



Laser e attosecondi

Carmelo Grova & Simone Restelli

Laboratorio di Microscopia Ultraveloce con Elettroni e Raggi X
Dipartimento di Fisica - Università' di Pavia

Il nostro gruppo



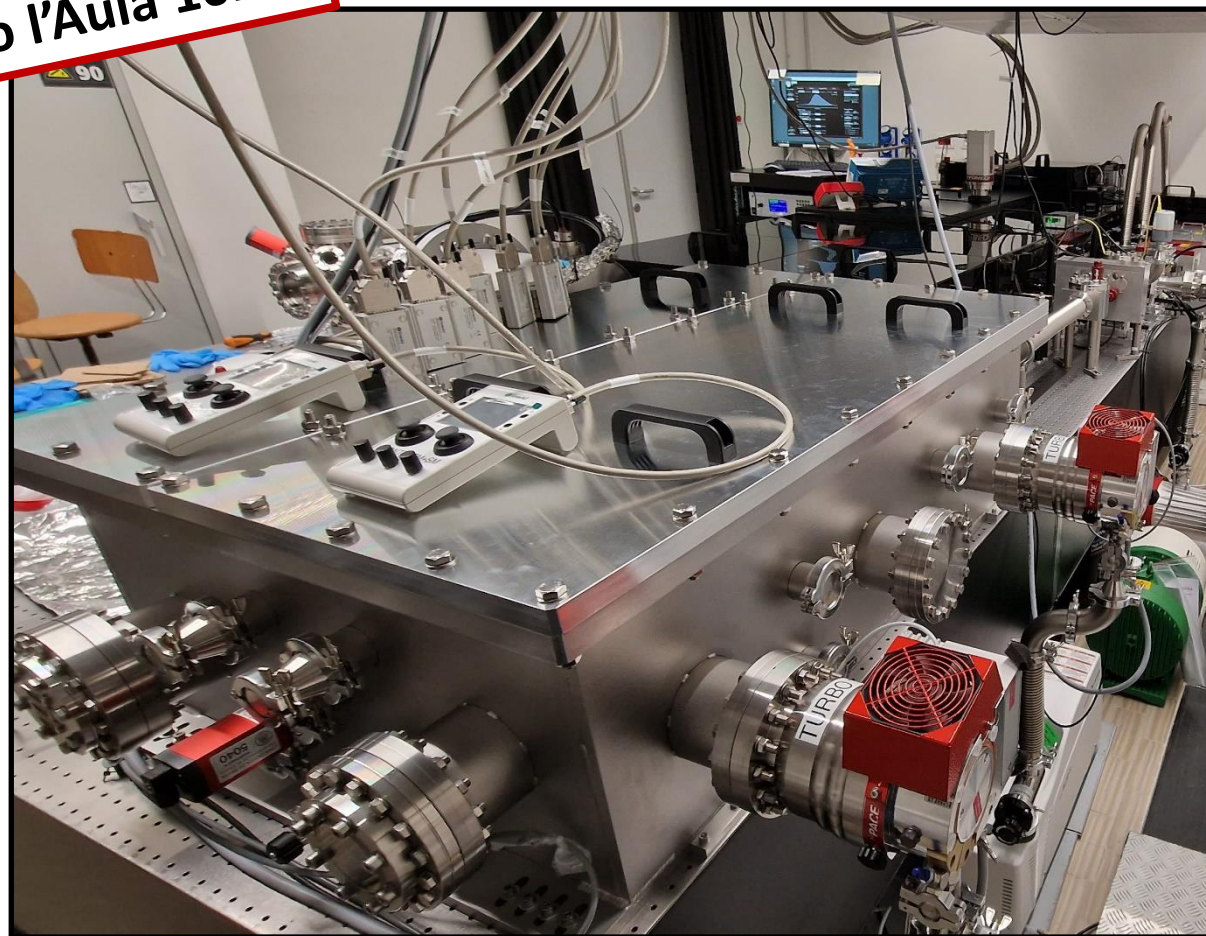
Sotto l'Aula 102...

Membri del gruppo

- Prof.ssa Giulia Fulvia Mancini
- Carmelo Grova
- Simone Restelli
- Nicola Giani
- Giulia Lallo

Alumni

- Charles Bevis
- Oliviero Cannelli
- Paolo Usai



Usiamo tecnologie all'avanguardia che consentono di comprendere in modo efficiente e veloce i **rapidi processi che hanno luogo nei nanomateriali quando questi interagiscono con impulsi di luce estremamente brevi.**

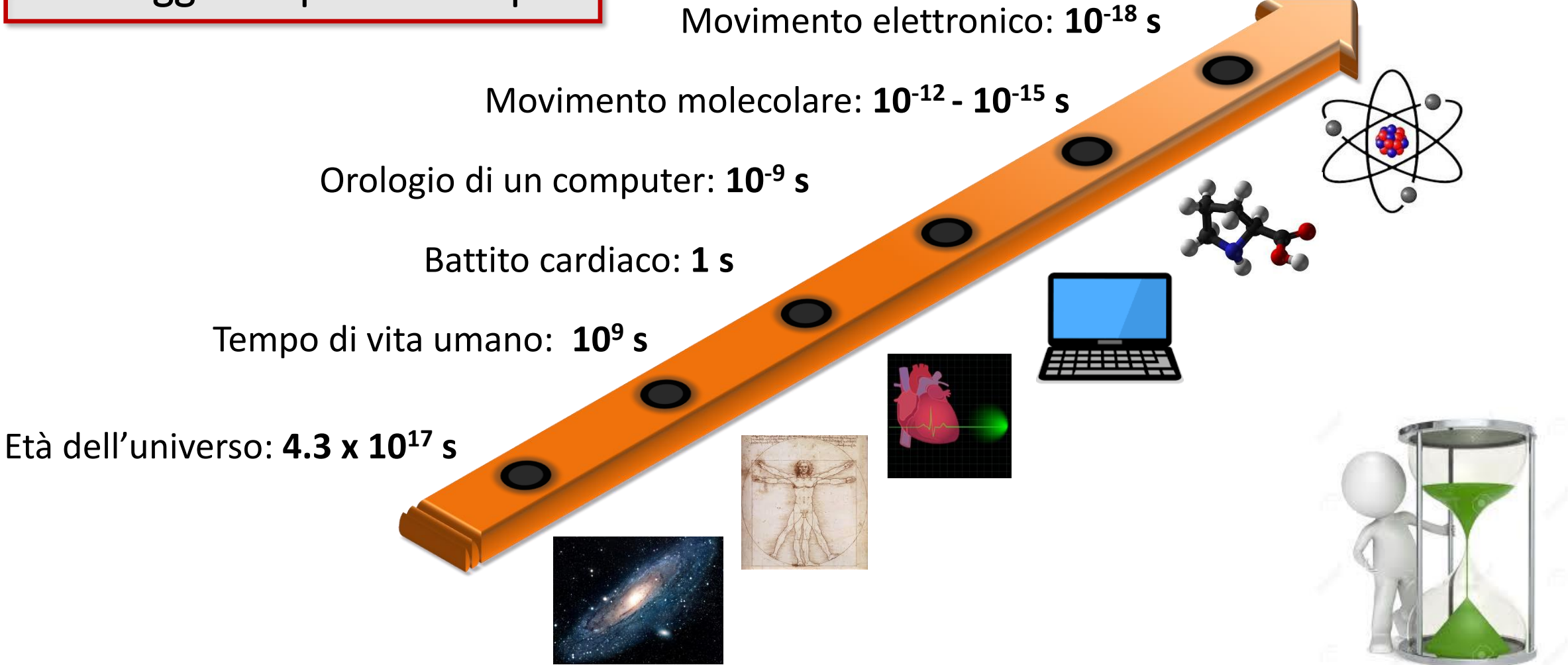
Osserviamo processi del nanomondo così piccoli da raggiungere ed oltrepassare un **miliardesimo di metro** e così veloci fino a un **trilionesimo di secondo.**

The background features several overlapping, semi-transparent geometric shapes. On the left, there is a blue and purple heatmap-like pattern. To the right, there are grey and white 3D-style geometric forms. The overall aesthetic is modern and technical.

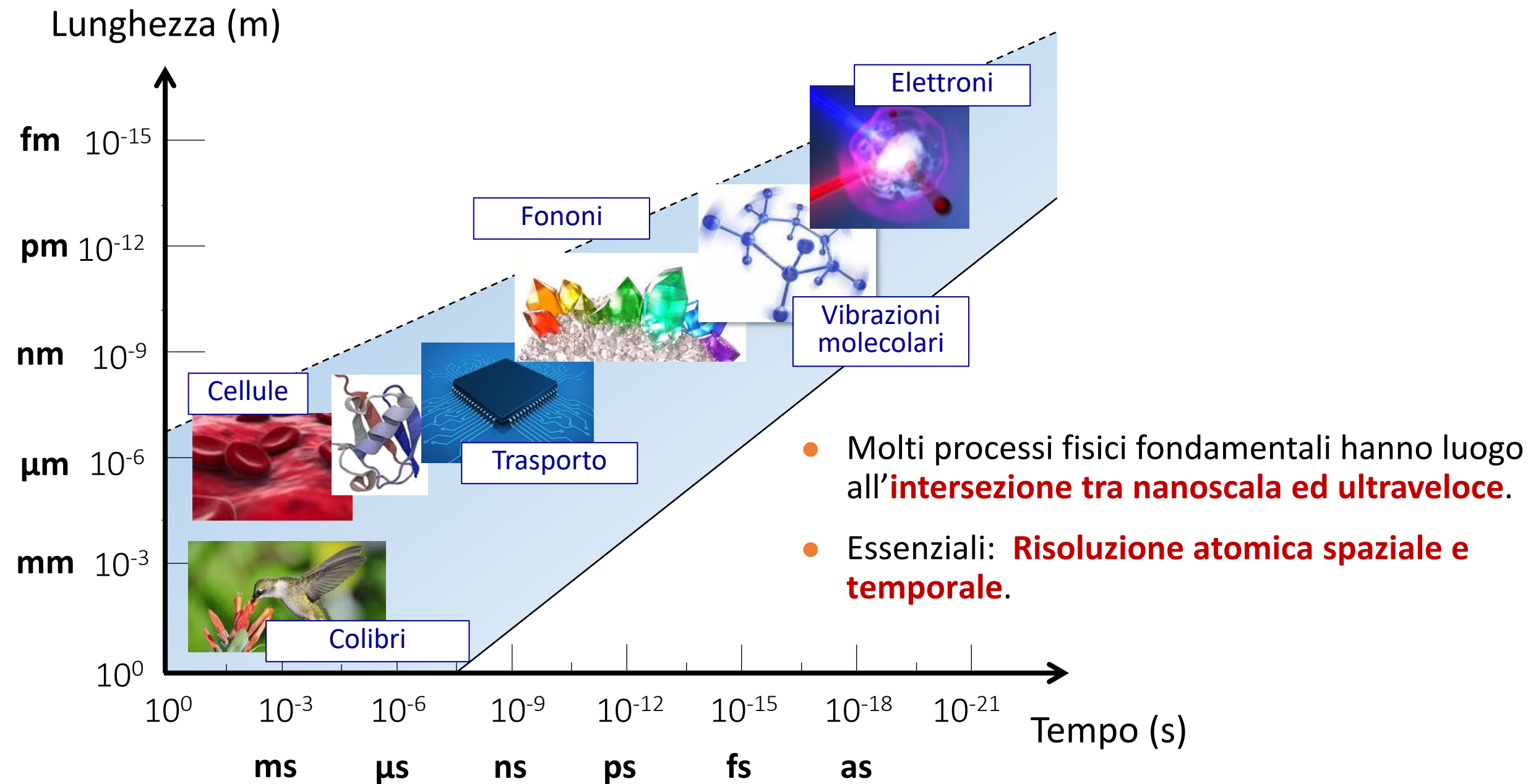
Introduzione generale

Scale temporali

Un viaggio in spazio e tempo...

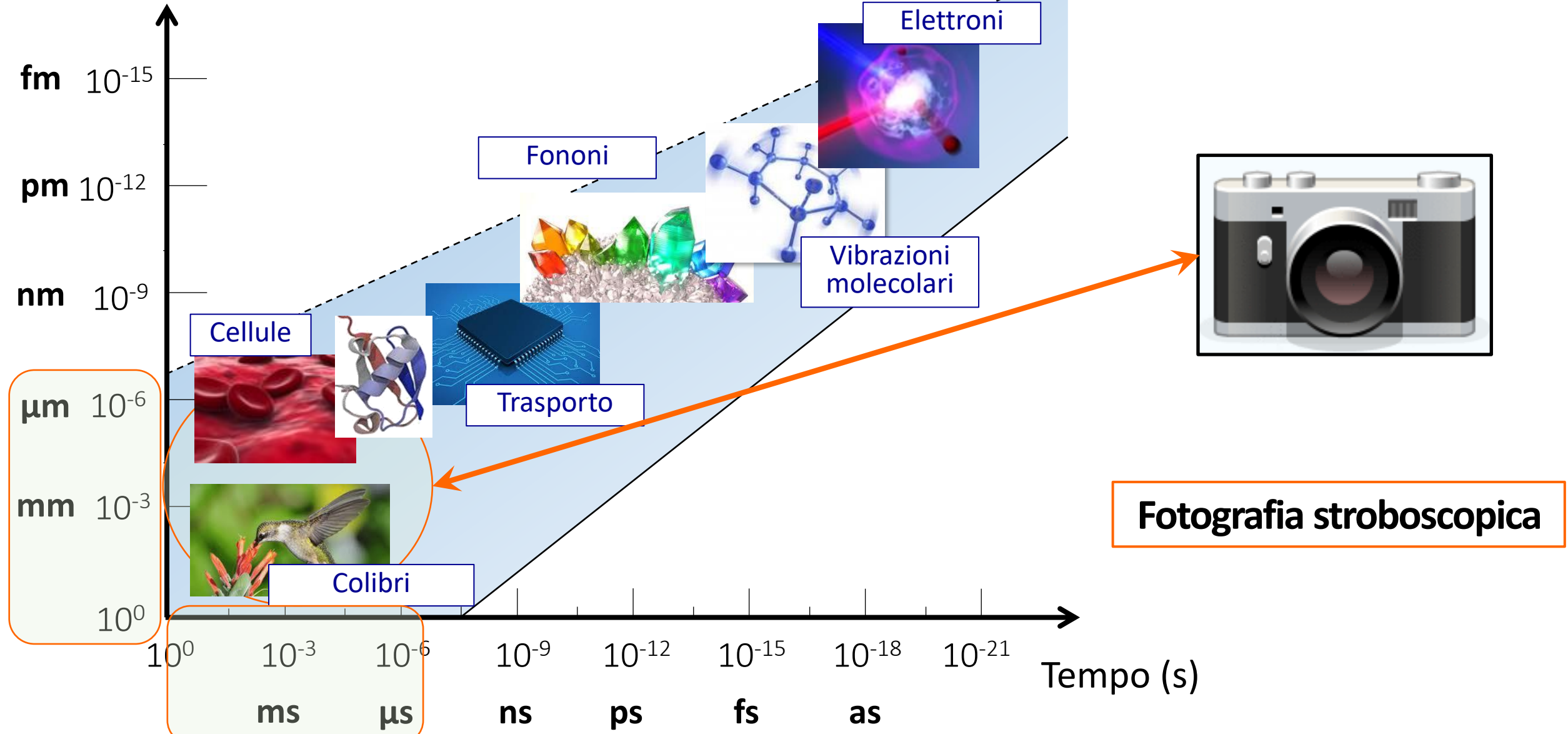


Natura in movimento: scale temporali «corte»

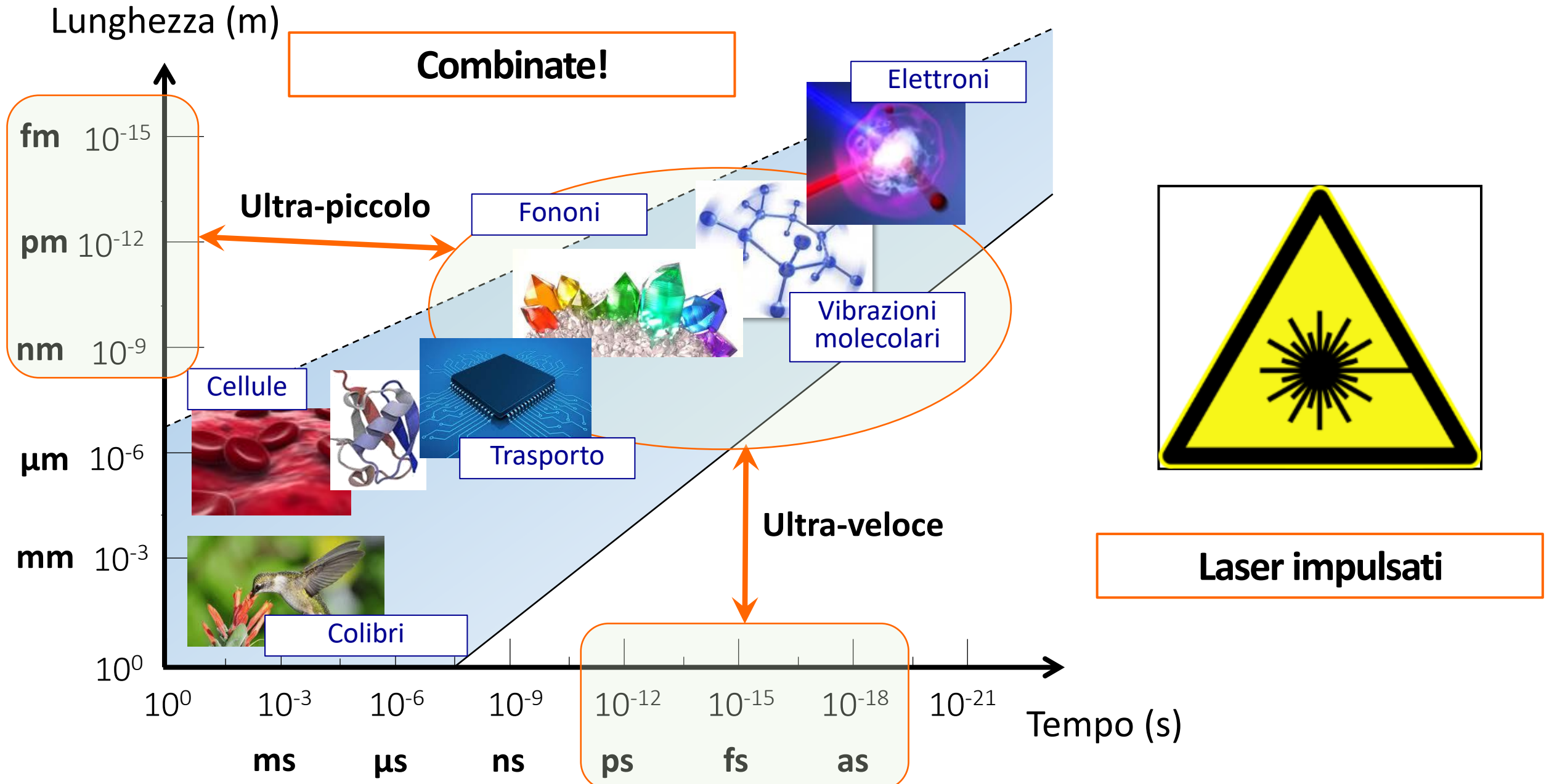


Natura in movimento: scale temporali «corte»

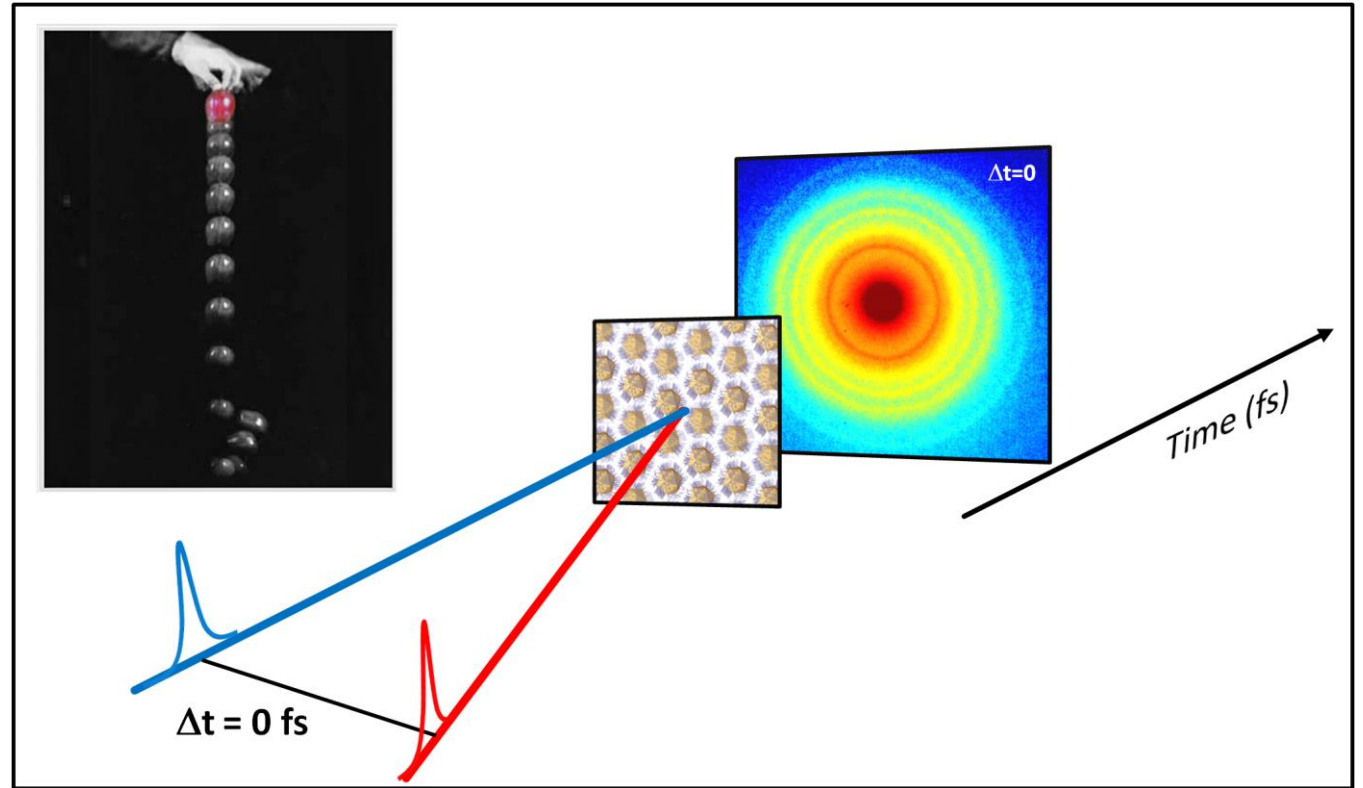
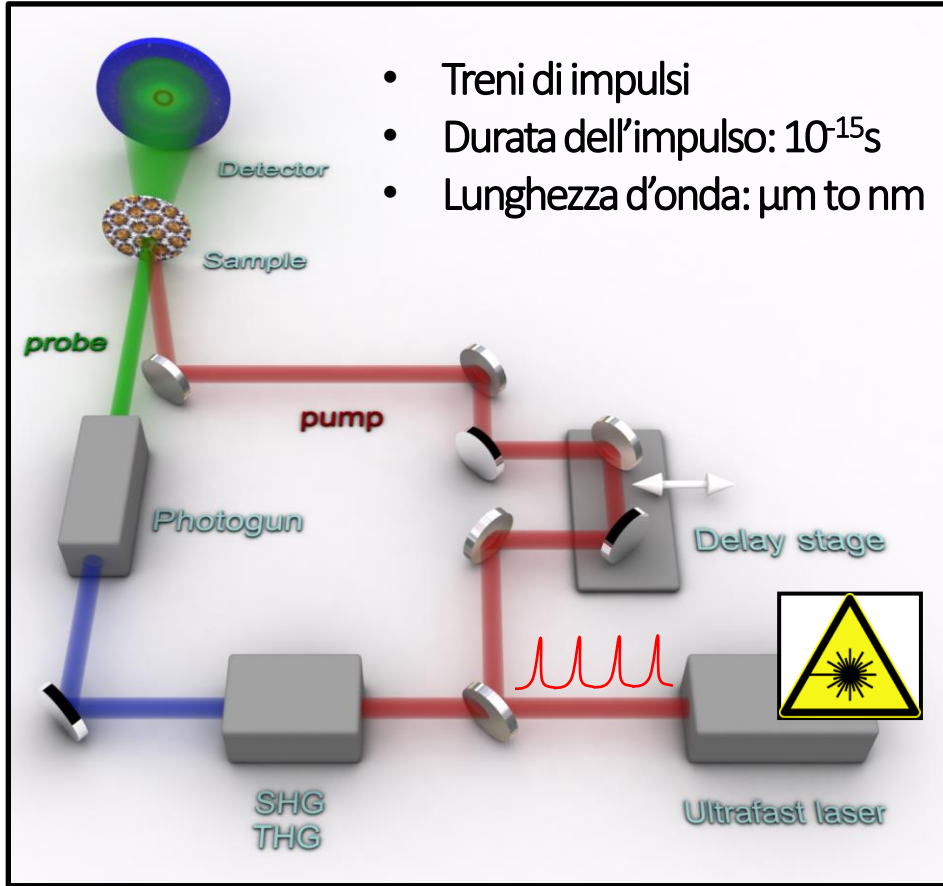
Lunghezza (m)



Natura in movimento: scale temporali «corte»



Metodi ultraveloci o pump-probe



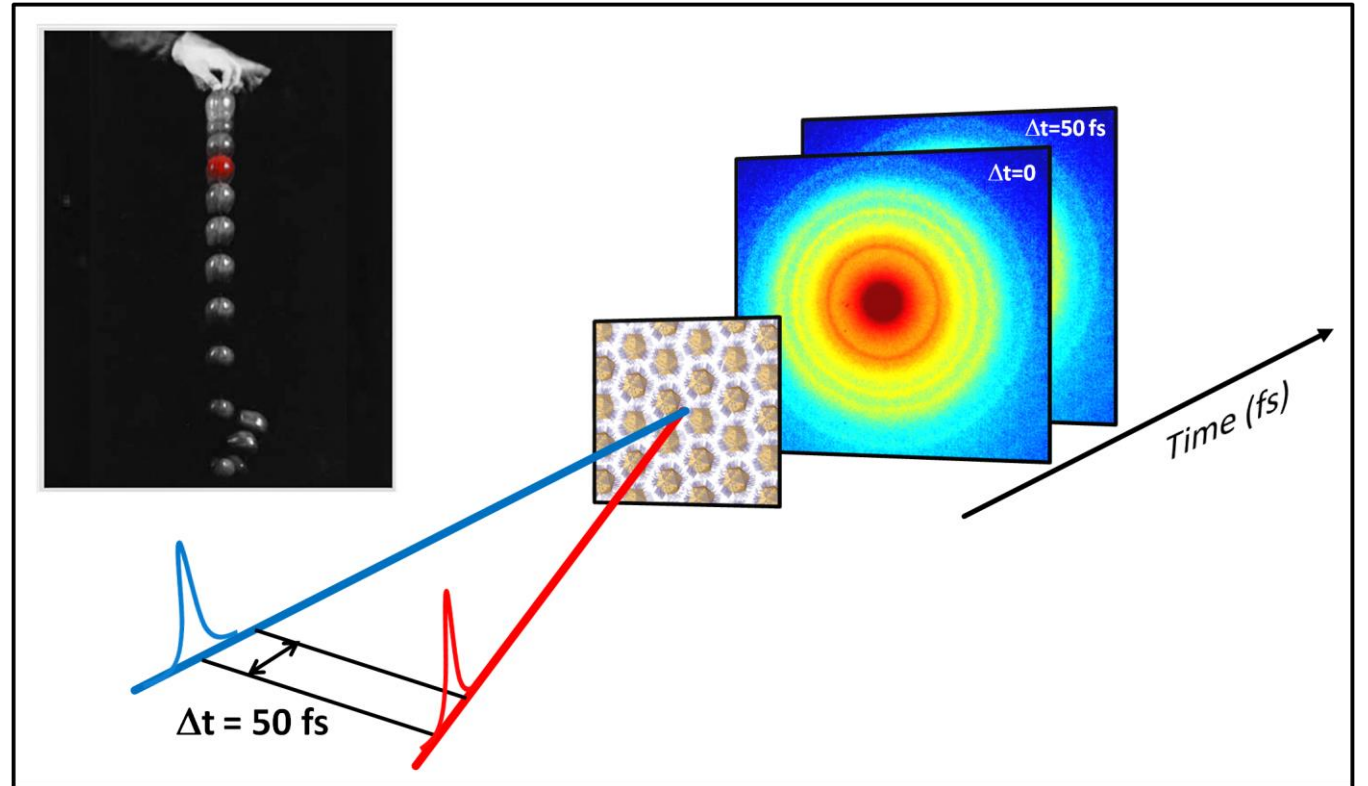
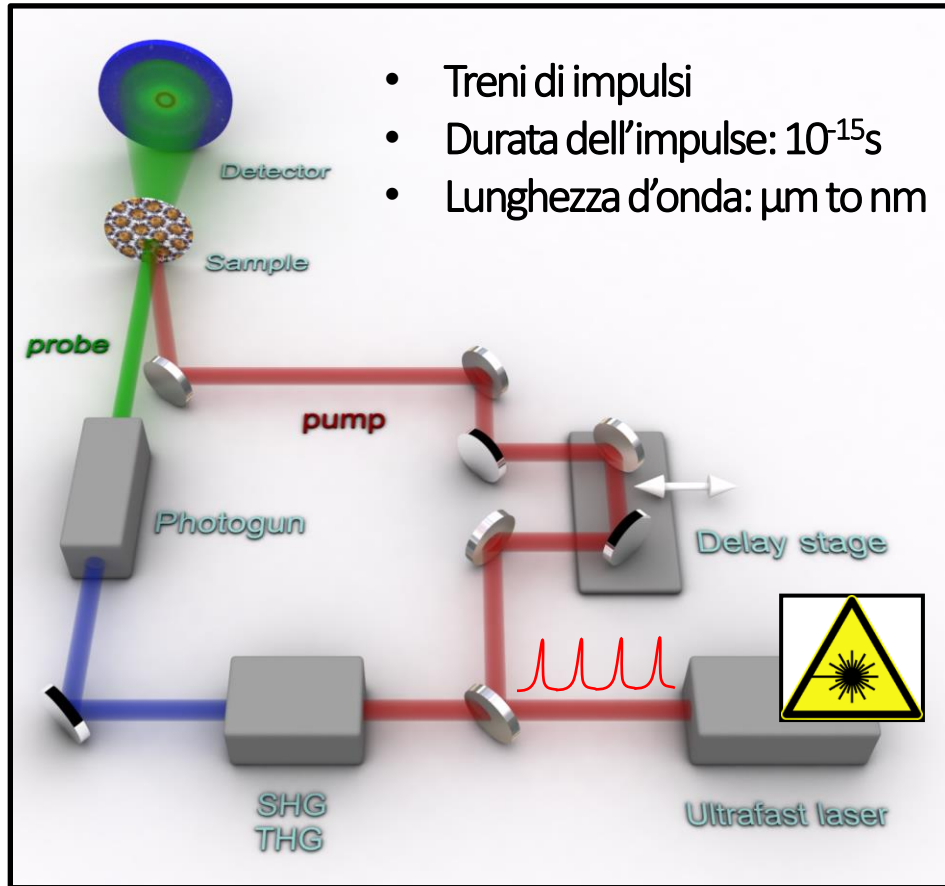
Impulso di pompa (Pump)

- Inizia la dinamica
- Funge da punto di riferimento nel tempo

Impulso di sonda (Probe)

- Immagine/pattern di diffrazione/spettro: mostrano cambiamenti elettronici e/o strutturali in corso nel Sistema, *mentre* il cambiamento ha luogo

Metodi ultraveloci o pump-probe



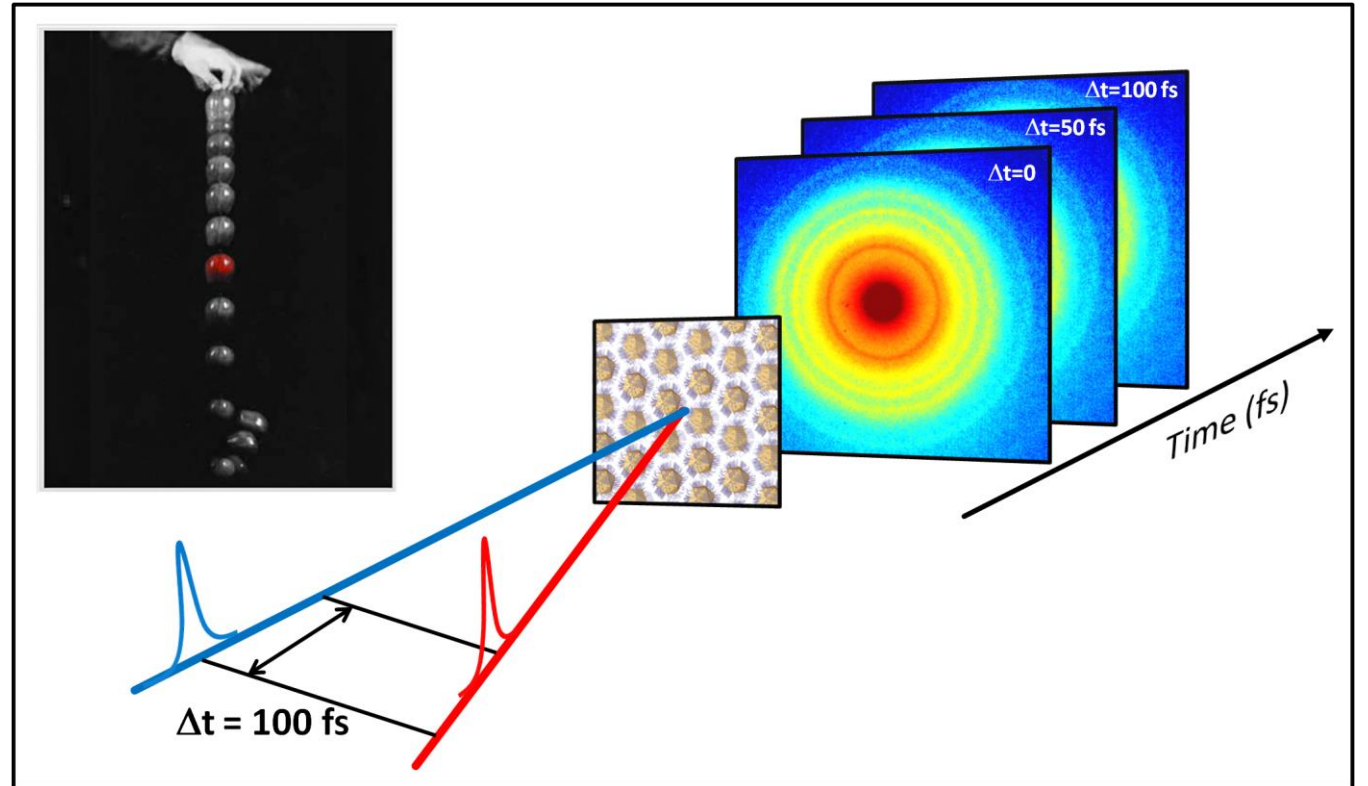
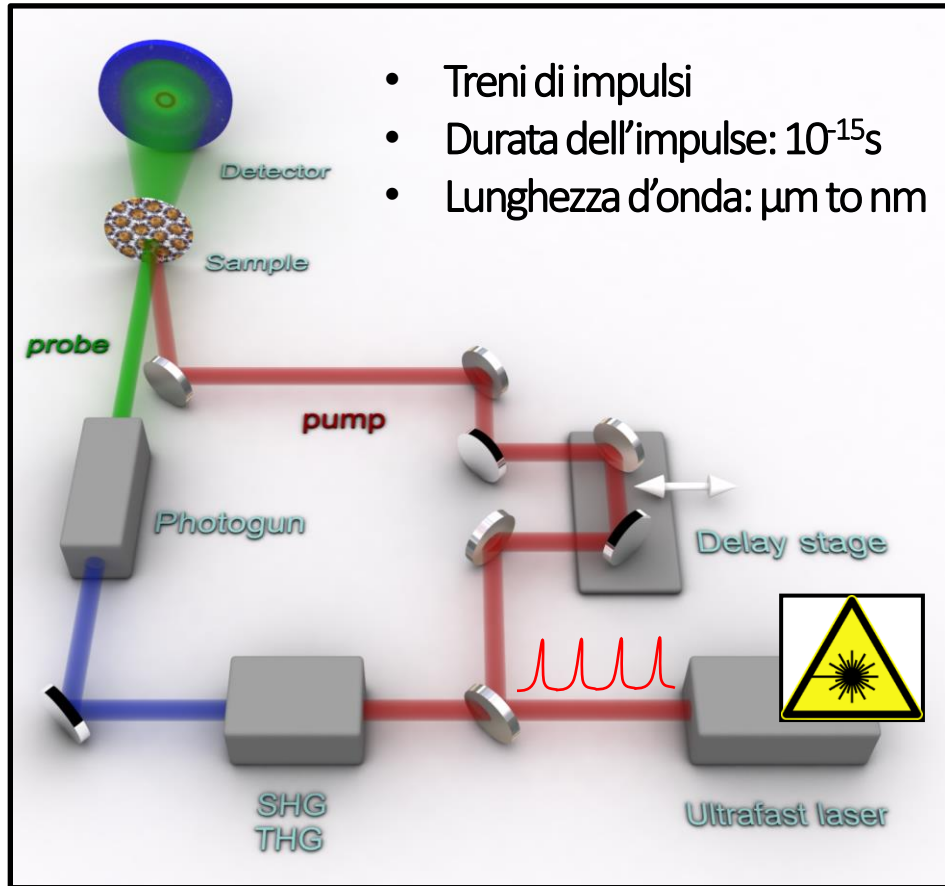
Impulso di pompa (Pump)

- Inizia la dinamica
- Funge da punto di riferimento nel tempo

Impulso di sonda (Probe)

- Immagine/pattern di diffrazione/spettro: mostrano cambiamenti elettronici e/o strutturali in corso nel Sistema, *mentre* il cambiamento ha luogo

Metodi ultraveloci o pump-probe



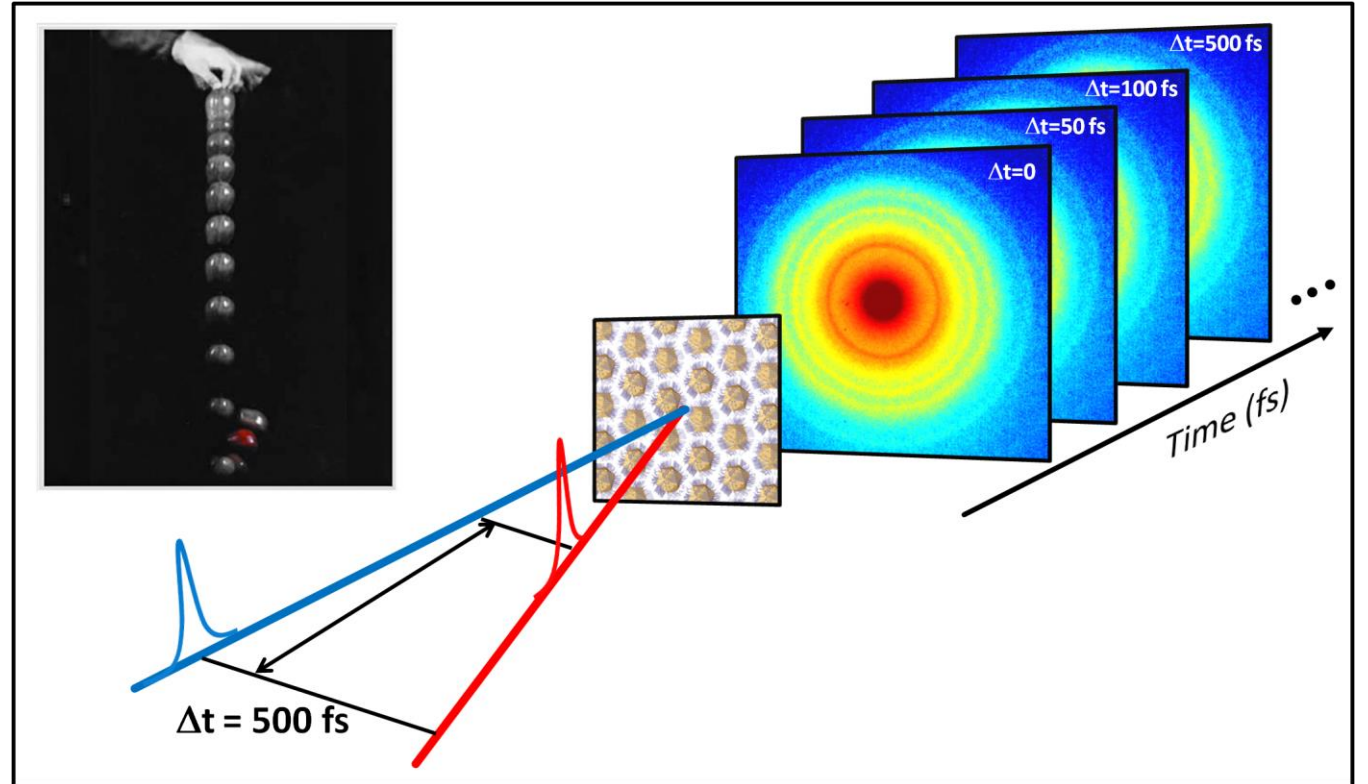
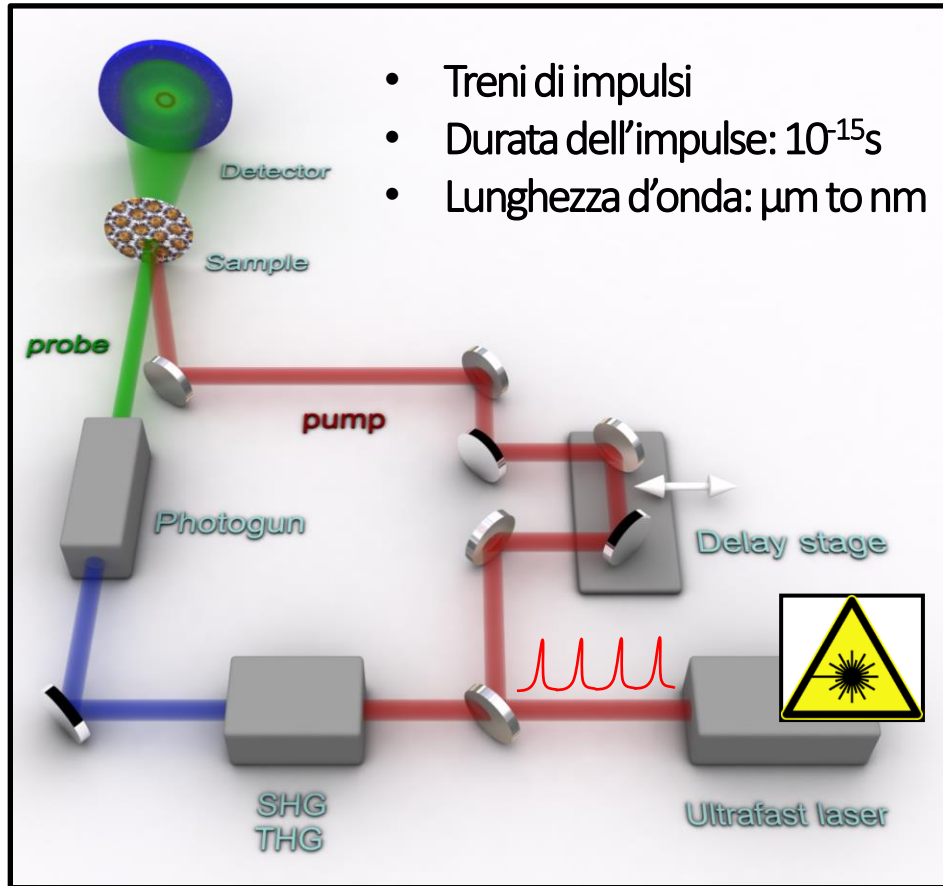
Impulso di pompa (Pump)

- Inizia la dinamica
- Funge da punto di riferimento nel tempo

Impulso di sonda (Probe)

- Immagine/pattern di diffrazione/spettro: mostrano cambiamenti elettronici e/o strutturali in corso nel Sistema, *mentre* il cambiamento ha luogo

Metodi ultraveloci o pump-probe



Impulso di pompa (Pump)

- Inizia la dinamica
- Funge da punto di riferimento nel tempo

Impulso di sonda (Probe)

- Immagine/pattern di diffrazione/spettro: mostrano cambiamenti elettronici e/o strutturali in corso nel Sistema, *mentre* il cambiamento ha luogo

The background features a light blue gradient with several semi-transparent, overlapping geometric shapes. On the left, there's a blue and purple shape with a colorful, circular pattern. On the right, there's a grey, layered, book-like structure. A white rectangular box with a black border is centered horizontally, containing the text 'Cenni storici' in red.

Cenni storici

Cenni storici: Femtochimica

I primi esperimenti ottici (ultra)veloci furono eseguiti da (Lord) George Porter, utilizzando grandi **lampade flash**.



The Nobel Prize in Chemistry 1967

"for their studies of extremely fast chemical reactions, effected by disturbing the equilibrium by means of very short pulses of energy"



Manfred Eigen

1/2 of the prize

Federal Republic of Germany



Ronald George Wreyford Norrish

1/4 of the prize

United Kingdom



George Porter

1/4 of the prize

United Kingdom

Reazioni chimiche veloci
Disturbo dell'equilibrio
Impulsi molto corti

Chemistry



The Nobel Prize in Chemistry 1999

"for his studies of the transition states of chemical reactions using femtosecond spectroscopy"



Ahmed H. Zewail

Egypt and USA

California Institute of Technology (Caltech)
Pasadena, CA, USA

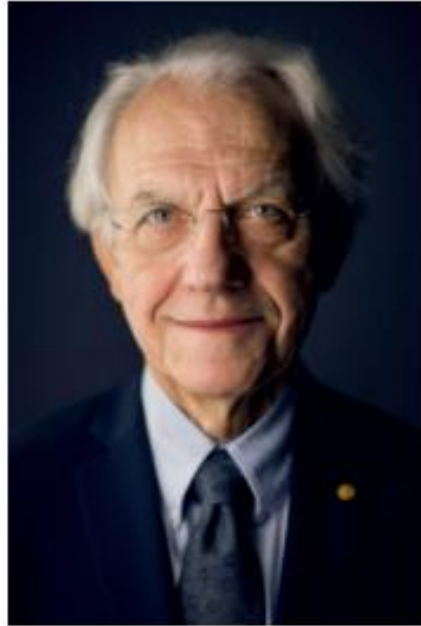
b. 1946

Ahmed Zewail ha eseguito i
primi esperimenti di
spettroscopia a femtosecondi
su piccole molecole:
femtochimica!

The Nobel Prize in Physics 2018



© Arthur Ashkin
Arthur Ashkin
Prize share: 1/2



© Nobel Media AB. Photo: A. Mahmoud
Gérard Mourou
Prize share: 1/4



© Nobel Media AB. Photo: A. Mahmoud
Donna Strickland
Prize share: 1/4

Il Premio Nobel per la Fisica 2018 è stato assegnato "per le **invenzioni rivoluzionarie nel campo della fisica dei laser**", una metà ad Arthur Ashkin "per le *optical tweezers* e la loro applicazione ai sistemi biologici", l'altra metà congiuntamente a Gérard Mourou e Donna Strickland "per il loro **metodo per generare impulsi ottici ultracorti e ad alta intensità.**"

“Experimental methods that generate attosecond pulses of light for the study of electron dynamics in matter”

The Nobel Prize in Physics 2023



III. Niklas Elmehed © Nobel Prize Outreach
Pierre Agostini
Prize share: 1/3



III. Niklas Elmehed © Nobel Prize Outreach
Ferenc Krausz
Prize share: 1/3



III. Niklas Elmehed © Nobel Prize Outreach
Anne L'Huillier
Prize share: 1/3

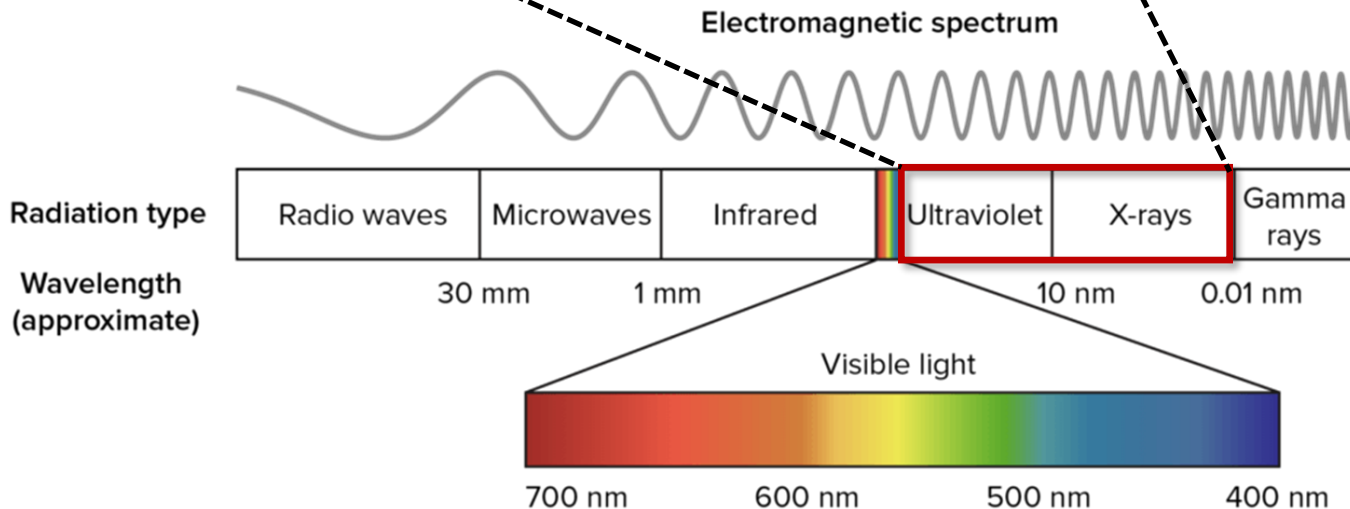
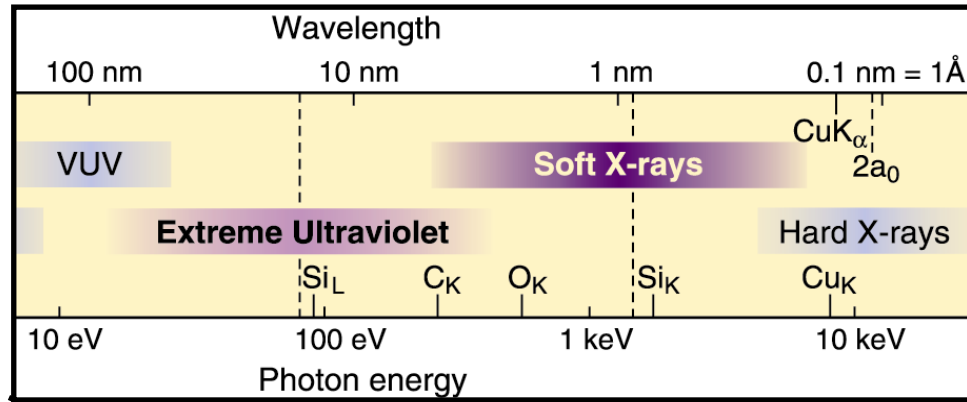
“I tre Premi Nobel per la Fisica 2023 vengono premiati per i loro esperimenti, che **hanno dato all'umanità nuovi strumenti** per esplorare il mondo degli elettroni all'interno di atomi e molecole. Pierre Agostini, Ferenc Krausz e Anne L'Huillier hanno dimostrato un modo per **creare impulsi di luce estremamente brevi che possono essere utilizzati per misurare i rapidi processi in cui gli elettroni si muovono o cambiano energia**”.

03.10.2023



Principali sorgenti di impulsi nel femto-attosecondo

Raggi X



Proprieta' dei Raggi X:

- Disponibilità in sorgenti laser impulsate capaci di rilevare la **dinamica legata al funzionamento**
- Capacità di fare risolvere nano-oggetti in **2D/3D**
- Specificità per **elemento chimico e stato di ossidazione**

Dinamica

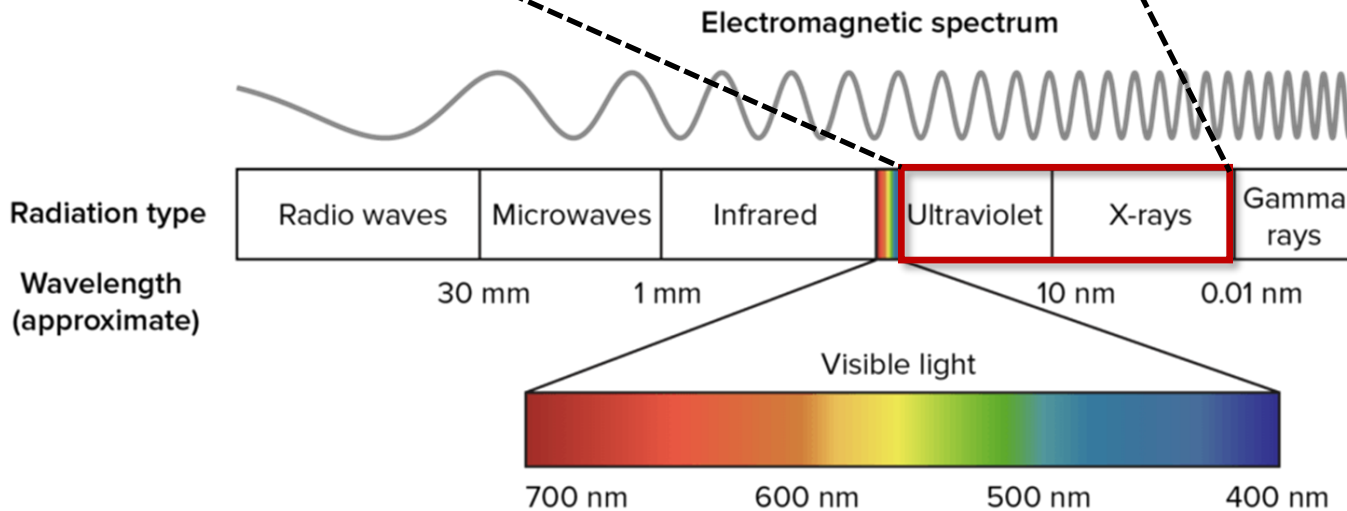
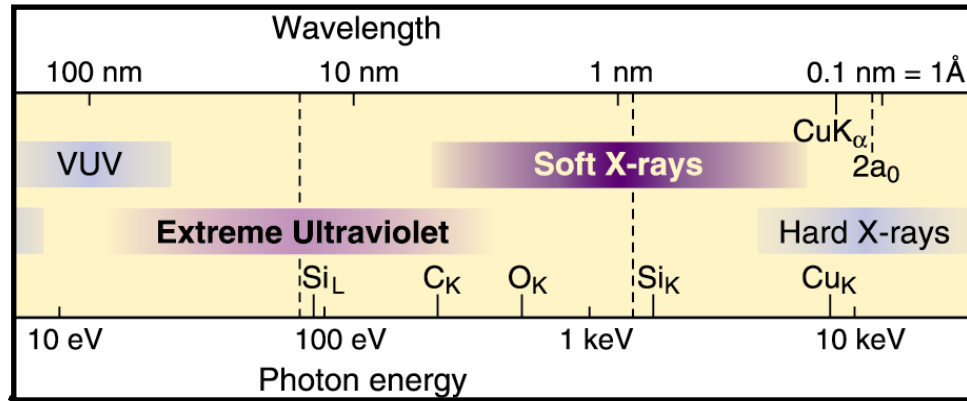
Microscopia

Spettroscopia

Oggi presentiamo alcuni esempi chiave che riassumono le potenzialità

Energia (eV)

Raggi X



Proprieta' dei Raggi X:

- Disponibilità in sorgenti laser impulsate capaci di rilevare la **dinamica legata al funzionamento**
- Capacità di fare risolvere nano-oggetti in **2D/3D**
- Specificità per **elemento chimico e stato di ossidazione**

Dinamica

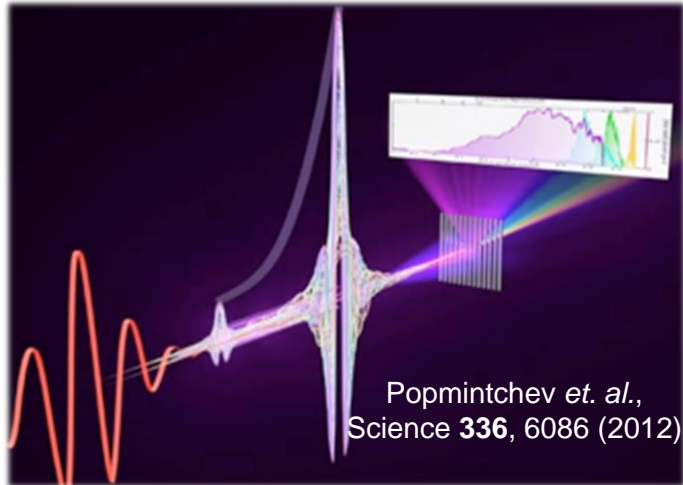
Microscopia

Spettroscopia

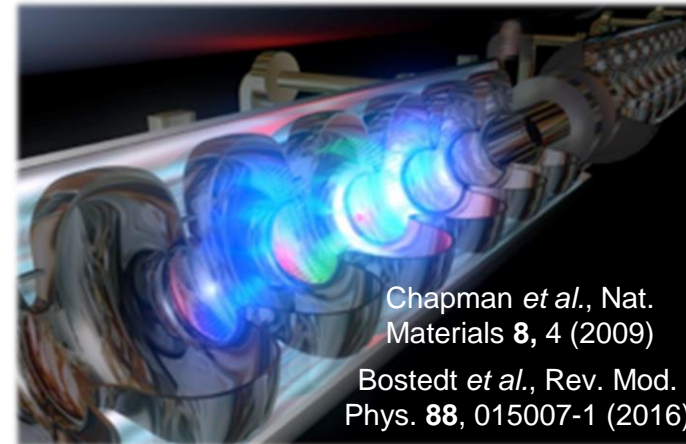
QUALI sorgenti di Raggi X impulsati sono disponibili?

Energia (eV)

HHG



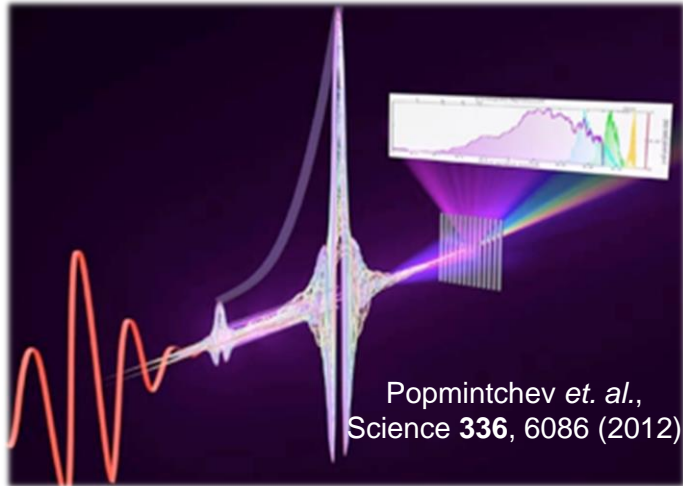
XFELs



Complementari in:

Flusso, brillantezza, flessibilita' dei parametri, stabilita' di puntamento, energia, frequenza degli impulsi, volume di dati...

HHG



Complementari in:

Flusso, brillantezza, flessibilita' dei parametri, stabilita' di puntamento, energia, frequenza degli impulsi, volume di dati...

High-Harmonic Generation (HHG)

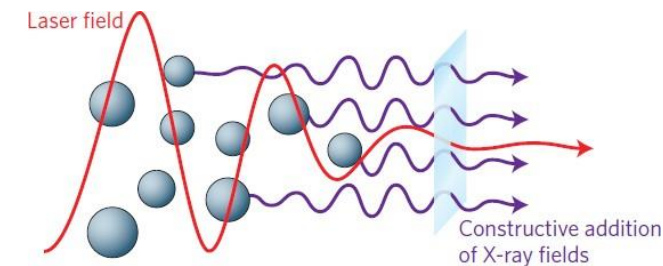
40 fs, 5-10 kHz, 15 W, 785 nm



Impulsi laser intensi

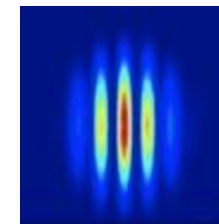


Gas nobile (Ar o He)
In una fibra

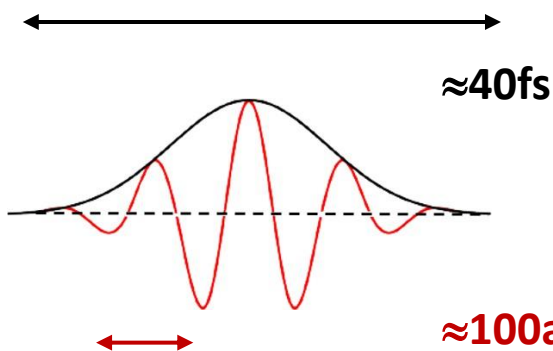


Emissione
di armoniche superiori

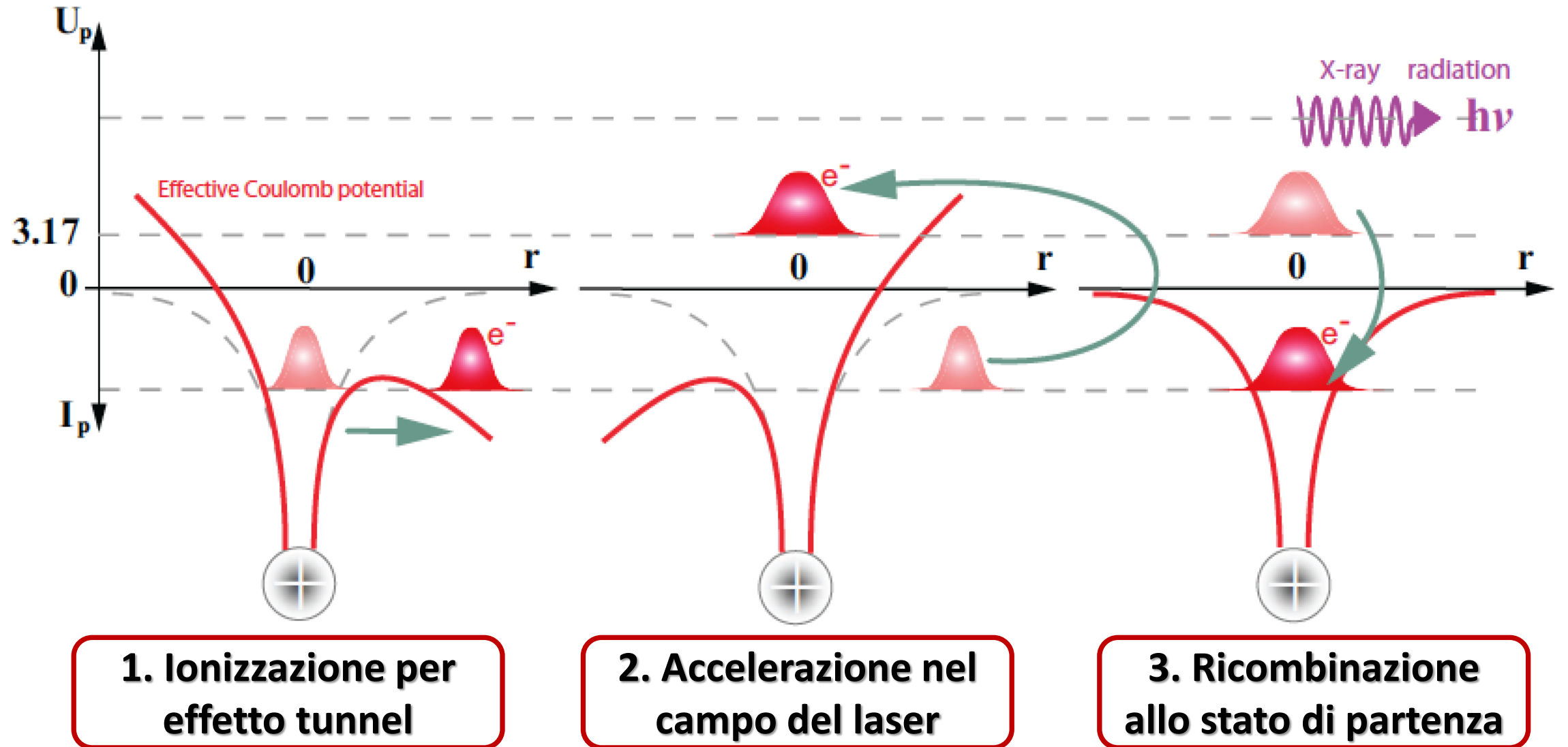
- 13nm & 30nm
- Fasci laser



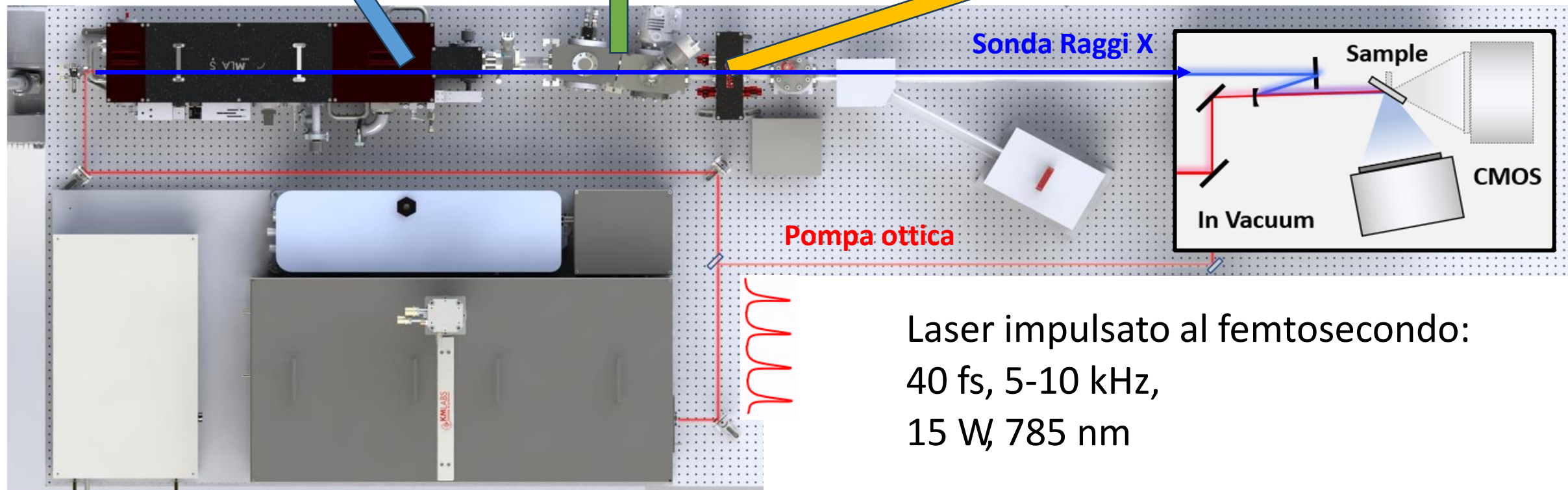
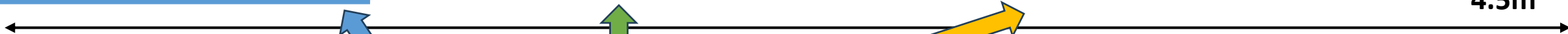
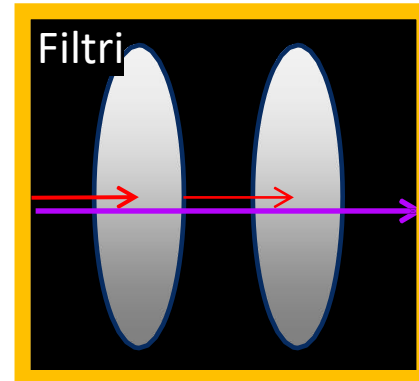
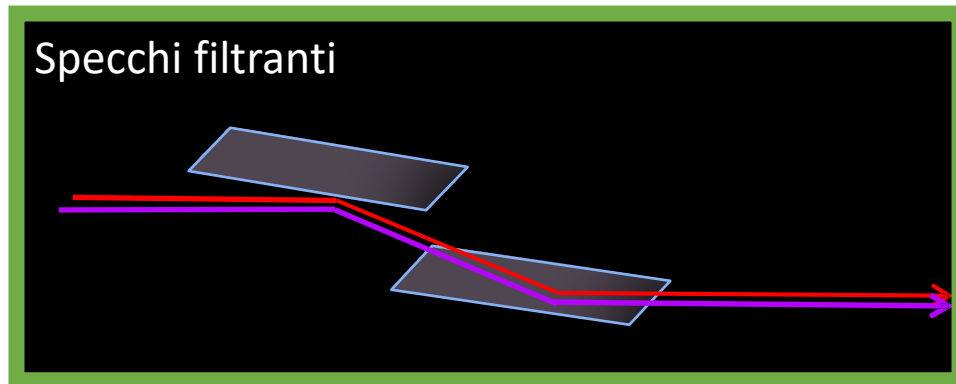
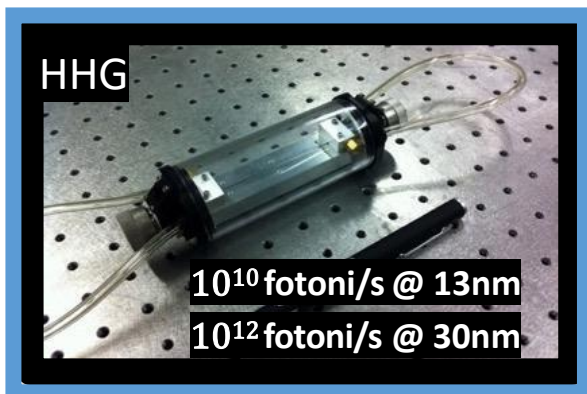
Processo fortemente non lineare che
converte il laser fondamentale in sue
armoniche superiori a più basse
lunghezza d'onda (più alta energia)



Modello a tre step

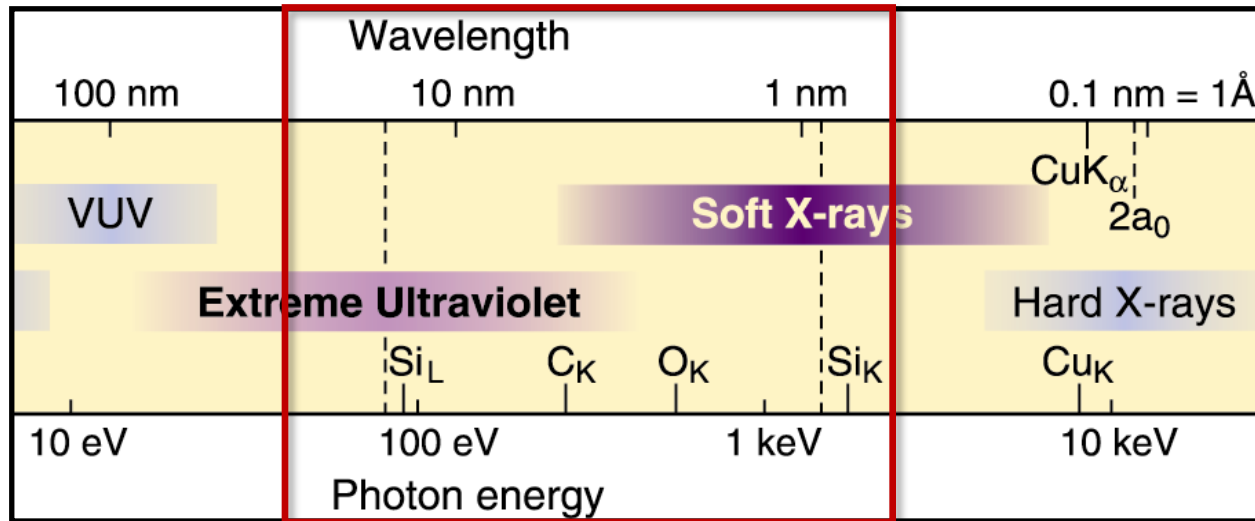


Praticamente....qui sotto!



Laser impulsato al femtosecondo:
40 fs, 5-10 kHz,
15 W, 785 nm

Raggi X



Proprieta' dei Raggi X:

- Disponibilità in **sorgenti laser impulsate** capaci di rilevare la **dinamica legata al funzionamento**
- Capacità di fare **risolvere nano-oggetti in 2D/3D**
- Specificità per **elemento chimico e stato di ossidazione**

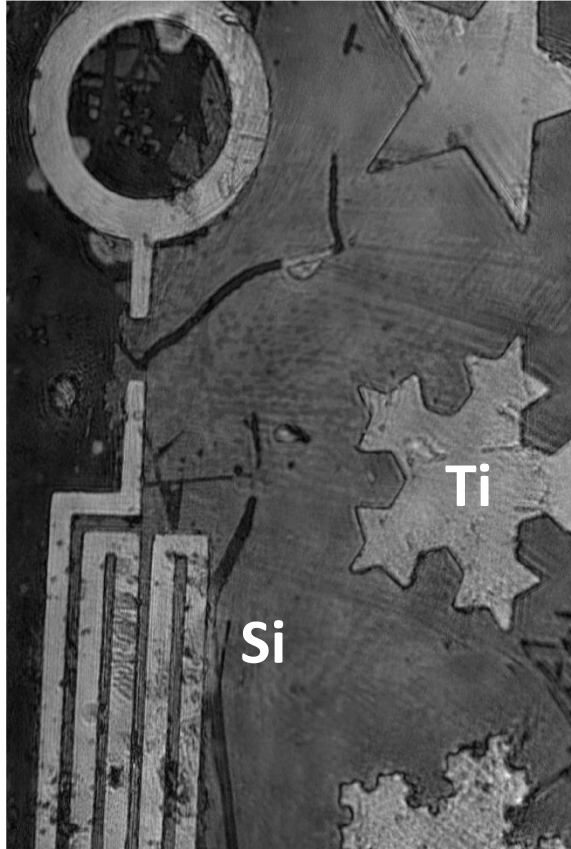
Dinamica

Microscopia

Spettroscopia

Microscopia 2D and 3D di nanostrutture...

2 in 1

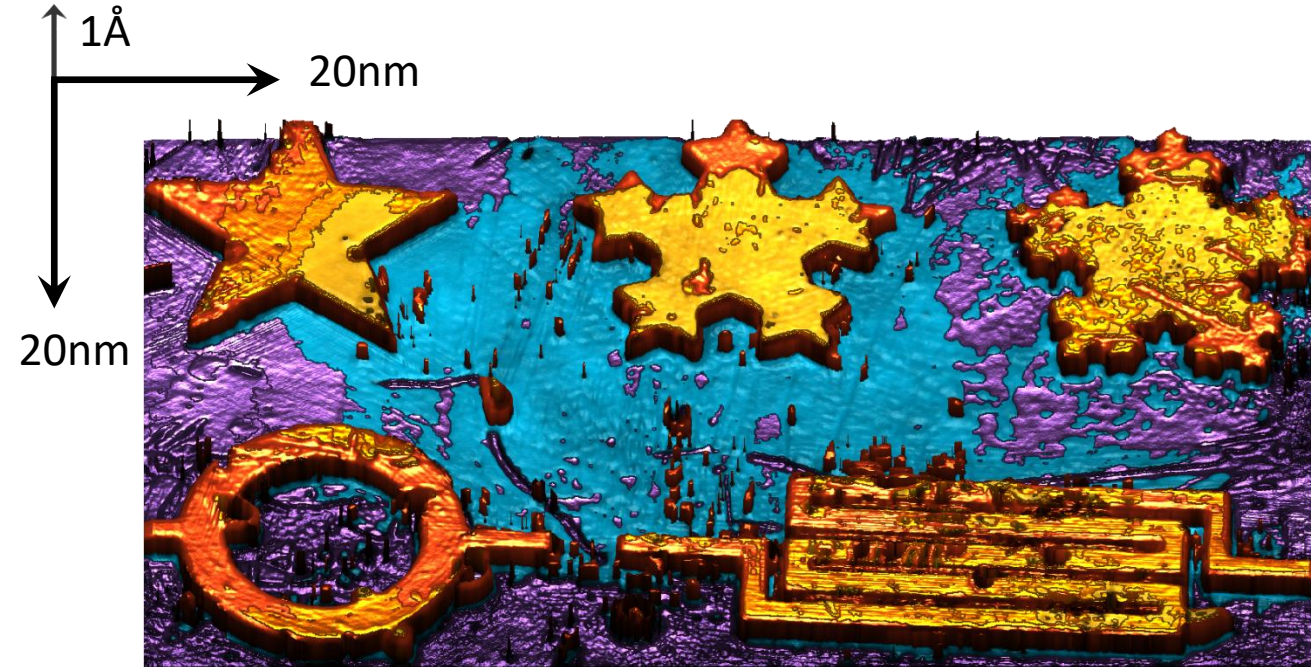


Composizione chimica
quantitativa del materiale



Morfologia, profondità

Opt. Expr. 23, 30250 (2015)
Ultramicroscopy **158**, 98 (2015)



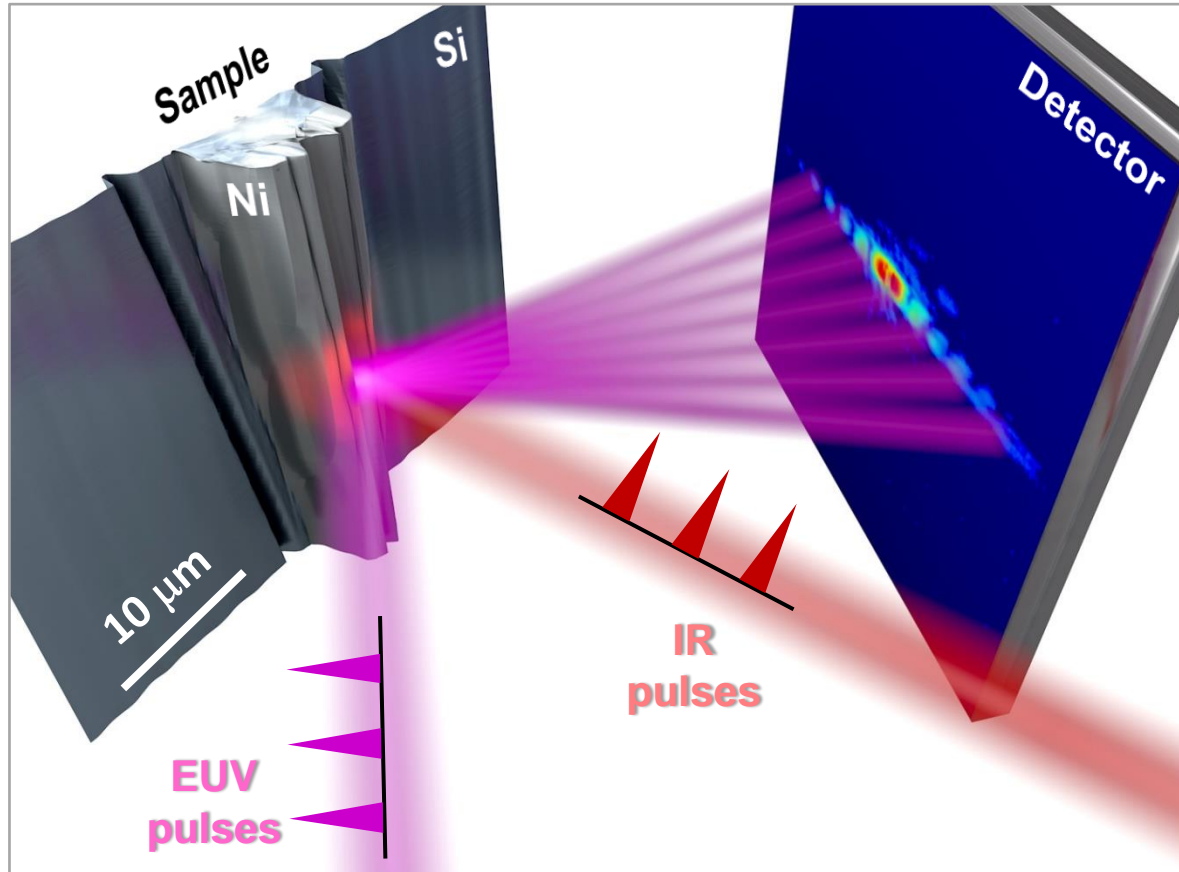
Si possono ottenere mappe 3D della superficie del
materiale con risoluzione spaziale di 1Å e selettività
chimica

US Patent 62/338,961
Nano Lett. 16, 5444 (2016)
US Patent 16/302,911

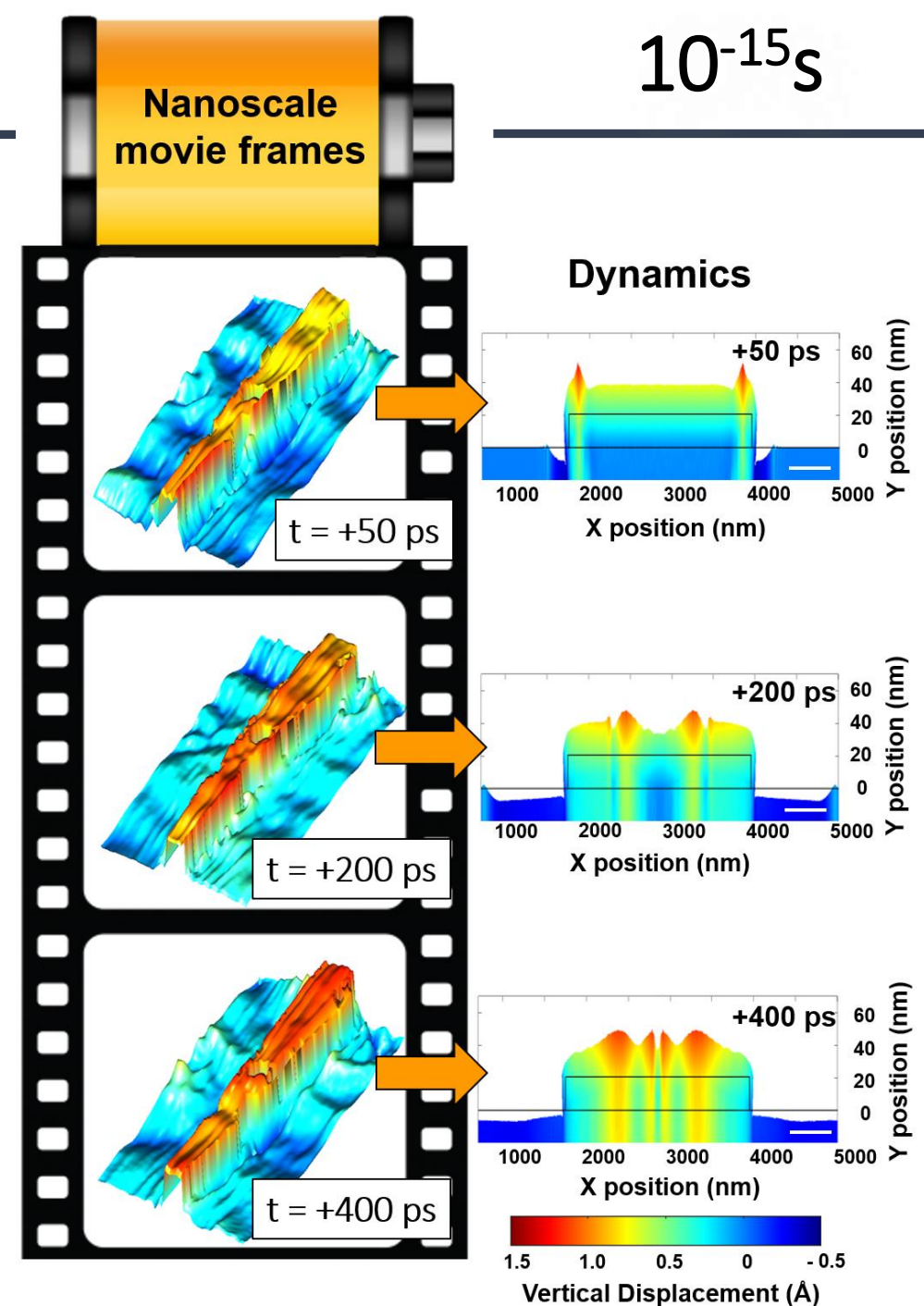
Nat. Photonics 11, 259–263 (2017)
Opt. Express 26, 11393–11406 (2018)
Ultramicroscopy, 184, 164 (2017)

... e loro risposta dinamica!

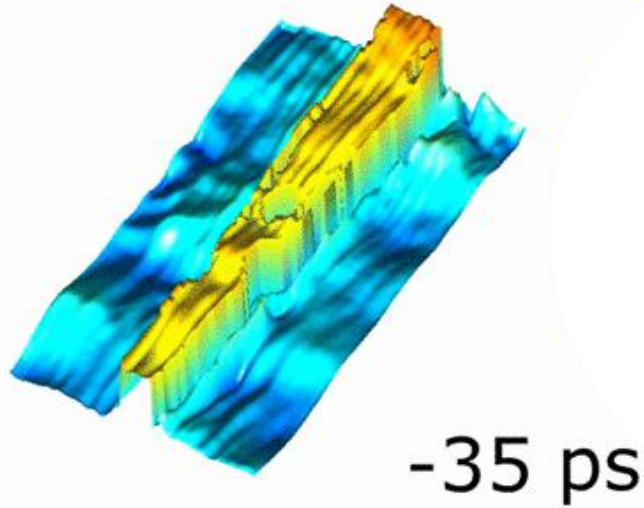
Fotografie nanometriche mostrano la nanostruttura muoversi in pochi femtosecondi & in 3D a seguito dell'interazione con impulsi di luce ultracorti



G. F. Mancini, R. Karl *et al.*, *Sci. Adv.* **4**, eaau4295 (2018)



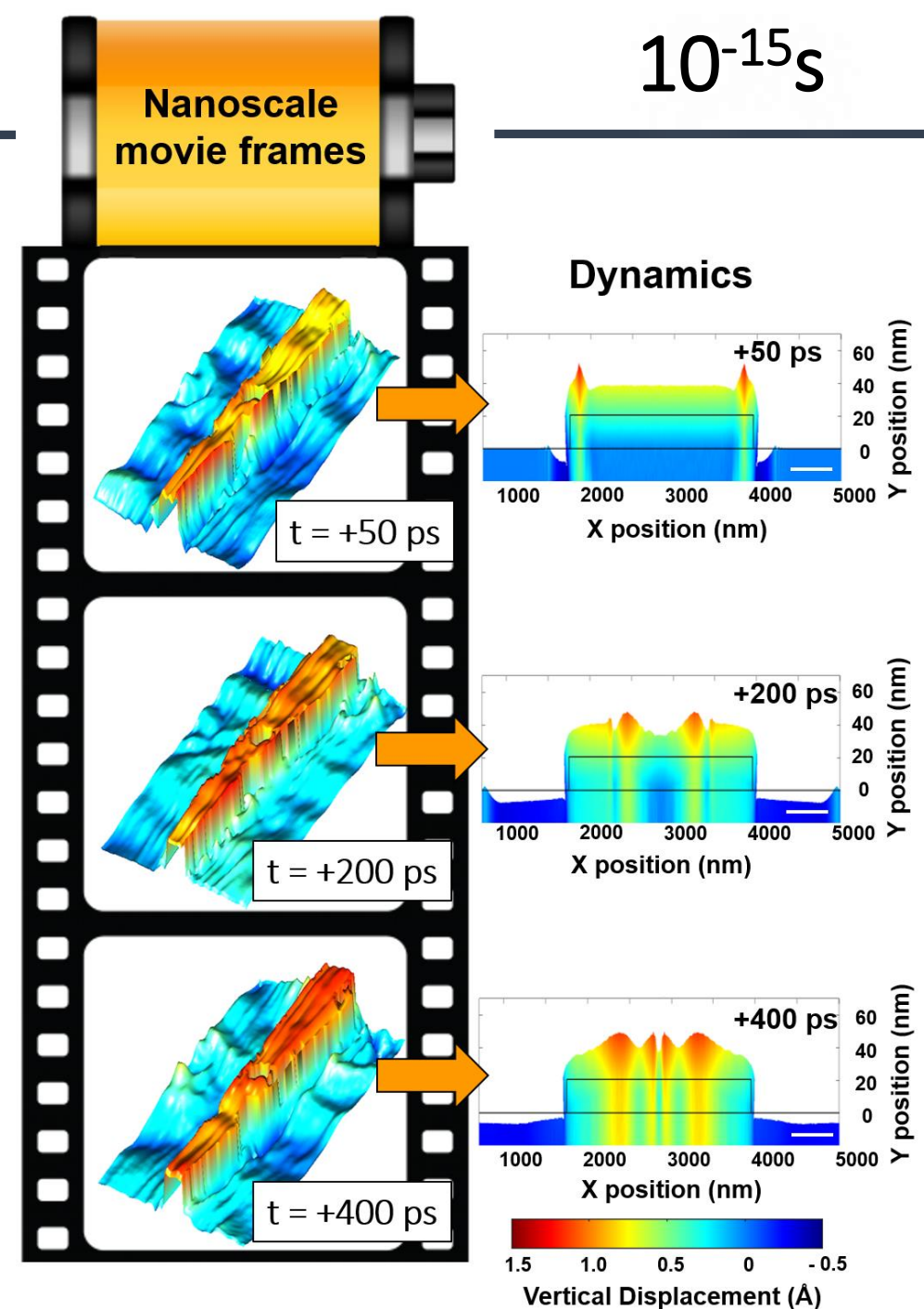
... e loro risposta dinamica!



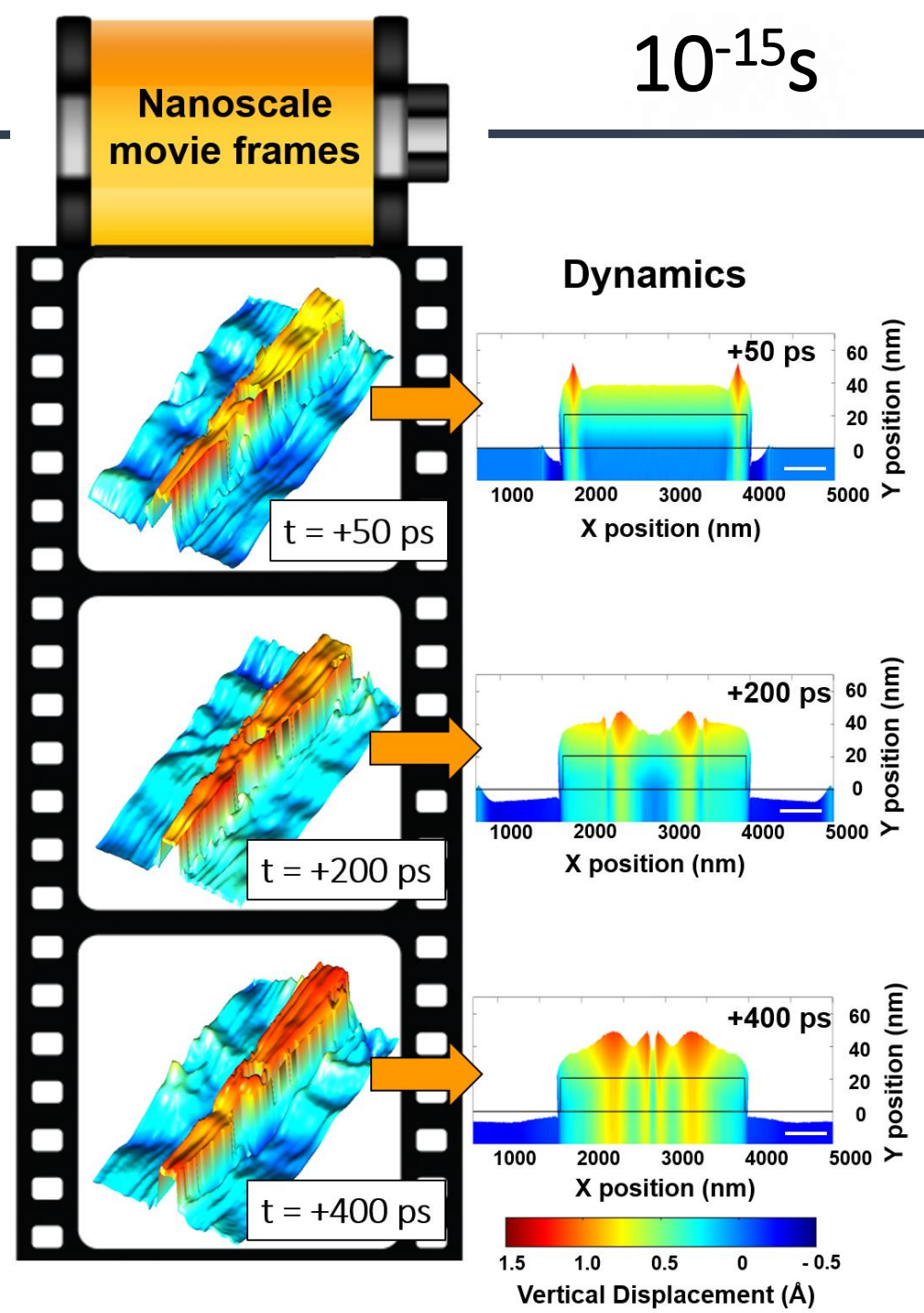
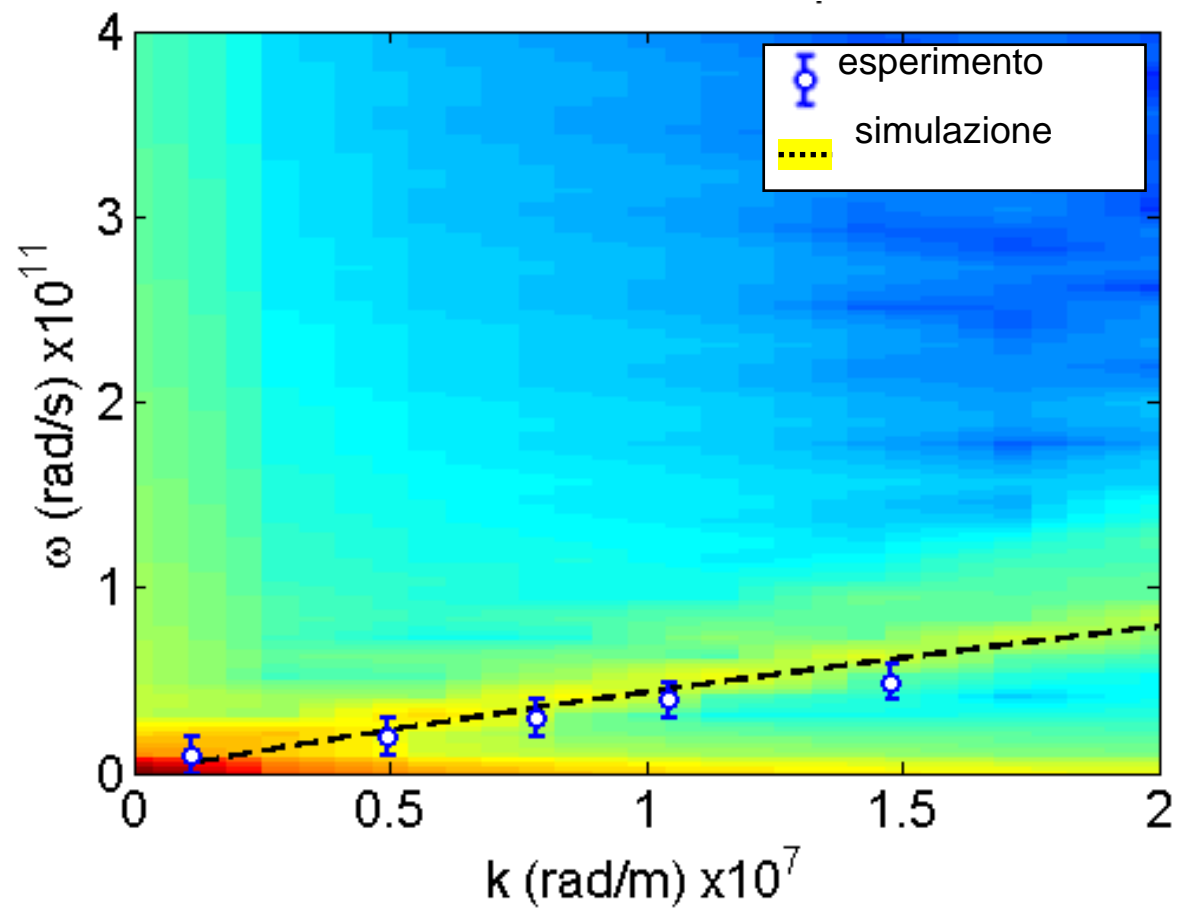
Cosa vediamo?

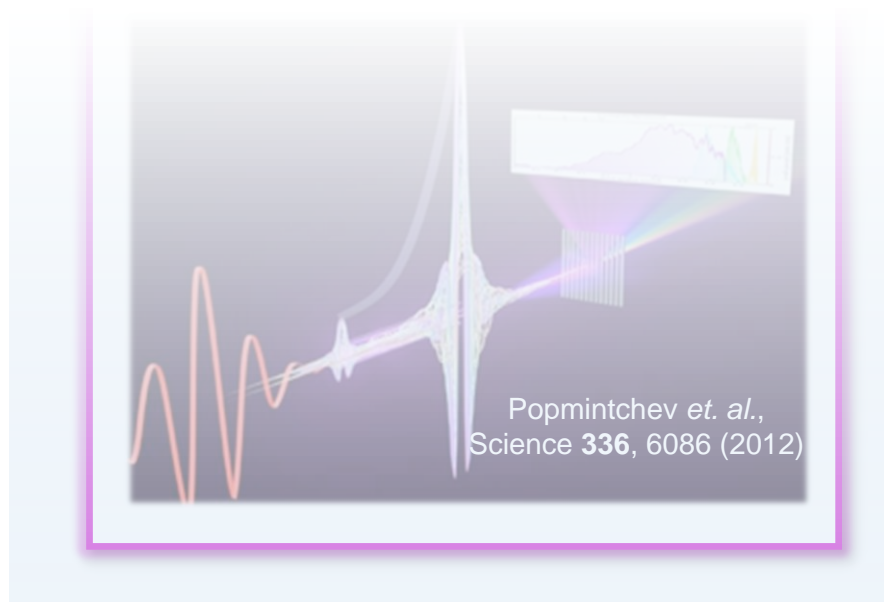
1. **Espansione impulsiva** ai bordi della nanostruttura
2. **Depressione nel substrato** immediatamente adiacente alla nanostruttura
3. **L'espansione** superficiale della nanostruttura si propaga progressivamente dai bordi **verso il centro**

G. F. Mancini, R. Karl *et al.*, *Sci. Adv.* **4**, eaau4295 (2018)

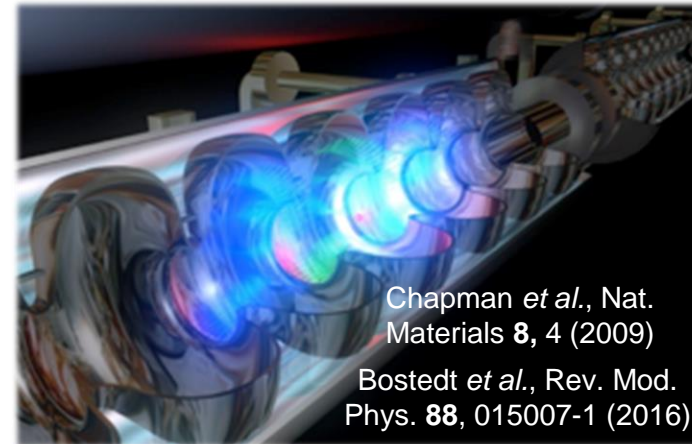


Visualizzare onde acustiche nei nanomateriali





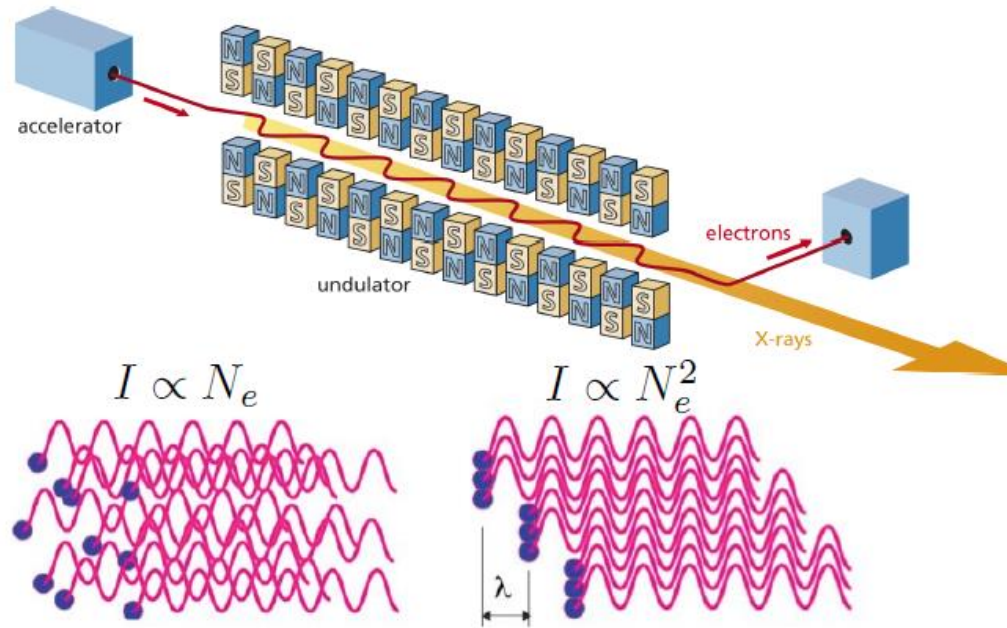
XFELs



Complementari in:

Flusso, brillantezza, flessibilita' dei parametri, stabilita' di puntamento, energia, frequenza degli impulsi, volume di dati...

X-ray Free Electron lasers – Laser a Elettroni Liberi (XFEL)



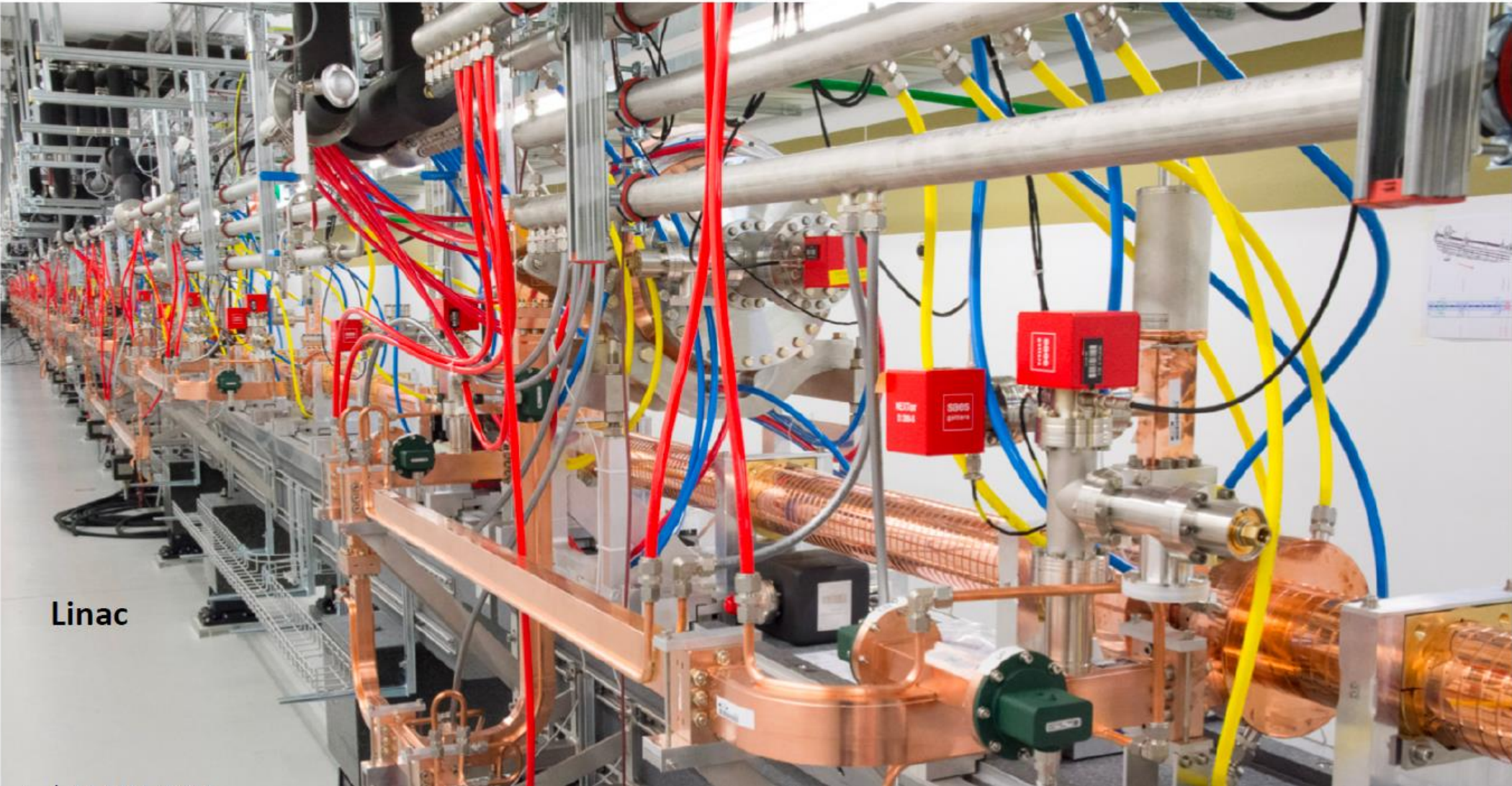
10^{12} fotoni/s

100as – 200fs



La radiazione è generata da un gruppo (*bunch*) di elettroni che passano attraverso una struttura magnetica (chiamata onduttore o *wiggler*). In un FEL, questa **radiazione** viene ulteriormente **amplificata** quando la radiazione reagisce con il gruppo di elettroni in modo tale che **gli elettroni iniziano ad emettere in modo coerente**, consentendo così un **aumento esponenziale dell'intensità** complessiva della radiazione.

X-ray Free Electron lasers – Laser a Elettroni Liberi (XFEL)



Linac

Dentro al tunnel

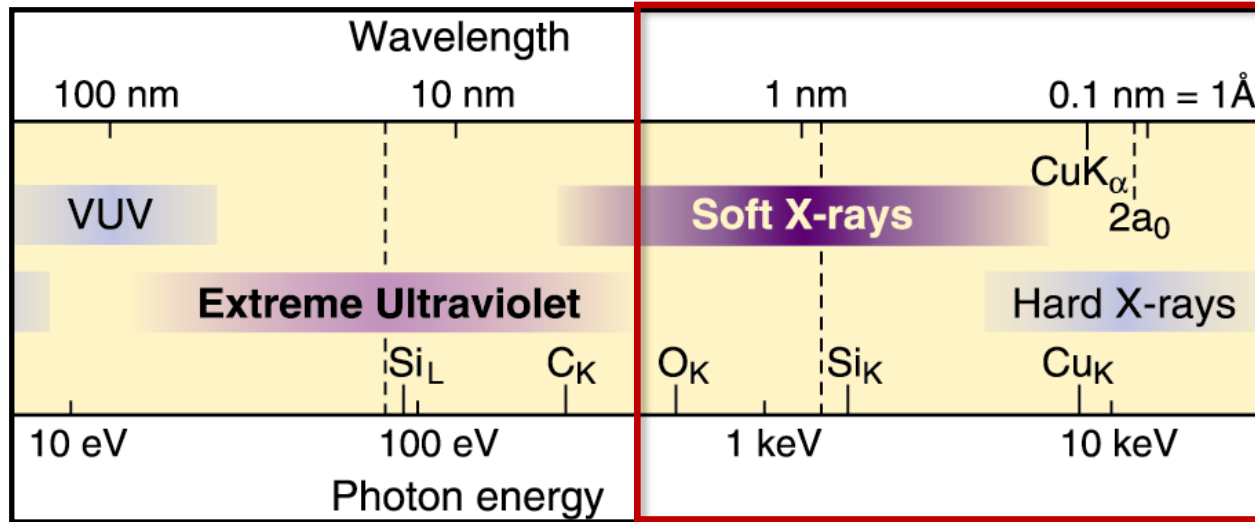
X-ray Free Electron lasers – Laser a Elettroni Liberi (XFEL)



Undulators

Dentro al tunnel

Raggi X



Proprieta' dei Raggi X:

- Disponibilità in sorgenti laser impulsate capaci di rilevare la **dinamica legata al funzionamento**
- Capacità di fare risolvere nano-oggetti in 2D/3D
- Specificità per elemento chimico e stato di ossidazione

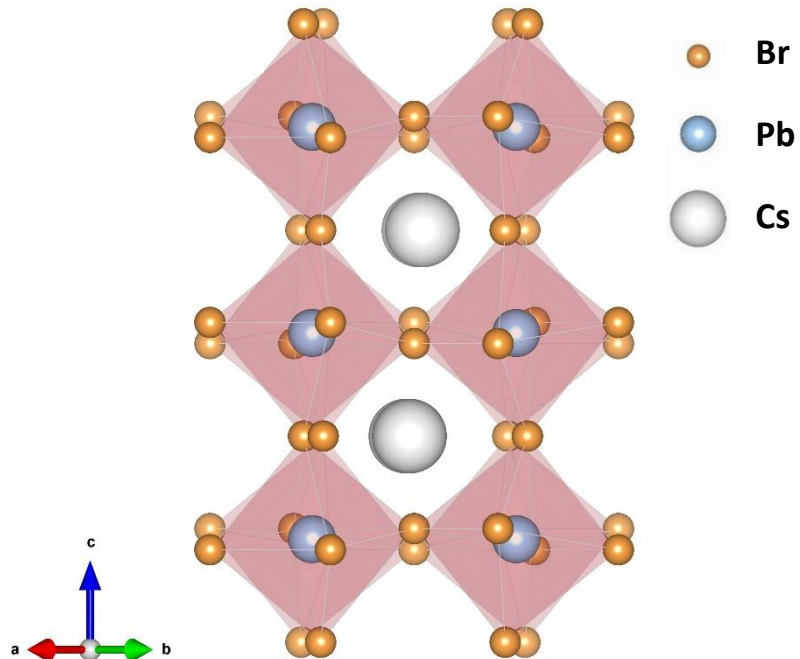
Dinamica

Microscopia

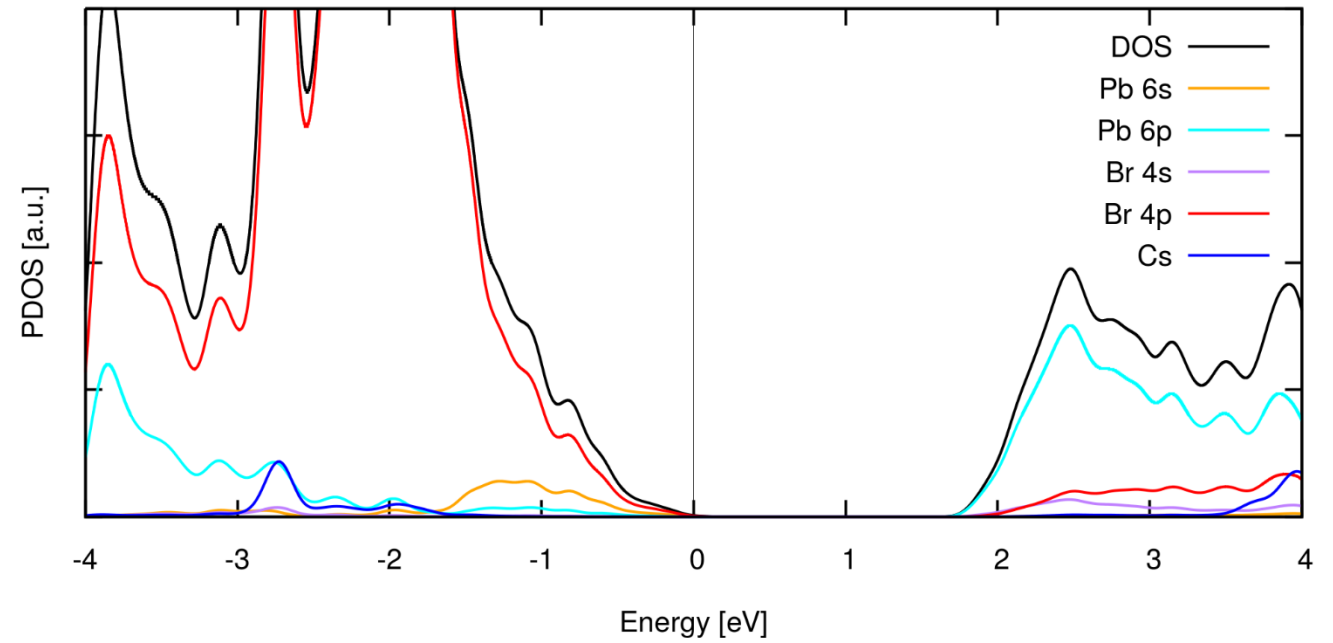
Spettroscopia

Perovskiti per il fotovoltaico innovativo – CsPbBr₃

Struttura chimica e del reticolo

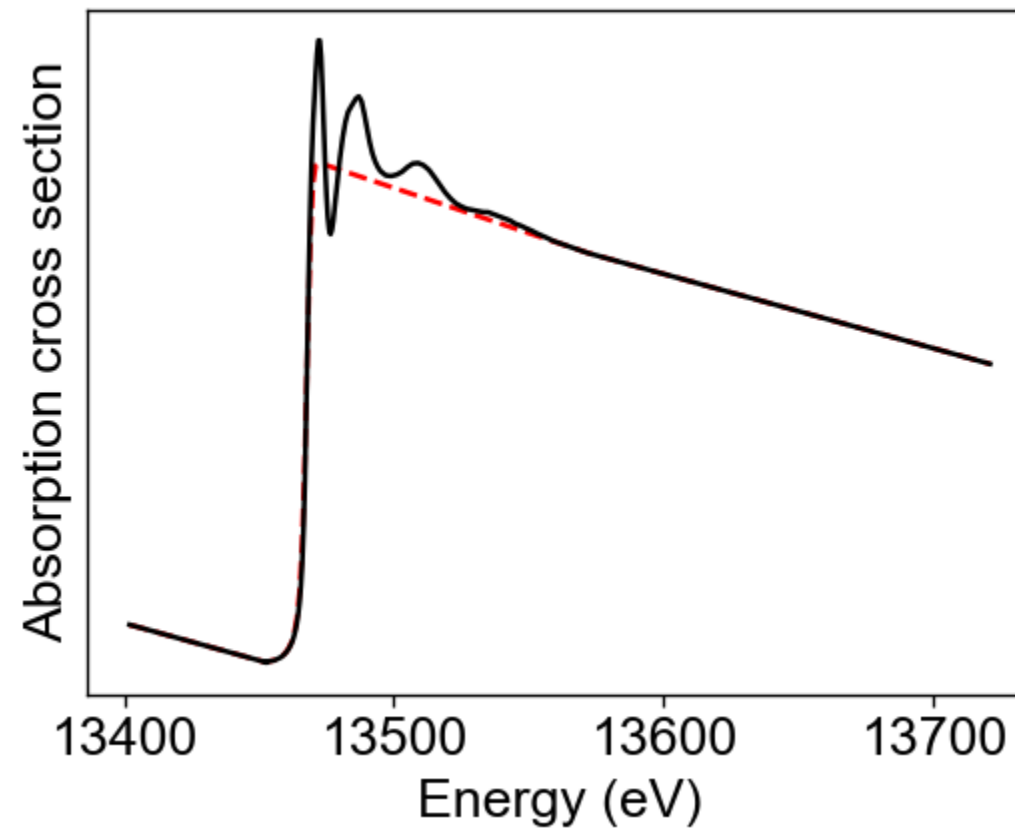
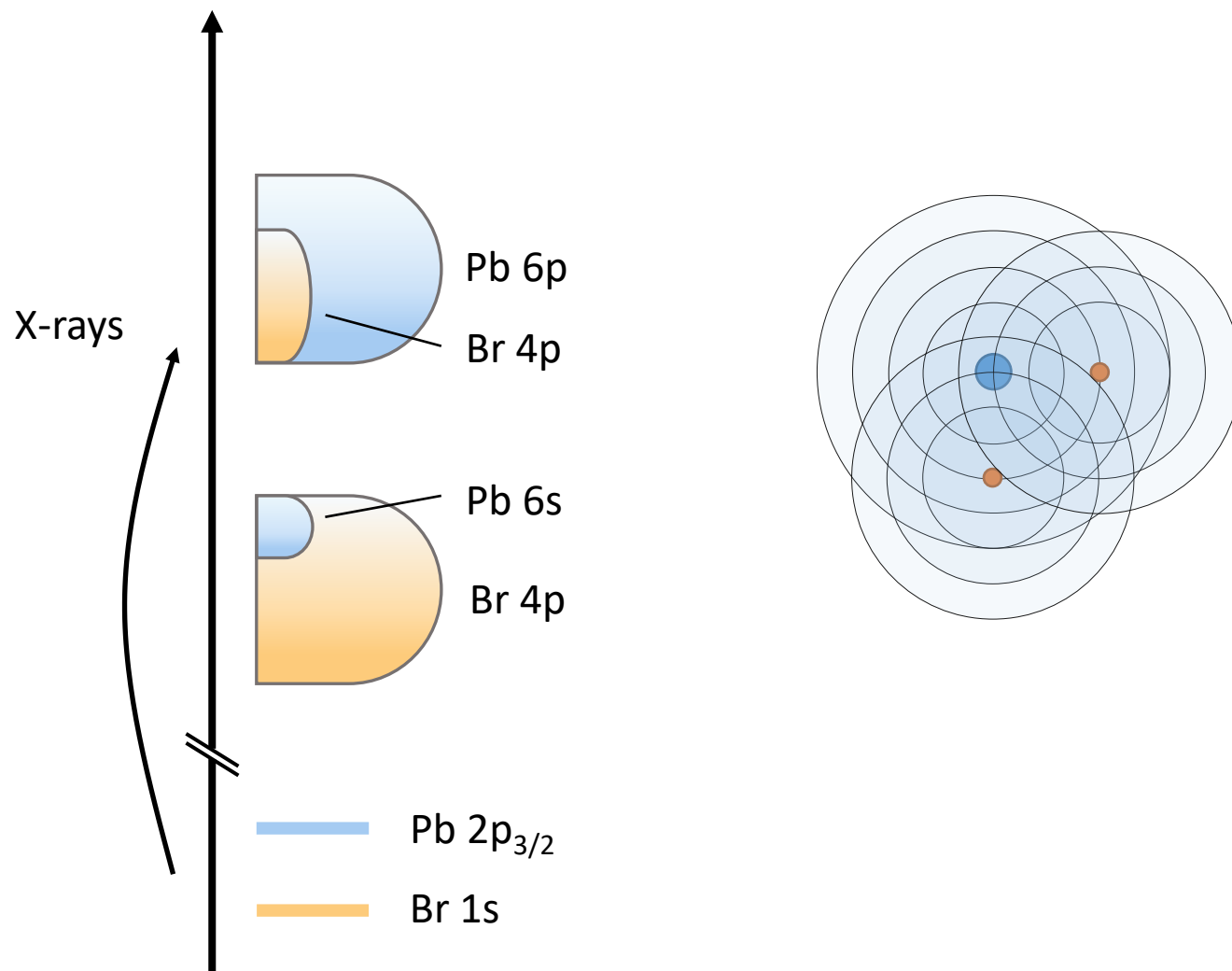


Struttura a bande



- ABX₃ (A=Cs⁺, B=Pb²⁺, X=Br⁻): **framework ionico flessibile**
- Band gap dominato dal **Bromo** (banda di valenza) e dal **Piombo** (banda di conduzione)

Assorbimento di Raggi X...



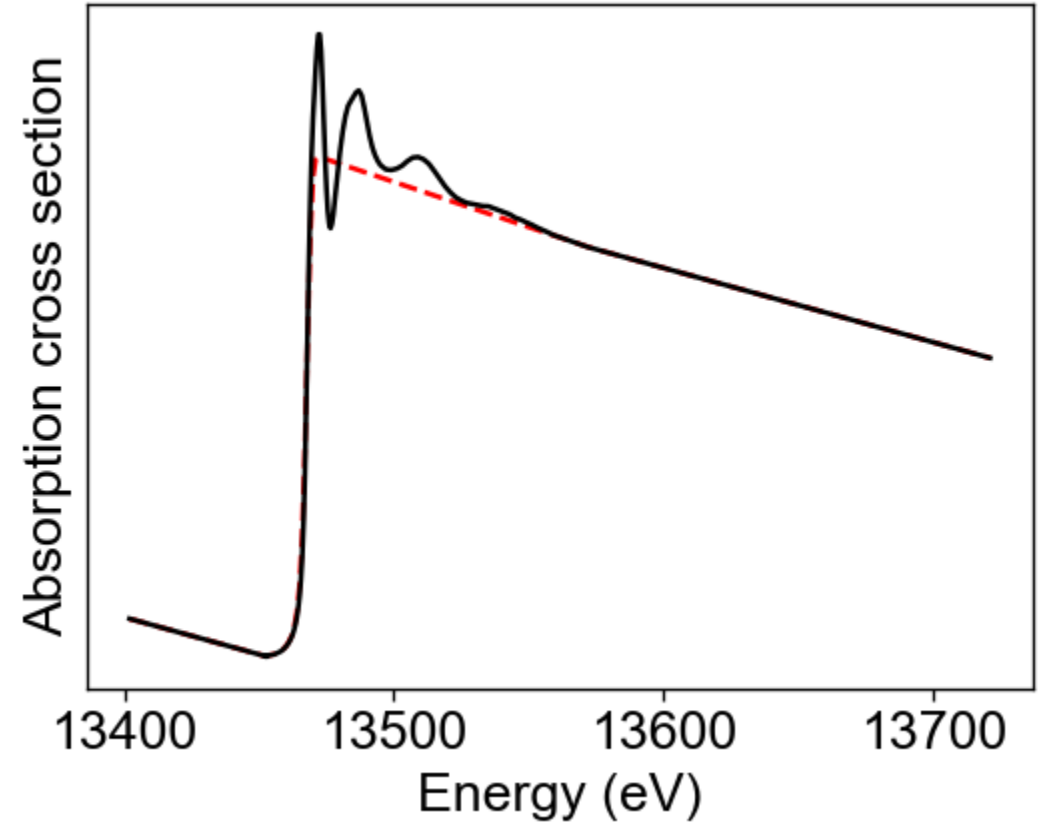
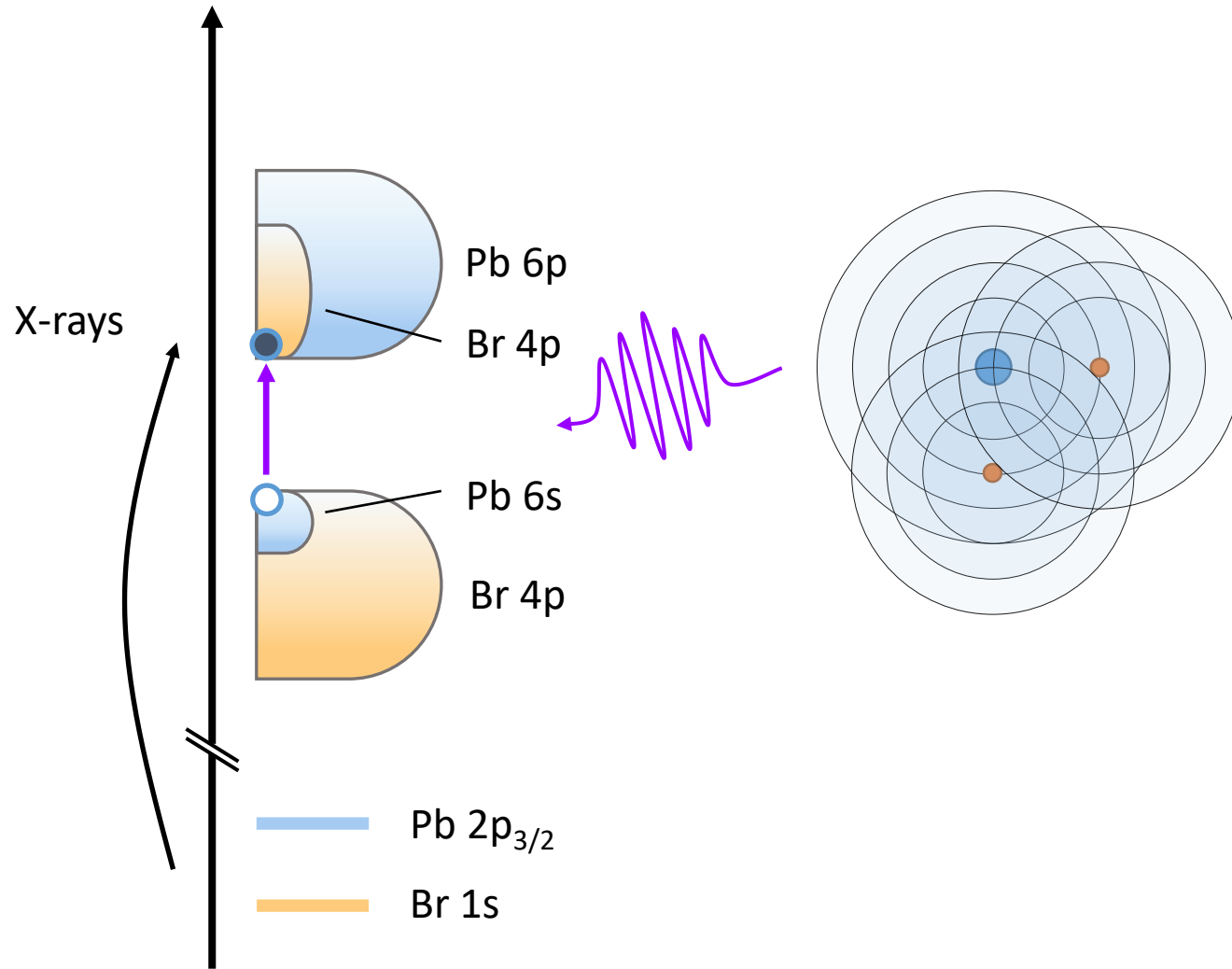
- Specificità chimica
- Struttura elettronica locale

Rehr and Albers Rev. Mod. Phys. 72, 3 (2000)

Zheng *et al.*, J. Phys. Chem Lett. 7, 22 (2016)
Santomauro *et al.*, Structural Dynamics 4, 4 (2017)

Liu *et al.*, J. Phys. Chem Lett. 11, 15 (2020)
Liu *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 141, 33 (2019)

...Risolto in tempo



- Specificità chimica
- Struttura elettronica locale
- **Dinamica**

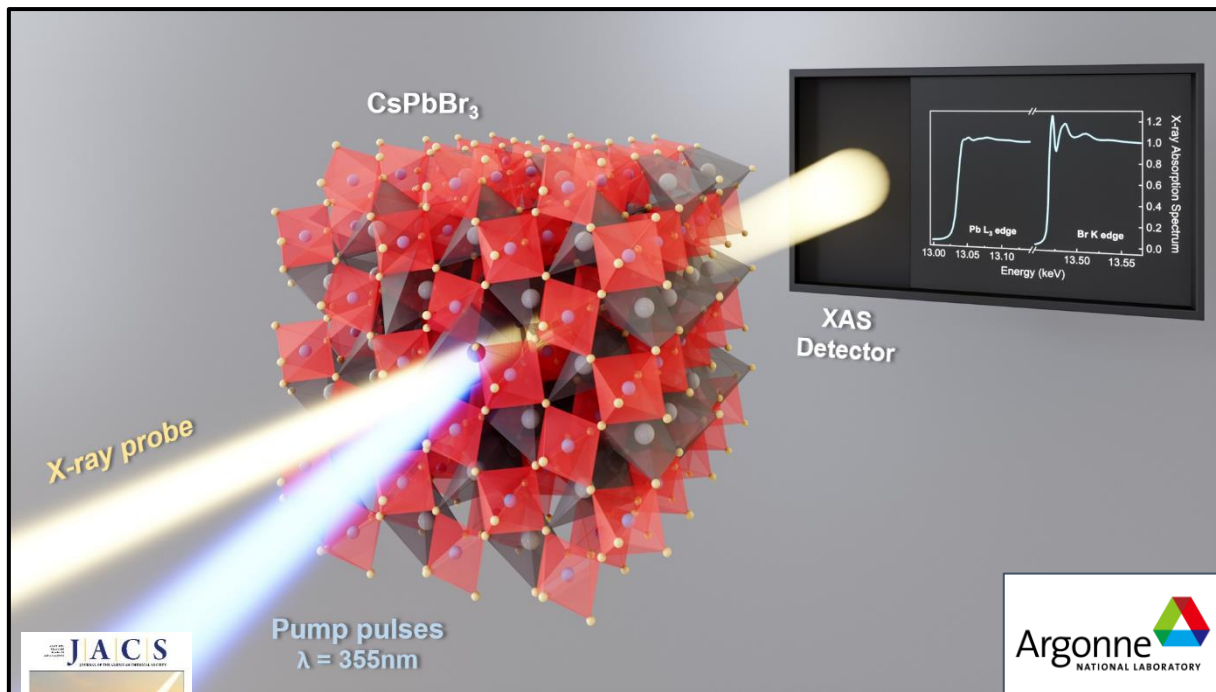
Rehr and Albers Rev. Mod. Phys. 72, 3 (2000)

Zheng *et al.*, J. Phys. Chem Lett. 7, 22 (2016)
Santomauro *et al.*, Structural Dynamics 4, 4 (2017)

Liu *et al.*, J. Phys. Chem Lett. 11, 15 (2020)
Liu *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 141, 33 (2019)

Separare effetti puramente termici da effetti indotti dalla luce

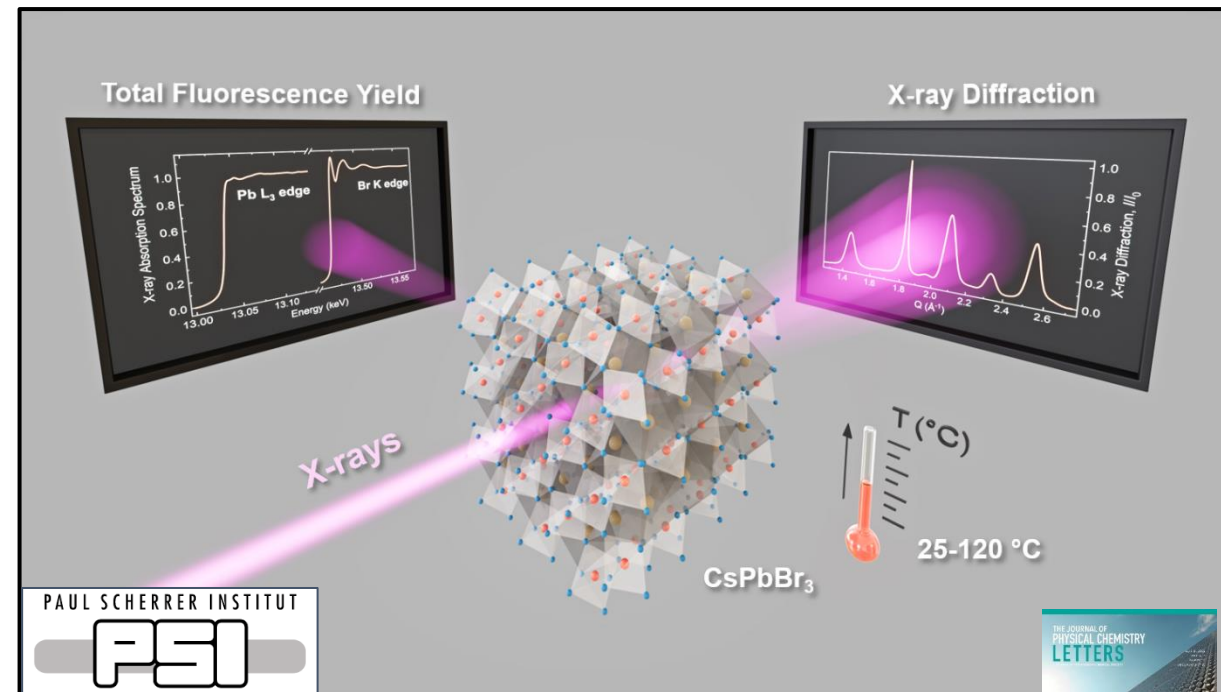
Solo effetti causati dalla luce



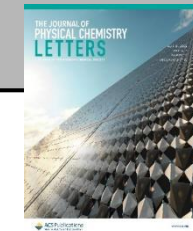
J. Am. Chem. Soc. **143**, 9048–9059 (2021)



Solo effetti causati dal calore



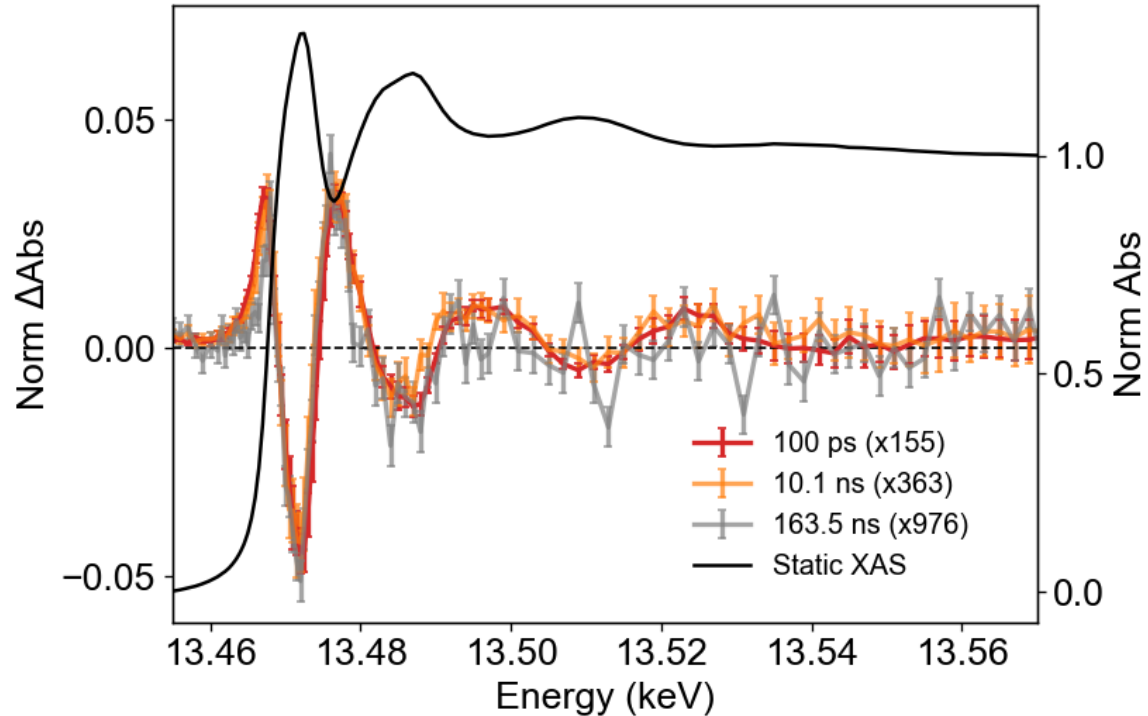
J. Phys. Chem. Lett. **13**, 3382–3391 (2022)



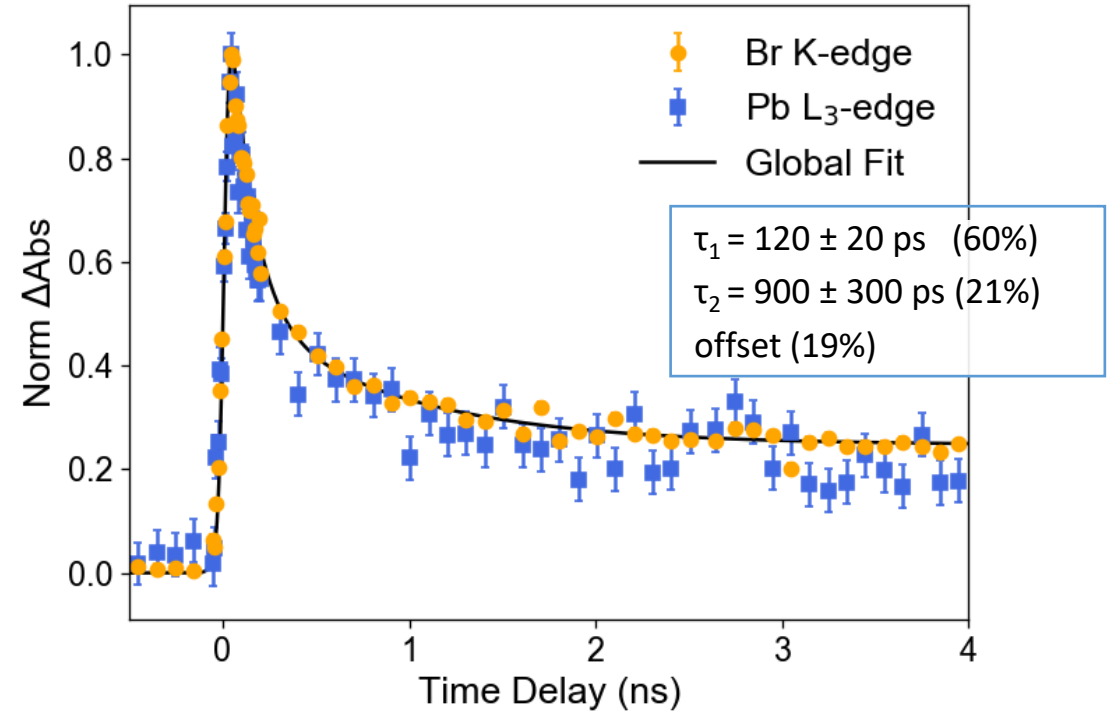
Comparare la risposta a due stimoli diversi da parte dello stesso sistema aiuta a capire i meccanismi microscopici del sistema stesso

Tracce in energia

Soglia K del Br

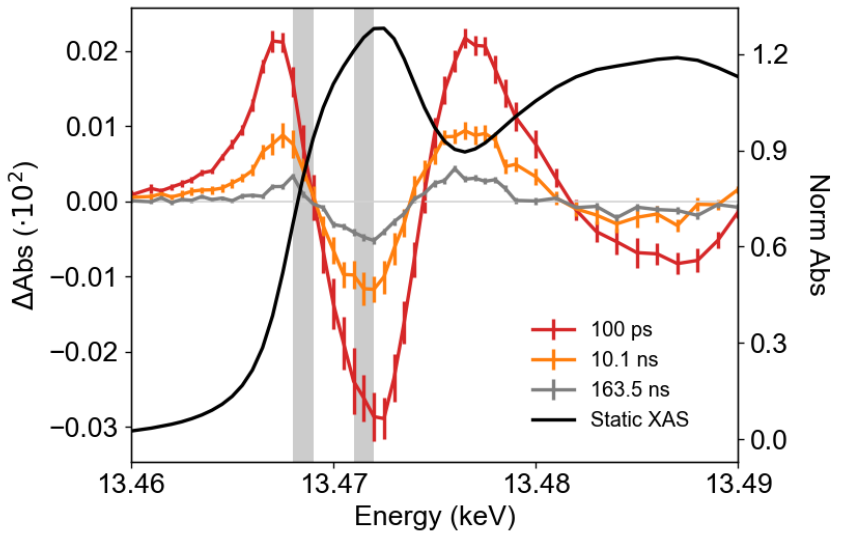
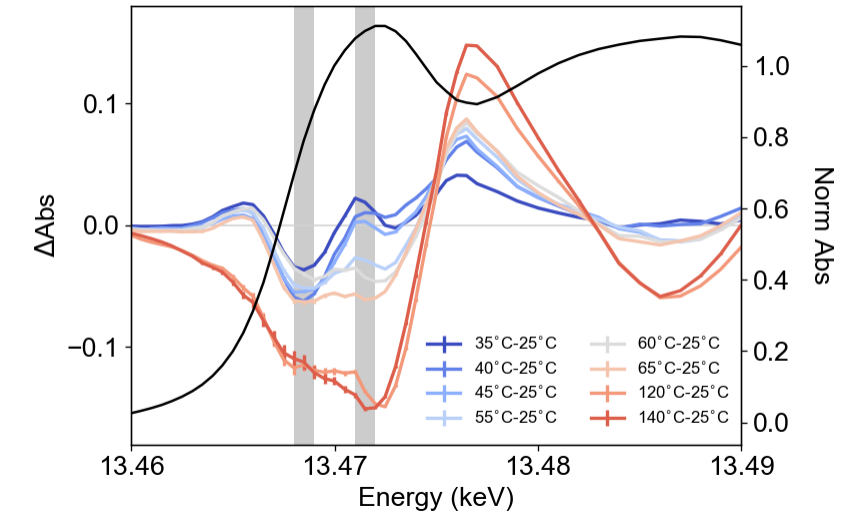


Dinamica temporale

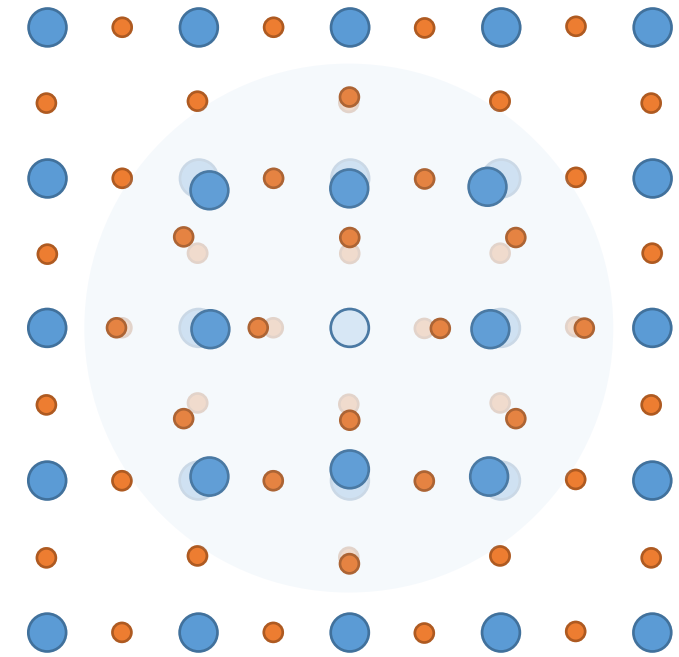


- Il sistema cambia struttura e mantiene lo stesso cambiamento nel tempo
- Risposte elettronica e di struttura correlate tra loro
- Il sistema torna direttamente allo stato iniziale (di equilibrio)

Cosa ci mostra XAS alla soglia del Bromo



Effetti termici esclusi dalla fotodinamica!



- Lunga sopravvivenza delle cariche
 - Struttura ionica flessibile
- ⇒ polarone

The background features a light blue gradient with several semi-transparent, overlapping geometric shapes. On the left, there is a heatmap-like visualization with a color scale from blue to red. On the right, there are several grey, 3D-style rectangular blocks. A white rectangular box with a black border is centered horizontally across the middle of the image.

Conclusioni

Conclusioni

Processi fisici fondamentali hanno luogo all'intersezione tra nanoscala ed ultraveloce.



Misure stroboscopiche (pump-probe) su dinamica ripetibile con impulsi laser ultracorti (fs-as)

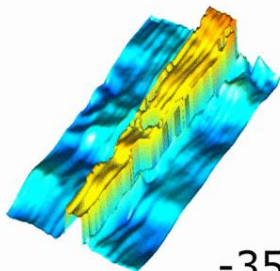
Attosecondo



Sorgenti di Raggi X coerenti

HHG

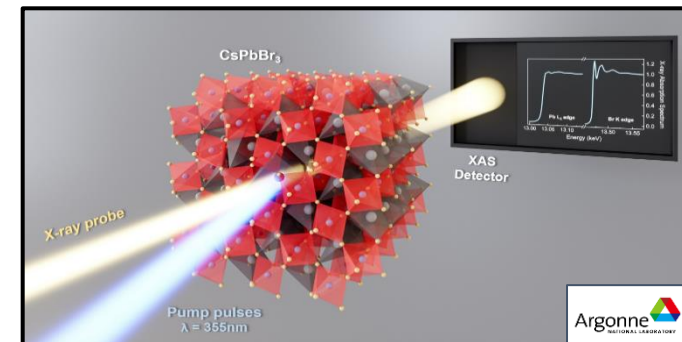
Visualizzare la dinamica del campione acquisendo immagini con risoluzione nanometrica



-35 ps

XFEL

Studiare il comportamento dei materiali con specificità per elemento chimico e stato di ossidazione



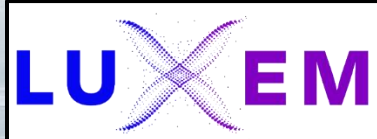
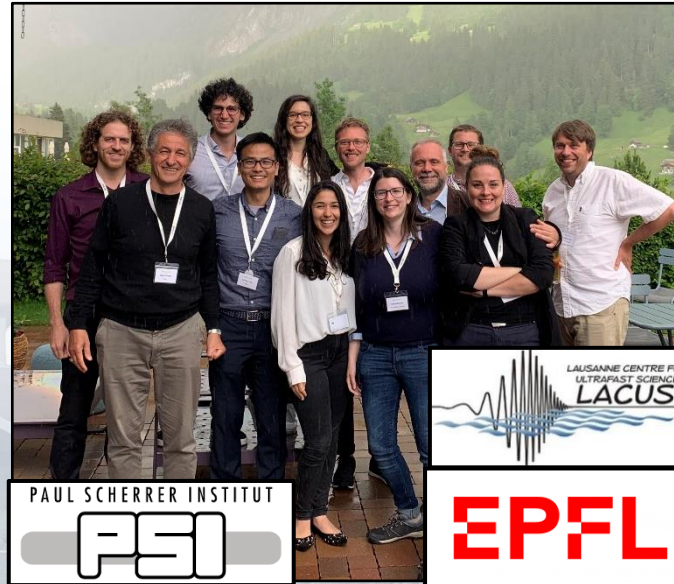
La complementarità di questi approcci permette lo studio di materiali complessi ed innovativi alla nanoscala

Teams & Acknowledgements

<https://luxem.unipv.it/>



UNIVERSITÀ DI PAVIA
Dipartimento di Fisica



- Prof. Edoardo Baldini
- Prof. Daniel Adams
- Dr. Cristian Svetina
- Dr. Daniele Pergolesi
- Dr. Natacha Ohanessian
- Dr. Francesco Barantani
- Dr. Jeremie Teyssier
- Dr. Chris Milne
- Dr. Frederico Lima
- Dr. Dmitry Khakhulin
- Dr. Mykola Biednov
- Dr. Yohei Uemura
- Dr. Hazem Yousef
- Dr. Grigory Smolentsev

