

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria dell'Informazione
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Fisica



Generazione di impulsi ultrabrevi nel vicino infrarosso per spettroscopia elettronica bidimensionale

Relatore: Chiar.mo Prof. Giulio Nicola CERULLO

Correlatore: Dott.ssa Margherita MAIURI

Tesi di Laurea di:
Emanuele GUASTO
Matricola: 797478

Anno Accademico 2013-2014

“ Un viaggio non inizia quando si esce ne quando si fa ritorno.
In realtà inizia molto prima e mai finisce davvero.”

Ryszard Kapuscinsky

tratto da *In viaggio con Erodoto*

Ai miei genitori

A mia sorella

Ringraziamenti

Desidero ringraziare tutte le persone che mi sono state vicine e che hanno permesso la realizzazione di questa tesi. I miei più sentiti ringraziamenti vanno al mio relatore, il Prof. Giulio Cerullo, per la serietà e la profonda passione per la ricerca che mi ha trasmesso durante questi nove mesi di lavoro insieme. Un ringraziamento particolare va alla mia correlatrice Dott.ssa Margherita Maiuri, che sebbene ci divida un oceano, è sempre stata disponibile a chiarimenti e a supportarmi nella stesura di questa tesi. Un sentito grazie al Prof. Dario Polli, Prof. Cristian Manzoni e al Dott. Julien Réhault per la loro continua disponibilità e prontezza nei chiarimenti e nei suggerimenti. Ringrazio immensamente i miei genitori a cui dedico il mio lavoro, per tutti i sacrifici fatti in questi anni: senza il loro aiuto non avrei mai raggiunto questo traguardo. Grazie di cuore a mia sorella Alessandra, che mi è stata sempre vicina in qualsiasi momento, trovando sempre un modo per aiutarmi e a rallegrarmi nei momenti meno belli, a cui auguro di poter raggiungere i suoi traguardi. Un grazie a tutti quelli che c'erano quando ho iniziato l'università, a chi si è aggiunto negli anni e a chi c'è sempre stato come Lorenzo, amico con cui ho condiviso mille esperienze, perché abbiamo superato tanti esami ed ostacoli insieme tra gioie e dolori. Desidero ringraziare tutte quelle persone all'interno del dipartimento con cui ho scambiato idee e risate durante la mia tesi: Aurelio, Rocio, Fabrizio, Federico, Andrea, Scott, Ilka, Eva, Luca, Diana, Iacopo, Marta, Stefano, Elisa, Egle, Daniele, Giancarlo e tutti quelli che per motivi di spazio non riesco a menzionare. Un pensiero speciale va a Tamara, perchè non posso dimenticare quanto mi sia stata accanto negli ultimi mesi con il suo amore. Infine rivolgo un grazie ai miei nonni e a mia zia, perchè credo che più di ogni altro avrebbero voluto essere presenti nel giorno della mia laurea.

Indice

Ringraziamenti	i
Elenco delle figure	v
Elenco delle tabelle	x
Sommario	xi
Abstract	
	xii
Introduzione	xiii
Capitolo 1. Spettroscopia ultraveloce	1
1.1. Generazione di impulsi ultrabrevi	2
1.2. Amplificazione ottica parametrica	5
1.2.1. Amplificazione parametrica a banda larga	8
1.3. Teoria dell'amplificazione ottica parametrica non collineare	9
1.3.1. Generazione di luce bianca (seme)	12
1.3.2. Stadio di compressione	14
1.3.3. Gli specchi chirped	16
1.4. Apparato sperimentale NOPA nel vicino infrarosso	17
Capitolo 2. Generazione di impulsi con durata inferiore a 10 fs nel vicino infrarosso	20
2.1. Set up sperimentale	20
2.1.1. Primo stadio	21
2.1.2. Secondo stadio	24
2.2. Caratterizzazione impulsi	28

Capitolo 3. Teoria della spettroscopia bidimensionale	34
3.1. Teoria quantistica dell'operatore matrice densità	34
3.1.1. Matrice densità di uno stato puro	35
3.1.2. Matrice densità di uno stato misto	36
3.1.3. Teoria perturbativa tempo dipendente	38
3.1.4. Sistema a due livelli	38
3.2. Spettroscopia lineare: polarizzazione al primo ordine	41
3.3. Spettroscopia non lineare: polarizzazione al terzo ordine	46
3.3.1. Three pulses photon echo spectroscopy	46
3.3.2. Spettroscopia Pump probe	50
3.3.3. Spettroscopia bidimensionale	51
3.3.4. Analisi delle mappe 2D	55
3.3.5. Geometrie di setup	58
Capitolo 4. Set-up sperimentale per la spettroscopia 2D	61
4.1. Set-up	61
4.2. Wedge Based Identical Pulses eNcoding System (TWINS)	64
4.2.1. Calibrazione del TWINS	68
Capitolo 5. Spettroscopia elettronica bidimensionale su batteri rossi	74
5.1. La raccolta della luce nel processo della fotosintesi	74
5.1.1. L'unità fotosintetica nei batteri rossi	75
5.2. Il campione: <i>Allochrocatium vinosum</i>	77
5.3. Mappe 2D	80
5.4. Dinamiche ultraveloci	83
Capitolo 6. Conclusioni e prospettive	87

Appendice A	88
Frequency-Resolved Optical Gating (FROG)	88
Second Harmonic Generation FROG (SHG-FROG)	89
Appendice B	92
Diagrammi di Feynman	92
Appendice C	94
Sea Tadpole	94
Appendice D	97
Linee guida software esperimento 2DLinee Guida Software	97
Bibliografia	102

Elenco delle figure

1.1.1 Chirped Pulse Amplification (CPA)	4
1.2.1 Effetti non lineari del secondo ordine	5
1.2.2 Nomenclatura fasci per la generazione di frequenza differenza	6
1.2.3 Elissoide degli indici per un cristallo birifrangente; (a) caso generale, (b) cristallo birifrangente uniassico ovvero: $n_x = n_y, n_x < n_z$.	7
1.3.1 Dipendenza del mismatch dalla velocità di gruppo. (a) Costruzione geometrica per la definizione degli angoli ottimali. Sovrapposizione in caso di phase matching collineare (b) e non collineare (c).	10
1.3.2 Curve di phase matching al variare dell'angolo α tra pompa e segnale per un cristallo di BBO di tipo I pompato a 400nm [4].	11
1.3.3 Effetto della Self-Phase Modulation sulla frequenza istantanea	13
1.3.4 Stadio di compressione	15
1.3.5 Dispersione di un materiale ottico trasparente nelle varie regioni spettrali [1].	16
1.3.6 Schema di uno specchio <i>chirped</i> per la compressione di un impulso nel visibile.	16
1.4.1 Set-up sperimentale di un NOPA nel vicino infrarosso	18
1.4.2 Impulsi generati da un NOPA nell'infrarosso, (a) solo pump, (b) amplificazione del segnale.	18
2.1.1 Schema a blocchi OPA a due stadi	21
2.1.2 Schema primo stadio; M (mirror), BS (Beam Splitter), HWP (Half Wave Plate- lamina a $\lambda/2$)	22

2.1.3 Filtro interferenziale a 1250 nm con banda passante di 30 nm	22
2.1.4 Specchio diecrico Short Pass 1000	23
2.1.5 Segnale amplificato al primo stadio, vengono riportati i segnali in presenza ed assenza del filtro interferenziale a 1230 nm	23
2.1.6 Schema secondo stadio, il fascio del pump (blu) ed il fascio dell' idler (rosso), vengono bloccati dal montaggio dello specchio.	24
2.1.7 Spettro di trasmissione del filtro passa basso blu.	25
2.1.8 Filtro nero FGL 1000 M, Thorlabs	26
2.1.9 Spettro trasmissione DMLP900	26
2.1.10 Riflettanza e ritardo di gruppo dei Chirp mirrors.	27
2.1.11 Set up sperimentale dell' OPA a 2 stadi. BS, Beam Splitter; WLG, White Light Generation; CM, Chirped Mirrors; BF, Black Filter (FLG1000M); IF, Interferential Filter (1250 nm with pass-band 30 nm); SHG, Second Harmonic Generation.	28
2.2.1 Spettro degli impulsi in uscita dall' OPA a due stadi.	29
2.2.2 Spettro in funzione del phase matching.	29
2.2.3 Spettro in funzione del ritardo tra impulso di pump e di probe.	30
2.2.4 Mappa FROG.	31
2.2.5 Ricostruzione dello spettro e della fase mediante programma Matlab.	32
2.2.6 Ricostruzione temporale dell'impulso.	32
3.1.1 Schema sistema a due livelli.	39
3.2.1 Interazione radiazione-materia	41
3.2.2 Setup per spettroscopia lineare.	44
3.2.3 Profilo lorentziano di uno spettro di assorbimento con FWHM pari a $2/T_2$.	45
3.2.4 Diagramma di Feynman per la spettroscopia lineare.	45

3.3.1	Schema <i>Tree pulses photon echo</i> .	46
3.3.2	Diagrammi di Feynman per la <i>Three Pulses Photon Echo Spectroscopy</i> . Sono riportati i termini di <i>rephasing</i> e di <i>non rephasing</i> della funzione risposta.	47
3.3.3	Segnale di rephasing e non rephasing.	48
3.3.4	In alto: segnale diffratto nella direzione $+\vec{k}_3+\vec{k}_2-\vec{k}_1$ in un sistema inomogeneo, in cui viene rilevato l'eco sia per ritardi τ positivi che negativi. In basso: segnale diffratto nella direzione $+\vec{k}_3+\vec{k}_2-\vec{k}_1$ in un sistema omogeneo, in cui viene rilevato l'eco solo per ritardi τ positivi.	50
3.3.5	Setup spettroscopia Pump probe	51
3.3.6	Spettro degli impulsi di pump. Se vengono scansionati diversi ritardi, possiamo eccitare tutte le transizioni possibili.	52
3.3.7	Setup spettroscopia bidimensionale.	53
3.3.8	Geometria pump probe per spettroscopia bidimensionale.	56
3.3.9	Mappa di spettroscopia bidimensionale.	57
3.3.10	Diverse geometrie di spettroscopia bidimensionale: pump probe (semplice e meno accurata) e box car (complessa e completa).	59
4.1.1	Schema del setup della 2DES. M: Motore, BS: Beam Splitter, P: Polarizzatore, SM: Specchio Sferico (Spherical Mirror), PD: Photodiode, DCM: specchi chirped (Dichroic Chirped Mirrors).	62
4.1.2	Foto del setup di spettroscopia bidimensionale presente nel nostro laboratorio.	63
4.2.1	Setup delle TWINS per la generazione di impulsi agganciati in fase. Blocco A costituito da $\alpha - BBO$ (x-cut), blocco B costituito da $\alpha - BBO$ (y-cut e z-cut), blocco C costituito da $\alpha - BBO$ (z-cut e y-cut).	64
4.2.2	Schema delle riflessioni subite dal fascio ordinario e straordinario all'interno delle wedges.	66

4.2.3 Vista frontale delle wedges.	67
4.2.4 Vista dall'alto delle wedges.	67
4.2.5 Effetto del phase slip.	70
4.2.6 Calibrazione: frange di interferenza tra i due impulsi di pump, calcolate mediante una scansione completa della slitta micrometrica del sistema TWINS. La linea bianca tratteggiata corrisponde al ritardo zero tra i due impulsi.	71
4.2.7 Autocorrelazione degli impulsi di pump, calcolata mediante una misura di autocorrelazione del sistema TWINS.	72
4.2.8 Mappa della SEA-TADPOLE, relativa alle frange di interferenza tra impulso di pump e di probe.	73
5.1.1 Apparato fotosintetico presente nella membrana dei batteri rossi. La luce assorbita dai vari pigmenti presenti nei centri antenna LH2 ed LH1 (in verde) induce un trasferimento di energia fino al centro di reazione (RC, in rosso), dove avviene una separazione di carica (elettrone - lacuna). Da qui, grazie ad alcuni enzimi (i citocromi c_2 ed i chinoni Q_B), si innesca un trasporto di elettroni (e^- , flusso blu) e protoni (H^+ , flusso rosso) attraverso la membrana, che induce la sintesi di ATP a partire dall'ADP nella ATPasi (in arancio).	76
5.1.2 Unità fotosintetica (PSU) di un batterio rosso.	77
5.2.1 Spettro di assorbimento normalizzato del campione di vinosum THL 40 (linea nera). Spettro normalizzato dell'OPA (linea rossa tratteggiata).	78
5.2.2 Schema dei livelli energetici del vinosum. Le frecce blu indicano i trasferimenti di energia diretti, mentre la freccia verde indica un trasferimento di energia inverso.	79
5.3.1 Mappe di spettroscopia bidimensionale degenere, a diversi ritardi tra il secondo pump ed il probe.	81

5.3.2	Mappa di pump-probe, si nota subito come non siano distinguibili i trasferimenti energetici rilevati mediante la 2DES.	82
5.4.1	Dinamica del picco A (B795/B805) da misure di pump probe.	83
5.4.2	Dinamica della B795/B805 ricavata dalla mappa 2D.	84
5.4.3	Dinamica della B850 ricavata dalla mappa 2D.	84
5.4.4	Dinamica della B890 ricavata dalla mappa 2D.	85
5.4.5	Dinamica del trasferimento energetico tra: B795/B805 e B850.	85
6.0.1	Spettrogramma di $E(t)$, mediante il gate temporale $g(t, \tau)$ centrato a τ .	88
6.0.2	Algoritmo per la ricostruzione del campo elettrico dell'impulso sotto esame.	89
6.0.3	Setup sperimentale per SHG-FROG	90
6.0.4	Schermata del programma Labview per lo studio e l'analisi della mappa FROG.	90
6.0.5	Programma Matlab per la ricostruzione di spettro e fase, al fine di ricavare la durata temporale dell'impulso.	91
6.0.6	Setup SEA TADPOLE.	94
6.0.7	Ricostruzione della fase nella SEA-TADPOLE. (a) classica mappa di un esperimento che sfrutta la SEA-TADPOLE. (b) trasformata di Fourier 1D rispetto alla coordinata spaziale x . Le frange ci danno informazioni sull'interferenza e quindi sulla differenza di fase tra l'impulso di riferimento (nel nostro caso il probe) e l'impulso incognito (pump).	96

Elenco delle tabelle

1	Prodotto tempo-banda per impulsi con diversi profili, dove il Δt e il $\Delta\omega$ si riferiscono rispettivamente alla larghezza a metà altezza (Full Half Width Maximum-FHWM) della potenza media di un singolo ciclo ottico $ a(t) ^2$ (modulo quadro dell'ampiezza del campo) e alla densità spettrale di potenza $ A(\omega) ^2$	2
2	Tipologie di phase-matching	8
1	Proprietà dell'operatore matrice densità.	37
2	Termini della matrice densità nulli e non nulli, si nota come gli elementi pari $\rho_D^{(n)}$ e gli elementi dispari $\rho_{21}^{(n)}$ siano non nulli	40

Sommario

Questa tesi sperimentale, svolta presso i laboratori di ottica ultraveloce del dipartimento di Fisica del Politecnico di Milano, è concentrata sulla realizzazione di un impulso ultracorto a banda larga nella regione del vicino infrarosso con durata inferiore ai 10 fs per applicazioni di spettroscopia ottica non lineare risolta in tempo. Nel primo capitolo ho descritto la teoria dell'ottica non lineare, analizzando la generazione di impulsi ultracorti a banda larga.

Nel secondo capitolo si è svolta la realizzazione di un amplificatore ottico parametrico non collineare (NOPA), capace di generare impulsi stabili con durata inferiore a 10 fs, in una regione spettrale centrata a 800 nm. Per far ciò è stato necessario realizzare un NOPA a due stadi, a causa della difficoltà di generare un *seme* stabile attorno agli 800 nm (lunghezza d'onda della fondamentale del sistema laser utilizzato). Successivamente mi sono occupato della caratterizzazione di questi impulsi, focalizzandomi sulla tecnica FROG, rielaborando un programma Labview per l'elaborazione delle mappe FROG (Appendice B)

Nella seconda parte del mio lavoro di tesi mi sono concentrato sulla spettroscopia elettronica bidimensionale degenera (2DES): il terzo capitolo descrive la teoria della 2DES, descrivendo le tipologie di informazioni estraibili da questa tipologia di esperimenti.

Nel quarto capitolo mi sono occupato della descrizione del nostro apparato sperimentale recentemente implementato al Politecnico di Milano per la spettroscopia 2DES.

Mentre nel quinto ho utilizzato l'impulso a banda larga per eccitare un complesso fotosintetico estratto da batteri rossi, realizzando un esperimento di spettroscopia 2DES per studiare le dinamiche ultraveloci di trasferimento di energia.

Abstract

In this thesis work I describe my contribution for the realization of a two stage Optical Parametric Amplifier, pumped by a Ti:Sapphire laser system, that allow us to generate sub-10 fs pulses in the NIR spectral region. Our aim is to use these ultrabroad band to perform ultrafast spectroscopy experiments, which allow to explore the dynamics of system by measuring its optical polarization response. In particular we will focus on the two-dimensional electronic spectroscopy (2DES), which is the most complete technique that fully characterize the third order nonlinear polarization $P^{(3)}$. Thanks to 2DES one can reveal the coupling between electronic transitions, monitor the energy flow in complex system or study the inhomogeneous broadening in spectral congested samples. Besides these huge advantages compared with other non linear spectroscopical techniques, 2DES requires a very complex set-up and a careful data-analysis. Recently, a new compact device suitable for 2DES spectroscopy has been developed at physics department of Politecnico di Milano, based on the birefringence of crystals. Part of my thesis activity focused on the optimization of this device for the implementation of 2DES experiments in the NIR spectral region. I performed preliminary measurements on the photosynthetic purple bacteria. By pumping the set-up with the ultrashort NIR pulse generated with the OPA. The results obtained are very promising for the comprehension of the energy transfer, and can be used to understand energy transfer mechanisms in photosynthetic complexes.

Introduzione

La spettroscopia elettronica bidimensionale (2DES) costituisce la tecnica più completa per caratterizzare la polarizzazione del terzo ordine. La 2DES fonde un'elevata risoluzione spettrale e temporale, a differenza di altre tecniche non lineari come la spettroscopia pump-probe che possiedono solo la risoluzione spettrale. Il cuore della 2DES è costituito dal sistema TWINS, il quale permette di controllare finemente il ritardo tra i due impulsi di pompa con una precisione delle decine di attosecondi. Questa tecnica si presta all'analisi di fenomeni ultraveloci con dinamiche di trasferimento di energia tra i vari livelli energetici. Un esempio di tali processi è riscontrato nei sistemi fotosintetici quali: le clorofille e i foto-pigmenti propri di alcuni batteri.

Questi elementi per essere eccitati necessitano di una radiazione centrata intorno agli 800 nm. Da qui scaturisce la necessità di creare impulsi estremamente brevi, con durate di pochi femtosecondi e con una banda tale da eccitare questi campioni. La realizzazione di impulsi con tali caratteristiche risulta molto critica, in quanto è difficile amplificare una banda di guadagno centrata alla lunghezza d'onda della sorgente laser utilizzata, senza introdurre fenomeni . A questo punto diviene indispensabile l'utilizzo di un amplificatore parametrico a due stadi.

CAPITOLO 1

Spettroscopia ultraveloce

La spettroscopia ultraveloce studia fenomeni che avvengono su scale ultrabrevi dell'ordine dei picosecondi ($1\text{ps}=10^{-12}\text{s}$) o femtosecondi ($1\text{fs}=10^{-15}\text{s}$). Le dinamiche di rilassamento elettroniche, oppure i cambiamenti conformazionali molecolari indotti dalla luce sono i fenomeni fisici che avvengono in queste scale temporali, i quali non possono essere studiati direttamente mediante l'elettronica convenzionale, poiché risulta troppo lenta. Ecco allora l'avvento dell'ottica ultraveloce, che mediante interazione tra impulsi di luce a femtosecondi e materia, permette di monitorare tali fenomeni su scale ultrabrevi; inoltre grazie all'elevata potenza di picco di tali impulsi è possibile studiare nuovi regimi di interazione *radiazione – materia*.

Storicamente l'avvento di laser a femtosecondi è avvenuto successivamente allo sviluppo di sorgenti laser a stato solido, e in particolare sorgenti a titanio in zaffiro operante in regime di *Kerr-lens mode-locking* in grado di generare treni di impulsi dell'ordine delle decine di femtosecondi. Parallelamente lo sviluppo della tecnica detta CPA (Chirped-Pulse Amplification) ha permesso il raggiungimento di potenze di picco mai esplorate prima di allora. Per poter scendere sotto la barriera dei 10fs bisogna utilizzare ulteriori tecniche, come ad esempio l'amplificazione ottica parametrica (*Optical Parametric Amplification*). Il periodo del ciclo ottico del campo elettrico, nella regione del visibile e del vicino infrarosso, è dell'ordine dei 2-3 fs, pertanto tali impulsi sono vicini al loro limite fisico (*Transform Limited*).

In questo primo capitolo vengono esposti i principi fisici alla base dell'amplificatore ottico parametrico (OPA), in grado di generare impulsi inferiori a 10 fs nel vicino infrarosso, con particolare attenzione alle principali caratteristiche legate alla generazioni di impulsi ultrabrevi a banda larga ottenibili mediante una configurazione non collineare (*Non-collinear Optical Parametric Amplification*, NOPA).

1.1. Generazione di impulsi ultrabrevi

La spettroscopia ultraveloce richiede l'utilizzo di sorgenti laser ad alta intensità e con durata inferiore ai picosecondi. Al fine di eccitare la materia alle frequenze di risonanza ed osservare le transizioni ottiche che si verificano a diverse frequenze ottiche è necessario avere una grande accordabilità della banda degli impulsi. Ovviamente per generare impulsi molto brevi dobbiamo disporre di bande spettrali molto ampie, in accordo con il Teorema di Fourier [1]:

$$(1.1.1) \quad \Delta t \Delta \nu \cong 2\pi$$

tale prodotto dipende dal profilo dell'impulso come mostrato in tabella, la quale riassume i valori per profili (normalizzati) dei profili di impulsi più comuni

Pulse shape	$a(t)$	$ F(a(t)) ^2 = A(\omega) ^2$	$\Delta t \Delta \nu$
Gaussian	$e^{-(\frac{t}{t_p})^2}$	$e^{-\left(\frac{\omega^2 t_p^2}{2}\right)}$	0.441
Hyperbolic secant square	$\text{sech}\left(\frac{t}{t_p}\right)$	$\text{sech}^2\left(\frac{\pi \omega t_p}{2}\right)$	0.315
Lorentzian	$\frac{1}{1+(\frac{t}{t_p})^2}$	$e^{-2 \omega t_p }$	0.142

TABELLA 1. Prodotto tempo-banda per impulsi con diversi profili, dove il Δt e il $\Delta \omega$ si riferiscono rispettivamente alla larghezza a metà altezza (Full Half Width Maximum-FHWM) della potenza media di un singolo ciclo ottico $|a(t)|^2$ (modulo quadro dell'ampiezza del campo) e alla densità spettrale di potenza $|A(\omega)|^2$

Negli anni '90 i laser a stato solido diedero un significativo contributo alla ricerca di sorgenti ultraveloci, come il Ti: zaffiro [2], il quale utilizza un materiale attivo costituito da una matrice ottaedrica di Zaffiro (Al_2O_3) dopato con ioni di Titanio (Ti_{3+}), pompato dalla seconda armonica di un laser a Neodimio (532 nm), emettendo un pettine di modi longitudinali che ricadono all'interno della riga di guadagno centrata a 800 nm e ampia alcune decine di THz. In una cavità laser la spaziatura in frequenza tra due modi longitudinali adiacenti nel vuoto è data dal *free spectral range*:

$$(1.1.2) \quad \Delta \nu = \frac{c}{2L}$$

Pertanto, considerando una lunghezza di cavità pari a $L = 1,5 m$ i modi saranno distanti 100 MHz, quindi verranno amplificati 10^5 modi longitudinali presenti all'interno della riga di guadagno del laser. Il funzionamento del laser in regime impulsato avviene attraverso l'agganciamento dei modi longitudinali: regime detto di *mode – locking*, il quale può essere attivo inserendo un modulatore ottico, oppure passivo, inserendo un assorbitore saturabile non lineare come il *Kerr Lens Mode locking – KLM*. Quest'ultimo nel dominio del tempo può essere visto come un modulatore che si comporta come uno *shutter* che lascia passare un impulso ogni round trip ($T = \frac{2L}{c}$), oppure nel dominio delle frequenze può essere visto come un battimento tra tutti i modi longitudinali amplificati, generando un treno di impulsi equistanziati di $\Delta\nu$ eq. 1.1.2.

Un'altra tecnica che ha contribuito alla stabilità ed affidabilità dei laser a femtosecondi è stata quella del *Chirped Pulse Amplification* (CPA) [3]. Grazie a questa tecnica si sono potuti amplificare gli impulsi brevi, senza superare la soglia di danneggiamento dei materiali attivi. Pertanto gli impulsi estratti dall'oscillatore vengono allungati temporalmente in uno *stretcher* fino a raggiungere durate prossime ai 50 ps; dopo l'allargamento gli impulsi vengono amplificati mediante un amplificatore rigenerativo il cui materiale attivo è sempre un Ti:Zaffiro, pompato da un laser a Nd:Yag in regime di *Q – Switching*. Il mezzo amplificante deve soddisfare tre condizioni. Prima condizione: la banda dell'amplificatore deve essere abbastanza larga da poter accomodare l'intera banda dell'impulso breve da amplificare. Seconda: la fluensa dell'impulso deve essere vicina a quella di saturazione del mezzo ($F = \frac{h\nu}{\sigma}$), dove σ è la cross-section dell'emissione stimolata. Terza ed ultima condizione: l'intensità all'interno dell'amplificatore deve essere più bassa del livello critico, sopra il quale gli effetti non lineari diventano significativi, distorcendo il profilo spaziale e temporale dell'impulso. L'indice di non linearità B attraverso il cammino ottico, è dato da:

$$(1.1.3) \quad B = \frac{2\pi}{\lambda} n \int_0^L I(z) dz$$

tale parametro ci da informazioni, ad ogni posizione, del ritardo di fase dell'impulso causato dall'elevata intensità. L'intensità critica corrisponde ad un valore B uguale a 5 e sopra tale valore vengono amplificate maggiormente le frequenze più alte [3]. Successivamente, tramite un modulatore (costituito da celle di Pockels) viene amplificato soltanto un impulso su 10^5 e dopo l'amplificazione si procede a comprimerli fino a durate di 50 fs ed energia di qualche mJ. In uscita dal sistema CPA si ottengono impulsi con *repetition rate* di 1KHz, un fattore 10^5 inferiore a quello di uscita dall'oscillatore (100 MHz). Ad oggi i sistemi amplificati KLM Ti:Zaffiro con la tecnica CPA sono le sorgenti più utilizzate per la generazione di impulsi energetici a femtosecondi.

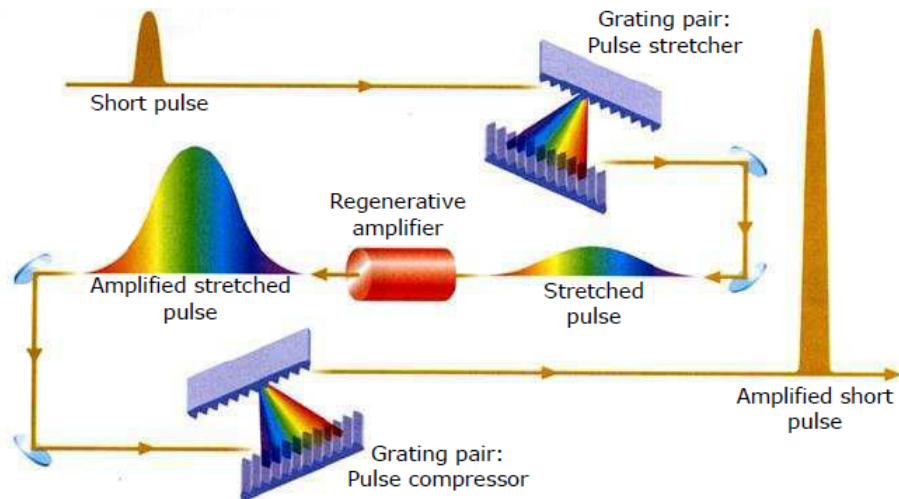


FIGURA 1.1.1. Chirped Pulse Amplification (CPA)

Aspetto limitante di questa tecnica è la scarsa accordabilità attorno alla lunghezza d'onda fondamentale ($\lambda_0 = 800 \text{ nm}$) o attorno alla seconda armonica ($\lambda_{SH} = 400 \text{ nm}$), malgrado ciò l'aumento della potenza di picco ha permesso di accedere a una nuova classe di fenomeni ottici non lineari. Tali limiti sono stati superati sia con la scoperta di nuovi cristalli non lineari, come il beta-borato di bario (BBO) e il triborato di litio (LBO) (i quali hanno elevati coefficienti ottici non lineari e bassa dispersione), sia con l'introduzione dell'Amplificazione Ottica Parametrica (OPA)

1.2. Amplificazione ottica parametrica

L'OPA (Optical Parametric Amplification) permette di generare impulsi ultrabrevi e con energie di picco elevate in una regione spettrale che si estende dall'ultravioletto all'infrarosso, sfruttando l'effetto non lineare del secondo ordine della generazione di frequenza differenza (presente nei materiali non centro simmetrici). In realtà la generazione di frequenza differenza è solo uno dei vari processi che avvengono successivamente all'interazione di due fasci su un cristallo non lineare fig 1.2.1.

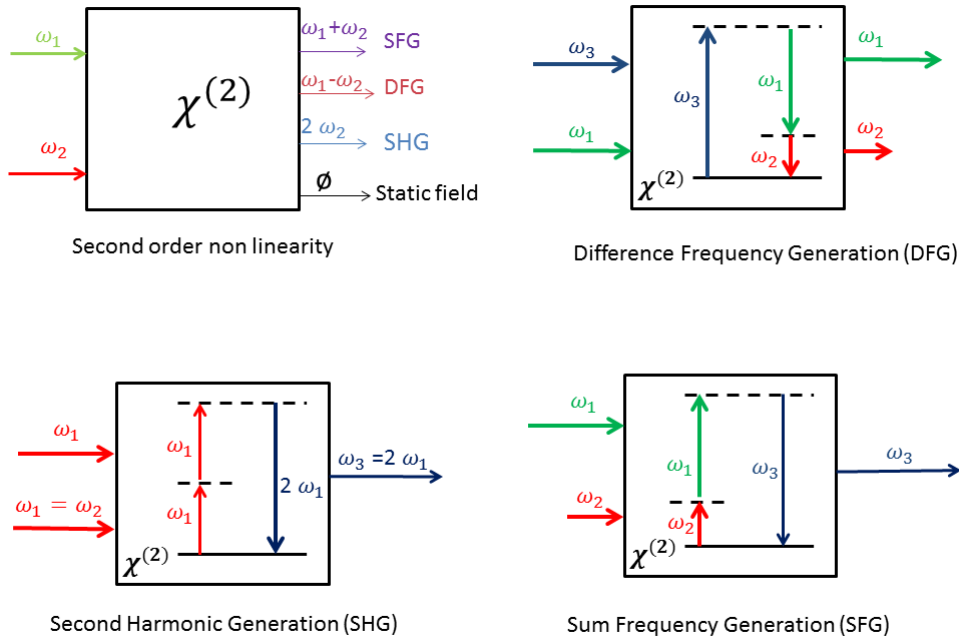


FIGURA 1.2.1. Effetti non lineari del secondo ordine

La generazione di frequenza differenza (DFG), otteniamo in uscita un fascio amplificato e un fascio generato come sotto-prodotto della differenza; inoltre abbiamo anche: la generazione di seconda armonica (SHG) dei singoli fasci, la generazione frequenza somma dei due fasci in ingresso (SFG) ed una componente statica ovvero un campo statico (che non oscilla, con frequenza nulla).

Entrando nello specifico della DFG, consideriamo tre onde: un fascio di *pompa* alla pulsazione ω_p , il quale genera due fasci: il primo detto *segnale*, alla pulsazione ω_s e il

secondo detto *idler*, con pulsazione data dalla differenza dei primi due $\omega_i = \omega_p - \omega_s$. Al fine di ottenere l'effetto di amplificazione parametrica, un fascio molto intenso detto di *pompa* e un fascio debole di *segnale* vengono inviati su un cristallo non lineare e non centro simmetrico; per il fenomeno della generazione di frequenza differenza, in uscita al cristallo si ottiene il fascio di *segnale* amplificato, il fascio di *idler* e la scomparsa del fascio di pompa nel caso in cui non si ipotizzi che tale fascio sia talmente intenso da non subire variazioni in intensità (NO PUMP DEPLETION APPROXIMATION) fig. 1.2.2.

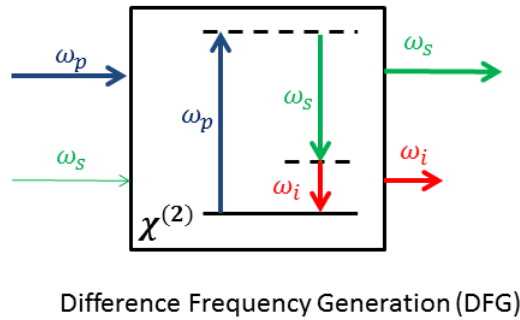


FIGURA 1.2.2. Nomenclatura fasci per la generazione di frequenza differenza

Durante l'interazione tra i tre fasci avviene un trasferimento di energia dal fascio di *pompa* al fascio di *segnale*, con la conseguente generazione del fascio di *idler*. La quantità di energia scambiata deve ovviamente rispettare la conservazione dell'energia:

$$(1.2.1) \quad \hbar\omega_p = \hbar\omega_s + \hbar\omega_i$$

La condizione di amplificazione, dunque, impone che la frequenza del *segnale* sia minore della frequenza della pompa: $\omega_s < \omega_p$. Inoltre affinché l'interazione sia efficiente, deve valere la condizione sulla conservazione dei momenti (condizione di *phase matching*):

$$(1.2.2) \quad \hbar\vec{k}_p = \hbar\vec{k}_s + \hbar\vec{k}_i$$

dove k_p , k_s e k_i rappresentano rispettivamente i vettori d'onda della *pompa*, del *segnale* e dell'*idler*. Al fine di avere un'amplificazione efficiente bisogna fare in modo che le equazioni 1.2.1 e 1.2.2 siano verificate.

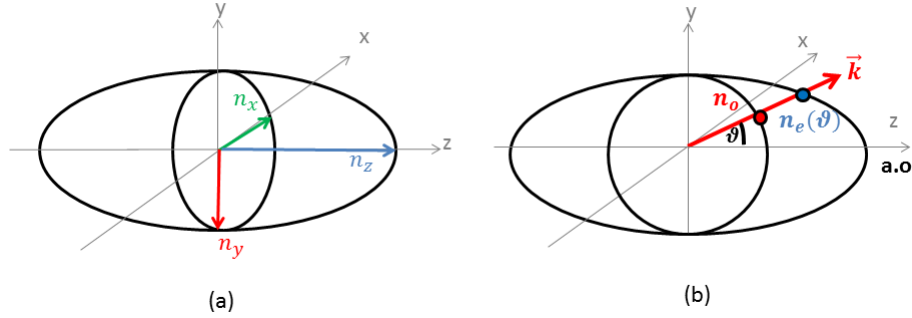


FIGURA 1.2.3. Elissoide degli indici per un cristallo birifrangente; (a) caso generale, (b) cristallo birifrangente uniassico ovvero: $n_x = n_y$, $n_x < n_z$.

Si può dimostrare che la condizione di *phase – matching* non è ottenibile in un mezzo isotropo, con dispersione normale (dove l'indice di rifrazione è monotono crescente con la frequenza). Di conseguenza a tal fine è necessario utilizzare cristalli anisotropi in cui l'indice di rifrazione visto da un'onda dipende dalla sua polarizzazione e dall'angolo rispetto all'asse ottico con cui si propaga l'onda: I materiali birifrangenti uniassici soddisfano questi requisiti fig 1.2.3. In questa tipologia di materiali è presente un asse di simmetria, detto *asse ottico* e si dimostra che se un'onda che si propaga con un vettore d'onda \vec{k} , il suo campo elettrico può essere scomposto in due componenti con polarizzazioni incrociate: la prima vede sempre lo stesso indice detto *indice ordinario* n_o , mentre la seconda vede un indice, che dipende dall'angolo θ che si forma tra \vec{k} e l'asse ottico z , detto *indice straordinario* n_e . Quindi, utilizzando polarizzazioni diverse per *segnale*, *idler* e *pompa*, è possibile raggiungere la condizione di *phase – matching*. Il cristallo anisotropo maggiormente usato nei nostri laboratori è il beta-borato di bario (BBO), un cristallo uniassico negativo, che rispetta la condizione $n_o > n_e$. Per questi cristalli è possibile avere due tipi di condizione di *phase – matching*: di *tipo I* se i fasci di *idler* e *segnale* sperimentano

l'indice di rifrazione ordinario del cristallo. Mentre il *segnale* vede l'indice straordinario (configurazione $o+o \rightarrow e$), e di *tipo II* se il *segnale* vede un indice di rifrazione ordinario ed *idler* e *pompa* quello straordinario (possiamo avere due configurazioni $o+e \rightarrow e$ oppure $o+e \rightarrow o$) Tab. 2. Per essere efficiente, questo processo richiede intensità molto elevate di decine di GW/cm^2 ed è pertanto particolarmente adatto per sistemi laser a femtosecondi, che può effettivamente raggiungere tali intensità anche con energie modeste, dell'ordine di pochi μJ .

Polarizzazione pump	Polarizzazione signal	Polarizzazione idler	Tipo phase-matching
e	o	o	I
e	o	e	II
e	e	o	II

TABELLA 2. Tipologie di phase-matching

1.2.1. Amplificazione parametrica a banda larga. Il nostro fine sarebbe quello di voler un guadagno di amplificazione costante per un intervallo di frequenze il più ampio possibile, fissata la frequenza di *pompa*. Sfortunatamente la condizione di phase matching può essere soddisfatta solo per un dato set di valori di *pompa*, *segnale* e *idler*. Il conseguente mismatch dei valori d'onda k dei tre fasci può essere approssimato al primo ordine come:

$$(1.2.3) \quad \Delta k = k_p - k_s - k_i \approx \frac{\partial k_s}{\partial \omega_s} \Delta \omega + \frac{\partial k_i}{\partial \omega_i} \Delta \omega = \left(\frac{1}{v_{g_i}} - \frac{1}{v_{g_s}} \right) \Delta \omega$$

dove $v_g = d\omega/dk$ rappresenta la velocità del gruppo dell'impulso. Un gran guadagno di banda richiede perciò che la velocità di *idler* e *segnale* siano uguali. Il caso più semplice che soddisfa l'uguaglianza delle velocità di gruppo, consiste nel lavorare con impulsi di *idler* e *segnale* alla stessa frequenza, cioè $\omega_s = \omega_i = \omega_p/2$ (questo è il caso di OPA a *degenerazione*); in tal caso la condizione di *phase matching* è di tipo I. In quanto, entrambi gli impulsi, avendo la stessa polarizzazione, sperimentano lo stesso indice di rifrazione ordinario. Ciò sarebbe impossibile per il *phase matching* di tipo II, poiché le diverse polarizzazioni impediscono ai due impulsi con la stessa frequenza di viaggiare con la stessa velocità di gruppo.

Nel caso particolare di un OPA pompato dalla seconda armonica di un laser a

Ti:zaffiro e con un fascio di segnale nel visibile, il fascio di *idler* cade nella regione del vicino infrarosso (NIR), possedendo quindi una velocità di gruppo maggiore rispetto a quella del segnale, a causa della dispersione normale del materiale e quindi amplificando solo una banda stretta del segnale. La banda amplificata dell'OPA è inversamente proporzionale al mismatch di velocità di gruppo tra *idler* e *segnale*:

$$(1.2.4) \quad \Delta\nu_{OPA} \propto \frac{1}{|\delta_{s,i}|}$$

dove $|\delta_{i,s}|$ è appunto il mismatch tra le velocità di gruppo di *idler* e *segnale* (v_{g_i} e v_{g_s}).

La durata degli impulsi generati mediante l'amplificazione ottica parametrica raggiunge valori compresi tra i 30-50 fs, limitati sia dalla durata dell'impulso di *pompa* sia dalla larghezza di banda della condizione di phase matching eq. 1.2.3. Recentemente è stata sviluppata una nuova configurazione di amplificazione che supera questi vincoli e permette di avere impulsi da pochi cicli ottici, quindi nel visibile con durata inferiore ai 5 fs e nell'infrarosso con durate inferiori ai 15 fs [4].

1.3. Teoria dell'amplificazione ottica parametrica non collineare

Fino ad ora abbiamo considerato un OPA che sfrutta una geometria collineare, in cui la direzione di propagazione nel cristallo non lineare è selezionata in modo da soddisfare la condizione di *phase matching* $\Delta k = 0$ per una data lunghezza d'onda del segnale. In questa condizione le velocità di gruppo di *idler* e *segnale* sono fissate e per tanto anche la banda del processo. Un ulteriore grado di libertà può essere introdotto usando una geometria non collinare (NOPA), dove i vettori d'onda di *pompa* e di *segnale* formano un angolo α tra loro e l'*idler* è emesso ad un angolo Ω rispetto al *segnale* fig 1.3.1.

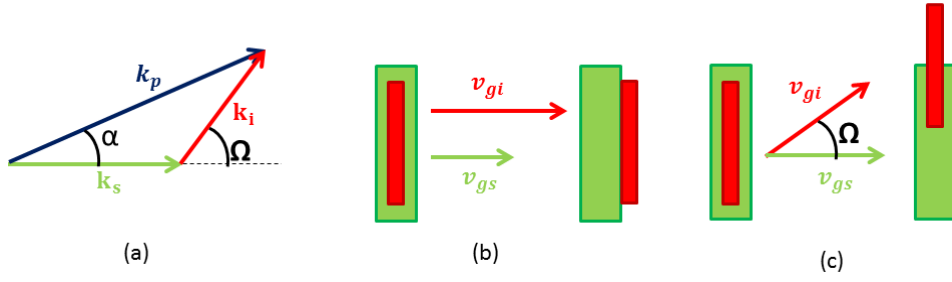


FIGURA 1.3.1. Dipendenza del mismatch dalla velocità di gruppo. (a) Costruzione geometrica per la definizione degli angoli ottimali. Sovrapposizione in caso di phase matching collineare (b) e non collineare (c).

Per poter ricavare la condizione di phase matching bisogna risolvere un'equazione vettoriale da proiettare lungo le componenti parallela e perpendicolare del vettore d'onda del *segnale*:

$$(1.3.1) \quad \Delta k_{par} = k_p \cos \alpha - k_s - k_i \cos \Omega$$

$$(1.3.2) \quad \Delta k_{perp} = k_p \sin \alpha - k_i \sin \Omega$$

Da notare che l'angolo Ω non è fissato a priori, bensì dipende dalla lunghezza d'onda *segnale*. Se il *segnale* aumenta di $\Delta\omega$, la frequenza dell'*idler* diminuisce di $\Delta\omega$, così si crea uno scostamento dei vettori d'onda lungo le due direzioni, che può essere approssimato al primo ordine come:

$$(1.3.3) \quad \Delta k_{par} \cong -\frac{\partial k_s}{\partial \omega_s} \Delta\omega + \frac{\partial k_i}{\partial \omega_i} \cos \Omega \Delta\omega - k_i \sin \Omega \frac{\partial \Omega}{\partial \omega_i} \Delta\omega$$

$$(1.3.4) \quad \Delta k_{perp} \cong -\frac{\partial k_i}{\partial \omega_i} \sin \Omega \Delta\omega - k_i \cos \Omega \frac{\partial \Omega}{\partial \omega_i} \Delta\omega$$

Al fine di ottenere la condizione di *phase matching* a banda larga, Δk_{par} e Δk_{perp} devono annullarsi. Moltiplicando l'eq. (1.3.3) per $\cos \Omega$ e l'eq. 1.3.4 per $\sin \Omega$, sottraendole si ottiene :

$$(1.3.5) \quad \frac{\partial k_i}{\partial \omega_i} - \cos \Omega \frac{\partial k_s}{\partial \omega_s} = 0$$

che risulta essere equivalente all'espressione:

$$(1.3.6) \quad v_{gs} = v_{gi} \cos \Omega$$

L'eq. 1.2.3 mostra che la condizione di *phase matching* a banda larga può essere raggiunta per un angolo Ω tra *segnale* e *idler* tale per cui la velocità di gruppo del *segnale* eguaglia la proiezione della velocità di gruppo dell'*idler* lungo la direzione del *segnale*. Questa condizione può essere soddisfatta nei cristalli uniassici negativi per un *phase matching* di tipo I, dove sia il *segnale* che l'*idler* sperimentano l'indice di rifrazione ordinario. Per le applicazioni pratiche tuttavia è più utile conoscere l'angolo α tra *pompa* e *segnale*, dato dall'espressione:

$$(1.3.7) \quad \alpha = \left(\frac{1 - v_{gs}^2/v_{gi}^2}{1 + 2v_{gs}n_s\lambda_i/v_{gsl}n_i\lambda_s + n_s^2\lambda_s^2/n_i^2\lambda_i^2} \right)^{1/2}$$

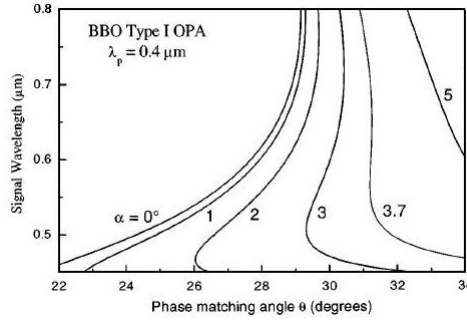


FIGURA 1.3.2. Curve di phase matching al variare dell'angolo α tra pompa e segnale per un cristallo di BBO di tipo I pompato a 400nm [4].

Facendo l'esempio di un BBO di tipo I con lunghezza d'onda della *pompa* pari a $0,4 \mu\text{m}$ e con un *segnale* centrato a $0,6 \mu\text{m}$ si ottiene un angolo di circa $3,7^\circ$. Per la configurazione non lineare è possibile mostrare come la dipendenza dell'angolo θ_m di *phase matching* dalla lunghezza d'onda del *segnale* sia progressivamente sempre più debole, finché consente di ottenere contemporaneamente la condizione

di *phase matching* su una banda spettrale estesa da $0,5\mu m$ a $0,75\mu m$, all'angolo ottimo $\alpha = 3,7^\circ$ e data una certa orientazione del cristallo non lineare $\theta_m = 31,3^\circ$. Si noti che per una configurazione collineare l'angolo di *phase matching* θ_m mostra una forte dipendenza dalla lunghezza d'onda del *segnale* in modo che data una certa orientazione del cristallo, la condizione di *phase matching* è raggiunta solo per una banda stretta centrata alla lunghezza d'onda di interesse.

1.3.1. Generazione di luce bianca (seme). La generazione del fascio bianco è un fenomeno non lineare del terzo ordine dovuto alla combinazione di due effetti non lineari, quali l'automodulazione di fase nel tempo (SPM *Self-Phase Modulation*) e l'autofocalizzazione (SF *Self-Focusing*) in spazio.

L'auto-modulazione di fase è un effetto che si basa sulla polarizzazione non lineare del terzo ordine:

$$(1.3.8) \quad P(t)^{(3)} = \varepsilon_0 \left[\chi^{(1)} + \chi^{(3)} E^2(t) \right] E(t)$$

Il termine tra parentesi quadre è pari a $[\varepsilon_r - 1]$ e dipende linearmente dall'intensità del campo, sapendo che $\varepsilon_r^2 = n^2$, possiamo scrivere che:

$$(1.3.9) \quad n = \sqrt{\varepsilon_r} = \sqrt{1 + \chi^{(1)} + \chi^{(3)} E^2(t)} \cong 1 + \frac{\chi^{(1)}}{2} + \frac{\chi^{(3)}}{2} E^2(t) = 1 + \frac{\chi^{(1)}}{2} + \frac{\chi^{(3)}}{n\varepsilon_0 c} I(t)$$

L'indice di rifrazione varia con l'intensità del campo e per piccole variazioni dell'indice n possiamo scrivere:

$$(1.3.10) \quad n = n_0 + n_2 I$$

La dipendenza dell'indice di rifrazione dall'intensità è chiamata *effetto Kerr* ed è responsabile sia dell'effetto di SPM che di SF. Il Self Focusing è dovuto al profilo spaziale del campo che è più intenso al centro del fascio che ai bordi, pertanto risulta focalizzato. La Self-Phase Modulation invece è dovuta alla forma temporale dell'impulso, che vede un indice di rifrazione più alto sul picco dell'impulso che sulle code.

La fase dell'impulso in uscita dal materiale non lineare di spessore L sarà data da:

$$(1.3.11) \quad \varphi(t) = \omega_0 - kL = \omega_0 t - \frac{\omega_0 n}{c} = \omega_0 t - \frac{\omega_0}{c} [n_0 + n_2 I(t)] = \varphi_L + \varphi_{NL}$$

dove:

$$(1.3.12) \quad \varphi_{NL} = -\frac{\omega_0}{c} n_2 I(t) L$$

Lo spettro dell'impulso in uscita dal cristallo sarà quindi modificato e può essere calcolato come:

$$(1.3.13) \quad S(\omega) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{E}(t) e^{i(\omega_0 t + \varphi_{NL}(t))} e^{-i\omega t} dt \right|^2$$

Tale spettro può essere calcolato analiticamente, ma per avere una visione intuitiva di quello che succede si può introdurre la *frequenza istantanea* definita come:

$$(1.3.14) \quad \omega(t) = \frac{d\varphi}{dt}$$

Dall'eq. 1.3.14 e dall'eq. 1.3.11 otteniamo:

$$(1.3.15) \quad \omega(t) = \omega_0 - \frac{\omega_0 n_2}{c} L \frac{dI}{dt} = \omega_0 + \delta\omega$$

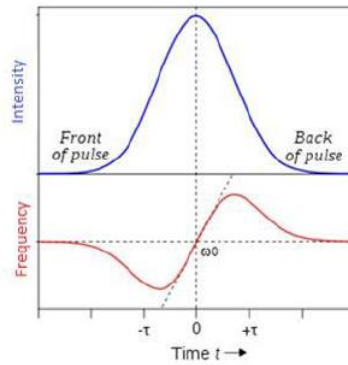


FIGURA 1.3.3. Effetto della Self-Phase Modulation sulla frequenza istantanea

La figura 1.3.3 riporta l'andamento della frequenza istantanea in funzione del tempo, calcolata a partire dalla forma temporale dell'impulso. Si osserva che esiste uno spostamento delle frequenze nel tempo che provoca un allargamento di banda

simmetrico attorno alla portante ω_0 : l'effetto dell'auto-modulazione di fase è quello dunque di generare nuove frequenze nell'impulso. Il *seme* generato nel cristallo di zaffiro possiede una banda estremamente più larga dell'impulso in ingresso e viene quindi utilizzato come segnale per lo stadio di amplificazione parametrica in quanto è possibile accordare più frequenze da amplificare a partire da un unico fascio in ingresso.

Il seme è generato focalizzando una frazione dell'impulso della fondamentale con energia di qualche μJ su un cristallo di zaffiro spesso 1mm; controllando finemente l'energia incidente sul cristallo mediante l'uso di un attenuatore a densità ottica variabile e la posizione del cristallo nel fuoco, si può generare un filamento continuo di luce bianca stabile. Ovviamente, al fine di evitare l'introduzione di dispersioni aggiuntive, si usano ottiche in riflessioni per guidare la luce nella parte di amplificazione. Per eliminare il residuo di fondamentale a 780 nm viene inserito un filtro sottile passa basso.

1.3.2. Stadio di compressione. Il sistema di compressione ha il compito di introdurre una dispersione di fase uguale e opposta alla dispersione degli impulsi incidenti su questo sistema. La funzione di trasmissione di un compressore è del tipo:

$$(1.3.16) \quad T(\omega) = e^{-i\varphi_{comp}(\omega)}$$

La fase totale del campo elettrico in uscita dallo stadio di compressione è sia data dalla somma della fase dell'onda in ingresso, sia che quella aggiunta dal compressore fig. 1.3.4. Per ottenere impulsi che siano il più brevi possibile è necessario che il ritardo di gruppo dell'onda sia indipendente dalla frequenza: in questo modo tutte le componenti spettrali contenute nell'impulso arrivano nello stesso istante di tempo.

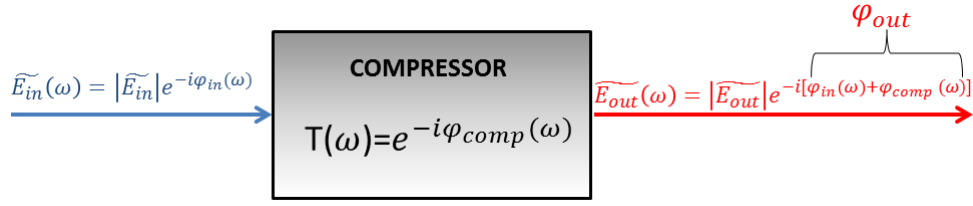


FIGURA 1.3.4. Stadio di compressione

Dalla definizione di ritardo di gruppo si ha :

$$(1.3.17) \quad \tau_g(\omega) = \frac{d^2\varphi(\omega)}{d\omega^2}\Big|_{\omega_0}(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2} \frac{d^3\varphi(\omega)}{d\omega^3}\Big|_{\omega_0}(\omega - \omega_0)^2 + \dots$$

dove i termini $\frac{d^2\varphi(\omega)}{d\omega^2}\Big|_{\omega_0}$ e $\frac{1}{2} \frac{d^3\varphi(\omega)}{d\omega^3}\Big|_{\omega_0}$ sono definiti rispettivamente D_2 e D_3 , dispersione del secondo e del terzo ordine.

Imponendo che il ritardo di gruppo deve essere costante per tutte le frequenze, si trovano le condizioni di compressione che legano l'impulso in ingresso con la dispersione introdotta dal compressore:

$$(1.3.18) \quad D_{2in} = -D_{2comp}$$

$$(1.3.19) \quad D_{3in} = -D_{3comp}$$

Nella regione di lavoro compresa tra l'ultravioletto ed il vicino infrarosso, tutti i materiali esibiscono una dispersione al secondo ordine positiva (*dispersione normale*): ciò implica che le componenti spettrali a frequenza maggiore sperimentano un indice di rifrazione più basso e quindi viaggiano con una velocità maggiore rispetto alle componenti a frequenza minore fig 1.3.5. Per compensare questo effetto è necessario che lo stadio di compressione introduca una dispersione negativa (*dispersione anomala*). Poiché nella regione dell'infrarosso tutti i materiali hanno dispersione normale, è necessario utilizzare dei sistemi ottici costituiti da più componenti. A tal fine per impulsi a banda larga sono stati utilizzati: reticoli di prismi, combinazioni di specchi *chirpati* e coppie di prismi.

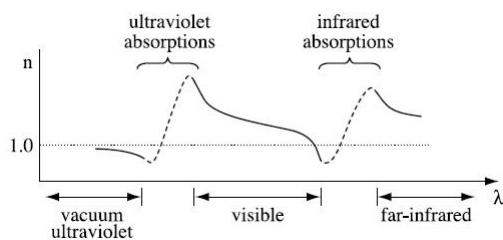


FIGURA 1.3.5. Dispersione di un materiale ottico trasparente nelle varie regioni spettrali [1].

1.3.3. Gli specchi chirped. Uno schema semplice e sperimentalmente conveniente per lo stadio di compressione per impulsi nel visibile e vicino infrarosso sfrutta l'utilizzo di specchi dielettrici *chirped*, con caratteristiche di dispersioni realizzate ad hoc per compensare il ritardo di gruppo introdotto nel NOPA 1.3.6.

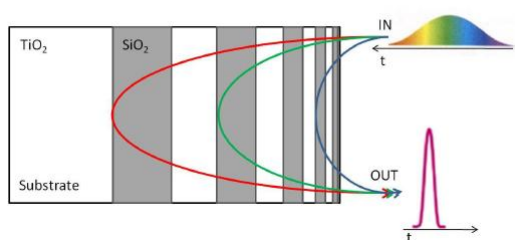


FIGURA 1.3.6. Schema di uno specchio *chirped* per la compressione di un impulso nel visibile.

Gli specchi *chirped* sono specchi dielettrici realizzati dall'alternanza di strati di materiali differenti ad alto e basso indice di rifrazione con uno spessore pari a frazioni della lunghezza d'onda incidente. Gli specchi sono costruiti in modo tale che le componenti spettrali che viaggiano con velocità inferiore vengano riflessi nei primi strati del dielettrico, mentre le frequenze con velocità maggiore attraversano più materiale e vengono riflessi alla fine dello specchio. Questo dispositivo ottico è ottenuto depositando una serie di strati di fused silica SiO_2 con spessori di frazioni di quarti di lunghezza d'onda depositati su un substrato di titanio TiO_2 .

Analizzando il ritardo di gruppo introdotto dallo specchio chirpato e conoscendo il ritardo di gruppo dell'impulso è possibile calcolare il numero di riflessioni che il fascio deve compiere su ogni specchio in modo da compensare la dispersione di gruppo D_2

introdotta dal materiale e fagli stadi precedenti. Con l'utilizzo di una coppia di specchi chirpati, è possibile ottenere, dopo 5 riflessioni per specchio, impulsi dalla durata di circa 10 fs partendo da impulsi di 100 fs. Lo svantaggio di questi specchi è che non sono adattabili alla compressione di impulsi a qualsiasi frequenza; la loro realizzazione è infatti strettamente legata alla banda spettrale degli impulsi che si vogliono comprimere.

1.4. Apparato sperimentale NOPA nel vicino infrarosso

Per generare impulsi ultrabrevi nel vicino IR mediante l'amplificazione parametrica non collineare di solito si utilizza come pompa del NOPA il fascio generato dal sistema in TI:Zaffiro a 790 nm. Con tale configurazione possiamo usare cristalli non lineari più spessi che permettono grandi guadagni parametrici. Tuttavia questo tipo di configurazione non consente una grande accordabilità della banda a causa delle perdite di assorbimento dell'idler nei cristalli non lineari per lunghezze d'onda che vanno dai $1.1 \mu m$ fino a $1.6 \mu m$ lasciando un buco nella regione compresa tra $0.8-1.1 \mu m$. [6]

Per questo motivo è stata scelta una configurazione diversa che utilizza come pompa del NOPA la seconda armonica della fondamentale, permettendo di generare impulsi accordabili tra $0.8 \mu m$ e $1.6 \mu m$. In questa configurazione l'idler ha una lunghezza d'onda minore di quella del segnale e dunque la velocità di gruppo del segnale è maggiore di quella della pompa. Di conseguenza la configurazione che determina la massima larghezza di banda è quella collineare, ma si preferisce utilizzare una configurazione non collineare con un piccolo angolo $\Omega = 2.46^\circ$ (che non peggiora le prestazioni rispetto alla configurazione collineare) per due ragioni: per prima cosa è più facile separare il fascio della pompa e dell'idler, secondo non è necessario modificare la configurazione geometrica quando si vuole passare dal sistema con il NOPA nel visibile a quello nel vicino infrarosso. È importante sottolineare che si usano sempre ottiche in riflessione al fine di evitare di aggiungere dispersione agli impulsi.

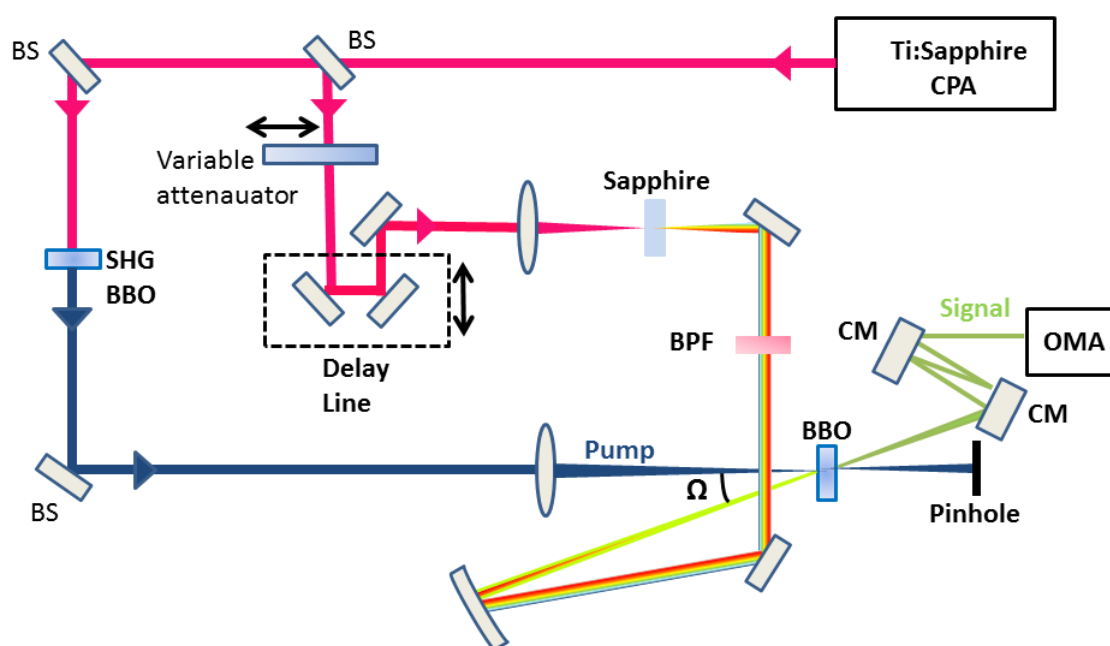


FIGURA 1.4.1. Set-up sperimentale di un NOPA nel vicino infrarosso

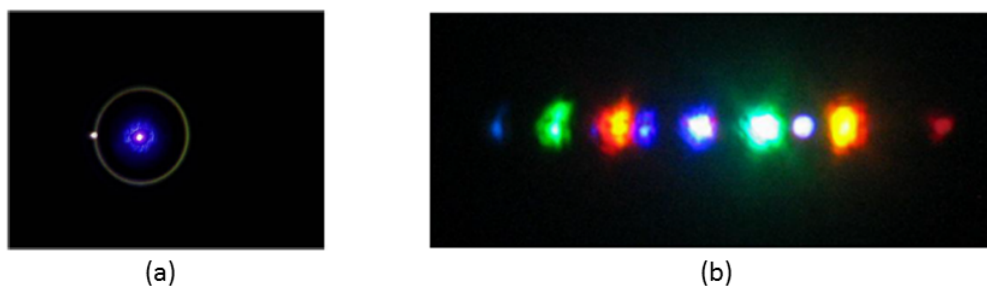


FIGURA 1.4.2. Impulsi generati da un NOPA nell'infrarosso, (a) solo pump, (b) amplificazione del segnale.

La banda dell'impulso generato dal NOPA dipende dall'allineamento del sistema e dalla dispersione spettrale del fascio bianco del *seme*. Sperimentalmente per avere l'amplificazione, e dunque ottenere un impulso con banda spettrale larga è necessario che i due impulsi di *pompa* e *seme* si sovrappongano sia in tempo che in spazio. Per la sovrapposizione spaziale occorre aggiustare l'angolo tra i due impulsi in modo da sovrapporre la *pompa* con il *seme* all'angolo di apertura del cono di superfluorescenza parametrica. Il segnale di superfluorescenza è dovuto all'amplificazione del rumore quantico emessa dal cristallo in presenza del solo impulso di pump. L'emissione avviene in tutte le direzioni di un cono uscente dal cristallo ed assume la forma di

un anello quando è rilevata su un foglio fig.1.4.2(a). Pertanto si cerca di inviare il *seme* nella direzione preferenziale di massima banda in modo tale da massimizzarne l'amplificazione. Una volta ottenuta la sovrapposizione spaziale, si ottimizza la sovrapposizione temporale dei due impulsi variando finemente la linea di ritardo attraverso un traslatore micrometrico motorizzato del *seme*. Nella fig 1.4.2(b) si nota che il segnale nell'infrarosso è coperto dal pallino blu sulla sinistra che sembra poco intenso a causa della risoluzione della fotocamera, gli altri pallini sono dovuti ad effetti spuri non lineari che si generano sul BBO.

CAPITOLO 2

Generazione di impulsi con durata inferiore a 10 fs nel vicino infrarosso

Nel precedente capitolo abbiamo visto come si possa ottenere un guadagno a banda larga facendo in modo che le velocità di gruppo dell'*idler* e *segnale* coincidano. Questa condizione può essere soddisfatta in un OPA degenerare con un phase matching di tipo I, o nella configurazione non collineare NOPA, nel quale la velocità di gruppo dell'*idler* è proiettata lungo la direzione di propagazione del *segnale* [5]. Utilizzando questi concetti, si può realizzare una vasta gamma di OPA a banda larga, pompando l'OPA con la fondamentale (800 nm) oppure con la seconda armonica della fondamentale ed usando come seme la luce bianca (WLG), riuscendo a ricoprire un range di amplificazione che si estende da 500nm fino a 2000nm. L'unico intervallo scoperto, è quello attorno alla frequenza della fondamentale ovvero attorno a 800 nm. Questo è dovuto alla mancanza di un seme a banda larga adatto. Infatti il bianco generato in un materiale bulk (tipicamente Zaffiro) presenta un profilo piccato attorno alla frequenza della *pompa* quindi 800 nm, aggiungendo una forte dispersione nello spettro della fase dovuto al fatto che le componenti rosse ($\lambda > 800 \text{ nm}$) sono generate nel fronte di salita dell'impulso, mentre le componenti blu ($\lambda < 800 \text{ nm}$) sono generate nel fronte di discesa dell'impulso.

2.1. Set up sperimentale

Nella prima parte di questa tesi sperimentale mi sono occupato della realizzazione di un amplificatore ottico parametrico a due stadi che generasse impulsi di pochi cicli ottici centrati a 800 nm, partendo da impulsi da 100 fs provenienti dal laser in Ti:Zaffiro, con *repetition rate* pari a 1 KHz. Il primo stadio viene pompato dalla fondamentale (200 μJ) al fine di generare un *segnale* a 1250 nm, mentre il secondo

stadio utilizza come *pompa* la seconda armonica della fondamentale (quindi centrata a 400 nm) e come *seme* la luce bianca generata dal *segnale* proveniente dal primo stadio. Infine il *segnale* generato dal secondo stadio viene compresso mediante *chirp mirrors*, per eliminare la dispersione introdotta dalle varie ottiche dispersive, ottenendo impulsi con durate di 7 fs, (valore prossimo al Transform-limited) fig. 2.1.1.

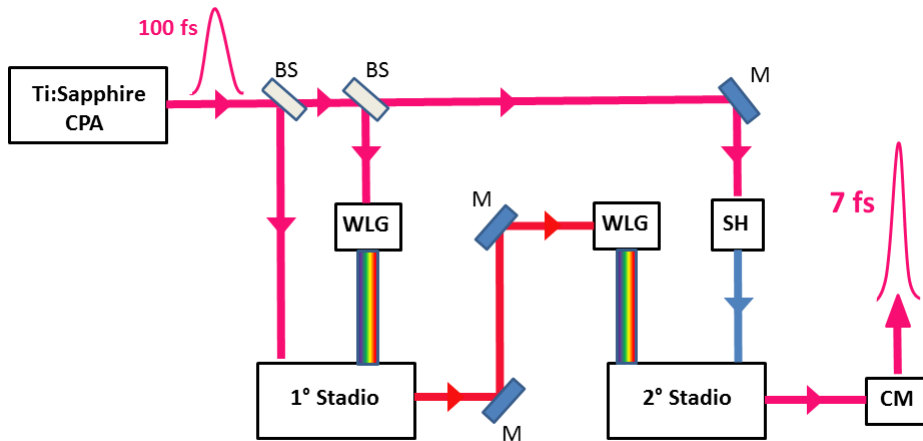


FIGURA 2.1.1. Schema a blocchi OPA a due stadi

Adesso andiamo più a fondo nell'analisi dei vari stadi, prestando attenzione alle varie caratteristiche delle ottiche utilizzate.

2.1.1. Primo stadio. Il nostro sistema viene alimentato da impulsi di durata pari a 100 fs con energia pari a $200 \mu J$ e polarizzazione orizzontale (p) generati da un laser a Ti:Zaffiro con *repetition rate* pari a 1KHz (Coherent Libra) con fluttuazioni tra impulsi inferiori al 0,2%. In ingresso al primo stadio è presente un beam splitter 70/30 (70% riflessione e 30% trasmissione). La parte trasmessa viene utilizzata per il *seme* ($60 \mu J$), quindi il fascio viene inviato su una lente convergente di focale $f = 15$ cm e successivamente su un cristallo di zaffiro spesso 3 mm, il quale genera luce bianca che viene a sua volta inviata su un filtro interferenziale a 1250 nm (BP 1250-030 nm, Spectrogon) al fine di eliminare il residuo della radiazione fondamentale fig 2.1.4, così da rendere il bianco ulteriormente stabile (energia del bianco pari a $0,166 nJ$). La parte riflessa ($140 \mu J$) viene utilizzata come *pompa*, essa attraversa

un altro beam splitter, il quale invia la parte riflessa ($42 \mu J$) su una lamina a $\lambda/2$ per ruotare di 90° la polarizzazione (diventando verticale, polarizzazione s), la parte trasmessa alimenterà il secondo stadio, dopo la lamina il fascio raggiunge una linea di ritardo per la sincronizzazione temporale dei due impulsi a questo punto la *pompa* attraversa una lente convergente di focale $f = 50cm$.

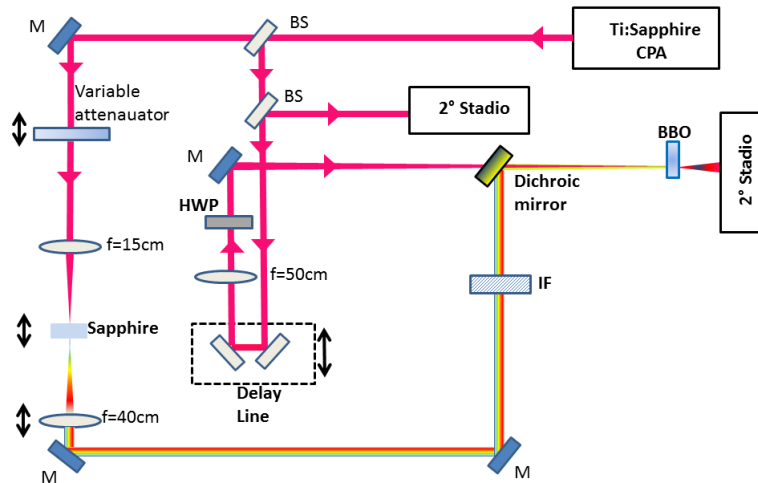


FIGURA 2.1.2. Schema primo stadio; M (mirror), BS (Beam Splitter), HWP (Half Wave Plate- lamina a $\lambda/2$)

Entrambi i fasci vengono inviati su uno specchio dicroico (DM Short Pass 1000, Thorlabs) il quale trasmette la radiazione polarizzata p (quindi la luce bianca) e trasmette la radiazione polarizzata s (quindi la *pompa*) fig 2.1.4.

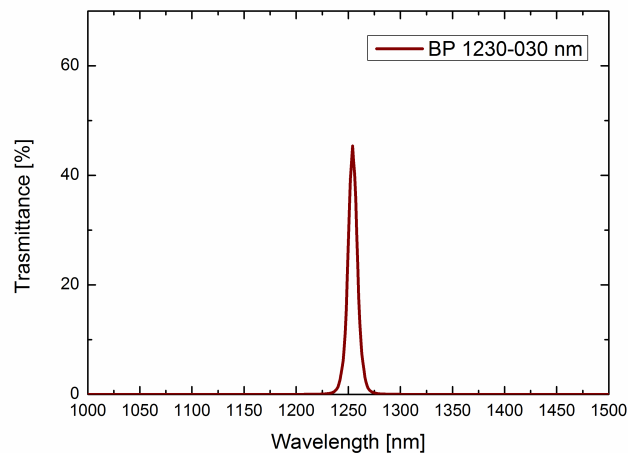


FIGURA 2.1.3. Filtro interferenziale a 1250 nm con banda passante di 30 nm

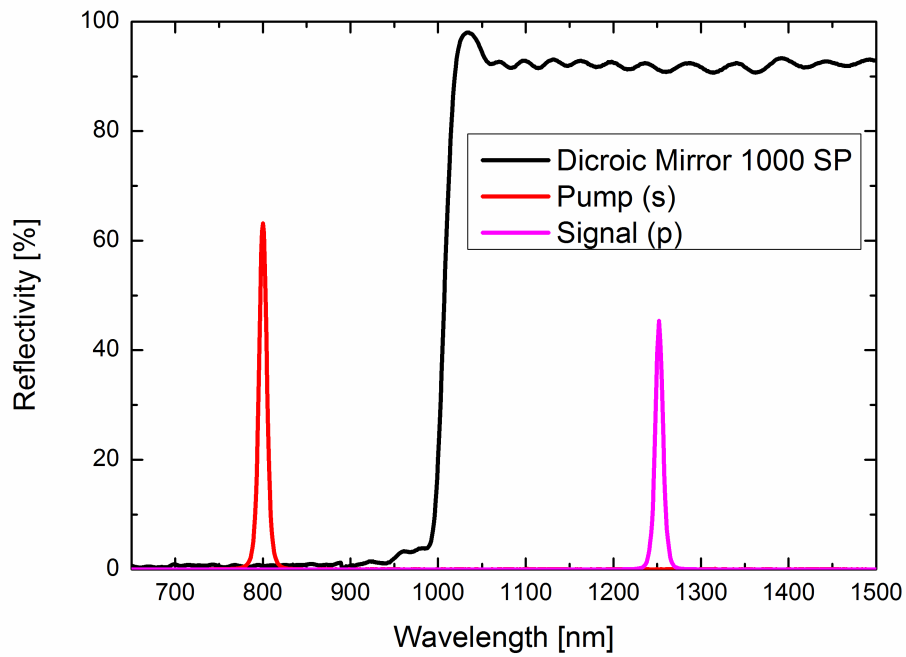


FIGURA 2.1.4. Specchio dicroico Short Pass 1000

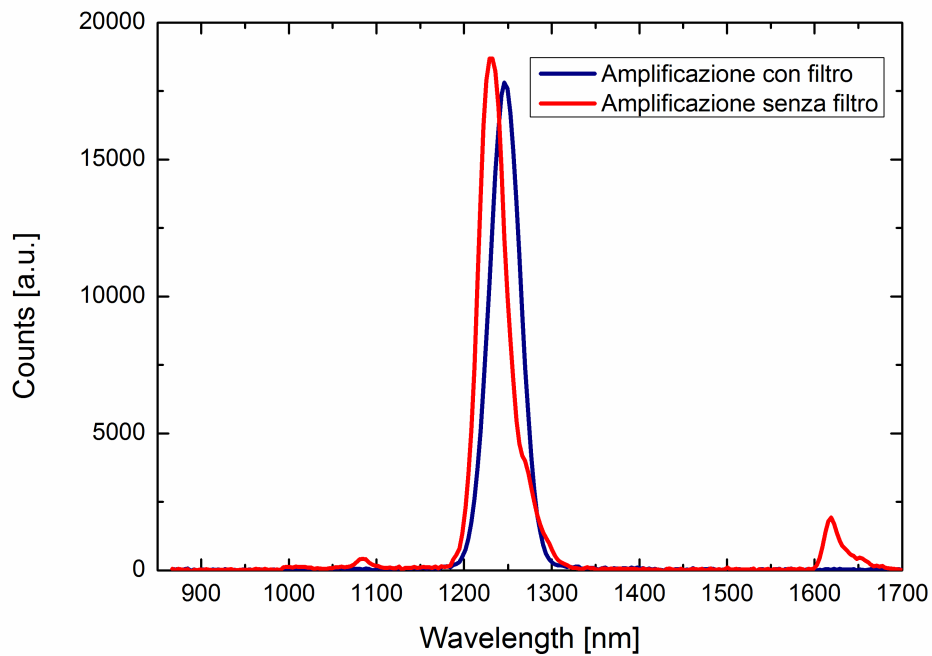


FIGURA 2.1.5. Segnale amplificato al primo stadio, vengono riportati i segnali in presenza ed assenza del filtro interferenziale a 1230 nm

Infine i fasci raggiungono il cristallo di β - borato di Bario (BBO spesso 4 mm, con angolo di phase matching $\theta = 26,4^\circ$) in modalità collineare realizzando un phase match di tipo II ($e+o \rightarrow e$) con un'energia dei fasci in ingresso di $42,94\mu J$. Controllando finemente la sovrapposizione temporale, mediante la linea di ritardo, si ottiene il segnale amplificato, centrato a 1250 nm fig.2.1.5 con energia pari a $0.947\mu J$, Pertanto l'efficienza di conversione dell'OPA del primo stadio è pari al 2,2% ed un guadagno di amplificazione pari a 5670. Dalla figura si nota inoltre come, grazie al filtro interferenziale riusciamo ad eliminare l'idler presente verso i 1600 nm.

2.1.2. Secondo stadio. Il secondo stadio riceve in ingresso parte della fondamentale proveniente dal secondo beam splitter ($98 \mu J$,) e il segnale amplificato in uscita dal BBO fig.2.1.6.

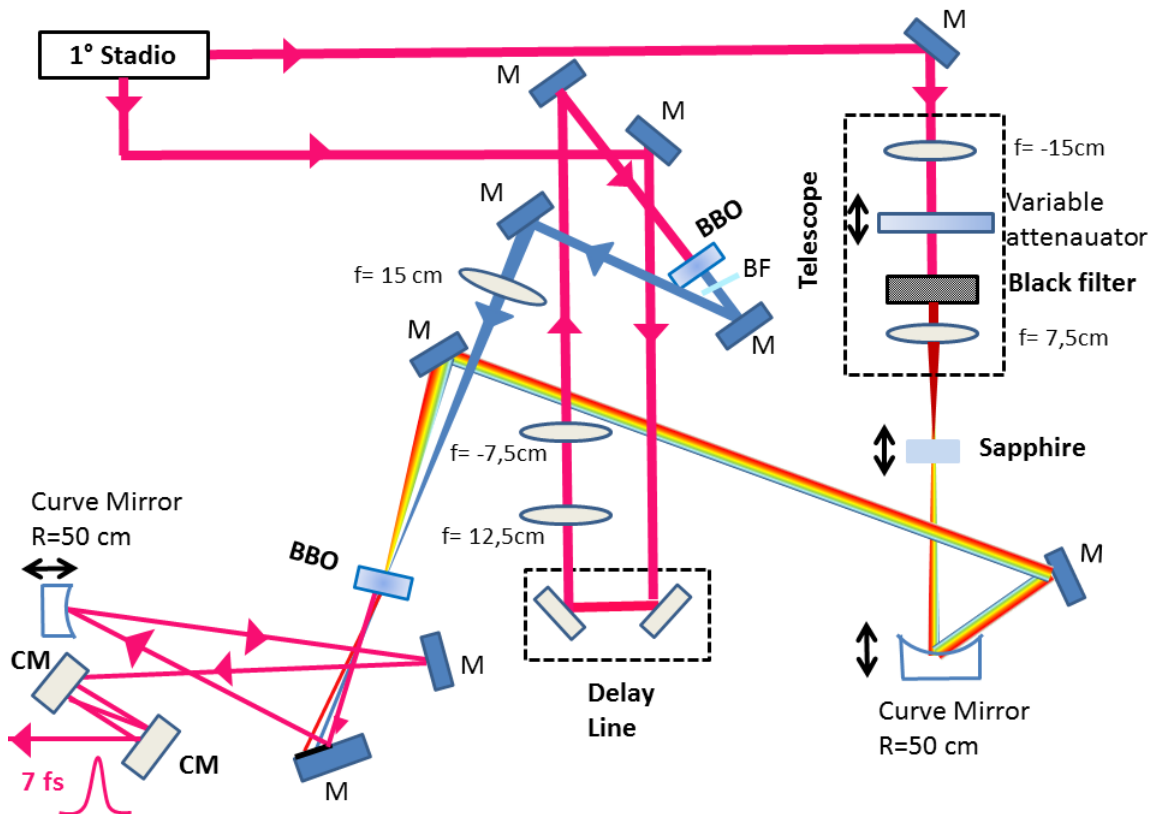


FIGURA 2.1.6. Schema secondo stadio, il fascio del pump (blu) ed il fascio dell'idler (rosso), vengono bloccati dal montaggio dello specchio.

Possiamo dividere il secondo stadio in due sezioni, una per la generazione bianco ed un'altra per la generazione della pompa.

Partendo da quest'ultima, abbiamo in ingresso la radiazione riflessa dal secondo beam splitter ($98 \mu J$), la quale mediante uno specchio *silver* (tutte le ottiche riflesse saranno *silver*), viene indirizzata verso la linea di ritardo con controllo micrometrico che servirà per sincronizzare il segnale e la pompa, in uscita a tale linea è presente un telescopio costituito da una lente con focale positiva ($f = 12,5 \text{ cm}$) ed una lente con focale negativa ($f = -7,5 \text{ cm}$), pertanto il fascio avrà una demagnificazione pari a 0,5. In un secondo momento, il fascio viene inviato su un BBO spesso 1 mm ($\theta = 32^\circ$) il quale genera la seconda armonica (centrato a 400 nm con energia paria a $14,76 \mu J$), quindi con un'efficienza del 15%. Successivamente per via di un filtro blu passa basso fig 2.1.7, viene eliminato il residuo di fondamentale dalla pompa, migliorando la stabilità della *pompa*. Infine viene focalizzato sul cristallo di BBO (tipo II spesso 1mm, $\theta = 32^\circ$) mediante una lente con focale $f = 15 \text{ cm}$.

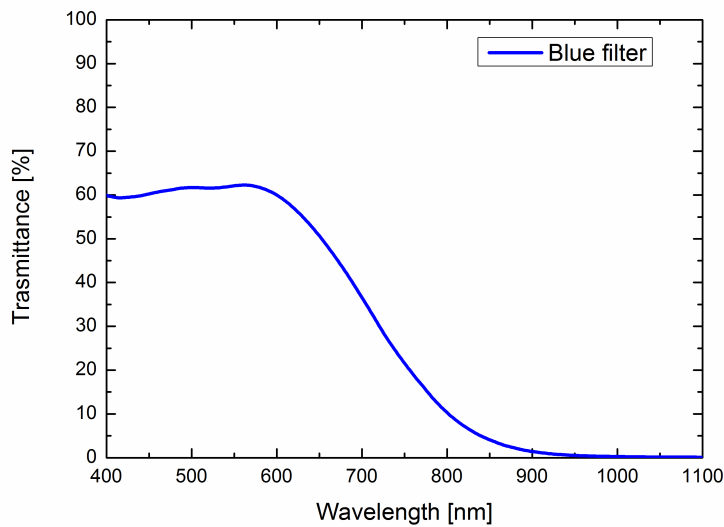


FIGURA 2.1.7. Spettro di trasmissione del filtro passa basso blu.

Per quanto concerne la sezione per la generazione del bianco, abbiamo in ingresso il fascio amplificato dal primo stadio, centrato alla lunghezza d'onda di 1250 nm con energia di $0,947 \mu J$, tale fascio attraversa un telescopio con demagnificazione pari

a 0,267 costituito da una lente con focale negativa ($f = -20\text{cm}$) ed una lente con focale negativa ($f = +75\text{cm}$). All'interno del telescopio è posto un filtro nero (FLG 1000 Thorlabs, 2.1.8), il quale elimina la parte visibile, lasciando passare la parte infrarossa centrata a 1250 nm.

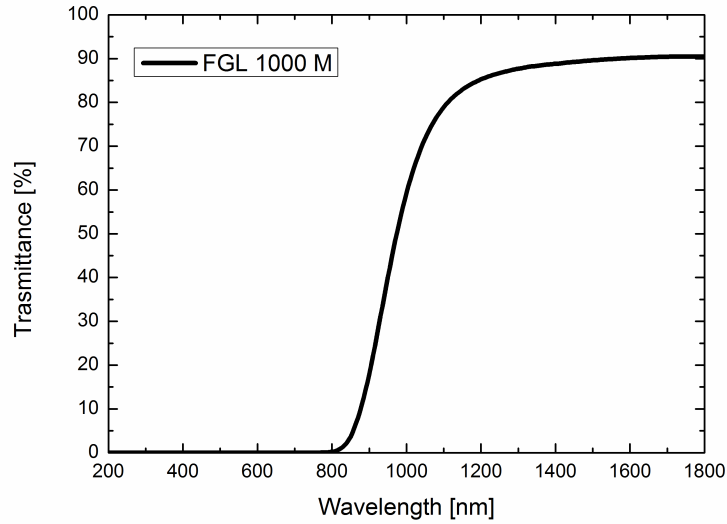


FIGURA 2.1.8. Filtro nero FGL 1000 M, Thorlabs

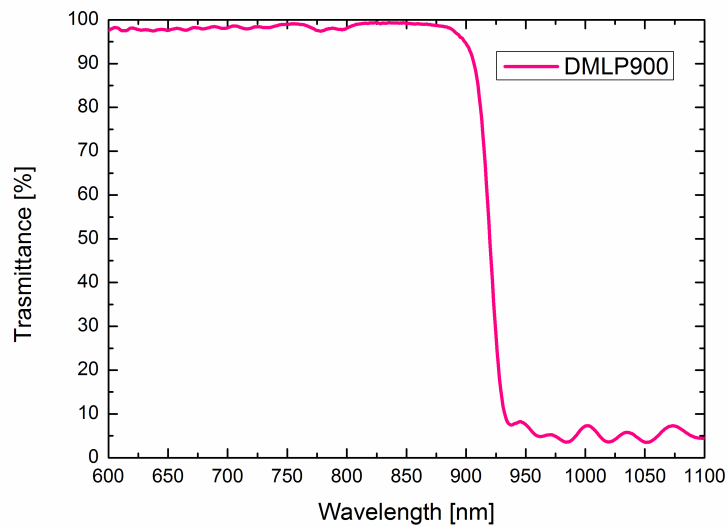


FIGURA 2.1.9. Spettro trasmissione DMLP900

Il bianco viene inviato su uno specchio curvo, con raggio di curvatura: $R = 100\text{ mm}$ ($f = 50\text{ mm}$) e in un secondo momento attraverso un filtro che elimini la componente a 1250 nm , pertanto abbiamo inserito uno specchio diecrico centrato a 900 (DMLP900, Thorlabs) che lasciasse passare tutte le lunghezze d'onde inferiori a questo cut-off. Successivamente grazie a degli specchi silver i fasci di *pompa* e di *segnale* arrivano non collinearmente sul BBO con angolo $\alpha = 2,47^\circ$. Ottimizzando sovrapposizione spaziale tra i due fasci e controllando finemente il ritardo temporale tra i due impulsi, mediante la slitta micrometrica posta sul ramo della *pompa*, si raggiungerà la condizione di amplificazione, facilmente visibile grazie alla formazione dell' *idler* (di colore rosso acceso) e di altri fasci dovuti ad effetti spuri. Per merito della configurazione non collineare, i fasci di *pompa*, *segnale* ed *idler* saranno separati spazialmente, pertanto mediante uno specchio di raccolta ed uno specchio curvo con raggio di curvatura al fine di collimare il fascio ($R = 500\text{ mm}, f = 250\text{ mm}$), riusciamo a selezionare soltanto il *segnale* (semplicemente facendo in modo che gli altri fasci vadano a sbattere contro il montaggio della lente, (così da non essere riflessi). Il segnale in uscita ha una energia pari a $3,674\ \mu\text{J}$ ciò implica un efficienza di conversione della *pompa* in *segnale* pari al $24,89\ \%$.

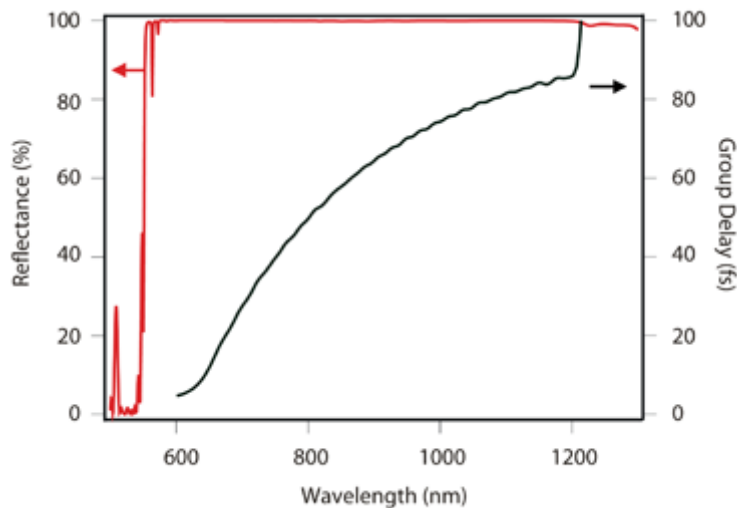


FIGURA 2.1.10. Riflettanza e ritardo di gruppo dei Chirp mirrors.

Infine il fascio viene inviato su una coppia di specchi chirped (DCM7 GVD

MIRROR PAIR, Venteon) fig. 2.1.10, compiendo due rimbalzi per specchio, al fine di ricomprimere l'impulso eliminando la dispersione introdotta dal passaggio in ottiche dispersive e dalla propagazione in aria, raggiungendo valori di GVD di pochi fs^{-2} . Per concludere questo paragrafo, vorrei mostrare la foto del set-up realizzato in cui vengono evidenziati le principali ottiche descritte fino ad ora.

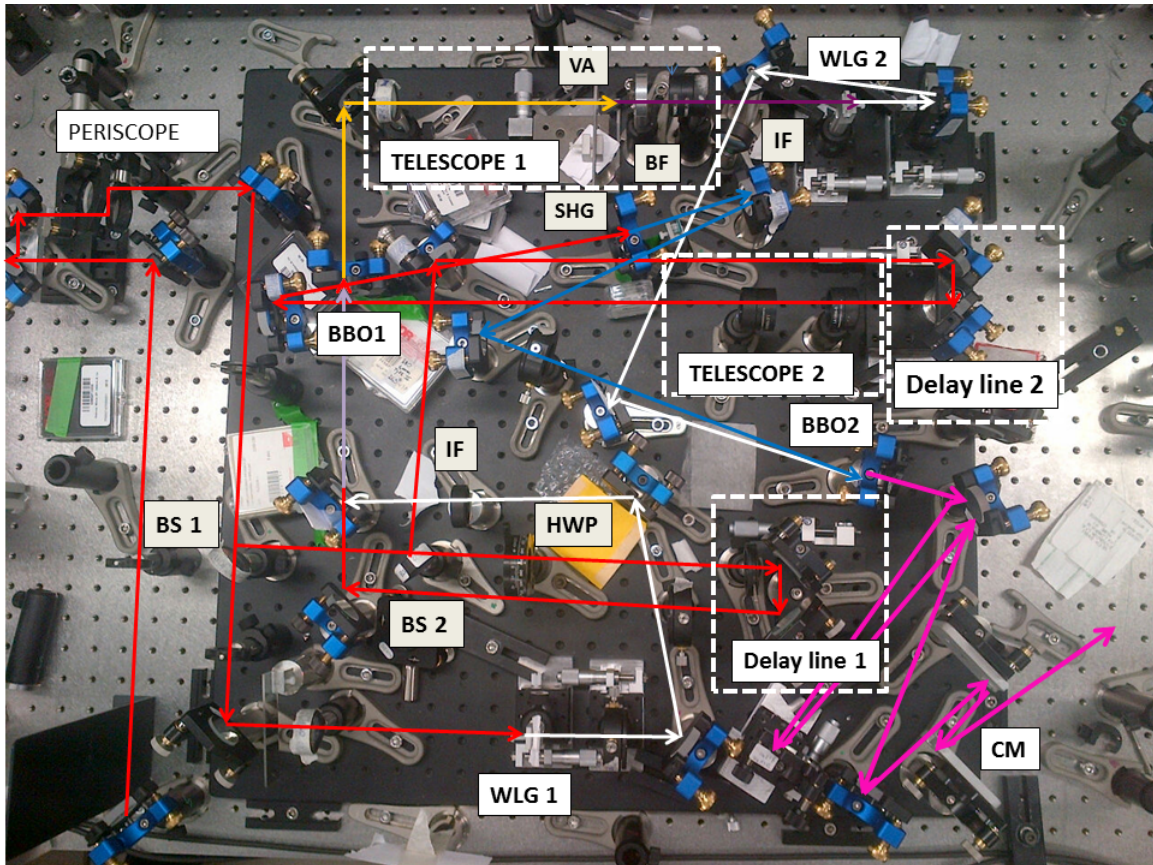


FIGURA 2.1.11. Set up sperimentale dell' OPA a 2 stadi. BS, Beam Splitter; WLG, White Light Generation; CM, Chirped Mirrors; BF, Black Filter (FLG1000M); IF, Interferential Filter (1250 nm with pass-band 30 nm); SHG, Second Harmonic Generation.

2.2. Caratterizzazione impulsi

Il segnale, in uscita dall' OPA a due stadi, si presenta a vista di un colore di tonalità rosa, poco intenso, dovuto alla grande componente infrarossa presente. Lo spettro di tale impulso si estende in una regione che va dai 650 nm fino ai 1100 nm, una banda molto ampia che copre parte del visibile e il vicino infrarosso, con stabilità che per la maggior parte dello spettro risulta essere inferiore al 0,4%.

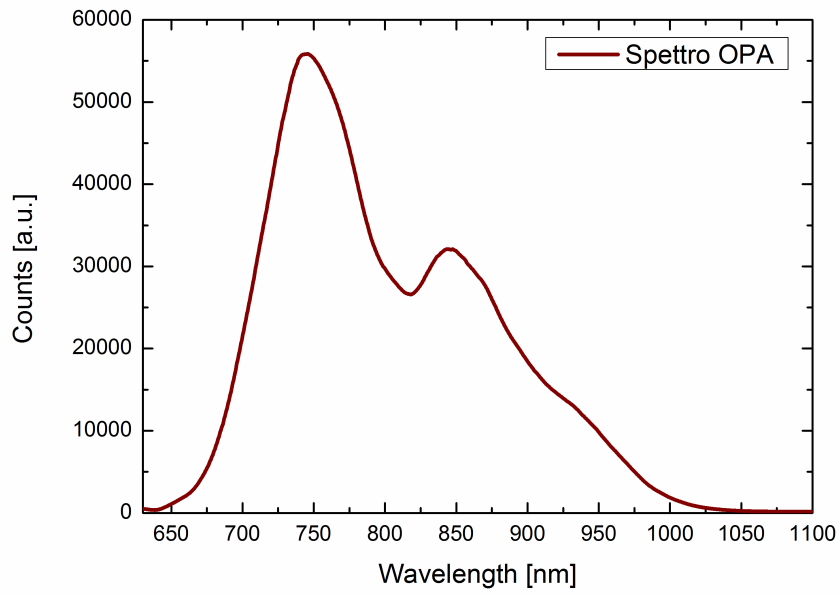


FIGURA 2.2.1. Spettro degli impulsi in uscita dall' OPA a due stadi.

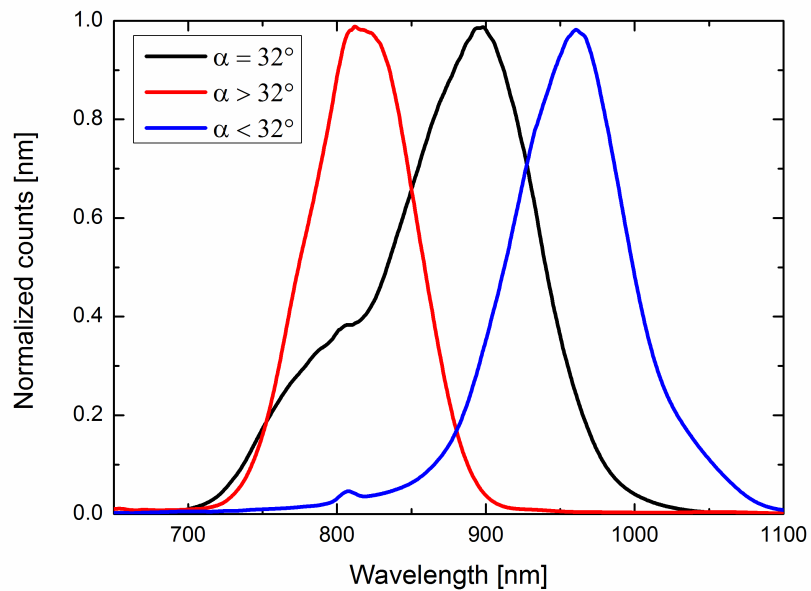


FIGURA 2.2.2. Spettro in funzione del phase matching.

Questo OPA è estremamente accordabile nella suddetta regione spettrale, semplicemente modificando il phase matching del BBO del secondo stadio oppure il

ritardo della linea di ritardo del secondo stadio. Grazie all'elevata energia degli impulsi in uscita ($3,674 \mu J$) e alla grande accordabilità della banda possiamo usare questo OPA per svariate tipologie esperimenti, ovviamente sempre raggiungendo un accordo tra: estensione della banda e stabilità dell' impulso. Questo è facilmente riscontrabile nei due grafici in cui viene sottolineata la grande sensibilità dello spettro alle variazioni del phase matching fig. 2.2.2 e del ritardo tra l'impulso di *pompa* e *segnale* fig. 2.2.3.

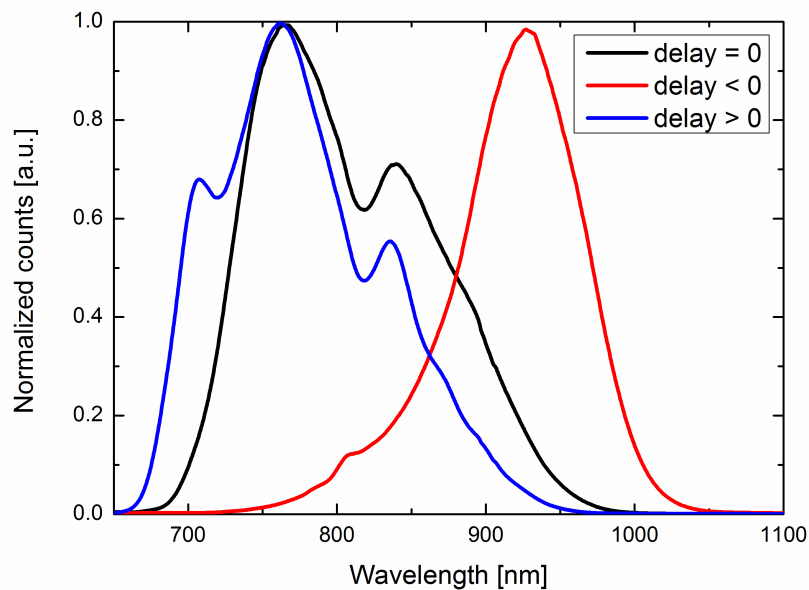


FIGURA 2.2.3. Spettro in funzione del ritardo tra impulso di pump e di probe.

Al fine di caratterizzare la durata dell' impulso abbiamo utilizzato la tecnica SHG-FROG (Second Harmonic Generation-Frequency Optical Gating), una tecnica che utilizza un sistema simile all'interferometro di Michelson e che ricava la durata dell'impulso tramite l'autocorrelazione della frequenza somma tra l'impulso ed una sua replica (vedi Appendice A), tramite questa tecnica è possibile ottenere una mappa dell'intensità dell'autocorrelazione in funzione della frequenza e del ritardo tra l'impulso e la propria replica. Nella mia tesi mi sono occupato anche di rivisitare il programma Labview per l'analisi di esperimenti SHG-FROG, il quale permette di

visionare in maniera intuitiva, l'evoluzione della mappa FROG e dell'autocorrelazione, ricavando una prima stima della durata dell'impulso. La mappa FROG fig. 2.2.4 mostra l'evoluzione temporale e spettrale dell'autocorrelazione. Facendo un taglio lungo le ascisse otteniamo l'evoluzione di una singola componente spettrale ai vari ritardi, viceversa facendo un taglio lungo le ordinate ottengo lo spettro di autocorrelazione ad un fissato ritardo. Da tale mappa si evince come l'impulso sia ben compresso, poiché abbiamo una traccia simmetrica attorno al ritardo zero, sintomo che tutte le componenti spettrali non modificano la loro dispersione all'aumentare del ritardo tra i due impulsi.

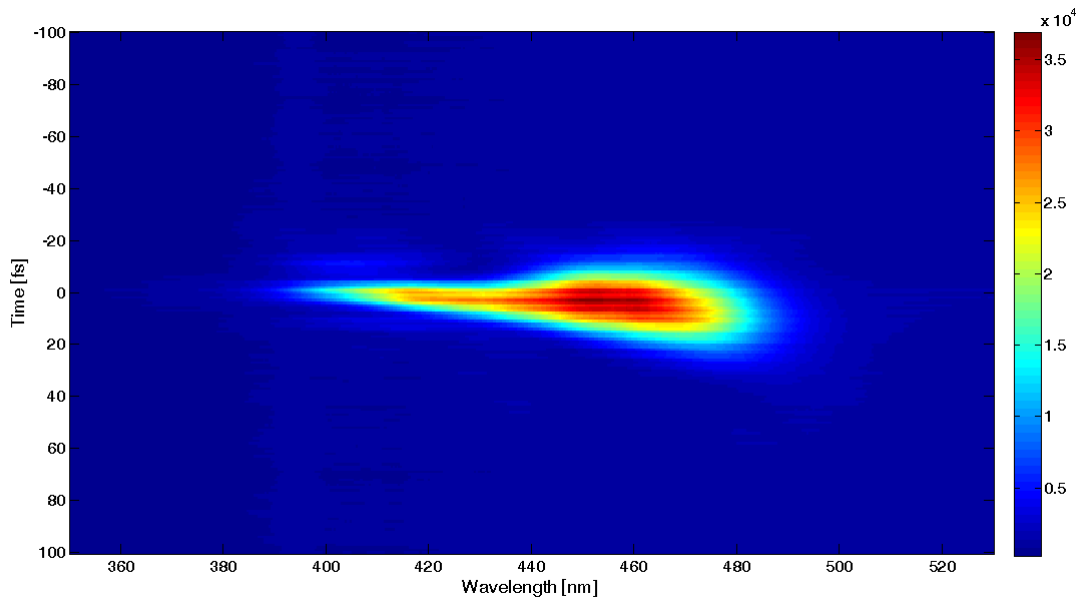


FIGURA 2.2.4. Mappa FROG.

Mediante un programma Matlab per la ricostruzione dello spettro e dell'ampiezza è possibile ricavare con buona approssimazione la durata dell'impulso ed avere informazioni quantitative sulla dispersione. Dalla fig. 2.2.5 si nota come la fase sia abbastanza piatta in gran parte dello spettro, da ciò deduciamo che l'impulso è ben compresso, tesi supportata dal piccolo valore della Group Delay Dispersion (GDD) pari a 8 fs^{-2} .

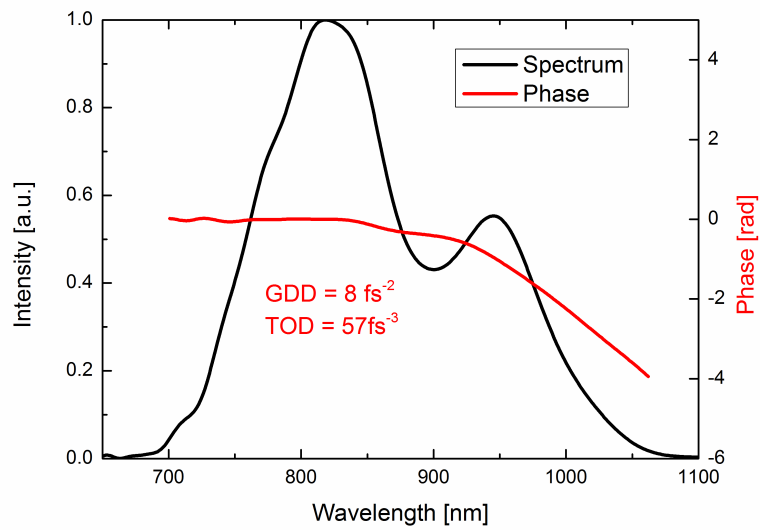


FIGURA 2.2.5. Ricostruzione dello spettro e della fase mediante programma Matlab.

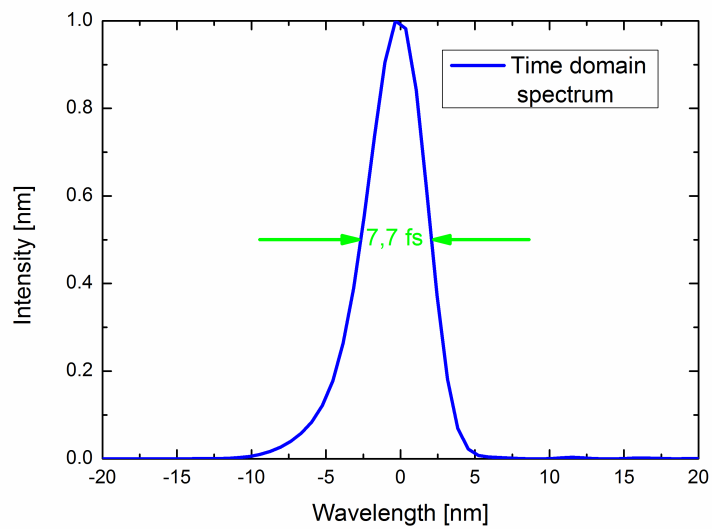


FIGURA 2.2.6. Ricostruzione temporale dell'impulso.

Per quanto concerne la durata temporale dell'impulso, essa viene derivata mediante un processo iterativo che si basa sulla ricostruzione dello spettro e della fase (a differenza del programma Labview, che si basa sul concetto di autocorrelazione).

Il nostro impulso all'uscita dell'OPA risulta pari a 7,69 fs, durata molto vicina prossima al valore Transform-limited pari a 7,23 fs (ricavato mediante un programma Matlab).

CAPITOLO 3

Teoria della spettroscopia bidimensionale

Ad oggi sono molte le tecniche di spettroscopia non lineare basate sull'interazione di impulsi con la materia, in questo capitolo presenterò la teoria della spettroscopia elettronica bidimensionale (2DES). L'informazione aggiunta da questa nuova e promettente tecnica, riguarda proprio la misura completa del termine non lineare del terzo ordine della polarizzazione: $\mathbf{P}^{(3)}$. Molti sono i vantaggi della 2DES; in particolare, dalle informazioni ricavate, è possibile tracciare eventuali accoppiamenti tra transizioni elettroniche, registrare le dinamiche di flussi di energia in sistemi complessi e misurare l'allargamento di riga inhomogeneo in sistemi congestionati. Oggigiorno, la spettroscopia bidimensionale è lo strumento più completo per lo studio di sistemi, ma proprio per questo motivo essa richiede un set-up particolarmente complesso, e i dati ottenuti devono essere analizzati con cura. In questo capitolo illustreremo alcune tecniche di spettroscopia lineare e successivamente alcune tecniche di spettroscopia ultraveloce non lineare al fine di ricavare informazioni sulla polarizzazione del terzo ordine; avendo particolare cura nel spiegare le tipologie di informazioni che sarà possibile ricavare dalle varie tecniche spettroscopiche. Per descrivere analiticamente questi fenomeni abbiamo bisogno alcuni strumenti derivanti dalla teoria della *matrice densità*, che illustreremo nel prossimo paragrafo.

3.1. Teoria quantistica dell'operatore matrice densità

In un approccio quantistico è possibile dividere i sistemi in *stati puri* e *stati misti*. Uno *stato puro* è uno stato del sistema (ad esempio delle molecole) che può essere descritto mediante una singola funzione d'onda o una loro combinazione lineare. Nella maggior parte dei casi, lo stato di un sistema è molto più complicato, e non può essere espresso semplicemente da una combinazione coerente di funzioni d'onda.

Uno *statomisto* non è una sovrapposizione di singoli stati, è qualcosa di più complicato da comprendere, ma che può essere descritto dall'operatore matrice densità. L'operatore matrice densità è un operatore statistico che può essere utilizzato quando si considera un *ensemble* [7]. Grazie a tale formalismo, riusciremo a calcolare il valore di aspettazione di un generico operatore \hat{A} che rappresenti una grandezza misurabile. Il valore di aspettazione è definito come:

$$(3.1.1) \quad \langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$$

3.1.1. Matrice densità di uno stato puro. Uno *stato puro* di un sistema può essere rappresentato da una singola funzione d'onda $|\psi\rangle$ e l'operatore matrice densità è definito come:

$$(3.1.2) \quad \rho = |\psi\rangle\langle\psi|$$

Se consideriamo un set ortonormale $|\varphi\rangle$ di autofunzioni è possibile scrivere:

$$(3.1.3) \quad |\psi\rangle = \sum_n c_n |\varphi_n\rangle$$

dove $|c_n|^2$ è la proprietà quantistica che la funzione d'onda $|\psi\rangle$ si trovi nell'autostato $|\varphi_n\rangle$, e deve soddisfare la condizione di normalizzazione:

$$(3.1.4) \quad \langle \psi | \psi \rangle = \sum_n c_n c_n^* = \sum_n |c_n|^2 = 1$$

ovvero che la probabilità che la funzione d'onda stia in una delle autofunzioni sia pari a 1.

Quindi possiamo riscrivere l'operatore matrice densità come:

$$(3.1.5) \quad \rho = \sum_{n,m} c_n c_m^* |\varphi_n\rangle\langle\varphi_m|$$

e gli elementi della matrice densità sono:

$$(3.1.6) \quad \rho_{nm} = \langle \varphi_n | \rho | \varphi_m \rangle = c_n c_m^*$$

Possiamo fare una distinzione tra gli elementi di matrice diagonali e quelli non diagonali. I primi sono chiamati *termini di popolazione* e descrivono le dinamiche di popolazione dello stato ground o degli stati eccitati quando si ha l'interazione con l'onda elettromagnetica. I secondi sono i *termini di coerenza* che ci danno informazioni sulla sovrapposizione coerente tra due stati differenti. Queste due classi di termini sono sufficienti per l'analisi del sistema e partendo dalla loro evoluzione temporale è possibile studiare l'evoluzione interna del sistema.

Introducendo l'equazione di *Liouville – Von Neumann*:

$$(3.1.7) \quad \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \rho(t)]$$

essa descrive l'evoluzione dell'operatore matrice densità, e quindi l'evoluzione temporale degli elementi di matrice. Il valore di aspettazione di un generico operatore $\hat{A}(t)$ è dato da:

$$(3.1.8) \quad \langle \hat{A}(t) \rangle = Tr [\rho(t) \hat{A}]$$

con $A_{nm}(t)$ elemento di matrice di $\hat{A}(t)$. Pertanto l'operatore matrice densità, nel caso di uno stato puro, ci permette di calcolare il valore di aspettazione. In questo caso l'equazione di *Liouville – Von Neumann* e quella di *Schrödinger* tempo dipendente sono identiche (a patto di sostituire la funzione d'onda con l'operatore matrice densità), quindi la matrice densità non introduce ulteriori informazioni fisiche al sistema.

3.1.2. Matrice densità di uno stato misto. In molti casi non è possibile parlare di stato puro poiché il sistema non può essere descritto solamente da una funzione d'onda, bensì può essere descritto statisticamente come un ensemble. Il sistema non può essere considerato come sovrapposizione di stati puri, è un stato indeterminato fra i vari dei possibili stati. Questi sistemi, chiamati *stati misti*, non possono essere descritti mediante una singola funzione d'onda o come sovrapposizione di stati puri, l'unico modo per ricavare informazioni su tali sistemi è l'utilizzo dell'operatore matrice densità sia p_s la probabilità classica che indichi quale sia la

probabilità di trovare l'ensemble in un certo stato $|\psi_s(t)\rangle$ descritto da:

$$(3.1.9) \quad |\psi_s(t)\rangle = \sum_{j=1}^n c_j(t) |\psi_j(t)\rangle$$

L'operatore matrice densità è definito come: |

$$(3.1.10) \quad \rho(t) = \sum_s p_s |\psi_s(t)\rangle \langle \psi_s(t)|$$

con $\sum_s |p_s|^2 = 1$. Andiamo a calcolare il valore di aspettazione di un operatore $\hat{A}(t)$, così come nel caso dello stato puro è dato da:

$$(3.1.11) \quad \langle \hat{A}(t) \rangle = \sum_s p_s \langle \psi_s(t) | \hat{A} | \psi_s(t) \rangle = \text{Tr} [\rho(t) \hat{A}]$$

In questo caso il calcolo dell'evoluzione temporale dell'operatore matrice densità risulta molto più complicato. La trasformazione dall'evoluzione temporale dal caso dello stato puro a quello misto passa attraverso l'introduzione di un nuovo termine. Per una media statistica è possibile scrivere la base della rappresentazione dell'operatore matrice densità come:

$$(3.1.12) \quad \rho_{mn}(t) = \sum_s p_s c_n^{s*} c_m^s$$

quindi l'evoluzione temporale dopo alcuni passaggi analitici sarà data da:

$$(3.1.13) \quad \dot{\rho}_{mn} = \sum_s \frac{dp_s}{dt} c_n^{s*}(t) c_m^s(t) - \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \rho(t)]$$

dove il primo termine ci dà informazioni sulla relazione tra *dephasing* e popolazione mentre il secondo è collegato all'equazione di *Liouville – Von Neumann* per uno stato puro. Di seguito vorrei sintetizzare le proprietà principali dell'operatore matrice densità.

Proprietà	Stato puro	Stato misto
Hermitiano	$\rho_{mn}(t) = \rho_{nm}^*(t)$	$\rho_{mn}(t) = \rho_{nm}^*(t)$
Elementi diagonali	$\rho_{nn} \geq 0$	$\rho_{nn} \geq 0$
Normalizzazione	$\text{Tr}[\rho(t)] = 1$	$\text{Tr}[\rho(t)] = 1$
Traccia di ρ^2	$\text{Tr}[\rho^2(t)] = 1$	$\text{Tr}[\rho^2(t)] \leq 1$

TABELLA 1. Proprietà dell'operatore matrice densità.

3.1.3. Teoria perturbativa tempo dipendente. Concentriamo adesso sull'equazione di *Liouville – Von Neumann*, scrivendo l'hamiltoniana come somma di tre contributi: l'hamiltoniana imperturbata H_0 , l'hamiltoniana perturbata H' , la quale tiene conto dell'interazione tra sistema e campo elettromagnetico ed infine l'hamiltoniana di *randomizing* H^r , la quale tiene conto dei processi di smorzamento dei fenomeni fisici coinvolti, sotto l'ipotesi di lavorare in un sistema *Markoviano* (sistema che non porta memoria degli eventi precedenti). Mettendo insieme questi tre contributi abbiamo:

$$(3.1.14) \quad \frac{\partial}{\partial t} \rho_{mn}(t) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0, \rho(t)]_{mn} - \frac{i}{\hbar} [\hat{H}', \rho(t)]_{mn} - \frac{i}{\hbar} [\hat{H}^r, \rho(t)]_{mn}$$

andiamo a sviluppare i singoli termini, cominciando con il termine dell'hamiltoniana imperturbata e dell'hamiltoniana di *randomizing*:

$$(3.1.15) \quad [\hat{H}_0, \rho(t)]_{mn} = (E_m - E_n) \rho_{mn}$$

dove E_m, E_n sono gli autovalori (energia) dello stato m ed n.

$$(3.1.16) \quad [\hat{H}^r, \rho(t)]_{mn} = -i\hbar \frac{\rho_{mn} - \rho_{mn}^0}{\tau_{mn}}$$

mettendo insieme questi termini e lasciando ancora indicato il termine dell'hamiltoniana imperturbata otteniamo:

$$(3.1.17) \quad \frac{\partial}{\partial t} \rho_{mn}(t) = -i(\omega_m - \omega_n) \rho_{mn} - \frac{[\hat{H}', \rho(t)]_{mn}}{i\hbar} - \frac{\rho_{mn} - \rho_{mn}^0}{\tau_{mn}}$$

3.1.4. Sistema a due livelli. Consideriamo adesso il caso specifico di un sistema a 2 livelli fig. 3.1.1.

In questo sistema, prima della perturbazione avremo gli elementi della matrice densità (che avrà dimensione 2x2) con i seguenti valori: $\rho_{11} = 1$, $\rho_{12} = \rho_{21} = \rho_{22} = 0$, ovvero tutta la popolazione si trova nello stato ground $|1\rangle$ e non sono presenti termini di coerenza tra i due stati. Inoltre i termini τ_{mn} in questo sistema

hanno un significato fisico ben preciso: $\tau_{11} = \tau_{22} = T_1$ è il tempo di rilassamento della popolazione (costante di tempo *longitudinale*), ovvero il tempo che impiega il mio sistema per raggiungere l'equilibrio termico con l'ambiente circostante; mentre $\tau_{12} = \tau_{21} = T_2$ è il tempo di coerenza (costante di tempo *trasversale*), può essere inteso come il tempo che impiegano le molecole a perdere la loro coerenza, da questo termine otteniamo informazioni sulla larghezza di riga della transizione[9].

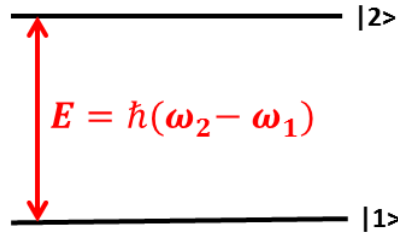


FIGURA 3.1.1. Schema sistema a due livelli.

Quindi sviluppando la teoria della matrice densità vista in precedenza, possiamo esprimere tutta la fisica di questo sistema in quattro equazioni, una per ogni elemento della matrici. Possiamo ridurre il numero di equazioni fino a due, introducendo un nuovo termine $\rho_D := \rho_{22} - \rho_{11}$ che ci informazione sulla variazione della popolazione tra i due livelli, e sfruttando l'hermitianità dell' operatore matrice densità ($\rho_{21}(t) = \rho_{12}^*(t)$). Esprimendo il termine perturbativo che esprime l'interazione radiazione materia mediante l'interazione con il dipolo elettrico, quindi $\hat{H}' = -\hat{\mu}\mathcal{E}(t)$, giungiamo alle *equazioni accoppiate di Liouville* per un sistema a due livelli:

$$(3.1.18) \quad \frac{\partial \rho_D}{\partial t} = -\frac{2i}{\hbar}(H'_{12}\rho_{21} - H'_{21}\rho_{12}) - \frac{\rho_D}{T_1}$$

$$(3.1.19) \quad \frac{\partial \rho_{21}}{\partial t} = -(i\omega_{21} + \frac{1}{T_2})\rho_{21} - \frac{i}{\hbar}H'_{21}\rho_D$$

si noti che il termine $H'_{21} = \mu_{21}\mathcal{E}(t)$ (quindi il campo elettromagnetico) è responsabile dell'accoppiamento tra le due equazioni, se banalmente il campo elettrico $\mathcal{E}(t)$ fosse nullo otterremmo due equazioni indipendenti.

Utilizzando un approccio perturbativo, ovvero esprimendo l'hamiltoniana di perturbazione come $H' = \lambda H_0$, dove λ indica l'entità della perturbazione, espandendo in serie di Taylor i coefficienti della matrice densità:

$$\rho_{mn} = \rho_{mn}^{(0)} + \sum_{k=1} \lambda^{(k)} \rho_{mn}^{(k)} = \rho_{mn}^{(0)} + \lambda \rho_{mn}^{(1)} + \lambda^2 \rho_{mn}^{(2)} + \dots$$

ed inserendo tale espansione nel sistema di equazioni accoppiate, analizzando i termini dello stesso ordine abbiamo che:

$$(3.1.20) \quad \frac{\partial \rho_D^{(n)}}{\partial t} = -\frac{2i}{\hbar} (H'_{12} \rho_{21}^{(n-1)} - H'_{21} \rho_{12}^{(n-1)}) - \frac{\rho_D^{(n)}}{T_1}$$

$$(3.1.21) \quad \frac{\partial \rho_{21}^{(n)}}{\partial t} = -(i\omega_{21} + \frac{1}{T_2}) \rho_{21}^{(n)} - \frac{i}{\hbar} H'_{21} \rho_D^{(n-1)}$$

infine sfruttando le proprietà della trasformata di Fourier al fine di eliminare la forma differenziale otteniamo:

$$(3.1.22) \quad \rho_D^{(n)}(t) = -\frac{2i}{\hbar} e^{-\frac{t}{T_1}} \int_{-\infty}^t (H'_{12} \rho_{21}^{(n-1)}(\tau) - H'_{21} \rho_{12}^{(n-1)}(\tau)) e^{\frac{\tau}{T_1}} d\tau$$

$$(3.1.23) \quad \rho_{21}^{(n)} = -\frac{i}{\hbar} e^{-\frac{t}{T_2}} e^{-i(\omega_{21}t)} \int_{-\infty}^t H'_{21} \rho_D^{(n-1)}(\tau) e^{\frac{\tau}{T_2} - i(\omega_{21}\tau)} d\tau$$

ponendo le condizioni iniziali: $\rho_D^{(0)} = 1$, $\rho_{21}^{(0)} = 0$, possiamo sintetizzare in una tabella i termini non nulli,

Order	$\rho_D^{(n)}$	$\rho_{21}^{(n)}$
First order	$\rho_D^{(1)} = 0$	$\rho_{21}^{(1)} = \int_{-\infty}^t \dots$
Second order	$\rho_D^{(2)} = \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^t \dots$	$\rho_{21}^{(2)} = 0$
Third order	$\rho_D^{(3)} = 0$	$\rho_{21}^{(3)} = \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^t \dots$

TABELLA 2. Termini della matrice densità nulli e non nulli, si nota come gli elementi pari $\rho_D^{(n)}$ e gli elementi dispari $\rho_{21}^{(n)}$ siano non nulli

Il nostro fine è quello di riuscire ad avere informazioni quantitative sulla polarizzazione (del primo ordine per spettroscopia lineare e del terzo ordine per spettroscopia non lineare), quindi informazioni sul termine ρ_{21} . Possiamo esprimere dal punto di vista quantistico la polarizzazione come: $P = N \langle \mu \rangle$, dove N è la densità di atomi ed $\langle \mu \rangle$ è il valore di aspettazione del momento di dipolo. Grazie al formalismo della matrice densità possiamo esprimere tale valore di aspettazione come:

$$(3.1.24) \quad \langle \mu \rangle = \text{Tr}(\rho\mu) = \rho_{21}\mu_{12} + \rho_{12}\mu_{21} = \rho_{21}\mu_{12} + c.c. = 2\mathcal{R}(\rho_{21}\mu_{12})$$

pertanto la polarizzazione di ordine n sarà data da:

$$(3.1.25) \quad \mathcal{P}^{(n)} = 2N\mathcal{R}(\rho_{21}\mu_{12})$$

3.2. Spettroscopia lineare: polarizzazione al primo ordine

Iniziamo con una tecnica spettroscopia lineare: la misura dello spettro di assorbimento da parte di un campione. In questo tipo di esperimento vi è una sola interazione tra luce e materia, producendo quindi solo il primo ordine della polarizzazione ($\overrightarrow{P^{(1)}} = \epsilon_0\chi^{(1)} \cdot \overrightarrow{E}$), nota come *polarizzazione lineare*. Il campo elettromagnetico (e.m) interagisce con la materia depositando energia alla frequenza caratteristica che definisce lo spettro di assorbimento.

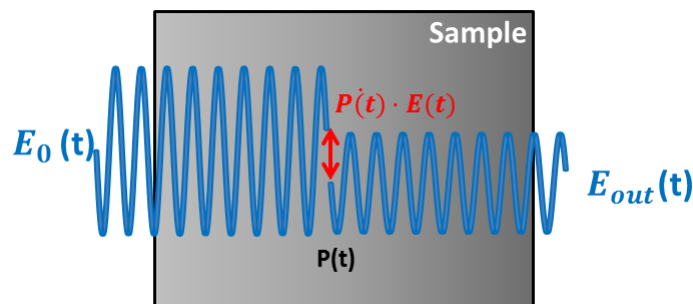


FIGURA 3.2.1. Interazione radiazione-materia

Il campo elettrico della radiazione $\mathcal{E}(t)$ genera una polarizzazione $P(t)$ nel materiale. La variazione temporale di tale polarizzazione non è altro che la corrente

di spostamento, l'interazione di questa corrente con il campo $\mathcal{E}(t)$ ha un duplice effetto sulla radiazione riemessa dal mezzo $\mathcal{E}_{out}(t)$. Primo, causando una perdita in ampiezza e quindi di energia, depositata sul materiale, a causa della parte reale dell'indice di rifrazione del mezzo; secondo uno shift di π nella fase dell'onda causata dalla parte reale dell'indice di rifrazione del materiale con un cambio di fase pari a π , pertanto avremo interferenza distruttiva, fenomeno ragionevole visto che stiamo analizzando l'assorbimento [10].

Adesso andiamo ad analizzare mediante il formalismo della matrice densità. Iniziamo considerando il caso in cui non sia presente una perturbazione ($\hat{H}'(t) = 0$), pertanto l'hamiltoniana totale è uguale a quella non perturbata:

$$(3.2.1) \quad \hat{H}(t) = \hat{H}^0(t) = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 \end{pmatrix}$$

e quindi l'evoluzione temporale dell'operatore matrice densità sarà data da:

$$(3.2.2) \quad \begin{aligned} \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} &= -\frac{i}{\hbar} \left[\begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 \end{pmatrix} \right] = \\ &= \begin{pmatrix} 0 & -i(\omega_1 - \omega_2)\rho_{12} \\ -i(\omega_2 - \omega_1)\rho_{21} & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

i termini di *popolazione* risultano costanti, mentre i termini di *coerenza* sono dati da :

$$(3.2.3) \quad \dot{\rho}_{12}(t) = -i(\omega_1 - \omega_2)\rho_{12} - \Gamma\rho_{12} \quad \Longrightarrow \quad \rho_{12}(t) = e^{+i\omega_{12}t} e^{-\Gamma t} \rho_{12}(0)$$

$$(3.2.4) \quad \dot{\rho}_{21}(t) = -i(\omega_2 - \omega_1)\rho_{21} - \Gamma\rho_{21} \quad \Longrightarrow \quad \rho_{21}(t) = e^{-i\omega_{12}t} e^{-\Gamma t} \rho_{21}(0)$$

dove Γ tiene in acconto il *dephasing* del sistema e risulta essere proporzionale a $\frac{1}{T_2}$ e $\omega_{12} = \omega_1 - \omega_2$.

Introduciamo nella trattazione anche il termine dell'hamiltoniana di perturbazione

$\hat{H}'(t) = -\hat{\mu}E(t)$, quindi l'hamiltoniana totale in questo caso sarà:

$$(3.2.5) \quad \hat{H}(t) = \hat{H}^0(t) + \hat{H}'(t) = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & \hat{\mu}_{12} \\ \hat{\mu}_{21} & 0 \end{pmatrix} E(t) = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & -\hat{\mu}_{12}E(t) \\ -\hat{\mu}_{21}E(t) & \epsilon_2 \end{pmatrix}$$

con qualche passaggio si riesce ad esprimere l'evoluzione temporale della matrice densità che in qualche modo sarà proporzionale al momento di dipolo quindi è possibile scrivere:

$$(3.2.6) \quad \rho_{21}(t) \propto e^{-i\omega_{21}t} e^{-\Gamma t} \rho_{21}(0)$$

in questo caso $\rho_{21}(0)$ contiene la dipendenza dal momento di dipolo: $\rho_{21}(0) \propto \hat{\mu}_{12}$, un'analogia equazione vale per $\rho_{12}(t)$.

Adesso siamo in grado di calcolare l'assorbimento partendo dalla polarizzazione lineare $P^{(1)}(t)$, essa può essere espressa come:

$$(3.2.7) \quad P^{(1)}(t) = N \langle \hat{\mu} \rangle^{(1)} = 2N\Re(\rho_{21}\mu_{12})$$

assumendo un'eccitazione impulsiva nel dominio del tempo: $E(t) = A(t) [e^{i\omega_0 t} - e^{-i\omega_0 t}]$

con $A(t) = \delta(t)$ otteniamo, ricordando che $\rho_{21}(0) = 0$:

$$(3.2.8) \quad \rho_{21}(t) = -i \frac{\mu_{12}}{2\hbar} e^{-i\omega_{21}t} e^{-\frac{t}{T_2}}$$

con ed infine abbiamo la polarizzazione lineare:

$$(3.2.9) \quad P^{(1)}(t) = \frac{|\mu_{12}|^2}{\hbar} e^{-\frac{t}{T_2}} \cos(\omega_{21}t)$$

tale termine emette un campo elettrico $\mathcal{E}^{(1)}(t)$ in quadratura:

$$(3.2.10) \quad \mathcal{E}^{(1)}(t) \propto -iP^{(1)}(t)$$

pertanto campo in ingresso $\mathcal{E}(t)$ e campo in uscita dal campione $\mathcal{E}^{(1)}(t)$ sono in controfase. Inoltre il campo $\mathcal{E}^{(1)}(t)$ decade nel tempo con una costante di tempo dipendente dal tempo di *dephasing* (T_2), tale comportamento temporale prende il

nome di *free induction decay*.

Esistono vari metodi per misurare la polarizzazione lineare e pertanto il campo $\mathcal{E}^{(1)}(t)$, un modo semplice può essere quello mostrato in fig. 3.2.2.

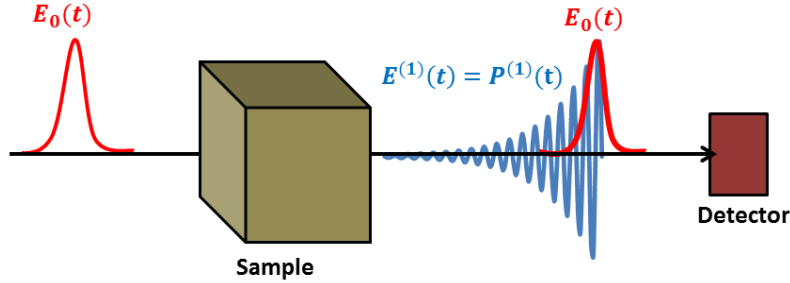


FIGURA 3.2.2. Setup per spettroscopia lineare.

Mediante uno detector, più precisamente uno spettrometro, riusciamo a misurare l'intensità dell'onda incidente, che può essere ad esempio una media temporale del segnale, la risposta temporale del detector è molto lenta rispetto la durata dell'impulso incidente. A causa della geometria collineare, il campo in ingresso ed in uscita dal campione saranno sovrapposti, quindi lo spettrometro misurerà l'intensità della sovrapposizione dei due campi. Il campo misurato sarà pertanto:

$$(3.2.11) \quad |\mathcal{E}(t) + \mathcal{E}^{(1)}(t)|^2 = |\mathcal{E}(t)|^2 + |\mathcal{E}^{(1)}(t)|^2 + 2\Re\{\mathcal{E}(t)\mathcal{E}^{(1)}(t)\}$$

il termine $\mathcal{E}^{(1)}(t)$ è molto più debole del termine $\mathcal{E}(t)$, essendo una perturbazione, pertanto il termine $|\mathcal{E}^{(1)}(t)|^2$ può essere trascurato. Questo tipo di misura può essere interpretato come una misura di *self-heterodyne* a causa della geometria collineare tra il campo incidente sul mezzo e il campo generato. Quindi il campo $\mathcal{E}(t)$ può essere visto come un oscillatore locale per il sistema. Adesso concentrandoci sullo spettro di assorbimento sappiamo che è dato da $A(\omega) = 1 - T(\omega)$ con $T(\omega)$ spettro di trasmissione, normalizzando lo spettro di assorbimento all'intensità incidente abbiamo:

$$(3.2.12) \quad A(\omega) := -\log\left(\frac{|\mathcal{E}(\omega) + \mathcal{E}^{(1)}(\omega)|^2}{|\mathcal{E}(\omega)|^2}\right) \approx -\log\left(1 + 2\Re\left\{\frac{\mathcal{E}^{(1)}(\omega)}{|\mathcal{E}(\omega)|}\right\}\right) \propto -2\Re\{\mathcal{E}^{(1)}(\omega)\}$$

infine grazie alla relazione tra $\mathcal{E}^{(1)}(\omega)$ e $P^{(1)}(\omega)$, lo spettro di assorbimento è dato da:

$$(3.2.13) \quad A(\omega) \propto 2\text{Im}(P^{(1)}(\omega)) \propto 2\Re \left\{ \int_0^{+\infty} e^{-i(\omega-\omega_{21})t} e^{-\Gamma t} dt \right\} = \frac{2\Gamma}{(\omega - \omega_{21})^2 + \Gamma^2}$$

come noto, lo spettro di assorbimento è una funzione *lorentziana*, con larghezza di riga che dipende dal rate di *dephasing* (T_2) della transizione fig. 3.2.3.

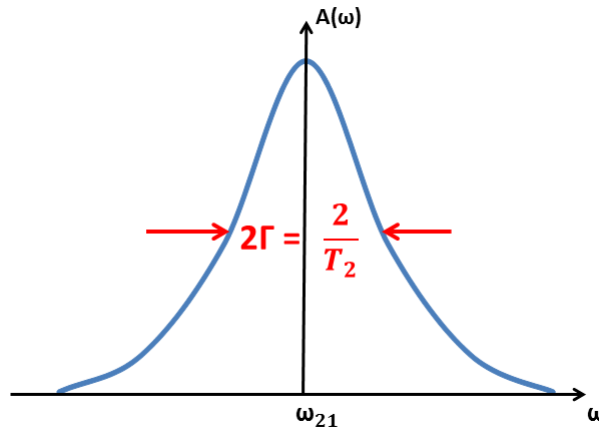


FIGURA 3.2.3. Profilo lorentziano di uno spettro di assorbimento con FWHM pari a $2/T_2$.

Dopo questo esempio semplice, sulla spettroscopia lineare che ci ha permesso di calcolare la polarizzazione lineare $P^{(1)}(\omega)$, estendiamo il discorso anche alla polarizzazione non lineare di terzo ordine $P^{(3)}(\omega)$ ed alle tecniche che ci permettono di calcolarla quantitativamente. Concludo questo paragrafo inserendo il diagramma di Feynman (Appendice B) per l'assorbimento:

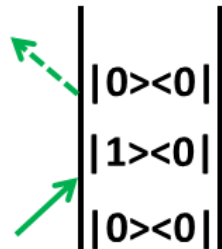


FIGURA 3.2.4. Diagramma di Feynman per la spettroscopia lineare.

3.3. Spettroscopia non lineare: polarizzazione al terzo ordine

Nel precedente paragrafo abbiamo analizzato la spettroscopia lineare, facendo l'esempio dell'assorbimento. In questo paragrafo invece analizzeremo le varie tecniche di spettroscopia non lineare, che permettono di ottenere informazioni più complete sul campione, studiando la polarizzazione non lineare del terzo ordine:

$$(3.3.1) \quad \vec{P}_{NL}^{(3)} = \varepsilon_0 \chi^{(3)} \cdot \vec{E}^3$$

3.3.1. Three pulses photon echo spectroscopy. La tecnica più generale che permette di ricavare la polarizzazione del terzo ordine $P^{(3)}$ è la *photon echo spectroscopy*. Tale spettroscopia coinvolge tre impulsi ritardati di τ e T come in fig. 3.3.1. Il primo impulso crea la coerenza del primo ordine, il secondo la proietta su uno stato popolato ed infine il terzo impulso crea la coerenza del terzo ordine responsabile della polarizzazione non lineare. Questa interazione multipla genera molti fenomeni, che possono essere spiegati facilmente considerando un sistema a 3 livelli.

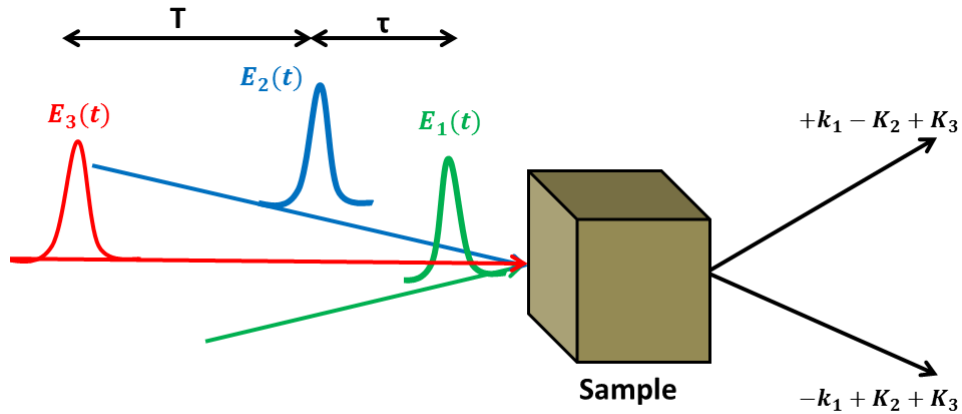


FIGURA 3.3.1. Schema *Tree pulses photon echo*.

Poiché i tre impulsi si propagano in direzioni diverse, la polarizzazione del terzo ordine viene emessa in una delle due direzioni k_s , in cui viene soddisfatta la

condizione phase matching. Pertanto avremo:

$$(3.3.2) \quad \vec{k}_s = +\vec{k}_3 + \vec{k}_2 - \vec{k}_1$$

$$(3.3.3) \quad \vec{k}_s = +\vec{k}_3 + \vec{k}_1 - \vec{k}_2$$

Riporto di seguito i *diagrammi di Feynman* (Appendice B) delle interazioni coinvolte (che vengono ridotte a sei, grazie alle due condizioni di phase matching sopra citate).

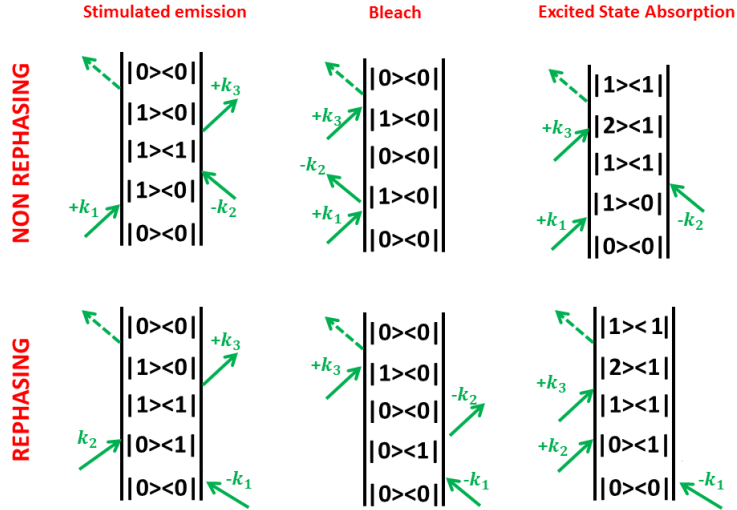


FIGURA 3.3.2. Diagrammi di Feynman per la *Three Pulses Photon Echo Spectroscopy*. Sono riportati i termini di *rephasing* e di *non rephasing* della funzione risposta.

Il campo elettrico del terzo ordine generato $E^{(3)}$, risulta insensibile al *background* e può essere misurato con un *photodector*, il quale integra il segnale nel tempo. Lungo le due direzioni di phase matching, il segnale non è lo stesso: abbiamo un segnale di *rephasing* ed un segnale di *non rephasing*. Questi segnali vengono generati in concomitanza della generazione della polarizzazione del terzo ordine $P^{(3)}$, ma spesso sono sovrapposti. Grazie alla *Three Pulses Photon Echo Spectroscopy* riusciamo a distinguere questi due segnali.

Il segnale di *non rephasing*, non è altro che la *free induction decay* la quale generata dalla polarizzazione del terzo ordine $P^{(3)}$, pertanto è un segnale abbastanza lungo (rispetto alle scale temporali considerate). La durata dipende appunto dal tempo che impiega la polarizzazione a decadere, dovuto ad esempio all'inomogeneità del materiale. Esso viene generato immediatamente dalla polarizzazione, dunque nell'istante in cui il terzo impulso interagisce con la materia.

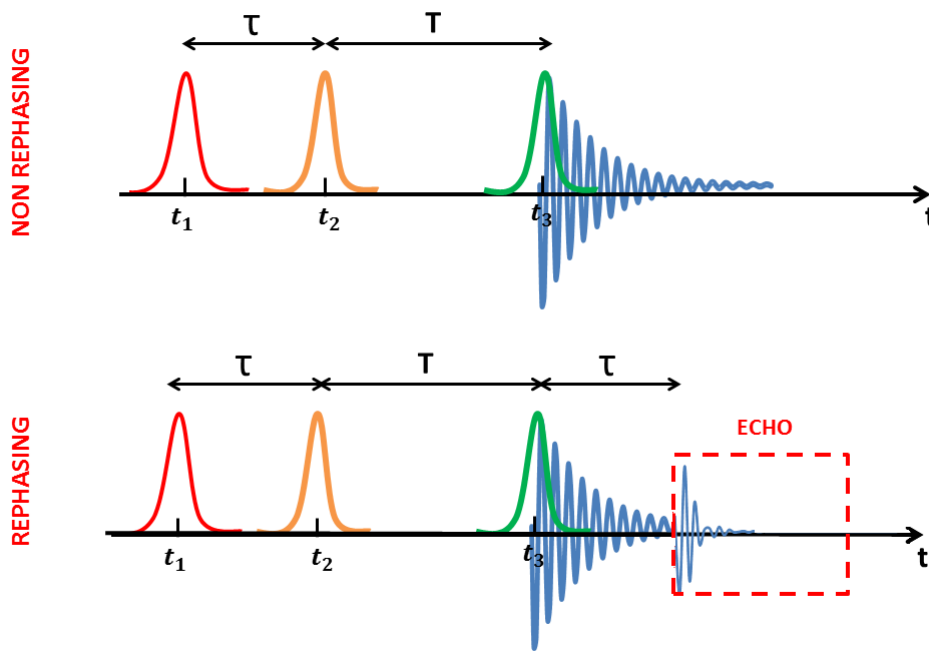


FIGURA 3.3.3. Segnale di rephasing e non rephasing.

Il segnale di *rephasing* invece, in un esperimento di *Photon echo*, è un impulso corto che viene emesso dopo un tempo τ dal terzo impulso. Questa emissione è dovuta alla ricombinazione di tutti i dipoli elettrici del materiale, che dopo un certo periodo, ritornano in fase tra loro. Tale impulso è legato in qualche modo al secondo e terzo impulso dell'esperimento di *Photon Echo* (distanziati temporalmente proprio di τ). Il *rephasing* inverte l'asse temporale, con effetto sull'evoluzione temporale del dipolo elettrico totale nel materiale, il quale si ricombina per un periodo molto breve emettendo il campo di *rephasing*. Possiamo interpretare questo fenomeno, come un primo impulso $\pi/2$, il quale genera uno stato di coerenza, stimolando il

campione e il *dephasing* di tutti i dipoli elettrici del materiale. Il secondo ed il terzo agiscono sempre come impulsi $\pi/2$ ma stavolta, il secondo crea uno stato di popolazione mentre il terzo crea di nuovo uno stato di coerenza, invertendo l'asse temporale e generando così l'eco. Questa differenza tra i due segnali è sintetizzata in fig. 3.3.3.

In un esperimento di *photon echo*, il segnale di *rephasing* è rivelato mediante un'integrazione temporale da parte di un *photodetector*. Se il segnale diffratto viene rivelato a vari ritardi T tra il secondo e terzo impulso, si nota come esso decada con una costante di tempo proporzionale al tempo di decadimento dello stato popolato (costante di tempo *longitudinale*). Invece se il segnale diffratto viene rilevato a vari ritardi τ tra primo e secondo impulso, il decadimento del segnale è proporzionale alla costante di tempo di *dephasing* (costante di tempo *trasversale*).

Pertanto si comprende facilmente la potenza di questa tecnica, mediante la quale siamo in grado di ricavare tutte le costanti caratteristiche dell'esperimento. In questo tipo di esperimento abbiamo moltissimi gradi di libertà, più precisamente sei: tre gradi di libertà spaziali ($\vec{k}_3, \vec{k}_2, \vec{k}_1$) e tre gradi di libertà temporali (t_1, t_2, t_3), che diventano due considerando i ritardi temporali relativi (τ, T), ma non sempre possiamo utilizzare tutti questi gradi di libertà, alcune volte è necessario aggiungerne di nuovi. La *Three Pulses Photon Echo* ci permette di distinguere tra sistemi con una linea di allargamento *omogenea* o con una linea di allargamento *inomogenea*. Questa è una dei motivi che rendono questa tecnica così interessante.

Focalizziamoci adesso sulle due equazioni di phase matching (eq. 3.3.2 ed eq. 3.3.3), la sola differenza tra le due equazioni sta è il segno del primo dei due impulsi di interazione. Ciò significa che usando un ritardo negativo tra primo e secondo impulso, per esempio invertendo l'ordine temporale, il segnale di *non rephasing*, può essere misurato nella direzione del segnale di *rephasing*. Misurando l'energia del segnale rivelato a vari tempi τ (sia positivi che negativi), il campo rivelato sembrerà differire in base alle caratteristiche del campione. Se il campione è *omogeneo*, riveleremo

un *echo* anche a tempi τ negativi, poiché tutti i dipolo sono sempre in fase. Se invece analizziamo un campione *inomogeneo* l'*echo* apparirà solo per ritardi τ positivi fig.3.3.4.

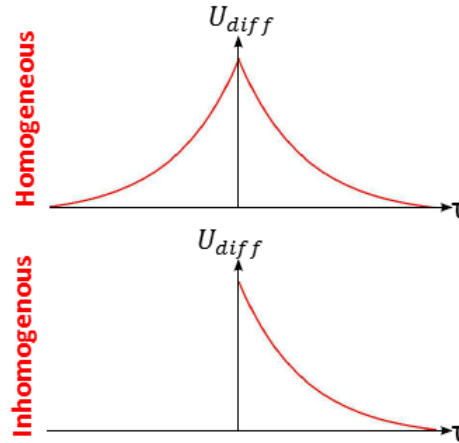


FIGURA 3.3.4. In alto: segnale diffratto nella direzione $+\vec{k}_3+\vec{k}_2-\vec{k}_1$ in un sistema inomogeneo, in cui viene rilevato l'eco sia per ritardi τ positivi che negativi. In basso: segnale diffratto nella direzione $+\vec{k}_3+\vec{k}_2-\vec{k}_1$ in un sistema omogeneo, in cui viene rilevato l'eco solo per ritardi τ positivi.

La *Photon Echo Spectroscopy* rappresenta la base della spettroscopia non lineare. Si possono realizzare altre tecniche che sfruttano gli stessi principi fisici, magari riducendo il numero degli impulsi, tra cui la più semplice è la *Pump Probe Spectroscopy*.

3.3.2. Spettroscopia Pump probe. La spettroscopia Pump probe è un'altra tecnica di spettroscopia non lineare del terzo ordine, la quale non coinvolge direttamente tre impulsi. Essa invece sfrutta la potenza molto alta dell'impulso di pump, quindi questo impulso interagisce due volte con il campione (così da creare un'inversione di popolazione). L'impulso di probe, viene ritardato temporalmente di T rispetto l'impulso di pump, ed è responsabile della generazione della polarizzazione del terzo ordine (generata nella stessa direzione del probe) fig. 3.3.5. Questa semplificazione rispetto al precedente caso, si rispecchia nella diminuzione di gradi di libertà disponibili per la misura. Nella spettroscopia pump probe i primi due

impulsi hanno lo stesso vettore d'onda, pertanto la spettroscopia pump probe è un caso limite di spettroscopia *Photon Echo*, in cui esiste la seguente relazione::

$$(3.3.4) \quad \vec{k}_1 = \vec{k}_2 \quad \Rightarrow \tau = 0$$

ovvero primo e secondo impulso sono collineari e sovrapposti temporalmente (banalmente può essere lo stesso impulso). Dalle equazioni di phase matching (eq. 3.3.2 ed eq. 3.3.3), si capisce bene perchè il segnale generato ha lo stesso vettore d'onda del probe ed inoltre capiamo perchè il segnale di *rephasing* e *non rephasing* sono generati nella stessa direzione del probe.

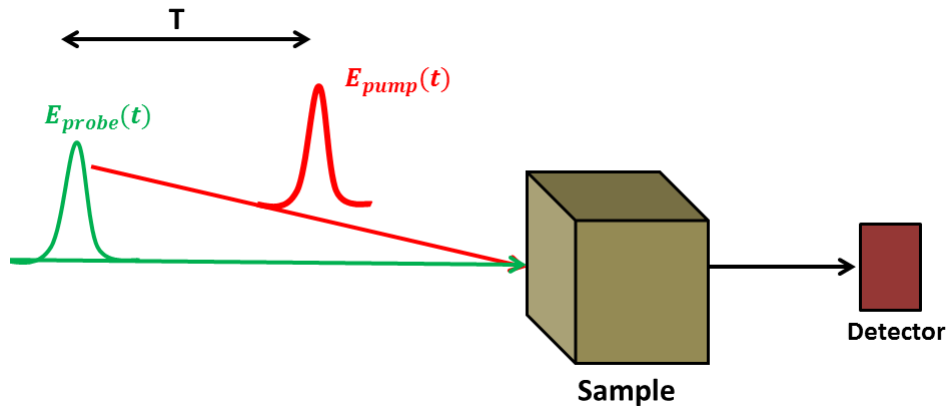


FIGURA 3.3.5. Setup spettroscopia Pump probe

Con questa semplificazione, riusciamo ad accedere solamente all'informazione relativa alla costante di tempo longitudinale (ovvero T_1 legato alla tempo di vita della popolazione di un livello energetico). Quest'ultimo aspetto ci fa capire come esista un *trade-off* tra semplicità dell'esperimento e quantità di informazioni deducibili da tale esperimento. Nel prossimo sotto paragrafo illustreremo la tecnica più completa nel campo della spettroscopia lineare del terzo ordine.

3.3.3. Spettroscopia bidimensionale. Al fine di aumentare il numero di informazioni che la spettroscopia non lineare ci permette di ottenere, è possibile utilizzare una spettroscopia non lineare multidimensionale. Questa tecnica riesce ad

ottenere tutte le informazioni caratteristiche ad un fenomeno non lineare del terzo ordine. L'idea alla base è molto semplice: si parte dalla teoria della *photon echo* precedentemente illustrata, ma si cerca di aumentare la risoluzione spettrale affinché si possano ottenere il maggior numero di informazioni possibili. Così come in tutti i metodi di spettroscopia non lineare, il primo impulso di *pump* genera la polarizzazione lineare, il secondo crea uno stato popolato ed infine il terzo genera la polarizzazione del terzo ordine. L'aspetto più critico di questo metodo è la precisione interferometrica (dell'ordine della lunghezza d'onda) con cui bisogna controllare il ritardo temporale tra primo e secondo impulso (il quale a sua volta deve essere agganciato in fase con il primo). In questo modo le prime due interazioni tra campione e campo sono quasi identiche. Il controllo fine del ritardo temporale tra i due impulsi di *pump*, ci permette di avere importanti informazioni nel dominio spettrale.

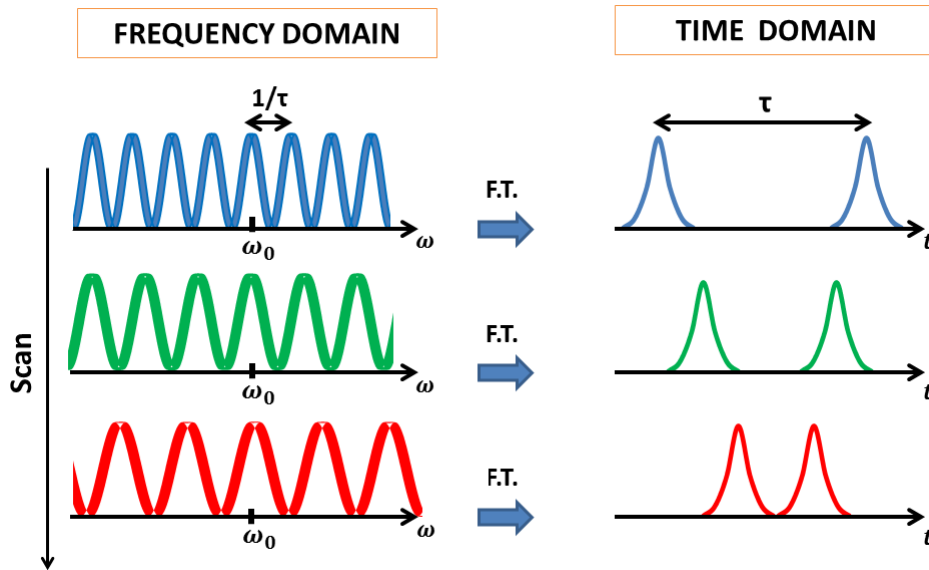


FIGURA 3.3.6. Spettro degli impulsi di pump. Se vengono scansionati diversi ritardi, possiamo eccitare tutte le transizioni possibili.

Possiamo comprendere meglio questo passaggio delicato, considerando la trasformata di Fourier di due impulsi ritardati, quello che ottengo è una sinusoide che oscilla con una determinata frequenza, proporzionale al ritardo temporale tra di essi. Eccitando con differenti ritardi il campione, vengono stimolati differenti transizioni. Ecco la potenza della spettroscopia multidimensionale, possiamo ottenere tutte le

informazioni riguardanti il campione in oggetto, scansionando il ritardo tra i due impulsi al fine di eccitare tutti i modi oscillanti nella materia.

Adesso entriamo nel merito della spettroscopia bidimensionale, essa si basa sempre sul fenomeno del *photon echo*, quindi sulla campo della polarizzazione non lineare emessa nelle direzioni di *rephasing* e *non rephasing*. La principale differenza rispetto al *photon echo*, sta nel modo in cui viene rilevata l'informazione, mentre nel caso del *photon echo*, viene utilizzata un rivelazione ad omodina, nel caso della spettroscopia bidimensionale abbiamo bisogno di un quarto impulso ad eterodina. Questo oscillatore locale deve essere in fase con l'impulso generato $E^{(3)}(t)$ fig. 3.3.7.

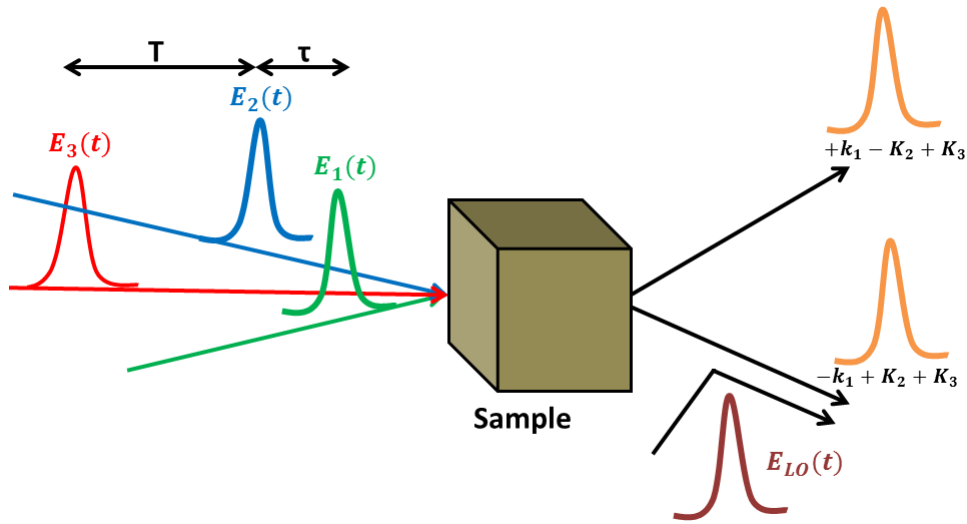


FIGURA 3.3.7. Setup spettroscopia bidimensionale.

Tutte queste condizioni fanno sì che la spettroscopia 2D sia una tecnica molto complessa, la parte più complessa sta nel controllare il ritardo tra i primi due impulsi, con una precisione interferometrica, vedremo nel prossimo capitolo come si può arrivare anche a $\lambda/100$. Inoltre utilizzando un quarto impulso riusciamo ad ottenere maggiori informazioni rispetto la *photon echo spectroscopy*. Infatti controllando il ritardo di questo impulso con il campo di *free induction decay*, è possibile ottenere $\tau_1 \neq \tau_3$. In questo modo otteniamo ancora più gradi di libertà rispetto alla precedenti tecniche spettroscopiche.

La misura non è *background free*, ma l'offset può essere facilmente sottratto. Il

segnale misurato è dato da:

$$(3.3.5) \quad \left| E_{LO}(\omega_t) + E^{(3)}(\omega_t, T, \tau) \right|^2 \approx |E_{LO}(\omega_t)|^2 + 2\Re\{E_{LO}(\omega_t)E^{(3)}(\omega_t, T, \tau)\}$$

Nella spettroscopia bidimensionale tutte le approssimazioni fatte in precedenza valgono ancora, come la *rotating wave approximation*, e la condizione di phase matching. La polarizzazione del terzo ordine avrà una forma del tipo:

$$(3.3.6) \quad P^{(3)} = S^{(3)}(t, T, \tau)$$

con S, funzione risposta del nostro sistema in esame. Poiché la risposta non lineare del terzo ordine è abbastanza difficile da analizzare, ecco che un importante passo nella spettroscopia 2D è la trasformata di Fourier di questa funzione risposta nel dominio delle frequenze, dominio in cui adesso t e τ adesso contribuiscono a una funzione risposta non lineare risolta in frequenza, pertanto:

$$P^{(3)} = S^{(3)}(\omega_t, T, \omega_\tau)$$

questa funzione può essere rappresentata in una mappa bidimensionale con due assi risolti in frequenza, facendo sì che l'analisi diventi molto intuitiva. Inoltre variando il tempo di arrivo del terzo impulso T, otteniamo diverse mappe, consentendo di ottenere tutte le informazioni della funzione risposta come ad esempio: la composizione del campione, la larghezza di riga dello spettro e la dinamica delle molecole. Ogni termine $S^{(3)}(\omega_t, T, \omega_\tau)$, sarà composta da una parte reale ed una immaginaria, le quali possono essere considerate sovrapposte (prendendo il valore assoluto) oppure prese separatamente. Infatti considerando la funzione risposta non lineare nella direzione di *rephasing* abbiamo:

$$(3.3.7) \quad R_2(t, T, \tau) = R_3(t, T, \tau) \propto e^{-i\omega t_1} e^{-\Gamma t_1} e^{-i\omega t_3} e^{-\Gamma t_3}$$

mentre per la risposta non lineare nella direzione di *non rephasing* abbiamo:

$$(3.3.8) \quad R_1(t, T, \tau) = R_4(t, T, \tau) \propto e^{-i\omega t_2} e^{-\Gamma t_2} e^{-i\omega t_3} e^{-\Gamma t_3}$$

adesso facendo la trasformata di Fourier a queste due equazioni otteniamo:

$$(3.3.9) \quad R_{2,3}(\omega_t, T, \omega_\tau) \propto \frac{1}{-i(\omega_\tau - \omega) - \Gamma} \cdot \frac{1}{i(\omega_t - \omega) - \Gamma}$$

$$(3.3.10) \quad R_{1,4}(\omega_t, T, \omega_\tau) \propto \frac{1}{i(\omega_\tau - \omega) - \Gamma} \cdot \frac{1}{i(\omega_t - \omega) - \Gamma}$$

Il campo del terzo ordine, grazie alla geometria adottata, viene emesso in due direzioni, pertanto entrambe possono essere misurate. Dalla letteratura [8] è noto che la migliore mappa 2D, in termini di contrasto e del segno della coerenza, è quella che si ottiene quando i segnale di *rephasing* e *non rephasing* vengono sommati, ottenendo solo la parte reale dei due segnali:

$$(3.3.11) \quad R_{abs} \propto \Re\{R_{2,3}(\omega_t, T, \omega_\tau) + R_{1,4}(\omega_t, T, \omega_\tau)\}$$

ottenendo il spettro di solo assorbimento (*purely absorptive spectrum*).

Nel prossimo sotto paragrafo andremo ad analizzare come sia possibile ricavare tutte le informazioni dalla polarizzazione non lineare relative al campione, fornendo le linee guida per la lettura e la comprensioni delle mappe caratteristiche della spettroscopia 2D.

3.3.4. Analisi delle mappe 2D. La spettroscopia bidimensionale è una tecnica spettroscopica non lineare che ci permette di misurare direttamente la polarizzazione del terzo ordine. Come abbiamo visto in questo capitolo, il termine della polarizzazione del terzo ordine è uguale alla risposta non lineare del campione, ovvero è esattamente la sua evoluzione fisica. L'algoritmo che ci permette di analizzare i dati è basato sulla trasformata di Fourier, la quale viene applicata sia all'evoluzione temporale, sia al ritardo temporale tra i primi due impulsi. La mappa ottenuta sarà una mappa a colori risolta in ω_t e ω_τ . Per comprendere le informazioni forniti da queste mappe consideriamo in un primo momento una configurazione *pump probe*, rappresentata in fig. 3.3.8.

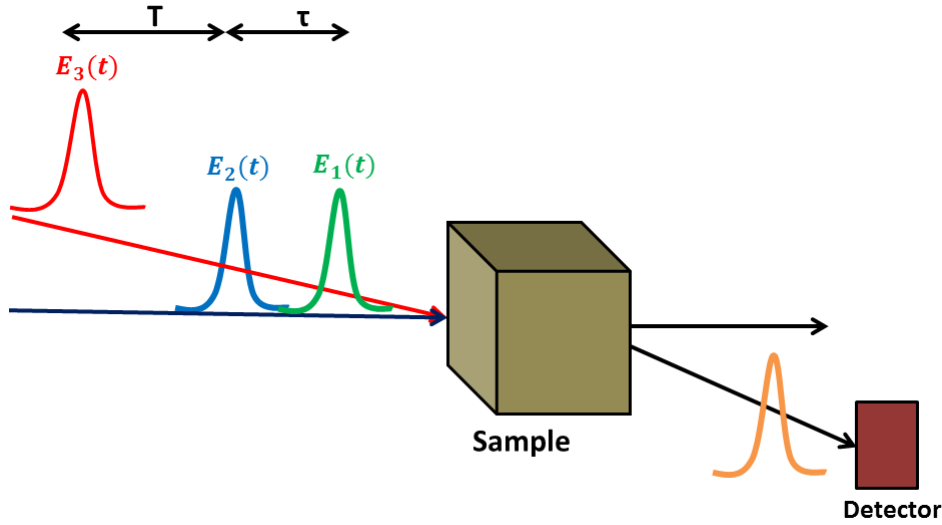


FIGURA 3.3.8. Geometria pump probe per spettroscopia bidimensionale.

In questa geometria i primi due impulsi hanno lo stesso vettore d'onda \vec{k} , mentre il terzo ha un differente vettore d'onda, pertanto per le condizioni di phase matching il segnale di *rephasing* e *non rephasing*, sono generati nella stessa direzione del terzo impulso, così come in un classico esperimento di pump probe (da qui il nome di tale geometria). I primi due impulsi sono due repliche, agganciate in fase, chiamate impulsi di *pump*, mentre il terzo è l'impulso di *probe*. A causa della collinearità tra *probe* e il campo del terzo ordine, il *probe* è usato come un oscillatore locale per una misura ad eterodina. Fino a quando $E^{(3)}$ è generato dall'impulso di *probe*, questi due impulsi saranno ovviamente bloccati in fase, in modo tale da eliminare alcuni problemi sperimentali. Il segnale di trasmissione misurato può essere sia positivo che negativo. Nella fig.3.3.9 è rappresentata una mappa 2D in geometria pump probe. I segnali positivi nella mappa (rossi in fig. 3.3.9), sono quelli che corrispondono ai fenomeni di *emissione stimolata* da livelli atomici eccitati oppure a quelli di *photobleaching del ground state*, segnali già incontrati e discussi negli esperimenti di pump probe.

Viceversa, i segnali negativi (blu in fig. 3.3.9) sono associati al fenomeno di *assorbimento fotoindotto* da parte del campione. Una prima informazione che ci da la mappa 2D riguarda la posizione dei picchi. In una mappa 2D abbiamo due tipi di segnali: quelli

sulla diagonale e quelli fuori dalla diagonale.

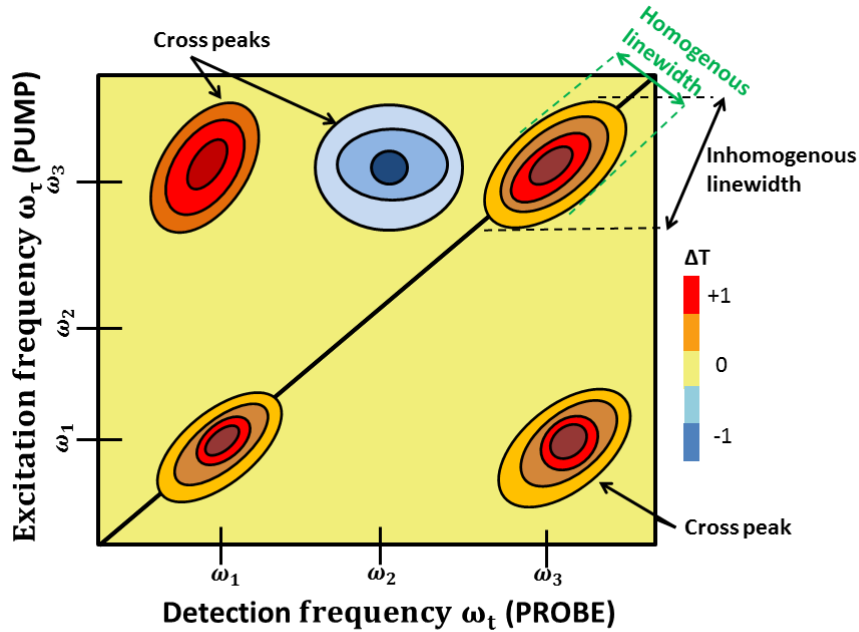


FIGURA 3.3.9. Mappa di spettroscopia bidimensionale.

I primi ci danno informazioni sulle possibili transizioni del campione (stesse informazioni ottenibili da un semplice spettro di assorbimento) e sono: l'*emissione stimolata* e il *photobleaching del ground state*, inoltre è possibile ottenere informazioni quantitative sulla larghezza di riga *omogenea* ed *inomogenea* della transizione, semplicemente analizzando la forma dei picchi. Se la forma dei picchi è perfettamente circolare, significa che sono stati attivati solamente alcuni modi (e quindi solo alcuni oscillatori), questo è il caso dell'allargamento *omogeneo* nel quale il *pump* è risonante con la frequenza caratteristica di oscillazione del dipolo del campione. Invece per un campione *inomogeneo*, la forma dei picchi risulta ellittica prevalentemente in direzione della diagonale, fisicamente ciò significa che pompando con un impulso *broadband* abbiamo eccitato molti oscillatori armonici risonanti, graficamente può essere visto come tanti *spots* circolari centrati alla propria frequenza caratteristica.

Invece i picchi fuori la diagonale sono chiamati *cross peaks*, essi sono dovuti a

fenomeni di: accoppiamento e trasferimento energetico all'interno delle molecole, intersystem crossing, etc. Nella mappa in figura questi segnali possono essere sia positivi che negativi. Questi termini fuori diagonale rappresentano tutti i possibili meccanismi di trasferimento energetico, che un impulso a banda larga può stimolare. Da questa discussione è chiaro come la spettroscopia 2D ci dia importantissime informazioni sul campione. L'informazione aggiuntiva guadagnata con questa tecnica è appunto la risoluzione spettrale in termini di frequenze di eccitazioni del *pump*, che ci permette di capire quale sia l'origine dell'emissione o dell'assorbimento.

Ci possono essere altri picchi posizionati vicino alla diagonale, essi corrispondono a qualche assorbimento da parte di uno stato eccitato, quindi sono chiamati *excited state absorption*. La loro posizione è dovuta all'anarmonicità dell'oscillatore. Nel caso di un oscillatore armonico ideale, questi picchi sono posizionati esattamente sulla diagonale, e quindi si sovrappongono con gli altri segnali descritti in precedenza. Concludo questo sotto paragrafo sottolineando il fatto che la mappa in figura è presa ad un ritardo temporale tra pump e probe fissato, ovviamente sarà tale ($\sim 200fs$) da riuscire a vedere la formazione di tutti i picchi.

3.3.5. Geometrie di setup. La geometria più complicata, ma più completa è chiamata *box car* [12]. In tale configurazione abbiamo tre impulsi di pompa i quali non sono né collineari né complanari (come si vede in fig. 3.3.10), essi sono posizionati ai vertici di un quadrato, cosicché il campo di *rephasing* $E^{(3)}(t)$ è generato nel quarto vertice, (direzione $\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3$). L'oscillatore locale è quindi inviato lungo questa direzione in modo da ottenere una rilevazione ad eterodina. La caratteristica interessante di questa configurazione sta nel fatto che la *free induction decay* è priva di *background*, quindi evitiamo alcuni problemi sperimentali, come la saturazione del detector. Poiché nella spettroscopia bidimensionale dobbiamo avere informazioni sia sul segnale di *rephasing* sia su quello di *non rephasing*, possiamo usare un trucco. La direzione di phase matching $-\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ del *non rephasing* differisce da quella del *rephasing* solo per un segno di un vettore d'onda \vec{k} . Pertanto invertendo il ritardo temporale tra primo e secondo impulso, possiamo

rilevare anche il segnale di *non rephasing* sul quarto angolo del quadrato. Con questa geometria di setup, riusciamo a ricavare il maggior numero di informazioni, in quanto riusciamo a giocare con tutti i gradi di libertà messi a disposizione da questa tecnica. Purtroppo questa tecnica ha delle limitazioni, come il controllo della relazione di fase tra i vari impulsi e il saper gestire i loro ritardi temporali.

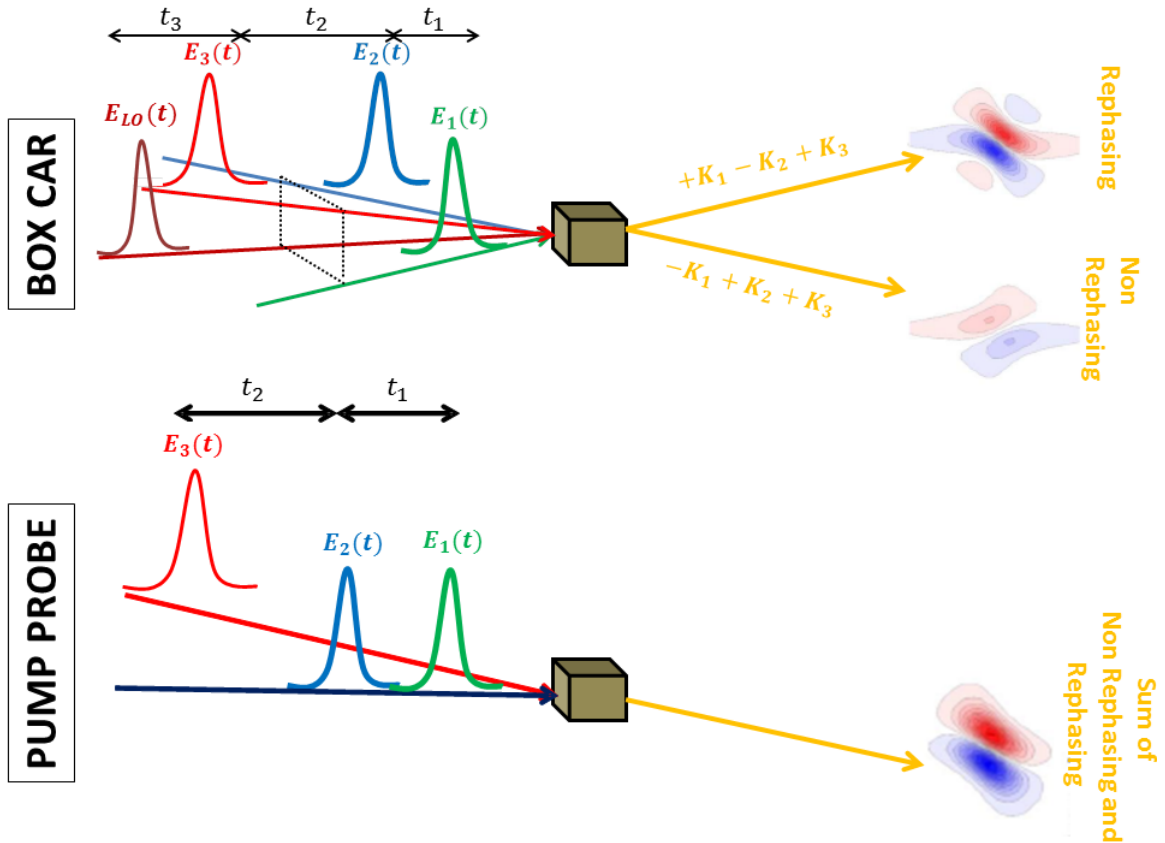


FIGURA 3.3.10. Diverse geometrie di spettroscopia bidimensionale: pump probe (semplice e meno accurata) e box car (complessa e completa).

Per questo motivo è stata introdotta una nuova geometria, ossia la geometria *pump probe*, la quale consta di due impulsi di pompa con la stessa direzione di propagazione. Il terzo impulso, chiamato impulso di *probe* (stessa nomenclatura degli impulsi utilizzati in un esperimento di pump probe standard), viene inviato non collinearmente rispetto agli impulsi di *pump*. Il vantaggio di questa tecnica è che la polarizzazione non lineare emette il campo lungo la stessa direzione dell'impulso di *probe*, facendo sì che questi due impulsi siano collineari. Ma poiché i due impulsi di

pump hanno lo stesso vettore d'onda \vec{k} , il segnale di *rephasing* e di *non rephasing* saranno emessi lungo la stessa direzione. Ciò rende la misura molto più semplice (non è necessario invertire l'ordine dei due impulsi di *pump*). Tra *probe* e i segnali generati esiste una relazione di fase ben definita, questo è molto importante per una rivelazione ad eterodina, la quale necessita un agganciamento in fase tra l'oscillatore locale e il campo di *free induction decay*. Da questa discussione si evince come la parte più delicata sia rappresentata dalla relazione di fase e dallo ritardo tra gli impulsi di *pump* [16]. Questo ultimo punto sarà il tema centrale del prossimo capitolo.

CAPITOLO 4

Set-up sperimentale per la spettroscopia 2D

In questo capitolo affronteremo in dettaglio la descrizione dell'apparato sperimentale per la spettroscopia bidimensionale, in particolar modo ci focalizzeremo sulla Spettroscopia Elettronica Bidimensionale (2DES). Per tale tecnica, nel nostro laboratorio utilizziamo la geometria pump-probe, descritta nel capitolo precedente. Nel primo paragrafo ci concentreremo sulla descrizione del set-up in generale, mentre nel secondo paragrafo ci focalizzeremo sul sistema: Translating Wedge Based Identical Pulses eNcoding System (TWINS), pietra miliare del nostro apparato sperimentale.

4.1. Set-up

Come detto in precedenza, la configurazione del set-up sperimentale è del tutto analoga a quella di un esperimento *pump-probe*. La differenza fondamentale rispetto a un classico esperimento di pump-probe è la presenza del dispositivo TWINS (Translating Wedge Based Identical Pulses eNcoding System), il quale, sfruttando il fenomeno della birifrangenza, permette di creare una coppia di impulsi collineari, agganciati in fase e ritardati con grande precisione. Come rappresentato in fig. 4.1.1, il fascio proveniente dall'OPA a due stadi (descritto nel capitolo 2) attraversa un *beam splitter* 50:50 (BS_1): la parte trasmessa andrà a costituire il fascio di *probe*, mentre la parte riflessa quello di *pump*.

Il fascio di *probe* viene inizialmente inviato in una *delay line* al fine di poter controllare il ritardo T rispetto al fascio di *pump*, poi attraversa un polarizzatore (P_3) e poi viene focalizzato sul campione tramite uno specchio sferico ($R=250$ mm; $f=125$ mm). Il fascio di *pump*, dopo la riflessione subita al *beam splitter*, viene inviato ad una coppia di *chirped mirrors*, dove compie 4 rimbalzi e acquisisce quindi una dispersione

negativa: l'utilizzo di tali componenti è dettato dalla necessità di pre-compensare la dispersione positiva che esso subirà nelle *wedges*.

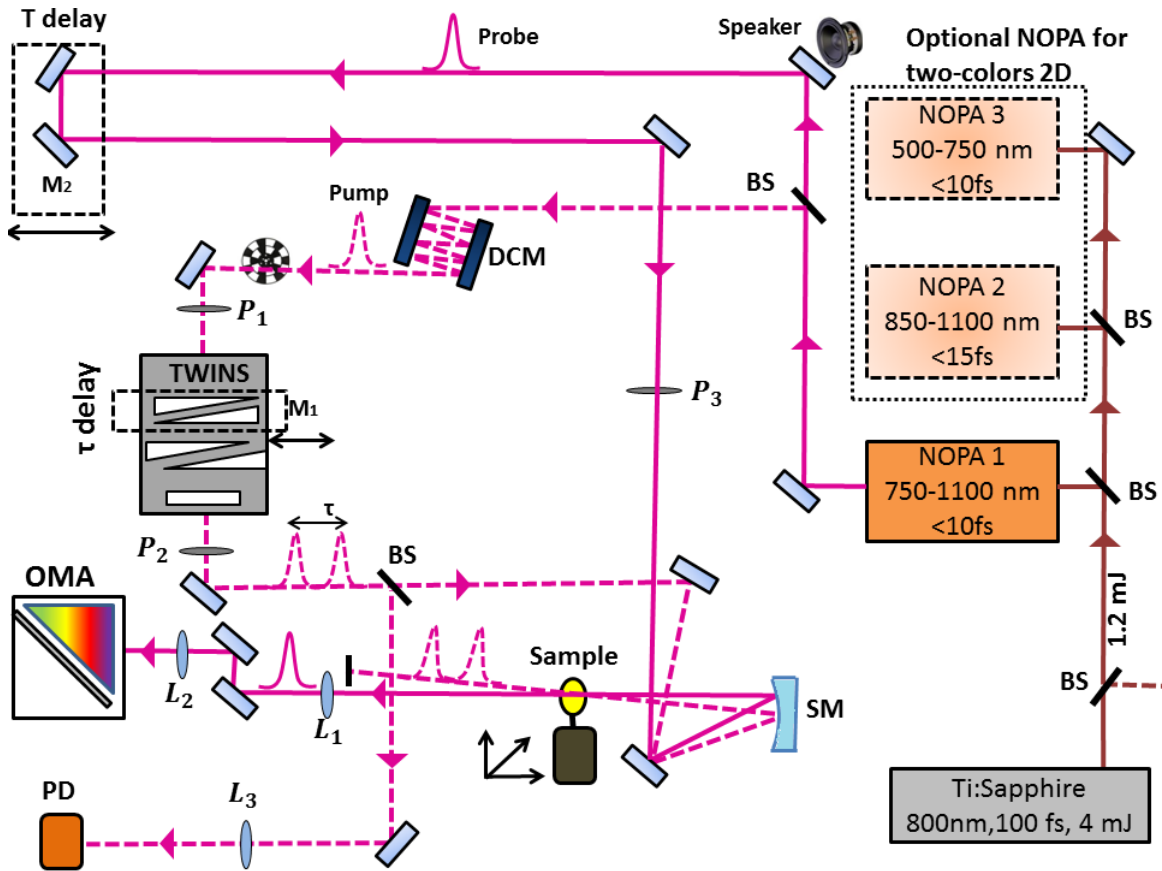


FIGURA 4.1.1. Schema del setup della 2DES. M: Motore, BS: Beam Splitter, P: Polarizzatore, SM: Specchio Sferico (Spherical Mirror), PD: Photodiode, DCM: specchi chirped (Dichroic Chirped Mirrors).

Successivamente il fascio di *pump*, che è polarizzato verticalmente (*s*), dopo aver attraversato un *chopper* con frequenza $f = 500$ Hz, viene inviato ad un polarizzatore a 45° (P_1), per poi entrare nel dispositivo TWINS: come vedremo meglio in seguito, attraversando 4 cunei (*wedges*) di $\alpha - BBO$, opportunamente posizionati e tagliati, in uscita avremo una coppia di impulsi di *pump* collineari, agganciati in fase e aventi un ritardo relativo τ accordabile con precisione anche di decine di attosecondi, ottenuto semplicemente tramite la traslazione di una coppia di *wedges*. Poiché questi due impulsi hanno polarizzazioni perpendicolari, un secondo polarizzatore a 45° (P_2) permette di rendere parallele le polarizzazioni dei due impulsi di *pump*, che vengono poi inviati a un *beam splitter* (BS_2): la parte trasmessa viene focalizzata

sul campione tramite lo stesso specchio sferico descritto in precedenza per il fascio di *probe*, mentre la parte riflessa viene focalizzata su un *photodetector* (PD) tramite la lente L_3 di focale $f_3 = 150$ mm. Il fascio di *probe*, dopo essere stato focalizzato sul campione (il quale è montato su uno *zaber* che consente il movimento del campione in tre direzioni), viene collimato con la lente L_1 di focale $f_1 = 150$ mm e poi focalizzato con la lente L_2 di focale $f_2 = 25$ mm in uno spettrometro. Infine, poiché la configurazione descritta consente di condurre esperimenti *degeneri*, in cui cioè si usa lo stesso fascio sia per il *pump* che per il *probe*, è stato montato un altoparlante sul primo specchio dopo il primo *beam splitter*, nel percorso del *probe*, che vibra ad una frequenza di 250 Hz, in modo tale da minimizzare il segnale di interferenza tra il *probe* e lo scattering del *pump*. Per completezza riportiamo la foto del nostro setup di 2D.

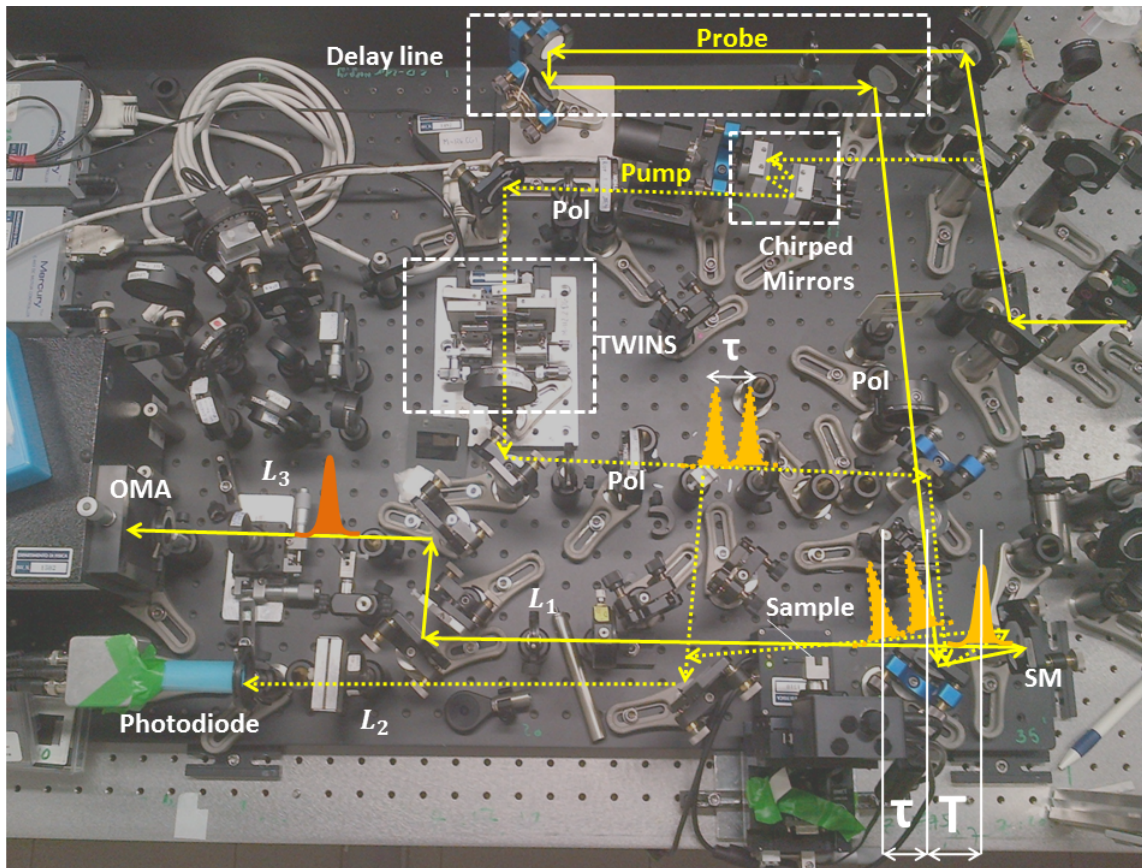


FIGURA 4.1.2. Foto del setup di spettroscopia bidimensionale presente nel nostro laboratorio.

4.2. Wedge Based Identical Pulses eNcoding System (TWINS)

Nella configurazione pump probe della 2D, come abbiamo visto nel capitolo precedente, i due impulsi devono essere: collienari, agganciati in fase e ritardati temporalmente con elevata precisione. Il sistema TWINS (Wedge Based Identical Pulses eNcoding System) [18], è in grado di generare impulsi con tali caratteristiche. Quando un impulso di luce si propaga in un materiale birifrangente, sperimenta un indice di rifrazione che dipende dalla sua polarizzazione. L'orientazione dell'asse ottico rispetto alla direzione di propagazione determina i due assi principali di polarizzazione: l'asse ordinario e l'asse straordinario. Come conseguenza, la velocità di gruppo di un impulso definita come:

$$(4.2.1) \quad v_{group} = \frac{c}{n_{group}}$$

dove

$$n_{group} = n(\lambda_0) - \lambda_0 \left[\frac{dn}{d\lambda} \right]_{\lambda_0}$$

con λ_0 lunghezza d'onda centrale dell'impulso, dipende dalla propria polarizzazione.

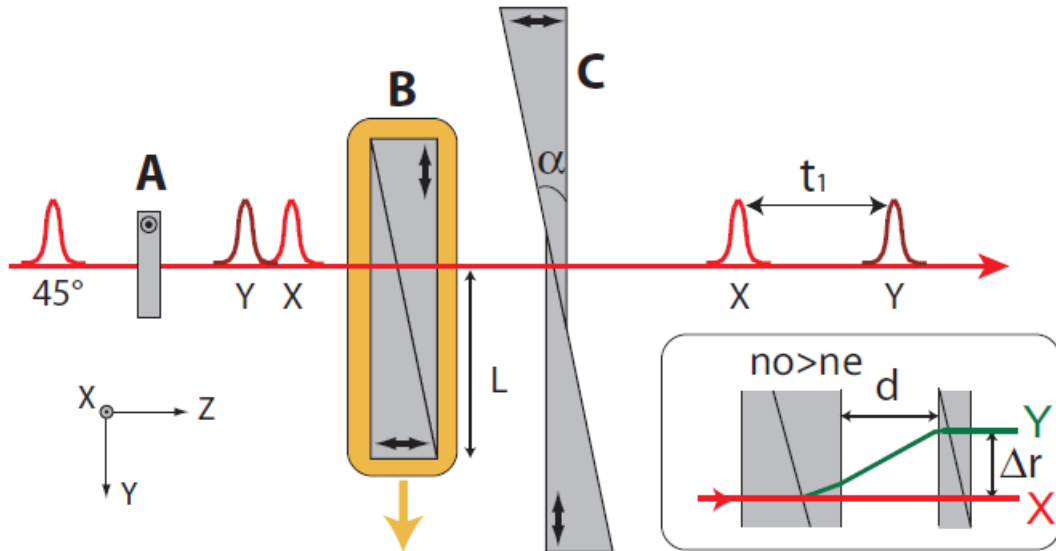


FIGURA 4.2.1. Setup delle TWINS per la generazione di impulsi agganciati in fase. Blocco A costituito da α -BBO (x-cut), blocco B costituito da α -BBO (y-cut e z-cut), blocco C costituito da α -BBO (z-cut e y-cut).

Questo fenomeno può essere utilizzato per generare due repliche polarizzate ortogonalmente e finemente ritardate temporalmente, modificando lo spessore di materiale relativo attraversato. Gli impulsi generati in questo modo, saranno intrinsecamente agganciati in fase [17], poiché si propagheranno con lo stesso cammino ottico. Tale principio viene utilizzato nel TWINS. Il set-up del TWINS può essere suddiviso in tre blocchi: A, B e C come mostrato in fig. 4.2.1. La differenza tra questi blocchi sta nella direzione dell'asse ottico. Consideriamo una terna cartesiana X, Y e Z dove Z è la direzione di propagazione dell'impulso incidente. Il blocco A è una lamina di $\alpha - BBO$ avente l'ottico lungo la direzione x (x-cut) mentre i blocchi B e C sono costituiti entrambi da due wedges (anch'esse di $\alpha - BBO$): una con l'asse ottico lungo y (y-cut) e l'altra con asse ottico lungo z (z-cut). Consideriamo in primo luogo il blocco B, esso è costituito da due *wedges* con asse ottico perpendicolare. Se questo blocco viene traslato trasversalmente, la luce polarizzata in direzione X continua a propagarsi nelle due *wedges* con lo stesso indice di rifrazione ordinario, sperimentando un cammino ottico costante. Invece, la luce polarizzata nella direzione Y si propaga con un indice di rifrazione ordinario (n_o) nella prima *wedge*, mentre con un indice di rifrazione straordinario (n_e) nella seconda *wedge*. In un materiale birifrangente negativo ($n_o > n_e$), l'impulso polarizzato X viene ritardato temporalmente rispetto all'impulso polarizzato Y, tale ritardo dipende dalla posizione delle *wedges* mobili. Come mostrato in fig. 4.2.1, gli impulsi polarizzati perpendicolarmente creati da un singolo paio di *wedges* non sono esattamente paralleli, bensì mostrano un chirp spaziale (Δr) e il fronte di fase del fascio straordinario risulta leggermente tiltato. Questo effetto viene corretto dal secondo paio di *wedges* (Blocco C), dopo il quale i due fasci risultano essere di nuovo paralleli e quasi collineari. Il blocco C deve essere montato il più vicino possibile al blocco B, in modo tale da minimizzare la dispersione spaziale tra i due fasci. Quando i due blocchi sono prossimi al contatto, l'impulso polarizzato X non viene deviato, mentre l'impulso polarizzato Y viene rifratto ad ogni interfaccia (aria-wedge) fig. 4.2.2.

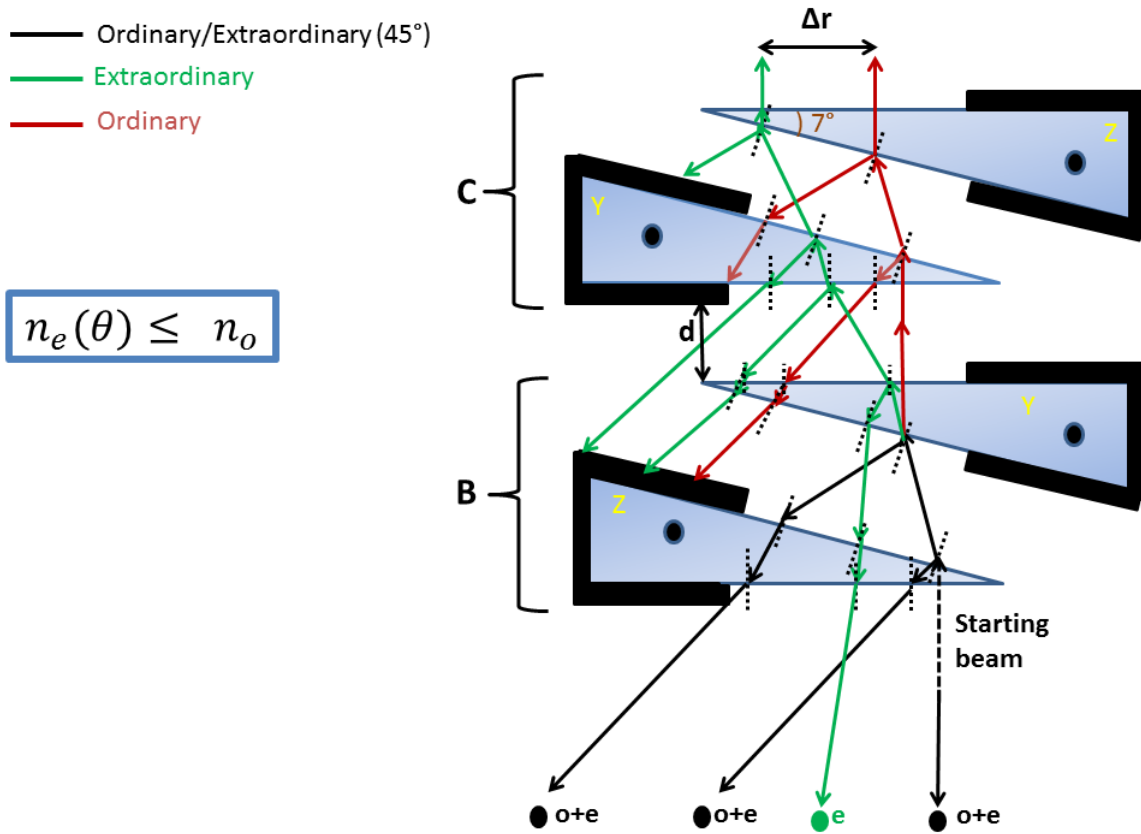


FIGURA 4.2.2. Schema delle riflessioni subite dal fascio ordinario e straordinario all'interno delle wedges.

All'uscita l'impulso polarizzato Y risulta parallelo a quello polarizzato X, ma spostato di una quantità Δr che dipende: da L (che sarà proporzionale al ritardo τ) ovvero quanto spessore delle due *wedges* del blocco B viene inserito nel cammino degli impulsi, dalla distanza d tra i due blocchi, dall'angolo al vertice della *wedges* (pari a 7°) ed infine dalla birifrangenza del materiale.

Facciamo un esempio quantitativo, consideriamo : $d = 10\text{ mm}$, $L = 0\text{ mm}$ ($\tau = 0\text{ fs}$), il corrispettivo Δr risulta essere di $105\ \mu\text{m}$, (molto inferiore alla dimensione di macchia del fascio). Ogni ritardo $\tau = 1\text{ ps}$ corrisponde ad una variazione di $L = 3,2\text{ cm}$, incrementando il Δr di $50\ \mu\text{m}$. Il blocco B e C riesce ad introdurre solo un ritardo temporale positivo tra i due impulsi, introducendo il blocco A costituito da una lamina birifrangente di $\alpha - BBO$ riusciamo ad ottenere ritardi negativi tra l'impulso polarizzato X e quello polarizzato Y.

Per muovere le *wedges* utilizziamo una slitta motorizzata (M-112.2DG Physik Instrumente), con risoluzione di $0,1\mu\text{m}$, che corrisponde ad una risoluzione temporale del ritardo τ di qualche decina di attosecondi, ottenendo un'accuratezza pari a $\frac{\lambda}{300}$! Il sistema TWINS introduce oltre ad un ritardo di gruppo tra i due impulsi ed anche un ritardo di fase chiamato *phase slip*. Nel prossimo sotto paragrafo daremo una stima qualitativa ma rigorosa del termine di *phase slip*.

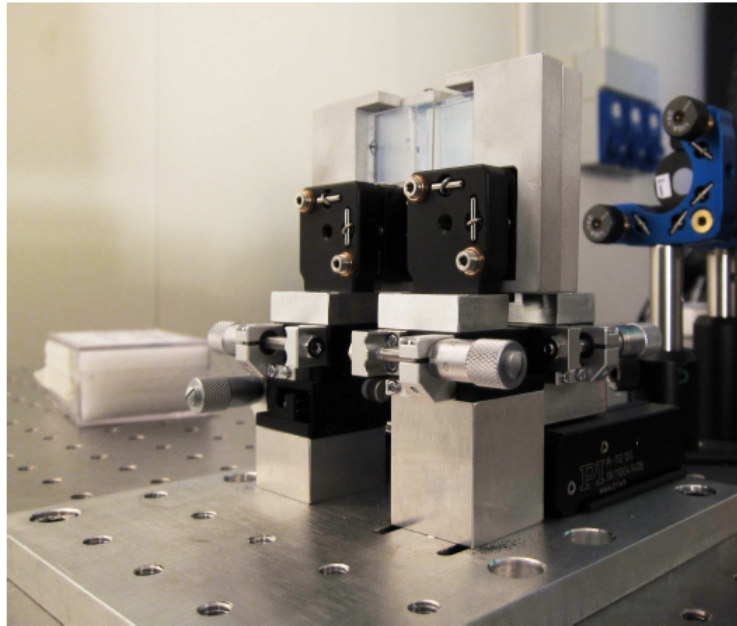


FIGURA 4.2.3. Vista frontale delle wedges.



FIGURA 4.2.4. Vista dall'alto delle wedges.

4.2.1. Calibrazione del TWINS. Il segnale del campo elettrico nella 2D in configurazione pump-probe può essere espresso come:

$$(4.2.2) \quad E(\omega_0, \tau) \propto e^{i\Delta\phi_{12}} e^{-i\omega_0\tau}$$

Attraversando le wedges, i due impulsi di pump acquisiscono un ritardo di gruppo τ e uno sfasamento $\Delta\phi_{12}(\tau)$. Questo sfasamento dipendente da τ equivale a uno shift in frequenza ottenuto dopo la trasformata di Fourier del segnale. Chiameremo questo shift in frequenza ω_{RF} , poiché è equivalente a porsi in un rotating frame. Il nostro obiettivo è quello di esprimere il ritardo di fase τ_p come somma di due contributi: il ritardo di gruppo τ e il ritardo t introdotto dallo sfasamento $\Delta\phi_{12}(\tau)$. Quindi possiamo scrivere:

$$(4.2.3) \quad \tau_p = \frac{\Delta n_{eo}}{c} \Delta L$$

dove $\Delta n_{eo} \Delta L = (n_e - n_o) \Delta L$ è la differenza di cammino ottico tra il fascio ordinario e quello straordinario; muovendo le wedges, cambiamo ΔL di una quantità δL : in prima approssimazione, assumiamo che questa sia solamente una differenza di spessore, cioè consideriamo i due fasci ordinario e straordinario paralleli. Il segnale del campo elettrico è quindi:

$$(4.2.4) \quad E(\omega_0, \tau) \propto e^{-i\omega_0\tau_p} = e^{-i\omega_0 \frac{\Delta n_{eo}}{c} \Delta L}$$

Ricordando che l'indice di rifrazione di gruppo può essere espresso in funzione dell'indice di rifrazione di fase come

$$(4.2.5) \quad n_g = n_p(\lambda) - \lambda n'_p(\lambda)$$

il ritardo di gruppo τ è dato da:

$$(4.2.6) \quad \tau = \left(\frac{1}{v_{ge}} - \frac{1}{v_{go}} \right) \Delta L = \left(\frac{\Delta L}{c} \right) \Delta n_{geo}(\lambda)$$

dove $\Delta n_{geo}(\lambda)$ è la differenza tra l'indice di rifrazione di gruppo straordinario ed ordinario ovvero:

$$(4.2.7) \quad \Delta n_{geo}(\lambda) = n_{ge}(\lambda) - n_{go}(\lambda)$$

Inoltre chiamiamo $\Delta n'_{eo}$ la differenza tra la derivata dell'indice di rifrazione di gruppo straordinario ed ordinario quindi:

$$(4.2.8) \quad \Delta n'_{eo}(\lambda) = \lambda(n'_e(\lambda) - n'_o(\lambda))$$

da queste considerazioni deriva che:

$$(4.2.9) \quad \Delta n_{geo}(\lambda) = \Delta n_{eo}(\lambda) - \Delta n'_{eo}(\lambda)$$

possiamo esprimere adesso il ritardo di fase tra i due impulsi (τ_p) come somma del ritardo di gruppo τ e dello shift del ritardo di fase $t(\tau)$:

$$(4.2.10) \quad \tau_p = \frac{\Delta n_{eo}}{c} \Delta L = \tau \cdot \left(1 - \frac{\Delta n'_{eo}(\lambda)}{\Delta n_{geo}(\lambda) - \Delta n'_{eo}(\lambda)} \right)$$

quindi

$$(4.2.11) \quad \frac{\Delta n_{eo}}{c} \Delta L = \tau + t(\tau)$$

con

$$(4.2.12) \quad t(\tau) = \tau \cdot \frac{\Delta n'_{eo}(\lambda)}{\Delta n_{geo}(\lambda) + \Delta n'_{eo}(\lambda)}$$

da tale formula si evince come il ritardo di fase sia proporzionale al ritardo di gruppo τ . Il campo del segnale diventa:

$$(4.2.13) \quad E(\omega_0, \tau) \propto e^{i\Delta\phi} e^{-i\omega_0\tau}$$

con $\Delta\phi = \omega_{RF} \cdot \tau$ e

$$(4.2.14) \quad \omega_{RF} = \omega_0 \cdot \frac{\Delta n'_{eo}(\lambda)}{\Delta n_{eo}(\lambda) + \Delta n'_{eo}(\lambda)}$$

Infine riscrivendo il campo del segnale otteniamo:

$$(4.2.15) \quad E(\omega_0, \tau) \propto e^{i\Delta\phi} e^{-i(\omega_0 - \omega_{RF})\tau}$$

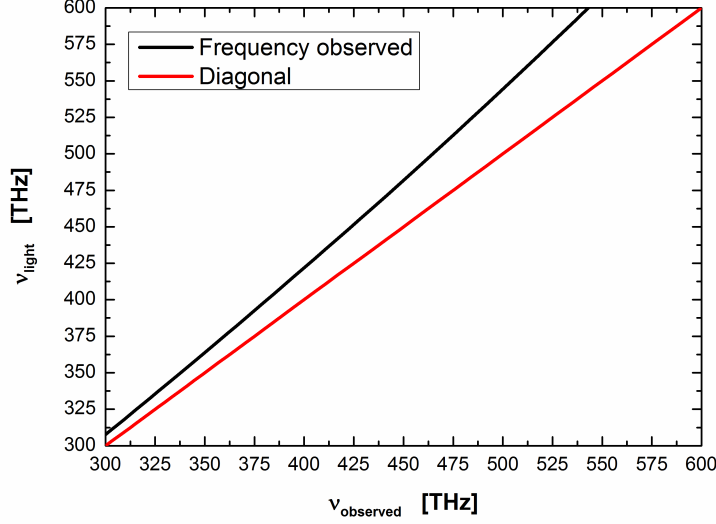


FIGURA 4.2.5. Effetto del phase slip.

Ricordiamo che le equazioni di Sellmeier per l' $\alpha - BBO$ sono:

$$(4.2.16) \quad n_o(\lambda) = \sqrt{\left(2.7471 + \frac{0.01878}{(\lambda^2 - 0.01822)} - 0.01354\lambda^2\right)}$$

$$(4.2.17) \quad n_e(\lambda) = \sqrt{\left(2.37153 + \frac{0.01224}{(\lambda^2 - 0.01667)} - 0.01516\lambda^2\right)}$$

In fig. 4.2.6, è presente una misura di autocorrelazione del sistema TWINS. In questa mappa vengono raffigurate le frange di interferenza tra i due impulsi di pump, calcolate a diversi ritardati mediante la slitta motorizzata del TWINS. La mappa è molto simile a quella che si potrebbe ottenere in una misura di autocorrelazione tradizionale. Sulle ascisse abbiamo i vari ritardi tra i due impulsi di pump, mentre nelle ordinate abbiamo le frequenze associate alle frange di interferenza. La linea bianca tratteggiata mostra il ritardo zero tra i due impulsi di pump. Dalla mappa si

evince come le frange alla sinistra della linea abbiano una pendenza negativa, mentre per ritardi positivi abbiamo una pendenza positiva. Questo tilt diventa sempre più grande andando verso ritardi più positivi.

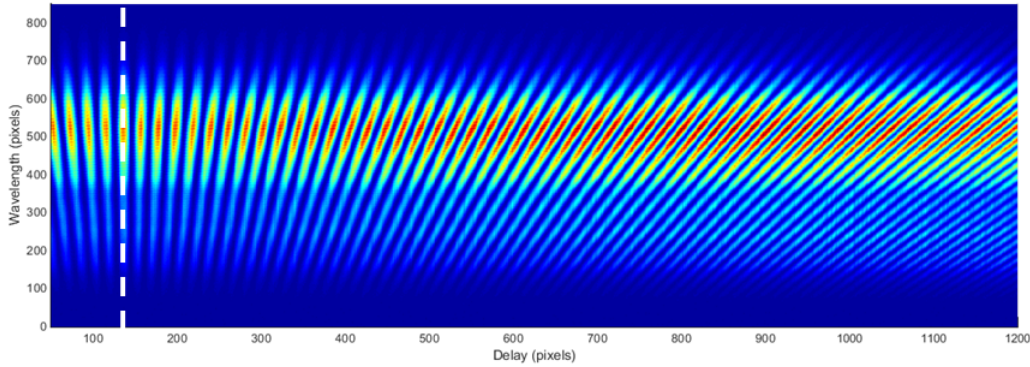


FIGURA 4.2.6. Calibrazione: frange di interferenza tra i due impulsi di pump, calcolate mediante una scansione completa della slitta micrometrica del sistema TWINS. La linea bianca tratteggiata corrisponde al ritardo zero tra i due impulsi.

Facendo la trasformata di Fourier rispetto a τ (e quindi facendo la trasformata di Fourier di un “taglio” orizzontale della mappa 2D), otteniamo il residuo della GDD e il *phase slip* ($\Delta\phi$) introdotto dal movimento delle wedges. Tale trasformazione è mostrata in fig. 4.2.7. Dal tilt dell’angolo delle frange di interferenza, risulta chiaro che le differenti componenti spettrali, sperimentano una diversa velocità di fase. Il nuovo asse delle ascisse è composto dalle *pseudo-frequenze* v_T , le quali sono le variabili fisiche associate alla trasformata di Fourier ai vari ritardi (o alle varie posizione delle wedges). Dalla fig. 4.2.5 si evince come ci sia uno shift delle *pseudo-frequenze* rispetto alla diagonale dovuto al *phase slip*. Il quale, dal nostro studio teorico, non risulta essere costante a tutte le frequenze. Tale aspetto può essere dovuto alla differente dispersione che subiscono le componenti spettrali ordinarie e straordinarie dell’impulso. Grazie al nostro software per gli esperimenti di 2D (Appendice D), e quindi con la curva di calibrazione riusciamo a convertire le *pseudo-frequenze* v_T in frequenze ottiche .

Un’altra informazione che può essere ricavata dalla mappa di calibrazione del TWINS

è la funzione di autocorrelazione degli impulsi di pump, essa si ottiene fissando una lunghezza d'onda ed integrando la mappa di calibrazione su tutti i ritardi.

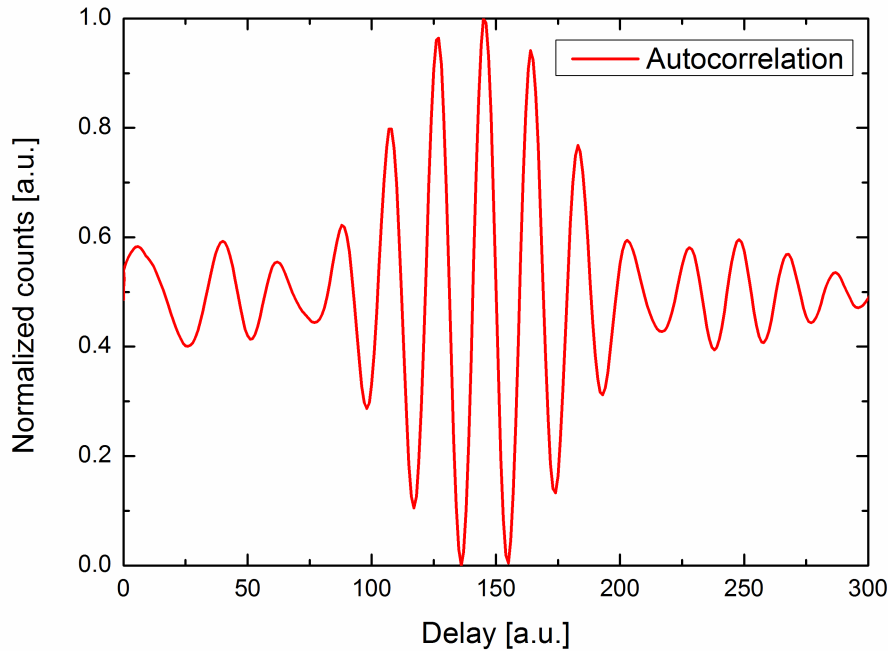


FIGURA 4.2.7. Autocorrelazione degli impulsi di pump, calcolata mediante una misura di autocorrelazione del sistema TWINS.

In fig. 4.2.7 è mostrato l'andamento temporale dell'autocorrelazione degli impulsi di pump. Da tale figura si nota la grande precisione e risoluzione di tale sistema. Infine l'ultimo aspetto da verificare è la relazione di dispersione tra pump e probe. Generalmente, in questi esperimenti di spettroscopia bidimensionale degenera, l'impulso di probe risulta essere compresso poiché esso attraversa solo ottiche riflettive. Quindi useremo l'impulso di probe, per verificare finemente la compressione dell'impulso di pump (difatti non siamo sicuri che i chirped mirrors compensino totalmente la dispersione introdotta dal sistema TWINS). Per far ciò useremo la tecnica SEA TADPOLE (appendice C). Tale tecnica sfrutta la dispersione spaziale delle frange di interferenza tra impulso di pump e impulso di probe. La mappa derivante da questa tecnica fig.4.2.8, mostra come le frange di interferenza tra i due impulsi siano

perfettamente orizzontali, quindi a vari ritardi, le componenti spettrali dei due impulsi interferiscono allo stesso modo, indice del fatto che l'impulso di pump è stato compresso in modo corretto. In figura sono presenti delle imperfezioni dovute al mal funzionamento di alcuni pixels della camera.

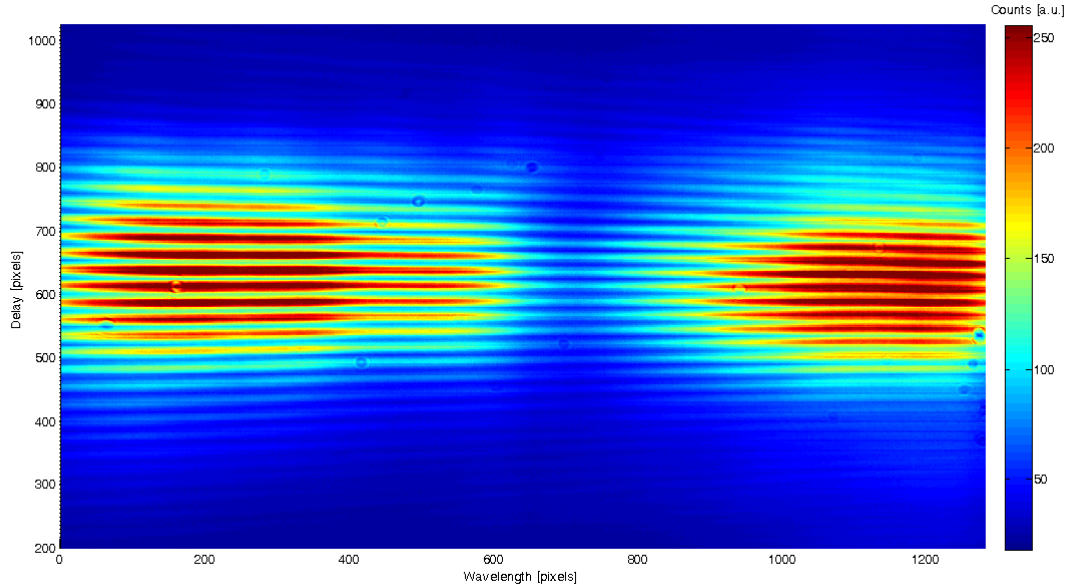


FIGURA 4.2.8. Mappa della SEA-TADPOLE, relativa alle frange di interferenza tra impulso di pump e di probe.

Nel caso in cui le frange di interferenza avessero un diverso andamento bisogna lavorare sul blocco C del TWINS, introducendo più o meno $\alpha - BBO$ nel cammino del pump in base al segno della dispersione; oppure sul numero di rimbalzi dell'impulso sui chirped mirrors (nel caso non si riesca a compensare la dispersione positiva del pump, semplicemente diminuendo lo spessore di $\alpha - BBO$ del blocco C).

Spettroscopia elettronica bidimensionale su batteri rossi

In questo capitolo analizzeremo i dati sperimentali ricavati da misure di spettroscopia bidimensionale elettronica degenere sul campione di *Vinosum*. Nel primo paragrafo discuteremo i principi che stanno alla base dei processi fotosintetici [20]. Nel secondo paragrafo discuteremo le caratteristiche principali di tale campione, avendo cura delle sue proprietà ottiche (spettro di assorbimento) e fisiche (dinamiche di *energy – transfer*). Infine nel terzo paragrafo, mostreremo e commenteremo le mappe bidimensionali ricavate da questi esperimenti.

5.1. La raccolta della luce nel processo della fotosintesi

La fotosintesi è un processo di ossidoriduzione nel corso del quale l'energia elettromagnetica proveniente dalla radiazione solare viene convertita in energia chimica. Gli organismi fotosintetici come piante, alghe e batteri fotosintetici hanno sviluppato sistemi efficienti per raccogliere la luce del sole, sfruttandola per attivare le loro reazioni metaboliche. La clorofilla è la molecola che svolge il ruolo chiave nel processo di raccolta della luce ed esiste in natura in varie strutture chimiche, a seconda del tipo di organismo fotosintetico. Essa è nota come *clorofilla* a o b nelle piante e nelle alghe, e come *batterioclorofilla* a o b (BChl a, BChl b) nei batteri fotosintetici. Le molecole come la clorofilla che assorbono la luce e imprimono un colore alla materia si chiamano pigmenti.

In generale, i pigmenti biologici sono legati non covalentemente a particolari tipi di proteine, formando il cosiddetto complesso “pigmenti-proteine”. La cattura della luce nelle piante, così come nei batteri, è svolta da aggregati di clorofille e carotenoidi legati a proteine. Queste intricate strutture, chiamate “complessi antenna” (Light Harvesting complex, LH), sfruttano efficientemente delle peculiari leggi della meccanica quantistica, atte a far interagire gerarchicamente le eccitazioni elettroniche

dei pigmenti. Per ridurre una sola molecola di CO_2 cooperano centinaia di clorofille: mentre solo alcune prendono parte direttamente alle reazioni fotochimiche, nel cosiddetto centro di reazione (Reaction Center, RC), la maggior parte fungono, invece, da antenne per catturare la luce e trasferire l'eccitazione elettronica fino all'RC, attraverso pigmenti spettralmente distinti ed energeticamente sottostanti.

Questa eccitazione del centro di reazione induce, infine, una reazione di trasferimento elettronico, che carica la membrana ed innesca il metabolismo. Tutti gli organismi fotosintetici hanno adottato questa organizzazione in pigmenti, in cui molte antenne catturano la luce per conto dell'RC. Grazie a questo raffinato sistema, essi sono in grado di raccogliere la luce solare da una regione spettrale più ampia e di usare l'energia in modo più efficiente. Il centro di reazione, come già detto, possiede esso stesso delle clorofille, tuttavia queste ultime non assorbono abbastanza fotoni per farlo funzionare al massimo tasso di ripetizione: sono proprio i "complessi antenna" ad occuparsi di fornire sufficiente energia d'eccitazione all'RC, affinché esso lavori al ritmo ottimale. Questi aggregati minimizzano anche il dispendio energetico del metabolismo dell'organismo per la biosintesi delle relative proteine: è più economico, infatti, sintetizzare le proteine che fungono da impalcatura nei complessi antenna, piuttosto che produrre molte copie del più grande RC, con le associate proteine.

5.1.1. L'unità fotosintetica nei batteri rossi. I batteri rossi (purple bacteria) sono dei procarioti anaerobici fotosintetici, capaci di catturare la luce in modo molto efficiente. Hanno sviluppato questa abilità evolvendosi in un habitat poco confortevole: sul fondo degli stagni o sullo strato superficiale del terreno, sotto il livello della maggior parte delle alghe o delle piante. Hanno dovuto sopravvivere con la poca luce che filtra tra le acque torbide o l'erba del terreno, specializzandosi nella cattura dell'infrarosso (sopra 800 nm) o della luce verde-blu (attorno a 500 nm), che giunge loro perché non assorbita dalle piante o dalle alghe sovrastanti.

La fig. 5.1.1 mostra schematicamente l'apparato fotosintetico presente nelle membrane intracitoplasmatiche dei batteri rossi [21]. Sul lato sinistro della figura sono

visibili, in verde, due tipi di apparati che catturano la luce: il complesso antenna 1 (Light Harvesting complex 1, LH1) ed il complesso antenna 2 (Light Harvesting complex 2, LH2). Il primo contiene al suo interno il centro di reazione (RC, in rosso), mentre il secondo non è in contatto diretto con l'RC, ma gli trasferisce energia tramite l'LH1. In alcuni batteri esiste anche un centro antenna più periferico, denominato LH3, di cui non ci occuperemo, ma con caratteristiche non dissimili da quelle dell'LH2. Il numero di complessi LH2, che attorniano ogni LH1, varia a seconda delle condizioni in cui è cresciuto il batterio, come la temperatura e l'intensità luminosa media, e può raggiungere anche le 10 unità. L'insieme RC-LH1- LH2 è denominato unità fotosintetica (Photo-Synthetic Unit, PSU).

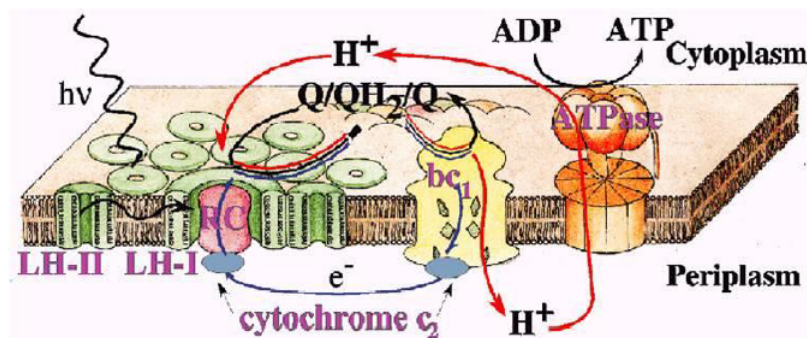


FIGURA 5.1.1. Apparato fotosintetico presente nella membrana dei batteri rossi. La luce assorbita dai vari pigmenti presenti nei centri antenna LH2 ed LH1 (in verde) induce un trasferimento di energia fino al centro di reazione (RC, in rosso), dove avviene una separazione di carica (elettrone - lacuna). Da qui, grazie ad alcuni enzimi (i citocromi c_2 ed i chinoni Q_B), si innesca un trasporto di elettroni (e^- , flusso blu) e protoni (H^+ , flusso rosso) attraverso la membrana, che induce la sintesi di ATP a partire dall'ADP nella ATPasi (in arancione).

Senza entrare nei dettagli del processo, che non rientra negli scopi di questa tesi, diremo semplicemente che, una volta che l'eccitazione elettronica è giunta fino al centro di reazione, entrano in gioco degli enzimi, che fungono da veicoli per il trasporto di elettroni e idrogeno (rispettivamente, flusso blu e rosso nella figura), attraverso la membrana e fino al complesso dell'ATPasi (in arancione), che sintetizza

l'ATP a partire dall'ADP. L'ATP (adenosina trifosfato) è la molecola chiave di scambio energetico per tutti i processi metabolici delle cellule degli organismi viventi.

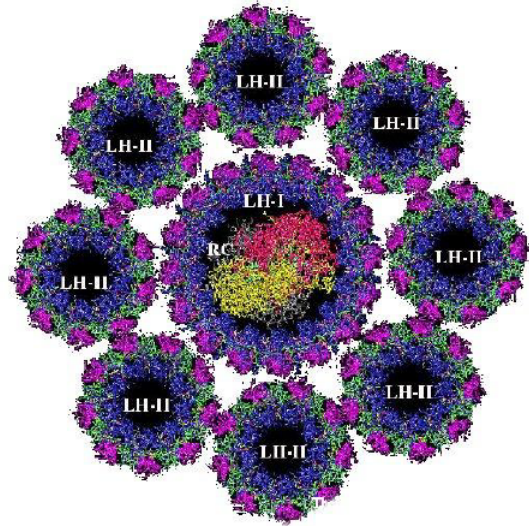


FIGURA 5.1.2. Unità fotosintetica (PSU) di un batterio rosso.

In questo lavoro di tesi ci si è concentrati sull'unità fotosintetica presente nei batteri rossi (purple bacteria), che come abbiamo visto, è il primo passo nel processo di fotosintesi. La fig. 5.1.2 mostra una ricostruzione al computer di questa unità. I complessi di raccolta della luce estratti da questi batteri sono i sistemi sperimentali ideali per studiare le proprietà degli stati eccitati dei carotenoidi nei pigmenti fotosintetici, sia perché la loro struttura funzionale è ben nota, sia perché le caratteristiche spettrali dei pigmenti contenuti sono ben separate ed è quindi possibile individuare i singoli contributi dei vari elementi che costituiscono l'unità fotosintetica.

5.2. Il campione: *Allochromatium vinosum*

L'*Allochromatium vinosum* è un batterio fotosintetico appartenente alla famiglia dei batteri rossi (*purple bacteria*) [22]. Esso contiene al suo interno la batterioclorofilla *a* (BChl *a*) e molte specie di carotenoidi. La composizione dei carotenoidi dipende dalle condizioni di luminosità applicate durante la crescita di questi batteri. Nei nostri esperimenti abbiamo utilizzato un campione di *vinosum* THL40 fornitoci

dal gruppo del prof. Codgdell dell'University of Glasgow. Tale campione è stato cresciuto in condizioni di alta luminosità (High Light) alla temperatura di 40°. La presenza del complesso antenna LH2 e della batterioclorofilla *a*, crea uno split della banda centrata ad 800 nm (B800), facilmente visibile dallo spettro di assorbimento del campione fig.5.2.1 realizzato mediante lo spettrofotometro del nostro laboratorio (JASCO V-570).

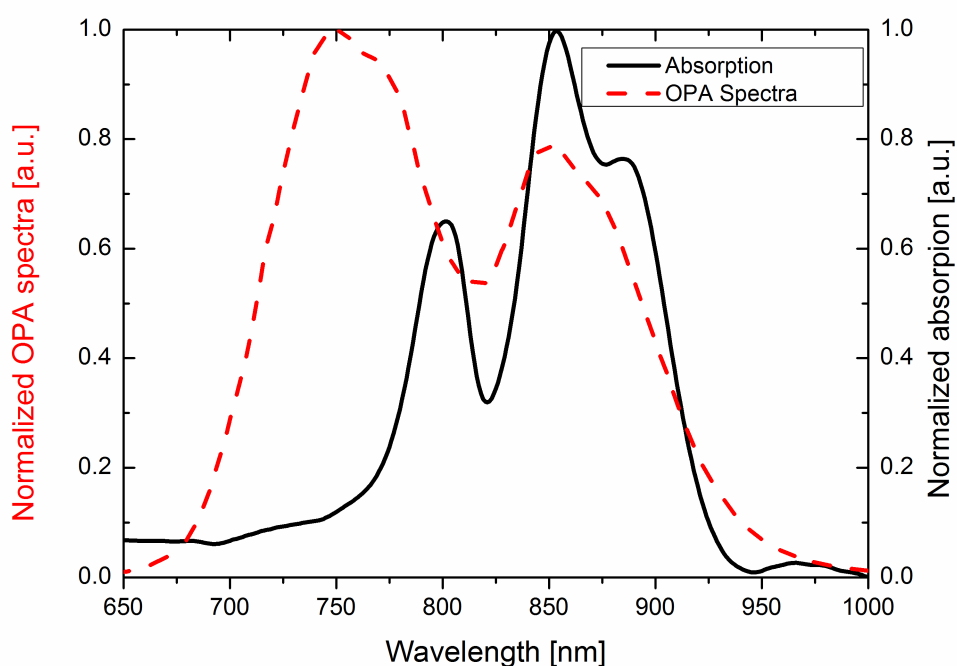


FIGURA 5.2.1. Spettro di assorbimento normalizzato del campione di vinosum THL 40 (linea nera). Spettro normalizzato dell'OPA (linea rossa tratteggiata).

Al fine di rendere compatibile lo spettro di assorbimento del nostro campione con lo spettro dell'OPA a due stadi, abbiamo accordato quest'ultimo nella regione spettrale di interesse, ottenendo valori di rumore molto bassi ($\text{rms} < 0,3\%$ su gran parte della banda). Il campione è stato preparato nella cappa chimica del nostro dipartimento, utilizzando una proporzione di 1:1 tra THL 40 ed un buffer di acqua salina (che riproduce molto bene l'habitat del vinosum), in particolare $100\mu\text{l}$ di vinosum e $100\mu\text{l}$ di buffer. In questo modo abbiamo ottenuto una optical density (OD)

pari a 0.25 (nel picco del massimo della banda B800). Con questo valore di assorbimento è stato possibile effettuare misure di spettroscopia elettronica bidimensionale per molte ore, senza danneggiare il campione.

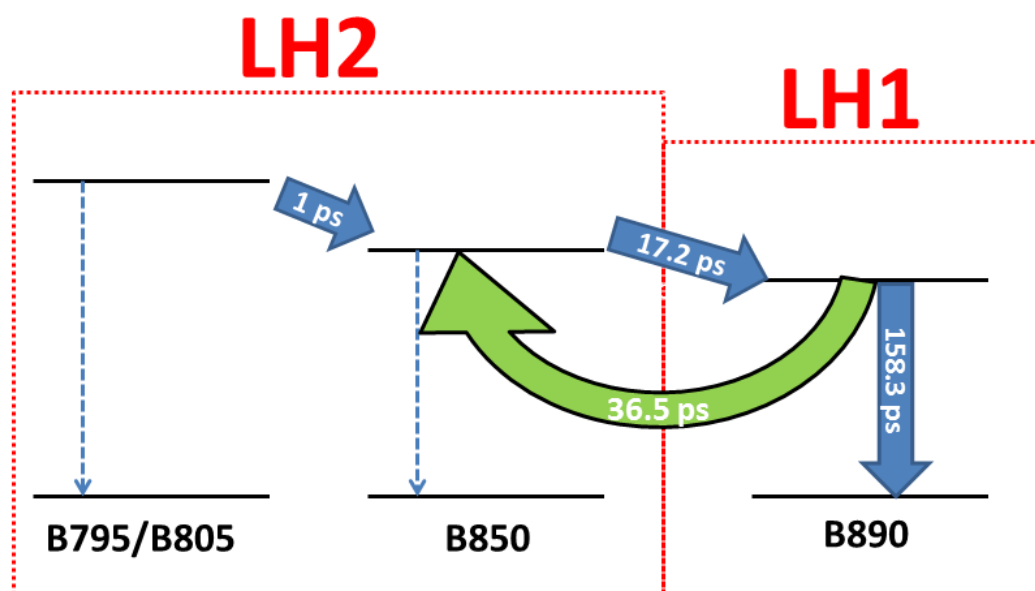


FIGURA 5.2.2. Schema dei livelli energetici del vinosum. Le frecce blu indicano i trasferimenti di energia diretti, mentre la freccia verde indica un trasferimento di energia inverso.

In fig. 5.2.2 mostriamo lo schema dei livelli energetici del THL40. Lo schema è diviso in due blocchi: il blocco inerente al complesso LH2 ed il blocco del complesso LH1. Dallo schema emerge come il primo blocco sia costituito da tre bande: le prime due sono centrate a 795 nm e 805 nm (B795/B805:spetttralmente molto vicine, pertanto vengono rappresentate mediante un'unica banda), mentre la terza risulta essere centrata a 850 nm (B850 nm). Il secondo blocco è costituito da un'unica banda B890, quindi centrata a 890 nm. Le frecce in blu stanno ad indicare trasferimenti diretti dell'energia, che possono avvenire all'interno dello stesso complesso LH2 con durata temporale prossima al picosecondo (B795/B805→B850), oppure tra il complesso LH2 e LH1 con scala di tempo decisamente più lunga, prossima ai 17 ps (B850→B890). La freccia verde invece indica un trasferimento di energia inverso (B850←B890), da recenti studi compiuti sul Vinosum si dimostra che un eccitone B890 ha una probabilità > 50% di subire un trasferimento di energia inverso.

Le scale temporali di questi processi sono state misurate mediante esperimenti di pump-probe, eseguite dal gruppo di ricerca del prof. Codgell.

Nel corso dei nostri esperimenti ci siamo focalizzati su ritardi non superiori ai 10 ps, come vedremo nel prossimo paragrafo grazie alla spettroscopia bidimensionale riusciamo ad osservare il trasferimento di energia diretto (B795/B805→B850).

5.3. Mappe 2D

Come discusso in precedenza, lo spettro di assorbimento del Vinosum THL40 è costituito dalla sovrapposizione di quattro picchi dovuti alle seguenti bande: B790, B805 e B850 appartenenti al complesso antenna LH2 e la banda B890 appartenente al complesso LH1.

Cominciamo la nostra analisi partendo dalla mappa a ritardo $T=20$ fs fig. 5.3.1, essa è caratterizzata da tre contributi lungo la diagonale dovuti all'eccitazione delle batterioclorofille: B795/B805, B850 e B890, rispettivamente picco A,B,C in figura. Ognuna di essa contribuisce ad un segnale positivo di photobleaching (colore rosso nella mappa) ed un segnale negativo (blu in figura) dovuto all'assorbimento fotoindotto (PA), leggermente spostato in energia rispetto al corrispondente (PB), causato dalla transizione eccitone→bi-eccitone. Il fatto che i segnali positivi sono posizionati lungo la diagonale, significa che a tempi così brevi non è presente una redistribuzione dell'energia, quindi se eccitiamo una transizione ad una certa lunghezza d'onda osserviamo la stessa transizione diseccitata dal probe.

Per ritardi T maggiori, si osserva come all'aumentare del ritardo si ha la formazione dei cross-peaks in corrispondenza delle batterioclorofille B850 e B890 pompate ad 800 nm (D ed E), questo ci suggerisce la presenza di un trasferimento diretto di energia tra B795/B805 e B850, B890; ovvero dalla batterioclorofilla con livello energetico più alto del complesso antenna LH2 a quello con livello energetico più basso e verso la BChl 890 del complesso antenna LH1.

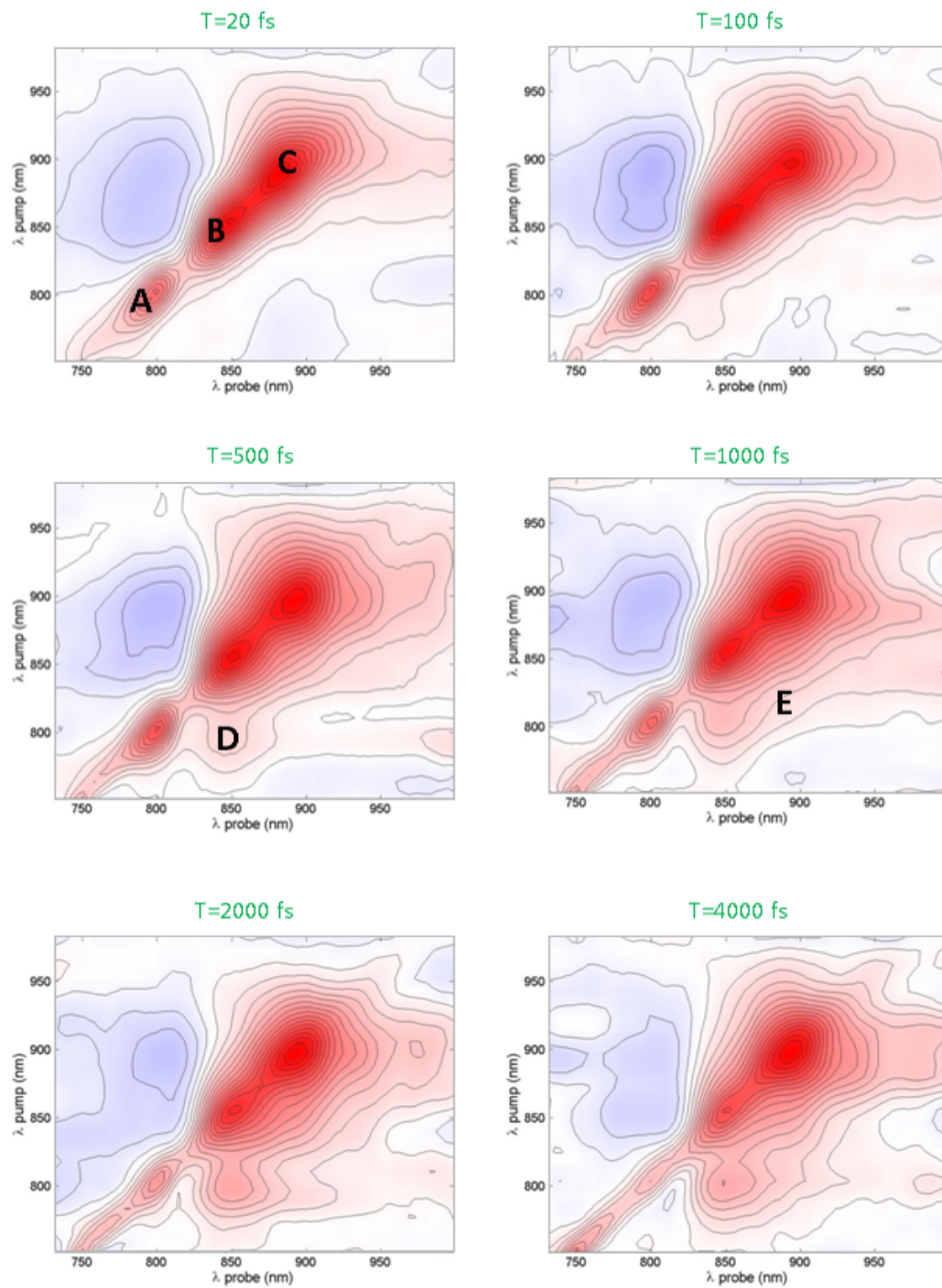


FIGURA 5.3.1. Mappe di spettroscopia bidimensionale degenera, a diversi ritardi tra il secondo pump ed il probe.

Inoltre si nota come l'intensità dei picchi presenti al tempo $T=20$ fs diminuisce, mentre l'intensità dei cross-peaks va aumentando, sintomo del fatto che sta avvenendo un significativo trasferimento energetico, tale processo ha il suo massimo intorno a $T=2$ ps. Al tempo $T=4$ ps si nota la quasi completa scomparsa del picco sulla diagonale a 800 nm, dovuto al quasi completo trasferimento di energia verso B850 e B890.

Da questo esempio di analisi delle mappe 2D, si nota la grande potenza della 2DES. Infatti in un esperimento classico di pump-probe non avremo mai potuto osservare il trasferimento di energia tra le diverse batterioclorofille e quindi la formazione dei singoli cross-peaks, poiché la mappa di pump probe è costituita dall'integrale di tutte le frequenze di pump. Questo risulta molto chiaro analizzando la mappa di pump-probe di fig. 5.3.2.

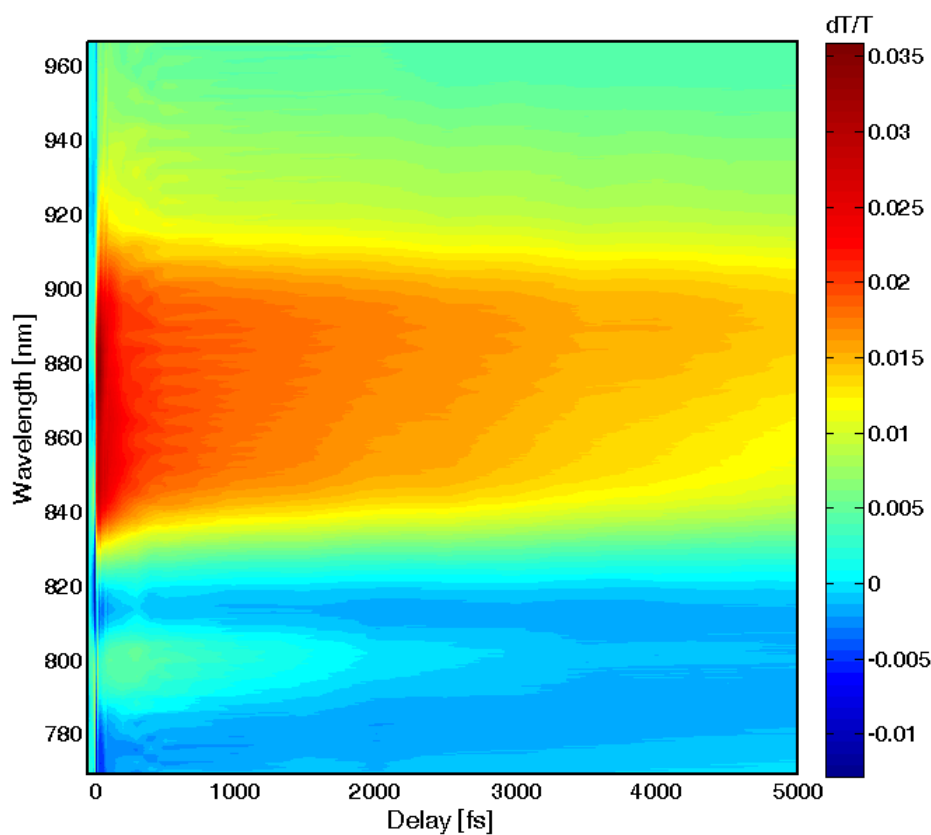


FIGURA 5.3.2. Mappa di pump-probe, si nota subito come non siano distinguibili i trasferimenti energetici rilevati mediante la 2DES.

5.4. Dinamiche ultraveloci

In quest'ultimo paragrafo vorrei analizzare le dinamiche ultraveloci viste nel paragrafo precedente.

La prima dinamica che analizziamo è quella del picco A sulla diagonale, essa è stata ricavata dalla mappa di pump probe estratta dalle misure di 2DES (facendo l'integrale su tutte le frequenze di pump) fig.5.4.1:

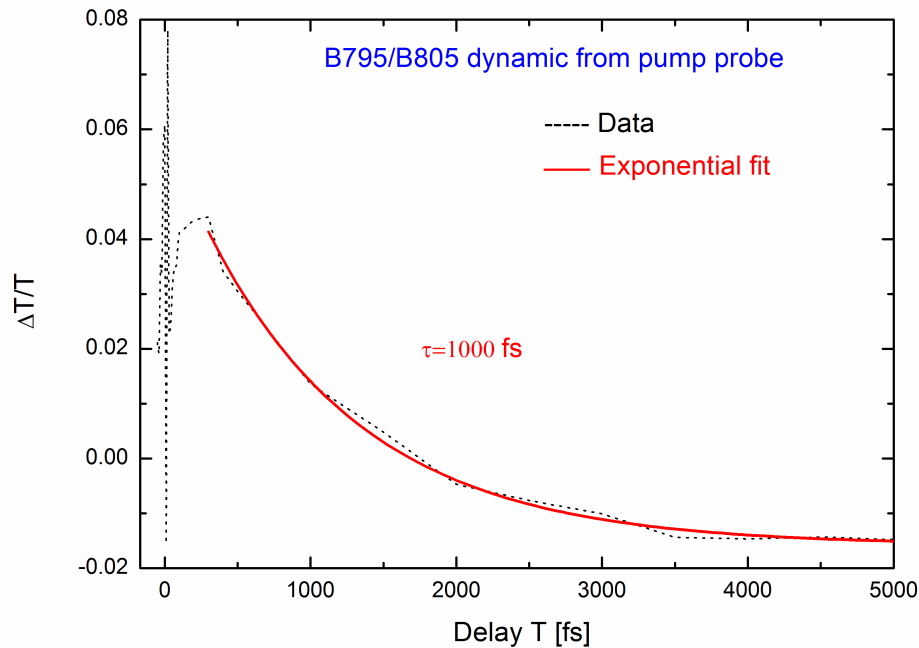


FIGURA 5.4.1. Dinamica del picco A (B795/B805) da misure di pump probe.

Mediante un fit esponenziale ad una costante di tempo, ricaviamo una costante di tempo relativa al trasferimento di energia paria a $\tau = 1080$ fs. Questo valore non è però caratteristico del solo trasferimento energetico tra il picco A e B, ma esso contiene al suo interno, costanti caratteristiche di processi che non sono distinguibili attraverso una mappa di pump probe (come ad esempio i contributi di assorbimento degli stati eccitati).

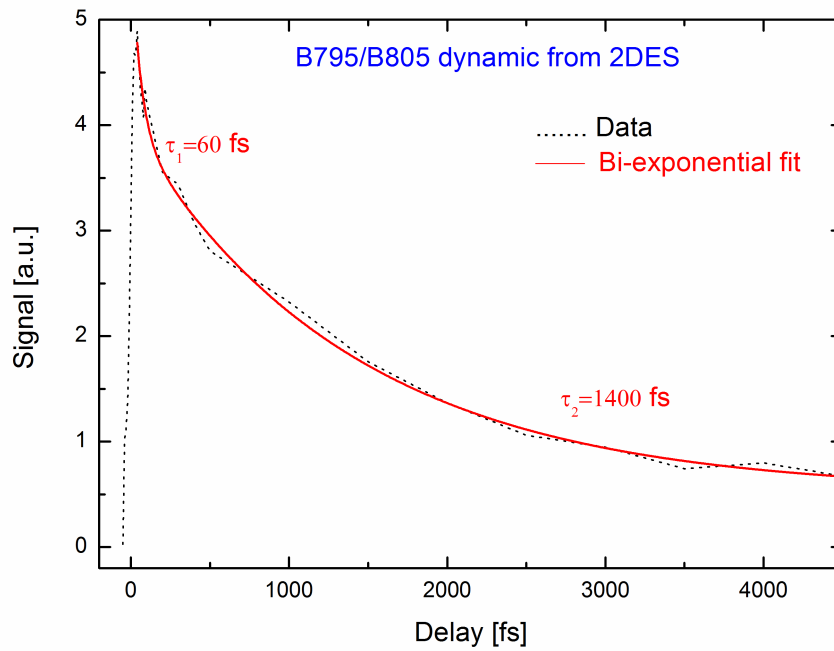


FIGURA 5.4.2. Dinamica della B795/B805 ricavata dalla mappa 2D.

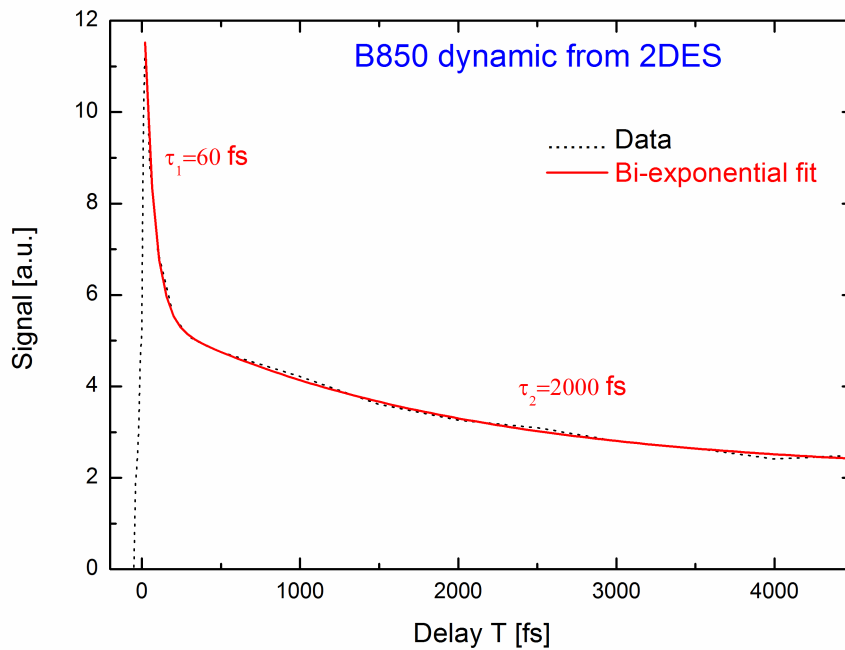


FIGURA 5.4.3. Dinamica della B850 ricavata dalla mappa 2D.

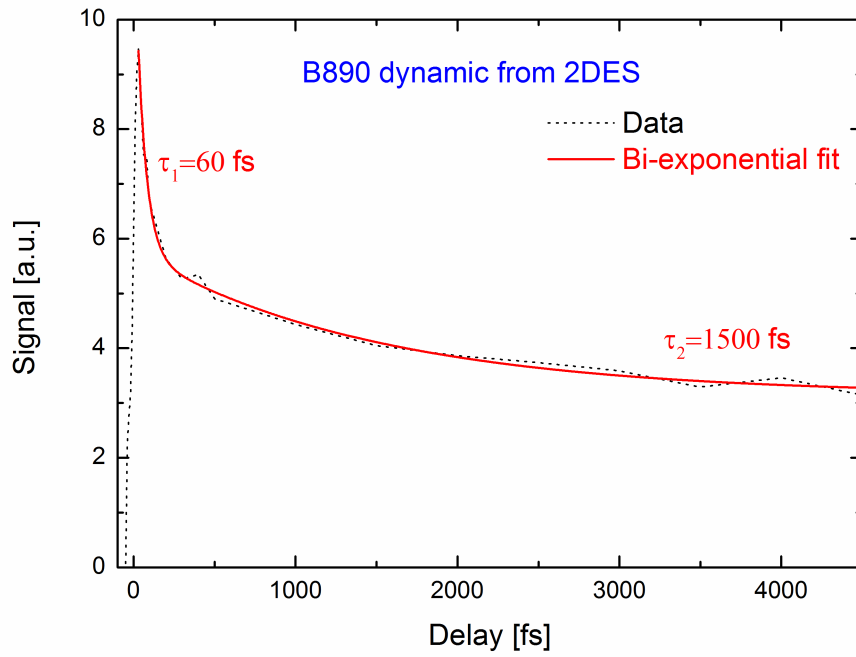


FIGURA 5.4.4. Dinamica della B890 ricavata dalla mappa 2D.

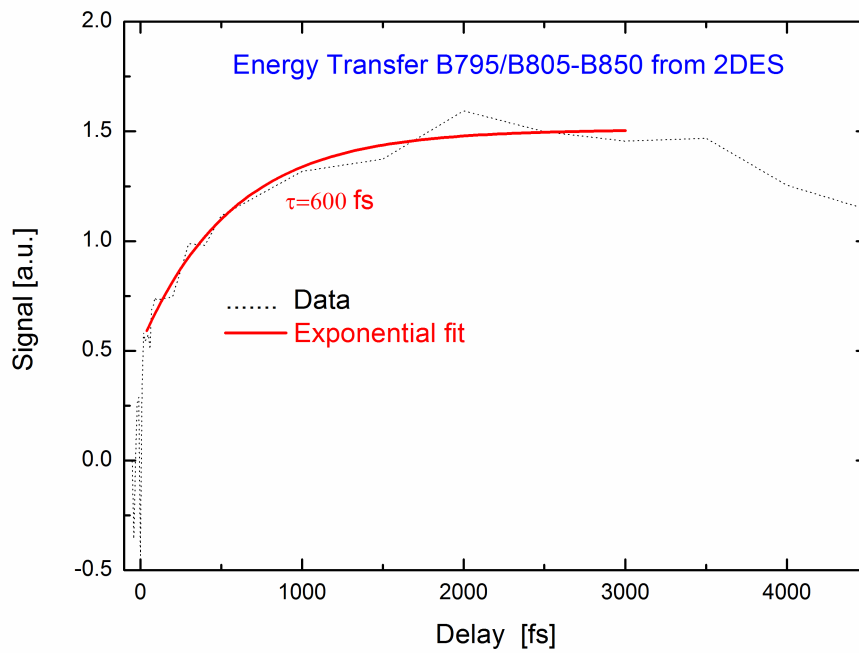


FIGURA 5.4.5. Dinamica del trasferimento energetico tra: B795/B805 e B850.

Quindi per avere informazioni relative alla dinamica del solo picco A, dobbiamo ricavare le costanti caratteristiche dalle mappe di 2DES, fig.5.4.2. Per far ciò abbiamo interpolato più punti nella regione prossima al picco di interesse ($\lambda_{pump} = \lambda_{probe} = 800nm$), e fittando la curva mediante un esponenziale a due costanti di tempo otteniamo: una costante di tempo veloce $\tau_1 = 58,55$ fs, che può essere legata a qualche meccanismo che utilizza la batterioclorofilla per proteggersi dall'illuminazione al fine di dissipare energia; ed una costante di tempo più lunga $\tau_2 = 1412$ fs, la quale è legata in parte al trasferimento di energia verso la BChl 850. Da quest'analisi notano le informazioni aggiuntive che otteniamo con l'analisi delle mappe 2D.

Ripetiamo lo stesso studio sul picco B fig.5.4.3, quindi analizziamo dalle mappe 2D la regione prossima a ($\lambda_{pump} = \lambda_{probe} = 850nm$), effettuando lo stesso fit, otteniamo due costanti di tempo, quella breve $\tau_1 = 62,41$ fs legata probabilmente a processi di protezione della batterioclorofilla, mentre la costante lunga $\tau_2 = 1903$ fs questa volta è legata al trasferimento di energia verso il complesso antenna LH1, e quindi alla BChl 890.

Per completezza riportiamo anche la dinamica della BChl 890 fig. 5.4.4, concentrandoci intorno al picco C ($\lambda_{pump} = \lambda_{probe} = 850nm$), eseguendo lo stesso studio ricaviamo: la costante di tempo breve $\tau_1 = 57,13$ fs con la stessa interpretazione fisica fatta in precedenza, e la costante di tempo lunga $\tau_2 = 1493$ fs attribuibile al rilassamento della BChl 890 allo stato ground, oppure ad un principio di trasferimento inverso di energia sulla BChl 850.

Infine l'ultima dinamica che vorrei mostrare è quella relativa al trasferimento energetico tra il picco A e B, ovvero la dinamica di formazione del cross-peak D ($\lambda_{pump} = 800nm$, $\lambda_{probe} = 850nm$), per avere anche un riscontro con il tempo caratteristico ottenuto dalle misure eseguite dal gruppo del Prof. Cogdell fig.5.4.5

Mediante un fit esponenziale, ricaviamo che la costante di tempo del trasferimento energetico sotto esame è pari $\tau = 587$ fs, valore leggermente inferiore a quello riportato da misure di pump probe precedentemente svolte.

CAPITOLO 6

Conclusioni e prospettive

Durante questo percorso di tesi, è stato possibile realizzare un particolare amplificatore ottico parametrico, che riuscisse ad amplificare una banda di guadagno centrata alla lunghezza d'onda del sistema laser utilizzato, generando impulsi con durata inferiori ai 10 fs vicino al valore *transform-limited*. Le caratteristiche di questo sistema ci permettono di poter studiare un gran numero di campioni che assorbono in questo intervallo spettrale, come ad esempio le batterioclorofille. Successivamente grazie alla tecnica 2DES si è potuto studiare le dinamiche di trasferimento di energia, proprie di un particolare campione fotosintetico: l' *Allochromatium vinosum*, ancora poco noto in letteratura. In questi mesi è stato compiuto molto lavoro sperimentale, stringendo collaborazioni con diversi gruppi esteri, per poter studiare tale campione.

In futuro sarà possibile effettuare misure di spettroscopia bidimensionale a due colori, sincronizzando due OPA (di cui uno sarà quello realizzato durante questo lavoro di tesi), al fine di investigare nuove tipologie di campioni. Il nostro gruppo di ricerca ha in programma di effettuare misure di spettroscopia bidimensionale nella regione dell' UV, al fine di studiare alcune proteine, tra cui il DNA. Per questo motivo è in atto la realizzazione, nel nostro laboratorio di spettroscopia bidimensionale, di un secondo setup per questa tipologia di misure, a cui sto personalmente prendendo parte.

Appendice A

Frequency-Resolved Optical Gating (FROG)

All'interno della mia attività di tesi mi sono occupato anche dello studio della tecnica FROG, applicandomi alla rivisitazione di un software che fosse intuitivo e facilmente utilizzabile, senza perdere la rigosità dell'analisi dei dati.

La Frequency-Resolved Optical Gating (FROG) [13, 15], è una tecnica utilizzata per la misura della durata temporale di un impulso estremamente breve (a femtosecondi). Questa tecnica si basa su un concetto molto semplice: al fine di misurare la durata di un impulso bisogna utilizzare una sonda con durata confrontabile, ovviamente la sonda sarà lo stesso impulso. Per far ciò si utilizzano delle finestre temporali a diversi ritardi, così da ricostruire lo spettrogramma dell'impulso.

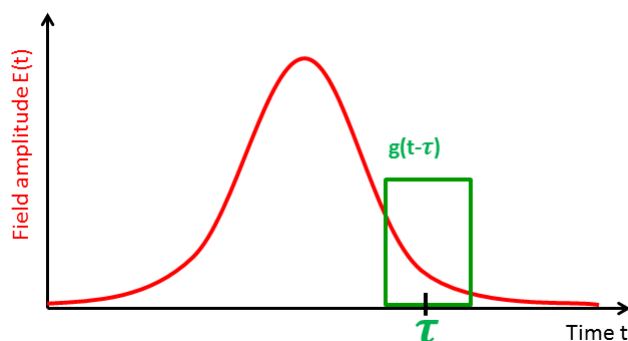


FIGURA 6.0.1. Spettrogramma di $E(t)$, mediante il gate temporale $g(t, \tau)$ centrato a τ .

Chiamiamo $E_{sig}(t, \tau)$, il campo elettrico ottenuto mediante una finestra temporale $g(t, \tau)$ centrata a τ fig. 6.0.1. Mediante lo spettrogramma ottenuto ovvero $S(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E(t) \cdot g(t - \tau) e^{-i\omega t} dt \right|^2$ riusciamo ad ottenere antitrasformando, informazioni sulla frequenza e sull'intensità del campo $E(\tau)$, successivamente facendo

una scansione su tutti i ritardi τ otteniamo l'intero spettrogramma del nostro impulso e quindi informazioni sul campo elettrico del nostro impulso da analizzare, tradotto analiticamente:

$$(6.0.1) \quad E(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} E(t) \cdot g(t - \tau) d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} E_{sig}(t, \tau) d\tau$$

L'algoritmo completo per la ricostruzione del campo $E(t)$ è riportato nella seguente figura [14]:

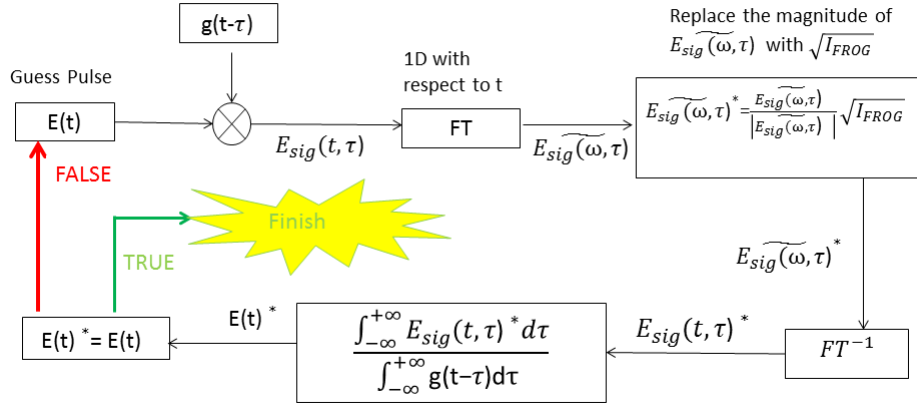


FIGURA 6.0.2. Algoritmo per la ricostruzione del campo elettrico dell'impulso sotto esame.

Second Harmonic Generation FROG (SHG-FROG)

Adesso entriamo nel merito della tecnica FROG utilizzata nei nostri laboratori. Essa utilizza come finestra temporale il campo dell'impulso stesso, quindi il segnale rilevato dall'OMA sarà:

$$(6.0.2) \quad I_{FROG}(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E(t) \cdot E(t - \tau) e^{-i\omega t} dt \right|^2$$

in questa tecnica viene utilizzato un setup simile all'interferometro di Michelson fig. 6.0.3, in cui viene generato una replica del impulso da investigare, opportunamente ritardata mediante una linea di ritardo motorizzata, i due impulsi vengono inviati non collinearmente sul un cristallo di BBO. All'uscita del cristallo avremo tre segnali,

due legati alla seconda armonica dei singoli impulsi ed uno legato alla frequenza somma, quest'ultimo segnale viene focalizzato ed inviato su uno spettrometro.

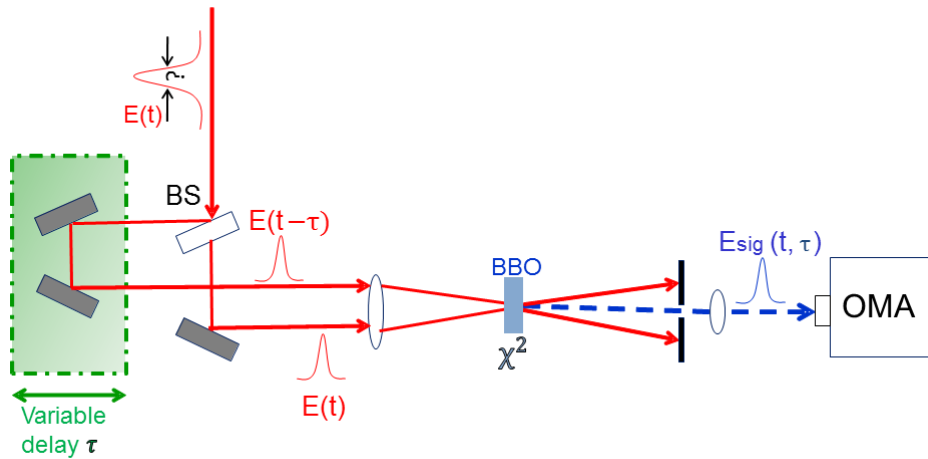


FIGURA 6.0.3. Setup sperimentale per SHG-FROG

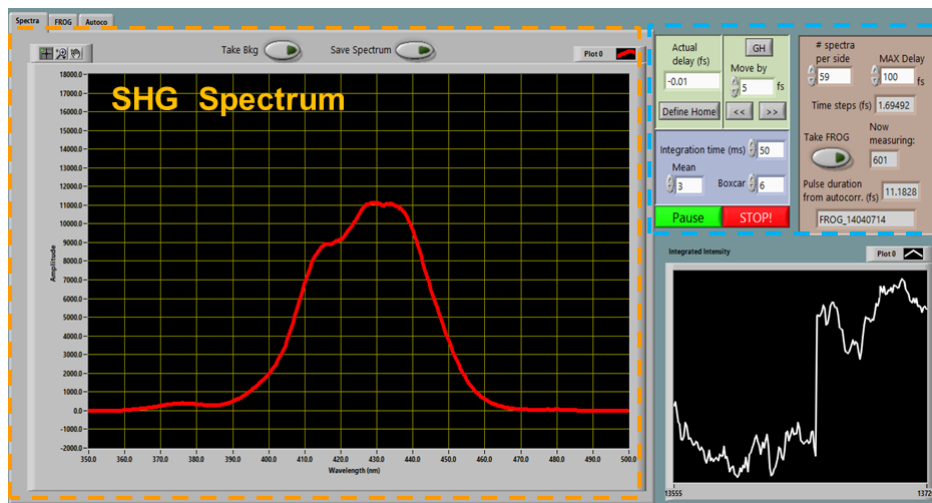


FIGURA 6.0.4. Schermata del programma Labview per lo studio e l'analisi della mappa FROG.

Successivamente mediante un programma Labview fig. 6.0.4 riusciamo ad ottenere le seguenti informazioni: una stima della durata dell'impulso ricavata mediante l'autocorrelazione del segnale e la mappa FROG (un esempio è mostrato nel capitolo 2). Infine per avere una stima più accurata, usiamo un programma Matlab molto complesso, il quale sfrutta l'algoritmo descritto in precedenza, riuscendo a ricostruire spettro e fase dell'impulso in esame fig. 6.0.5.

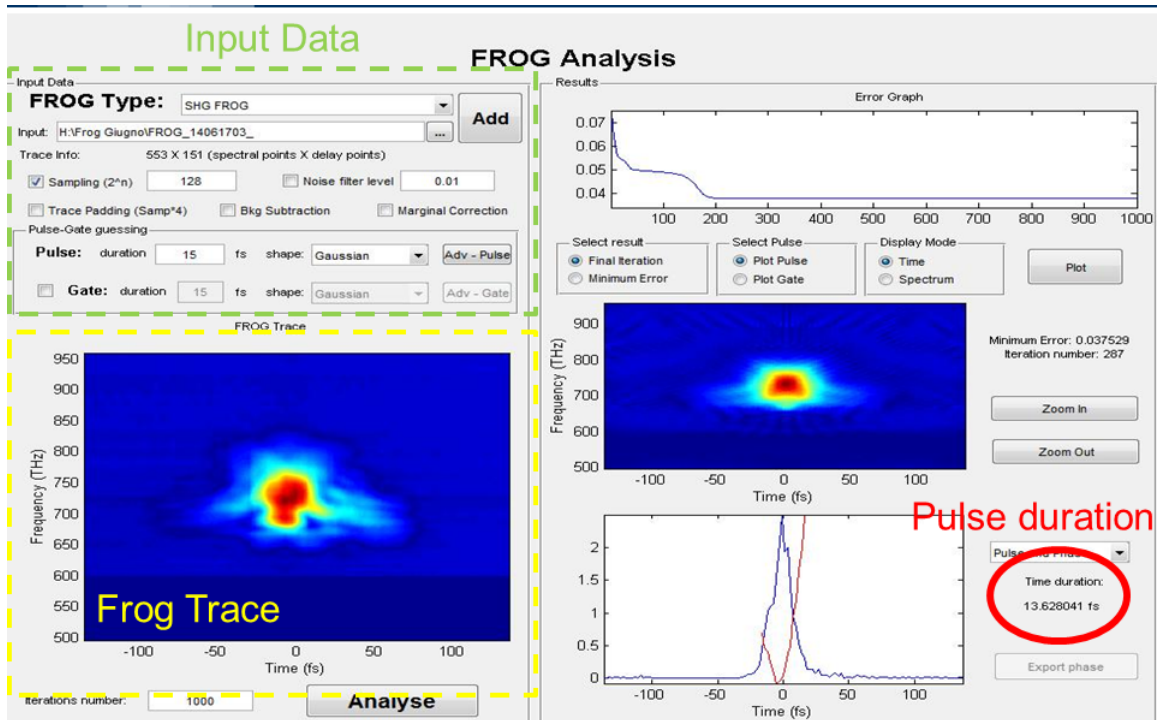


FIGURA 6.0.5. Programma Matlab per la ricostruzione di spettro e fase, al fine di ricavare la durata temporale dell'impulso.

Concludo questa appendice sottolineando, che questa particolare tecnica FROG che sfrutta la generazione della frequenza somma, risulta essere molto semplice dal punto di vista sperimentale, ma essendo basata su un processo non lineare del secondo ordine, perdiamo informazione sul segno del chirp (qualora sia presente) dell'impulso. Per far fronte a questo problema, basta ad esempio aggiungere delle wedges di SiO_2 , mediante le quali facendo due misure con e senza wedges, ed analizzando la variazione della durata temporale di queste due misure, riusciamo a ricavare il segno del *chirp*.

Appendice B

Diagrammi di Feynman

In questa appendice vorrei spiegare brevemente alcune regole per lo studio e comprensione dei diagrammi di Feynman. Originariamente questi diagrammi vennero introdotti da Feynman per spiegare in maniera semplice e veloce, i fenomeni di interazione radiazione-materia. Questi fenomeni si basano su tre eventi elementari [11] :

- (1) un fotone si propaga da un punto ad un altro.
- (2) un elettrone si propaga da un punto ad un altro.
- (3) un elettrone emette o assorbe un fotone.

ad ognuno di questi eventi elementari corrisponde un'ampiezza (una freccia) che può essere determinata in base ad alcune regole.

Di seguito riporto alcune regole da seguire al fine di comprendere questi diagrammi [7]:

- Le linee verticali rappresentano l'evoluzione temporale del *ket* e *bra* della matrice densità. Il tempo evolve dal basso all'alto.
- Le interazioni con il campo elettrico vengono rappresentate mediante delle frecce. L'ultima interazione, che è originata dalla traccia $P^{(n)}(t) = \langle \mu \rho^{(n)}(t) \rangle$, è spesso indicata con una freccia diversa (tratteggiata).
- Ogni diagramma ha segno $(-1)^n$, dove n è il numero di interazione dalla destra, questo poiché ad ogni istante di tempo l'interazione proviene dalla parte destra del commutatore, portando un segno meno. L'ultima interazione, non facendo parte del commutatore, non è presa in considerazione nelle regole del segno.
- Una freccia che punta verso destra, rappresenta un campo elettrico con

$e^{-i\omega t + ikr}$. Questa regola esprime il fatto che la parte reale del campo elettrico $E(t) = 2E_0(t) \cdot \cos(\omega t - kr)$ può essere separato in frequenze positive e negative $E(t) = E_0(t) \cdot (e^{-i\omega t + ikr} + e^{+i\omega t - ikr})$. La luce emessa, ad esempio l'ultima interazione, ha come frequenza e vettore d'onda la somma delle frequenze e vettori d'onda in ingresso.

- Una freccia che punta verso il sistema rappresenta una eccitazione nel corrispondente lato della matrice densità, mentre una freccia uscente dal sistema rappresenta una de-eccitazione. Questa regola è conseguenza della *rotating wave approximation*. Poiché l'ultima interazione corrisponde ad un' emissione di luce, la freccia è sempre uscente dal sistema.
- L'ultima interazione deve finire sempre in uno stato popolato.

Concludo questa appendice, sottolineando il fatto che in interazione complesse, sono presenti un gran numero di interazioni (nel caso di un campo generato da tre impulsi arriviamo a 864 interazioni), tale numero può essere notevolmente ridotto sfruttando le seguenti approssimazioni:

- (1) Direzione temporale.
- (2) *Rotating wave approximation*.
- (3) Phase matching

Tali approssimazioni fanno sì che passiamo dalle 864 interazioni, dell'esempio precedente, a 2 interazioni!

Appendice C

Sea Tadpole

In questa appendice, introduciamo la tecnica SEA-TADPOLE (Spatial Encoded Arrangement for Temporal Analysis by Dispersing a Pair of Light E-fields) [19]. Questa tecnica permette di misurare la differenza della fase spettrale tra due impulsi, mediante un semplice algoritmo ed un semplice apparato sperimentale. Il concetto che ne sta alla base è molto semplice: usiamo un impulso con caratteristiche note (ad es. la compressione), al fine di studiare le stesse caratteristiche di un impulso con proprietà sconosciute.

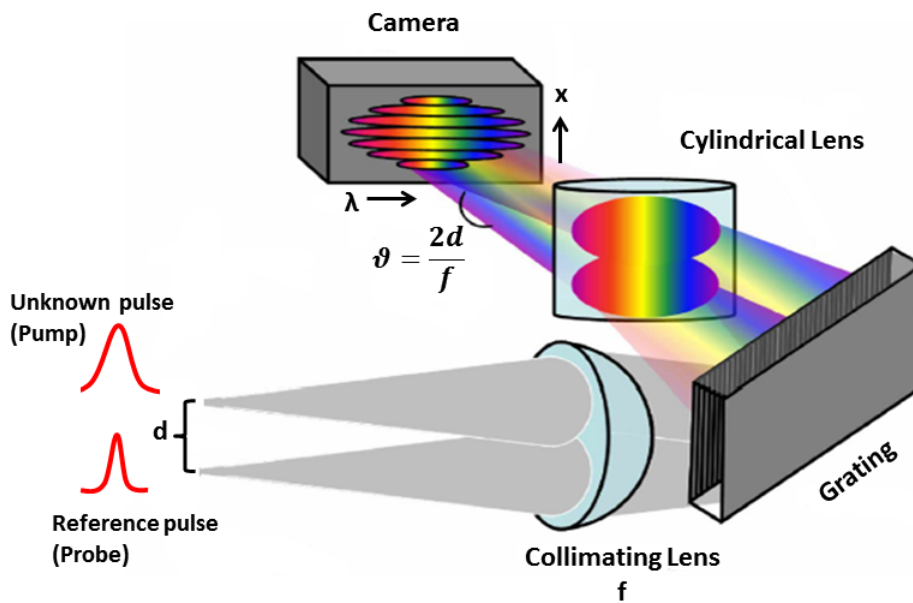


FIGURA 6.0.6. Setup SEA TADPOLE.

In fig. 6.0.6 rappresentiamo lo schema del setup della TADPOLE: inviamo i due impulsi in geometria non collineare su un grating, che ha il compito di disperdere spazialmente le varie lunghezze d'onda dei due impulsi, in un secondo momento gli

impulsi arrivano su una lente cilindrica che ha il compito di focalizzarli su una camera CCD, con un angolo ϑ che dipende dalla distanza tra i due impulsi all'ingresso della TADPOLE (nel nostro setup i due impulsi vengono allineati verticalmente mediante un periscopio) e dalla focale della lente di collimazione (posta prima del grating). In questo modo riusciamo a far interferire le componenti spettrali dei due impulsi. Otteniamo una mappa bidimensionale $S(x, \omega)$, caratterizzata da una risoluzione spaziale sull'asse verticale della camera ed una risoluzione spettrale su quello orizzontale. Quindi a differenza delle tecniche interferometriche risolte in tempo, in cui otteniamo delle frange di interferenze risolte in frequenza, nella TADPOLE otteniamo una risoluzione spaziale imponendo che i due impulsi siano sovrapposti temporalmente. sistema imponiamo una sovrapposizione temporale tra i due impulsi.

Per ricavare la fase dalla mappa $S(x, \omega)$, utilizziamo un algoritmo che sfrutta la trasformata di Fourier che agisce sulle componenti spaziali, in questo modo riusciamo ad eliminare la componente continua (DC). Adesso andiamo ad analizzare dal punto di vista analitico.

Consideriamo due impulsi sovrapposti temporalmente, i quali vengono inviati mediante il setup descritto in precedenza. Il segnale rilevato dalla camera CCD sarà dato da:

$$(6.0.3) \quad S(x, \omega) = S_{ref}(\omega) + S_{unk}(\omega) + 2\sqrt{S_{ref}(\omega)}\sqrt{S_{unk}(\omega)}\cos(2kx\sin\vartheta + \varphi_{ref}(\omega) - \varphi_{unk}(\omega))$$

Questo segnale è molto simile a quello misurato in un esperimento di interferometria classico, tranne per il fatto che in questo caso risulta essere risolto spazialmente e spettralmente, inoltre abbiamo una dipendenza spaziale (x) lineare nell'argomento del coseno (anziché ω). Mediante una semplice trasformata di Fourier nella coordinata spaziale x dell'eq. 6.0.3 otteniamo:

$$(6.0.4) \quad S(k, \omega) \propto \sqrt{S_{ref}(\omega)S_{unk}(\omega)}e^{-i(\varphi_{ref}(\omega) - \varphi_{unk}(\omega))}$$

quindi, riusciamo ad isolare il termine di fase rispetto al resto dell'informazione senza perdere la risoluzione spettrale fig. 6.0.7

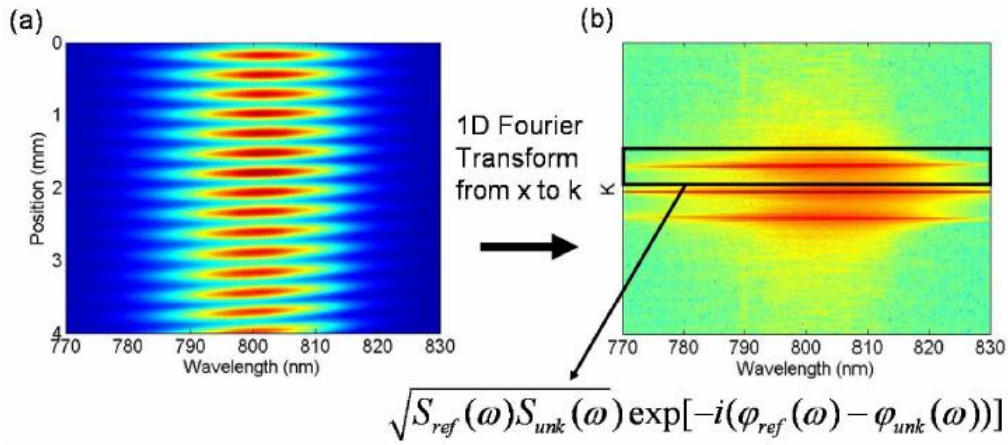


FIGURA 6.0.7. Ricostruzione della fase nella SEA-TADPOLE. (a) classica mappa di un esperimento che sfrutta la SEA-TADPOLE. (b) trasformata di Fourier 1D rispetto alla coordinata spaziale x . Le frange ci danno informazioni sull'interferenza e quindi sulla differenza di fase tra l'impulso di riferimento (nel nostro caso il probe) e l'impulso incognito (pump).

Grazie a questa tecnica, riusciamo anche a conoscere il segno della differenza di fase, in quanto conosciamo con esattezza la posizione relativa dei fasci (nel nostro caso abbiamo che il segnale di riferimento viaggia sotto rispetto quello sconosciuto).

Appendice D

Linee guida software esperimento 2DLinee Guida Software

In questa appendice illustrerò sinteticamente quali sono i “passi” da svolgere per poter condurre un esperimento di *pump-probe* o di *2DES* nel nostro laboratorio *Stratus*.

Software

- Lanciare il software Labview 2014;
- aprire il file *Main* e premere *run*;
- controllare che le luci dei bottoni *Mono*, *Motor T1* e *Motor T2* siano verdi;
- lo spettrometro misura lo spettro del segnale e lo visualizza nello spettrogramma in alto nel *front panel*;
- se necessario, modificare la lunghezza d’onda centrale su cui è impostato lo spettrometro;
- misurare e sottrarre il *background*, cliccando sul bottone *BACKGROUND*.

Pump-Probe spatial overlap

- Per muovere la slitta *Zaber*, aprire il file *Labview* “Console-Ju” in *C/data/ZaberTSeries/Julien_tries*;
- posizionare un *pin hole* sulla slitta al posto del campione;
- focalizzare il fascio di *probe* sul *pin hole*, massimizzando la sua intensità spettrale muovendo la slitta *Zaber* (se necessario, utilizzare un attenuatore per evitare la saturazione);

- muovere la slitta *Zaber* anche lungo la direzione z tramite l'apposita vite micrometrica, per trovare il punto focale;
- ottimizzare l'overlap tra *pump* e *probe*, muovendo il fascio di *pump* tramite lo specchio apposito;¹

Pump-Probe temporal overlap

- Quando sia *pump* che *probe* sono focalizzati sul pin hole, il *pump* è scatturato sullo spettrometro;
- è possibile vedere il segnale di interferenza tra *pump* e *probe* se il loro ritardo relativo è intorno a 0 (nel caso di esperimento *degenere*);
- cambiando il ritardo T_2 con i relativi bottoni sul front panel, definire il *ritardo 0* cliccando sul bottone “define home”;
- prestare attenzione a scegliere il corretto *ritardo 0*: è possibile infatti che l'interferenza sia causata da un pre- o post-impulso di *pump*. E' meglio fare uno scan di T_2 e scegliere il *ritardo 0* corrispondente al segnale di interferenza con intensità massima;
- nel caso di *two colors pump-probe*, usare il campione “Cerca Segnale” per trovare il *ritardo 0*.

Calibrazione

- Bloccare il fascio di *probe*;
- sempre guardando il segnale di interferenza, trovare il tempo $T_1 = 0$ (tra i due impulsi di *pump*), sia modificando la lunghezza di inserzione della terza *wedge*, sia usando i bottoni nella finestra “ t_1 motor” che permettono di muovere le prime due *wedges*; cliccare poi “define home”;

¹In questa appendici useremo T_1 per il ritardo temporale tra i due impulsi di *pump* (precedentemente indicato con τ); e T_2 per il ritardo temporale tra il secondo impulso di *pump* e il *probe* (precedentemente indicato con T).

- se necessario, attenuare il fascio di *pump* per evitare la saturazione (a destra sul *front panel* è presente l'indicatore "Diode" che visualizza l'intensità del fascio di *pump*);
- scegliere gli *scan parameters*;
- chiudere il pin hole sul fascio di *pump* prima delle *wedges* per minimizzare la dimensione di macchia del fascio;
- cliccare su "Method→Calibration";
- cliccare sul bottone "calibration" in alto a sinistra: si apre in questo modo la finestra della calibrazione;
- aprire i dati appena salvati in *C/Data/2DAcquisition* e clicca su *CALIB* per caricarli.

Phasing

- In "Bin", scrivere il valore di "Time" che corrisponde al massimo dell'interferogramma;
- sotto l'interferogramma, sono visualizzate spettro e fase spettrale, ottenute tramite la trasformata di Fourier; scegliere il corretto valore di Bin che rende la fase più piatta possibile.

Pump Probe / 2DES

Prima di condurre un esperimento, ottimizzare il segnale, il punto focale e l'intensità.

Pump Probe:

- Cliccare sul bottone " T_2 delay" e scegliere "Start time", "End time" e "Number of steps" per ciascun intervallo necessario;
- cliccare su "Method→Pump Probe Motor T_2 ": in questo modo si inizia l'esperimento;
- per fermare l'esperimento, cliccare su "Method→free running".

2DES

- Cliccare sul bottone “ T_2 delay” e scegliere “Start time”, “End time” e “Number of steps” per ciascun intervallo necessario;
- cliccare su “Method→2D continuous scan”: in questo modo si inizia l’esperimento;
- per fermare l’esperimento, cliccare su “Method→free running”.

Come allineare le wedges

In un esperimento 2DES, il tempo T_2 tra il secondo impulso di *pump* e l’impulso di *probe* deve essere costante; solamente il tempo T_1 tra i due impulsi di *pump* dev’essere cambiato. Per fare questo:

- entrare nelle *wedge* con un fascio ordinario (polarizzazione s);
- guardare il segnale di interferenza tra questo fascio e il fascio di *probe* (anch’esso polarizzato s);
- tramite la scansione del tempo T_1 (cioè muovendo le *wedges*) le frange di interferenza devono rimanere stabili e non devono muoversi: ciò significa che le prime due *wedges* sono allineate e che il percorso totale nel vetro è costante durante la scansione;
- se invece le frange si muovono, cambiare finemente l’allineamento della prima *wedge* con l’apposita vite micrometrica fino a che le frange rimangono stabili durante una scansione di T_1 .

Come allineare l’ $\alpha - BBO$

- Eliminare la terza e la quarta *wedge*; entra nelle TWINS con un fascio polarizzato a 45° ;

- in questo modo, i fasci ordinario e straordinario divergono maggiormente (si possono infatti vedere due spot sul *pin hole*);
- chiudendo il *pin hole*, lasciar passare solamente il fascio ordinario, e bloccare lo straordinario;
- guardando l'intensità spettrale, porre a 0 l'intensità del fascio ordinario aggiustando il secondo polarizzatore nel tragitto del *pump*;
- inserire l' α -*BBO* dopo le *wedges*, con asse ottico verticale, e ruotarlo finemente fino a che l'intensità spettrale è di nuovo 0;
- ruotare il secondo polarizzatore a 45° , massimizzando il contrasto delle frange di interferenza tra i fasci ordinario e straordinario.

Bibliografia

- [1] A.M.Weiner: "Ultrafast Optics", John Wiley 2009.
- [2] O. Svelto: "Principles of Lasers", Plenum Press, 1998
- [3] P.Maine, D.Strickland, P.Bado, M.Pessot and G.Mourou: "Generation of Ultrahigh Peak Pulses by Chirped Pulse Amplification", IEEE Journal of Quantum Electronics. Vol. 24, No 2, February 1988.
- [4] G.Cerullo and Sandro De Silvestri: "Ultrafast optical parametric amplifiers", Rev. Sci. Instrum. 74, 1 2003.
- [5] A.M Siddiqui, G.Cirmi, D.Brida, F.X. Kartner and G.Cerullo: "Generation of <7fs pulses at 800 nm from a blue-pumped optical parametric amplifier at degeneracy, OPTICS LETTERS/ Vol.34, No.22/ November 15, 2009.
- [6] Daniele Brida, Cristian Manzoni, Giovanni Cirmi, Dario Polli and Giulio Cerullo: " Tracking Ultrafast Energy Flow in Molecules Using Broadly Tunable Few-Optical-Cycle Pulses", IEEE JOURNAL OF SELEVTEED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS, VOL. NO.1, JANUARY/FEBRUARY 2012.
- [7] Peter Hamm: "Principle of nonlinear optical spectroscopy: a pratical approach".
- [8] P. Hamm and M. Zanni: "Concepts and Methods of 2D Infrared Spectroscopy", Cambridge University Press, 2011.
- [9] Richard Pantell, Harold Puthoff: "Fondamentals of quantum electronic" John Wiley, 1989.
- [10] Guglielmo Lanzani: "The photophysics behind phovoltaic and photonics" John Wiley, 2012.

- [11] Richard P. Feynman: "QED", Adelphi, 2012.
- [12] Peter Hamm, Jan Helbing: "Compact implementation of Fourier transform two-dimensional IR spectroscopy without phase ambiguity", Vol. 28, No. 1 / January 2011 / J. Opt. Soc. Am. B.
- [13] Daniel J. Kane and Rick Trebino: "Characterization of Arbitrary Femtosecond Pulses Using Frequency -Resolved Optical Gating", IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS, VOL. 29, NO. 2. FEBRUARY 1993.
- [14] Kenneth W. DeLong and Rick Trebino: "Improved ultrashort pulse-retrieval algorithm for frequency-resolved optical gating", Vol. 11, No. 9/September 1994/J. Opt. Soc. Am. A.
- [15] Rick Trebino, Kenneth W. DeLong, David N. Fittinghoff, John N. Sweetser, Marco A. Krumbugel, Daniel J. Kane, and Bruce A. Richman: "Measuring ultrashort laser pulses in the time-frequency domain using frequency-resolved optical gating", Rev. Sci. Instrum., Vol. 68, No. 9, September 1997.
- [16] Sang-Hee Shim and Martin T. Zanni: "How to turn your pump-probe instrument into a multidimensional spectrometer: 2D IR and Vis spectroscopies via pulse shaping", Phys. Chem. Chem. Phys., 2009, 11, 748–761.
- [17] Daniele Brida, Cristian Manzoni, and Giulio Cerullo: "Phase-locked pulses for two-dimensional spectroscopy by a birefringent delay line", August 1, 2012 / Vol. 37, No. 15 / OPTICS LETTERS.
- [18] Julien Rehaut, Margherita Maiuri, Cristian Manzoni, Daniele Brida, Jan Helbing, and Giulio Cerullo, "2D IR spectroscopy with phase-locked pulse pairs from a birefringent delay line", Rev. Sci. Instr. Vol 85 Issue 12 Dec 2014.
- [19] Pamela Bowlan, Pablo Gabolde, Aparna Shreenath, Kristan McGresham, and Rick Trebino: "Crossed-beam spectral interferometry: a simple, high-spectral-resolution method for completely characterizing complex ultrashort pulses in real time", 27 November 2006 / Vol. 14, No. 24 / OPTICS EXPRESS 11894.

- [20] G. Lanzani, G. Cerullo, and S. De Silvestri, *Coherent Vibrational Dynamics, Practical Spectroscopy*, Taylor & Francis, 2007.
- [21] X. Hu, A. Damjanovic, T. Ritz and K. Schulten: “Architecture and mechanism of the light-harvesting apparatus of purple bacteria” *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 95, 5935 (1998)
- [22] Dariusz M. Niedzwiedzki , David Bina, Nichola Picken , Suvi Honkanen, Robert E. Blankenship, Dewey Holten, Richard J. Cogdell: ”Spectroscopic studies of two spectral variants of light-harvesting complex 2 (LH2) from the photosynthetic purple sulfur bacterium *Allochromatium vinosum*”, *Biochimica et Biophysica Acta* 1817 (2012) 1576–1587.