



Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Fisica

Dissertazione di Laurea Triennale

Scattering Raman stimolato con impulsi al femtosecondo

Studente: Edoardo Milanetti

Relatore: Dr. Tullio Scopigno

Anno accademico 2009/2010

Indice

Capitolo 1

Introduzione.....	3
1.1 Effetto Raman spontaneo e stimolato.....	4
1.2 Descrizione dell'esperimento FSRS.....	5
1.3 Spiegazione fisica dell'esperimento.....	9

Capitolo 2

2.1 Approccio classico dell'esperimento.....	11
--	----

Capitolo 3

3.1 Processo non lineare.....	17
3.2 Approccio quantistico.....	18
3.3 Luminescenza calda.....	24
Conclusioni.....	28
Bibliografia.....	29

Capitolo 1

Introduzione

Nonostante la lunga storia della chimica, l'osservazione in tempo reale delle reazioni chimiche è un'obiettivo piuttosto recente.

Una reazione chimica è una trasformazione della materia che partendo dai reagenti arriva ai prodotti passando per uno stato di transizione, il quale fu storicamente introdotto per rappresentare lo stadio della reazione in cui i componenti non possono essere identificati né con i reagenti e né con i prodotti. Tuttavia questo stato intermedio è un vero stato della materia che possiede specifiche proprietà e caratteristiche e, nonostante il breve tempo di vita, deve essere considerato come un composto indipendente.

La spettroscopia fornisce varie tecniche attraverso le quali possiamo determinare le caratteristiche strutturali della materia. Ci soffermeremo in particolare sulla spettroscopia Raman utilizzata per ricavare le informazioni vibrazionali della materia, spesso usata negli studi chimici e biologici risolti nel tempo.

Siamo interessati in questa dissertazione a studiare il cambiamento strutturale di una molecola durante una trasformazione ultraveloce che porta il campione preso in esame da uno stato iniziale g ad uno stato finale f .

E' evidente che studiare spettroscopicamente gli stati vibrazionali intermedi della molecola durante la sua trasformazione che avviene nella scala dei tempi dei femtosecondi, significa utilizzare degli impulsi che siano dello stesso ordine di grandezza della durata della trasformazione. In questo senso l'avvento dei Laser al femtosecondo ha reso possibile lo sviluppo di tecniche spettroscopiche vibrazionali risolte nel tempo per rivelare appunto i cambiamenti strutturali dei processi chimici e biologici.

Tuttavia ci sono stati due ostacoli fondamentali sullo sviluppo di tali tecniche:

1. La difficoltà di generare impulsi laser ultraveloci nella regione del medio infrarosso (lunghezza d'onda generalmente utilizzata per la spettroscopia vibrazionale) a causa del diretto assorbimento infrarosso. Le tecniche di sondaggio del diretto infrarosso, infatti, sono state generalmente limitate ad un tempo di risoluzione di ~ 200 fs in una stretta regione spettrale di ~ 200 cm^{-1} .
2. Il limite della trasformata di Fourier per la durata e l'ampiezza di banda. Infatti a causa del principio di indeterminazione si può riuscire ad ottenere un ampio spettro vibrazionale sopra la frequenza di 3000 cm^{-1} , ma la durata dell'impulso dovrà essere maggiore di $0,7$ ps per avere una risoluzione spettrale accettabile. Il tempo dell'impulso però sarebbe incompatibile con la durata della trasformazione chimica e non darebbe alcuna informazione sugli stati vibrazionali della molecola durante la reazione.

Dunque, è chiaro che per seguire il nostro scopo e quindi monitorare in tempo reale una reazione chimica ultraveloce, dobbiamo utilizzare un impulso sonda che sia dello stesso ordine di grandezza del tempo di reazione. Studiare la spettroscopia del campione con un impulso di durata più lunga non ci darebbe alcuna informazione sulle transizioni vibrazionali della molecola durante la reazione. Abbiamo anche visto però che l'utilizzo di fasci con impulsi ultracorti non ci permette di avere uno spettro con una buona risoluzione. Sappiamo infatti che la risposta in frequenza corrisponde alla trasformata di Fourier dell'impulso iniziale. La trasformata di Fourier di una Gaussiana è ancora una Gaussiana ma con ampiezza di banda inversa alla Gaussiana che descrive il campo iniziale. Utilizzare quindi un impulso molto breve, implica una risposta in frequenza troppo larga, e quindi una cattiva risoluzione spettrale. Questo è noto come principio di indeterminazione tra il tempo e l'energia, o appunto limite di trasformata.

Sembrerebbe quindi un obiettivo piuttosto elusivo quello di riuscire a sondare in tempo reale una reazione chimica ultraveloce. Vediamo però come la tecnica FSRS (femtosecond stimulated Raman spectroscopy) superi le difficoltà incontrate nella spettroscopia Raman convenzionale.

1.1 Effetto Raman spontaneo e stimolato

La tecnica FSRS è una tecnica spettroscopica basata sul Raman stimolato. Vediamo quindi, prima di passare alla descrizione dettagliata dell'esperimento, quali sono i principi dell'effetto Raman.

L'effetto Raman è un esempio di interazione non lineare anelastica della radiazione con la materia: Se inviamo un campo elettromagnetico su un campione, questo può interagire con i modi vibrazionali propri della materia e dare luogo a un nuovo campo a frequenza diversa del campo incidente.

Quello che succede fisicamente è rappresentabile dal seguente modello classico: a causa dell'agitazione termica, consideriamo che prima dell'interazione tra radiazione e materia, il campione ha già attivati i propri modi vibrazionali ad una certa frequenza di risonanza. Quando inviamo il fascio di radiazione sul campione, il campo elettromagnetico dell'onda incidente (chiamato campo pompa), interagisce con il materiale mettendo in oscillazione gli elettroni di cui è composto. Questo causa di conseguenza le oscillazioni degli atomi, che alterano in generale sia il momento di dipolo sia la polarizzabilità della molecola poiché causano un periodico cambiamento nella distribuzione delle cariche elettriche in essa.

Macroscopicamente si ha come conseguenza una modulazione alla frequenza di risonanza molecolare dell'indice di rifrazione del mezzo che genera una nuova radiazione a frequenza diversa da quella della radiazione incidente. In particolare, lo spettro dell'onda luminosa emergente presenta due picchi accanto alla frequenza iniziale spostate fra loro di una quantità

pari alla frequenza di vibrazione molecolare. Tre sono infatti i casi che si possono verificare nello scattering dovuto dall'interazione radiazione-materia:

1. L'onda elettromagnetica incidente ha la stessa energia dell'onda elettromagnetica emergente. Questo significa che non vi è stato nessuno scambio di energia tra l'onda e i moti vibrazionali molecolari. Pertanto la diffusione viene considerata elastica, effetto Rayleigh, che si verifica con maggiore probabilità.
2. La molecola colpita dalla radiazione elettromagnetica acquista energia, pertanto il fascio emergente ha energia inferiore di quello incidente. In questo caso la molecola assorbe un fotone dall'onda elettromagnetica e si porta da uno stato energetico iniziale g ad uno stato virtuale eccitato (stato elettronico n'). Da questo stato decade velocemente portandosi allo stato vibrazionale eccitato n , con emissione di un fotone a frequenza inferiore rispetto al fotone incidente. Questo appena descritto è lo shift Stokes.
3. È anche possibile uno shift anti-stokes in cui la molecola trovandosi già ad uno stato vibrazionale eccitato n passa allo stato finale g , sempre passando attraverso un livello virtuale. In questo caso la radiazione emessa dalla molecola ha energia maggiore rispetto a quella incidente, e ciò a spese della energia vibrazionale della molecola stessa.

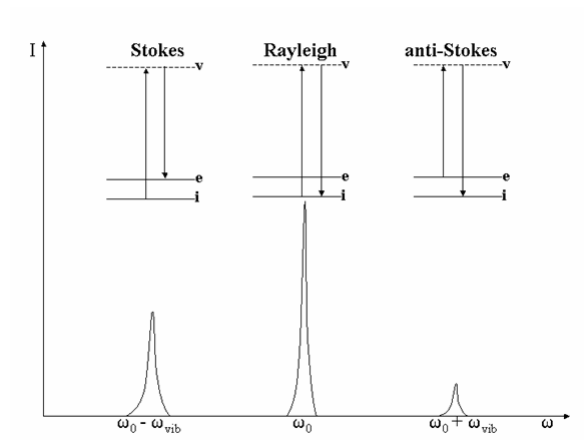


Figura 1. In figura sono riportati i tre casi possibili dell'interazione radiazione-materia. L'effetto rayleigh per l'urto elastico e l'effetto Raman (Stokes e anti-Stokes) per l'urto anelastico.

A causa del fattore di Boltzmann le righe anti-stokes sono molto più deboli di quelle stokes perché generalmente gli stati eccitati sono meno popolati dello stato fondamentale. Questo appena descritto è l'effetto Raman spontaneo, che però, come abbiamo detto precedentemente presenta molte difficoltà e limitazioni nello studio in tempo reale di una reazione chimica.

Vediamo, dunque, quale sia il principio del Raman stimolato:

Consideriamo due campi ottici, un fascio Raman pump coerente a frequenza w_p e un fascio Stokes probe a frequenza w_s . Entrambi sono incidenti sul campione che contiene una vibrazione

molecolare $w_0 = w_p - w_s$. Come per l'effetto Raman spontaneo viene prodotta una radiazione elettromagnetica: una luce coerente Raman stimolato, un effetto non lineare, si mostra come un guadagno a w_s , con una sezione d'urto molto più larga che è proporzionale al flusso di fotoni del campo Stokes.

Pertanto, sotto l'eccitazione di un fascio laser intenso, osserviamo un processo di scattering di alta efficienza risultato della versione stimolata del processo Raman scattering. Più del 10% dell'energia incidente urta anelasticamente convertendo la sua frequenza nella frequenza Stokes.

1.2 Descrizione dell'esperimento FSRS

La tecnica FSRS è stata sviluppata negli ultimi anni ed è di particolare interesse perchè è riuscita a superare le limitazioni incontrate nella spettroscopia Raman convenzionale utilizzando impulsi ultraveloci.

Questa nuova tecnica produce spettri di alta qualità, privi della fluorescenza di fondo (fenomeno che tende a formarsi durante la spettroscopia Raman introducendo così rumore nel segnale in uscita).

Con questa tecnica si riesce a collezionare rapidamente spettri vibrazionali ad alta risoluzione sulla scala dei tempi del femtosecondo, sia per lo stato elettronico fondamentale che per gli stati eccitati.

La strategia di misura consiste nell'irradiare il sistema con una sequenza di impulsi molto più brevi del suo tempo caratteristico di transizione in modo da fornire un'analisi approfondita dei meccanismi della trasformazione. In questo modo le transizioni elementari del campione in esame possono essere descritte come una serie di "istantanee", scomponendo cioè il moto continuo in una serie di fotogrammi.

Lo sviluppo della tecnologia dei laser pulsati ha permesso di raggiungere la risoluzione temporale necessaria e di intraprendere una classe di esperimenti cui è stato dato il nome di 'femtochimica', fornendo una nuova e più profonda visione del mondo delle trasformazioni microscopiche. Tale scopo, come vedremo in dettaglio per l'esperimento FSRS, è stato conseguito servendosi di tecniche di "pump-probe", che consistono nello stimolare il campione con coppie di impulsi laser, il secondo dei quali viene progressivamente ritardato di un tempo t rispetto al primo.

Il semplice principio che c'è dietro gli esperimenti di pump and probe è quello di perturbare il campione per opera di uno stimolo (pump) e di riuscire a leggere l'effetto prodotto tramite un'opportuna sonda (probe). Il fascio pump che funge da stimolo viene chiamato pompa attinica, mentre il fascio probe sarà costituito dall'azione simultanea di due fasci: un fascio probe Stokes ultracorto che funge da sonda e un ulteriore fascio pump.

Nell'esperimento FSRS, per la parte probe, vengono utilizzati due impulsi nel vicino infrarosso (NIR) ovvero che si trovano nella regione dello spettro elettromagnetico che va da

circa 800 nm a 2500 nm:

- Il primo impulso utilizzato sarà un impulso pump Raman centrato a 795 nm con una stretta ampiezza di banda, ma una larghezza più ampia per il dominio temporale (1-3 ps, circa $5-15 \text{ cm}^{-1}$, 30-1500 nJ).
- Il secondo è un impulso continuo probe Stokes (30-50 fs, 830-960 nm, <20nJ), ovvero un fascio con una stretta banda nel dominio temporale, con un tempo compatibile alla durata delle transizioni vibrazionali durante la trasformazione. Di conseguenza una larga ampiezza di banda per il dominio delle frequenze.

Proprio per il funzionamento descritto precedentemente del Raman stimolato, quando entrambi gli impulsi, pump e probe, sono incidenti sul campione simultaneamente, quello che osserviamo sono dei netti picchi Raman sullo spettro continuo del probe. Tali picchi corrispondono alle fondamentali transizioni Raman dei differenti modi vibrazionali del campione.

Sappiamo che, per gli esperimenti Raman stimolato, la radiazione diffusa dal campione sarà una luce coerente diffusa in modo collineare con il fascio probe incidente. Non conoscendo a priori, per ogni tempo t , la frequenza vibrazionale del campione analizzato, l'idea di fondo è quella di inviare su di esso due radiazioni una delle quali (probe) ha un'indeterminazione elevata sulle frequenze incidenti, avendo un impulso molto stretto sulla scala del tempo. I picchi osservati dunque nel risultato finale (ovvero lo spettro del probe continuo) corrisponderanno alle frequenze dove si è registrato un netto guadagno Raman, dove cioè la frequenza vibrazionale del campione corrisponde alla differenza $\omega_0 = \omega_p - \omega_s$ (effetto Raman). Ogni volta che l'esperimento viene ripetuto, al variare del tempo di ritardo tra il pump ed il probe, otterremo di volta in volta i picchi del guadagno Raman in posizioni differenti dello spettro, e quindi a frequenze differenti. Ogni volta sarà quindi possibile ricavare le frequenze di vibrazione della molecola caratteristiche per ogni tempo della trasformazione.

Il rapporto tra l'intensità dell'impulso probe con e senza il pump (ovvero il rapporto pump-on pump-off) ci permette di ricavare il coefficiente di trasmittanza (I/I_0). Il grafico che otteniamo è dunque un convenzionale spettro Raman la cui risoluzione è data dalla durata del Raman pump, dalla naturale ampiezza vibrazionale del sistema e dalla risoluzione dello spettrografo.

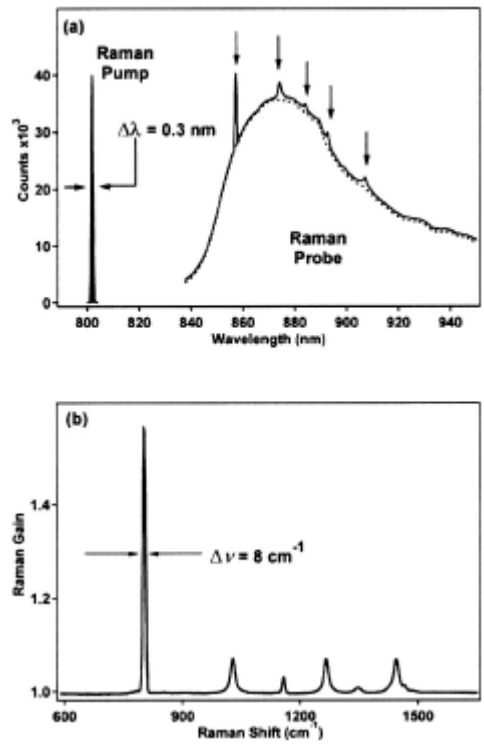


Figura 2: Riporta gli spettri del Raman pump e del Raman Probe (Stokes), con il grafico del Raman Shift ottenuto dal rapporto dell'intensità con e senza il fascio pump Raman.

1.3 Spiegazione fisica dell'esperimento

Ad iniziare la fotochimica di interesse è un primo impulso visibile ultracorto (<30 fs). L'evoluzione strutturale del sistema è sondata, come detto precedentemente, da due fasci pump e probe che guidano la transizione Raman stimolata.

Il fascio pump è sempre presente durante l'esperimento e ha un'ampiezza nel dominio del tempo molto grande in modo tale da poter mantenere nello stato eccitato il sistema dopo l'interazione con la pompa attinica che ha iniziato la fotochimica di interesse.

Grazie ad un carrelletto meccanico si può scegliere di volta in volta il tempo di ritardo tra la pompa attinica e l'impulso probe, in modo tale da studiare le transizioni vibrazionali possibili del campione per tempi diversi della trasformazione. Ogni volta che eseguiremo l'esperimento otterremo uno spettro Raman-shift, che corrisponderà alle transizioni vibrazionali del tempo t^* , al quale abbiamo eseguito l'esperimento. La collezione di tanti spettri, per ogni tempo t scelto, ci permette di ricostruire l'evoluzione dei cambiamenti strutturali della molecola.

Da un punto di vista energetico quello che succede segue il seguente schema:

Il primo impulso pump (con lunghezza d'onda nel visibile) promuove il sistema dallo stato iniziale $|0\rangle\langle 0|$ allo stato $|n\rangle\langle n|$, dove n corrisponde all' n -esimo stato vibrazionale dello stato elettronico eccitato. Passare ad uno stato eccitato significa far evolvere il sistema in un'altra superficie di energia potenziale per un certo tempo T , che possiamo scegliere noi ogni volta, nel punto in cui arriva l'impulso probe (sempre in combinazione con l'impulso di lunga durata pump Raman). All'arrivo del probe inizia nel campione una coerenza vibrazionale, $|n+1\rangle\langle n|$, che modula la polarizzazione macroscopica del campione alla frequenza di vibrazione.

Il processo FSRS è completato durante il defasamento vibrazionale del modo in questione quando viene inviato un'altro impulso pump Raman incidente sul campione con la conseguente emissione collineare di fotoni lungo il fascio probe ($k_{FSRS} = -k_{Raman} + k_{probe} + k_{Raman} = k_{probe}$).

Per ogni tempo, ad ogni istante dell'evoluzione, gli elettroni e gli atomi prenderanno una configurazione diversa, acquisendo quindi una differente frequenza vibrazionale e verrà rilevata ogni volta una nuova frequenza in emissione. Quindi l'evoluzione temporale della polarizzazione macroscopica del sistema è interamente determinata dallo stato del sistema al tempo di arrivo dell'impulso probe.

Il pacchetto d'onda lanciato dal fascio probe evolve diversamente nelle diverse regioni della superficie di potenziale e questo implica quindi che al rivelatore arriveranno fotoni di energia differente a seconda del ritardo T scelto tra il pump e il probe. (tempo che ovviamente può essere determinato con una precisione ai femtosecondi).

La frequenza vibrazionale indotta nel campione all'arrivo dell'impulso probe decade esponenzialmente secondo la legge esponenziale $e^{-\gamma t}$, con un tempo caratteristico di defasamento vibrazionale di T_2^{vib} .

La rilevazione della radiazione generata dalla polarizzazione del campione si manifesta, nel dominio della frequenza, attraverso 3 picchi lorentziani: la banda principale sarà alla frequenza w_s , mentre le stokes e anti-stokes rispettivamente alle frequenze di $w_s - w_0$ e $w_s + w_0$.

La larghezza di questi picchi è determinata dalla convoluzione della durata del pump Raman e dal tempo di defasamento vibrazionale. Per un tempo Raman pulse di 2 ps e un tempo di defasamento vibrazionale di 70 fs, la larghezza è di circa 17 cm^{-1} .

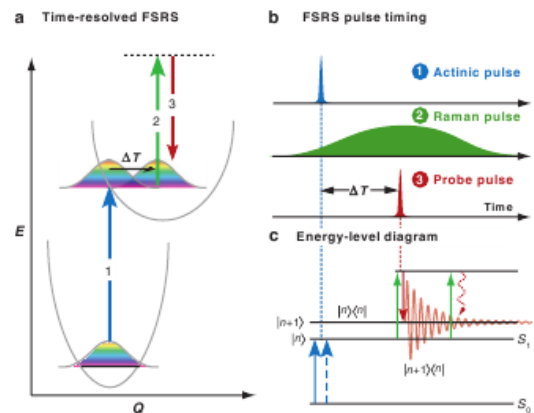


figura 3. Illustra lo schema dell'esperimento. L'immagine "a" rappresenta un diagramma energetico di un tipico esperimento FSRS, mentre nell'immagine "b" vengono rappresentati gli impulsi nel dominio del tempo e l'immagine "c" rappresenta la descrizione fisica attraverso gli stati quantistici.

Capitolo 2

2.1 Approccio classico dell'esperimento

La teoria della spettroscopia Raman comprende sia un approccio classico che quantistico. Shen e Bloembergen hanno sviluppato una descrizione classica dell'accoppiamento d'onda dello scattering Raman stimolato con radiazione continua. E' chiaro che possiamo considerare, in buona approssimazione, l'impulso pump come un'onda continua, ma la stessa approssimazione non può essere fatta per l'impulso probe. Pertanto nel caso dell'esperimento FSRS la teoria per lo scattering Raman stimolato deve essere riesaminata e modificata.

Studiamo la teoria dell'FSRS descrivendo l'approccio classico dell'accoppiamento d'onda: quando un intenso campo elettrico $\vec{E}(\vec{r}, t)$ incide sul campione, induce una risposta non lineare del mezzo descritta dalla polarizzazione $\vec{P}(\vec{r}, t)$ che è funzione del campo elettrico. Anche il campo elettrico stesso viene modificato in modo non lineare durante la sua propagazione nel mezzo. Questo processo è descritto dalle equazioni di Maxwell.

Consideriamo inoltre il mezzo come una serie di oscillatori armonici con coordinata vibrazionale Q , e consideriamo per comodità solamente una frequenza vibrazionale w_0 .

La densità della Lagrangiana per la luce accoppiata alle vibrazioni è data dalla somma di tre contributi: il termine di lagrangiana della radiazione, della vibrazione e dell'interazione:

$$(0)L = L_{rad} + L_{vib} + L_{int}$$

Il primo termine è dato da:

$$(1)L_{rad} = \frac{1}{2}(|\vec{E}|^2 - |\vec{B}|^2)$$

Il secondo termine, la lagrangiana per vibrazione, è dato da:

$$(2)L_{vib} = N(\frac{1}{2}\dot{Q}^2 - \frac{1}{2}w_0^2Q^2)$$

Dove N è il numero di oscillatori per unità di volume.

Infine il terzo ed ultimo contributo è dato dall'interazione della luce con il mezzo, dato da:

$$(3)L_{int} = -N(-\vec{P}\vec{E}) = N\alpha\vec{E}\vec{E}$$

In questo ultimo passaggio abbiamo utilizzato il modello Placzek per la polarizzazione dell'oscillatore, ovvero:

$$(4)\vec{P}(\vec{r}, t) = \alpha\vec{E}(\vec{r}, t)$$

Dove \vec{r} rappresenta una coordinata macroscopica del mezzo, mentre α la polarizzabilità, ovvero una proprietà specifica della molecola che rappresenta la tendenza di una distribuzione di carica ad essere distorta dalla sua forma originaria sotto l'azione di un campo elettrico esterno.

Possiamo dunque esprimere la polarizzabilità in serie di Taylor nella coordinata vibrazionale Q :

$$(5) \alpha \approx \alpha_{0+} \left(\frac{d\alpha}{dQ} \right)_0 Q + \dots \equiv \alpha_0 + \alpha'_0 Q + \dots$$

Scriviamo ora l'equazione di lagrange del moto:

$$(6) \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{Q}} \right) - \frac{\partial L}{\partial Q} = 0$$

Dato che la Lagrangiana di radiazione non dipende da Q , allora le derivate rispetto a Q e \dot{Q} danno contributo nullo nell'equazione di Lagrange.

Sostituendo $L = L_{vib} + L_{int}$ nell'equazione (6) e considerando lo sviluppo in serie della polarizzabilità otteniamo:

$$(7) \frac{d^2 Q}{dt^2} + 2\gamma \frac{dQ}{dt} + w_0^2 Q = \alpha'_0 |\vec{E}(\vec{r}, t)|^2$$

Qui abbiamo tenuto conto del fatto che la vibrazione decade esponenzialmente secondo la legge $e^{-\gamma t}$, aggiungendo il termine di smorzamento $2\gamma \frac{dQ}{dt}$, dove la costante di smorzamento γ è tipicamente data da $\gamma = T_Q^{-1} + T_{pop}^{-1}$ con T_Q il tempo di defasamento vibrazionale e T_{pop} il tempo di vita della specie transiente.

Consideriamo ora l'equazione di Maxwell che descrive come il mezzo modifica il campo macroscopico $\vec{E}(\vec{r}, t)$:

$$(8) \nabla^2 \vec{E}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = \frac{4\pi N}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}(\vec{r}, t)}{\partial t^2}$$

Nel seguito assumeremo per convenienza che la luce sia polarizzata linearmente, ovvero il campo elettrico oscilla solamente in una sola direzione ortogonale al campo magnetico. Consideriamo inoltre che la direzione di propagazione dell'onda sia l'asse z .

Riscriviamo dunque l'equazione di Maxwell considerando queste assunzioni, utilizzando il modello di Placzek descritto precedentemente e l'espansione in serie di potenze della polarizzabilità α .

$$(9) \frac{\partial^2 E(z, t)}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E(z, t)}{\partial t^2} \approx \frac{4\pi}{c^2} N \frac{\partial^2 ((\alpha_0 + \alpha'_0 Q) E(z, t))}{\partial t^2}$$

Assumendo però che $N\alpha_0 \ll 1$ (dato che $N \approx 10^{21} \text{cm}^{-3}$ e che $\alpha_0 \approx 10^{-24} \text{cm}^3$) allora possiamo riscrivere la precedente equazione come:

$$(10) \frac{\partial^2 E(z, t)}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E(z, t)}{\partial t^2} \approx \frac{4\pi}{c^2} N \alpha'_0 \frac{\partial^2 (QE(z, t))}{\partial t^2}$$

Le equazioni centrali dello studio della teoria dello scattering Raman stimolato sono dunque l'equazione dell'oscillatore armonico smorzato forzato derivante dall'equazione di Lagrange e l'equazione dei Maxwell che descrive come viene modificato il campo elettrico nel mezzo. Procederemo risolvendo prima l'equazione (7) trovando $Q(t)$ e sostituendo tale risultato nell'equazione di Maxwell (10) per determinare il campo elettrico in uscita $E(z, t)$.

Per la risoluzione dell'eq. (7) bisogna sostituire il campo elettrico totale, che per l'esperimento FSR è dato dalla somma tra il campo Raman e quello Stokes, dato che agiscono simultaneamente sul campione, abbiamo quindi:

$$(11) E(z, t) = E_p(z, t) + E_s(z, t)$$

Dove i due campi sono impulsi gaussiani:

$$(12) E_p(z, t) = E_p^0 e^{-(t-z/c)^2/2\tau_p^2} e^{-iw_p(t-z/c)}$$

$$(13) E_s(z, t) = E_s^0 e^{-(t-z/c)^2/2\tau_s^2} e^{-iw_s(t-z/c)}$$

Data una funzione $f(w)$ la sua trasformata di Fourier è data da $f(w) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}} e^{-iwt} f(t) dt$, $\forall w \in \mathbb{R}$. Allora i rispettivi spettri dei campi ottici incidenti, dati dalla trasformata di Fourier delle equazioni (12) e (13), sono:

$$(14) E_p(z, w) = E_p^0 \sqrt{2\pi} \tau_p e^{-(w-w_p)^2 \tau_p^2/2} e^{iwz/c}$$

$$(15) E_s(z, w) = E_s^0 \sqrt{2\pi} \tau_s e^{-(w-w_s)^2 \tau_s^2/2} e^{iwz/c}$$

Sostituendo $E(z, t)$ nell'equazione (7) bisogna determinarne il modulo quadro, dato da quattro componenti:

$$(16) |E(z, t)|^2 = |E_p(z, t) + E_s(z, t)|^2 = (E_p(z, t) + E_s(z, t))(E_p^*(z, t) + E_s^*(z, t)) = E_p E_p^* + E_p E_s^* + E_s E_p^* + E_s E_s^*$$

Tra le quattro componenti solamente due hanno la giusta frequenza per esercitare il termine forzato e avviare il moto della vibrazione coerente all'interno del campione, nello specifico:

$E_p(z, t) E_s^*(z, t)$ possiede la frequenza $\sim e^{-i(w_p-w_s)t}$ con vibrazione coerente $Q \sim e^{-iw_0 t}$

$E_p^*(z, t) E_s(z, t)$ possiede la frequenza $\sim e^{i(w_p-w_s)t}$ con vibrazione coerente $Q^* \sim e^{iw_0 t}$

Sostituendo la prima componente $E_p(z, t) E_s^*(z, t)$ nell'equazione (7) otteniamo:

$$(17) \frac{d^2 Q}{dt^2} + 2\gamma \frac{dQ}{dt} + w_0^2 Q = \alpha'_0 E_p E_s^*$$

Sostituiamo ora a E_s e E_p i valori espressi nelle equazioni (12) e (13), otteniamo così:

$$(18) \frac{d^2 Q}{dt^2} + 2\gamma \frac{dQ}{dt} + w_0^2 Q = \alpha'_0 E_p E_s^* e^{-t'^2/2\tau - i(w_p-w_s)t'}$$

In questa ultima equazione abbiamo definito $1/\tau^2 = 1/\tau_p^2 + 1/\tau_s^2$. E' chiaro che la vibrazione nel mezzo è data dalla forza impulsiva dovuta dall'accoppiamento dei campi, per una durata di ordine τ (che nell'esperimento di McCamant corrisponde ad una durata dell'impulso ultracordo Stokes, ovvero $\tau \approx \tau_s \sim 30 - 50$ fs).

A questo punto non ci rimane altro che risolvere l'equazione differenziale al secondo ordine dell'eq. (18) per trovare la soluzione $Q(z, t)$ da poter sostituire nell'equazione di Maxwell. Possiamo ottenere la soluzione particolare dell'oscillatore armonico smorzato e forzato $Q_\rho(z, t)$, prendendo la trasformata di Fourier (in t e non in t') e integrando successivamente per parti, rimuovendo in questo modo le derivate in t . La soluzione nello spazio delle frequenze (ottenuto dalla trasformata) sarà quindi:

$$(19) Q_\rho(z, w) = \frac{f(w) e^{iwz/c}}{w_0^2 - w^2 - i2\gamma w}$$

con $f(w)$ data dall'espressione:

$$(20) f(w) = \int_{-\infty}^{\infty} E_p^0 E_s^{0*} \alpha'_0 e^{-t'^2/2\tau^2} e^{-i(w_p-w_s)t'} e^{iwt'} dt' = E_p^0 E_s^{0*} \alpha'_0 \sqrt{2\pi} \tau e^{-(w-w_p-w_s)^2 \tau^2/2}$$

$f(w)$ è una distribuzione gaussiana centrata in $w_p - w_s$. Mentre la soluzione per l'altra equazione, ovvero:

$$(21) \frac{d^2 Q}{dt^2} + 2\gamma \frac{dQ}{dt} + w_0^2 Q = \alpha'_0 E_p^* E_s$$

sarà:

$$(22) Q_\rho^*(z, w) = \frac{E_p^{0*} E_s^0 \alpha'_0 \sqrt{2\pi} \tau e^{-(w+w_p-w_s)^2 \tau^2/2} e^{iwz/c}}{w_0^2 - w^2 - i2\gamma w}$$

Data la forza impulsiva ultracorta dell'equazione (18) allora dovremmo tener conto anche della soluzione omogenea e non solo di quella particolare che abbiamo appena calcolato. La soluzione omogenea sarà quella relativa all'oscillatore libero smorzato:

$$(23) \frac{d^2 Q}{dt^2} + 2\gamma \frac{dQ}{dt} + w_0^2 Q = 0$$

In particolare, per un sistema sottosmorzato, la soluzione omogenea è data da:

$$(24) Q_h(t) = B e^{-\gamma t} e^{-i(w_d + \varphi)}, t > 0$$

Dove B e φ sono rispettivamente l'ampiezza e la fase dell'onda e sono determinate dalle condizioni iniziali, mentre la frequenza di smorzamento w_d è data da $w_d = w_0 \sqrt{1 - (\gamma/w_0)^2}$ (Nel caso in cui $\gamma \ll w_0$ allora $w_d \approx w_0$).

Sostituiamo ora la soluzione dell'equazione differenziale dell'oscillatore armonico smorzato forzato nell'equazione di Maxwell, considerando la soluzione $Q(z, t)$ composta da due componenti, la soluzione omogenea e quella particolare.

Allora, considerando solamente il campo Stokes, otteniamo l'equazione:

$$(25) \frac{\partial^2 E_s(z, t)}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E_s(z, t)}{\partial t^2} \approx \frac{4\pi}{c^2} N \alpha'_0 \frac{\partial^2 (Q^*(z, t) E_p(z, t))}{\partial t^2}$$

Per risolverla prendiamo la trasformata di Fourier e otteniamo:

$$(26) \frac{\partial^2 E_s(z, w)}{\partial z^2} - \frac{w^2}{c^2} \frac{\partial^2 E_s(z, w)}{\partial t^2} \approx -\frac{4\pi w^2}{c^2} N \alpha'_0 FT(Q^*(z, t) E_p(z, t))$$

Dove FT sta per trasformata di Fourier. La soluzione Q sarà data da due contributi, quindi siamo interessati a calcolare:

$$(27) FT(Q^*(z, t) E_p(z, t)) = FT(Q_h^*(z, t) E_p(z, t)) + FT(Q_\rho^*(z, t) E_p(z, t))$$

E' facile verificare che la trasformata di $Q_h^*(z, t) E_p(z, t)$ è :

$$(28) FT(Q_h^*(z, t) E_p(z, t)) = B e^{i\varphi} E_p^0 \sqrt{2\pi} \tau_p e^{-(w-w_p-w_0)^2 \tau_p^2/2} e^{i(w+w_0)z/c}$$

Questo è uno stretto spettro shiftato pump Stokes continuo centrato in $w = w_p - w_0$ e appare con il vettore d'onda del pump pulse. Dato però che per una serie di oscillatori armonici la fase è random allora il contributo medio è nullo. Possiamo pertanto omettere il primo termine dell'equazione (27) espresso nell'equazione (28). Il solo termine quindi che rimarrà nell'equazione di Maxwell (26) sarà:

$$(29) FT(Q_\rho^*(z, t) E_p(z, t)) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} Q_\rho^*(z, w) E_p(z, w)$$

Per l'anti-trasmormata di Fourier:

$$(30) Q_\rho^*(z, w) E_p(z, w) = \int_{-\infty}^{\infty} Q_\rho^*(z, \tilde{w}) E_p(z, w - \tilde{w}) d\tilde{w}$$

A questo punto, avendo le espressioni di $Q_\rho^*(z, w)$ e di $E_p(z, w)$ date rispettivamente dalle equazioni (22) e (14), otteniamo:

$$(31) Q_\rho^*(z, w) E_p(z, w) \approx \frac{\alpha_0' \sqrt{2\pi}^{3/2} \tau_s w_0^{-1} e^{-(w_p - w_s - w_0)^2 \tau_s^2 / 2}}{(w - w_p + w_0 + i\gamma)} |E_p^0|^2 E_s^0 e^{i w z / c}$$

Tale risultato è una stretta distribuzione in frequenza di ampiezza 2γ e centrata in $w = w_p - w_0$.

A questo punto la trattazione classica dell'esperimento si può ritenere praticamente conclusa. Sostituiamo infatti il risultato trovato nell'eq. (31) nell'equazione di Maxwell per il fascio probe Stokes (26), che diventa:

$$(32) \frac{\partial^2 E_s(w, t)}{\partial z^2} - \frac{w^2}{c^2} \frac{\partial^2 E_s(w, t)}{\partial t^2} \approx -\frac{w^2}{c^2} 2N \alpha_0' g(w) |E_p^0|^2 E_s^0 e^{i w z / c}$$

$$\text{dove abbiamo definito } g(w) \equiv \frac{\alpha_0' \sqrt{2\pi}^{3/2} \tau_s w_0^{-1} e^{-(w_p - w_s - w_0)^2 \tau_s^2 / 2}}{(w - w_p + w_0 + i\gamma)}$$

Possiamo approssimare l'eq. (31) anche nel seguente modo, definendo la suscettibilità Raman χ_R :

$$(33) \frac{\partial^2 E_s(w, t)}{\partial z^2} - \frac{w^2}{c^2} \frac{\partial^2 E_s(w, t)}{\partial t^2} \approx -\frac{w^2}{c^2} 4\pi N \chi_R(w) |E_p^0|^2 E_s^0(z, w) \text{ con } \chi_R \equiv \frac{N \alpha_0' (2w_0)^{-1}}{(w - w_p + w_0 + i\gamma)}$$

In conclusione, raggiungiamo il nostro obiettivo iniziale trovando il campo elettrico in uscita $E_s(z, w)$ nel dominio della frequenza, tramite la risoluzione dell'equazione differenziale (33):

$$(34) E_s(z, t) = E_s^0 \sqrt{2\pi} \tau_s e^{-(w - w_s)^2 \tau_s^2 / 2} e^{i w \eta z / c + i \eta t}$$

dove η è l'indice di rifrazione complesso che è definito come:

$$(35) \eta^2 \equiv (\eta_r + i\eta_i)^2 \equiv 1 + 4\pi \chi_R(w) |E_p^0|^2 = 1 + \frac{4\pi N |E_p^0|^2 \alpha_0' (2w_0)^{-1}}{(w - w_p + w_0 + i\gamma)}$$

L'FSRS misura il guadagno Raman che si manifesta nello spettro del probe, ovvero misura la trasmittanza data dal rapporto dell'intensità dello spettro continuo Stokes con e senza il pump:

$$(36) G(w) = \frac{|E_s(z, w)|^2}{|E_s^0 \sqrt{2\pi} \tau_s e^{-(w - w_s)^2 \tau_s^2 / 2} e^{i w z / c}|^2} = e^{-2w\eta_i z / c}$$

Usando le relazioni (34) e (35) possiamo mostrare che per la parte reale dell'indice di rifrazione positiva e per la parte immaginaria negativa, e dal guadagno $G(w) > 1$ otteniamo le linee del Raman stimolato alla frequenza $w = w_p - w_0$ con un'ampiezza di circa 2γ . Mentre il guadagno è ovviamente uguale a 1 ($G(w) = 1$) per tutte le altre frequenze.

In conclusione ci aspettiamo di osservare delle linee Raman stimolato di ampiezza 2γ alla frequenza $w = w_p - w_0$ per ogni vibrazione della molecola (w_0). Tali linee sono dovute alla

soluzione particolare dell'equazione di Maxwell, mentre il resto dello spettro continuo Stokes è dovuto alla soluzione omogenea (ovvero le frequenze dove non si è verificato l'effetto Raman).

Capitolo 3

3.1 Processo non lineare al terzo ordine

L'perimento FSR è un processo non lineare del terzo ordine, dove l'ordine dipende dal numero di campi ottici interagenti. L'ottica non lineare studia il comportamento della luce in mezzi non lineari, ovvero in mezzi in cui il vettore polarizzazione $\vec{P}(t)$ è legato da una relazione non lineare al vettore campo elettrico $\vec{E}(t)$. Un comportamento non lineare è più facilmente osservato quando si lavora con alte intensità, per questo la nascita dell'ottica non lineare è strettamente legata allo sviluppo dei Laser.

Per descrivere una non linearità consideriamo un momento di dipolo per unità di volume, ovvero il vettore di polarizzazione $\vec{P}(t)$ che dipenda dal campo elettrico applicato sul materiale.

Nel caso lineare la polarizzazione del mezzo e il campo elettrico saranno legati dalla seguente relazione:

$$(37) \vec{P}(w) = \chi^{(1)} \vec{E}(w) = \vec{P}^1$$

In ottica non lineare invece la polarizzazione è esprimibile come serie di potenze del campo elettrico incidente, pertanto la relazione che lega il campo elettrico e la polarizzazione sarà la seguente:

$$(38) \vec{P}(w) = \chi^{(1)} \vec{E}^{(1)}(w) + \chi^{(2)} \vec{E}^{(2)}(w) + \chi^{(3)} \vec{E}^{(3)}(w) + \dots = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} \dots$$

Dove la χ , già incontrata precedentemente rappresenta la suscettività del mezzo, ovvero la misura di quanto il mezzo si polarizzi in funzione del campo elettrico applicato. Le $\chi^{(n)}$ con $n > 1$ vengono chiamate appunto suscettività non lineari.

3.2 Approccio quantistico

Nell'approccio quantistico vogliamo sostituire la polarizzazione $\vec{P}(\vec{r};t)$ dell'equazione di Maxwell con il valore di aspettazione della polarizzazione al terzo ordine, ovvero: $\langle \vec{P}^{(3)}(\vec{r};t) \rangle$. Avremo quindi, per un campo con polarizzazione piana, l'equazione:

$$(39) \frac{\partial^2 E(z,t)}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E(z,t)}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} N \frac{\partial^2 \langle P^{(3)}(z,t) \rangle}{\partial t^2}$$

Sappiamo che in meccanica quantistica ogni osservabile fisica è associata ad un operatore autoaggiunto che agisce sullo spazio di Hilbert. Se lo stato si trova in una sovrapposizione coerente allora siamo certi che la misura dell'osservabile fisica (ovvero il valor medio dell'operatore su tale stato) dia come risultato uno degli stati possibili, ovvero un autovalore dell'operatore associato.

In generale però uno stato si trova in una sovrapposizione incoerente, e viene chiamato stato misto o miscela statistica. Per calcolare i valori di aspettazione e l'evoluzione temporale di tali stati facciamo uso dell'operatore Densità ρ .

La situazione in cui utilizziamo l'operatore densità è nel caso in cui lo stato quantistico si trova in equilibrio termico, a temperature finite. Definiamo l'operatore densità come:

$$(40) \rho = \sum_i P_i |\psi_i \rangle \langle \psi_i|$$

Dove i ket $|\psi_i \rangle$ formano una miscela statistica e P_i rappresenta la probabilità di un sistema di trovarsi nel rispettivo stato $|\psi_i \rangle$. Se tutti i $P_i = 0$ eccetto uno, in cui ovviamente varrà $P_i = 1$, allora lo stato è uno stato puro e l'operatore densità diventa il proiettore dello stato puro $|\psi \rangle$:

$$(41) \rho = |\psi \rangle \langle \psi|$$

Vediamo ora quale sia l'espressione del valor medio di un operatore generico A espressa con la matrice densità e calcoliamo l'equazione di evoluzione temporale.

Consideriamo un sistema quantistico il cui stato è rappresentato dallo stato $|\psi(t) \rangle$. Il valore di aspettazione su tale stato per ogni operatore A è dato dall'elemento di matrice:

$$(42) \langle A(t) \rangle = \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle$$

Dalla relazione di identità possiamo scrivere ogni stato come:

$$(43) |\psi(t) \rangle = \sum_n |n \rangle c_n(t)$$

con $|n \rangle$ tutti i vettori che formano una base completa nello spazio degli stati possibili.

Allo stesso modo scriviamo il complesso coniugato dello stesso stato, ottenendo:

$$(44) \langle \psi(t) | = \sum_m c_m^* \langle m |$$

Sostituendo ora l'eq. (43) e (44) nel valor medio dell'operatore A espresso nell'equazione (42), otteniamo:

$$(45) \langle A(t) \rangle = \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle = \sum_{n,m} c_n(t) c_m^*(t) \langle m | A | n \rangle \equiv \sum_{n,m} c_n(t) c_m^*(t) A_{nm}$$

definiamo ora gli elementi di matrice densità come:

$$(46) \rho_{nm}(t) = c_n(t)c_m^*(t)$$

Ottenendo così che il valor medio di un operatore A generico, per un sistema a stati misti, è dato dalla traccia della matrice ottenuta dal prodotto di A con la matrice densità ρ .
Ovvero:

$$(47) \langle A(t) \rangle = Tr [A\rho(t)]$$

Per il calcolo dell'equazione di evoluzione temporale dell'operatore densità:

$$(48) \frac{d\rho}{dt} = \frac{d}{dt}(|\psi\rangle\langle\psi|) = \frac{d}{dt}(|\psi\rangle)\langle\psi| + |\psi\rangle\frac{d}{dt}(\langle\psi|)$$

Sostituiamo ora l'eq. di Schrodinger che descrive l'evoluzione temporale dello stato $|\psi\rangle$, data da:

$$(49) \frac{d}{dt}|\psi\rangle = -\frac{i}{\hbar}H|\psi\rangle$$

Con H l'hamiltoniana che descrive il sistema in questione. L'equazione (46) diventa così:

$$(50) \frac{d}{dt}\rho = -\frac{i}{\hbar}H|\psi\rangle\langle\psi| + \frac{i}{\hbar}|\psi\rangle\langle\psi|H$$

Sostituendo l'operatore densità otteniamo:

$$(51) \frac{d}{dt}\rho = -\frac{i}{\hbar}H\rho + \frac{i}{\hbar}\rho H$$

$$(52) \frac{d}{dt}\rho = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho]$$

Quest'ultima è l'equazione di evoluzione temporale dell'operatore densità, che prende il nome di Liouville-Von Neumann.

L'evoluzione temporale del nostro sistema in questione sarà descritta matematicamente dall'equazione di Liouville poichè non c'è alcun modo di scrivere l'autofunzione e la sua evoluzione tramite l'equazione di Schrodinger per uno stato misto.

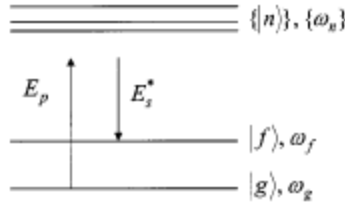


Figura 4. Schema energetico dell'esperimento

In figura è riportato lo schema energetico dell'esperimento. Consideriamo infatti di avere a che fare con un sistema a due stati elettronici. Nello stato elettronico più basso consideriamo i

due stati vibrazionali $|g\rangle$ e $|f\rangle$ di autovalori rispettivamente $\hbar\omega_g$ e $\hbar\omega_f$. Mentre per lo stato elettronico eccitato consideriamo un set completo di livelli vibrazionali $\{|n\rangle\}$ con autovalori $\{\hbar\omega_n\}$. La transizione va da $|g\rangle$ ad $|f\rangle$ come mostrato in figura.

Pertanto, trattandosi di sistemi a fase condensata, il sistema obedisce all'equazione di Liouville. Considerando il defasamento vibrazionale e l'interazione tra il campo elettromagnetico e la materia, otteniamo:

$$(53) \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [\tilde{H}_0, \tilde{\rho}] + \Gamma \tilde{\rho} = \frac{1}{i\hbar} [\tilde{H}', \tilde{\rho}]$$

Dove H_0 rappresenta l'hamiltoniana del sistema imperturbato, $\tilde{\Gamma}$ la matrice delle costanti di smorzamento e $\tilde{H}' = \tilde{\mu}\vec{E}$ rappresenta l'interazione del campo con il dipolo della materia, dove μ rappresenta infatti il momento di dipolo della transizione elettronica.

Come per la procedura svolta nell'approccio classico anche in questo caso il campo elettrico totale corrisponderà alla somma tra il campo elettrico del pump dato dall'equazione (12) e il campo probe dato dall'equazione (13).

La soluzione perturbativa dell'equazione di moto di Liouville può essere scritta come serie di potenze di \tilde{H}' :

$$(54) \tilde{\rho} = \tilde{\rho}^{(0)} + \tilde{\rho}^{(1)} + \tilde{\rho}^{(2)} + \tilde{\rho}^{(3)}$$

Assumiamo che solamente lo stato fondamentale $|g\rangle$ sia popolato inizialmente e quindi avremo che l'unico elemento di matrice non nullo si otterrà per $i = g$ e $j = g$. esprimiamo questo attraverso la delta di Kronecher:

$$(55) \rho^{(0)} = \langle i | \tilde{\rho}^{(0)} | j \rangle = \delta_{ig} \delta_{jg}$$

Per risolvere l'equazione di Liouville bisogna determinare la polarizzazione al terzo ordine. La polarizzazione macroscopica è data dal valore di aspettazione dell'operatore di dipolo μ , ovvero per quanto dimostrato precedentemente:

$$(56) P(t) = \langle \mu \rangle = Tr(\mu \rho(t))$$

Allora la polarizzazione nello stato finale $|f\rangle\langle f|$ può essere scritta come segue:

$$(57) P_{ff}^{(3)}(z, t) = \sum_n \mu_{fn} \rho_n^{(3)}(z, t)$$

Per il calcolo della matrice densità al terzo ordine scriveremo l'equazione di Liouville e troveremo la soluzione in ρ come somme di integrali.

Possiamo formalmente integrare l'equazione di Schrodinger con l'hamiltoniana $H(t) = H_0 + H'$ con H' che rappresenta l'interazione tra il campo elettrico e il momento di dipolo indotto nella materia data da: $H' = E(t)\mu$.

Data quindi l'equazione di evoluzione temporale di uno stato puro $|\psi(t)\rangle$:

$$(58) \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} H(t) |\psi(t)\rangle$$

Otteniamo la soluzione integrale:

$$(59) |\psi(t)\rangle = |\psi(t_0)\rangle - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau H(\tau) |\psi(\tau)\rangle$$

La stessa equazione può essere risolta iterativamente esprimendo la soluzione $|\psi(t)\rangle$ nella forma:

$$(60) \quad |\psi(t)\rangle = |\psi(t_0)\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 H(\tau_n) H(\tau_{n-1}) \dots H(\tau_1) |\psi(t_0)\rangle$$

Analogamente troviamo l'espressione della densità ρ partendo dall'equazione di evoluzione temporale per uno stato misto e ricaviamo:

$$(61) \quad \rho(t) = \rho(t_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 [H(\tau_n), [H(\tau_{n-1}), \dots [H(\tau_1), \rho(t_0)] \dots]]$$

Definiamo ora l'autofunzione dell'immagine di interazione $|\psi_I(t)\rangle$ come:

$$(62) \quad |\psi(t)\rangle = U_0(t, t_0) |\psi_I(t)\rangle$$

Ovvero la generica autofunzione $\psi(t)$ dell'operatore Hamiltoniano $H(t)$ è ottenibile come evoluzione temporale dell'autofunzione dell'hamiltoniana di interazione, che segue a sua volta l'equazione di Schrodinger:

$$(63) \quad \frac{d}{dt} |\psi_I(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} H'_I(t) |\psi_I(t)\rangle$$

Allo stesso modo definiamo la matrice densità nell'immagine di interazione:

$$(64) \quad |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| = U_0(t, t_0) |\psi_I(t)\rangle \langle \psi_I(t)| U_0^\dagger(t, t_0)$$

ovvero:

$$(65) \quad \rho(t) = U_0(t, t_0) \rho_I(t) U_0^\dagger(t, t_0)$$

Anche la matrice densità di interazione seguirà l'equazione di Liouville:

$$(66) \quad \frac{d}{dt} \rho_I(t) = -\frac{i}{\hbar} [H'_I(t), \rho_I(t)]$$

La soluzione $\rho_I(t)$ è data, come visto anche nel caso precedente da:

$$(67) \quad \rho_I(t) = \rho_I(t_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 [H_I(\tau_n), [H_I(\tau_{n-1}), \dots [H_I(\tau_1), \rho_I(t_0)] \dots]]$$

Tenendo ora conto dell'equazione (65) otteniamo:

$$(68) \quad \rho(t) = \rho(t_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 U_0(t, t_0) [H(\tau_n), [H(\tau_{n-1}), \dots [H(\tau_1), \rho(t_0)] \dots]] U_0^\dagger(t, t_0)$$

Siamo adesso in grado di calcolare la matrice densità del terzo ordine che può essere scritta nella forma:

$$(69) \quad \rho_{nf}^{(3)}(z, t) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_3 e^{-(i\omega_{nf} + \Gamma_{nf})(t-t_1)} H'_{ng}(E_p, t_1) \rho_{gg}^{(0)} \sum_{n'} H'_{gn'}(E_p^*, t_3) e^{-(i\omega_{gn'} + \Gamma_{gn'})(t_2-t_1)} H'_{n'f}(E_s, t_2) e^{-(i\omega_{gf} + \Gamma_{gf})(t_1-t_2)}$$

Scrivere la matrice densità al terzo ordine è senza dubbio il passaggio fondamentale per comprendere a pieno l'approccio quantistico dell'esperimento. E' importante sottolineare che non stiamo considerando in questa trattazione l'impulso iniziale pump Actinic.

Associamo quindi il rispettivo diagramma di Feynman per il Raman scattering di risonanza (RRS) composto da tre interazioni ed un'ultima radiazione in emissione. Dal diagramma stesso possiamo estrarre, avendo chiara anche l'interpretazione fisica, la matrice densità al terzo ordine che ci permetterà poi di ricavare la polarizzazione.

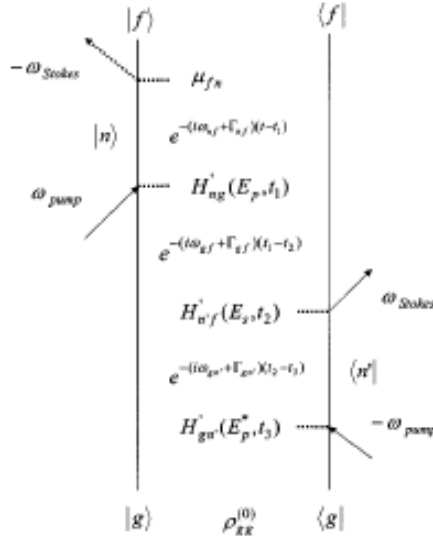


Figura 5. Diagramma di Feynman per la matrice densità al terzo ordine. Le frecce rappresentano l'interazione tra la radiazione e la materia espressa dall'hamiltoniana H' . Tra un'interazione e l'altra lo stato si evolve secondo l'operatore di evoluzione temporale.

Il diagramma di Feynman raffigurato è costituito da due linee del tempo riferite ai bra e ai ket, perchè abbiamo a che fare con uno stato misto, uno stato di Liouville, invece che uno stato puro. Questo implica, come illustrato precedentemente, che ogni stato è esprimibile dal prodotto tra il bra e il ket, e l'evoluzione dello stato è data dall'equazione di Liouville. Ogni stato costituisce un elemento di matrice dell'operatore densità.

L'interazione tra dipolo della materia e il campo elettrico è rappresentata dalle frecce dove è riportata la frequenza del fascio incidente. L'ultima freccia tratteggiata rappresenta il fascio in emissione.

Consideriamo la linea del tempo che va dal basso verso l'alto con $t_3 < t_2 < t_1 < t$. Al tempo t_3 il bra $\langle g |$ interagisce con l'impulso pompa portandosi allo stato $\langle n' |$ che rappresenta un generico livello vibrazionale dello stato elettronico eccitato. L'hamiltoniana di interazione è $H'_{gn'}(E_p^*, t_3)$ dove gli indici in basso indicano appunto l'evoluzione dello stato da g ad n' . A questo punto, essendo cambiato solamente il bra, lo stato di Liouville $|g \rangle \langle n' |$ si evolverà sotto l'azione del propagatore di evoluzione temporale $e^{-i(\omega_{gn'} + \Gamma_{gn'})(t_2 - t_3)}$ fino al tempo t_2 .

Al tempo t_2 il bra $\langle n' |$ interagisce con l'impulso Stokes portandosi nello stato finale $\langle f |$ tramite l'hamiltoniana di interazione $H'_{n'f}(E_s, t_2)$. Allo stesso modo, lo stato di Liouville $|g \rangle \langle f |$ si evolve fino al tempo t_1 . Tale evoluzione è descritta dall'operatore di evoluzione temporale $e^{-i(\omega_{gf} + \Gamma_{gf})(t_1 - t_2)}$.

Al tempo t_1 sarà il ket $|g \rangle$ ad interagire con il campo pompa portandosi fino allo stato vibrazionale $|n \rangle$ dello stato elettronico eccitato (stato virtuale). L'interazione è descritta dall'hamiltoniana $H'_{ng}(E_p, t_1)$, a questo punto lo stato di Liouville $|n \rangle \langle f |$ si porterà al tempo t descritto dal propagatore temporale $e^{-i(\omega_{nf} + \Gamma_{nf})(t - t_1)}$.

Per le speciali condizioni dell'esperimento FSRs condotto da McCamant possiamo scrivere l'hamiltoniana di interazione per il campo pompa continuo nel seguente modo:

$$(70) H'_{gn'}(E_p^*, t_3) = - \langle g|\mu|n' \rangle E_p^{0*} e^{iw_p(t_3 - \frac{z}{c})}$$

$$(71) H'_{ng}(E_p, t_1) = - \langle n|\mu|g \rangle E_p^0 e^{-iw_p(t_1 - \frac{z}{c})}$$

A questo punto, sostituendo le equazioni (70) e (71) nell'equazione (69):

$$(72) \rho_{nf}^{(3)}(z, t) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_3 e^{-(iw_{nf} + \Gamma_{nf})(t-t_1)} (- \langle n|\mu|g \rangle E_p^{0*} e^{iw_p(t_3 - \frac{z}{c})}) \\ \rho_{gg}^{(0)} \sum_{n'} (- \langle g|\mu|n' \rangle E_p^0 e^{-iw_p(t_1 - \frac{z}{c})}) e^{-(iw_{gn'} + \Gamma_{gn'})(t_2 - t_1)} H'_{n'f}(E_s, t_2) e^{-(iw_{gf} + \Gamma_{gf})(t_1 - t_2)}$$

Riportiamo la risoluzione del primo integrale dt_3 , ovvero:

$$(73) \int_{-\infty}^{t_2} (- \langle g|\mu|n' \rangle) E_p^{0*} e^{iw_p(t_3 - \frac{z}{c})} e^{-(iw_{gn'} + \Gamma_{gn'})(t_2 - t_3)} dt_3 = \\ = - \langle g|\mu|n' \rangle E_p^{0*} e^{-iw_p \frac{z}{c}} e^{-(iw_{gn'} + \Gamma_{gn'})t_2} \int_{-\infty}^{t_2} e^{(iw_p + iw_{gn'} + \Gamma_{gn'})t_3} dt_3 = \\ = - \langle g|\mu|n' \rangle E_p^{0*} e^{-iw_p \frac{z}{c}} e^{-(iw_{gn'} + \Gamma_{gn'})t_2} \left[\frac{e^{(iw_p + iw_{gn'} + \Gamma_{gn'})t_3}}{(iw_p + iw_{gn'} + \Gamma_{gn'})} \right]_{-\infty}^{t_2} = \\ = - \langle g|\mu|n' \rangle E_p^{0*} e^{-iw_p \frac{z}{c}} e^{-(iw_{gn'} + \Gamma_{gn'})t_2} \frac{e^{-(iw_p + iw_{gn'} + \Gamma_{gn'})t_2}}{i(w_p - iw_{n'g} - i\Gamma_{gn'})} = \\ = - \langle g|\mu|n' \rangle E_p^{0*} e^{-iw_p \frac{z}{c}} \frac{e^{iw_p t_2}}{i(w_p - w_{n'g} - i\Gamma_{gn'})}$$

Sostituendo il risultato del primo integrale dato dalla (73) nella (69) otteniamo:

$$(74) \rho_{nf}^{(3)}(z, t) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 E_p^{0*} e^{-iw_p \frac{z}{c}} \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dt_2 e^{-(iw_{nf} + \Gamma_{nf})(t-t_1)} H'_{ng}(E_p, t_1) \\ \sum_{n'} \frac{\langle g|\mu|n' \rangle e^{iw_p t_2}}{i(w_p - w_{n'g} - i\Gamma_{gn'})} H'_{n'f}(E_s, t_2) e^{-(iw_{gf} + \Gamma_{gf})(t_1 - t_2)}$$

Risolvendo allo stesso modo l'integrale in dt_1 e utilizzando la trasformata di Fourier per l'integrale in dt_2 , nel quale portiamo l'estremo di integrazione da t_2 a ∞ , ottenuiamo l'espressione completa della matrice densità dallo stato n allo stato f :

$$(75) \left(\frac{1}{\hbar}\right)^3 |E_p^0|^2 E_s^0 e^{(iw_p - iw_{fg} + \Gamma_{gf})\frac{z}{c}} e^{[-i(w_p - w_{fg}) - \Gamma_{gf}]t} \sqrt{2\pi\tau_s} e^{-(w_p - w_s - w_{fg} - i\Gamma_{gf})^2 \tau_s^2 / 2} \\ \sum_{n'} \frac{\langle n|\mu|g \rangle \langle g|\mu|n' \rangle \langle n'|\mu|f \rangle}{(w_p - w_{ng} + i\Gamma_{nf} - i\Gamma_{gf})(w_p - w_{n'g} - i\Gamma_{gn'})}$$

A questo punto sostituendo nell'equazione (57) l'espressione della matrice densità data dalla (74) otteniamo la polarizzazione macroscopica per lo stato finale $|f\rangle \langle f|$:

$$(76) P_{ff}^{(3)}(z, t) = \\ - \left(\frac{1}{\hbar}\right) |E_p^0|^2 E_s^0 e^{(iw_p - iw_0 + \gamma)\frac{z}{c}} e^{[-i(w_p - w_0) - \gamma]t} \sqrt{2\pi\tau_s} e^{-(w_p - w_s - w_0 - i\gamma)^2 \tau_s^2 / 2} \left| \sum_n \frac{\langle g|\mu|n \rangle \langle n|\mu|f \rangle}{\hbar(w_p - w_{ng} - i\Gamma)} \right|^2$$

con $\Gamma_{nf} = \Gamma_{gn'} \equiv \Gamma \gg \Gamma_{gf} \equiv \gamma$, e $w_{fg} \equiv w_0$.

Per ottenere la polarizzazione espressa in w applichiamo la trasformata di Fourier alla (75) ottenendo così:

$$(77) P_{ff}^{(3)}(z, w) = |E_p^0|^2 E_s^0 e^{(iw_p - iw_0 + \gamma) \frac{z}{c}} \frac{\sqrt{2\pi} \tau_s e^{-(w_p - w_s - w_0 - i\gamma)^2 \tau_s^2 / 2}}{\hbar(w - w_p - w_0 + i\gamma)} \left| \sum_n \frac{\langle g|\mu|n\rangle \langle n|\mu|f\rangle}{\hbar(w_p - w_{ng} - i\Gamma)} \right|^2$$

Stiamo considerando il caso in cui la frequenza del fascio di pompa sia fuori la frequenza di risonanza dello stato elettronico eccitato. In questo caso possiamo usare l'energia media $\hbar w_e$ per gli stati vibrazionali dello stato elettronico eccitato. Utilizziamo un'energia media perchè non sappiamo di preciso in quale stato vibrazionale sia andato lo stato iniziale. Per lo stesso motivo abbiamo sommato nel calcolo della matrice densità su tutti gli stati n . Pertanto possiamo sostituire $w_{ng} = w_n - w_g \approx w_e - w_g$, utilizzando la relazione di completezza $\sum_n |n\rangle \langle n| = 1$ e considerando l'espansione in serie di Taylor per il dipolo elettrico $\mu = \mu_0 + \mu_0 Q + \dots$. Utilizzando inoltre il risultato per cui $\langle 0|Q|1\rangle = (\hbar/2w_0)^{\frac{1}{2}}$, otteniamo:

$$(78) P_{ff}^{(3)}(z, w) = |E_p^0|^2 E_s^0 e^{(iw_p - iw_0 + \gamma) \frac{z}{c}} \frac{\sqrt{2\pi} \tau_s e^{-(w_p - w_s - w_0 - i\gamma)^2 \tau_s^2 / 2}}{2w_0(w - w_p - w_0 + i\gamma)} \alpha_0'$$

dove il gradiente della polarizzabilità è dato da:

$$(79) \alpha_0' \equiv \frac{\mu_0 \mu_0'}{\hbar(w_p + w_g - w_e)}$$

L'equazione (78) è equivalente all'espressione della polarizzazione dell'equazione (26) e questo mostra l'equivalenza tra l'approccio quantistico e la descrizione dell'accoppiamento d'onda per l'esperimento FSRS.

3.3 Luminescenza calda

Nella precedente trattazione quantistica dell'FSRS abbiamo assunto che il fascio Raman non è in risonanza con lo stato elettronico eccitato. Infatti nel calcolo della matrice densità abbiamo considerato solamente il contributo RRS (resonance Raman scattering), dato dall'equazione (69). Inoltre abbiamo potuto sostituire l'energia dei livelli vibrazionali dello stato elettronico eccitato come una energia media data da $\hbar w_e$.

Tuttavia non è sempre possibile considerare valida l'assunzione precedente. Bisogna considerare il caso in cui la frequenza del fascio Raman sia vicino o corrisponde alla frequenza di risonanza di una transizione elettronica. In tal caso, oltre al termine calcolato tramite l'equazione (69) dobbiamo tener conto del termine HL, ovvero hot luminescence, contributo calcolato analogamente alla matrice densità tramite il seguente diagramma di Feynman:

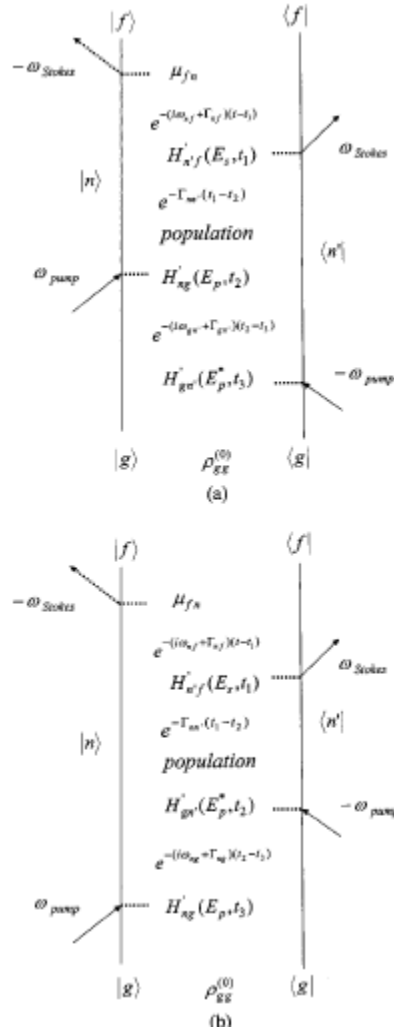


figura 6. Diagramma di Feynman per il fenomeno della luminescenza.

L'RRS e L'HL sono due processi fisici distinti ma sono spesso presenti simultaneamente e possono interagire tra loro. Negli esperimenti volti a misurare solamente gli stati stazionari, i due fenomeni non sono chiaramente distinguibili eccetto che l'HL generalmente ha uno spettro in emissione più ampio.

L'RRS è essenzialmente un processo istantaneo diretto da due fotoni, mentre l'HL è un processo a due step dovuto al rilassamento della popolazione in eccesso degli stati intermedi. Il passaggio da stati più eccitati a stati meno eccitati degli stati intermedi genera un'emissione di luce che rappresenta appunto il fenomeno di luminescenza.

La differenza tra il primo e il secondo diagramma di Feynman, e quindi tra l'RRS e L'HL, è che nel diagramma HL l'interazione agisce prima sul bra $\langle g|$ (diagramma a) e successivamente

sul ket $|g\rangle$ (diagramma b), o viceversa.

Ricaviamo, analogamente al metodo utilizzato per la matrice densità dell'RRS, la matrice densità per l'HL, ottenendo:

$$\begin{aligned}
(80) [\rho_{nf}^{(3)}(w_s, t)]_{HL} &= \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^3 \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_3 e^{-(iw_{nf} + \Gamma_{nf})(t-t_1)} H'_{ng}(E_p, t_2) \\
&\quad \rho_{gg}^{(0)} \sum_{n'} H'_{gn'}(E_p^*, t_3) e^{-(iw_{gn'} + \Gamma_{gn'})(t_2-t_3)} e^{-\Gamma_{nn'}(t_1-t_2)} H'_{n'f}(E_s, t_1) \\
&+ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^3 \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_3 e^{-(iw_{nf} + \Gamma_{nf})(t-t_1)} e^{-(iw_{ng} + \Gamma_{ng})(t_2-t_3)} H'_{ng}(E_p, t_3) \\
&\quad \rho_{gg}^{(0)} \sum_{n'} H'_{gn'}(E_p^*, t_2) e^{-\Gamma_{nn'}(t_1-t_2)} H'_{n'f}(E_s, t_1)
\end{aligned}$$

Utilizzando l'equazione (57), tenendo conto della (69) e dell'(80), troviamo le due espressioni della polarizzazione per l'RRS e per l'HL.

Assumiamo nelle seguenti equazioni Γ_1^{-1} il tempo di vita per il più basso stato elettronico con hamiltoniana vibrazionale H_1 e il tempo di vita Γ_2^{-1} per il più alto stato elettronico con hamiltoniana vibrazionale H_2 . Infine consideriamo il momento elettronico di transizione tra i due stati μ_{12} .

$$\begin{aligned}
(81) [P^{(3)}(t)]_{RRS} &= \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^3 \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_3 < \\
&\quad f | \mu_{12} e^{(-iH_2 - \Gamma_2/2)(t-t_1)} \mu_{21} E_p(t_1) e^{(-iH_1 - \Gamma_1/2)(t_1-t_0)} | g \rangle \rho_{gg}^{(0)}(t_0) \\
&< g | e^{(iH_1 - \Gamma_1/2)(t_3-t_0)} \mu_{12} E_p^*(t_3) e^{(iH_2 - \Gamma_2/2)(t_2-t_3)} \mu_{21} E_s(t_2) e^{(iH_1 - \Gamma_1/2)(t-t_2)} | f \rangle \\
(83) [P^{(3)}(t)]_{HL} &= \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^3 \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_3 < \\
&\quad f | \mu_{12} e^{(-iH_2 - \Gamma_2/2)(t-t_2)} \mu_{21} E_p(t_2) e^{(-iH_1 - \Gamma_1/2)(t_2-t_0)} | g \rangle \rho_{gg}^{(0)}(t_0) \\
&< g | e^{(iH_1 - \Gamma_1/2)(t_3-t_0)} \mu_{12} E_p^*(t_3) e^{(iH_2 - \Gamma_2/2)(t_1-t_3)} \mu_{21} E_s(t_1) e^{(iH_1 - \Gamma_1/2)(t-t_1)} | f \rangle \\
&+ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^3 \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_3 < f | \mu_{12} e^{(-iH_2 - \Gamma_2/2)(t-t_3)} \mu_{21} E_p(t_3) e^{(-iH_1 - \Gamma_1/2)(t_3-t_0)} | g \rangle \\
&\quad \rho_{gg}^{(0)}(t_0) \\
&< g | e^{(iH_1 - \Gamma_1/2)(t_2-t_0)} \mu_{12} E_p^*(t_2) e^{(iH_2 - \Gamma_2/2)(t_1-t_2)} \mu_{21} E_s(t_1) e^{(iH_1 - \Gamma_1/2)(t-t_1)} | f \rangle
\end{aligned}$$

Notiamo in quest'ultima equazione come ogni integrando ha due elementi di matrice in ognuno dei quali il pump o il probe interagiscono con il momento dipolo di transizione causando un cambiamento dello stato elettronico e un trasferimento del pacchetto d'onda vibrazionale da una superficie di energia potenziale ad un'altra.

Ogni elemento di matrice può essere valutato da un'appropriata propagazione del pacchetto d'onda di uno stato vibrazionale iniziale $|g\rangle$ ($o < g |$), su una siperficie di energia potenziale inferiore o maggiore, e infine prendendo la sovrapposizione con lo stato vibrazionale finale $|f\rangle$ ($o < f |$) che descrive la transizione Raman dallo stato $|g\rangle$ allo stato $< f |$.

Prendiamo a titolo di esempio un elemento di matrice dell'equazione (81) per darne la descrizione fisica in modo analogo alla discussione fatta per la matrice densità relativa al terzo ordine:

$$< g | e^{(iH_1 - \Gamma_1/2)(t_3-t_0)} \mu_{12} E_p^*(t_3) e^{(iH_2 - \Gamma_2/2)(t_2-t_3)} \mu_{21} E_s(t_2) e^{(iH_1 - \Gamma_1/2)(t-t_2)} | f \rangle$$

Questo elemento di matrice descrive la propagazione del bra $\langle g|$ sul più basso stato di superficie 1 per un tempo $(t_3 - t_0)$ con il propagatore $e^{(iH_1 - \Gamma_1/2)(t_3 - t_0)}$. Questo viene moltiplicato per il momento di dipolo di transizione interagente con il campo pump al tempo t_3 , dato dall'espressione di interazione $\mu_{12}E_p^*(t_3)$. Tale interazione porta il pacchetto d'onda dalla superficie di energia potenziale 1, alla superficie 2 per uno stato più alto. Successivamente agisce il propagatore del pacchetto d'onda $e^{(iH_2 - \Gamma_2/2)(t_2 - t_3)}$ che propaga il pacchetto d'onda sulla superficie 2 per un tempo $(t_2 - t_3)$. Al tempo t_2 agisce il campo probe che interagisce con il momento di dipolo elettrico. L'interazione sarà quindi data dall'espressione $\mu_{21}E_s(t_2)$, la quale riporta il pacchetto d'onda dalla superficie di potenziale 2 dello stato più alto alla superficie 1. La propagazione del pacchetto d'onda sulla superficie 1 avviene per un tempo $(t - t_2)$ data dal propagatore $e^{(iH_1 - \Gamma_1/2)(t - t_2)}$. Infine il ket $|f\rangle$ rappresenta la sovrapposizione con lo stato vibrazionale finale.

Una descrizione analoga può essere fatta per gli altri elementi di matrice, sia per l'RRS e che per l'HL.

Conclusioni

In questa dissertazione si è descritto l'esperimento FSRS basato sull'effetto Raman stimolato. Dopo alcune premesse dovute sul funzionamento dell'effetto Raman si è proceduto con la descrizione fisica dell'esperimento per passare successivamente ad una descrizione teorica sviluppata sia con un approccio classico, tramite il formalismo lagrangiano, sia con un approccio quantistico, tramite la matrice densità e la sua evoluzione descritta dall'equazione di Liouville.

Scopo centrale del lavoro svolto è stato quello di verificare lo stesso risultato per la scrittura della polarizzazione macroscopica della materia, sia per l'approccio classico che quantistico.

Bibliografia

1. "Theory of femtosecond stimulated Raman spectroscopy" Soo - Y Lee and Donghui Zhang
2. Annu. Rev. Phys. Chem. "Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy" Philipp Kukara David W. McCamant and Richard A. Mathies
3. "Distinction between resonance Raman scattering and hot luminescence" Y. R. Shen
4. "Principles of nonlinear optical spectroscopy" Shaul Mukamel