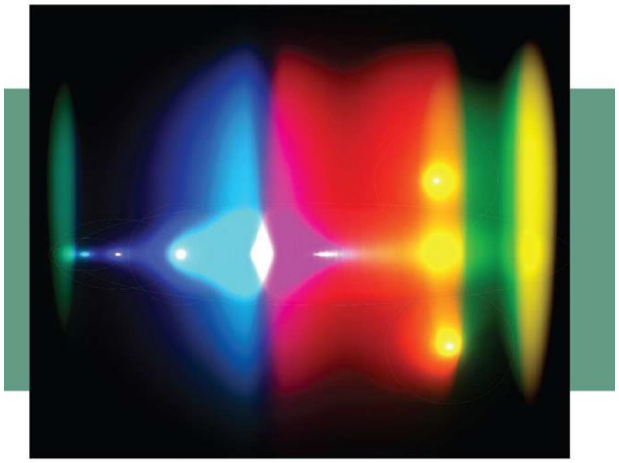
Il Laser

Laser Spectroscopy
& Laser Imaging
An Introduction



Helmut H. Telle
Ángel González Ureña

CRC Press
Taylor & Francis Group

Principles
of Lasers

FIFTH EDITION

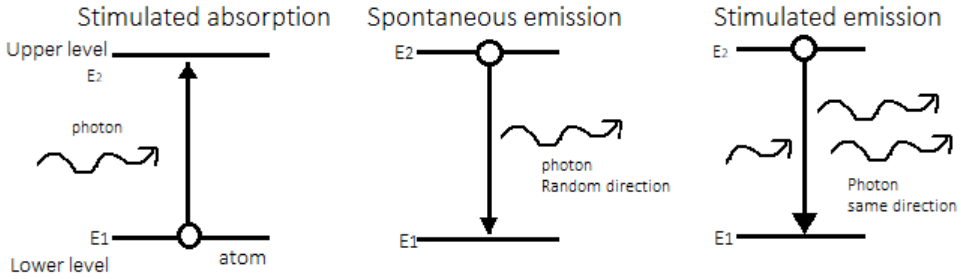
Orazio Svelto

Springer

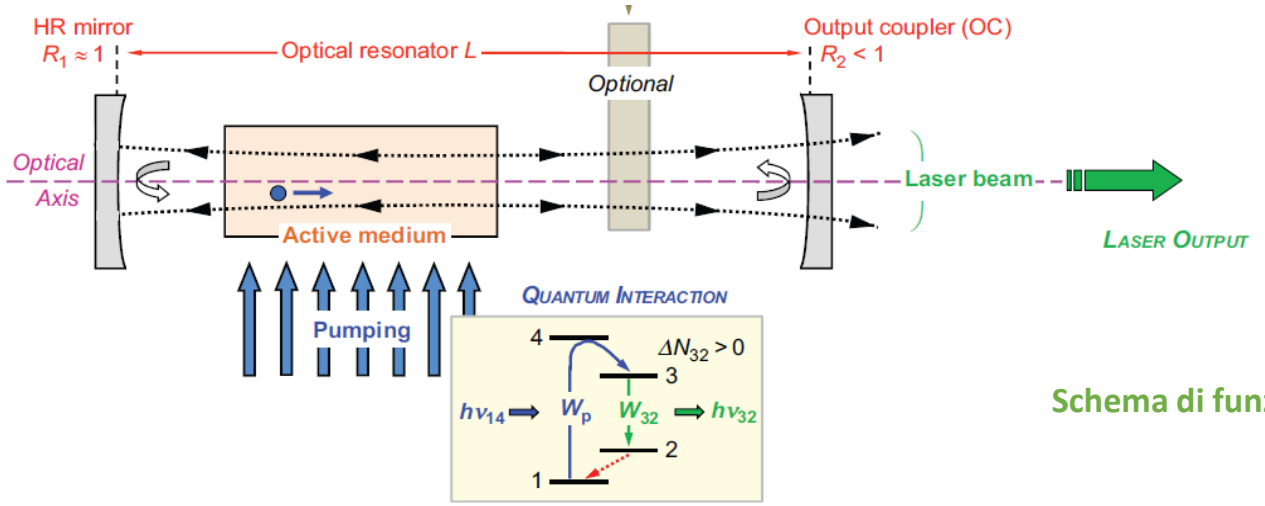
Light Amplification by Stimulated Emission Radiation

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:

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

$\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{sp} = -AN_2$ A coefficiente di Einstein per emissione spontanea

$= -\frac{N_2}{\tau_{sp}}$ τ_{sp} tempo di vita di emissione spontanea

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

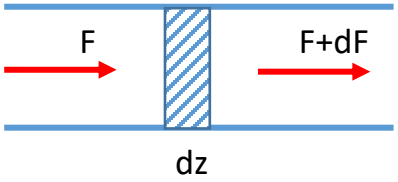
E' intuitivo che W_{21} deve dipendere dal flusso F di fotoni incidenti: $W_{21} = \sigma_{21}F$ con σ_{21} che rappresenta la cross section del processo e ha le dimensioni di un area.

I fotoni incidenti possono però, anzichè stimolare l'emissione, essere assorbiti e provocare l'eccitazione da 1 a 2, causando la diminuzione di N1:

$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{sp} = -W_{12}N_1$ W_{12}: 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:

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

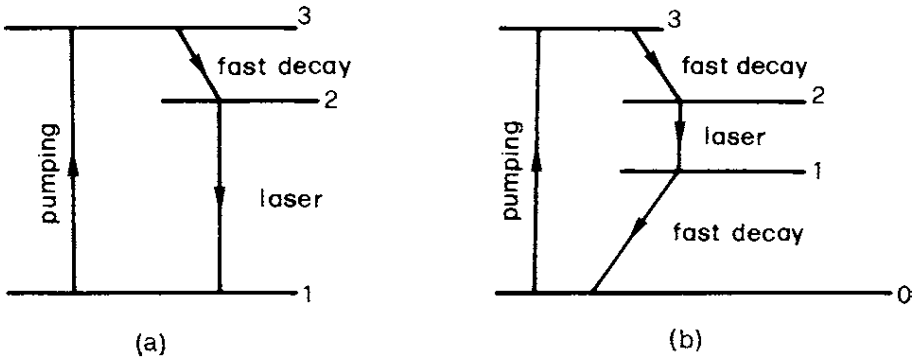
$$dF = \sigma_{21}F(N_2 - N_1)dz$$

Se $N_2 > N1$ 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 $N_2 < N1$ 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.

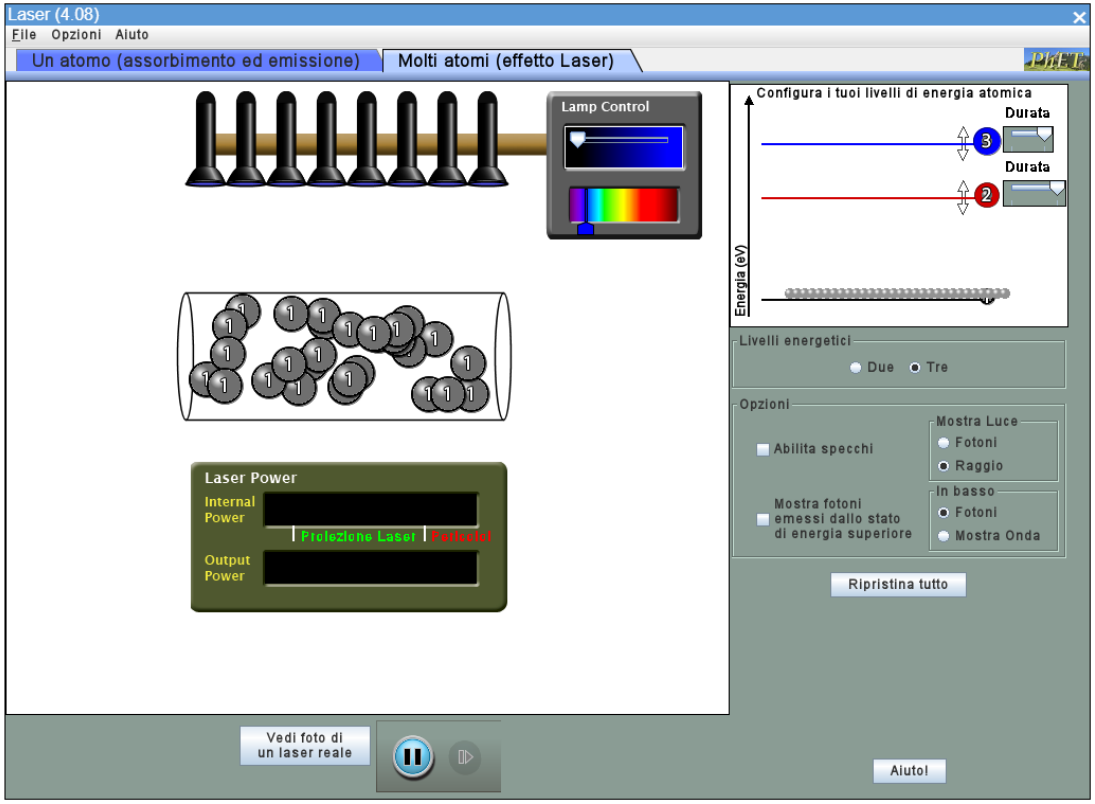


In un laser a tre livelli, gli atomi vengono in qualche modo eccitati dal livello fondamentale 1 al livello 3. Se il materiale è tale che, una volta che un atomo è stato portato al livello 3, esso decade rapidamente al livello 2 (ad esempio tramite un rapido decadimento non radiativo), allora è possibile 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 → 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 N2>N1 prima di avere amplificazione del segnale (devo svuotare sufficientemente il livello fondamentale altrimenti l'assorbimento 1->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.

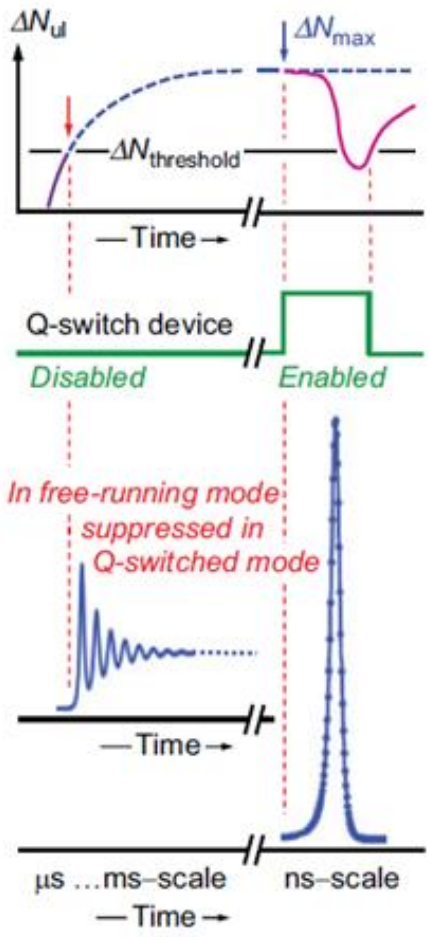


Figure 3.18 Timing sequence for a Q-switched nanosecond-duration laser pulse. Top: population inversion ΔN_{ul}. Middle: conceptual control signal; the gain is disabled again before the population inversion surpassed the threshold again. Bottom: free-running (suppressed with Q-switch device in the cavity)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

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)

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.**

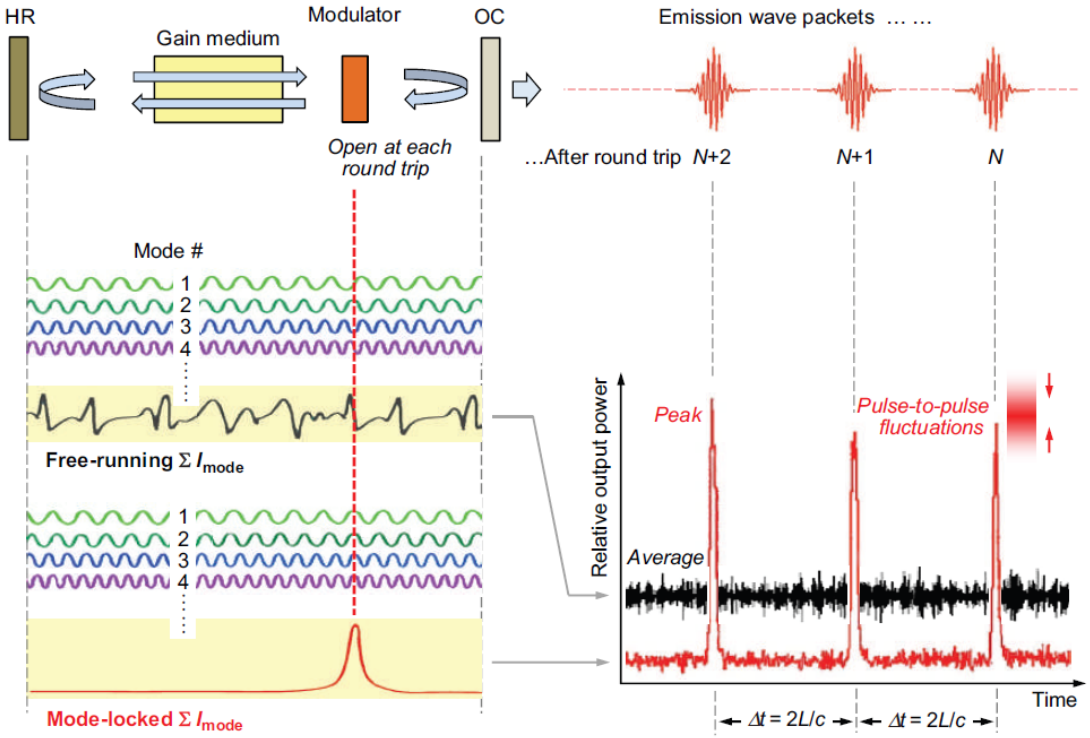
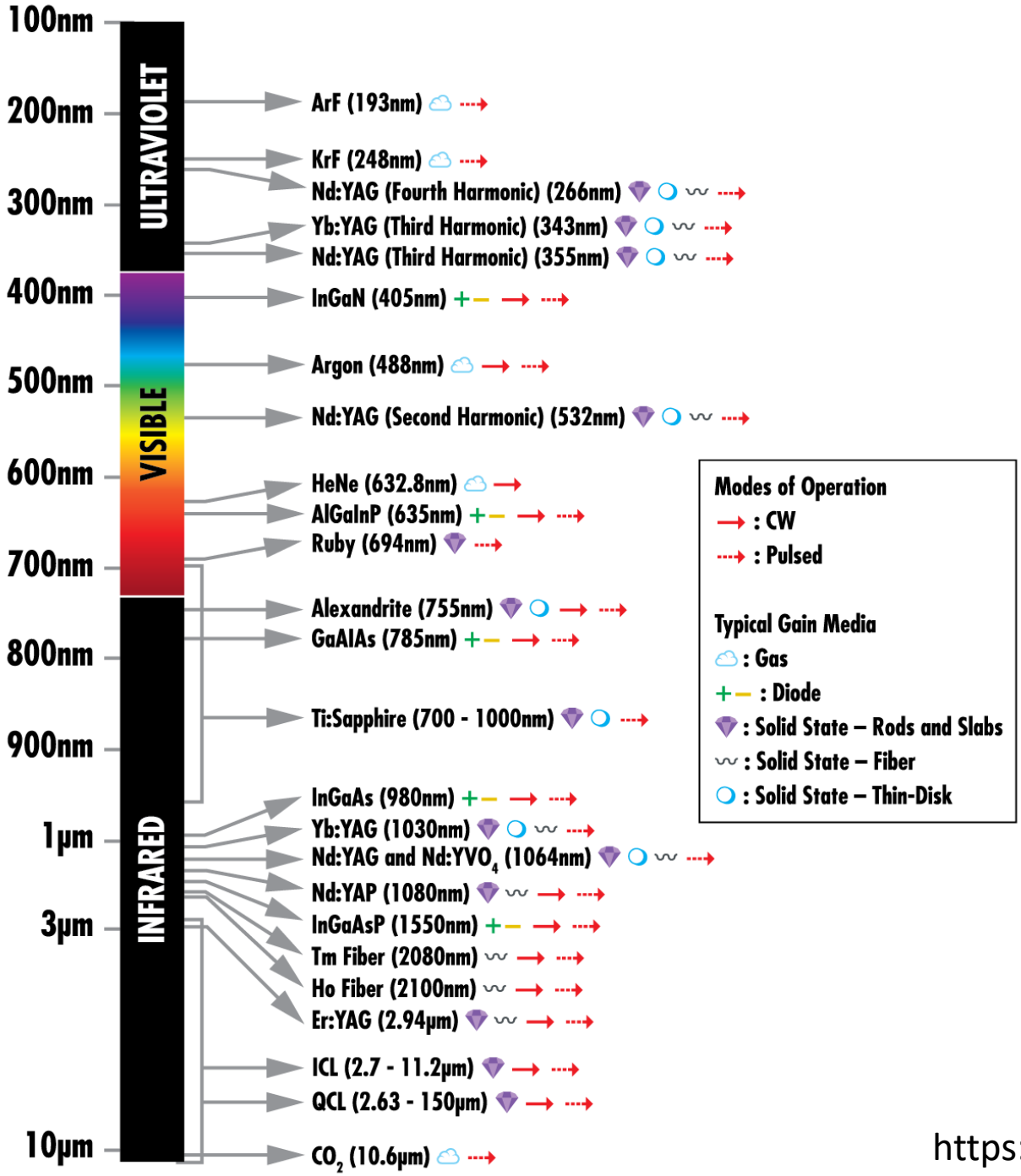
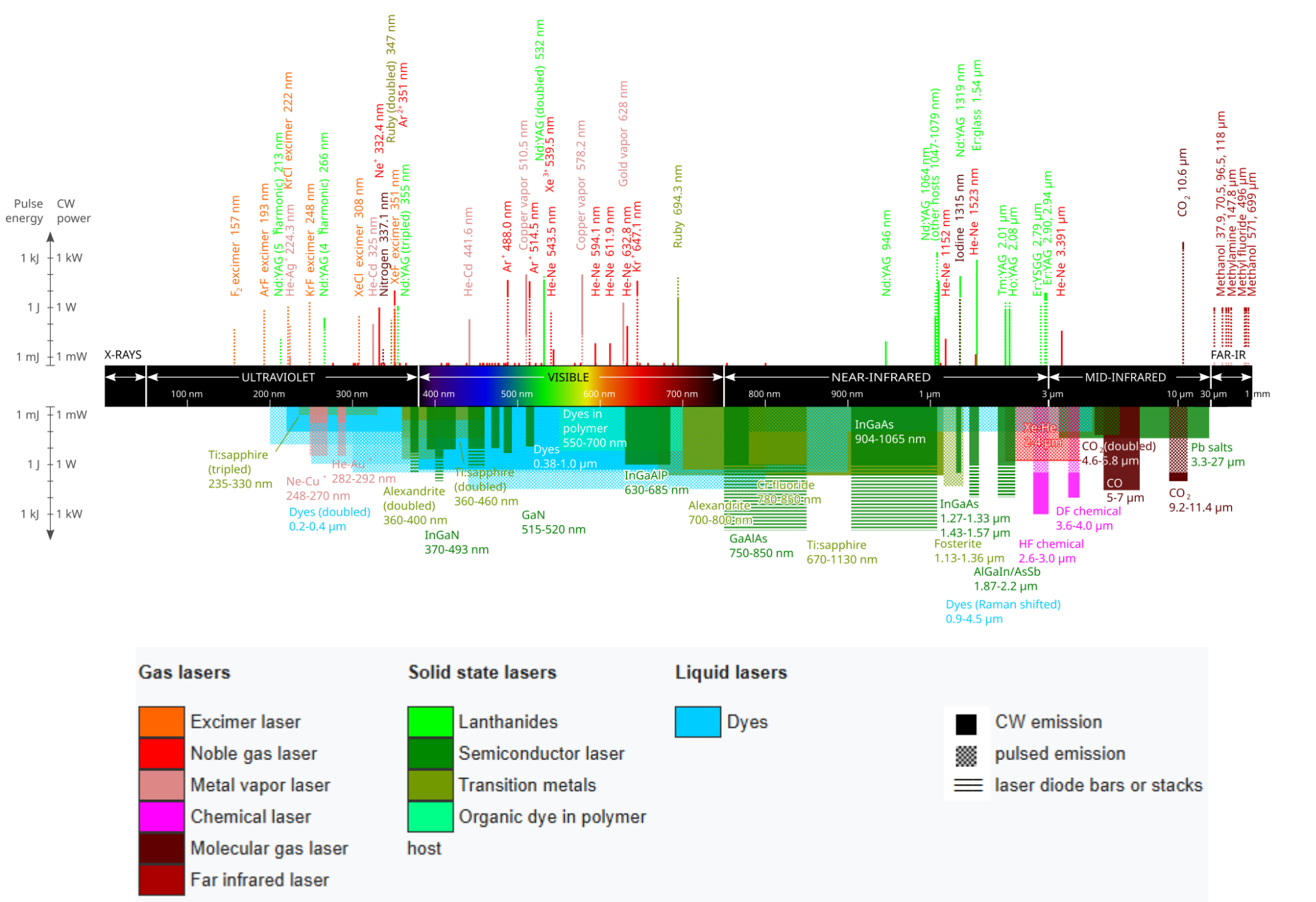


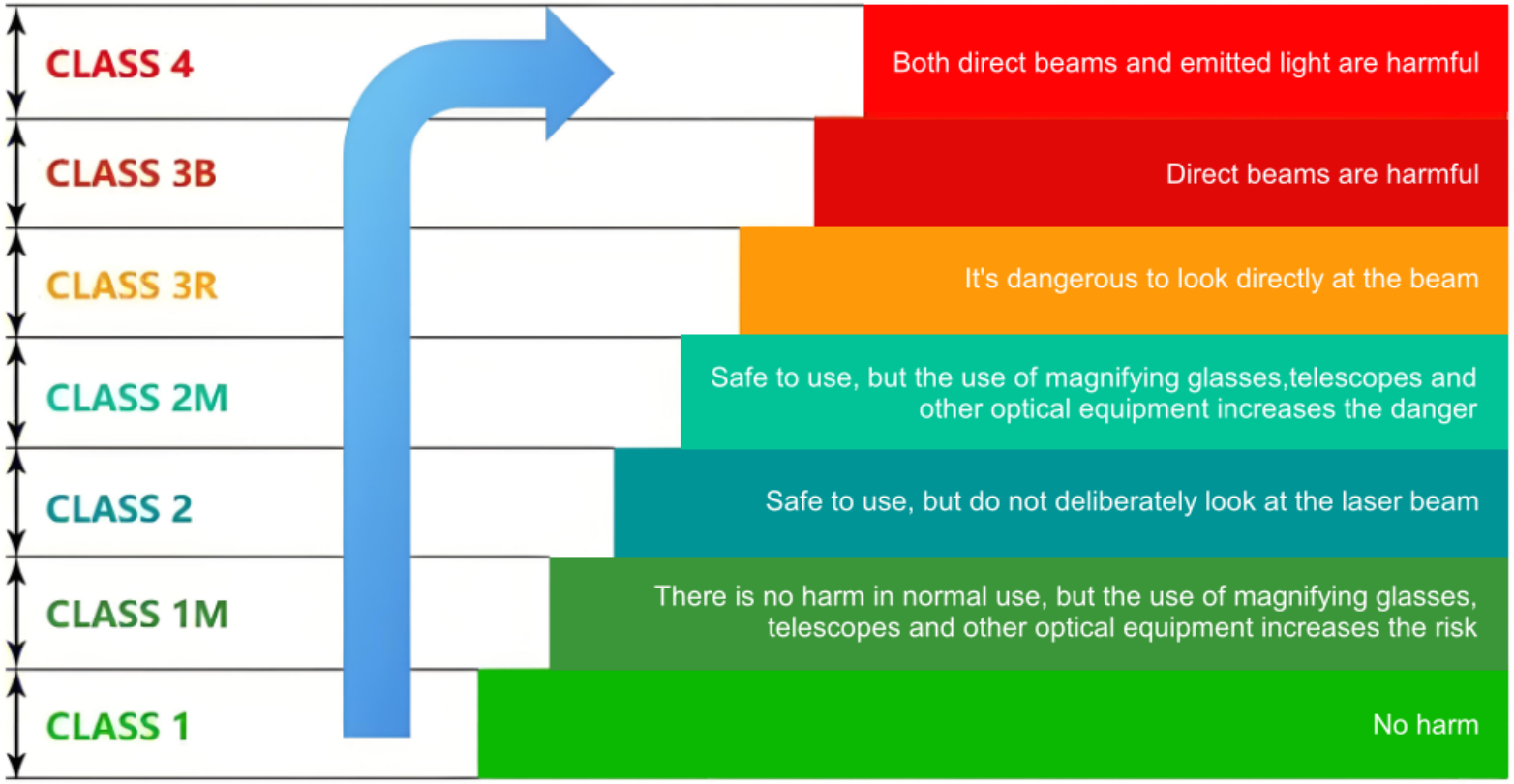
Figure 3.21 Conceptual comparison between a free-running and a mode-locked laser system. On the left, a selection of cavity modes (indicated by different color waves) are shown, which add up randomly to a small average power, without locking their phases (top traces) or when in phase add up to "giant" 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.



https://www.edmundoptics.com/


Pulse energy
CW power
1 kJ
1 kW
1 J
1 W
1 mJ
1 mW
X-RAYS
ULTRAVIOLET
VISIBLE
NEAR-INFRARED
MID-INFRARED
FAR-IR
100 nm
200 nm
300 nm
400 nm
500 nm
600 nm
700 nm
800 nm
900 nm
1 µm
3 µm
10 µm
30 µm
1 mm
F2 excimer 157 nm
ArF excimer 193 nm
Nd:YAG (5 th harmonic) 213 nm
He-Ag 224.3 nm
KrCl excimer 222 nm
KrF excimer 248 nm
Nd:YAG (4 th harmonic) 266 nm
XeCl excimer 308 nm
He-Cd 325 nm
Nitrogen 337.1 nm
Ne+ 332.4 nm
Ruby (doubled) 347 nm
Ar2+ 351 nm
XeF excimer 351 nm
Nd:YAG (tripled) 355 nm
He-Cd 441.6 nm
Ar+ 488.0 nm
Copper vapor 510.5 nm
Ar+ 514.5 nm
Nd:YAG (doubled) 532 nm
Xe3+ 539.5 nm
He-Ne 543.5 nm
Copper vapor 578.2 nm
He-Ne 594.1 nm
He-Ne 611.9 nm
Gold vapor 628 nm
He-Ne 632.8 nm
Kr+ 647.1 nm
Ruby 694.3 nm
Nd:YAG 946 nm
Nd:YAG 1064 nm (other hosts 1047-1079 nm)
He-Ne 1152 nm
Iodine 1315 nm
Nd:YAG 1319 nm
He-Ne 1523 nm
Er:glass 1.54 µm
Tm:YAG 2.01 µm
Ho:YAG 2.08 µm
Er:YSGG 2.79 µm
Er:YAG 2.90, 2.94 µm
He-Ne 3.391 µm
CO2 10.6 µm
Methanol 37.9, 70.5, 96.5, 118 µm
Methylamine 147.8 µm
Methyl fluoride 496 µm
Methanol 571, 699 µm
Ti:sapphire (tripled) 235-330 nm
He-Au
Ne-Cu+ 282-292 nm
248-270 nm
Dyes (doubled) 0.2-0.4 µm
Alexandrite (doubled) 360-400 nm
InGaN 370-493 nm
Ti:sapphire (doubled) 360-460 nm
GaN 515-520 nm
Dyes 0.38-1.0 µm
Dyes in polymer 550-700 nm
InGaAlP 630-685 nm
Alexandrite 700-800 nm
Cr:fluoride 780-850 nm
GaAlAs 750-850 nm
Ti:sapphire 670-1130 nm
InGaAs 904-1065 nm
InGaAs 1.27-1.33 µm
1.43-1.57 µm
Fosterite 1.13-1.36 µm
AlGaIn/AsSb 1.87-2.2 µm
Dyes (Raman shifted) 0.9-4.5 µm
Xe-He 2.1 µm
CO2 (doubled) 4.6-5.8 µm
CO 5-7 µm
DF chemical 3.6-4.0 µm
HF chemical 2.6-3.0 µm
Pb salts 3.3-27 µm
CO2 9.2-11.4 µm
Gas lasers
Excimer laser
Noble gas laser
Metal vapor laser
Chemical laser
Molecular gas laser
Far infrared laser
Solid state lasers
Lanthanides
Semiconductor laser
Transition metals
Organic dye in polymer host
Liquid lasers
Dyes
CW emission
pulsed emission
laser diode bars or stacks

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

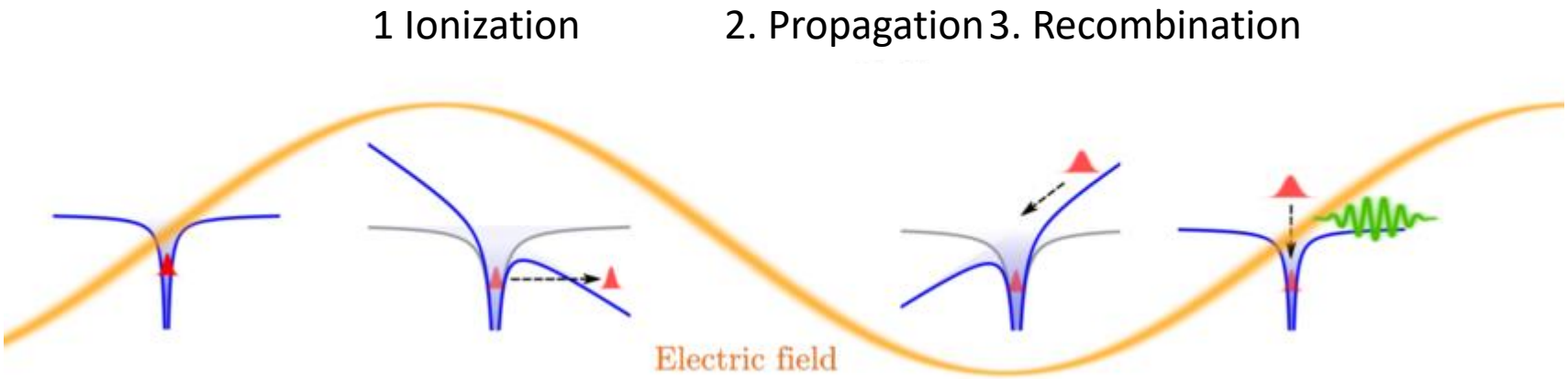
CLASS 3B
LASER PRODUCT

LASER
APERTURE

Wavelength: 375nm ±10nm
Maximum Average Power: 5mW

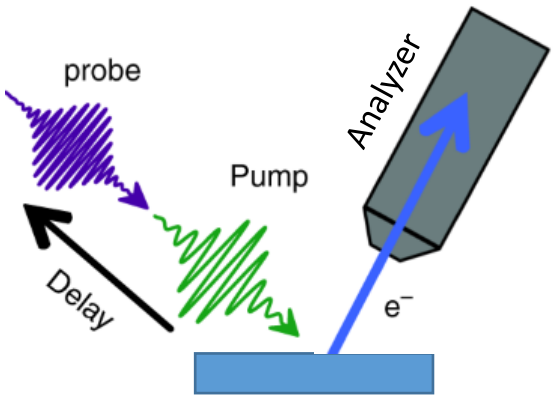
IEC 60825 -1:2014

Piccola parentesi sulla HHG



10.48550/arXiv.2203.10253

Misure P&P

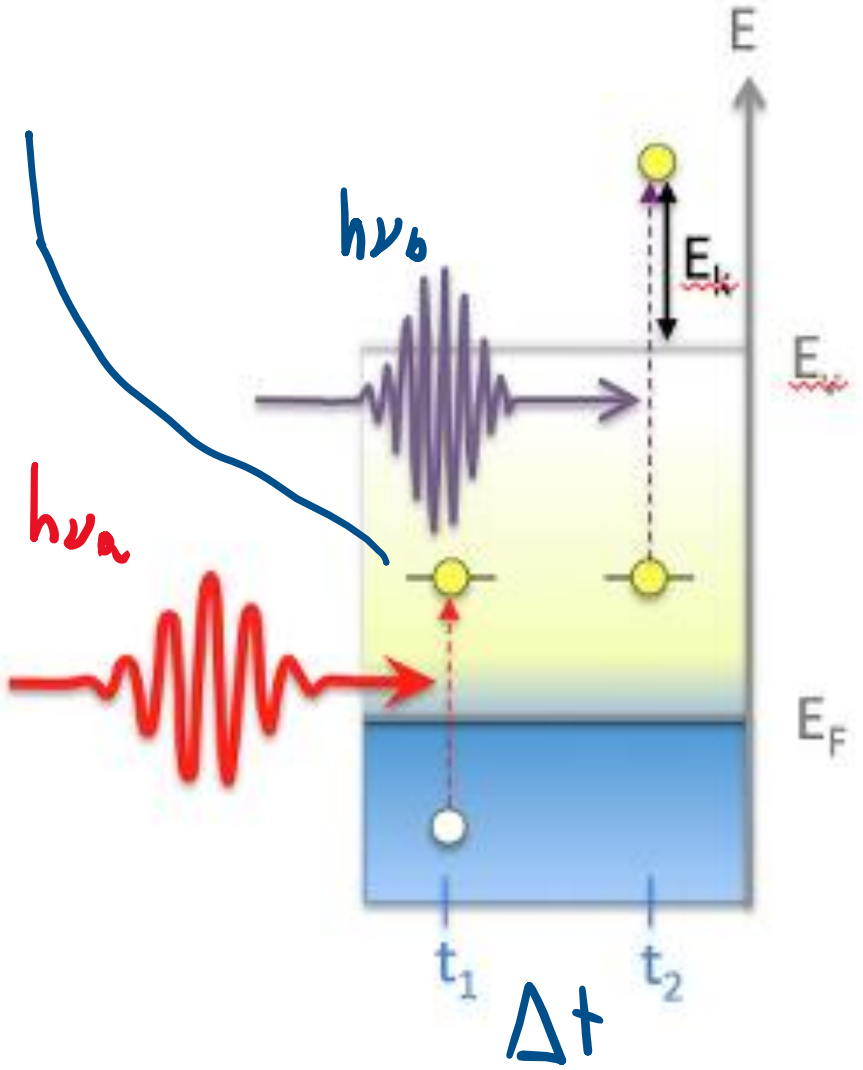


Mi servono due sorgenti di fotoni (pump e probe)

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.

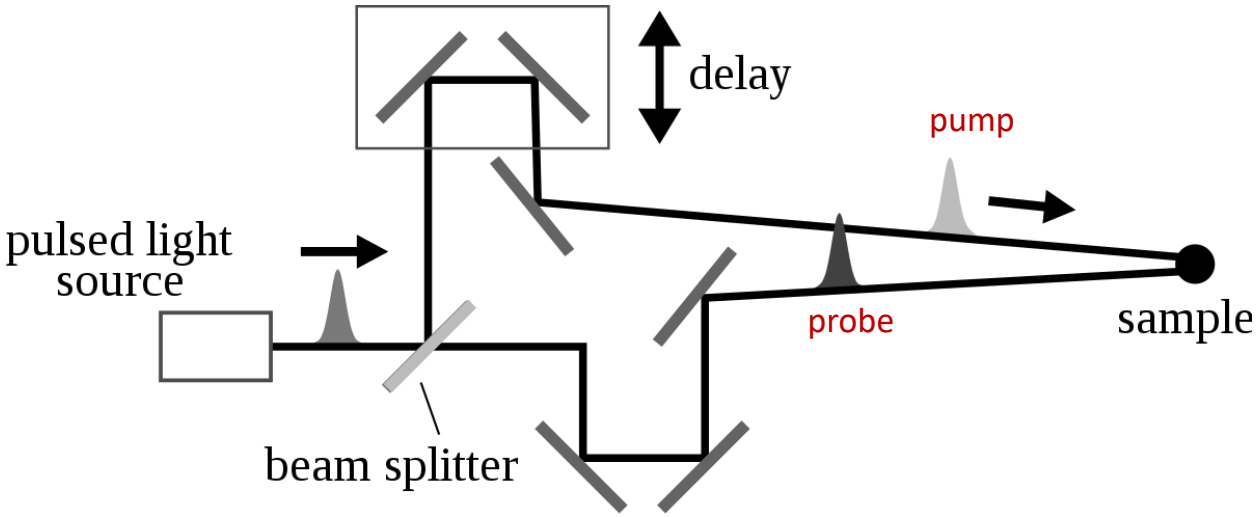
Se $\Delta t = 0$ si parla di 2PP, two photon photoemission, il processo è analogo alla fotoemissione con un fotone di energia pari alla somma delle energie dei due fotoni.

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 splittato in due (pump e probe). Il cammino ottico di uno dei due fasci è rergolabile, 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.

Misure 2PP

Image potential states



Immaginiamo di portare e^- da ∞ alla distanza

$$F = qE = -eE = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{(2z)^2} \rightarrow F = -\frac{dU}{dz}$$

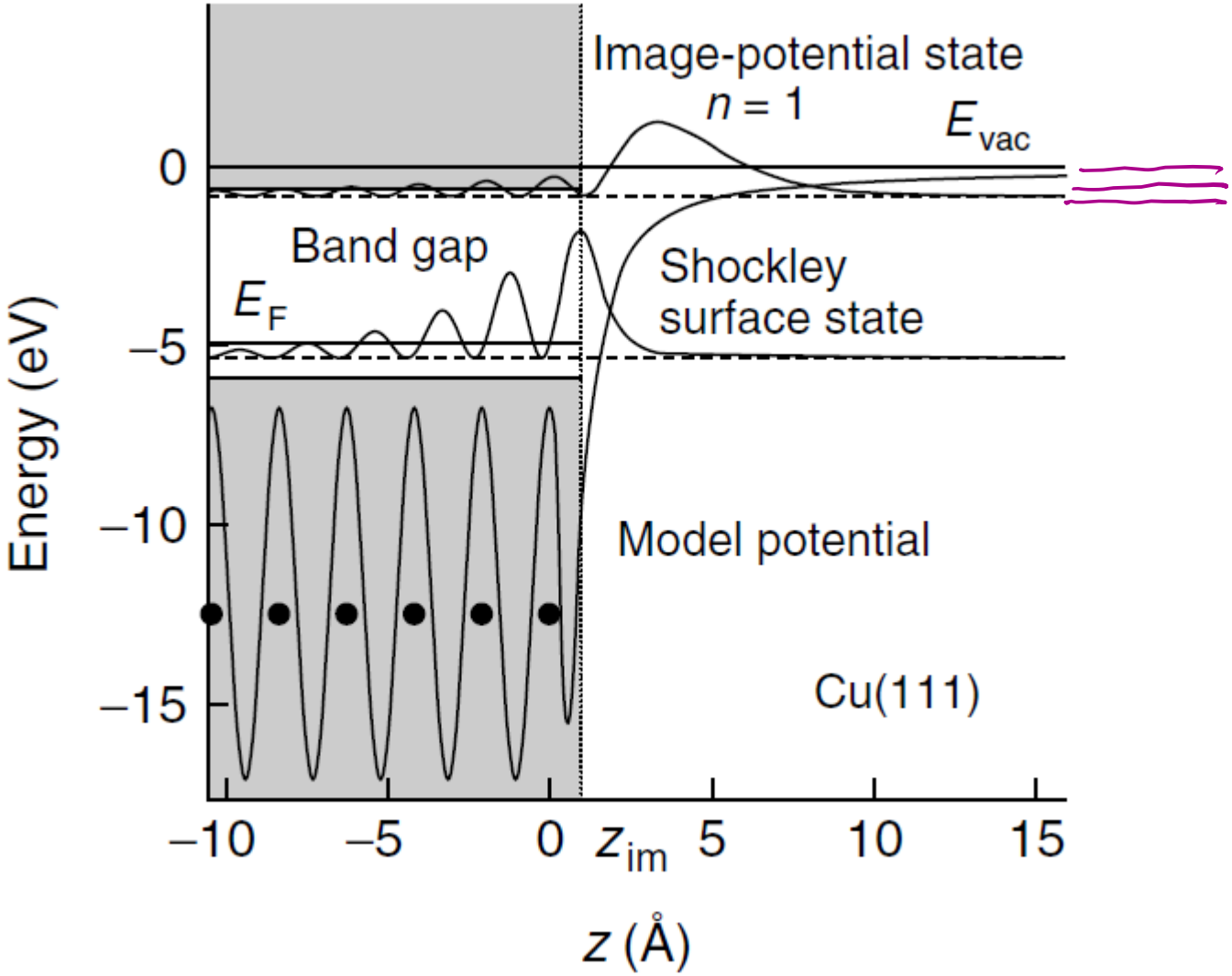
$$U = -\int_{\infty}^{z} F\,dz$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{4}\int \frac{1}{z^2}\,dz = -\left(\;\right)\frac{1}{4z}$$

$= 1$ in unità atomiche

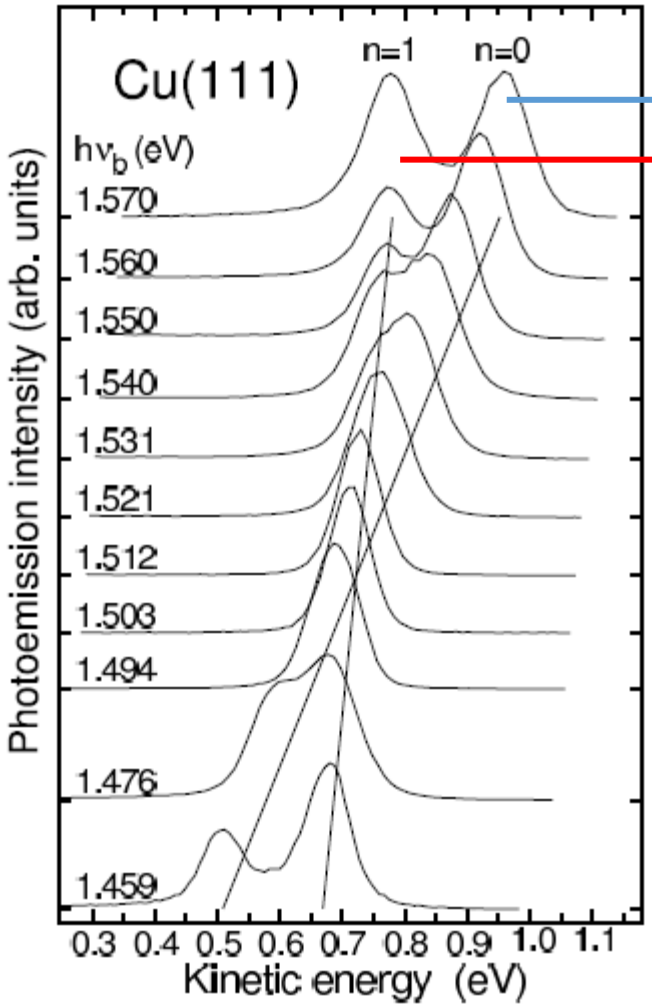
in u.a. $\quad U(z) = -\frac{1}{4z}$

Image potential states



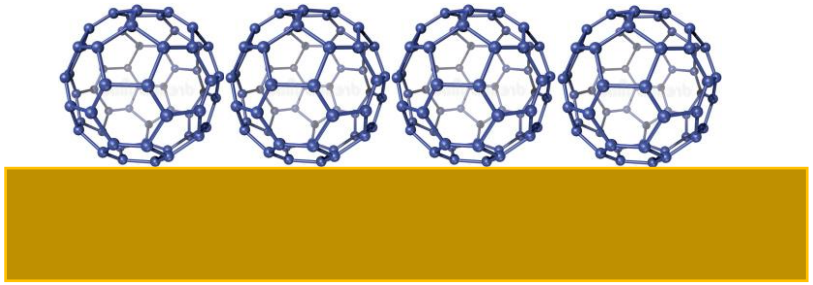
$$E_n = -\frac{0.85}{(n+a)^2}\ eV$$

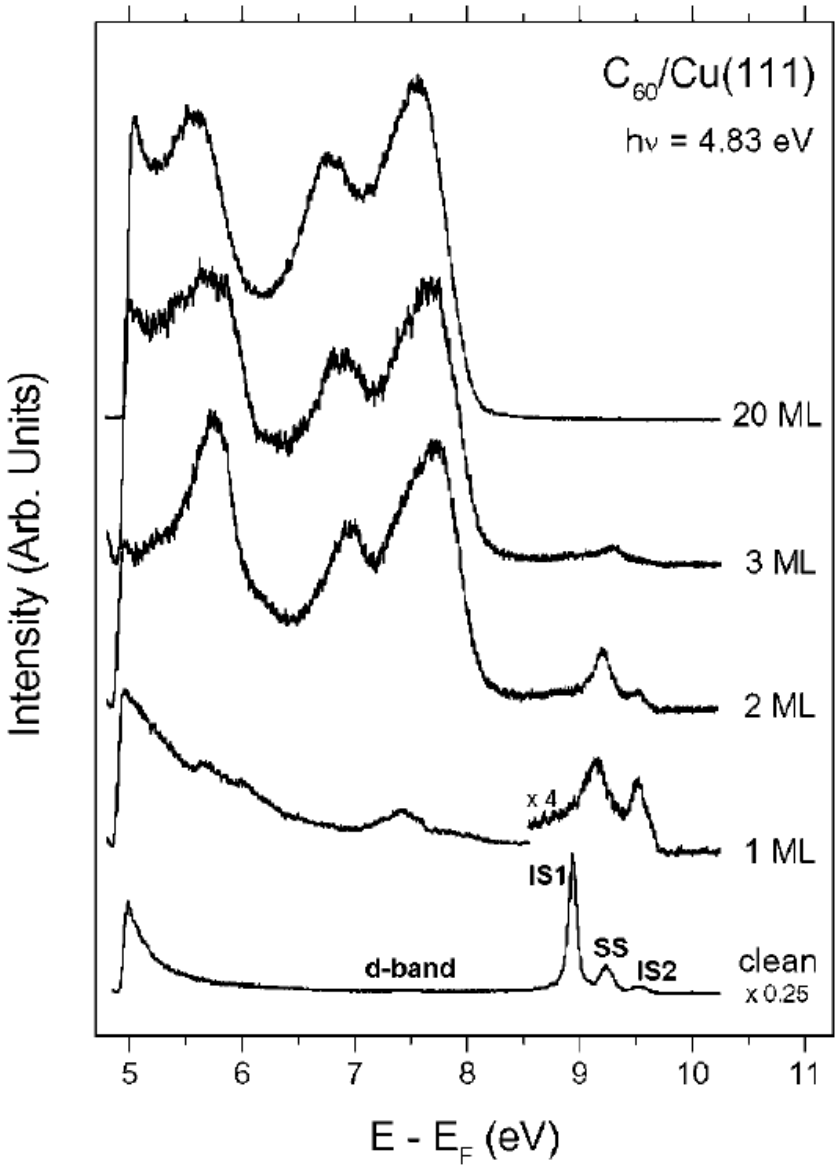
2pp da Cu pulito

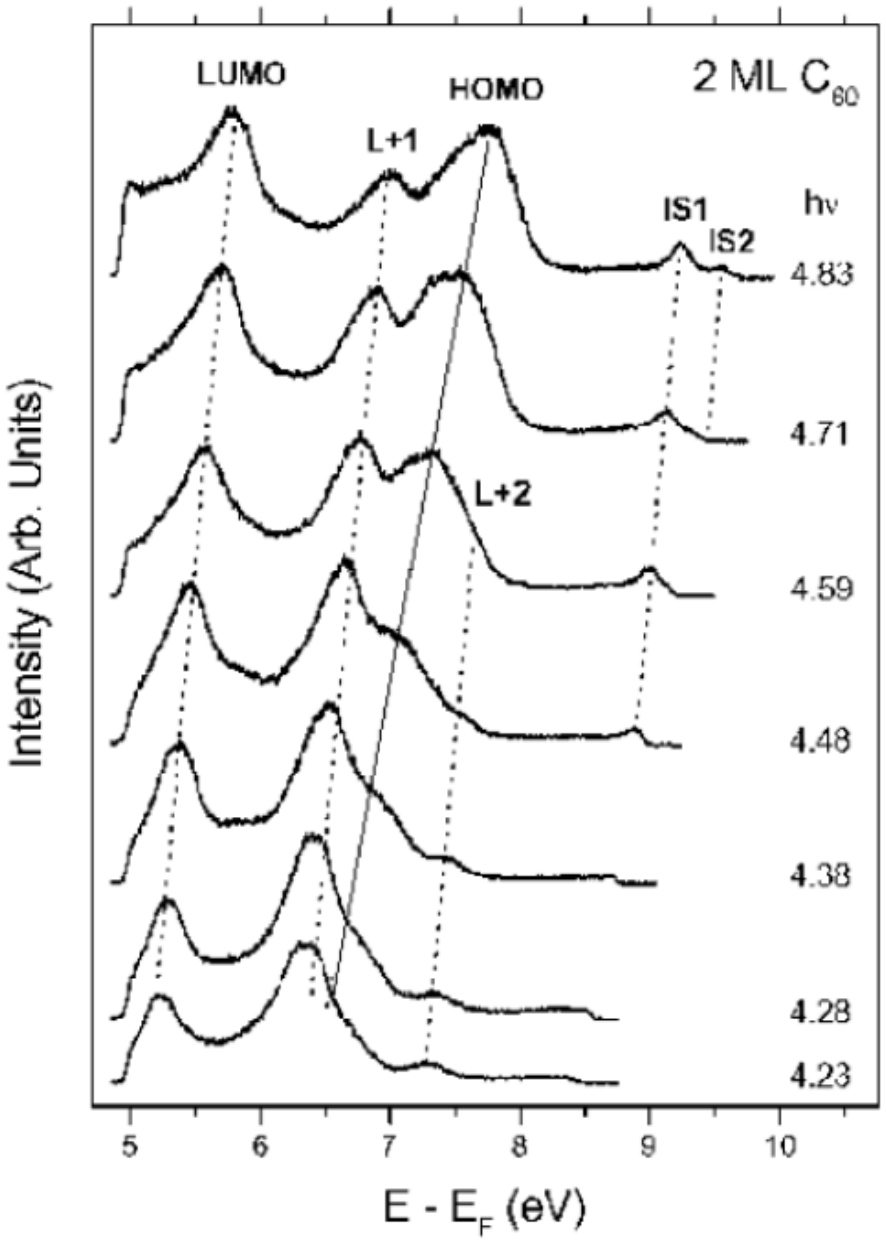


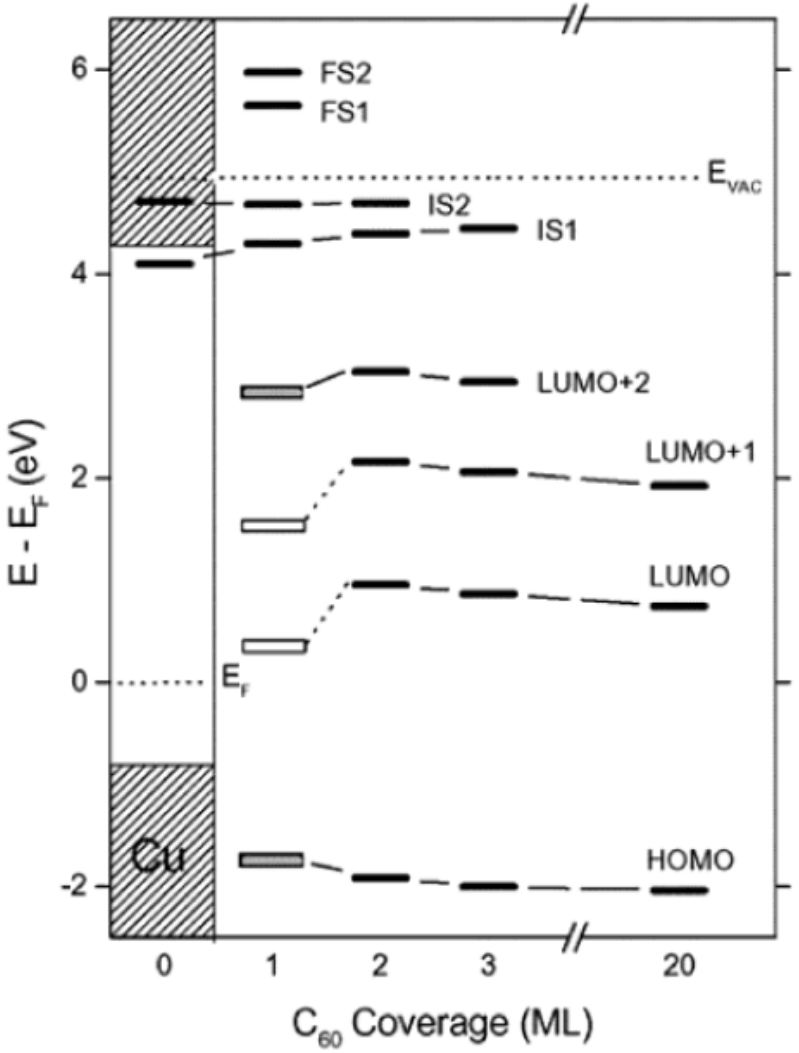
Il picco 0 è il picco di superficie del rame. La sua posizione si sposta in cinetica linearmente con $4h\nu_b$

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.

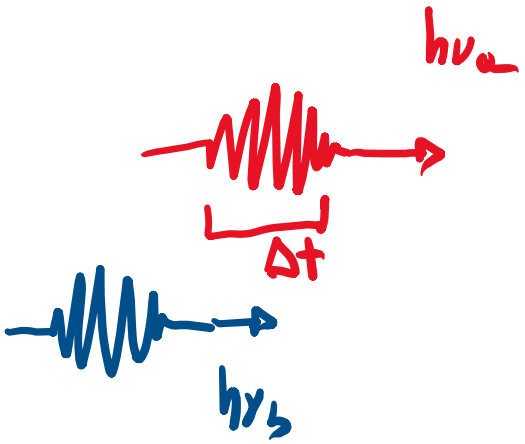



C60/Cu(111)
hν = 4.83 eV
20 ML
3 ML
2 ML
x 4
1 ML
IS1
SS
IS2
d-band
clean
x 0.25
Intensity (Arb. Units)
5
6
7
8
9
10
11
E - EF (eV)


LUMO
HOMO
2 ML C60
L+1
IS1
IS2
hν
4.83
4.71
L+2
4.59
4.48
4.38
4.28
4.23
Intensity (Arb. Units)
5
6
7
8
9
10
E - EF (eV)


FS2
FS1
EVAC
IS2
IS1
LUMO+2
LUMO+1
LUMO
EF
HOMO
Cu
6
4
2
0
-2
E - EF (eV)
0
1
2
3
20
C60 Coverage (ML)

TR-2PP

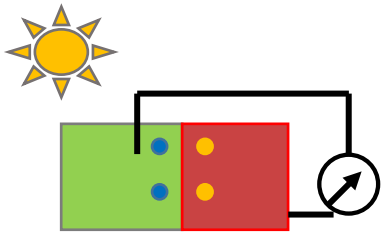


$\Delta t \approx 40$ fs

(60 →)

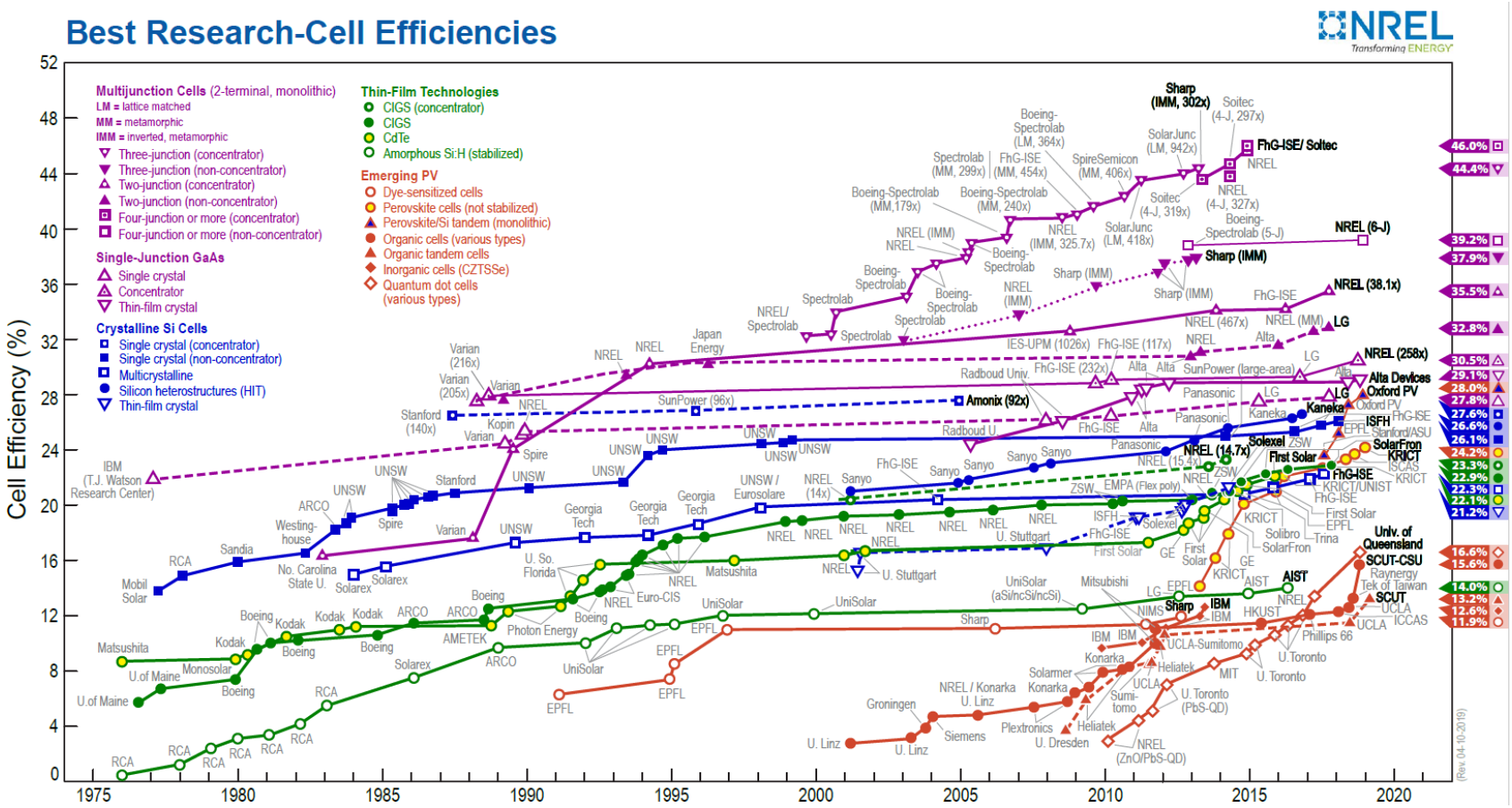
Inoltre ≈ 100 fs è la risol temporale tenendo conto di tutto l'apparato strumentale

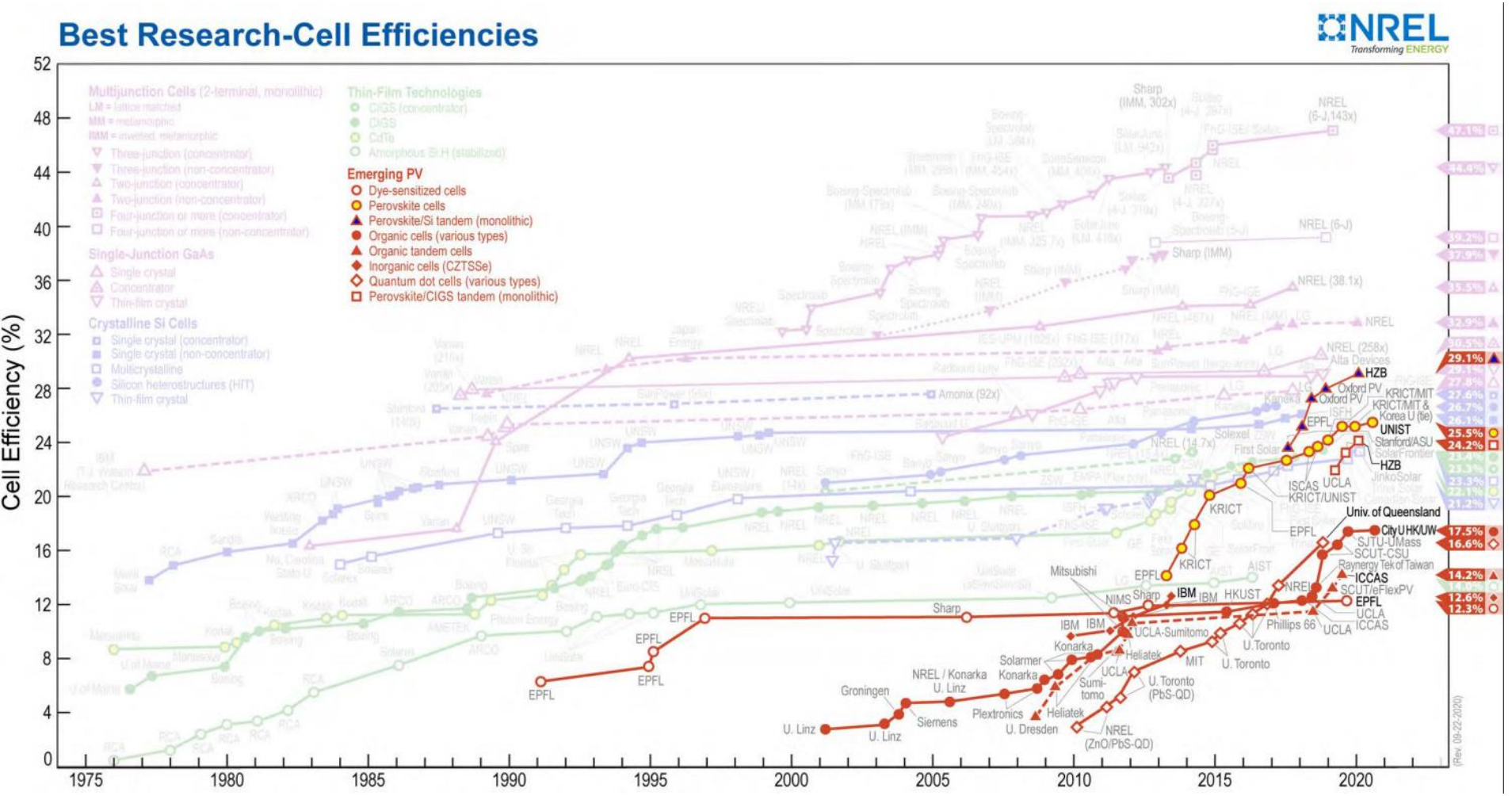
Solar Cells



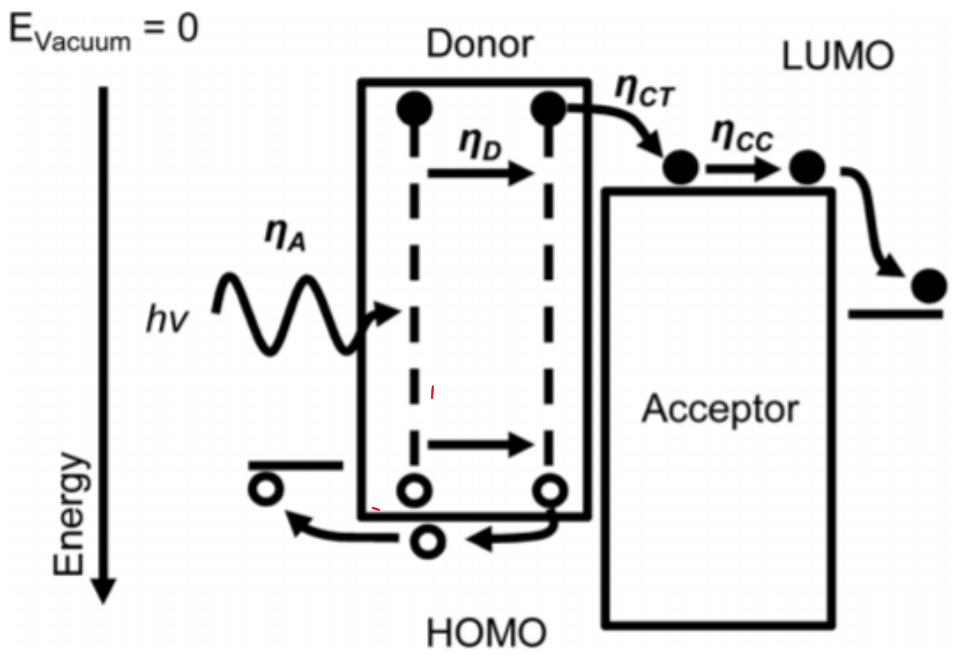




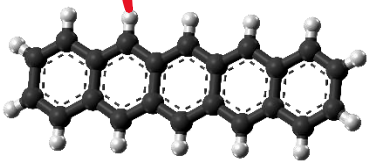

Best Research-Cell Efficiencies
NREL
Transforming ENERGY
Cell Efficiency (%)
Multijunction Cells (2-terminal, monolithic)
LM = lattice matched
MM = metamorphic
IMM = inverted, metamorphic
Three-junction (concentrator)
Three-junction (non-concentrator)
Two-junction (concentrator)
Two-junction (non-concentrator)
Four-junction or more (concentrator)
Four-junction or more (non-concentrator)
Single-Junction GaAs
Single crystal
Concentrator
Thin-film crystal
Crystalline Si Cells
Single crystal (concentrator)
Single crystal (non-concentrator)
Multicrystalline
Silicon heterostructures (HIT)
Thin-film crystal
Thin-Film Technologies
CIGS (concentrator)
CIGS
CdTe
Amorphous Si:H (stabilized)
Emerging PV
Dye-sensitized cells
Perovskite cells (not stabilized)
Perovskite/Si tandem (monolithic)
Organic cells (various types)
Organic tandem cells
Inorganic cells (CZTSSe)
Quantum dot cells (various types)
46.0%
44.4%
39.2%
37.9%
35.5%
32.8%
30.5%
29.1%
28.0%
27.8%
27.6%
26.6%
26.1%
24.2%
23.3%
22.9%
22.3%
22.1%
21.2%
16.6%
15.6%
14.0%
13.2%
12.6%
11.9%
(Rev. 04-10-2019)


Best Research-Cell Efficiencies
NREL
Transforming ENERGY
Cell Efficiency (%)
Multijunction Cells (2-terminal, monolithic)
LM = lattice matched
MM = metamorphic
IMM = inverted, metamorphic
Three-junction (concentrator)
Three-junction (non-concentrator)
Two-junction (concentrator)
Two-junction (non-concentrator)
Four-junction or more (concentrator)
Four-junction or more (non-concentrator)
Single-Junction GaAs
Single crystal
Concentrator
Thin-film crystal
Crystalline Si Cells
Single crystal (concentrator)
Single crystal (non-concentrator)
Multicrystalline
Silicon heterostructures (HIT)
Thin-film crystal
Thin-Film Technologies
CIGS (concentrator)
CIGS
CdTe
Amorphous Si:H (stabilized)
Emerging PV
Dye-sensitized cells
Perovskite cells
Perovskite/Si tandem (monolithic)
Organic cells (various types)
Organic tandem cells
Inorganic cells (CZTSSe)
Quantum dot cells (various types)
Perovskite/CIGS tandem (monolithic)
47.1%
44.4%
39.2%
37.9%
35.5%
32.9%
30.5%
29.1%
27.8%
27.6%
26.7%
26.1%
25.5%
24.2%
23.3%
23.3%
22.1%
21.2%
17.5%
16.6%
14.2%
12.6%
12.3%
(Rev 09-22-2020)

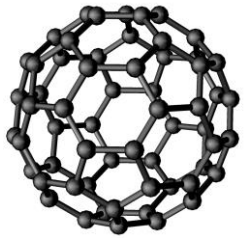
Giunzione p-n organica



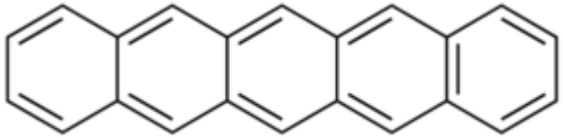
pentacene



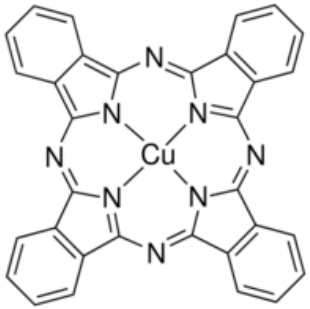
C60



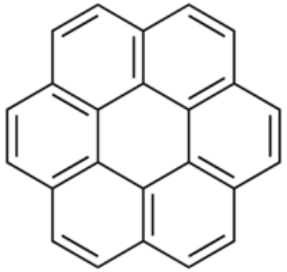
p-type



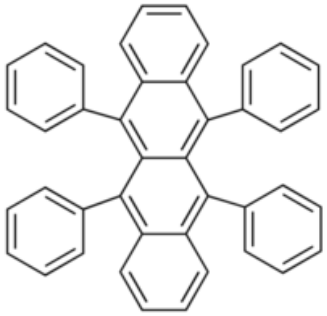
pentacene



CuPc

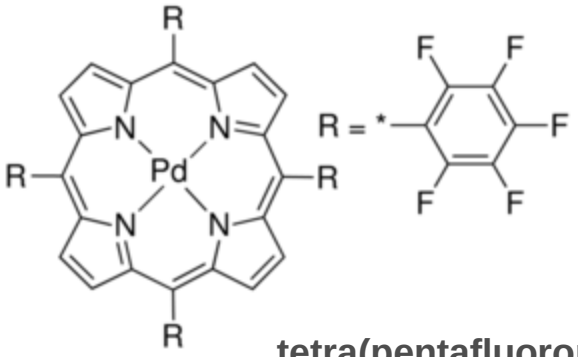


coronene



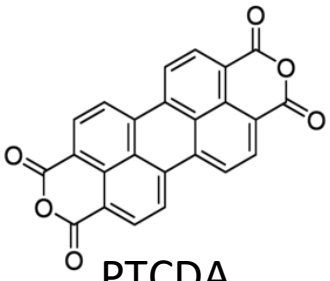
rubrene

n-type



tetra(pentafluorophenyl)porphin





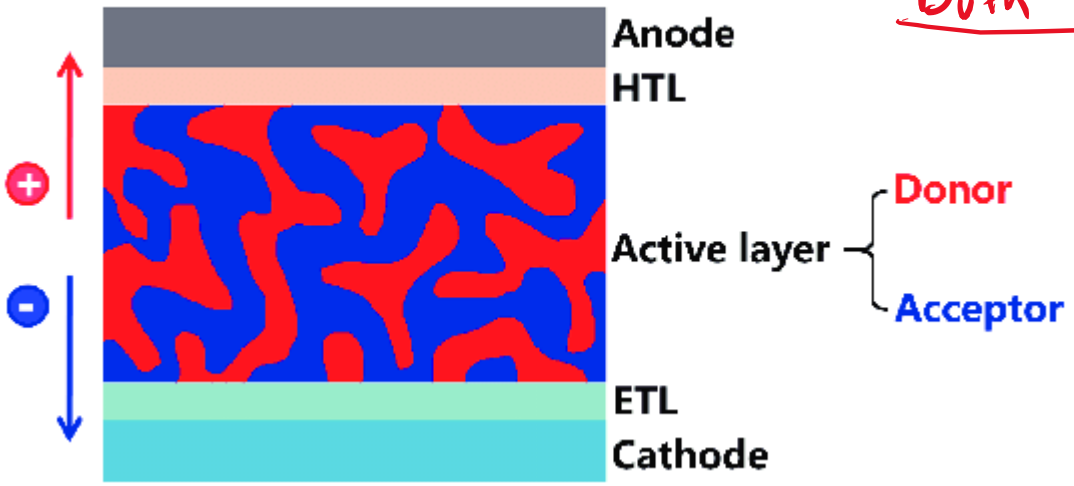
PTCDA

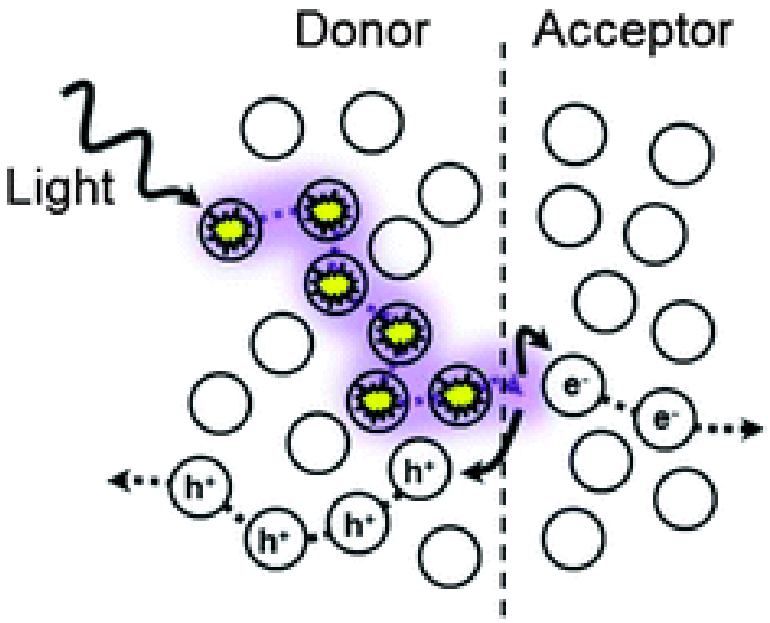


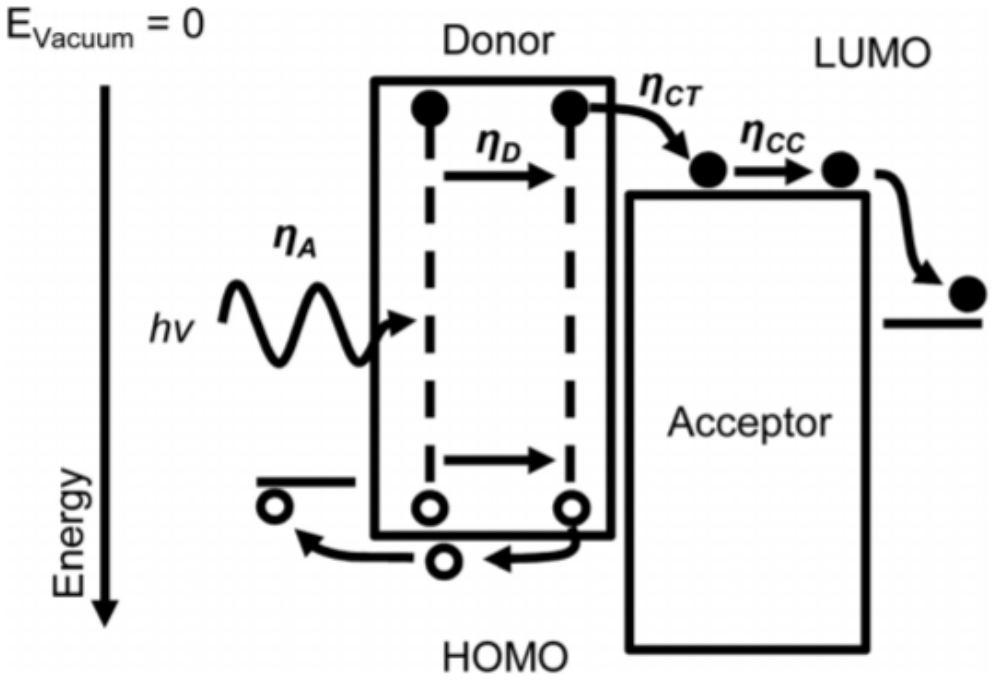
Fullerene

BHJ Solar Cells

Bulk Heterojunction

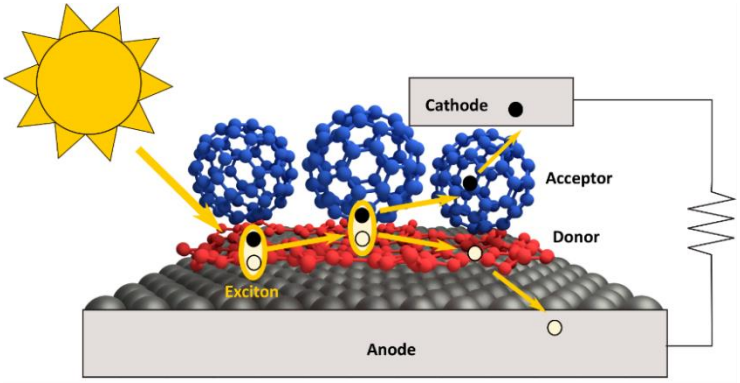






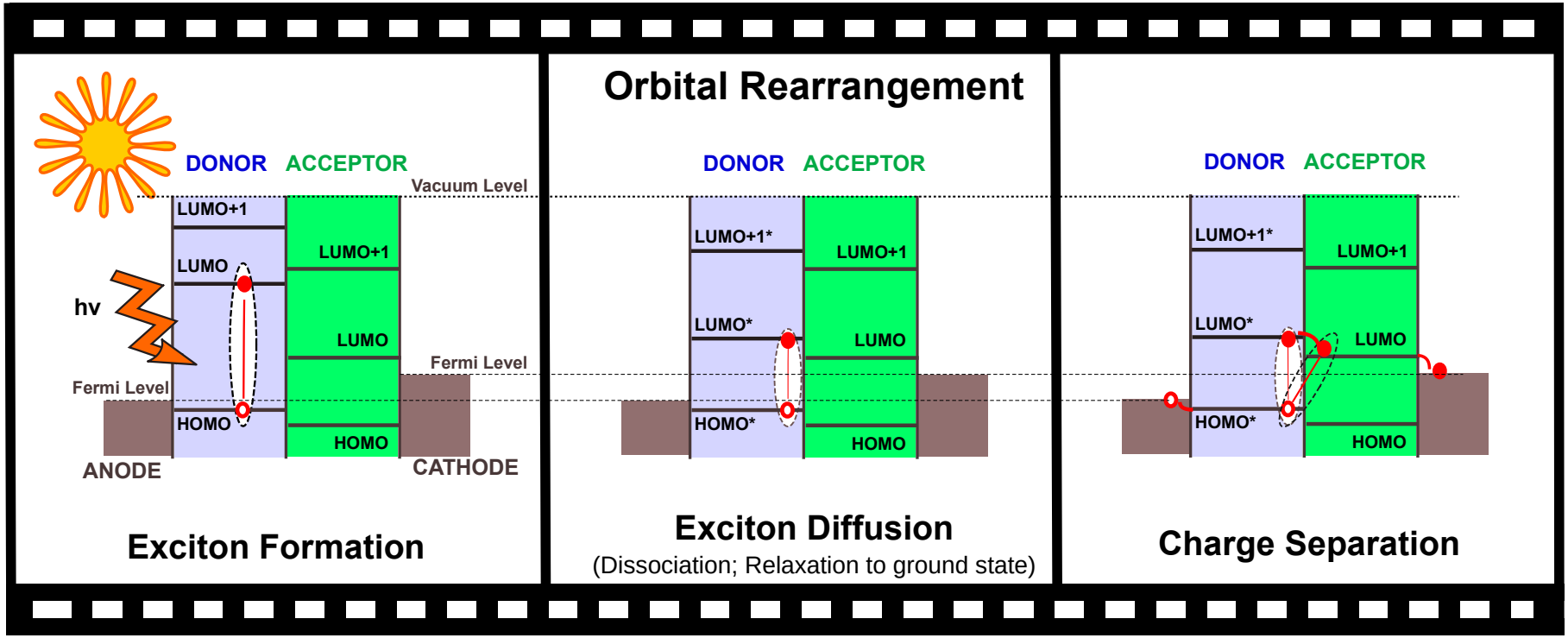
Energy Environ. Sci., 2014,**7**, 499-512

Organic Solar Cell

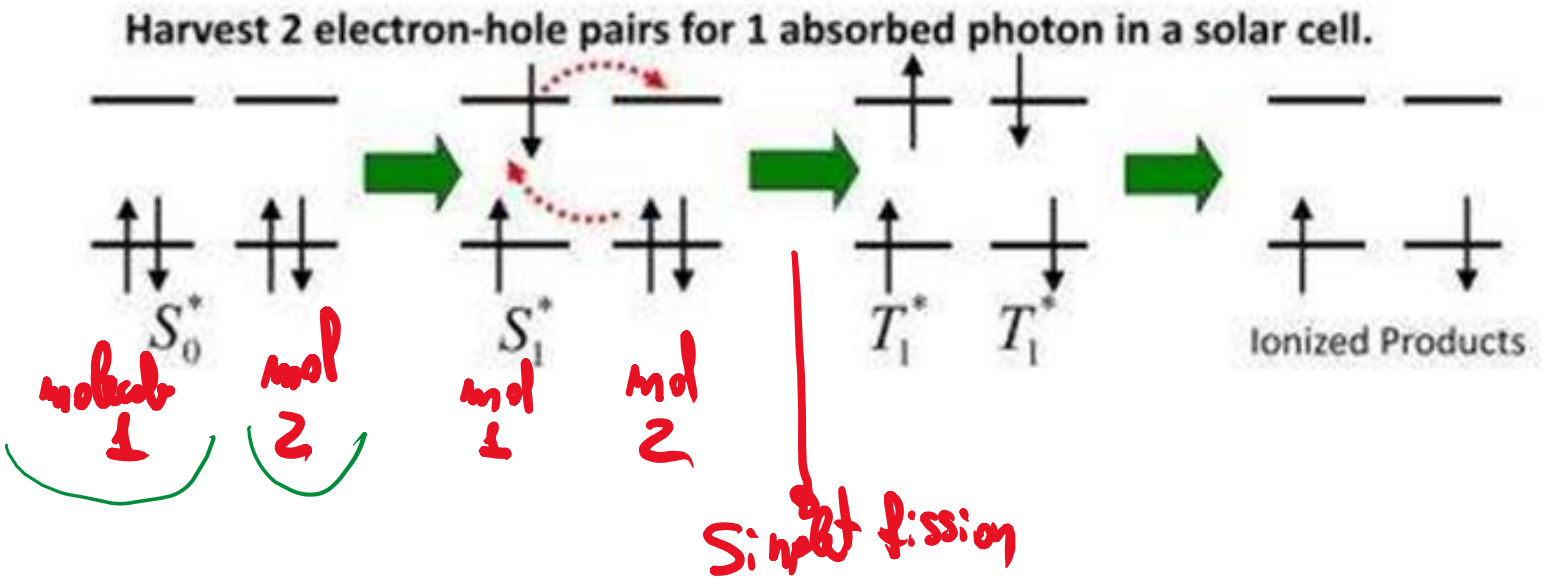


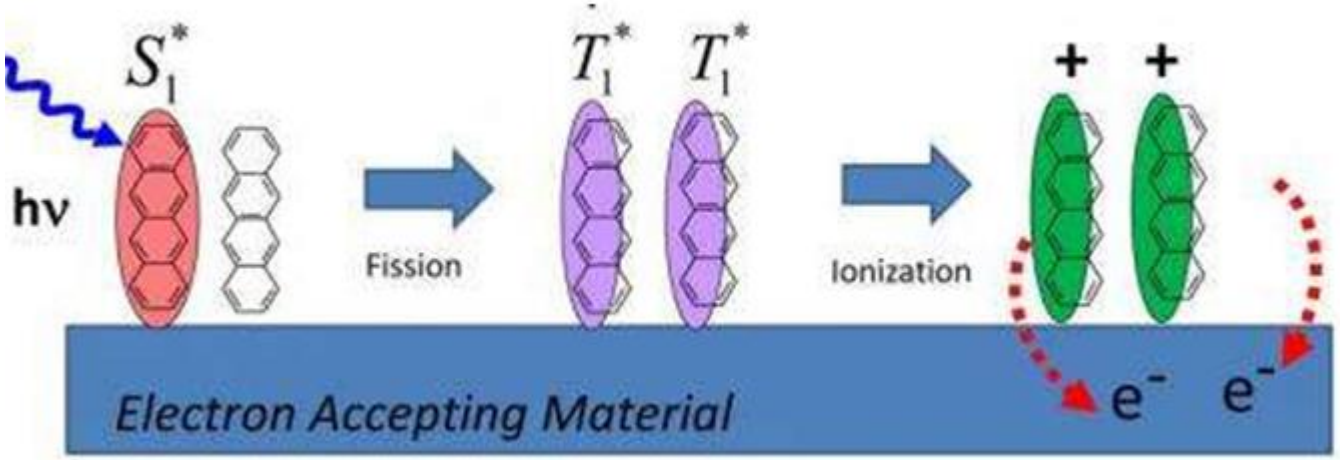
Challenge:

Understanding **exciton formation** and **decay dynamics**



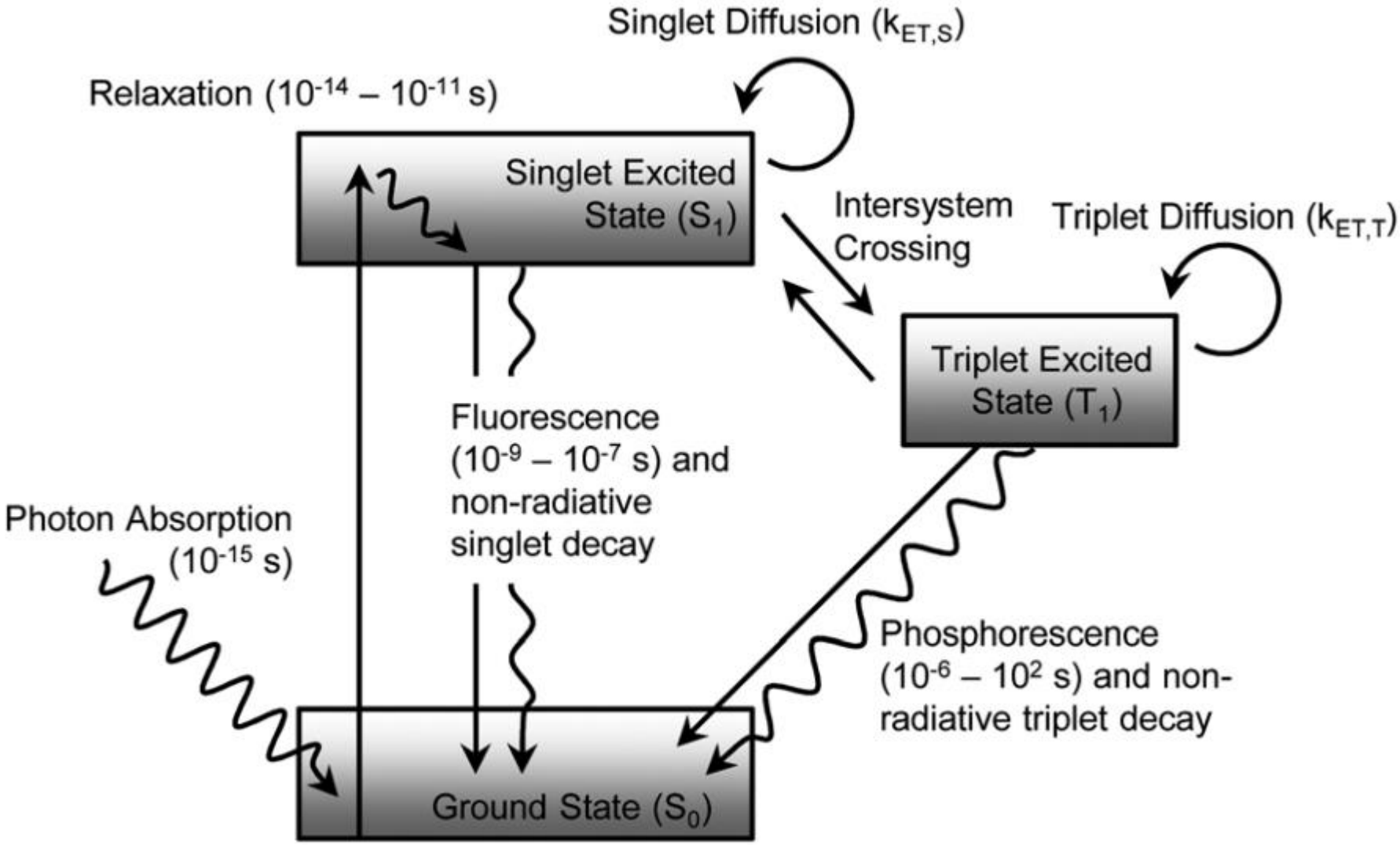
Singlet Fission





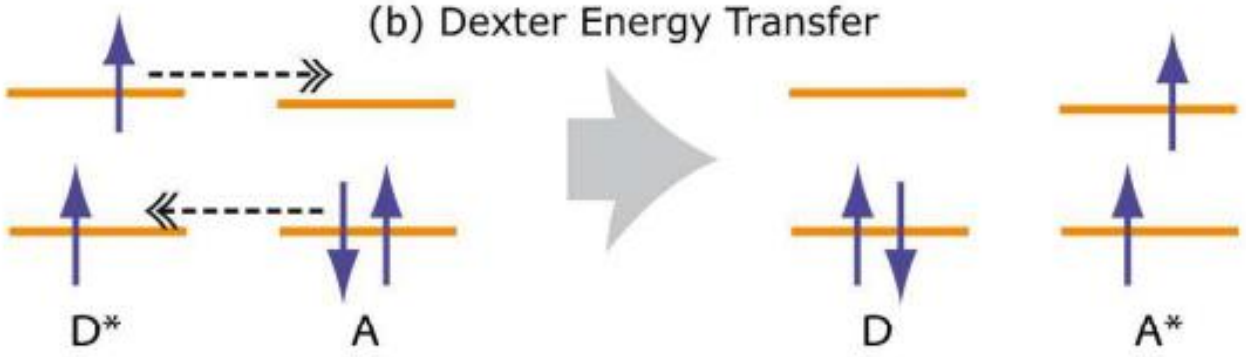
J. Phys. Chem. Lett. 2014, 5, 13, 2312−2319

Jablonski diagram



Singoletto

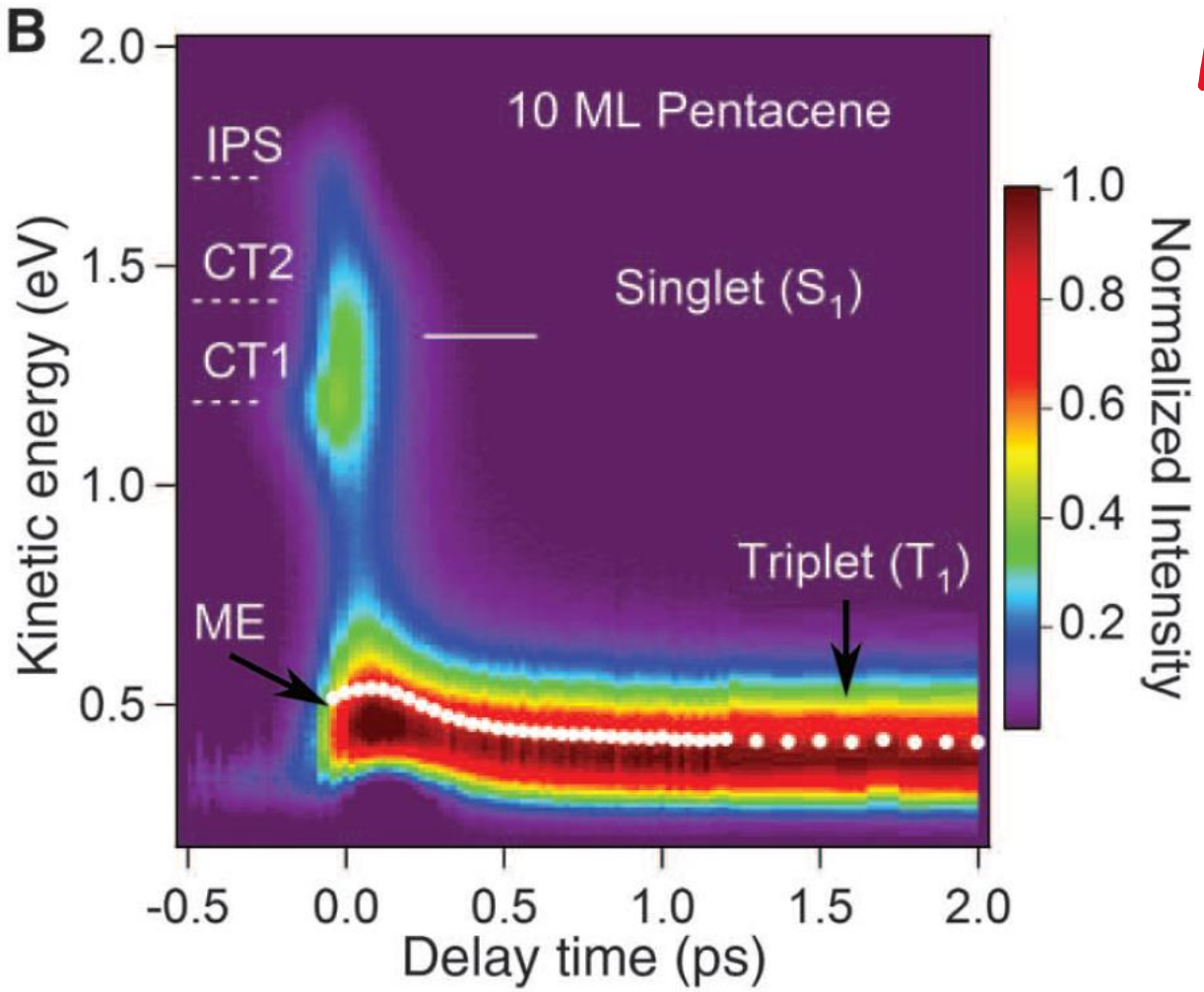




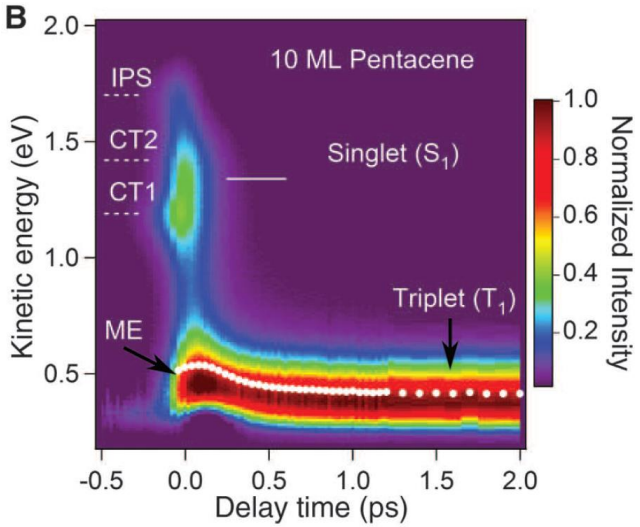
tripletto

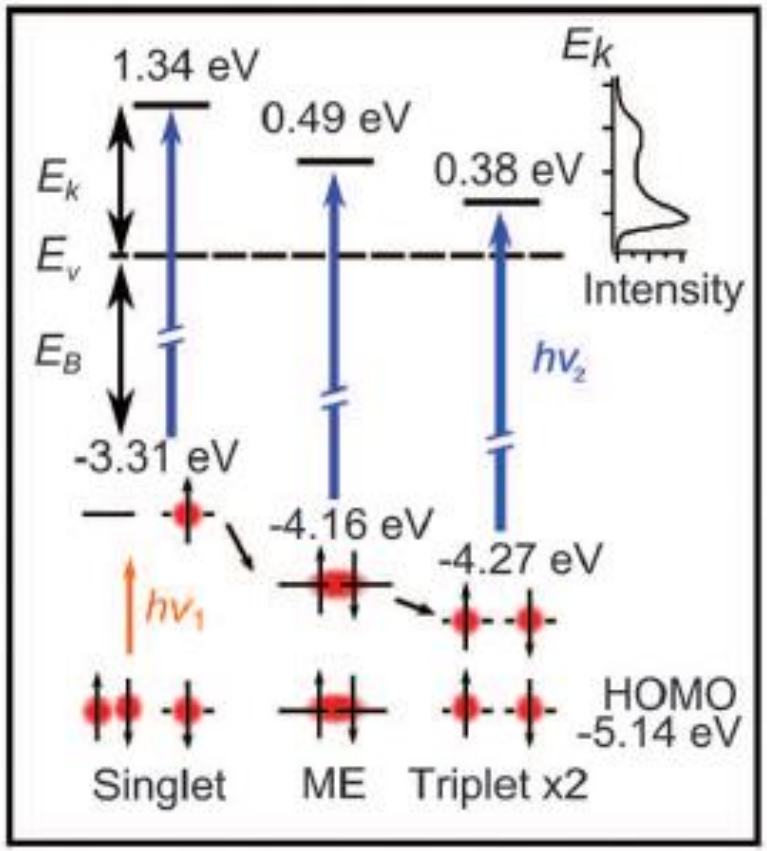
Energy Environ. Sci., 2015,**8**, 1867-1888

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



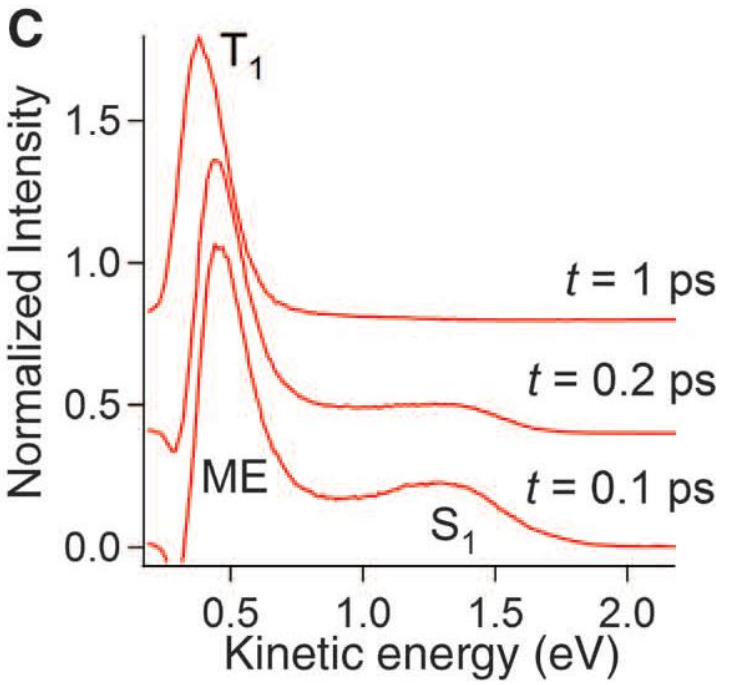
ME: multiexciton state, stato in cui i tripletti sono fortemente correlati tra loro

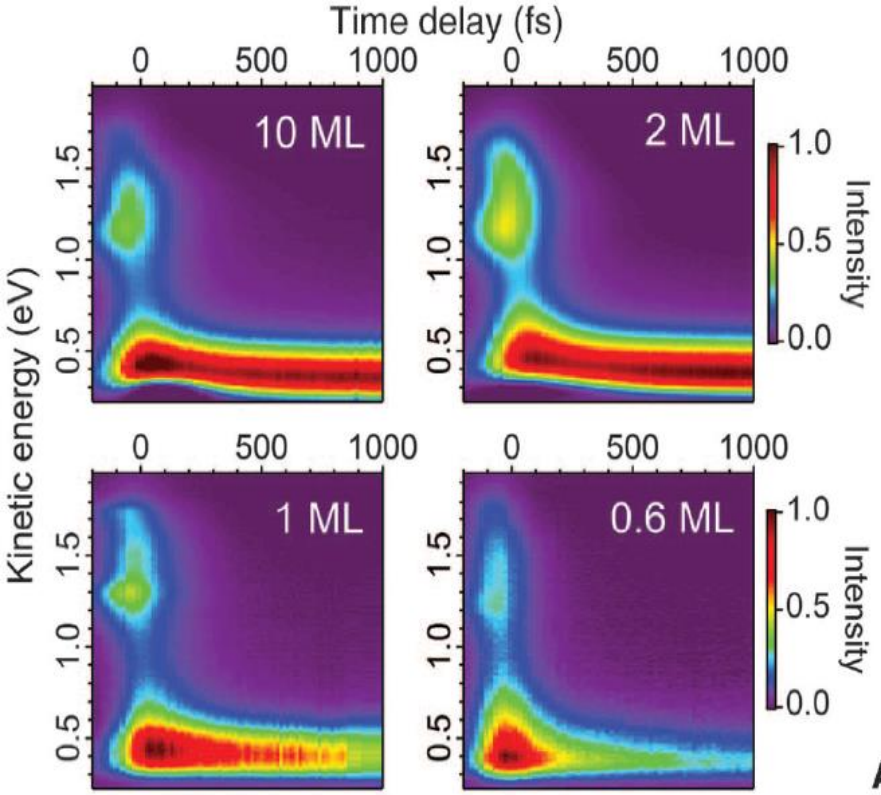


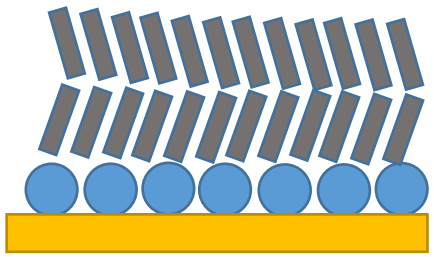


① → risoluzione temporale non permette di stabilire il momento della fissione

② → Stato correlato $(S_1 + (T_1 T_1)^*)$ = ME Multi exciton



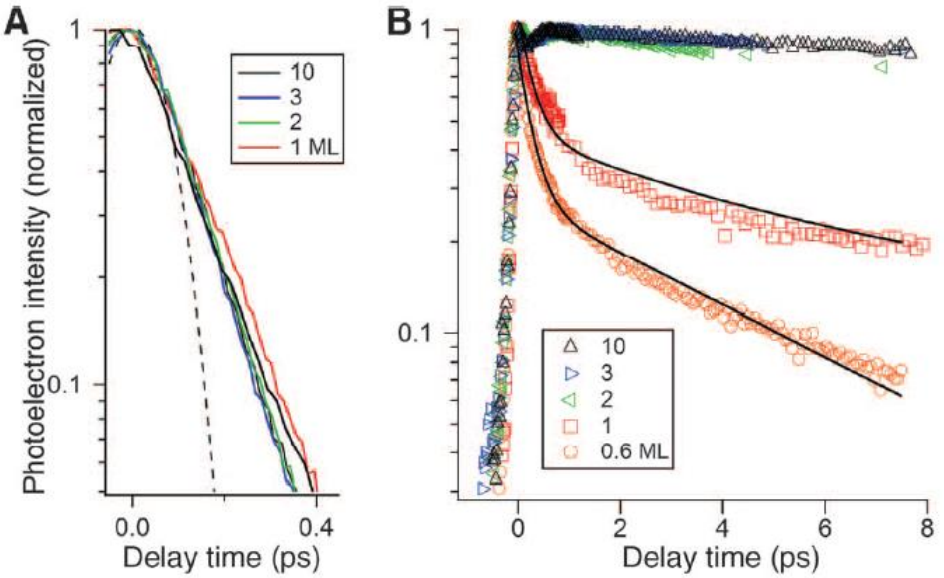




pentacene

C60

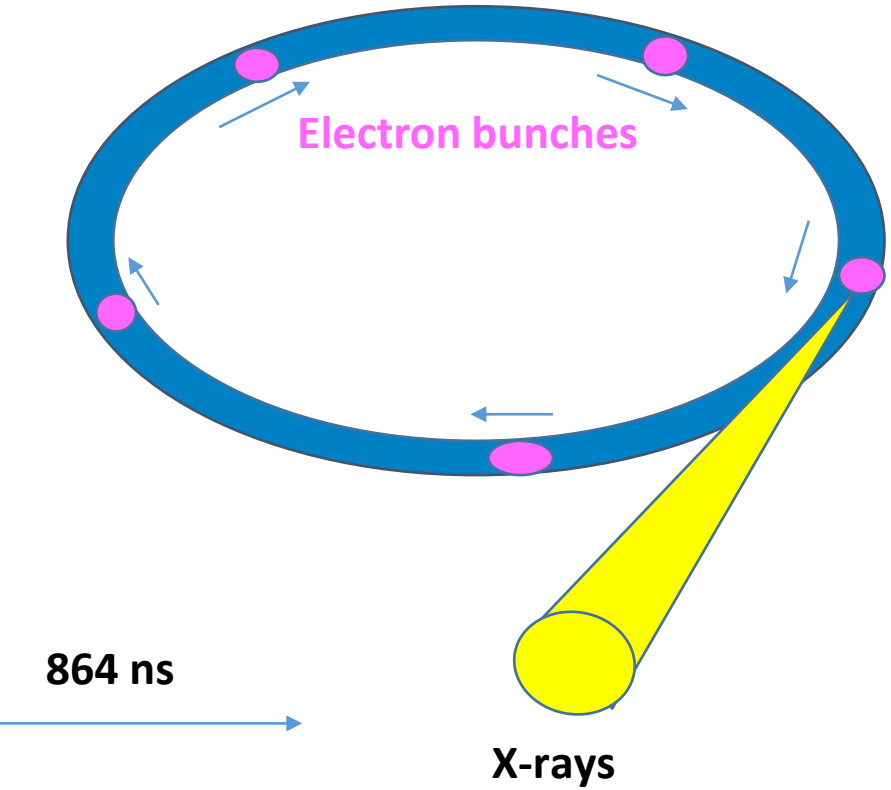
Il tempo di vita del tripletto diminuisce nei film sottili di pentacene per effetto della separazione dell'eccitone all'interfaccia con il C60



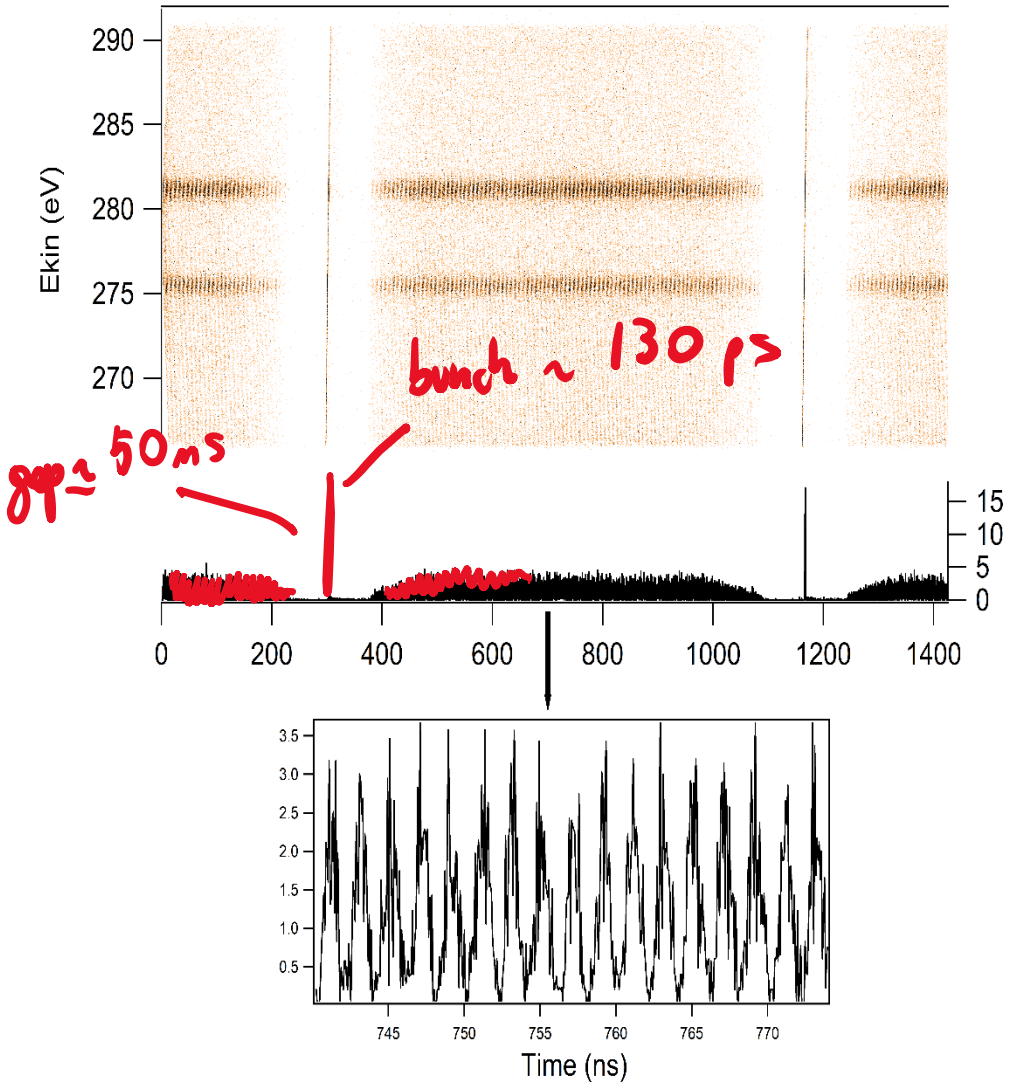
SCIENCE VOL 334 16 DECEMBER 2011

Synchrotron X-ray pulses

Modalità di iniezione ibride

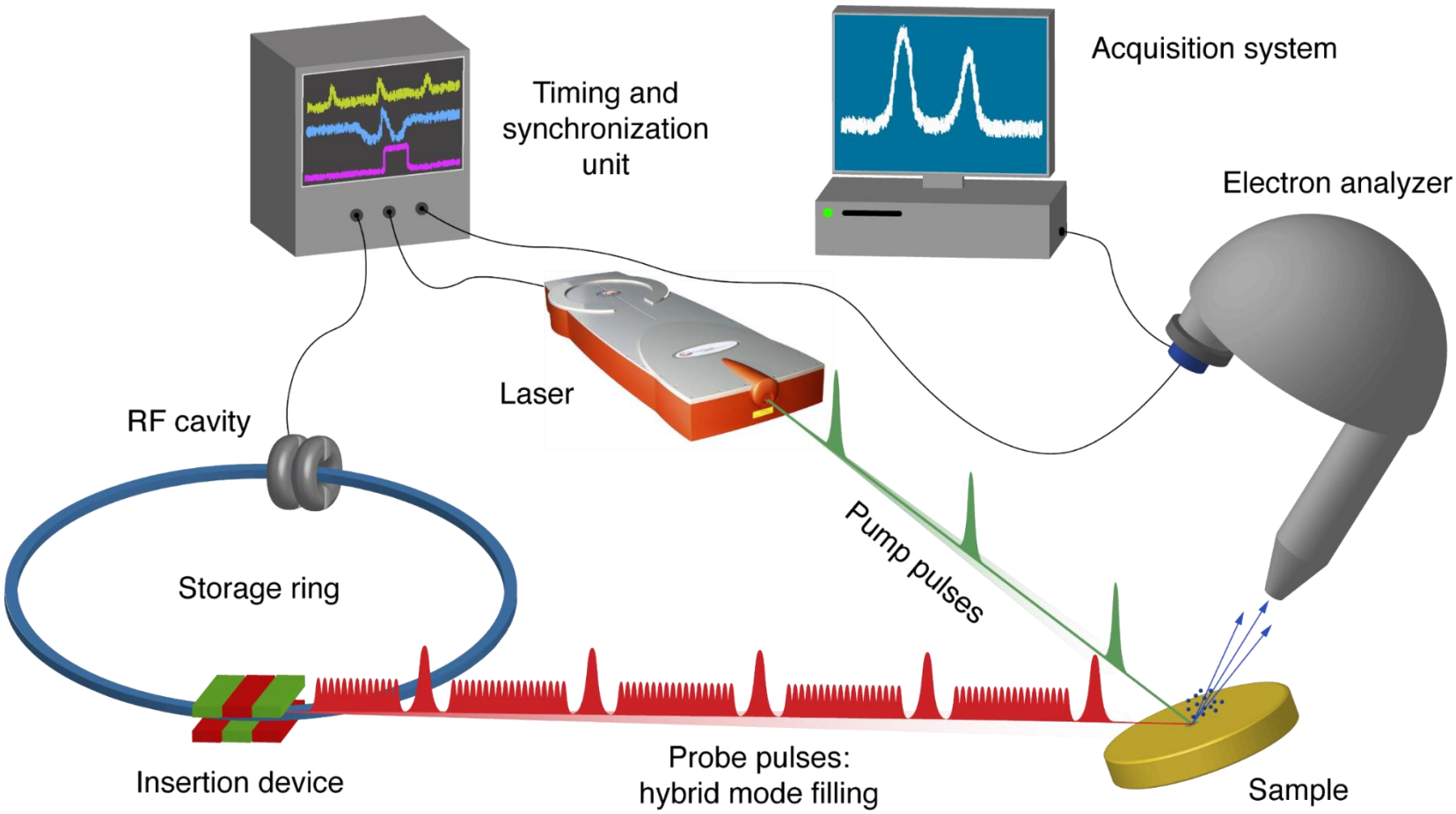


Elettra filling pattern



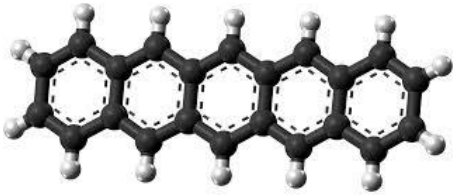
100 ps X-ray pulses

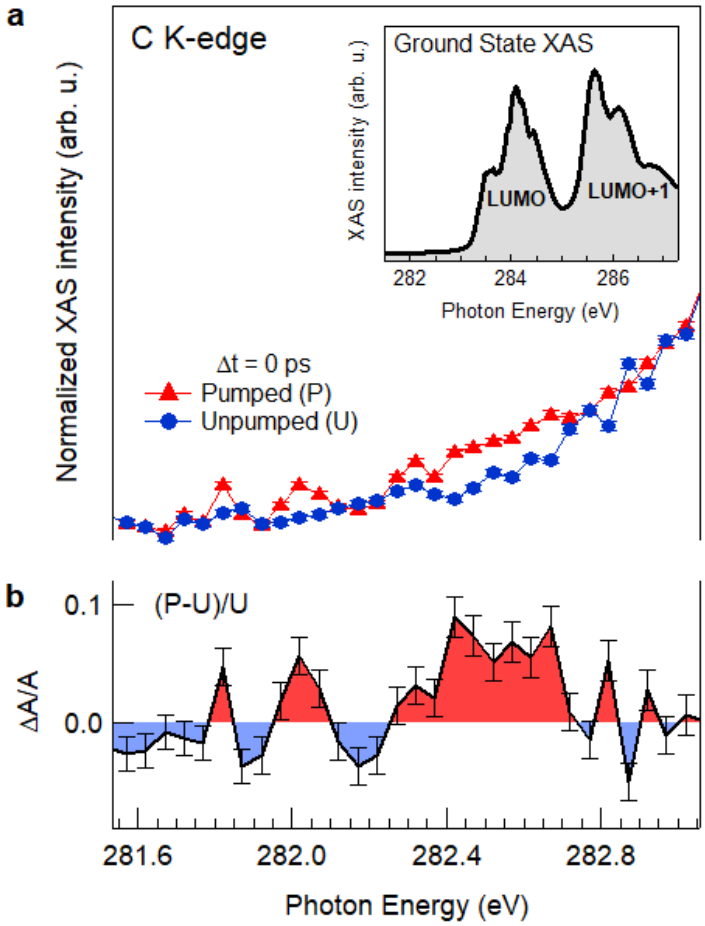
Experimental Set-Up for Optical Pump-X-ray Probe

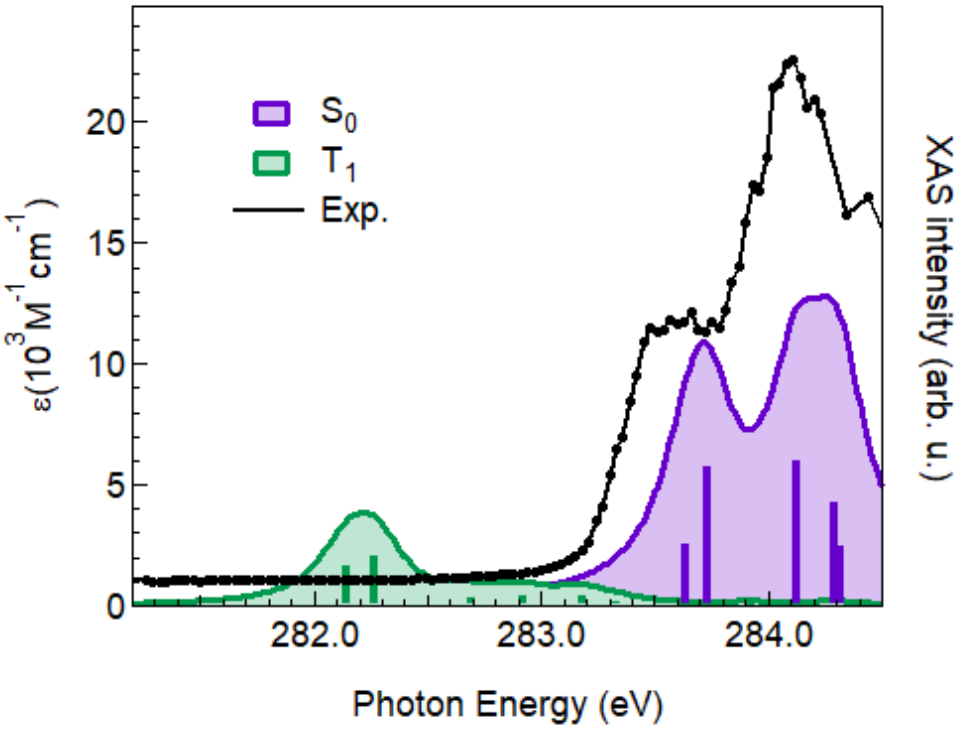


Time resolved XAS

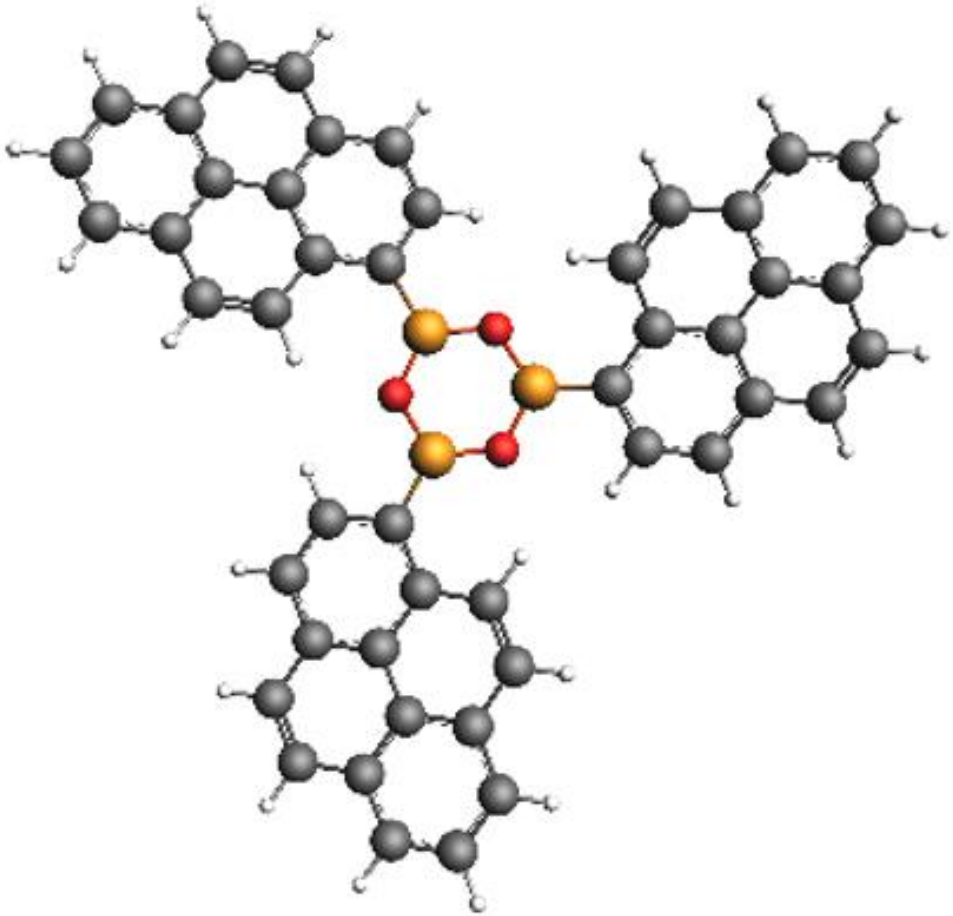
Triplet picosecond dynamics with chemical sensitivity



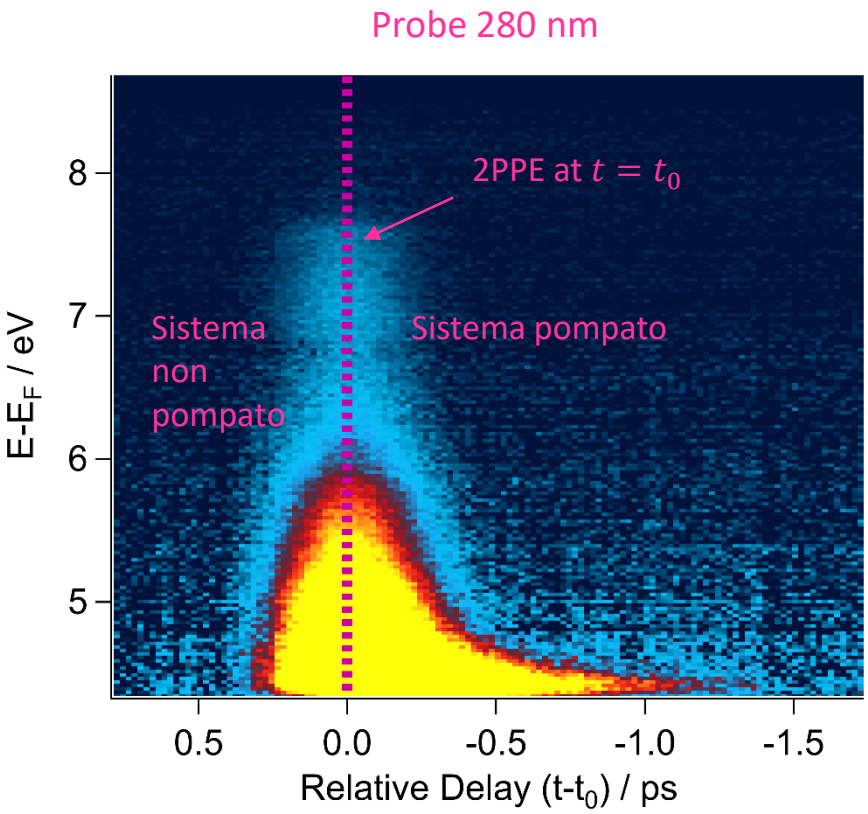




Commun Phys **2,** 56 (2019)



Two photon photoemission spectroscopy (Laser-Laser)

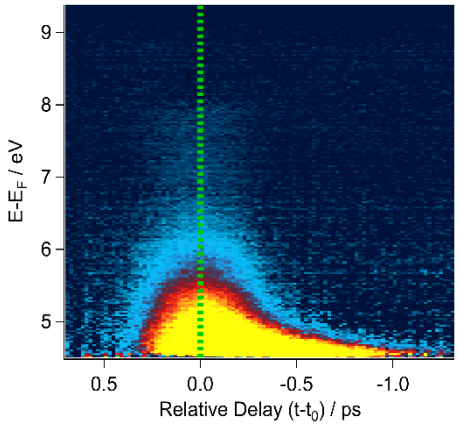


Pump: laser a 343 nm (costante)

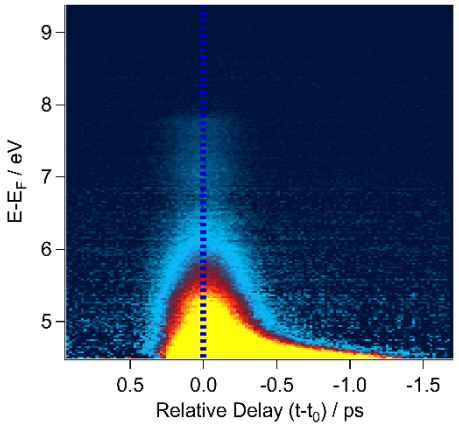
Probe: laser a lunghezza d'onda variabile (a sinistra 280 nm)

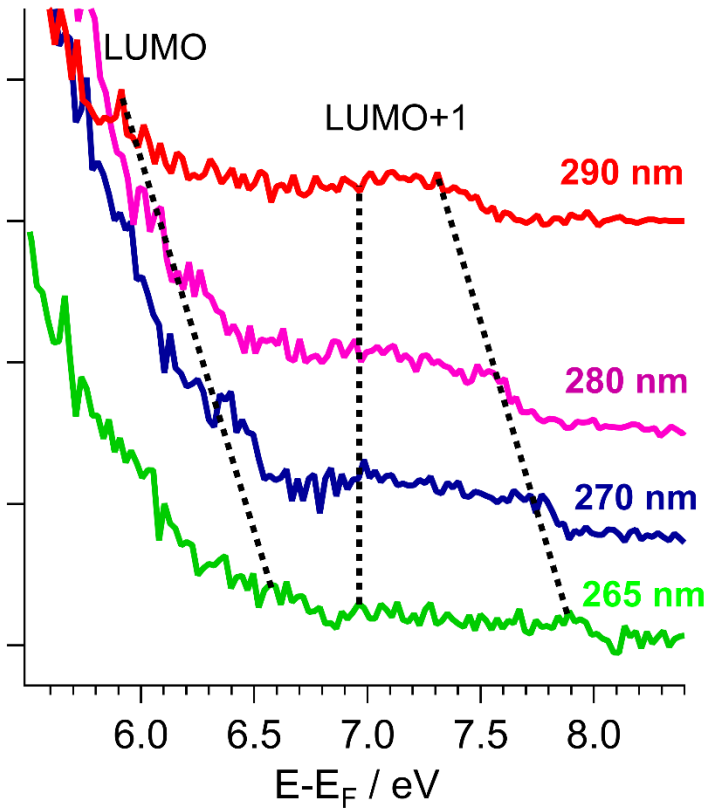
Two photon photoemission spectroscopy

Probe 265 nm

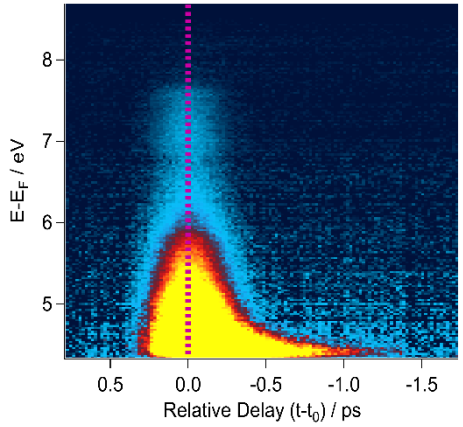


Probe 270 nm





Probe 280 nm



Probe 290 nm

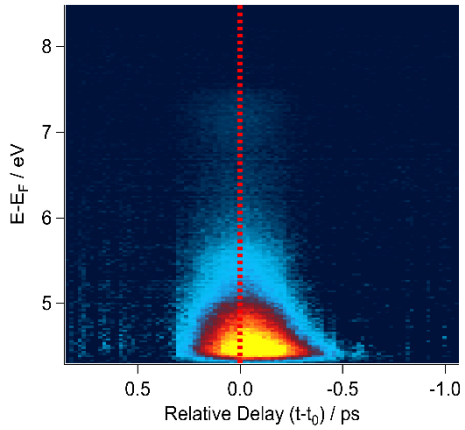
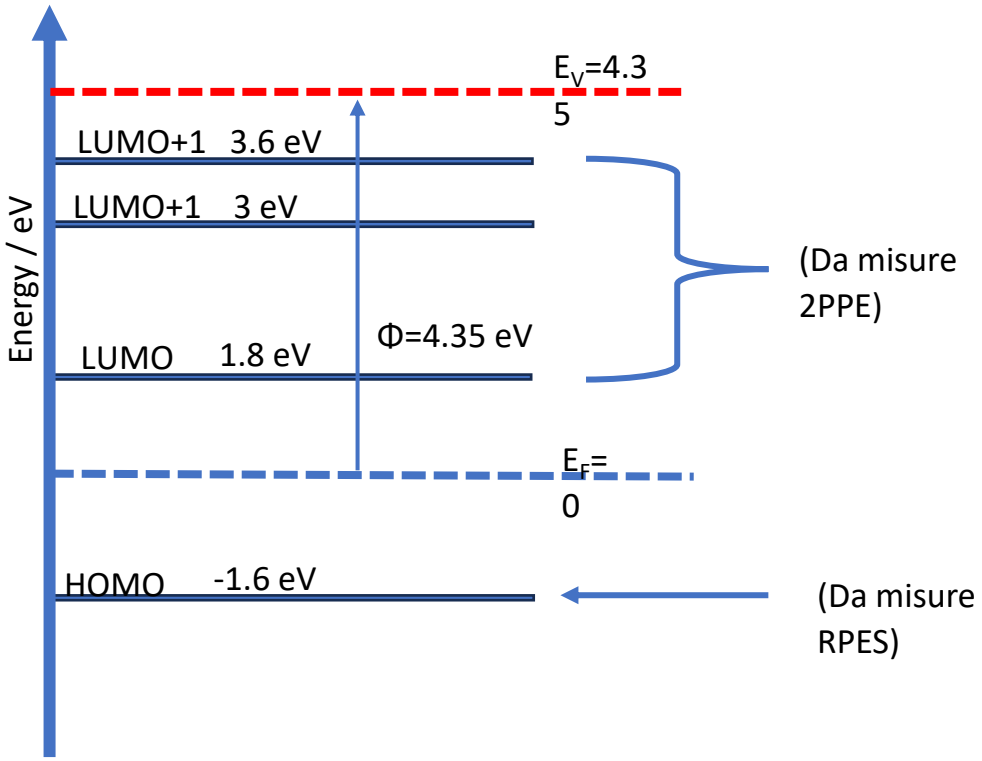


Diagramma di allineamento dei livelli energetici

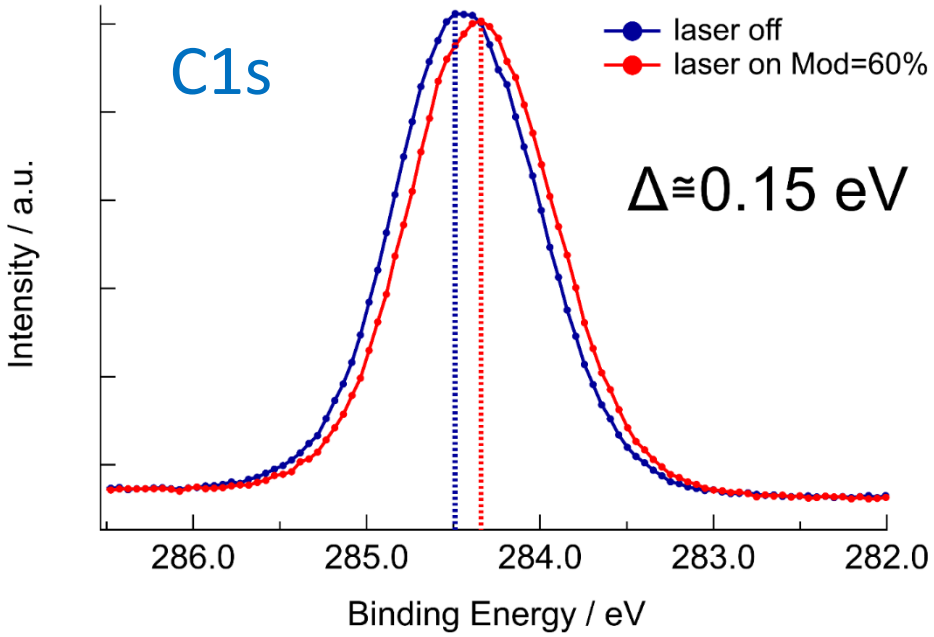
$E_B(LUMO)$
$= h\nu_{PROBE} - E_{KIN}(LUMO)$
$= 4.59 - 6.4 = -1.8\ eV$

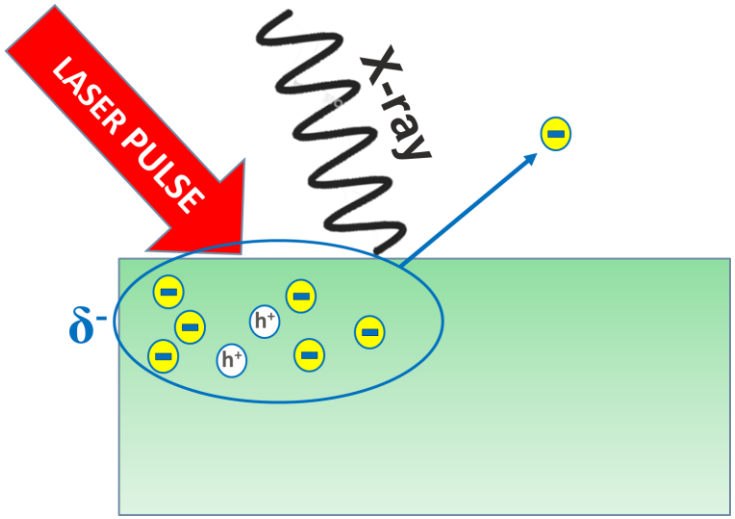
Gap HOMO-LUMO~3.4 eV

Funzione lavoro (ϕ) $= 4.35\ eV$

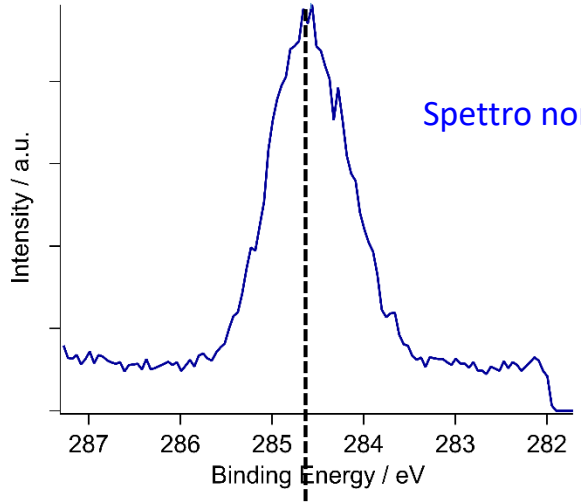


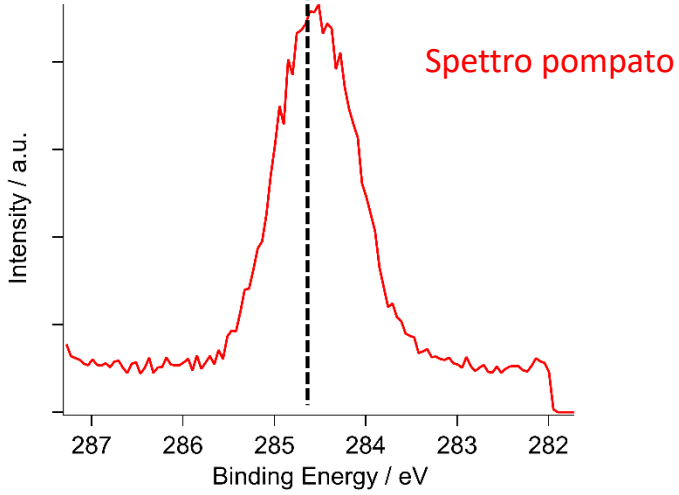
Campione illuminato (343 nm): evidenza di surface photovoltage



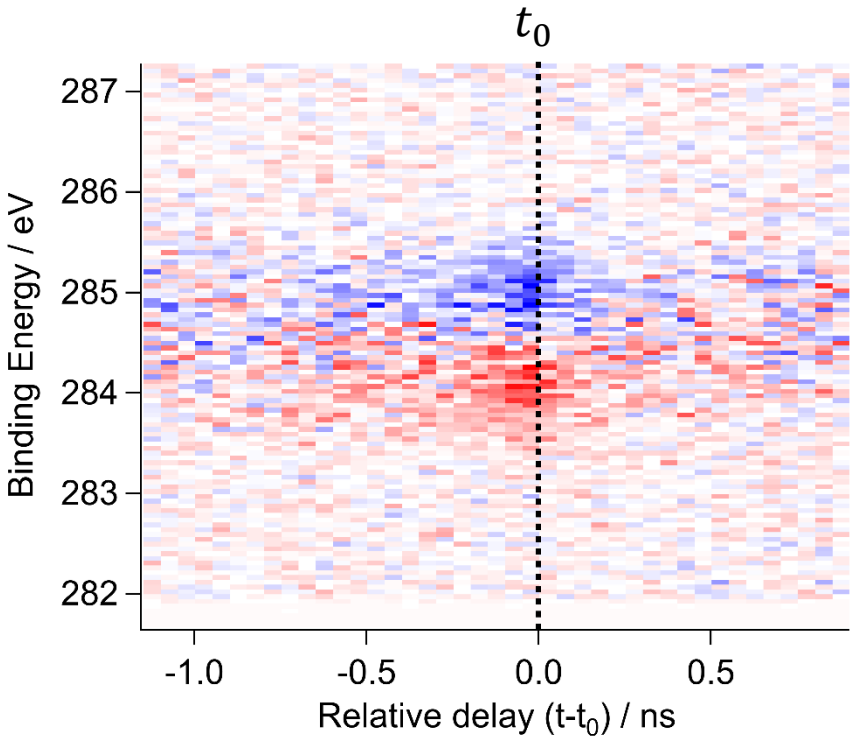


Time-Resolved XPS (Laser-Sincro)





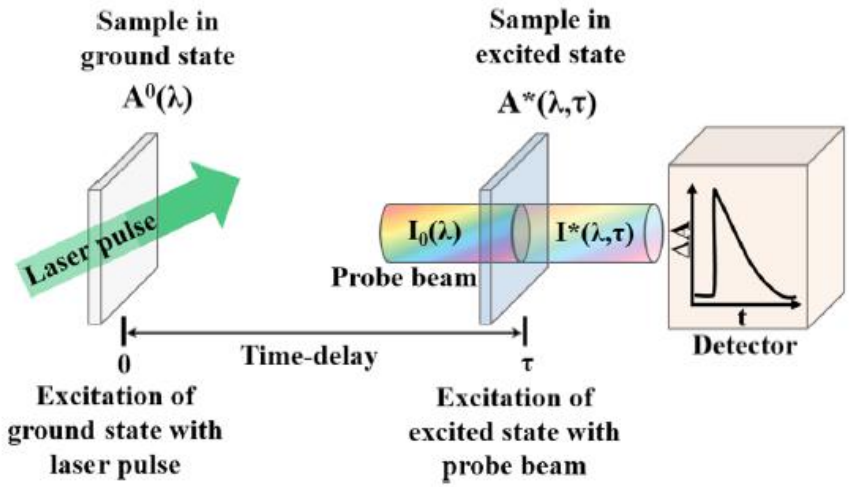
Spettro differenza (pompato-non pompato)



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.



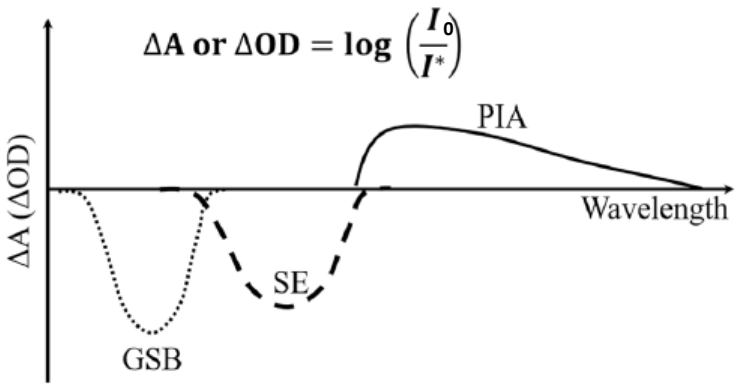
Se il campione consente le misure in trasmissione, si misura la differenza tra assorbanza A (o densità ottica, OD) dallo stato fondamentale e quella dallo stato eccitato:

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

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

Photochemical & Photobiological Sciences (2023) 22:195–217
https://doi.org/10.1007/s43630-022-00297-x

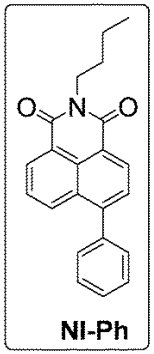
ΔA può essere maggiore o minore di zero a seconda dei processi di eccitazione-diseccitazione che avvengono ad una certa lunghezza d'onda. In particolare, si individuano tre contributi possibili:

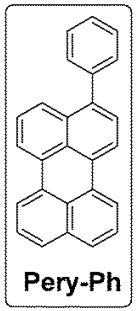


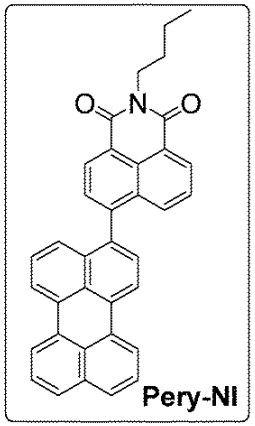
GSB, Ground State Bleach, negativo, dovuto allo svuotamento del ground state: nello stato eccitato diminuiscono i contributi dovuti a transizioni con lo stato fondamentale come stato iniziale e il mezzo quindi trasmette di più ($I^* > I_0$).

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 ($I^* > I_0$).

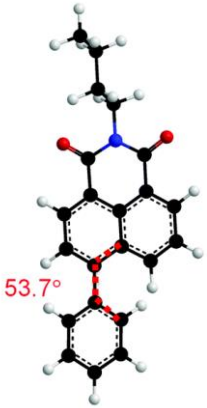
PIA, Photoinduced Absorption, positivo, dovuto ad assorbimento da stati eccitati, che quindi non sono presenti nello spettro di assorbimento da stato fondamentale. Il sistema eccitato risulta meno trasparente del sistema non eccitato ($I^* < I_0$).



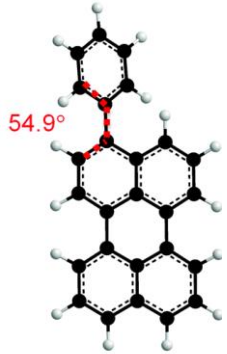




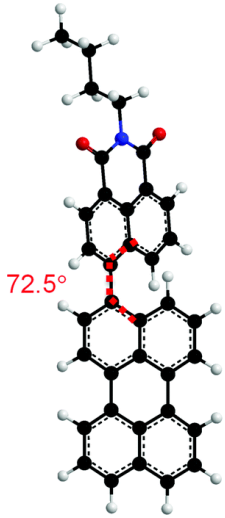
Perylene-Naphthalimide



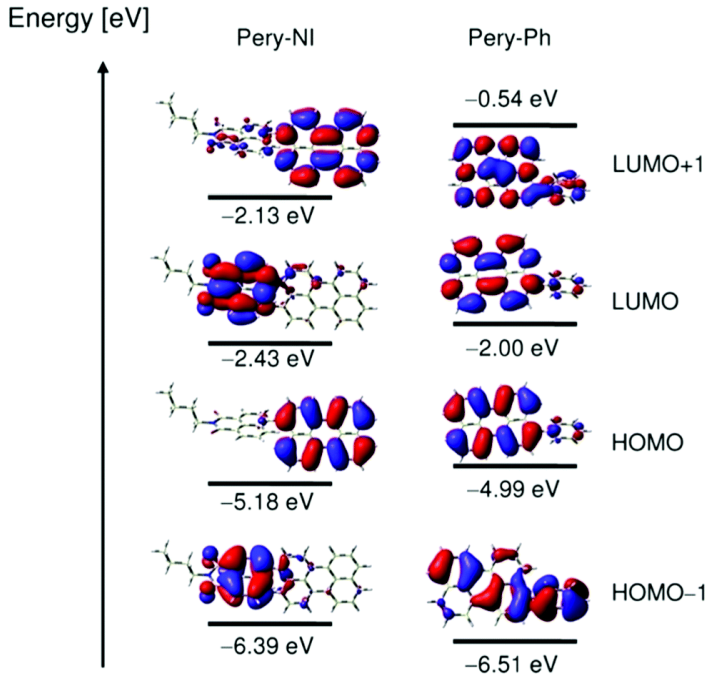
NI-Ph



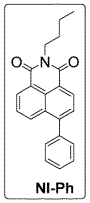
Pery-Ph

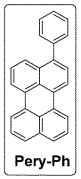


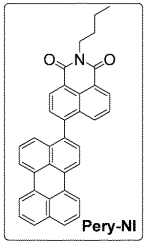
Pery-NI



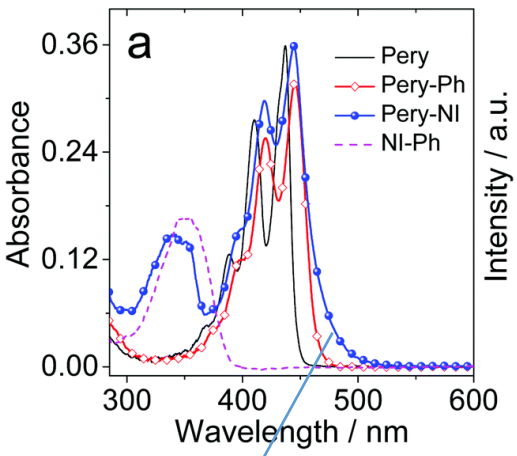
Molecole simili al Pery-Ni mostrano Inter-System Crossing molto efficiente e per questo sono interessanti dal punto di vista applicativo.





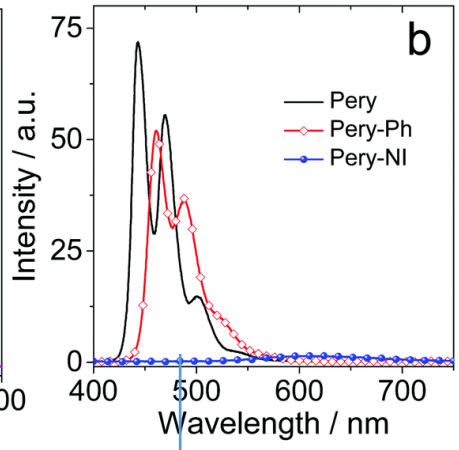


Uv-vis



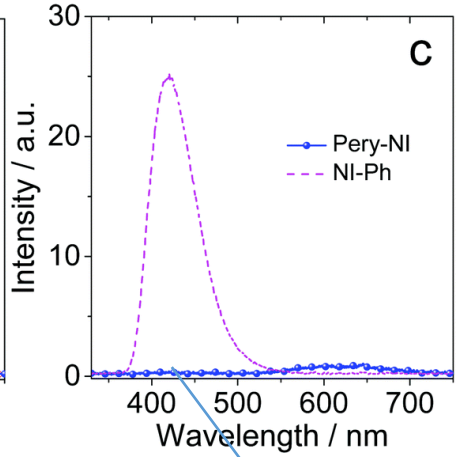
Segnale di assorbimento dovuto a debole Charge Transfer tra Pery e NI

Fluorescenza, $\lambda_{exc} = 391\ nm$



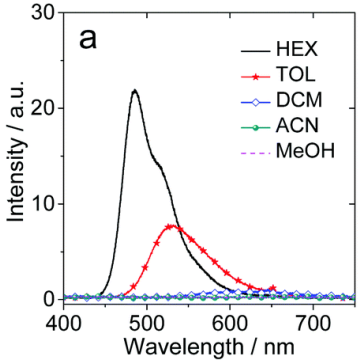
Quenching della fluorescenza di Pery, dovuta alla formazione di Charge Separation State (CSS) $Pery^{+\bullet} - NI^{-\bullet}$. FRET non energeticamente favorito

Fluorescenza, $\lambda_{exc} = 323\ nm$

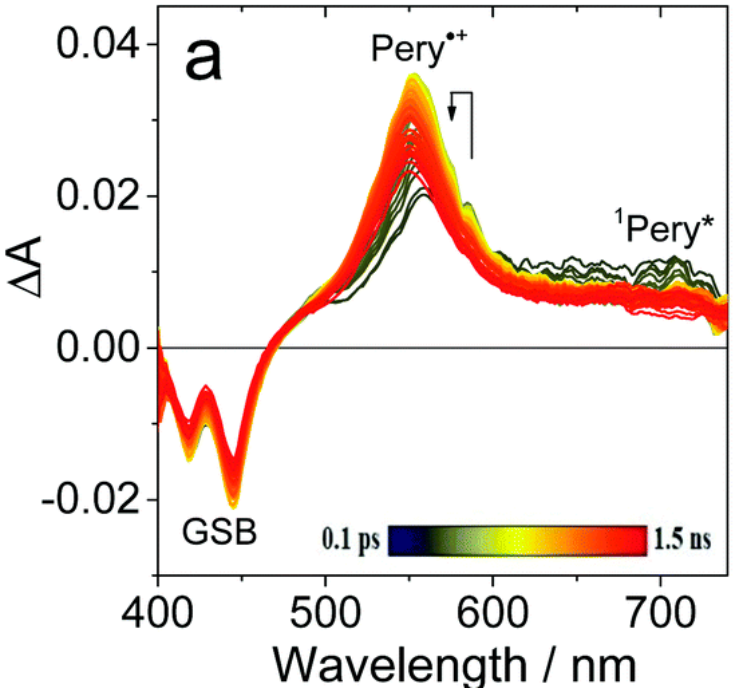


Soluzioni in DCM (diclorometano)

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

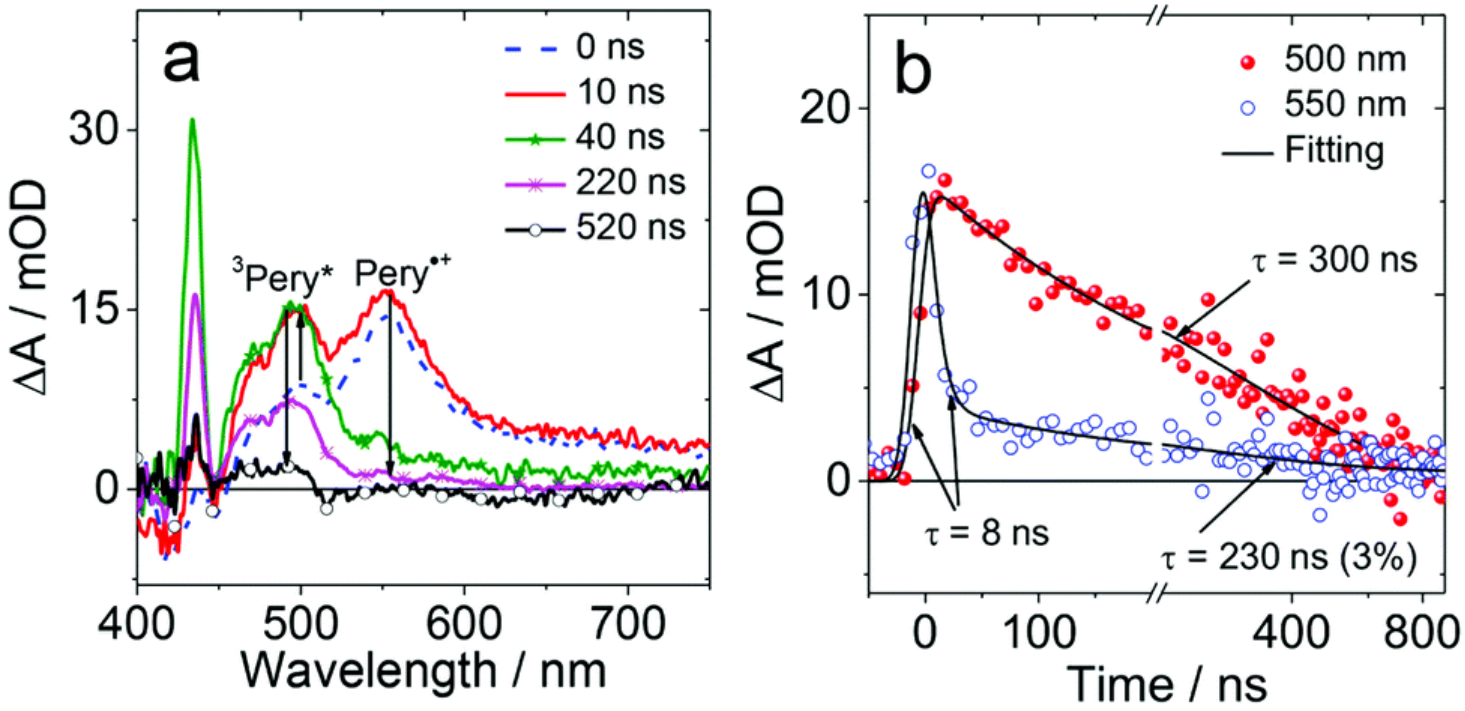


Eccitazione a 400 nm (perylene)

Dalla letteratura si assegna il picco a 550 alla formazione del radicale $Pery^{+\bullet}$, quindi a CSS.

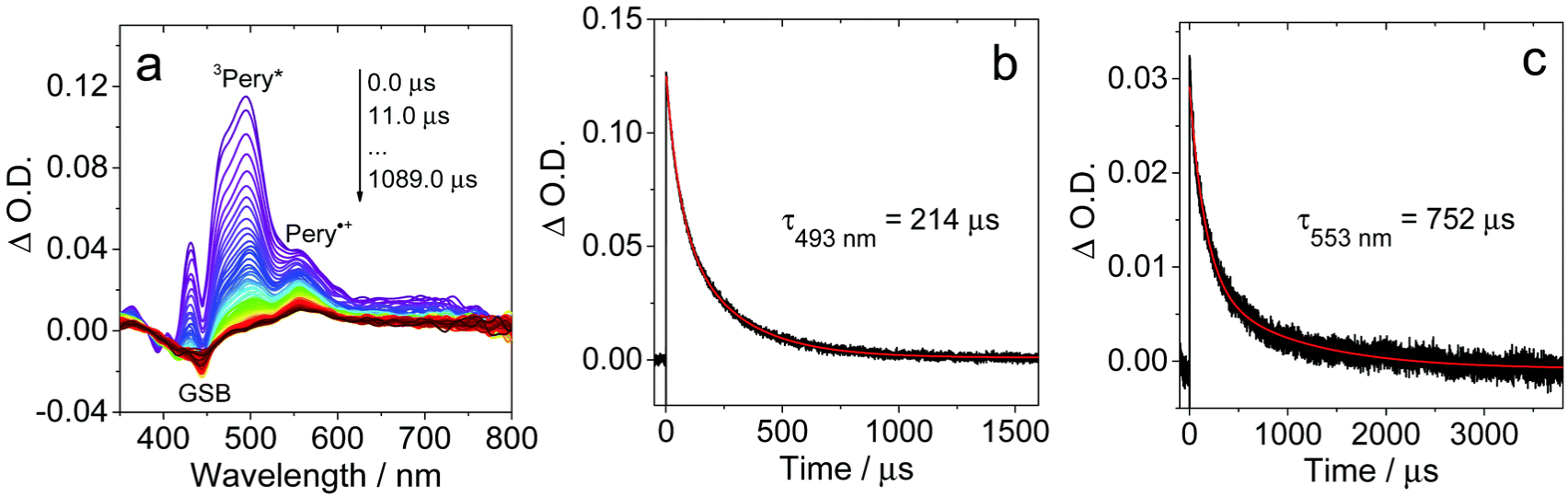
Non c'è evidenza di formazione di tripletto su questi tempi

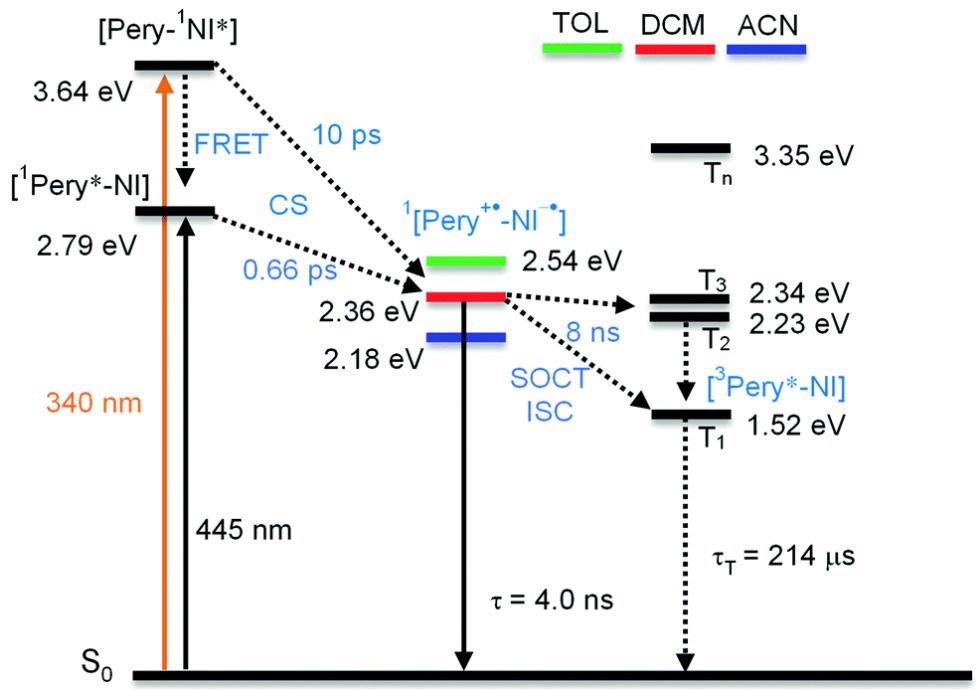
TAS ns



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




[Pery-^{1}NI*]
3.64 eV
FRET
10 ps
[^{1}Pery*-NI]
CS
2.79 eV
0.66 ps
^{1}[Pery$^{+\bullet}$-NI$^{-\bullet}$]
2.54 eV
2.36 eV
2.18 eV
8 ns
SOCT
ISC
340 nm
445 nm
τ = 4.0 ns
TOL
DCM
ACN
T_n
3.35 eV
T_3
2.34 eV
2.23 eV
T_2
[^{3}Pery*-NI]
T_1
1.52 eV
τ_T = 214 μs
S_0