

Abstract

This document reports theoretical results of DFT calculations of periodic relaxations and angle-resolved NEXAFS K-edge core spectra for some solid state systems by using a hybrid computational methodology. Proper cluster models of these relaxations are taken in consideration to compute NEXAFS spectra at finite level in a molecular orbital approach. Specific problem addressed in this research concerns the spectroscopy of molecules adsorbed on surfaces. The first part of the work focuses on calculation of NEXAFS K-edge spectra both of ethylene and pyridine molecules adsorbed on a silicon surface Si(100), respectively at C1s and N1s/C1s levels for several polarizations of the incident synchrotron beam, by considering different adsorption geometries in both cases. In the second part, a different choice to change the nature of the underlying adsorbing surface is made, by switching to Ag(110) and Au(111) with different adducts of molecular oxygen and 1,4-diaminobenzene respectively. Likewise to the previous step, DFT simulations of NEXAFS spectra are performed at O1s and N1s levels for different polarizations of the incident synchrotron beam. In all the cases we try to obtain the better match with the given experiments. Our investigations show a reasonable convergence of the calculated angle-resolved spectra with their experimental counterparts and lead to the suitability of this computational approach to derive the most probable adsorbate geometry on the considered surface.

Sommario

Questo documento riporta risultati di calcoli DFT di rilassamenti periodici e di spettri NEXAFS di core su soglia K per taluni sistemi di stato solido attraverso l'utilizzo di una metodologia computazionale ibrida. Appropriati modelli di cluster di tali rilassamenti vengono presi in considerazione per il calcolo degli spettri NEXAFS a livello finito in uno schema di approccio a orbitali molecolari. Il problema a cui ci si indirizza nella fattispecie riguarda la spettroscopia di molecole adsorbite su superfici. La prima parte del lavoro si focalizza sul calcolo di spettri NEXAFS K-edge di molecole di etilene e piridina adsorbite su superficie di silicio Si(100), rispettivamente ai livelli C1s e N1s/C1s per varie polarizzazioni del fascio di sincrotrone incidente, considerando differenti geometrie di adsorbimento in entrambi i casi. Nella seconda parte, viene fatta una scelta differente per cambiare la natura della superficie adsorbente, passando ad Ag(110) e Au(111) con vari addotti di ossigeno molecolare e di 1,4-paradiaminobenzene rispettivamente. Similmente al caso precedente, si effettuano simulazioni DFT di spettri NEXAFS ai livelli O1s e N1s per varie polarizzazioni del fascio di sincrotrone incidente. In tutti i casi si cerca di ottenere il miglior accordo con gli esperimenti considerati. I nostri studi mostrano una ragionevole convergenza degli spettri angolo-risolti calcolati con le loro controparti sperimentali e portano a concludere l'utilità di questo approccio computazionale nella definizione della geometria più probabile dell'adsorbato sulla superficie considerata.