

# Spettro Vibrazionale delle Molecole PTCDI e iPr-PTCDI, analisi HREELS

Federico Manzetti, Alberto Mazzarotto

Anno Accademico 2024/25

# Contents

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introduzione</b>                           | <b>3</b>  |
| <b>2</b> | <b>Descrizione dell'apparato sperimentale</b> | <b>4</b>  |
| <b>3</b> | <b>Preparazione dell'esperimento</b>          | <b>7</b>  |
| 3.1      | Preparazione delle camere a vuoto . . . . .   | 7         |
| 3.2      | Pulizia del campione . . . . .                | 7         |
| <b>4</b> | <b>Misure e analisi dati</b>                  | <b>9</b>  |
| 4.1      | Zero Loss Peak . . . . .                      | 9         |
| 4.2      | Componente inelastica . . . . .               | 10        |
| 4.3      | Picchi vibrazionali . . . . .                 | 12        |
| <b>5</b> | <b>Conclusioni</b>                            | <b>14</b> |
| <b>A</b> | <b>Grafici</b>                                | <b>15</b> |

# 1 Introduzione

L'obiettivo di questa esperienza di laboratorio è stato di misurare lo spettro vibrazionale delle molecole PTCDI e iPr-PTCDI, utilizzando la tecnica High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy (HREELS). Questa consiste nel far incidere un fascio quanto più possibile monocromatico di elettroni su un campione, nell'esperimento in questione un monocristallo di Ag(111) sul quale le molecole erano state depositate per Physical Vapor Deposition, e misurare la distribuzione in energia cinetica degli elettroni dopo lo scattering. Mentre la maggior parte degli elettroni interagisce in modo elastico con il campione, portando alla presenza di un picco in corrispondenza dell'energia del fascio incidente chiamato picco elastico o zero loss peak, altri perdono una frazione della loro energia durante lo scattering, ad esempio favorendo transizioni elettroniche o eccitando plasmoni. In particolare, nella regione vicina al picco elastico, le perdite di energia degli elettroni possono corrispondere all'eccitazione di modi vibrazionali delle molecole depositate sulla superficie del campione, permettendo di ricostruirne lo spettro vibrazionale individuando la posizione dei picchi secondari.

La relazione è strutturata in questo modo: nel capitolo 2 verrà descritto l'apparato sperimentale con cui sono state effettuate le misure, in seguito ci si concentrerà sulle operazioni preliminari che hanno permesso di ottenere le condizioni ideali per condurre l'esperimento. Seguirà un capitolo in cui saranno presentati i dati sperimentali e le metodologie attuate per analizzarli, per chiudere infine con un paragrafo riassuntivo circa i risultati ottenuti.

## 2 Descrizione dell'apparato sperimentale

L'apparato sperimentale utilizzato per questa esperienza è composto da due camere da ultra alto vuoto, collegate tra loro da un passaggio munito di valvola attraverso il quale è possibile spostare il campione mediante un manipolatore. Quest'ultimo permette di modificare la posizione sia lungo la direzione di collegamento delle due camere (che possiamo indicare con  $z$ ) che nel piano ad essa ortogonale, oltre che di ruotare il campione attorno all'asse. Tramite il manipolatore il campione era collegato elettricamente all'esterno, cosa che ha permesso di poter misurare la corrente di sputtering durante la procedura di pulizia e di scaldare il campione, che era infatti a contatto con due filamenti di tungsteno attraverso i quali veniva fatta passare della corrente, aumentandone la temperatura per effetto Joule.

La prima delle due camere è adibita alla preparazione del campione, dispone quindi di un cannone ionico, utilizzato per pulire il cristallo, e di un apparato per misurare la diffrazione di elettroni con bassa energia (LEED) e due evaporatori, contenenti i due diversi tipi di molecole che sono stati depositati sul campione tramite Physical Vapor Deposition (PVD).

Nella seconda camera sono state effettuate le misure di High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy (HREELS), con la strumentazione rappresentata in figura:

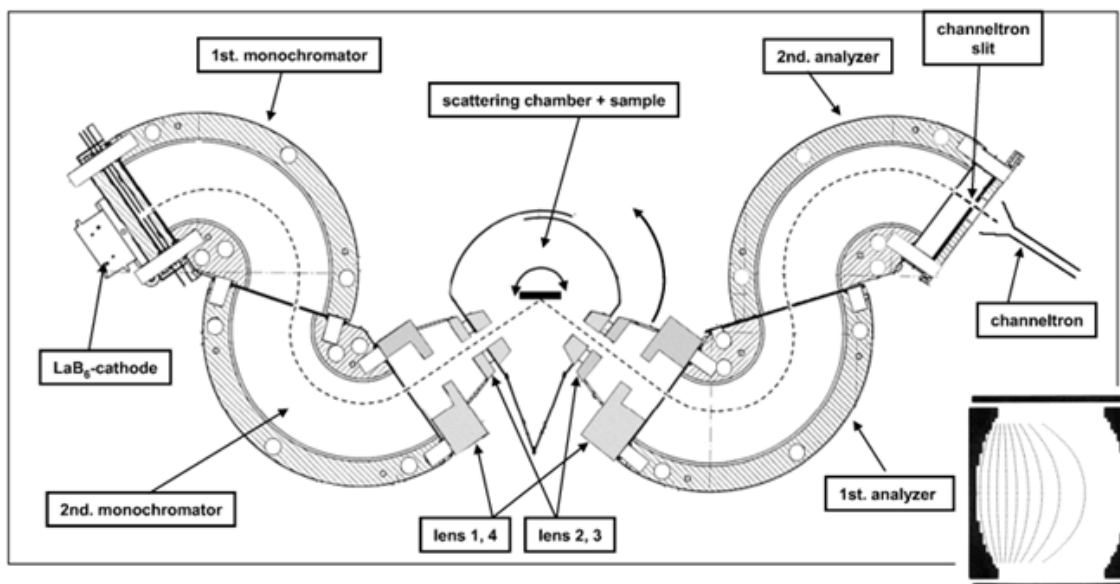


Figure 1: Schema degli elementi principali che costituiscono l'apparato per le misure HREELS.

Gli elettroni sono prodotti per effetto termoionico da una pastiglia di esaboruro di lantanio, e tramite delle lenti elettroniche vengono focalizzati sulla fenditura di ingresso del primo monocromatore cilindrico. Una volta entrati, gli elettroni risentono del campo elettrico  $E$  dovuto alla differenza di potenziale applicata tra le piastre del cilindro, e la loro traiettoria viene curvata. Affinché il loro moto sia circolare uniforme e quindi riescano a raggiungere la fenditura di uscita dall'altro lato del monocromatore, la forza centripeta deve essere uguale a quella esercitata dal campo elettrico, ovvero  $F_e = eE$ . Usando la formula del campo elettrico all'interno di un condensatore cilindrico

con raggio interno  $r_1$  e raggio esterno  $r_2$ :

$$E = \frac{\Delta V}{\log(\frac{r_2}{r_1})} \frac{1}{r}$$

si ricava un'espressione che lega la differenza di potenziale  $\Delta V$  tra le piastre del cilindro e l'energia cinetica  $E_k$  degli elettroni che riescono ad uscire dal monocromatore:

$$E_k = \frac{1}{2} \frac{\Delta V}{\log(\frac{r_2}{r_1})}$$

In quanto appena descritto si è assunto che gli elettroni entrino nel monocromatore tutti con lo stesso angolo e alla stessa distanza rispetto all'asse del cilindro, mentre nel caso reale ogni elettrone avrà, rispetto alla posizione di ingresso ideale, uno scostamento angolare e uno radiale, dovuto alle dimensioni finite della fenditura. Tuttavia, scegliendo opportunamente la lunghezza del cammino che gli elettroni percorrono all'interno del monocromatore (in particolare ponendo la fenditura di uscita ad un angolo di circa  $127^\circ$  rispetto a quella di ingresso) si può ottimizzare la trasmissione dello strumento, portandolo ad una configurazione in cui gli elettroni che entrano con angoli di ingresso diversi tra di loro, raggiungono, in prima approssimazione, la stessa posizione sulla fenditura di uscita. Con questa condizione, possiamo esprimere la posizione di arrivo  $y_2$  sulla fenditura di uscita (calcolata rispetto al centro della fenditura) come:

$$y_2 = -y_1 + R \frac{\delta E}{E} + \frac{4}{3} R \alpha^2$$

dove  $y_1$  è la posizione di ingresso rispetto al centro della prima fenditura,  $R$  il raggio della traiettoria ideale degli elettroni,  $\alpha$  la divergenza angolare del fascio entrante e  $\delta E$  è la differenza tra l'energia cinetica effettiva dell'elettrone e quella che gli permetterebbe di percorrere la traiettoria ideale. Da questa formula notiamo appunto che il termine che concerne l'angolo di ingresso è al secondo ordine e dunque trascurabile, e ci permette di ricavare la massima e la minima energia accettata per uno specifico valore della larghezza delle fenditure  $s$  (che assumiamo essere uguale per l'ingresso e l'uscita, dato che il loro ruolo nel determinare la risoluzione è lo stesso):

$$\frac{\delta E_+}{E} = \frac{s}{R} + \frac{4}{3} \alpha^2; \quad \frac{\delta E_-}{E} = -\frac{s}{R}$$

La risoluzione relativa dello strumento risulta quindi essere:

$$\frac{\Delta E}{E} = 2 \frac{s}{R} + \frac{4}{3} \alpha^2$$

Come si vede dalla figura 1, dopo il primo monocromatore ve ne è un secondo, che permette di ottimizzare la monocromatizzazione, prima che gli elettroni vengano indirizzati verso il campione. La seconda metà dell'apparato è speculare alla prima, con un sistema di lenti che focalizza gli elettroni che hanno interagito con il campione sulla fenditura di ingresso di un deflettore cilindrico, che, svolgendo un ruolo diverso dai precedenti due, prende il nome di analizzatore. Anche in questo caso la differenza di potenziale tra le piastre del cilindro determina l'energia cinetica degli elettroni selezionati, dunque facendo variare in modo controllato  $\Delta V$  si è in grado di ottenere lo

spettro di energia degli elettroni dopo lo scattering. Dopo essere passati attraverso un secondo analizzatore, gli elettroni arrivano ad un Channeltron, strumento che serve ad amplificare il segnale e renderlo effettivamente misurabile. Il funzionamento del Channeltron si basa sul fatto che ogni elettrone proveniente dal secondo analizzatore viene accelerato e urta contro un elettrodo, causando l'emissione di altri elettroni che saranno a loro volta accelerati innescando un effetto a cascata, fino a raggiungere una quantità tale da produrre un impulso di corrente misurabile. Questo segnale viene poi inviato ad un discriminatore, uno strumento che produce un impulso di forma e durata standardizzati ogni volta che l'input supera un certo valore di soglia (che viene posto poco al di sopra del livello medio del rumore, in modo da rilevare solo il segnale degli elettroni della misura), a cui segue un contatore, in modo che il sistema di acquisizione sia in grado di associare a ciascun valore di energia cinetica degli elettroni il numero di conteggi in un intervallo di tempo prefissato.

## 3 Preparazione dell'esperimento

### 3.1 Preparazione delle camere a vuoto

Le misure di High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy, così come per la maggior parte delle tecniche utilizzate per lo studio delle superfici, vanno effettuate in condizioni di ultra alto vuoto, ovvero il regime in cui la pressione nella camera sperimentale è inferiore a  $10^{-7}$  mbar. Il motivo principale è che le molecole dei gas presenti in camera tendono ad urtare con la superficie del campione e ad attaccarvi sopra, e la frequenza di questi urti è proporzionale alla pressione nella camera, di conseguenza si cerca di diminuirla il più possibile per evitare che il campione si contamini. In secondo luogo, la pressione deve essere tale da garantire che il cammino libero medio degli elettroni sia sufficientemente grande da permettergli di raggiungere il campione, interagire con esso, e percorrere il tratto necessario per rivelarli, come descritto nel capitolo precedente.

Per raggiungere le condizioni di ultra alto vuoto, l'apparato sperimentale dispone di un sistema di pompaggio differenziato per le due camere. Per una delle due si utilizza una pompa turbomolecolare, per l'altra invece una pompa ionica, entrambe coadiuvate da un sistema di prepompaggio, effettuato tramite pompe a secco e necessario per far operare le pompe principali nelle condizioni ottimali. Questo sistema di pompaggio è sufficiente per raggiungere pressioni dell'ordine di  $10^{-9}/10^{-10}$  mbar, ma solo dopo un lungo periodo di tempo, perché dopo aver pompato la maggior parte dei gas residui, il flusso di molecole che desorbono dalle pareti della camera diventa comparabile con quello di pompaggio, rallentando significativamente il processo. Dunque, per riuscire ad ottenere in tempi ragionevoli le condizioni ideali per cominciare ad operare sul campione, è stato effettuato il "bake out" della camera, ovvero si è scaldato l'intero apparato fino ad una temperatura superiore ai  $100^\circ\text{C}$  in modo da accelerare il processo di desorbimento di molecole dalle pareti. Dopo questa operazione, la pressione nelle due camere sperimentali era di circa  $9 \times 10^{-10}$  mbar.

### 3.2 Pulizia del campione

Prima di depositare le molecole di cui si vogliono osservare i modi vibrazionali, è opportuno che il campione sia il più pulito possibile, in modo che i risultati delle misure non presentino dei contributi dovuti ai contaminanti attaccati alla superficie. Il metodo utilizzato per pulire il campione è chiamato "sputtering" e consiste nel bersagliarlo con ioni di argon, accelerati fino a raggiungere energie di qualche keV e quindi in grado di scalzare meccanicamente gli atomi della superficie. Dopo questa operazione, che viene effettuata quando la camera sperimentale è in condizioni di ultra alto vuoto, per evitare una successiva contaminazione, la superficie del campione sarà molto disordinata dal punto di vista cristallino, dunque si effettua un riscaldamento (anche detto "annealing") per uniformarla. Nel nostro caso l'annealing è stato realizzato facendo passare circa 8 A di corrente attraverso due filamenti di tungsteno a contatto con il campione. Un effetto collaterale del riscaldamento è che le impurezze all'interno del cristallo tendono a diffondere verso la superficie se si aumenta la temperatura, dunque per avere un campione pulito sono necessari più cicli di sputtering e annealing, fino ad arrivare ad una superficie ordinata e con un numero sufficientemente basso di impurezze.

Per verificare che queste operazioni avessero portato i risultati attesi, sono state effettuate delle misure di diffrazione di elettroni con bassa energia (LEED), ottenendo delle immagini come quella riportata in figura:

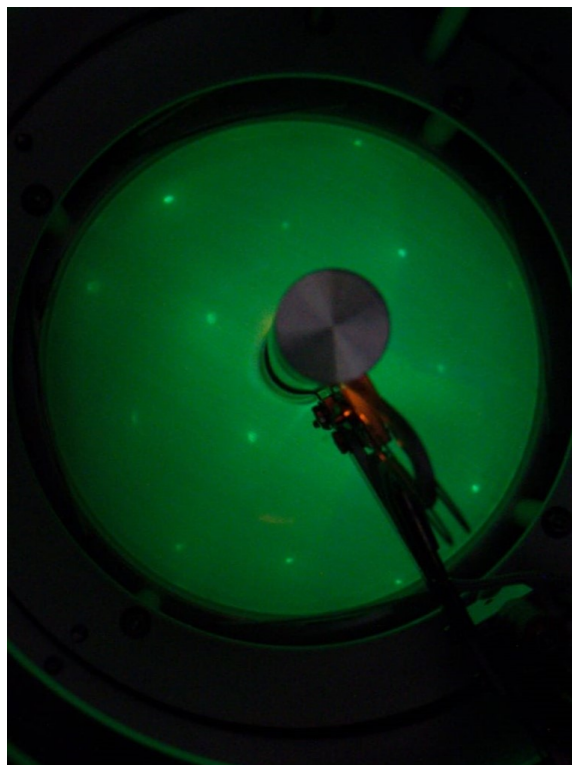


Figure 2: Immagine LEED ottenuta con elettroni di energia pari a 142.5 eV.

Per questo tipo di misura, si utilizzano elettroni con energie che vanno da qualche decina fino ad un centinaio di eV, poiché la lunghezza d'onda ad essi associata è confrontabile con le distanze interatomiche nei cristalli, permettendo di avere diffrazione. Inoltre, in corrispondenza di queste energie, il cammino libero medio degli elettroni nella materia è solo di alcuni Angstrom, rendendo questa tecnica molto sensibile alla superficie. Di conseguenza, le immagini LEED ottenute confermano che la superficie del campione, dopo i vari cicli di sputtering e annealing, era molto ordinata dal punto di vista cristallino, dato che presentano il pattern esagonale caratteristico delle terminazioni (111) dei cristalli cubici a facce centrate come l'argento.

Nella figura(2) si può notare un alone attorno agli spot, che potrebbe essere indice di una non perfetta pulizia del campione, dato che la presenza di contaminanti porterebbe alcuni degli elettroni a scatterare in modo inelastico, andando a contribuire al fondo della immagine di diffrazione, più che agli spot, a causa della mancata conservazione dell'energia.



## 4 Misure e analisi dati

La raccolta dati è stata effettuata nelle giornate del 12, 17, 19 e 20 dicembre 2024. Abbiamo raccolto gli spettri vibrazionali del substrato Ag(111) e delle molecole PTDCI e iPr-PTCDI facendo spettroscopia HREELS con elettroni ad energia di 5.5 eV. Molte delle misure sono state prese in modo automatizzato durante la notte. Sebbene questo abbia permesso di aumentare il numero degli spettri a disposizione abbiamo osservato un progressivo calo nei conteggi, dovuto probabilmente al cambiamento dei potenziali interni del monocromatore per via degli elettroni. Abbiamo perciò selezionato solo le misure con un numero significativo di conteggi. Per l'analisi degli spettri abbiamo fatto uso del software di analisi IGOR.

Il nostro obiettivo nell'analisi dati è stato separare lo spettro in tre componenti: zero loss peak (ZLP), background inelastico e picchi vibrazionali.

### 4.1 Zero Loss Peak

Per il fitting del picco elastico abbiamo seguito un metodo simile a quello proposto in [2], in cui si supponeva che lo ZLP avesse forma di riga lorentziana e che fosse simmetrico. Queste ipotesi valgono quando il campione studiato è molto sottile, cosa che non è stato possibile verificare nel nostro caso. Abbiamo perciò specchiato la metà del picco a “energy gain” del campione su quella ad “energy loss” ottenendo una possibile ricostruzione simmetrica del picco elastico. Non è stato possibile fare il fit del picco utilizzando una lorentziana come ci aspettavamo, poiché gli andamenti delle code non erano compatibili. Abbiamo fatto altri tentativi e abbiamo avuto successo solo con la somma di due Voigt. Ci siamo infatti accorti che non bastava un singolo picco per ricostruire entrambi i lati dell'elastico, abbiamo perciò provato varie combinazioni. Sommando due lorentziane i loro centri sono leggermente spostati dallo zero uno a destra ed uno a sinistra, cosa non compatibile con un fascio monocromatico di elettroni. Facendo il fit con due gaussiane entrambe sono centrate nello zero, ma non ricostruiscono bene le code, perciò abbiamo usato due Voigt. Un ulteriore dato che ci ha portato a questa scelta è il fatto che alcuni dei picchi elastici per la molecola iPr-PTCDI erano approssimati bene da una Voigt senza bisogno di ulteriori modifiche, come evidenziato in fig.(3) e nella tabella(1).

Non sappiamo a cosa sia dovuto il secondo picco, anche se abbiamo alcune ipotesi. Quello che ci sembra più probabile è che il campione fosse sporco e che quindi ci fossero due meccanismi di scattering elastico coesistenti: uno con il cristallo ordinato di argento ed uno con le molecole depositate su di esso che provocherebbero un allargamento del picco elastico. L'ipotesi che la non perfetta pulizia del campione potesse essere legata al secondo picco è compatibile con il fatto che nelle ultime misure il picco elastico è fittato bene da una singola Voigt: probabilmente dopo vari cicli di sputtering e annealing il campione era più pulito. Un'ipotesi alternativa è che questo effetto potrebbe anche essere dovuto alla strumentazione usata, in particolare all'ottica elettronica e a delle aberrazioni del fascio.

Una volta fittato il picco elastico lo abbiamo sottratto allo spettro per trovare la componente inelastica, chiamata “total inelastic” nei grafici riportati in appendice. Nonostante gli sforzi per ricostruire al meglio il picco elastico c'è ancora un residuo nelle varie analisi nei dintorni di 0 eV consistente in una serie di picchi molto stretti positivi o negativi. Questi non sono picchi vibrazionali ma sono residui della punta dello ZLP sottratto al fit. Questi picchi artificiali sono stati considerati nell'analisi dati per far convergere i fit ma non sono stati riportati nei risultati in quanto non rilevanti. La loro presenza comporta una distorsione dei primi picchi vibrazionali vicino ad energia

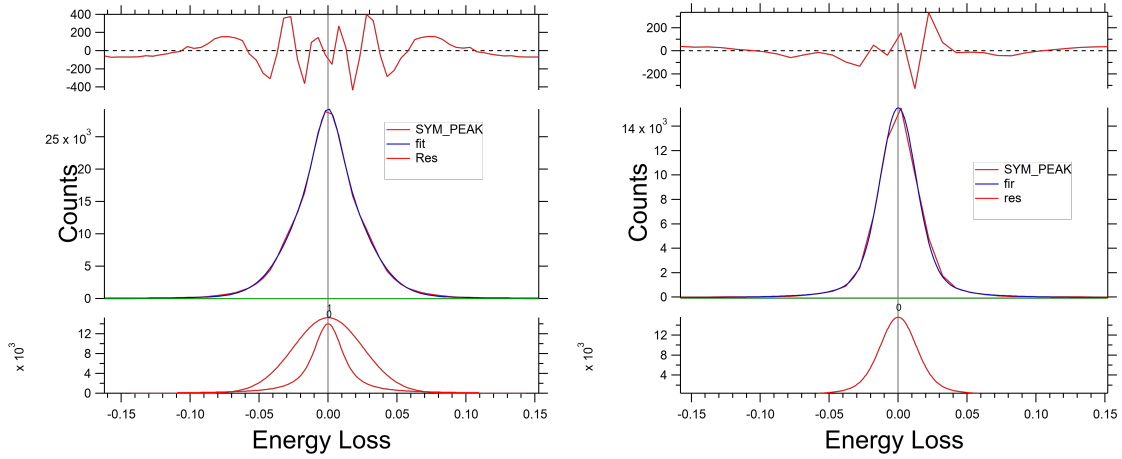


Figure 3: Ricostruzione dello ZLP usando delle Voigt. A sinistra la misura Ag111\_12.12.2024\_R39 è stata fittata usando due picchi, che si può vedere essere coincidenti in zero. A destra la misura IPRPTCDI\_19.12.2024\_R6 è compatibile con una singola Voigt. Si vede che sono presenti ancora dei residui vicino ad 0 eV. Sebbene rispetto all'ampiezza del picco essi siano molto piccoli sono dello stesso ordine di grandezza del segnale dei picchi vibrazionali e pertanto complicano l'analisi dati dello spettro vibrazionale ad energia più bassa.

nulla, ma picchi a energie più alte non dovrebbero esserne influenzati.

| Type     | ID             | ZLP                        |                              |                        |                            |                              |                        |
|----------|----------------|----------------------------|------------------------------|------------------------|----------------------------|------------------------------|------------------------|
|          |                | Location <sub>0</sub> [eV] | Height <sub>0</sub> [counts] | FWHM <sub>0</sub> [eV] | Location <sub>1</sub> [eV] | Height <sub>1</sub> [counts] | FWHM <sub>1</sub> [eV] |
| Ag111    | 12.12.2024_R39 | $-4.698 \times 10^{-5}$    | 14039                        | 0.025                  | $1.00611 \times 10^{-5}$   | 15292                        | 0.059                  |
| Ag111    | 12.12.2024_R40 | $2.971 \times 10^{-5}$     | 19863                        | 0.057                  | $-5.48985 \times 10^{-4}$  | 8559                         | 0.021                  |
| Ag111    | 17.12.2024_R3  | $9.243 \times 10^{-6}$     | 4243                         | 0.056                  | $2.55778 \times 10^{-4}$   | 6418                         | 0.031                  |
| PTCDI    | 17.12.2024_R1  | $-8.611 \times 10^{-4}$    | 3165                         | 0.028                  | $5.61427 \times 10^{-4}$   | 2847                         | 0.049                  |
| PTCDI    | 17.12.2024_R6  | $-1.007 \times 10^{-3}$    | 4568                         | 0.034                  | $4.26708 \times 10^{-3}$   | 1015                         | 0.047                  |
| IPRPTCDI | 19.12.2024_R1  | $1.816 \times 10^{-4}$     | 6401                         | 0.025                  | -                          | -                            | -                      |
| IPRPTCDI | 19.12.2024_R2  | $3.456 \times 10^{-4}$     | 2031                         | 0.035                  | $-1.64197 \times 10^{-4}$  | 3872                         | 0.020                  |
| IPRPTCDI | 19.12.2024_R4  | $-2.468 \times 10^{-6}$    | 18379                        | 0.031                  | $2.68676 \times 10^{-3}$   | 2109                         | 0.068                  |
| IPRPTCDI | 19.12.2024_R6  | $6.608 \times 10^{-5}$     | 15607                        | 0.032                  | -                          | -                            | -                      |

## 4.2 Componente inelastica

La componente inelastica è composta dai picchi vibrazionali e da un background che comprende vari processi fisici come scattering multiplo e interazione con i fononi. Come modelli per questo background si trovano in letteratura andamenti esponenziali  $Ae^{x/\lambda}$  oppure a potenza  $Ax^\lambda$ , in cui  $A$  e  $\lambda$  sono i parametri da trovare. Realizzando dei grafici in scala semilogaritmica gli spettri

sembravano essere maggiormente compatibili con un andamento esponenziale. Per modellare il cut-off del background nei dintorni dello ZLP abbiamo usato una funzione a crescita esponenziale saturata, analoga a quella di un condensatore. Questo perché volevamo modellare il ginocchio dello spettro inelastico in corrispondenza di 0 eV come si vede nei grafici in appendice. Abbiamo fatto delle prove ed empiricamente i dati erano ben approssimati dal modello seguente:

$$f(x) = y_0 + A \cdot \max \left( 0 ; 1 - e^{-\lambda(x-x_0)} \right) e^{-\Lambda x}, \quad (1)$$

dove  $x_0$  è il punto di inizio del background e  $\lambda$  è la rapidità della prima salita. Sebbene il modello riproduca bene le caratteristiche del fondo inelastico abbiamo notato che la convergenza del fit dipendeva molto dai valori iniziali dei parametri e dall'intervallo di valori usati nel fit. Per essere più consistenti con la convergenza del fit abbiamo adottato il seguente protocollo di fit:

1. **Valori iniziali.** Come valori iniziali per i parametri del bg abbiamo fissato  $x_0 = 0$  e  $\lambda = \infty$ , in modo da avere un picco verticale nello zero. Il parametro  $y_0$  è stato messo a zero, mentre l'ampiezza  $A$  e il parametro  $\Lambda$  sono stati inizializzati a valori sensati per la misura in questione.
2. **Fit della coda esponenziale.** Abbiamo usato tutti i dati da 0.3 eV in poi per fittare la coda esponenziale del background con i parametri  $x_0$  e  $\lambda$  fissati.
3. **Fit del ginocchio.** Abbiamo poi fissato i parametri  $y_0$  e  $\Lambda$ , facendo il fit di tutti i dati dai valori negativi fino a 0.1 eV e poi da 0.7 eV in poi.

La maggior parte degli spettri è stata presa fino a circa 1 eV e in questo caso la coda esponenziale presenta ancora molti conteggi non ha bisogno dell'offset  $y_0$  che modella i conteggi di buio degli elettroni. Pertanto abbiamo scelto di tenere  $y_0 = 0$  per queste misure. Ci sono anche state delle misure in cui non avevamo abbastanza risoluzione per vedere il ginocchio del background, per cui abbiamo scelto di tenere una crescita istantanea ponendo  $\lambda = \infty$  e  $x_0 = 0$ .

| Type     | ID             | Inelastic BG |                |            |                               |                               |
|----------|----------------|--------------|----------------|------------|-------------------------------|-------------------------------|
|          |                | $x_0$ [eV]   | $y_0$ [counts] | A [counts] | $\lambda$ [eV <sup>-1</sup> ] | $\Lambda$ [eV <sup>-1</sup> ] |
| Ag111    | 12_12_2024_R39 | 0.030        | 0              | 4107       | 219.7                         | 4.803                         |
| Ag111    | 12_12_2024_R40 | 0.035        | 0              | 5194       | 309.0                         | 5.466                         |
| Ag111    | 17_12_2024_R3  | 0.023        | 0              | 1209       | 318.2                         | 3.863                         |
| PTCDI    | 17_12_2024_R1  | -0.014       | 0              | 464        | 19.91                         | 2.550                         |
| PTCDI    | 17_12_2024_R6  | -0.022       | 1.502          | 305        | 20.72                         | 3.070                         |
| IPRPTCDI | 19_12_2024_R1  | 0            | 2.349          | 476        | $\infty$                      | 4.247                         |
| IPRPTCDI | 19_12_2024_R2  | 0            | 9.064          | 377        | $\infty$                      | 4.824                         |
| IPRPTCDI | 19_12_2024_R4  | 0            | -10.09         | 1039       | $\infty$                      | 2.817                         |
| IPRPTCDI | 19_12_2024_R6  | 0            | 1.808          | 899        | $\infty$                      | 3.380                         |

Table 1: Inelastic background fitting results

### 4.3 Picchi vibrazionali

Dopo aver rimosso il picco elastico ed il background inelastico abbiamo ottenuto i picchi vibrazionali che ci interessavano. Per fittare i picchi abbiamo utilizzato delle gaussiane poiché ci aspettiamo che la principale limitazione nella risoluzione sia la sensibilità dello strumento. Dopo la sottrazione del fondo il segnale restante è molto debole e capire se un picco sia rumore o una vera componente spettrale non è semplice. Abbiamo perciò deciso di essere conservativi con il numero di picchi usati nel fit preferendo prenderne il meno possibile ed è per questo che il numero di picchi varia da misura a misura. Sono stati fittati comunque i residui del ZLP che compaiono intorno a 0 eV per facilitare la convergenza dei picchi vibrazionali ad energia minore, ed è per questo che sono presenti nei grafici dei picchi gaussiani ad intensità negativa. Tutti i picchi prima del ginocchio sono stati pertanto scartati in fase di analisi, sebbene sembrerebbero esserci delle risonanze anche in corrispondenza di valori negativi dell'energia persa, simmetriche a quelle del semiasse positivo. L'analisi di tutte le misure e dei picchi vibrazionali stimati è riportata in tabella(2). Nella tabella abbiamo aggiunto una colonna chiamata Relative Intensity (RI) dove è stata divisa l'area del picco per l'area di un picco di riferimento della stessa misura (sample) e moltiplicandola per cento. Come picco di riferimento abbiamo scelto quello a 0.4 eV poiché presente in tutte le misure e con poche variazioni. Bisogna prestare attenzione durante la lettura della tabella poiché misure diverse hanno un numero di picchi diverso e perciò l'intensità assoluta e relativa dei singoli picchi può cambiare di molto a seconda del numero di picchi che vengono usati nel fit.

| type     | energy [eV] | energy_sigma [eV] | wave n. [ $cm^{-1}$ ] | area   | RI   | FWHM [eV] | sample_id              | peak_id |
|----------|-------------|-------------------|-----------------------|--------|------|-----------|------------------------|---------|
| PTCDI    | 0.01114     | 0.024             | 89.82                 | 5.842  | 60   | 0.0188    | PTCDI_17_12_2024_R1    | Peak 2  |
| IPRPTCDI | 0.04242     | 0.0013            | 342.2                 | 19.31  | 43   | 0.0203    | IPRPTCDI_19_12_2024_R4 | Peak 0  |
| Ag111    | 0.0479      | 0.00094           | 386.4                 | 16.58  | 496  | 0.0195    | Ag111_17_12_2024_R3    | Peak 1  |
| PTCDI    | 0.05739     | 0.0012            | 462.9                 | 4.332  | 44   | 0.0242    | PTCDI_17_12_2024_R1    | Peak 4  |
| Ag111    | 0.06169     | 0.0033            | 497.6                 | 54.93  | 227  | 0.0342    | Ag111_12_12_2024_R39   | Peak 1  |
| Ag111    | 0.067       | 0.02              | 540.4                 | 48.18  | 471  | 0.038     | Ag111_12_12_2024_R40   | Peak 0  |
| Ag111    | 0.0687      | 0.002             | 554.1                 | 27.09  | 811  | 0.0322    | Ag111_17_12_2024_R3    | Peak 2  |
| Ag111    | 0.09867     | 0.005             | 795.8                 | 144.4  | 597  | 0.0576    | Ag111_12_12_2024_R39   | Peak 2  |
| Ag111    | 0.105       | 0.02              | 846.7                 | 97.75  | 956  | 0.0514    | Ag111_12_12_2024_R40   | Peak 1  |
| PTCDI    | 0.105       | 0.00093           | 847.0                 | 15.81  | 163  | 0.0483    | PTCDI_17_12_2024_R1    | Peak 5  |
| Ag111    | 0.1052      | 0.0047            | 848.8                 | 23.28  | 697  | 0.0375    | Ag111_17_12_2024_R3    | Peak 3  |
| PTCDI    | 0.1062      | 0.0052            | 856.6                 | 15.4   | 365  | 0.0508    | PTCDI_17_12_2024_R6    | Peak 2  |
| IPRPTCDI | 0.1201      | 0.042             | 968.8                 | 36.87  | 122  | 0.0627    | IPRPTCDI_19_12_2024_R6 | Peak 1  |
| IPRPTCDI | 0.1231      | 0.011             | 992.5                 | 6.739  | 46   | 0.0448    | IPRPTCDI_19_12_2024_R2 | Peak 1  |
| IPRPTCDI | 0.13        | 0.031             | 1048.0                | 87.98  | 198  | 0.0915    | IPRPTCDI_19_12_2024_R4 | Peak 1  |
| Ag111    | 0.1388      | 0.027             | 1120.0                | 1.648  | 49   | 0.00914   | Ag111_17_12_2024_R3    | Peak 4  |
| PTCDI    | 0.1524      | 0.0019            | 1229.0                | 3.914  | 40   | 0.0231    | PTCDI_17_12_2024_R1    | Peak 6  |
| Ag111    | 0.1569      | 0.0054            | 1266.0                | 41.16  | 1233 | 0.0964    | Ag111_17_12_2024_R3    | Peak 5  |
| Ag111    | 0.1633      | 0.013             | 1317.0                | 151.4  | 627  | 0.0903    | Ag111_12_12_2024_R39   | Peak 3  |
| Ag111    | 0.1688      | 0.024             | 1361.0                | 111.0  | 1086 | 0.0798    | Ag111_12_12_2024_R40   | Peak 2  |
| PTCDI    | 0.1723      | 0.028             | 1390.0                | 10.09  | 239  | 0.0519    | PTCDI_17_12_2024_R6    | Peak 3  |
| IPRPTCDI | 0.174       | 0.037             | 1404.0                | 51.68  | 171  | 0.0565    | IPRPTCDI_19_12_2024_R6 | Peak 2  |
| PTCDI    | 0.1802      | 0.002             | 1453.0                | 4.496  | 46   | 0.0236    | PTCDI_17_12_2024_R1    | Peak 7  |
| IPRPTCDI | 0.1853      | 0.0051            | 1494.0                | 28.36  | 195  | 0.0674    | IPRPTCDI_19_12_2024_R2 | Peak 2  |
| IPRPTCDI | 0.1884      | 0.0087            | 1520.0                | 84.27  | 189  | 0.0627    | IPRPTCDI_19_12_2024_R4 | Peak 2  |
| PTCDI    | 0.2052      | 0.0075            | 1655.0                | 8.527  | 88   | 0.0437    | PTCDI_17_12_2024_R1    | Peak 8  |
| PTCDI    | 0.2167      | 0.037             | 1747.0                | 6.67   | 158  | 0.0472    | PTCDI_17_12_2024_R6    | Peak 4  |
| IPRPTCDI | 0.2304      | 0.013             | 1859.0                | 2.725  | 16   | 0.0336    | IPRPTCDI_19_12_2024_R1 | Peak 2  |
| Ag111    | 0.277       | 0.052             | 2234.0                | 1.189  | 11   | 0.0194    | Ag111_12_12_2024_R40   | Peak 3  |
| IPRPTCDI | 0.3252      | 0.066             | 2623.0                | 41.36  | 93   | 0.218     | IPRPTCDI_19_12_2024_R4 | Peak 3  |
| PTCDI    | 0.3606      | 0.1               | 2908.0                | 8.608  | 204  | 0.247     | PTCDI_17_12_2024_R6    | Peak 6  |
| IPRPTCDI | 0.3737      | 0.049             | 3014.0                | 20.02  | 118  | 0.177     | IPRPTCDI_19_12_2024_R1 | Peak 3  |
| IPRPTCDI | 0.3767      | 0.039             | 3038.0                | 57.26  | 190  | 0.171     | IPRPTCDI_19_12_2024_R6 | Peak 4  |
| IPRPTCDI | 0.3791      | 0.052             | 3058.0                | 35.57  | 245  | 0.268     | IPRPTCDI_19_12_2024_R2 | Peak 3  |
| Ag111    | 0.3915      | 0.017             | 3158.0                | 10.22  | 100  | 0.0398    | Ag111_12_12_2024_R40   | Peak 4  |
| Ag111    | 0.3916      | 0.004             | 3159.0                | 3.338  | 100  | 0.042     | Ag111_17_12_2024_R3    | Peak 6  |
| IPRPTCDI | 0.3925      | 0.0024            | 3166.0                | 44.38  | 100  | 0.0496    | IPRPTCDI_19_12_2024_R4 | Peak 4  |
| IPRPTCDI | 0.3931      | 0.0041            | 3170.0                | 30.06  | 100  | 0.0427    | IPRPTCDI_19_12_2024_R6 | Peak 5  |
| IPRPTCDI | 0.3933      | 0.0024            | 3172.0                | 14.5   | 100  | 0.0415    | IPRPTCDI_19_12_2024_R2 | Peak 4  |
| IPRPTCDI | 0.3946      | 0.0036            | 3183.0                | 16.89  | 100  | 0.0439    | IPRPTCDI_19_12_2024_R1 | Peak 4  |
| Ag111    | 0.3951      | 0.0071            | 3187.0                | 24.15  | 100  | 0.0608    | Ag111_12_12_2024_R39   | Peak 5  |
| PTCDI    | 0.399       | 0.0013            | 3219.0                | 9.671  | 100  | 0.0541    | PTCDI_17_12_2024_R1    | Peak 9  |
| PTCDI    | 0.4002      | 0.0075            | 3228.0                | 4.21   | 100  | 0.047     | PTCDI_17_12_2024_R6    | Peak 5  |
| Ag111    | 0.4721      | 0.023             | 3807.0                | 3.492  | 104  | 0.108     | Ag111_17_12_2024_R3    | Peak 7  |
| IPRPTCDI | 0.5534      | 0.061             | 4464.0                | 15.77  | 52   | 0.111     | IPRPTCDI_19_12_2024_R6 | Peak 6  |
| IPRPTCDI | 0.5657      | 0.024             | 4563.0                | 4.196  | 9    | 0.0517    | IPRPTCDI_19_12_2024_R4 | Peak 5  |
| IPRPTCDI | 0.5664      | 0.042             | 4569.0                | 13.29  | 78   | 0.135     | IPRPTCDI_19_12_2024_R1 | Peak 5  |
| PTCDI    | 0.5748      | 0.047             | 4636.0                | 1.331  | 31   | 0.0724    | PTCDI_17_12_2024_R6    | Peak 7  |
| IPRPTCDI | 0.5763      | 0.036             | 4648.0                | 8.183  | 56   | 0.121     | IPRPTCDI_19_12_2024_R2 | Peak 5  |
| PTCDI    | 0.5783      | 0.011             | 4665.0                | 2.939  | 30   | 0.0997    | PTCDI_17_12_2024_R1    | Peak 10 |
| IPRPTCDI | 0.7442      | 0.056             | 6003.0                | 5.853  | 40   | 0.137     | IPRPTCDI_19_12_2024_R2 | Peak 6  |
| IPRPTCDI | 0.7662      | 0.032             | 6180.0                | 3.729  | 22   | 0.0753    | IPRPTCDI_19_12_2024_R1 | Peak 6  |
| IPRPTCDI | 0.7713      | 0.043             | 6221.0                | 4.929  | 16   | 0.0684    | IPRPTCDI_19_12_2024_R6 | Peak 7  |
| IPRPTCDI | 0.7746      | 0.028             | 6247.0                | 6.538  | 14   | 0.0776    | IPRPTCDI_19_12_2024_R4 | Peak 6  |
| PTCDI    | 0.8498      | 0.027             | 6854.0                | 6.838  | 70   | 0.298     | PTCDI_17_12_2024_R1    | Peak 11 |
| PTCDI    | 0.8588      | 0.092             | 6927.0                | 7.725  | 183  | 0.324     | PTCDI_17_12_2024_R6    | Peak 8  |
| IPRPTCDI | 0.9173      | 0.11              | 7398.0                | 0.8717 | 5    | 0.0663    | IPRPTCDI_19_12_2024_R1 | Peak 7  |
| IPRPTCDI | 0.9388      | 0.2               | 7572.0                | 43.83  | 145  | 0.528     | IPRPTCDI_19_12_2024_R6 | Peak 8  |

Table 2: Vibrational Peaks ordered by increasing Energy Loss.

## 5 Conclusioni

Lo scopo dell'esperienza era di misurare i modi vibrazionali delle molecole PTCDI e iPr-PTCDI, tramite la High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy. Le particolari condizioni in cui questo tipo di misure vanno effettuate hanno permesso di imparare i metodi di base per trattare sistemi in ultra alto vuoto. L'analisi degli spettri ottenuti ha portato ad osservare che già prima della deposizione di PTCDI e iPr-PTCDI sono presenti dei picchi di perdita di energia vicino all'elastico. In tutti e tre gli spettri misurati prima della deposizione si vede infatti una coppia di picchi nella regione tra 0.05 e 0.1 eV (la cui distanza relativa rimane consistente nei diversi spettri), oltre ad un picco vicino a 0.15 eV e un altro poco prima di 0.4 eV. Una ipotesi potrebbe essere che questi picchi siano dovuti a delle contaminazioni del campione, che non sarebbe stato quindi perfettamente pulito, in linea con quanto osservato nell'immagine LEED e nella descrizione della anomala forma di riga del picco elastico. Per quanto riguarda gli spettri ottenuti dopo la deposizione delle molecole, si osserva la comparsa di un picco nelle vicinanze di 0.2 eV, che, con un confronto con [1], si potrebbe associare ad un modo di stretching del legame CC di entrambe le molecole (le cui energie caratteristiche sono appunto vicine a 0.2 eV, ovvero circa  $1600\text{ cm}^{-1}$ ). Sia nel caso del PTCDI che dell'iPr-PTCDI compare un picco anche nei pressi di 0.6 eV, mentre solo negli spettri relativi all'iPr-PTCDI si osserva un ulteriore picco vicino a 0.8 eV, ma entrambi questi picchi ricadono al di fuori del range di energie prese in considerazione da [1], dunque pur potendo supporre che siano anch'essi legati a dei modi vibrazionali delle molecole in questione, non siamo in grado di fare ulteriori ipotesi al riguardo.

Una proposta di analisi futura è quella di studiare l'intensità relativa dei picchi a seconda della molecola in analisi. Questo perché PTCDI e iPr-PTCDI sembrano avere quasi lo stesso spettro vibrazionale (almeno a questo livello di analisi), ma potrebbero essere distinguibili per l'intensità dei vari picchi vibrazionali. Non siamo stati in grado di approfondire su questa linea poiché, data la bassa risoluzione strumentale, non siamo riusciti a mantenere consistente il numero di picchi nei vari fit e pertanto le intensità relative che abbiamo ottenuto non è detto che siano direttamente confrontabili.

## References

- [1] V Chiş, G Mile, R Ştiufiuc, N Leopold, and M Oltean. Vibrational and electronic structure of ptedi and melamine-ptedi complexes. *Journal of Molecular Structure*, 924:47–53, 2009.
- [2] Julia I. Deitz, Shankar Karki, Sylvain X. Marsillac, Tyler J. Grassman, and David W. McComb. Bandgap profiling in cigs solar cells via valence electron energy-loss spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 123(11):115703, 03 2018.

## A Grafici

I dati sperimentali verranno presentati, oltre che con una tabella riassuntiva, con delle immagini. Il lato sinistro dell'immagine presenta, nella parte centrale, il risultato della sottrazione dello zero loss peak e del background dallo spettro, con il relativo fit in blu, le cui componenti sono riportate in basso, mentre il residuo è in alto. Nel lato destro invece è presente lo spettro originale, sia in scala lineare che semilogaritmica, dove sono distinti i contributi dello zero loss peak, del background e della componente inelastica.

