

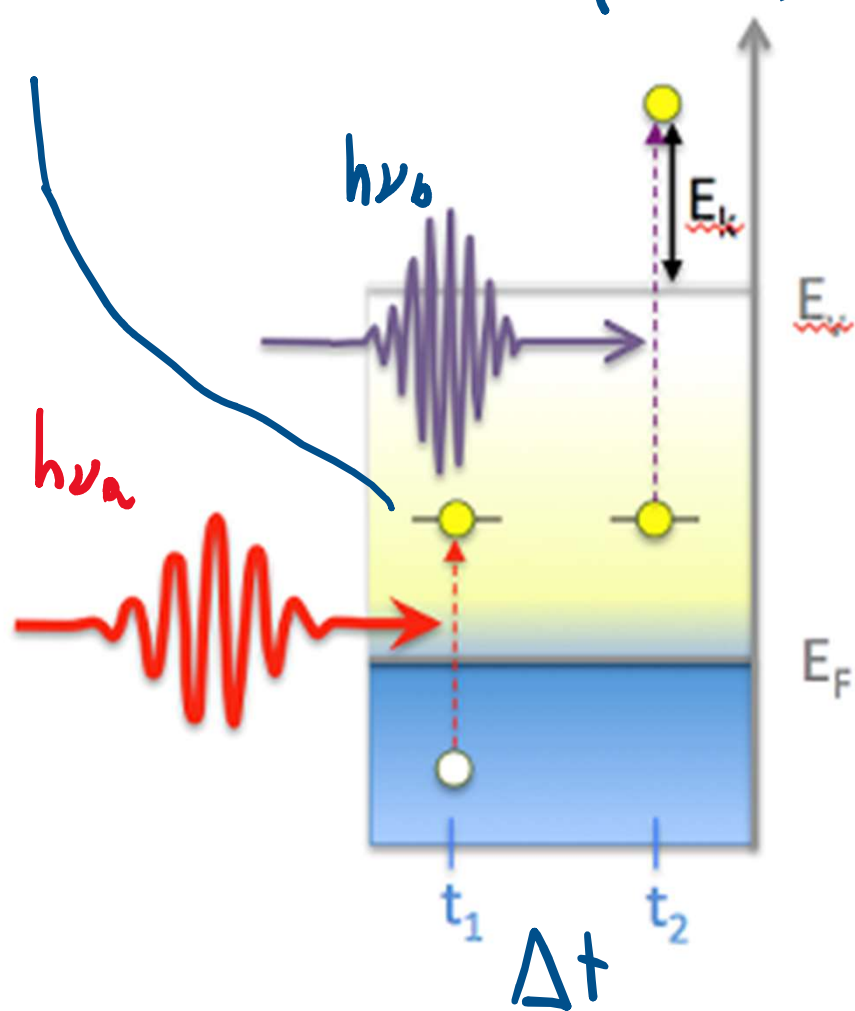
3.2.4

## Two-Photon Photoelectron Spectroscopy

*Thomas Fauster*

state intermediate
{

virtuale  
reale (n.LUMO)



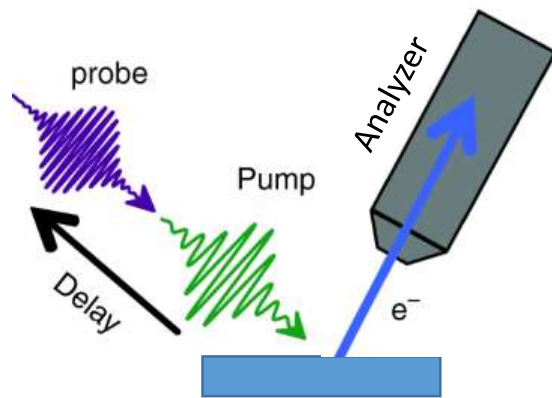
$\Delta t = 0 \rightarrow$  2PP  
 two photon photoemission

$\Delta t \neq 0 \rightarrow$  time resolved  
 TR-2PP

---

$\Delta t = 0, h\nu_a = h\nu_b$

$S_e N_{\text{photons}} \gg \gg (10^{12} \text{ ph/ps/mm}^2)$

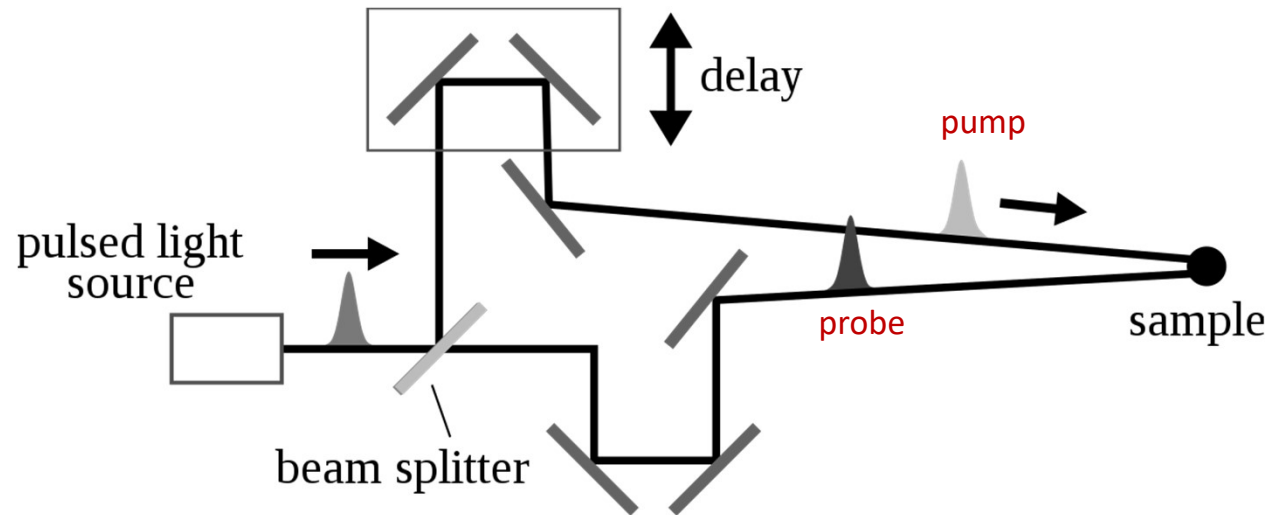


Mi servono due sorgenti di fotoni (pump e probe)

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

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

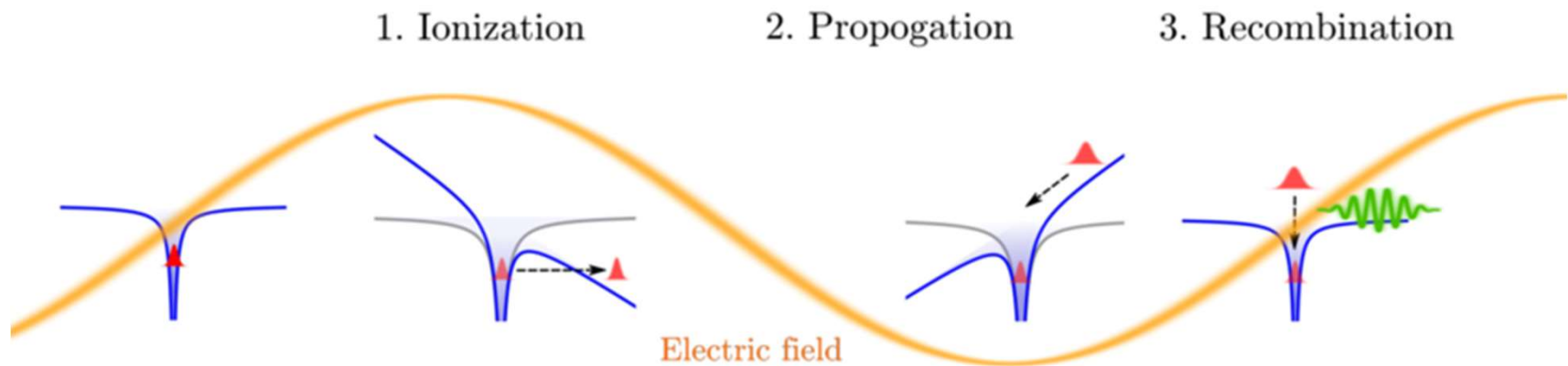
## Pump-probe laser-laser: setup sperimentale



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.

## Piccola parentesi sulla HHG



Misure 2PP

# Image potential states

$z \uparrow \bullet e^-$   
⊕ carica immagine metallo

Immaginiamo di portare  $e^-$   
da  $\infty$  alla distanza  $z$

$$F = qE = -eE = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{(2z)^2} \rightarrow F = -\frac{dU}{dz}$$

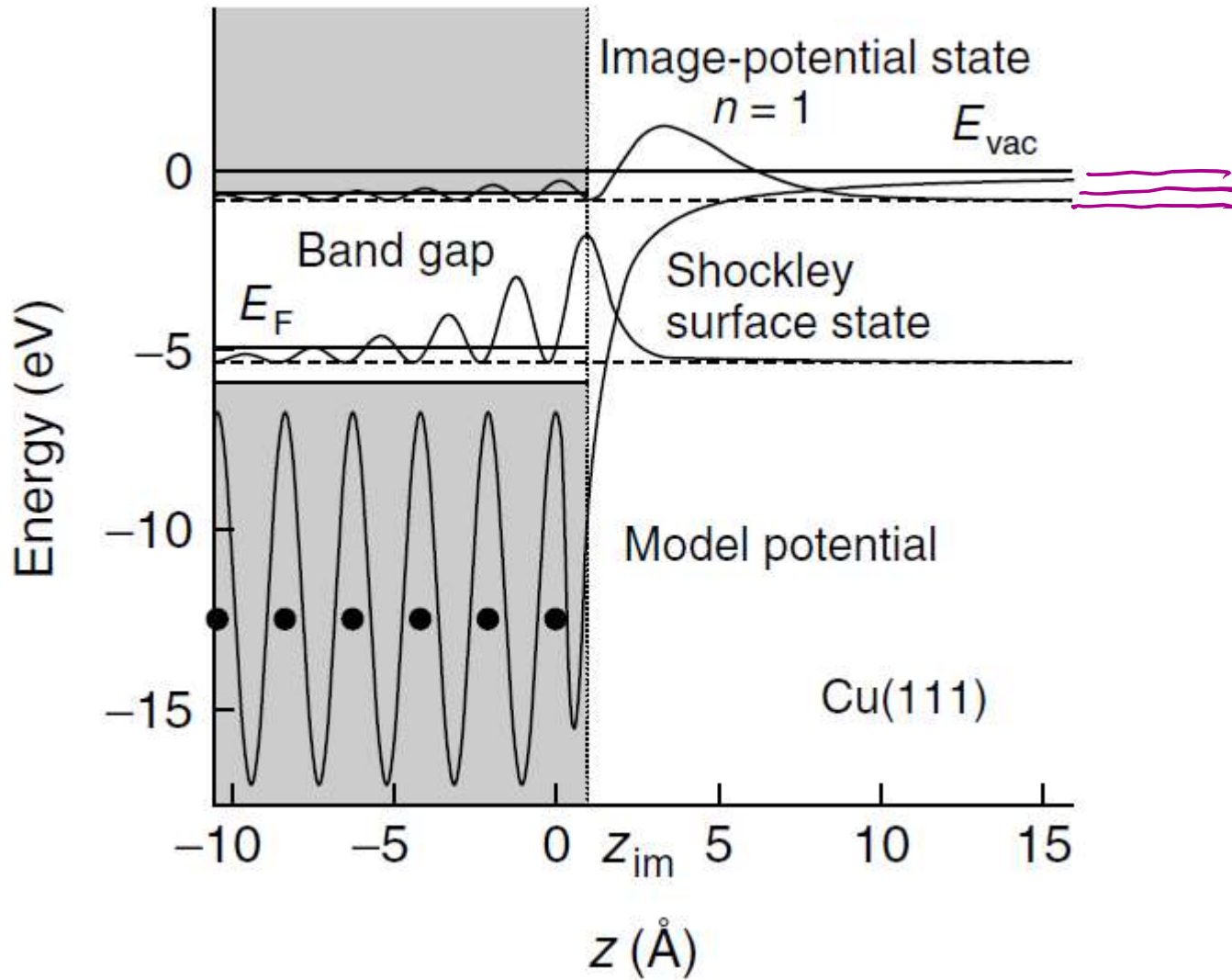
$$U = -\int_{\infty}^z F dz$$

= 1 in unità atomiche

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4} \int \frac{1}{z^2} dz = -\left(\frac{1}{4z}\right)$$

i.u.o.  $U(z) = -\frac{1}{4z}$

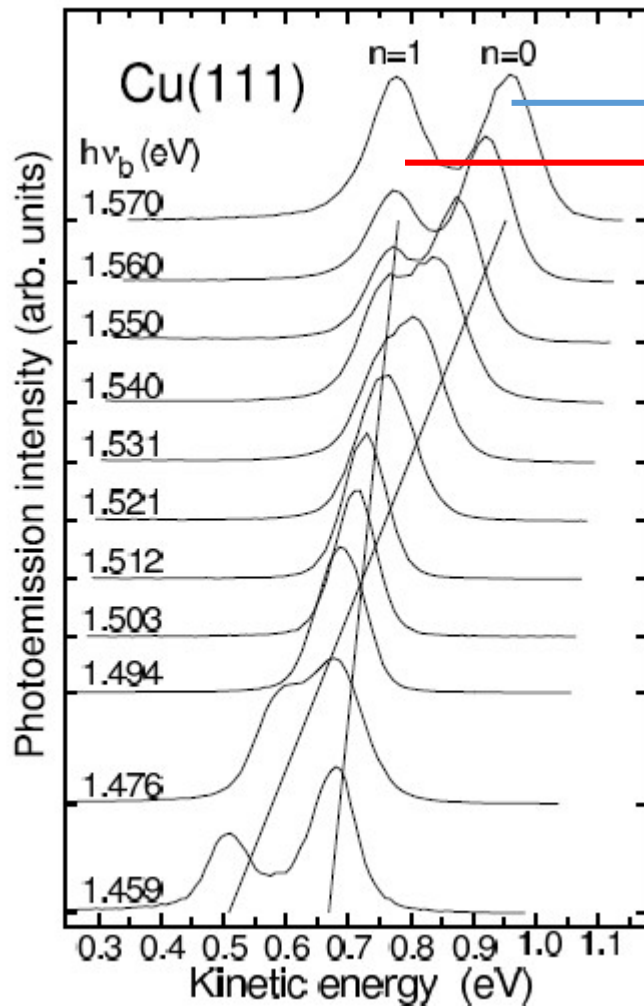
# Image potential states



$$E_n = -\frac{0.85}{(n+e)^2} \text{ eV}$$

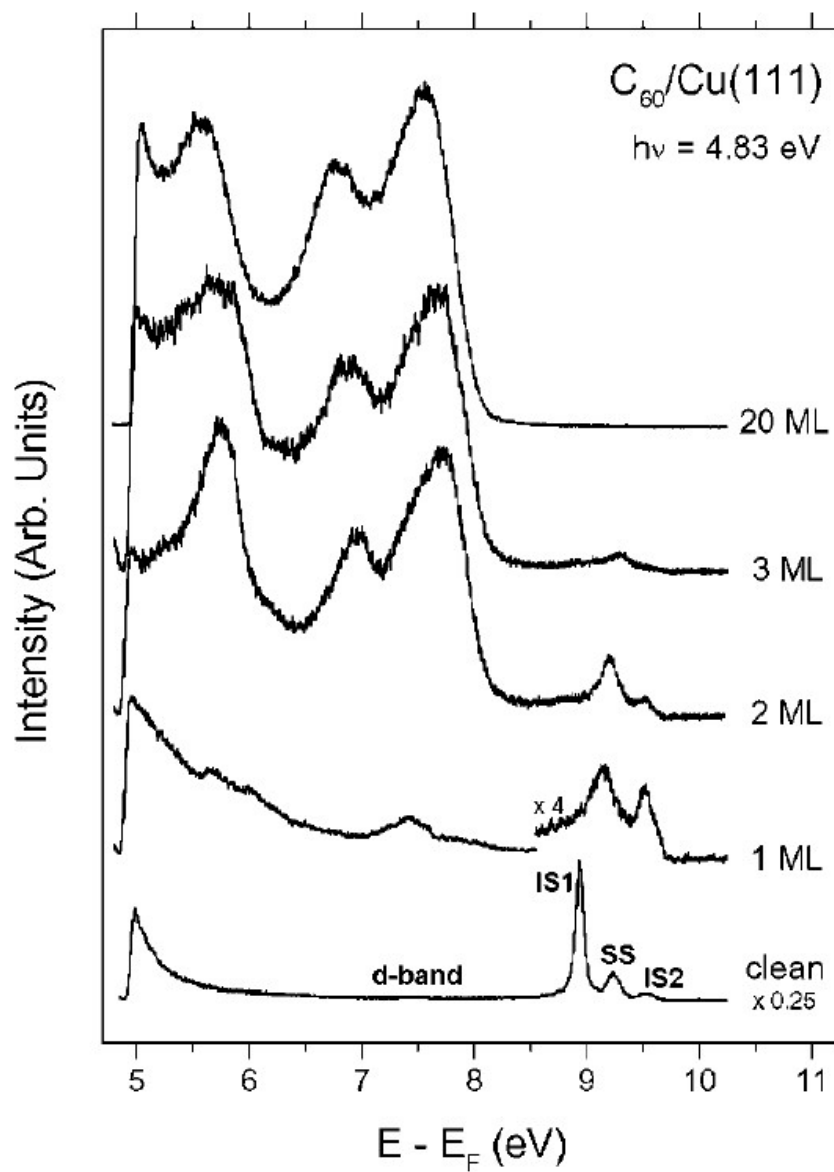
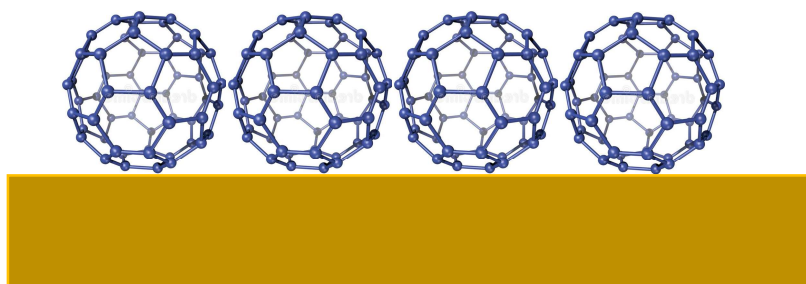


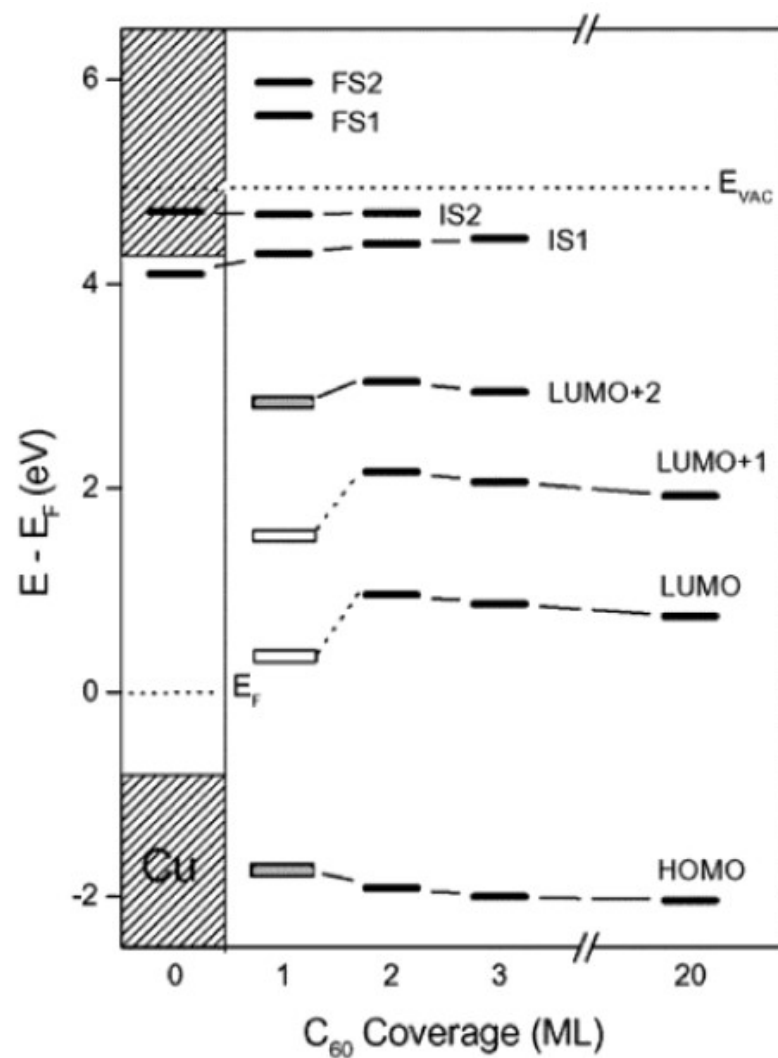
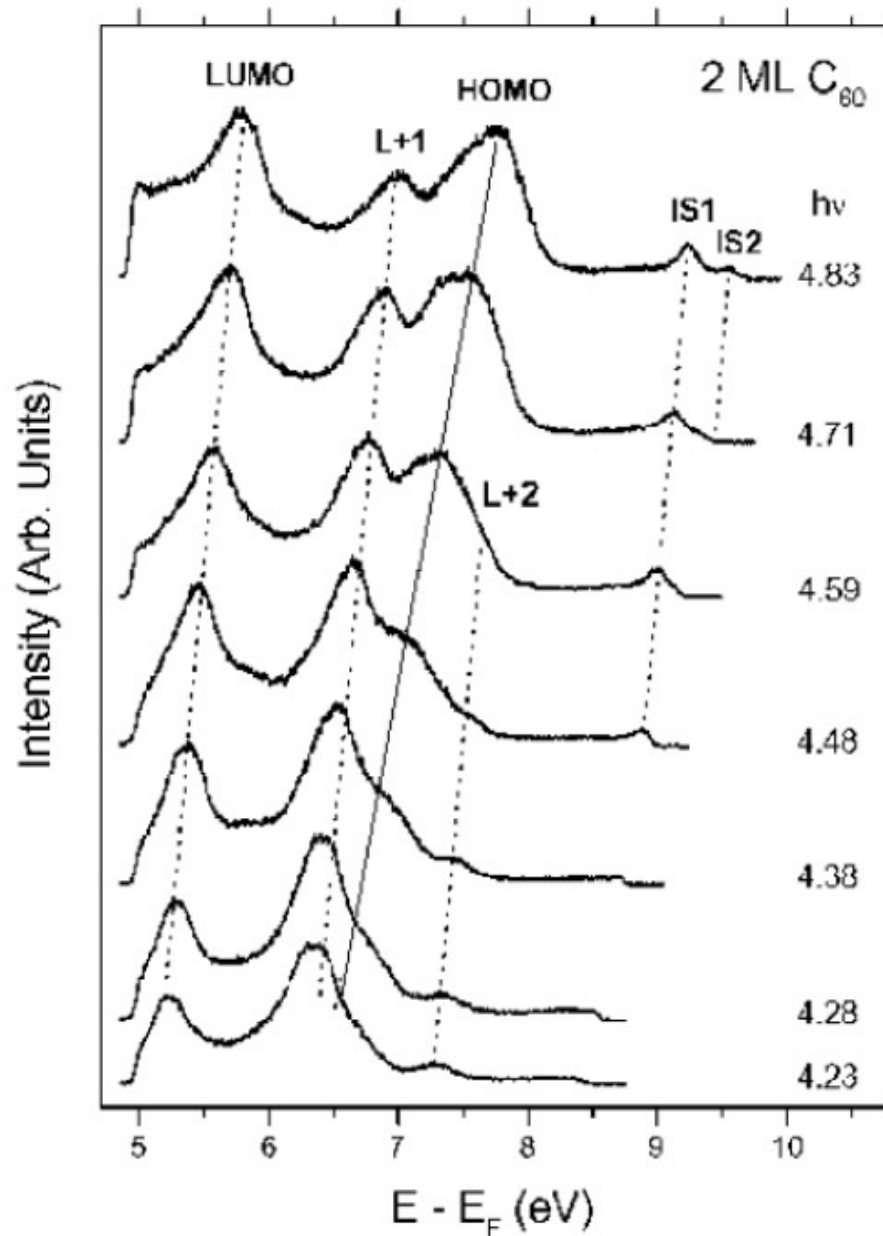
## 2pp da Cu pulito



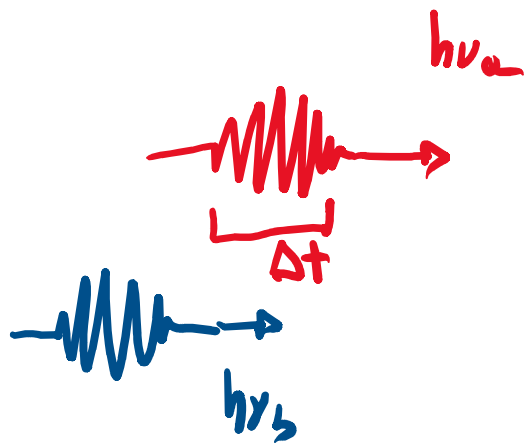
Il picco 0 è il picco di superficie del rame. La sua posizione si sposta in cinetica linearmente con  $4h\nu_b$

Il picco 1 è il picco dovuto al potenziale immagine. Con un fotone ( $h\nu_a$ ) popolo lo stato immagine, da qui fotoemetto l'elettrone con il secondo fotone. La sua posizione si sposta seguendo solo l'energia del secondo fotone, quindi più lentamente rispetto al picco 0.





TR-2PP

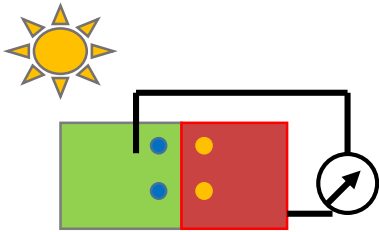


$$\Delta t \approx 40 \text{ fs}$$

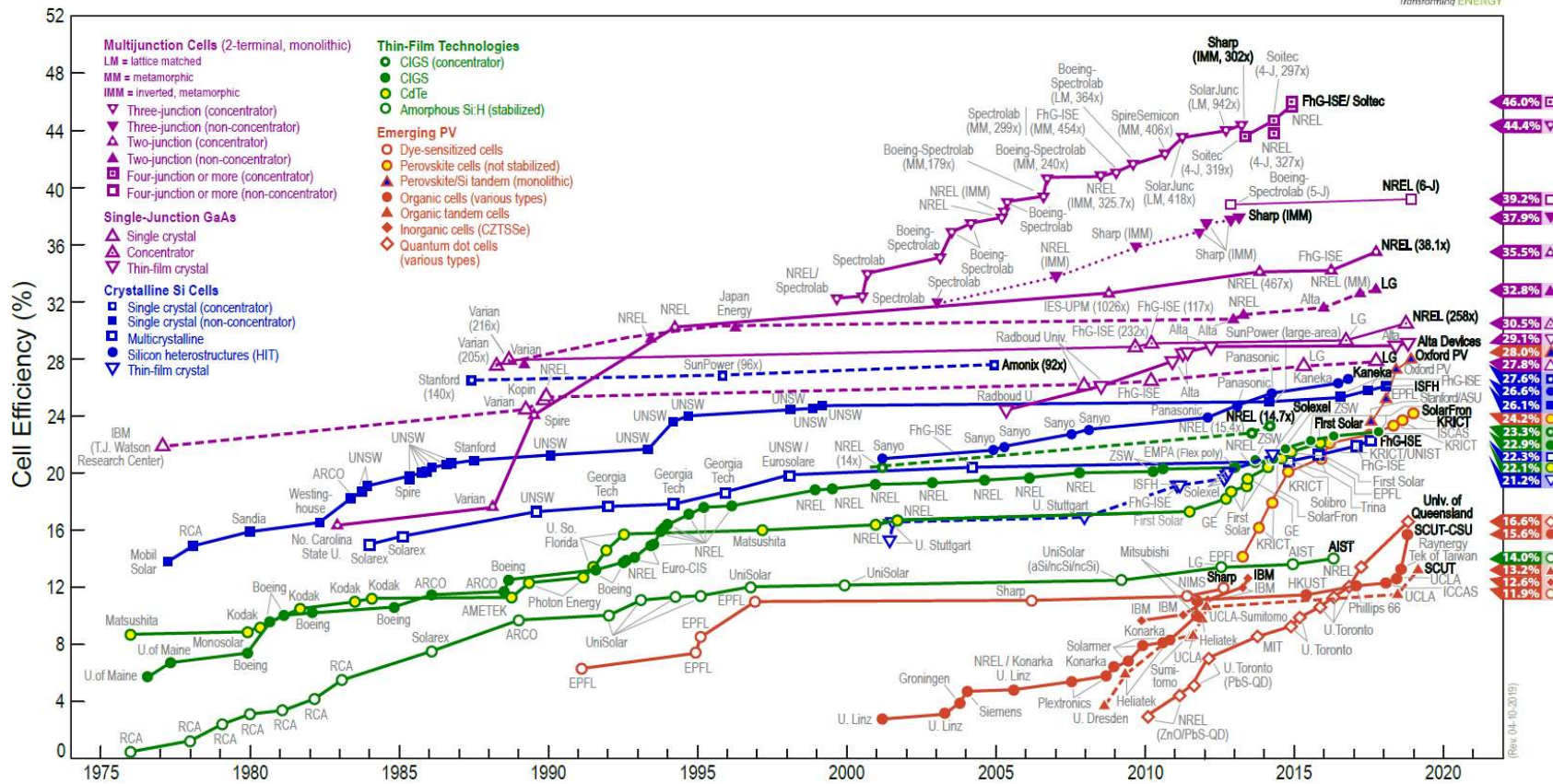
(60 →)

In realtà  $\approx 100 \text{ fs}$  è la risol  
temporale tenendo conto  
di tutto l'equivalente strumentale

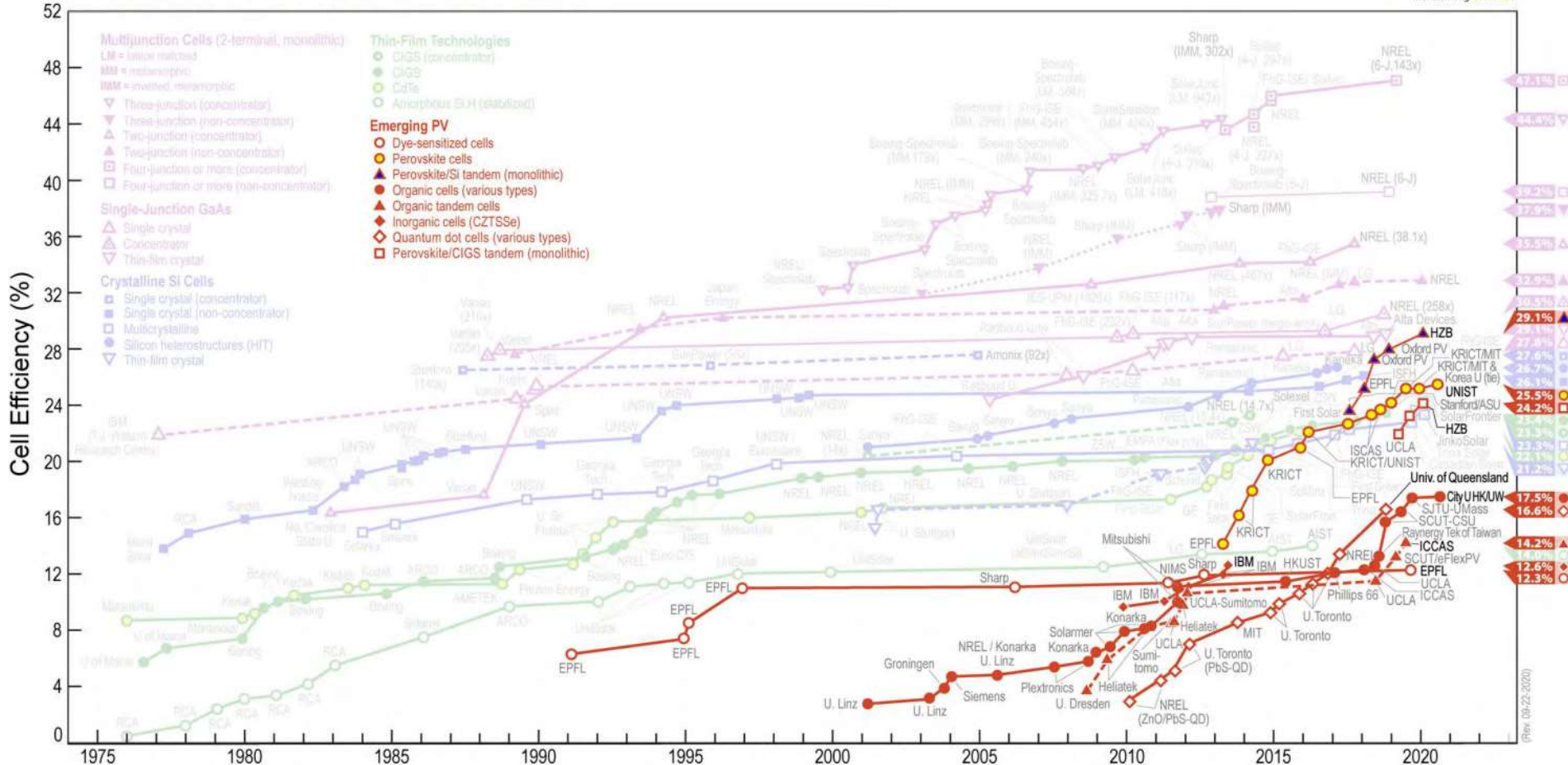
# Solar Cells



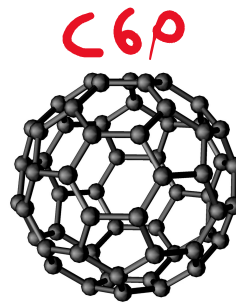
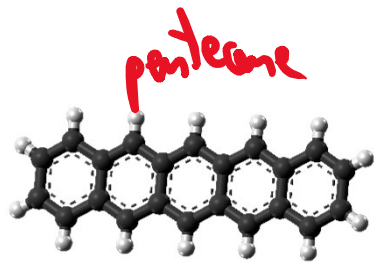
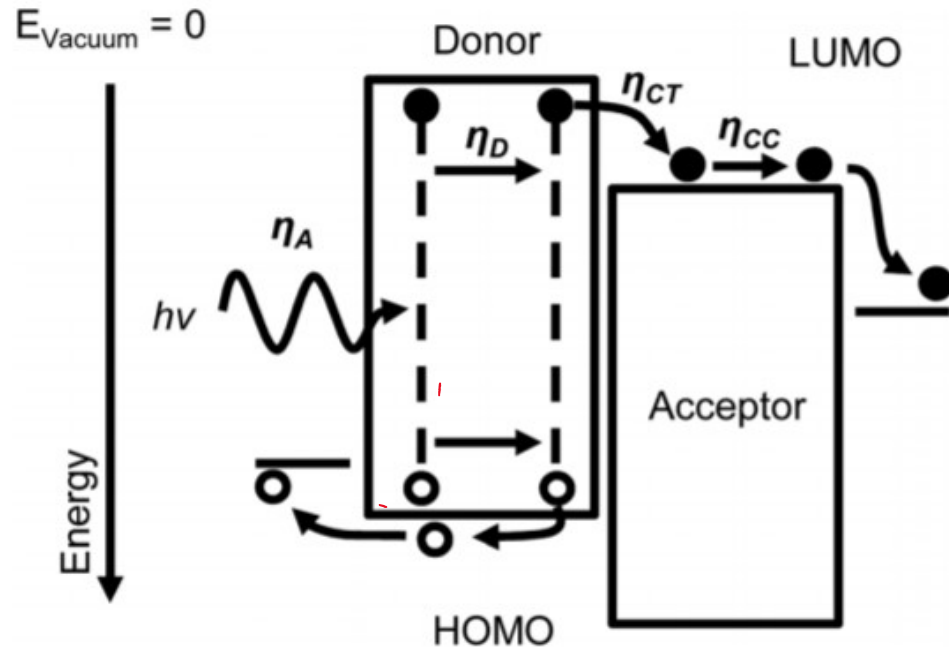
## Best Research-Cell Efficiencies



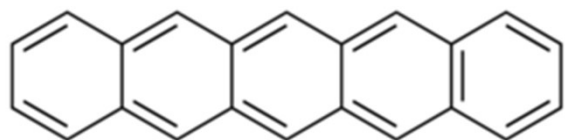
# Best Research-Cell Efficiencies



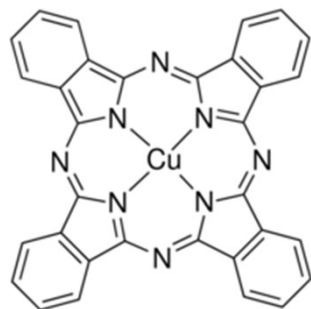
# Giunzione p-n organica



p-type



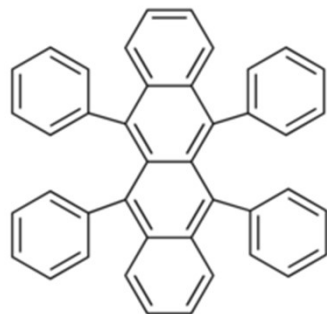
pentacene



CuPc

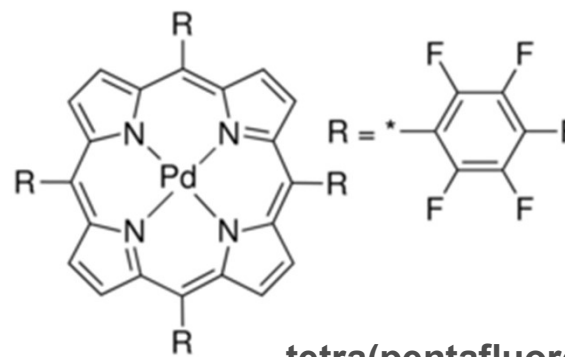


coronene

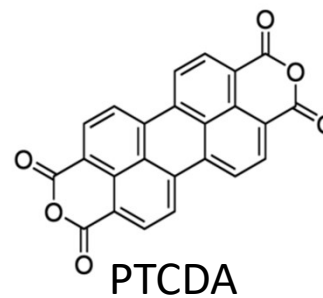
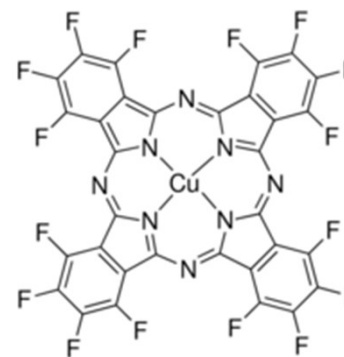


rubrene

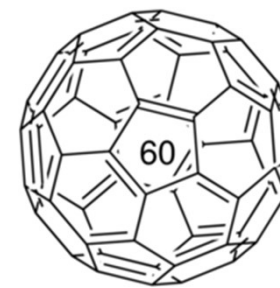
n-type



tetra(pentafluorophenyl)porphyrin



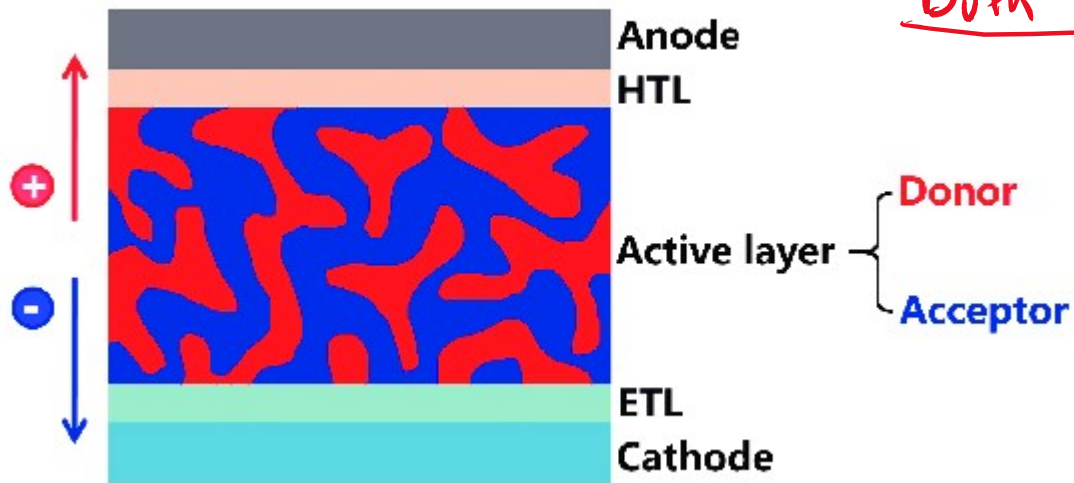
PTCDA



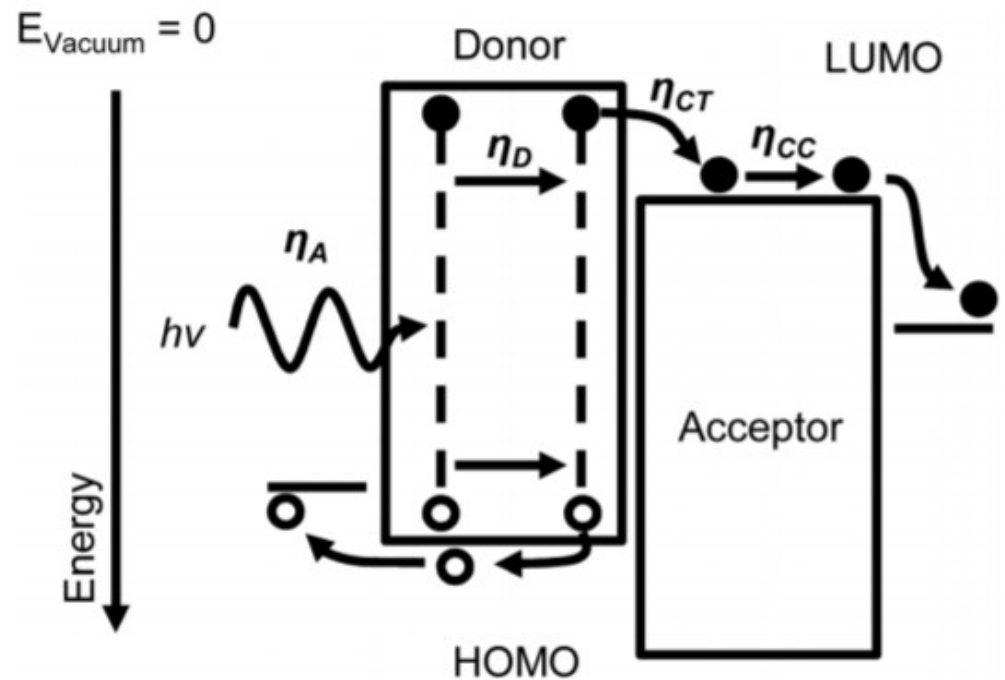
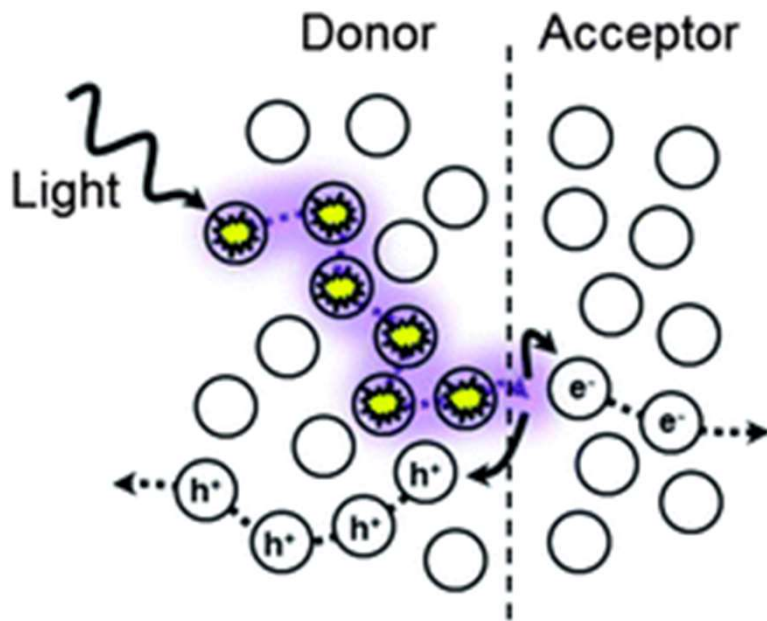
Fullerene



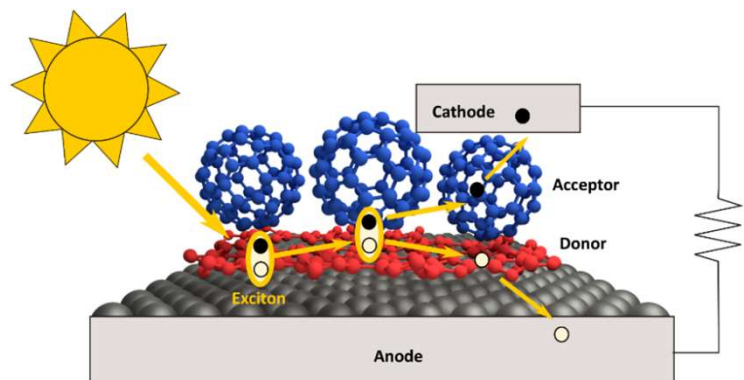
# BHJ Solar Cells



DuPh Heterojunction

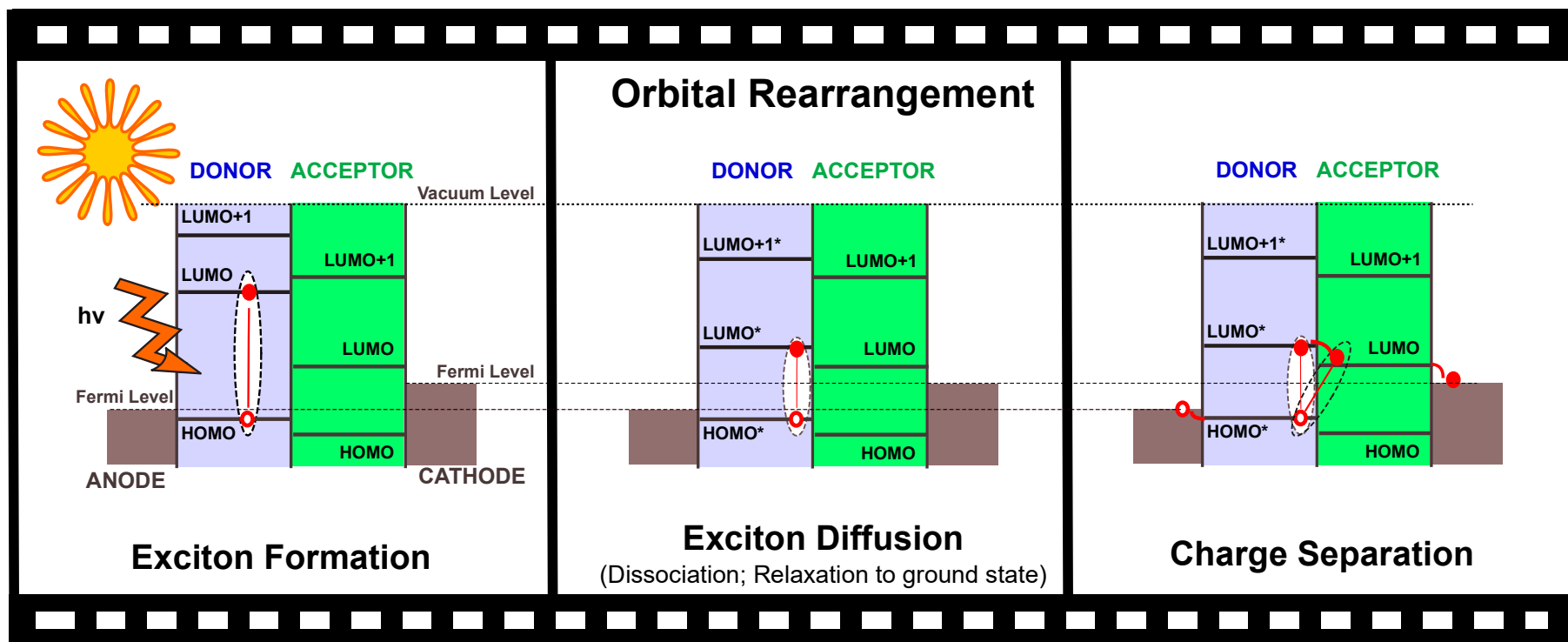


# Organic Solar Cell

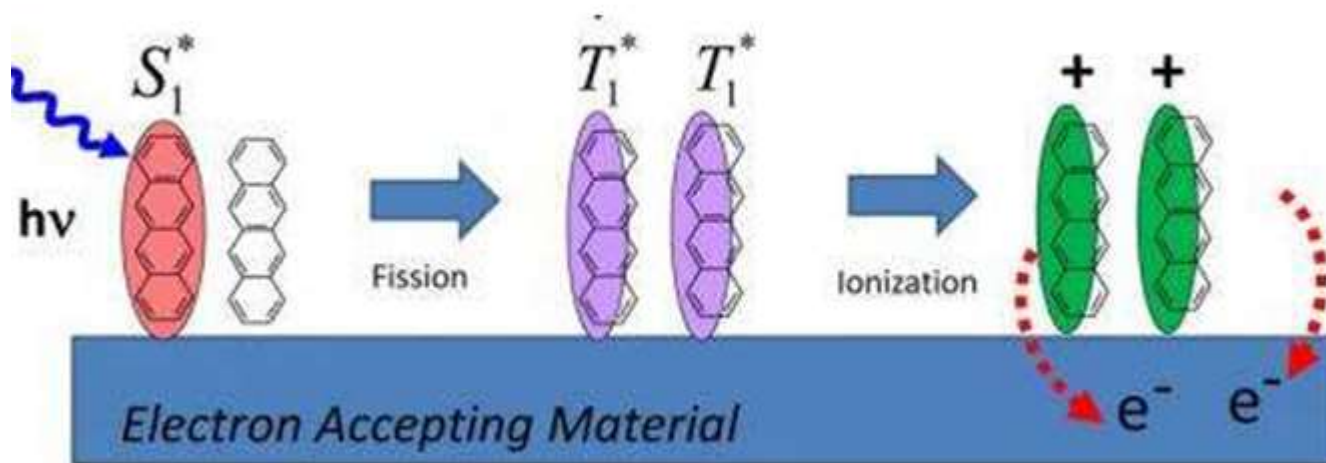
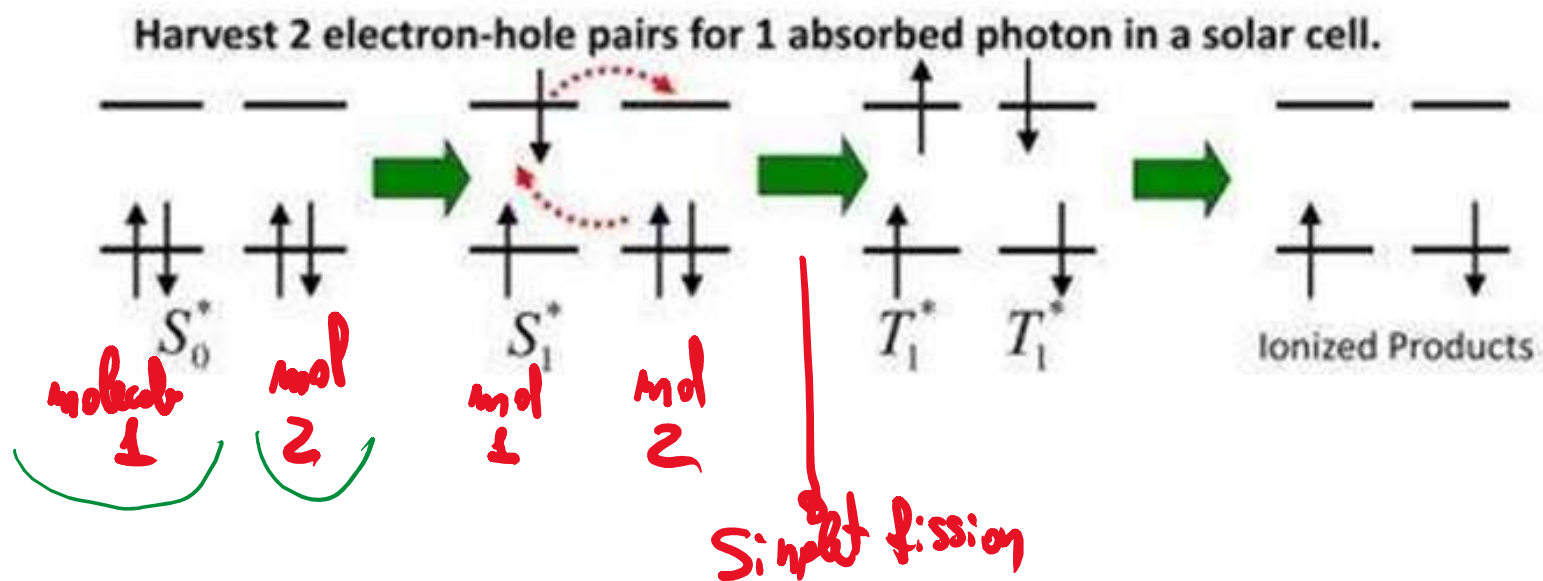


**Challenge:**

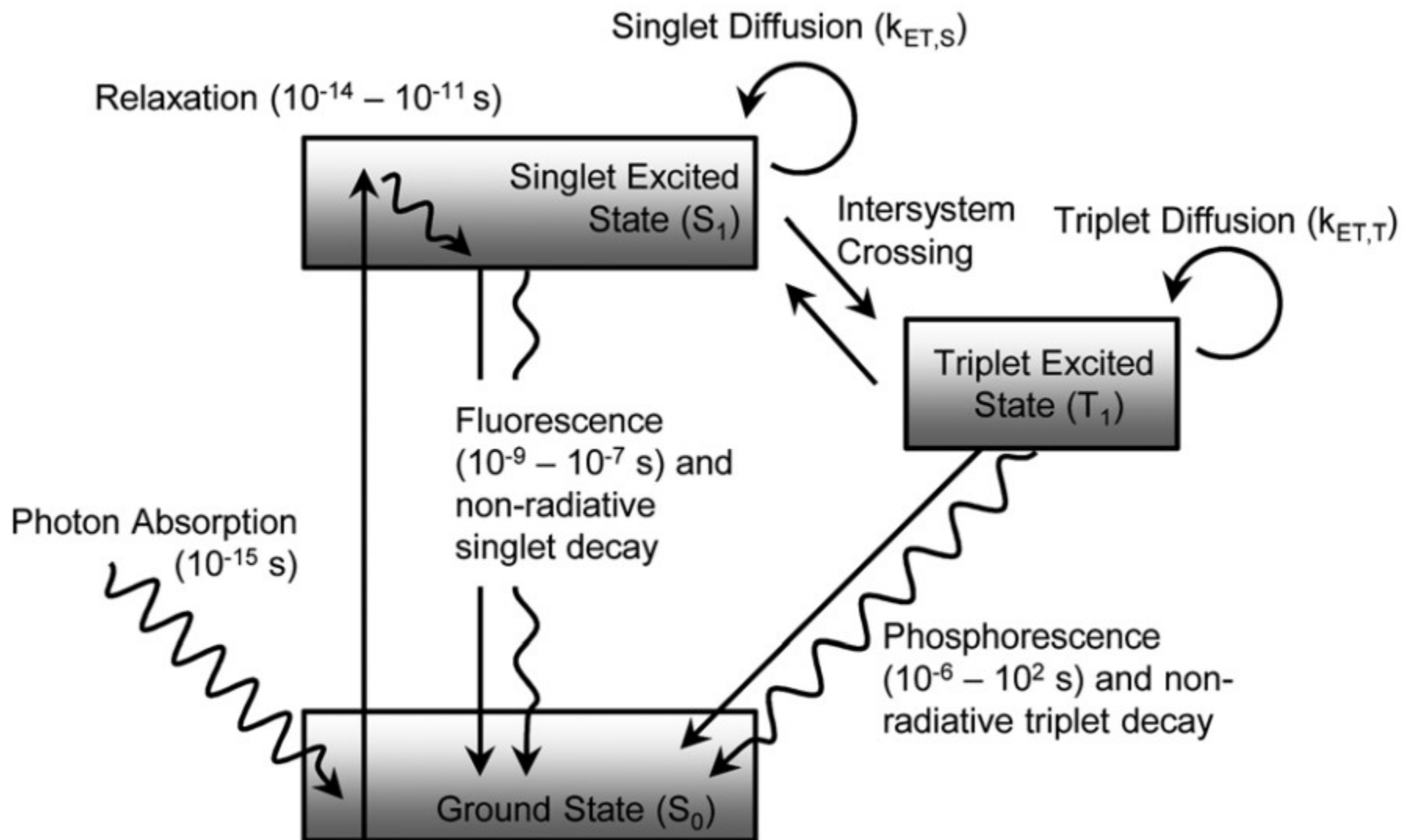
Understanding exciton formation and decay dynamics



# Singlet Fission



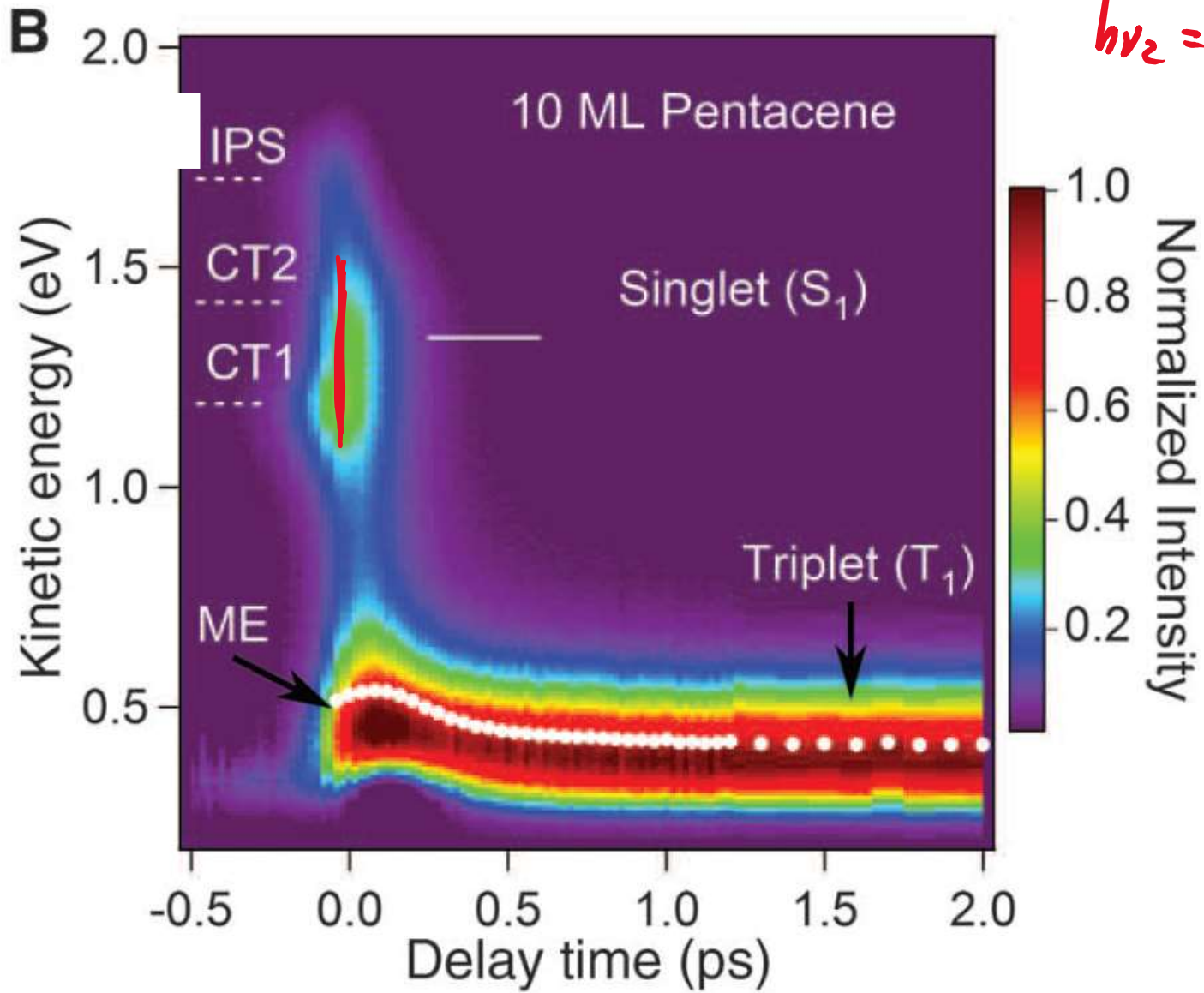
# Jablonski diagram



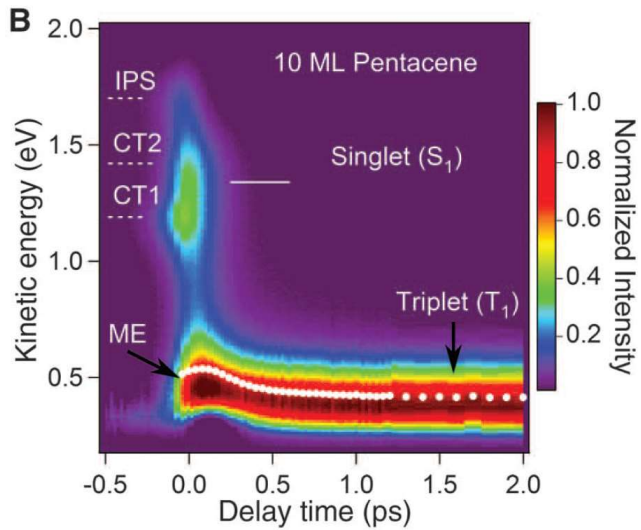
Singletto



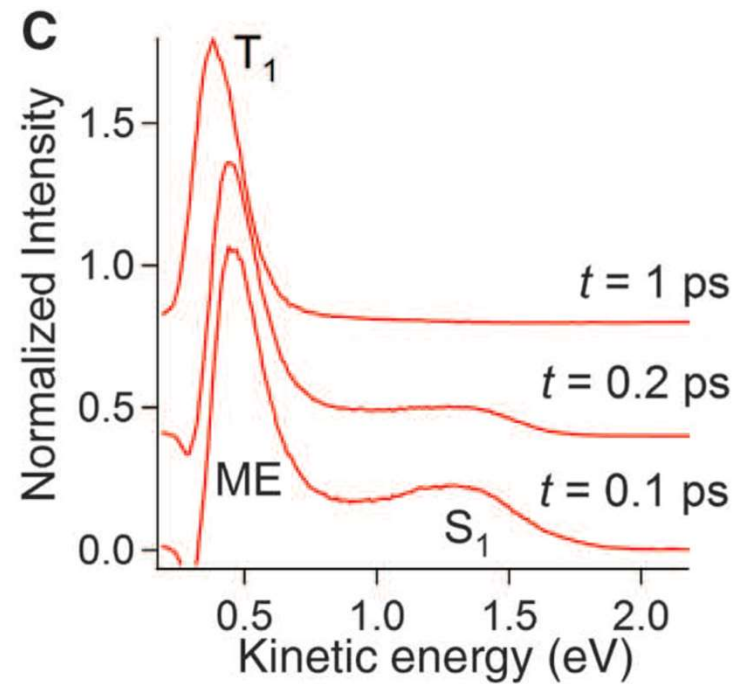
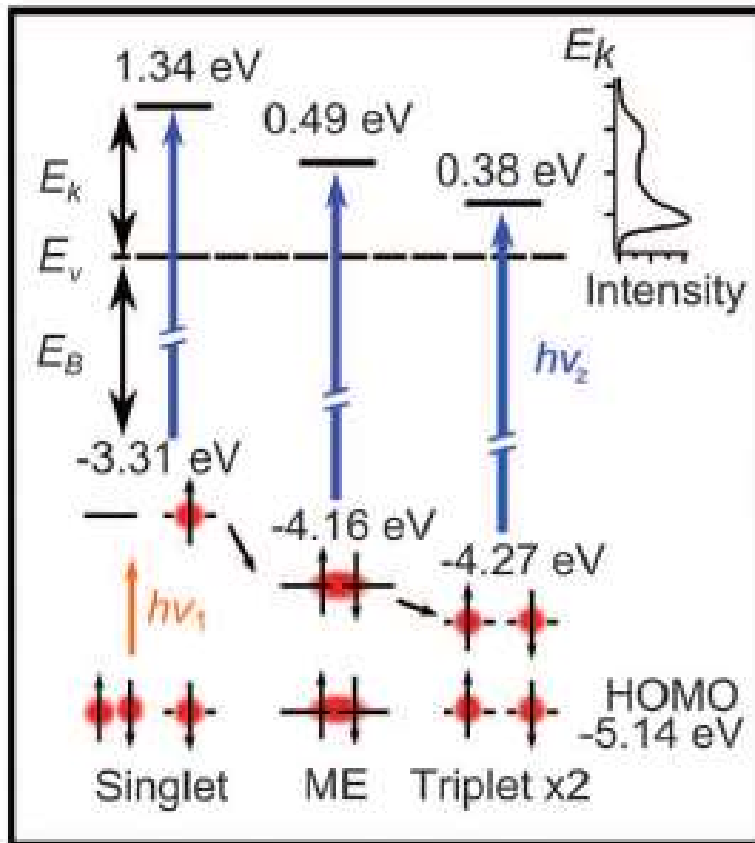
Tripletto

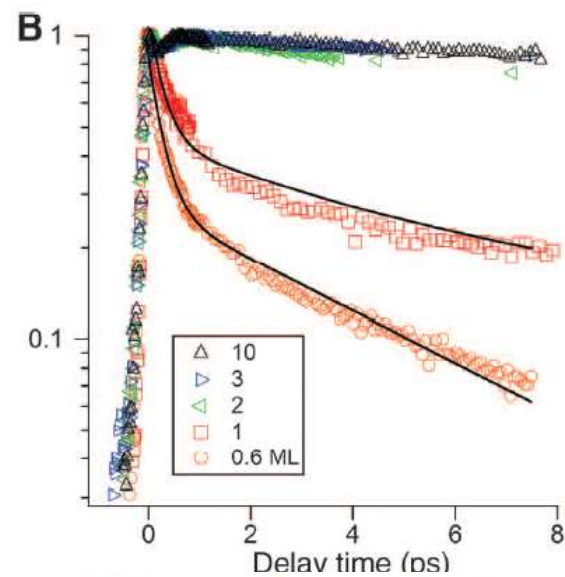
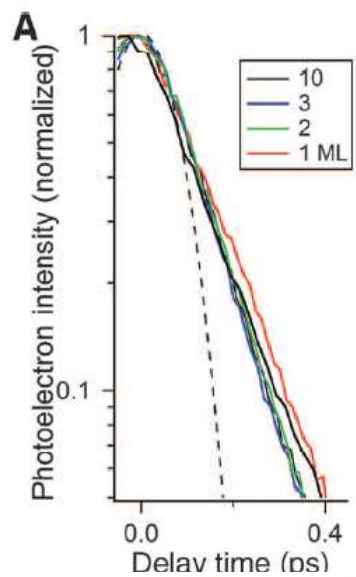
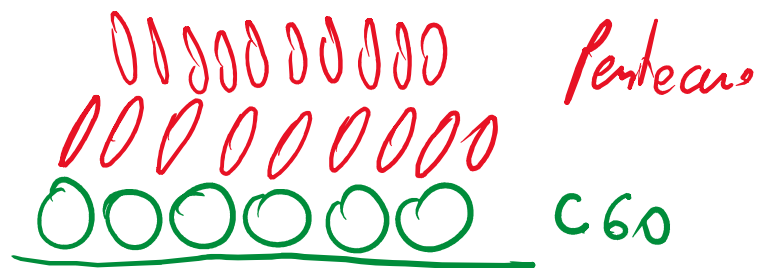
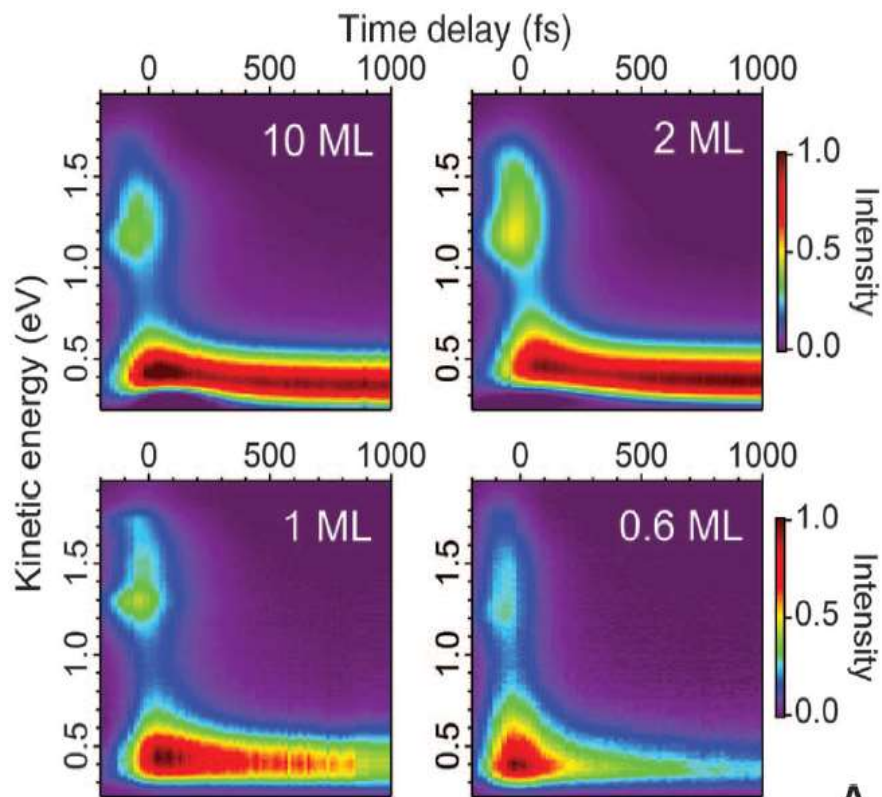


$h\nu_1 = 2.15 \text{ eV}$  (pump)  
 $h\nu_2 = 4.65 \text{ eV}$  (probe)



- ① → risoluzione temporale non permette di stabilire il momento oltre fissare
- ② → Stato correlato  $(S_1 + (T_1, T_1)^*) = ME$  Multi-exciton

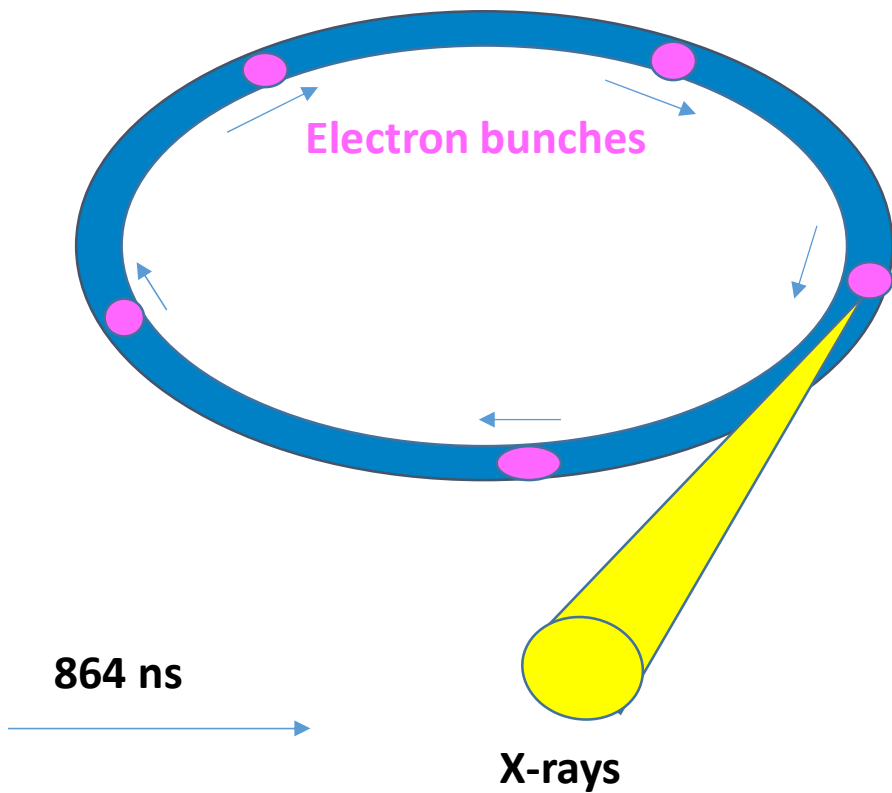






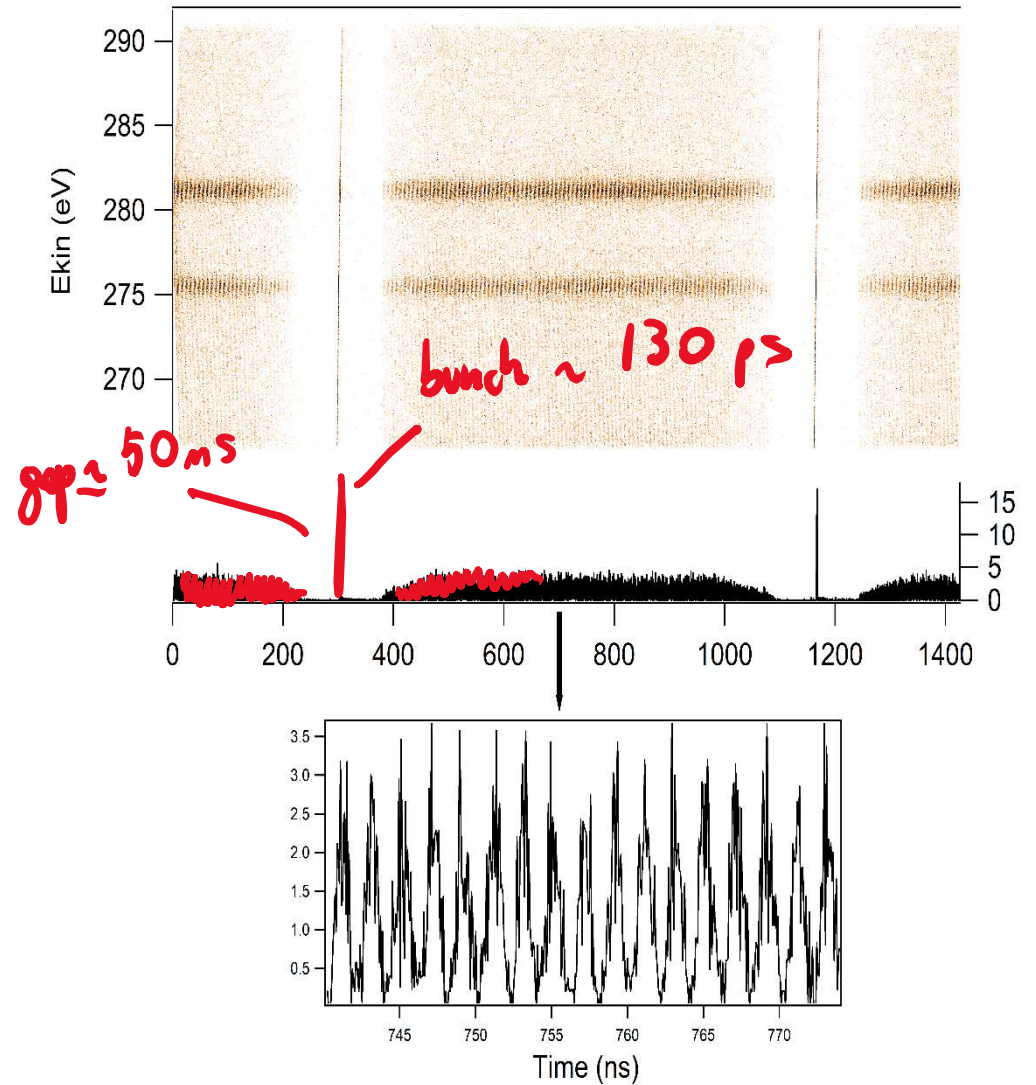
# Synchrotron X-ray pulses

Modello di iniezione ibride

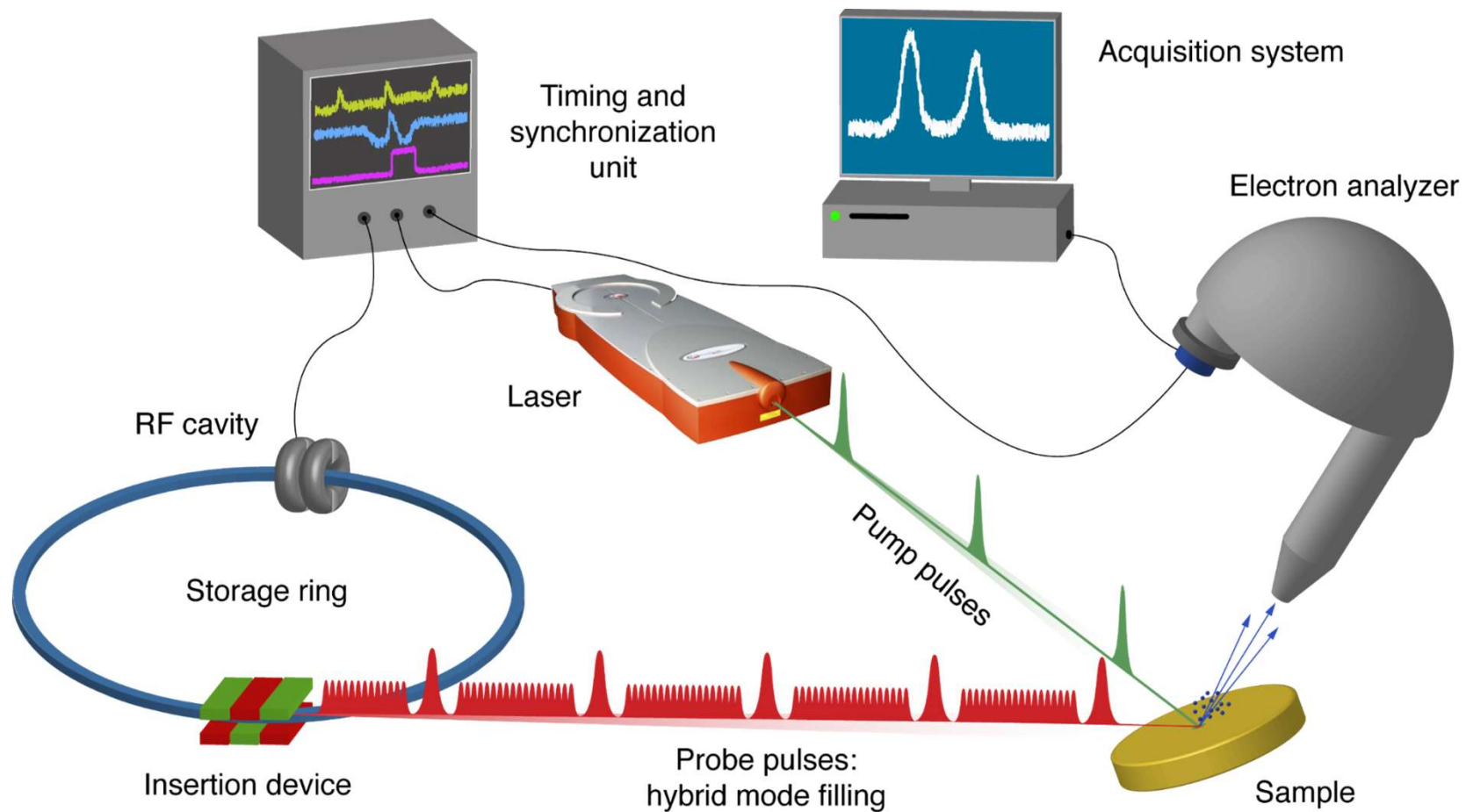


**100 ps X-ray pulses**

Electra filling pattern

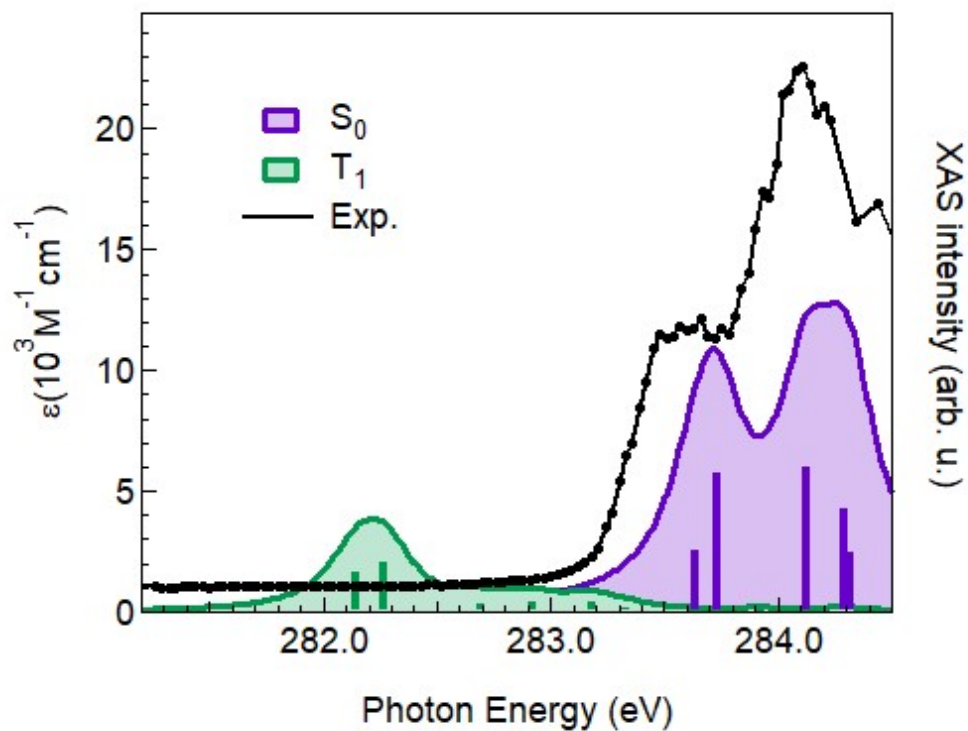
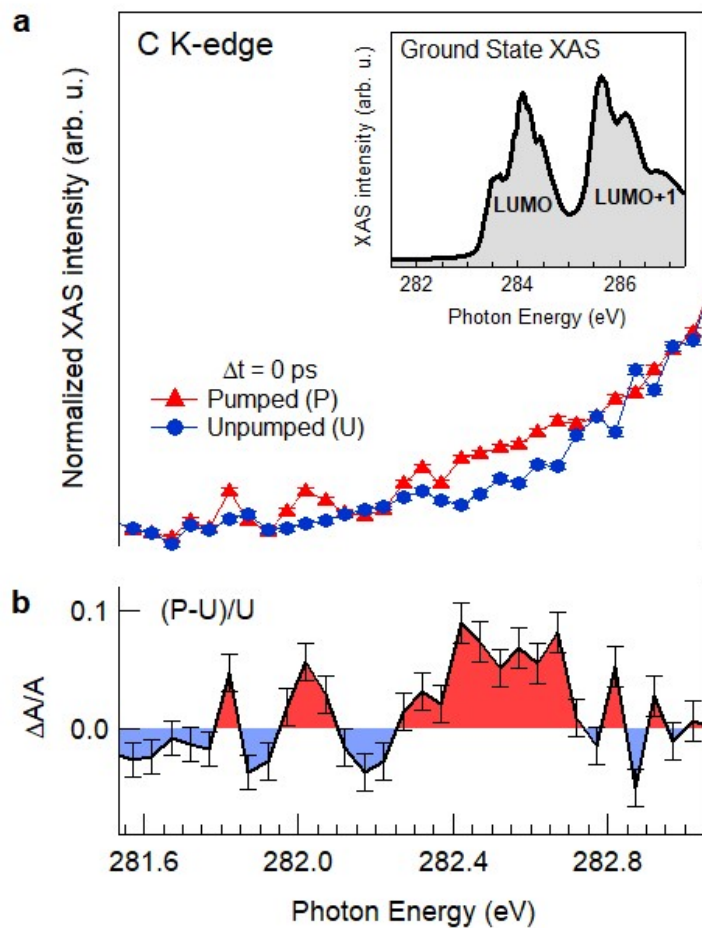
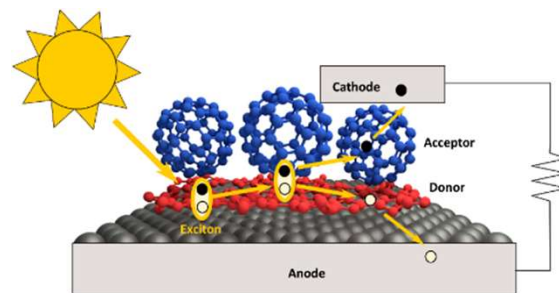


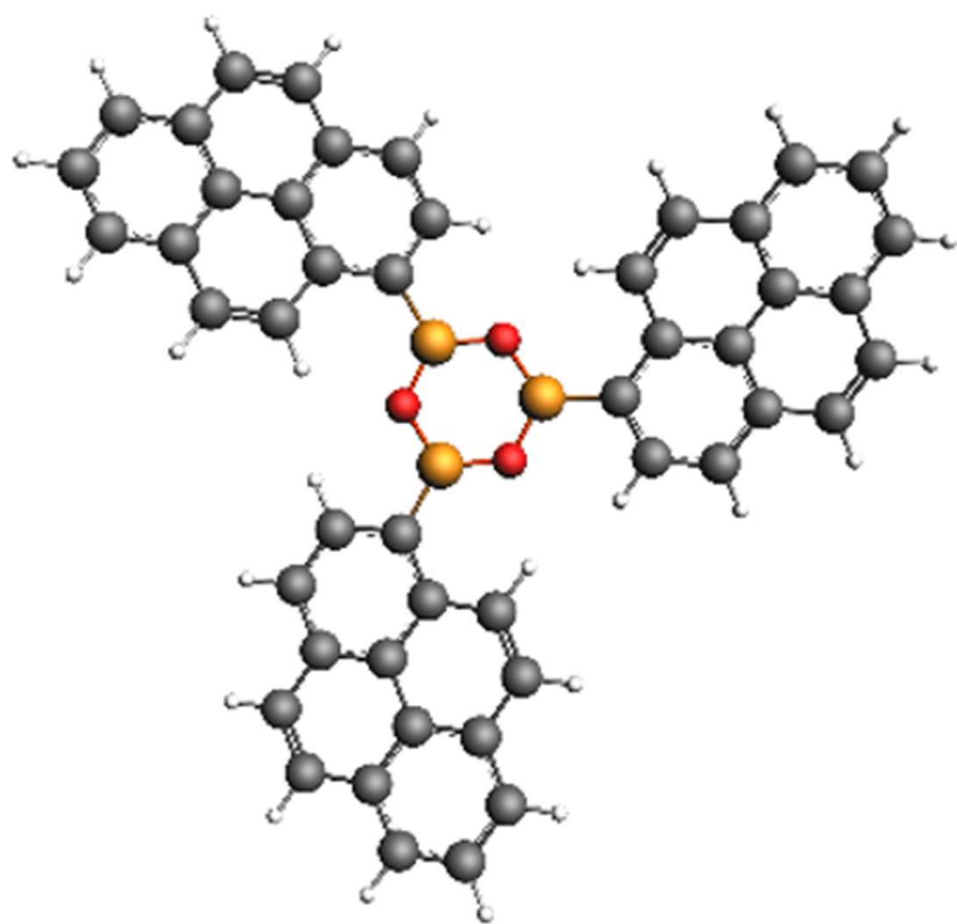
# Experimental Set-Up for Optical Pump-X-ray Probe



# Time resolved XAS

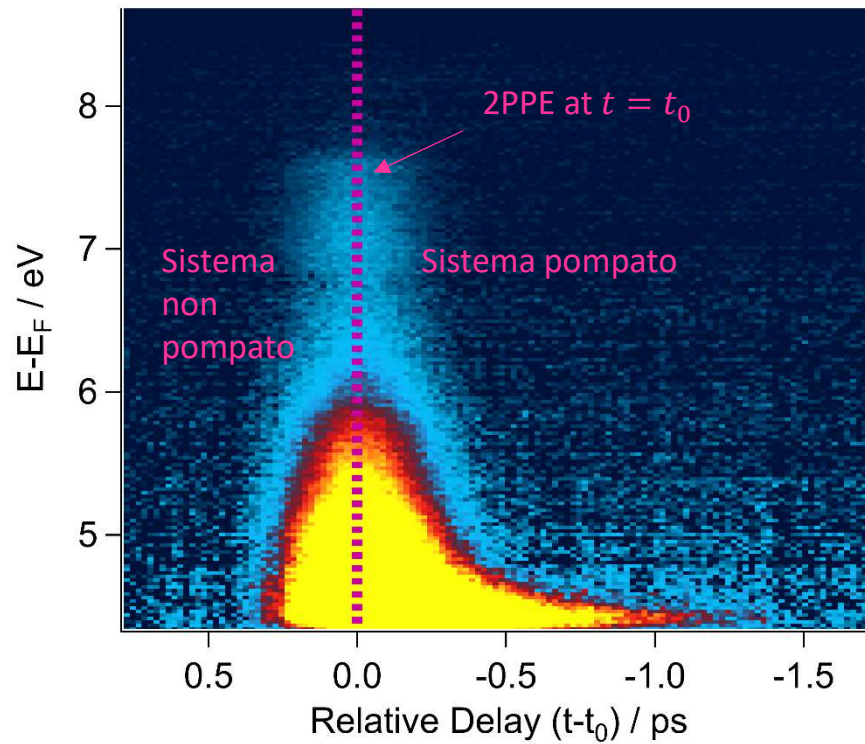
## Triplet picosecond dynamics with chemical sensitivity





## Two photon photoemission spectroscopy (Laser-Laser)

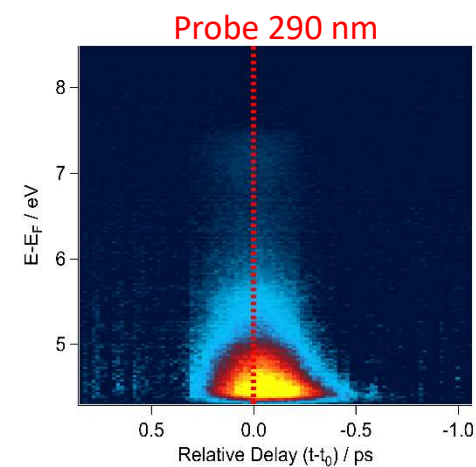
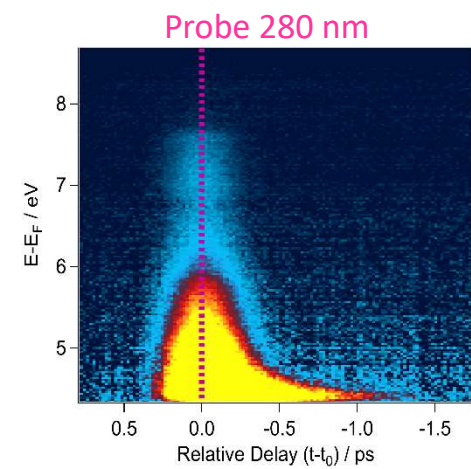
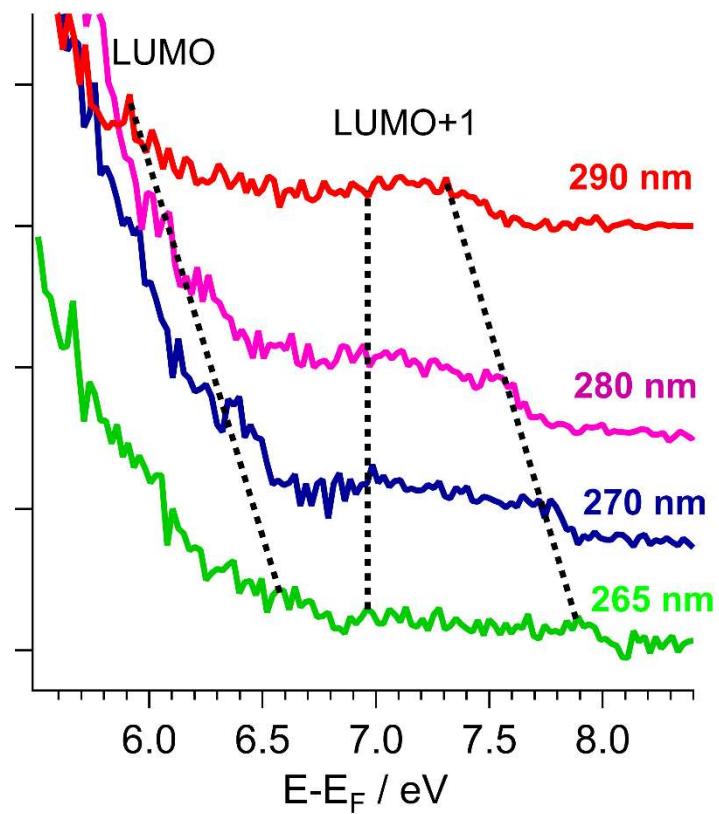
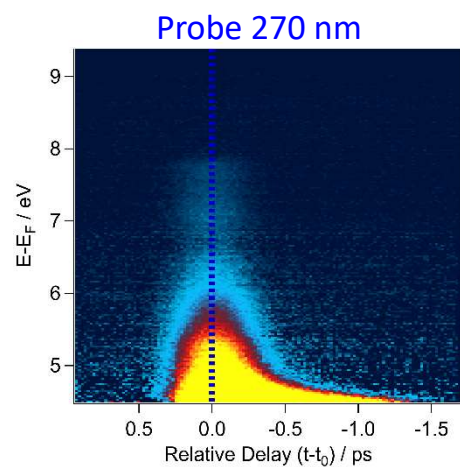
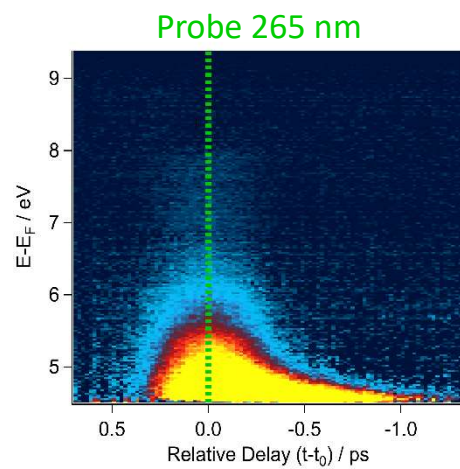
Probe 280 nm



Pump: laser a 343 nm (costante)

Probe: laser a lunghezza d'onda variabile (a sinistra 280 nm)

## Two photon photoemission spectroscopy

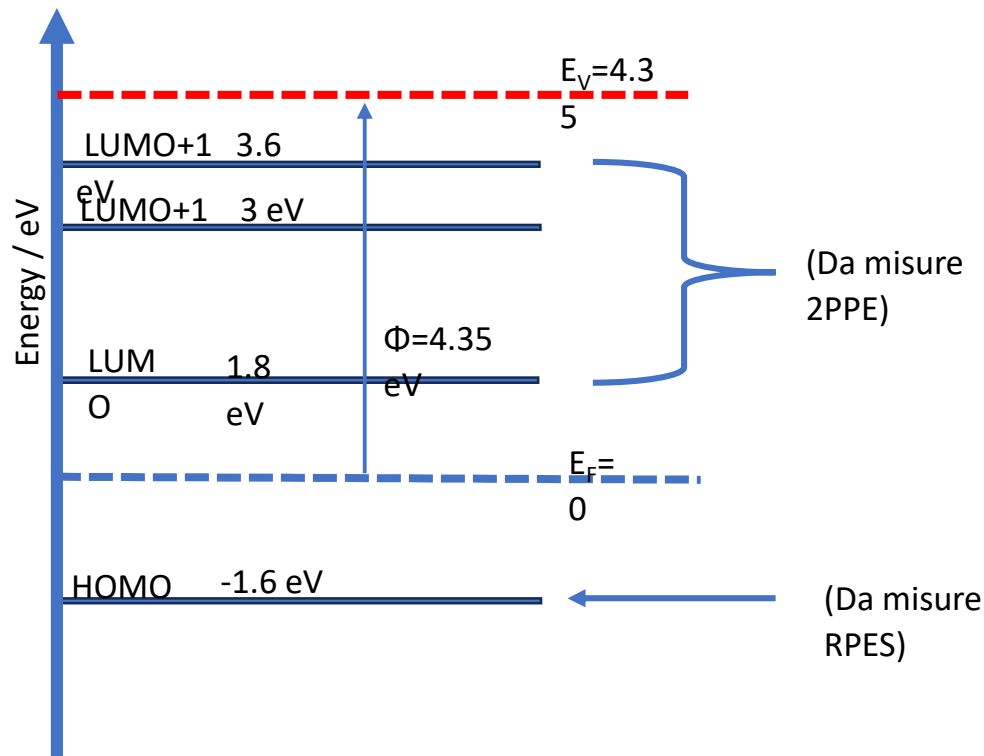


## Diagramma di allineamento dei livelli energetici

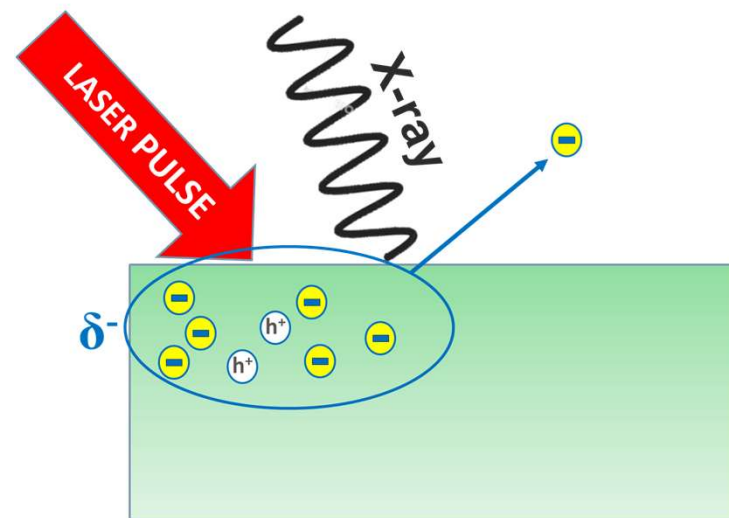
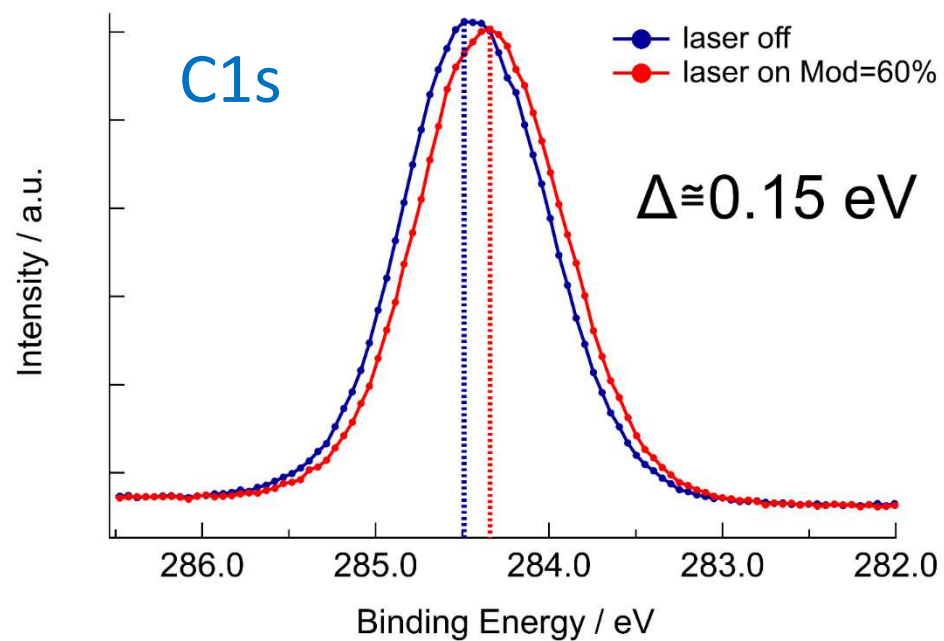
$$\begin{aligned}
 E_B(LUMO) &= h\nu_{PROBE} - E_{KIN}(LUMO) \\
 &= 4.59 - 6.4 = -1.8 \text{ eV}
 \end{aligned}$$

Gap HOMO-LUMO  $\sim 3.4 \text{ eV}$

Funzione lavoro ( $\phi$ ) =  $4.35 \text{ eV}$

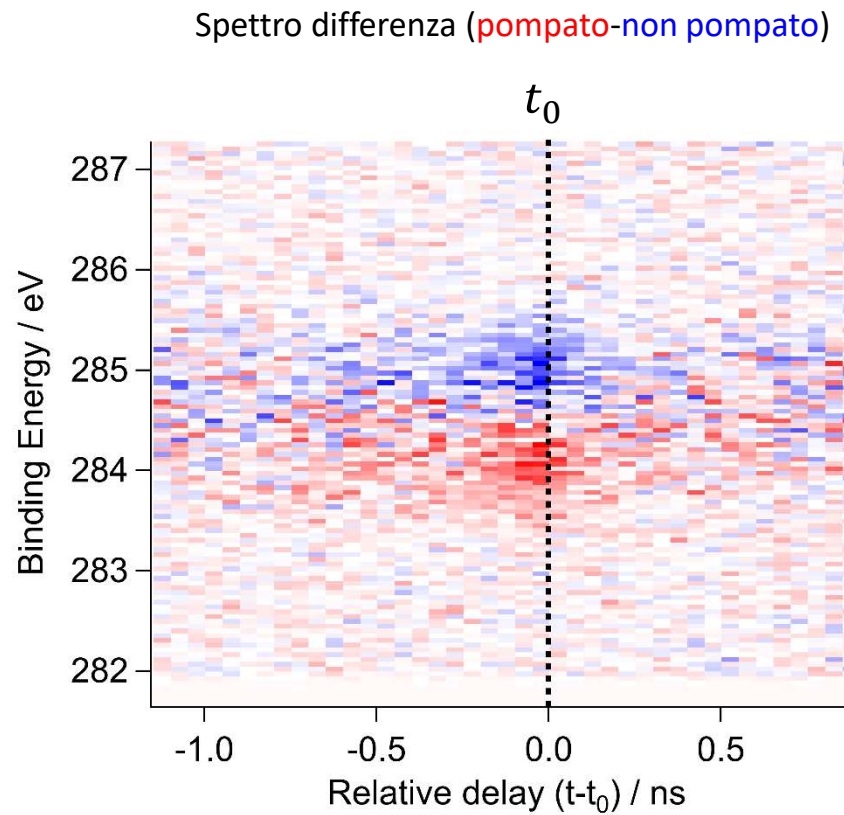
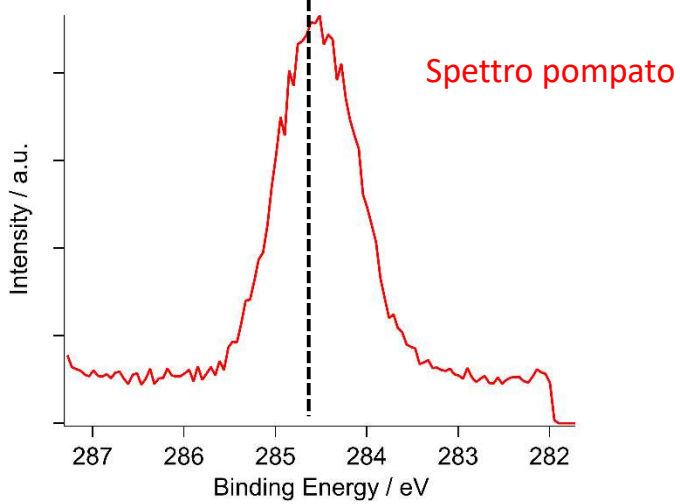
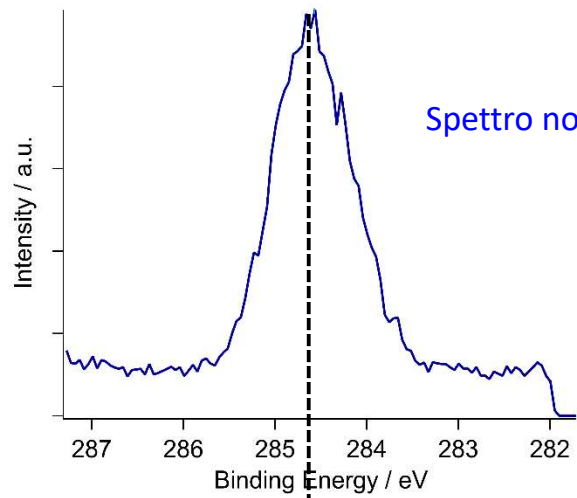


Campione illuminato (343 nm): evidenza di surface photovoltage





# Time-Resolved XPS (Laser-Sincro)

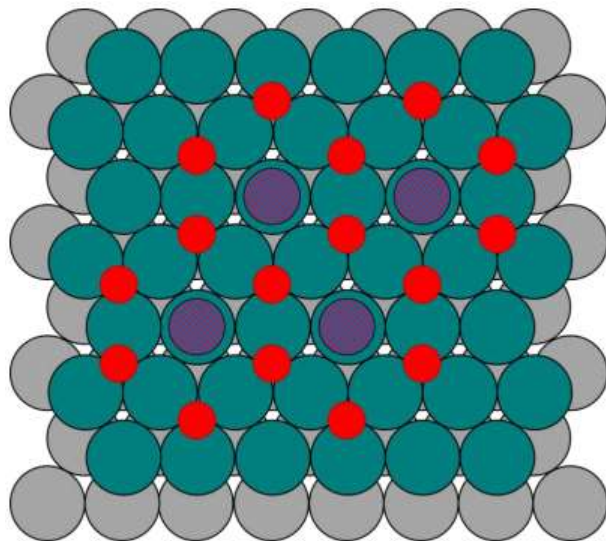




## Ossidazione di CO su Ru

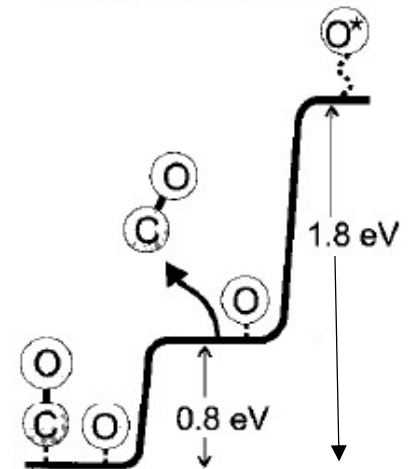
- $O_2$  dissocia spontaneamente
- CO si lega
- Se scaldo...CO se ne va prima che l'ossidazione avvenga

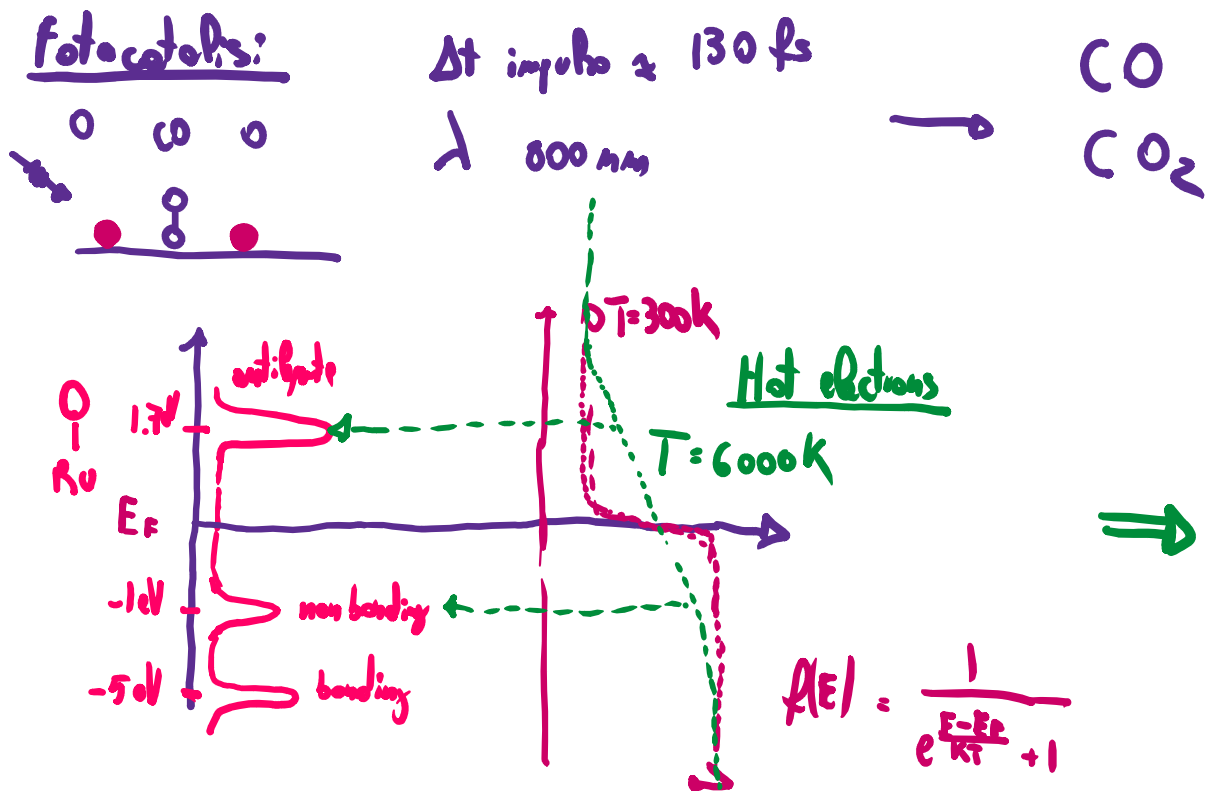
Ru(100)



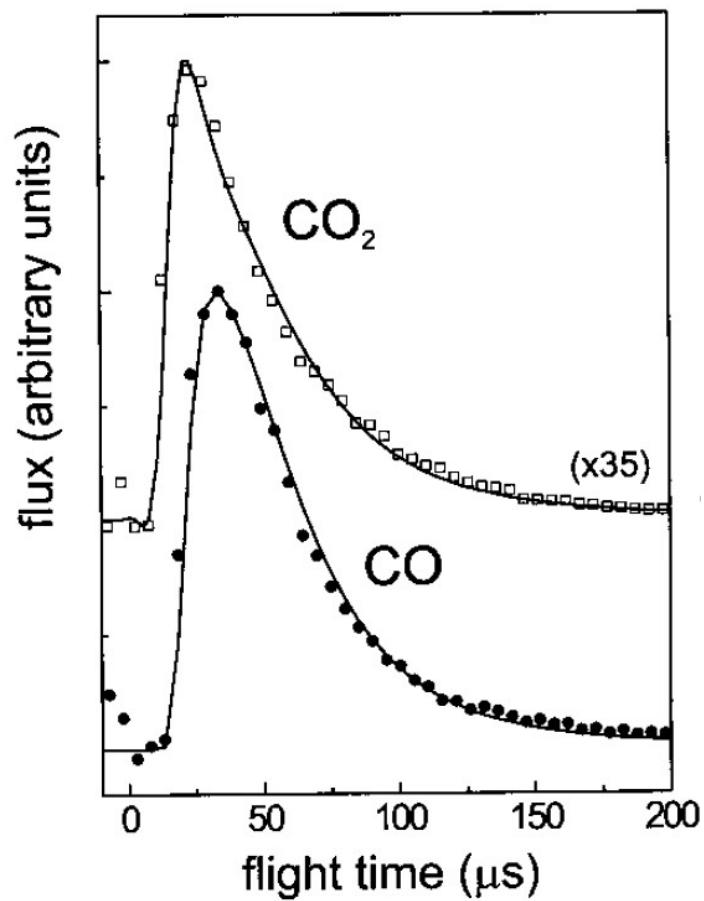
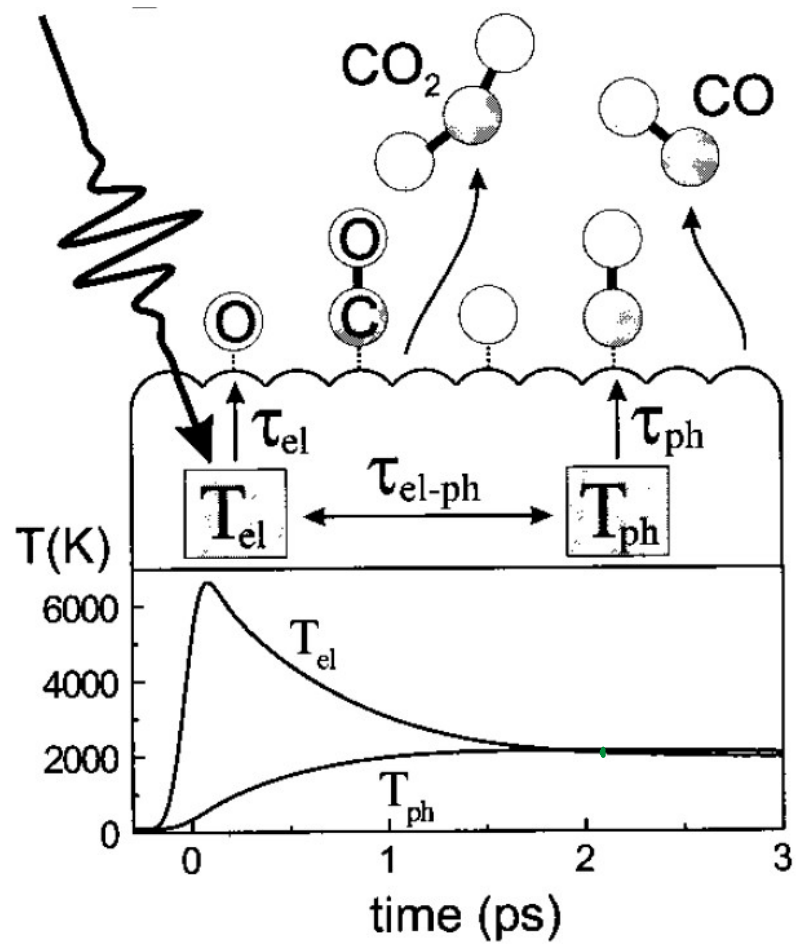
- Ruthenium 1st layer
- Ruthenium 2nd layer
- Oxygen
- Carbon monoxide

Thermal excitation

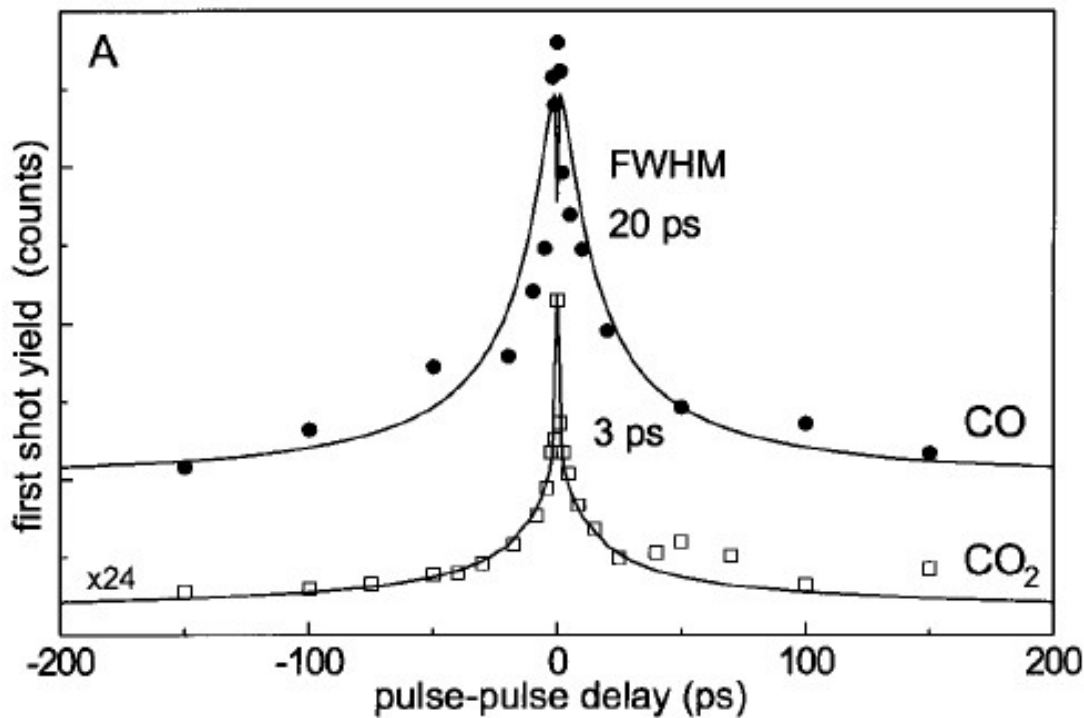




Lo stato antilegante viene parzialmente riempito con un impulso di fotoni e la relativa  $T_e=6000$ K. Lo stesso impulso provoca un parziale svuotamento del primo orbitale occupato, che però ha carattere non legante. Complessivamente, l'impulso di fotoni indebolisce il legame O-Ru e mette l'ossigeno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

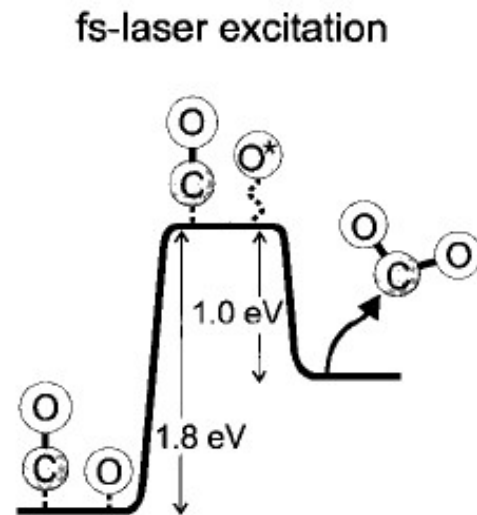
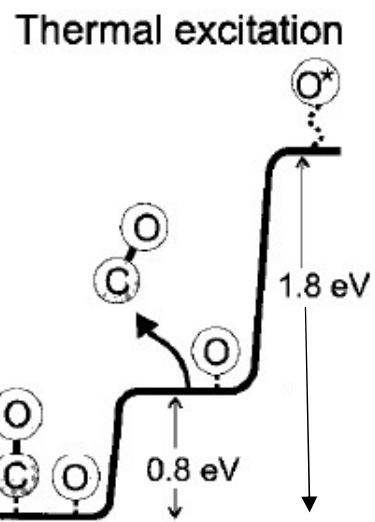


Per verificare se il desorbimento di CO e CO<sub>2</sub> è regolato da elettroni o da fononi, mando due impulsi di fotoni al variare dell'intervallo (delay) tra i due. Se ho sovrapposizione tra gli effetti dei due impulsi, mi aspetto un aumento del desorbimento. Questo aumento c'è per entrambe le specie,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

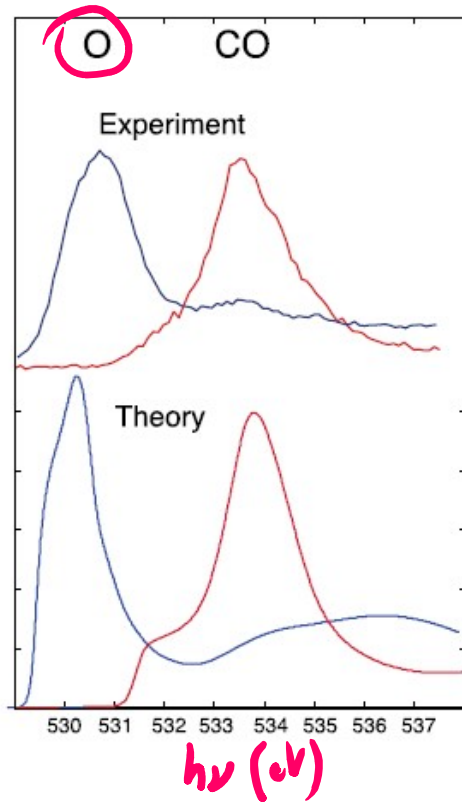


Electron-phonon coupling avviene in 1 ps  
I fononi poi rilassano in 50 ps (e la temperatura si media su regioni più ampie del cristallo, scendendo localmente )

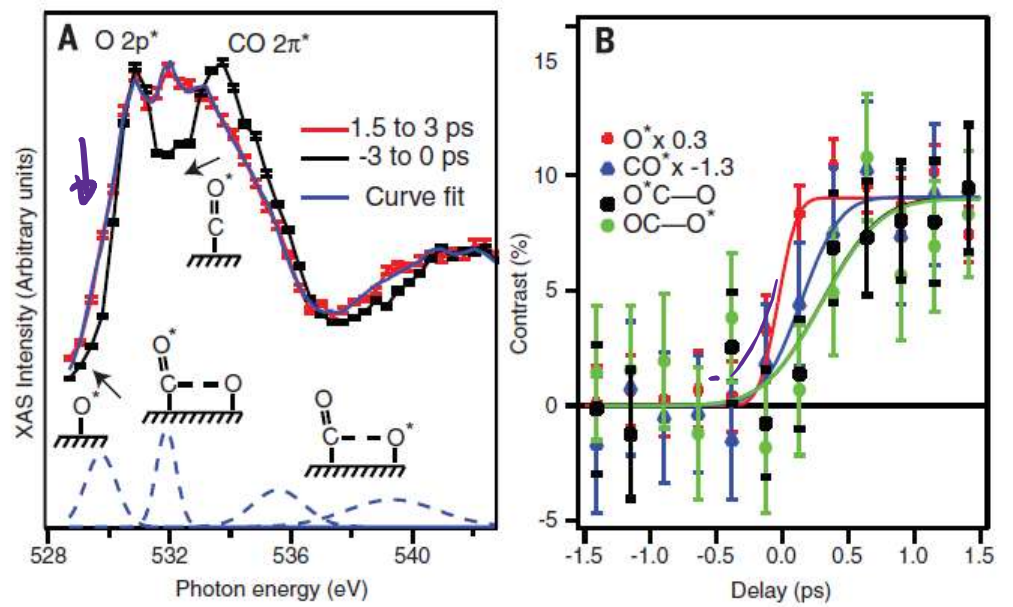
Qui perciò è evidente che il desorbimento di CO è legato a fenomeni fononici (temperatura che aumenta); il desorbimento di CO<sub>2</sub> a fenomeni elettronici (*hot electrons*)



NEXAFS  $O_{1s}$

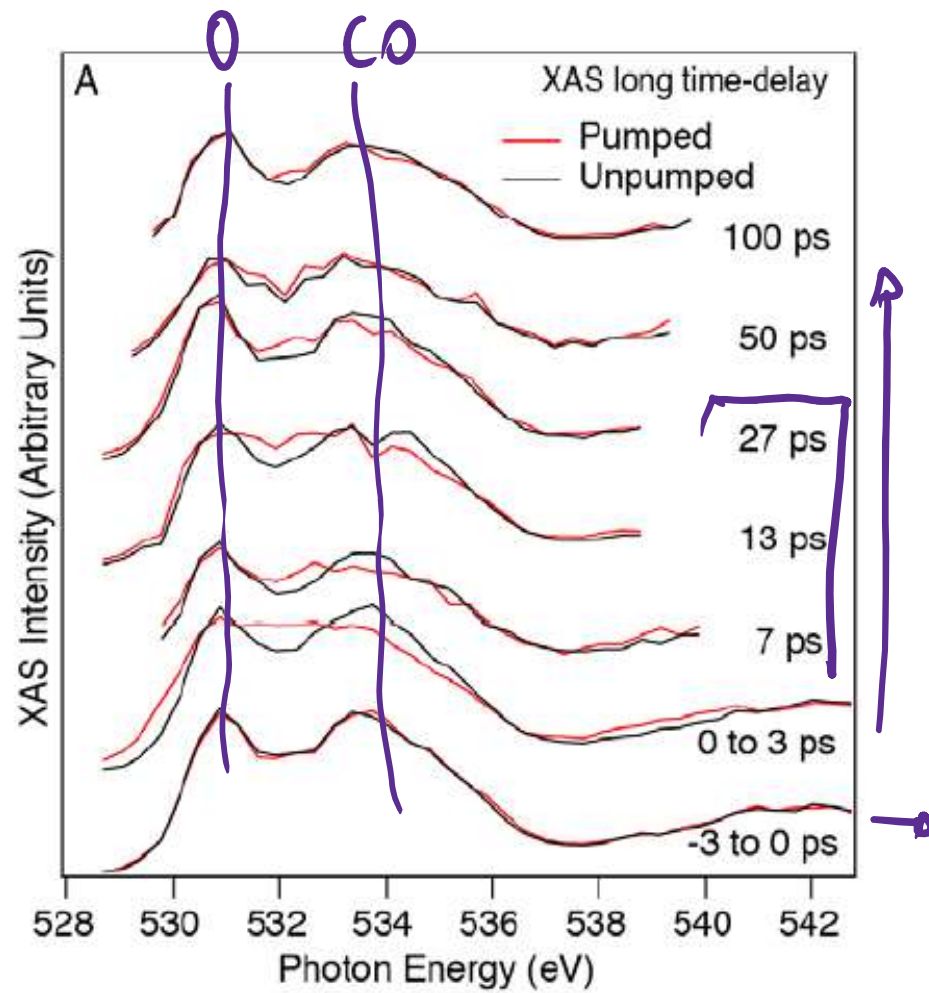


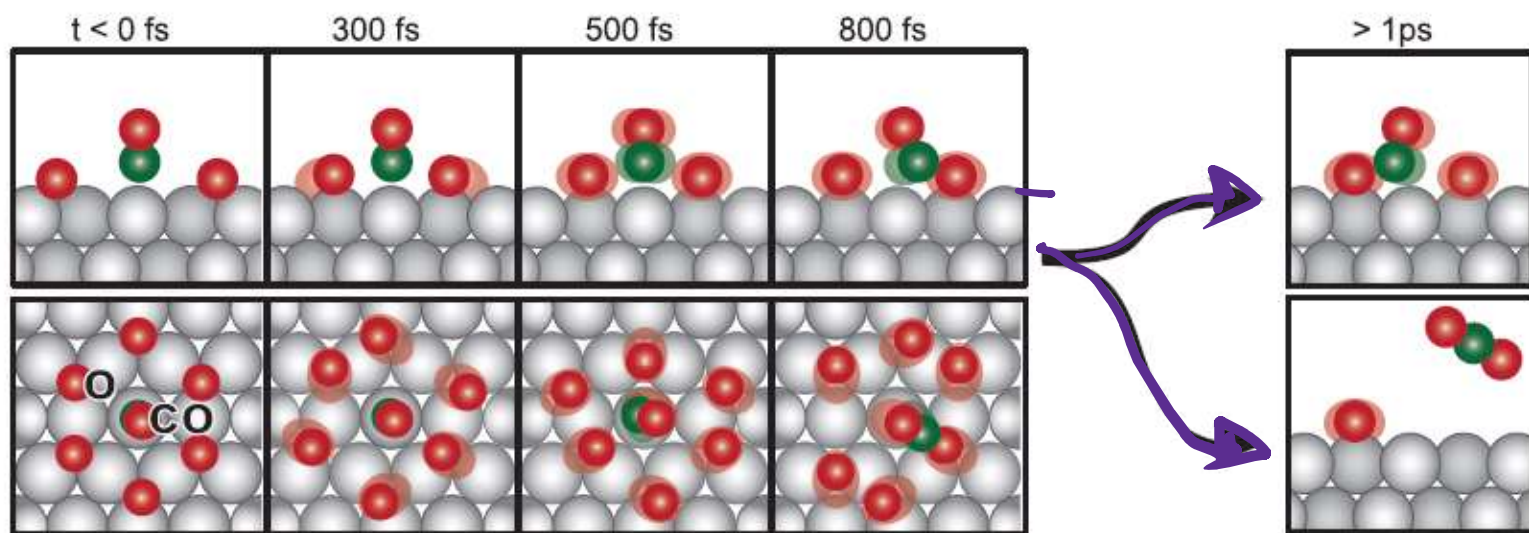
$h\nu_1 \approx 400 \text{ nm}$   
 $h\nu_2$



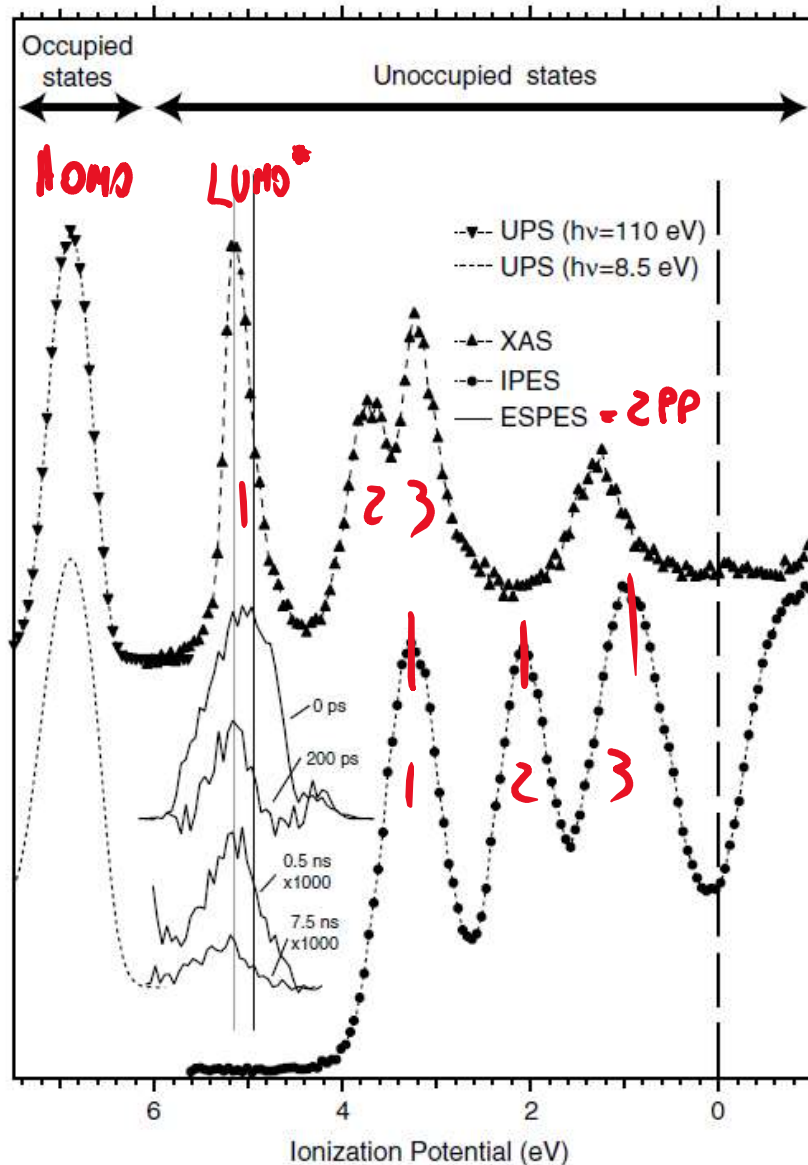
Science, 2015, vol.347







HOMO-LUMO gap



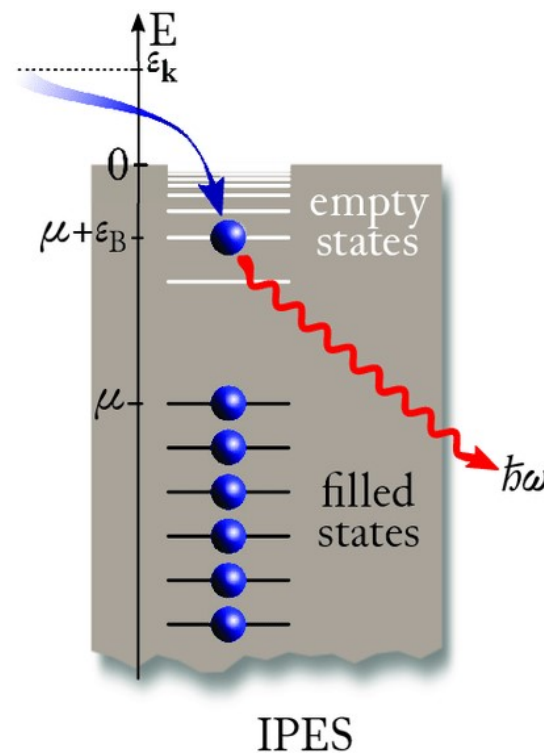
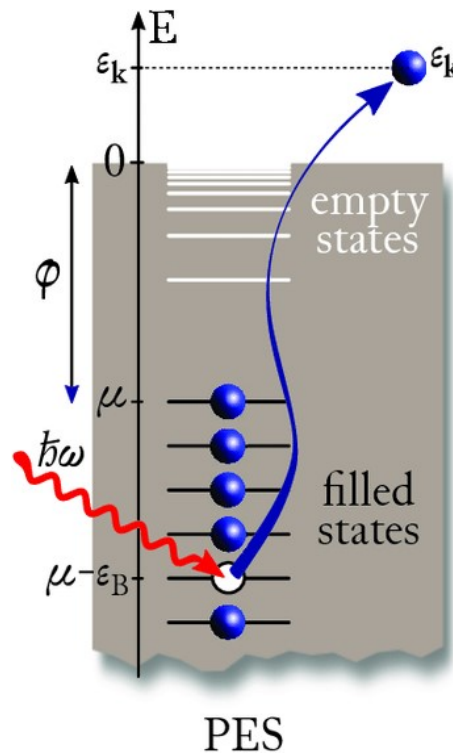
C60: stati occupati/non occupati misurati con diverse tecniche

- NEXAFS e 2PP danno stessa posizione
- IPES indica la posizione di LUMO senza attrazione coulombiana della buca

IPES

Inverse Photo Emission Spectroscopy

# PES vs IPES



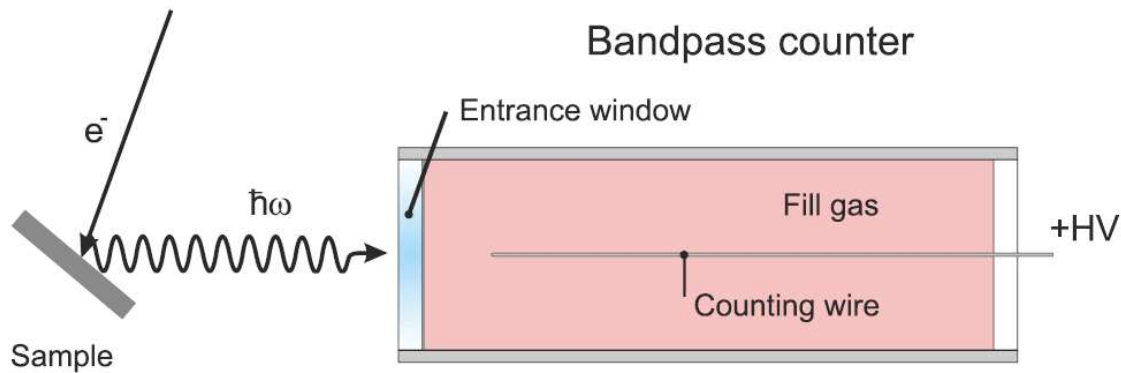
In fotoemissione inversa, un fascio di elettroni di bassa energia (10-20 eV) viene direzionato verso il campione. Un elettrone può andare ad occupare uno degli orbitali non occupati del sistema (es. il LUMO(+n) di una molecola). L'energia che perde in questo processo viene emessa in modo radiativo. L'energia dei fotoni che misuro sarà una fotografia della distribuzione di livelli energetici degli orbitali non occupati.

Posso effettuare la misura in due modi:

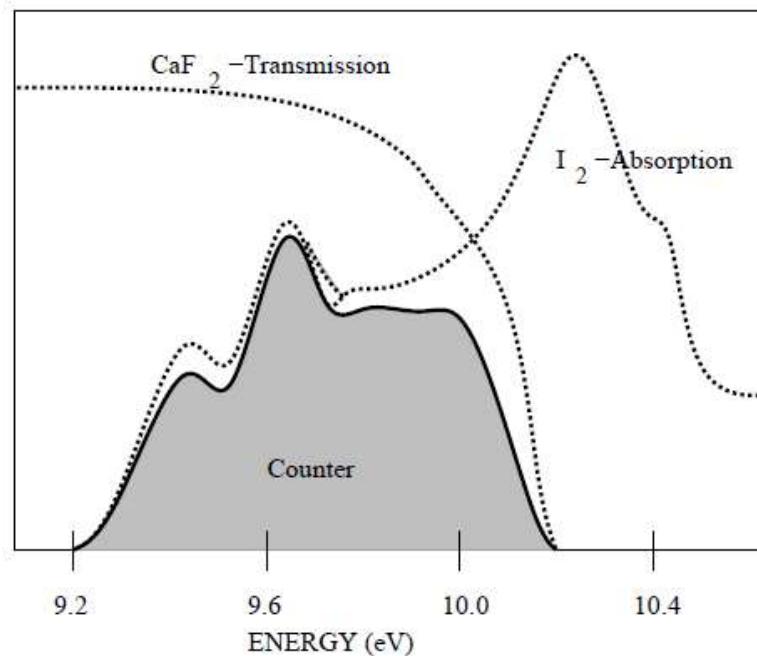
- a energia fissa degli elettroni e usando un reticolo di diffrazione per misurare la distribuzione in energia dei fotoni emessi
- variando l'energia degli elettroni e misurando un'energia fissa di fotoni emessi

In generale il segnale IPES è molto debole. Siccome la seconda modalità di misura permette di integrare su un grande angolo solido di emissione, è la modalità usata maggiormente

## Il detector Geiger-Muller



Il contatore Geiger-Muller è costituito da un tubo contenente un gas (es.  $I_2$ ) e chiuso da una finestra (es.  $CaF_2$ ). La finestra costituisce un filtro passa-alto per i fotoni. Il gas ha una soglia di ionizzazione di poco più bassa del taglio della finestra.



Di conseguenza, solo fotoni di un limitato range di energia che attraversano la finestra riescono a ionizzare il gas e produrre quindi cariche che vengono misurate come corrente su un filamento. Si raggiungono in questo modo risoluzioni di 0.5 eV.

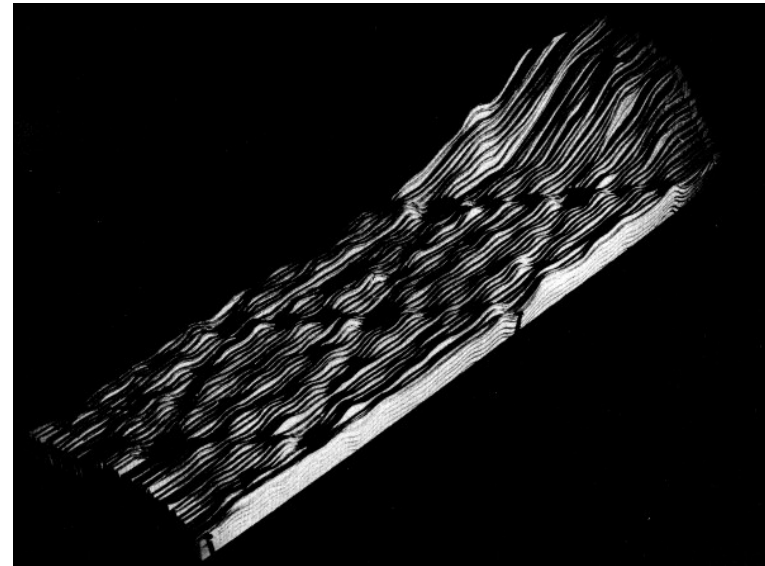




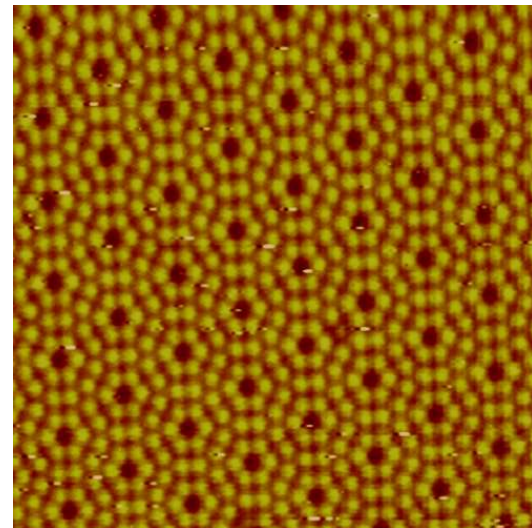


1982. Rohrer e Binnig pubblicano dati STM della ricostruzione  $7 \times 7$  del Si(111).

1986. Premio Nobel per la Fisica



STM (Scanning Tunneling Microscopy) e tecniche correlate (SPM, scanning probe microscopy) forniscono informazioni legate allo spazio diretto dei sistemi



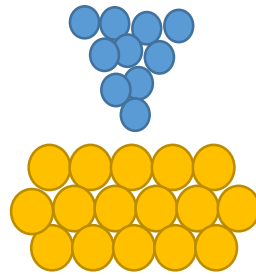
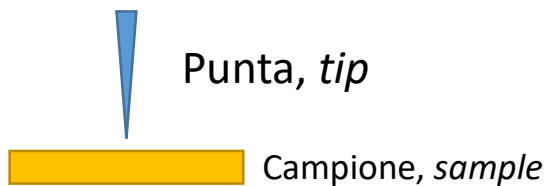
Wandelt, volume 1:

3.5 Scanning Probe Techniques | 427

**3.5**

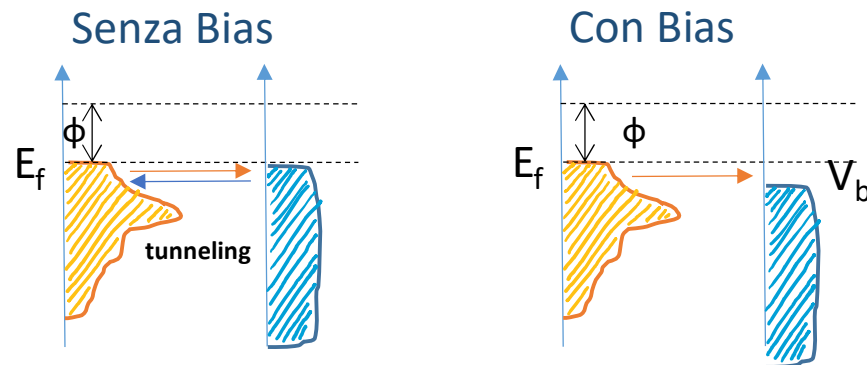
**Scanning Probe Techniques**

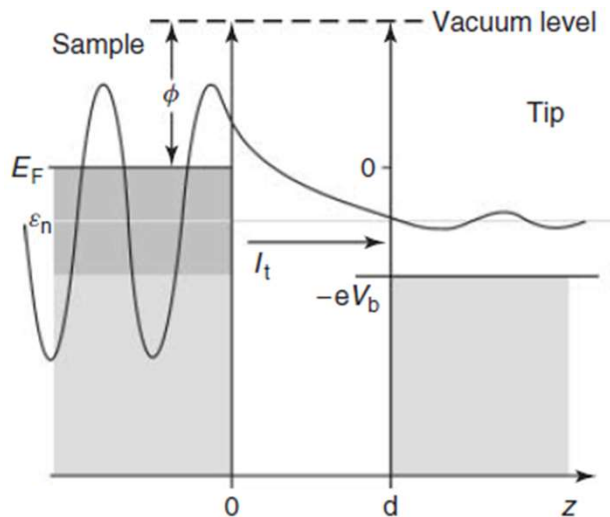
*Angelika Kühnle and Michael Reichling*



In un esperimento STM, una punta metallica viene avvicinata al campione a distanze atomiche. Assumendo per semplicità che punta e campione abbiano la stessa *work-function*  $\phi$ , un elettrone che si trovi al livello di Fermi del campione (punta) vede una barriera di potenziale  $\phi$  che lo ostacola nello spostamento verso la punta (campione).

Se la distanza  $d$  punta campione è sufficientemente piccola, per effetto tunnel il superamento della barriera può avvenire. Mediamente però avrò un egual numero di elettroni che vanno in un verso e nell'altro (schema sotto, pannello di sinistra) finché i due livelli di Fermi coincidono. Se però applico un potenziale di bias relativo di qualche decimo di volt tra punta e campione, posso ad esempio favorire il tunneling di elettroni verso la punta ed avere così una corrente netta tra i due (pannello di destra)





Quantisticamente, il problema è riconducibile al caso di barriera finita con il potenziale  $U$  che vale  $\phi$  tra  $0$  e  $d$ .

L'equazione di Schrodinger non dipendente dal tempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \psi(z) + U(z) \psi(z) = E \psi(z)$$

ha soluzioni:  $\psi(z) = \psi(0) e^{\pm ikz}$  con il vettore d'onda  $k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - U)}$  per  $z < 0$  e  $z > d$  (dove  $U=0$ )

mentre  $\psi(z) = \psi(0) e^{-\kappa z}$  con  $\kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U - E)}$  dentro la barriera

La corrente di tunneling  $I_t$  sarà proporzionale alla somma del quadrato di tutte le funzioni d'onda non nulle dopo la barriera. Maggiore è la densità di stati in  $0$  maggiore sarà la corrente. Inoltre, se il bias è piccolo rispetto alla funzione lavoro, l'altezza della barriera sarà approssimabile proprio con  $\phi$ .

$$I_t \propto \sum_{\epsilon_n = E_F - eV_b}^{E_F} |\psi_n(0)|^2 e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m\phi}d}$$

Sostituendo i valori delle costanti, la corrente di tunneling può essere approssimata come:

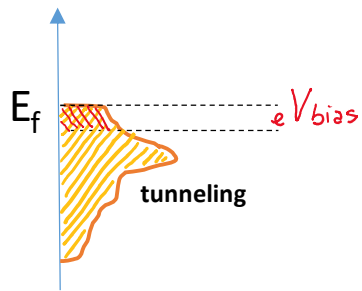
$$I_{tunnel} \propto \sum_{E=E_F-V_{bias}}^{E_F} |\psi_E(0)|^2 e^{-1.025\sqrt{\phi}d}$$
$$\propto (DOS)_{E_F \rightarrow (E_F - V_{bias})} e^{-1.025\sqrt{\phi}d}$$

$\phi$  è la funzione lavoro del campione ( $\sim 4 \text{ eV}$ )

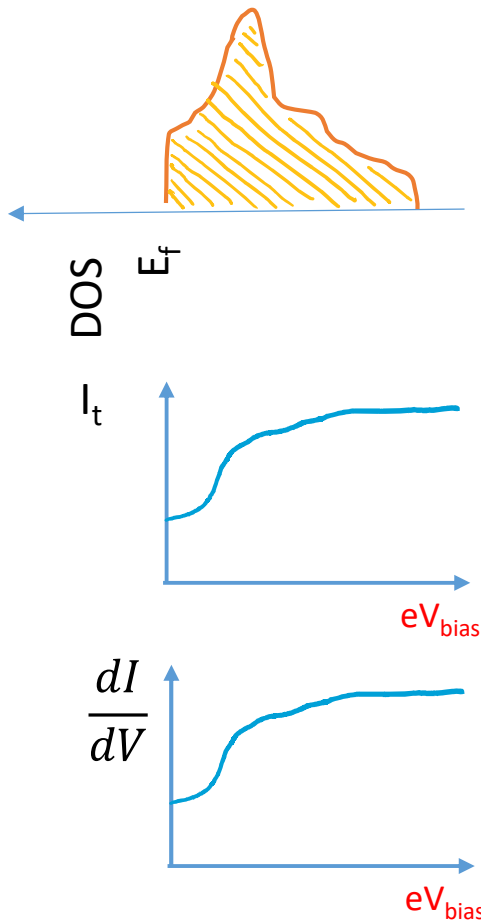
$d$  è la distanza punta-campione

$(DOS)_{E_F \rightarrow (E_F - V_{bias})}$  è il numero di stati elettronici sul campione  
con energia  $(E_F - V_{bias}) \leq E \leq (E_F - V_{bias})$

NOTA: essendoci un esponenziale, piccole variazioni della distanza  $d$  provocano grandi variazioni di corrente. Questo mi permette di misurare variazioni di  $d$  di  $0.1 \text{ \AA}$



$eV_{bias}$  determina la porzione di DOS che contribuisce alla corrente di tunneling.

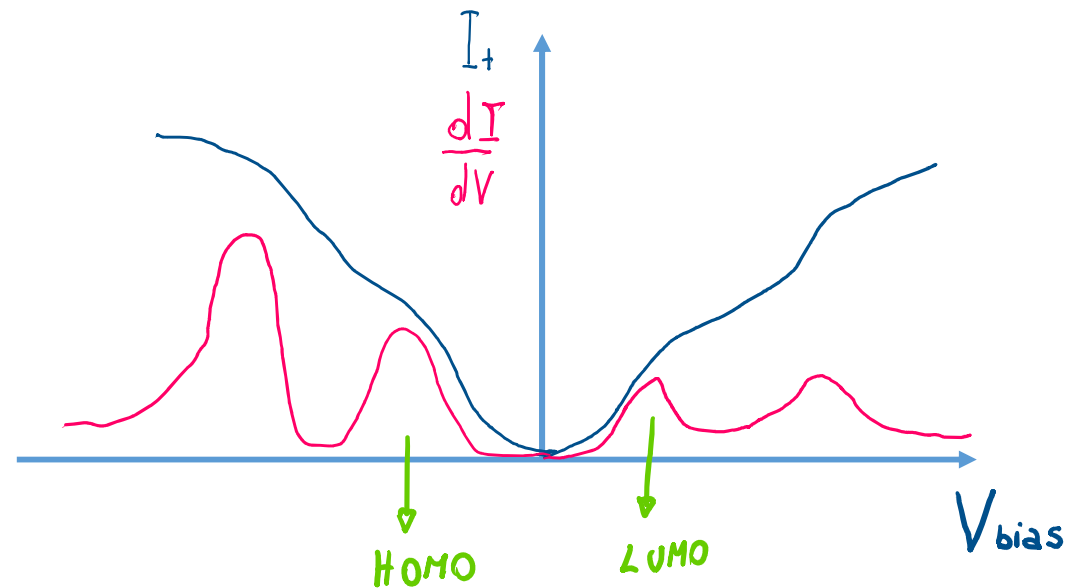
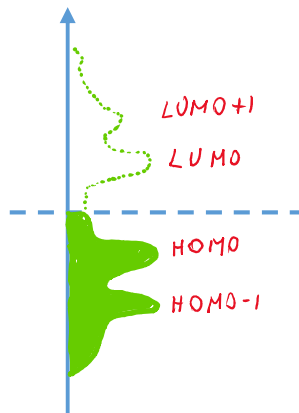


La corrente misurata con un certo bias sarà proporzionale all'integrale della DOS tra Fermi e  $eV_{bias}$

La misura di  $I_t$  su una certa porzione di superficie consente di mappare la densità di stati, di effettuare quella che si definisce **TOPOGRAFIA**.

Invece, la derivata  $\frac{dI_t}{dV_{bias}}$  mi restituisce la curva DOS, mi dà cioè informazioni sulla distribuzione dei livelli energetici. Per questo, tale misura si chiama di **SPETTROSCOPIA**, o **STS** (Scanning Tunneling Spectroscopy).

!! Se metto un bias di segno opposto avrò tunneling dalla punta al campione (per convenzione si parla di bias positivi in questo caso, negativi per tunneling dal campione alla punta). In un esperimento STS, mettere bias negativi mi consente di misurare la densità di stati non occupati del campione. Se il mio sistema è costituito da uno strato di molecole su una superficie, la DOS conterrà gli HOMO(-n) e i LUMO(+n) delle molecole.

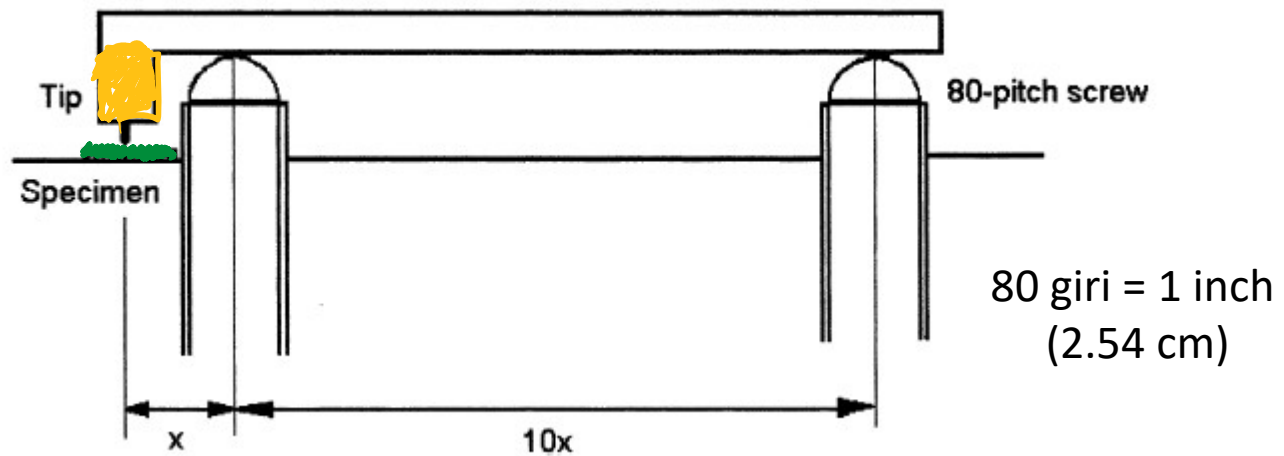


## Dettagli strumentali



## Movimentazione *coarse*

L'avvicinamento della punta al campione avviene in due fasi. Una prima movimentazione copre le distanze macroscopiche e si basa su un semplice gioco di demoltipliche.



Rotazione della vite di 1 grado: 880 nm

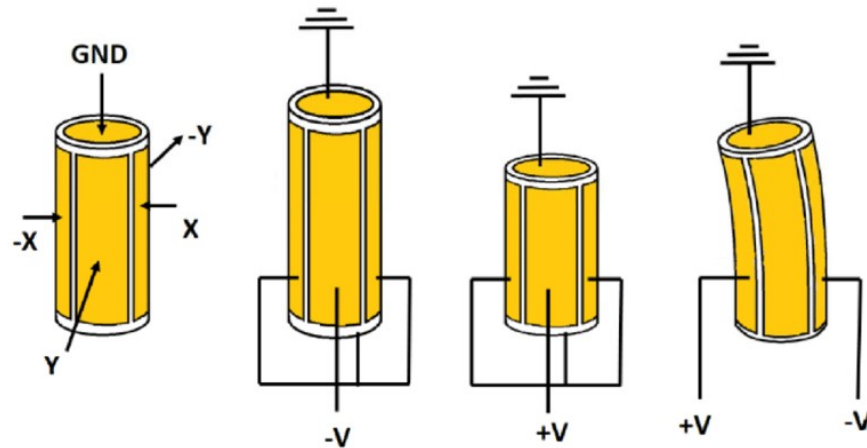
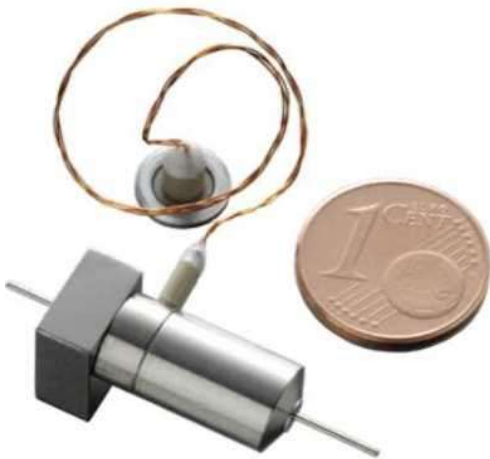
Cantilever 1/10: 88nm

Movimentazione *fine* : l'avvicinamento fine si effettua con motori piezoelettrici su cui è montata la punta

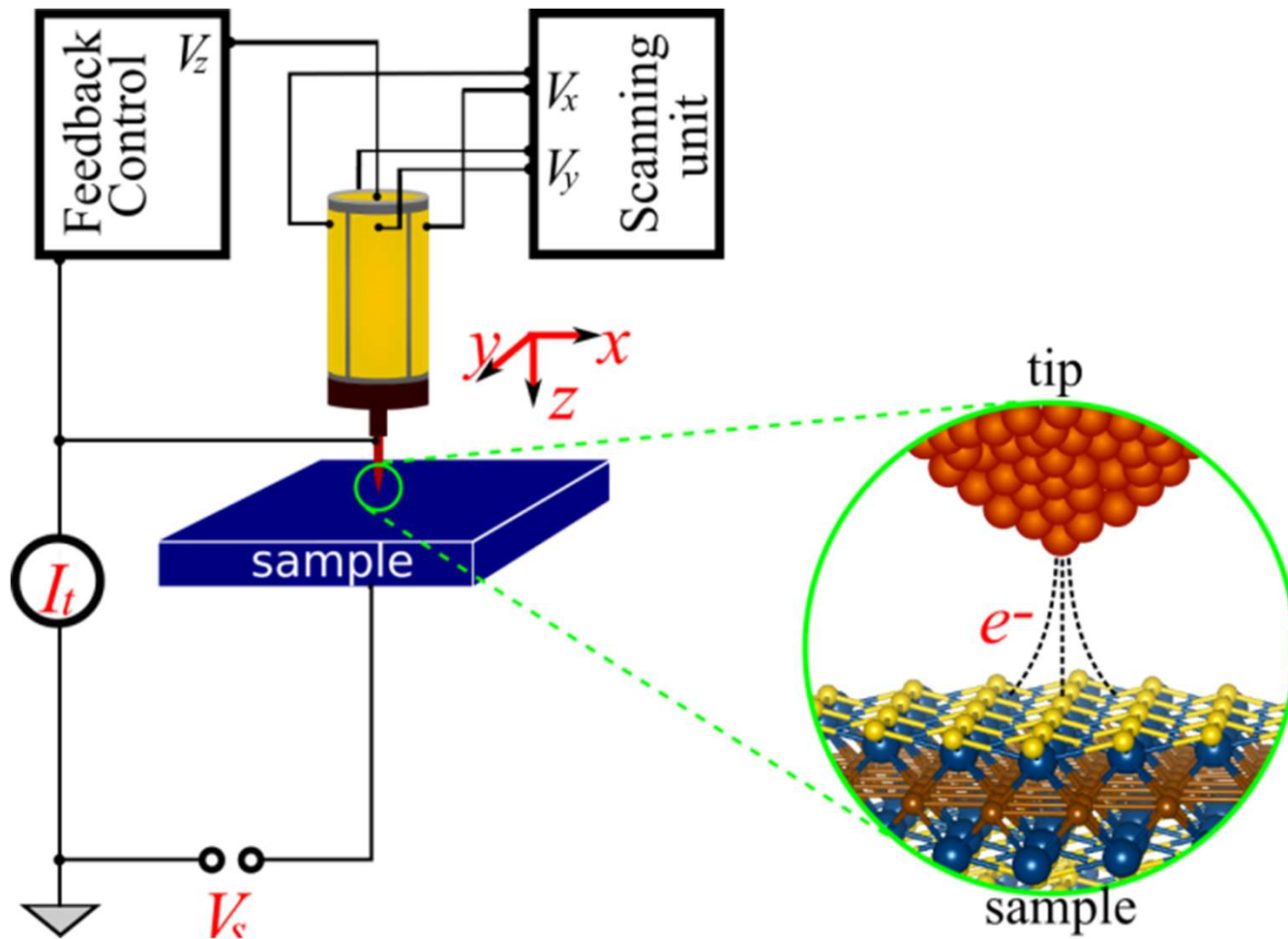


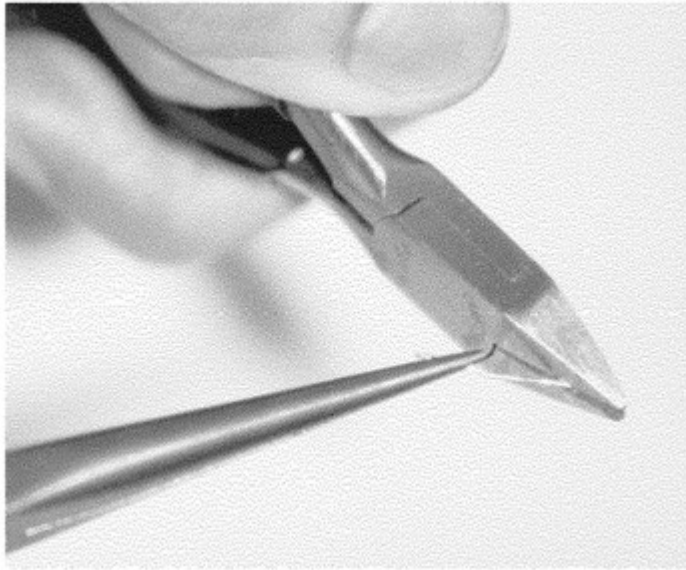
Materiale piezoelettrico (*piombo-zirconato di titanio - PZT*)

Applicando una tensione deformato il materiale  
(in un accendino avviene il contrario)



Una volta raggiunte le condizioni di tunneling, con un sistema di feedback, ogni volta che mi sposto sulla superficie avvicino/allontano la punta in modo da mantenere  $I_t$  costante. In questo modo mi creo un'immagine della morfologia della superficie.



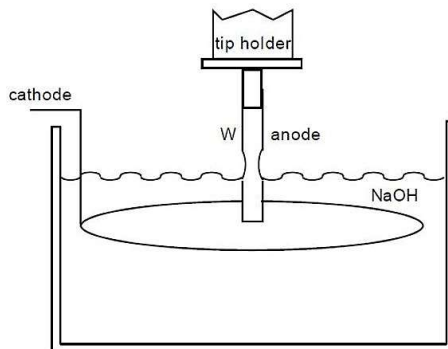


Punta: tungsteno, oro, Ptlr

Diametro filo ~ 0.2 mm

Se ho fortuna, taglio il filo e ottengo una terminazione di pochi atomi

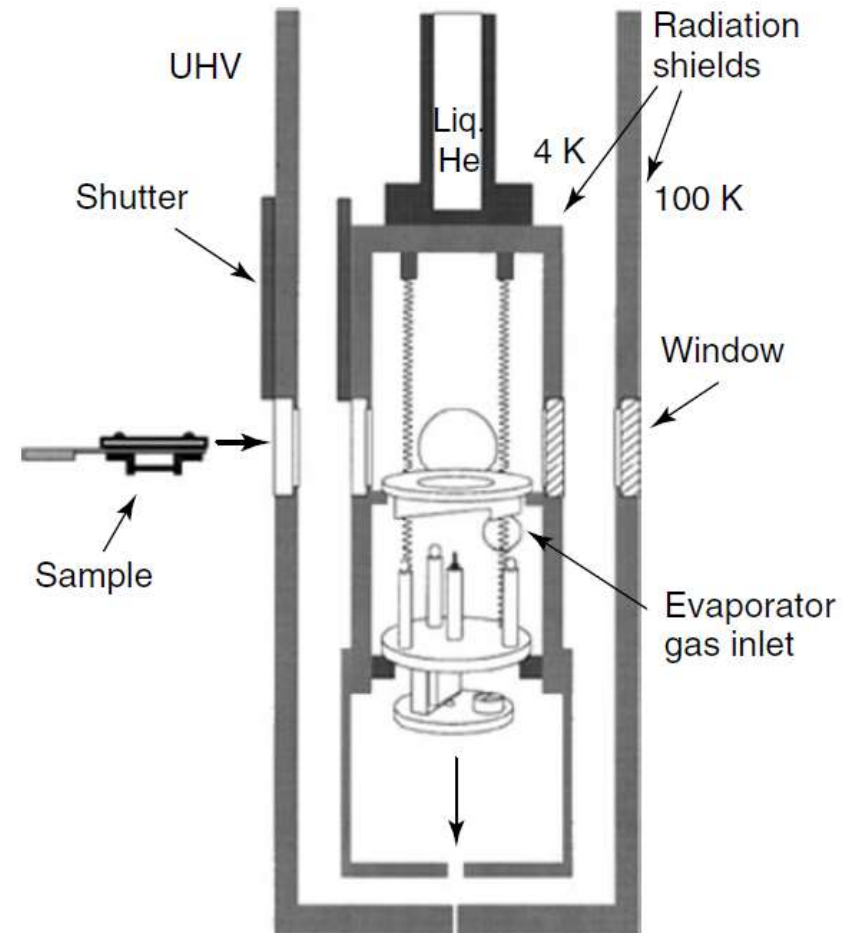
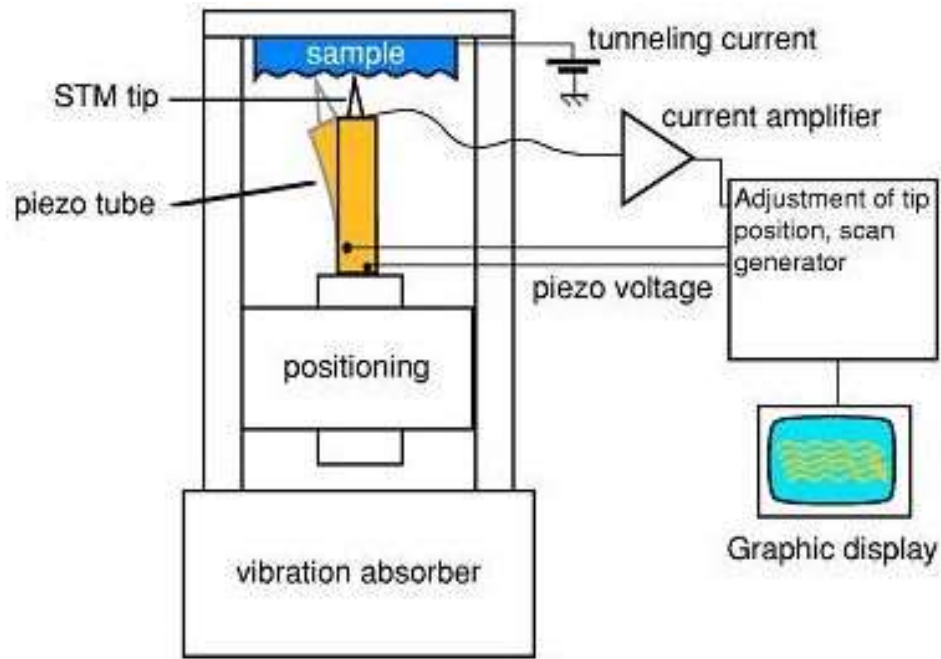
Una strategia più chimica e sistematica è quella di fare *etching* elettrochimico del filo in soluzione di NaOH.

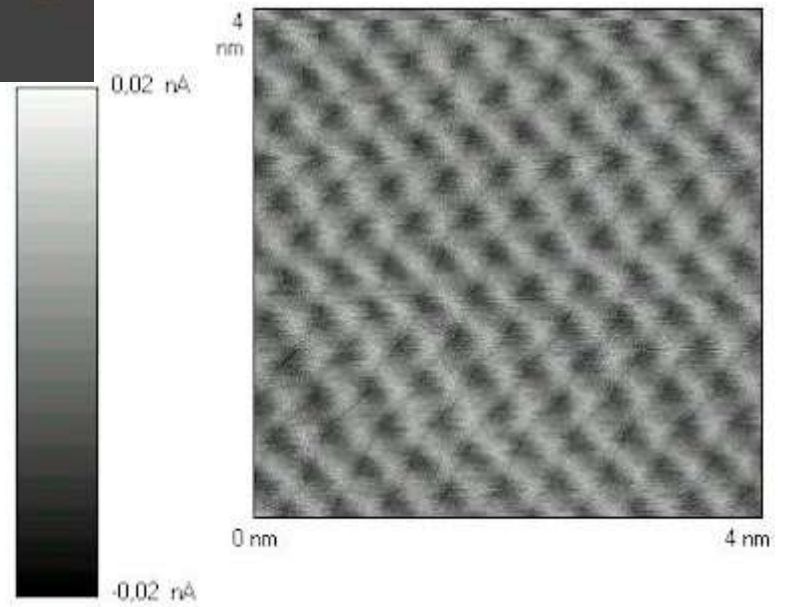


Il filo (es. di W) viene corroso con la formazione di ioni (es.  $WO_4^{2-}$ ). La reazione è più efficace al menisco che si crea in superficie, per effetto dei moti convettivi che via via fanno defluire gli ioni, permettendo che il filo venga ulteriormente attaccato. Il peso della porzione di filo sottostante fa sì che ad un certo punto esso si stacchi.



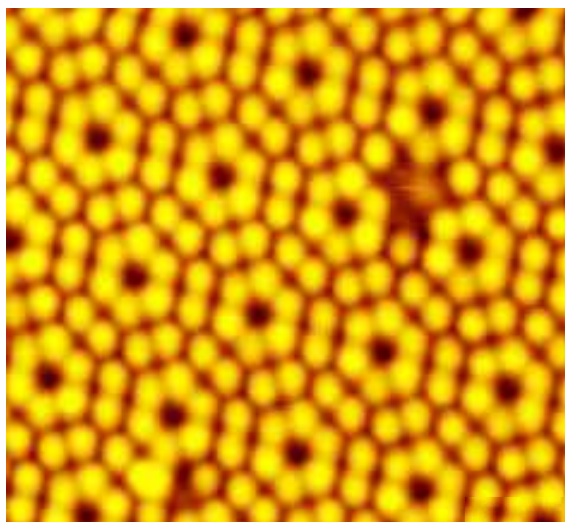
## Raffreddamento e isolamento dalle vibrazioni





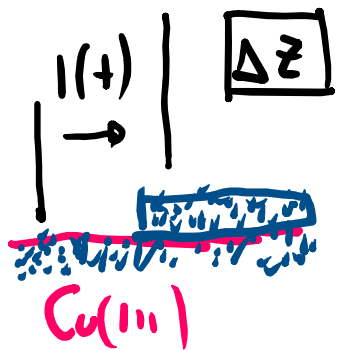
HOPG

Imaging

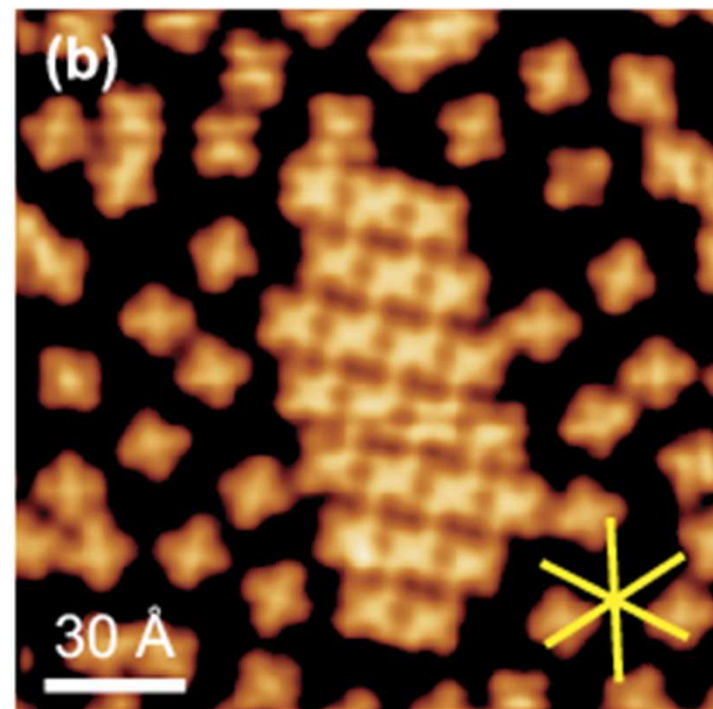
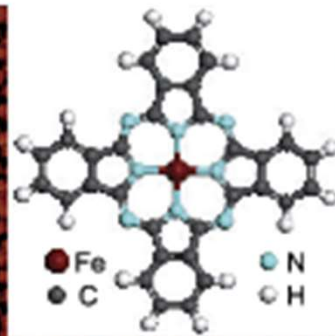
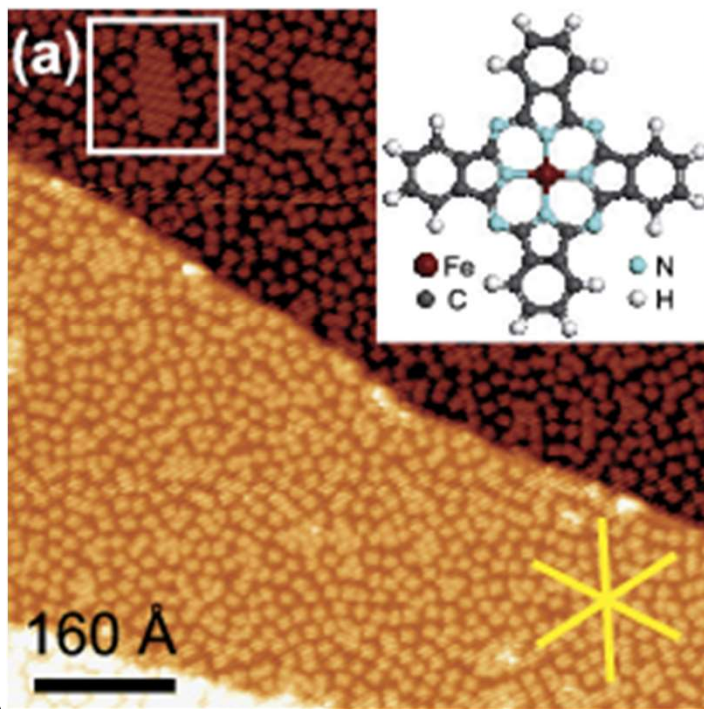


Si (111) 7x7

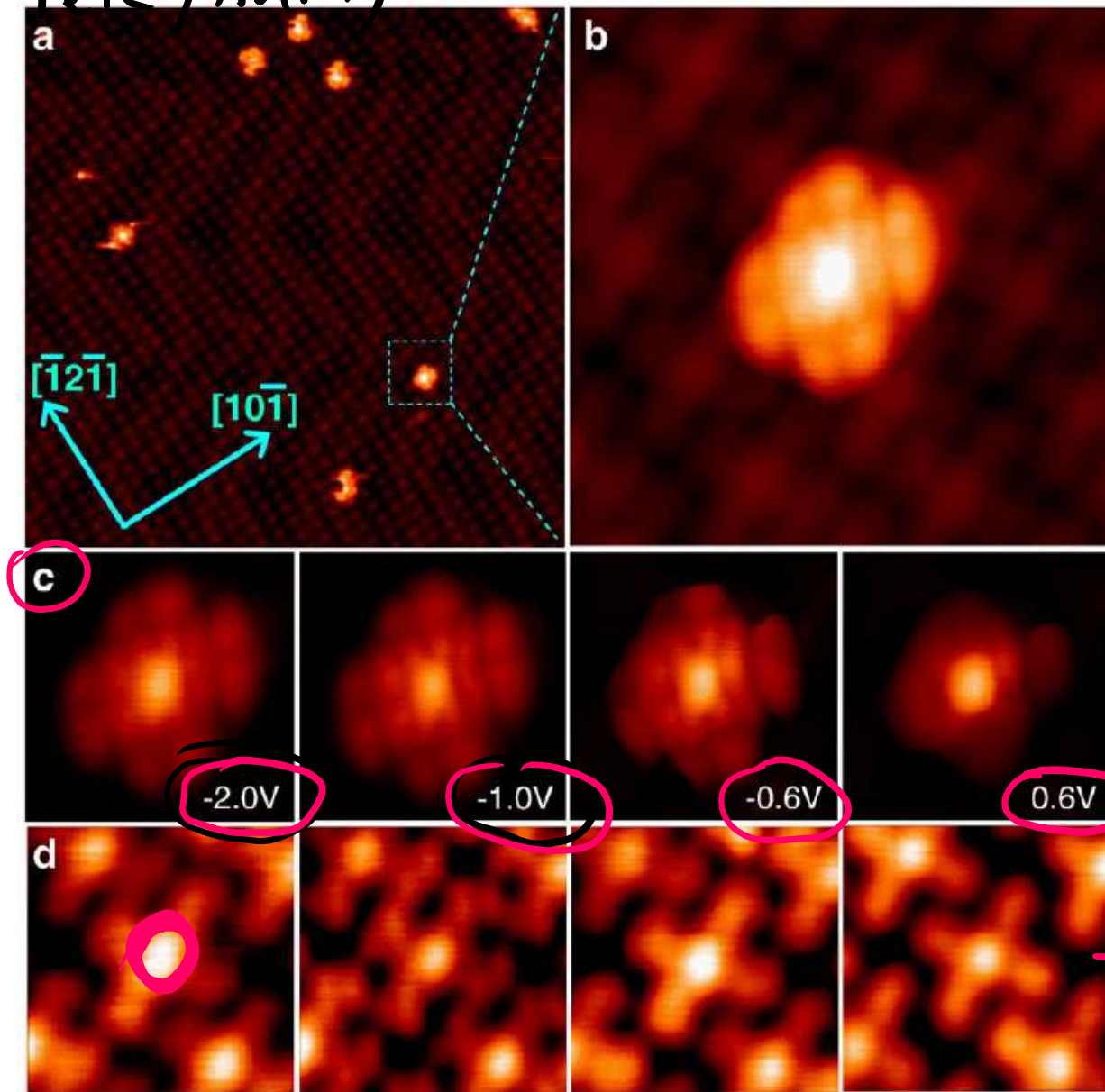
0.63 ML  $\pm$  0.05 ML



FePc/Cu(111)

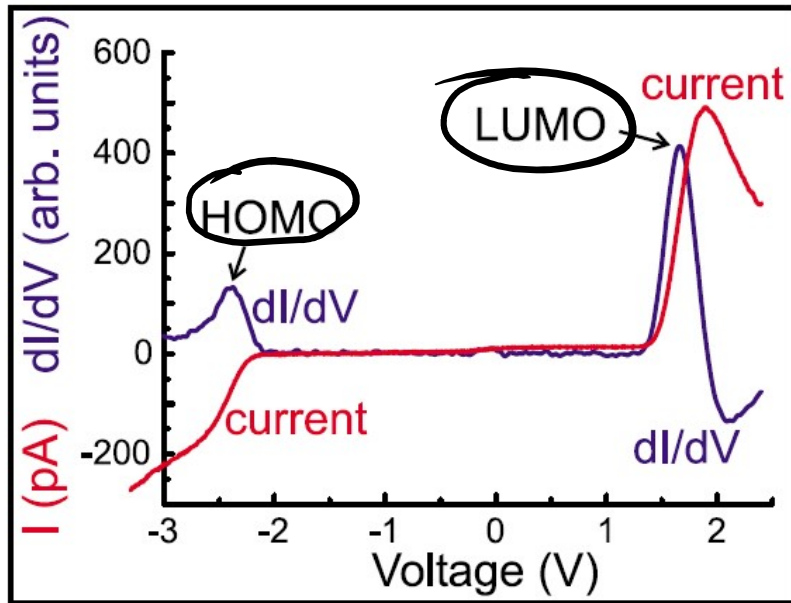


FePc / Au(111)

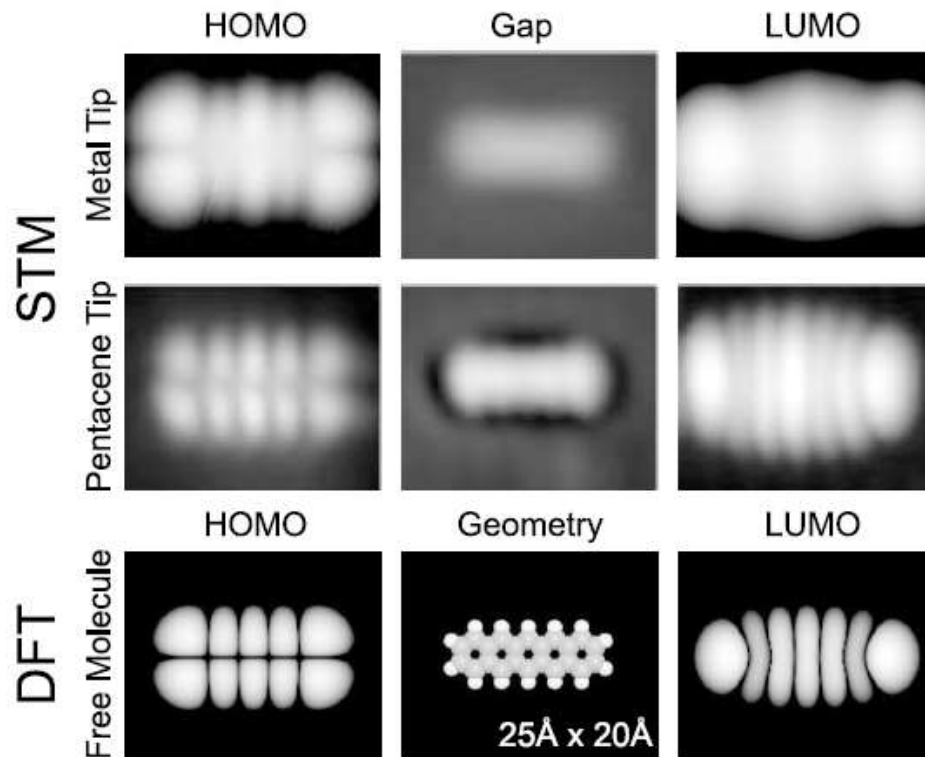
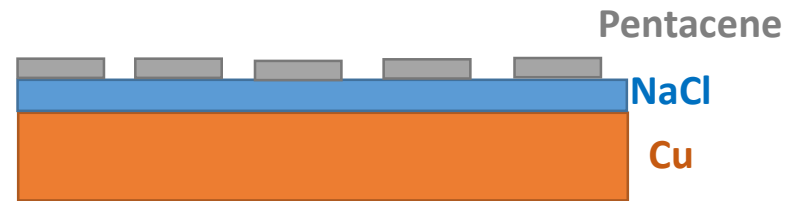


ibridizzazione  
con il substrato





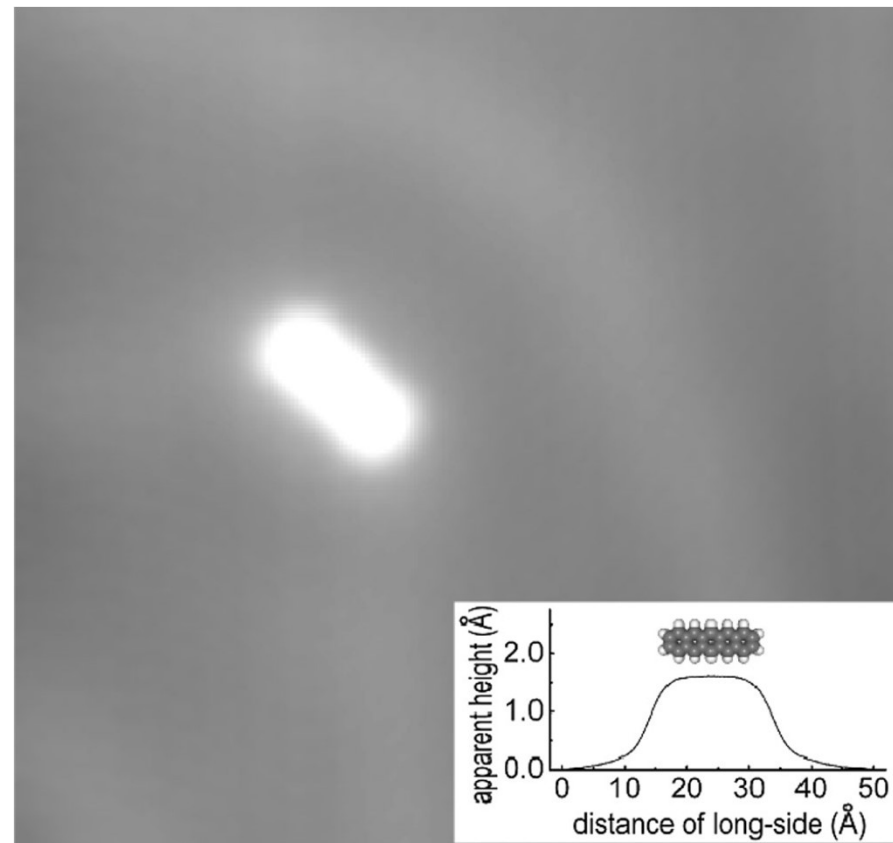
L'ibridizzazione degli orbitali molecolari con quelli del substrato non consente di avere un'immagine chiara degli orbitali stessi in STM. Qui, è stato interposto tra pentacene e rame uno strato di NaCl. L'interazione molecola - NaCl è molto piccola, quindi non c'è ibridizzazione.



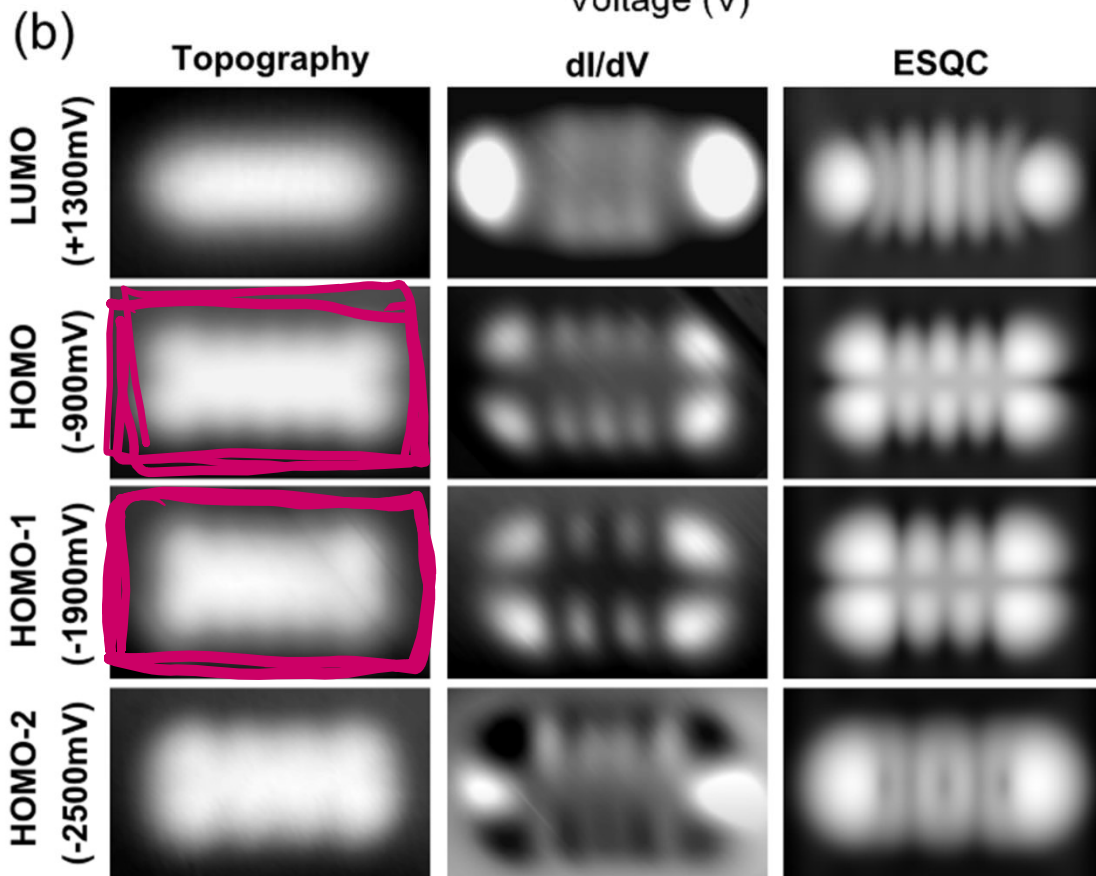
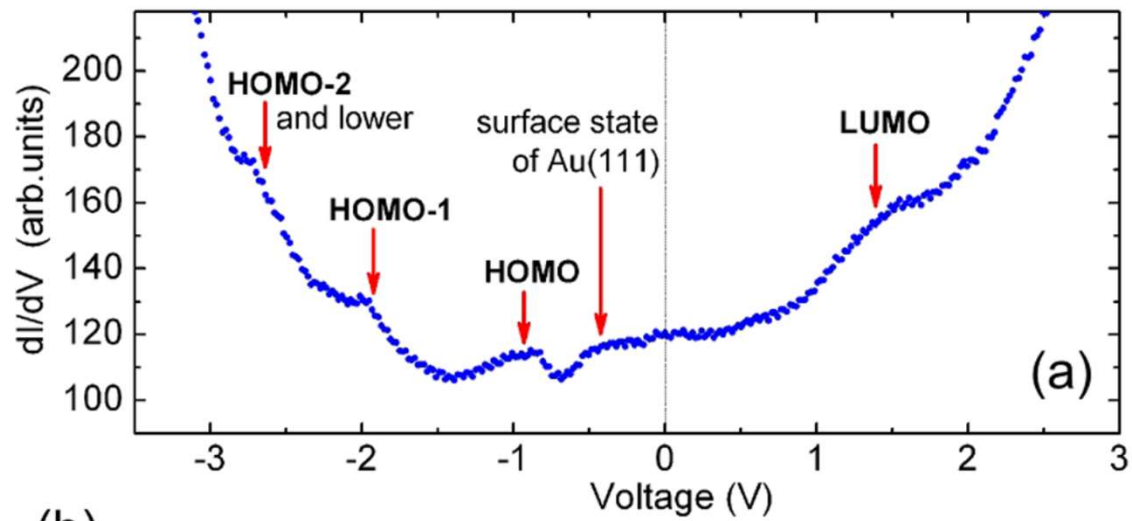
Inoltre, la risoluzione migliora se la punta viene funzionalizzata con una molecola di pentacene raccolta dalla superficie.

## Pentacene/Au(111)

Vado in cerca di una molecola adsorbita sul vertice della *herring bone*. E' nella condizione più stabile perche è il sito più reattivo. In questo modo posso ripetere molte volte le misure STS finchè ho una buona statistica

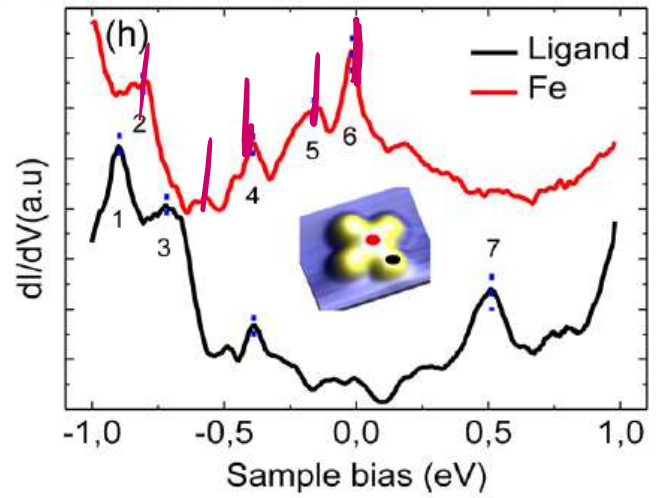
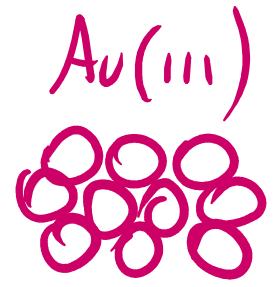
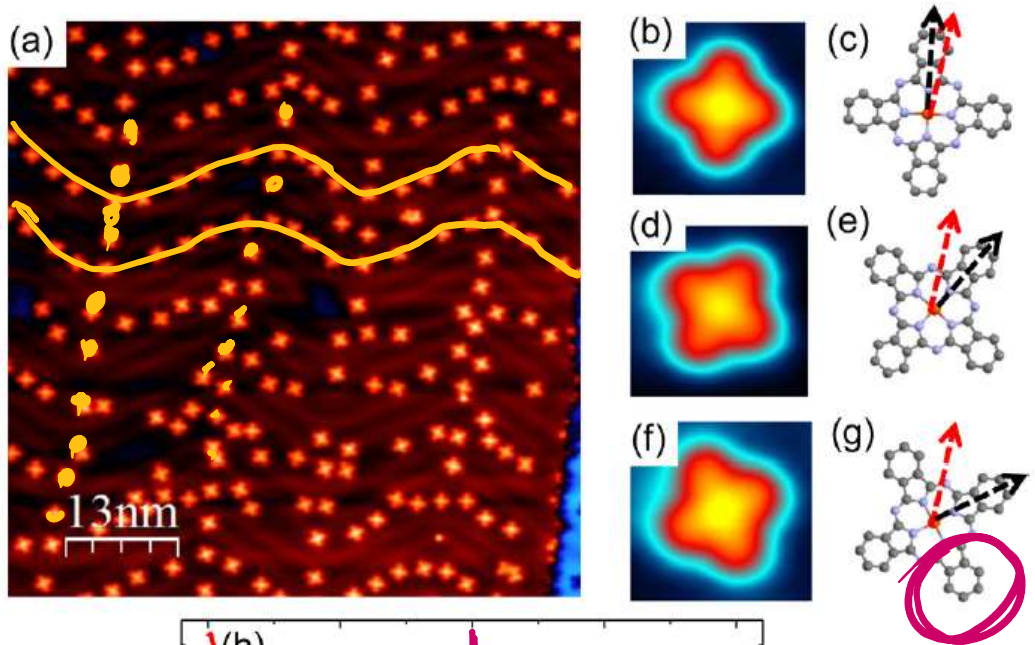


PRL **102**, 176102 (2009)



PRL **102**, 176102 (2009)

# STS (Scanning Tunneling Spectroscopy)

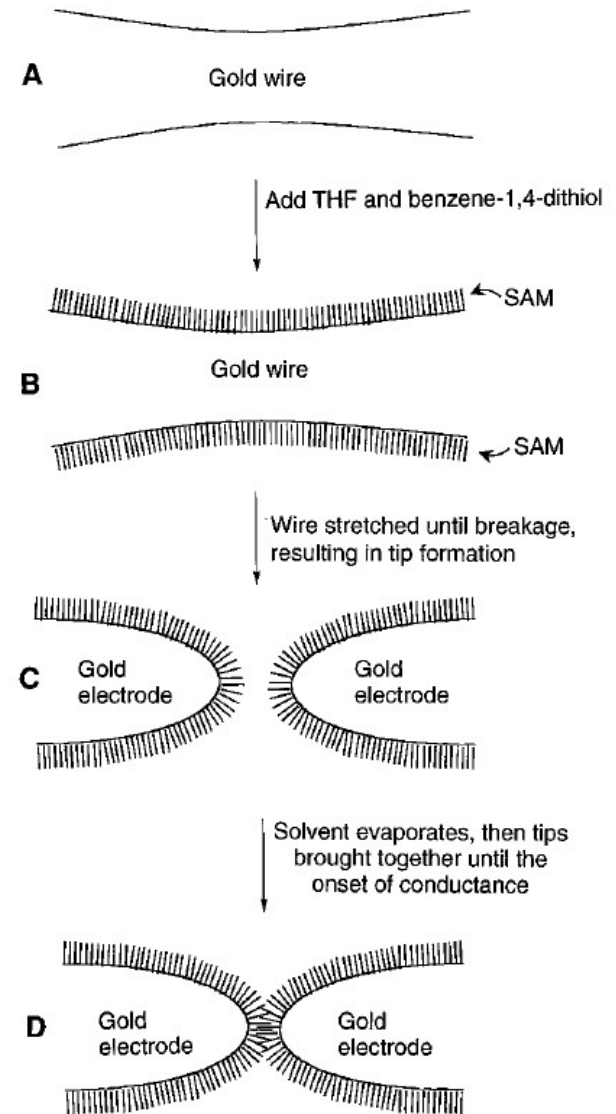
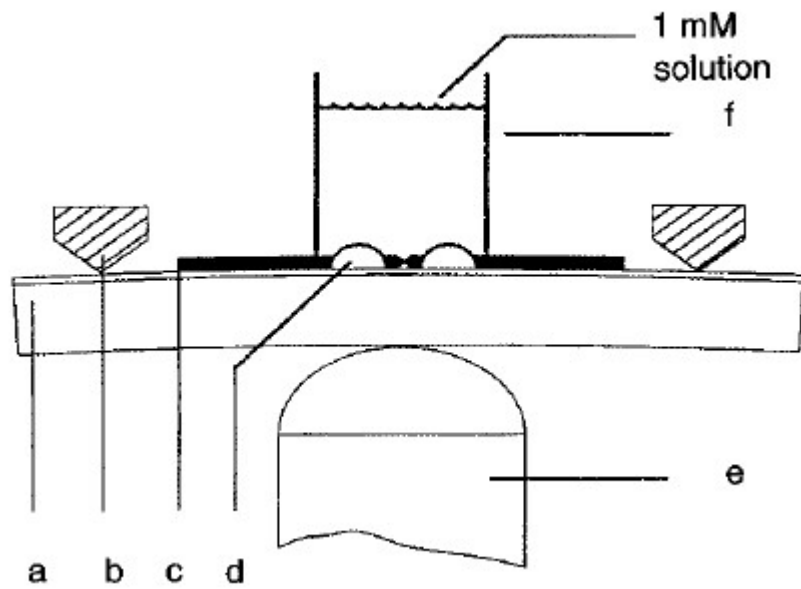


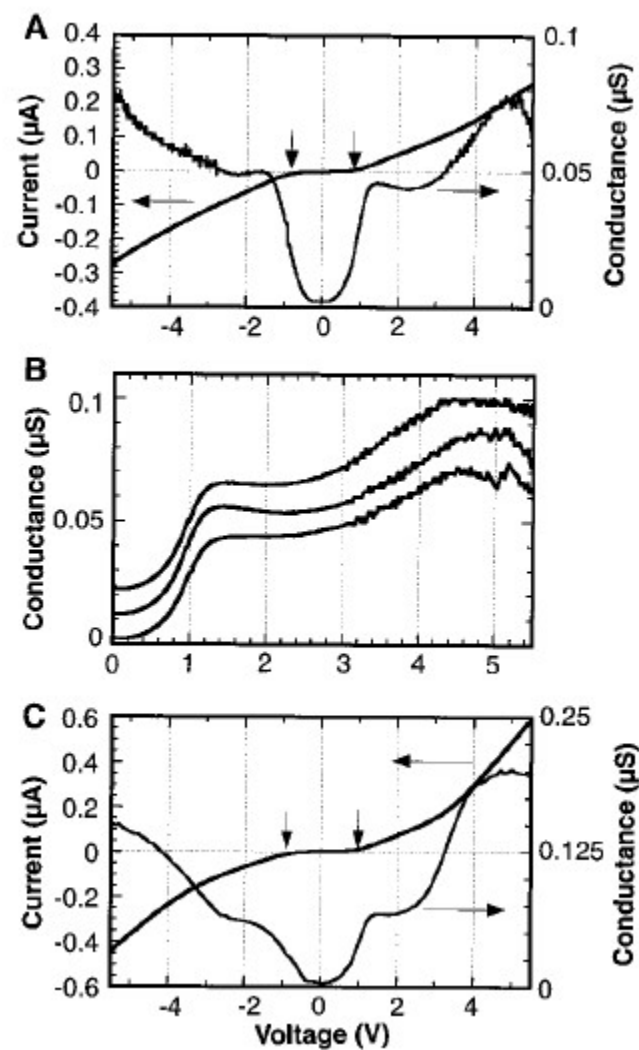
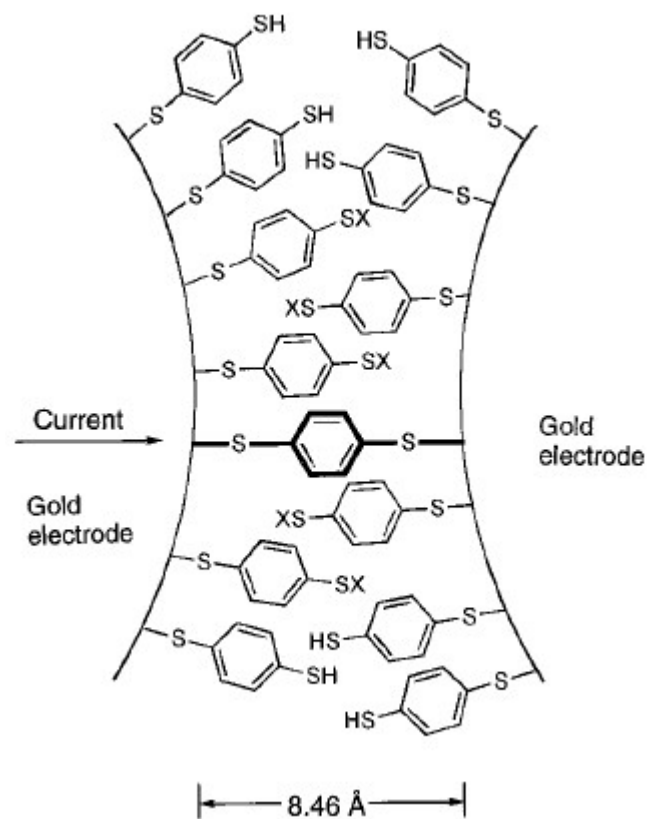
*J. Phys. Chem. Lett.* 2014, 5, 3175–3182





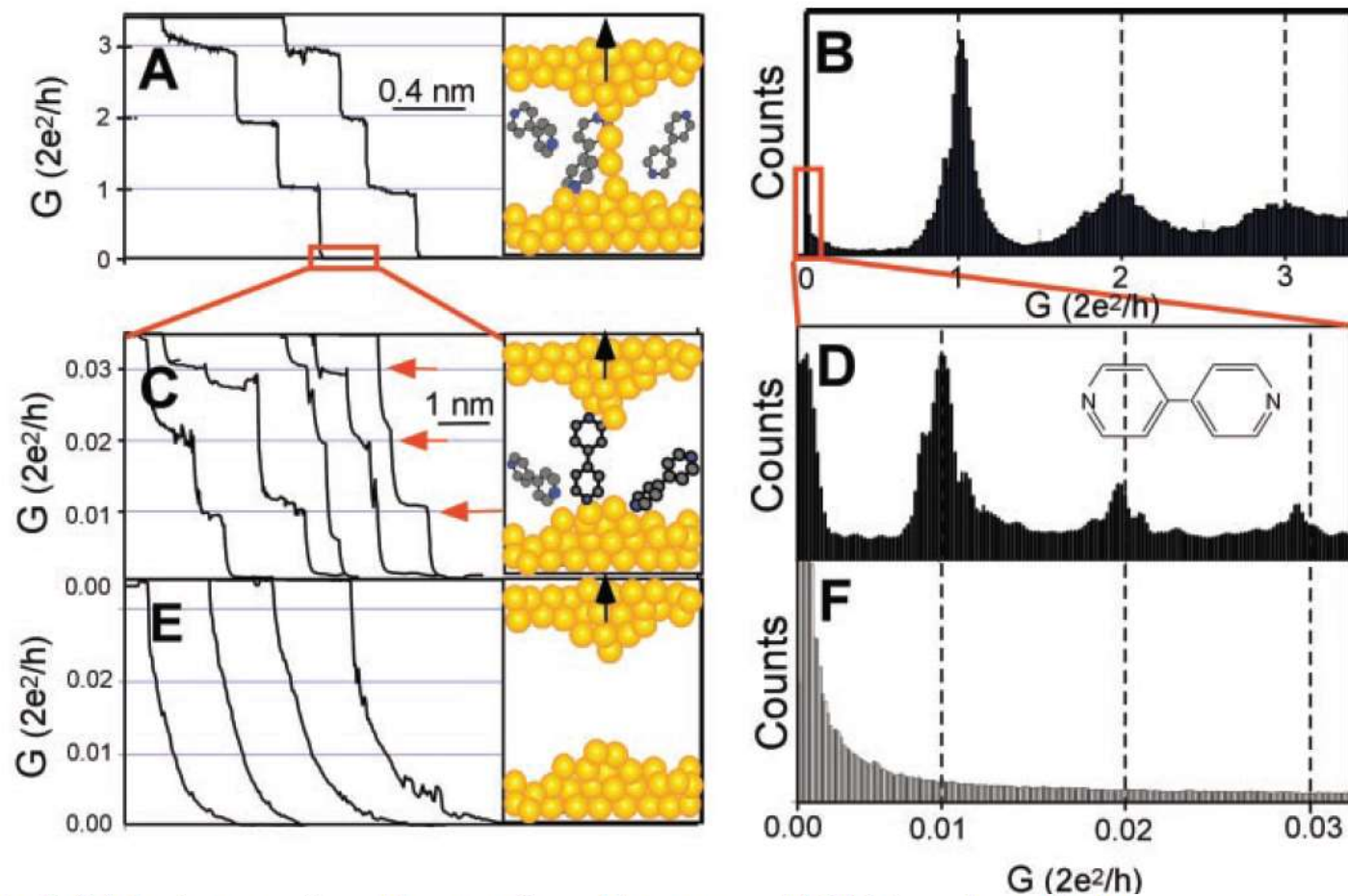
# Single molecule conductance







# Measurement of Single-Molecule Resistance by Repeated Formation of Molecular Junctions



$G_0 = \frac{2e^2}{h}$  è la conducibilità di un atomo di oro o di un filo di pochi atomi di oro. Gli step che si osservano nella conducibilità nei pannelli A e C sono misurati in funzione della distanza punta-campione e sono dovuti : (A) a punti di contatto punta-campione costituiti da 1,2,3 fili monoatomici; (C) a singole molecole come punto di contatto, in diverse configurazioni

**Fig. 1.** (A) Conductance of a gold contact formed between a gold STM tip and a gold substrate decreases in quantum steps near multiples of  $G_0$  ( $= 2e^2/h$ ) as the tip is pulled away from the substrate. (B) A corresponding conductance histogram constructed from 1000 conductance curves as shown in (A) shows well-defined peaks near  $1 G_0$ ,  $2 G_0$ , and  $3 G_0$  due to conductance quantization. (C) When the contact shown in (A) is completely broken, corresponding to the collapse of the last quantum step, a new series of conductance steps appears if molecules such as 4,4' bipyridine are present in the solution. These steps are due to the formation of the stable molecular junction between the tip and the substrate electrodes. (D) A conductance histogram obtained from 1000 measurements as shown in (C) shows peaks near  $1 \times$ ,  $2 \times$ , and  $3 \times 0.01 G_0$  that are ascribed to one, two, and three molecules, respectively. (E and F) In the absence of molecules, no such steps or peaks are observed within the same conductance range.