



UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÁ DI SCIENZE MM.FF.NN.

Laurea Specialistica in Chimica

Curriculum Scienze Molecolari

TESI DI LAUREA

**DINAMICA DI RILASSAMENTO DI UN
COLORANTE QUADRUPOLARE STUDIATA
CON TECNICHE SPETTROSCOPICHE
OTTICHE ULTRAVELOCI**

Relatore: Prof.ssa Camilla Ferrante

Corelatore: Dott. Elisabetta Collini

Controrelatore: Dott. Federico Rastrelli

Laureando: Tommaso Margola

ANNO ACCADEMICO 2010-2011

Capitolo 1

Introduzione

Nel presente lavoro di Tesi, ci si è posti l'obiettivo di studiare le dinamiche di rilassamento del Pepep in soluzione, attraverso l'utilizzo di tecniche ottiche non lineari ultraveloci quali spettroscopia *Pump-Probe* risolta nel tempo e Fluorescenza risolta nel tempo.

La molecola di Pepep (Fig.1), 2,5-Bis[1-(4-*N*-Methylpyridinium)ethen-2-yl]-*N*-methylpyrrole diritrifato, è stata, in precedenti studi [1], ampiamente studiata per le sue caratteristiche ottiche lineari e non lineari.

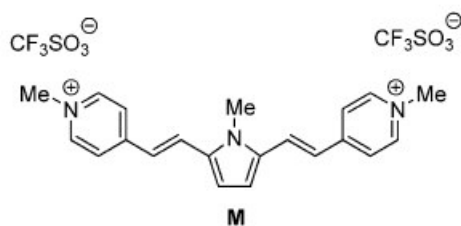


Fig.1

Essa fa parte di una più ampia categoria che comprende molecole organiche dipolari o multipolari che possono essere utilizzate in molte tecniche nell'ottica non lineare (NLO) come ad esempio elettroottica (EO), assorbimento a due fotoni (TPA). Le potenziali applicazioni sono svariate nelle nuove tecnologie fotoniche come *two-photon laser scanning fluorescence microscopy*, *optical limiting*, *photodynamic therapy*.

La struttura principale di questo tipo di molecole, che permette di ottenere le caratteristiche richieste, è l'accoppiamento, attraverso coniugazione π , di centri elettron-donatori (D) e elettron-attrattori (A). A seconda del numero di centri A e D presenti nella molecola è possibile sintetizzare molecole dipolari $A - \pi - D$, quadrupolari $D - \pi - A - \pi - D$ oppure $A - \pi - D - \pi - A$, e ottupolari $D(-\pi - A)_3$ oppure $A(-\pi - D)_3$.

Il Pepep rappresenta un caso emblematico di colorante organico quadrupolare del tipo $A^+ - \pi - D - \pi - A^+$, è una molecola *Pull-Push-Pull* [2]. Le sue proprietà elettroniche di bassa energia possono essere modellate considerando che essa sia in grado di dare transizioni elettroniche intramolecolari in cui un elettrone viene ceduto dall'anello pirrolico D ad una dei due anelli piridinici A^+ . Le due possibili transizioni sono degeneri e assieme allo stato fondamentale sono rappresentate da formule di risonanza che, come verrà spiegato in maggior dettaglio nel Capitolo 4, sono utilizzate come set di base per il calcolo degli effettivi stati elettronici che danno assorbimento ad un fotone (OPA) e TPA.

Allo stato attuale, sono stati effettuati numerosi studi sulle proprietà di assorbimento e fluorescenza di stato stazionario del Pepep in soluzione, scopo di questa tesi è invece lo studio delle dinamiche di rilassamento dello stato OPA a 520 nm per poter comprendere a fondo la natura dei meccanismi che causano il depopolamento di tale stato. La conoscenza dei processi che influenzano la dinamica di rilassamento degli stati elettronici eccitati è uno dei dati necessari per poter modellare e prevedere la risposta a stimoli ottici di queste molecole, qualora le si voglia inserire in dispositivi fotonici.

Il metodo principale utilizzato per l'analisi è la Spettroscopia *Pump-Probe* risolta nel tempo che rappresenta una delle tecniche più comuni tra le spettroscopie NLO ultraveloci [3].

In generale le tecniche ottiche differiscono tra di loro dai profili temporali dei campi applicati. Il termine ultraveloce fa riferimento al limite in cui i campi esterni siano impulsi molto stretti: si parla di tecnica ideale nel dominio dei tempi quando gli impulsi sono molto più corti di qualsiasi processo che avvenga nella scala dei tempi del sistema in studio. Nella realtà, gli esperimenti che utilizzano impulsi di durata finita sono caratterizzati da una risoluzione temporale limitata e possono essere considerati una via di mezzo tra un esperimento nel dominio delle frequenze (impulsi infiniti) e uno ideale (impulsi infinitamente corti).

Lo sviluppo negli ultimi decenni di strumentazioni in grado di generare impulsi sempre più corti ha portato ad un aumento nella risoluzione temporale accessibile assieme alla progettazione di laser sempre più potenti.

Con le tecniche e strumentazione attualmente disponibili è quindi possibile seguire in tempo reale i moti molecolari coinvolti nella reazioni chimiche, tra cui le dinamiche

della formazione e della rottura di legami a livello atomico, le trasformazioni che portano allo stato di transizione, la redistribuzione dell'energia su diversi gradi di libertà.

In particolare i metodi di spettroscopia laser risolti nel tempo forniscono informazioni sulla dinamica di numerosi processi tra cui:

- dinamiche di coordinate di reazione, come le isomerizzazione cis-trans; trasferimento elettronico, cambiamenti conformazionali, predissociazione vibrazionale;
- rilassamento riorientazionale;
- processi di defasamento elettronico e vibrazionale;
- processi di rilassamento elettronico e vibrazionale;
- processi di dinamica di solvatazione.

In generale, le misurazioni di tipo ottico, sono classificate in due grandi categorie: spettroscopia nel dominio delle frequenze e nel dominio del tempo. La polarizzazione ottica rappresenta la grandezza fondamentale della materia che descrive la risposta della materia stessa ad un campo radioattivo oscillante applicato. Essa può essere espressa come un sviluppo in serie di potenze in funzione del campo applicato:

$$P = P^{(1)} + P_{NL}$$
$$P_{NL} = P^{(2)} + P^{(3)} + \dots$$

per lo studio di fenomeni ottici come: assorbimento ad un fotone, propagazione della luce, riflessione e rifrazione associati ad un campo esterno debolmente intenso è sufficiente considerare il primo termine dell'espansione.

Processi caratterizzati da $n = 3$ e $P^{(3)}$, sono caratterizzati da tre interazioni con campi elettrici esterni e in questa categoria sono presenti sia processi parametrici: i processi di *four wave mixing* come, il *Coherent Antistokes Raman Scattering* (CARS), i processi di *Photon Echo* e molto altri che processi non parametrici come il *Pump and Probe*, la spettroscopia *Raman* risonante ed altri ancora.

Nel presente lavoro di tesi è stato riservato ampio spazio, nel Capitolo 2, alla trattazione teorica del rapporto tra segnale misurato in un esperimento *Pump-Probe* e la funzione responso tipica di una processo al terzo ordine dello sviluppo

perturbativo. Il problema è stato impostato a partire dall'equazione di Liouville per la descrizione della dinamica di un sistema quantistico, assumendo che la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo fosse valida per il sistema in esame, si è proceduto poi ricavando l'espressione formale della funzione responso per un generico processo al terzo ordine.

In un esperimento *Pump-Probe* si utilizzano due impulsi, il primo dei quali ha azione doppia per garantire le tre interazioni necessarie per il processo. Assumendo che i campi associati agli impulsi laser, che nel nostro laboratorio raggiungono le centinaia di fs, siano esprimibili come campi sostanzialmente monocromatici di ampiezza costante;

$$E(\mathbf{r}, t) = E_{PP}(t + \tau)e^{-i(\omega_{PP}t - k_{PP}r)} + E_{Pb}(t)e^{i(\omega_{Pb}t - k_{Pb}r)} + c. c.$$

si ottiene l'espressione finale che lega il segnale misurato ai campi esterni interagenti con il sistema a due livelli del Pepep:

$$S(\omega_{Pb}, t) \propto |\mu_{eg}|^4 \frac{1}{\hbar^3 \cdot \Gamma_{eg}} |E_{PP}|^2 |E_{Pb}|^2 [e^{(-\gamma_e \tau)}]$$

dove γ_e è l'elemento della matrice di rilassamento tra lo stato fondamentale e quello eccitato e $|E_{PP}|$ $|E_{Pb}|$ sono rispettivamente i moduli delle ampiezze dell'impulso di Pump e Probe.

Nel capitolo 3, sono descritti in dettaglio il set-up strumentale utilizzato e le tipologie di segnale misurato di cui, con la strumentazione disponibile in laboratorio, è possibile osservarne la dinamica di rilassamento nella scala dei tempi che va dalle centinaia di fs fino a 1 ns. I segnali che tipicamente si registrano in un esperimento *Pump-Probe* sono il *Bleaching*, l'ESA (assorbimento di stato eccitato) e SE (emissione stimolata) ciascuna visibile in intervalli di lunghezze d'onda definiti nello spettro transiente. Alcune accortezze sperimentali sono applicate per particolari misurazioni come l'acquisizione dei dati con polarizzazione di *Pump* e *Probe* al *magic angle* e perpendicolari tra di loro per poter individuare la componente rotazionale dei vari decadimenti.

I capitolo 4 e 5 sono riservati alla descrizione della molecola del Pepep e all'analisi dei dati sperimentali con lo scopo preciso di individuare quali fossero il numero e la natura dei tempi caratteristici di rilassamento da stato eccitato.

Nelle conclusioni saranno riassunti i risultati ottenuti e sono brevemente esposti i possibili studi che si possono fare su dimeri del Pepep e loro applicazioni

Riferimenti bibliografici

[1] *Dimers of Quadrupolar Chromophores in Solution: Electrostatic Interactions and Optical Spectra*, Cristina Sissa, Francesca Terenziani, Anna Painelli, Alessandro Abbotto, Luca Bellotto, Chiara Marinzi, Eleonora Garbin, Camilla Ferrante, and Renato Bozio, *J. Phys. Chem, B* **2010**.

[2] *Molecular engineering of push-pull dipolar and quadrupolar molecules for two-photon absorption: A multivalent-bond states approach*, M. Barzoukas, M. Blanchard-Desce, *Journal of Chemical Physics*, **2000**

[3] *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*, Shaul Mukamel ed. *Oxford University Press* **1995**

Capitolo 2

Dinamica di rilassamento

In questo capitolo si illustrerà in dettaglio la trattazione teorica del rapporto tra segnale registrato e gli impulsi di *Pump* e *Probe* interagenti col sistema molecolare.

Per descrivere la dinamica del sistema viene utilizzata la matrice densità e le sue proprietà.

Nella prima parte viene dimostrata una forma generale della matrice densità sviluppata per un ordine n di interazioni per poi limitarsi al caso in cui $n = 3$ e determinare così il valore d'attesa della polarizzazione al terzo ordine:

$$P^{(3)}(\mathbf{r}, t) = \langle V | \rho^{(3)}(t) \rangle$$

nella determinare la forma di ρ è stato necessario trovare una forma esplicita della funzione responso al terzo ordine che permette di individuare i *Liouville pathway* possibili nelle interazioni con i campi.

Passando al caso specifico della spettroscopia *Pump-Probe* è stata determinata la funzione responso per un sistema a due livelli e infine dimostrata la relazione che lega la variazione di segnale misurato con le intensità dei fasci di *Pump* e *Probe*.

1.1 - Matrice densità nell'ottica non lineare

In questa sezione discuteremo in una forma del tutto generale i processi di rilassamento di un sistema generico interagente con una perturbazione esterna [1].

In tutta generalità possiamo descrivere il sistema attraverso l'Hamiltoniano $H(t)$:

$$H(t) = H_0 + H_{int}(t) \tag{2.1}$$

dove H^0 è l'Hamiltoniano del sistema non perturbato a cui associamo autostati $|n\rangle$ tali che:

$$H_0 |n\rangle = E_n |n\rangle \tag{2.2}$$

e $H_{int}(t)$ è l'Hamiltoniano di interazione con una perturbazione esterna di cui per il momento non viene specificata la natura.

Per poter descrivere la dinamica di uno stato $|\psi(t)\rangle$ del sistema in assenza di perturbazione, dobbiamo ricorrere all'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo:

$$\frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} H_0 |\psi(t)\rangle$$

la soluzione dell'equazione può essere espressa nel modo seguente:

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad (2.4)$$

dove $U(t, t_0)$ è l'operatore di evoluzione temporale che descrive l'andamento dello stato in esame dal tempo t_0 al tempo t . Si può dimostrare che quando l'Hamiltoniano è indipendente dal tempo, l'operatore $U(t, t_0)$ assume la forma:

$$U(t, t_0) = \sum_n |n\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n (t-t_0)} \langle n| = e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 (t-t_0)} \quad (2.5)$$

dove si evidenzia che $U(t, t_0)$ dipende solo dalla differenza $(t - t_0)$. Le proprietà dell'operatore sono sintetizzate di seguito:

$$\begin{aligned} - U(t_0, t_0) &= 1 \\ - U(t_2, t_0) &= U(t_2, t_1) U(t_1, t_0) \\ - U^\dagger(t, t_0) U(t, t_0) &= 1 \end{aligned} \quad (2.6)$$

Questa tipologia di descrizione tuttavia non permette di descrivere la dinamica di stati *non puri* del sistema; stati per i quali non è possibile definire una funzione d'onda del tipo $|\psi(t)\rangle$.

Una soluzione possibile per ovviare a questo problema è ricorrere all'operatore densità di stati $\rho(t)$. Per uno stato *puro*, l'operatore densità viene espresso come:

$$\rho(t) = |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| \quad (2.7)$$

espandendo quindi la funzione $|\psi(t)\rangle$ sugli autostati di H^0 si ottiene la forma seguente:

$$(2.8)$$

$$\rho(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)| = \sum_{n,m} c_n(t)c_m^*(t) |n\rangle\langle m| = \sum_{n,m} \rho_{nm}(t) |n\rangle\langle m|$$

dove ρ_{nm} è l'elemento generico della matrice densità:

$$\rho(t) = \begin{pmatrix} c_1 c_1^* & c_1 c_2^* & \dots \\ c_2 c_1^* & c_2 c_2^* & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

È possibile fare un ragionamento analogo e definire un operatore densità per uno stato *non puro* formato da un insieme di sistemi con una distribuzione di probabilità per le popolazioni descritta da una serie di stati quantistici

$$\rho(t) = \sum_a P(a) |\psi_a(t)\rangle\langle\psi_a(t)| \quad (2.9)$$

dove $P(a)$ rappresenta la probabilità del sistema di essere descritto dallo stato $|\psi_a(t)\rangle$. Per uno stato *non puro*, a cui non riusciamo ad associare un'unica funzione d'onda è possibile quindi associare un operatore densità con cui è possibile descriverne la dinamica.

Un caso emblematico di stato *non puro* si riscontra quando consideriamo un sistema inizialmente isolato, che viene messo a contatto con un bagno termico. Le interazioni incoerenti che si instaurano tra il sistema e il bagno termico portano ad un mescolamento casuale degli stati del sistema iniziale generando stati *non puri* (chiamati anche *stati misti*). Utilizzando la (2.6) è possibile esprimere il valore di attesa di un generico operatore $A(t)$ come:

$$\langle A(t) \rangle = \sum_{n,m} A_{mn} \rho_{nm}(t) = \text{Tr}[A \rho(t)] = \langle A | \rho(t) \rangle \quad (2.10)$$

il senso fisico della matrice densità è il seguente:

gli elementi diagonali $\rho_{nn}(t)$ sono legati alle popolazioni dei vari stati e descrivono direttamente dinamiche di popolamento e depopolamento degli stati stessi, gli elementi fuori diagonale $\rho_{nm}(t)$ sono invece legati alle coerenze elettroniche di fase e alla loro dinamica di rilassamento e defasamento.

È possibile descrivere l'evoluzione temporale dell'operatore densità $\rho(t)$ utilizzando un'equazione dinamica analoga a (2.3) che prende il nome di Equazione di Liouville-Von Neumann:

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [H_0, \rho(t)] \quad (2.11)$$

dove $[H^0, \rho(t)]$ rappresenta il commutatore dell'operatore H^0 con $\rho(t)$. La differenza sostanziale che intercorre tra le equazioni (2.3) e (2.10) si evidenzia nel fatto che nella (2.3) l'argomento è un vettore $|\psi(t)\rangle$ mentre nella (2.10) è una matrice $\rho(t)$. Per un sistema di base ad N livelli, avremo quindi in un caso un vettore con N componenti e nell'altro caso una matrice $N \times N$.

È possibile tuttavia riformulare la (2.10) in modo più compatto, considerando l'operatore $\rho(t)$ come un vettore a N^2 componenti:

$$\rho(t) = \begin{pmatrix} \rho_{11} \\ \rho_{12} \\ \rho_{13} \\ \vdots \end{pmatrix}$$

prendendo l'elemento di matrice ρ_{jk} e tenendo conto della (2.11), possiamo scrivere:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{jk}(t)}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} [H^0, \rho]_{jk} = -\frac{i}{\hbar} \left[\sum_m H_{jm} \rho_{mk} - \rho_{jm} H_{mk} \right] = \\ &= -\frac{i}{\hbar} \sum_{m,n} [H_{jm} \delta_{kn} - H_{kn}^* \delta_{jm}] \rho_{mn} = -\frac{i}{\hbar} \sum_{m,n} \mathcal{L}_{jk,mn} \rho_{mn} \end{aligned}$$

dove abbiamo posto:

$$[H_{jm} \delta_{kn} - H_{kn}^* \delta_{jm}] = \mathcal{L}_{jk,mn} \quad (2.12)$$

$\mathcal{L}_{jk,mn}$ rappresenta un tensore di quarto rango con $N^2 \times N^2$ elementi ed è la matrice rappresentativa dell'operatore Liouvilliano \mathcal{L} .

Passare da una rappresentazione matriciale ad una vettoriale dell'operatore densità ρ corrisponde ad un cambiamento dello spazio di riferimento. Nella formulazione matriciale, anche se non è stato esplicitamente sottolineato, si utilizza lo spazio di Hilbert (comunemente utilizzato nella meccanica-quantistica), mentre nella formulazione vettoriale si utilizza lo spazio di Liouville.

L'equazione dinamica che si ottiene dalla (2.12) ha la forma:

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \mathcal{L} \rho(t) \quad (2.13)$$

definita nello spazio di Liouville ed è del tutto analoga alla forma (2.3) definita invece nello spazio di Hilbert.

Nella trattazione teorica dei processi dinamici si terrà conto principalmente della formulazione secondo spazi di Liouville.

Per descrivere le caratteristiche dello spazio di Liouville, facciamo esplicito riferimento ad analogie con lo spazio di Hilbert:

$$|\psi(t)\rangle \Leftrightarrow |\rho(t)\rangle$$

$$|\psi(t)\rangle = \sum_m c_m |m\rangle \Leftrightarrow \sum_{m,n} \rho_{mn} |nm\rangle\rangle$$

$$\sum_{m,n} |n\rangle \langle m| = 1 \Leftrightarrow \sum_{m,n} |nm\rangle\rangle \langle\langle nm| = 1$$

$$A = \sum_{m,n} A_{mn} |n\rangle \langle m| \Leftrightarrow |A\rangle\rangle = \sum_{m,n} A_{mn} |nm\rangle\rangle$$

La soluzione dell'equazione (2.13) può essere espressa come:

$$\rho(t) = \mathcal{U}(t, t_0) \rho(t_0) \quad (2.14)$$

dove $\mathcal{U}(t, t_0)$ è l'operatore di evoluzione temporale nello spazio di Liouville e, nel caso in cui \mathcal{L} sia indipendente dal tempo, è uguale a:

$$\mathcal{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{L}(t-t_0)} = \sum_{n,m} |nm\rangle\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \omega_{nm}(t-t_0)} \langle\langle nm| \quad (2.15)$$

dove il membro a destra deriva dalla relazione:

$$\mathcal{L}|nm\rangle\rangle = \omega_{nm}|nm\rangle\rangle \quad (2.16)$$

con

$$\omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar}$$

L'operatore $\mathcal{U}(t, t_0)$ ha le stesse proprietà di $U(t, t_0)$ elencate sopra (2.6).

Le relazioni specificate fin ora sono del tutto generali e valgono, come sottolineato all'inizio, per un sistema in assenza di perturbazione esterna o in contatto con un bagno termico. Inoltre abbiamo assunto che \mathcal{L} e di conseguenza anche H^0 siano indipendenti dal tempo. Naturalmente, quando si fanno misurazioni di natura spettroscopica, è necessario tenere conto dell'ambiente circostante e dell'interazione con una r.e.m. (radiazione elettromagnetica) esterna che implicitamente inserisce la dipendenza temporale in \mathcal{L} e H .

1.2 - Interaction Picture

Quando nell'equazione di Liouville Von Neumann (2.11) l'operatore Liouvilliano \mathcal{L} dipende esplicitamente dal tempo, la soluzione (2.14) non è più accettabile [1]. Come detto in precedenza, in questa sezione, si tratterà il caso in cui ci sia un'interazione con un campo esterno (nel caso specifico un campo elettromagnetico) che tratteremo come una perturbazione al sistema, responsabile della dipendenza temporale del Liouvilliano totale.

Riscriviamo l'equazione (2.13):

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \mathcal{L} \rho(t) \leftrightarrow \rho(t) = \rho(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \mathcal{L}(t) \rho(t) dt$$

Visto che la funzione incognita $\rho(t)$ compare in entrambi i membri dell'equazione, è possibile ricorrere ad una soluzione iterativa. Per un numero n di iterazioni si ottiene:

$$\rho(t) = \rho(t_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_n \int_{t_0}^{t_n} dt_{n-1} \dots \int_{t_0}^{t_2} dt_1 \mathcal{L}(t_n) \mathcal{L}(t_{n-1}) \dots \mathcal{L}(t_1) \rho(t_0) \quad (2.17)$$

ricordando che:

$$\rho(t) = \mathcal{U}(t, t_0) \rho(t_0)$$

tenendo conto della (2.17) e della (2.13) possiamo scrivere:

$$\begin{aligned} \mathcal{U}(t, t_0) &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_n \int_{t_0}^{t_n} dt_{n-1} \dots \int_{t_0}^{t_2} dt_1 \mathcal{L}(t_n) \mathcal{L}(t_{n-1}) \dots \mathcal{L}(t_1) = \\ &= e_+^{\left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt \mathcal{L}(t)\right]} \end{aligned}$$

Nell'ultima equazione viene utilizzato il termine $e_+^{\left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt \mathcal{L}(t)\right]}$ che raggruppa tutti i termini della sommatoria tenendo esplicitamente conto dell'ordine temporale di azione dei vari Liouvilliani $\mathcal{L}(t)$.

L'equazione (2.18) è complessa da risolvere e non molto utile. Il Liouvilliano che compare all'interno è del tutto generale e non è nota la sua forma. Per semplificare il problema è possibile adottare l'approccio perturbativo per cui possiamo scrivere $\mathcal{L}(t) = \mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_{int}(t)$ dove \mathcal{L}_0 rappresenta il Liouvilliano del sistema non perturbato mentre $\mathcal{L}_{int}(t)$ la parte del Liouvilliano di interazione con il campo esterno ed è considerato piccolo rispetto a \mathcal{L}_0 . Per ottenere una forma della soluzione analoga a (2.16) ma dipendente solamente da \mathcal{L}_{int} dobbiamo ricorrere ad una rappresentazione della dinamica secondo la *interaction picture*. (Il passaggio dalla *Schrödinger picture* alla *interaction picture* è riportata in Appendice A).

Nella *interaction picture* definiamo l'operatore densità come:

$$\rho(t) = \mathcal{U}_0(t, t_0) \rho_I(t) \quad (2.19)$$

dove $\mathcal{U}_0(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{L}_0(t-t_0)}$ rappresenta il contributo temporale dovuto a \mathcal{L}_0 mentre all'interno di $\rho_I(t)$ viene lasciata solo la dipendenza temporale dovuta solo alla perturbazione.

Sostituendo la (2.19) nella (2.13) otteniamo:

$$\frac{\partial \rho_I(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \mathcal{L}_I(t) \rho_I(t_0)$$

la cui soluzione è:

$$\rho_I(t) = \mathcal{U}_I(t, t_0) \rho_I(t_0) = e_+^{\left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt \mathcal{L}_I(t)\right]}$$

dove $\mathcal{L}_I(t) = \mathcal{U}_0^\dagger(t, t_0) \mathcal{L}_{int}(t) \mathcal{U}_0(t, t_0)$.

Possiamo di conseguenza riscrivere l'equazione (2.17) nella forma:

$$\begin{aligned}
\rho(t) &= \mathcal{U}_0(t, t_0) \mathcal{U}_I(t, t_0) \rho_I(t_0) = \mathcal{U}_0(t, t_0) \mathcal{U}_I(t, t_0) \rho(t_0) \\
&= \rho(t_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t dt_n \int_{t_0}^{t_n} dt_{n-1} \dots \int_{t_0}^{t_2} dt_1 \\
&\quad \times \mathcal{L}_I(t_n) \mathcal{L}_I(t_{n-1}) \dots \mathcal{L}_I(t_1) \rho(t_0)
\end{aligned}$$

ritornando alla Shroedinger picture otteniamo:

$$\begin{aligned}
\rho(t) &= \rho(t_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t dt_n \int_{t_0}^{t_n} dt_{n-1} \dots \int_{t_0}^{t_2} dt_1 \\
&\quad + \mathcal{U}_0(t, t_n) \mathcal{L}_{int}(t_n) \mathcal{U}_0(t_n, t_{n-1}) \mathcal{L}_{int}(t_{n-1}) \dots \\
&\quad \times \mathcal{U}_0(t_2, t_1) \mathcal{L}_{int}(t_1) \mathcal{U}_0(t_1, t_0) \rho(t_0)
\end{aligned} \tag{2.20}$$

L'ultima equazione rappresenta la soluzione dell'equazione (2.13) e a differenza della (2.17) essa contiene solamente termini perturbativi \mathcal{L}_{int} . In altre parole con l'ultima espressione riusciamo a descrivere la dinamica del sistema solamente attraverso il *Liouvilliano* di interazione \mathcal{L}_{int} lasciando la dipendenza temporale relativa a \mathcal{L}_0 all'interno di $\mathcal{U}_0(t_1, t_0)$.

Il senso fisico della (2.20) può essere facilmente interpretato nel modo seguente: il sistema evolve sotto l'azione di \mathcal{L}_0 fino al tempo t_1 in cui interagisce con $\mathcal{L}_{int}(t_1)$. Successivamente il sistema evolve ancora sotto l'azione di \mathcal{L}_0 fino al tempo t_2 e interagisce con $\mathcal{L}_{int}(t_2)$ con un meccanismo che si ripete fino al tempo t_n .

L'equazione (2.20) può essere più sinteticamente scritta nella forma:

$$\rho(t) = \rho(t_0) + \sum_n \rho^{(n)}(t)$$

1.3 - Funzione responso generale di ordine n

L'equazione (2.20) non specifica la natura della perturbazione esterna, essa è in generale valida per qualsiasi interazione col sistema a cui è possibile applicare un'espansione perturbativa [1].

Per la descrizione di esperimenti spettroscopici ottici lineari e non lineare, l'interazione a cui si fa riferimento è relativa ad un campo elettromagnetico oscillante e interagente con il sistema secondo l'approssimazione dipolare. Questa assunzione si traduce in una forma particolare del Liouvilliano di interazione:

$$\mathcal{L}_{int} = -E(\mathbf{r}, t) \cdot \mathcal{V} \tag{2.21}$$

dove $E(\mathbf{r}, t)$ è il campo elettrico associato alla r.e.m e \mathcal{V} l'operatore momento di dipolo che nello spazio di Liouville può essere rappresentato come:

$$\mathcal{V} = \sum_{a,c} \mu_{ac} |ac\rangle\rangle - \mu_{ac}^* |ca\rangle\rangle \quad (2.22)$$

L'equazione di Liouville Von-Neumann diventa:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \mathcal{L}_0 \rho - \frac{i}{\hbar} \mathcal{L}_{int}(t) \rho$$

per descrivere l'evoluzione temporale sotto l'azione di \mathcal{L}_0 definiamo la *retarded Green Function*:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(t - t_0) &= \theta(t - t_0) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{L}_0 (t - t_0)} \\ &= \theta(t - t_0) \mathcal{U}_0(t, t_0) \end{aligned} \quad (2.23)$$

la funzione $\theta(t - t_0)$, detta *heavyside step function*, ha le seguenti proprietà:

$$\theta(t - t_0) = \begin{cases} 1 & t > t_0 \\ 0 & t < t_0 \end{cases}$$

la funzione si annulla per valori di $t < t_0$ e di conseguenza ci permette di tenere conto della *causalità* del sistema in esame. In questo modo si garantisce che la misurazione sia nulla per tempi antecedenti all'interazione con il campo elettromagnetico.

La (2.23) ci permette di riscrivere il termine n-esimo dell'espansione dell'operatore densità come segue:

$$\begin{aligned} \rho^{(n)}(t) &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_n \int_{t_0}^{t_n} dt_{n-1} \dots \int_{t_0}^{t_2} dt_1 \mathcal{G}(t - t_n) \mathcal{L}_{int}(t_n) \mathcal{G}(t_n - t_{n-1}) \mathcal{L}_{int}(t_{n-1}) \dots \\ &\quad \mathcal{G}(t_2 - t_1) \mathcal{L}_{int}(t_1) \mathcal{G}(t_1 - t_0) \rho(t_0) \end{aligned}$$

sostituendo la (2.19) nell'ultima espressione otteniamo:

–

Operiamo il seguente cambio di variabili:

dove sostanzialmente consideriamo variabili temporali che indicano intervalli di tempo tra interazioni successive (Fig. 1)

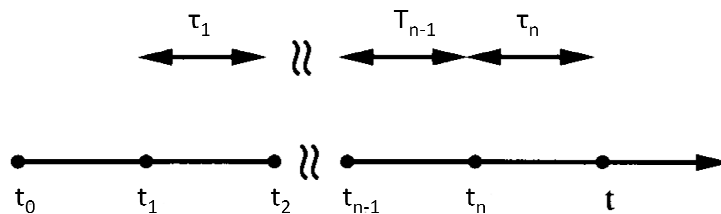


Fig.1

l'espressione diventa:

(2.24)

–

dove abbiamo considerato . Come descritto in precedenza, è possibile ricorrere ad una descrizione secondo la *Interaction picture*.

Ricordando che:

possiamo scrivere:

$$\mathcal{V}(\tau) = e^{\frac{i}{\hbar}\mathcal{L}_0(\tau)}\mathcal{V}e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{L}_0(\tau)} \quad (2.25)$$

di conseguenza la (2.24) può essere scritta nella forma:

$$\rho^{(n)}(t) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_0^\infty d\tau_n \int_0^\infty d\tau_{n-1} \dots \int_0^\infty d\tau_1 \mathcal{G}(\tau_n + \tau_{n-1} + \dots + \tau_1) \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} & \mathcal{V}(\tau_{n-1} + \dots + \tau_1) \dots \mathcal{V}(\tau_1) \mathcal{V}(0) \rho(-\infty) E(\mathbf{r}, t - \tau_n) E(\mathbf{r}, t - \tau_n - \tau_{n-1}) \\ & \dots E(\mathbf{r}, t - \tau_n - \tau_{n-1} - \dots - \tau_1) \end{aligned}$$

Ricordando che: $P^{(n)}(\mathbf{r}, t) = \langle V | \rho^{(n)}(t) \rangle$ possiamo finalmente scrivere l'espressione della Polarizzazione di ordine n .

$$P^{(n)}(\mathbf{r}, t) = \int_0^\infty d\tau_n \int_0^\infty d\tau_{n-1} \dots \int_0^\infty d\tau_1 S^{(n)}(\tau_n, \tau_{n-1}, \dots, \tau_1) \quad (2.27)$$

$$E(\mathbf{r}, t - \tau_n) E(\mathbf{r}, t - \tau_n - \tau_{n-1}) \dots E(\mathbf{r}, t - \tau_n - \tau_{n-1} - \dots - \tau_1)$$

dove $S^{(n)}(\tau_n, \tau_{n-1}, \dots, \tau_1)$ è la funzione responso generale per lo sviluppo all' n -esimo grado della Polarizzazione. Nella forma esplicita:

$$S^{(n)} = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^n \langle \langle V | \mathcal{G}(\tau_n) \mathcal{V} \mathcal{G}(\tau_{n-1}) \mathcal{V} \dots \mathcal{G}(\tau_1) \mathcal{V} | \rho(-\infty) \rangle \rangle \quad (2.28)$$

Tenendo conto della (2.25) possiamo scrivere l'ultima espressione nella *interaction picture*:

$$S^{(n)} = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^n \theta(\tau_1) \theta(\tau_2) \dots \theta(\tau_n) \quad (2.29)$$

$$\times \langle \langle V | \mathcal{V}(\tau_{n-1} + \tau_n + \tau_{n-1} + \dots + \tau_1) \dots \mathcal{V}(\tau_1) \mathcal{V}(0) | \rho(-\infty) \rangle \rangle$$

se ricordiamo che un generico operatore nello spazio di Liouville rappresenta un commutatore nello spazio di Hilbert:

$$\mathcal{V}A = [V, A]$$

Possiamo riscrivere la (2.28) nello spazio di Hilbert utilizzando i commutatori:

$$S^{(n)} = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^n \theta(\tau_1)\theta(\tau_2) \dots \theta(\tau_n) \quad (2.30)$$

$$\langle V(\tau + \tau_{n-1} + \tau_n + \tau_{n-1} + \dots \tau_1)[V(\tau_{n-1} + \tau_n + \tau_{n-1} + \dots \tau_1), [\dots [V(\tau_1), [V(0), \rho(-\infty)]] \dots]]\rangle$$

Le espressioni (2.28), (2.29) e (2.30) sono del tutto equivalenti e rappresentano la funzione responso rispettivamente:

- Nella Schrödinger picture nello spazio di Liouville
- Nella interaction picture nello spazio di Liouville
- Nella Schrödinger picture nello spazio di Hilbert

Partendo da questa descrizione possiamo scrivere l'espressione della Polarizzazione al terzo ordine ponendo $n=3$

$$P^{(3)}(\mathbf{r}, t) = \int_0^\infty d\tau_3 \int_0^\infty d\tau_2 \int_0^\infty d\tau_1 S^{(3)}(\tau_3, \tau_2, \tau_1) \quad (2.31)$$

$$E(\mathbf{r}, t - \tau_3)E(\mathbf{r}, t - \tau_3 - \tau_{n-1}) \dots E(\mathbf{r}, t - \tau_3 - \tau_2 - \tau_1)$$

1.4 - Forma esplicita della funzione responso al terzo ordine $S^{(3)}(\tau_3, \tau_2, \tau_1)$

In questa sezione, verrà dimostrata la forma esplicita della funzione responso al terzo ordine $S^{(3)}(\tau_3, \tau_2, \tau_1)$ per un sistema in contatto con un bagno termico e quindi sottoposto a meccanismi di defasamento dovuti al moto termico indotto dal bagno. In generale consideriamo il sistema in esame come un insieme di particelle non interagenti, come il caso di una soluzione diluita di un colorante e facciamo esplicito riferimento agli autostati del sistema per riuscire più facilmente a dare un senso fisico alla funzione responso [2].

In un sistema condensato tuttavia, fare riferimenti agli autostati del sistema globale (molecola + bagno) risulta molto scomodo considerando che tipicamente solo gli autostati relativi a pochi di gradi di libertà sono sufficienti per descriverne la dinamica. Per tenere conto del bagno termico e dei suoi effetti sul sistema utilizziamo una costate di

rilassamento fenomenologica e definiremo una nuova equazione dinamica in cui l'operatore densità è mediato rispetto a tutti i gradi di libertà del bagno.

Il punto di partenza sarà quindi la riformulazione dell'equazione dinamica, introducendo un operatore che tenga conto dell'interazione con il bagno termico. Il sistema modello a cui facciamo riferimento è un sistema a quattro autolivelli rappresentati in Fig.2

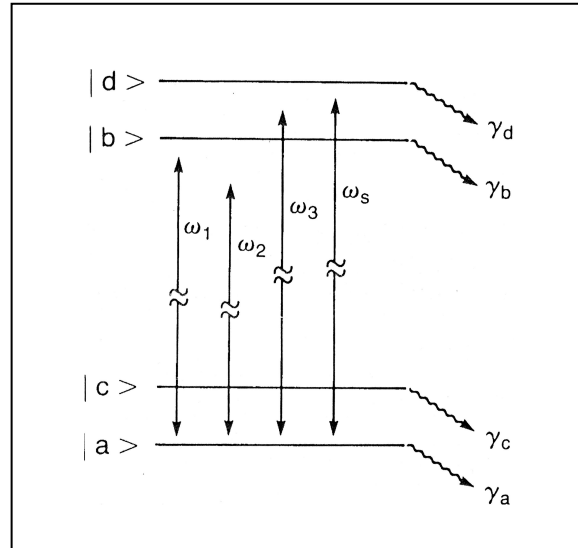


Fig.2

Gli stati $|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle, |d\rangle$ rappresentano stati vibronici. $|a\rangle, |b\rangle$ fanno riferimento ad uno stato elettronico fondamentale e $|c\rangle, |d\rangle$ ad uno stato elettronico eccitato. I γ associati ai singoli livelli fanno riferimento ai tempi di vita degli stati e sono proporzionali all'inverso della larghezza della banda di assorbimento (allargamento omogeneo delle righe di assorbimento).

Per descrivere il sistema in Fig. 1 in assenza di perturbazione, definiamo il seguente Liouvilliano:

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_S + \mathcal{L}_B + \mathcal{L}_{SB} \tag{2.32}$$

dove \mathcal{L}_S corrisponde al Liouvilliano del sistema modello isolato \mathcal{L}_B è il Liouvilliano relativo al bagno termico e \mathcal{L}_{SB} è il Liouvilliano che descrive l'interazione del sistema modello con il bagno termico.

Come è stato specificato in precedenza, non abbiamo in genere la conoscenza esatta di \mathcal{L}_B e di tutti i suoi autostati, di conseguenza è necessario riformulare l'equazione dinamica (2.13) facendo una media su tutti i gradi di libertà del bagno. Formalmente questo si traduce nella seguente forma:

$$\bar{\rho} = \text{Tr}_B(\rho)$$

dove abbiamo mediato la matrice densità rispetto a tutti gli autostati del bagno termico. In questo modo si ottiene una matrice densità *ridotta* dipendente solamente dai gradi di libertà del sistema e dalla sua interazione col bagno termico. In altre parole l'equazione dinamica per $\bar{\rho}$ in assenza di perturbazione esterna dipende solamente da $\mathcal{L}_S + \mathcal{L}_{SB}$ ed ha la forma:

$$\frac{\partial \bar{\rho}(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}(\mathcal{L}_S + \mathcal{L}_{SB})\bar{\rho}(t) \quad (2.33)$$

Rimandiamo la dimostrazione e maggiori puntualizzazioni sulla matrice densità ridotta all'Appendice B.

Assumiamo che \mathcal{L}_S e \mathcal{L}_{SB} siano diagonali nel sistema a quattro livelli rappresentato in Fig.1:

$$\langle \langle \nu\lambda | \mathcal{L}_S | \nu\lambda \rangle \rangle = \omega_{\nu\lambda} + \frac{1}{2}(\gamma_\nu + \gamma_\lambda)$$

$$\langle \langle \nu\lambda | \mathcal{L}_{SB} | \nu\lambda \rangle \rangle = \hat{\Gamma}_{\nu\lambda}$$

La soluzione della (2.30) ha la solita forma:

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_{\nu\lambda}(t) &= e^{(-i\omega_{\nu\lambda} - \Gamma_{\nu\lambda})t} \bar{\rho}_{\nu\lambda}(0) \\ &= \langle \langle \nu\lambda | \mathcal{G}(t) | \nu\lambda \rangle \rangle \bar{\rho}_{\nu\lambda}(0) \end{aligned}$$

dove $\Gamma_{\nu\lambda}$ è l'elemento della matrice di rilassamento $\mathbf{\Gamma}$ generale e ha la forma:

$$\Gamma_{\nu\lambda} = \frac{1}{2}(\gamma_\nu + \gamma_\lambda) + \hat{\Gamma}_{\nu\lambda}$$

essa rappresenta tutti i contributi di defasamento interni (ricordiamo che γ è l'inverso del tempo di un generico stato) e dovuti all'interazione col bagno termico. La $\hat{\mathbf{\Gamma}}$ prende il nome di matrice di *defasamento puro* e ha gli elementi diagonali nulli: il bagno termico non influenza le popolazioni degli stati.

Inserendo il contributo dovuto all'interazione con la r.e.m. esterna data dalla (2.21), possiamo trovare una forma esplicita della funzione responso $S^{(3)}(\tau_3, \tau_2, \tau_1)$ a partire dalla (2.28).

Ricordiamo che ogni operatore \mathcal{V} nello spazio di Liouville rappresenta un commutatore nello spazio di Hilbert. Nel sistema in Fig.1 la forma di \mathcal{V} può essere scritta come:

$$\mathcal{V} = \sum_{a,b,c,d} \mu_{ab}|ab\rangle\rangle + \mu_{ad}|ad\rangle\rangle + \mu_{cb}|cb\rangle\rangle + \mu_{cd}|cd\rangle\rangle + H.c. \quad (2.34)$$

l'ultima relazione tiene conto del fatto che il campo elettrico interagente può agire sul sistema sia sul *bra* che sul *ket* della matrice densità. Considerando la (2.27) e il fatto che ogni campo può agire in due modi sul sistema, si calcolano in tutto 8 possibili percorsi dinamici disponibili e percorribili dal sistema, descritti interamente da $S^{(3)}(\tau_3, \tau_2, \tau_1)$. Questi percorsi dinamici, chiamati *Liouville pathway* sono più facilmente riconoscibili, ricordando la (2.28) al terzo ordine possiamo scrivere:

$$S^{(3)}(\tau_3, \tau_2, \tau_1) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \theta(\tau_3)\theta(\tau_2)\theta(\tau_1) \times \langle [[[V(\tau_3 + \tau_2 + \tau_1), V(\tau_2 + \tau_1)], V(\tau_1)], V(0)] \rho(-\infty) \rangle$$

Sviluppando i singoli commutatori otteniamo

$$S^{(3)}(\tau_3, \tau_2, \tau_1) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \theta(\tau_3)\theta(\tau_2)\theta(\tau_1) \sum_{\alpha=1}^4 [R_{\alpha}(\tau_3, \tau_2, \tau_1) - R_{\alpha}^*(\tau_3, \tau_2, \tau_1)]$$

dall'ultima espressione si comprende che degli otto possibili *Liouville pathway* solo quattro sono indipendenti tra di loro, mentre gli altri si ricavano come complessi coniugati dei precedenti.

Per comodità di calcolo assumiamo che l'operatore \mathcal{V} agisca solo da destra o solo da sinistra tenendo conto di tutte le possibili combinazioni.

Esprimiamo l'operatore densità come

$$|\rho(-\infty)\rangle\rangle = \sum_a P(a)|aa\rangle\rangle \quad (2.35)$$

e la funzione di Green a partire dalla (2.23) come

$$G(t) = \sum_{\nu\lambda} |\nu\lambda\rangle I_{\nu\lambda}(\tau) \langle\langle \nu\lambda | \quad (2.36)$$

dove l'elemento di matrice $I_{\nu\lambda}$ è definito come

$$I_{\nu\lambda}(\tau) = \theta(\tau) e^{(-i\omega_{\nu\lambda}\tau - \Gamma_{\nu\lambda}\tau)} \quad (2.37)$$

Tenendo conto delle relazioni (2.36) e (2.35) possiamo esprimere R_1 come

$$\begin{aligned} R_1(\tau_3, \tau_2, \tau_1) &= \sum_{a,d} P(a) \langle\langle V | \mathcal{G}(\tau_3) \mathcal{V} \mathcal{G}(\tau_2) \mathcal{V} | da \rangle\rangle I_{da}(\tau_1) \langle\langle da | \mathcal{V} | aa \rangle\rangle \\ &= \sum_{a,d} P(a) \langle\langle V | \mathcal{G}(\tau_3) \mathcal{V} \mathcal{G}(\tau_2) \mathcal{V} | da \rangle\rangle I_{da}(\tau_1) \mu_{da} \end{aligned}$$

Operando nello stesso modo anche per le interazioni e le funzioni di Green ai tempi τ_3, τ_2 otteniamo

$$\begin{aligned} R_1(\tau_3, \tau_2, \tau_1) &= \sum_{a,d} P(a) \langle\langle V | \mathcal{G}(\tau_3) \mathcal{V} \mathcal{G}(\tau_2) \mathcal{V} | da \rangle\rangle I_{da}(\tau_1) \langle\langle da | \mathcal{V} | aa \rangle\rangle \\ &= \sum_{a,b,c,d} P(a) \langle\langle V | | dc \rangle\rangle I_{dc}(\tau_3) (-\mu_{bc}) I_{db}(\tau_2) (-\mu_{ab}) I_{da}(\tau_1) \mu_{da} \\ &= \sum_{a,b,c,d} P(a) \mu_{cd} \mu_{bc} \mu_{ab} \mu_{da} I_{dc}(\tau_3) I_{db}(\tau_2) I_{da}(\tau_1) \end{aligned}$$

Per ottenere la forma di R_1^* teniamo conto che l'operatore \mathcal{V} agisca da destra sulla matrice densità

$$\begin{aligned} R_1^*(\tau_3, \tau_2, \tau_1) &= \sum_{a,b} P(a) \langle\langle V | \mathcal{G}(\tau_3) \mathcal{V} \mathcal{G}(\tau_2) \mathcal{V} | ab \rangle\rangle I_{ab}(\tau_1) \langle\langle ab | \mathcal{V} | aa \rangle\rangle \\ &= \sum_{a,b} P(a) \langle\langle V | \mathcal{G}(\tau_3) \mathcal{V} \mathcal{G}(\tau_2) \mathcal{V} | ba \rangle\rangle I_{ab}(\tau_1) (-\mu_{ab}) \end{aligned}$$

Sviluppando i prodotti scalari anche per i tempi τ_2 e τ_3 otteniamo

$$R_1^*(\tau_3, \tau_2, \tau_1) = \sum_{a,b,c,d} P(a) \mu_{cd} \mu_{bc} \mu_{ab} \mu_{da} [-I_{cd}(\tau_3) I_{db}(\tau_2) I_{da}(\tau_1)]$$

Analogamente a R_1 e R_1^* è possibile calcolare le altre sei funzioni responso. Di seguito riportiamo solamente le quattro R_α

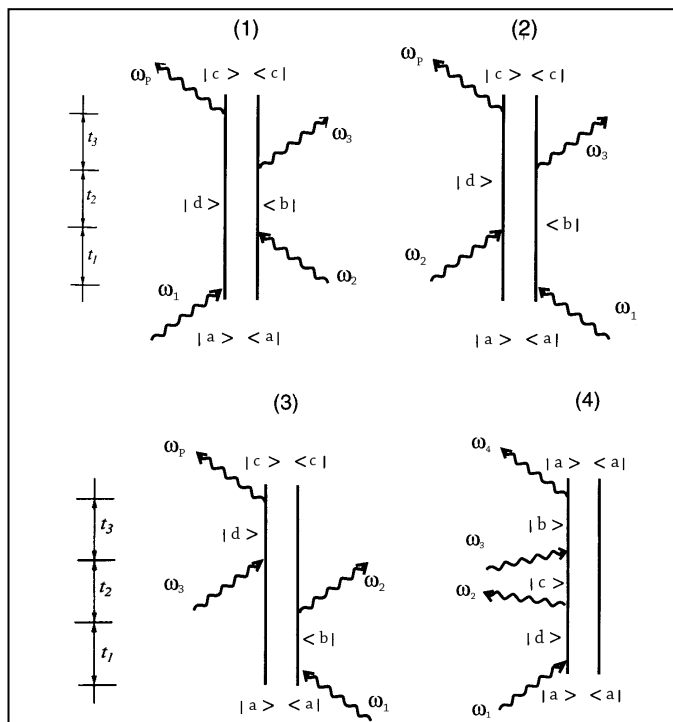
$$\begin{aligned}
 R_1 &= \sum_{a,b,c,d} P(a) \mu_{cd} \mu_{bc} \mu_{ab} \mu_{da} I_{dc}(\tau_3) I_{db}(\tau_2) I_{da}(\tau_1) \\
 R_2 &= \sum_{a,b,c,d} P(a) \mu_{cd} \mu_{bc} \mu_{ab} \mu_{da} I_{dc}(\tau_3) I_{db}(\tau_2) I_{ab}(\tau_1) \\
 R_3 &= \sum_{a,b,c,d} P(a) \mu_{cd} \mu_{bc} \mu_{ab} \mu_{da} I_{dc}(\tau_3) I_{ac}(\tau_2) I_{ab}(\tau_1) \\
 R_4 &= \sum_{a,b,c,d} P(a) \mu_{cd} \mu_{bc} \mu_{ab} \mu_{da} I_{ba}(\tau_3) I_{ca}(\tau_2) I_{da}(\tau_1)
 \end{aligned} \tag{2.39}$$

La funzione responso generale (2.26) assume quindi la forma:

$$\begin{aligned}
 S^{(3)}(\tau_3, \tau_2, \tau_1) &= \sum_{a,b,c,d} P(a) \mu_{cd} \mu_{bc} \mu_{ab} \mu_{da} [-I_{ad}(\tau_3) I_{ac}(\tau_2) I_{ab}(\tau_1) \\
 &\quad + I_{dc}(\tau_3) I_{db}(\tau_2) I_{da}(\tau_1) + I_{dc}(\tau_3) I_{db}(\tau_2) I_{ab}(\tau_1) \\
 &\quad + I_{dc}(\tau_3) I_{ac}(\tau_2) I_{ab}(\tau_1) + I_{ba}(\tau_3) I_{ca}(\tau_2) I_{da}(\tau_1) \\
 &\quad - I_{cb}(\tau_3) I_{db}(\tau_2) I_{ab}(\tau_1) - I_{cb}(\tau_3) I_{db}(\tau_2) I_{da}(\tau_1) \\
 &\quad - I_{cb}(\tau_3) I_{ca}(\tau_2) I_{da}(\tau_1)]
 \end{aligned} \tag{2.40}$$

è possibile dimostrare che le quattro funzioni responso $R_\alpha(\tau_3, \tau_2, \tau_1)$ si possono ottenere anche dalla (2.11) con lo sviluppo di tutti i commutatori. La rappresentazione delle funzioni responso e del loro senso fisico è comodamente visualizzabile attraverso i diagrammi di Feynman riportati in Fig.3

Fig.3



I diagrammi di Feynman rappresentano uno dei metodi grafici di rappresentazione della funzione responso.

1. le linee verticali rappresentano l'evoluzione temporale del ket e del bra della matrice densità.
2. l'interazione con il campo elettrico è rappresentata dalla frecce.
3. ogni diagramma ha un segno corrispondente a $(-1)^n$ dove n è il numero di interazioni sulla destra.
4. una freccia che punta al sistema rappresenta un assorbimento di energia da parte del sistema
5. una freccia che punta fuori dal sistema rappresenta una perdita di energia del sistema
6. l'ultima interazione deve generare un elemento diagonale della matrice densità

1.5 - Tecniche Ottiche 4WM (Four Waves Mixing): campo elettrico in esperimenti non lineari nel dominio dei tempi

Quando si trattano esperimenti ottici non lineari, come già accennato nell'introduzione, un metodo molto comune di analisi della Polarizzazione è l' *n-waves mixing* in cui si studia l'interazione di n campi elettrici coerenti (n fasci laser) con un mezzo [1]. Per poter generare una Polarizzazione oscillante e coerente, è necessario che si mantenga, oltre ad una relazione tra le frequenze degli n fasci, una precisa relazione di fase spaziale. Tale relazione prende il nome di *phase-matching* e viene scritta come una combinazione lineare dei vettori d'onda dei fasci laser entranti:

$$k_s = k_1 \pm k_2 \pm k_3 \dots \pm k_n$$

ed un'analogha relazione deve essere valida anche per le frequenze

$$\omega_s = \omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3 \dots \pm \omega_n$$

dove ω_s fa riferimento all'insieme di possibili frequenze che può assumere la Polarizzazione oscillante finale misurata dopo l'intervallo τ_n .

Differenti Tecniche Spettroscopiche come *generazione di terza armonica*, *photon echo*, *CARS*, *Pump-Probe*, *Hole Burning Spectroscopy* sono classici esempi di processi che sfruttano fenomeni ottici non lineari al terzo ordine (relativi a $P^{(3)}$). e sfruttano fenomeni ottici non lineari al terzo ordine (relativi a $P^{(3)}$). In tutta generalità è possibile distinguere tecniche il cui segnale misurato è in una direzione diversa dai tre fasci entranti: $\mathbf{k}_s \neq \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_s \neq \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_s \neq \mathbf{k}_3$ e tecniche in cui invece il segnale è colineare con uno dei tre fasci. In questo progetto di tesi, si fa riferimento a caso in cui $\mathbf{k}_s \neq \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_s \neq \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_s = \mathbf{k}_3$ che rappresenta il tipico caso di spettroscopia *Pump-Probe*.

L'espressione formale per la polarizzazione (2.27) dipendente dalla funzione responso, rappresenta una valida base di partenza per il calcolo di grandezze ottiche; qualsiasi informazione microscopica riguardante un generico processo ottico non lineare di ordine n , è contenuta all'interno della funzione $S^{(n)}(\tau_n, \tau_{n-1}, \dots, \tau_1)$. Quello che differenzia le diverse tipologie di esperimenti ottici è invece caratteristico del campo elettrico esterno $E_j(t)$ e dalla particolare scelta di \mathbf{k}_s .

Consideriamo ora il caso 4WM di tre impulsi laser di ampiezza finita incidenti su un mezzo. Possiamo esprimere il campo elettrico totale agente come:

$$E(r, t) = \sum_{j=1}^3 [E_j(t)e^{(-i\omega_j t + i\mathbf{k}_j r)} + E_j^*(t)e^{(i\omega_j t - i\mathbf{k}_j r)}] \quad (2.41)$$

dove $E_j(t)$ indica l'involuppo temporale del j -esimo impulso e ω_j la sua frequenza media.

Esprimiamo ora la Polarizzazione con una serie di Fourier limitata alle tre frequenze e ai tre vettori d'onda associati ai tre impulsi

$$P^{(3)}(r, t) = \sum_{\omega_s, \mathbf{k}_s=1}^3 e^{(-i\omega_s t + i\mathbf{k}_s r)} P^{(3)}(\mathbf{k}_s, t) \quad (2.42)$$

utilizzando le espressioni (2.37) e (2.25) è possibile dimostrare che:

$$P^{(3)}(\mathbf{k}_s, t) = \sum_{n,m,q=1,2,3} \int_0^\infty d\tau_3 \int_0^\infty d\tau_2 \int_0^\infty d\tau_1 S^{(3)}(\tau_3, \tau_2, \tau_1) \quad (2.42)$$

$$\begin{aligned}
& \{E_n(t - \tau_3)E_m(t - \tau_3 - \tau_2)E_q(t - \tau_3 - \tau_2 - \tau_1)e^{i(\omega_n + \omega_m + \omega_q)\tau_3}e^{i(\omega_m + \omega_q)\tau_2}e^{i(\omega_q)\tau_1} + \\
& E_n^*(t - \tau_3)E_m(t - \tau_3 - \tau_2)E_q^*(t - \tau_3 - \tau_2 - \tau_1)e^{i(-\omega_n + \omega_m - \omega_q)\tau_3}e^{i(\omega_m - \omega_q)\tau_2}e^{-i(\omega_q)\tau_1} + \\
& E_n(t - \tau_3)E_m(t - \tau_3 - \tau_2)E_q^*(t - \tau_3 - \tau_2 - \tau_1)e^{i(\omega_n + \omega_m - \omega_q)\tau_3}e^{i(\omega_m - \omega_q)\tau_2}e^{-i(\omega_q)\tau_1} + \\
& E_n(t - \tau_3)E_m^*(t - \tau_3 - \tau_2)E_q^*(t - \tau_3 - \tau_2 - \tau_1)e^{i(\omega_n - \omega_m - \omega_q)\tau_3}e^{i(-\omega_m - \omega_q)\tau_2}e^{-i(\omega_q)\tau_1} + \\
& E_n(t - \tau_3)E_m^*(t - \tau_3 - \tau_2)E_q(t - \tau_3 - \tau_2 - \tau_1)e^{i(\omega_n - \omega_m + \omega_q)\tau_3}e^{i(-\omega_m + \omega_q)\tau_2}e^{i(\omega_q)\tau_1} + \\
& E_n^*(t - \tau_3)E_m(t - \tau_3 - \tau_2)E_q(t - \tau_3 - \tau_2 - \tau_1)e^{i(-\omega_n + \omega_m + \omega_q)\tau_3}e^{i(\omega_m + \omega_q)\tau_2}e^{i(\omega_q)\tau_1} + \\
& E_n^*(t - \tau_3)E_m^*(t - \tau_3 - \tau_2)E_q(t - \tau_3 - \tau_2 - \tau_1)e^{i(-\omega_n - \omega_m + \omega_q)\tau_3}e^{i(-\omega_m + \omega_q)\tau_2}e^{i(\omega_q)\tau_1} + \\
& E_n^*(t - \tau_3)E_m^*(t - \tau_3 - \tau_2)E_q^*(t - \tau_3 - \tau_2 - \tau_1)e^{i(-\omega_n - \omega_m - \omega_q)\tau_3}e^{i(-\omega_m - \omega_q)\tau_2}e^{-i(\omega_q)\tau_1}\}
\end{aligned}$$

l'ultima espressione è del tutto generale e non fa alcun tipo di scelta specifica sulla sequenza di interazione degli impulsi sul mezzo né sulla loro durata. Le otto possibili combinazioni delle frequenze, sono associate ad una delle otto funzioni risposta $R_\alpha(\tau_3, \tau_2, \tau_1)$ e quindi è in grado di descrivere tutte le tipologie di esperimenti 4WM per un sistema a quattro livelli. In un esperimento ideale, gli impulsi applicati sono considerati corti rispetto alle dinamiche di rilassamento del materiale e l'espressione del campo elettrico può essere sostituita con una *delta di Dirac*: $E_j(\tau) = E_j\delta(t - \tau)$. In realtà, anche in un *ideal time domain process*, non è possibile ottenere impulsi che abbiano durata confrontabile ad un periodo ottico e quindi approssimarli secondo una delta di Dirac rimane comunque irrealistico.

1.6 - Polarizzazione al terzo ordine per un esperimento Pump-Probe: misurazione del segnale

Per descrivere un esperimento *Pump-Probe* consideriamo prima un generico esperimento al terzo ordine in cui possiamo assumere che i tre impulsi interagenti con un sistema a due livelli siano ordinati nel tempo di azione e ritardati di un tempo τ e τ' [1]. Possiamo scrivere il campo totale interagente come:

$$E(\mathbf{r}, t) = E_1(t + \tau + \tau')e^{i(k_1 r - \omega_1 t)} + E_2(t + \tau)e^{i(k_2 r - \omega_2 t)} + E_3(t)e^{i(k_3 r - \omega_3 t)} + c.c.$$

dove $E_j(t)$ rappresenta l'involuppo temporale dell'impulso e ω_j la sua frequenza media. L'impulso E_1 è centrato al tempo $(-\tau - \tau')$, E_2 al tempo $(-\tau)$, E_3 al tempo zero.

Utilizzando l'espressione generale per la Polarizzazione (2.38) e imponendo l'ordine temporale ai tre impulsi possiamo riscrivere l'equazione per la Polarizzazione al terzo ordine.

Si procede ora semplificando il problema attraverso la *RWA* (*Rotating waves Approximation*). Questo tipo di approssimazione prevede che tutti i termini della (2.42) contenenti contributi che oscillano molto velocemente vengano trascurati.

Possiamo quindi scrivere che le combinazioni possibili della frequenza finale siano del tipo:

$$(2.43)$$

In Fig.4 viene raffigurato un esempio di sistema ideale a due livelli a cui applichiamo la *RWA*

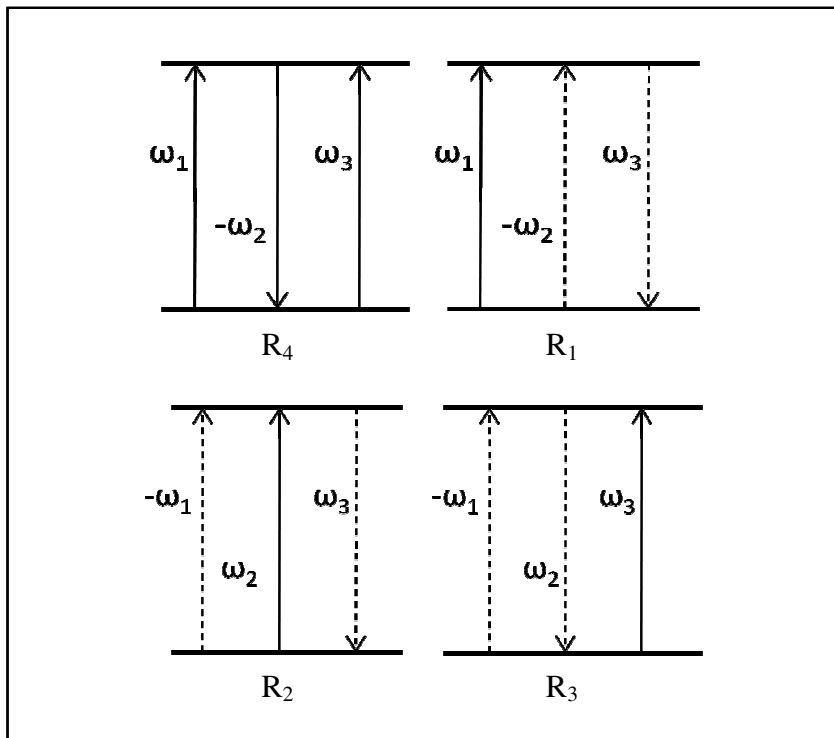


Fig.4

è presentato un sistema a due livelli modello in cui applicata la *RWA*. Le frecce rappresentano le interazioni con il campo esterno: le linee tratteggiate rappresentano l'interazione con il *bra* mentre quelle solide con il *ket*. Le prime due interazioni devono avere opposte di segno e il segnale registrato sarà modulazione del fascio di frequenza

In Fig.4 sono evidenziate le frequenze accettabili date dalla (2.43), e rappresentano i 4 *Liouville Pathway* percorribili dal sistema sottoposto agli impulsi.

Maggiori approfondimenti sulla *RWA* si trovano nell'Appendice C.

Come accennato nel paragrafo precedente, in un esperimento di questo tipo il segnale misurato è colineare con uno dei tre impulsi e di conseguenza nelle condizioni di *phase matching* dovremo tenere conto che:

$$P(k_s, t)^{(3)} = P_1^{(3)}(k_s = k_3 + k_2 - k_1, t) + P_2^{(3)}(k_s = k_3 - k_2 + k_1, t) \quad (2.44)$$

dove P_1 e P_2

$$P_1^{(3)}(k_s = k_3 + k_2 - k_1, t) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_0^\infty d\tau_3 \int_0^\infty d\tau_2 \int_0^\infty d\tau_1 [R_2(\tau_3, \tau_2, \tau_1) + R_3(\tau_3, \tau_2, \tau_1)] \\ \times E_3(t - \tau_3) E_2(t + \tau - \tau_3 - \tau_2) E_1^*(t + \tau + \tau' - \tau_3 - \tau_2 - \tau_1) e^{i(\omega_3 + \omega_2 - \omega_1)\tau_3} e^{i(\omega_2 - \omega_1)\tau_2} e^{-i(\omega_1)\tau_1}$$

$$P_2^{(3)}(k_s = k_3 - k_2 + k_1, t) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_0^\infty d\tau_3 \int_0^\infty d\tau_2 \int_0^\infty d\tau_1 [R_1(\tau_3, \tau_2, \tau_1) + R_4(\tau_3, \tau_2, \tau_1)] \\ \times E_3(t - \tau_3) E_2^*(t + \tau - \tau_3 - \tau_2) E_1(t + \tau + \tau' - \tau_3 - \tau_2 - \tau_1) e^{i(\omega_3 - \omega_2 + \omega_1)\tau_3} e^{i(-\omega_2 + \omega_1)\tau_2} e^{i(\omega_1)\tau_1}$$

come si può notare dall'ultima espressione, in questo tipo di esperimenti sono sufficienti solo le quattro funzioni responso principali e questo deriva dall'assunzione iniziale di lavorare con un sistema a due livelli.

Un esperimento di *Pump-Probe* rappresenta un caso di 4WM dove si utilizzano due impulsi Laser uno di *Pump* e il secondo di *Probe*, che agiscono a tempi diversi sul campione in esame.

I campi interagenti vengono espressi come:

$$E(\mathbf{r}, t) = E_{pp}(t + \tau) e^{-i(\omega_{pp}t - k_{pp}r)} + E_{pb}(t) e^{i(\omega_{pb}t - k_{pb}r)} + c. c. \quad (2.45)$$

questa relazione si ottiene ponendo $\tau' = 0$ e $E_2 = E_1 = E_{pp}$. In altre parole invece di considerare l'interazione di tre campi differenti a tempi distinti, consideriamo una doppia interazione del primo impulso E_{pp} (*Pump*) centrata a $t = -\tau$ mentre la seconda interazione E_{pb} (*Probe*) centrata a $t = 0$.

Utilizzando la relazione (2.44) possiamo esprimere i due contributi alla Polarizzazione P_1 e P_2 :

$$\begin{aligned}
P_1(k_s = k_3 + k_2 - k_1, t) &= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_0^\infty d\tau_3 \int_0^\infty d\tau_2 \int_0^\infty d\tau_1 [R_2(\tau_3, \tau_2, \tau_1) + R_3(\tau_3, \tau_2, \tau_1)] \\
&\quad \times E_{Pb}(t - \tau_3) E_{PP}(t + \tau - \tau_3 - \tau_2) E_{PP}^*(t + \tau - \tau_3 - \tau_2 - \tau_1) e^{i(\omega_{Pb})\tau_3} e^{-i(\omega_{PP})\tau_1} \\
P_2(k_s = k_3 - k_2 + k_1, t) &= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_0^\infty d\tau_3 \int_0^\infty d\tau_2 \int_0^\infty d\tau_1 [R_1(\tau_3, \tau_2, \tau_1) + R_4(\tau_3, \tau_2, \tau_1)] \\
&\quad \times E_{Pb}(t - \tau_3) E_{PP}^*(t + \tau - \tau_3 - \tau_2) E_{PP}(t + \tau - \tau_3 - \tau_2 - \tau_1) e^{i(\omega_{Pb})\tau_3} e^{i(\omega_{PP})\tau_1}
\end{aligned}$$

in un esperimento *Pump-Probe*, il segnale misurato è dato dall'attenuazione del fascio di *Probe* in funzione del tempo (Nel capitolo 3 sarà spiegato con maggiore dettaglio la descrizione della tecnica spettroscopica *Pump-Probe*)

Si può dimostrare [1] che la relazione tra la polarizzazione al terzo ordine e il segnale misurato è data dall'espressione

$$I_A(\omega_{Pb}, t) = 2\omega_{Pb} \text{Im}[E_{Pb}^*(t)P(t)] \quad (2.46)$$

Integrando nel tempo e dividendo per l'energia totale incidente otteniamo:

$$I_A(\omega_{Pb}, t) = \frac{4\pi\omega_{Pb}}{cn(\omega_{Pb})} \text{Im} \int_{-\infty}^{+\infty} dt E_{Pb}^*(t)P(t) / \int_{-\infty}^{+\infty} dt |E_{Pb}^*(t)|^2 \quad (2.47)$$

Combinando l'espressione per P_1 e P_2 con (2.47) otteniamo

$$\begin{aligned}
I_A(\omega_{Pb}, t) &\propto \text{Im} \left\{ \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^3 \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_0^\infty d\tau_3 \int_0^\infty d\tau_2 \int_0^\infty d\tau_1 [R_2(\tau_3, \tau_2, \tau_1) + R_3(\tau_3, \tau_2, \tau_1)] \right. \\
&\quad \times E_{Pb}(t - \tau_3) E_{PP}(t + \tau - \tau_3 - \tau_2) E_{PP}^*(t + \tau - \tau_3 - \tau_2 - \tau_1) E_{Pb}^*(t) e^{i(\omega_{Pb})\tau_3} e^{-i(\omega_{PP})\tau_1} \left. \right\} + \\
&\quad \left\{ \left(\frac{i}{\hbar} \right)^3 \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_0^\infty d\tau_3 \int_0^\infty d\tau_2 \int_0^\infty d\tau_1 [R_1(\tau_3, \tau_2, \tau_1) + R_4(\tau_3, \tau_2, \tau_1)] \right. \\
&\quad \times E_{Pb}(t - \tau_3) E_{PP}^*(t + \tau - \tau_3 - \tau_2) E_{PP}(t + \tau - \tau_3 - \tau_2 - \tau_1) E_{Pb}^*(t) e^{i(\omega_{Pb})\tau_3} e^{i(\omega_{PP})\tau_1} \left. \right\}
\end{aligned}$$

Utilizzando la (2.40) è possibile ottenere la forma delle funzioni responso per un esperimento *Pump-Probe* per un sistema a due livelli che indichiamo con lettere g ed e , per lo stato fondamentale ed eccitato, rispettivamente.

$$\begin{aligned} R_1(\tau_1, \tau_2, \tau_3) &= |\mu_{ge}|^4 e^{-(i\omega_{eg} + \Gamma_{eg})t_1} \cdot e^{-\Gamma_{ee}t_2} \cdot e^{-(i\omega_{eg} + \Gamma_{eg})t_3} \\ R_2(\tau_1, \tau_2, \tau_3) &= |\mu_{ge}|^4 e^{-(i\omega_{ge} + \Gamma_{ge})t_1} \cdot e^{-\Gamma_{ee}t_2} \cdot e^{-(i\omega_{eg} + \Gamma_{eg})t_3} \\ R_3(\tau_1, \tau_2, \tau_3) &= |\mu_{ge}|^4 e^{-(i\omega_{ge} + \Gamma_{ge})t_1} \cdot e^{-\Gamma_{gg}t_2} \cdot e^{-(i\omega_{eg} + \Gamma_{eg})t_3} \\ R_4(\tau_1, \tau_2, \tau_3) &= |\mu_{ge}|^4 e^{-(i\omega_{eg} + \Gamma_{eg})t_1} \cdot e^{-\Gamma_{gg}t_2} \cdot e^{-(i\omega_{eg} + \Gamma_{eg})t_3} \end{aligned}$$

Dove abbiamo considerato che

$$I_{ij}(t) = e^{(-i\omega_{ij} + \Gamma_{ij})t} \quad \text{dove } i, j = e, g$$

Procediamo effettuando il seguente cambio di variabili $t' = t - \tau_3 + \tau$ e assumiamo di essere in condizioni *ideal time domain* per cui definiamo i campi elettrici come una *delta di Dirac* nel tempo

$$\begin{aligned} E_{PP}(t' - \tau_2 - \tau_1) &= E_{PP} \delta(t' - \tau_2 - \tau_1) \\ E_{PP}(t' - \tau_2) &= E_{PP} \delta(t' - \tau_2) \end{aligned}$$

Sostituendo nell'equazione (2.43) e integrando rispetto a t' e τ_1 otteniamo:

$$\begin{aligned} I_A(\omega_{pb}, t) \propto \text{Im} \left(\left\{ \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^3 \int_0^\infty d\tau_3 \int_0^\infty d\tau_2 [R_2(\tau_3, \tau_2, 0) + R_3(\tau_3, \tau_2, 0)] \right. \right. & \quad (2.48) \\ & E_{PP} E_{PP}^* E_{pb}(\tau_2 - \tau) E_{pb}^*(\tau_2 + \tau_3 - \tau) e^{i(\omega_{pb})\tau_3} \} + \\ & \left. \left\{ \left(\frac{i}{\hbar} \right)^3 \int_0^\infty d\tau_3 \int_0^\infty d\tau_2 [R_1(\tau_3, \tau_2, 0) + R_4(\tau_3, \tau_2, 0)] \right. \right. \\ & \left. \left. E_{PP}^* E_{PP} E_{pb}(\tau_2 - \tau) E_{pb}^*(\tau_2 + \tau_3 - \tau) e^{i(\omega_{pb})\tau_3} \right\} \right) \end{aligned}$$

Supponiamo che la durata dell'impulso sia:

- lunga rispetto all'inverso della velocità di defasamento e all'allargamento inhomogeneo della transizione $\mathbf{g} \rightarrow \mathbf{e}$: $\tau_3 \ll \tau_2, \tau_3 \ll \tau$

$$E_{pb}^*(\tau_2 + \tau_3 - \tau) \approx E_{pb}^*(\tau_2 - \tau)$$

- corta rispetto al tempo di rilassamento dello stato eccitato \mathbf{e}

$$E_{pb}^*(\tau_2 - \tau) = E_{pb}^* \delta(\tau_2 - \tau)$$

possiamo quindi integrare rispetto a τ_2

$$I_A(\omega_{pb}, t) \propto \text{Im} \left\{ \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^3 \int_0^\infty d\tau_3 [R_2(\tau_3, \tau, 0) + R_3(\tau_3, \tau, 0)] \right. \\ \left. E_{pp} E_{pp}^* E_{pb}(\tau_3) e^{i(\omega_{pb})\tau_3} \right\} + \\ \left\{ \left(\frac{i}{\hbar} \right)^3 \int_0^\infty d\tau_3 \int_0^\infty d\tau_2 [R_1(\tau_3, \tau, 0) + R_4(\tau_3, \tau, 0)] \right. \\ \left. E_{pp}^* E_{pp} E_{pb} E_{pb}^*(\tau_3) e^{i(\omega_{pb})\tau_3} \right\} \quad (2.49)$$

le funzioni responso assumono la forma

$$R_2(\tau_3, \tau, 0) = R_1(\tau_3, \tau, 0) = |\mu_{ge}|^4 \cdot e^{-\Gamma_{ee}\tau} \cdot e^{-i(\omega_{eg} + \Gamma_{eg})t_3} \\ R_4(\tau_3, \tau, 0) = R_3(\tau_3, \tau, 0) = |\mu_{ge}|^4 \cdot e^{-\Gamma_{gg}\tau} \cdot e^{-i(\omega_{eg} + \Gamma_{eg})t_3}$$

Sostituendo queste espressioni nella (2.45) e raccogliendo si ottiene:

$$S(\omega_{pb}, t) \propto |\mu_{eg}|^4 \frac{1}{\hbar^3} [e^{(-\Gamma_{ee}\tau)} + e^{(-\Gamma_{gg}\tau)}] |E_{pp}|^2 |E_{pb}|^2 \times \text{Re} \left\{ \int_0^\infty d\tau_3 e^{[-i(\omega_{eg} - \omega_{pb} - i\Gamma_{eg})\tau_3]} \right\} \quad (2.50)$$

I termini di rilassamento sono legati all'inverso dei tempi di vita dei due stati

$$\Gamma_{gg} = \frac{1}{2}(\gamma_g + \gamma_g) = \gamma_g \quad \Gamma_{ee} = \frac{1}{2}(\gamma_e + \gamma_e) = \gamma_e$$

γ_g è legato alla velocità di defasamento

$$\gamma_g = \sum_{n \neq g} \gamma_{gn} = \gamma_{ge} \quad \gamma_e = \sum_{n \neq e} \gamma_{en} = \gamma_{eg}$$

Dove γ_{ge} e γ_{eg} prendono il nome *feeding terms* [3] e sono collegati con le costanti di velocità di trasferimento di popolazione tra i livelli **g**, **e**.

ricordando che il sistema è a due livelli possiamo scrivere:

$$\Gamma_{gg} = \gamma_{ge} = \Gamma_{ee} = \gamma_{eg} = \gamma_e$$

L'equazione (2.46) diventa quindi

$$I(\omega_{pb}, t) \propto |\mu_{eg}|^4 \frac{1}{\hbar^3} [e^{(-\gamma_e \tau)}] |E_{pp}|^2 |E_{pb}|^2 \times Re \left\{ \int_0^\infty d\tau_3 e^{[-i(\omega_{eg} - \omega_{pb} - i\Gamma_{eg})\tau_3]} \right\}$$

che integrata da

$$I(\omega_{pb}, t) \propto |\mu_{eg}|^4 \frac{1}{\hbar^3} [e^{(-\gamma_e \tau)}] |E_{pp}|^2 |E_{pb}|^2 \frac{\Gamma_{eg}}{(\omega_{eg} - \omega)^2 + \Gamma_{eg}^2} \quad (2.51)$$

In condizioni di risonanza: $(\omega_{eg} - \omega) \ll \Gamma_{eg}$ otteniamo

$$I(\omega_{pb}, t) \propto |\mu_{eg}|^4 \frac{1}{\hbar^3 \cdot \Gamma_{eg}} |E_{pp}|^2 |E_{pb}|^2 [e^{(-\gamma_e \tau)}] \quad (2.52)$$

che rappresenta la relazione finale tra il segnale registrato e gli impulsi di input.

E' possibile dimostrare il medesimo risultato, partendo da considerazioni di natura cinetica sulla dinamica di popolamento e de popolamento dei vari stati. In altre parole si impostano equazioni differenziali nel tempo che descrivano la dinamica delle popolazioni senza considerare la matrice densità. Questa diverso approccio tuttavia è meno generale di quello dimostrato in questo capitolo.

Riferimenti bibliografici

[1] *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*, Shaul Mukamel ed. Oxford University Press **1995**

[2] *Nonlinear response function for time-domain and frequency-domain four-wave mixing* Shaul Mukamel and Roger F. Loring *J. Opt. Soc. Am. B.* **1986**

[3] *Nonlinear Optics*, Roberto W. Boyd 3^{ed.} **2007**

Capitolo 3

Strumentazione e misurazioni

3.1 - Apparato Strumentale in un esperimento *Pump-Probe*

Lo studio delle Interazioni non lineari dei campi laser impulsati con la materia rappresenta una delle tecniche spettroscopiche più interessanti e potenti nella comprensione dei processi molecolari dinamici e non solo. Essi sono indispensabili per lo studio di processi ultraveloci che hanno luogo nei primi istanti di eccitazione della molecola. L'abilità di controllare la durata degli impulsi (fino a pochi fs), le relative ampiezze di banda, e l'intensità permette di studiare processi fino alla scala dei tempi delle decine di fs, e garantisce la possibilità di avere a disposizione potenze maggiori rispetto ai laser in continuo.

I sistemi di misurazione optoelettronica, come fotodiodi abbinati a oscilloscopi, raggiungono solamente una risoluzione temporale nell'ordine di 10^{-9} s. Questo limite è sicuramente insufficiente per esaminare le dinamiche di numerosi processi non stazionari che avvengono nella scala dei tempi dei pico o femtosecondi. Uno dei metodi più noti per aumentare la risoluzione nella misura di un segnale che decade nel tempo (ad esempio la fluorescenza) fino al picosecondo, è rappresentato dall'utilizzo di una *streak* camera. Tuttavia nessun tipo di detector è in grado di misurare dinamiche nell'ordine dei femtosecondi in tempo reale, e per questo è stato necessario introdurre dei metodi indiretti di cui la tecnica *Pump-Probe* rappresenta il metodo principe.

Sistema Laser Ultraveloce

Come schematicamente riportato in Fig.1, all'interno dello Tsunami una barra di Titanio:zaffiro, viene pompata da un laser di Nd:YVO₄ (Millennia). La barra è in grado, sotto eccitazione, di generare impulsi laser con ampiezza di circa 100 fs con frequenza di ripetizione di 82 MHz e lunghezza d'onda centrale di 800 nm. L'energia di singolo impulso è di 5-10 nJ, che risultano insufficienti per un esperimento *Pump-Probe*. Il fascio impulsato viene quindi fatto convogliare all'interno di un sistema di amplificazione rigenerativa (*Spitfire*) basato su un secondo cristallo di Titanio:zaffiro pompato da un laser a Nd:YLF (Merlin). Il fascio in uscita è caratterizzato da una

potenza nell'ordine dei GW ed energia di singolo impulso di circa 0.7 mJ . Il fascio uscente dallo *Spitfire* viene diviso da un *beamsplitter*(4%):

Sistema Laser Ultraveloce

Come schematicamente riportato in Fig.1, all'interno dello Tsunami una barra di Titanio:zaffiro, viene pompata un laser di Nd:YVO₄ (Millennia). La barra è in grado, sotto eccitazione, di generare impulsi laser con ampiezza di circa 100 fs con frequenza di ripetizione di 82 MHz e lunghezza d'onda centrale di 800 nm . L'energia di singolo impulso è di $5-10 \text{ nJ}$, che risultato insufficienti per un esperimento *Pump-Probe*. Il fascio impulsato viene quindi fatto convogliare all'interno di un sistema di amplificazione rigenerativa (*Spitfire*) basato su un secondo cristallo di Titanio:zaffiro pompato da un laser a Nd:YLF (Merlin). Il fascio in uscita è caratterizzato da una potenza nell'ordine dei GW ed energia di singolo impulso di circa 0.7 mJ . Il fascio uscente dallo *Spitfire* viene diviso da un *beamsplitter*(4%):

il *Pump* (linea blu in figura) viene generato facendo convogliare il fascio a 800 nm in uscita dallo *Spitfire* all'interno dell'OPA (*Optical Parametric Amplifier*). Attraverso una serie di ottiche, lenti e cristalli duplicatori il fascio è convertito a 520 nm che rappresenta la lunghezza d'onda di risonanza del campione.

Il *Probe* (linea rossa in figura) viene generato a partire dal 4% di fascio riflesso dal *beamsplitter* in una finestra di zaffiro, che è in grado di dare luce bianca se sottoposta ad una eccitazione ottica intensa. Questi due fasci viaggiano lungo cammini ottici diversi prima di unirsi nuovamente sul campione: il *Pump* arriva al campione sempre allo stesso tempo e percorrendo lo stesso spazio. Il suo scopo è quello di eccitare il campione ad un determinato livello, in altre parole generare popolazione di stato eccitato. Una volta trasmesso attraverso il campione il fascio di *Pump* viene bloccato. Il fascio da cui si genera il *Probe*, arriva al campione con un ritardo crescente rispetto al *Pump*, dovuto ad un aumento dello spazio percorso dall'impulso, ottenuto tramite una *Delay line* che si sposta progressivamente durante l'esperimento. Una volta trasmesso attraverso il campione il fascio di *Probe* viene focalizzato in fibra ottica e mandato ad un monocromatore per selezionare una specifica lunghezza d'onda con e misurato con un fotodiodo al Silicio. Il segnale del fotodiodo è mediato da un sistema *Lock-in* per la pulizia e la registrazione. Il *Lock-in* è interfacciato con un computer da cui si segue l'andamento della misurazione.

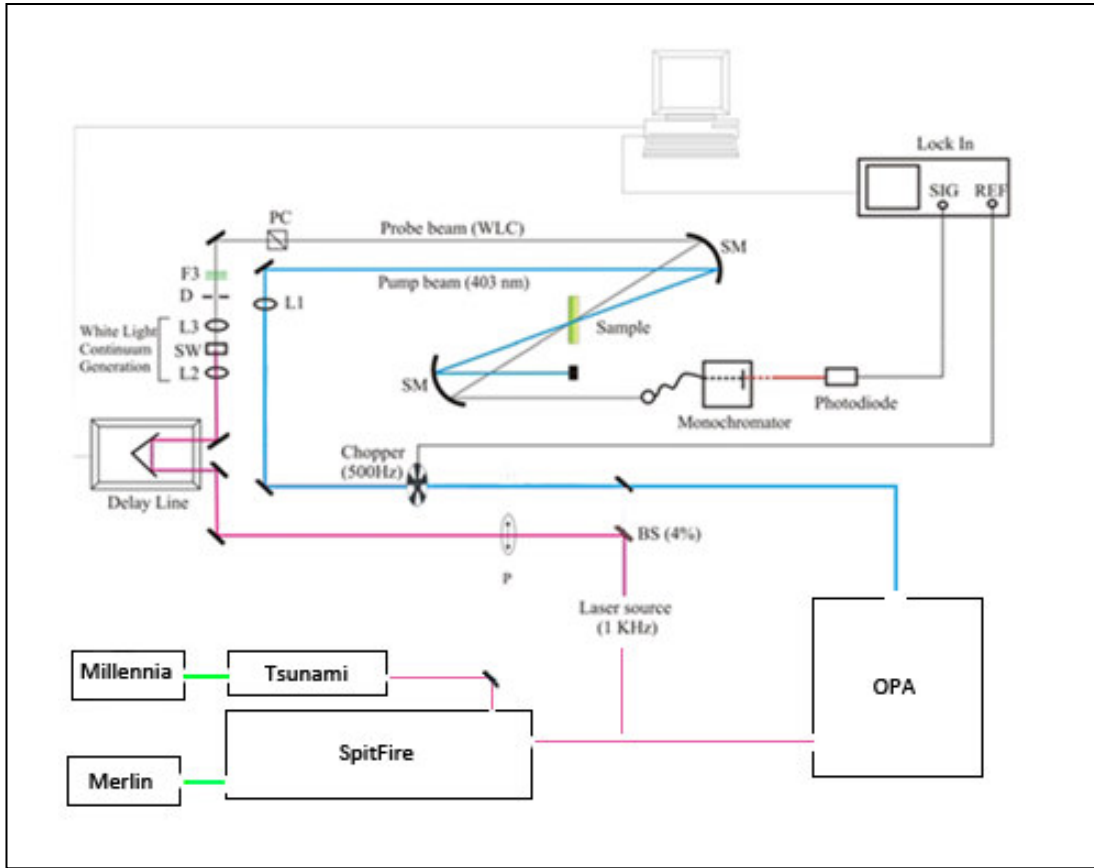


Fig.1

Il ritardo del fascio di *Probe* rispetto a quello di *Pump* è dato da :

$$\Delta t = \frac{\Delta x}{c}$$

dove Δx è la differenza di cammino ottico e c la velocità della luce nel vuoto. Il segnale misurato dal detector dipende dal ritardo del *Probe* definito da Δt .

L'applicazione del metodo *Pump-Probe* non prevede utilizzo di detector caratterizzati da una risposta ultraveloce e la registrazione del segnale per ritardi diversi permette di monitorare i processi dinamici per scale di tempi inferiori ai picosecondi. La risoluzione temporale non dipende dal detector ma dalla durata dell'impulso.

Nel caso specifico del presente lavoro di tesi, la lunghezza d'onda in risonanza con il tipo di molecola sotto studio (Capitolo 4) è di 520 nm . È quindi necessario modulare il fascio laser di *Pump* a 800 nm in uscita dallo Spit-Fire perché rispetti le condizioni di risonanza. L'approccio più comune nella modulazione degli impulsi si basa su fenomeni di ottica non-lineare come generazione di seconda armonica, frequenza

somma e differenza di frequenza in grado di generare un segnale con lunghezza d'onda diversa da quella in uscita dallo *Spitfire*. Le tecniche di generazione più famose sono OPG (Optical Parametric Generation) o SHG (Second Harmonic Generation) e OPA (Optical Parametric Amplifier). Il metodo utilizzato in questo esperimento è OPA e sarà descritto più avanti.

Saranno ora analizzate brevemente, le singole componenti del sistema generatore degli impulsi laser amplificati.

Millennia

Il Millennia è una sorgente laser con cui si pompa la barra di Ti:zaffiro nell'oscillatore Tsunami. Esso è sostanzialmente formato da un elemento attivo di YVO_4 drogato con ioni Nd^{3+} che sotto l'eccitazione di due diodi, genera radiazione coerente a 1064 nm. Attraverso un cristallo duplicatore di Triborato di Litio (LBO) viene quindi generata luce verde a 532 nm a partire dalla radiazione entrante a 1064 nm. Il laser a 532 nm viene assorbito dalla barra di Ti:zaffiro all'interno dello Tsunami.

Tsunami

Come già anticipato precedentemente, lo Tsunami contiene la barra di Ti:zaffiro generatrice, sotto eccitazione, di impulsi laser di circa 100 fs ad una frequenza di ripetizione di 82 MHz. La lunghezza d'onda portante è fissata attorno agli 800 nm anche se modulabile in un intervallo ipotetico che va da 600 a 1100 nm. l'intervallo reale di modulazione è in realtà ridotto a causa della capacità non omogenea degli specchi della cavità di riflettere luce a diverse lunghezze d'onda, e ad una parziale sovrapposizione della banda di assorbimento ed emissione della barra di Ti:zaffiro.

L'effetto laser è dovuto alla presenza di ioni Ti^{3+} in posizione costituzionale nel reticolo di Al_2O_3 .

La generazione degli impulsi è dovuta ad una combinazione tra un opportuno design della cavità laser che porta ad un Mode-Locking passivo coadiuvato da un sistema di aggancio con Mode-Locking attivo.

Merlin

Rappresenta il laser utilizzato per amplificare gli impulsi emergenti dallo Tsunami all'interno dello *Spitfire*. Il mezzo attivo è un cristallo di YLiF_4 drogato con ioni Nd^{3+} . La lunghezza d'onda generata e sfruttata principalmente è a 1053 nm duplicata poi a 527 nm da un cristallo di *LBO*. Il laser emergente è impulsato, con periodo di 250 ns , energia di singolo impulso di 12 mJ , frequenza di ripetizione modulabile fino a 1 KHz e potenza massima di fascio di 12 W . Gli impulsi sono generati attraverso Q-Switching attivo che utilizza un modulatore al SiO_2 fuso tagliato opportunamente.

Spitfire

Esso rappresenta la cavità in cui avviene l'amplificazione rigenerativa dell'impulso proveniente dallo Tsunami (che per evitare confusione prende il nome di *seed*). La tecnica di amplificazione prende il nome di CPA (*Chirped Pulse Amplification*).

Il *seed* viene innanzitutto temporalmente allargato e diminuito d'intensità attraverso un sistema di ottiche *pulse stretcher*. L'amplificazione avviene tramite un cristallo di Ti:zaffiro in cui gli ioni Ti^{3+} sono in uno stato eccitato per l'assorbimento degli impulsi di pompa provenienti dal Merlin. Il *seed*, passando attraverso il cristallo eccitato, stimola l'emissione coerente di fotoni e viene di conseguenza amplificato: in generale ogni impulso di pompa può amplificare fino a 6 ordini di grandezza il *seed*. In uscita dallo Spitfire, l'impulso viene ricompreso temporalmente attraverso un sistema ottico *pulse compressor* opposto al precedente e possiede le seguenti caratteristiche:

- durate dell'impulso di $150\text{-}200 \text{ fs}$
- energia per singolo impulso fino a 1 mJ
- potenza di fascio fino a 1 W
- frequenza di ripetizione modulabile da 1 Hz a 1 KHz

OPA

il sistema OPA (*Optical Parametric Amplifire*: Amplificatore Ottico Parametrico) permette di modulare in lunghezza d'onda il fascio centrato a 800 nm in uscita dallo *Spitfire*, e generare il fascio di *Pump* alla lunghezza d'onda desiderata. L'OPA in

dotazione in è in grado di generare un set completo di lunghezze d'onda da 250 nm a 10 μm.

L'estensione delle lunghezze d'onda a queste regioni è generalmente ottenuto attraverso un *seed* interno all'OPA di luce bianca continua, sottoposto amplificazione da parte di un *Pump* interno.

In generale OPA si basa su principi nettamente differenti da quelli del laser. Se infatti quest'ultimo si basa sull'inversione delle popolazioni tra stati atomici o molecolari differenti, l'OPA utilizza processi di conversione non lineari di frequenza che sono raffigurati in Fig 2

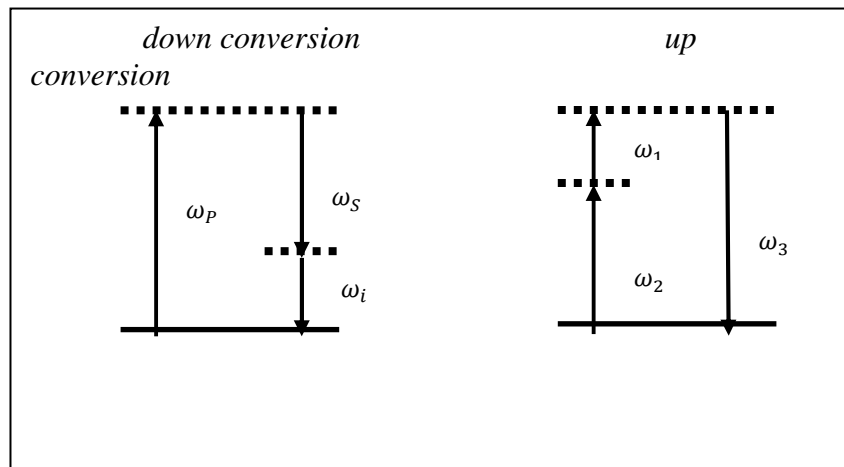


Fig.2

questo processo si origina dall'interazione di un campo elettromagnetico ottico con la polarizzazione di un mezzo non lineare ed è regolato dalla seguente equazione:

$$\nabla^2 E - \mu_0 \sigma \dot{E} - \mu \varepsilon \ddot{E} = \mu_0 \ddot{P} \quad (3.1)$$

dove E è il campo elettromagnetico, μ_0 è la permeabilità magnetica nel vuoto, ε è la costante dielettrica del mezzo μ è la permeabilità magnetica del mezzo, σ è la conduttività e P è la polarizzazione non lineare.

Assumendo che il campo ottico applicato abbia due componenti di frequenza distinta, che le ampiezze di campo varino lentamente e che non ci sia perdita di energia, è possibile riscrivere la (3.1) utilizzando onde stazionarie:

$$\frac{dE_1}{dz} = i\kappa E_3 E_2^* e^{i\Delta kz}$$

$$\frac{dE_2}{dz} = i\kappa E_3 E_1^* e^{i\Delta k z}$$

$$\frac{dE_3}{dz} = i\kappa E_1 E_2^* e^{-i\Delta k z}$$

dove $\kappa = \omega d / nc$, d è il coefficiente di polarizzazione non lineare e $\Delta k = k_3 - k_1 - k_2$ stabilisce le condizioni di *phase-matching*.

le soluzioni di queste equazioni descrivono i fenomeni illustrati in Fig.2: somma frequenze, differenza frequenze e generazione di seconda armonica (non illustrata in figura).

La soluzione generale delle equazioni indica che per ottenere una conversione efficiente di un'onda all'altra si richiede: a) intensità elevata del *Pump* identificato dal campo E_1 , b) elevato coefficiente di polarizzazione non lineare d c) il migliore *phase matching* possibile cioè $\Delta k \sim 0$ d) un'elevata suscettività del mezzo (contenuta nel fattore d). Nei processi che caratterizzano l'OPA, il *Pump* considerato nel punto a) è generato internamente. In altre parole, il fascio emergente dallo *Spitfire* viene suddiviso in due parti all'interno dell'OPA. Una parte viene utilizzata per generare il *Pump* interno, la seconda invece è trasformata in luce bianca che viene utilizzata come *seed* a frequenza variabile per generare radiazioni a frequenza diversa. Schematicamente il processo è rappresentato in Fig.3 e verrà descritto con maggiore dettaglio alla fine di questo paragrafo.

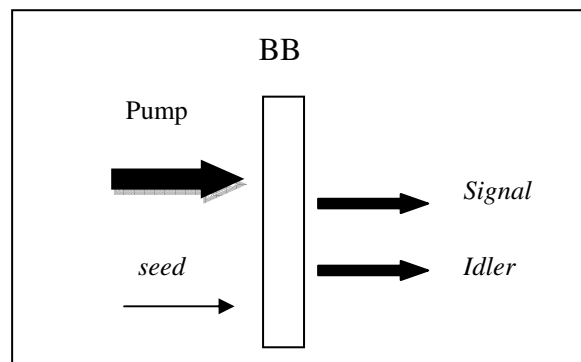


Fig.3

nell'OPA utilizzato in laboratorio, il mezzo non lineare, utilizzato per combinare i fasci di *Pump* e *seed* è un cristallo di BaB₂O₄ (BBO). Oltre ai punti illustrati prima il cristallo deve essere sia trasparente per un ampio intervallo di lunghezze d'onda e soddisfare le condizioni di phase-matching in un intervallo di lunghezze d'onda più ampio possibile.

Nel caso di *down conversion* un fotone del *Pump* (800 nm) è suddiviso in due fotoni di energia minore. Il *seed* ha il ruolo di "stimolare" la generazione di tali fotoni.

Per i campi presenti, trascurando il *seed*, possiamo scrivere le seguenti relazioni:

$$\omega_P = \omega_S + \omega_i \quad (3.2)$$

$$\Delta k = k_3 - k_1 - k_2 = 0 \quad (3.3)$$

dove l'equazione (3.2) deriva dal principio di conservazione dell'energia e la (3.3) è un analogo della conservazione del momento angolare.

Quando i fasci sono collineari, l'equazione (3.3) può essere riscritta come:

$$\frac{n_P}{\lambda_P} = \frac{n_S}{\lambda_S} + \frac{n_i}{\lambda_i}$$

dove n_α (con $\alpha = P, s, i$) è l'indice di rifrazione del cristallo. L'ultima equazione richiede che sia possibile una sovrapposizione costruttiva delle lunghezze d'onda appena generate durante l'intero percorso nel cristallo. Modificando l'angolo di incidenza sul cristallo si modifica l'indice di rifrazione di cui i fasci risentono e le lunghezze d'onda che verranno generate saranno automaticamente modulate allo stesso modo.

Per ottenere invece l'effetto *up conversion* (Fig.1) è sufficiente considerare un processo simile e inverso rispetto a quello appena esposto per la *down conversion*. Di seguito viene descritto in maggiore dettaglio l'apparato strumentale utilizzato in laboratorio: *OPA 800C*. Riportato in Fig. 4.

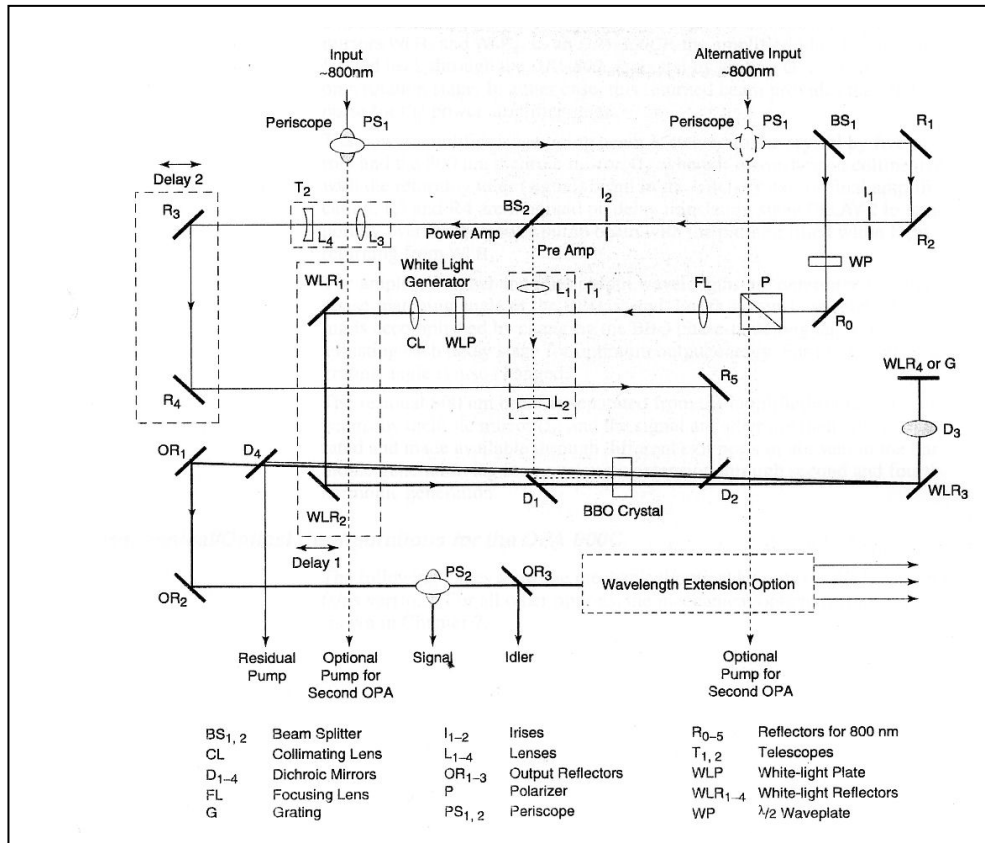


Fig.4

come si può notare in figura è possibile avere due ingressi per il *Pump* di cui viene utilizzato solamente quello in alto a destra. Il fascio in ingresso incontra due specchi PS₁ che ruotano la polarizzazione da orizzontale a verticale e poi diviso *Beam Splitter*: BS₁ in due sotto fasci. Il primo fascio (4%) sistema di generazione di luce bianca. Prima di essere trasformato in luce bianca, il fascio attraversa una lamina mezz'onda WP e un polarizzatore P, quindi viene focalizzato in una finestra di Zaffiro WLP e la luce bianca emergente viene collimata dalla lente CL verso due specchi WLR₁ e WLR₂ che sono posizionati sopra una slitta (Delay 1) con cui è possibile modificare la loro posizione dall'esterno. Il fascio trasmesso (96%), è ulteriormente suddiviso in due attraverso il BS₂. Entrambi i fasci rappresentano il *Pump* con cui si amplifica il *seed* di luce bianca. il fascio riflesso dal BS₂ (15%) viene utilizzato come pre-amplificatore. In questa fase, il *Pump* è trasportato al cristallo BBO attraverso lo specchio dichroico D₁ che è altamente riflettente per lunghezze d'onda nel range 750- 840 nm e trasparente per lunghezze d'onda maggiori. Lo specchio D₁ combina il fascio di *Pump* di *pre-amplificazione* con la luce bianca

che viene sovrapposta temporalmente e amplificata. Spostando la Delay 1 è possibile ottimizzare la sovrapposizione e quindi l'amplificazione.

Il fascio di *Idler* (o di *Signal* a seconda delle esigenze), generato nel BBO nello stadio di *pre-amplificazione*, è fatto passare attraverso lo specchio diecrico D_2 e quindi riflesso indietro al BBO grazie a gli specchi WLR_3 WLR_4 e fungerà da nuovo *seed* nello stadio di *amplificazione*.

l'85% del fascio trasmesso da BS_2 viene utilizzato come *Pump* nella fase di *amplificazione*; esso viene riflesso da 5 specchi e dal un diecrico D_2 dove è collinearmente sovrapposto nel BBO con il fascio di ritorno di *Idler* (o *Signal*) per ottenere l'amplificazione finale del *seed*.

Gli specchi R_3 e R_4 sono montati sulla slitta scorrevole (Delay 2) che permette la sovrapposizione temporale del *Pump* con la luce bianca della *pre-amplificazione* (nuovo *seed*) all'interno del BBO.

Le lunghezze d'onda del *Signal* e dell'*Idler* sono determinate dall'angolo di *phase-matching* del cristallo di BBO. Il *Pump* a 800 nm residuo può essere eliminato attraverso lo specchio diecrico D_4 , nel nostro caso invece, lo specchio in questione viene piegato in modo da permettere al fascio di *Pump* e di *Signal* di sommarsi e dare un fascio in uscita di 520 nm. La somma del *Pump* e del *Signal* avviene attraverso un ulteriore cristallo di BBO posto oltre il deflettore OR_3 . Il fascio di *Idler* viene eliminato.

In generale, le lunghezze d'onda disponibili con il set-up presente nel laboratorio possiedono le caratteristiche riportate in Fig. 5

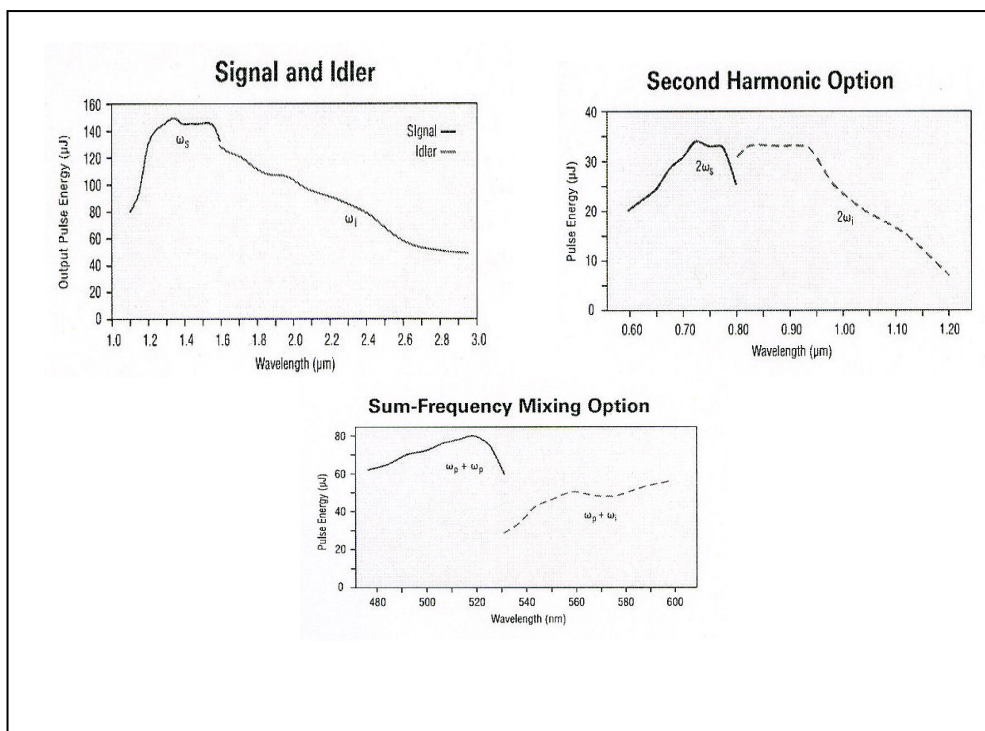


Fig.5

per gli esperimenti di questo progetto di tesi, è stata utilizzata l'opzione Sum-Frequency Mixing per poter generare un fascio laser a 520 nm che corrisponde alla lunghezza d'onda di assorbimento OPA del Pepep.

3.2 - Misurazione e Tipologia del Segnale

Esistono vari tipi di modifiche alla tecnica *Pump-Probe* che si differenziano per i modi di eccitazione e sonda del sistema. Il metodo più comune ed utilizzato in questo lavoro è la tecnica che misura variazioni dell'assorbimento del fascio di *Probe* a partire dall'irraggiamento col fascio di *Pump* in funzione del tempo di ritardo Δt .

Considerando come modello per le molecole in studio un sistema a due livelli non fluorescente, possiamo considerare di *Pump* ad alta intensità e alla λ di risonanza ($\sim 520 \text{ nm}$) ha l'effetto di promuovere allo stato eccitato risonante. La perturbazione al sistema si osserva analizzando la variazione della popolazione di Boltzmann: nello stato fondamentale saranno presenti, all'istante t_0 di applicazione della perturbazione, meno molecole rispetto al sistema non perturbato. L'impulso di *Probe* invece, ritardato rispetto al *Pump* di Δt , ha il compito di monitorare l'assorbimento transiente tra il livello fondamentale e quello eccitato. Per un sistema a due livelli,

l'assorbimento del *Probe* in assenza del *Pump* A_0 è sempre ^{maggiore} (3.4) dell'assorbimento transiente. Quando il ritardo del *Probe* Δt aumenta fino a superare il tempo di vita dello stato eccitato T_1 , ($\Delta t > 5T_1$) quello che si osserva è un recupero (detto anche *recovery*) del valore di assorbimento in assenza del *Pump* A_0 . In effetti il segnale che viene misurato è una differenza di assorbanza dato da: $\Delta A = A - A_0$ espressa come una funzione del tempo di ritardo Δt . Lo studio della forma del segnale registrato rappresenta una misura diretta dello studio della dinamica di rilassamento da stato eccitato.

La misura della *recovery* o *Bleaching* del segnale non è l'unica tipologia di fenomeni che si possono osservare in un esperimento *Pump-Probe* esteso ad un sistema a più livelli e che può essere fluorescente. Di seguito vengono descritti tali fenomeni.

Bleaching

Consideriamo un sistema a due livelli. Come spiegato nel capitolo 1, l'effetto dell'impulso di *Pump* sul sistema è doppio e genera popolazione nello stato eccitato. L'impulso di *Probe*, che inizialmente irraggia il campione contemporaneamente al *Pump* al tempo t_0 , interagisce con le molecole rimaste allo stato fondamentale e genera coerenza elettronica tra lo stato fondamentale e lo stato eccitato. Tenendo conto del fatto che al tempo t_0 il sistema non ha avuto tempo di decadere, l'attenuazione dell'impulso di *Probe*, proporzionale alla velocità di rilassamento dello stato eccitato (quindi alla concentrazione di molecole allo stato fondamentale), sarà la minima possibile. Quando, per lo spostamento della Delay line, il *Probe* è ritardato di un certo tempo ($t_1 = t_0 + \Delta t$) rispetto al *Pump*, il sistema è parzialmente rilassato, di conseguenza l'attenuazione del *Probe* sarà maggiore. Rivelando il segnale rispetto al progressivo aumento del ritardo, siamo in grado di monitorare il rilassamento globale per la transizione.

In Fig.6 riportiamo il diagramma a livelli per il Bleaching

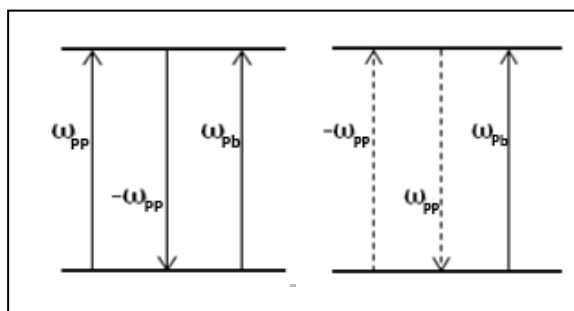


Fig.6

Emissione Stimolata

Consideriamo lo stesso processo di eccitazione generato dal *Pump* nel paragrafo precedente. In generale possiamo considerare che le molecole si redistribuiscano velocemente nei gradi di libertà vibrazionali dello stato elettronico eccitato e siano perciò in grado di dare SE (*Stimulated Emission*, emissione stimolata) attraverso l'accoppiamento con il *Probe* in risonanza, partendo dai livelli vibrazionali rilassati dello strato elettronico eccitato. In generale, con il progressivo ritardo del *Probe*, lo stato eccitato è sempre meno popolato e perciò il segnale dovuto all'Emissione Stimolata è gradualmente smorzato. In Fig.7 è riportato il diagramma a livelli per la SE.

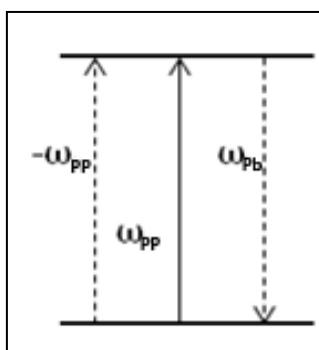


Fig.7

Assorbimento di stato eccitato (ESA)

Un altro fenomeno importante che siamo in grado di registrare in un esperimento *Pump* e *Probe* è l'Assorbimento di stato eccitato che comporta la generazione di una coerenza elettronica, generata dal *Probe*, tra il livello eccitato e popolato dal *Pump* e un livello a energie maggiori in risonanza col *Probe*. In questo caso il rilassamento del sistema comporta una diminuzione progressiva del numero di molecole di stato eccitato in grado di accoppiare con il *Probe*. Il segnale misurato ha di conseguenza,

un andamento contrario rispetto al Bleaching. In Fig.8 viene riportato il digramma a livelli per l'ESA.

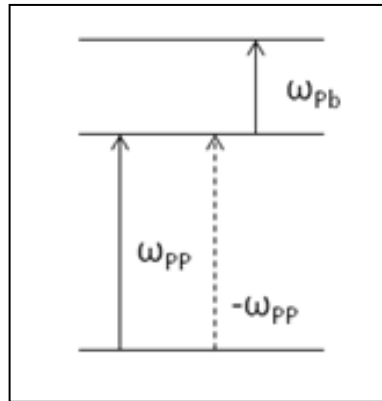


Fig.8

3.3 - Caratterizzazione del fascio

Ai fini della buona riuscita dell'esperimento, è necessario caratterizzare il fascio a 800 nm in uscita dallo *Spitfire* misurandone la forma, l'energia di singolo impulso, e l'ampiezza di singolo impulso.

Durata dell'impulso

In generale, la durata di un impulso non può essere misurata direttamente da un rivelatore ottico perché il tempo di risposta è troppo lungo rispetto all'ampiezza da misurare. Per ovviare a questo problema si possono operare misure di autocorrelazione del fascio con se stesso. A questo scopo, nel banco ottico raffigurato in Fig.1, viene inserito un cristallo BBO duplicatore nella posizione del campione; inoltre viene rimosso il telescopio della luce bianca spostando la finestra di Zaffiro dal fuoco della lente L2. La lunghezza d'onda utilizzata per le misure di autocorrelazione è la portata centrata a 800 nm direttamente in uscita dallo *Spitfire*. Con questa tipologia di set-up, i fasci di *Pump* e di *Probe* arrivano al cristallo duplicatore con la stessa lunghezza d'onda, inoltre il fascio di *Pump* è attenuato in modo da avere intensità confrontabile con quella del *Probe* [5].

Come si può osservare in Fig.9 i due fasci incidenti vengono duplicati distintamente lungo le singole direzioni di propagazione, tuttavia la loro sovrapposizione spaziale e

temporale nel cristallo è responsabile della generazione di un'ulteriore fascio dato dalla somma del *Pump* e *Probe* incidenti e propagante nella direzione della semiretta bisecante l'angolo di uscita dei fasci generatori

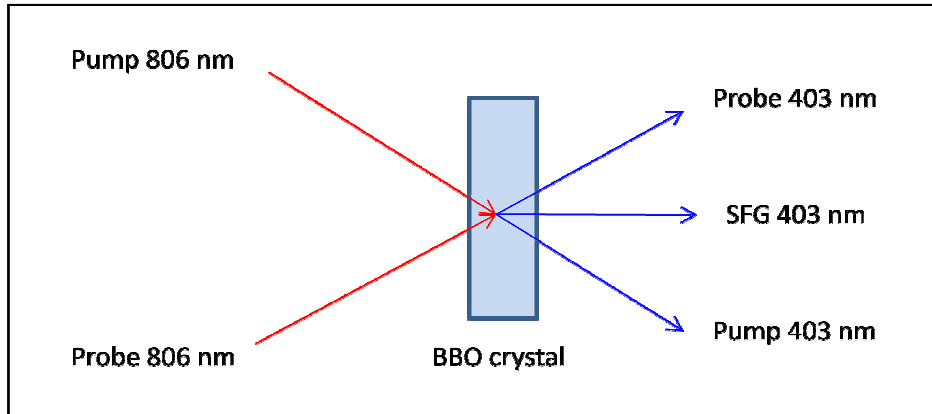


Fig.9

La sovrapposizione temporale dei fasci di *Pump* e *Probe* è regolata dalla Delay Line (Fig.1) che è in grado di ritardare l'impulso di *Probe* rispetto a quello di *Pump*. L'intensità del fascio SFG è direttamente proporzionale al ritardo di sovrapposizione temporale dei fasci generatori e può essere espressa come:

$$(3.5)$$

quando τ è grande, l'intensità istantanea del fascio SFG è nulla ad ogni tempo t . Il segnale in uscita dal rivelatore è una tensione proporzionale all'intensità luminosa integrata nel tempo:

$$\frac{I_{SFG}(t)}{I_{Pump}(t) I_{Probe}(t)} = \int_{-\infty}^{\infty} \dots dt \quad (3.6)$$

quando il tempo di rivelazione è molto maggiore della durata di un singolo impulso possiamo scrivere che

$$(3.7)$$

dove $\Gamma(\tau)$ è la funzione di autocorrelazione degli impulsi.

Calcolando l'integrale (3.6) per valori decrescenti di τ è possibile calcolare la funzione di autocorrelazione che, per la definizione stessa della (3.6) è proporzionale alla sovrapposizione temporale degli impulsi.

In altre parole, il valore di intensità I_{SFG} indicato dalla (3.5) è registrato dal rivelatore come un segnale integrato $V(\tau)$ dato dalla (3.6). La misura integrata, grazie alla (3.7), ci permette di costruire la figura della funzione di autocorrelazione. Assumendo inoltre che l'ipotesi sulla forma degli impulsi ultracorti sia valida, è possibile collegare la forma della figura di autocorrelazione con l'ampiezza temporale dell'impulso.

Supponendo che gli impulsi laser abbiano forma gaussiana ed esprimendo l'intensità degli impulsi di *Pump* e *Probe* come:

$$I_{pump} \propto e\left(-\frac{t^2}{w^2}\right) \quad (3.8)$$

$$I_{probe} \propto e\left(-\frac{(t+\tau)^2}{w^2}\right) \quad (3.9)$$

Sostituendo nella (3.4) otteniamo:

$$I_{SFG} \propto e\left(-\frac{\tau^2}{2w^2}\right) \quad (3.10)$$

L'equazione (3.9) rappresenta una funzione Gaussiana, la cui ampiezza a metà altezza ($FWHM_{SFG}$) è proporzionale all'ampiezza a metà altezza dei singoli impulsi ($FWHM_{Impulso}$).

La relazione è la seguente:

$$FWMH_{Impulso} = 1/\sqrt{2} FWMH_{SFG} = 2\sqrt{\ln 2}w \quad (3.11)$$

Sperimentalmente si procede con un'interpolazione dei dati con una Gaussiana del tipo:

$$y = y_0 + Ae^{-(x-x_c)^2/2w^2}$$

dal valore del parametro w si ricava l'ampiezza a metà altezza del segnale di autocorrelazione e quindi la durata dell'impulso. Il risultato medio dei valori ottenuti per w è di $0.096 \pm 0.005 \text{ ps}$ e quindi la durata media degli impulsi prodotti dal sistema laser è di circa $160 \pm 8 \text{ fs}$.

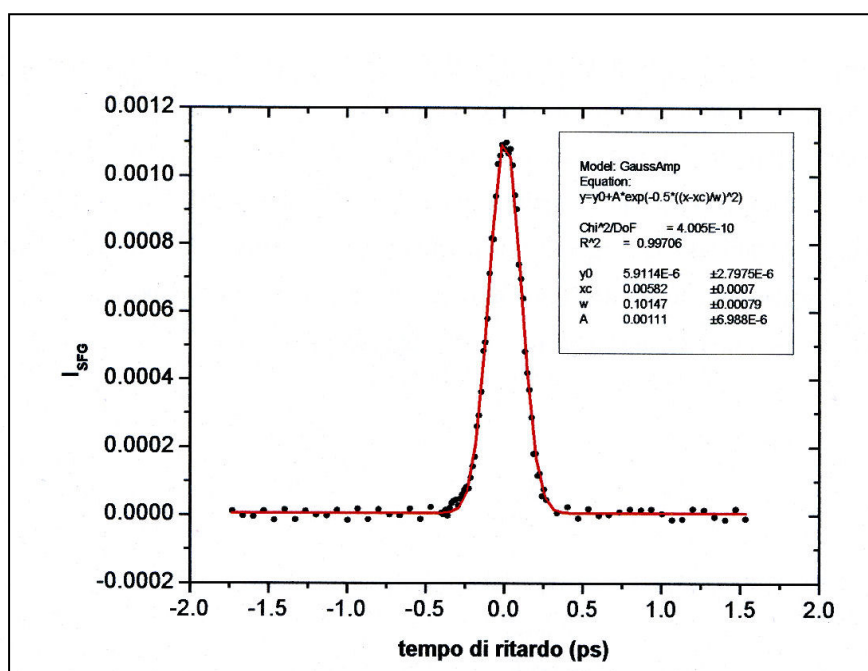


Fig.10

Energia dell'impulso

L'energia per impulso viene misurata mediante un rivelatore piroelettrico J3 Moletron, che consente di determinare direttamente questa energia attraverso misure di differenza di potenziale. Rivelatori di questo tipo appartengono alla classe dei sensori termici di radiazione elettromagnetica (piroelettrici); si tratta in genere di ossidi ceramici (nel caso del J3 Moletron, LiTaO_3) in cui una variazione di temperatura causata dall'incidenza del fascio, provoca una variazione nella polarizzazione interna rilevata come differenza di potenziale tra due armature metalliche. Questa differenza di potenziale, visualizzata sullo schermo di un

oscilloscopio, viene poi convertita in un'energia mediante un fattore di conversione fornito dalla casa costruttrice

Forma dei fasci

La forma del fascio e le sue dimensioni sono studiate mediante una telecamera CCD che associata ad un software di elaborazione, registra la distribuzione d'intensità nel piano x, y perpendicolare alla direzione di propagazione del fascio. In Fig.11 viene riportata la foto dei due fasci di *Pump* e *Probe* sovrapposti, mentre in Fig.12 viene riportato solamente il *Probe*. Entrambe le foto sono riportate come sezione in 2D del fascio lungo l'asse z e in 3D.

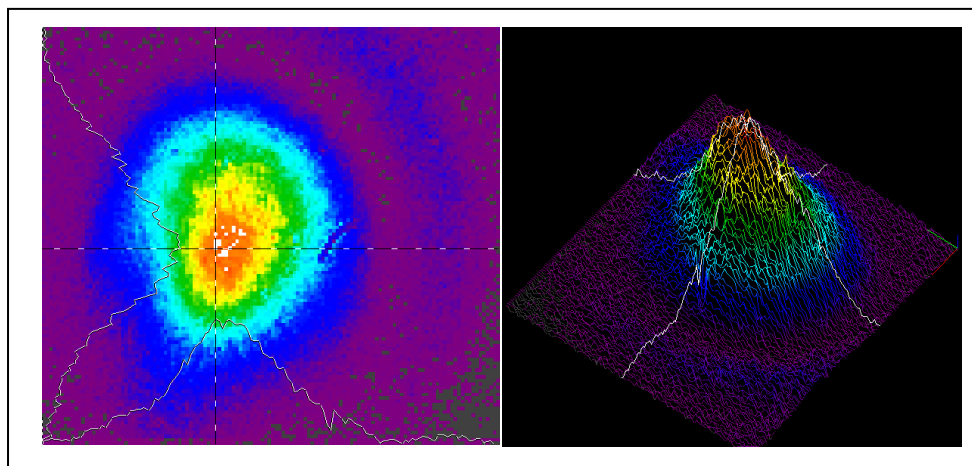


Fig.11

Nella scala dell'intensità il bianco rappresenta il massimo, intensità minori sono indicate dal rosso al giallo, poi il verde ed infine il blu ed il viola. Dalle immagini della fotocamera è possibile ricavare il diametro dei fasci misurato nella posizione del campione. I valori calcolati sono per il fascio di *Pump* $1.600 \times 1.549 \text{ mm}$ e per il fascio di *Probe* $330 \times 319 \text{ }\mu\text{m}$.

Si può notare che il *Probe* è cinque volte più piccolo del *Pump* in questo modo siamo sicuri di avere sempre massima sovrapposizione tra i due fasci e di poter trascurare piccoli movimenti del *Probe* durante la scansione della Delay line nelle misure.

Le immagini della telecamera possono essere utilizzate per ottimizzare la sovrapposizione dei fasci sul campione che è stata di norma controllata all'inizio di ogni giornata di misure tenendo conto che non ci fossero rilevanti spostamenti del fascio di *Probe* variando la

posizione della Delay line (Fig.1)

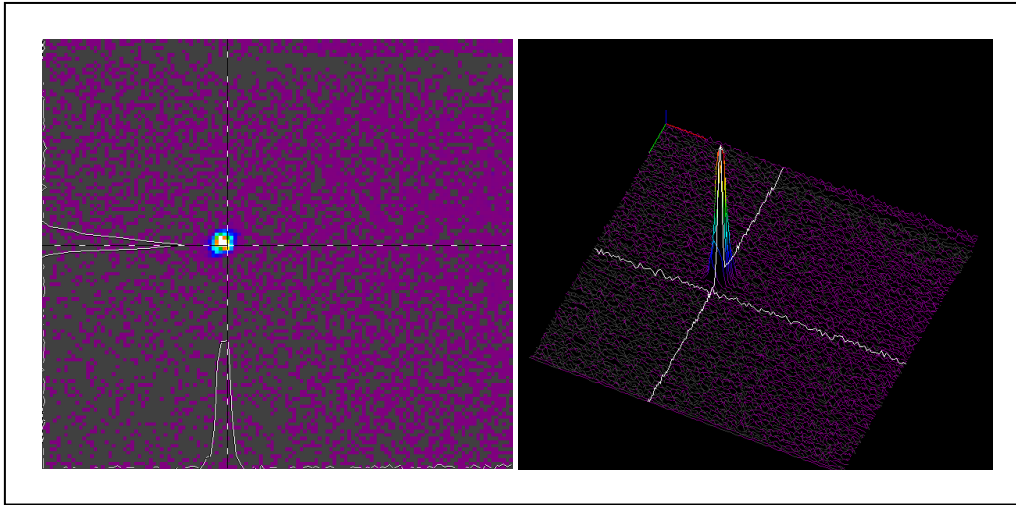


Fig.12

3.4 - Raccolta dei dati

In questo paragrafo si descriveranno in dettaglio le metodologie di acquisizione del segnale e di allineamento delle ottiche utilizzate per acquisire i dati relativi alle dinamiche di rilassamento. Si farà esplicito riferimento alla Fig.1 per evidenziare più facilmente l'uso delle varie ottiche disponibili.

Acquisizione del Segnale

Il segnale misurato può essere espressa a partire dalla (3.4):

$$\Delta I(t) = \frac{I(t) - I(\infty)}{I(\infty)} \quad (3.6)$$

dove $I(t)$ è l'intensità del fascio di *Probe* trasmesso attraverso il campione in Presenza del *Pump*, mentre $I(\infty)$ è l'intensità del *Probe* trasmesso in assenza di *Pump*. Il segnale misurato è quindi una differenza di intensità trasmessa scalata

rispetto a $I(\infty)$. Per garantire l'acquisizione del segnale secondo le (3.6) viene modulata la frequenza di ripetizione del fascio di *Pump* (1000 MHz) attraverso un Chopper a 500 MHz che dimezza la frequenza di ripetizione del *Pump*. Il Chopper è interfacciato con il sistema di acquisizione del segnale (LOCK-IN) che registra direttamente la differenza di segnale: $I(t) - I(\infty)$. A questo punto è sufficiente operare una scansione in completa assenza del fascio di *Pump* per ottenere il fattore di scala $I(\infty)$ isolato.

Polarizzazione dei fasci di *Pump* e *Probe*

Nell'acquisizione del segnale è fondamentale tenere conto della polarizzazione dei fasci di *Pump* e *Probe*. Essa è convenzionalmente caratterizzata in riferimento alle polarizzazioni relative dei fasci di *Pump* e *Probe*. Se si utilizzano polarizzazioni lineari per i fasci ed indichiamo con z la direzione di polarizzazione del fascio di *Pump*, l'attenuazione del fascio di *Probe* può essere misurata con polarizzazione parallela o perpendicolare rispetto alla direzione di polarizzazione del fascio di *Pump* [6].

In un sistema spazialmente isotropo, come nel caso delle soluzioni considerate in questo lavoro, l'attenuazione del fascio di *Probe* dipenderà dalla differenza di popolazione generata nel sottogruppo di molecole che possono essere eccitate nella direzione z dal fascio di *Pump* e dalla direzione di polarizzazione del fascio di *Probe* stesso. L'attenuazione del fascio di *Probe* quindi sarà differente a seconda che sia polarizzato parallelamente $I(t)_{\parallel}$ o perpendicolarmente $I(t)_{\perp}$ al fascio di *Pump*.

Se consideriamo che inizialmente le molecole hanno un'orientazione casuale e distribuita in maniera isotropa nelle tre direzioni spaziali, allora il segnale di attenuazione globale di cui può risentire il *Probe* nelle tre direzioni spaziali in assenza del *Pump* è uguale. In presenza del *Pump*, si crea uno sbilanciamento nella popolazione globale di molecole ed il sistema non risulta più isotropo. In questo caso l'intensità del segnale di *Probe* misurata parallelamente o perpendicolarmente alla direzione del *Pump* sarà diversa. Il segnale globale può essere sempre visto come la sommatoria di:

$$S = I_{\parallel} + 2I_{\perp} \tag{3.7}$$

Dove si distinguono un contributo per la direzione parallela, resa non più degenera dall'azione del *Pump*, e due contributi degeneri per il segnale perpendicolare, dal momento che le direzioni x ed y sono analoghe.

In particolare, nel caso in cui: (i) la transizione elettronica sia non degenera, (ii) la distribuzione di molecole sia isotropa nello spazio e (iii) i moti rotazionali delle molecole siano descritti da un modello classico analogo a quello del moto Browniano, allora:

$$\begin{aligned} I_{\parallel} &= \left[\frac{1}{3} + \frac{4}{15} r(\tau) \right] K(\tau) \\ I_{\perp} &= \left[\frac{1}{3} - \frac{2}{15} r(\tau) \right] K(\tau) \end{aligned} \quad (3.8)$$

ove $r(\tau)$ descrive la funzione di rilassamento rotazionale, $K(\tau)$ la funzione di rilassamento elettronica e τ il ritardo temporale tra l'applicazione del *Pump* e quella del *Probe*. Come si può notare dalle formule, mantenendo le polarizzazioni parallele per il fascio di *Pump* e di *Probe* si possono osservare, nell'andamento del segnale di *Probe*, meccanismi di rilassamento dovuti, oltre che al rilassamento elettronico, anche alla rotazione delle molecole. In altre parole, tutti i contributi al segnale delle molecole che, nel tempo che intercorre tra il *Pump* e il *Probe*, ruotano rispetto alla posizione di partenza sono attenuati in relazione al fatto che il momento di dipolo di transizione ad esse associato non possiede più la stessa orientazione del fascio di *Probe*. Il risultato netto è una perdita del segnale transiente che prende il nome di “contributo rotazionale” ai processi di rilassamento.

Mantenendo polarizzazioni perpendicolari tra il fascio di *Pump* e quello di *Probe*, inizialmente avremo un contributo di attenuazione al fascio di *Probe* inferiore, dal momento che meno molecole sono state eccitate in questa direzione, dal momento che hanno un'orientazione sfavorevole dei momenti di dipolo di transizione. I meccanismi rotazionali in questo caso forniscono un contributo opposto a quello precedente e comportano un aumento del segnale nel tempo legato ad una globale riorientazione dei momenti di dipolo di transizione rispetto all'impulso di *Pump*. Sperimentalmente la variazione di polarizzazione tra i due fasci applicati è stata ottenuta attraverso una lamina mezz'onda in grado di ruotare la polarizzazione del *Probe*.

Misure al Magic Angle

Nell'analisi dei vari contributi al rilassamento, è utile ottenere spettri transienti che siano privi della componente rotazionale. L'intensità totale trasmessa dal *Probe*, avente direzione di polarizzazione ruotata di un generico angolo α rispetto alla direzione di polarizzazione del *Pump* è descritta da:

$$I(\alpha) = I_{\parallel} \cos^2 \alpha + I_{\perp} \sin^2 \alpha \quad (3.9)$$

Facendo uso delle relazioni (3.8), si può dimostrare che quando $\alpha = 54.7^\circ$ l'intensità del segnale di *Probe* trasmesso dipende solo da $K(\tau)$.

E' possibile registrare questo tipo di misura, mantenendo il fascio di *Pump* verticale e ruotando il *Probe* di 54.7° rispetto al *Pump*, oppure registrando indipendentemente i segnali del *Probe* con polarizzazione parallela e perpendicolare, combinandoli poi come descritto in formula 3.9, utilizzando $\alpha = 54.7^\circ$.

Misure di Anisotropia

L'orientazione della polarizzazione dei due fasci, permette lo studio dell'Anisotropia del sistema. Con questo termine intendiamo lo studio del contributo di natura solamente rotazionale ai processi di rilassamento. In generale, tenendo conto delle relazioni precedenti, è possibile definire l'Anisotropia di trasmissione come:

$$A(\tau) = \left(\frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \right) = r(\tau)$$

Sostanzialmente, nella relazione (3.12) teniamo conto della diversa intensità dei segnali per polarizzazioni del *Probe* e normalizziamo la differenza per il segnale globale S . Il risultato netto è un decadimento semplice che presenta solamente il contributo rotazionale.

Per calcolare tale contributo si procede quindi raccogliendo dati con polarizzazione di *Pump* e *Probe* rispettivamente di v-v (parallela) e v-h (perpendicolare) e combinandoli secondo la (3.15).

E' necessario sottolineare che le espressioni utilizzate nella descrizione delle misure di Anisotropia e al *magic angle* fanno riferimento ad un'intensità assoluta I mentre, come specificato nella relazione (3.6), il segnale registrato in un esperimento *Pump-Probe* è una differenza di Intensità normalizzata. E' sufficiente, in ogni caso, sostituire $\Delta I(t)$ a I nelle relazioni riportate perché esse sia ugualmente valide.

3.5 - Fluorescenza risolta nel tempo

L'emissione spontanea è un processo non-lineare in cui l'intensità della luce emessa è proporzionale all'intensità della luce incidente [5]. Un impulso di radiazione elettromagnetica interagisce con una molecola nello stato elettronico fondamentale di singoletto, dando luogo all'assorbimento di un fotone che promuove la molecola ad uno stato elettronico eccitato, quando la differenza di energia degli specifici livelli è uguale all'energia del fotone. La molecola esiste nello stato eccitato per un breve periodo di tempo, dell'ordine dei nanosecondi poi torna nello stato fondamentale con un processo di rilassamento che può essere radiativo o non radiativo. Poiché l'intensità della fluorescenza dipende dalla popolazione di stato eccitato, misurandola in funzione del tempo si ottengono informazioni sul tempo di vita di stato eccitato. Inoltre, siccome il tempo di vita della fluorescenza della molecola nello stato elettronico eccitato dipende dai moti molecolari nel suo ambiente, è importante monitorare l'evoluzione nel tempo dello spettro di emissione.

Queste misure forniscono importanti informazioni sulle dinamiche e sulle strutture, tipi di interazioni e moti molecolari delle molecole circostanti. A differenza dello spettro di fluorescenza nel dominio delle frequenze, nella spettroscopia di stato stazionario, che rappresenta una fotografia in cui viene mediato il comportamento temporale dell'insieme di molecole, le misure nel dominio dei tempi, in cui il decadimento della fluorescenza è seguito nel tempo, rappresentano una descrizione dinamica del sistema e forniscono informazioni aggiuntive.

Nelle misure risolte nel tempo, una sorgente di luce laser impulsata eccita il campione causando l'emissione per fluorescenza. Una specifica lunghezza d'onda di fluorescenza, selezionata dal monocromatore, arriva ad un rivelatore ed il segnale viene registrato ed analizzato ottenendo il decadimento della fluorescenza in funzione del tempo. Nel caso in cui la fluorescenza sia originata solo da un singolo

stato eccitato del sistema molecolare e l'impulso di eccitazione sia molto più breve del tempo di vita di tale stato, l'emissione del campione è caratterizzata da un segnale di decadimento esponenziale della forma:

$$I(t) = I_0 e^{(-t/\tau)}$$

da cui è possibile ricavare il tempo di vita τ dello stato eccitato che caratterizza il decadimento del segnale di fluorescenza.

Sperimentalmente, nelle misure di fluorescenza risolta nel tempo, l'impulso laser che eccita il campione fornisce il tempo iniziale t_0 dell'esperimento. Il sistema di rivelazione, dato t_0 , attende per un intervallo di tempo t prima di misurare l'intensità del segnale. Giunto il tempo $t_0 + t$, il rivelatore integra il segnale di fluorescenza per un tempo t_R , caratteristico del sistema di misura utilizzato. Per misurare il decadimento del segnale tale misura è ripetuta per valori crescenti di t : dall'analisi della curva di decadimento (Fig.13) si ricavano i tempi caratteristici della dinamica del sistema.

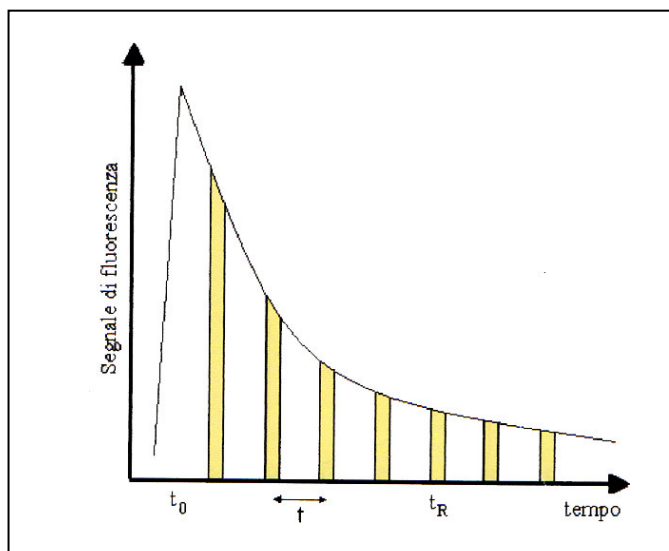


Fig.13

In questi esperimenti, la risoluzione temporale raggiungibile, dipende dalla durata dell'impulso che dal tipo di sistema di rivelazione scelto. In genere è il rivelatore che possiede la minore risoluzione, quindi esso determina le scale temporali possibili da indagare.

Tipicamente per queste misure, si utilizzano due diversi metodi di rilevazione del segnale, il metodo delle *streak camera* e la tecnica di *time-correlated single-photon counting* (TCSPC). La risoluzione massima raggiungibile con una *streak camera* è di 1 ps, mentre la risoluzione della tecnica TCSPC non può scendere sotto i 50 ps.

L'esecuzione di misure di fluorescenza risolte nel tempo con questi due sistema di rivelazione è ormai possibile anche con strumenti commerciali.

In laboratorio è presente un sistema per la misura dei decadimenti di fluorescenza formato da: un sistema laser impulsato a Titanio-Zaffiro (Coherent Verdi+Mira) che emette impulsi di 150 fs negli intervalli 360-450 nm e 720-900 nm e un fotodiodo a valanga veloce di Si accoppiato con l'elettronica TCSPC. Questo sistema permette di registrare i decadimenti di fluorescenza nell'intervallo 400-900 nm con risoluzione temporale di 150 ps. La selezione spettrale viene effettuata con filtri passabanda opportuni.

Riferimenti bibliografici

[1] *Millennia Vs Diode Pumped CW Vis Laser*, User's Manual, Spectra-Physics Lasers

[2] *Tsunami Mode-locked Ti:sapphire Laser*, User's Manual, Spectra-Physics Lasers

[3] *Merlin Multikilohertz Intra-Cavity Doubled Nd:YLF Laser*, User's Manual, Version 3.0, Spectra-Physics Lasers

[4] *Spitfire Multikilohertz Pulsed Ti:sapphire Amplifier with Pulse Stretcher and Compressor*, User's Manual, Version 2.1, Spectra-Physics Lasers

[5] *Dinamica di Rilassamento e Proprietà di Assorbimento Transiente del Radical Catione del TTF in Forma di Monomero e Dimero*, Thesis Eleonora Garbin **2006-2007**

[6] *Principles of Fluorescence Spectroscopy* Joseph R. Lakowicz 2° ed, Kluwer Academic/Plenum Publishers **1999**

Capitolo 4

Pepep

La molecola studiata in questo lavoro di tesi è il Pepep (rappresentato in Fig.1); in nomenclatura IUPAC:

2,2-Bis[1-(4-*N*-methylpyridinium)ethen-3-yl]-*N*-methylpyrrole ditriflate

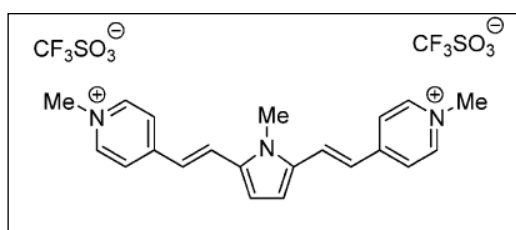


Fig.1

Il Pepep rappresenta uno dei casi maggiormente analizzati dal gruppo di ricerca in cui ho svolto il lavoro di tesi di coloranti eteroatomici quadrupolari utilizzati negli studi di *non linear optics* (NLO) ed in particolare di *two photon absorption* (TPA). Questo cromoforo infatti grazie all'anello pirrolico e ai due ioni piridinio, che agiscono efficientemente come gruppi elettron-donatori e elettron-accettori, rispettivamente, possiede una sezione d'urto TPA molto elevata e può trovare diverse e interessanti applicazioni come, ad esempio, nell'*imaging* cellulare promosso da TPA. È molto comune nella struttura di coloranti con base eteroatomica, la presenza di eterocicli organici che grazie alle caratteristiche delle nuvole π elettron-ricche o elettron-povere donano una natura *push-pull* alle molecole [2]. Questo tipo di coloranti quadrupolari rappresentano spesso casi emblematici di molecole *push-pull* in cui, grazie alla particolare struttura e simmetria della molecola, sono possibili transizioni elettroniche intramolecolari in cui la densità di carica si sposta da un centro donatore *D* ad un ramo molecolare accettore *A* in grado di ricevere elettroni. Queste transizioni sono chiaramente visibili attraverso gli spettri OPA e TPA di cui si parlerà dopo. In tutta generalità possiamo schematizzare il Pepep come molecole di natura *pull-push-pull* secondo la Fig.2

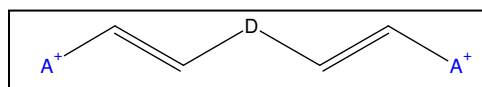


Fig.2

La figura rappresenta lo stato elettronico fondamentale in cui con D è indicato il gruppo pirrolico elettron-donatore e con A i due gruppi ione piridino elettron-accettori. Come accennato prima, possiamo immaginare di avere due stati elettronici a trasferimento di carica rappresentati in Fig.3.

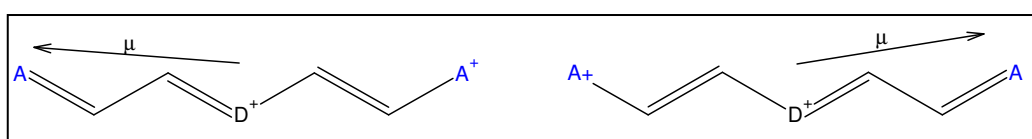
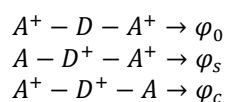


Fig.3

I tre stati possibili, rappresentati nelle figure, sono in altri termini le tre possibili formule di risonanza limite tipiche delle molecole quadrupolari *pull-push-pull* [2]. Le strutture molecolari rappresentate in Fig.3 rappresentano i due possibili stati eccitati a diversa simmetria e i relativi momenti di dipolo di transizione, in cui un elettrone è promosso dal centro donatore pirrolico D ad uno dei due rami A . Il tipo di transizione dallo stato fondamentale è degenera rispetto ai due rami: i momenti di dipolo di transizione sono uguali in modulo e diversi in direzione.

Possiamo ora utilizzare le formule di risonanza come set di base per espandere i veri propri stati elettronici tenendo conto della possibilità di avere un interazione non nulla (interazione a trasferimento di carica) tra lo stato fondamentale e le due formule limite a trasferimento di carica.

Si procede assegnando ad ogni formula di risonanza, per comodità, lo stato che esse rappresentano:

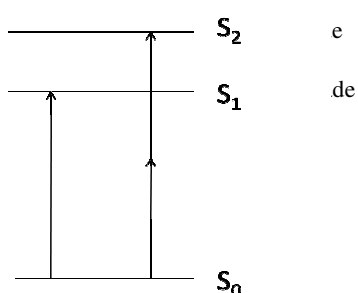


considerando che, per ogni molecola, sono presenti due rami molecolari indistinguibili, definiamo un set di base simmetrizzato [2] a partire da φ_s e φ_c :

-
-

Questo nuovo set è quindi utilizzato per esprimere gli stati elettronici definitivi:

il mescolamento degli stati segue sostanzialmente caratteristiche di simmetria degli stessi: lo stato S_1 non si meschia con lo stato fondamentale S_0 che invece è in grado di mescolarsi con S_2 . In Fig.4 è riportato lo schema energetico dei livelli



le due transizioni possibili seguono la stessa linea delle considerazioni di simmetria precedenti. La transizione $S_0 \rightarrow S_1$ è permessa ad un fotone (OPA) perché vi è cambio di simmetria mentre la transizione $S_0 \rightarrow S_2$ è permessa a due fotoni (TPA) che permette il mescolamento di stati a simmetria pari. Le transizioni sono ottenibili dagli spettri sperimentali [1]. Nel caso particolare del PEPEP, si è osservato che queste transizioni cadono rispettivamente a:

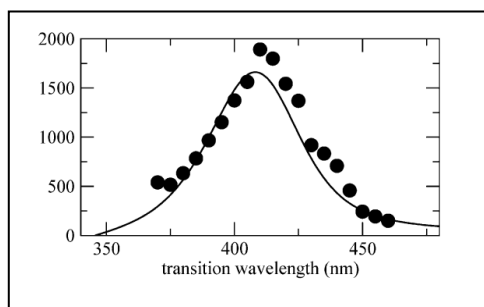
$\lambda = 420$ nm assorbimento a due fotoni (TPA)

$\lambda = 520$ nm assorbimento a un fotone (OPA)

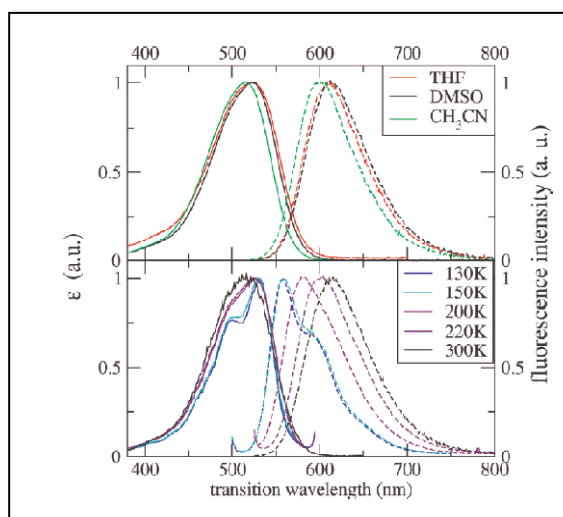
Il modello considerato fin ora, tiene conto solamente dei livelli elettronici di più bassa energia e trascura i gradi di libertà vibrazionali e di interazione col solvente. Nella prossima sezione verrà descritto in breve un modello, sviluppato dal gruppo della Prof. Pannelli (Università degli Studi di Parma) che permette di rendere conto dell'effetto di questi gradi di libertà in OPA, TPA e Fluorescenza.

Caratterizzazione ottica

La molecola di Pepep è stata studiata per le sue caratteristiche di TPA, OPA e fluorescenza in diversi solventi. A causa della sua natura salina, il Pepep è poco solubile in solventi non polari, in Fig.4 sono riportati gli spettri di assorbimento lineare e fluorescenza in THF, DMSO e CH₃CN e l'andamento della fluorescenza a diverse temperature in DMSO [1], in Fig.5 viene riportato lo spettro TPA in DMSO



Spettro di assorbimento a due fotoni (TPA) del Pepep in DMSO



In alto: spettri di assorbimento e fluorescenza del Pepep in diversi solventi.

In basso: spettri di assorbimento e fluorescenza del Pepep in DMSO a diverse temperature

Dalle figure si può notare che lo stato che assorbe nello spettro TPA si trova a energie maggiori rispetto allo stato OPA. La differenza, nei tre spettri OPA, è dovuta alle diverse caratteristiche di polarità dei solventi. Il fatto che il DMSO e l'Acetonitrile siano maggiormente polari rispetto a THF può implicare che il Pepep in soluzione sia completamente dissociato e non formi delle coppie ioniche. Questa assunzione è confermata dalla forte capacità dissociante del DMSO e Aceto nitrile.

La somiglianza tra gli spettri in THF e in DMSO suggerisce che la presenza di coppie ioniche solvate è presente anche in questo solvente.

Osservando gli spettri di fluorescenza e OPA nel complesso non si notano differenze sostanziali e quindi in generale possiamo affermare che sia lo stato fondamentale che quello eccitato del Pepep mantengono una struttura sostanzialmente non polare: questo ci permette di classificarlo come colorante quadrupolare di classe II [1].

E' necessario specificare che gli spettri tipici dei composti di questa categoria non presentano Stoke's-Shift così evidenti come nel caso del Pepep. Lo spostamento verso il rosso della fluorescenza è in questo caso associato ad un modo lento di vibrazione interna del colorante che non rompe la simmetria molecolare e non dipende quindi dal solvente. La conferma si può trovare osservando la Fig.1 dove si evidenzia chiaramente che al diminuire della temperatura lo Stoke Shift è sempre meno pronunciato fino a bloccarsi intorno ai 150 K: il modo vibrazionale in questione viene gradatamente inibito con l'abbassarsi della temperatura fino al suo completo congelamento intorno ai 150 K [1].

L'effetto del solvente entra nel modello che contribuisce allo Stoke's-Shift e quindi alla stabilizzazione dello stato eccitato. I contributi principali sono dovuti alla riorientazione delle molecole polari del solvente attorno al Pepep e ai contributi di deformazione delle nuvole elettroniche dello stesso solvente. Al processo di riarrangiamento del solvente si associa un moto estremamente lento rispetto a quello di trasferimento di carica che avviene nel Pepep all'atto dell'eccitazione, mentre alla deformazione delle nuvole elettroniche si associa un moto molto più veloce rispetto al trasferimento di carica.

Riferimenti bibliografici

[1] *Dimers of Quadrupolar Chromophores in Solution: Electrostatic Interactions and Optical Spectra*, Cristina Sissa, Francesca Terenziani, Anna Painelli, Alessandro Abbotto, Luca Bellotto, Chiara Marinzi, Eleonora Garbin, Camilla Ferrante, and Renato Bozio, *J. Phys. Chem, B* **2010**.

[2] *Molecular engineering of push-pull dipolar and quadrupolar molecule for two-photon absorption: A multivalent-bond states approach*, M. Barzoukas, M. Blanchard-Desce, *Journal of Chemical Physics*, **2000**

Capitolo 5

Esperimenti di *Pump-Probe* sul Pepep

5.1 - Misurazioni sul Pepep

In questo lavoro di tesi, lo studio del Pepep si è concentrato sull'analisi della dinamica di rilassamento del primo stato eccitato OPA, che, come spiegato con maggiore dettaglio nel capitolo 4, è in risonanza con il fascio di *Pump* a 520 nm mentre il *Probe* di luce bianca, generato dalla radiazione a 800 nm attraverso una finestra di Zaffiro, copre la regione spettrale tra i 420 e 1100 nm. In particolare il comportamento del Pepep è stato investigato in un intervallo spettrale compreso tra i 470 e 1050 nm, registrando l'intensità del *Probe* in funzione del ritardo rispetto al *Pump*. Il sistema utilizzato in laboratorio non permette la registrazione contemporanea del segnale di *Probe* in un intervallo di lunghezza d'onda diverse ad ogni ritardo temporale ed è stato quindi necessario misurare le singole variazioni di intensità del segnale in funzione del ritardo temporale per un certo numero discreto di lunghezze d'onda. In base ai dati dei singoli decadimenti è stato ottenuto lo spettro transiente.

Per migliorare il rapporto segnale rumore, in riferimento a misurazioni in cui il segnale di *Probe* non era sufficientemente intenso, sono state registrate diverse scansioni che alla fine sono state mediate. Inoltre, per ottenere il valore della trasmittanza differenziale (3.6), i segnali sono stati normalizzati misurando separatamente l'intensità del segnale di *Probe* in assenza di *Pump* e quindi combinando i due segnali secondo la (3.6). I dati riportati nel seguito si riferiscono alle misure del segnale di *Probe* con polarizzazione parallela a quella del segnale di *Pump*.

Per ogni set di dati acquisito la scala delle ascisse è stata modificata per trasformare lo spostamento della *Delay Line* (Fig.1) in un ritardo temporale tra i due fasci.

$$tempo(ps) = \frac{2 \cdot spazio(mm) \cdot 10^{-3}m/mm}{3 \cdot 10^8m/s} \cdot 10^{12}(ps/s)$$

i dati così elaborati vengono fittati con RFGGraph¹ secondo una funzione multi-esponenziale convoluta con una curva gaussiana [1]

$$C(\Delta t) = y_0 + \sum_i a_i e^{\frac{s^2}{4t_i^2} - \frac{\Delta t}{t_i}} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{\Delta t}{\sqrt{2}s} - \frac{\sqrt{2}s}{2t_i} \right) + 1 \right] \quad (5.1)$$

dove Δt è l'intervallo di tempo che intercorre tra l'applicazione degli impulsi di *Pump* e *Probe*, t_i sono le costanti di tempo dei decadimenti esponenziali, a_i sono le ampiezze degli esponenziali, s definisce l'ampiezza della gaussiana e erf è la funzione errore. Il parametro s dell'interpolazione, legato alla durata dell'impulso di *Pump*, è stato mantenuto costante per tutte le interpolazioni e fissato al valore di 0.2 ps. Si può notare che tale valore è maggiore rispetto a quello indicato nel Capito 3. Questo perché il valore calcolato precedentemente fa riferimento al fascio a 800 nm in uscita dallo Spit-Fire e non tiene conto di tutti i percorsi e fenomeni ottici a cui è sottoposto il fascio sia all'interno dell'OPA che per la generazione di luce bianca, che inevitabilmente allargano la durata degli impulsi.

5.2 - Preparazione del Campione

Per effettuare le misure di *Pump-Probe* sul Pepep sono state preparate soluzioni in DMSO di concentrazione dell'ordine di 10^{-4} M. Fondamentale, nella preparazione, è mantenere l'Assorbanza del campione a 0.3-0.4 alla lunghezza d'onda di eccitazione, sia per permettere al segnale del *Probe* registrato di essere sufficientemente intenso sia per avere concentrazione sufficienti da poter osservare i fenomeni desiderati. In Fig.1 viene riportato lo spettro di Assorbimento del Pepep usato come riferimento.

¹ RFGGraph è un programma Shareware sviluppato da R.S. Francis per lo sviluppo di *fitting* secondo un'ampia gamma di funzioni.

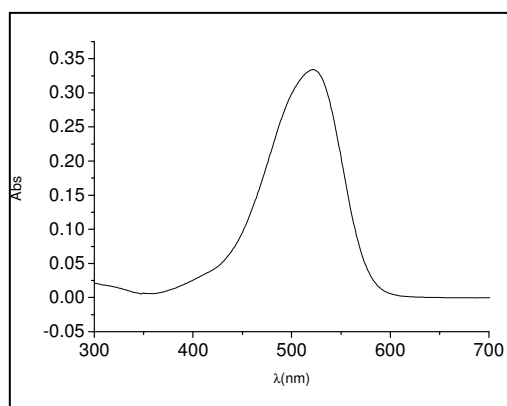


Fig.1

Spettro di assorbimento del Pepep $10^{-4} M$ in DMSO

Nell'acquisizione dei dati si è osservata una netta bruciatura del campione causata dopo un certo tempo di irraggiamento dal laser di *Pump*, questo inconveniente è stato risolto utilizzando una micropompa a trascinamento magnetico regolabile attraverso il controllo del voltaggio applicato, che permettesse di far circolare ciclicamente il campione in modo omogeneo. Attenzione particolare è stata posta nel trovare una velocità adatta che fosse sufficientemente lenta da impedire la formazione di bolle (che rappresentano un centro di scattering notevole), e sufficientemente elevata per inibirne la bruciatura. La soluzione a riflusso è stata periodicamente monitorata attraverso l'acquisizione di spettri di assorbimento e sostituita quando i valori di assorbanza scendevano sotto valori di 0.25. In Fig.2 sono riportati esempi di decadimenti, in cui si è eccitato il campione con il *Pump* a 520 nm con impulsi di circa $15 \mu J$ e registrando il segnale di *Probe*, che globalmente è di almeno due ordini di grandezza inferiore in intensità del *Pump*, a diverse lunghezze d'onda. I decadimenti riportati come esempio sono stati registrati mantenendo le polarizzazioni del *Pump* e del *Probe* parallele tra di loro.

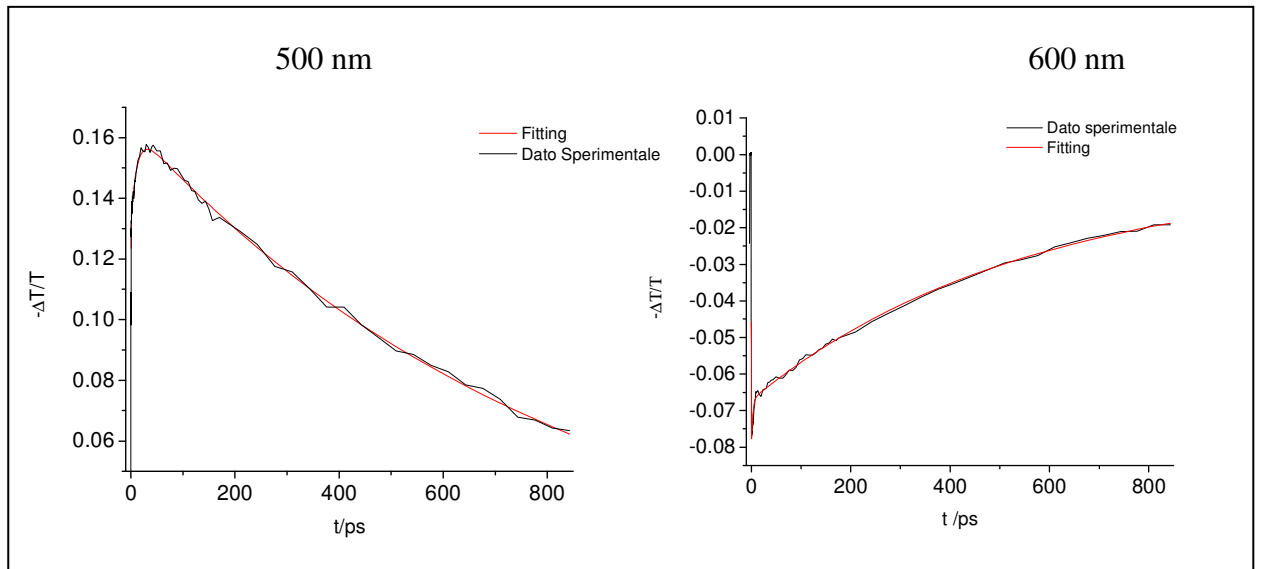


Fig 2.1
Decadimenti fittati relativi a 2 lunghezze d'onda campione. Nel decadimento a 500 nm si osserva un segnale di tipo ESA, a 600 di tipo Bleaching.

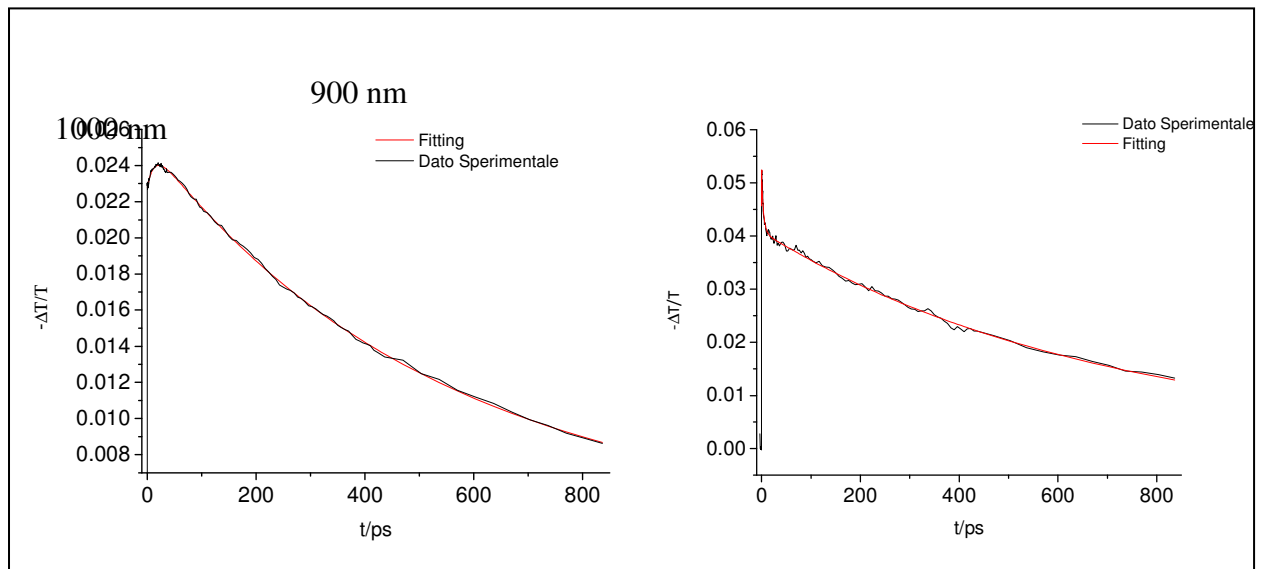


Fig 2.2
Decadimenti fittati relativi a 2 lunghezze d'onda campione. Nel decadimento a 900 e 1000 nm si osserva un segnale di tipo ESA.

5.3 - Elaborazione dati

I *fitting* sono stati sviluppati a partire dall'espressione (5.1), in particolare la sommatoria è stata sviluppata per 4 esponenziali convoluti con una Gaussiana.

Inizialmente si è proceduto ad analizzare tutti i decadimenti in maniera singola, lasciando completamente liberi i parametri relativi ai decadimenti. Questi *fitting* hanno prodotto circa cinque costanti di tempo caratteristiche, distinte per le costanti di decadimento. In Tabella 3 sono riportati gli intervalli in cui sono state divise tali costanti

Tabella 3

t0	t1	t2	t3	t4
centinaia di fs	1÷10 ps	10÷100 ps	100÷700 ps	> 700 ps

il senso fisico delle costanti in Tabella 3 è direttamente collegato ai processi dinamici di rilassamento da stato eccitato . Esse rappresentano i tempi di correlazione tipici delle varie dinamiche attraverso cui la molecola in soluzione ritorna allo stato fondamentale. Questo

significa, in prima approssimazione, che ci sono 5 dinamiche attive che partecipano al decadimento globale a cui associamo le 5 costanti di decadimento. Ciascuna dinamica è descritta da un proprio tempo di correlazione ed è rappresentativa di un caratteristico osservabile chimico-fisico come ad esempio: solvatazione, rilassamento vibrazionale, rilassamento elettronico radiativo e non radiativo, *intersystem crossing* ecc. tipico del sistema in studio. Il fatto che nessuno dei *fitting* alle varie lunghezze d'onda necessiti di tutte e cinque le costanti individuate, fa pensare che in realtà non siano presenti cinque tempi di decadimenti distinti ma che essi siano in numero minore. Questa evidenza è confermata dal fatto che l'equazione utilizzata per i *fitting* (5.1) non è definita univocamente per ogni lunghezza d'onda. In altre parole è possibile trovare più combinazioni di esponenziali diversi che sono in grado di fittare altrettanto efficacemente lo stesso set di punti sperimentale. Per poter ottenere dei dati di decadimento più affidabili, a partire dal numero e dall'ordine di grandezza delle costanti di tempo osservate nei *fitting* liberi, si procede con il calcolo di un *Global Fit* in cui, come verrà mostrato nel prossimo paragrafo, vengono interpolate

contemporaneamente tutte le lunghezze d'onda, mantenendo in condivisione le costanti di decadimento.

Come descritto nel capitolo 3, in un esperimento *Pump-Probe* è possibile osservare tre tipologie fondamentali di fenomeni: *Bleaching*, ESA (*Excited State Absorption*) e SE (*Stimulated Emission*).

5.4 - Spettro Assorbimento Transiente

Usando le funzioni multiesponenziali che descrivono i decadimenti dell'intensità del fascio di *Probe* alle diverse lunghezze d'onda e per polarizzazione parallela a quella del *Pump*, è possibile costruire lo spettro transiente riportato in Fig.3.

Come descritto nel capitolo 3, lo spettro di assorbimento transiente viene solitamente riportato in grafico come variazione della trasmittanza del *Probe* in presenza ed assenza del *Pump* presa con segno negativo e normalizzata rispetto alla trasmittanza del *Probe* senza *Pump*, in funzione della lunghezza d'onda del *Probe* e a diversi intervalli temporali dall'applicazione del *Pump*.

Come si può notare, lo spettro mostra l'andamento del segnale nel tempo alle varie lunghezze d'onda e perciò è in grado di dare una visione generale della dinamica di rilassamento.

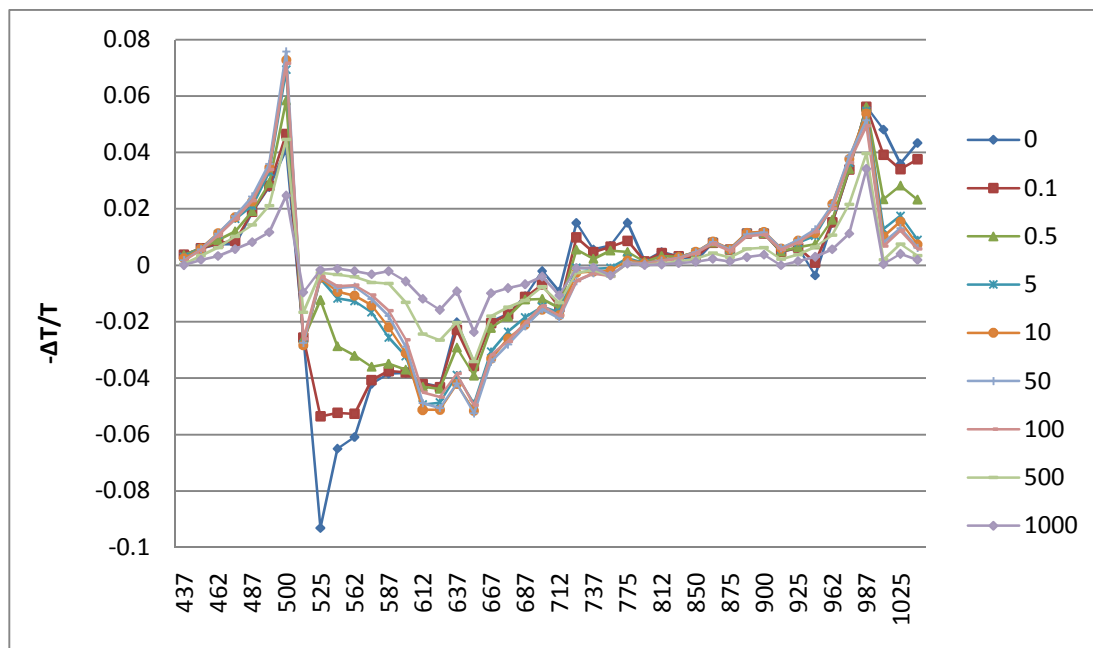


Fig.3

Spettro di assorbimento transiente del Pepep costruito a partire dai parametri dei *fitting* indipendenti dei decadimenti registrati con polarizzazione di *Pump* e *Probe* parallela.

Lo spettro evidenzia un forte segnale di ESA nella zona tra i 437 e i 500 nm, come si può osservare al tempo 0 ps il segnale è a 0.04, cresce fino a 0.07 per 100 ps e poi decresce gradatamente fino a raggiungere il minimo a 0.025 a 1000 ps. Il segnale dell'ESA dipende dalla popolazione dello stato eccitato a 520 nm e di conseguenza al tempo 0 il valore che assume è limitato dal fatto che l'impulso di *Pump* non ha ancora completato l'interazione e il meccanismo di popolamento è ancora in atto. Per tempi immediatamente successivi (0.1 ps e 1 ps) la situazione che fotografa il *Probe* descrive un progressivo aumento del segnale ESA dovuto ad una redistribuzione spettrale della popolazione nello stato eccitato. Per tempi maggiori di 100 ps il segnale diminuisce nuovamente perché lo stato a 520 nm ha perso progressivamente popolazione a causa dei processi di rilassamento interni ed esterni di cui successivamente sarà descritta la natura.

Nell'intervallo tra 500 e 580 nm si individua la zona del *Bleaching* dove il segnale cambia segno rispetto all'ESA. Come si può osservare, il segnale si riduce molto velocemente nel tempo e acquisisce un valore significativo solo per i tempi 0 ps e 0.1 ps dove raggiunge intensità di -0.092 e -0.052. L'andamento del segnale può essere

interpretato in relazione ai fenomeni di ESA nell'intervallo 437-500 nm. Al tempo 0, quando la differenza tra popolazione di stato eccitato e fondamentale è massima, il segnale di *Bleaching* è il più alto (in modulo) possibile. Con l'aumento del ritardo del *Probe* il segnale di *Bleaching* diminuisce progressivamente in concomitanza con l'aumento del segnale di ESA fino a raggiungere un valore costante per tempi maggiori di 500 ps a cui per l'intervallo di lunghezze d'onda considerato non si osservano fenomeni particolari.

Nell'intervallo tra 600 e 700 nm si individua la zona dell'Emissione Stimolata SE. Se si confronta lo spettro di fluorescenza del Pepep in Fig.4 con la zona di SE nel transiente, possiamo notare che il segnale associato corrisponde a lunghezze d'onda nella coda dello spettro di Fluorescenza [2] mentre il segnale nel massimo di Fluorescenza a 603 nm si confonde col segnale di *Bleaching* e non è possibile distinguerne i contributi.

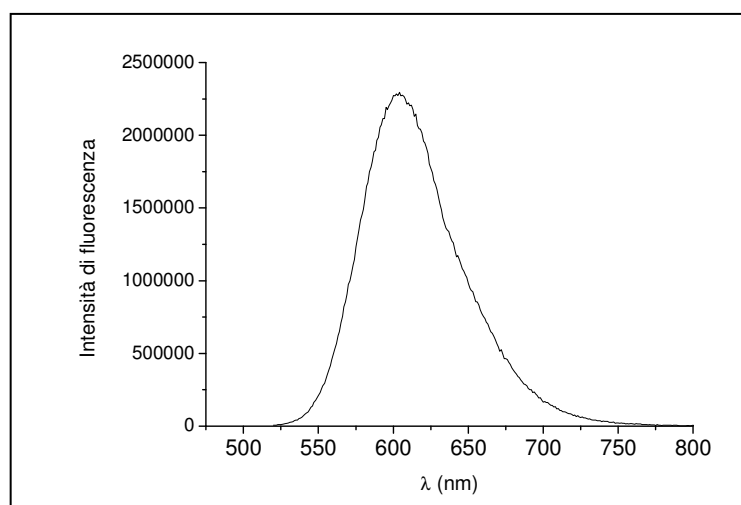


Fig.4 – Spettro di fluorescenza del Pepep eccitando a 510 nm

L'andamento del segnale di SE è del tutto analogo a quello dell'ESA. Al tempo 0 e 0.1 il segnale è -0.035 e descrive una situazione in cui lo stato elettronico eccitato a 520 nm è parzialmente rilassato attraverso gradi di libertà vibrazionali e si trova in stati vibronici in grado di accoppiarsi col *Probe*. Le lunghezze d'onda a cui si osserva maggiormente questo tipo di segnale sono intorno ai 620 e 650 nm. Il segnale aumenta fino a 100 ps, in cui osserviamo il massimo del segnale dovuto al completo rilassamento vibrazionale del sistema. Per tempi superiori ai 100 ps il

sistema è già sostanzialmente decaduto allo stato vibrazionale di minore energia dello stato elettronico eccitato e di conseguenza il segnale registrato diminuisce per effetto del rilassamento della popolazione di stato eccitato.

Nella zona tra i 930 e i 1050 nm si osserva ancora un segnale di tipo ESA attorno a 987 nm; il suo andamento nel tempo è dato dalle stesse motivazioni asserite precedentemente.

Si può notare che il segnale di ESA inizialmente centrato a 1025 nm, descrive un *blue-shift* verso 987 nm per tempi maggiori di 0.5 ps. Lo spostamento non è molto evidente in figura e può essere interpretato secondo la Fig. 5

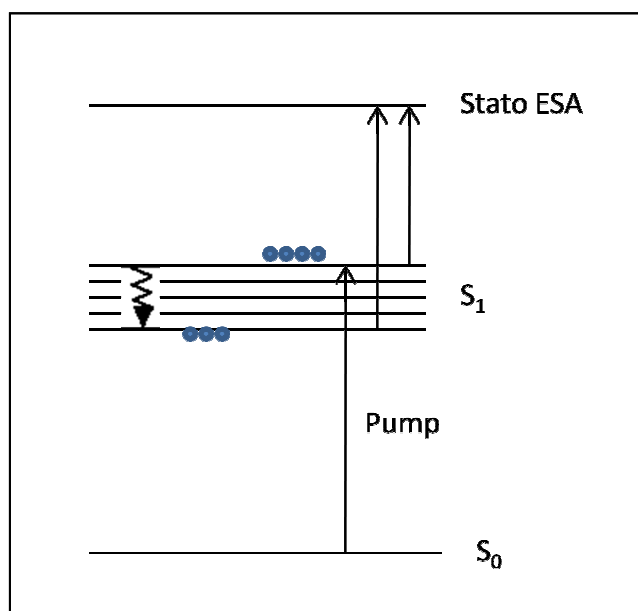


Fig.5

Sistema modello per la rappresentazione dell'influenza del rilassamento vibrazionale dello stato S_1 sul segnale di ESA.

La distribuzione della popolazione di stato eccitato che interagisce con il *Probe* per dare ESA è strettamente dipendente dal tempo di ritardo tra il *Pump* e il *Probe*. Per tempi brevi di 0 – 0.1 – 0.5 ps l'accoppiamento tra il sistema e l'impulso laser avviene principalmente attraverso lo stato vibronico di S_1 a più alta energia e, secondo lo spettro transiente, l'interazione è caratterizzata da una lunghezza d'onda di transizione di 1025 nm.

Per tempi tra 10 e 100 ps i rilassamenti vibrazionali interni e processi di solvatazione dello stato elettronico eccitato promossi dal solvente comportano una redistribuzione

della popolazione di stato eccitato nei gradi di libertà disponibili e induce l'accoppiamento con l'impulso di *Probe* verso lunghezze d'onda minori.

Nella zona tra i 750 e i 920 nm si osserva sostanzialmente un andamento costante del transiente, questo perché non si hanno fenomeni di assorbimento del *Probe* né per lo stato fondamentale né per quello eccitato.

5.5 - Global fit

Come accennato in precedenza, non è possibile individuare delle costanti di decadimento

comuni a tutte le lunghezze d'onda basandosi solamente sui risultati dei *fitting* liberi. Per ovviare a tale problema è stato calcolato un *Global fit* di tutti i dati grazie al programma Origin 8.0. La procedura prevede di interpolare assieme i punti sperimentali del maggior numero di decadimenti, assicurandosi di mettere in condivisione i parametri relativi alle costanti di decadimento e lasciando invece le ampiezze dei singoli esponenziali indipendenti.

Per esigenze di calcolo, non si è riusciti a costruire un Global Fit per tutte le 47 lunghezze d'onda, ci è limitati a considerarne 30 scegliendole in modo da campionare il più possibile l'intervallo di misura. In Tabella 1 sono riportate le costanti di decadimento comuni, mentre

in Tabella 2 e Tabella 3 sono riportati i valori delle ampiezze associate alle costanti di decadimento comuni e i relativi errori per le lunghezze d'onda selezionate. Possiamo quindi affermare che i tempi di correlazione principali di decadimento per la molecola di Pepep in DMSO sono circa:

Tabella 1

t1	0.92 ± 0.02 ps
t2	8.33 ± 0.13 ps
t3	379 ± 21 ps
t4	879 ± 16 ps

Tabella 2 – Global Fit

λ (nm)	A1		t1		A2		t2	
	Valore	Errore	Valore	Errore	Valore	Errore	Valore	Errore
475	-0.00565	0.00106	0.92419	0.02113	-0.00709	4.24E-04	8.32797	0.1364
487	0.00425	0.00173	0.92419	0.02113	-0.01527	4.23E-04	8.32797	0.1364
500	-0.00354	7.46E-04	0.92419	0.02113	-0.03319	4.56E-04	8.32797	0.1364
512	0.00351	6.60E-04	0.92419	0.02113	0.0045	4.01E-04	8.32797	0.1364
562	-0.04517	6.96E-04	0.92419	0.02113	-0.01431	5.10E-04	8.32797	0.1364
587	-0.0123	6.86E-04	0.92419	0.02113	-0.02313	4.38E-04	8.32797	0.1364
600	0.00293	6.67E-04	0.92419	0.02113	-0.01047	4.13E-04	8.32797	0.1364
612	0.01133	6.90E-04	0.92419	0.02113	0.01418	4.47E-04	8.32797	0.1364
650	0.02437	7.06E-04	0.92419	0.02113	0.02182	4.57E-04	8.32797	0.1364
667	0.01649	7.01E-04	0.92419	0.02113	0.02263	4.41E-04	8.32797	0.1364
687	0.01239	4.75E-04	0.92419	0.02113	0.01749	3.32E-04	8.32797	0.1364
700	0.01363	4.69E-04	0.92419	0.02113	0.01453	3.36E-04	8.32797	0.1364
712	0.01224	4.65E-04	0.92419	0.02113	0.01216	3.27E-04	8.32797	0.1364
737	0.00675	6.76E-04	0.92419	0.02113	0.00703	4.04E-04	8.32797	0.1364
750	0.00645	6.74E-04	0.92419	0.02113	0.51985	0.63892	8.32797	0.1364
775	0.00604	6.70E-04	0.92419	0.02113	0.00569	4.03E-04	8.32797	0.1364
800	-0.00323	4.56E-04	0.92419	0.02113	0.00228	3.09E-04	8.32797	0.1364
812	0.00168	4.55E-04	0.92419	0.02113	3.90E-04	3.02E-04	8.32797	0.1364
825	6.24E-04	6.69E-04	0.92419	0.02113	2.00E-04	3.99E-04	8.32797	0.1364
850	-7.09E-04	6.69E-04	0.92419	0.02113	-5.81E-04	3.99E-04	8.32797	0.1364
887	0.00116	6.69E-04	0.92419	0.02113	-5.89E-04	4.00E-04	8.32797	0.1364
900	5.26E-04	4.61E-04	0.92419	0.02113	-0.00255	3.03E-04	8.32797	0.1364
925	-0.00209	4.64E-04	0.92419	0.02113	-0.00559	3.05E-04	8.32797	0.1364
937	-0.00438	6.74E-04	0.92419	0.02113	-0.00985	4.04E-04	8.32797	0.1364
950	-0.00919	4.88E-04	0.92419	0.02113	-0.02016	3.27E-04	8.32797	0.1364
962	-0.00743	4.64E-04	0.92419	0.02113	-0.00986	3.14E-04	8.32797	0.1364
975	-0.00805	4.69E-04	0.92419	0.02113	-0.01326	3.17E-04	8.32797	0.1364
1000	0.00535	4.61E-04	0.92419	0.02113	0.00729	3.10E-04	8.32797	0.1364
1012	0.02289	4.75E-04	0.92419	0.02113	0.01503	3.77E-04	8.32797	0.1364
1050	0.01624	4.66E-04	0.92419	0.02113	0.00778	3.36E-04	8.32797	0.1364

Tabella 3 – Global fit

λ (nm)	A3		t3		A4		t4	
	Valore	Errore	Valore	Errore	Valore	Errore	Valore	Errore
475	6.67E-04	0.00112	379.11573	21.40857	0.03609	0.00102	879.45131	16.64829
487	8.81E-04	0.00121	379.11573	21.40857	0.05014	0.00115	879.45131	16.64829
500	-0.00105	0.00371	379.11573	21.40857	0.16365	0.00354	879.45131	16.64829
512	-0.00697	0.00123	379.11573	21.40857	-0.03034	0.00115	879.45131	16.64829
562	-0.00464	8.96E-04	379.11573	21.40857	-0.01195	7.93E-04	879.45131	16.64829
587	-0.01895	0.00172	379.11573	21.40857	-0.02746	0.00171	879.45131	16.64829
600	-0.02225	0.00216	379.11573	21.40857	-0.04369	0.00217	879.45131	16.64829
612	-0.03798	0.00353	379.11573	21.40857	-0.07292	0.00358	879.45131	16.64829
650	-0.01808	0.00243	379.11573	21.40857	-0.06807	0.00239	879.45131	16.64829
667	-0.01941	0.00223	379.11573	21.40857	-0.05411	0.00221	879.45131	16.64829
687	-0.00654	0.00127	379.11573	21.40857	-0.04102	0.00123	879.45131	16.64829
700	-0.01355	0.00132	379.11573	21.40857	-0.02119	0.00131	879.45131	16.64829
712	-0.00593	8.77E-04	379.11573	21.40857	-0.01929	8.32E-04	879.45131	16.64829
737	-2.41E-04	7.69E-04	379.11573	21.40857	-0.00607	6.42E-04	879.45131	16.64829
750	0.00185	9.82E-04	379.11573	21.40857	-0.00331	7.36E-04	879.45131	16.64829
775	0.00148	7.58E-04	379.11573	21.40857	-7.73E-04	6.32E-04	879.45131	16.64829
800	8.05E-04	6.15E-04	379.11573	21.40857	5.37E-04	5.28E-04	879.45131	16.64829
812	0.00252	5.46E-04	379.11573	21.40857	0.00111	4.74E-04	879.45131	16.64829
825	0.0017	7.72E-04	379.11573	21.40857	0.00394	6.48E-04	879.45131	16.64829
850	0.00307	8.04E-04	379.11573	21.40857	0.00605	6.89E-04	879.45131	16.64829
887	0.00307	8.25E-04	379.11573	21.40857	0.00881	7.12E-04	879.45131	16.64829
900	0.00548	8.52E-04	379.11573	21.40857	0.01953	8.08E-04	879.45131	16.64829
925	0.00706	8.71E-04	379.11573	21.40857	0.01531	8.33E-04	879.45131	16.64829
937	0.00504	0.00106	379.11573	21.40857	0.02359	9.68E-04	879.45131	16.64829
950	0.00534	0.00175	379.11573	21.40857	0.06942	0.00169	879.45131	16.64829
962	0.01121	0.00146	379.11573	21.40857	0.0387	0.00144	879.45131	16.64829
975	0.00793	0.00194	379.11573	21.40857	0.07371	0.00189	879.45131	16.64829
1000	0.00801	0.00117	379.11573	21.40857	0.03245	0.00114	879.45131	16.64829
1012	-0.0059	8.50E-04	379.11573	21.40857	0.04136	7.94E-04	879.45131	16.64829
1050	0.00484	6.55E-04	379.11573	21.40857	0.00582	5.99E-04	879.45131	16.64829

Per caratterizzare e definire la natura dei processi a cui associamo i tempi di correlazione in Tabella 6 sono stati necessari ulteriori misurazioni ed elaborazione dei dati.

Dalle misure di Fluorescenza, riportate dallo spettro in Fig.4, è possibile calcolare la resa quantica di fluorescenza del Pepep che risulta del 35% [2]. Questo dato riflette un'effettiva possibilità della molecola di rilassarsi attraverso un meccanismo radiativo non trascurabile

Attraverso misurazioni di Fluorescenza risolta nel tempo, descritte nel capitolo 3, è stato possibile calcolare il tempo di vita di stato eccitato a 520 nm. Le misurazioni sono in accordo nel definire la costante di decadimento di 880 ps come tempo di vita dello stato elettronico eccitato dal Pump e di più bassa energia per il Pepep

5.6 - Misurazioni di Anisotropia e al *magic angle*

Come illustrato nel capitolo 3, le misurazioni al *magic angle* comportano l'eliminazione del contributo rotazionale nel segnale registrato. La rotazione a cui si fa riferimento è relativa alla variazione che si ha nel tempo, dell'angolo α tra la direzione di polarizzazione del fascio di *Pump* e la direzione di polarizzazione del *Probe*.

Quando le polarizzazioni sono ad un angolo di 54.7° detto appunto *magic angle*, la misurazione diventa indipendente dal contributo rotazionale e quindi la perdita di segnale dovuta alla riorientazione delle molecole non compare nella misura del segnale.

Data la peculiare caratteristica delle misure al *magic angle*, è stato sufficiente fittare i dati attraverso una funzione del tipo (5.1) con solo tre esponenziali. In Tabella 4 e Tabella 5 vengono riportati rispettivamente i valori del Fitting indipendente e in Tabella 6 e Tabella 7 i risultati del Global Fit per le lunghezze d'onda campione.

Ricordiamo che la componente rotazionale a cui si fa riferimento riguarda la variazione, nel tempo, dell'angolo formato tra il momento di dipolo di transizione delle molecole eccitate e la polarizzazione del fascio di *Probe*, dal momento che le molecole sono libere di ruotare in soluzione.

Nelle Tabelle 4 e 5, che riguardano il *fitting* indipendente, sono stati suddivise, nella stessa modalità di prima, le costanti di decadimento in base al loro ordine di grandezza.

Confrontando questi valori con quelli ottenuti per i fit liberi nelle misure in cui sia il *Pump* che il *Probe* hanno polarizzazione parallela, si evidenzia chiaramente la scomparsa della costante di decadimento **t3** per quasi tutte le lunghezze d'onda mentre l'unica eccezione è rappresentata dalla 750 che presenta il parametro **t3** intorno ai 270 ps. Il problema è legato alla rumorosità dei dati raccolti che, a queste lunghezze d'onda, come si nota anche dallo spettro transiente in Fig.3, danno un segnale molto basso.

Lo stesso andamento dei parametri è osservato anche nei risultati del Global Fit riportati in Tabella 6 e 7 dove è stato sufficiente utilizzare un esponenziale triplo per il Fit

Tabella 4 – Magic Angle Fit Indipendente

Lunghezza d'onda	A1	t1	A2	t2	A3	t3
487	-0.015	0.23	-0.002	10		
500	0.018	0.32	0.008	3		
550	-0.169	0.14	-0.010	2		
600	0.125	0.80	0.002	9	-0.002	13
650	0.006	1.20	0.005	10		
700	0.003	1.0	0.004	8		
750	0.142	0.10	0.004	4	0.001	38
850			-0.0005	9		
900			-0.001	5		
950			-0.005	6		
1000	0.035	0.15			0.005	11

Tabella 5 – Magic Angle Fit Indipendente

Lunghezza d'onda	A4	t4	A5	t5
487			0.021	1030
500			0.009	1055
550			-0.008	950
600			-0.013	1778
650			-0.025	778
700			-0.009	853
750	-0.001	269.8		
850			0.004	1076
900			0.006	1184
950			0.014	3035
1000			0.015	1398

Tabella 6 – Magic Angle Global Fit

$\lambda(\text{nm})$	A1		t1		A2		t2	
	Valore	Errore	Valore	Errore	Valore	Errore	Valore	Errore
487	-0.02935	1.15E-03	0.9267	0.04641	-0.00301	5.84E-04	10.39999	0.4171
500	0.0168	6.94E-04	0.9267	0.04641	0.00699	4.83E-04	10.39999	0.4171
550	0.0255	1.10E-03	0.9267	0.04641	0.0064	5.74E-04	10.39999	0.4171
600	-0.01103	1.13E-03	0.9267	0.04641	-0.02261	6.04E-04	10.39999	0.4171
650	0.0102	6.87E-04	0.9267	0.04641	0.00543	4.30E-04	10.39999	0.4171
700	2.08E-04	6.85E-04	0.9267	0.04641	4.58E-04	3.93E-04	10.39999	0.4171
750	0.00556	6.90E-04	0.9267	0.04641	0.00613	4.11E-04	10.39999	0.4171
850	-7.55E-04	6.84E-04	0.9267	0.04641	-5.47E-04	3.93E-04	10.39999	0.4171
900	-8.00E-05	6.84E-04	0.9267	0.04641	-0.00105	3.93E-04	10.39999	0.4171
950	-2.08E-04	7.32E-04	0.9267	0.04641	-0.0118	4.17E-04	10.39999	0.4171
1000	0.00472	6.99E-04	0.9267	0.04641	0.00778	4.15E-04	10.39999	0.4171

Tabella 7 – Magic Angle Global Fit

$\lambda(\text{nm})$	A4		t4	
	Valore	Errore	Valore	Errore
487	-0.01502	2.00E-04	1197.022	7.74142
500	-0.04585	1.37E-04	1197.022	7.74142
550	0.01643	2.00E-04	1197.022	7.74142
600	0.10635	2.32E-04	1197.022	7.74142
650	-0.01751	1.31E-04	1197.022	7.74142
700	0.00166	1.28E-04	1197.022	7.74142
750	-1.14E-03	1.30E-04	1197.022	7.74142
850	0.00826	1.29E-04	1197.022	7.74142
900	0.01196	1.29E-04	1197.022	7.74142
950	0.03123	1.37E-04	1197.022	7.74142
1000	3.10E-02	1.33E-04	1197.022	7.74142

Tabella 8 – Anisotropia Fit Indipendente

$\lambda(\text{nm})$	A1	t1
487	0.2108	362
550	0.11253	434
600	0.247823	412
700	0.35869	385
media	0.2325	398 ± 31

Confrontando i risultati del *Global Fit* generale (Tabella 2 e 3) e i risultati del *Global Fit* al *magic angle*, si può notare come ci sia un ottimo accordo tra le costanti **t1,t2,t4** e che, come previsto, la costante **t3** non sia più necessaria per il calcolo del Fit.

Possiamo affermare che la costante **t3** descrive il tempo di correlazione rotazionale che risulta quindi di circa 380 ps.

Un'ulteriore analisi che si opera per confermare l'ordine di grandezza del tempo rotazionale è lo studio delle misure di anisotropia. Come spiegato nel capitolo 3, le misure di Anisotropia ci permettono di registrare i decadimenti alle varie lunghezze d'onda in cui compare solamente il contributo rotazionale. Sperimentalmente vengono raccolti decadimenti con polarizzazione di *Pump* e di *Probe* parallele e perpendicolari. Sottraendo il segnale a polarizzazioni perpendicolari rispetto a quello a polarizzazioni parallele e normalizzando rispetto al segnale totale, siamo in grado di ottenere solamente il contributo rotazionale. Sperimentalmente vengono raccolti decadimenti con polarizzazione di *Pump* e di *Probe* parallele e perpendicolari. I decadimenti di anisotropia vengono fittati con un mono esponenziale: i risultati sono riportati in Tabella 8.

Esempi di decadimenti al *magic angle* e di anisotropia sono riportati in Fig.6 e Fig.7. In sostituzione del *Global Fit*, che non è possibile calcolare data la forma dei decadimenti di Anisotropia, è stata calcolata la media aritmetica delle ampiezze e delle relative costanti.

Il tempo di correlazione rotazione risulta 398 ± 31 ps che è in ottimo accordo con il valore di 380 ps ricavato con il *Global Fit* generale.

Le costanti di decadimento più corte a 1 e 10 ps sono imputabili rispettivamente a rilassamento vibrazionale intramolecolare e interazioni con il solvente DMSO. Solventi altamente polari, come nel caso in esame, sono estremamente sensibili ai cambiamenti della distribuzione di carica a cui le molecole di soluto vanno incontro dopo l'interazione con l'impulso di *Pump*. In generale lo stato eccitato S_1 del Peep ha una distribuzione di carica diversa dallo stato fondamentale e questo induce una riorganizzazione delle molecole di solvente nella solvatazione.

Studi sulla dinamica di rilassamento dovuta al solvente DMSO [4] associano alla costante di 10 ps il tempo di correlazione di diffusione rotazionale del solvente attorno alla molecola eccitata. L'effetto del campo medio del solvente è ottimizzato per lo stato eccitato che viene in questo modo stabilizzato.

Un'ulteriore analisi dei dati viene sviluppata dal confronto dello spettro transiente in Fig.3 con lo spettro transiente costruito con i parametri risultanti del *Global Fit*, seguendo le Tabelle 4 e 5.

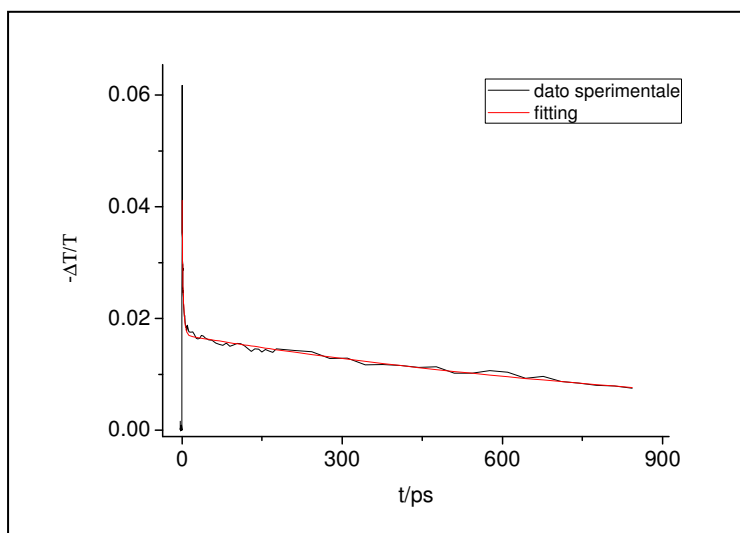


Fig.6

Decadimento al *magic angle* alla lunghezza d'onda di 500 nm

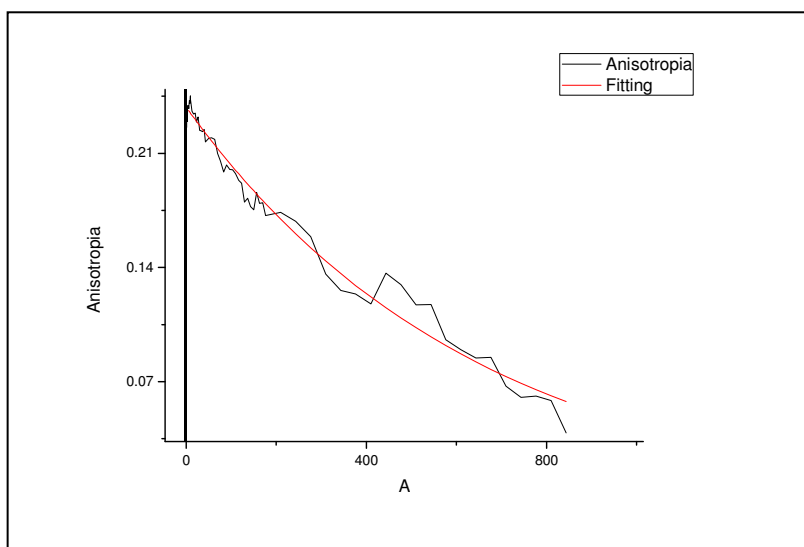


Fig.7

Decadimento di anisotropia alla lunghezza d'onda di 500 nm

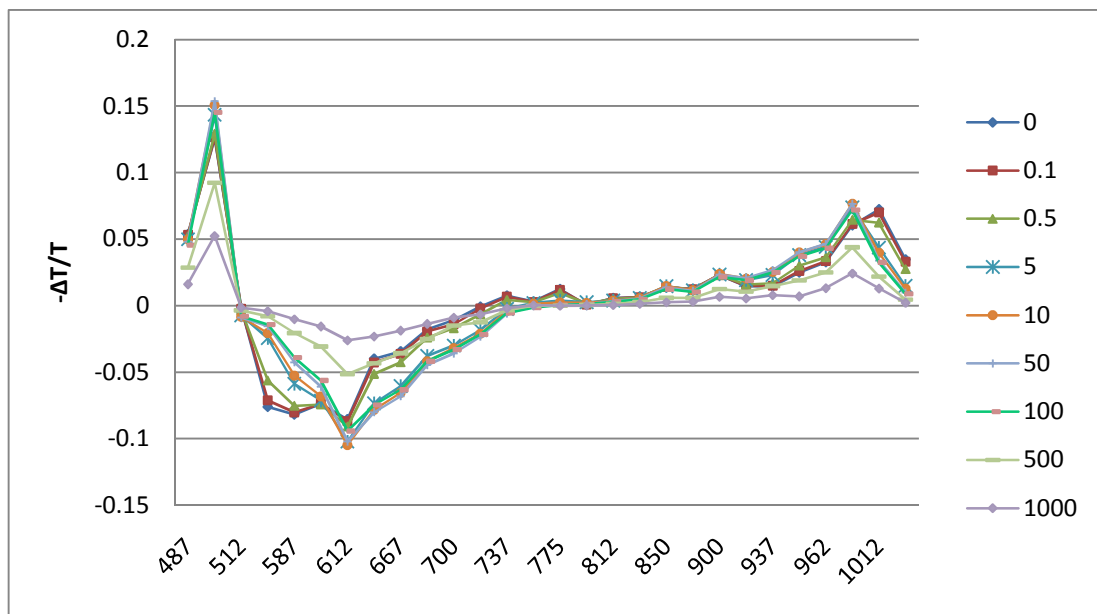


Fig.7

Spettro di assorbimento transiente del Pepep costruito a partire dai parametri del *GlobalFit* dei decadimenti registrati con polarizzazione di *Pump* e *Probe* parallela

Come si può osservare gli spettri in Fig.3 e Fig.7 presentano lo stesso andamento. Questo risultato conferma i profili di *Bleaching*, ESA, SE descritti sopra.

Nell'ingrandimento riportato in Fig.8 si osserva più chiaramente il *Blue-Shift* nella regione dell'ESA tra 960 e 1050 nm dovuto al rilassamento vibrazionale e del solvente descritto in Fig.5.

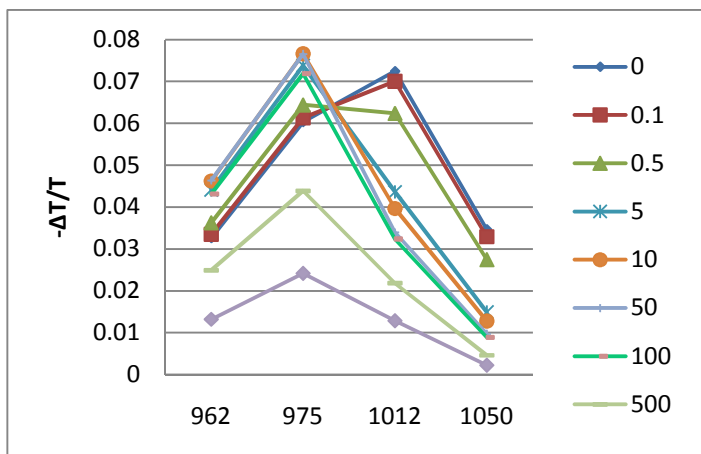


Fig.8

Ingrandimento della zona tra i 962 e 1050 nm dove si evidenzia il *blue-shift* del segnale di ESA

Viene riportato infine in Fig.9 lo spettro delle Ampiezza dei 4 processi di rilassamento individuati in funzione delle lunghezze d'onda

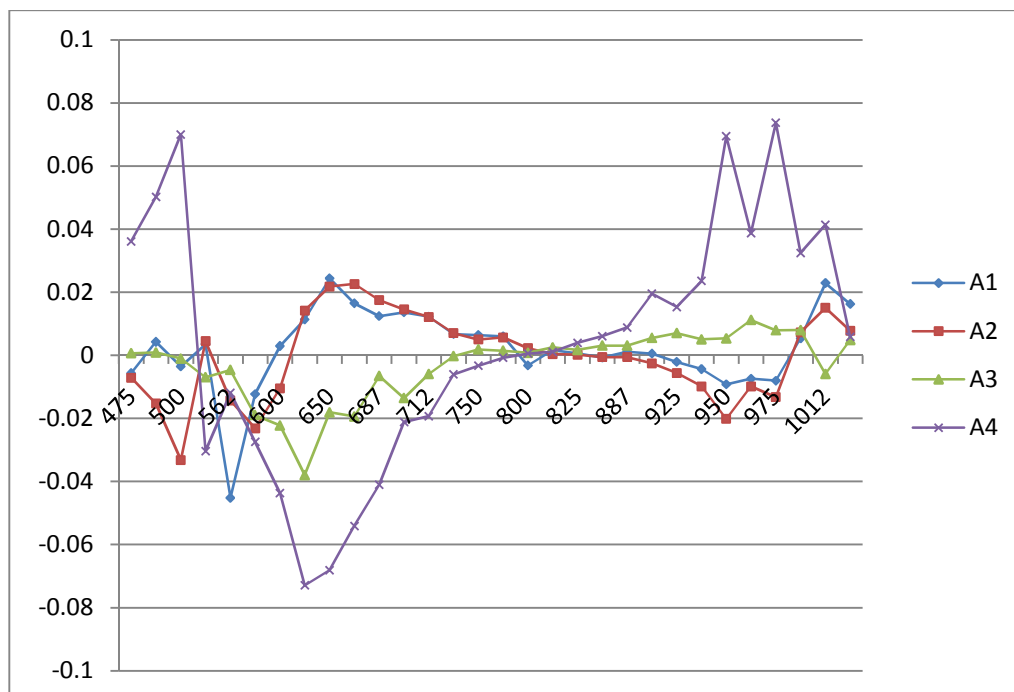


Fig.9

Andamento nel tempo delle ampiezze dei 4 processi di decadimento individuati con il *Global fit* in funzione della lunghezza d'onda

si può osservare che nelle due zone che contraddistinguono i processi di ESA, 437-500 nm e 930-1050 nm, il processo di decadimento che maggiormente è implicato nel rilassamento del sistema è associato alla costante di decadimento a 880 ps relativa al tempo di vita di stato eccitato. Nella zona del *Bleaching* tra 500 e 600 nm sono i processi veloci a 1 ps che partecipano principalmente al decadimento mentre le costanti di tempo maggiori a 10 , 380 e 880 ps danno un contributo meno importante. La zona deputata alla SE tra i 600 e 700 nm è governata principalmente, come ci si aspetta, dalla costante di tempo a 880 della Fluorescenza e in parte minore dai due processi veloci a 1 ps e 10 ps.

Riferimenti bibliografici

[1] *Dinamica di Rilassamento e Proprietà di Assorbimento Transiente del Radical Catione del TTF in Forma di Monomero e Dimero*, Thesis Eleonora Garbin **2006-2007**

[2] *Dimers of Quadrupolar Chromophores in Solution: Electrostatic Interactions and Optical Spectra*, Cristina Sissa, Francesca Terenziani, Anna Painelli, Alessandro Abbotto, Luca Bellotto, Chiara Marinzi, Eleonora Garbin, Camilla Ferrante, and Renato Bozio, *J. Phys. Chem, B* **2010**.

[3] *Principles of Fluorescence Spectroscopy* Joseph R. Lakowicz 2° ed, *Kluwer Academic/Plenum Publishers* **1999**

[4] *Subpicosecond Measurement of Polar Solvation Dynamics: Coumarin 153 Revisited*, M. L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papazyan and M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.* **1995**

Conclusioni

In questo lavoro di Tesi sono stati effettuati esperimenti di *Pump-Probe* sul Pepep in soluzioni di DMSO al fine di determinare le dinamiche dello stato eccitato OPA e ottenere gli spettri di assorbimento transiente.

Le misure sono state realizzate utilizzando un sistema laser a femtosecondi amplificato che produce impulsi della durata di 150-200 fs, con energia massima pari a circa 800 μJ , potenza massima di 1 W e una frequenza di ripetizione che può essere impostata a seconda delle necessità in un intervallo di valori che va da 1 Hz a 1 KHz. Per le misure è stato utilizzato un fascio di *Pump* a 520 nm mentre il fascio di *Probe*, la cui variazione d'intensità rappresenta la misura sperimentale effettivamente raccolta, è stato registrato in funzione del ritardo rispetto al *Pump* nell'intervallo compreso tra 475 e 1050 nm. Il segnale raccolto è stato interpolato con una somma di quattro esponenziali che rappresentano quattro dinamiche caratteristiche del Pepep. Per individuare le costanti di decadimento caratteristiche è stato operato un Global-Fit tenendo in considerazione 30 lunghezze d'onda che spaziassero sul più ampio intervallo possibile dei dati registrati.

Lo spettro transiente ha invece evidenziato un forte segnale di Bleaching tra 500 e 580 nm caratterizzato da una *recovery* del segnale molto veloce dell'ordine del ps dopo l'eccitazione. Le zone in cui si osserva il segnale di ESA sono tra 437 e i 500 nm e 930 e i 1050 nm. In particolare nella zona a lunghezze d'onda maggiori si osserva uno spostamento della banda di assorbimento dopo 10 ps dovuto ai rilassamenti vibronici dello stato OPA.

Nella zona tra i 600 e 700 nm si osserva il segnale dovuto a SE, determinato da lunghezze d'onda che corrispondono alla coda verso il rosso dello spettro di fluorescenza. Le misure di Fluorescenza risolta nel tempo hanno individuato nel tempo lungo di circa 900 ps il tempo di vita di stato eccitato mentre misure di Anisotropia e al *Magic angle* hanno permesso di attribuire alla costatante di 400 ps il tempo relativo alla rotazione delle molecole. I tempi brevi sono invece stati individuati attraverso il confronto con l'articolo [1]

Escludendo la fluorescenza possiamo concludere che il Pepep presenta i tipici meccanismi di rilassamento di molecole caratterizzate da uno stato OPA a trasferimento di carica.

La conoscenza delle velocità di rilassamento dello stato OPA è un dato utile per la valutazione delle proprietà ottiche non lineari di questo sistema, e per un possibile uso dello stesso in dispositivi fotonici.

Inoltre nell'articolo già citato [2] le proprietà OPA e TPA del Pepep sono state confrontate con quelle di due dimeri del Pepep riportati in Fig.1. Come si può osservare i due dimeri si differenziano per la catena alchilica che separa i centri cromoforici, nel primo caso si tratta di una catena C3 mentre nel secondo C6. Studi relativi alla fluorescenza dei due dimeri hanno dimostrato che, nel caso del dimero con spaziatore C3, vi è un netto *quenching* della fluorescenza dal momento che il FQY risulta pari a 5%, contro il 35% mostrato dal Pepep. Tale quenching, invece non si osserva per il dimero con spaziatore C6. L'ipotesi più probabile proposta per spiegare questo fenomeno si basa sulla possibilità che i due centri cromoforici interagiscano per via eccitonica, dando luogo ad un tempo di decadimento caratteristico inferiore a quello del monomero e che può essere individuato attraverso misure *Pump-Probe*.

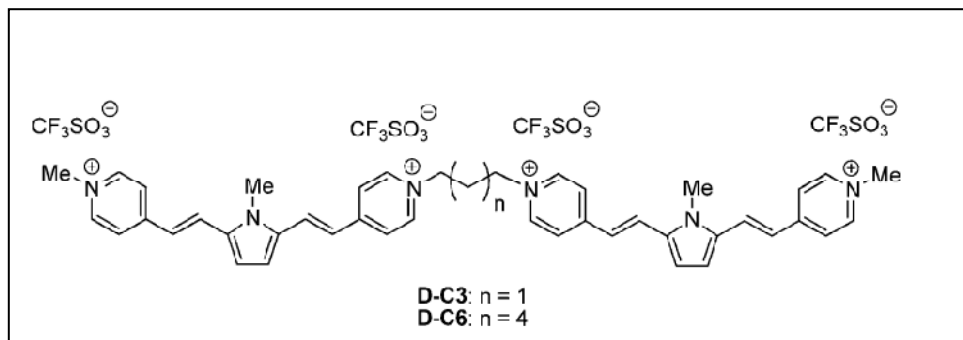


Fig.1

Dimeri del Pepep con spaziatore C3 e C6

Riferimenti bibliografici

[1] *Subpicosecond Measurement of Polar Solvation Dynamics: Coumarin 153 Revisited*, M. L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papazyan and M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.* **1995**

[2] *Dimers of Quadrupolar Chromophores in Solution: Electrostatic Interactions and Optical Spectra*, Cristina Sissa, Francesca Terenziani, Anna Painelli, Alessandro Abbotto, Luca Bellotto, Chiara Marinzi, Eleonora Garbin, Camilla Ferrante, and Renato Bozio, *J. Phys. Chem, B* **2010**.

Appendice A

- Interaction Picture

Consideriamo un sistema puro rappresentato dalla funzione d'onda $|\psi(t)\rangle$ e descritto da un Hamiltoniano $H(t) = H_0 + H'(t)$ dove H' è l'Hamiltoniano di perturbazione considerata piccola rispetto a H_0 che rappresenta l'Hamiltoniano del sistema non perturbato ed è indipendente dal tempo. Questo tipo di rappresentazione del sistema prende il nome di *Schrödinger picture* [a].

L'operatore di evoluzione temporale per il sistema descritto da H_0 è:

$$U_0(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}H_0(t-t_0)} \quad (\text{A.1})$$

Per definire la funzione d'onda nella *interaction picture* utilizziamo la seguente trasformazione:

$$|\psi(t)\rangle = U_0(t, t_0)|\psi_I(t)\rangle \quad (\text{A.2})$$

dove la lettera I al pedice indica la funzione d'onda della *interaction picture*.

$|\psi(t)\rangle$ è la funzione d'onda sotto l'azione dell'Hamiltoniano totale $H(t)$, mentre $U_0(t, t_0)$ è l'operatore di evoluzione temporale rispetto a H_0 , possiamo perciò affermare che la dipendenza temporale della funzione $|\psi_I(t)\rangle$ dipenda solamente dalla differenza tra $H(t)$ e H_0 cioè dall'Hamiltoniano di perturbazione:

$$H'(t) = H(t) - H_0 \quad (\text{A.3})$$

al tempo t_0 le funzioni d'onda nelle due rappresentazioni sono identiche poiché $H'(t_0) = 0$:

$$|\psi(t_0)\rangle = |\psi_I(t_0)\rangle \quad (\text{A.4})$$

inserendo l'equazione (A.2) nell'equazione di *Schrödinger* dipendente dal tempo otteniamo:

$$\begin{aligned}
-\frac{i}{\hbar}H|\psi(t)\rangle &= \frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle \\
-\frac{i}{\hbar}H \cdot U_0(t, t_0)|\psi_I(t)\rangle &= \frac{d}{dt}(U_0(t, t_0)|\psi_I(t)\rangle) \\
-\frac{i}{\hbar}H \cdot U_0(t, t_0)|\psi_I(t)\rangle &= \left(\frac{d}{dt}U_0(t, t_0)\right)|\psi_I(t)\rangle + U_0(t, t_0)\left(\frac{d}{dt}|\psi_I(t)\rangle\right) \\
&= -\frac{i}{\hbar}H_0 \cdot U_0(t, t_0)|\psi_I(t)\rangle + U_0(t, t_0)\left(\frac{d}{dt}|\psi_I(t)\rangle\right)
\end{aligned}$$

considerando che $H'(t) = H(t) - H_0$ otteniamo:

$$-\frac{i}{\hbar}H'(t) \cdot U_0(t, t_0)|\psi_I(t)\rangle = U_0(t, t_0)\left(\frac{d}{dt}|\psi_I(t)\rangle\right)$$

pre-moltiplichiamo entrambi i membri per l'operatore aggiunto $U_0^\dagger(t, t_0)$

$$-\frac{i}{\hbar}U_0^\dagger(t, t_0)H'(t)U_0(t, t_0)|\psi_I(t)\rangle = \frac{d}{dt}|\psi_I(t)\rangle$$

Possiamo scrivere alla fine

$$\frac{d}{dt}|\psi_I(t)\rangle = -H'_I(t)|\psi_I(t)\rangle \tag{A.5}$$

dove abbiamo considerato la trasformazione unitaria dell'Hamiltoniano $H'(t)$:

$$\begin{aligned}
H'_I(t) &= U_0^\dagger(t, t_0)H'(t)U_0(t, t_0) \\
&= e^{\frac{i}{\hbar}H_0(t-t_0)}H'(t)e^{-\frac{i}{\hbar}H_0(t-t_0)}
\end{aligned}$$

procediamo ora, richiamando la definizione di matrice densità:

$$\begin{aligned}
\rho(t) &= |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)| = U_0(t, t_0)|\psi_I(t)\rangle\langle\psi_I(t)|U_0^\dagger(t, t_0) \\
&= U_0(t, t_0)\rho_I U_0^\dagger(t, t_0)
\end{aligned}$$

passando allo spazio di *Liouville* e utilizzando un procedimento analogo a quello indicato per $|\psi(t)\rangle$ possiamo scrivere che

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_I(t) = -\mathcal{L}'_I(t) \rho_I(t) \quad (\text{A.6})$$

dove

$$\mathcal{L}'_I(t) = \mathcal{U}_0^\dagger(t, t_0) \mathcal{L}' \mathcal{U}_0(t, t_0) \quad (\text{A.7})$$

nell'ultima espressione è stata utilizzata la definizione operativa dell'operatore di evoluzione temporale per un Liouvilliano indipendente dal tempo:

$$\mathcal{U}_0(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} H_0(t-t_0)}$$

il passaggio alla *interaction picture* permette di semplificare la trattazione dei problemi riguardanti la dinamica di stati quantistici sottoposto ad una perturbazione.

Riferimenti bibliografici

[a] *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy: A Practical Approach*, Peter Hamm, *University of Zurich* **2005**

Appendice B

- Matrice densità ridotta

Consideriamo un sistema bipartito per cui, nello spazio di Hilbert, possiamo scrivere [b]:

$$H = H_A + H_B + H_{AB} \quad (\text{B.1})$$

dove con A e B indichiamo i due sottosistemi che formano il sistema generale. Un esempio può essere dato da una soluzione in cui A è il soluto descritto da pochi gradi di libertà opportuni a contatto con un bagno termico, che riassume tutti i gradi di libertà del soluto, non considerati in precedenza, e delle molecole di solvente .

Indicando la matrice densità del sistema generale con ρ_{AB} , possiamo definire, a partire da essa, una nuova matrice densità relativa ad uno solo dei due sottosistemi e detta matrice densità ridotta. La matrice densità ridotta del sistema A è

$$\rho_A = \text{Tr}_B[\rho_{AB}] \quad (\text{B.2})$$

dove con Tr_B si intende la traccia fatta sui gradi di libertà del sistema B .

Consideriamo un set $|b\rangle$ completo di stati ortonormali in H_B , la traccia su B di un operatore M_{AB} definito su A e B è data da:

$$\text{Tr}_B[M_{AB}] = \sum_b \langle b|M_{AB}|b\rangle \quad (\text{B.3})$$

in maniera del tutto simmetrica, per il sottosistema B si ha

$$\rho_B = \text{Tr}_A[\rho_{AB}] \quad (\text{B.4})$$

la matrice densità ridotta ha tutte le caratteristiche di una matrice densità (nello spazio del sottosistema) :

- è Hermitiana

$$\rho_A^\dagger = \rho_A$$

- ha traccia unitaria

$$\text{Tr}_A[\rho_A] = 1$$

Un altro aspetto molto importante della matrice densità ridotta è la sua evoluzione. Sappiamo che ρ_{AB} evolve in maniera unitaria secondo l'equazione di Schrödinger

$$\rho_{AB}(t) = U(t, t_0)\rho_{AB}(t_0) U^\dagger(t, t_0) \quad (\text{B.5})$$

l'evoluzione di ρ_A si ottiene tracciando su B :

$$\rho_A(t) = \text{Tr}_B[U(t, t_0)\rho_{AB}(t_0) U^\dagger(t, t_0)] \quad (\text{B.6})$$

questo significa che, tranne in alcuni casi, non è più possibile scrivere

$$\rho_A(t) = \tilde{U}(t, t_0)\rho_A(t_0) \tilde{U}^\dagger(t, t_0) \quad (\text{B.7})$$

ossia, l'evoluzione non è unitaria. Questo dato implica che uno stato puro può evolvere in uno stato mescolato e viceversa, cosa assolutamente impossibile in un'evoluzione unitaria. Questo meccanismo è alla base del fenomeno chiamato decoerenza.

Consideriamo ad esempio due sistemi non interagenti, per cui possiamo riscrivere la (B.1) come:

$$H = H_A + H_B$$

l'evoluzione delle due matrici densità ridotte è unitaria e lo stato rimane separabile

$$\rho_A(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}H_A(t-t_0)}\rho_A(t_0)e^{\frac{i}{\hbar}H_A(t-t_0)} \quad (\text{B.8})$$

$$\rho_B(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}H_B(t-t_0)}\rho_B(t_0)e^{\frac{i}{\hbar}H_B(t-t_0)} \quad (\text{B.9})$$

questo significa che gli stati dei due sottosistemi rimangono puri e che la (B.7) sia per lo stato A che B è valida sempre.

Consideriamo il caso di un sistema a due livelli, e di avere uno stato iniziale puro dato da:

$$|\psi_{AB}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|0_A 0_B\rangle + |1_A 1_B\rangle] \quad (\text{B.10})$$

dove con $|0_A 0_B\rangle$ e $|1_A 1_B\rangle$ si intendono i prodotti tra il primo e il secondo degli autostati di entrambi i sottosistemi A e B .

La matrice densità totale è data da:

$$\rho(t) = |\psi_{AB}(t)\rangle\langle\psi_{AB}(t)| \quad (\text{B.11})$$

mentre le matrici densità ridotte sono

$$\rho_A = \frac{1}{2}[|0_A\rangle\langle 0_A| + |1_A\rangle\langle 1_A|] \quad (\text{B.12})$$

$$\rho_B = \frac{1}{2}[|0_B\rangle\langle 0_B| + |1_B\rangle\langle 1_B|] \quad (\text{B.13})$$

quindi, mentre lo stato complessivo è puro, gli stati relativi ai due sottosistemi sono mescolati. In altri termini, mentre sul sistema complessivo abbiamo il massimo della conoscenza possibile, per i due sottosistemi perdiamo informazione.

Riferimenti bibliografici

[b] *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*, Shaul Mukamel ed. Oxford University Press 1995

Appendice C

- Rotating Wave Approximation

Consideriamo un sistema a due livelli descritto dall'Hamiltoniano H_0 che interagisce con un campo elettrico oscillante [c]:

$$H = H_0 - E(t) \cdot \mu \quad (\text{C.1})$$

dove

$$E(t) = 2E_0(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (\text{C.2})$$

espandiamo l'Hamiltoniano della (C.1) negli autostati di H_0 :

$$H = E_1|1\rangle\langle 1| + E_2|2\rangle\langle 2| - \mu \cdot E(t)(|1\rangle\langle 2| - |2\rangle\langle 1|) \quad (\text{C.3})$$

e in forma matriciale

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} E_1 & -\mu \cdot E(t) \\ -\mu \cdot E(t) & E_2 \end{pmatrix} \quad (\text{C.4})$$

qui, μ è il momento di dipolo di transizione, che in presenza del campo esterno $E(t)$ lega i due stati.

ricordiamo l'equazione di Liouville Von Neumann:

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho(t)] \quad (\text{C.5})$$

passando allo spazio di Liouville, possiamo esprimere la matrice densità come un vettore, e l'equazione dinamica diventa:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \rho_{12} \\ \rho_{21} \\ \rho_{11} \\ \rho_{22} \end{pmatrix} = -\frac{i}{\hbar} \begin{bmatrix} E_1 - E_2 & 0 & -\mu \cdot E(t) & \mu \cdot E(t) \\ 0 & E_1 - E_2 & \mu \cdot E(t) & -\mu \cdot E(t) \\ -\mu \cdot E(t) & \mu \cdot E(t) & 0 & 0 \\ \mu \cdot E(t) & -\mu \cdot E(t) & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \rho_{12} \\ \rho_{21} \\ \rho_{11} \\ \rho_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{C.6})$$

definiamo ora le componenti della matrice densità in un sistema di riferimento rotante alla frequenza del campo elettrico ω vicino alla risonanza [c].

$$\tilde{\rho}_{12}(t) = e^{-i\omega t} \rho_{12}(t)$$

$$\tilde{\rho}_{21}(t) = e^{i\omega t} \rho_{21}(t)$$

$$\tilde{\rho}_{11}(t) = \rho_{11}(t)$$

$$\tilde{\rho}_{22}(t) = \rho_{22}(t)$$

l'equazione (C.6), nel sistema rotante diventa

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \tilde{\rho}_{12} \\ \tilde{\rho}_{21} \\ \tilde{\rho}_{11} \\ \tilde{\rho}_{22} \end{pmatrix} = -\frac{i}{\hbar} \begin{bmatrix} \Delta & 0 & -\tilde{\Omega}^*(t) & \tilde{\Omega}^*(t) \\ 0 & -\Delta & \tilde{\Omega}(t) & -\tilde{\Omega}(t) \\ -\tilde{\Omega}^*(t) & \tilde{\Omega}(t) & 0 & 0 \\ \tilde{\Omega}(t) & -\mu \cdot E(t) & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \rho_{12} \\ \rho_{21} \\ \rho_{11} \\ \rho_{22} \end{pmatrix}$$

dove $\Delta = (E_1 - E_2)/\hbar + \omega$ e $\tilde{\Omega}(t) = \Omega(1 + e^{i2\omega t})$

Ω è la frequenza di Rabi ed è espressa come

$$\Omega = \frac{\mu \cdot E_0}{\hbar}$$

in altre parole, tutte le frequenze sono shiftate di un valore $+\omega$, per cui le due componenti del campo elettrico della (C.2) danno rispettivamente un contributo costante e uno oscillante ad una frequenza doppia 2ω . Quest'ultimo termine varia molto velocemente e diventa quindi trascurabile, cioè possiamo sostituire $\tilde{\Omega}(t) \cong \Omega$ e l'Hamiltoniano diventa indipendente dal tempo.

Questo approccio prende il nome di *Rotating wave approximation* (RWA) ed è valida solo quando il campo elettrico è abbastanza debole in modo che la frequenza di Rabi sia più piccola di quella del campo elettrico stesso.

Riferimenti bibliografici

[c] *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy: A Practical Approach*, Peter Hamm, University of Zurich **2005**

