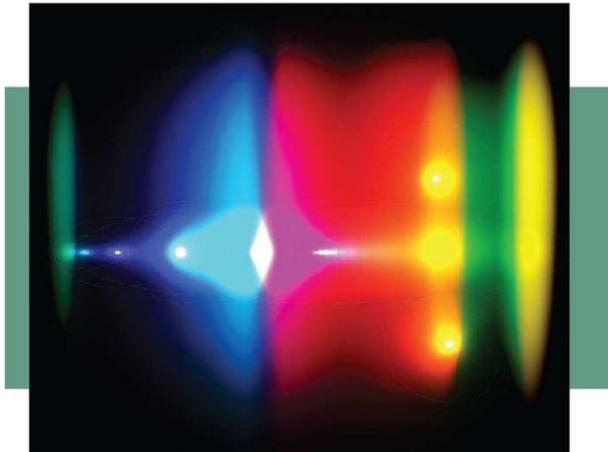


II Laser

Laser Spectroscopy & Laser Imaging

An Introduction



Helmut H. Telle
Ángel González Ureña

 CRC Press
Taylor & Francis Group

Principles of Lasers

FIFTH EDITION

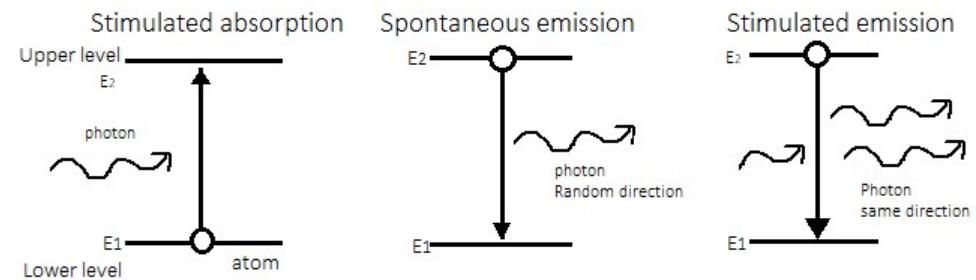
Orazio Svelto

 Springer

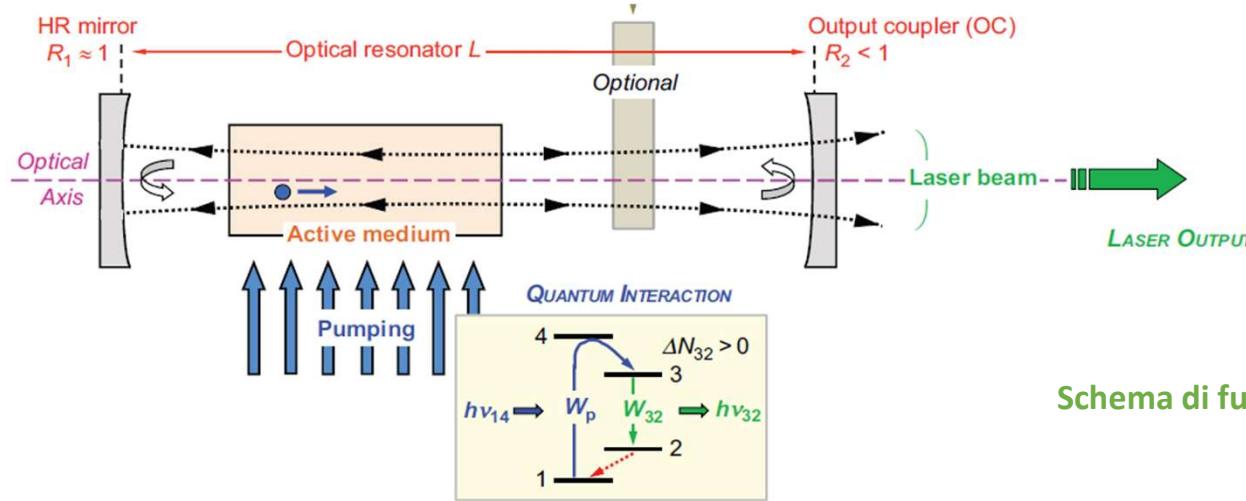
Light Amplification by Stimulated Emission Radiation

Il LASER si basa sull'emissione di fotoni nel processo di diseccitazione di un sistema (mezzo attivo). Considero un sistema (atomo, molecola, solido) con due livelli: il fondamentale (1) e l'eccitato (2). Se il sistema si trova nello stato corrispondente al livello (2), a seguito ad esempio di un assorbimento di fotone, potrà riportarsi in (1) attraverso l'emissione di un fotone (non solo, può farlo anche in modo non radiativo). Questa emissione può essere **spontanea** o **stimolata**.

Nell'emissione stimolata un fotone di energia $E_2 - E_1$ provoca la diseccitazione del sistema



Il fotone emesso è in fase con quello incidente e si propaga nella stessa direzione; al contrario, il fotone emesso per emissione spontanea ha direzione casuale



Schema di funzionamento di un laser

Processo quantistico: riguarda l'inversione di popolazione tra i livelli laser superiori e inferiori del mezzo attivo. Fondamentali sono il pompaggio e le transizioni interne del mezzo attivo, alcune delle quali indesiderate perché competono con la transizione laser principale.

Cavità laser: trasforma l'inversione di popolazione in radiazione utile tramite emissione stimolata e guadagno ottico. La scelta degli specchi, la configurazione della cavità e l'inserimento di ulteriori elementi ottici permettono di modulare le caratteristiche del fascio emesso.

Proprietà della radiazione laser: includono lunghezza d'onda, larghezza di banda, polarizzazione, durata dell'impulso, profilo spaziale del fascio e potenza/energia luminosa trasportata.

L'idea alla base del funzionamento di un laser è che se ho una certa popolazione del livello 2, posso produrre un flusso di fotoni per emissione stimolata.

Posso scrivere la rate equation per la popolazione dello stato eccitato N_2 . N_2 può diminuire per emissione stimolata, spontanea o non radiativa:

$$\frac{dN_2}{dt}_{sp+nr+st} = \left(\frac{dN_2}{dt} \right)_{sp} + \left(\frac{dN_2}{dt} \right)_{nr} + \left(\frac{dN_2}{dt} \right)_{st}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{dN_2}{dt} \right)_{sp} &= -AN_2 \quad A \quad \text{coefficiente di Einstein per emissione spontanea} \\ &= -\frac{N_2}{\tau_{sp}} \quad \tau_{sp} \quad \text{tempo di vita di emissione spontanea} \end{aligned}$$

Allo stesso modo:

$$\left(\frac{dN_2}{dt} \right)_{nr} = -\frac{N_2}{\tau_{nr}}$$

τ_{sp} dipende dalla transizione specifica
 τ_{nr} dipende anche dal contorno chimico

Infine:

$$\left(\frac{dN_2}{dt} \right)_{st} = -W_{21}N_2 \quad W_{21}: \text{rate di emissione stimolata}$$

E' intuitivo che W_{21} deve dipendere dal flusso F di fotoni incidenti: $W_{21} = \sigma_{21}F$ con σ_{21} che rappresenta la cross section del processo e ha le dimensioni di un area.

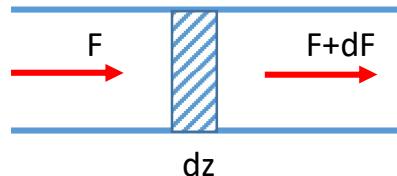
I fotoni incidenti possono però, anzichè stimolare l'emissione, essere assorbiti e provocare l'eccitazione da 1 a 2, causando la diminuzione di N_1 :

$$\left(\frac{dN_1}{dt} \right)_{sp} = -W_{12}N_1 \quad W_{12}: \text{rate di assorbimento, } W_{12} = \sigma_{12}F$$

Einstein dimostra che $W_{21} = W_{12}$ e che $\sigma_{21} = \sigma_{12}$

Consideriamo un flusso F di fotoni che si propaga nel mezzo attivo del laser. Sia S la sezione del mezzo. Come cambia il flusso in seguito ad emissione stimolata e assorbimento? Ignoriamo l'emissione spontanea perché ci interessa la luce emessa nella direzione dei fotoni incidenti.

Dopo un tratto dz la variazione dF di F sarà tale che:



$$SdF = (W_{21}N_2 - W_{12}N_1)Sdz$$

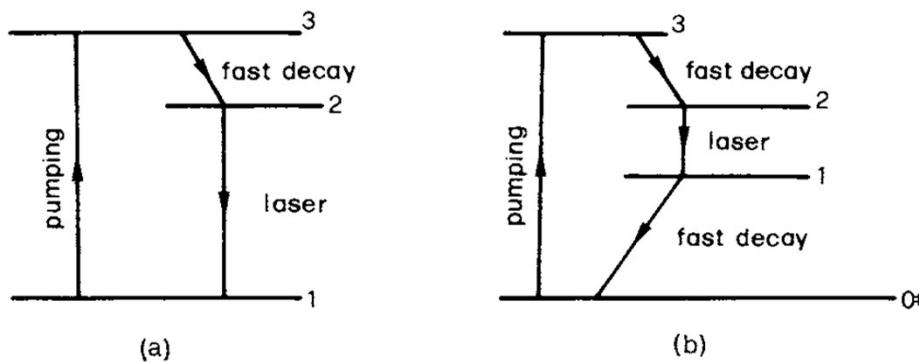
$$dF = \sigma_{21}F(N_2 - N_1)dz$$

Se $N_2 > N_1$ il mezzo amplificherà il flusso di fotoni

In un sistema all'equilibrio termico, $\frac{N_2^e}{N_1^e} = e^{-\frac{(E_2 - E_1)}{kT}}$ per Boltzmann, quindi $N_2 < N_1$ ovvero il mezzo assorbe fotoni, non li amplifica

Per avere amplificazione si deve avere un' **inversione di popolazione**, bisogna pompare il sistema. Un materiale in cui si verifichi questa inversione si definisce materiale attivo.

Come possiamo produrre un'inversione della popolazione in un sistema? Immaginiamo di illuminare il mezzo con fotoni di energia ($E_2 - E_1$). Poiché, all'equilibrio termico, vale la relazione $N_1 > N_2$, l'assorbimento prevarrà all'inizio sull'emissione stimolata. L'onda incidente produrrà più transizioni da 1 a 2 che da 2 a 1; si potrebbe sperare così di arrivare a un'inversione di popolazione. Vediamo però subito che un sistema del genere non funzionerebbe (almeno nello stato stazionario). Infatti, quando si raggiunge la condizione $N_2 = N_1$, i processi di assorbimento e di emissione stimolata si compensano a vicenda e, secondo l'equazione del flusso vista in precedenza, il materiale diventa trasparente. Questa situazione è spesso indicata come **saturazione a due livelli**. In un sistema a due livelli è impossibile produrre una inversione di popolazione stabile nel tempo. La soluzione è quella di adottare sistemi con 3, 4 o più livelli, in cui fotone di pompa e fotone emesso abbiano energie diverse.



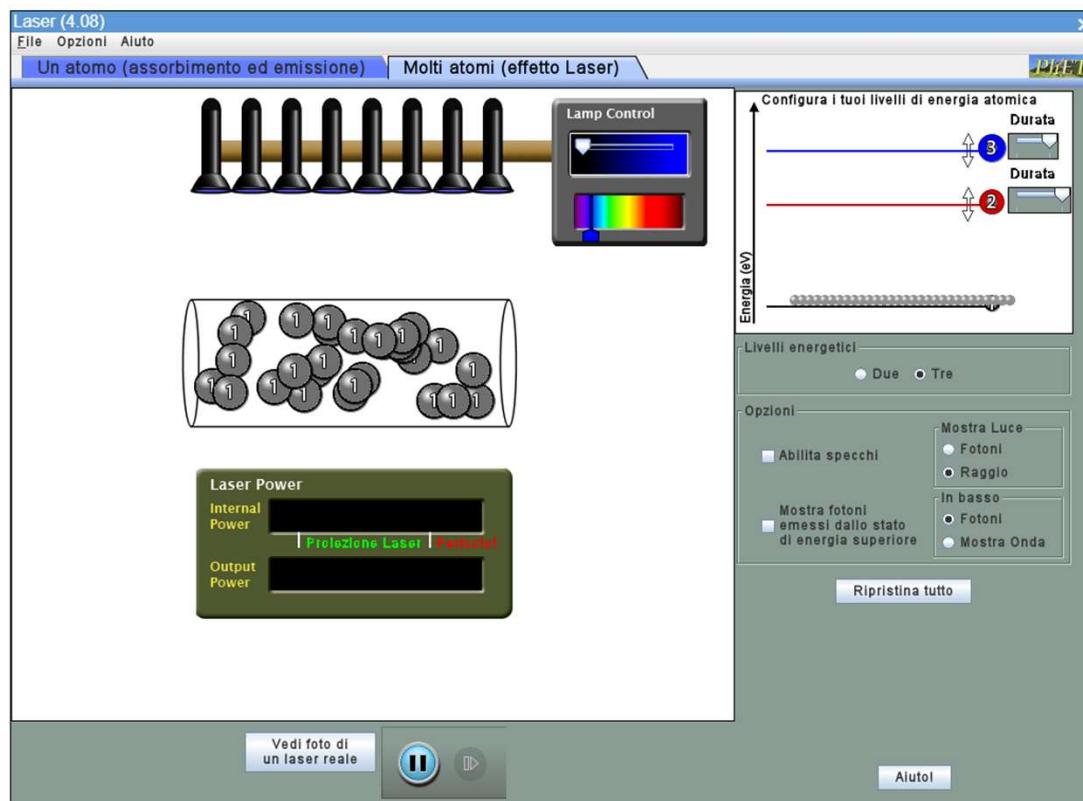
In un laser a tre livelli, gli atomi vengono in qualche modo eccitati dal livello fondamentale 1 al livello 3. Se il materiale è tale che, una volta che un atomo è stato portato al livello 3, esso decade rapidamente al livello 2 (ad esempio tramite un rapido decadimento non radiativo), allora è possibile ottenere un'inversione di popolazione tra i livelli 2 e 1.

In un laser a quattro livelli, gli atomi vengono nuovamente eccitati dal livello fondamentale (che, per comodità, chiamiamo ora livello 0) al livello 3. Se l'atomo decade poi rapidamente al livello 2 (ad esempio ancora tramite un veloce decadimento non radiativo), si può ottenere un'inversione di popolazione tra i livelli 2 e 1. Tuttavia, una volta che inizia l'oscillazione in un laser a quattro livelli, gli atomi vengono trasferiti al livello 1 attraverso emissione stimolata.

Per il funzionamento in regime continuo è quindi necessario che anche la transizione $1 \rightarrow 0$ sia molto rapida (solitamente anch'essa avviene tramite un veloce decadimento non radiativo).

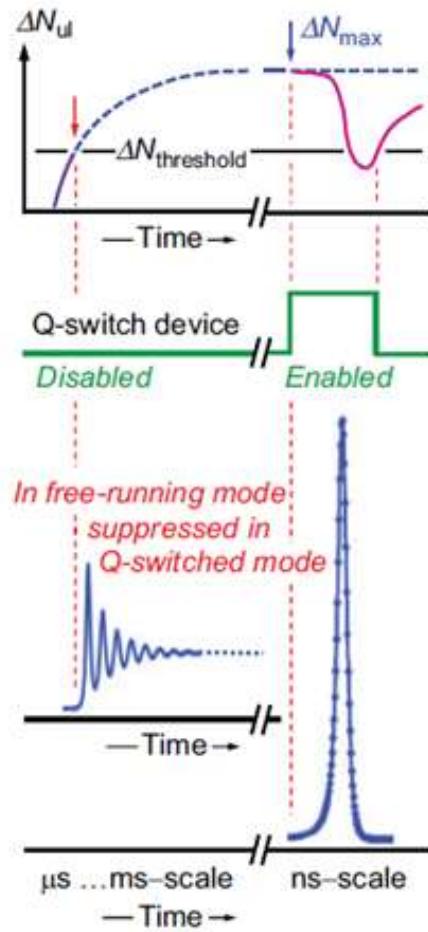
Un laser a tre livelli ha uno svantaggio rispetto ad uno a quattro (o più) livelli: nella fase iniziale del pompaggio, devo raggiungere la condizione in cui $N_2 > N_1$ prima di avere amplificazione del segnale (devo svuotare sufficientemente il livello fondamentale altrimenti l'assorbimento $1 \rightarrow 2$ prevale sull'emissione stimolata); viceversa in un 4 livelli questa condizione è raggiunta fin dall'inizio.

I laser in uso oggi sono tutti a 4 o più livelli.



<https://phet.colorado.edu/sims/cheerpj/lasers/latest/lasers.html?simulation=lasers&locale=it>

Per applicazioni time-resolved è necessario avere una sorgente pulsata, in cui i fotoni vengono emessi con una ben definita struttura temporale fatta di pacchetti piuttosto che con continuità temporale.



In una cavità ottica, si definisce il fattore qualità Q come il rapporto tra energia immagazzinata e energia persa per ogni ciclo di oscillazione. E' una misura di quanto la cavità sia efficiente.

Nella modalità **Q-switched** di un laser, nella cavità ottica viene introdotto uno shutter capace di inibire la propagazione dell'onda emessa per emissione stimolata e quindi di inibire il funzionamento del laser. In questo modo, se si attiva il pompaggio, l'inversione di popolazione procede ben oltre la soglia di funzionamento del laser. A questo punto, se lo shutter viene disinserito, si genera una repentina formazione di un impulso di fotoni emessi per emissione spontanea. Siccome questa modalità agisce sul fattore Q della cavità viene chiamata Q-switched.

Con questa modalità si riescono ad ottenere impulsi di tempi paragonabili al tempo di decadimento del sistema (da pochi nanosecondi a decimi di nanosecondi)

Figure 3.18 Timing sequence for a Q-switched nanosecond-duration laser pulse. Top: population inversion ΔN_{ul} . Middle: conceptual control signal; the gain is disabled again before the population inversion surpassed the threshold again. Bottom: free-running (suppressed with Q-switch device in the cavity) and Q-switched laser pulses. Note the change in time scale.

Una strategia alternativa al Q-switching e il **Mode Locking**

Nel Mode Locking la cavità è costruita in modo tale che solo alcuni modi oscillatori dei fotoni prodotti interferiscano tra loro costruttivamente, creando dei treni di impulsi all'interno della cavità stessa. In questo modo si riescono ad ottenere impulsi corti **fino al pico- o anche al femto-secondo**.

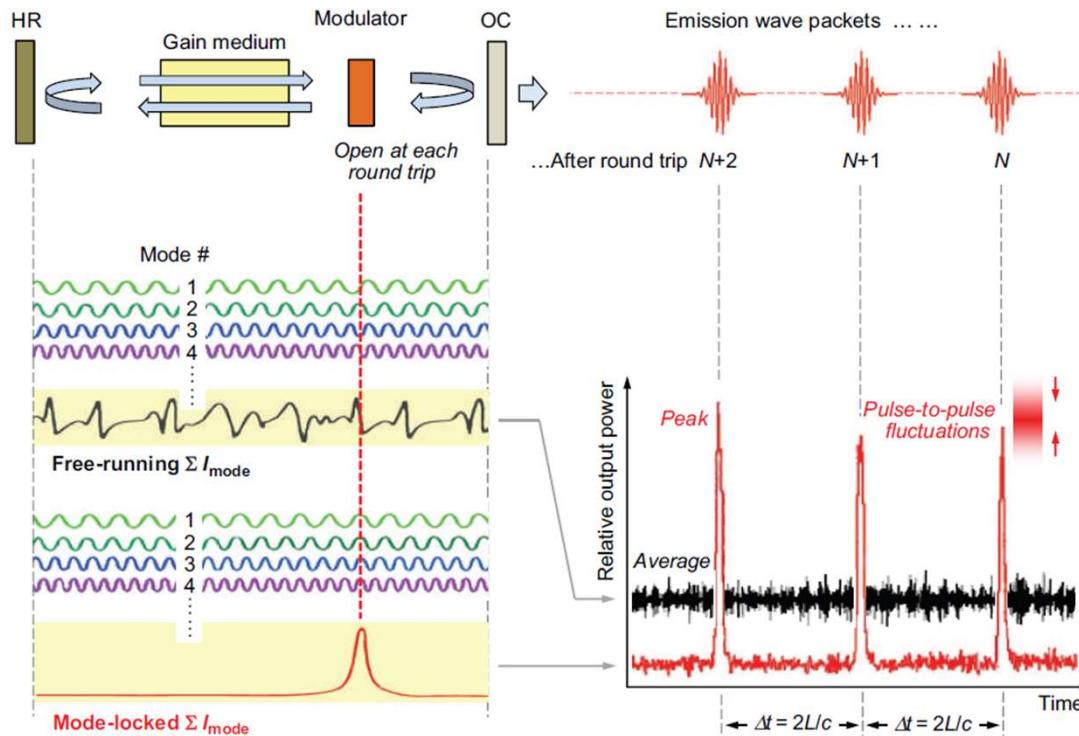
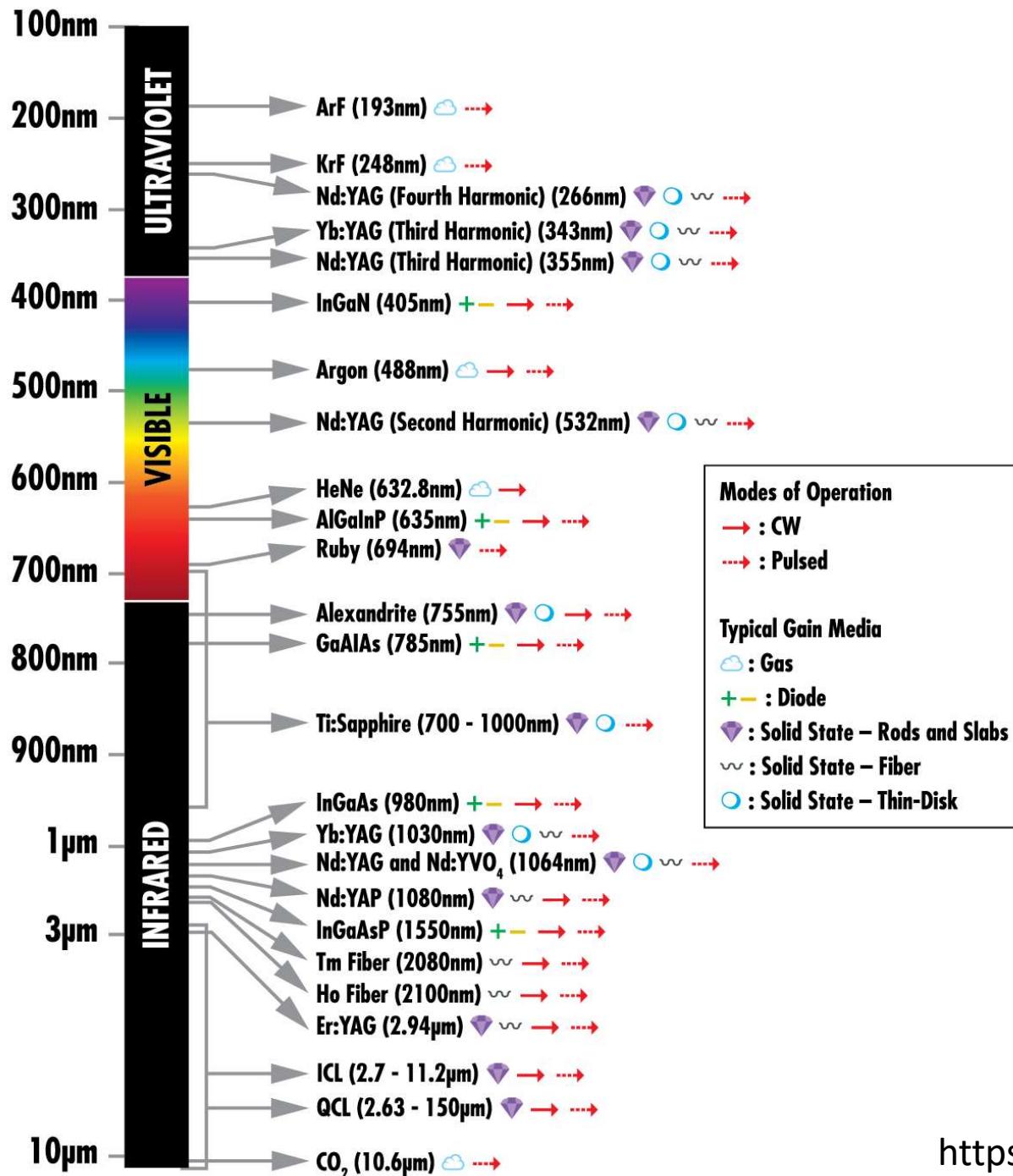
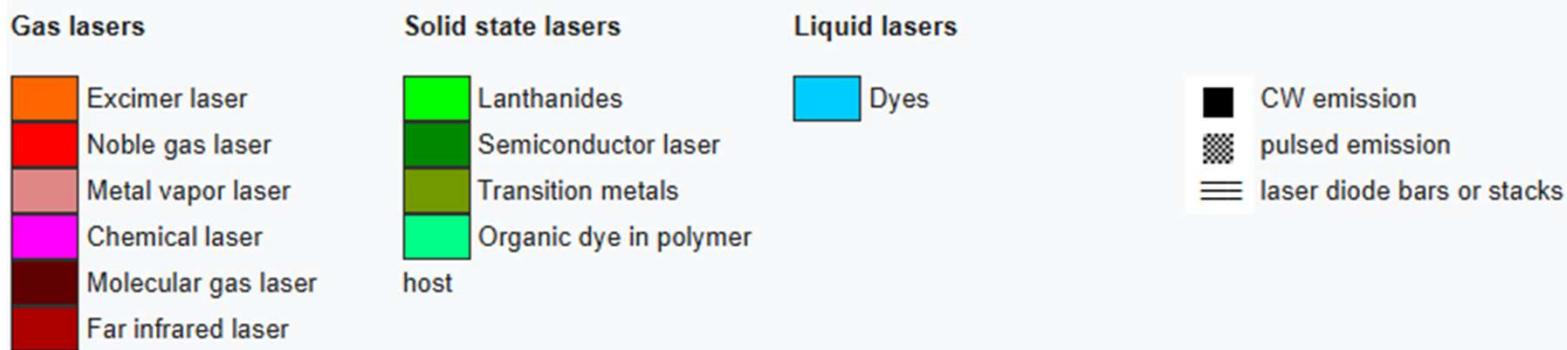
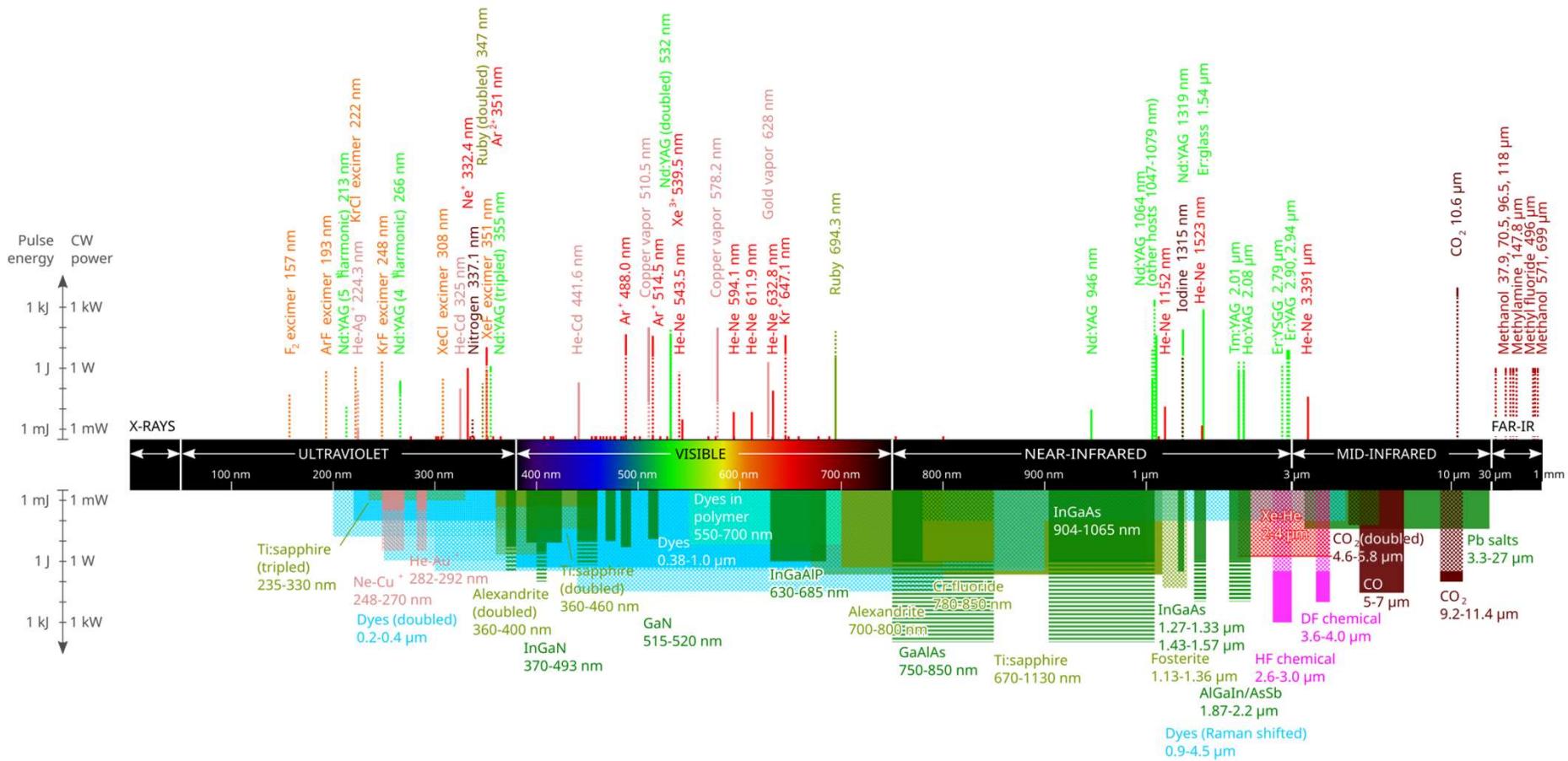
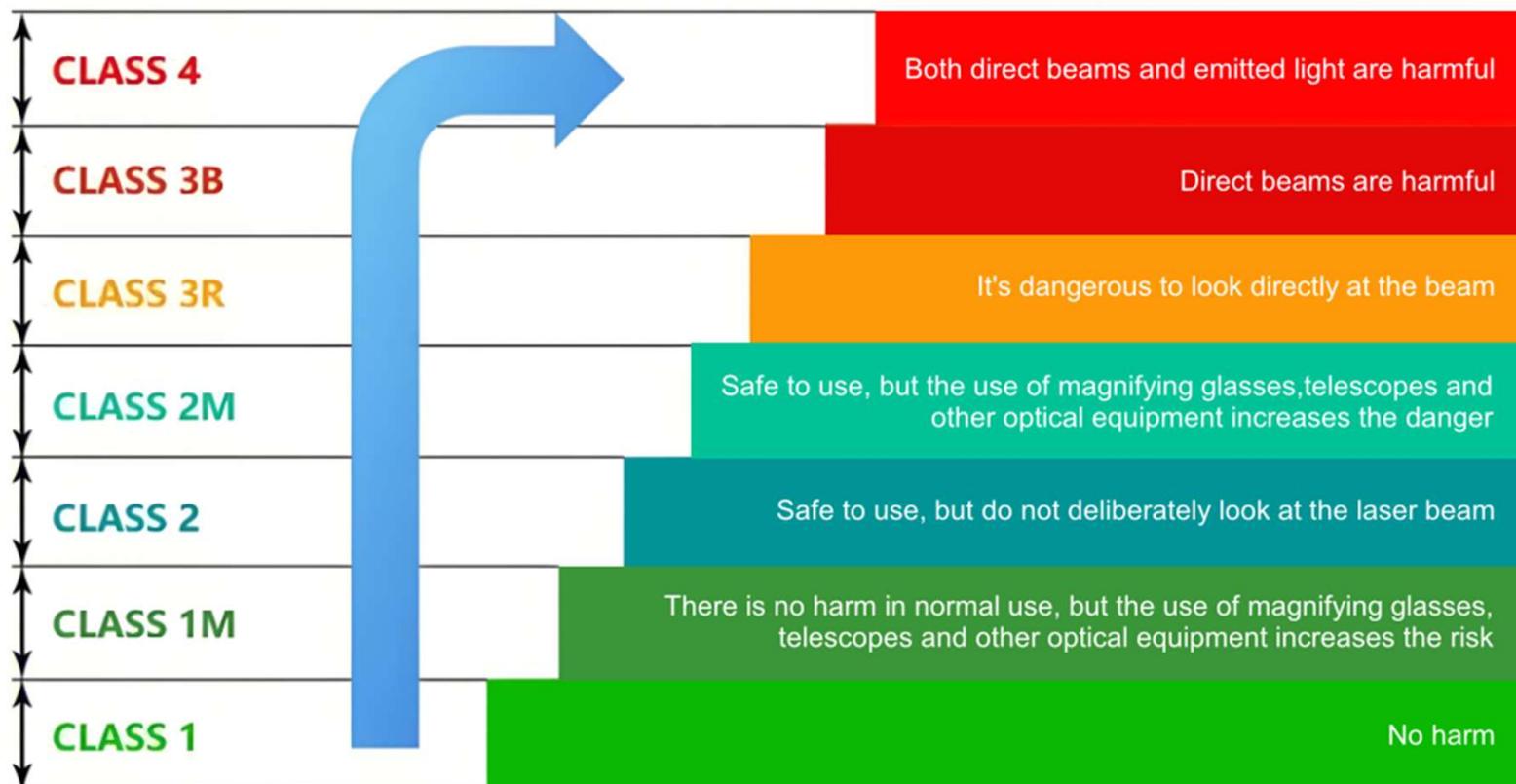


Figure 3.21 Conceptual comparison between a free-running and a mode-locked laser system. On the left, a selection of cavity modes (indicated by different color waves) are shown, which add up randomly to a small average power, without locking their phases (top traces) or when in phase add up to "giant" pulses (bottom traces). On the right, the laser output is shown, with a fluctuating ("noisy") average power in the free running case and a sequence of "sharp" peaks in the mode-locked case; note that the relative amplitudes are not to scale.



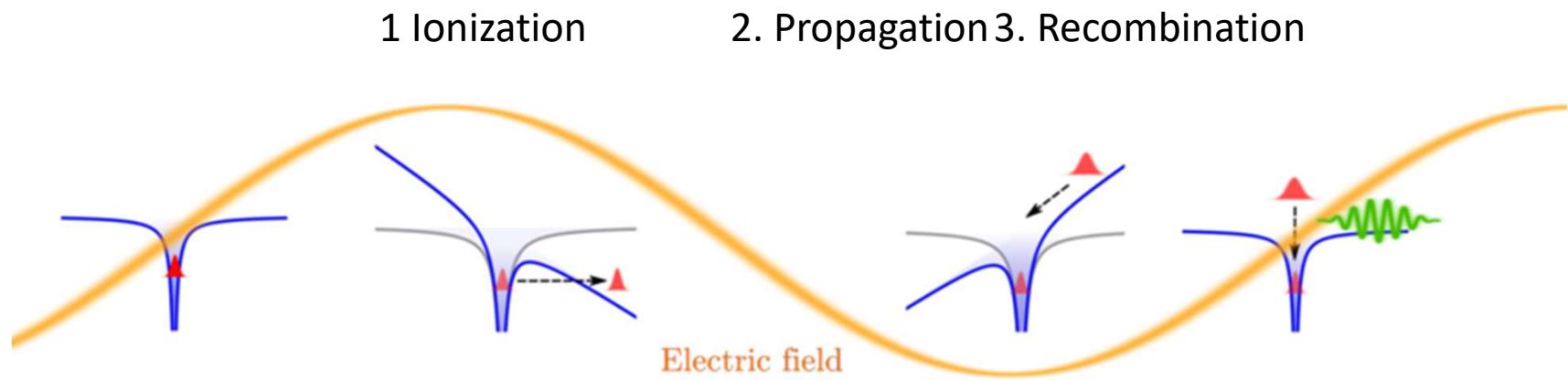


I laser sono classificati in base alla loro pericolosità per esposizione agli occhi (soprattutto) e alla pelle. La classificazione **dipende** da vari fattori: potenza emessa, lunghezza d'onda, modalità d'uso (continuo o pulsato), possibilità di esposizione diretta o indiretta.



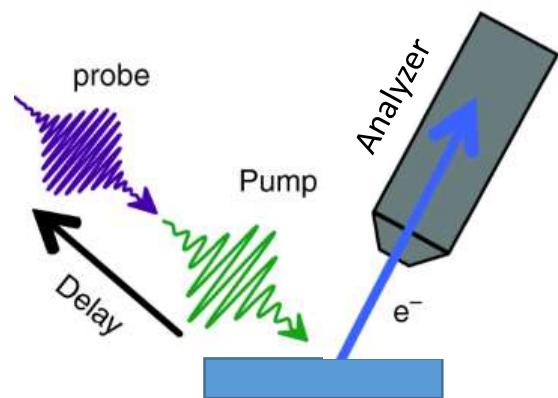


Piccola parentesi sulla HHG



[10.48550/arXiv.2203.10253](https://arxiv.org/abs/2203.10253)

Misure P&P

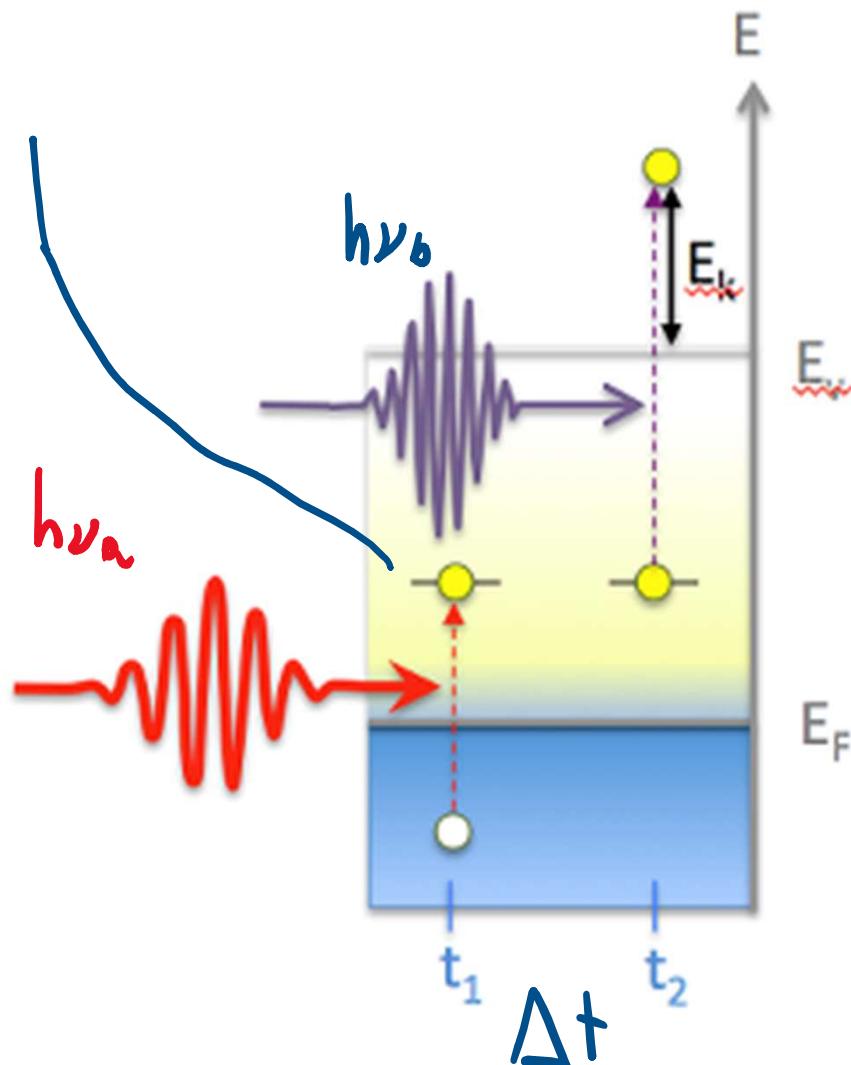


Mi servono due sorgenti di fotoni (pump e probe)

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

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

Nella spettroscopia a due fotoni si osserva il processo fisico per cui un primo fotone promuove un elettrone in uno stato intermedio sotto il livello di vuoto ed un secondo fotone promuove l'elettrone dallo stato intermedio a sopra il livello di vuoto. Lo stato intermedio può essere reale (es. il LUMO) o virtuale.



Al variare del delay Δt tra i due fotoni ho informazioni sul tempo di vita e l'evoluzione dello stato intermedio.

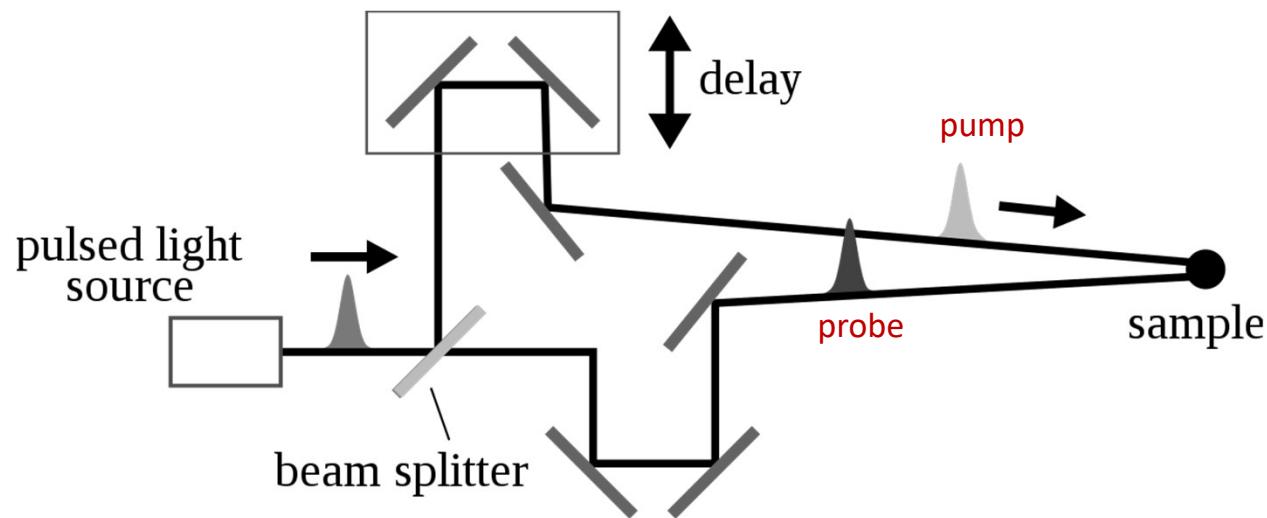
Se $\Delta t = 0$ si parla di 2PP, two photon photoemission, il processo è analogo alla fotoemissione con un fotone di energia pari alla somma delle energie dei due fotoni.

Se $\Delta t > 0$ si parla di TR-2PP (Time Resolved 2PP).

Per avere 2PP serve una densità fotoni molto elevata, indicativamente i due fotoni devono arrivare entro 1 fs uno dall'altro.

Si fanno le misure utilizzando dei laser pulsati.

Pump-probe laser-laser: setup sperimentale



Un fascio di laser pulsato viene spartito 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 1 ns.

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.

Misure 2PP

Image potential states

$\frac{z \Gamma \bullet e^-}{\oplus \text{cavità immagine metallo}}$

Immaginiamo di portare e^-
da ∞ alla distanza z

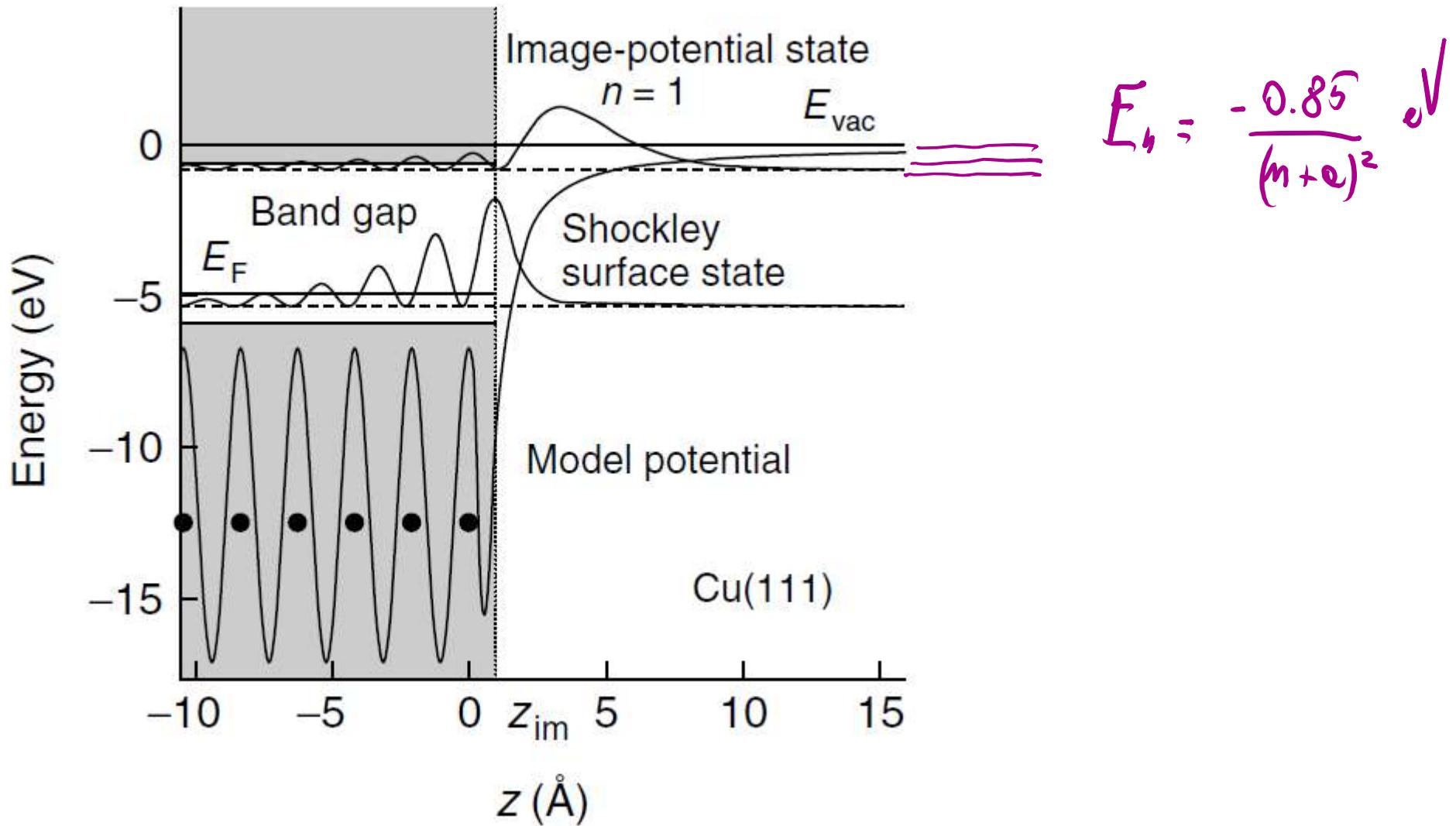
$$F = qE = -eE = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{(2z)^2} \rightarrow F = -\frac{dU}{dz}$$

$$\begin{aligned} U &= - \int_{\infty}^z F dz \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4} \int \frac{1}{z^2} dz = - \left(\frac{1}{z} \right) \frac{1}{4z} \end{aligned}$$

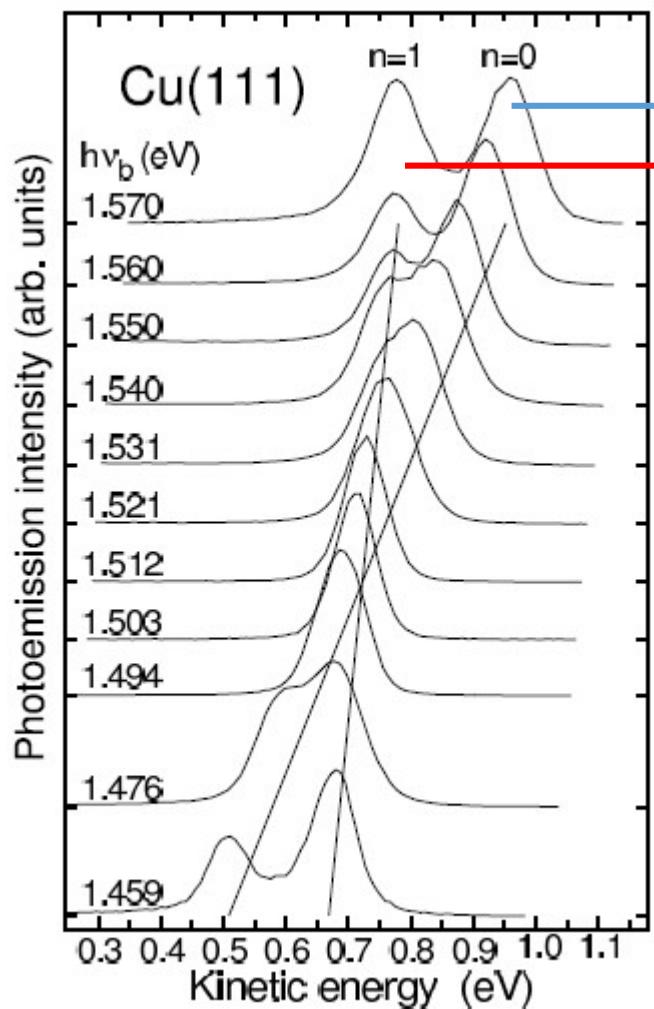
1 in unità atomiche

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

Image potential states

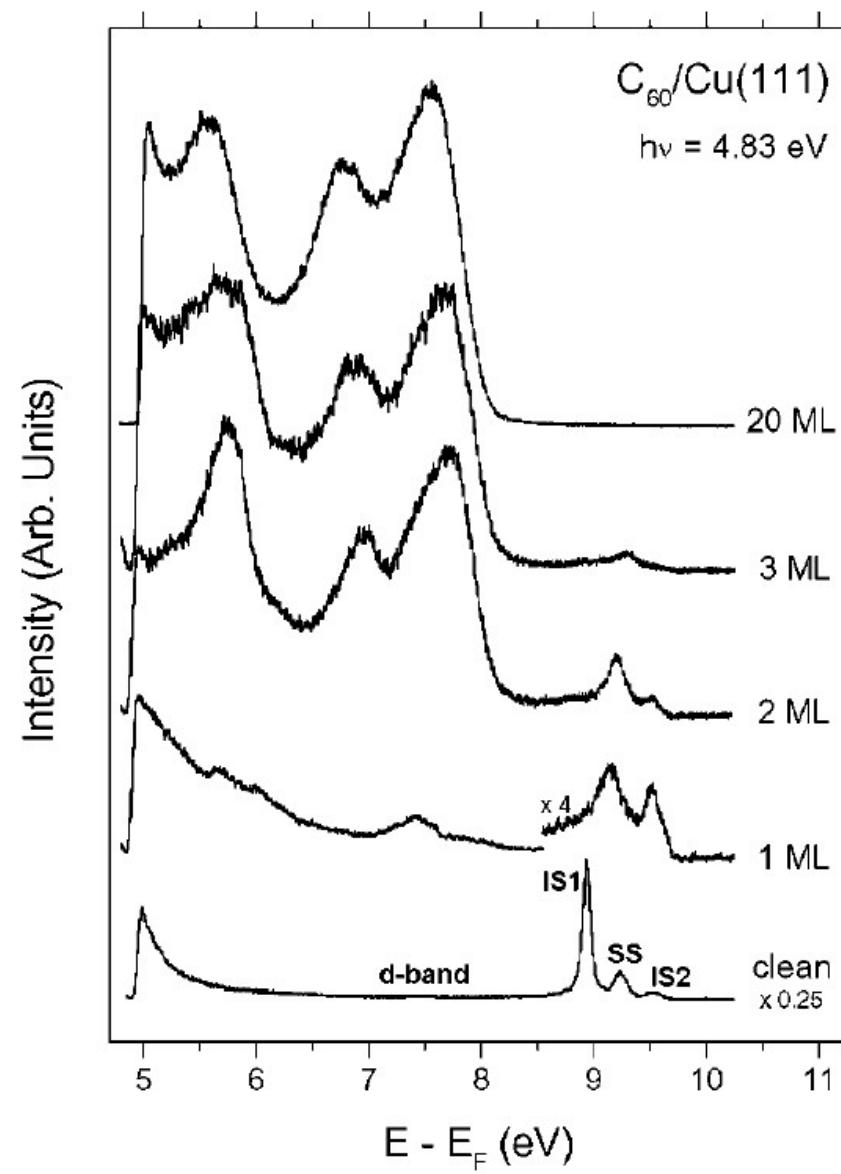
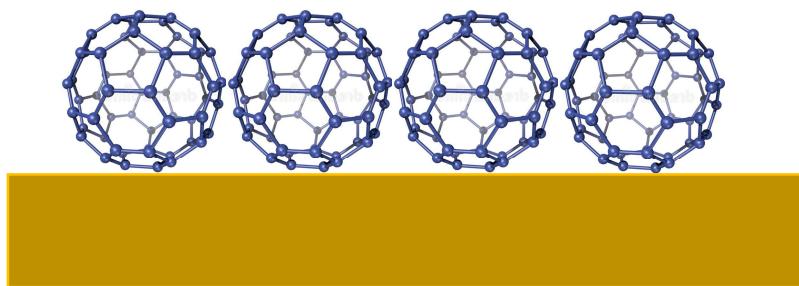


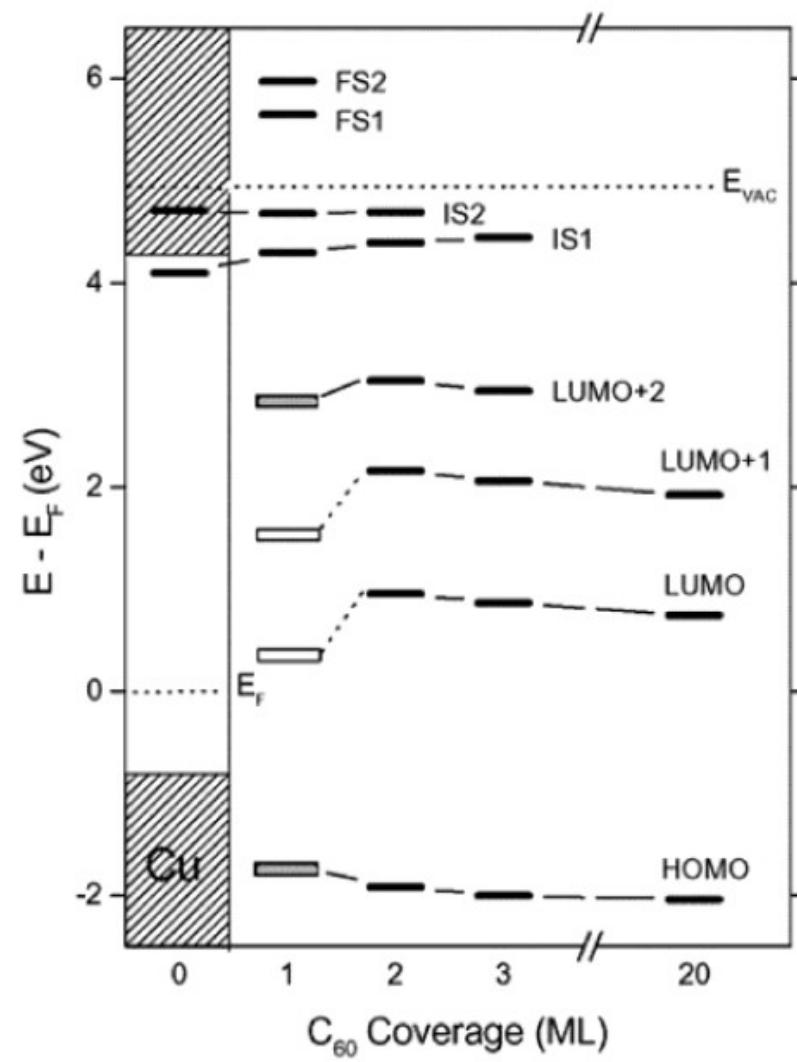
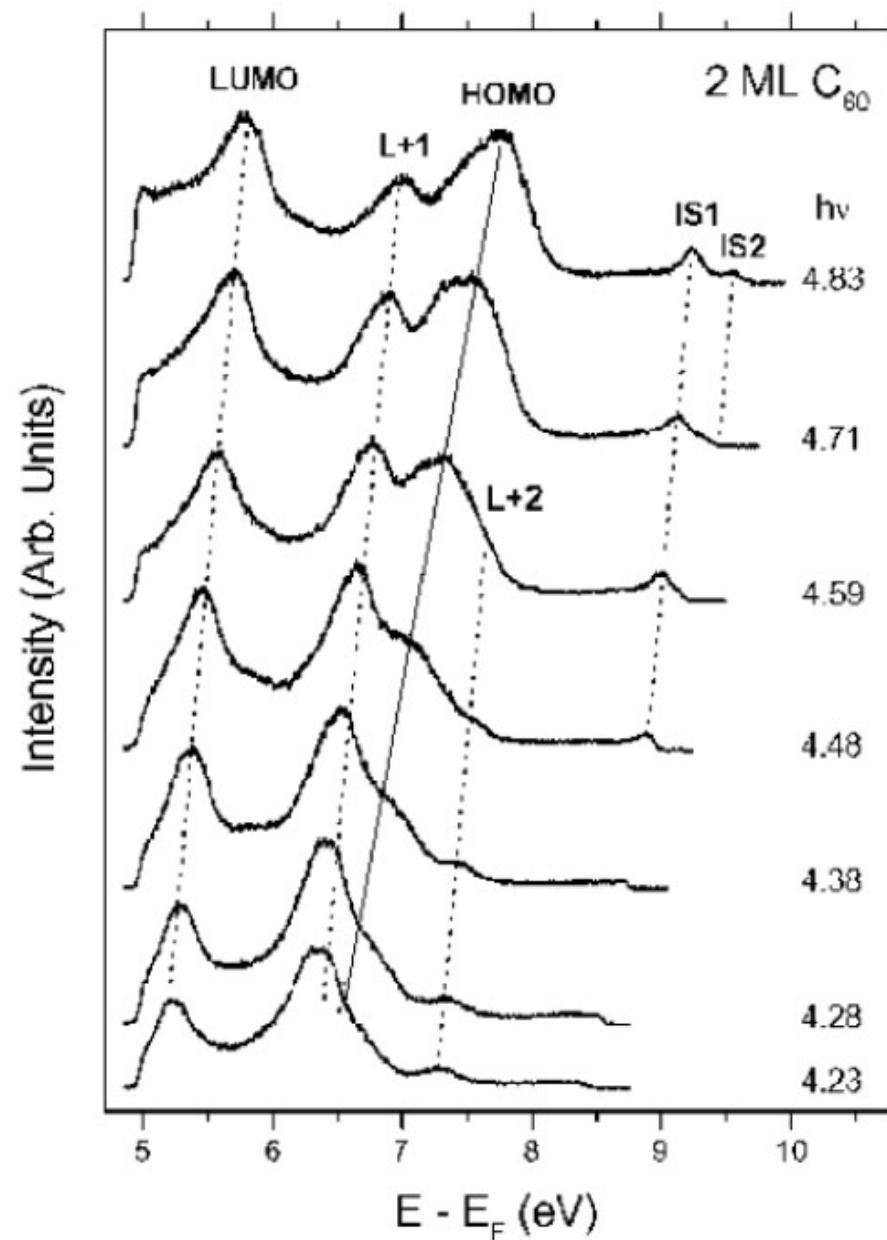
2pp da Cu pulito



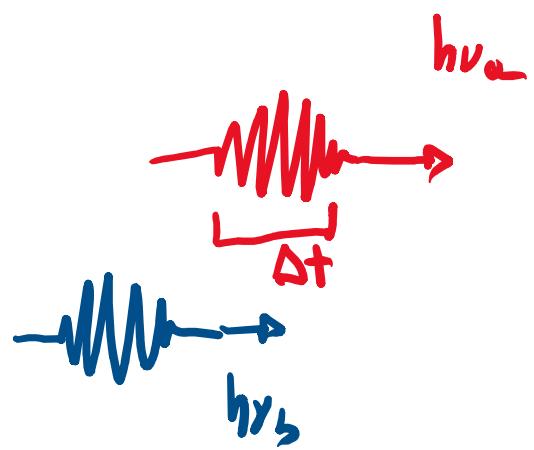
Il picco 0 è il picco di superficie del rame. La sua posizione si sposta in cinetica linearmente con $4h\nu_b$

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

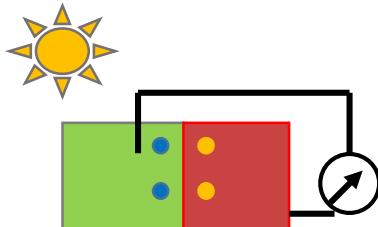


$$\Delta t \approx 40 \text{ fs}$$

(60 \rightarrow)

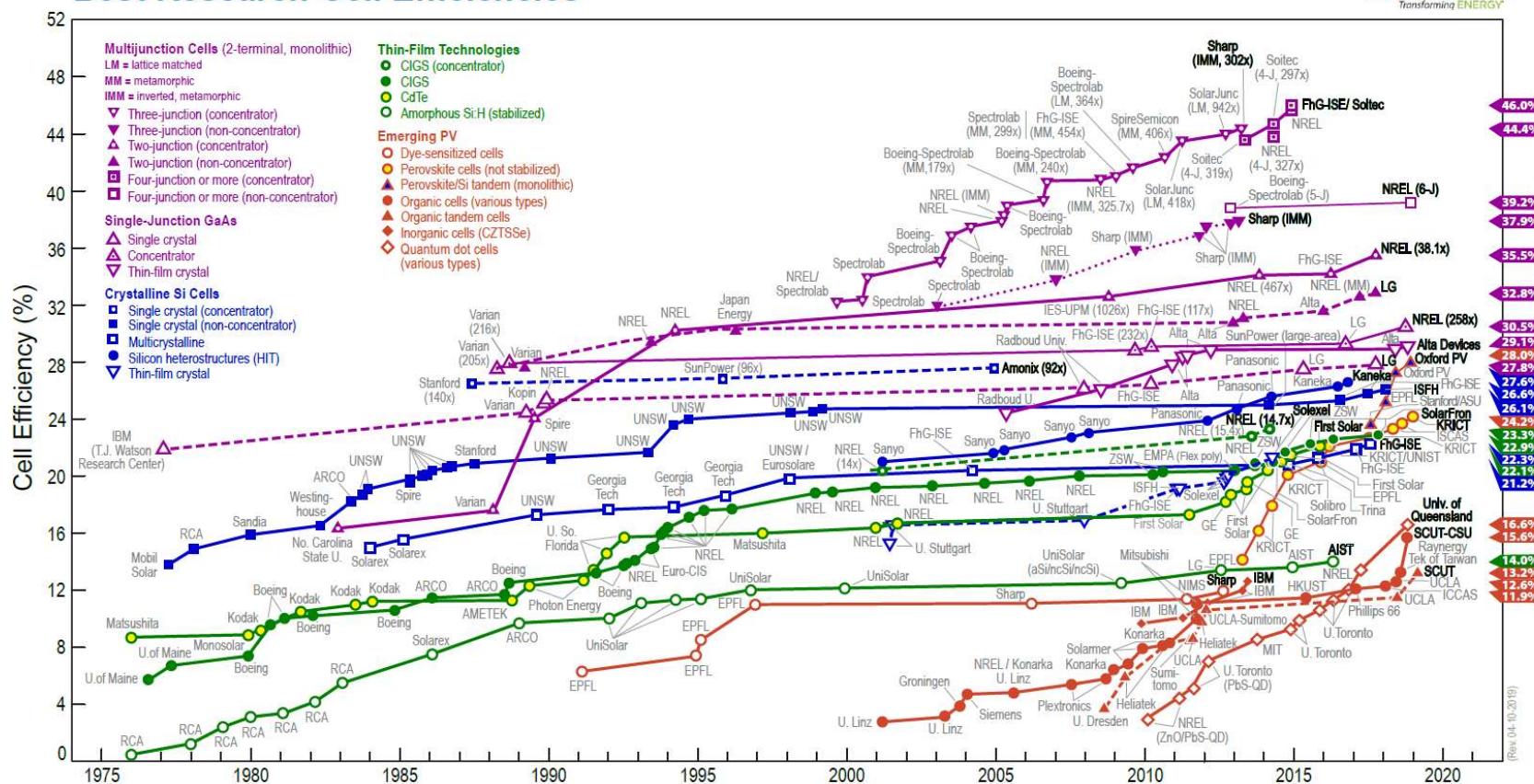
In realtà $\approx 100 \text{ fs}$ è la risol
temporale ~~tempo~~ del moto conto
di tutto l'apparato strumentale

Solar Cells



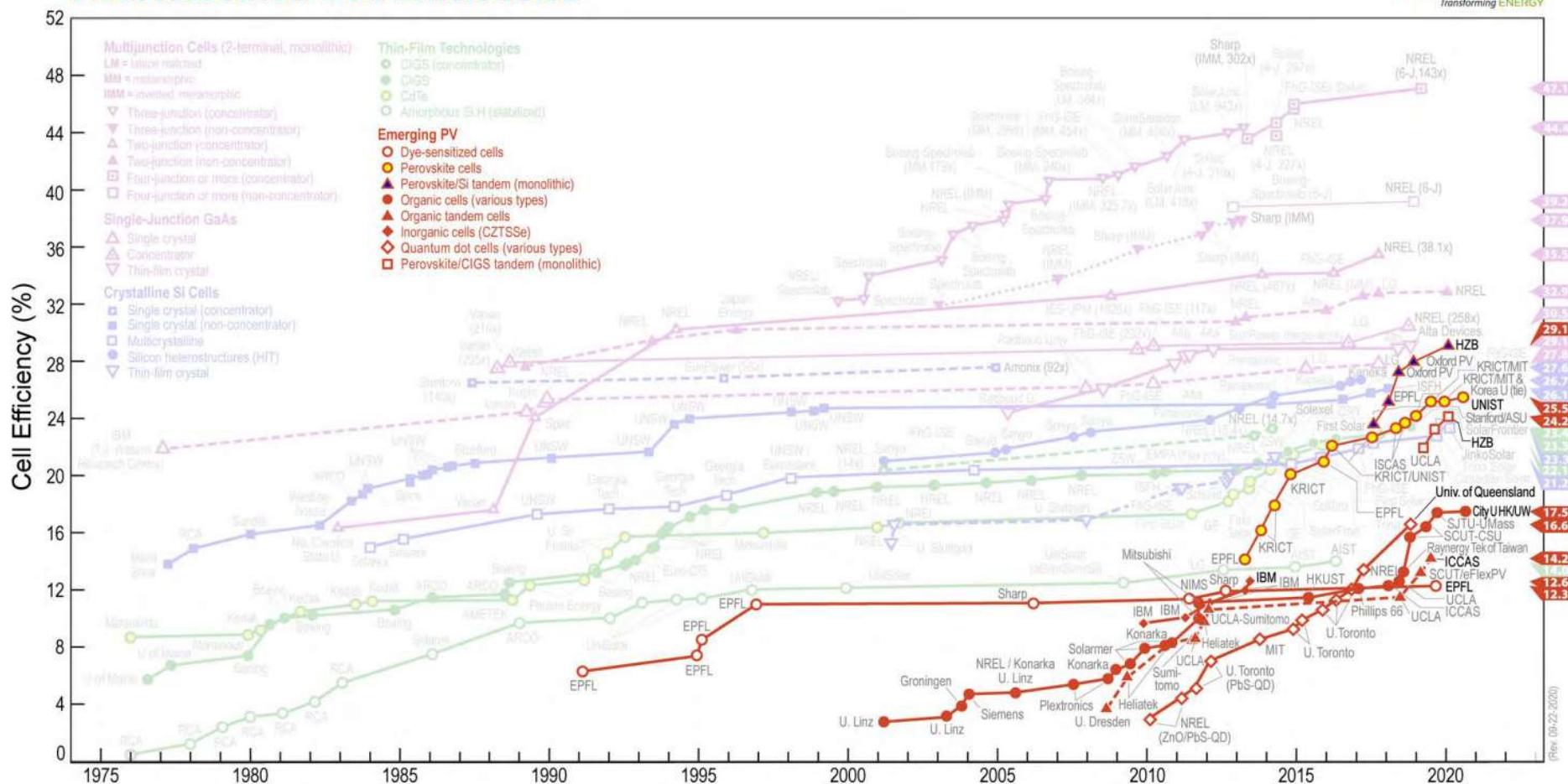
Best Research-Cell Efficiencies

NREL
Transforming ENERGY

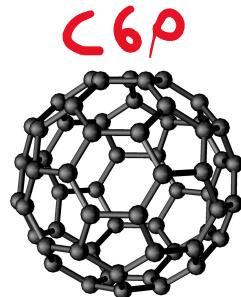
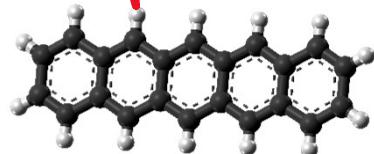
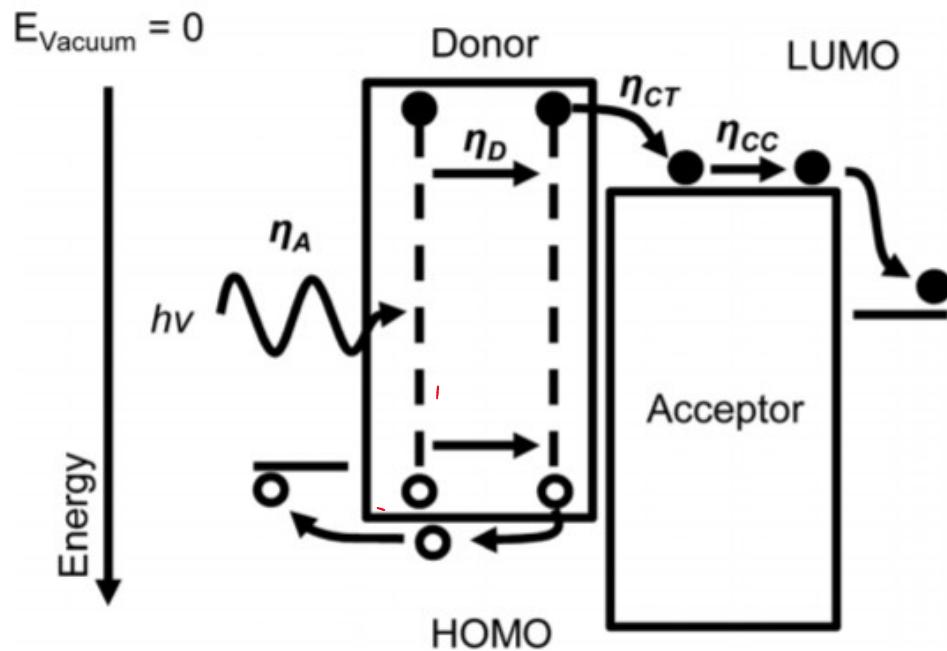


Best Research-Cell Efficiencies

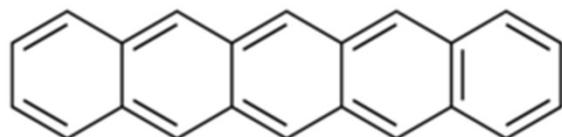
NREL
Transforming ENERGY



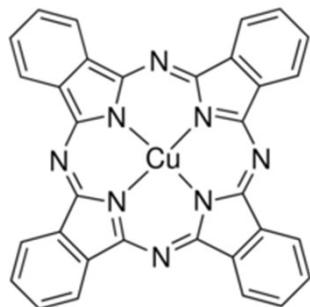
Giunzione p-n organica



p-type



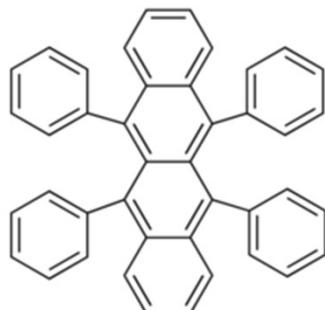
pentacene



CuPc

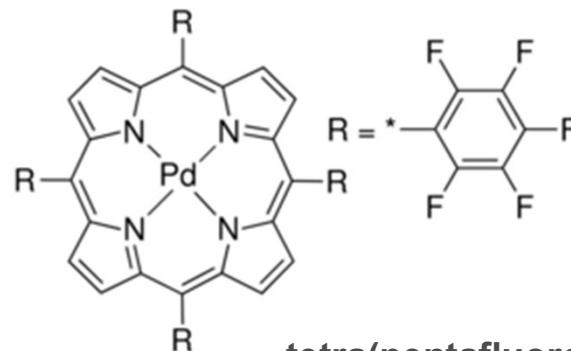


coronene

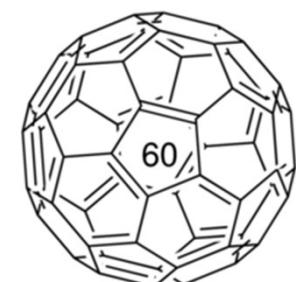
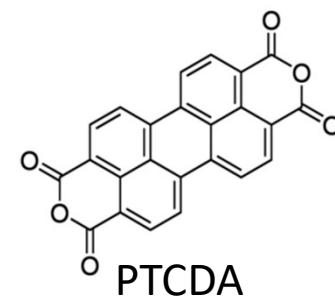
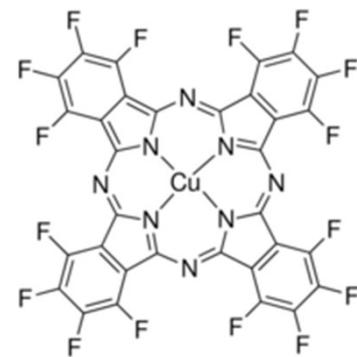


rubrene

n-type

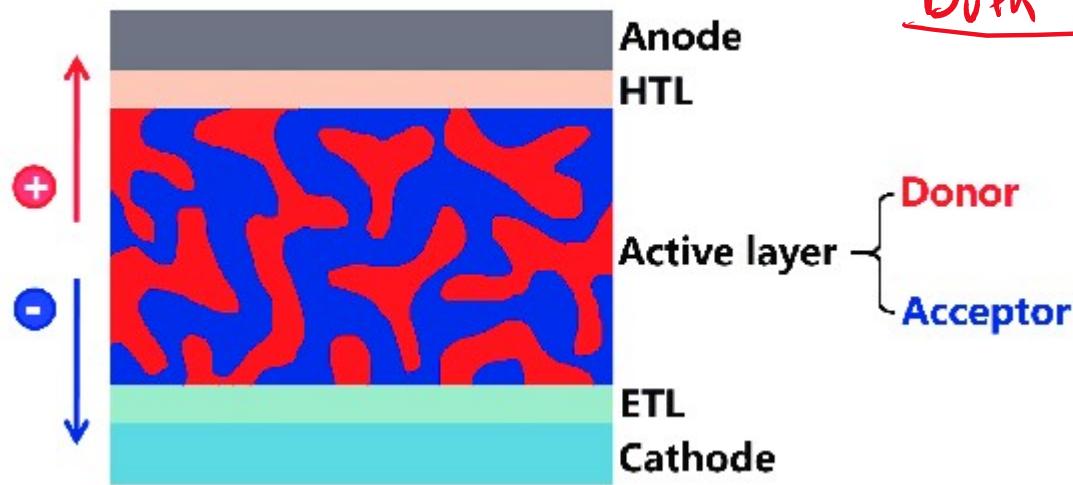


tetra(pentafluorophenyl)porphin

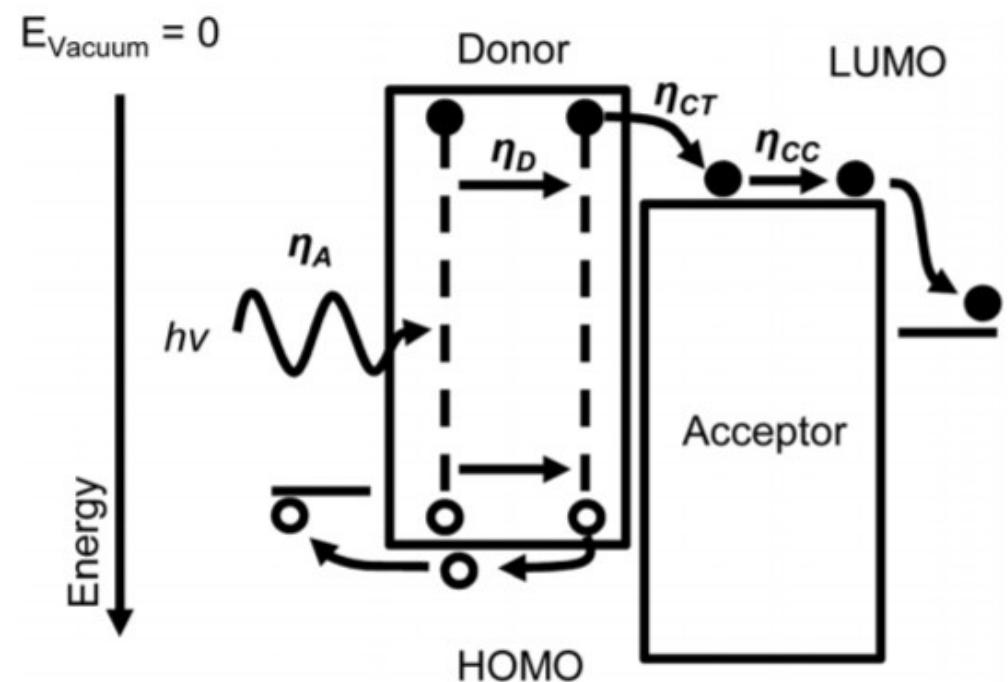
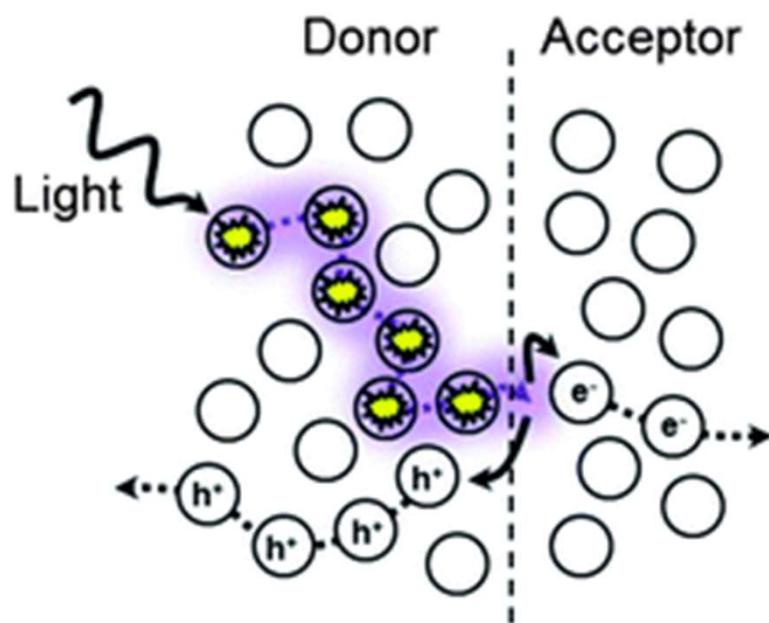


Fullerene

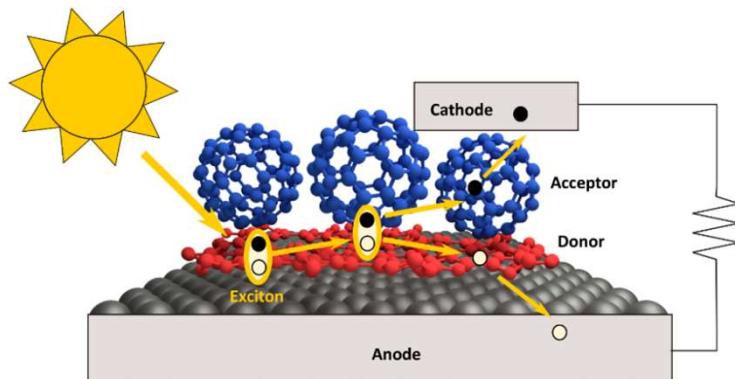
BHJ Solar Cells



bulk Heterojunction

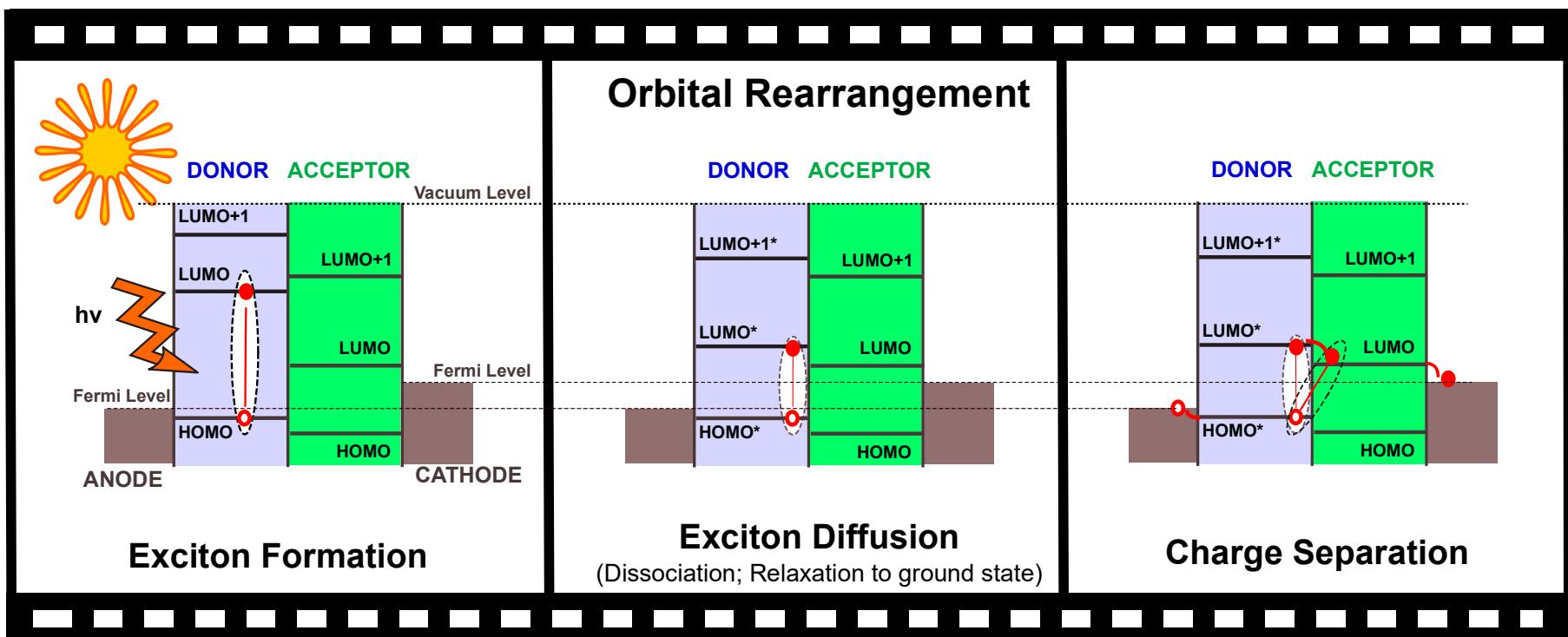


Organic Solar Cell

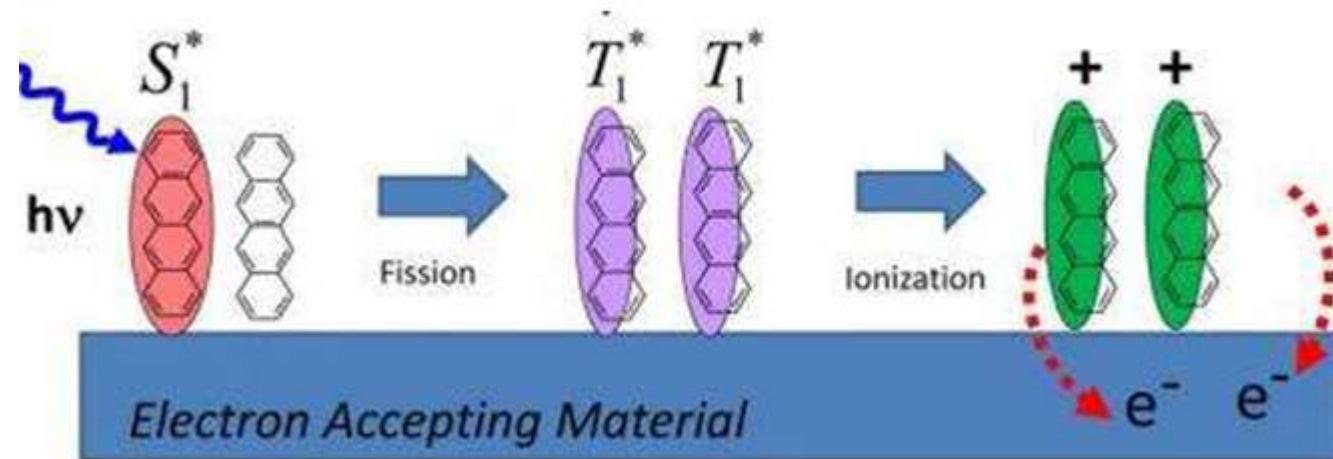
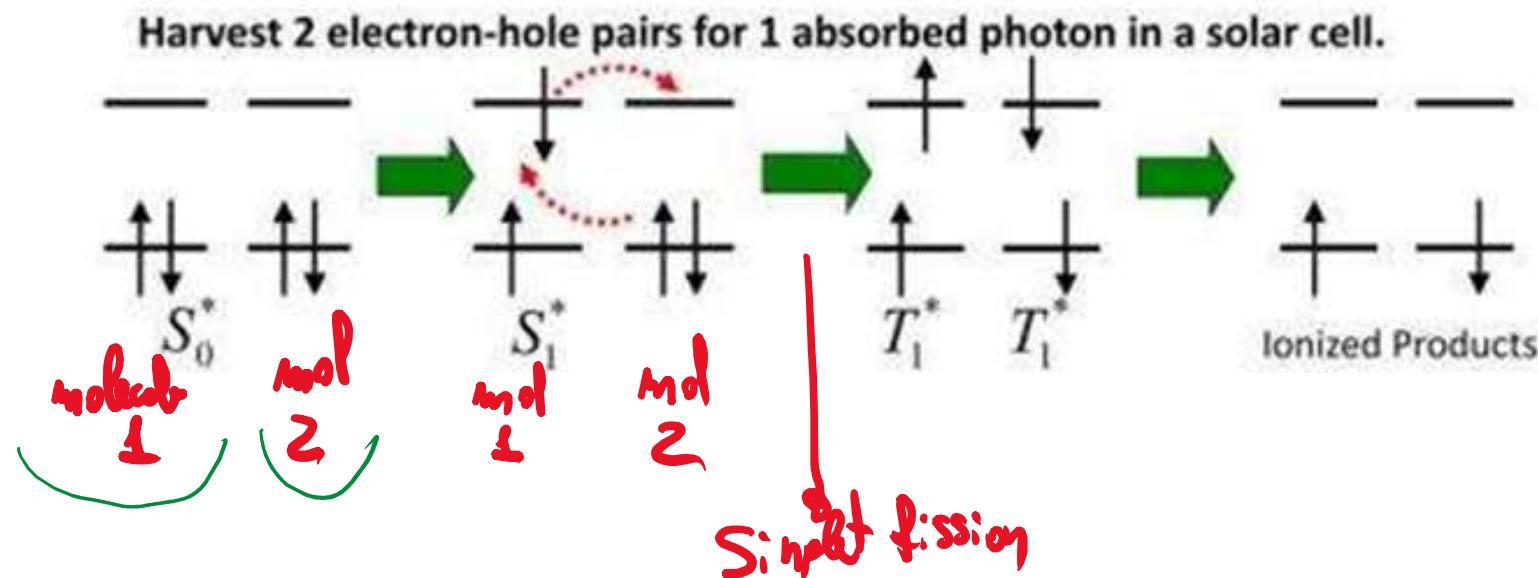


Challenge:

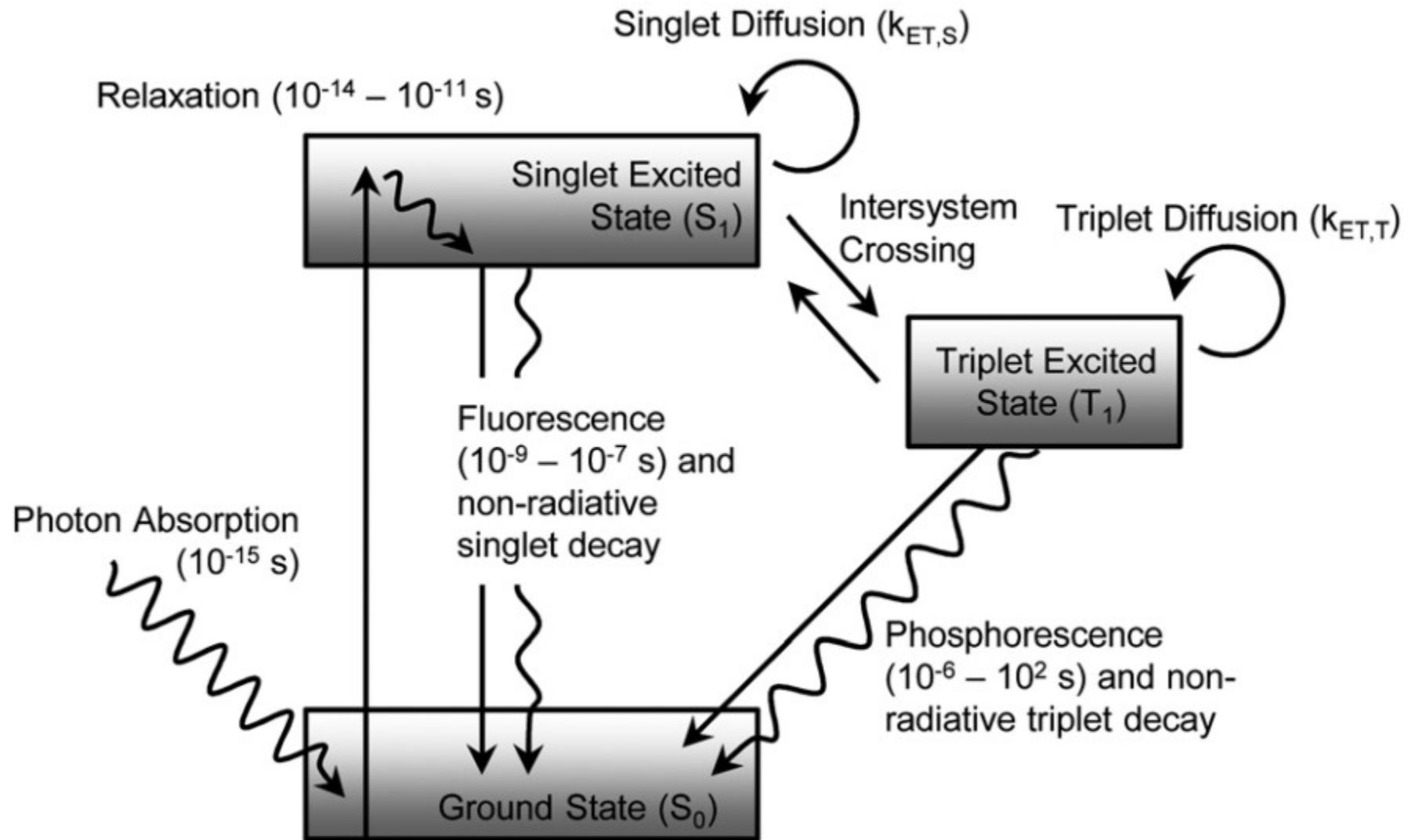
Understanding exciton formation and decay dynamics



Singlet Fission



Jablonski diagram

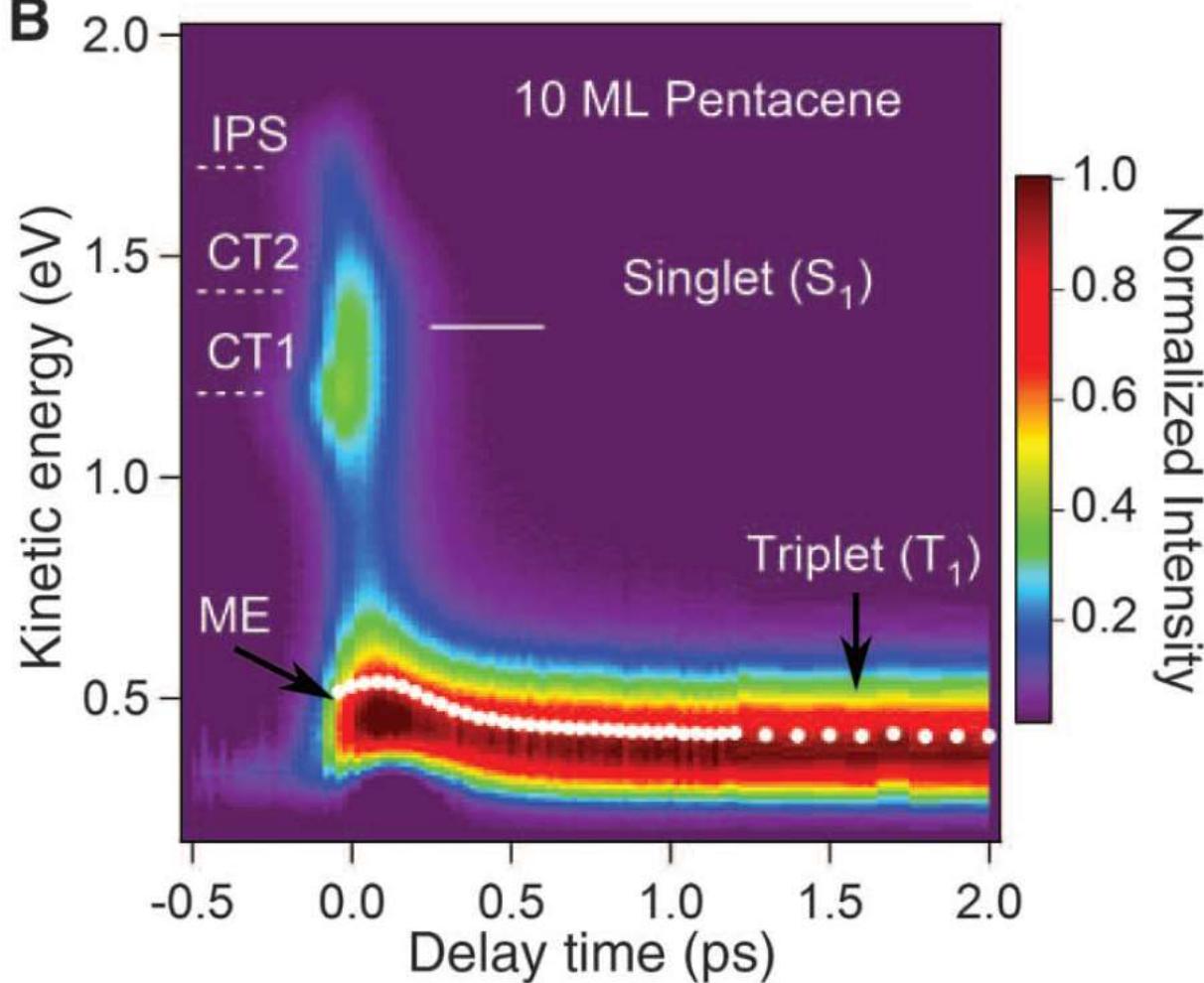


Singh & Sons



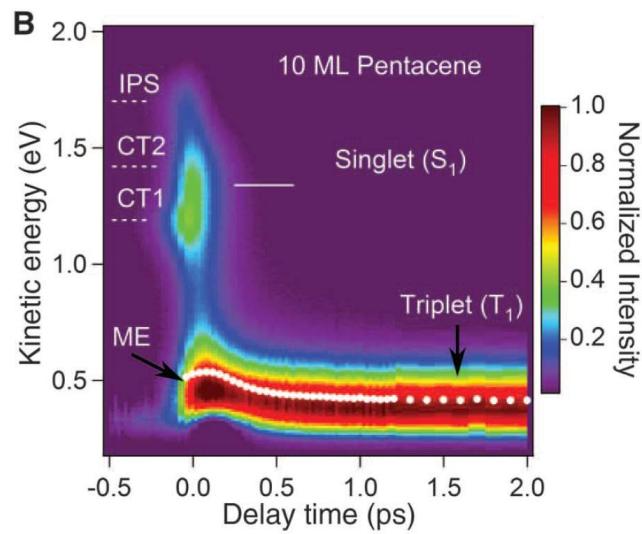
triglycerides



B

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

ME: multiexciton state, stato in cui i tripletti sono fortemente correlati tra loro

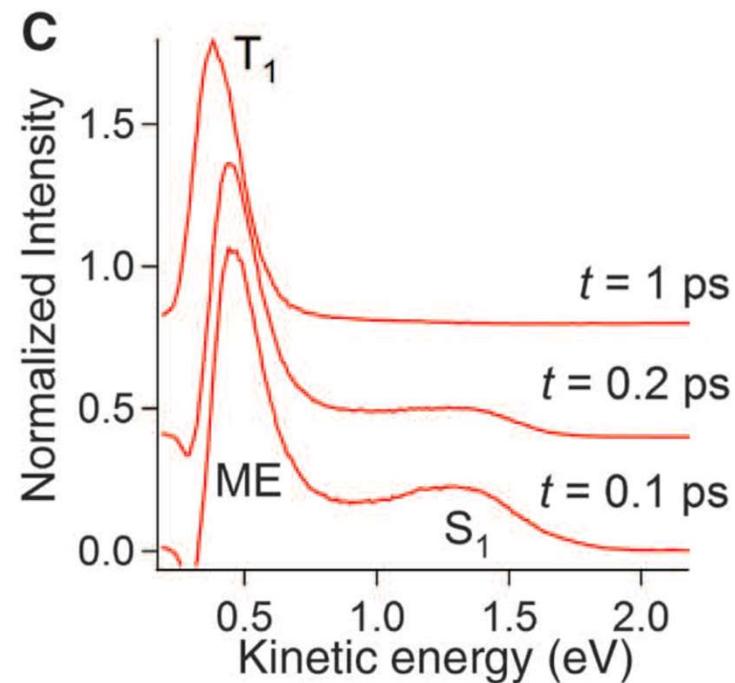
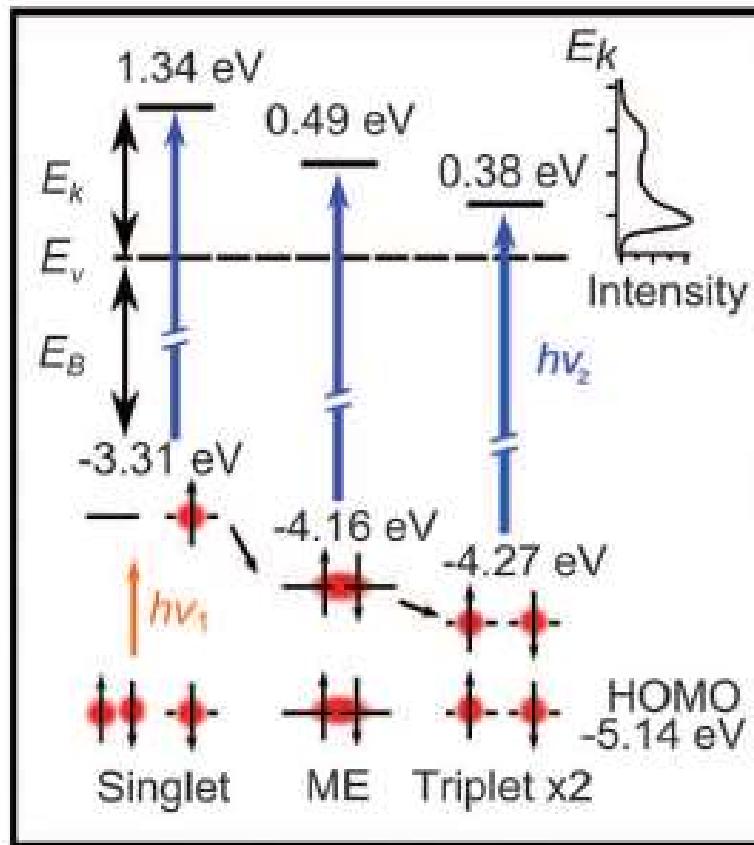


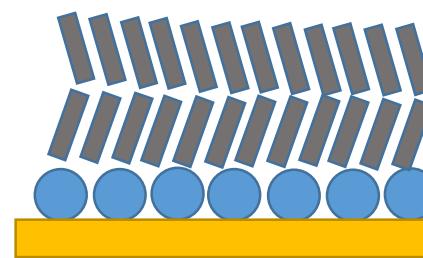
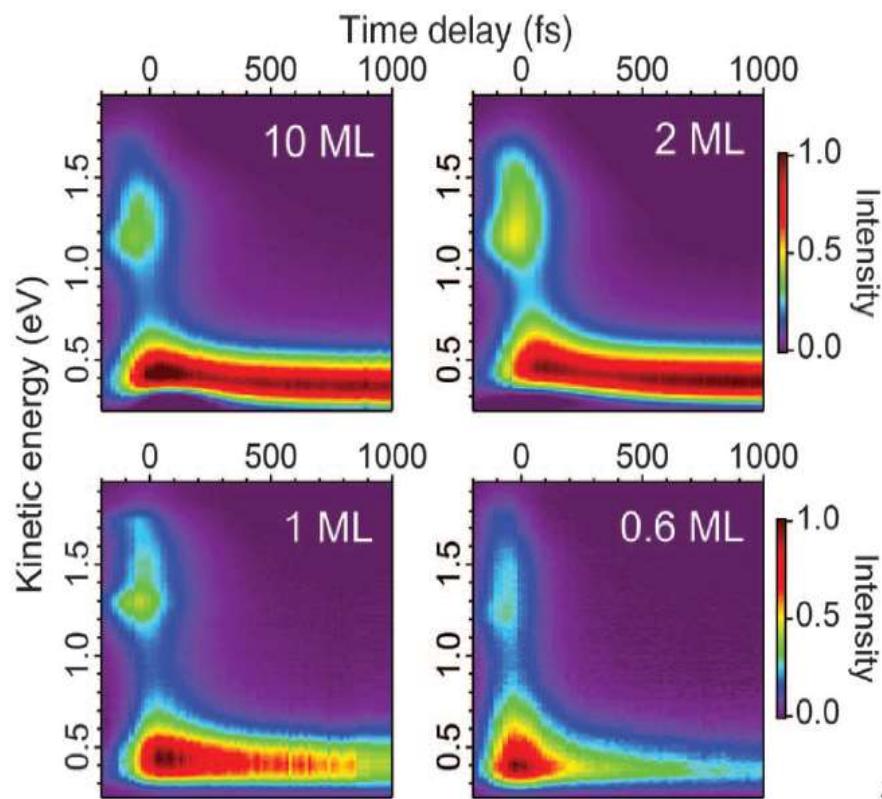
1 → risoluzione temporale non permette di stabilire il momento della fisione

2 → Stato correlato

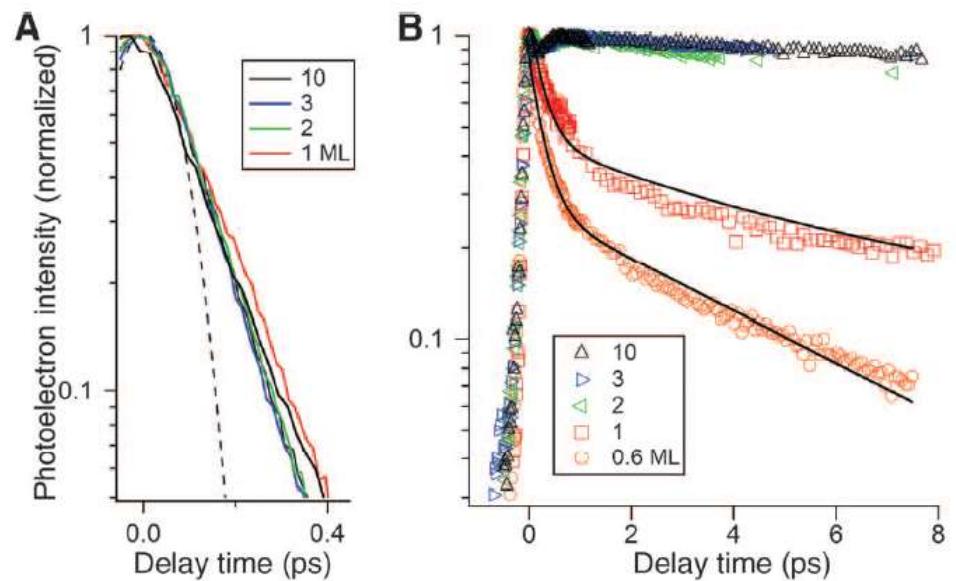
$$(S_1 + (T_1, T_1)^*) = ME$$

 Multi-excitation



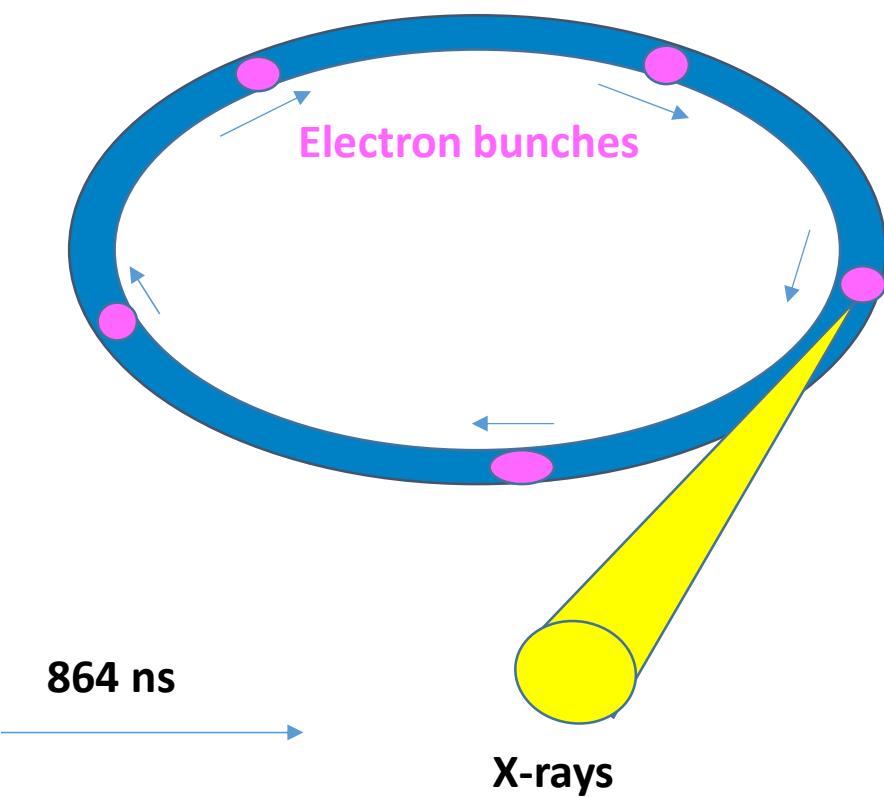


Il tempo di vita del tripletto diminuisce nei film sottili di pentacene per effetto della separazione dell'eccitone all'interfaccia con il C60

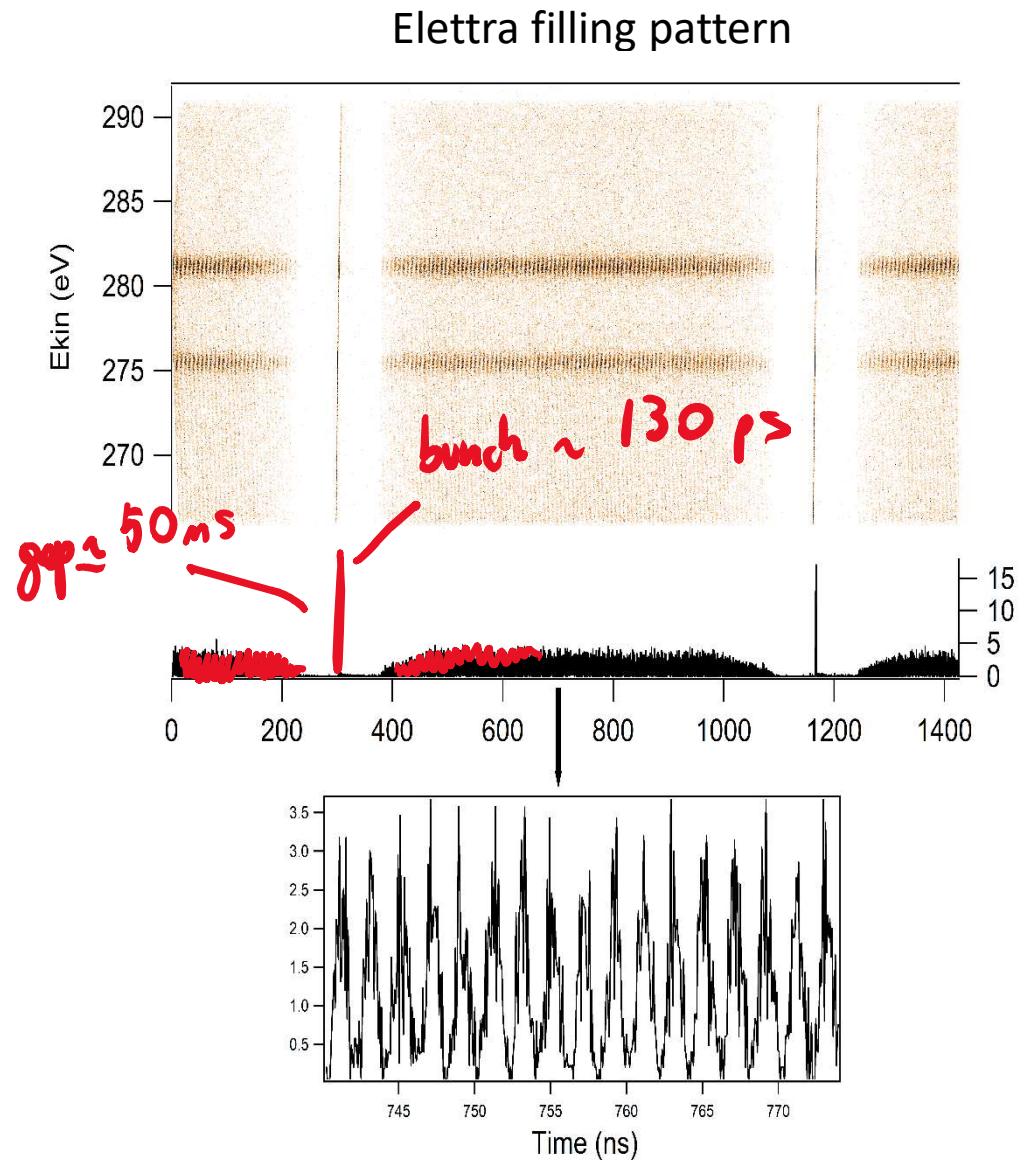


Synchrotron X-ray pulses

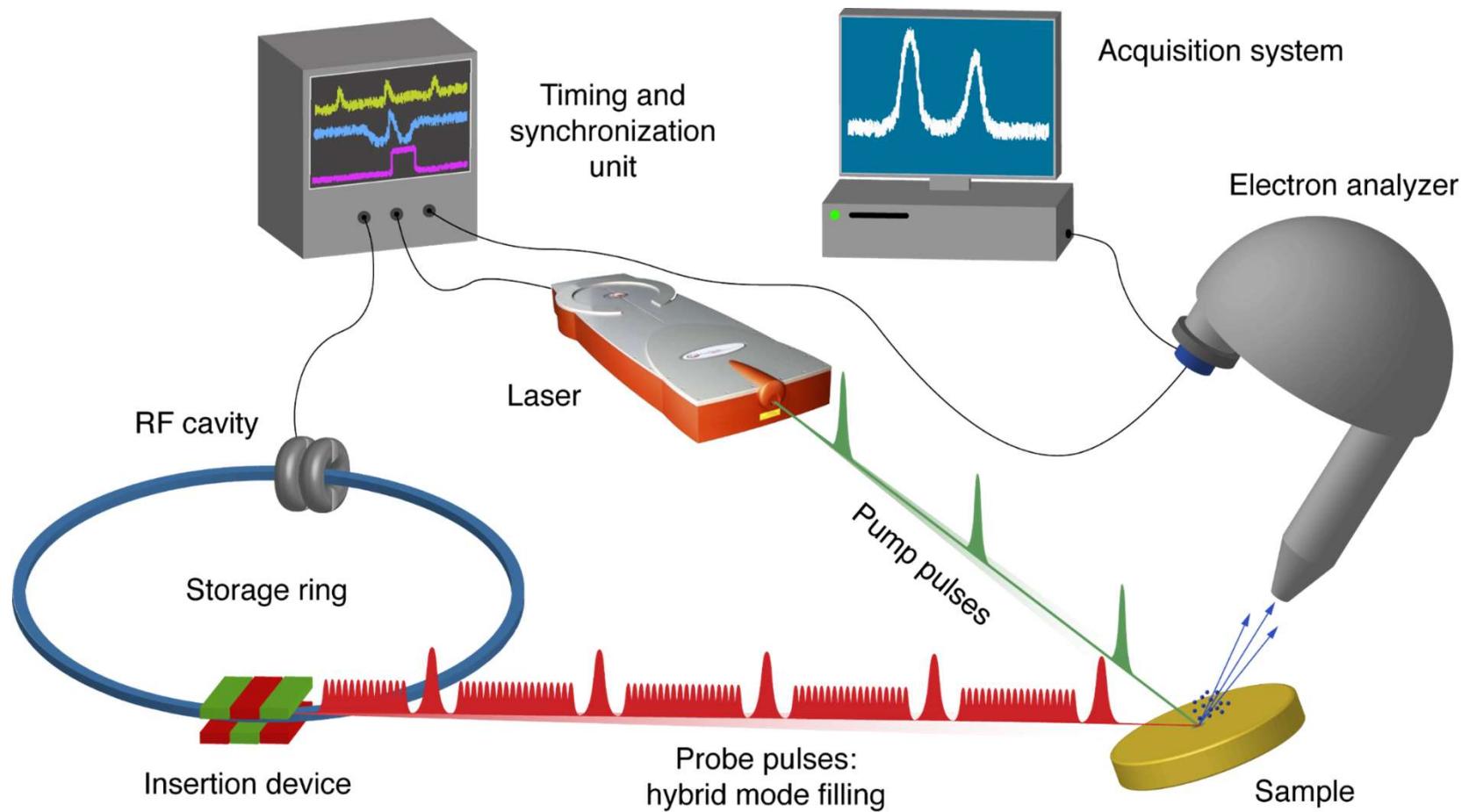
Modello di iniezione ibride



100 ps X-ray pulses

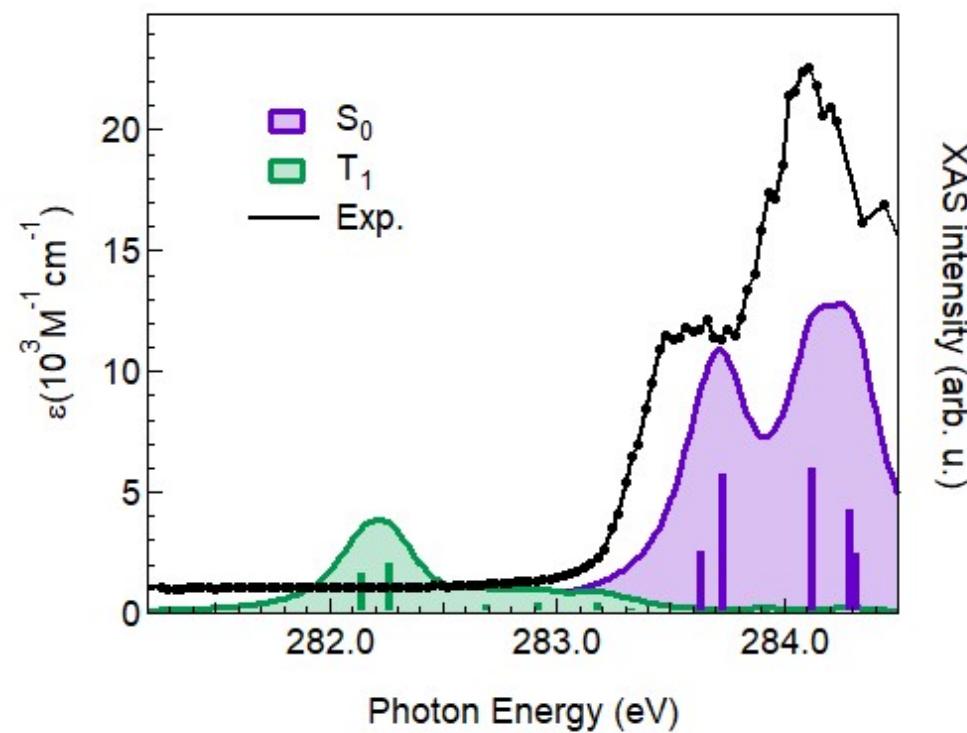
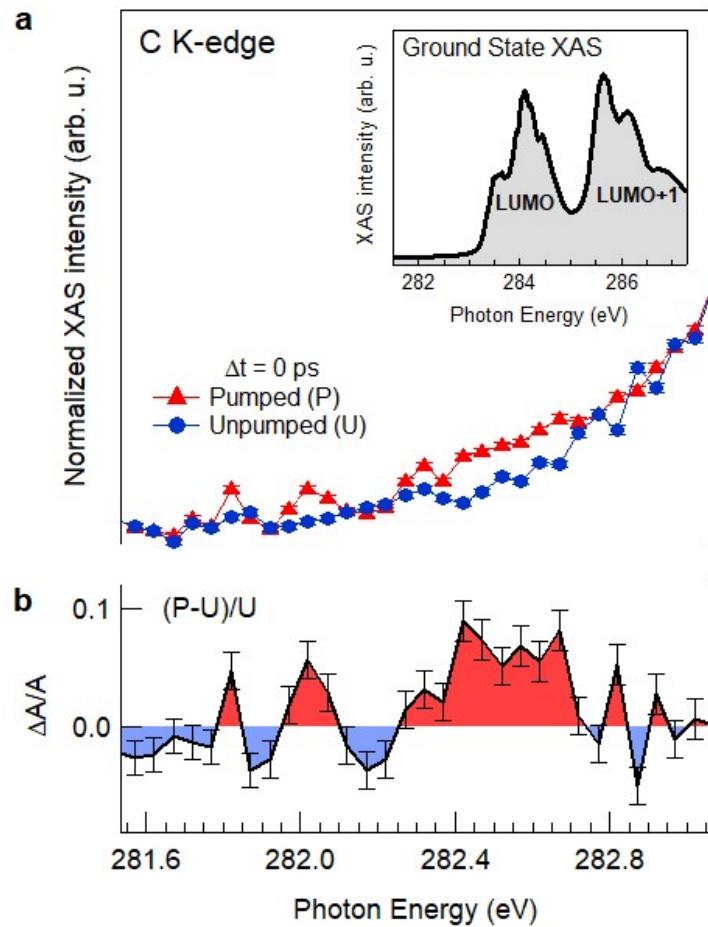


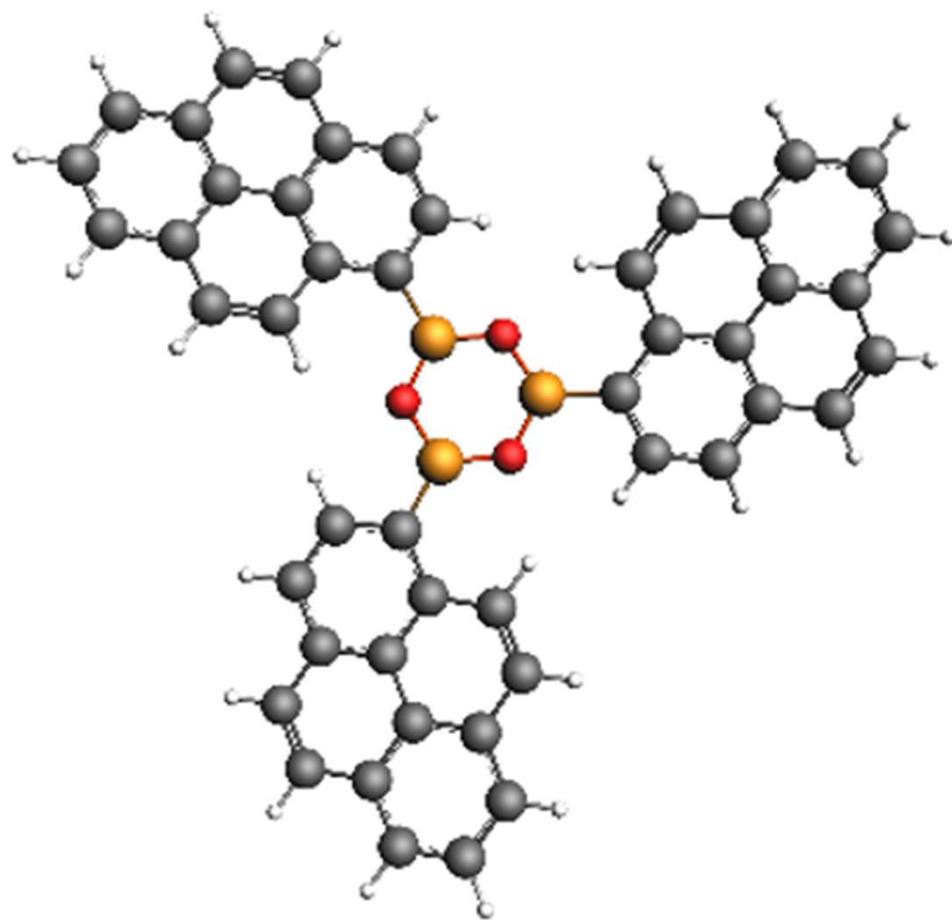
Experimental Set-Up for Optical Pump-X-ray Probe



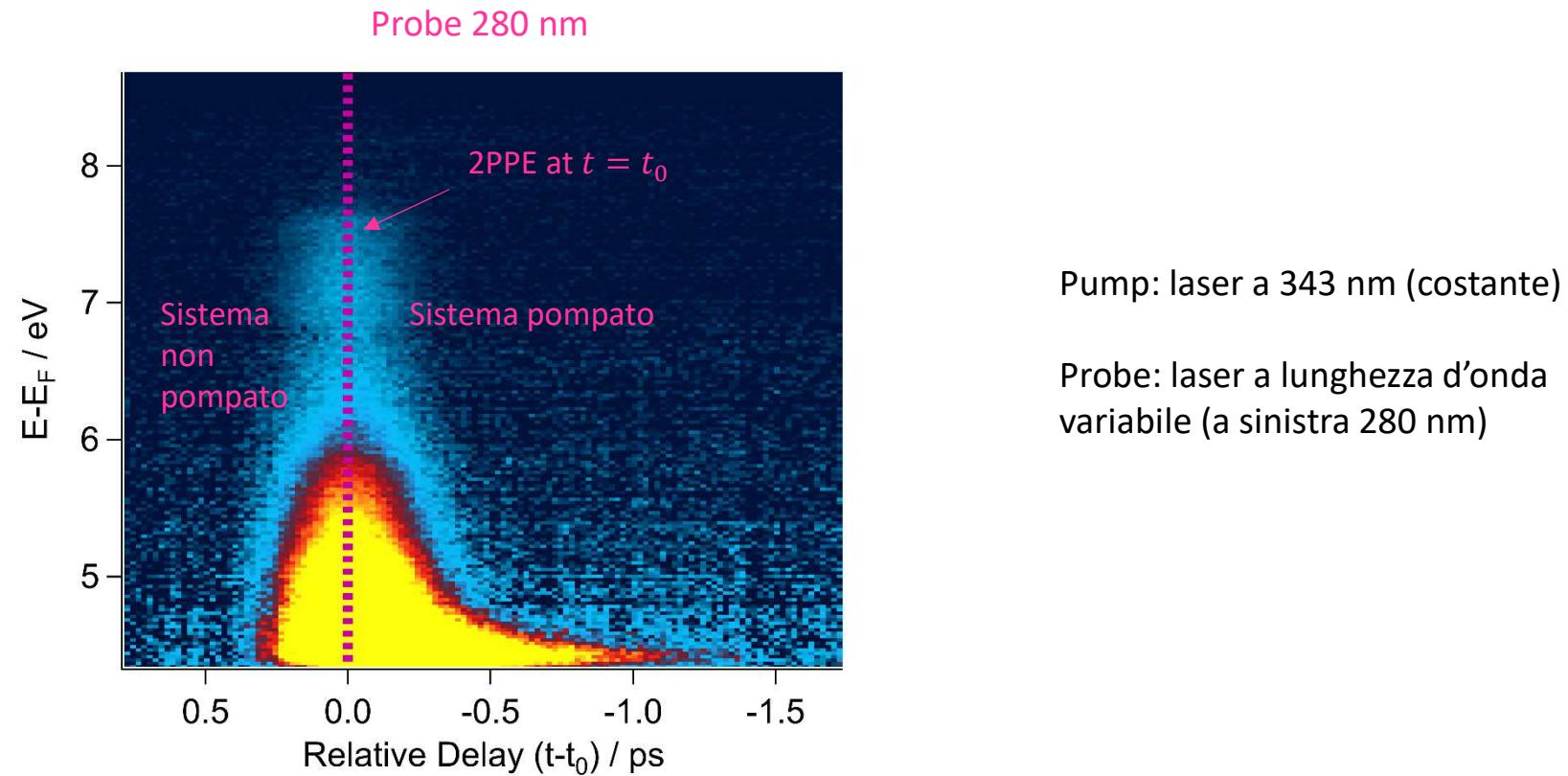
Time resolved XAS

Triplet picosecond dynamics with chemical sensitivity





Two photon photoemission spectroscopy (Laser-Laser)



Two photon photoemission spectroscopy

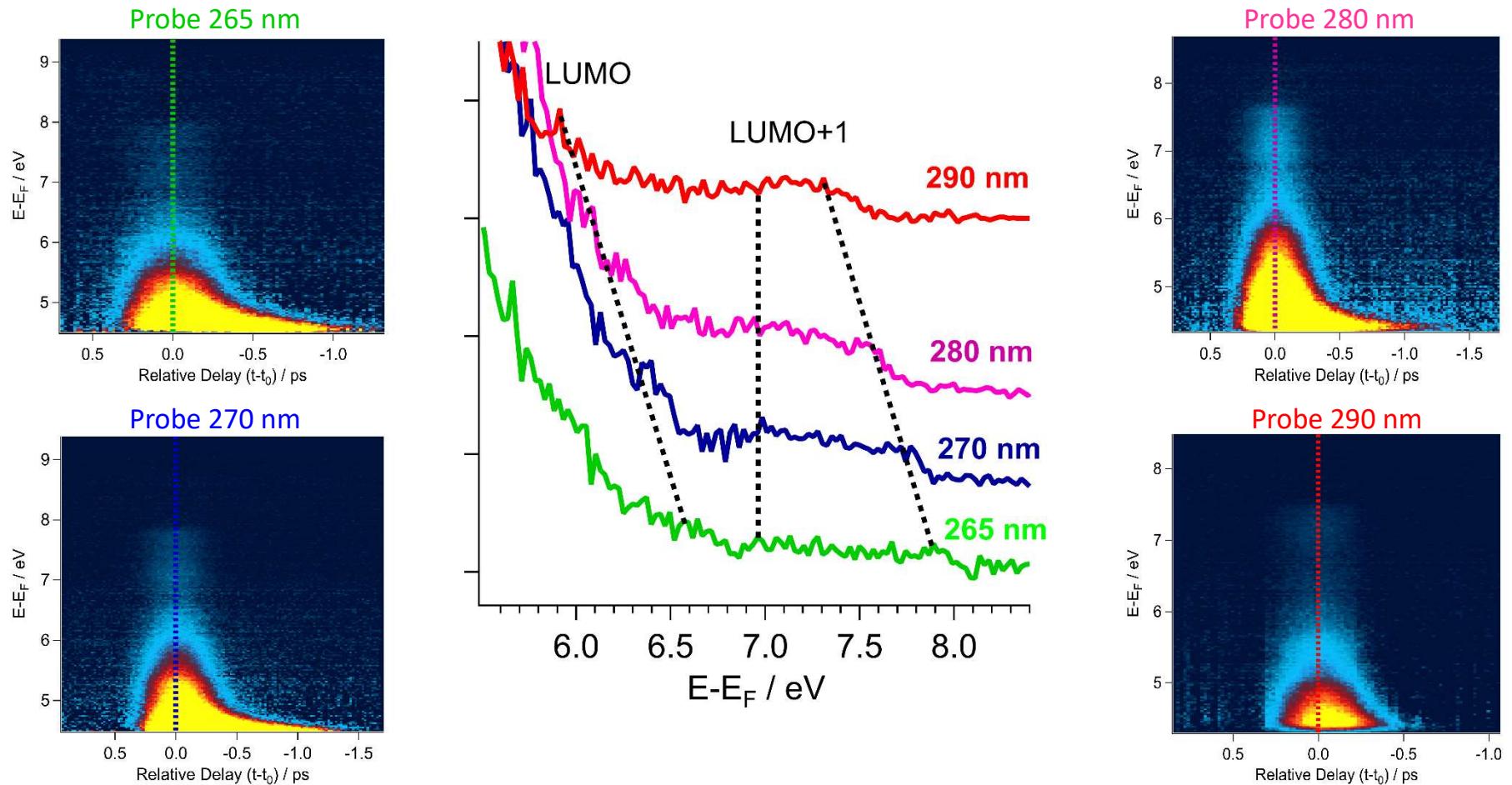
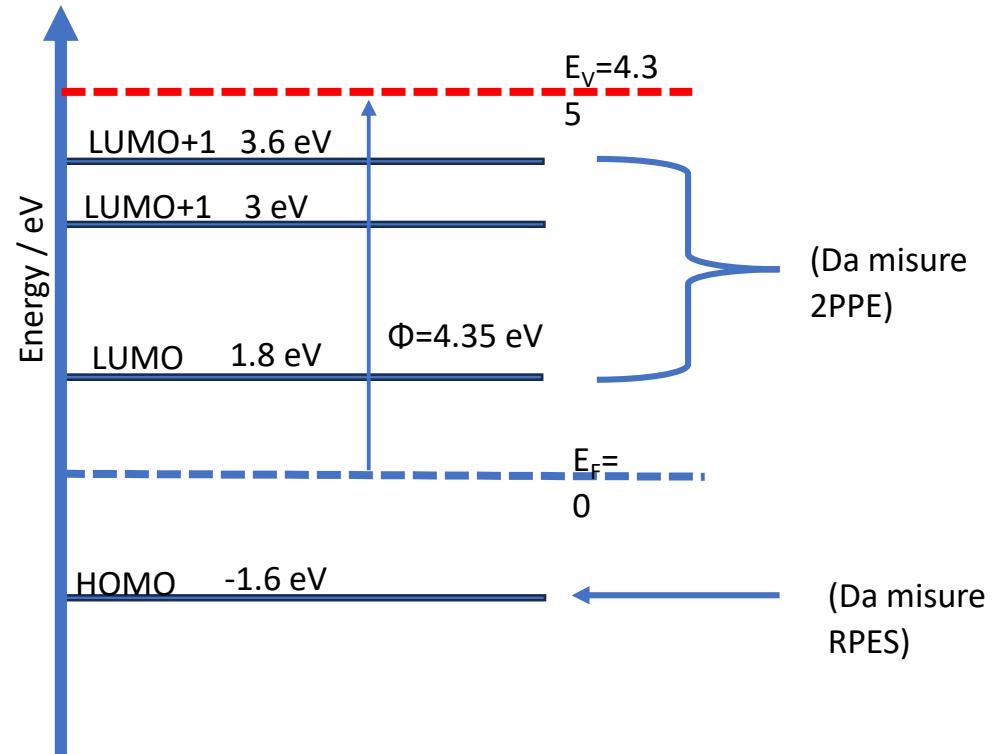


Diagramma di allineamento dei livelli energetici

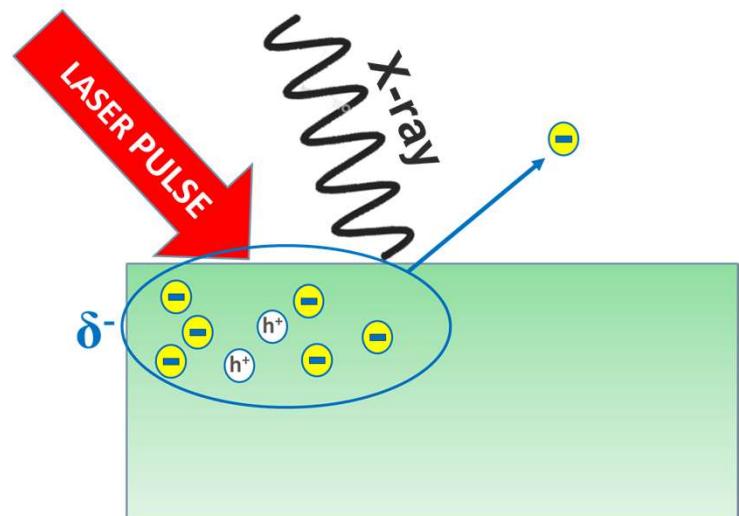
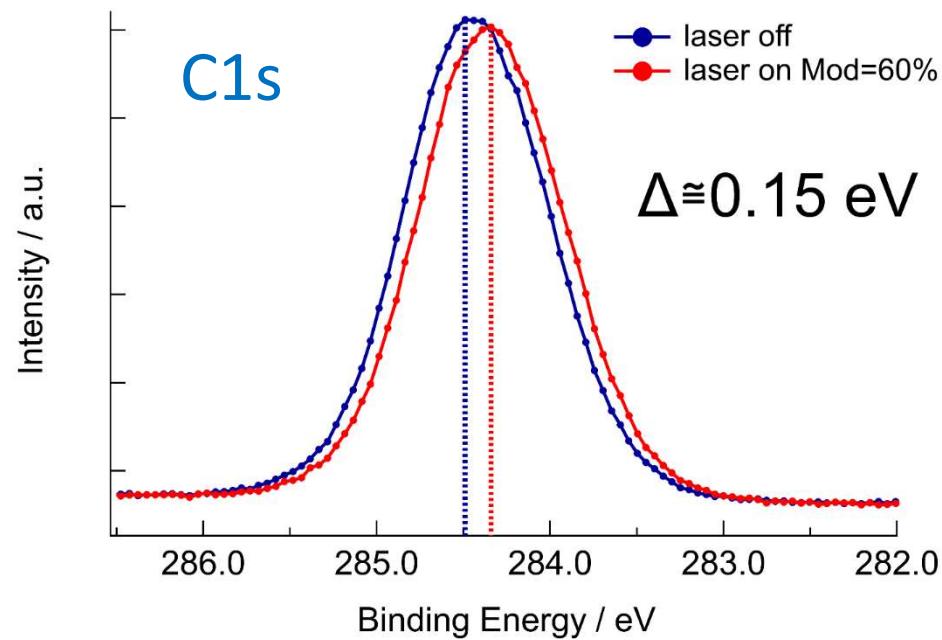
$$\begin{aligned}E_B(LUMO) &= h\nu_{PROBE} - E_{KIN}(LUMO) \\&= 4.59 - 6.4 = -1.8 \text{ eV}\end{aligned}$$

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

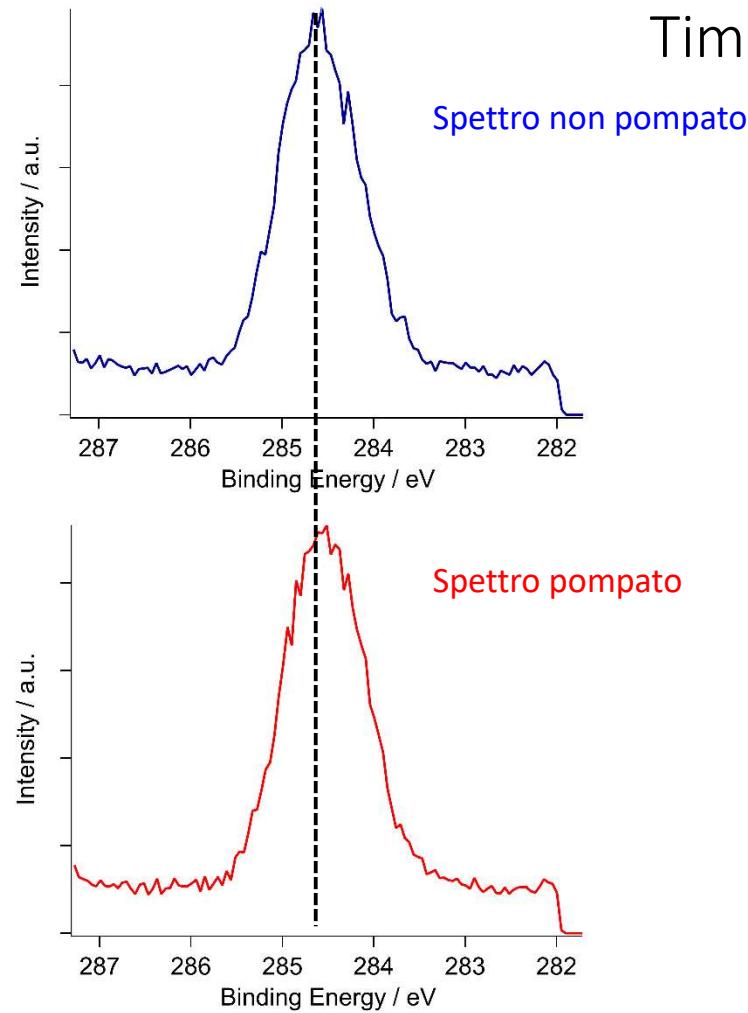
Funzione lavoro (ϕ) = 4.35 eV



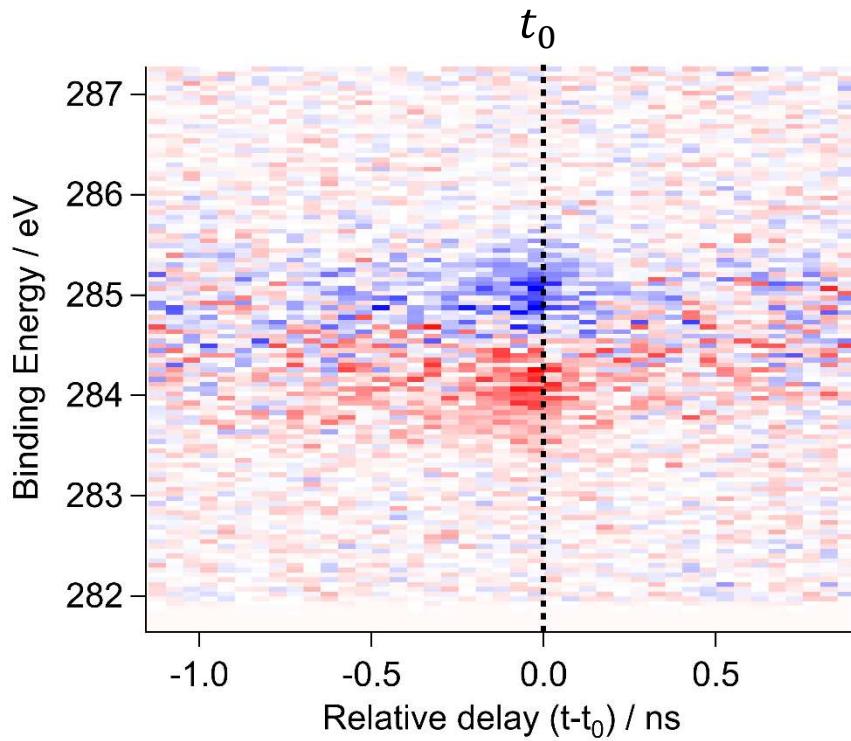
Campione illuminato (343 nm): evidenza di surface photovoltage



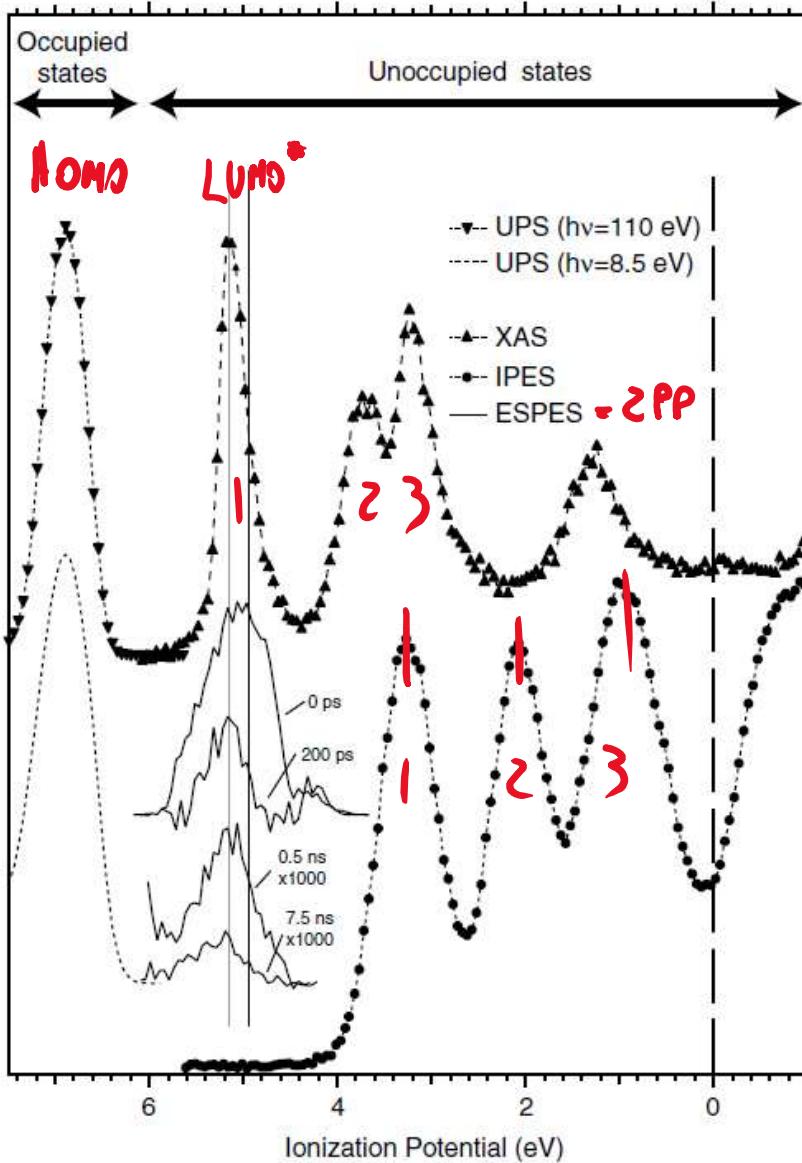
Time-Resolved XPS (Laser-Sincro)



Spettro differenza (pompato-non pompato)



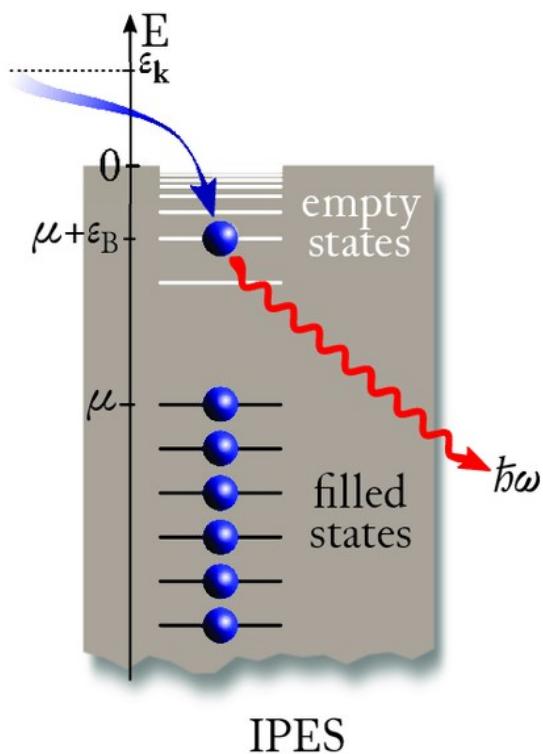
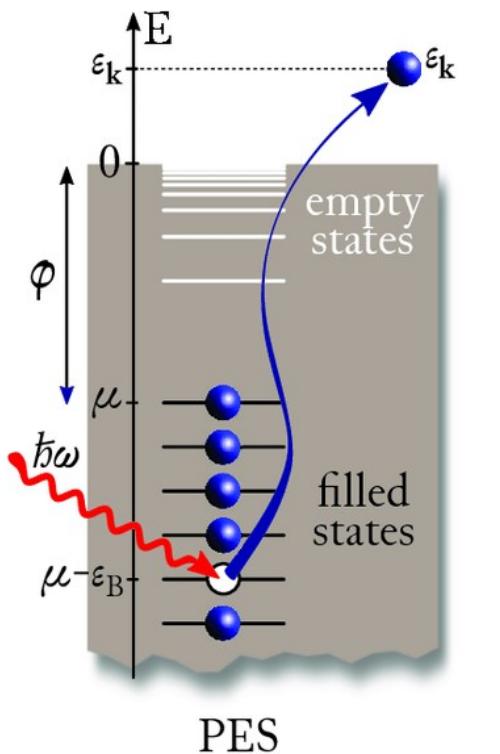
Posizionamento HOMO-LUMO con diverse tecniche



C60: stati occupati/non occupati misurati con diverse tecniche

- NEXAFS e 2PP danno stessa posizione
- IPES (Inverse Photoemission Spectroscopy) indica la posizione di LUMO senza attrazione coulombiana della buca

PES vs IPES



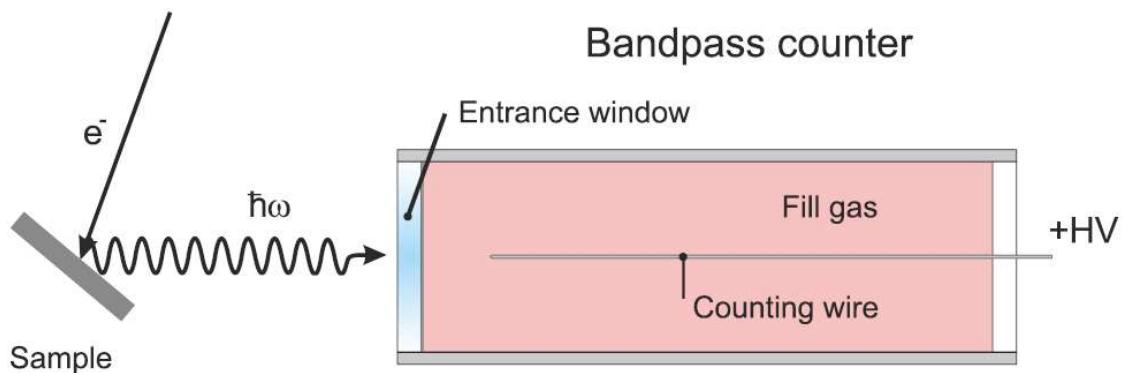
In fotoemissione inversa, un fascio di elettroni di bassa energia (10-20 eV) viene direzionato verso il campione. Un elettrone può andare ad occupare uno degli orbitali non occupati del sistema (es. il LUMO(+n) di una molecola). L'energia che perde in questo processo viene emessa in modo radiativo. L'energia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

Posso effettuare la misura in due modi:

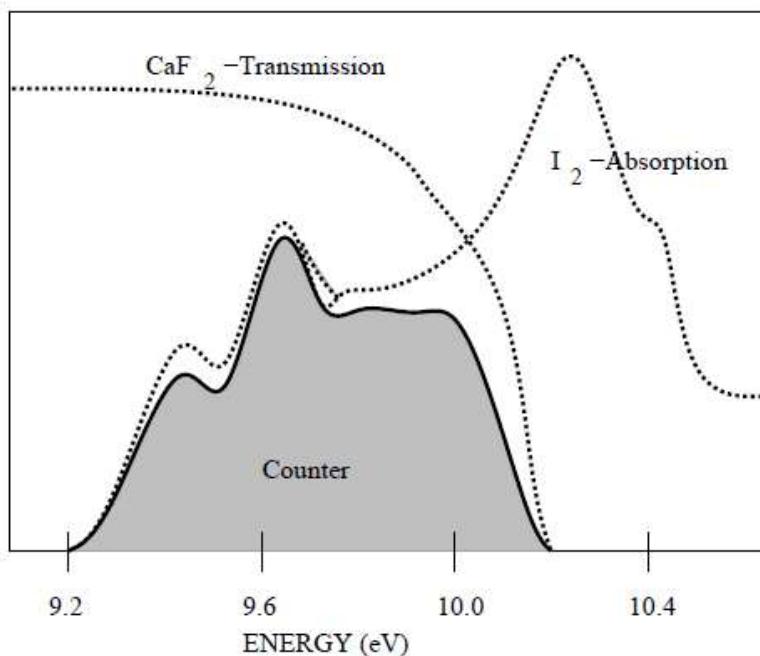
- a energia fissa degli elettroni e usando un reticolo di diffrazione per misurare la distribuzione in energia dei fotoni emessi
- variando l'energia degli elettroni e misurando un'energia fissa di fotoni emessi

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. I₂) e chiuso da una finestra (es. CaF₂). 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.

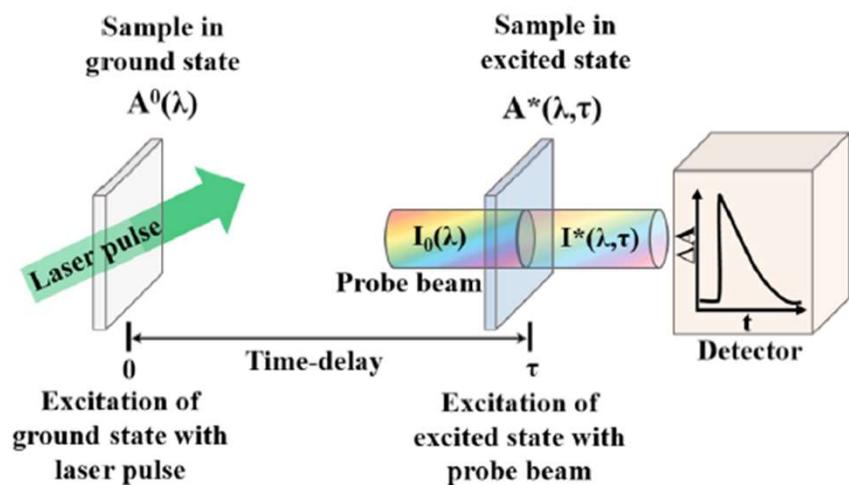


Di conseguenza, solo fotoni di un limitato range di energia che attraversano la finestra riescono a ionizzare il gas e produrre quindi cariche che vengono misurate come corrente su un filamento. Si raggiungono in questo modo risoluzioni di 0.5 eV.

TAS

(Transient Absorption Spectroscopy)

In un esperimento TAS si misura lo spettro di assorbimento UV-Vis dal sistema che è stato eccitato da un impulso laser. La misura, effettuata in funzione del delay tra laser e probe, fornisce informazioni sulla struttura elettronica e sul tempo di vita degli stati eccitati.

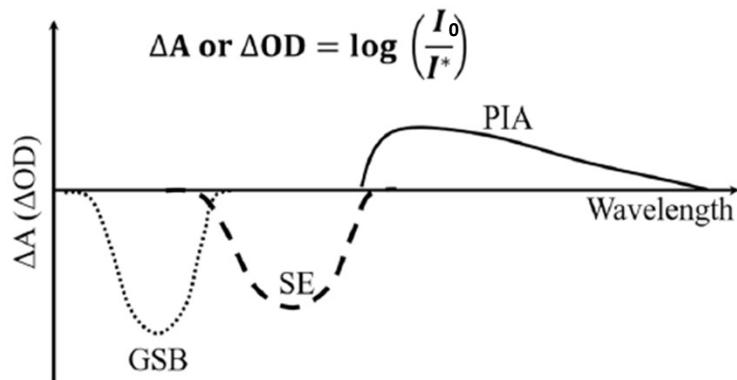


Se il campione consente le misure in trasmissione, si misura la differenza tra assorbanza A (o densità ottica, OD) dallo stato fondamentale e quella dallo stato eccitato:

$$\Delta A = A^*(\lambda, \tau) - A^0(\lambda) = \log\left(\frac{I_0^*}{I^*}\right) - \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{I}{I^*}\right)$$

La misura di ΔA in funzione del delay costituisce uno spettro TAS

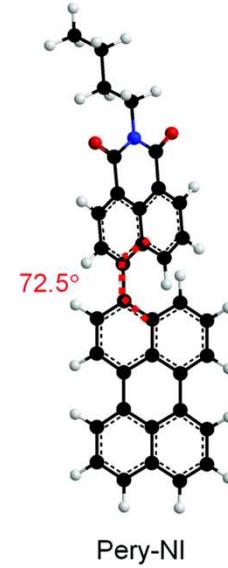
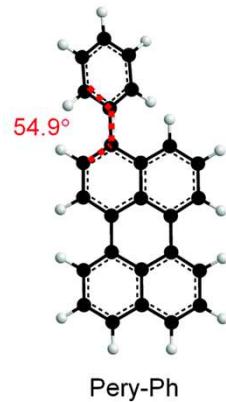
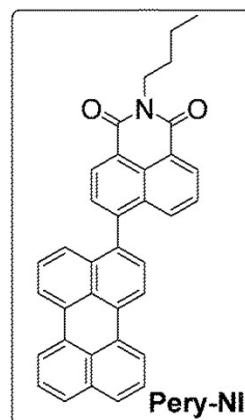
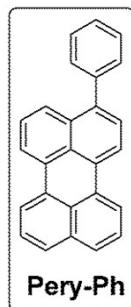
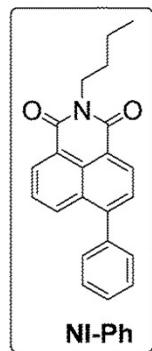
ΔA può essere maggiore o minore di zero a seconda dei processi di eccitazione-diseccitazione che avvengono ad una certa lunghezza d'onda. In particolare, si individuano tre contributi possibili:



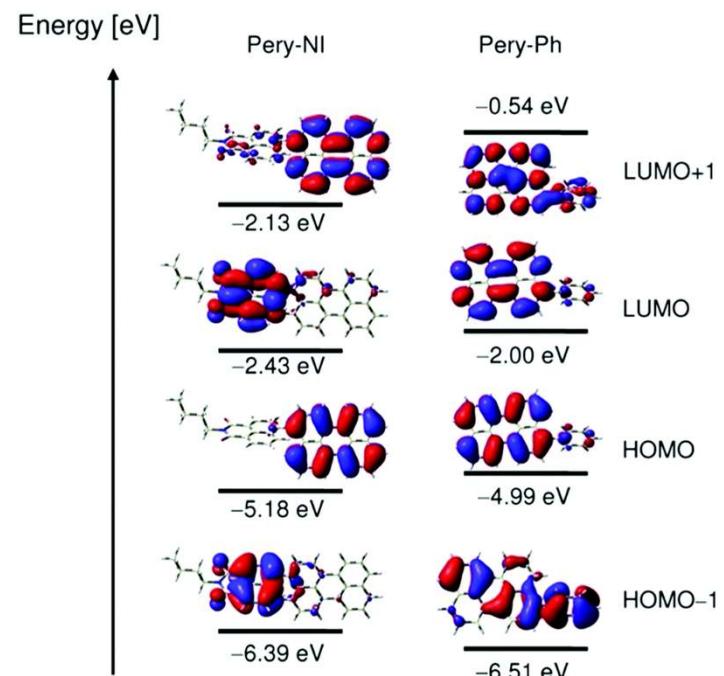
GSB, **Ground State Bleach**, negativo, dovuto allo svuotamento del ground state: nello stato eccitato diminuiscono i contributi dovuti a transizioni con lo stato fondamentale come stato iniziale e il mezzo quindi trasmette di più ($I^* > I_0$).

SE, **Stimulated Emission**, negativo, dovuto a segnale di emissione stimolata che la luce di probe genera perché favorisce la diseccitazione del sistema pompato dal laser. Questo contributo si ha a lunghezze d'onda caratteristiche dell'emissione di fluorescenza del sistema e fa sì che l'intensità trasmessa nel sistema pompato sia maggiore che nel sistema non pompato ($I^* > I_0$).

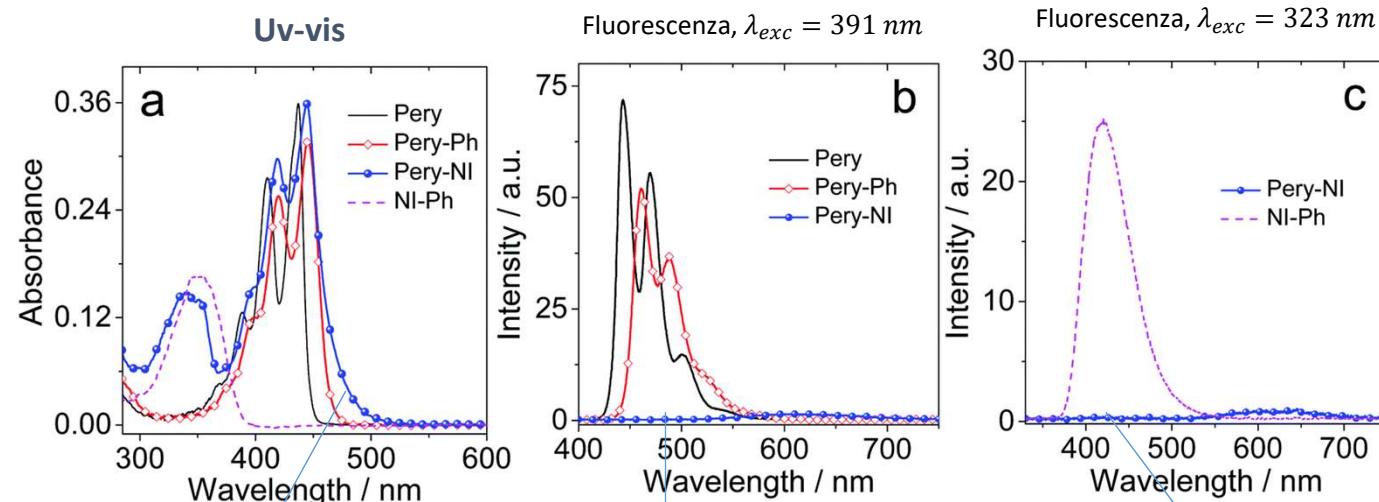
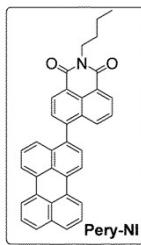
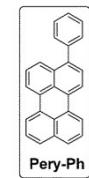
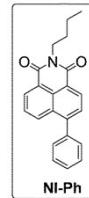
PIA, **Photoinduced Absorption**, positivo, dovuto ad assorbimento da stati eccitati, che quindi non sono presenti nello spettro di assorbimento da stato fondamentale. Il sistema eccitato risulta meno trasparente del sistema non eccitato ($I^* < I_0$).



Perylene-Naphthalimide



Molecole simili al Pery-Ni mostrano Inter-System Crossing molto efficiente e per questo sono interessanti dal punto di vista applicativo.

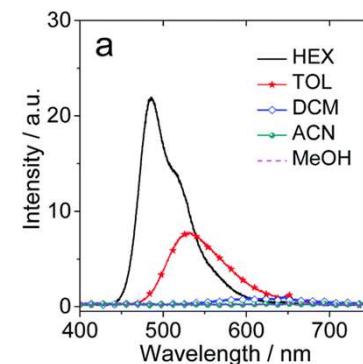


Soluzioni in DCM
(dclorometano)

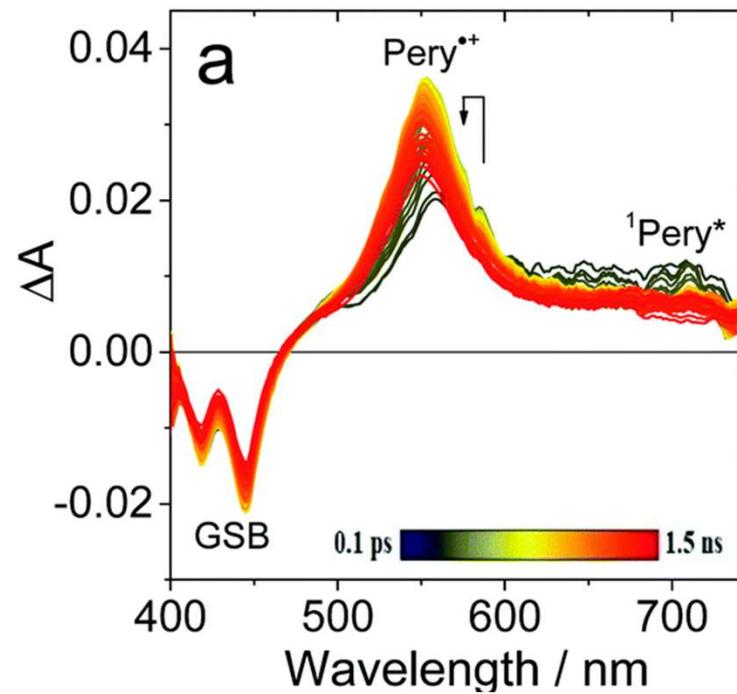
Segnale di assorbimento dovuto a
debole Charge Transfer tra Pery e
NI

Quenching della fluorescenza di Pery, dovuta alla
formazione di Charge Separation State (CSS) $\text{Pery}^{+} - \text{NI}^{-}$. FRET non energeticamente favorito

Quenching dovuto a FRET? Dovrei avere
conseguente fluorescenza da Pery.
Ho sia FRET che CS, ma dipende dal solvente



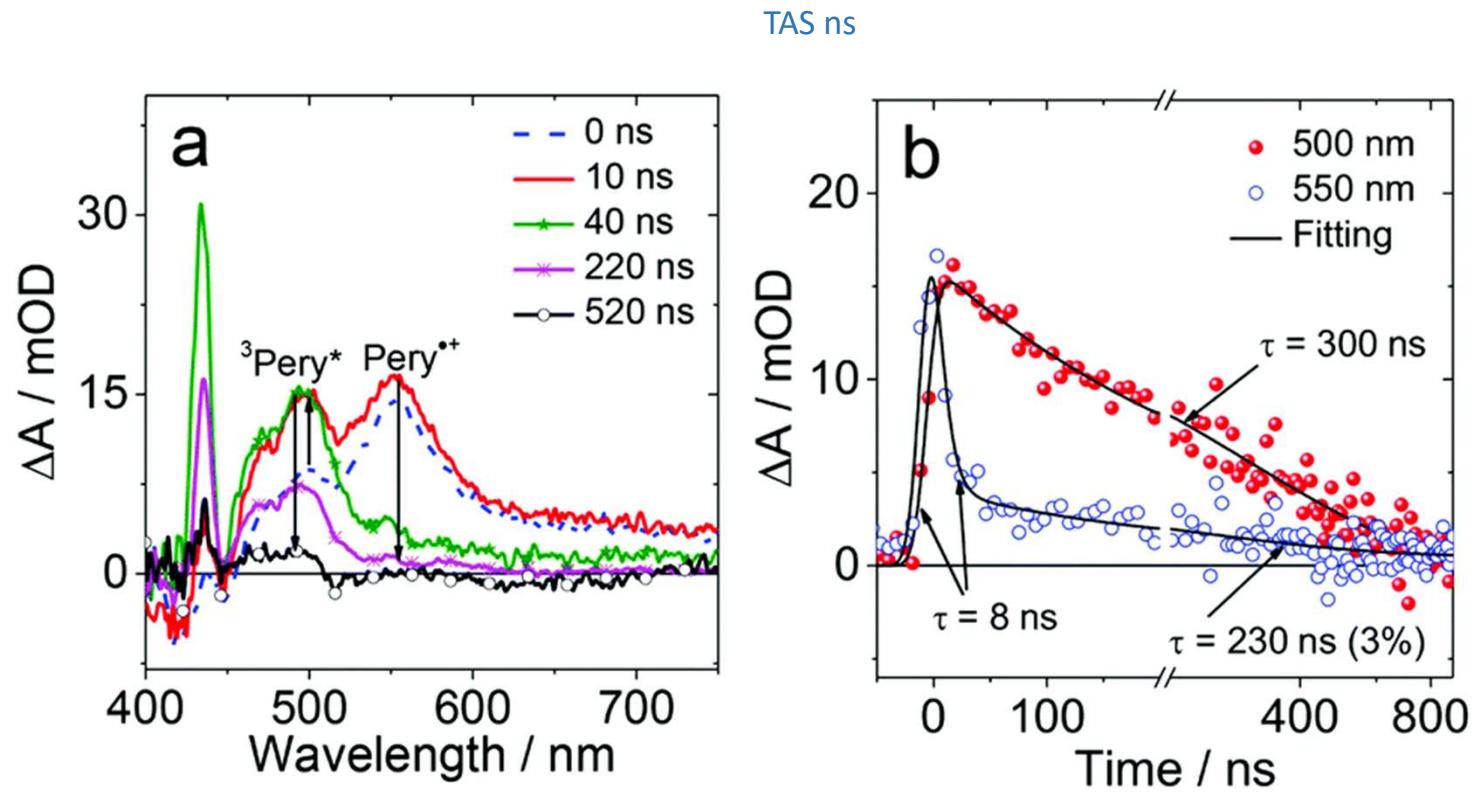
TAS 0.1 ps – 1.5 ns



Eccitazione a 400 nm (perylene)

Dalla letteratura si assegna il picco a 550 alla formazione del radicale Pery[•], quindi a CSS.

Non c'è evidenza di formazione di tripletto su questi tempi



Pump a 433 nm (eccito il pirene), si vede un segnale di diffusione del laser incidente.
 Il picco a 500 è dovuto a molecole in tripletto.

Se tolgo l'ossigeno dalla soluzione (facendo ad esempio flussare N2 per qualche minuto attraverso la cuvetta) i tempi di diseccitazione aumentano notevolmente

