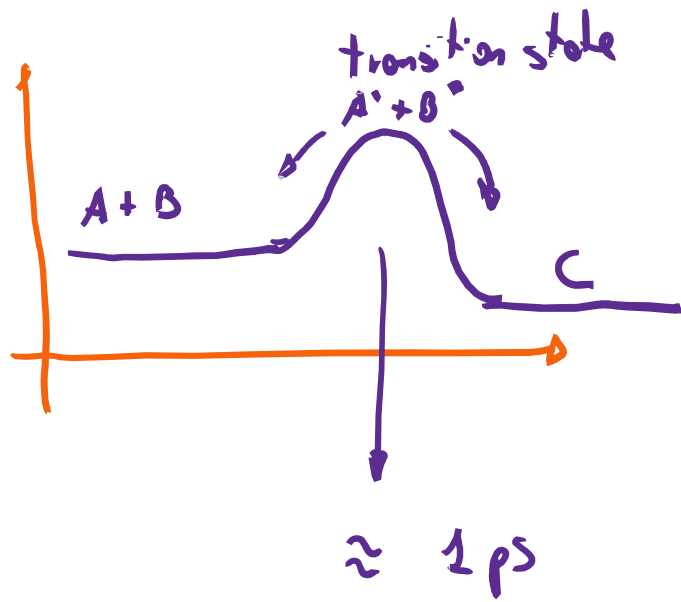


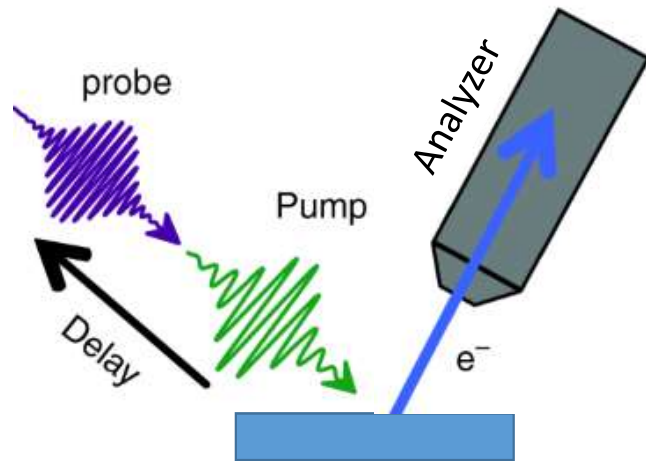
# Misure di dinamiche elettroniche

Introduzione a spettroscopie Pump & Probe



Fotoemissione e NEXAFS ci danno informazioni sulla struttura elettronica del sistema quando è in uno stato rilassato.

Posso avere informazioni sulla struttura di un sistema nello stato eccitato o di uno stato metastabile (es. il transition state di una reazione?)

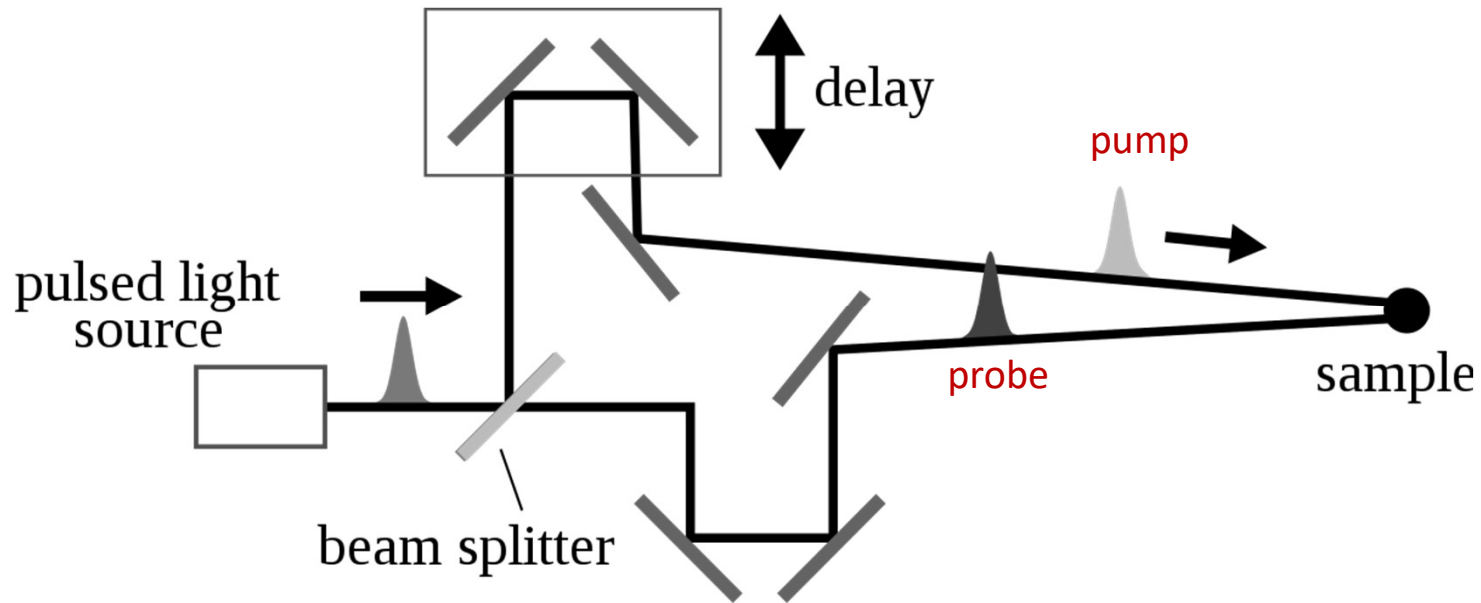


Mi servono due sorgenti di fotoni (pump e probe)

Mando due impulsi ad una certa distanza temporale uno dall'altro (delay)

Misuro al variare del delay come evolve l'eccitazione generata dal pump

## Pump-probe laser-laser: setup sperimentale

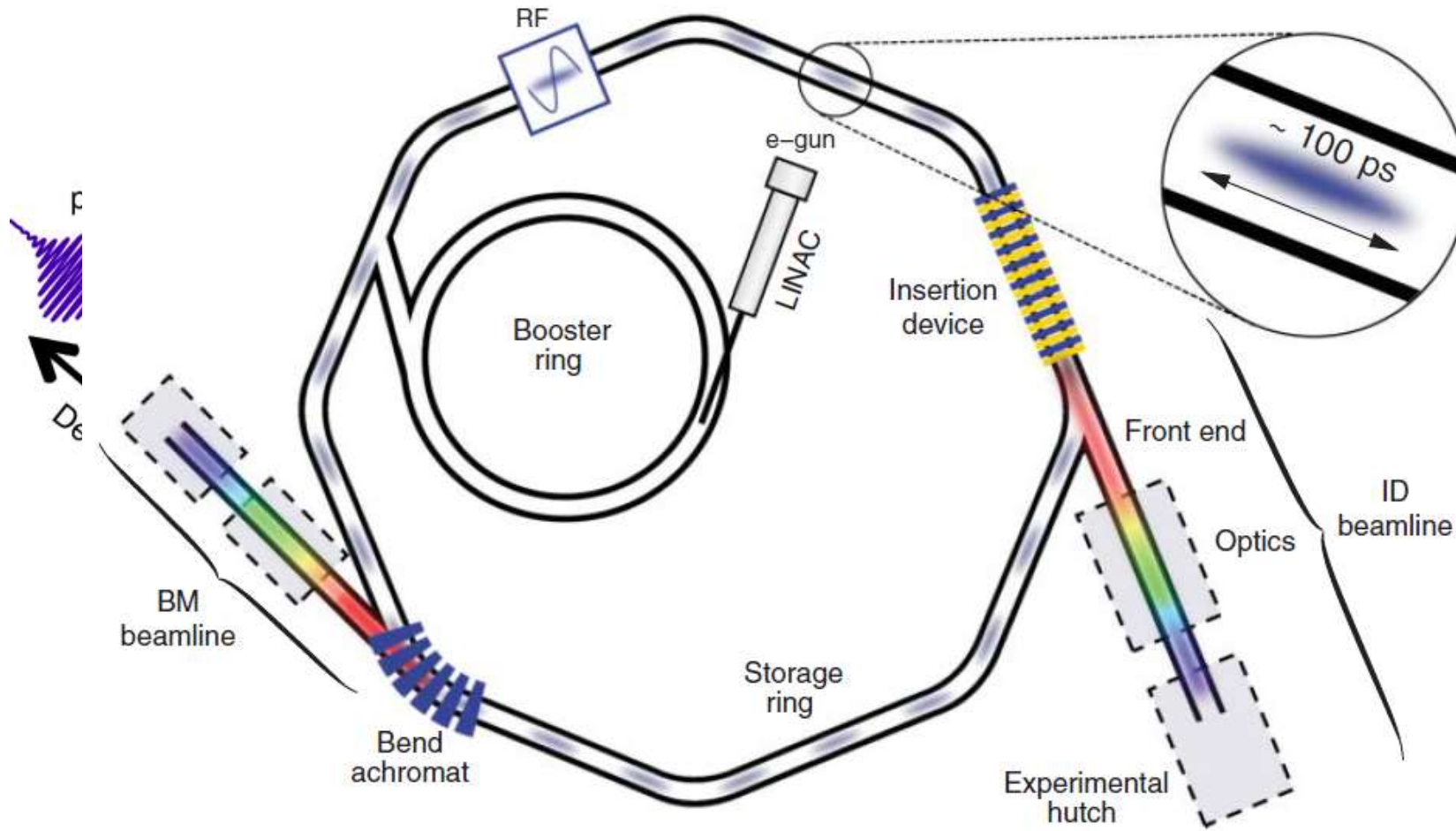


Un fascio di laser pulsato viene splittato in due (pump e probe). Il cammino ottico di uno dei due fasci è regolabile, in modo da poter introdurre un ritardo controllato tra gli impulsi pump e probe che arrivano sul campione.

Per laser commerciali, la larghezza temporale degli impulsi forniti dal laser può essere minore di 100 fs; la distanza tra due impulsi successivi può scendere fino a 1ns.

Lungo uno dei due percorsi (tipicamente il probe) può essere installato un dispositivo HHG (High Harmonic Generation) che permette di ottenere fotoni di energie multiple del fotone di partenza.

Il fotone di pump può essere anche fornito da un sincrotrone...

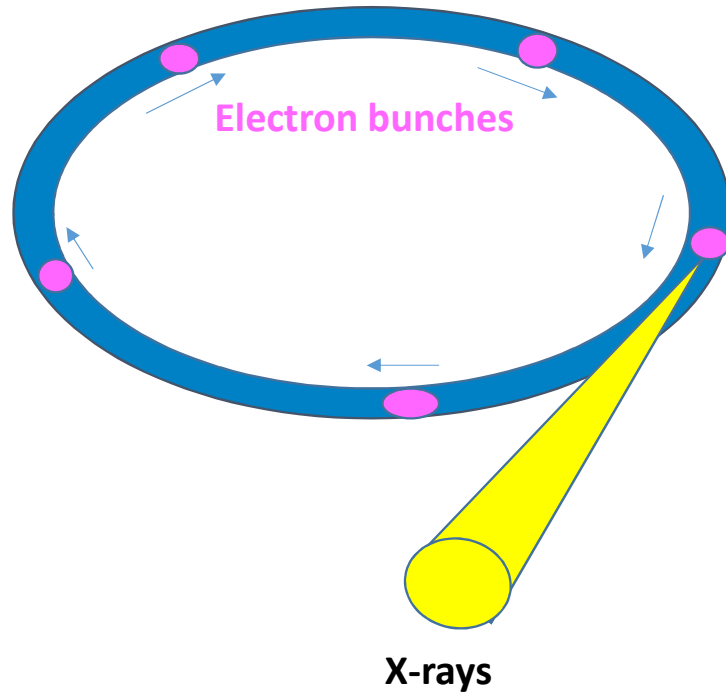


ale uno dall'altro (delay)

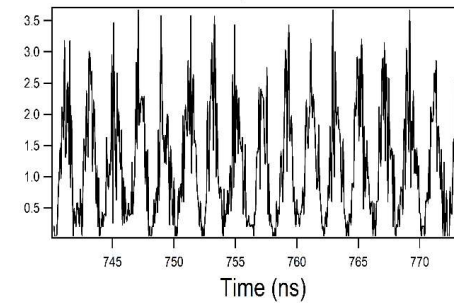
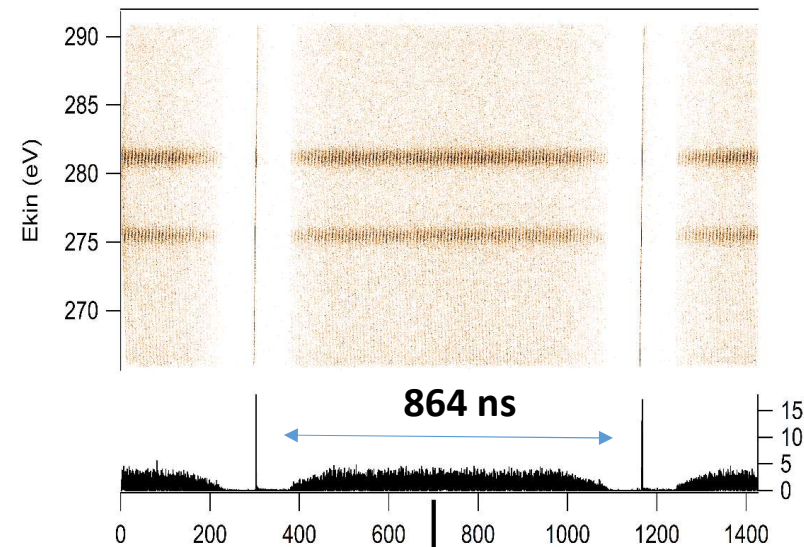
one generata dal pump

# Synchrotron X-ray pulses

La luce di sincrotrone è costituita da pacchetti di fotoni, che hanno una frequenza di rivoluzione di circa 1 MHz

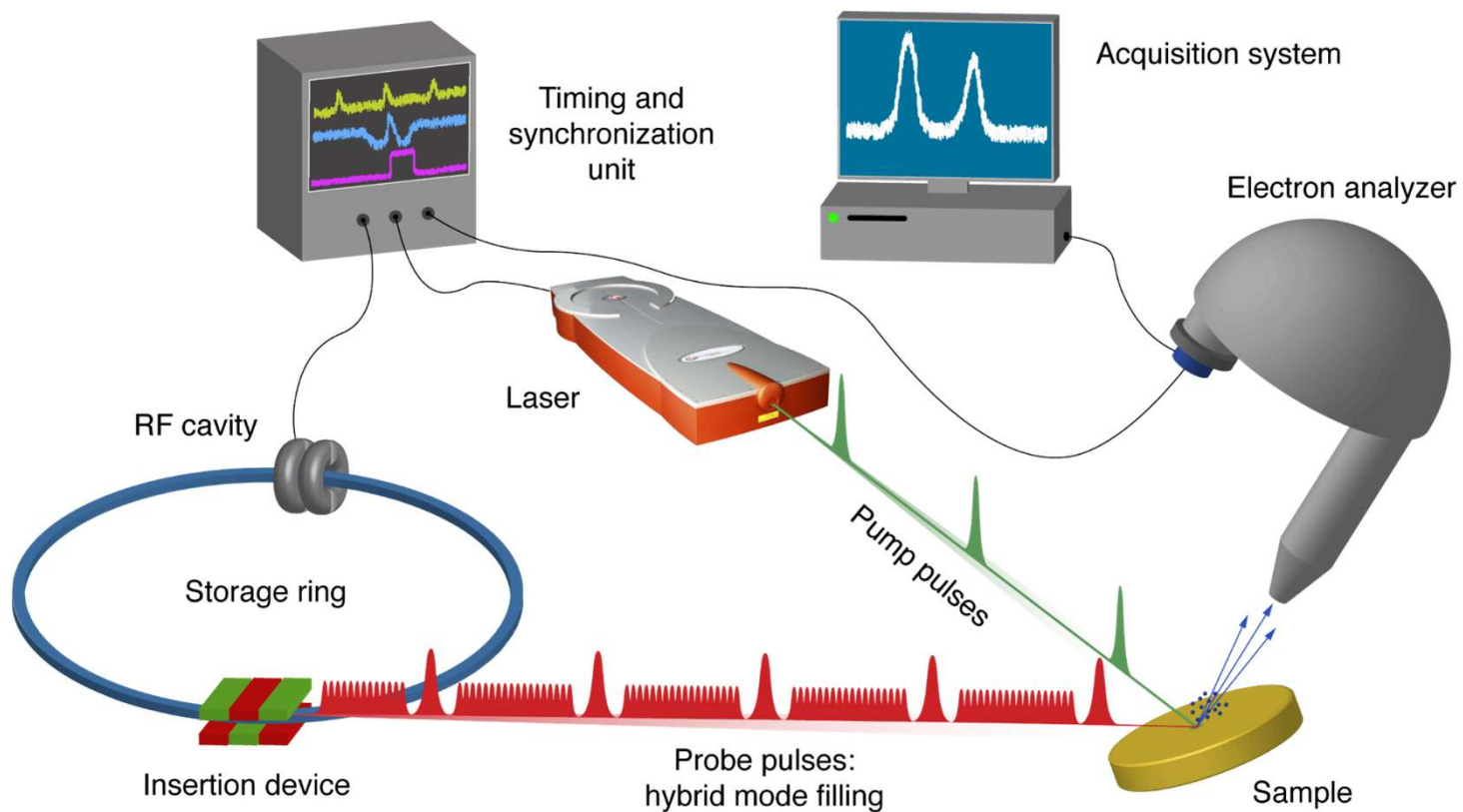


**100 ps X-ray pulses**



Electron filling pattern

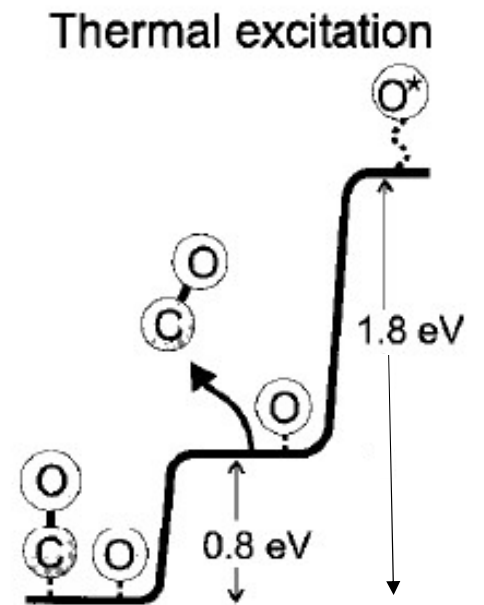
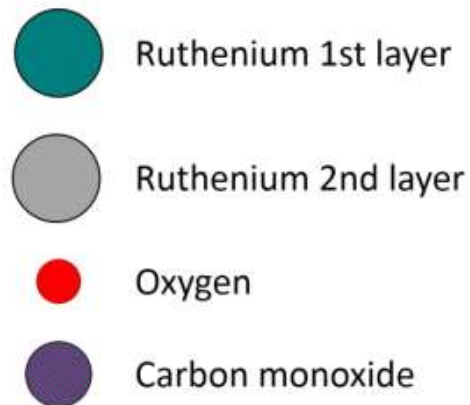
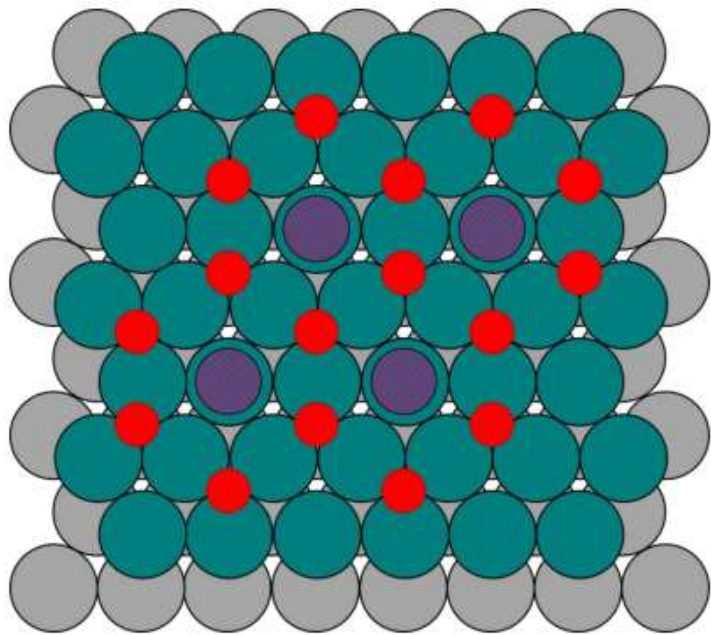
# Experimental Set-Up for Optical Pump-X-ray Probe



# Ossidazione di CO su Ru

- $O_2$  dissocia spontaneamente
- CO si lega
- Se scaldo...CO se ne va prima che l'ossidazione avvenga

Ru(100)



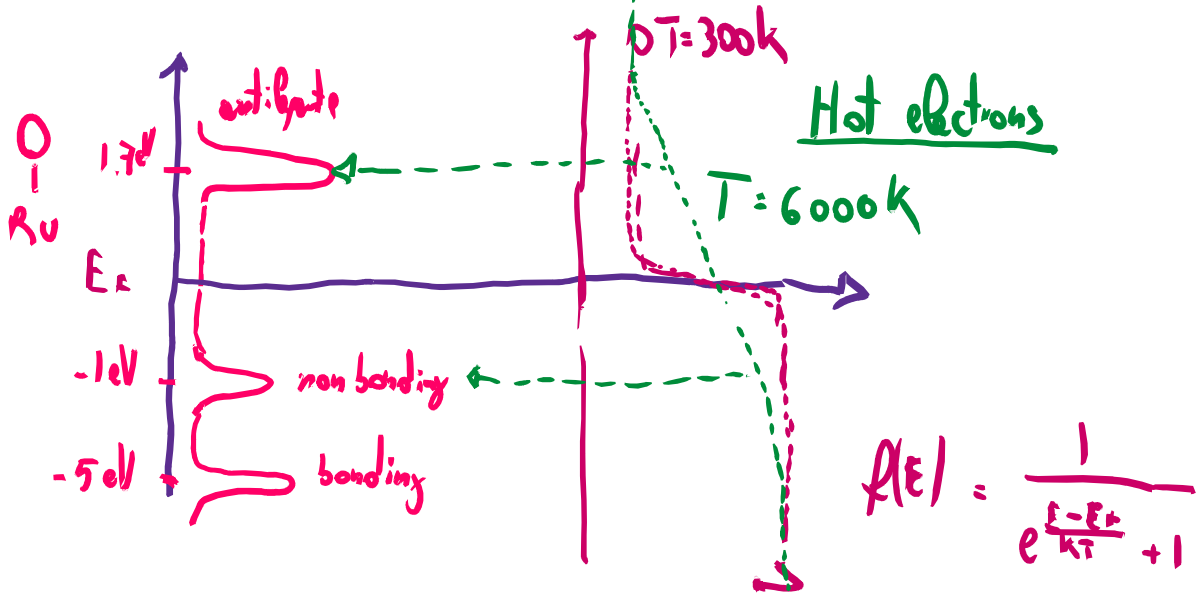
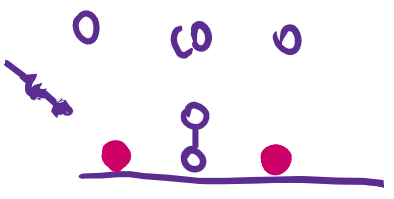


Fotocatolisi:

$\Delta t$  impulso  $\approx 130$  fs

$\lambda$  800 nm

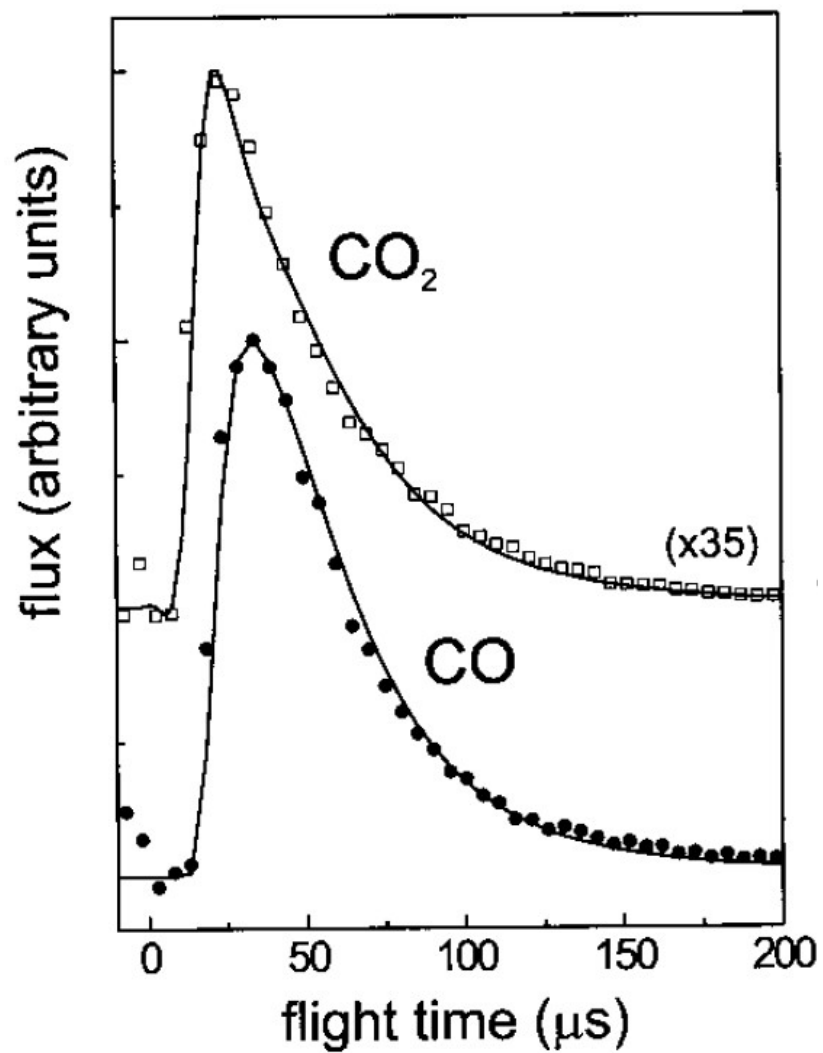
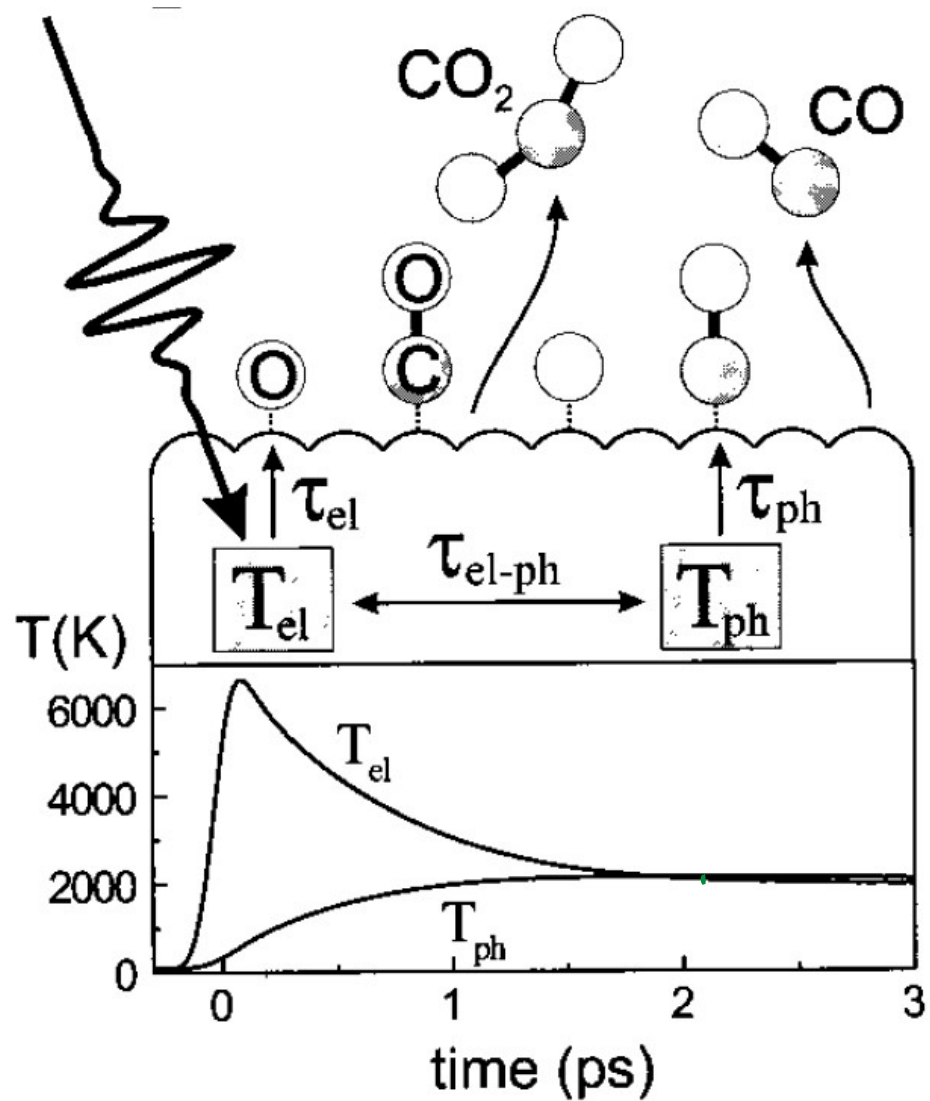
CO  
CO<sub>2</sub>



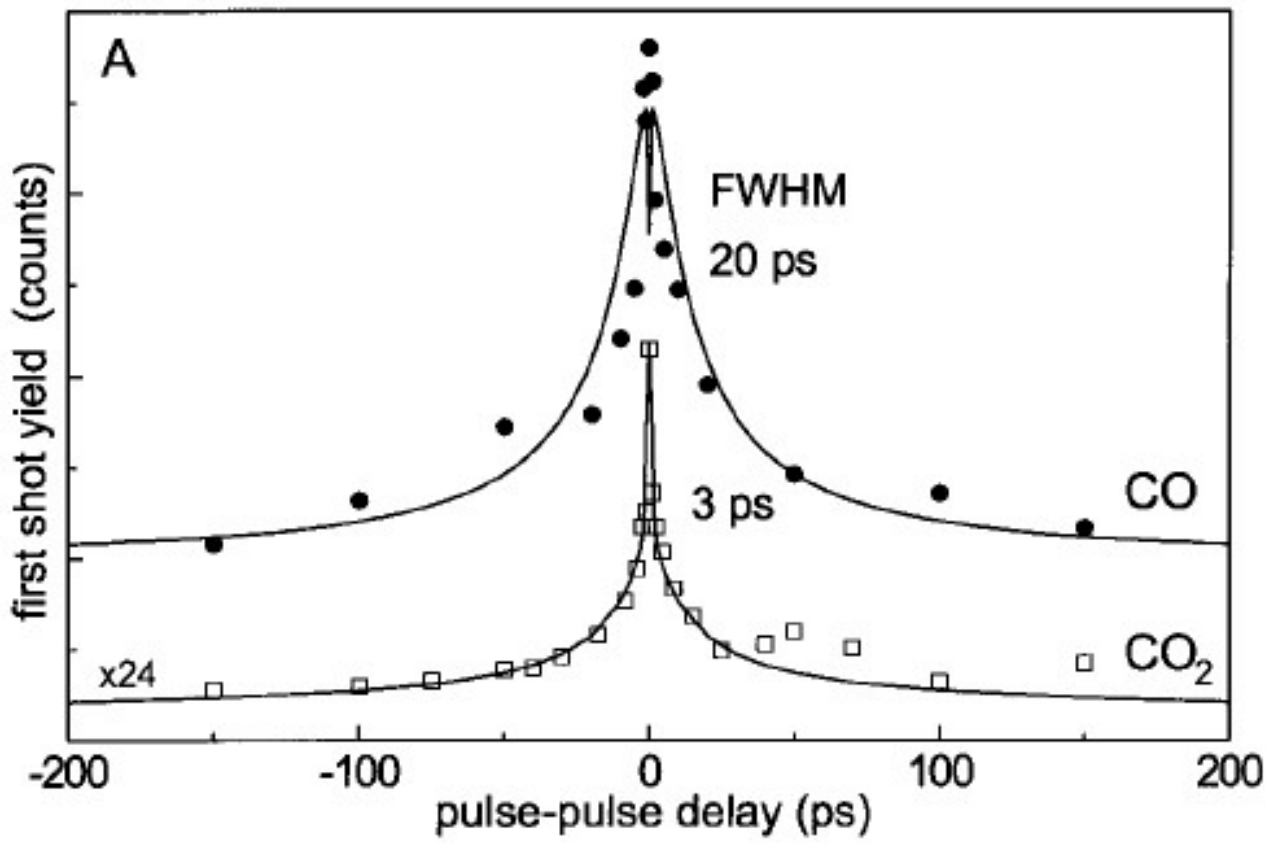
$\Rightarrow$  indebolimento del legame O-Ru

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1}$$

Lo stato antilegante viene parzialmente riempito con un impulso di fotoni e la relativa  $T_e=6000K$ . Lo stesso impulso provoca un parziale svuotamento del primo orbitale occupato, che però ha carattere non legante. Complessivamente, l'impulso di fotoni indebolisce il legame O-Ru e mette l'ossigeno in uno stato attivo per l'ossidazione di CO che gli sta accanto



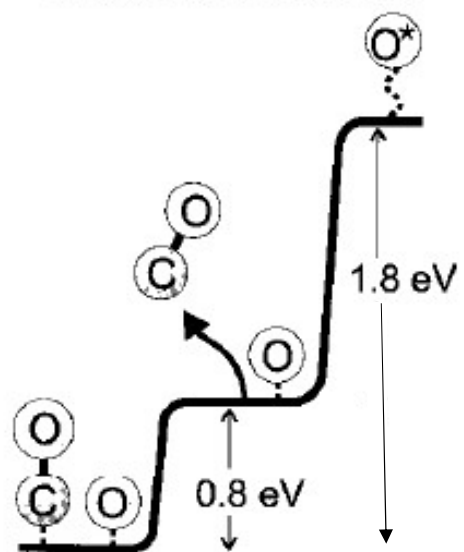
Per verificare se il desorbimento di CO e CO<sub>2</sub> è regolato da elettroni o da fononi, mando due impulsi di fotoni al variare dell'intervallo (delay) tra i due. Se ho sovrapposizione tra gli effetti dei due impulsi, mi aspetto un aumento del desorbimento. Questo aumento c'è per entrambe le specie, ma la dipendenza dal delay è molto diversa....



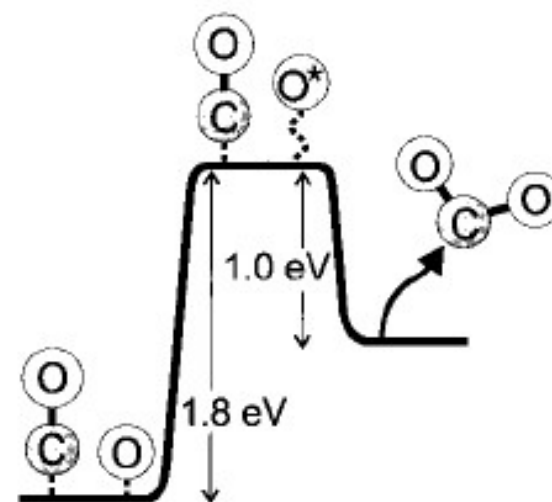
Electron-phonon coupling avviene in 1 ps  
I fononi poi rilassano in 50 ps (e la temperatura si media su regioni più ampie del cristallo, scendendo localmente )

Qui perciò è evidente che il desorbimento di CO è legato a fenomeni fononici (temperatura che aumenta); il desorbimento di CO<sub>2</sub> a fenomeni elettronici (*hot electrons*)

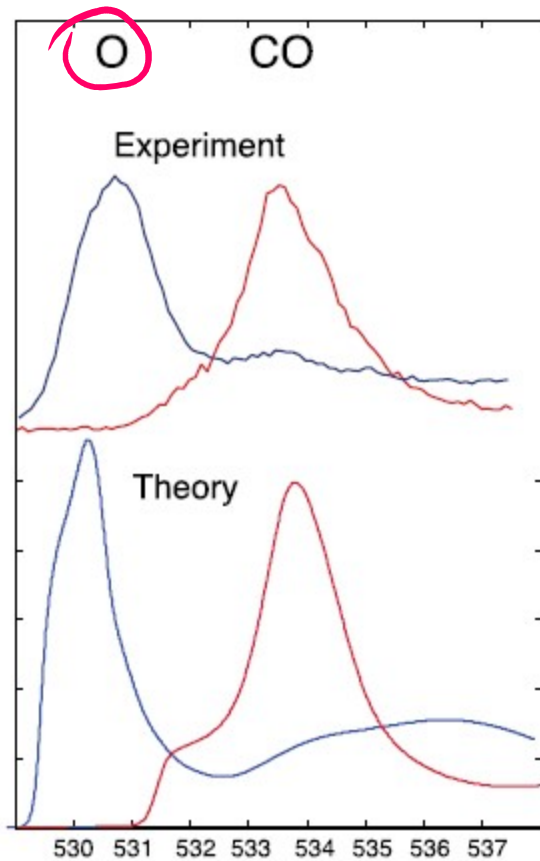
Thermal excitation



fs-laser excitation

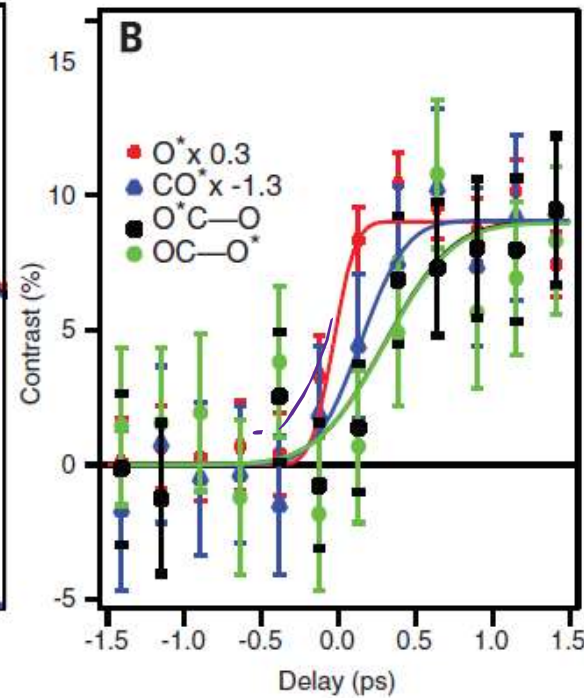
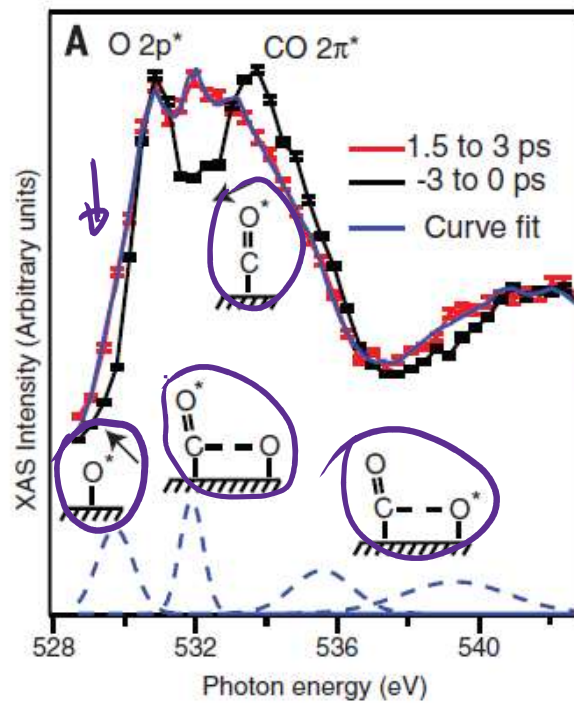


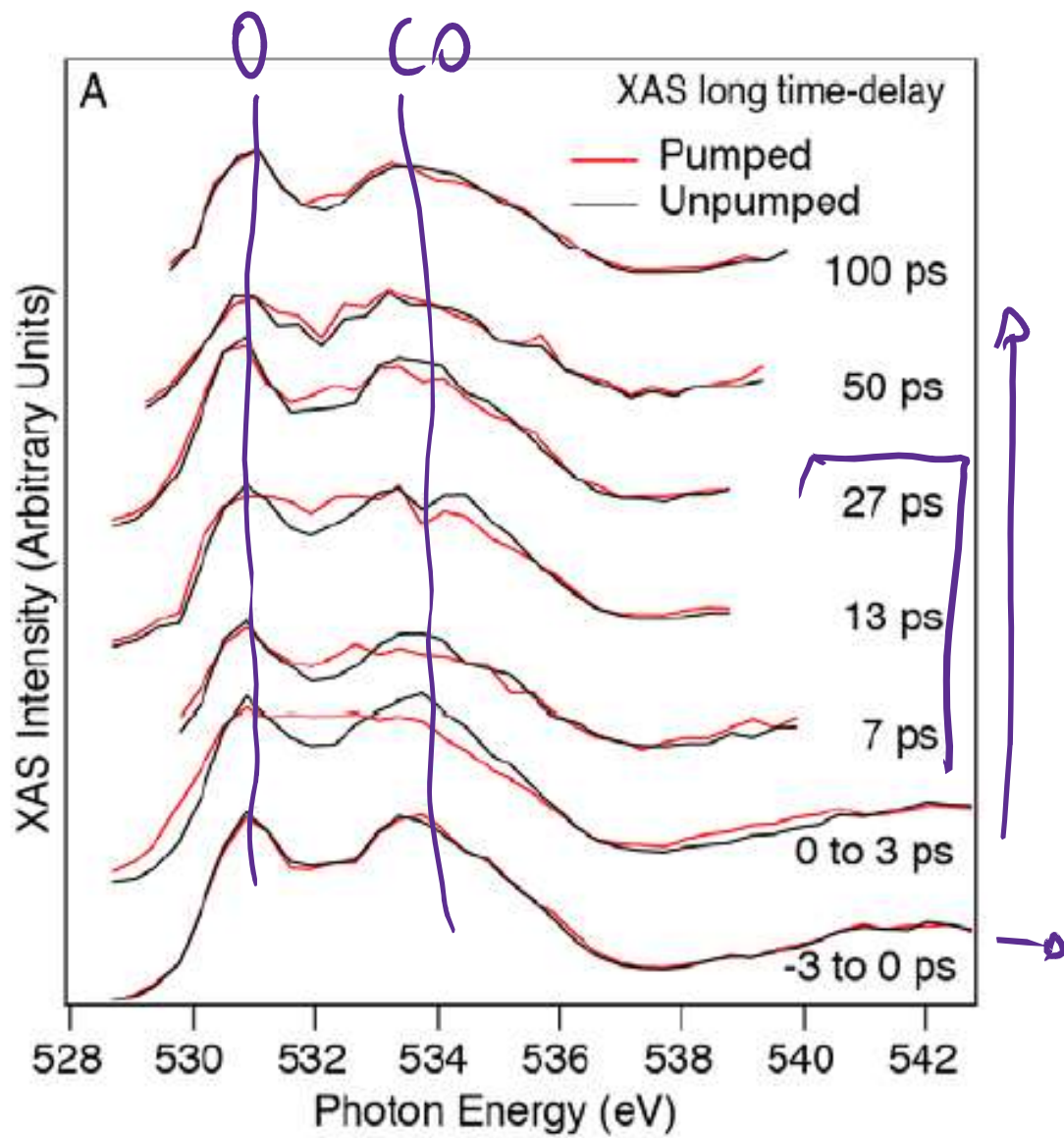
NEXAFS O<sub>1s</sub>

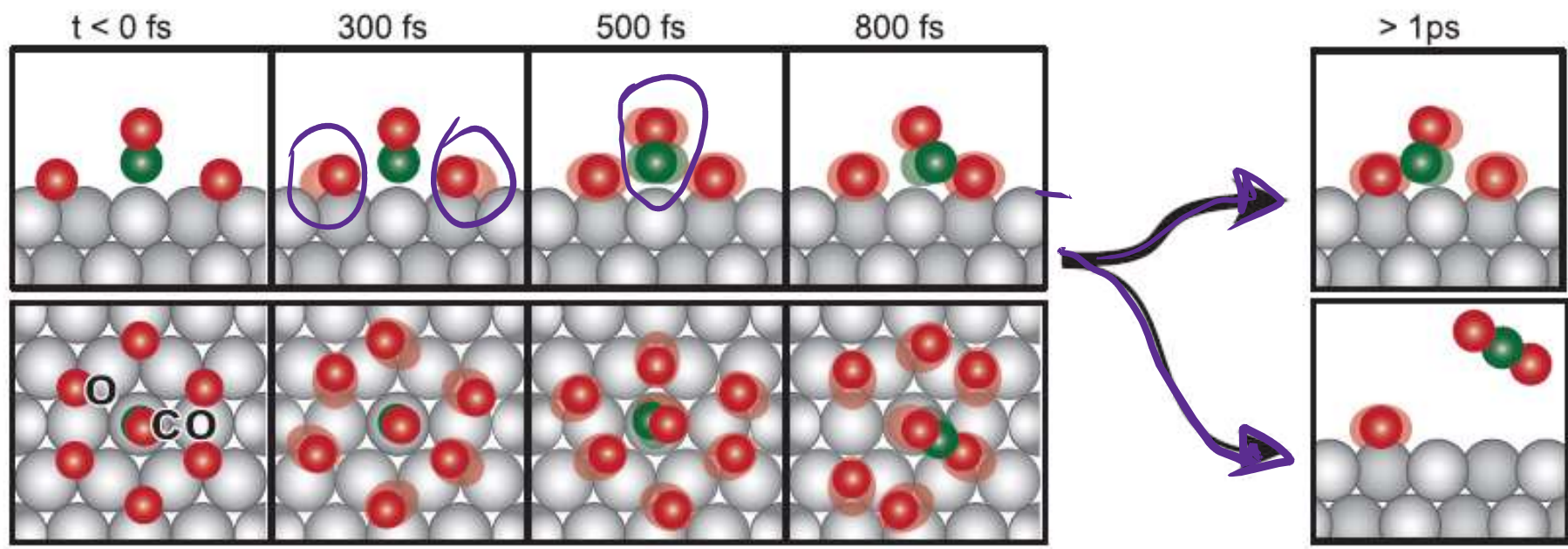


$h\nu$  (eV)

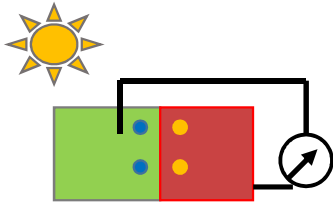
$h\nu_1 \approx 400$  nm  
 $h\nu_2$



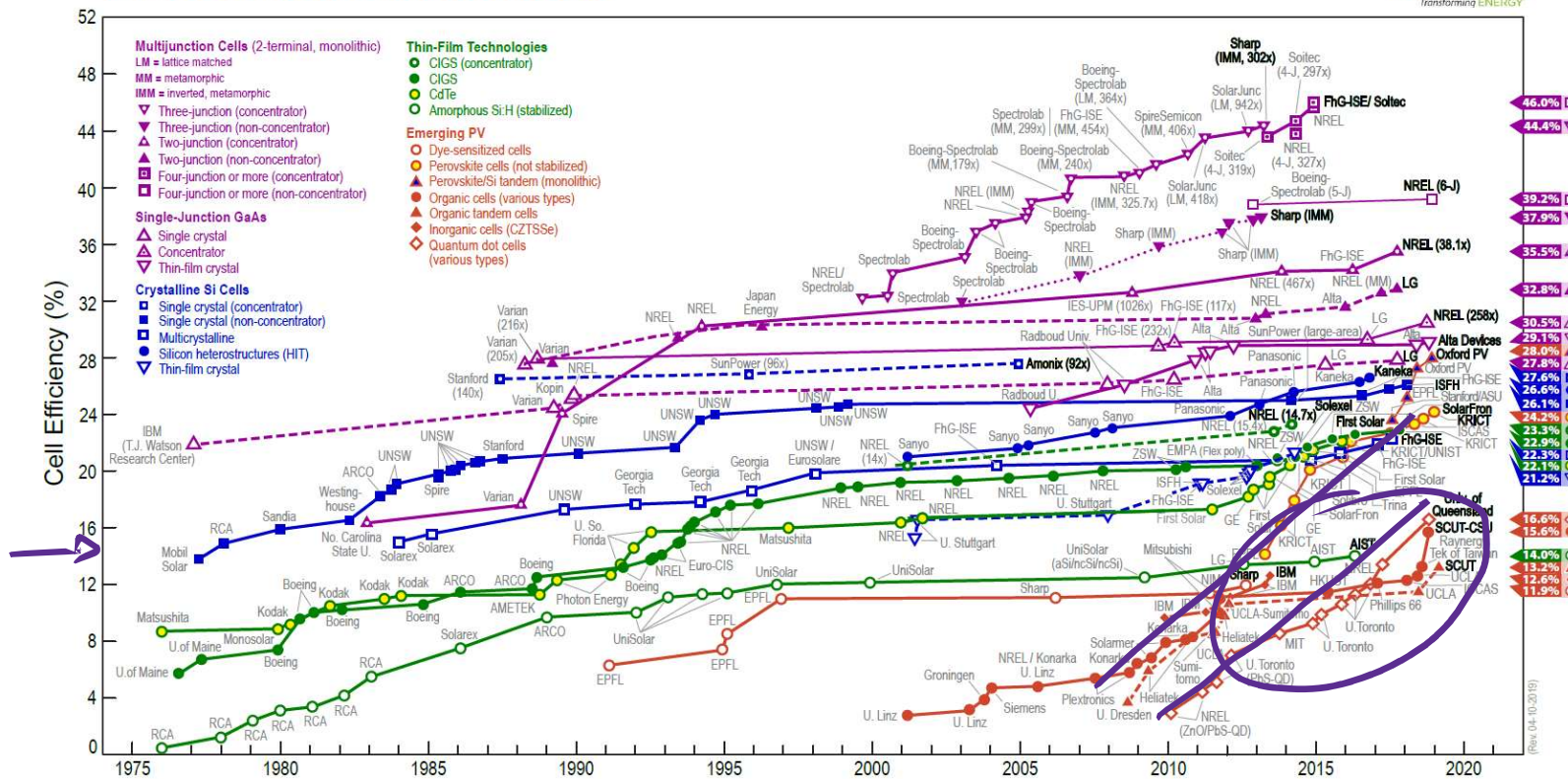




# Solar Cells

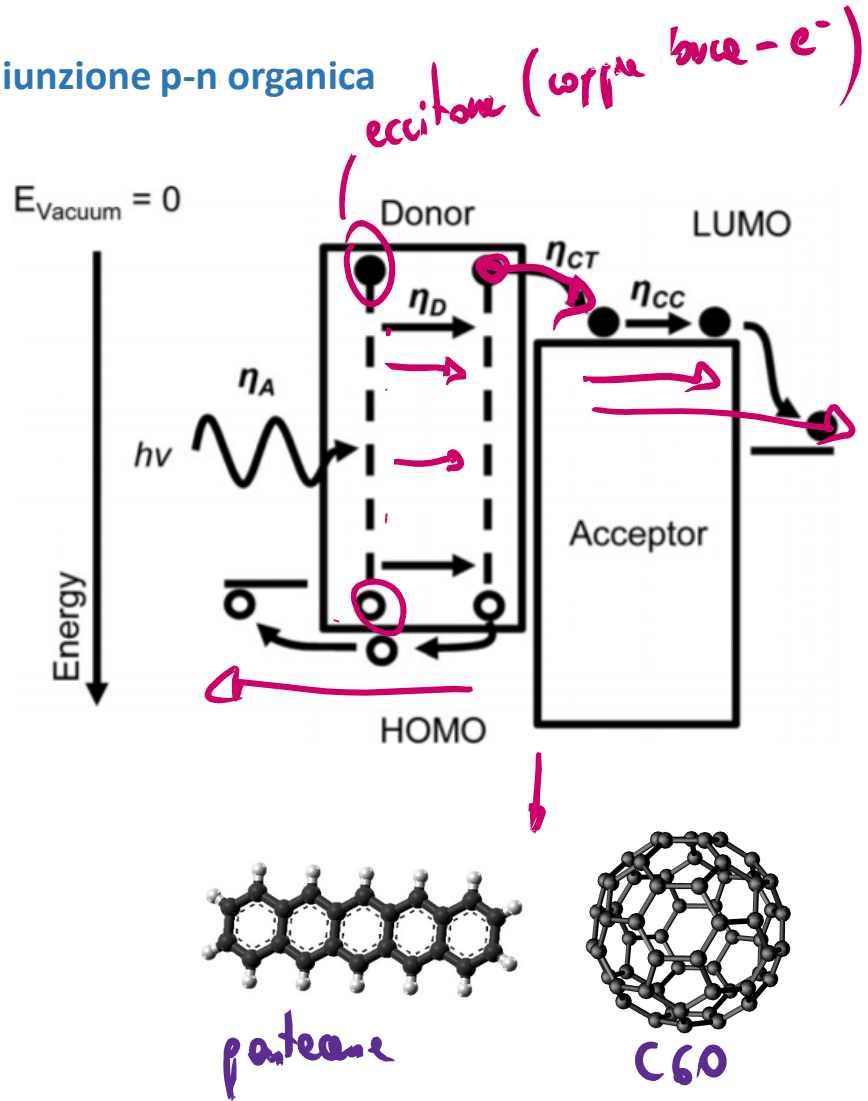


## Best Research-Cell Efficiencies

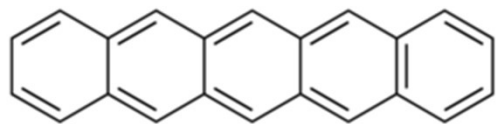




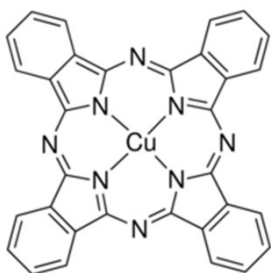
# Giunzione p-n organica



p-type



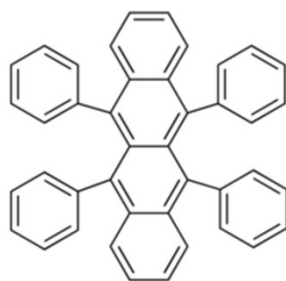
pentacene



CuPc

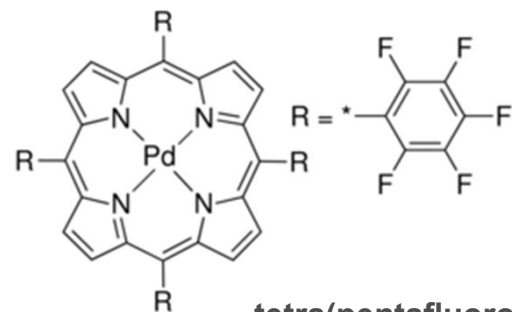


coronene

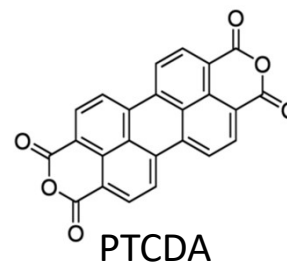
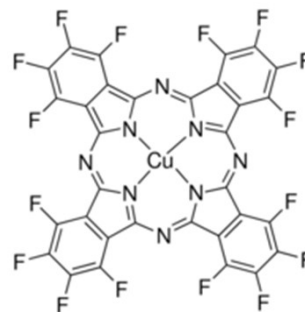


rubrene

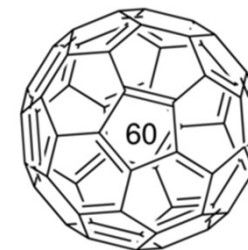
n-type



tetra(pentafluorophenyl)porphine

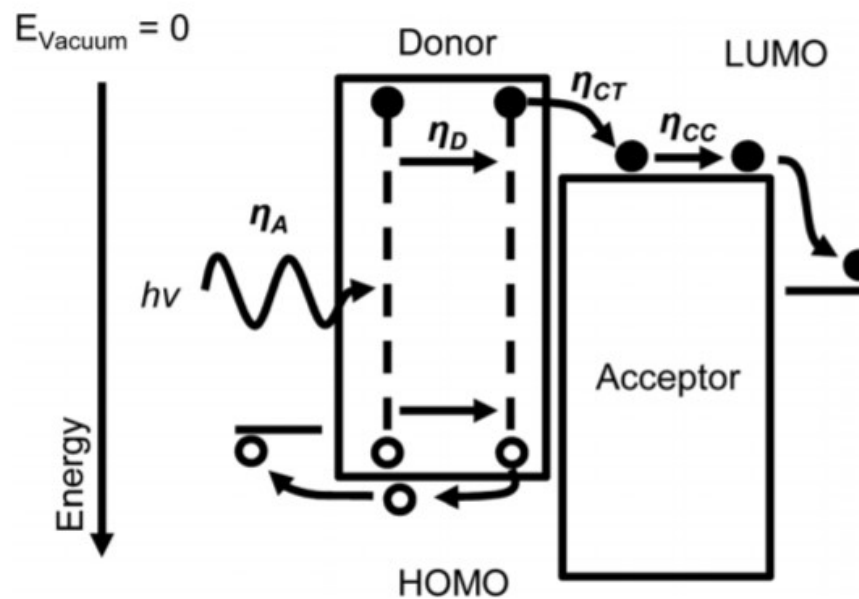
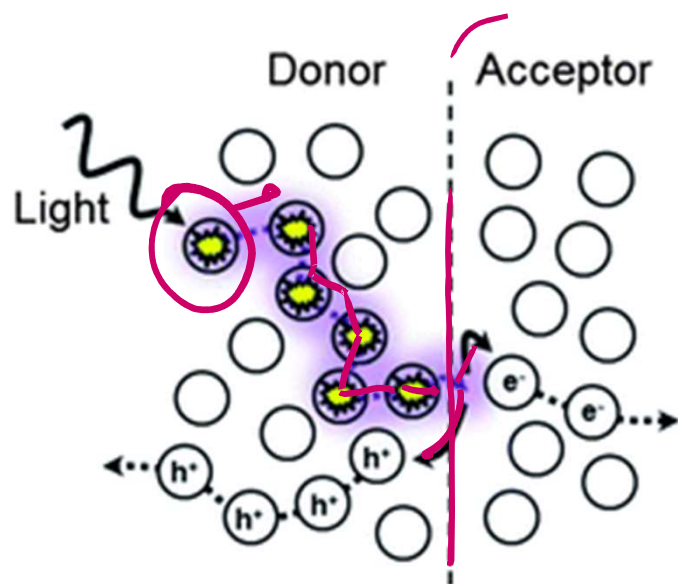
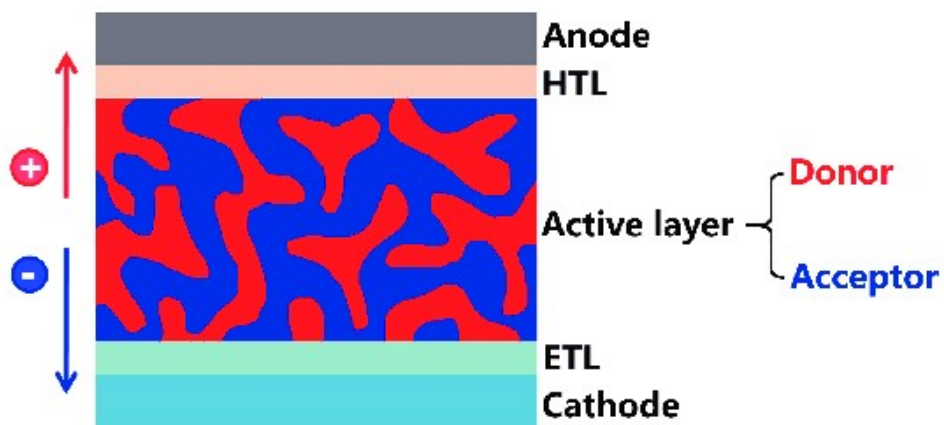


PTCDA



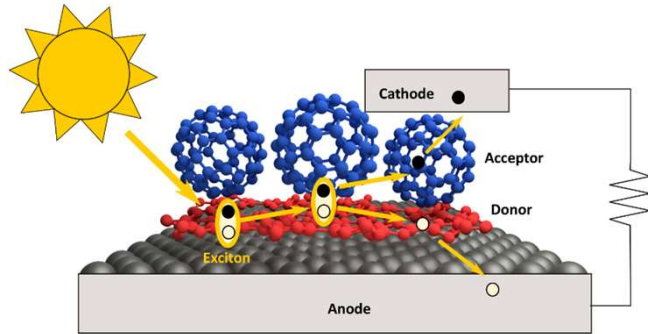
Fullerene

## BHJ Solar Cells



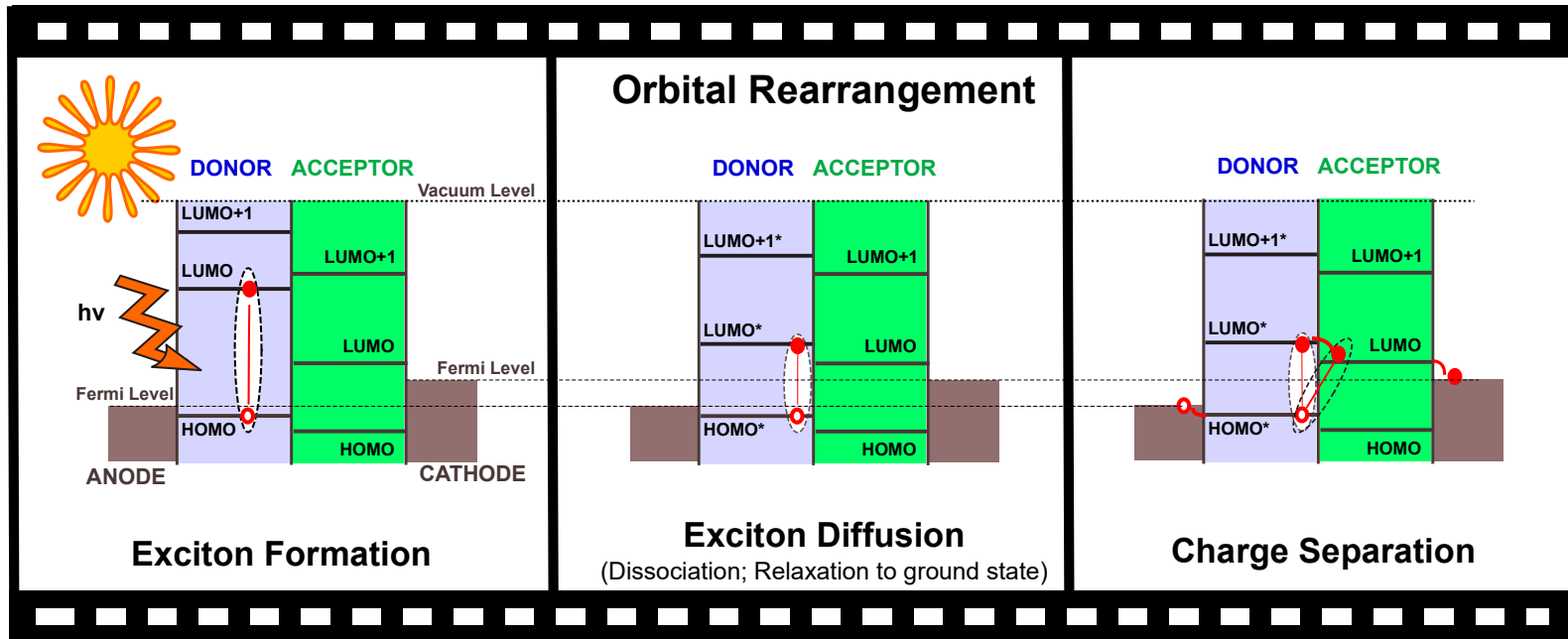
*Energy Environ. Sci.*, 2014,7, 499-512

# Organic Solar Cell



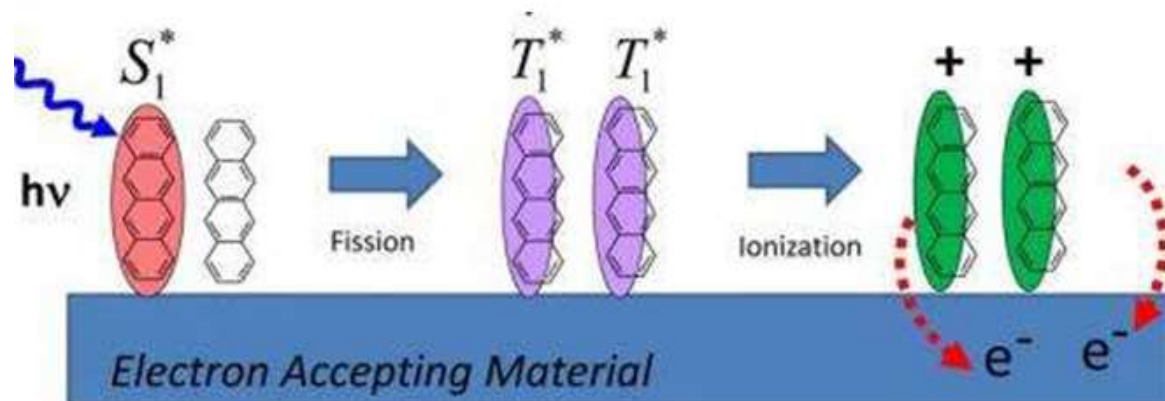
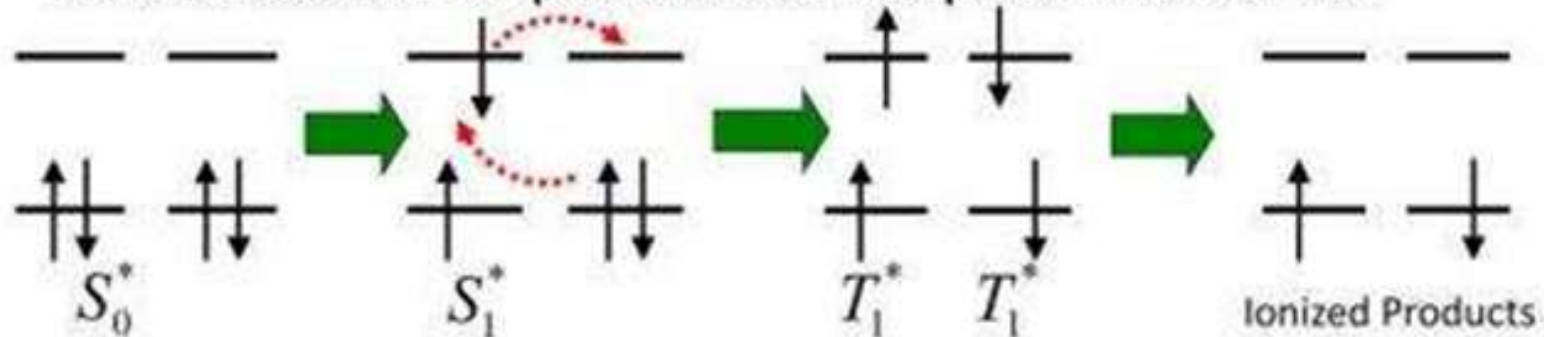
**Challenge:**

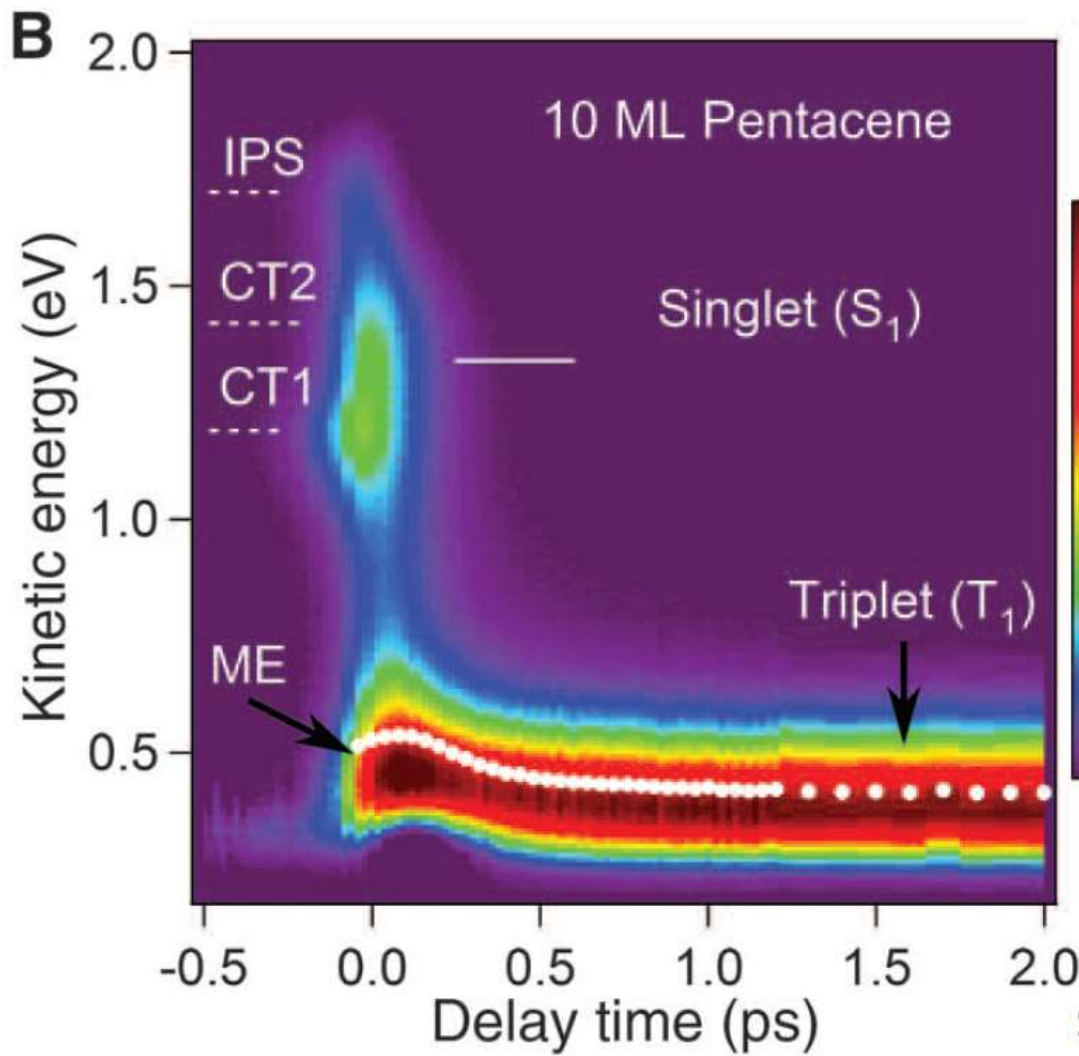
Understanding exciton formation and decay dynamics



## Singlet Fission

Harvest 2 electron-hole pairs for 1 absorbed photon in a solar cell.





# Time resolved XAS

## Triplet picosecond dynamics with chemical sensitivity

