavljeno z modelom dvojne vezi. Pri tem je σ vez antisimetrična na vertikalno ravnino in simetrična na horizontalno ravnino, $\Gamma_v(\sigma^*) = -1$ in $\Gamma_h(\sigma^*) = 1$. Karakterja π vezi sta glede na σ vez ravno nasprotna. Verjetnost za prehod zdaj lahko ugotovimo brez težav: prehod v molekularsko stanje σ^* je dovoljen za s -polarizirane in prepovedan za p -polarizirane fotone, kar sledi iz:

$$\Gamma_v(\sigma^*) \times \Gamma_v(\vec{e}_s) \times \Gamma_v(s) = -1 \times -1 \times 1 = 1 \text{ dovoljen,}$$

$$\Gamma_v(\sigma^*) \times \Gamma_v(\vec{e}_p) \times \Gamma_v(s) = -1 \times 1 \times 1 = -1 \text{ prepovedan (17)}$$

Enaka odvisnost sledi za produkt karakterjev glede na horizontalno ravnino. Prehod v molekularsko stanje π^* ima ravno obratno verjetnost:

$$\Gamma_h(\pi^*) \times \Gamma_h(\vec{e}_s) \times \Gamma_h(s) = -1 \times 1 \times 1 = -1 \text{ prepovedan,}$$

$$\Gamma_h(\pi^*) \times \Gamma_h(\vec{e}_p) \times \Gamma_h(s) = -1 \times -1 \times 1 = 1 \text{ dovoljen (18)}$$

Na podlagi zgornjih računov lahko zdaj določimo prostorsko orientacijo σ^* in π^* orbital v molekulah. Glede na število in medsebojno orientacijo s in p orbital, ki nastopajo v vezeh, se le-te lahko med seboj "seštejejo" v sistem orbital, ki ima bodisi preferenčno smer in je zato vektorskega tipa, bodisi razpenja ravnino in je zato

ravninskega tipa. Primeri nekaj najpogostejših sistemov orbital so prikazani na **sliki 9**.

2.4 Linearni dikroizem spektrov NEXAFS

Karakter začetnega stanja, torej orbitale s , je v vsakem primeru enak 1, zato je za prehod elektrona pomemben le kot med smerema, vzdolž katerih sta antisimetrična vektor polarizacije fotonov \vec{e} in končno molekulska stanje. Če kot med vektorjem polarizacije in zveznico med atomoma označimo s θ in skalarni produkt v enačbi (15) zapišemo s $\cos \theta$, dobimo za polarizacijsko odvisnost intenzitete resonance, povezane s preходом v σ^* :

$$I_{\text{if}}(\sigma^*) \propto \cos^2 \theta \quad (19)$$

Intenziteta resonance σ^* je torej največja, ko je vektor polarizacije \vec{e} vzporeden z zveznico med atomoma, in enaka 0, ko je \vec{e} na zveznico pravokoten. Ker je smer orbitale π^* glede na smer σ^* pravokotna, je intenziteta resonance, povezane s preходом v π^* , pričakovano ravno obratna:

$$I_{\text{if}}(\pi^*) \propto \sin^2 \theta \quad (20)$$

Enačbi (19) in (20) pojasnjujeta izvor linearnega dikroizma v kotno ločljivih spektrih NEXAFS. Z opazovanjem intenzitete resonanc σ^* in π^* lahko torej sklepamo na prostorsko orientacijo molekulskih vezi in posredno molekul.^{10,11}

2.5 Značilnosti eksperimentalnih spektrov NEXAFS

Na **sliki 10** desno je prikazana shema vzbuditve elektronov iz notranje atomske lupine v molekulske orbitale σ^* , π^* in naprej v kontinuum, levo pa je skiciran pripadajoč absorpcijski spekter, t.j. absorpcijski koeficient v odvisnosti od energije fotonov. Ko energija fotonov doseže energijsko razliko med obema udeležena elektronskima stanjema, $h\nu = E(\text{LUMO}) - E(1s)$, se v spektru pojavi najnižje ležeča resonanca, ki pripada

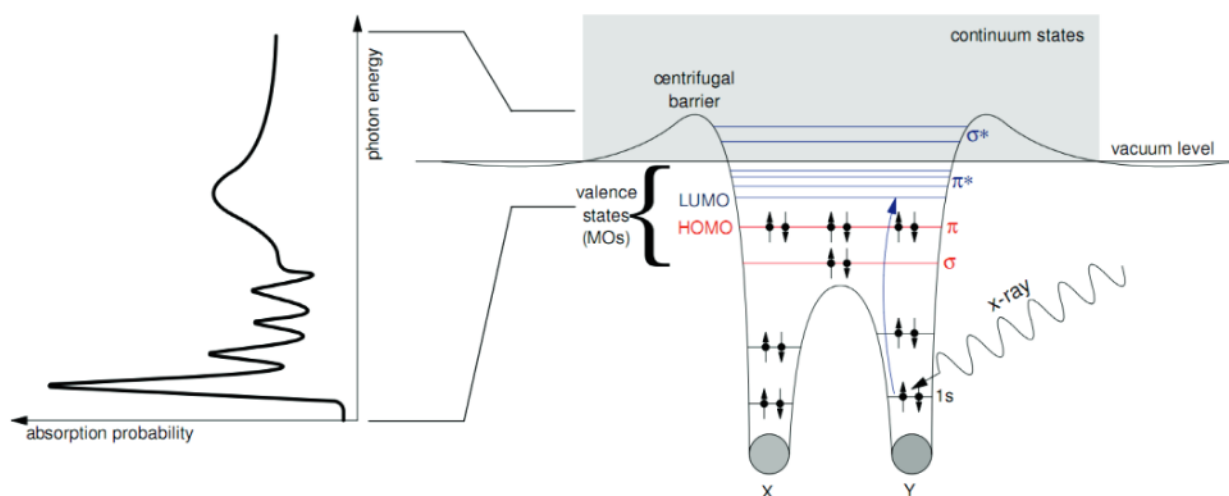
vzbuditvam elektronov iz stanja $1s$ v najnižje ležečo nezasedeno molekulska orbitalo (LUMO). Pri višjih energijah sledijo prehodi v višje LUMO orbitale, LUMO+1, LUMO+2 ... Če je v molekuli več atomov iste vrste, iz katerih opazujemo vzbuditve, in so ti atomi v kemijsko različnih okoljih, se tudi resonanca, ki pripada prehodu elektronov v izbrano LUMO orbitalo, razcepi v več vrhov.

Ko se energija fotonov bliža ionizacijski energiji, se v spektru pojavijo vedno gostejše razporejena Rydbergova stanja in v molekulah z vodikovimi atomi tudi protivezna stanja C-H*.

V intenziteti resonance se poleg matričnega elementa (enačba 12) direktno odraža gostota končnih elektronskih stanj (angl. *Density Of States*, DOS). Ta je za molekule strukturirana, kar se kaže v strukturiranem spektru NEXAFS do energije *ionizacijskega potenciala*, IP – tolikšno energijo mora prejeti elektron, da zapusti molekulo. Ker je vezavna energija elektronov (E_b) v atomu običajno podana glede na Fermijev nivo, je ionizacijski potencial od vezavne energije večji za izstopno delo (ϕ):

$$IP = E_b + \phi \quad (21)$$

Fotoni z energijo, ki je večja od vrednosti ionizacijskega potenciala, vzbujajo elektrone iz izbranega začetnega stanja v kontinuum nevezanih elektronskih stanj nad *vakuumskim nivojem* (angl. *vacuum level*, VL). Pripadajoč spekter je zato zvezen in vsebuje široke resonance, ki se pojavijo do nekaj 10 eV nad absorpcijskim robom. Širok asimetričen vrh nad vakuumskim nivojem je posledica vzbuditev elektronov v kratkoživeča kvazi-vezana σ^* stanja, ki so omejena s potencialno bariero: efektivni potencial, ki je za vezana elektronska stanja negativen, postane zaradi pozitivno predznačenega člana s tirno rotacijsko energijo ($\propto l(l+1)/r^2$) pri velikih l pozitiven. Tirni člen je pri atomskih vzbuditvah iz K lupine sicer majhen, pri vzbuditvah iz K lupin v molekulah pa je lahko prevladujoč: zaradi velike oddaljenosti orbitale od središča molekule in velikega



Slika 10: Mehanizem vzbuditve elektrona iz lupine K v sistemu z dvema vezanima atomoma (desno) in pripadajoči absorpcijski spekter (levo)

števila l v valovni funkciji vzbujenega atoma lahko tirni člen doseže velike vrednosti. Lega resonance odraža prostorsko razsežnost dveh lokaliziranih atomskih centrov, tj. dolžino kemijske vezi v molekuli. Energijska širina σ^* resonanc je povezana z dolgoživostjo kvazi-vezanega elektronskega stanja. Zaradi vse večje verjetnosti za relaksacijo elektrona v kontinuum stanj, postanejo σ^* resonance čedalje širše, čim višje v kontinuumu ležijo, zato imajo pripadajoči vrhovi v spektru asimetrično obliko in so bolj razpotegnjeni pri višjih energijah. Opazna asimetrična razširitev se dodatno pojavi tudi kot posledica vibracijskega gibanja atomov v molekuli, pri čemer se spreminja medatomska razdalja. Ker je rentgenska absorpcija proces, ki je mnogo hitrejši v primerjavi z značilnim časom pri vibracijskem gibanju, je NEXAFS spekter vsota trenutnih slik molekulskih spektrov v različnih stadijih vibracijskega gibanja molekule. Ker so σ^* orbitale v molekulah usmerjene vzdolž zveznic med dvema jedroma, opazimo omenjeno razširitev le pri σ^* resonancah, pri π^* resonancah pa ne.

V NEXAFS spektrih se lahko pojavi tudi več stopničastih oblik. Te so v glavnem posledica vzbuditev iz globoko ležečih orbital v kontinuum ali kvazi-kontinuum končnih stanj. Stopničasto obliko ozadja v absorpcijskem spektru tako pričakujemo pri ionizacijskem potencialu, ki predstavlja prag za prehode v nevezana prosta stanja. Do stopničastega skoka ozadja lahko pride tudi zaradi elektronskih prehodov v gosto razporejena stanja kovinskega substrata nad Fermijevim nivojem, ki se prepletajo z molekulskimi stanji. Hibridizacija molekulskih stanj s stanji kovinskega substrata je tem močnejša, čim bližje površini substrata so molekule in čim manjša je razlika v energiji med Fermijevim nivojem substrata in molekulskimi stanji. Močnejša ko je hibridizacija, gostejša so prepletena stanja in bolj izrazit skok doživi absorpcija.

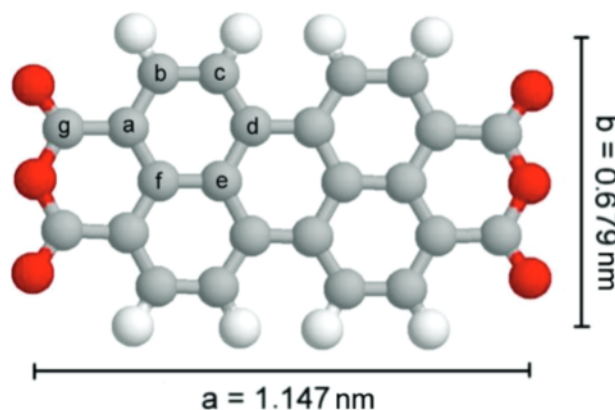
3 KARAKTERIZACIJA ULTRATANKEGA NANOSA PTCDA/Ge(001)

Molekule PTCDA (3,4,9,10-perilen-tetrakarbonsilni-dianhidrid) predstavljajo v kombinaciji s kovinskimi ali polprevodniškimi substrati enega najbolj reprezentativnih organsko-anorganskih heterosistemov. Kristal PTCDA namreč izkazuje eno največjih mobilnosti nosilcev naboja med vsemi organskimi polprevodniki, kar molekulo uvršča med obetavne kandidate za proizvodnjo organskih elektronskih elementov. Vbrizgavanje nosilcev naboja ob hibridnih stikih organske plasti s kovinskimi in polprevodniškimi substrati je močno odvisno od orientacije in geometrije adsorbiranih molekul, kot tudi od njihove medsebojne orientacije in načina ureditve v nadaljnjih plasteh, zato je dobro poznavanje takšnih hibridnih stikov pri načrtovanju novih elektronskih komponent ključnega pomena. Študij rasti PTCDA na površinah plemenitih kovin kot npr. Au(111)¹² je pokazal močno temperaturno odvisnost ureditve molekul

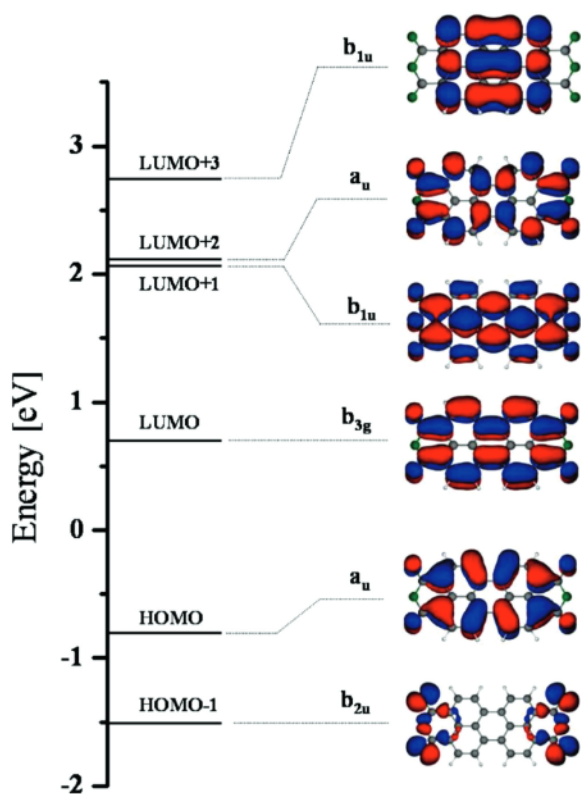
v nanoseni plasti. Molekule, ki so se adsorbirale na substrat pri nizki temperaturi, so oblikovale dobro urejen in homogen večplastni film, pri katerem je stična plast zrasla s preferenčno ureditvijo molekul glede na substrat. V plasti PTCDA je bilo opaženo, da je mobilnost nosilcev naboja močno odvisna od temperaturne,¹³ kar kaže na to, da bi temperatura lahko imela ključen vpliv na morfologijo rasti in s tem na elektronske lastnosti filma. Poznavanje morfologije nanosene plasti pri različnih temperaturah in na različnih stičnih mejah je tako skupaj z elektronsko strukturo stikajočih se sistemov temeljnega pomena pri kreiranju novih učinkovitih elektronskih elementov. Pomanjkanje eksperimentalnih podatkov o rasti PTCDA na polprevodniških površinah, še posebej na germaniju, je spodbudilo pričujočo raziskavo rasti PTCDA na površini Ge(001).

Molekula PTCDA je polprevodniška organska molekula – derivat perilena, ki ga dobimo s priključitvijo dveh anhidridnih funkcionalnih skupin na molekulo perilena, vsako na svojo stran (slika 11). Vsebuje 7 neekvivalentnih atomov ogljika glede na njihovo kemijsko okolico. Je planarna molekula s simetrijo D_{2h} , v kateri ima perilenski jedrni del dobro izražen π -konjugiran elektronski sistem nad in pod molekulsko ravnino (podobno kot aromatski obroč v benzenu). Prek tega sistema se molekula sklaplja s sosednjimi ploskozloženimi molekulami v organske sestave z visoko mobilnostjo nosilcev naboja v okviru π - π elektronske sklopitve. Amplitude valovnih funkcij, ki ustrezajo molekulskim orbitalam, so skupaj z energijsko porazdelitvijo prikazane na sliki 12.

Meritve z metodo UV in rentgenske fotoelektronske spektroskopije (UPS, XPS) so pokazale, da je način rasti PTCDA filma odvisen od temperature substrata Ge(001). Pri sobni temperaturi pričnejo PTCDA molekule, prispele na površino, po zapolnjeni omočitveni plasti formirati 3-dimenzionalne skupke, pri čemer ostane del površine Ge odkrit tudi po daljšem času naprejevanja. Pri nizki temperaturi ($T < 170$ K) pa molekule po zapolnjeni omočitveni plasti, ki je sicer neurejena, pričnejo rasti



Slika 11: Molekula PTCDA z označeno velikostjo in 7 neekvivalentnimi atomi ogljika. Pet povezanih benzenovih obročev tvori perilensko jedro molekule.



Slika 12: Porazdelitev energij molekularnih orbital za prosto molekulo PTCDA, izračunana v okviru teorije gostotnega funkcionala (angl. *Density Functional Theory, DFT*)¹⁴. Na desni so prikazane amplitude elektronskih valovnih funkcij za posamezno molekularno orbitalo. Predznaka valovne funkcije sta ponazorjena z rdečo oz. modro barvo. Molekularne orbitale so poimenovane glede na simetrijske operacije v okviru D_{2h} točkovne grupe.

plast za plastjo, pri čemer v celoti in enakomerno pokrijejo površino Ge substrata.

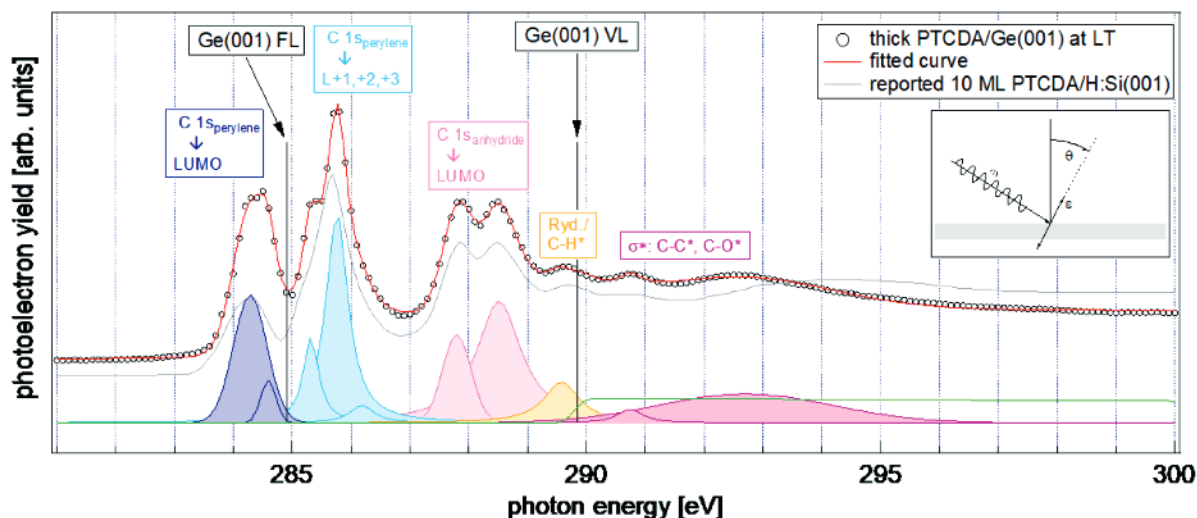
O načinu vezave molekul PTCDA na površino substrata in molekul samih med seboj je vnaprej težko ugibati, saj je ta močno odvisen od reaktivnosti podlage.

Pričakovali bi, da se molekule ob večji reaktivnosti podlage nanjo vežejo z reaktivnejšimi anhidridnimi skupinami. Po drugi strani pa na bolj inertnih podlagah molekula formira hibridne orbitale prek svojega izražene π -sistema, pri čemer v kovalentni vezi v glavnem sodelujeta predvsem orbitale HOMO in LUMO. Za preučitev (energijske) lege molekularnih orbital in določitev orientacije molekul je bila uporabljena metoda rentgenske absorpcije NEXAFS v kombinaciji s polarizirano rentgensko sinhrotronsko svetlobo na sinhrotronu Elettra v Trstu (<https://www.elettra.trieste.it>).

3.1 Meritve NEXAFS in analiza

Na sliki 13 je prikazan rentgenski absorpcijski spekter (črni krožci) v bližini ogljikovega roba K za debel film PTCDA/Ge(001), raščena pri nizki temperaturi ($T = 170$ K). Spekter je bil – kot tudi vsi v nadaljevanju – normaliziran glede na vpadni tok fotonov, geometrijski efekti in vplivi substrata pa so bili iz spektra odstranjeni z deljenjem z absorpcijskim signalom na čisti površini Ge(001). Višina skoka ozadja v absorpcijskem koeficientu med vrednostjo pod robom pri 280 eV in vrednostjo nad robom pri 320 eV je bila naknadno normirana na enotno vrednost, kar omogoča neposredno primerjavo med spektri za različne nanose PTCDA. Energija fotona je bila kalibrirana na absorpcijske resonance CO v plinasti fazi.

Pri zajemanju absorpcijskega spektra je sinhrotronski žarek vpadal pod zelo ostrim kotom glede na površino, tako da je bil kot med vektorjem polarizacije in normalo na površino majhen, $\theta = 8^\circ$ (vstavek na sliki 13). Za primerjavo je prikazan tudi absorpcijski spekter, zajet na debelem filmu iz 10 monoplasti (angl. *monolayer, ML*) PTCDA na površini Si(001), pasivirani z vodikom¹⁵ (siva krivulja). Podobnost med spektroma potrjuje, da je večina molekul PTCDA na površini Ge(001) kemijsko nespremenjenih. Na grafu je indikativno prikazan tudi



Slika 13: NEXAFS spekter debelega filma PTCDA/Ge(001), raščena pri nizki temperaturi (črni krožci). Pod prilagojeno krivuljo je prikazana dekompozicija spektra na posamezne komponente.

Fermijev nivo (FL) substrata, ki je bil določen z meritvami rentgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS), ter vakuumski nivo (VL), katerega lega je bila določena s seštevanjem eksperimentalno določenega izstopnega dela sistema (4,94 eV) in energije, pri kateri leži Fermijev nivo. Tako Fermijev nivo kot ionizacijski potencial (v spektru sovpada z vakuumskim nivojem) sta bila razbrana iz spektrov XPS in sta indikativne narave, saj ne upoštevata razlike v vezavni energiji XPS in NEXAFS, do katere pride zaradi senčenja nastale vrzeli.

Spektru je bila prilagojena večkomponentna funkcija, ki je sestavljena iz vsote posameznih komponent in je na grafu predstavljena z rdečo neprekinjeno črto. Pri določanju različnih komponent v spektru NEXAFS upoštevamo, da vsebuje molekula PTCDA atome ogljika v kemijsko ne-ekvivalentnih okoljih, zato pričakujemo vrhove, ki pripadajo prehodom iz različnih C *1s* začetnih stanj v končna stanja nezasedenih molekularskih orbital LUMO+n; n = 0, 1, 2, 3 ... Čeprav se orbitale LUMO, LUMO+1 in LUMO+2 razprostirajo preko vseh atomov ogljika v molekuli, lahko zaradi različnih kemijskih okolij ogljikovih atomov v perilenskem jedru oziroma anhidridni skupini z ustrežno energijo fotonov izberemo, iz katerih ogljikovih atomov in s tem v kateri del LUMO orbitale (oz. molekule) vzbujamo elektrone.

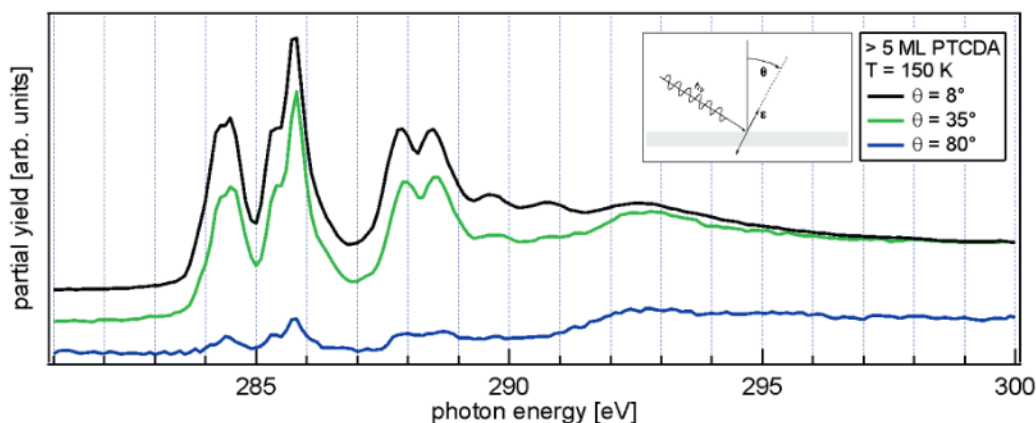
Identifikacija prehodov in energijskih nivojev iz izračunanih molekularskih orbital v plinasti fazi sledi objavi J. Taborskega.¹⁶ Oznake a, b, c ... se nanašajo na neekvivalentne ogljikove atome v molekuli PTCDA (slika 11). Najnižji komponenti (temno modre barve na grafu na sliki 13), ki se prekrivata v skoraj enoten π^* resonančni vrh pri 284,5 eV, pripadata prehodom iz *1s* orbital ogljikovih atomov v perilenskem obroču v najnižjo nezasedeno molekularsko orbitalo (a, c \rightarrow LUMO) in (b, d \rightarrow LUMO). Naslednji vrh ustreza najmočnejši resonanci v spektru pri 285,5 eV in pripada prehodom (e, f \rightarrow L1, L2), (c \rightarrow L1, L2) in (a, d \rightarrow L3, L4). Prilagoditev krivulje je bila narejena z vsoto treh komponent (svetlo modre barve na grafu). Sledi dublet v bližini 288 eV, ki pripada prehodom elektronov iz ogljikovih atomov anhidridnih skupin v molekulske or-

bitale (g \rightarrow LUMO) in (g \rightarrow L1, L2, L3); ti so kemijsko precej drugačni od tistih v perilenskem obroču. Energijska razlika med tem dubletom in prvim LUMO vrhom v NEXAFS spektru pri 284,5 eV je v skladu z meritvijo XPS, kjer je razlika v vezavni energiji *1s* orbitale med ogljikovimi atomi v anhidridni skupini in perilenskem obroču 3,75 eV. Šibka resonanca pri energiji 289,8 eV, ki leži tik pod vakuumskim nivojem (VL), pripada prehodom v gosto razporejena Rydbergova stanja in v molekulska stanja C–H*. Vakuumskemu nivoju sledita dva široka vrhova pri 290,8 eV in 292,5 eV, ki pripadata kvazi-vezanim σ^* resonancam C–O* in C–C*. Večkomponentna funkcija, ki je bila prilagojena izmerjenim vrednostim, vsebuje tudi stopničasto funkcijo s skokom pri energiji vakuumskega nivoja. Zaradi elektronskih prehodov v kontinuum stanj nad vakuumskim nivojem se v absorpcijskem ozadju pri tej energiji pojavi skok.

3.2 Polarizacijsko odvisen NEXAFS

Slika 14 prikazuje C *1s* NEXAFS spekter debelega PTCDA filma (> 5 ML), neparjenega na substrat pri temperaturi 150 K. Spekter je bil zajet pri treh različnih polarizacijah oz. kotih med vektorjem polarizacije svetlobe in pravokotnico na površino. Pri $\theta = 8^\circ$ je vpadna svetloba skoraj popolnoma *p*-polarizirana, medtem ko je pri $\theta = 80^\circ$ njena polarizacija skoraj vzporedna s površino, torej je *s*-polarizirana. Zaporedje treh spektrov, ki so zaradi boljše preglednosti na sliki 14 vertikalno premaknjeni drug glede na drugega, izkazuje močan linearni dikroizem. Pojav linearnega dikroizma v spektrih NEXAFS kaže na urejenost molekul PTCDA, ki tako izkazujejo preferenčni orientacijski red v filmu. Nasprotno pa velja za neurejene filme: v njih so molekule PTCDA usmerjene v poljubne smeri, zato so NEXAFS spektri neodvisni od smeri polarizacije vpadne svetlobe.

Pri *p*-polarizirani rentgenski svetlobi opazimo izrazite π^* resonance na nizkoenergijski strani absorpcijskega spektra (med 283 eV in 290 eV). Pri *s*-polarizaciji svetlobe te resonance praktično izginejo, se pa v visokoenergijskem delu spektra nad vakuumskim nivojem



Slika 14: Linearni dikroizem C *1s* NEXAFS signala za debel film PTCDA, raščen pri temperaturi 150 K.

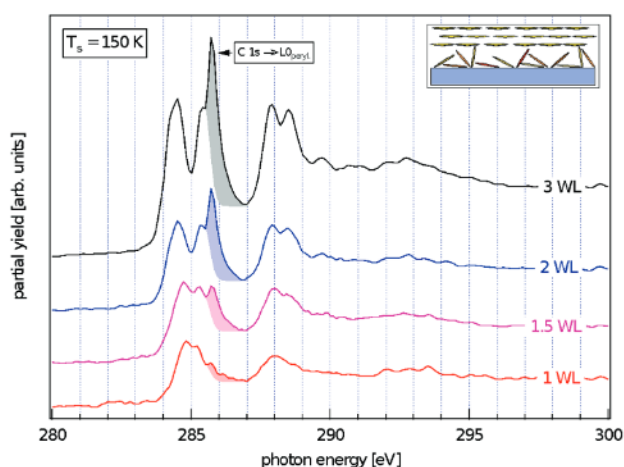
močneje izražajo prehodi v molekulska kvazi-vezana stanja σ^* . Podrobno analizo jakosti signala za izbran prehod naredimo v skladu s teorijo, predstavljeno v prvem delu članka. Opažena odvisnost π^* in σ^* vrhov v NEXAFS spektru se sklada z urejeno strukturo PTCDA filma, v katerem so molekule orientacijsko dobro urejene in so njihove molekulske ravnine vzporedne s substratom.

3.3 Analiza NEXAFS v odvisnosti od števila molekulskih slojev

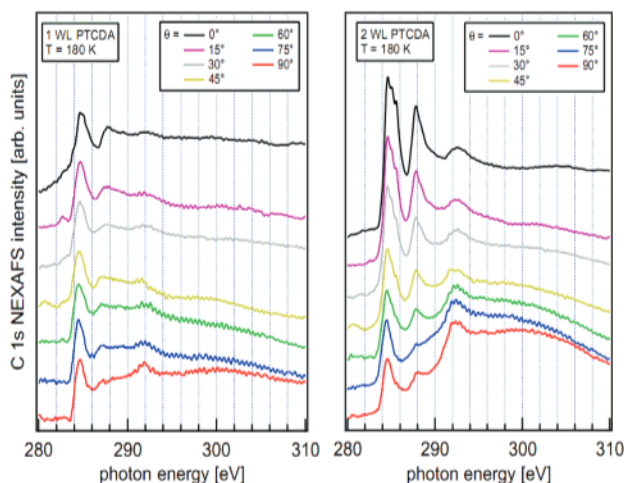
Spektri NEXAFS so bili analizirani tudi v odvisnosti od debeline filma. Količina neparjenega materiala je izražena v enotah materiala, potrebnega za zaključeno omočitveno plast (angl. *wetting layer*, WL), ko je substrat popolnoma pokrit. Spektri NEXAFS v odvisnosti od debeline so prikazani na sliki 15.

NEXAFS spekter za molekulski film, debeline 1 WL, nanosen pri temperaturi 150 K, se močno razlikuje od ustreznega spektra debelejšega filma (3 WL). V prvem sta vidna le dva širša in skoraj nestrukturirana vrhova za prehode C 1s \rightarrow LUMO, ki izmenoma pripadata prehodom iz ogljikovih atomov v perilenskem obroču in v anhidridni skupini. Odsotnost fine strukture v spektru 1 WL debelega filma nakazuje močno hibridizacijo molekulskih stanj v omočitveni plasti s substratom. Premik najmočnejše π^* resonance proti manjšim vezavnim energijam glede na njeno lego za debel film je dodaten jasen dokaz, da je kemijsko stanje molekul PTCDA v omočitveni plasti drugačno od stanja molekul v debelem filmu.

Film, ki je debel 2 WL, po drugi strani že odlikujejo vse spektralne značilnosti, ki jih najdemo v NEXAFS spektru debelejšega PTCDA filma, kar kaže na to, da ima na 2. plast (t.j. prvo nad omočitveno) substrat le še neznamenit vpliv. Sestavljajo jo orientacijsko dobro urejene ležeče molekule, t.j. z molekulske ravnine, vzporedno substratu.



Slika 15: C 1s NEXAFS spektri, zajeti na različno debelih filmih PTCDA, raščeni pri temperaturi 170 K, kjer je debelina izražena v enotah omočitvene plasti (WL).



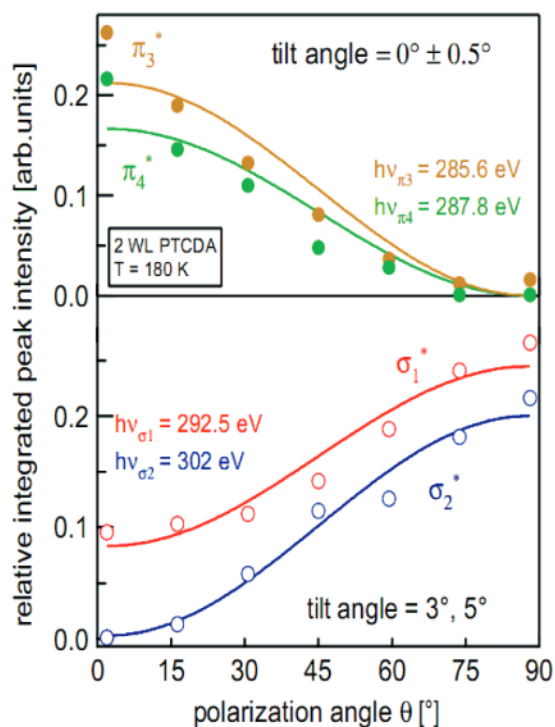
Slika 16: Linearni dikroizem C 1s omočitvene plasti PTCDA (levo) in 2 WL debelega filma (desno), raščeni na substratu Ge(001) pri 180 K.

Podrobnejša analiza NEXAFS za dve debelini PTCDA filma – 1 WL in 2 WL – je prikazana na sliki 16. Medtem ko resonance π^* v filmu debeline 1 WL praktično niso odvisne od kota polarizacije rentgenske svetlobe, je ta odvisnost pri filmu, debelem 2 WL, dokaj močna zaradi izpostavljenosti 2. plasti. Odsotnost dikroizma pri resonancah π^* v omočitveni plasti lahko pripišemo bodisi močni hibridizaciji molekulskih orbital s površinskimi stanji Ge(001) bodisi odsotnosti preferenčne adsorpcijske geometrije PTCDA molekul, ki so posledično orientacijsko povsem neurejene. V prvem primeru je simetrija LUMO stanj spremenjena do te mere, da dikroizem, ki je prisoten pri nemotenih molekulah, izgine. Nasprotno pa močan dikroizem pri 2 WL debelem filmu kaže na prisotnost orientacijske urejenosti molekul s preferenčno smerjo v prostoru.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

Spektrum, zajetim na plasti PTCDA, debeline 2WL (slika 16, desno), ki izkazujejo močan linearni dikroizem, je bila kvantitativno določena intenziteta prevladujočih dveh resonanc π^* pri 285,6 eV in 287,8 eV ter obeh resonanc σ^* pri 292,5 eV in 302,0 eV. Kotna odvisnost intenzitet je prikazana na grafu na sliki 17. Prikazana je najboljša prilagoditev, iz katere sledi, da je nagib molekulske ravnine PTCDA molekul glede na površino substrata 0° – torej molekule ležijo na površini kot listi papirja. Za nastanek orientacijske urejenosti je odgovorno zlaganje molekul preko π -vezi vzdolž smeri rasti, ki se ohrani tudi v debelejših nanosih.

Pri rasti tankega filma PTCDA se torej najprej formira stična (omočitvena) plast, katere morfologija v območju 140–300 K ni odvisna od temperature substrata in ima vlogo pasivacijskega sloja, ki učinkovito zmanjša interakcijo relativno reaktivne površine Ge(001) z molekulami v naslednjem sloju. S tem molekulam PTCDA v višjih plasteh omogoča lateralno difuzijo in formiranje



Slika 17: Relativna intenziteta π^* in σ^* resonanc na 2 WL debelem filmu PTCDA v odvisnosti od polarnega kota θ . Najboljša prilagoditev pokaže, da je nagib molekulskih ravnin PTCDA molekul glede na površino substrata 0° – molekule so plosko zložene.

filma, katerega morfologija je močno odvisna od temperature, hkrati pa neodvisna od morfologije vmesne plasti in reaktivnosti substrata.

Močna sklopitev med molekulami PTCDA v omočitveni plasti in substratom je vzrok za energijski premik pripadajočih resonanc v NEXAFS spektru in za skoraj popolno odsotnost dikroizma – ta nakazuje bodisi orientacijsko neurejen film bodisi zlom simetrije valovnih funkcij za simetrijsko operacijo zrcaljenja prek molekulske ravnine vsled hibridizacije. Glede na dejstvo, da film po 2. sloju, ki ni v stiku s substratom Ge, pri nizki temperaturi še naprej raste urejeno s plosko zloženimi molekulami, gre verjetno za drugi scenarij, pri katerem hibridizirane π -orbitale s substratom sklopljenih PTCDA molekul deloma izgubijo svoj π -karakter glede na molekulske ravnine.

5 ZAKLJUČEK

Raziskava sistema PTCDA/Ge(001) je pokazala, da se pri nanašanju PTCDA na površino Ge(001) najprej formira omočitvena plast, ki je v močni interakciji s podlago. Molekule v tej plasti bodisi niso orientacijsko urejene bodisi so njihove π -orbitale spremenjene do tolikšne mere, da pri absorpciji svetlobe ne izkazujejo linearnega dikroizma. V naslednjem sloju, kjer je vpliv substrata zanemarljiv, rastejo molekule PTCDA pri nizki temperaturi orientacijsko urejeno s preferenčno orientacijo – molekulske ravnine so vzporedne s podlago.

Metoda fine strukture v bližini absorpcijskih robov rentgenskih žarkov je v svojih 40 letih na področju fizike trdne snovi postala ena izmed rutinskih sodobnih tehnik za proučevanje površin materialov. Poleg natančne slike o nezasedenih valenčnih in kvazi-vezanih molekulskih stanjih ponuja informacije o kemijski okolici izbranega elementa ter ob uporabi polarizirane rentgenske svetlobe tudi o orientaciji kemijskih vezi in posredno molekul v prostoru. S tem je postala nenadomestljiva pri karakterizaciji morfoloških in elektronskih lastnosti tako površin tankih molekulskih filmov kot tudi kompleksnejših anorgansko-organskih heterostruktur. Njena uporaba na tipičnih tehnološko relevantnih sistemih, ki vključujejo kombinacijo kovinskega ali polprevodniškega substrata ter npr. grafenske vmesne plasti in različnih organskih nanosov, dandanes odpira povsem nove možnosti pri raziskavah in konstrukciji naprednih elektronskih komponent ter novega obetajočega področja molekulske elektronike.

6 REFERENCE

- J. Stöhr, NEXAFS Spectroscopy, Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1992
- G. Hähner, Near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy as a tool to probe electronic and structural properties of thin organic films and liquids, Chem. Soc. Rev. 35 (2006), 1244–1255, doi:10.1039/b509853j
- B. Watts, L. Thomsen, P. C. Dastoor, Methods in carbon K-edge NEXAFS: Experimental analysis, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., 151 (2005), 105–120, doi:10.1016/j.elspec.2005.11.006
- P. Hofmann, Lecture Notes on Surface Science, Århus University, Århus, Denmark 2000
- J. D. Jackson, Classical Electrodynamics, Wiley, New York 1962
- J. I. Steinfeld, Molecules and Radiation, Dover Publications, Inc., New York 1985
- P. Vollhardt, N. Schore: Organic Chemistry, [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Map%3A_Organic_Chemistry_\(Vollhardt_and_Schore\)/01._Structure_and_Bonding_in_Organic_Molecules/1.7%3A_Molecular_Orbitals_and_Covalent_Bonding](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Map%3A_Organic_Chemistry_(Vollhardt_and_Schore)/01._Structure_and_Bonding_in_Organic_Molecules/1.7%3A_Molecular_Orbitals_and_Covalent_Bonding), 12. 4. 2021
- S. M. Condren: Bonding and Molecular Structure: Orbital Hybridization and Molecular orbitals, <https://vdocuments.mx/dr-s-m-condren-chapter-10-bonding-and-molecular-structure-orbital-hybridization-and-molecular-orbitals.html>, 12. 4. 2021
- D. C. Harris, M. D. Bertolucci, Symmetry And Spectroscopy, Oxford University Press, New York 1978
- G. Bavdek, A. Cossaro, D. Cvetko, C. Africh, C. Blasetti, F. Esch, A. Morgante, L. Floreano, Pentacene Nanorails on Au(110), Langmuir, 24 (2007) 3, 767–772, doi:10.1021/la702004z
- G. Lovat, E. A. Doud, D. Lu, G. Kladnik, M. S. Inkpen, M. L. Steigerwald, D. Cvetko, M. S. Hybertsen, A. Morgante, X. Roy, L. Venkataraman, Determination of the structure and geometry of N-heterocyclic carbenes on Au(111) using high-resolution spectroscopy, Chem. Sci., 10 (2019), 930–935, doi:10.1039/c8sc03502d
- P. Fenter, P. E. Burrows, P. Eisenberger, S. R. Forrest, Layer-by-layer quasi-epitaxial growth of a crystalline organic thin film, J. Cryst. Growth, 152 (1995) 1–2, 65–72, doi:10.1016/0022-0248(95)00064-X
- S. R. Forrest, Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques, Chem. Rev., 97 (1997), 1793–1896, doi:10.1021/cr941014o

- ¹⁴N. Nicoara, Ó. Paz, J. Méndez, A. M. Baró, J. M. Soler, J. M. Gómez-Rodríguez, Adsorption and electronic properties of PTCDA molecules on Si(111)-(7x7): Scanning tunneling microscopy and first-principles calculations, *Phys. Rev. B*, 82 (2010), 075402, doi:10.1103/PhysRevB.82.075402
- ¹⁵J. B. Gustafsson, E. Moons, S. M. Widstrand, L. S. O. Johansson, Thin PTCDA films on Si(0 0 1): 1. Growth mode, *Surf. Sci.*, 572 (2004) 1, 23–31, doi:10.1016/j.susc.2004.08.031
- ¹⁶J. Taborski, P. Väterlein, H. Dietz, U. Zimmermann, E. Umbach, NEXAFS investigations on ordered adsorbate layers of large aromatic molecules, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 75 (1995), 129–147, doi:10.1016/0368-2048(95)02397-6