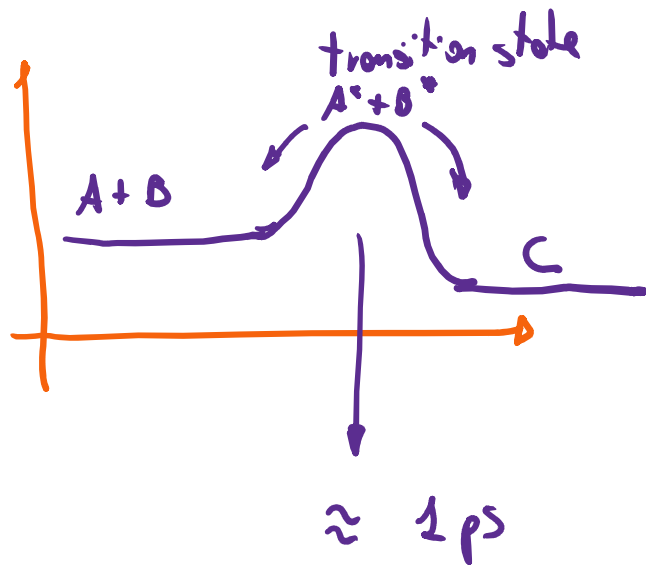


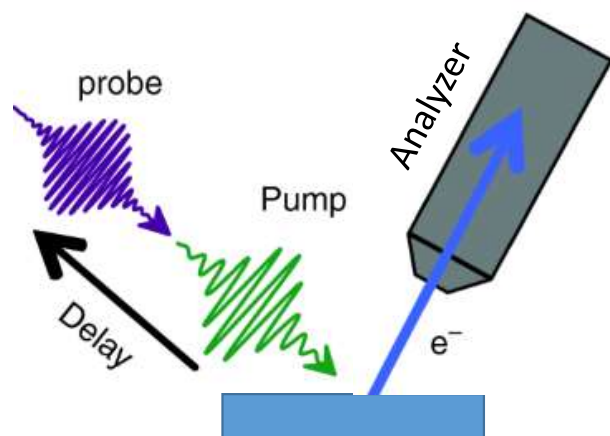
# Misure di dinamiche elettroniche

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?)

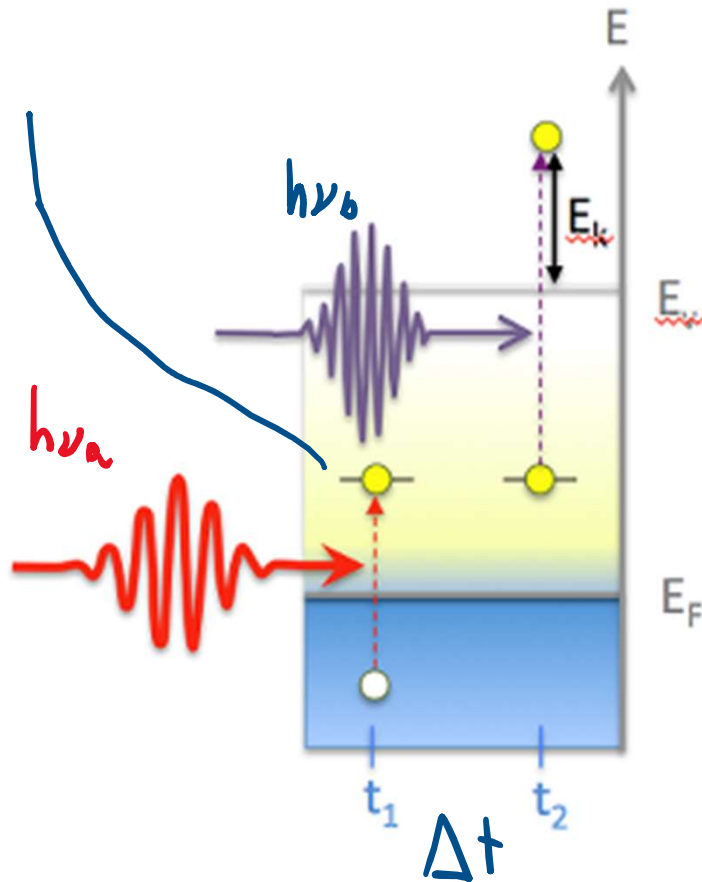


Mi servono due sorgenti di fotoni (pump e probe)

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

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

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  $\Delta t$  tra i due fotoni ho informazioni sul tempo di vita e l'evoluzione dello stato intermedio.

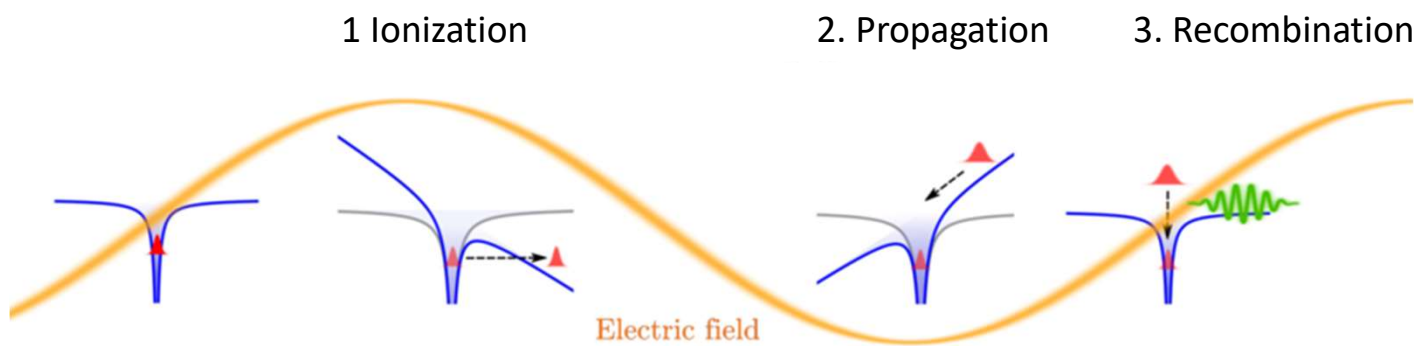
Se  $\Delta t = 0$  si parla di 2PP, two photon photoemission, il processo è analogo alla fotoemissione con un fotone di energia pari alla somma delle energie dei due fotoni.

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.

## Piccola parentesi sulla HHG



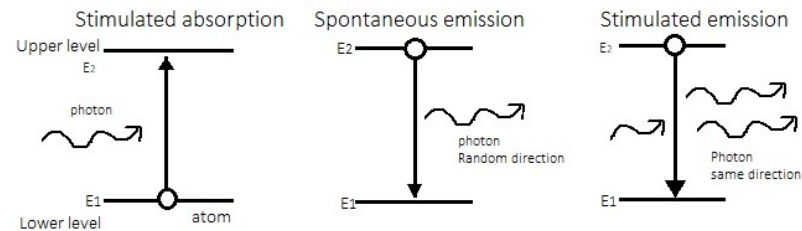
[10.48550/arXiv.2203.10253](https://arxiv.org/abs/2203.10253)

## II Laser

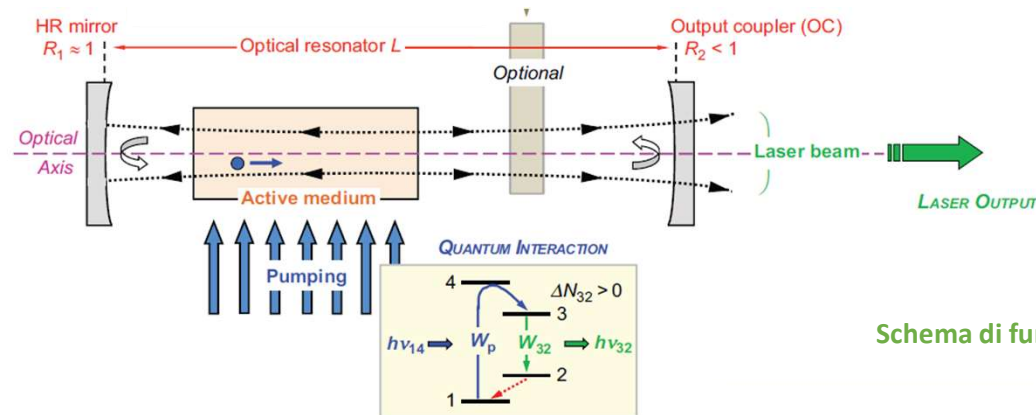
## Light Amplification by Stimulated Emission Radiation

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



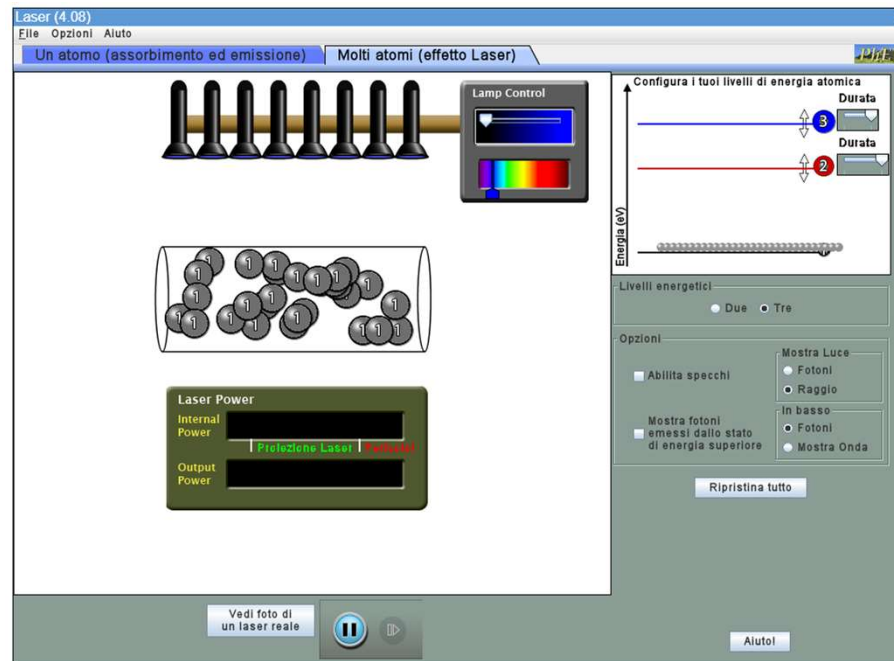
Schema di funzionamento di un laser

**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.

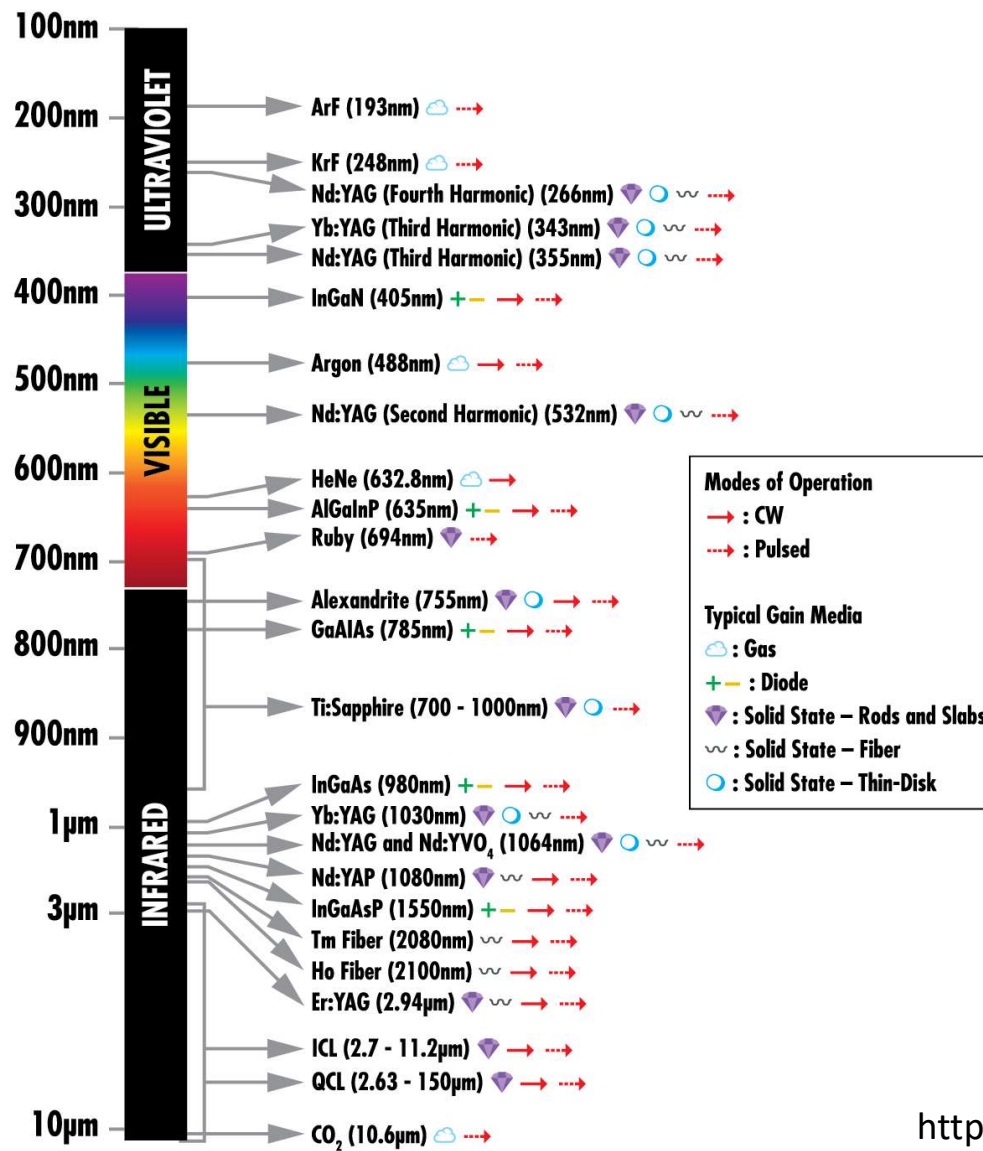
**Cavità laser:** trasforma l'inversione di popolazione in radiazione utile tramite emissione stimolata e guadagno ottico. La scelta degli specchi, la configurazione della cavità e l'inserimento di ulteriori elementi ottici permettono di modulare le caratteristiche del fascio emesso.

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



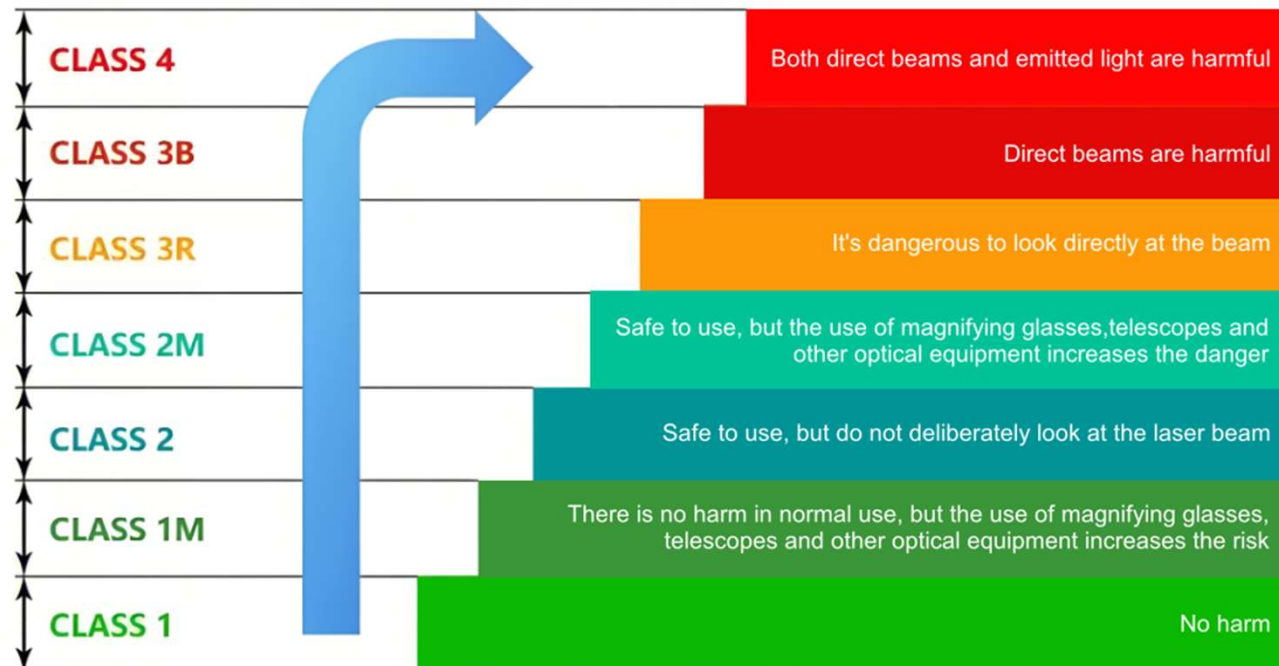


<https://phet.colorado.edu/sims/cheerpi/lasers/latest/lasers.html?simulation=lasers&locale=it>



<https://www.edmundoptics.com/>

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.





LASER RADIATION  
AVOID EXPOSURE  
TO BEAM

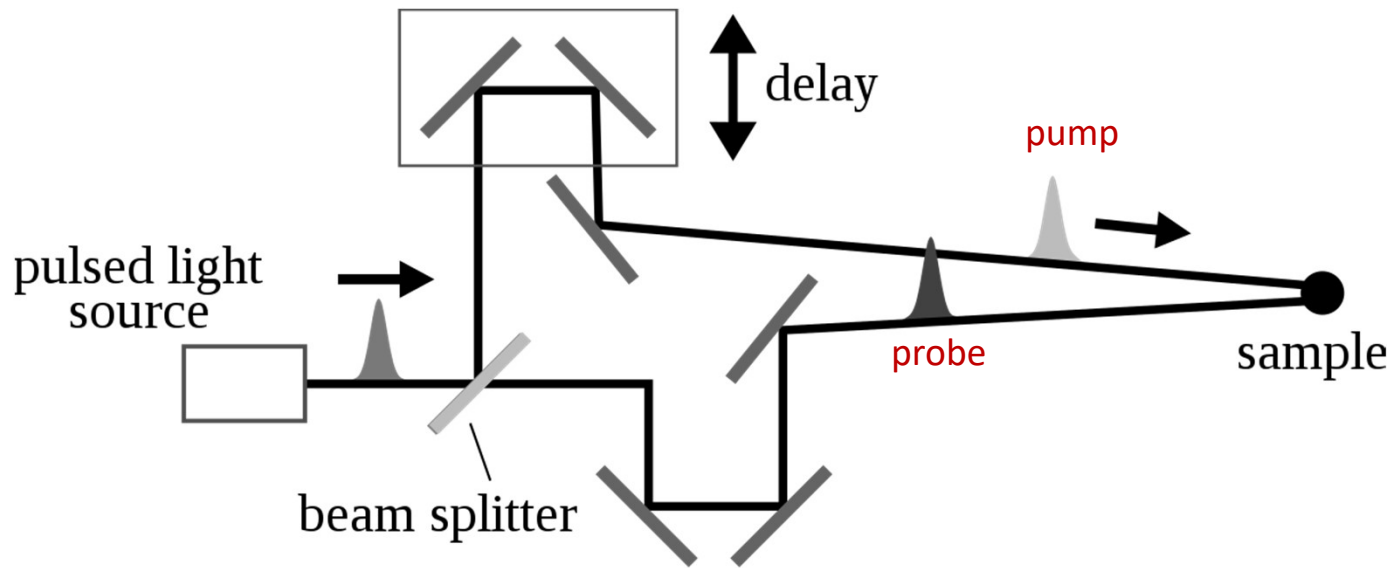
CLASS 3B

LASER PRODUCT

Wavelength:  $375\text{nm} \pm 10\text{nm}$   
Maximum Average Power: 5mW

IEC 60825 -1:2014

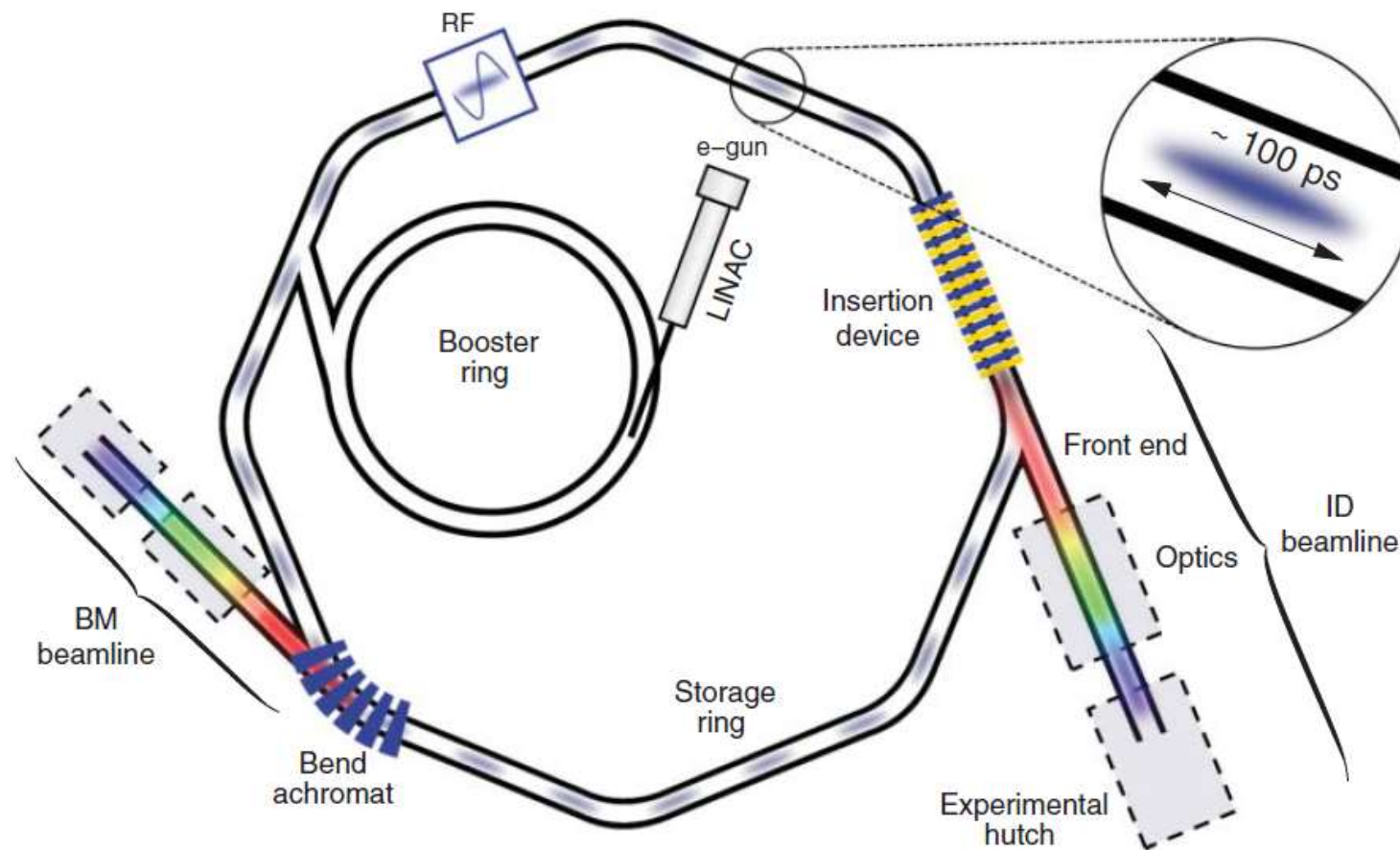
## Pump-probe laser-laser: setup sperimentale



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 probe può essere anche fornito da un sincrotrone...

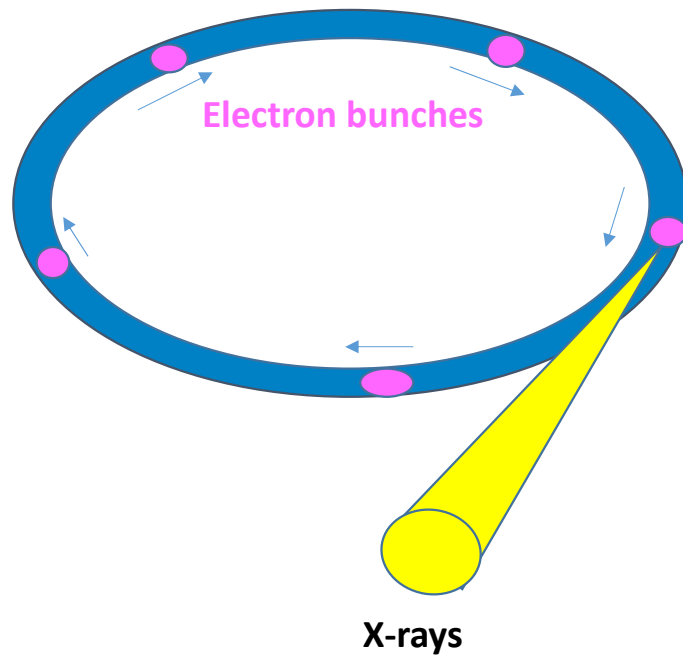


ale uno dall'altro (delay)

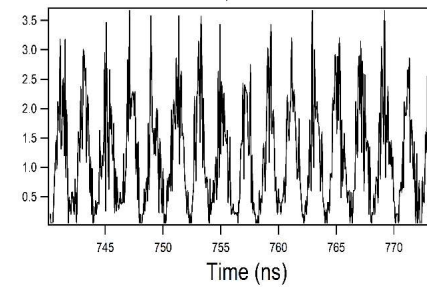
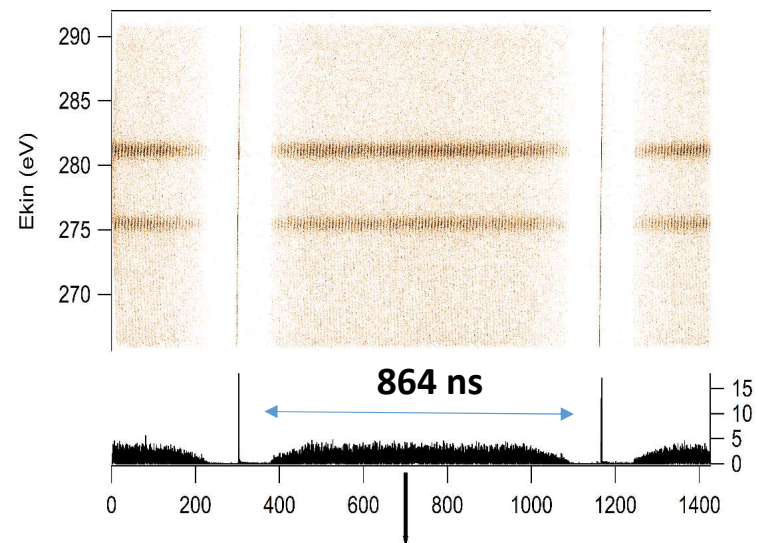
ne generata dal pump

# Synchrotron X-ray pulses

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



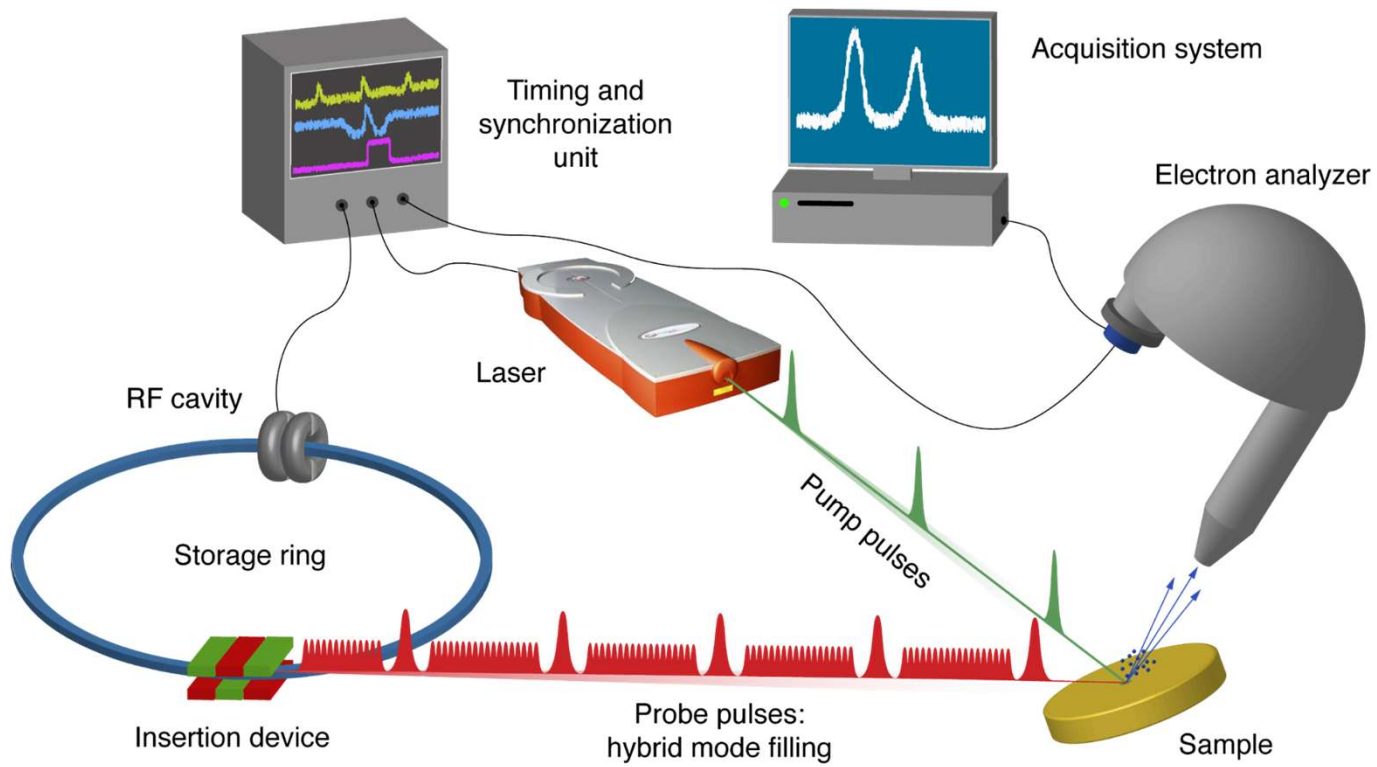
**100 ps X-ray pulses**



Elettra filling pattern



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

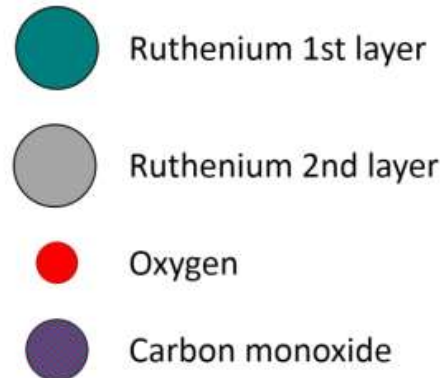
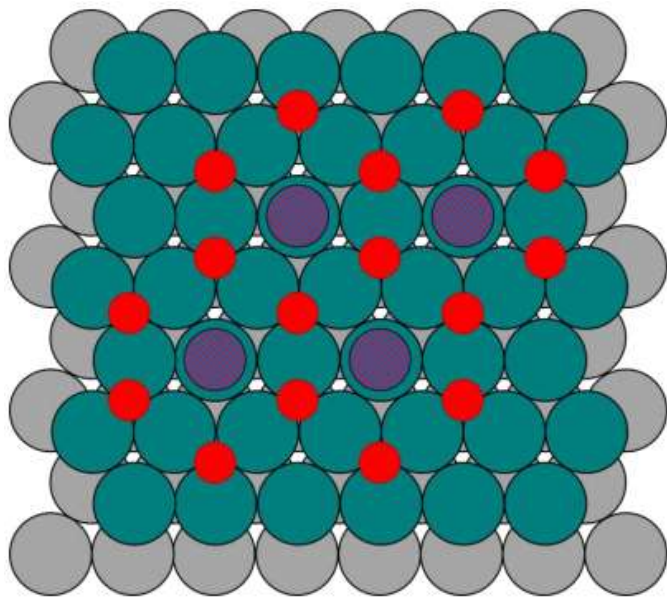




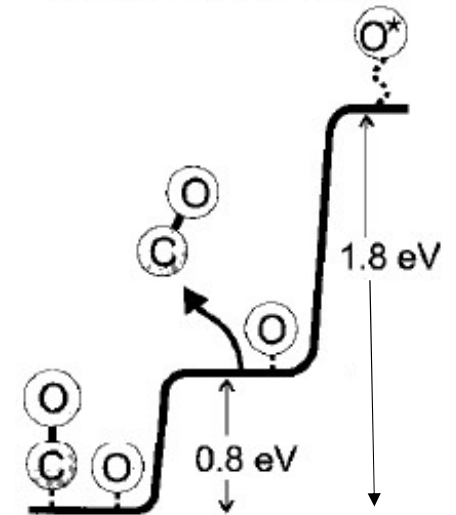
# Ossidazione di CO su Ru

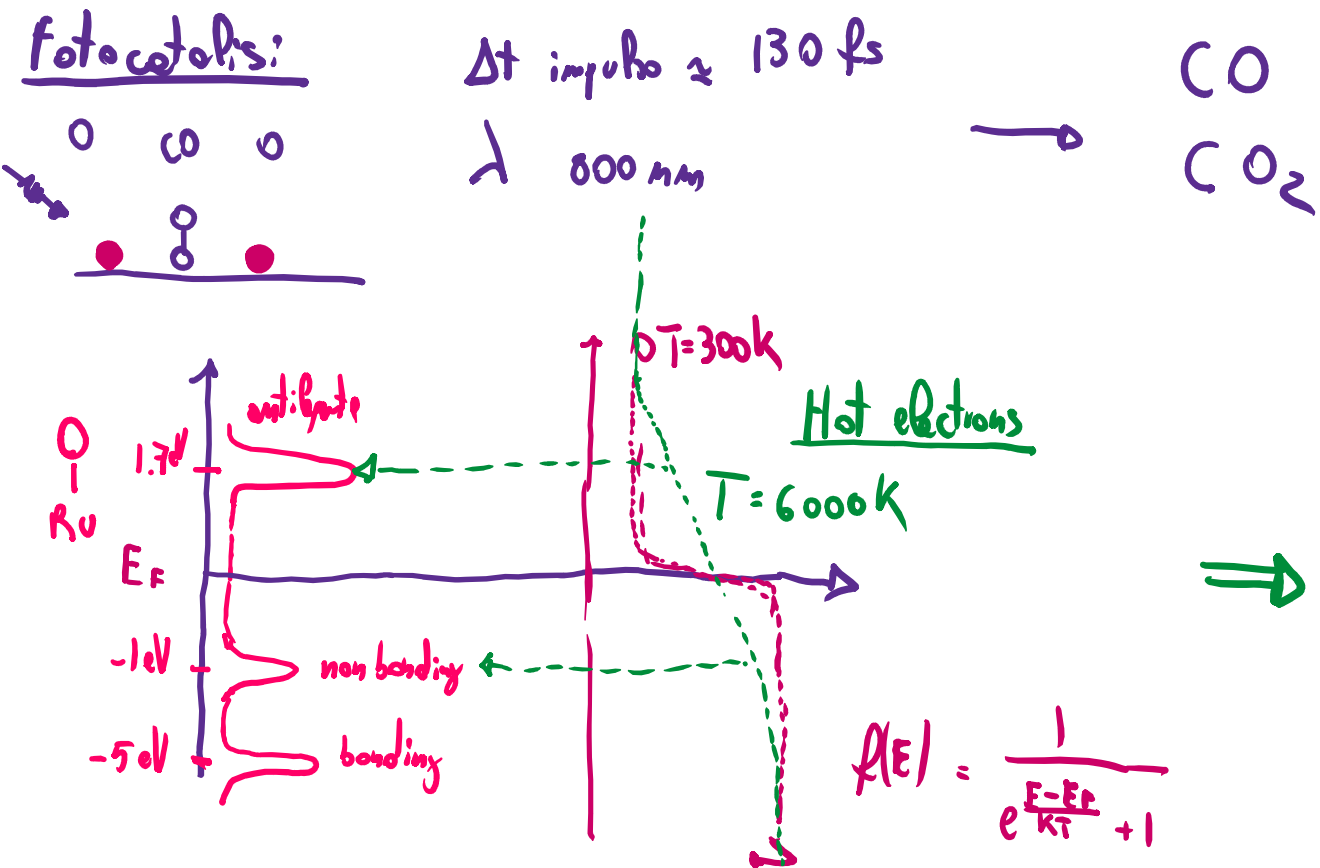
- $O_2$  dissocia spontaneamente
- CO si lega
- Se scaldo...CO se ne va prima che l'ossidazione avvenga

Ru(100)

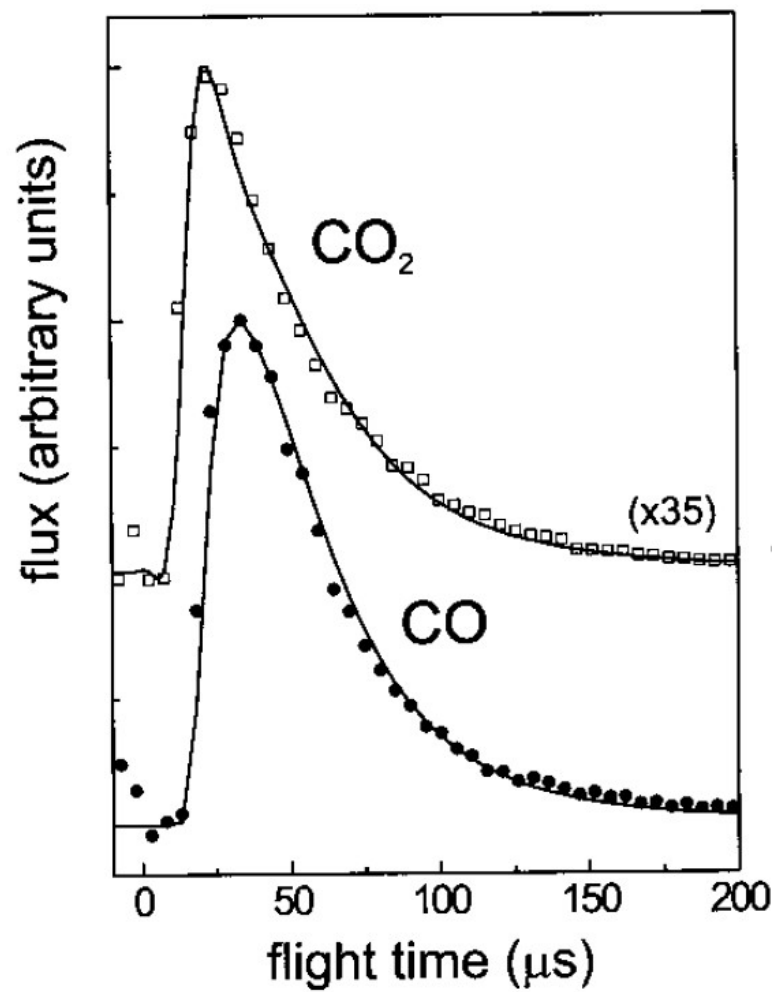
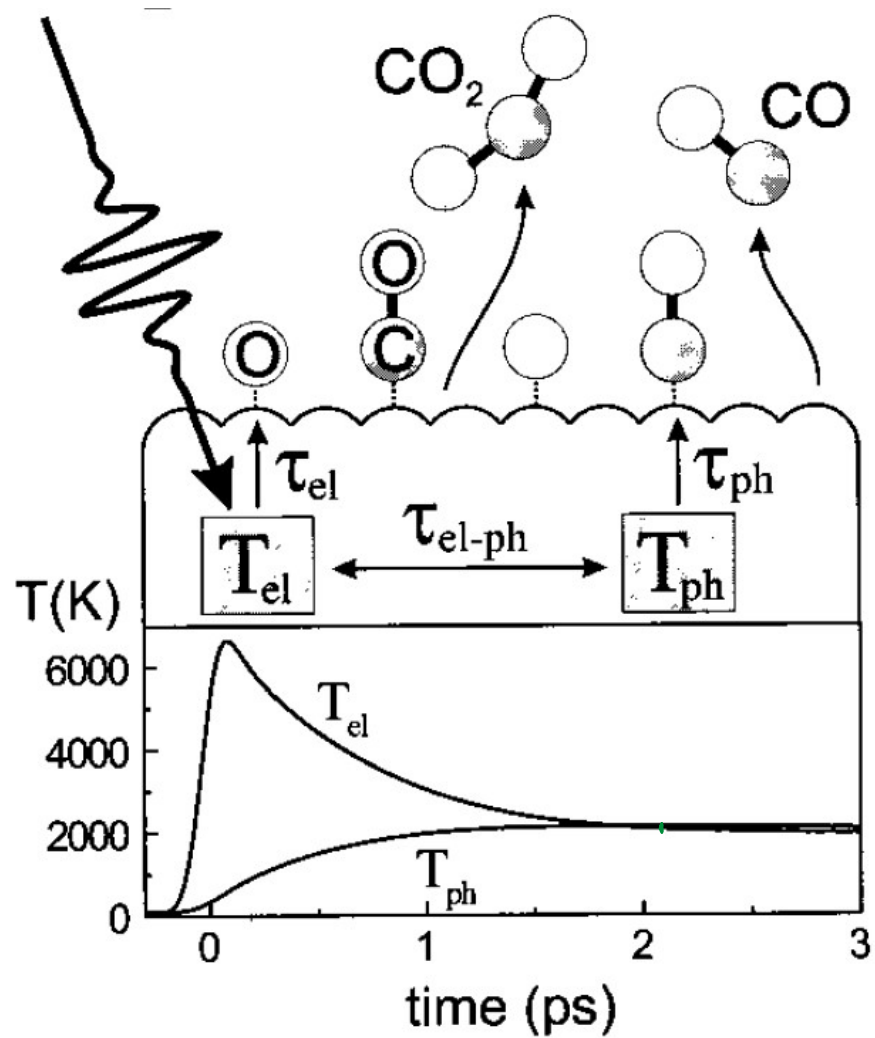


Thermal excitation

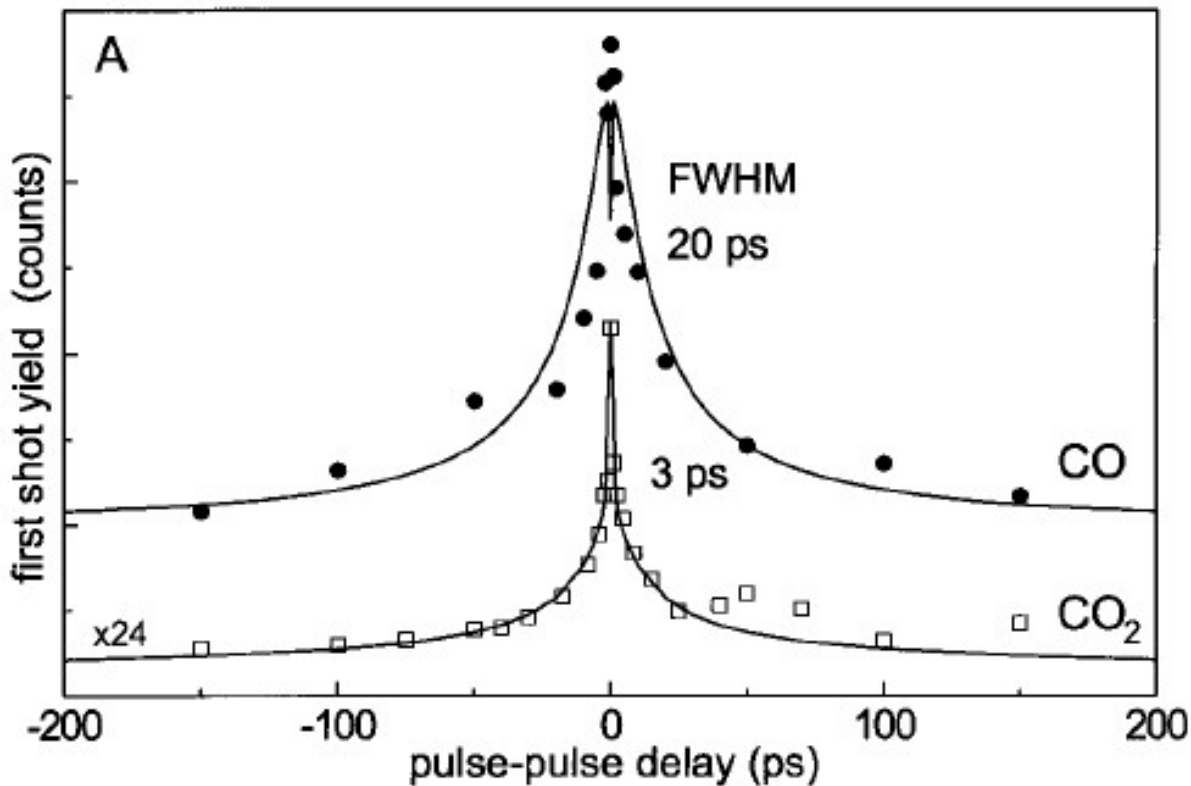




Lo stato antilegante viene parzialmente riempito con un impulso di fotoni e la relativa  $T_e = 6000 \text{ K}$ . Lo stesso impulso provoca un parziale svuotamento del primo orbitale occupato, che però ha carattere non legante. Complessivamente, l'impulso di fotoni indebolisce il legame O-Ru e mette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



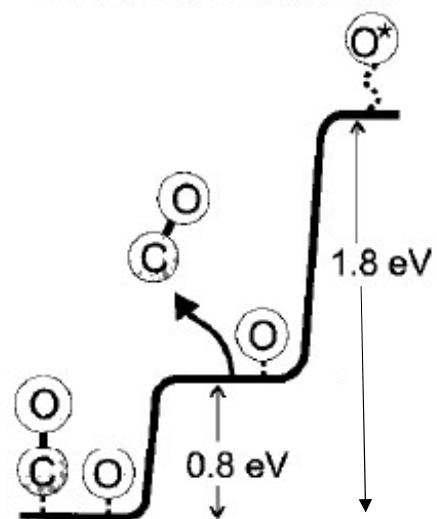
Per verificare se il desorbimento di CO e CO<sub>2</sub> è regolato da elettroni o da fononi, mando due impulsi di fotoni al variare dell'intervallo (delay) tra i due. Se ho sovrapposizione tra gli effetti dei due impulsi, mi aspetto un aumento del desorbimento. Questo aumento c'è per entrambe le specie,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



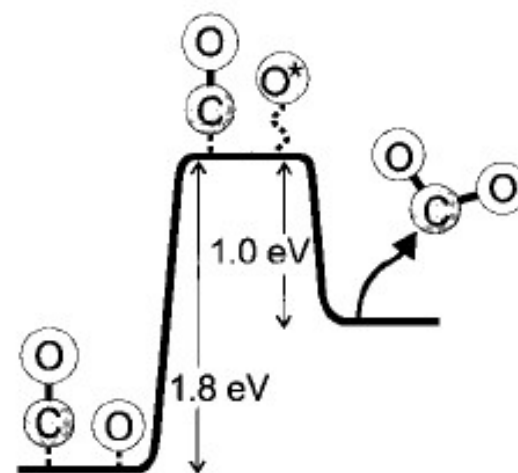
Electron-phonon coupling avviene in 1 ps  
I fononi poi rilassano in 50 ps (e la temperatura si media su regioni più ampie del cristallo, scendendo localmente )

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*)

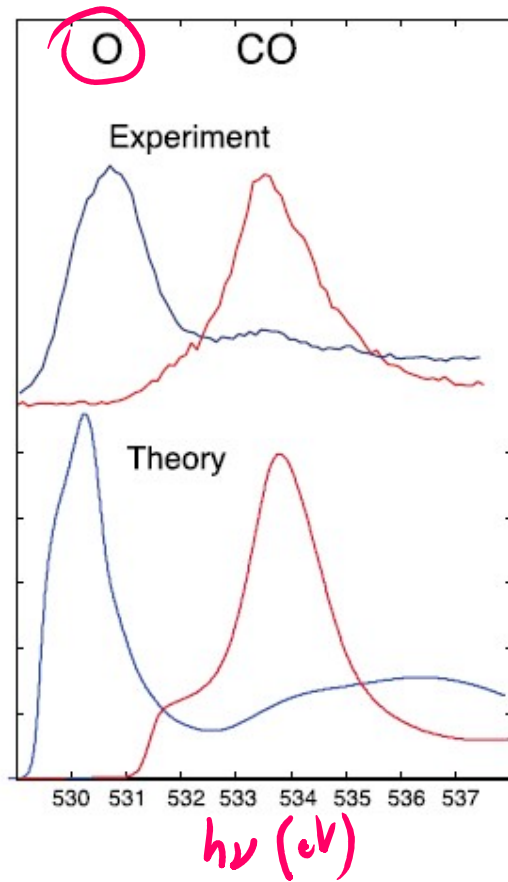
Thermal excitation



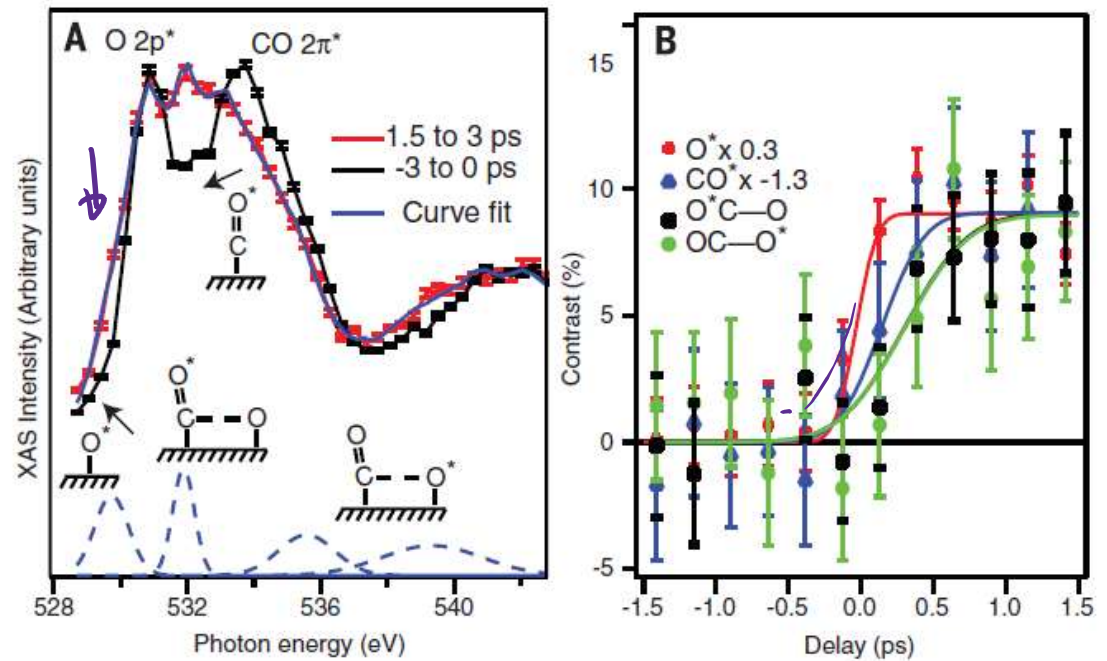
fs-laser excitation



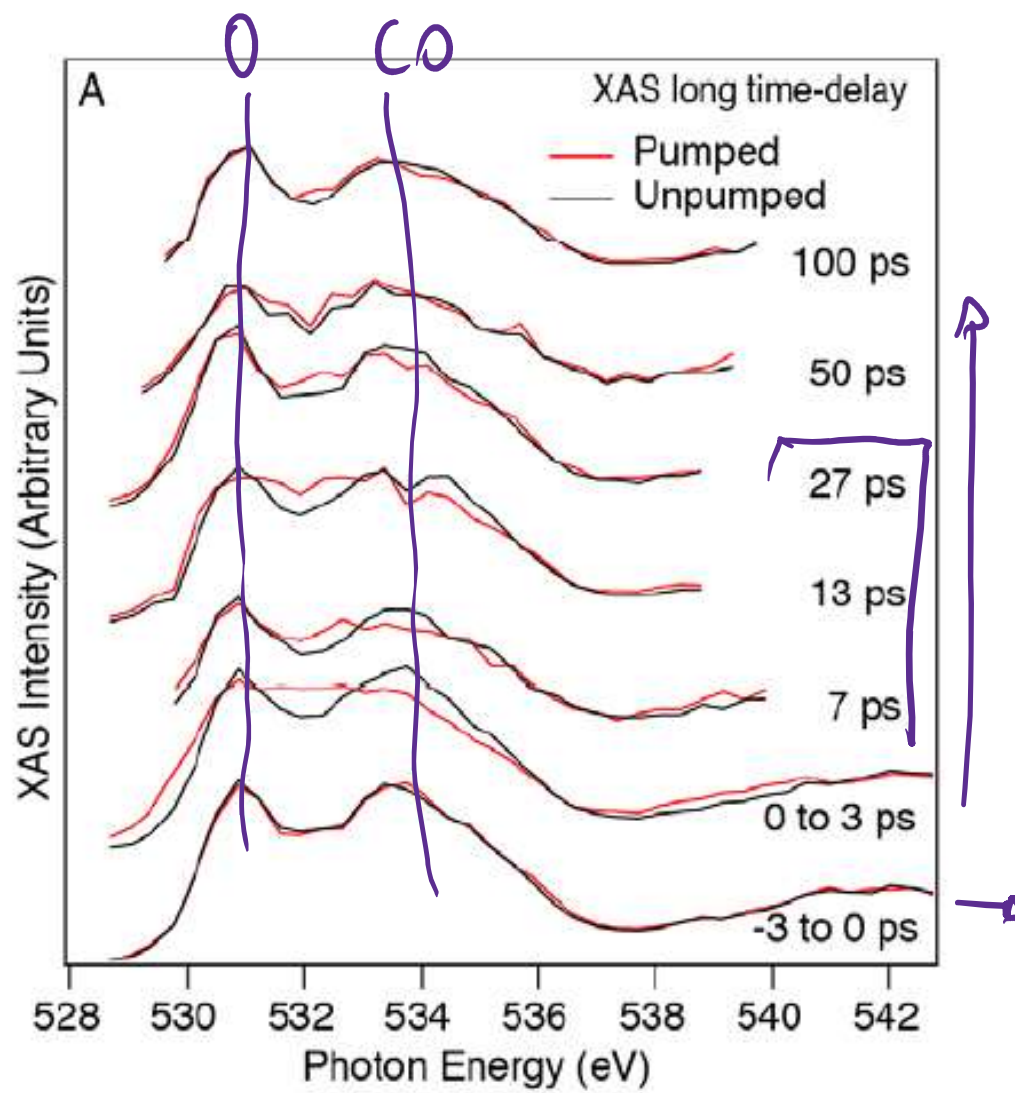
NEXAFS  $O_{1s}$



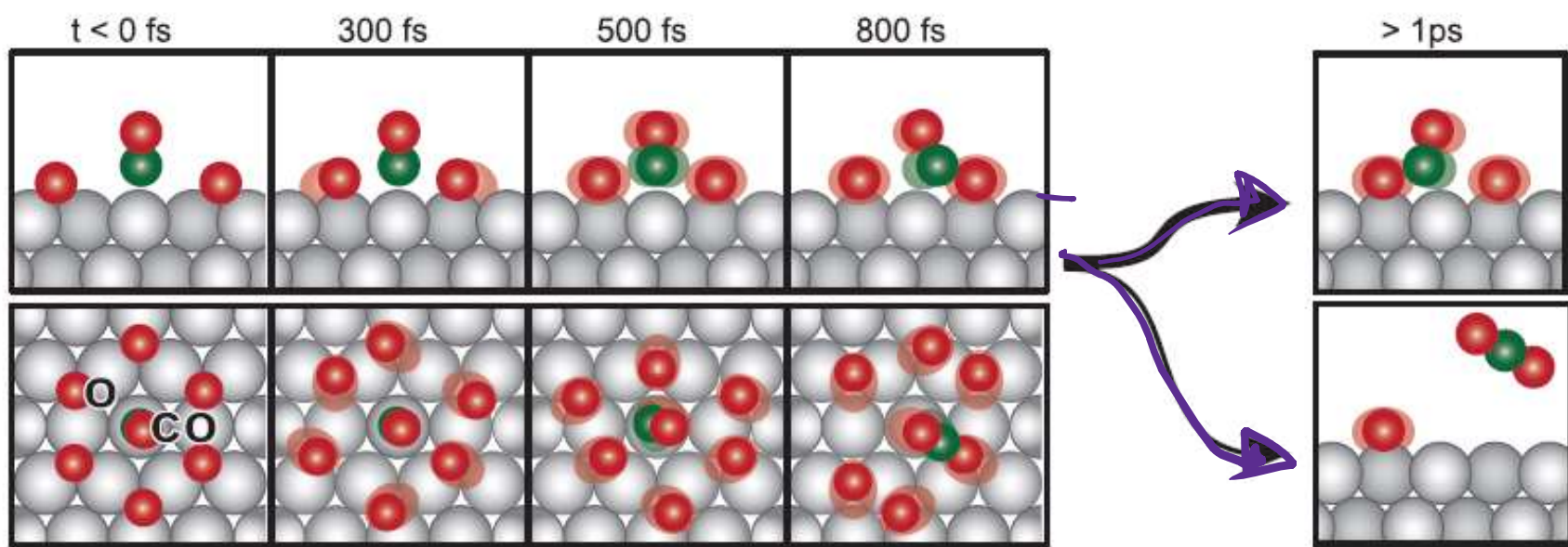
$h\nu_1 \approx 400 \text{ nm}$   
 $h\nu_2$



Science, 2015, vol.347

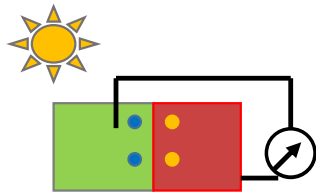


Science, 2015, vol.347

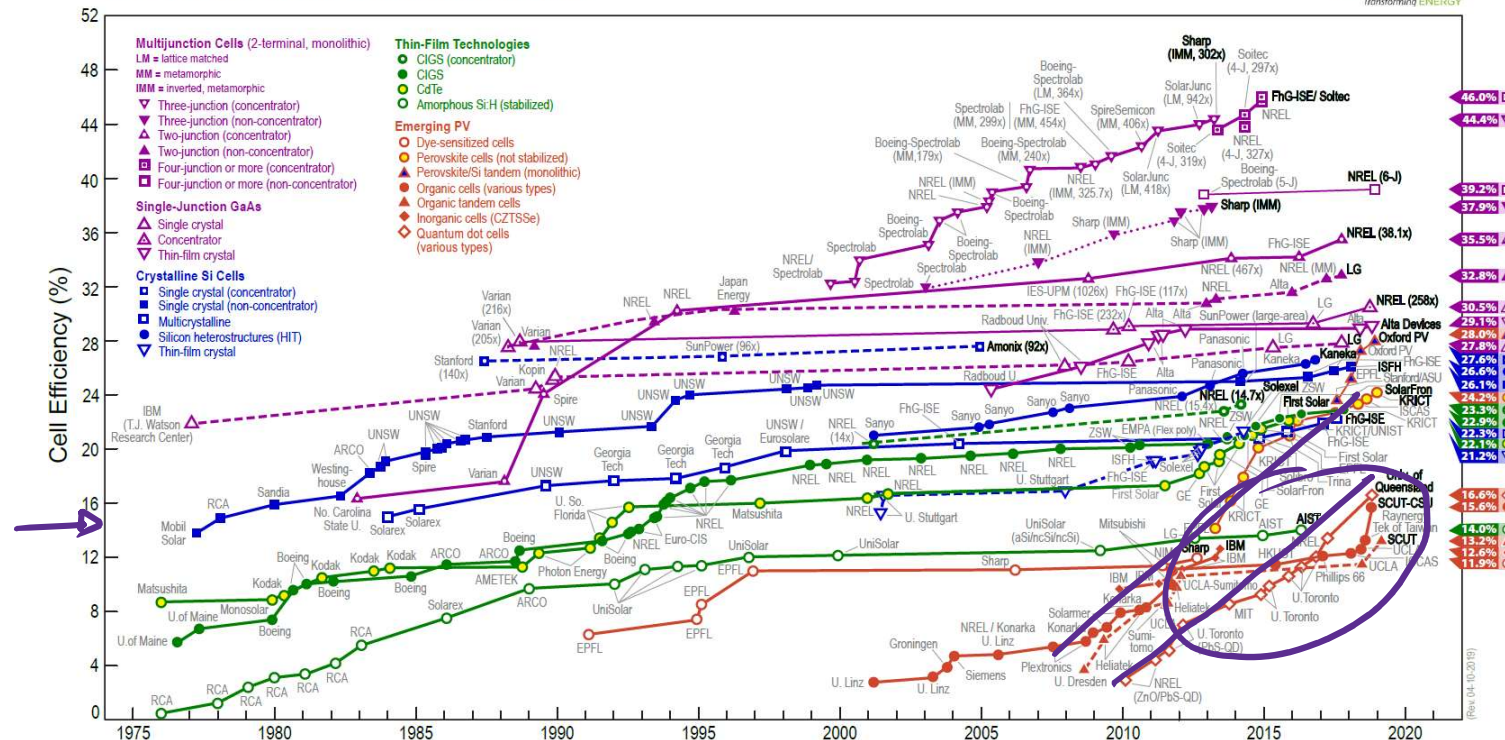




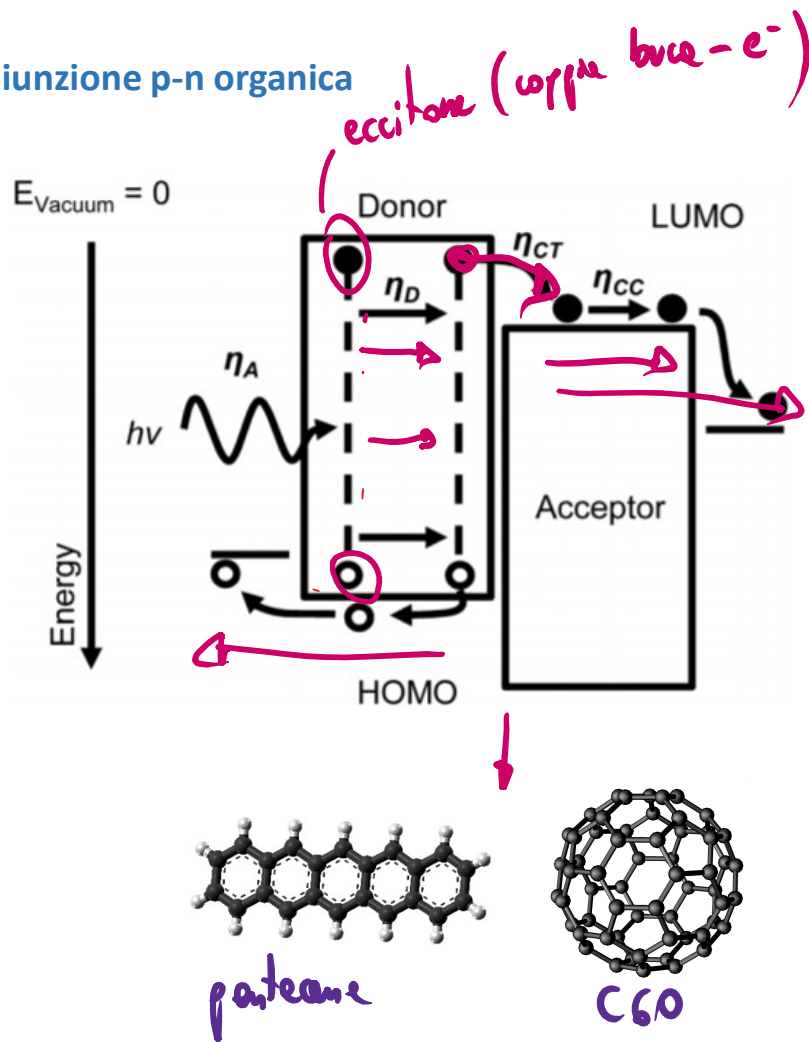
# Solar Cells



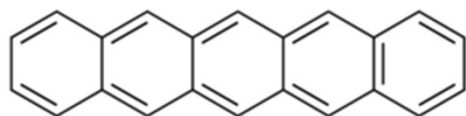
## Best Research-Cell Efficiencies



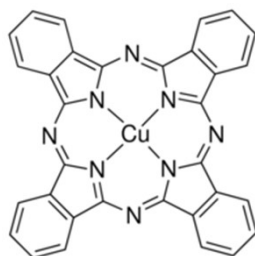
## Giunzione p-n organica



p-type



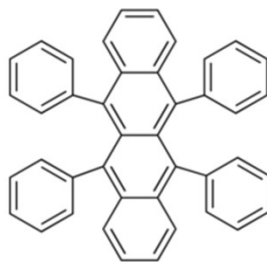
pentacene



CuPc

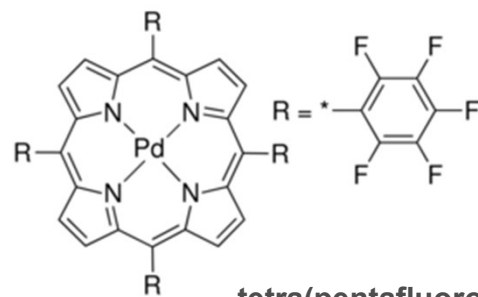


coronene

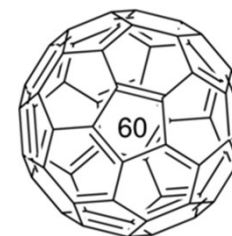
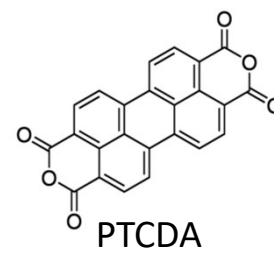
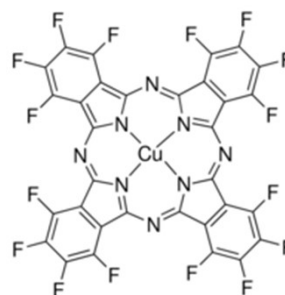


rubrene

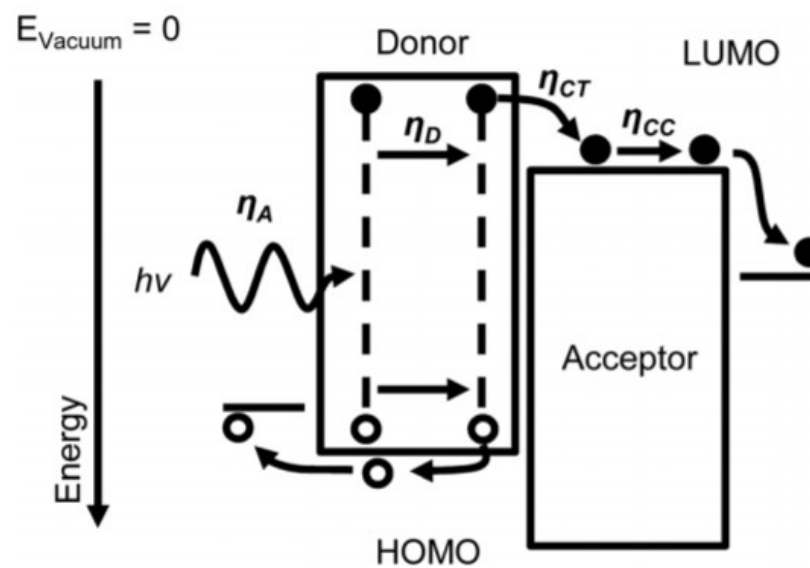
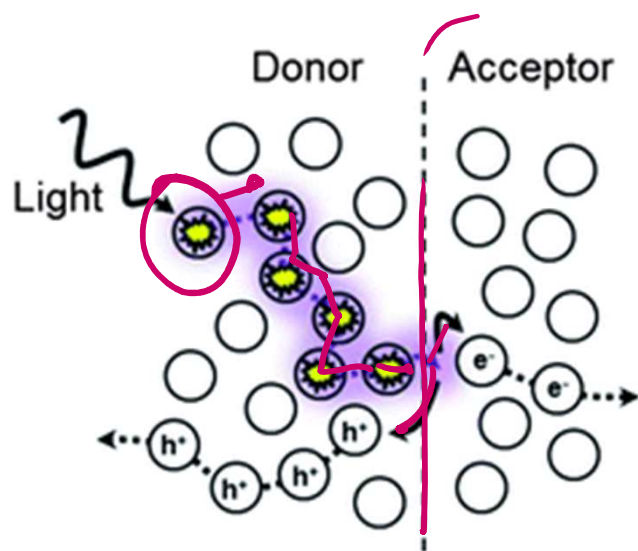
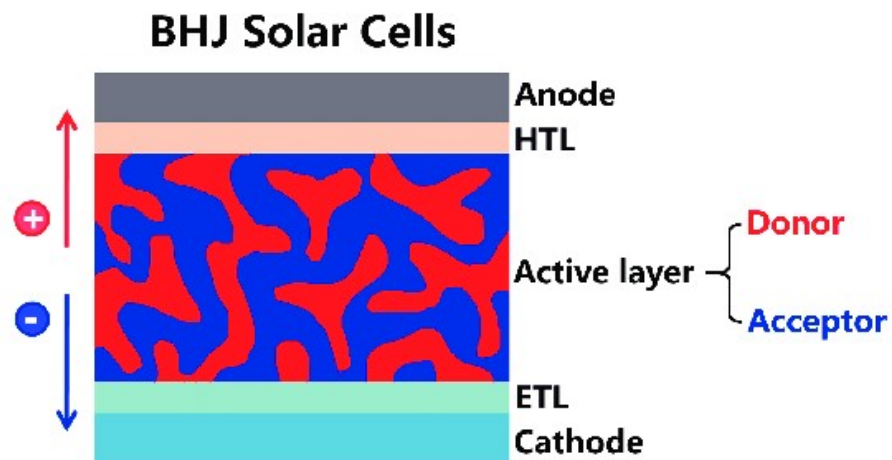
n-type



tetra(pentafluorophenyl)porphine

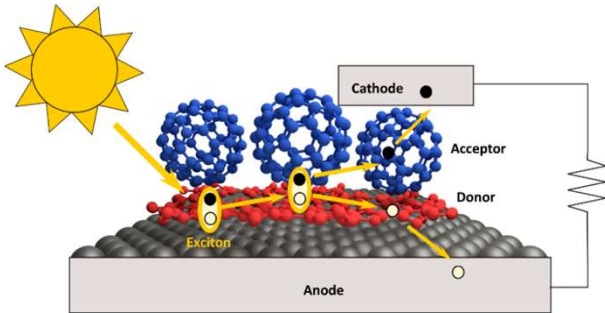


Fullerene



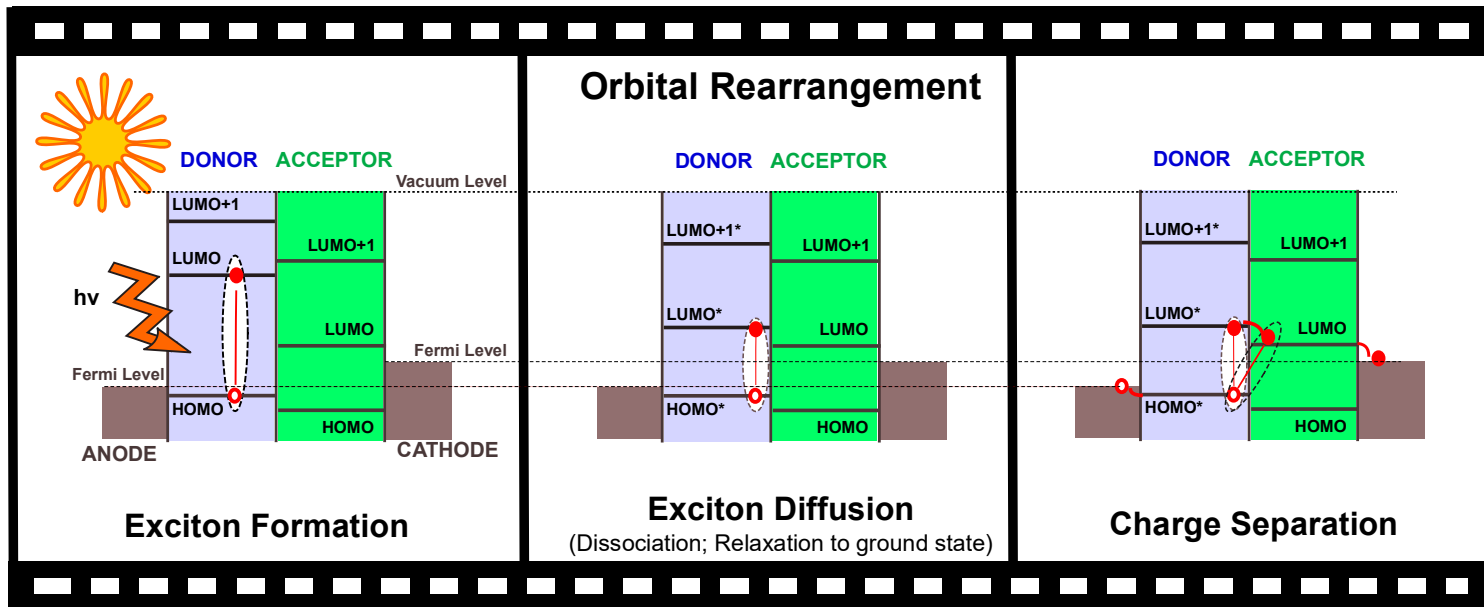
*Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 499-512

# Organic Solar Cell

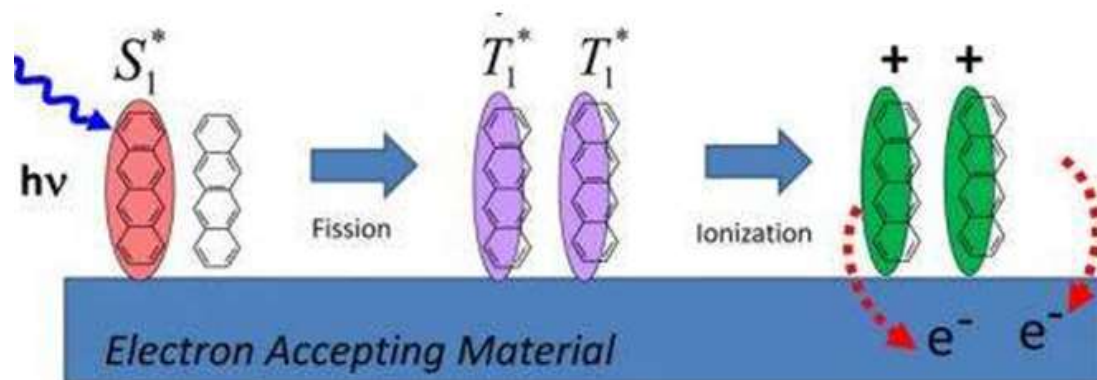
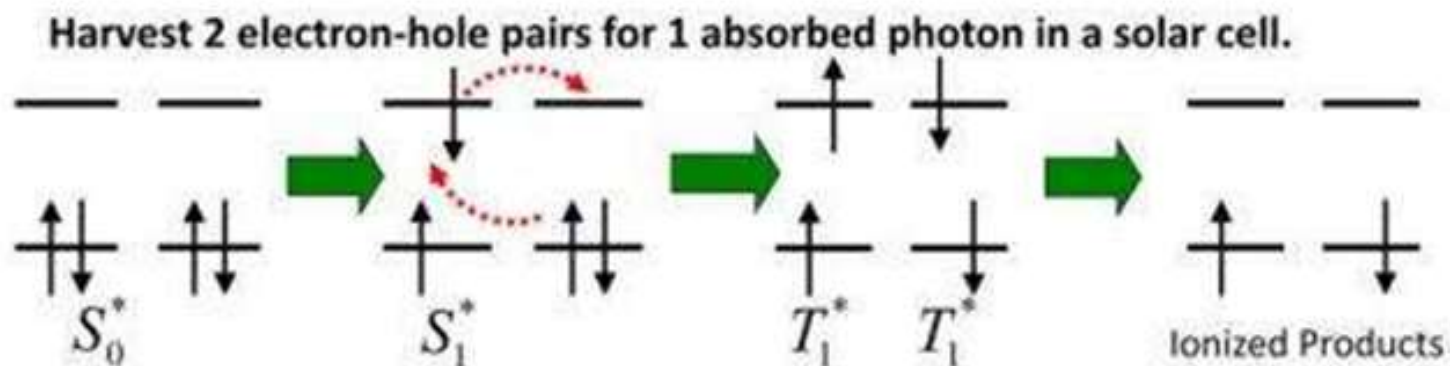


**Challenge:**

Understanding exciton formation and decay dynamics



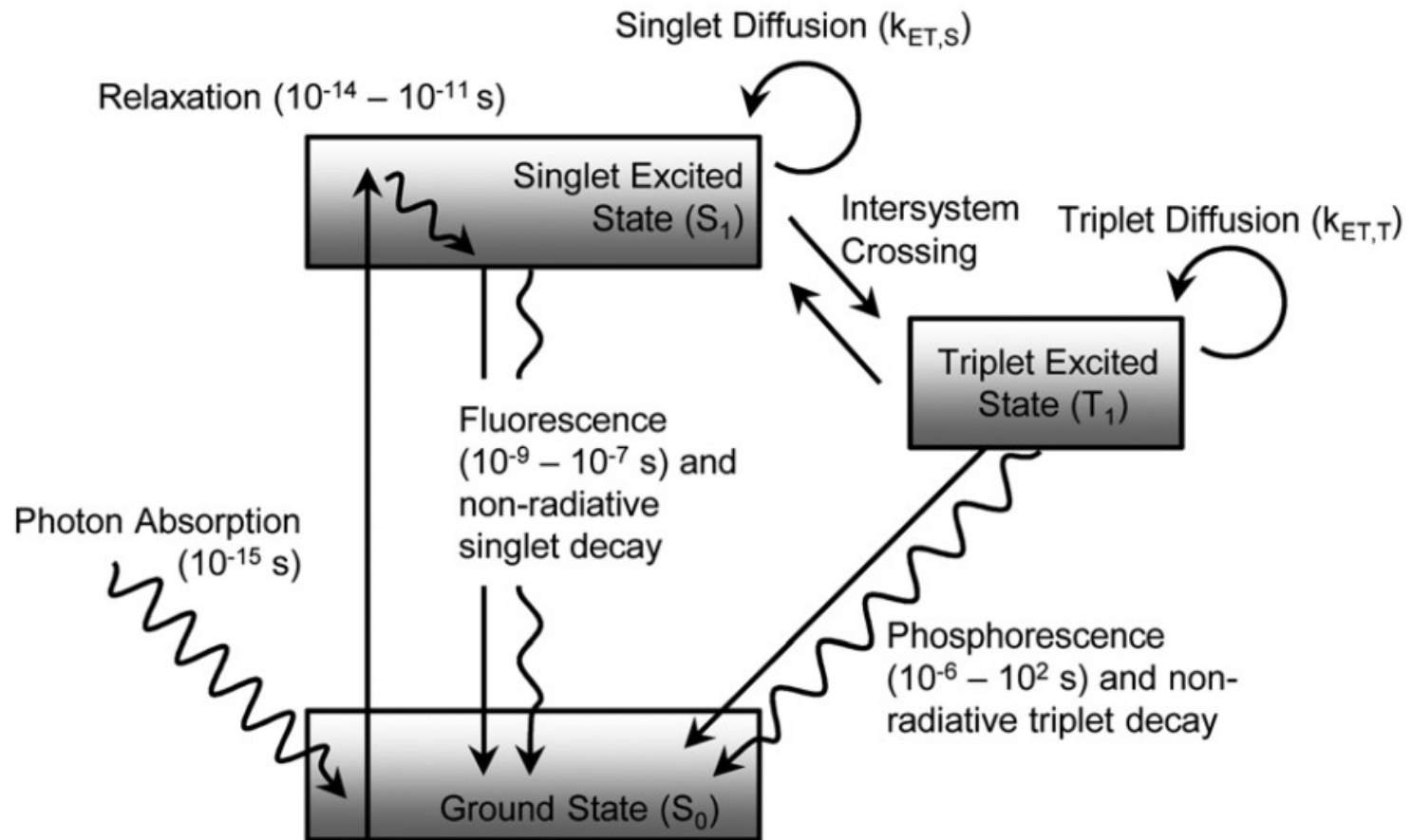
## Singlet Fission



*J. Phys. Chem. Lett.* 2014, 5, 13, 2312–2319



# Jablonski diagram



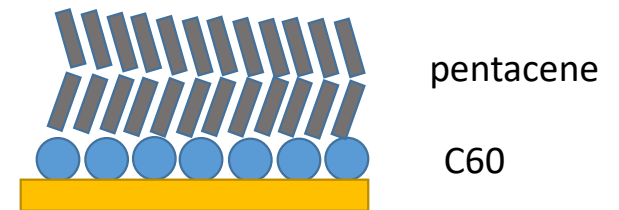
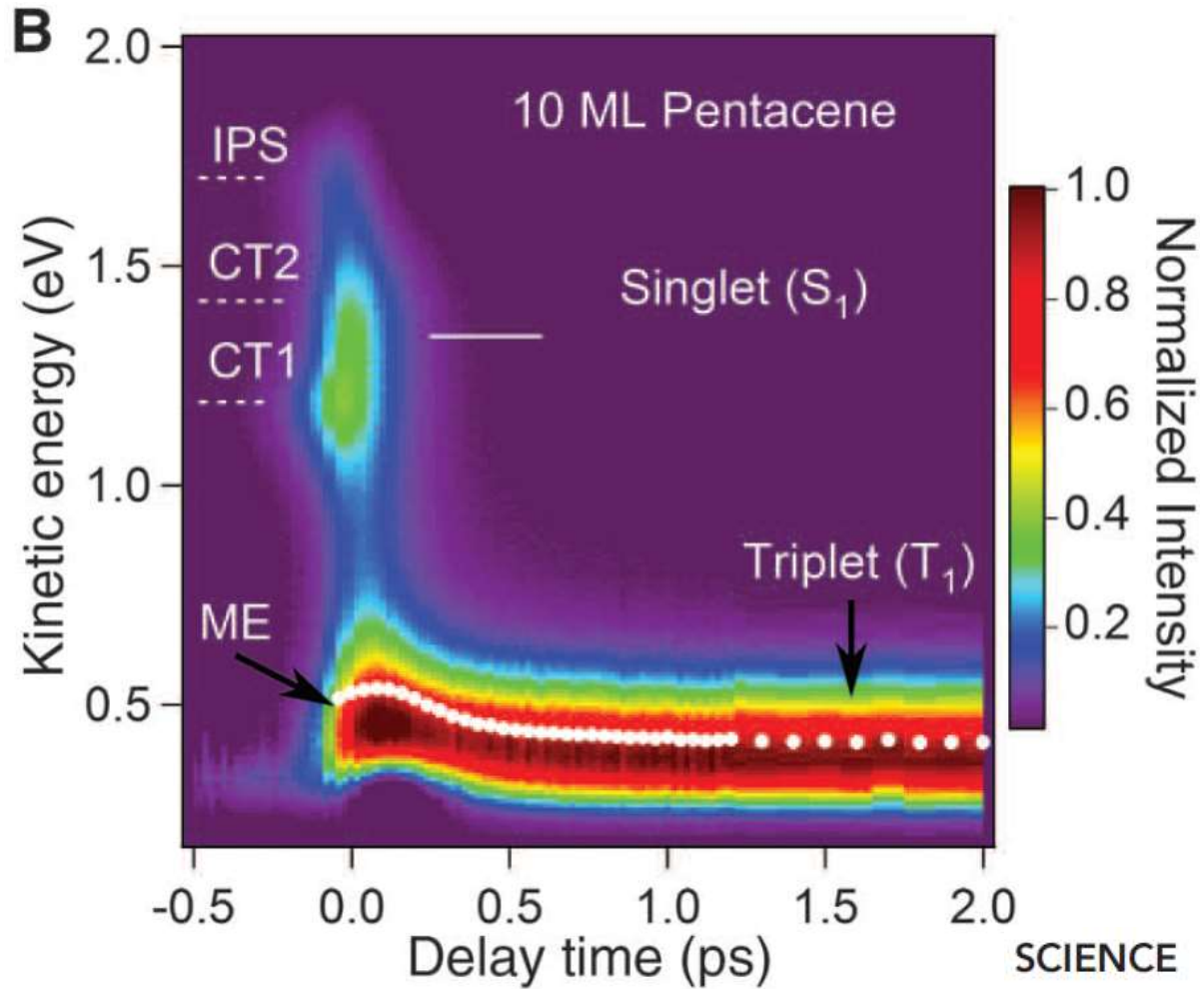
Singletto

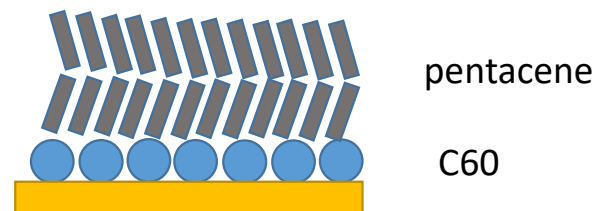
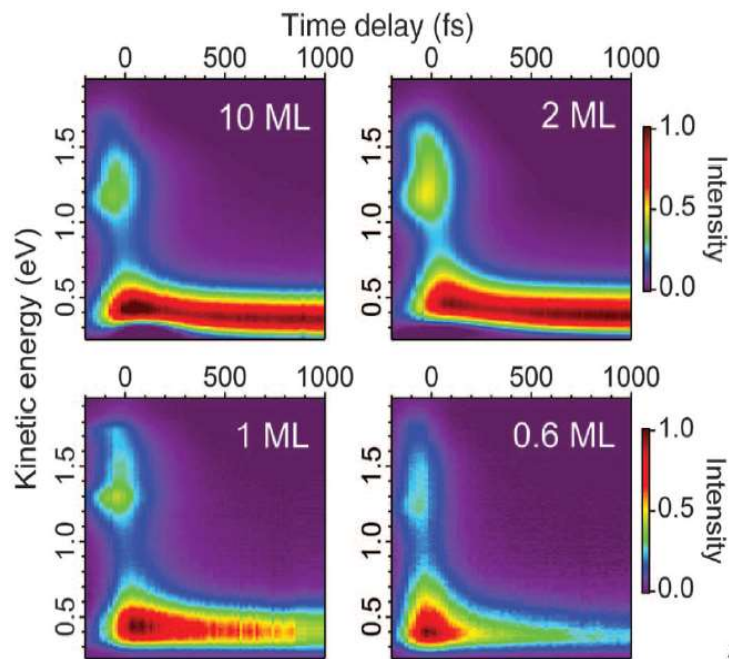


tripletto

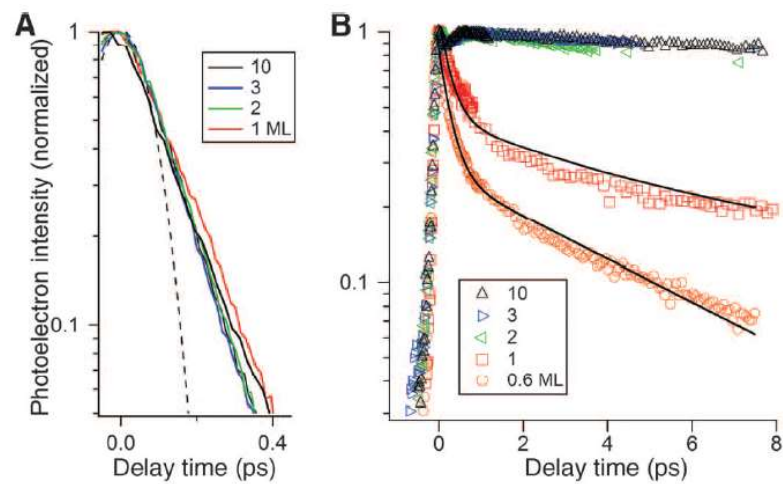


## Evidenza di singlet fission con 2PP



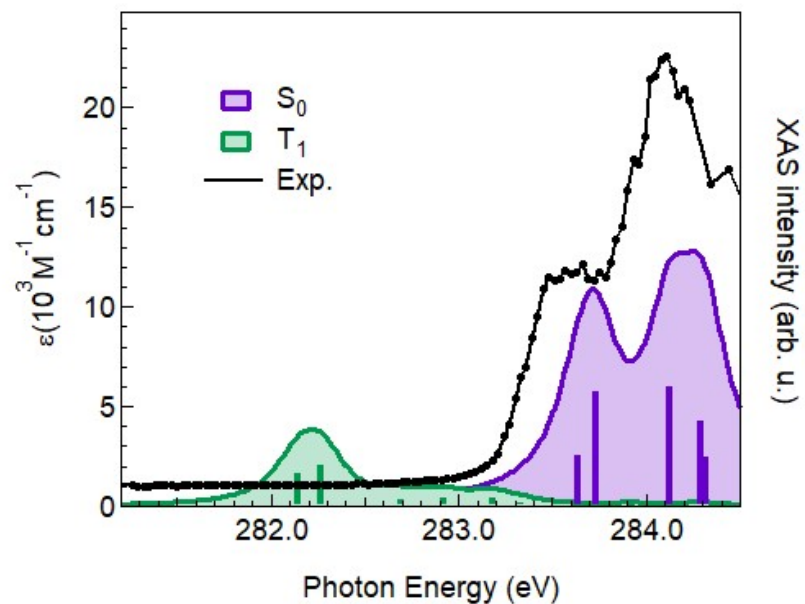
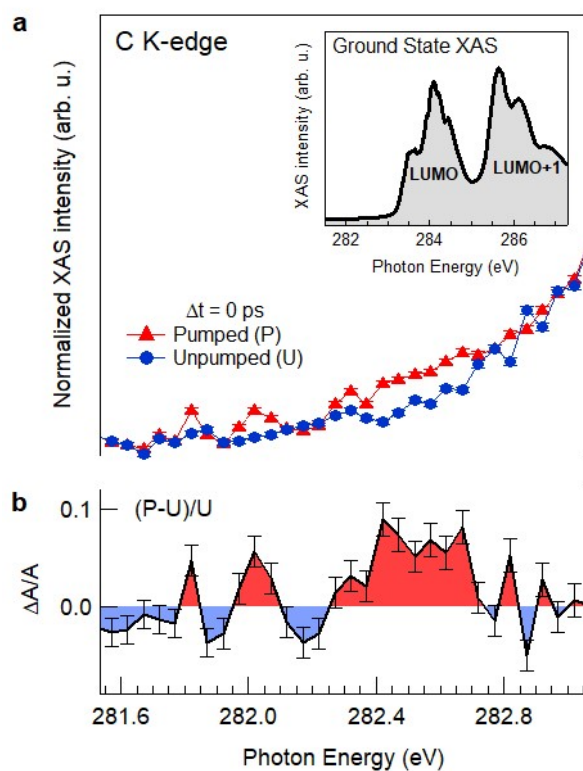


Il tempo di vita del tripletto diminuisce nei film sottili di pentacene per effetto della separazione dell'eccitone all'interfaccia con il C60

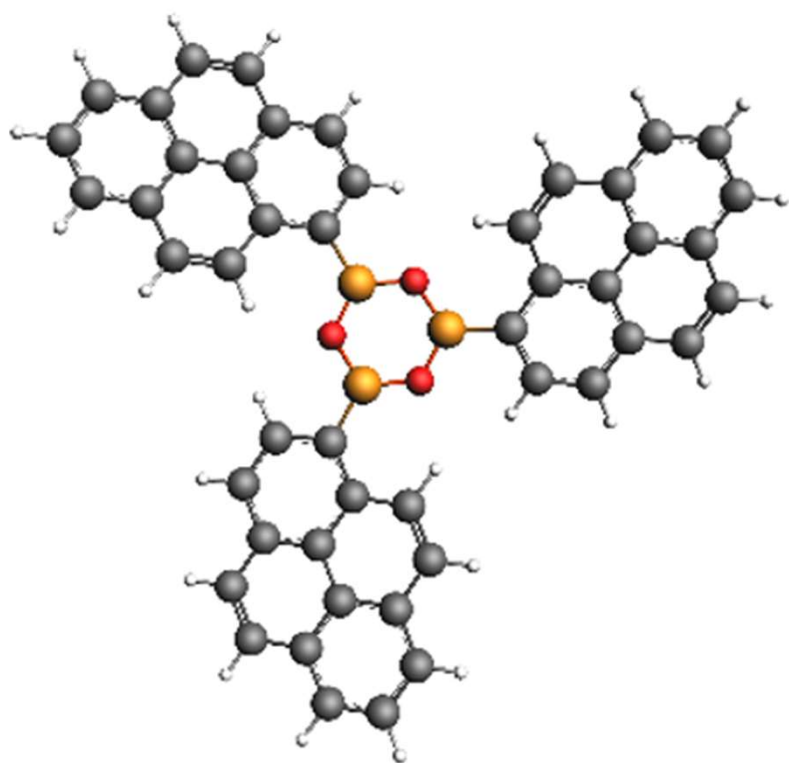


# Time resolved XAS

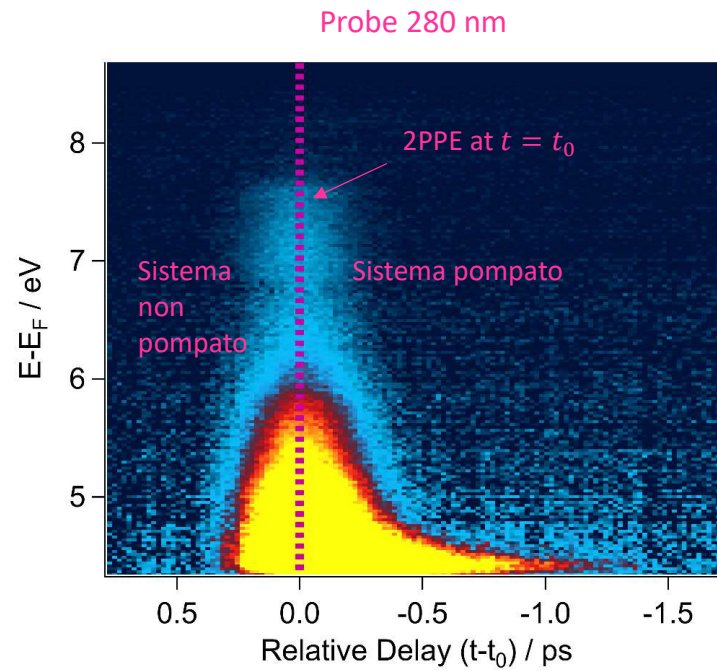
## Triplet picosecond dynamics with chemical sensitivity



*Commun Phys* **2**, 56 (2019)



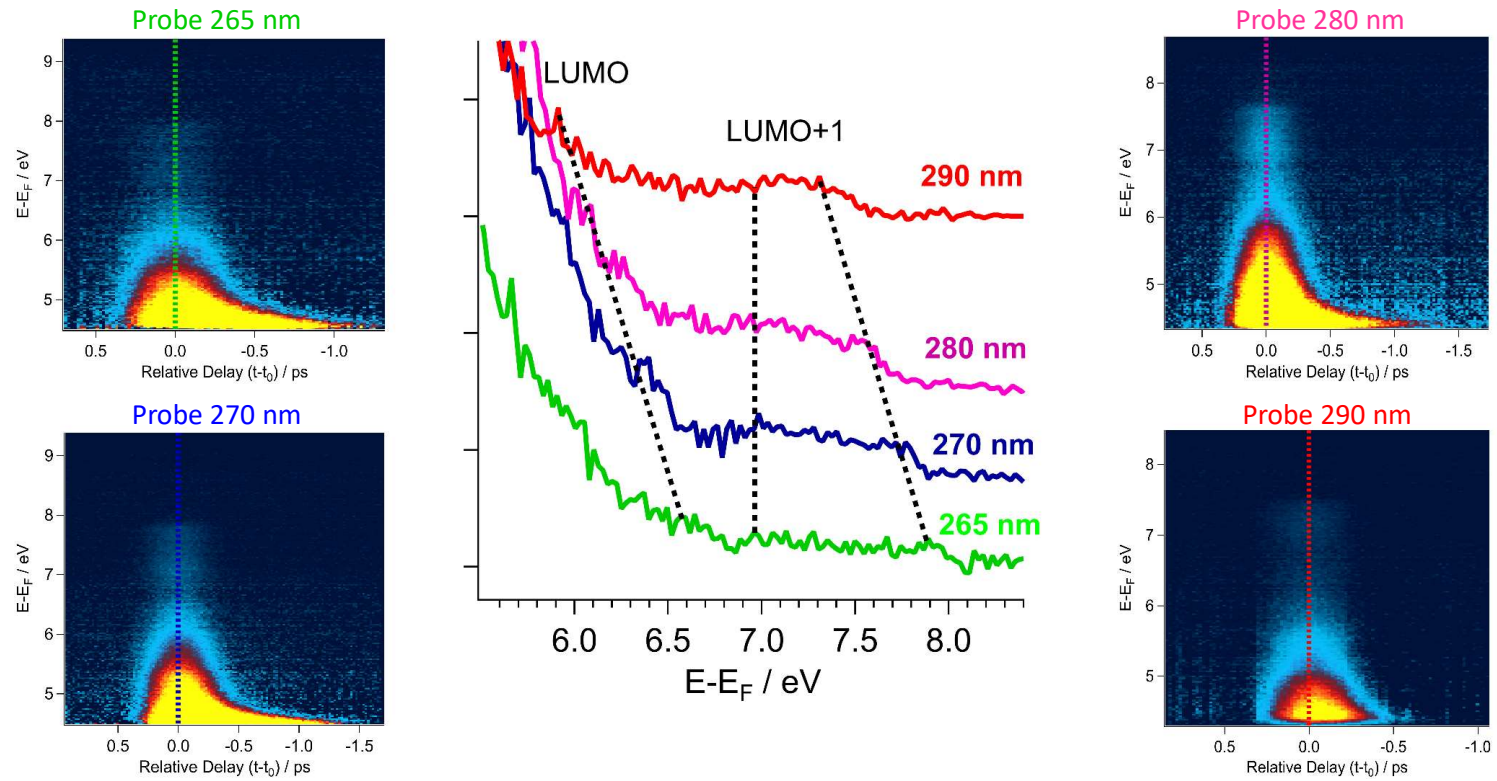
## Two photon photoemission spectroscopy (Laser-Laser)



Pump: laser a 343 nm (costante)

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

## Two photon photoemission spectroscopy

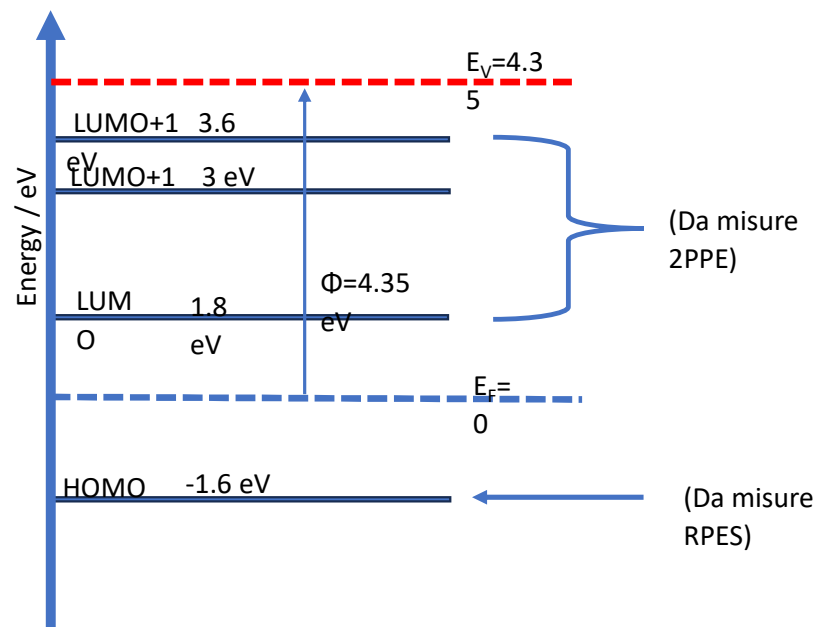


## Diagramma di allineamento dei livelli energetici

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

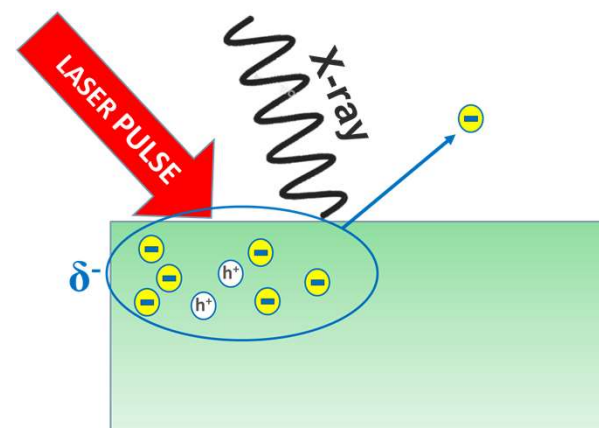
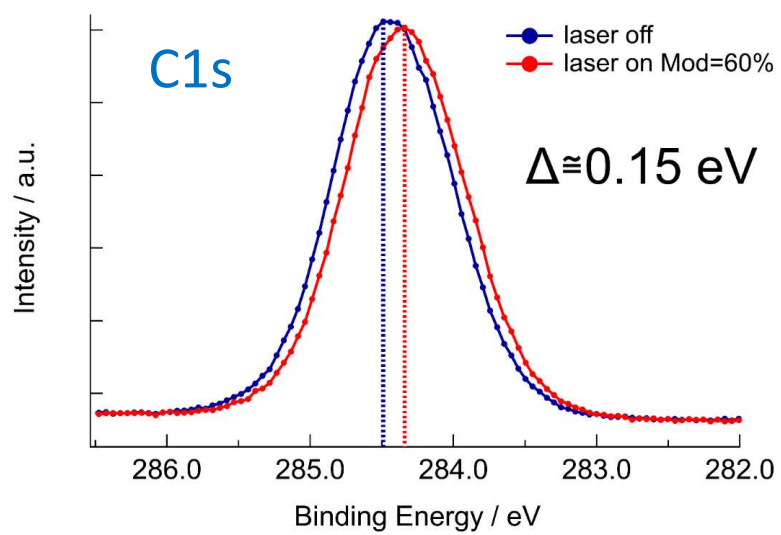
Gap HOMO-LUMO  $\sim 3.4 \text{ eV}$

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



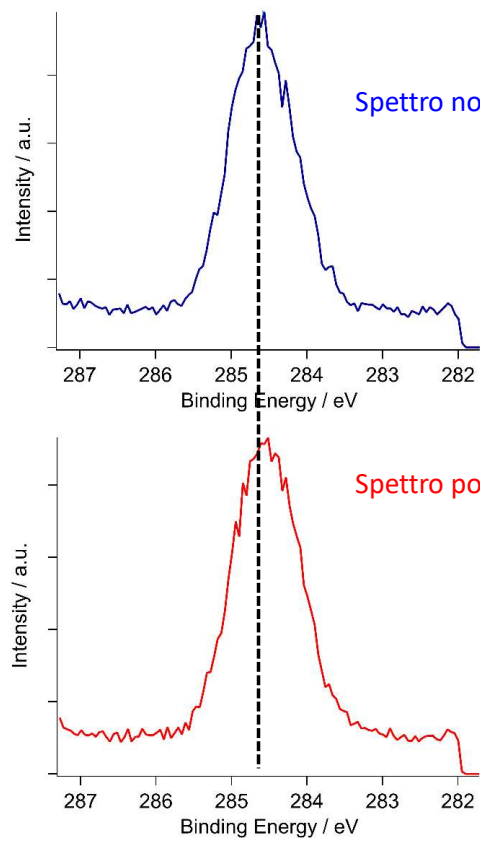


Campione illuminato (343 nm): evidenza di surface photovoltage





## Time-Resolved XPS (Laser-Sincro)



Spettro differenza (pompato-non pompato)

