

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Fisica



Spettroscopia bidimensionale elettronica basata su un interferometro birifrangente

Relatore: Chiar.mo Prof. Giulio Nicola CERULLO
Correlatore: Chiar.mo Prof. Dario POLLI

Tesi di Laurea di:
Fabrizio PREDA
Matr. 800780

Anno Accademico 2013 - 2014

“Speech has allowed the communication of ideas, enabling human beings to work together to build the impossible. Mankind’s greatest achievements have come about by talking. Our greatest hopes could become reality in the future. With the technology at our disposal, the possibilities are unbounded. All we need to do is make sure we keep talking.”

*David Jon Gilmour e Richard
William Wright - Talkin' Hawkin'
(tratto da un discorso di Stephen
William Hawking)*

Indice

Elenco delle Figure	ii
Elenco delle Tabelle	vi
Sommario	vii
Abstract	viii
Introduzione	1
1 Elementi di Spettroscopia Non Lineare	4
1.1 Operatore Densità	4
1.1.1 Valore di aspettazione di un operatore \hat{A}	4
1.1.2 Elementi di matrice	5
1.1.3 Evoluzione temporale della matrice densità	7
1.2 Polarizzazione	11
1.3 Teoria perturbativa	12
1.3.1 Operatore evoluzione temporale	13
1.3.2 <i>Interaction picture</i>	14
1.3.3 Espansione perturbativa della funzione d'onda	15
1.3.4 Espansione perturbativa della matrice densità	16
1.4 Polarizzazione non lineare	17
1.5 Diagrammi di Feynman <i>double sided</i>	19
1.5.1 Risposta lineare	19
1.5.2 Risposta non lineare del terz'ordine	20
1.5.3 Segnali di <i>rephasing</i> e <i>non rephasing</i>	24
1.6 Ulteriori considerazioni	26
1.6.1 Ordine temporale	27
1.6.2 Limite semi-impulsivo	27
1.6.3 <i>Rotating wave approximation</i>	27
1.6.4 <i>Phase Matching</i>	28
2 Introduzione alla Spettroscopia Bidimensionale	30
2.1 Configurazioni sperimentali	31
2.1.1 <i>Heterodyne detected three-pulse photon echo</i>	31
2.1.2 <i>Partially collinear pump-probe geometry</i>	32
2.2 Generazione di una coppia di impulsi collineari e agganciati in fase	34
2.2.1 Interferometro di Michelson	34
2.2.2 <i>Pulse shaper</i>	35
2.3 Metodo di misura	36
2.4 Analisi delle mappe bidimensionali	38
2.4.1 Esempio: mappa bidimensionale di due oscillatori accoppiati	40
2.4.2 Allargamento inhomogeneo e diffusione spettrale	42

3	Set-up sperimentale per spettroscopia bidimensionale con TWINS	44
3.1	Sorgenti di luce	44
3.1.1	NOPA	44
3.1.2	Compressione degli impulsi	46
3.1.3	Caratterizzazione degli impulsi: FROG	47
3.2	TWINS	49
3.2.1	Principio di funzionamento	49
3.2.2	Caratteristiche	51
3.2.3	Design e allineamento	53
3.2.4	Compensazione della dispersione	54
3.3	Set-up sperimentale	56
3.3.1	Soppressione dello scattering	57
3.4	Dettagli sperimentali	59
3.4.1	Calibrazione	59
3.4.2	<i>Phasing</i>	60
3.4.3	Scansione del tempo di coerenza	61
4	Campioni e Risultati Sperimentali	63
4.1	Spirilloxanthin	65
4.2	Complesso LH1	69
4.2.1	Analisi globale delle mappe bidimensionali	76
	Conclusioni	80
	A Rappresentazione con vettori di Bloch	81
	B Regole per rappresentare i diagrammi di Feynman	85
	C Linee guida per un esperimento di spettroscopia bidimensionale	87
	Bibliografia	91

Elenco delle figure

1	Esempio di mappa ottenuta con la tecnica della spettroscopia bidimensionale. . . .	2
2	(a) L'acqua del Lago di Buse, in Canada, colorata di rosso a causa di un'elevata concentrazione di batteri rossi, rappresentati in scala in (b).	3
1.1	In rosso è rappresentato ρ_{00} ; in blu ρ_{11} . (a) Andamenti per campo risonante ($\Delta = 0$) e (b) non risonante ($\Delta \neq 0$). (c) e (d) Andamenti in cui viene considerato anche il <i>dephasing</i>	11
1.2	Diagramma di Feynman <i>single sided</i>	16
1.3	Rappresentazione dell'asse dei tempi: τ_i è un istante di tempo assoluto; t_i un intervallo di tempo.	18
1.4	Diagrammi di Feynman di un sistema a due livelli che rappresentano la risposta lineare $R^{(1)}$. Il diagramma di destra è il complesso coniugato di quello di sinistra. A sinistra: $Tr(\mu(t_1)\mu(0)\rho(-\infty))$; a destra: $-Tr(\rho(-\infty)\mu(0)\mu(t_1))$	20
1.5	Sequenza di tre impulsi e campo emesso dal sistema.	21
1.6	Diagrammi di Feynman del terzo ordine per un oscillatore che si trova inizialmente nel <i>ground state</i> . Prima riga: <i>rephasing</i> ; Seconda riga: <i>non rephasing</i> . I diagrammi contornati di verde riguardano un sistema a due livelli (in cui i segnali possibili sono emissione stimolata e <i>bleach</i>); nel caso di un sistema a tre livelli si aggiunge anche il segnale di assorbimento fotoindotto (riquadro rosso).	22
1.7	Schema di livelli per un sistema a due (a) e tre livelli (b) e relativi segnali emessi in un esperimento di spettroscopia non lineare del terzo ordine.	23
1.8	Rappresentazione con vettori di Bloch di (a) $R_1 + R_1^*$ e (b) $R_4 + R_4^*$: nel caso (a) il terzo impulso inverte lo stato di coerenza, mentre nel caso (b) essa rimane inalterata.	24
1.9	(a) Rappresentazione con vettori di Bloch di un segnale di <i>rephasing</i> di un <i>ensemble</i> inomogeneo di molecole. (b) Sequenza di tre impulsi (con $t_2 = 0$) che generano un segnale di <i>photon echo</i> , con $t_3 = t_1$	26
1.10	Diagrammi di Feynman relativi alla risposta lineare $R^{(1)}(t)$: il primo rappresenta l'interazione con il campo $E(t) \propto e^{-i\omega t}$; il secondo con il campo $E(t) \propto e^{+i\omega t}$	28
2.1	Confronto tra una misura di 2DES (sopra) e una misura di <i>pump-probe</i> (sotto) su un campione di <i>Allochromatium Vinosum</i> . Il segnale di <i>pump-probe</i> si ottiene integrando il segnale della 2DES lungo l'asse $\lambda_{excitation}$	31
2.2	(a) Geometria <i>Heterodyne detected three-pulse photon echo</i> , in cui gli impulsi sono non-collinari. I segnali di <i>Rephasing</i> ($P_R^{(3)}$) e <i>Non rephasing</i> ($P_{NR}^{(3)}$) sono emessi in due diverse direzioni. (b) <i>Partially collinear pump-probe geometry</i> , in cui i due impulsi di <i>pump</i> sono collineari e $E_3 = E_{LO}$. I segnali di <i>Rephasing</i> e <i>Non rephasing</i> sono emessi nella medesima direzione di E_3	32
2.3	Schema di un interferometro di Michelson. Il <i>beam splitter</i> crea due repliche dell'impulso, una riflessa e una trasmessa, per poi ricombinarle in modo collineare. Il ritardo t_1 tra le due repliche è controllato dalla linea di ritardo (<i>delay line</i>).	35
2.4	Schema di un <i>pulse shaper</i> . Esso consiste in due coppie grating-lente in configurazione <i>4-f</i> con un modulatore acusto-ottico nel piano di Fourier.	36
2.5	Principio della rivelazione eterodina per la 2DES risolta in tempo.	37

2.6	Corrispondenza tra i due impulsi nel dominio del tempo e sinusoidi nel dominio delle frequenze. Variare il ritardo tra i due impulsi equivale a modificare lo spettro.	38
2.7	Parte reale ((a) e (d)), parte immaginaria ((b) e (e)) e valore assoluto ((c) e (f)) delle risposte di <i>rephasing</i> (prima riga) e <i>non rephasing</i> (seconda riga) di un sistema a due livelli. (g) Spettro di puro assorbimento. I segnali in rosso sono positivi; in blu negativi. Per ogni mappa è disegnata anche la diagonale.	41
2.8	Parte reale ((a) e (d)), parte immaginaria ((b) e (e)) e valore assoluto ((c) e (f)) delle risposte di <i>rephasing</i> (prima riga) e <i>non rephasing</i> (seconda riga) di un sistema a tre livelli. (g) Spettro di puro assorbimento. I segnali in rosso sono positivi; in blu negativi. Per ogni mappa è disegnata anche la diagonale.	41
2.9	(a) Schema di livelli di due oscillatori anarmonici accoppiati e (b) relativa mappa bidimensionale del segnale di trasmissione differenziale. In (a), le frecce rosse continue corrispondono al segnale di <i>bleach</i> , quelle rosse tratteggiate all'emissione stimolata, e quelle blu all'assorbimento fotoindotto. In (b), i segnali in rosso sono positivi, quelli in blu negativi.	42
2.10	(a) e (c) Transizione con allargamento inhomogeneo per $t_2 \approx 0$ e (b) e (d) per $t_2 \gg 0$. Prima riga: rappresentazione schematica. Seconda riga: mappe bidimensionali ottenute su un campione di <i>Allochrodatum Vinosum</i> per $t_2=0$ fs e per $t_2= 200$ fs.	43
3.1	Spettri degli impulsi in uscita dai 3 NOPA. In verde: NOPA 1, visibile. In giallo: NOPA 2, visibile-vicino infrarosso. In rosso: NOPA 3, vicino infrarosso.	45
3.2	(a) Vista dall'alto di uno stadio di compressione basato su una coppia di <i>chirped mirrors</i> (CM). (b) Principio di funzionamento di un <i>chirped mirror</i> .	46
3.3	Principio di funzionamento di uno stadio di compressione basato su una coppia di prismi.	47
3.4	Setup per FROG.	47
3.5	Schema dell'algoritmo iterativo per risalire a $E(t)$. (1) La migliore ipotesi iniziale è assumere che l'impulso sia transform limited (TL). (2) Esso viene moltiplicato per il <i>gate</i> , che è l'impulso stesso ritardato ($E(t - \tau)$), ottenendo $E_{\text{sig}}(t, \tau)$, che viene trasformato nel dominio delle frequenze ($\tilde{E}_{\text{sig}}(\omega, \tau)$). (3) Si sostituisce l'ampiezza del campo calcolato con quella misurata, lasciando libero il termine di fase: si ottiene in questo modo $\tilde{E}'_{\text{sig}}(\omega, \tau) = \frac{\tilde{E}_{\text{sig}}(\omega, \tau)}{ \tilde{E}_{\text{sig}}(\omega, \tau) } \cdot \sqrt{I_{\text{FROG}}(\omega, \tau)}$. (4) Si ritorna nel dominio del tempo tramite un'antitrasformazione di Fourier, e si ricava il nuovo campo ottenuto $E'(t) = \frac{\int \tilde{E}'_{\text{sig}}(\omega, \tau) e^{i\omega t} d\omega}{\int E(t-\tau) d\tau}$. Se alla fine dell'algoritmo $E'(t) = E(t)$, allora si è riusciti a risalire al campo inizialmente incognito (determinandone quindi ampiezza e fase); in caso contrario si ripete l'algoritmo prendendo come impulso iniziale $E'(t)$, fino a che non si raggiunge la convergenza.	48
3.6	Traccia FROG dell'impulso visibile del NOPA 1, corrispondente ad una durata temporale di 7,6 fs.	49
3.7	Schema di funzionamento del sistema TWINS.	50
3.8	Curve degli indici di rifrazione ordinario e straordinario per α -BBO ricavate con le equazioni di Sellmeier.	53
3.9	Effetto del <i>partially rotating frame</i> : la frequenza osservata è minore rispetto a quella reale (in blu è tracciata la diagonale). Lo <i>shift</i> non è costante in frequenza; in particolare, per $\nu_{\text{light}} = 600$ THz la frequenza osservata è a 550 THz.	53
3.10	Design di una <i>wedge</i> . a = 25 mm; b = 3,1 mm; c = 0,5 mm; d = 20 mm; $\alpha \approx 7^\circ$.	54
3.11	Schema di funzionamento della SEA-TADPOLE.	55
3.12	(a) Frange di interferenza e (b) fase relativa calcolata.	56

3.13	Schema del set-up sperimentale. BS ₁ è il <i>beam splitter</i> che separa <i>pump</i> (linea doppia verde) e <i>probe</i> (linea singola verde). M ₁ e M ₂ sono i motori che controllano, rispettivamente, i ritardi t_1 e t_2 . P ₁ e P ₂ sono i polarizzatori del TWINS, a 45°; P ₃ è il polarizzatore nel fascio di <i>probe</i> . SM è lo specchio sferico (f=125 mm) per focalizzare <i>pump</i> e <i>probe</i> . L ₁ è la lente che collima il <i>probe</i> (f=100 mm) e L ₂ è la lente che lo focalizza (f=50 mm) nello spettrometro. DCM: <i>double chirped mirrors</i> . BS ₂ è il <i>beam splitter</i> che seleziona una piccola parte dell'energia dell'impulso di <i>pump</i> per osservare il segnale di interferenza sul fotodiode (PD). LS: altoparlante (<i>loudspeaker</i>) per la soppressione dello scattering.	58
3.14	Segnale di trasmissione differenziale con e senza utilizzo dell'altoparlante.	59
3.15	(a) Autocorrelazione lineare risolta spettralmente tra i due impulsi di <i>pump</i> durante una scansione continua del tempo di coerenza e (b) curva di calibrazione ottenuta da (a).	60
3.16	(a) Zoom dell'interferogramma tra i due impulsi di <i>pump</i> misurato dal fotodiode (nel riquadro: interferogramma completo). (b) Ampiezza e fase della trasformata di Fourier dell'interferogramma ottenute con un corretto <i>phasing</i>	61
3.17	Interferogrammi misurati in diverse scansioni (il numero della scansione è riportato a lato); l'ultimo interferogramma è la media di tutte le scansioni.	62
4.1	(a) Schema del sistema fotosintetico di un <i>purple bacterium</i> : al centro è presente il centro di reazione (RC) circondato dall'LH1. Nella zona più esterna vi sono i complessi LH2. (b) Schema dei complessi LH1, LH2 e RC, con indicate le <i>rate constants</i> del trasferimento di energia tra LH2 e LH1 (k_F , <i>forward</i> , e k_B , <i>backward</i>) e le relative batterioclorofille (B800 e B850 per LH2; B875 per LH1).	64
4.2	(a) Struttura molecolare del carotenoide Spirilloxanthin, caratterizzata da un numero N=13 di doppi legami C=C. (b) Spettro di assorbimento dello Spirilloxanthin; la linea verde tratteggiata è lo spettro dell'impulso visibile in uscita dal NOPA 1. . .	64
4.3	Schema di livelli di energia dello Spirilloxanthin.	65
4.4	(a) Mappa bidimensionale di trasmissione differenziale ottenuta con pump-probe, in funzione di lunghezza d'onda e tempo. (b) Spettri ottenuti in corrispondenza dei tagli verticali della mappa, a $t=10$ fs e $t=210$ fs. (c) Dinamiche ottenute in corrispondenza dei tagli orizzontali della mappa, a $\lambda=595$ nm, $\lambda=560$ nm e $\lambda=530$ nm.	66
4.5	Mappe bidimensionali ottenute con esperimento degenerare su un campione di Spirilloxanthin isolato in soluzione, per differenti <i>waiting times</i> t_2 , in seguito all'eccitazione con un impulso con durata minore di 10 fs, risonante con la transizione S ₀ →S ₂ . Le prime tre mappe hanno una scala di colori che va da $\Delta T/T=-0.65$ (in blu) a $+0.65$ (in rosso); le ultime tre mappe da $\Delta T/T=-0.35$ a $+0.35$	68
4.6	(a) Struttura molecolare del complesso LH1, in cui sono evidenti la batterioclorofilla B875 (in viola) e il carotenoide Sp _x (in arancione). (b) Spettro di assorbimento del complesso LH1. La linea verde (rossa) tratteggiata rappresenta lo spettro dell'impulso del NOPA 1 (NOPA 3).	70
4.7	Schema dei livelli energetici di Sp _x e B875.	70
4.8	(a) e (b) Mappe di trasmissione differenziale di pump-probe nel caso, rispettivamente, di esperimento a due colori e degenerare. (c) e (d) Zoom delle mappe (a) e (b) per gli istanti di tempo iniziali, in cui sono evidenti le oscillazioni del segnale. (e) e (f) Spettri corrispondenti ai tagli verticali delle mappe, in particolare per $t=25$ fs, $t=185$ fs, $t=4100$ fs. (g), (h), (i) e (j) Dinamiche corrispondenti ai tagli orizzontali delle mappe, per le lunghezze d'onda $\lambda=550$ nm, $\lambda=575$ nm, $\lambda=620$ nm, $\lambda=845$ nm, $\lambda=875$ nm, $\lambda=940$ nm.	71

4.9	Mappe bidimensionali ottenute con esperimento degenerare sul complesso LH1 di un campione di <i>Rhodospirillum rubrum</i> , per differenti <i>waiting times</i> t_2 , in seguito all'eccitazione con un impulso con durata minore di 10 fs, risonante con la transizione $S_0 \rightarrow S_2$ del Car e con la transizione verso Q_x della BChl. Le mappe hanno una scala di colori che va da $\Delta T/T = -0.55$ (in blu) a $+0.55$ (in rosso), eccetto l'ultima, la cui scala di colori va da $\Delta T/T = -0.2$ a $+0.2$	73
4.10	Mappe bidimensionali ottenute con esperimento a due colori sul complesso LH1 di un campione di <i>Rhodospirillum rubrum</i> , per differenti <i>waiting times</i> t_2 , in seguito all'eccitazione con un impulso con durata minore di 10 fs, risonante con la transizione $S_0 \rightarrow S_2$ del Car e con la transizione verso Q_x della BChl. Le mappe hanno una scala di colori che va da $\Delta T/T = -0.5$ (in blu) a $+0.5$ (in rosso).	75
4.11	(a) 2D-EAS ricavate tramite il fit delle mappe bidimensionali degeneri ottenute su un campione di LH1. Le 2D-EAS hanno tempi di vita pari a: 10 fs (fissato), 44 fs, 196 fs, 1.36 ps e infinito (fissato). (b) 2D-EAS ottenute tramite il fit delle mappe bidimensionali a due colori. I tempi di vita sono: 44 fs, 109 fs e 12.6 ps.	78
4.12	Dinamiche degli stati sequenziali relativi alle 2D-EAS nel caso di esperimento degenerare (a) e a due colori (b).	79
A.1	Vettore di Bloch descritto dalle equazioni (A.2) e (A.3).	82
A.2	Vettori di Bloch di un <i>ensemble</i> di molecole che emettono polarizzazioni con diverse frequenze. (a) A $t < 0$, tutti i vettori sono allineati lungo z . (b) A $t = 0$, i vettori sono allineati lungo y e quindi si sommano in fase. (c) e (d) Per $t > 0$, i vettori si sfasano e interferiscono distruttivamente, fino a che la loro somma diventa 0. . . .	83
B.1	Esempio di diagramma di Feynman.	85
C.1	Screenshot del software Labview per l'acquisizione del segnale.	90

Elenco delle tabelle

1.1	Riassunto delle proprietà principali dell'operatore densità.	5
1.2	Riassunto delle proprietà principali dell'operatore evoluzione temporale.	14
3.1	Indici di rifrazione ordinario n_o e straordinario n_e , birifrangenza Δn , <i>group velocity mismatch</i> (GVM) e <i>group velocity dispersion</i> (GVD) ordinario e straordinario per α -BBO a diverse lunghezze d'onda.	52

Sommario

La spettroscopia elettronica bidimensionale (2DES) è una tecnica che consente di misurare in modo completo ed esaustivo la polarizzazione non lineare del terzo ordine $P^{(3)}$, indotta nel campione oggetto di studio in seguito all'interazione con tre impulsi laser. La 2DES garantisce un'elevata risoluzione sia temporale che spettrale, offrendo in questo modo la possibilità di studiare dinamiche e processi ultraveloci quali accoppiamenti elettronici e trasferimenti di energia tra diverse specie in sistemi complessi.

Nel laboratorio presso il Dipartimento di Fisica del Politecnico di Milano la tecnica della 2DES è stata implementata in geometria *pump-probe*, configurazione che richiede la generazione di una coppia di impulsi ritardati, collineari e agganciati in fase; a questo scopo, è stato introdotto il dispositivo TWINS (Translating-wedge-based identical pulses encoding system), un sistema semplice e compatto che sfrutta la birifrangenza di cunei di α -BBO. In aggiunta, tre diversi amplificatori ottici parametrici non collineari (NOPA) consentono di svolgere esperimenti di 2DES in configurazione degenerata o a due colori in un'ampia regione spettrale, dal visibile al vicino infrarosso.

Durante lo svolgimento del mio lavoro di tesi, ho sfruttato questa tecnica per condurre esperimenti su campioni di sistemi fotosintetici, al fine di indagare i meccanismi che sono alla base della fotosintesi. In particolare, le misure presentate si riferiscono ad un campione di *Rhodospirillum rubrum*, un tipo di *purple bacterium*, in cui l'energia assorbita da parte di carotenoidi (*Spirilloxanthin*) e batterioclorofille nei complessi LH (*Light Harvesting complexes*) viene trasferita nei centri di reazione (RC) dove avviene il processo di separazione di carica.

Abstract

Two-dimensional electronic spectroscopy (2DES) is a technique that allows one to measure completely and exhaustively the non-linear third order polarization $P^{(3)}$ induced in the sample after the interaction with three laser pulses. The 2DES ensures extremely high temporal and spectral resolution, enabling one to study dynamics and ultrafast processes such as electronic couplings and energy transfers between different species in complex systems.

In the laboratory at the Physics Department of Politecnico di Milano the 2DES technique is performed in the so-called *pump-probe geometry*, a configuration that requires the generation of two delayed, phase-locked and collinear pulses; in order to achieve this purpose, we have introduced the TWINS (Translating-wedge-based identical pulses encoding system) device, that is a simple and compact system which exploits the birefringence of α -BBO wedges. Furthermore, three different non-collinear parametric amplifiers (NOPAs) allow one to conduct degenerate or two-colors 2DES experiments in a broad bandwidth, from the visible to the near IR.

In my thesis work, I have exploited this technique to conduct experiments on photosynthetic systems, in order to study the mechanisms that take part in the photosynthesis. In particular, the measurements presented refer to a sample of *Rhodospirillum rubrum*, a purple bacterium, in which the energy is absorbed by carotenoids (called *Spirilloxanthin*) and bacteriochlorophylls in the light-harvesting complexes (LH) and then it is transferred to the reaction centers (RC), where the charge separation process occurs.

Introduzione

Nel corso degli ultimi due decenni, lo sviluppo di sorgenti laser che generano impulsi della durata dei femtosecondi [1] ha reso possibile lo studio di fenomeni ultra rapidi. Con l'avvento della spettroscopia ultraveloce, per la prima volta è diventato possibile indagare tutti quei processi le cui dinamiche erano prima inaccessibili, come ad esempio i meccanismi di eccitazione elettronica e di trasferimento di energia o di carica.

La spettroscopia è una tecnica che ha lo scopo di monitorare la risposta del campione oggetto di studio in seguito all'interazione con un campo elettromagnetico. Quando un campo elettrico incide su un materiale, quest'ultimo acquisisce una polarizzazione, che oscilla nel tempo emettendo il segnale che verrà poi analizzato; esso contiene una grande quantità di informazioni riguardo alla struttura e alle proprietà del campione in esame. Se il campo elettrico incidente è di bassa intensità, allora la relazione che lega il campo elettrico incidente e la polarizzazione può essere considerata lineare; per elevate intensità, tuttavia, ciò non è più vero, e diventano importanti anche i termini non lineari di ordine maggiore. In particolare, questa tesi tratta la spettroscopia non lineare del terzo ordine, in cui cioè si studia il segnale emesso dalla polarizzazione non lineare del terzo ordine.

La più diffusa tecnica spettroscopica non lineare nel dominio del tempo è quella del *pump-probe*, in cui un primo impulso di *pump* eccita il campione e un secondo impulso di *probe*, ritardato rispetto al primo, ne misura il segnale emesso. In questo modo, variando il ritardo relativo tra i due impulsi, è possibile ricostruire l'andamento nel tempo della risposta del materiale e ricavarne così la struttura e le dinamiche. Ad esempio, se si utilizzano impulsi nella regione dell'ultravioletto e del visibile sarà possibile studiare gli stati elettronici, mentre se si usano impulsi nell'infrarosso sarà possibile indagare i modi vibrazionali. I due aspetti che devono essere tenuti in considerazione in un qualsiasi esperimento di spettroscopia sono: (i) la risoluzione temporale, data dalla durata degli impulsi laser e (ii) la risoluzione spettrale, necessaria per distinguere le varie componenti in frequenza. Il limite insuperabile della tecnica del *pump-probe* è dovuto essenzialmente alla trasformata di Fourier, che fissa la durata minima di un impulso in funzione di una determinata larghezza spettrale, e viceversa. La necessità di eccitare individualmente le transizioni alle diverse frequenze, infatti, obbliga a ridurre la banda dell'impulso di *pump*, con il conseguente aumento di durata e perdita di risoluzione temporale.

In questo contesto, la spettroscopia bidimensionale si pone come la tecnica spettroscopica per eccellenza, dal momento che permette di ricavare il numero massimo di informazioni ottenibili sul campione oggetto di studio nell'ambito delle tecniche non lineari del terzo ordine, riuscendo a superare il limite intrinseco del *pump-probe* sopra descritto. Nella sua configurazione più generale, la spettroscopia bidimensionale prevede l'interazione del campione con tre impulsi ritardati e non

collineari, ognuno con banda larga e durata temporale minima (≈ 10 fs), garantendo in questo modo la risoluzione temporale dell'esperimento. Per quanto concerne la risoluzione spettrale, essa è preservata scandendo il ritardo tra i primi due impulsi ed effettuando una trasformata di Fourier del segnale misurato in funzione di questo ritardo. Come risultato, la risposta emessa dalla polarizzazione del campione viene risolta temporalmente e spettralmente, sia per quanto riguarda la frequenza di eccitazione che la frequenza di misura; essa viene poi rappresentata in funzione di queste due variabili tramite mappe bidimensionali come quella riportata in Figura 1, che è stata ottenuta scandendo il ritardo t_1 tra i primi due impulsi e mantenendo fisso il ritardo t_2 tra il secondo e il terzo impulso. Variando t_2 , che equivale al ritardo tra gli impulsi di *pump* e *probe* descritti nel paragrafo precedente, si ottengono una serie di mappe bidimensionali che permettono di indagare le dinamiche ultraveloci del campione in esame. Risulta evidente il vantaggio della spettroscopia bidimensionale rispetto alla tecnica del *pump-probe*: da un lato garantisce la massima risoluzione temporale data dalla durata degli impulsi utilizzati, dall'altro consente di risolvere le diverse frequenze di eccitazione, offrendo la possibilità di studiare anche effetti di coerenza, accoppiamenti e trasferimenti di energia tra stati elettronici e vibrazionali.

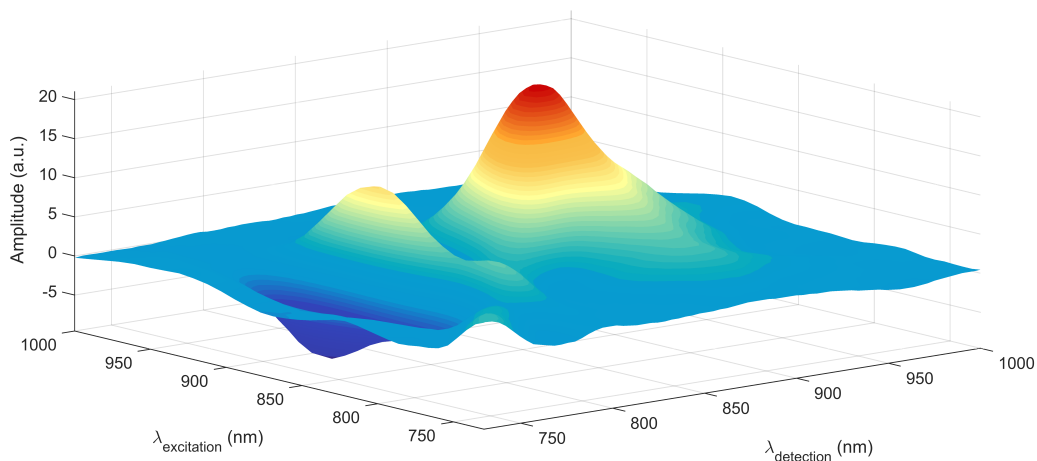


Figura 1: Esempio di mappa ottenuta con la tecnica della spettroscopia bidimensionale.

L'obiettivo di questa tesi è stato quello di condurre esperimenti di spettroscopia bidimensionale elettronica (2DES) su semplici sistemi fotosintetici, al fine di analizzare e caratterizzare i primi eventi che si verificano in tali organismi in seguito all'assorbimento della radiazione luminosa. I campioni presentati fanno parte della famiglia dei cosiddetti batteri rossi (vedi Figura 2), il cui nome deriva dal loro colore caratteristico dato dai pigmenti di cui sono composti. In particolare, le mappe bidimensionali sperimentali riportate a titolo di esempio nel Capitolo 2, così come quella in Figura 1, si riferiscono al batterio rosso *Allochrochromatium Vinosum*, mentre i dati sperimentali veri e propri, analizzati nel Capitolo 4, si riferiscono ad un altro batterio rosso, il *Rhodospirillum rubrum*. In questi batteri, l'assorbimento della luce avviene prevalentemente nei cosiddetti complessi "antenna" e nei carotenoidi (complessi di *Light Harvesting*, LH), in cui gli stati elettronici eccitati trasferiscono l'energia verso il centro di reazione, dove avviene il processo di separazione di carica che dà inizio al meccanismo della fotosintesi. Questi organismi sono caratterizzati da trasferimenti



Figura 2: (a) L'acqua del Lago di Buse, in Canada, colorata di rosso a causa di un'elevata concentrazione di batteri rossi, rappresentati in scala in (b).

di energia ultraveloci, dell'ordine dei femtosecondi, proprietà che conferisce a questi meccanismi un'elevatissima efficienza. Da qui deriva la necessità di disporre di una tecnica di misura che consenta di studiare tali processi, monitorandone le dinamiche e risolvendo in frequenza le diverse specie coinvolte. Per quanto detto in precedenza, la tecnica della spettroscopia bidimensionale si rivela essere il metodo più adatto per lo studio di questi sistemi.

Nel primo Capitolo di questo elaborato vengono introdotti in maniera del tutto generale gli elementi teorici e il formalismo necessario per trattare in modo adeguato l'interazione radiazione-materia nel caso di *ensembles* statistici; un particolare rilievo è dato all'operatore densità e alla rappresentazione dei segnali non lineari tramite i diagrammi di Feynman. Nel secondo Capitolo è trattata nel dettaglio la tecnica della spettroscopia bidimensionale, con attenzione alle diverse configurazioni di implementazione e al metodo di rappresentazione dei risultati tramite le mappe bidimensionali. Nel terzo Capitolo è illustrato il set-up sperimentale utilizzato in laboratorio, e le tecniche sfruttate per la compressione e caratterizzazione degli impulsi; un ampio spazio è dedicato alla trattazione del dispositivo TWINS (Translating-wedge-based identical pulses encoding system), un sistema che sfrutta la birifrangenza di cunei di α -BBO per la generazione di una coppia di impulsi collineari e agganciati in fase, richiesti dalla configurazione *pump-probe* in cui abbiamo implementato la tecnica della 2DES. Nel quarto e ultimo Capitolo sono presentati i risultati sperimentali, condotti su campioni del carotenoide *Spirilloxanthin* e sui complessi LH1 del batterio rosso *Rhodospirillum rubrum*. Sono inoltre riportate le mappe di 2D-EAS (*two dimensional evolution associated spectra*) ottenute tramite l'analisi dei dati, che permettono di ricavare importanti informazioni riguardo alle dinamiche e ai trasferimenti di energia che si verificano.

Capitolo 1

Elementi di Spettroscopia Non Lineare

1.1 Operatore Densità

La trattazione quantistica dell'interazione radiazione-materia può essere sviluppata nella maniera più semplice tramite il formalismo dell'equazione di Schrödinger. Tuttavia, tale formalismo permette di descrivere in modo adeguato solamente sistemi i cui elementi sono tutti caratterizzati dalla medesima funzione d'onda $|\psi\rangle$; tali sistemi prendono il nome di *stati puri*.

In realtà, nella maggior parte dei casi i sistemi da studiare sono degli *ensembles* statistici, chiamati *stati misti*. In questo caso, gli elementi che compongono il sistema non possono più essere descritti in modo appropriato tramite un'unica funzione d'onda; per descrivere correttamente un *ensemble* statistico, infatti, bisogna ricorrere a n funzioni d'onda $|\psi_a\rangle, |\psi_b\rangle, \dots, |\psi_n\rangle$. Se si considera un elemento dell'*ensemble*, esso sarà descritto dalla funzione d'onda $|\psi_a\rangle$ con probabilità classica P_a , dalla funzione d'onda $|\psi_b\rangle$ con probabilità P_b , e così via.

Il formalismo che si adotta per studiare tali sistemi statistici è quello dell'operatore (o matrice) densità, indicato con la lettera ρ . Detta P_i la probabilità del sistema di trovarsi in uno stato $|\psi_i\rangle$, la matrice densità è definita come:

$$\rho = \sum_i P_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (1.1)$$

con $P_i \geq 0$ e $\sum_i P_i = 1$. Riportiamo in tabella 1.1 le principali proprietà di ρ .

Quindi, mentre per descrivere uno *stato misto* è necessario sfruttare il formalismo della matrice densità, per descrivere uno *stato puro* tale formalismo è del tutto equivalente a quello dell'equazione di Schrödinger.

1.1.1 Valore di aspettazione di un operatore \hat{A}

In generale, il valore di aspettazione di un operatore \hat{A} per uno *stato puro* è definito come:

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \quad (1.2)$$

Proprietà di ρ
ρ è Hermitiana: $\rho_{nm} = \rho_{mn}^*$
Gli elementi diagonali sono non negativi: $\rho_{nn} \geq 0$
Normalizzazione: $Tr(\rho) = 1$
$Tr(\rho^2) \leq 1$
$Tr(\rho^2) = 1$ per gli <i>stati puri</i>

Tabella 1.1: Riassunto delle proprietà principali dell'operatore densità.

Per uno *stato misto*, è necessario ricorrere al formalismo dell'operatore densità; in questo caso, il valore di aspettazione di \hat{A} diventa:

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{A} \rangle &= \sum_{i=1}^n P_i \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle = \sum_{i=1}^n P_i \langle \psi_i | \hat{A} I | \psi_i \rangle = \sum_{i=1}^n P_i \langle \psi_i | \hat{A} \sum_k |\phi_k\rangle \langle \phi_k| \psi_i \rangle = \\
 &= \sum_k \langle \phi_k | \underbrace{\sum_{i=1}^n P_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|}_{\rho} \hat{A} | \phi_k \rangle = \sum_k \langle \phi_k | \rho \hat{A} | \phi_k \rangle = Tr(\rho \hat{A})
 \end{aligned} \tag{1.3}$$

dove I è la matrice identità: $I = \sum_k |\phi_k\rangle \langle \phi_k|$.

1.1.2 Elementi di matrice

Studiamo ora in dettaglio l'espressione che assumono in generale gli elementi della matrice densità. A tale scopo, sviluppiamo innanzitutto la funzione d'onda ψ in un set ortonormale di autovettori. Per il *ket* si ottiene:

$$|\psi_i\rangle = \sum_j c_{ij} |\phi_j\rangle e^{-i\omega_j t} \tag{1.4}$$

e per il *bra*:

$$\langle \psi_i | = \sum_j c_{ij}^* \langle \phi_j | e^{+i\omega_j t} \tag{1.5}$$

Possiamo ora studiare gli elementi della matrice densità, che indichiamo con $\rho_{l,m}$:

$$\begin{aligned}
 \rho_{l,m} &= \langle \phi_l | \rho | \phi_m \rangle = \sum_i P_i \langle \phi_l | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \phi_m \rangle = \\
 &= \sum_i P_i \langle \phi_l | \sum_j c_{ij} |\phi_j\rangle e^{-i\omega_j t} \sum_j c_{ij}^* \langle \phi_j | e^{+i\omega_j t} | \phi_m \rangle = \\
 &= \sum_i P_i \cdot c_{il} e^{-i\omega_l t} \cdot c_{im}^* e^{+i\omega_m t} = \sum_i P_i c_{il} c_{im}^* e^{-i(\omega_l - \omega_m)t}
 \end{aligned} \tag{1.6}$$

Si distinguono due casi:

- **Elementi diagonali (per $m = l$).** In questo caso l'espressione finale dell'equazione (1.6) si semplifica, e si ottiene:

$$\rho_{ll} = \sum_i P_i |c_{il}|^2 \tag{1.7}$$

tale relazione esprime, per ogni i , la probabilità quantistica che gli elementi del sistema descritti da $|\psi_i\rangle$ si trovino nello stato l , moltiplicata per la probabilità classica P_i che l'elemento considerato sia descritto da $|\psi_i\rangle$. Se poi si calcola la somma di tutti i contributi i -esimi, allora la (1.7) rappresenta la probabilità di trovare il sistema nel livello energetico E_l ; per questo motivo, gli elementi diagonali sono chiamati termini di *popolazione*. Essi sono numeri reali e costanti, con $\sum_l \rho_{ll} = 1$ (vedi tabella 1.1).

- **Elementi fuori diagonale (per $m \neq l$).** In questo caso la (1.6) diventa:

$$\rho_{l,m} \propto e^{-i(\omega_l - \omega_m)t} \quad (1.8)$$

A differenza degli elementi diagonali, si nota che questi elementi sono numeri complessi e oscillanti nel tempo con una frequenza $\omega = \omega_l - \omega_m$. Essi sono chiamati termini di *coerenza*, poichè descrivono uno stato di sovrapposizione coerente tra gli stati $|l\rangle$ e $|m\rangle$.

Esempio.

Per chiarire quanto detto fin'ora, consideriamo un *ensemble* di molecole; studiamo due casi:

- **Caso 1: Stato puro.** Tutte le molecole sono descritte dalla medesima funzione d'onda:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\psi_0\rangle e^{-i\omega_0 t} + |\psi_1\rangle e^{-i\omega_1 t} \right) \quad (1.9)$$

cioè si trovano in una sovrapposizione coerente dei livelli $|0\rangle$ e $|1\rangle$. In questo caso, una misura effettuata sul sistema indurrebbe il collasso della funzione d'onda: si misurerebbe con probabilità $1/2$ E_0 e con probabilità $1/2$ E_1 (si tratta di una probabilità quantistica).

- **Caso 2: Stato misto.** Metà delle molecole sono descritte da:

$$|\psi\rangle = |\psi_0\rangle e^{-i\omega_0 t} \quad (1.10)$$

e l'altra metà da:

$$|\psi\rangle = |\psi_1\rangle e^{-i\omega_1 t} \quad (1.11)$$

Anche questo caso, l'esito di una misura sul sistema è identico al caso precedente: si misurerebbe infatti con probabilità $1/2$ E_0 e con probabilità $1/2$ E_1 . La differenza fondamentale sta nel fatto che ora la probabilità con cui si misura E_0 o E_1 è classica e non quantistica.

Vediamo ora come questa profonda differenza tra i casi di *stato puro* e *stato misto* si traduce nelle espressioni che descrivono le matrici densità dei due sistemi. Applicando la definizione di ρ si ottiene:

$$\rho_{\text{Stato puro}} = |\psi\rangle\langle\psi| = \frac{1}{2} \left[|\psi_0\rangle e^{-i\omega_0 t} + |\psi_1\rangle e^{-i\omega_1 t} \right] \left[\langle\psi_0| e^{+i\omega_0 t} + \langle\psi_1| e^{+i\omega_1 t} \right] \quad (1.12)$$

$$\rho_{\text{Stato misto}} = \frac{1}{2} |\psi_0\rangle e^{-i\omega_0 t} \langle\psi_0| e^{i\omega_0 t} + \frac{1}{2} |\psi_1\rangle e^{-i\omega_1 t} \langle\psi_1| e^{i\omega_1 t} = \frac{1}{2} \left[|\psi_0\rangle\langle\psi_0| + |\psi_1\rangle\langle\psi_1| \right] \quad (1.13)$$

Quindi le due matrici densità sono:

$$\rho_{\text{Stato puro}} = \begin{pmatrix} 1/2 & \frac{e^{i(\omega_0 - \omega_1)t}}{2} \\ \frac{e^{-i(\omega_0 - \omega_1)t}}{2} & 1/2 \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

$$\rho_{\text{Stato misto}} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix} \quad (1.15)$$

Gli elementi fuori diagonale sono diversi da 0 solo nel caso dello *stato puro*, in cui tutti gli elementi del sistema si trovano in una sovrapposizione tra i livelli $|0\rangle$ e $|1\rangle$. Nel caso dello *stato misto*, invece, non c'è alcuna coerenza, dal momento che gli elementi del sistema si trovano o nello stato $|0\rangle$ o nello stato $|1\rangle$.

Come vedremo meglio nel Capitolo 2, un esperimento di *pump-probe* consente di misurare variazioni di trasmissione del campione dovute unicamente alle *popolazioni* e indipendenti dalle *coerenze*: la tecnica di *pump-probe*, infatti, è una misura intrinseca delle *popolazioni*. Per poter misurare i termini di *coerenza* è necessario invece avvalersi di un metodo più sofisticato come la spettroscopia bidimensionale.

1.1.3 Evoluzione temporale della matrice densità

Studiamo ora l'evoluzione temporale della matrice densità¹. Applicando la definizione di ρ si ottiene:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_i P_i \left[\frac{\partial |\psi_i\rangle}{\partial t} \langle \psi_i| + |\psi_i\rangle \frac{\partial \langle \psi_i|}{\partial t} \right] \quad (1.16)$$

Per sviluppare i calcoli, sostituiamo nella (1.16) le equazioni di Schrödinger che descrivono l'evoluzione temporale di *ket* e *bra*:

$$i\hbar \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial t} = \hat{H} |\psi\rangle \quad (1.17)$$

$$-i\hbar \frac{\partial \langle \psi|}{\partial t} = \langle \psi| \hat{H} \quad (1.18)$$

In questo modo, la (1.16) diventa:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{1}{i\hbar} \sum_i P_i \left[\hat{H} |\psi_i\rangle \langle \psi_i| - |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \hat{H} \right] = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left[\hat{H} \underbrace{\sum_i P_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|}_{\rho} - \underbrace{\sum_i P_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|}_{\rho} \hat{H} \right] = \\ &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \rho] \end{aligned} \quad (1.19)$$

¹In questi calcoli si suppone che le probabilità P_i siano costanti nel tempo.

Si ricava così l'equazione di *Liouville-Von Neumann*:

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [\hat{H}, \rho] \quad (1.20)$$

È importante precisare che questa equazione è vera solo per *stati puri* oppure per *stati misti* in cui le probabilità classiche P_i sono costanti nel tempo. In particolar modo, nel caso in cui si voglia studiare l'evoluzione temporale di un sistema descritto da uno *stato puro*, la (1.20) e la (1.17) sono del tutto identiche, poichè in questo caso è possibile descrivere il sistema tramite un'unica funzione d'onda $|\psi\rangle$. Questo non è più vero per i sistemi descritti da *stati misti*, per descrivere l'evoluzione dei quali è necessario sfruttare il formalismo dell'equazione di *Liouville-Von Neumann*.

Evoluzione temporale di un sistema imperturbato

Studiamo ora un sistema a due livelli *imperturbato*, ossia in assenza di un campo elettromagnetico esterno; ad esempio, questo può essere il caso in cui si vuole studiare l'evoluzione temporale di un sistema in seguito all'eccitazione da parte di un impulso di luce $E(t) = E \cdot \delta(t)$. Per un sistema a due livelli, l'Hamiltoniana imperturbata è:

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_0 & 0 \\ 0 & \epsilon_1 \end{pmatrix} \quad (1.21)$$

Quindi, la (1.20) diventa:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \rho_{00} & \rho_{01} \\ \rho_{10} & \rho_{11} \end{pmatrix} &= -\frac{i}{\hbar} \left[\begin{pmatrix} \epsilon_0 & 0 \\ 0 & \epsilon_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_{00} & \rho_{01} \\ \rho_{10} & \rho_{11} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \rho_{00} & \rho_{01} \\ \rho_{10} & \rho_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_0 & 0 \\ 0 & \epsilon_1 \end{pmatrix} \right] \\ &= -\frac{i}{\hbar} \begin{pmatrix} 0 & (\epsilon_0 - \epsilon_1)\rho_{01} \\ (\epsilon_1 - \epsilon_0)\rho_{10} & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (1.22)$$

Possiamo riscrivere questa equazione nel seguente modo, che prende il nome di *rappresentazione di Liouville*:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \rho_{01} \\ \rho_{10} \\ \rho_{00} \\ \rho_{11} \end{pmatrix} = -\frac{i}{\hbar} \underbrace{\begin{pmatrix} \epsilon_0 - \epsilon_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_1 - \epsilon_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_L \cdot \begin{pmatrix} \rho_{01} \\ \rho_{10} \\ \rho_{00} \\ \rho_{11} \end{pmatrix} \quad (1.23)$$

In questo modo, l'equazione di *Liouville - Von Neumann* può essere scritta come:

$$\frac{d}{dt} \rho = -\frac{i}{\hbar} L \rho \quad (1.24)$$

dove L è l'operatore di Liouville. Se si considerano gli elementi di matrice presi singolarmente si

ricava:

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_{00} = 0 &\implies \rho_{00}(t) = \rho_{00}(0) \\
\dot{\rho}_{11} = 0 &\implies \rho_{11}(t) = \rho_{11}(0) \\
\dot{\rho}_{01} = -\frac{i}{\hbar}(\epsilon_0 - \epsilon_1)\rho_{01} &\implies \rho_{01}(t) = e^{-i\frac{(\epsilon_0 - \epsilon_1)}{\hbar}t}\rho_{01}(0) \\
\dot{\rho}_{10} = -\frac{i}{\hbar}(\epsilon_1 - \epsilon_0)\rho_{10} &\implies \rho_{10}(t) = e^{+i\frac{(\epsilon_0 - \epsilon_1)}{\hbar}t}\rho_{10}(0)
\end{aligned} \tag{1.25}$$

Come già visto in precedenza (paragrafo 1.1.2), ciò significa che nel caso di un sistema imperturbato gli elementi diagonali sono stazionari, mentre gli elementi fuori diagonale oscillano con frequenza data dalla separazione in energia tra i due stati. In realtà, per descrivere accuratamente l'evoluzione temporale del sistema, è necessario includere nella trattazione anche il *dephasing* omogeneo (che descrive la perdita di coerenza del sistema) e il rilassamento della popolazione dallo stato eccitato verso il *ground state*.

Per quanto riguarda il rilassamento della popolazione, esso comporta un decadimento esponenziale con costante di tempo T_1 dallo stato $|1\rangle$ allo stato $|0\rangle$; quindi si ricava:

$$\begin{aligned}
\rho_{11}(t) &= \rho_{11}(0)e^{-t/T_1} \\
\rho_{00}(t) &= 1 - \rho_{11}(t)
\end{aligned} \tag{1.26}$$

Per descrivere da un punto di vista fenomenologico il *dephasing*, si introduce un decadimento esponenziale con costante di tempo T_2^2 :

$$\begin{aligned}
\rho_{01} &= e^{-i\frac{(\epsilon_0 - \epsilon_1)}{\hbar}t}e^{-t/T_2}\rho_{01}(0) \\
\rho_{10} &= e^{+i\frac{(\epsilon_0 - \epsilon_1)}{\hbar}t}e^{-t/T_2}\rho_{10}(0)
\end{aligned} \tag{1.27}$$

Evoluzione temporale di un sistema perturbato: Equazioni Ottiche di Bloch

Consideriamo ora un sistema a due livelli che interagisce con un campo elettromagnetico. L'Hamiltoniana che descrive il sistema è:

$$H = H_0 - E(t) \cdot \mu \tag{1.28}$$

con $E(t) = E_0(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$ e μ operatore di transizione di dipolo. Ricordando l'equazione 1.21 e sapendo che

$$\mu = \begin{pmatrix} 0 & \mu \\ \mu & 0 \end{pmatrix} \tag{1.29}$$

si può scrivere:

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_0 & -\mu E(t) \\ -\mu E(t) & \epsilon_1 \end{pmatrix} \tag{1.30}$$

²*Dephasing* omogeneo T_2 e rilassamento della popolazione T_1 sono legati dalla seguente relazione: $\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*}$, dove T_2^* è il termine di *pure dephasing* causato da interazioni e fluttuazioni dell'ambiente.

In questo caso, l'equazione di *Liouville - Von Neumann* nella *rappresentazione di Liouville* diventa:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \rho_{01} \\ \rho_{10} \\ \rho_{00} \\ \rho_{11} \end{pmatrix} = -\frac{i}{\hbar} \begin{pmatrix} \epsilon_0 - \epsilon_1 & 0 & -\mu E(t) & \mu E(t) \\ 0 & \epsilon_1 - \epsilon_0 & \mu E(t) & -\mu E(t) \\ -\mu E(t) & \mu E(t) & 0 & 0 \\ \mu E(t) & -\mu E(t) & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \rho_{01} \\ \rho_{10} \\ \rho_{00} \\ \rho_{11} \end{pmatrix} \quad (1.31)$$

Tale equazione prende il nome di *Equazione ottica di Bloch* [2].

Per semplicità, è utile fare un cambio di variabili e porsi in un nuovo sistema di riferimento che oscilla a frequenza ω , il cosiddetto *rotating frame*. In questo modo, gli elementi di matrice diventano:

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_{00}(t) &= \rho_{00}(t) \\ \tilde{\rho}_{11}(t) &= \rho_{11}(t) \\ \tilde{\rho}_{01}(t) &= e^{-i\omega t} \rho_{01}(t) \\ \tilde{\rho}_{10}(t) &= e^{+i\omega t} \rho_{10}(t) \end{aligned} \quad (1.32)$$

dove ω , che è anche la frequenza del campo elettrico, è in risonanza col sistema: $\hbar\omega \approx \epsilon_1 - \epsilon_0$. Così facendo, si separano le due componenti del campo elettrico, in modo tale da tenere in considerazione solo la parte lentamente variabile, $\tilde{\rho}(t)$. Se si riscrive la (1.31) in queste nuove variabili, si ricava:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \tilde{\rho}_{01} \\ \tilde{\rho}_{10} \\ \tilde{\rho}_{00} \\ \tilde{\rho}_{11} \end{pmatrix} = -i \begin{pmatrix} \Delta & 0 & -\tilde{\Omega}^*(t) & \tilde{\Omega}^*(t) \\ 0 & -\Delta & \tilde{\Omega}(t) & -\tilde{\Omega}(t) \\ -\tilde{\Omega}^*(t) & \tilde{\Omega}(t) & 0 & 0 \\ \tilde{\Omega}^*(t) & -\tilde{\Omega}(t) & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \tilde{\rho}_{01} \\ \tilde{\rho}_{10} \\ \tilde{\rho}_{00} \\ \tilde{\rho}_{11} \end{pmatrix} \quad (1.33)$$

con

$$\Delta = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_1)}{\hbar} + \omega$$

e

$$\tilde{\Omega}(t) = \Omega(1 + e^{i2\omega t})$$

dove Ω è la frequenza di Rabi:

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

Il fatto di aver cambiato sistema di riferimento consente di trascurare il termine oscillante a frequenza 2ω quando si integra la (1.33). In questo modo, si può sostituire $\tilde{\Omega}(t) \approx \Omega$, e l'Hamiltoniana nell'equazione (1.33) risulta essere tempo-indipendente, come nel paragrafo precedente. Tale approssimazione, che prende il nome di *rotating wave approximation*, è valida quando il campo elettrico è sufficientemente debole e quindi $\Omega \ll \omega$. Di conseguenza, l'equazione di *Liouville - Von Neumann* diventa:

$$\frac{d}{dt} \tilde{\rho} = -\frac{i}{\hbar} [H_{\text{eff}}, \tilde{\rho}] \quad (1.34)$$

con

$$H_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} \hbar\Delta & \hbar\Omega \\ \hbar\Omega & 0 \end{pmatrix} \quad (1.35)$$

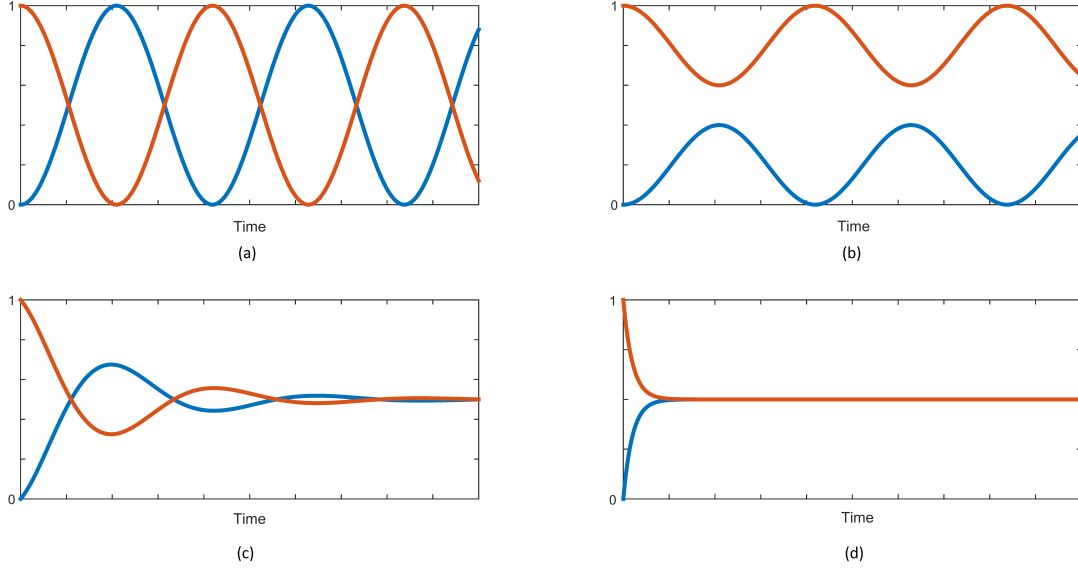


Figura 1.1: In rosso è rappresentato ρ_{00} ; in blu ρ_{11} . (a) Andamenti per campo risonante ($\Delta = 0$) e (b) non risonante ($\Delta \neq 0$). (c) e (d) Andamenti in cui viene considerato anche il *dephasing*.

In Figura 1.1 sono rappresentati gli andamenti nel tempo degli elementi di matrice ρ_{00} (in rosso) e ρ_{11} (in blu) per quattro casi particolari, assumendo $\rho_{00}(0) = 1$ e $\rho_{11}(0) = 0$. In Figura 1.1a è mostrato il caso in cui il campo incidente è perfettamente risonante col sistema, cioè per $\Delta = 0$. In questo caso si osservano le oscillazioni di Rabi a frequenza Ω . Se il campo incidente non è perfettamente risonante ($\Delta \neq 0$), allora tali oscillazioni risultano meno intense (caso (b) in figura). Nel caso (c) si evidenzia l'effetto del *dephasing* che fa perdere coerenza al sistema; gli elementi fuori diagonale tendono a 0, mentre gli elementi diagonali tendono a $1/2$. Il *dephasing* aumenta nel caso (d), in cui le oscillazioni di Bloch scompaiono.

1.2 Polarizzazione

Quando si applica un campo elettrico $E(t)$ ad un materiale esso si polarizza, e il suo stato è descritto con il vettore di polarizzazione $P(t)$, dato dalla seguente espressione:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (1.36)$$

dove ϵ_0 è la costante dielettrica del vuoto e χ è il tensore di suscettività elettrica. Quando il campo elettrico è di bassa intensità, tale relazione può essere approssimata al prim'ordine ed essere quindi considerata lineare; tuttavia, per campi elettrici molto intensi, ciò non è più vero, poiché i termini di ordine superiore non possono più essere trascurati. Nel caso scalare, la (1.36) diventa:

$$P = \epsilon_0 \left[\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots \right] \quad (1.37)$$

Nei materiali con simmetria di inversione, come ad esempio i mezzi isotropi, i termini $\chi^{(n)}$ con n pari sono uguali a zero; quindi, nella maggior parte dei casi, il termine di non linearità di ordine

minore è quello di ordine 3, che è oggetto di analisi delle tecniche di spettroscopia non lineare del terzo ordine, tra cui la spettroscopia bidimensionale.

Quantitativamente, la polarizzazione macroscopica è data dal valore di aspettazione dell'operatore momento di dipolo μ :

$$P(t) \propto \langle \mu \rangle = Tr(\mu \rho(t)) \quad (1.38)$$

con ρ matrice densità. Nel caso di un sistema a due livelli, si ha:

$$\mu = \begin{pmatrix} 0 & \mu_{01} \\ \mu_{10} & 0 \end{pmatrix} \quad (1.39)$$

e quindi:

$$P(t) \propto \langle \mu \rangle = Tr \left[\begin{pmatrix} 0 & \mu_{01} \\ \mu_{10} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_{00} & \rho_{01} \\ \rho_{10} & \rho_{11} \end{pmatrix} \right] = \rho_{10} \mu_{01} + \rho_{01} \mu_{10} \quad (1.40)$$

Quindi, sono gli elementi di coerenza della matrice densità che danno luogo ad una polarizzazione macroscopica. Come gli elementi non diagonali, anche la polarizzazione oscilla nel tempo, emettendo un campo elettromagnetico $E_{sig} \propto i \cdot P$ sfasato di $\pi/2$ rispetto alla polarizzazione stessa. Tale campo prende il nome di *free induction decay*.

1.3 Teoria perturbativa

Ricordando l'equazione (1.38), per la polarizzazione non lineare di ordine n $P^{(n)}(t)$ si ottiene:

$$P^{(n)}(t) \propto \langle \mu \rangle = Tr(\mu \rho^{(n)}(t)) \quad (1.41)$$

In questo paragrafo si introduce il formalismo della teoria perturbativa, necessario alla trattazione della polarizzazione non lineare; in particolare, è spiegato come si ricava l'espressione di $\rho^{(n)}(t)$ che compare nell'equazione (1.41). Per facilitare la comprensione, si sviluppano prima i calcoli per una funzione d'onda $|\psi\rangle$, per poi estenderli al caso della matrice densità ρ .

Integrando l'equazione di Schrödinger:

$$\frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} H(t) |\psi(t)\rangle \quad (1.42)$$

con $H(t) = H_0 + E(t) \cdot \mu$ si ottiene:

$$|\psi(t)\rangle = |\psi(t_0)\rangle - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t H(\tau) |\psi(\tau)\rangle d\tau \quad (1.43)$$

È possibile risolvere questa equazione iterativamente nel seguente modo:

$$|\psi(t)\rangle = |\psi(t_0)\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 H(\tau_n)H(\tau_{n-1}) \dots H(\tau_1)|\psi(t_0)\rangle \quad (1.44)$$

Passiamo ora al caso della matrice densità. Procedendo in modo analogo a quanto fatto per $|\psi\rangle$, si integra l'equazione di *Liouville - Von Neumann*:

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho] \quad (1.45)$$

L'espressione della matrice densità diventa:

$$\rho(t) = \rho(t_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 [H(\tau_n), [H(\tau_{n-1}), \dots [H(\tau_1), \rho(t_0)] \dots]] \quad (1.46)$$

Tale equazione descrive l'evoluzione temporale della matrice densità, tuttavia è possibile mostrare che non converge. Il motivo è che fino ad ora non è stata fatta alcuna considerazione riguardo al termine di interazione con il campo elettromagnetico dell'hamiltoniana, $H'(t) = E(t) \cdot \mu$. In generale, l'interazione $H'(t)$ risulta essere molto minore rispetto ai campi interni alle molecole; pertanto, essa può essere trattata in maniera perturbativa, assumendo di conoscere gli stati stazionari della molecola imperturbata. Al fine di sviluppare una teoria perturbativa è necessario introdurre i concetti di *operatore evoluzione temporale* e di *interaction picture*.

1.3.1 Operatore evoluzione temporale

Per definire l'operatore evoluzione temporale $U(t, t_0)$, assumiamo che l'hamiltoniana H sia indipendente dal tempo. L'operatore allora è così definito:

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle \quad (1.47)$$

cioè:

$$U(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}H \cdot (t-t_0)} \quad (1.48)$$

dove l'esponenziale di un operatore è definito dal suo sviluppo in serie di Taylor:

$$e^A = 1 + A + \frac{A^2}{2} + \frac{A^3}{6} + \dots = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A^n}{n!} \quad (1.49)$$

Sostituendo la (1.47) nell'equazione di Schrödinger si ottiene:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle &= -\frac{i}{\hbar}H|\psi(t)\rangle \\ \frac{d}{dt}U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle &= -\frac{i}{\hbar}H \cdot U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle \end{aligned} \quad (1.50)$$

Proprietà di $U(t, t_0)$
$U(t_0, t_0) = 1$
$U(t_2, t_0) = U(t_2, t_1)U(t_1, t_0)$
$U^\dagger(t, t_0)U(t, t_0) = 1$, poichè $U^\dagger(t, t_0) = U(t_0, t)$
$U(t, t_0)$ dipende solamente dall'intervallo di tempo $t - t_0$

Tabella 1.2: Riassunto delle proprietà principali dell'operatore evoluzione temporale.

Poichè la (1.50) deve essere valida per ogni $|\psi(t_0)\rangle$, allora risulta:

$$\frac{d}{dt}U(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar}H \cdot U(t, t_0) \quad (1.51)$$

In tabella 1.2 sono riportate le proprietà dell'operatore evoluzione temporale.

1.3.2 Interaction picture

Sia ora l'hamiltoniana dipendente dal tempo: $H(t) = H_0 + H'(t)$, con $H'(t) \ll H_0$. L'operatore evoluzione temporale rispetto a H_0 è:

$$U_0(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 \cdot (t-t_0)} \quad (1.52)$$

Definiamo ora la funzione d'onda di interazione $|\psi_I(t)\rangle$:

$$|\psi(t)\rangle = U_0(t, t_0)|\psi_I(t)\rangle \quad (1.53)$$

dove $|\psi(t)\rangle$ è la funzione d'onda la cui evoluzione dipende da $H(t)$; essa è espressa in funzione di due contributi: $U_0(t, t_0)$, che dipende da H_0 , e $|\psi_I(t)\rangle$, che dipende dalla perturbazione $H'(t)$ ³.

Come prima, sostituiamo ora la (1.53) nell'equazione di Schrödinger, e otteniamo:

$$\begin{aligned} -\frac{i}{\hbar}H(t)|\psi(t)\rangle &= \frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle \\ -\frac{i}{\hbar}H(t) \cdot U_0(t, t_0)|\psi_I(t)\rangle &= \frac{d}{dt}(U_0(t, t_0)|\psi_I(t)\rangle) \\ &= \left(\frac{d}{dt}U_0(t, t_0)\right) \cdot |\psi_I(t)\rangle + U_0(t, t_0) \left(\frac{d}{dt}|\psi_I(t)\rangle\right) \\ &= -\frac{i}{\hbar}H_0 \cdot U_0(t, t_0) \cdot |\psi_I(t)\rangle + U_0(t, t_0) \cdot \left(\frac{d}{dt}|\psi_I(t)\rangle\right) \end{aligned} \quad (1.54)$$

Poichè $H'(t) = H(t) - H_0$, si ha:

$$-\frac{i}{\hbar}H'(t) \cdot U_0(t, t_0)|\psi_I(t)\rangle = U_0(t, t_0) \cdot \left(\frac{d}{dt}|\psi_I(t)\rangle\right) \quad (1.55)$$

³Se il termine perturbativo $H'(t)$ è uguale a 0, allora $|\psi_I(t)\rangle = |\psi(t_0)\rangle$.

e cioè:

$$-\frac{i}{\hbar}U_0^\dagger(t, t_0)H'(t) \cdot U_0(t, t_0)|\psi_I(t)\rangle = \left(\frac{d}{dt}|\psi_I(t)\rangle\right) \quad (1.56)$$

Definiamo ora il termine perturbativo di interazione:

$$H'_I(t) = U_0^\dagger(t, t_0)H'(t)U_0(t, t_0) \quad (1.57)$$

Si ottiene quindi:

$$\frac{d}{dt}|\psi_I(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar}H'_I(t)|\psi_I(t)\rangle \quad (1.58)$$

1.3.3 Espansione perturbativa della funzione d'onda

La (1.58) è formalmente analoga alla (1.42), e si risolve iterativamente nello stesso modo:

$$|\psi_I(t)\rangle = |\psi_I(t_0)\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 \quad (1.59)$$

$$H'_I(\tau_n)H'_I(\tau_{n-1}) \dots H'_I(\tau_1)|\psi_I(t_0)\rangle$$

La differenza fondamentale è che questa equazione è un'espansione in funzione del termine perturbativo $H'(t)$ e non dell'intera Hamiltoniana $H(t)$. Ora, sfruttando la (1.53) e sapendo che $|\psi_I(t_0)\rangle = |\psi(t_0)\rangle$, si ottiene:

$$|\psi(t)\rangle = |\psi^{(0)}(t)\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 \quad (1.60)$$

$$U_0(t, t_0)H'_I(\tau_n)H'_I(\tau_{n-1}) \dots H'_I(\tau_1)|\psi(t_0)\rangle$$

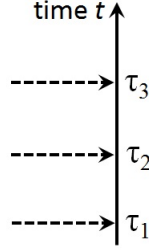
dove $|\psi^{(0)}(t)\rangle = U_0(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle$ è la funzione d'onda all'ordine 0, cioè la funzione d'onda non soggetta alla perturbazione $H'(t)$. Sostituendo la (1.57) nella (1.60) si ottiene:

$$|\psi(t)\rangle = |\psi(t_0)\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 \quad (1.61)$$

$$U_0(t, \tau_n)H'(\tau_n)U_0(\tau_n, \tau_{n-1})H'(\tau_{n-1}) \dots U_0(\tau_2, \tau_1)H'(\tau_1)U_0(\tau_1, t_0)|\psi(t_0)\rangle$$

dove $U(\tau_n, \tau_{n-1}) = U(\tau_n, t_0)U(t_0, \tau_{n-1}) = U(\tau_n, t_0)U^\dagger(\tau_{n-1}, t_0)$.

Questa espressione ha un'interpretazione fisica molto intuitiva: il sistema evolve soggetto all'Hamiltoniana imperturbata H_0 fino all'istante di tempo τ_1 ; tale evoluzione è descritta dall'operatore $U(\tau_1, t_0)$. Al tempo τ_1 , il sistema interagisce con la perturbazione $H'(\tau_1)$, per poi propagarsi fino all'istante di tempo τ_2 , dove interagisce con $H'(\tau_2)$, e così via. Quanto descritto, cioè l'espansione perturbativa della funzione d'onda $|\psi(t)\rangle$, è rappresentato in Figura (1.2) con un diagramma di Feynman *single sided*: la freccia verticale è l'asse dei tempi, mentre le frecce orizzontali tratteggiate rappresentano le interazioni con i termini perturbativi $H'(\tau_i)$ agli istanti di tempo τ_i .

Figura 1.2: Diagramma di Feynman *single sided*

1.3.4 Espansione perturbativa della matrice densità

Ripetiamo ora quanto spiegato per la funzione d'onda $|\psi(t)\rangle$ anche per la matrice densità $\rho(t)$. Definiamo quindi la matrice densità di interazione nel seguente modo:

$$|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)| = U_0(t, t_0) \cdot |\psi_I(t)\rangle\langle\psi_I(t)| \cdot U_0^\dagger(t, t_0) \quad (1.62)$$

e cioè:

$$\rho(t) = U_0(t, t_0) \cdot \rho_I(t) \cdot U_0^\dagger(t, t_0) \quad (1.63)$$

Come fatto prima con l'equazione di Schrödinger, possiamo scrivere anche un'equazione formalmente analoga a quella di *Liouville - Von Neumann* per l'evoluzione temporale della matrice densità di interazione:

$$i\hbar \frac{\partial \rho_I(t)}{\partial t} = [H'_I(t), \rho_I(t)] \quad (1.64)$$

Sviluppando i calcoli si ottiene:

$$\begin{aligned} \rho_I(t) = \rho_I(t_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 \\ [H'_I(\tau_n), [H'_I(\tau_{n-1}), \dots [H'_I(\tau_1), \rho_I(t_0)] \dots]] \end{aligned} \quad (1.65)$$

e quindi:

$$\begin{aligned} \rho(t) = \rho^{(0)}(t) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 \\ U_0(t, t_0) \cdot [H'_I(\tau_n), [H'_I(\tau_{n-1}), \dots [H'_I(\tau_1), \rho(t_0)] \dots]] \cdot U_0^\dagger(t, t_0) \end{aligned} \quad (1.66)$$

Questa equazione è simile alla (1.60), in quanto contiene i termini $H'_I(t)$ e gli operatori evoluzione temporale $U(t, t_0)$. Tuttavia, facendo riferimento alla rappresentazione con i diagrammi di Feynman, in questo caso l'interazione può avvenire da destra o da sinistra, dal momento che la matrice densità contiene *ket* e *bra*. I diagrammi di Feynman in questo caso sono *double sided* (si veda il paragrafo 1.5).

Assumiamo ora che $\rho(t_0)$ sia una matrice densità di equilibrio, cioè che non evolve nel tempo se soggetta all'Hamiltoniana H_0 . Allora possiamo mandare il tempo $t_0 \rightarrow -\infty$ ed esplicitare il

termine perturbativo $H'(t)$:

$$H'(t) = E(t) \cdot \mu \quad (1.67)$$

Si ottiene:

$$\rho(t) = \rho^{(0)}(-\infty) + \sum_{n=1}^{\infty} \rho^{(n)}(t) \quad (1.68)$$

con la matrice densità all'ordine n-esimo data da:

$$\begin{aligned} \rho^{(n)}(t) = & \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{-\infty}^t d\tau_n \int_{-\infty}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_1 E(\tau_n) E(\tau_{n-1}) \dots E(\tau_1) \cdot \\ & U_0(t, t_0) \cdot [\mu_I(\tau_n), [\mu_I(\tau_{n-1}), \dots [\mu_I(\tau_1), \rho(-\infty)] \dots]] \cdot U_0^\dagger(t, t_0) \end{aligned} \quad (1.69)$$

con $\mu_I(t)$ operatore momento di dipolo di interazione, definito come: $\mu_I(t) = U_0^\dagger(t, t_0) \mu U_0(t, t_0)$. Spesso, il pedice I viene tralasciato, e per indicare il termine di interazione è sufficiente lasciare esplicita la dipendenza dal tempo: $\mu_I(t) \rightarrow \mu(t)$. La (1.69) si può scrivere quindi nel seguente modo:

$$\begin{aligned} \rho^{(n)}(t) = & \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{-\infty}^t d\tau_n \int_{-\infty}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_1 E(\tau_n) E(\tau_{n-1}) \dots E(\tau_1) \cdot \\ & U_0(t, t_0) \cdot [\mu(\tau_n), [\mu(\tau_{n-1}), \dots [\mu(\tau_1), \rho(-\infty)] \dots]] \cdot U_0^\dagger(t, t_0) \end{aligned} \quad (1.70)$$

1.4 Polarizzazione non lineare

Sostituendo la (1.70) nella (1.41) si ottiene per la polarizzazione non lineare:

$$\begin{aligned} P^{(n)}(t) \propto Tr & \left[\mu \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{-\infty}^t d\tau_n \int_{-\infty}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_1 E(\tau_n) E(\tau_{n-1}) \dots E(\tau_1) \cdot \right. \\ & \left. U_0(t, t_0) \cdot [\mu(\tau_n), [\mu(\tau_{n-1}), \dots [\mu(\tau_1), \rho(-\infty)] \dots]] \cdot U_0^\dagger(t, t_0) \right] \end{aligned} \quad (1.71)$$

Grazie all'invarianza della traccia a permutazioni cicliche, possiamo riscrivere questa equazione nel seguente modo:

$$\begin{aligned} P^{(n)}(t) \propto Tr & \left[\left(-\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{-\infty}^t d\tau_n \int_{-\infty}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_1 E(\tau_n) E(\tau_{n-1}) \dots E(\tau_1) \cdot \right. \\ & \left. \underbrace{U_0^\dagger(t, t_0) \mu U_0(t, t_0)}_{\mu(t)} \cdot [\mu(\tau_n), [\mu(\tau_{n-1}), \dots [\mu(\tau_1), \rho(-\infty)] \dots]] \right] \end{aligned} \quad (1.72)$$

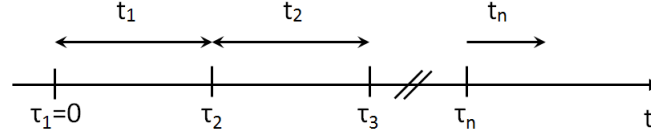


Figura 1.3: Rappresentazione dell'asse dei tempi: τ_i è un istante di tempo assoluto; t_i un intervallo di tempo.

e quindi:

$$P^{(n)}(t) \propto \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{-\infty}^t d\tau_n \int_{-\infty}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_1 E(\tau_n) E(\tau_{n-1}) \dots E(\tau_1) \cdot \text{Tr} \left(\mu(t) \cdot [\mu(\tau_n), [\mu(\tau_{n-1}), \dots [\mu(\tau_1), \rho(-\infty)] \dots]] \right) \quad (1.73)$$

Risulta più comodo riscrivere la (1.73) operando il seguente cambio di variabili (si veda la Figura 1.3)⁴:

$$\begin{aligned} \tau_1 &= 0 \\ t_1 &= \tau_2 - \tau_1 \\ t_2 &= \tau_3 - \tau_2 \\ &\vdots \\ t_n &= t - \tau_n \end{aligned} \quad (1.74)$$

In questo modo, la (1.73) diventa:

$$P^{(n)}(t) \propto \int_0^\infty dt_n \int_0^\infty dt_{n-1} \dots \int_0^\infty dt_1 E(t - t_n) E(t - t_n - t_{n-1}) \dots E(t - t_n - \dots - t_1) \cdot R^{(n)}(t_n, t_{n-1}, \dots, t_1) \quad (1.75)$$

dove

$$R^{(n)}(t_n, \dots, t_1) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \cdot \text{Tr} \left(\mu(t_n + \dots + t_1) [\mu(t_{n-1} + \dots + t_1), \dots [\mu(0), \rho(-\infty)]] \right) \quad (1.76)$$

è la risposta non lineare di ordine n-esimo del sistema, dovuta all'interazione con i campi $E(t - t_n)$, $E(t - t_n - t_{n-1})$, \dots , $E(t - t_n - \dots - t_1)$. Essa contiene 2^n termini. È importante notare il fatto che solo le prime n interazioni fanno parte del commutatore, mentre l'ultima no. Ciò evidenzia il ruolo profondamente diverso dell'interazione $\mu(t_n + \dots + t_1)$ rispetto alle altre: infatti, le interazioni ai tempi 0, t_1 , \dots e $(t_{n-1} + \dots + t_1)$ sono responsabili della generazione di una matrice densità $\rho^{(n)}$ di non equilibrio, mentre il termine esterno al commutatore descrive il campo emesso dal sistema all'istante di tempo $t_n + t_{n-1} \dots + t_1$.

⁴Le variabili temporali τ_i e t_i rappresentano, rispettivamente, istanti assoluti e intervalli di tempo ($t_i = \tau_{i+1} - \tau_i$).

1.5 Diagrammi di Feynman *double sided*

Il calcolo della polarizzazione macroscopica può risultare molto complicato; pertanto, come vedremo nel paragrafo 1.6, verranno introdotte considerazioni che porteranno a semplificare l'espressione (1.75), come il *time ordering*, la *rotating wave approximation* e la condizione di *phase matching*.

Introduciamo ora i diagrammi di Feynman *double sided*, che costituiscono un metodo grafico molto elegante ed intuitivo che permette di visualizzare le interazioni tra il sistema e perturbazioni esterne, e il conseguente campo emesso. In questi diagrammi, due linee verticali rappresentano l'evoluzione temporale del *ket* (a sinistra) e del *bra* (a destra) della matrice densità. Il tempo scorre dal basso verso l'alto. Le interazioni con l'operatore di dipolo sono rappresentate tramite frecce; dopo ogni interazione, si indicano gli stati di popolazione o coerenza scrivendo i corrispondenti elementi di matrice dell'operatore densità tra le due linee verticali (si veda ad esempio Figura 1.4). Le frecce verso destra corrispondono ad un'interazione con un campo $E(t) \propto e^{-i\omega t + ikr}$, mentre le frecce verso sinistra corrispondono a $E(t) \propto e^{+i\omega t - ikr}$. L'ultima interazione, che ha un carattere diverso dalle altre poiché rappresenta il campo di polarizzazione emesso dalla matrice densità di non-equilibrio, viene indicata tramite una freccia tratteggiata. Per maggiori dettagli sulle regole da seguire per tracciare i diagrammi di Feynman, si consulti l'appendice B.

1.5.1 Risposta lineare

Studiamo innanzitutto il caso più semplice, cioè quello della risposta lineare di un sistema a due livelli [2]. In questo caso, il sistema subisce una sola perturbazione al tempo t_1 ; questa interazione con un campo esterno genera nel sistema uno stato di coerenza, che oscilla nel tempo e decade esponenzialmente durante l'intervallo di tempo t_1 . La risposta del sistema si ottiene semplicemente sostituendo il valore $n = 1$ nell'equazione (1.76), che diventa:

$$R^{(1)}(t_1) = -\frac{i}{\hbar} \cdot \text{Tr}(\mu(t_1)[\mu(0), \rho(-\infty)]) = -\frac{i}{\hbar} \cdot [\text{Tr}(\mu(t_1)\mu(0)\rho(-\infty)) - \text{Tr}(\mu(t_1)\rho(-\infty)\mu(0))] \quad (1.77)$$

Sfruttiamo ora la proprietà di invarianza della traccia per permutazioni cicliche, applicandola al secondo termine dell'equazione (1.77). Si ricava:

$$R^{(1)}(t_1) = -\frac{i}{\hbar} \cdot [\text{Tr}(\mu(t_1)\mu(0)\rho(-\infty)) - \text{Tr}(\rho(-\infty)\mu(0)\mu(t_1))] \quad (1.78)$$

Poiché gli operatori sono Hermitiani, vale la seguente uguaglianza:

$$\text{Tr}(\mu(t_1)\mu(0)\rho(-\infty))^\dagger = \text{Tr}(\rho^\dagger(-\infty)\mu^\dagger(0)\mu^\dagger(t_1)) = \text{Tr}(\rho(-\infty)\mu(0)\mu(t_1)) \quad (1.79)$$

Sostituendo la (1.79) nella (1.78) si ottiene l'espressione finale per $R^{(1)}$:

$$R^{(1)}(t_1) = -\frac{i}{\hbar} \cdot [\text{Tr}(\mu(t_1)\mu(0)\rho(-\infty)) - \text{Tr}(\mu(t_1)\mu(0)\rho(-\infty))^\dagger] \quad (1.80)$$

In Figura 1.4 sono rappresentati i due diagrammi di Feynman che corrispondono ai due termini che descrivono la risposta lineare $R^{(1)}$. Come si nota dall'equazione (1.80), il diagramma di destra

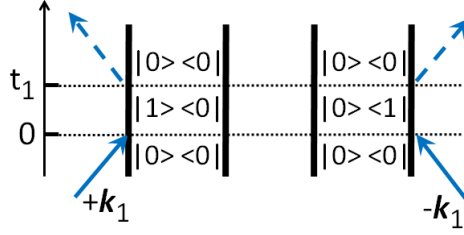


Figura 1.4: Diagrammi di Feynman di un sistema a due livelli che rappresentano la risposta lineare $R^{(1)}$. Il diagramma di destra è il complesso coniugato di quello di sinistra. A sinistra: $Tr(\mu(t_1)\mu(0)\rho(-\infty))$; a destra: $-Tr(\rho(-\infty)\mu(0)\mu(t_1))$.

è il complesso coniugato di quello di sinistra. Da un punto di vista fisico, essi contengono le stesse informazioni, e quindi si sceglie solitamente di rappresentare solamente quello in cui il campo emesso (indicato dalla freccia tratteggiata) è rivolto verso sinistra. Di conseguenza, il numero di termini contenuti nella (1.76) si riduce da 2^n a 2^{n-1} .

L'unico esperimento che consente di misurare la risposta lineare di un campione è quello di misurarne lo spettro di assorbimento. Intuitivamente, l'assorbimento si può interpretare nel seguente modo: il campo incidente sul campione genera una polarizzazione lineare $P^{(1)}(t) \propto -iE(t)$ sfasata di $\pi/2$ rispetto al campo stesso (vedi equazione (1.75)). A sua volta, essa genera un campo $E_{sig}^{(1)} \propto -iP^{(1)}(t)$ (*free induction decay*) sfasato di altri $\pi/2$ rispetto alla polarizzazione. Di conseguenza, poiché sfasati di $\pi/2 + \pi/2 = \pi$, il campo emesso dal campione, E_{sig} , e il campo incidente interferiscono distruttivamente, e questo comporta una riduzione della luce trasmessa, e cioè un assorbimento da parte del campione.

Vi sono poi esperimenti più complicati che consentono di misurare risposte non lineari di ordine più elevato. Tra questi, la spettroscopia bidimensionale elettronica permette di accedere alla risposta non lineare di ordine 3, che vediamo in dettaglio nel prossimo paragrafo.

1.5.2 Risposta non lineare del terz'ordine

Per studiare in modo esaustivo la risposta non lineare del terz'ordine, consideriamo innanzitutto un sistema a due livelli. Un esperimento di spettroscopia non lineare del terzo ordine prevede l'interazione del sistema in esame con una sequenza di tre impulsi ritardati opportunamente tra loro (rappresentati in Figura 1.5). Il primo impulso genera nel sistema uno stato di coerenza, che evolve durante l'intervallo di tempo t_1 (chiamato per questo motivo *coherence time*). Il secondo impulso genera poi uno stato di popolazione, che evolve durante t_2 (detto *waiting time*). Infine, il terzo impulso genera di nuovo uno stato di coerenza, il quale, oscillando, emette un segnale $E_{sig}^{(3)}$ (in blu in Figura 1.5) che corrisponde alla risposta non lineare del terzo ordine. Ripetendo quanto svolto nel paragrafo precedente per il caso della risposta lineare, per ottenere la risposta non lineare

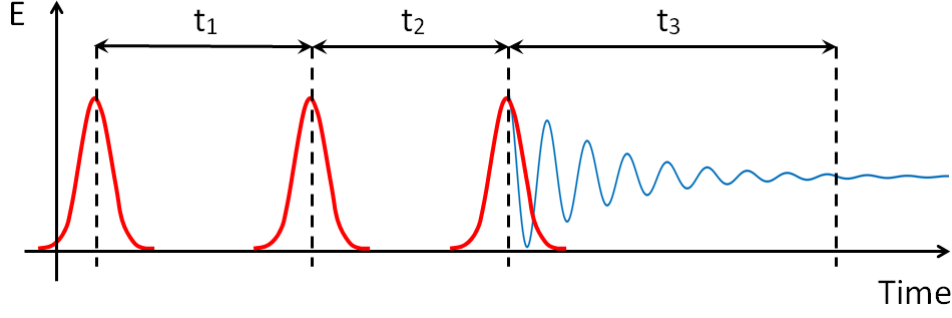


Figura 1.5: Sequenza di tre impulsi e campo emesso dal sistema.

$R^{(3)}$ riscriviamo l'equazione (1.76) per $n = 3$. Si ricava [2]:

$$\begin{aligned}
R^{(3)}(t_1, t_2, t_3) = & \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^3 \cdot Tr \left(\mu(t_3 + t_2 + t_1) \left[\mu(t_2 + t_1), \left[\mu(t_1), \left[\mu(0), \rho(-\infty) \right] \right] \right] \right) \propto \\
& + Tr \left(\mu(t_3 + t_2 + t_1) \mu(t_2 + t_1) \mu(t_1) \mu(0) \rho(-\infty) \right) \Rightarrow R_5 \\
& - Tr \left(\mu(t_3 + t_2 + t_1) \mu(t_2 + t_1) \mu(t_1) \rho(-\infty) \mu(0) \right) \Rightarrow R_4^* \\
& - Tr \left(\mu(t_3 + t_2 + t_1) \mu(t_2 + t_1) \mu(0) \rho(-\infty) \mu(t_1) \right) \Rightarrow R_1^* \\
& + Tr \left(\mu(t_3 + t_2 + t_1) \mu(t_2 + t_1) \rho(-\infty) \mu(0) \mu(t_1) \right) \Rightarrow R_2 \\
& - Tr \left(\mu(t_3 + t_2 + t_1) \mu(t_1) \mu(0) \rho(-\infty) \mu(t_2 + t_1) \right) \Rightarrow R_2^* \\
& + Tr \left(\mu(t_3 + t_2 + t_1) \mu(t_1) \rho(-\infty) \mu(0) \mu(t_2 + t_1) \right) \Rightarrow R_1 \\
& + Tr \left(\mu(t_3 + t_2 + t_1) \mu(0) \rho(-\infty) \mu(t_1) \mu(t_2 + t_1) \right) \Rightarrow R_4 \\
& - Tr \left(\mu(t_3 + t_2 + t_1) \rho(-\infty) \mu(0) \mu(t_1) \mu(t_2 + t_1) \right) \Rightarrow R_5^*
\end{aligned} \tag{1.81}$$

Seguendo lo stesso metodo svolto nel paragrafo precedente, anche qui si nota che i termini R_1^* , R_2^* , R_4^* e R_5^* sono i complessi coniugati di R_1 , R_2 , R_4 e R_5 . Per quanto detto prima, si considerano solamente questi ultimi segnali. Nel riquadro verde di Figura 1.6 sono rappresentati i diagrammi di Feynman corrispondenti alle risposte non lineari elencate nell'equazione (1.81) (spiegheremo il significato di *rephasing* e *non rephasing* nel prossimo paragrafo). Si può notare che R_1 e R_4 corrispondono al segnale di emissione stimolata: i diagrammi relativi infatti mostrano che i primi due impulsi generano uno stato di popolazione nel livello $|1\rangle$, mentre il terzo impulso genera uno stato di coerenza tra i livelli $|0\rangle$ e $|1\rangle$, che poi decade durante t_3 e fa ritornare il sistema nel *ground state*. I segnali R_2 e R_5 corrispondono invece al segnale di *bleach*: i diagrammi corrispondenti infatti mostrano che dopo i primi due impulsi il sistema non si trova in uno stato di popolazione del livello $|1\rangle$, ma rimane nel *ground state*, e quindi non ci può essere emissione stimolata. Pertanto, questi segnali coinvolgono solamente i livelli $|0\rangle$ e $|1\rangle$ del sistema, e valgono quindi per un sistema a due livelli (Figura 1.7a).

Se però si prende in considerazione un sistema a tre livelli (il cui schema di livelli è illustrato in Figura 1.7b), allora ai segnali R_1 , R_2 , R_4 e R_5 si aggiungono anche i segnali R_3 e R_6 rappresentati nel riquadro rosso di Figura 1.6. Come nel caso dell'emissione stimolata, anche per R_3 e R_6 in

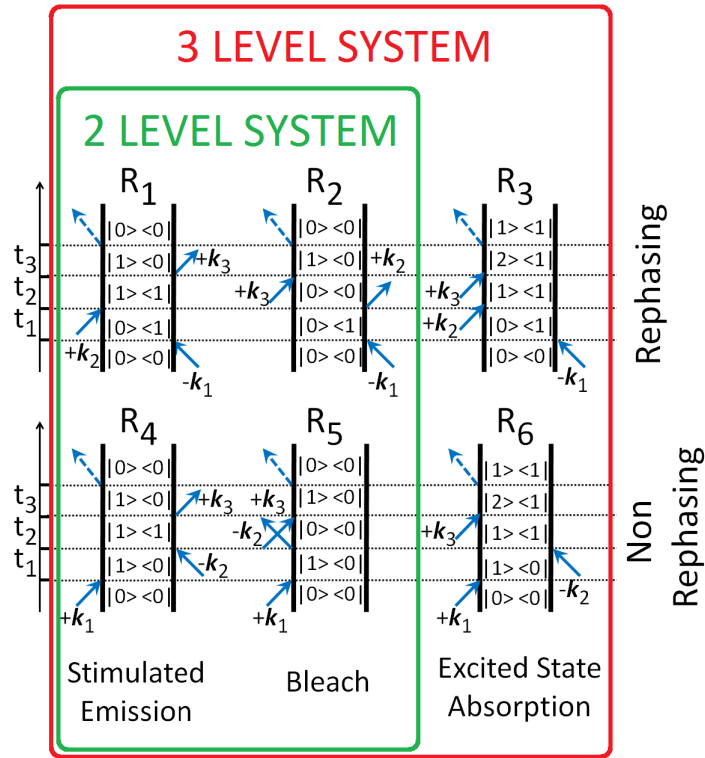


Figura 1.6: Diagrammi di Feynman del terzo ordine per un oscillatore che si trova inizialmente nel *ground state*. Prima riga: *rephasing*; Seconda riga: *non rephasing*. I diagrammi contornati di verde riguardano un sistema a due livelli (in cui i segnali possibili sono emissione stimolata e *bleach*); nel caso di un sistema a tre livelli si aggiunge anche il segnale di assorbimento fotoindotto (riquadro rosso).

seguito ai primi due impulsi si crea uno stato di popolazione nel livello |1>; a differenza di prima, però, durante l'intervallo di tempo t_3 lo stato di coerenza è tra i livelli |1> e |2>. Quindi, questi due diagrammi di Feynman descrivono il caso in cui a partire dal livello |1> si accede al livello superiore: essi corrispondono al segnale di assorbimento fotoindotto (o *excited state absorption*).

Esplicitiamo ora gli andamenti nel tempo delle risposte non lineari elencate nell'equazione (1.81); a tale scopo risulta utile aiutarsi con i diagrammi di Feynman di Figura 1.6. Vediamo ad esempio la risposta R_4 :

- Si parte dal *ground state*, cioè $\rho = |0\rangle\langle 0|$;
- Al tempo $t = 0$, la prima interazione genera un elemento fuori diagonale della matrice densità:

$$\rho_{10} \propto i\mu_{01}$$

- Durante l'intervallo di tempo t_1 si verifica il *dephasing*, e quindi si ha:

$$\rho_{10} \propto i\mu_{01} e^{-i\omega_{01}t_1} e^{-t_1/T_2}$$

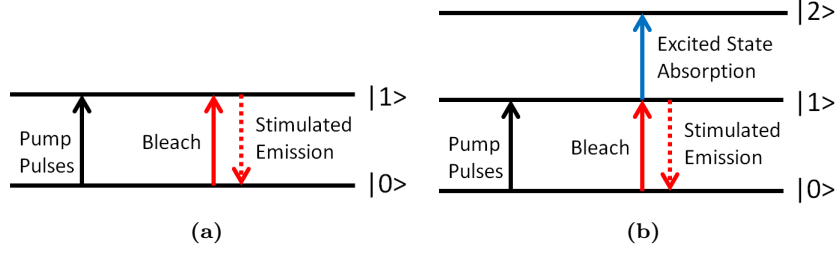


Figura 1.7: Schema di livelli per un sistema a due (a) e tre livelli (b) e relativi segnali emessi in un esperimento di spettroscopia non lineare del terzo ordine.

- Al tempo $t = t_1$ la seconda interazione genera uno stato di popolazione nel livello $|1\rangle$:

$$\rho_{11} \propto i\mu_{01}^2 e^{-i\omega_{01}t_1} e^{-t_1/T_2}$$

- Durante l'intervallo di tempo t_2 , si assiste al fenomeno di rilassamento della popolazione:

$$\rho_{11} \propto i\mu_{01}^2 e^{-i\omega_{01}t_1} e^{-t_1/T_2} e^{-t_2/T_1}$$

- Al tempo $t = t_1 + t_2$ la terza interazione genera di nuovo uno stato di coerenza, che oscilla e decade durante l'intervallo di tempo t_3 :

$$\rho_{10} \propto i\mu_{01}^3 e^{-i\omega_{01}t_1} e^{-t_1/T_2} e^{-t_2/T_1} e^{-i\omega_{01}t_3} e^{-t_3/T_2}$$

- Infine, al tempo $t = t_1 + t_2 + t_3$ la risposta R_4 è data da $Tr(\mu_{01}\rho)$:

$$R_4(t_1, t_2, t_3) \propto i\mu_{01}^4 e^{-i\omega_{01}t_1} e^{-t_1/T_2} e^{-t_2/T_1} e^{-i\omega_{01}t_3} e^{-t_3/T_2}$$

Svolgendo i calcoli anche per le altre risposte, si ottiene⁵:

$$\begin{aligned} R_1(t_1, t_2, t_3) &= R_2(t_1, t_2, t_3) \propto i\mu_{01}^4 e^{+i\omega_{01}t_1} e^{-t_1/T_2} e^{-t_2/T_1} e^{-i\omega_{01}t_3} e^{-t_3/T_2} \\ R_5(t_1, t_2, t_3) &= R_4(t_1, t_2, t_3) \propto i\mu_{01}^4 e^{-i\omega_{01}t_1} e^{-t_1/T_2} e^{-t_2/T_1} e^{-i\omega_{01}t_3} e^{-t_3/T_2} \\ R_3(t_1, t_2, t_3) &\propto -i\mu_{01}^2 \mu_{12}^2 e^{+i\omega_{01}t_1} e^{-t_1/T_2^{(01)}} e^{-t_2/T_1} e^{-i\omega_{12}t_3} e^{-t_3/T_2^{(12)}} \\ R_6(t_1, t_2, t_3) &\propto -i\mu_{01}^2 \mu_{12}^2 e^{-i\omega_{01}t_1} e^{-t_1/T_2^{(01)}} e^{-t_2/T_1} e^{-i\omega_{12}t_3} e^{-t_3/T_2^{(12)}} \end{aligned} \quad (1.82)$$

Il segno negativo delle risposte R_3 e R_6 deriva dal fatto che il numero delle interazioni con il *bra* è 1 (vedi Appendice B).

⁵Con buona approssimazione si può affermare che per il *dephasing* puro vale $T_2^{*(01)} = T_2^{*(12)}$; per quanto riguarda T_1 , invece, risulta che $T_1^{(12)} = T_1^{(01)}/2$, ed entrambi contribuiscono al *dephasing* omogeneo tra i livelli $|1\rangle$ e $|2\rangle$ secondo la seguente relazione:

$$\frac{1}{T_2^{(12)}} = \frac{1}{2T_1^{(01)}} + \frac{1}{2T_1^{(12)}} + \frac{1}{T_2^*} = \frac{3}{2T_1^{(01)}} + \frac{1}{T_2^*}$$

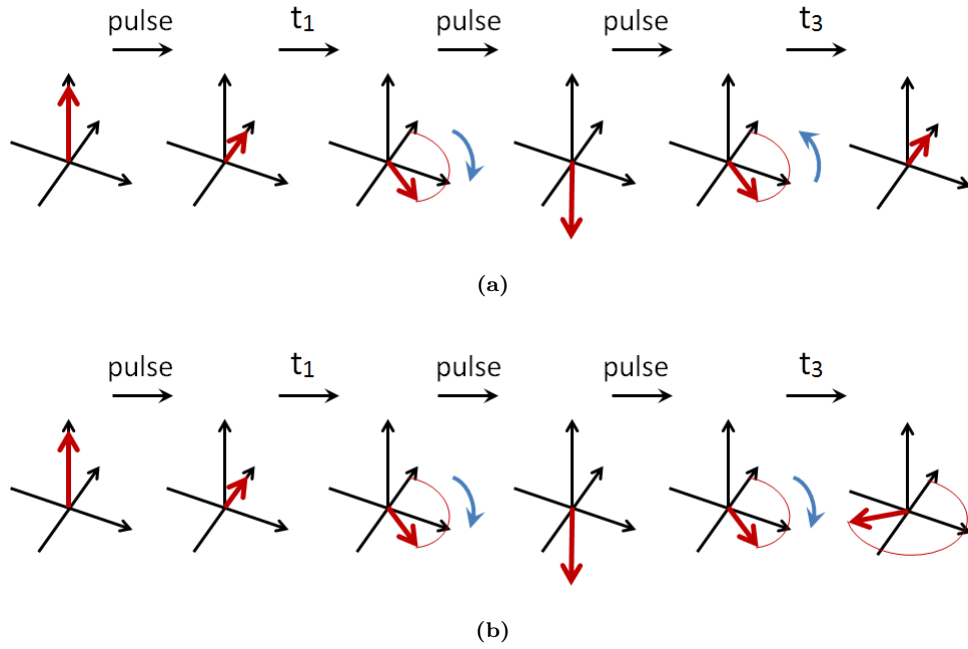


Figura 1.8: Rappresentazione con vettori di Bloch di (a) $R_1 + R_1^*$ e (b) $R_4 + R_4^*$: nel caso (a) il terzo impulso inverte lo stato di coerenza, mentre nel caso (b) essa rimane inalterata.

1.5.3 Segnali di *rephasing* e *non rephasing*

In questo paragrafo si spiega il significato dei termini *rephasing* e *non rephasing* mostrati in Figura 1.6. Facendo riferimento alla risposta non lineare del terz'ordine (equazione 1.81) e alla Figura 1.5, studiamo l'evoluzione delle matrici densità relative ai segnali R_4 e R_1 [3]. Per quanto riguarda R_4 si ottiene⁶:

$$\begin{aligned}
 & \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{i\mu_0\rho} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ i & 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{t_1} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ ie^{-i\omega_0 t_1} & 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{i\mu_0\rho\mu_1} \\
 & \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & ie^{-i\omega_0 t_1} \end{pmatrix} \xrightarrow{i\mu_0\rho\mu_1\mu_2} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ ie^{-i\omega_0 t_1} & 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{t_3} \\
 & \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ ie^{-i\omega_0(t_3+t_1)} & 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{i \cdot \text{Tr}(\mu_3\mu_0\rho\mu_1\mu_2)} ie^{-i\omega_0(t_3+t_1)}
 \end{aligned} \tag{1.83}$$

Calcoliamo ora $R_4 + R_4^*$:

⁶Nei calcoli seguenti si trascura il *dephasing* e si assume che la matrice densità non evolva durante l'intervallo di tempo t_2 : ciò accade quando si trascura la costante di tempo di rilassamento T_1 o quando gli impulsi 2 e 3 arrivano nello stesso istante ($t_2 = 0$). Inoltre, per semplificare la notazione, vale la seguente uguaglianza: $\mu(t_i) = \mu_i$.

$$\begin{aligned}
& \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{impulso 1}} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ +i & 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{t_1} \begin{pmatrix} 0 & -ie^{+i\omega_0 t_1} \\ +ie^{-i\omega_0 t_1} & 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{impulso 2}} \\
& \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \sin(\omega_0 t_1) \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{impulso 3}} \begin{pmatrix} 0 & -ie^{+i\omega_0 t_1} \\ +ie^{-i\omega_0 t_1} & 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{t_3} \\
& \begin{pmatrix} 0 & -ie^{+i\omega_0(t_3+t_1)} \\ +ie^{-i\omega_0(t_3+t_1)} & 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{emissione}} \mathbf{\sin}(\omega_0(t_3 + t_1))
\end{aligned} \tag{1.84}$$

Ripetiamo ora gli stessi calcoli per $R_1 + R_1^*$:

$$\begin{aligned}
& \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{impulso 1}} \begin{pmatrix} 0 & +i \\ -i & 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{t_1} \begin{pmatrix} 0 & +ie^{+i\omega_0 t_1} \\ -ie^{-i\omega_0 t_1} & 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{impulso 2}} \\
& \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -\sin(\omega_0 t_1) \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{impulso 3}} \begin{pmatrix} 0 & -ie^{-i\omega_0 t_1} \\ +ie^{+i\omega_0 t_1} & 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{t_3} \\
& \begin{pmatrix} 0 & -ie^{+i\omega_0(t_3-t_1)} \\ +ie^{-i\omega_0(t_3-t_1)} & 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{emissione}} \mathbf{\sin}(\omega_0(t_3 - t_1))
\end{aligned} \tag{1.85}$$

In Figura 1.8 sono rappresentati i vettori di Bloch (vedi Appendice A) relativi a $R_1 + R_1^*$ e $R_4 + R_4^*$. In entrambi i casi, la matrice densità si trova in uno stato coerente dopo il primo impulso, infatti i vettori di Bloch sono allineati lungo l'asse delle y . La differenza fondamentale risulta evidente in seguito all'interazione con terzo impulso: infatti, mentre in $R_4 + R_4^*$ lo stato di coerenza rimane inalterato, in $R_1 + R_1^*$ esso si trasforma nel suo complesso coniugato. In quest'ultimo caso, graficamente ciò significa che durante l'intervallo di tempo t_3 i vettori di Bloch ruotano intorno all'asse z con la stessa frequenza ma nel verso opposto rispetto all'intervallo t_1 . Per questo motivo l'impulso 3 è detto impulso π , dal momento che inverte il verso di rotazione dei vettori di Bloch di 180° ⁷. Analiticamente, questo fatto si traduce nel cambio di segno della variabile t_1 nell'argomento del seno nelle equazioni (1.84) e (1.85).

Consideriamo ora il segnale $R_1 + R_1^*$ nel caso di un *ensemble* inomogeneo di molecole. Dopo l'interazione con il primo impulso, i vettori di Bloch iniziano a ruotare ognuno con la propria frequenza; pertanto, come spiegato nell'Appendice A, con il passare del tempo t_1 essi si sfasano, con i vettori più lenti in ritardo rispetto a quelli più veloci. Tuttavia, in seguito al terzo impulso, i vettori di Bloch invertono il loro verso di rotazione, mantenendo inalterato il modulo della loro velocità. Ciò significa che dopo un tempo $t_3 = t_1$ essi ritornano ad essere in fase, e questo corrisponde al manifestarsi di un nuovo segnale di polarizzazione, chiamato per questo motivo *photon echo* (vedi Figura 1.9). Per quanto detto, le risposte R_1 , R_2 e R_3 sono dette di *rephasing*, mentre le risposte R_4 , R_5 e R_6 di *non rephasing*⁸; in quest'ultimo caso, poichè i vettori di Bloch ruotano sempre nello stesso verso, non ritorneranno mai ad essere in fase, e quindi non verrà emesso nessun segnale di *photon echo*.

⁷In realtà, negli esperimenti condotti in laboratorio, gli impulsi hanno un'intensità molto minore rispetto a quella di un impulso π ; qui è stato preso in considerazione questo caso per semplicità di rappresentazione.

⁸Per capire se una sequenza di impulsi è di *rephasing* o *non rephasing* è sufficiente guardare nel corrispondente diagramma di Feynman il verso delle frecce relative al primo e al terzo impulso: se hanno lo stesso verso è di *non rephasing*; se hanno verso opposto, è di *rephasing*.

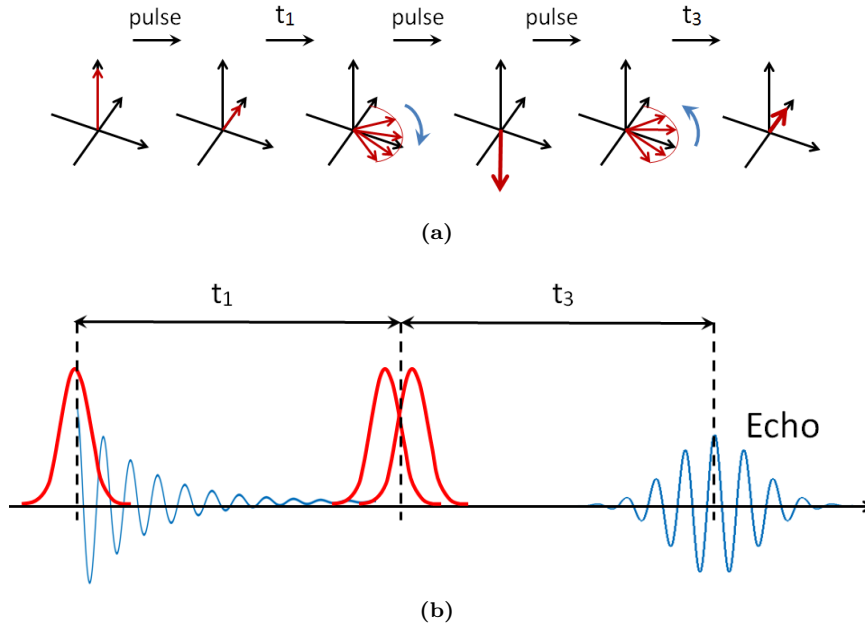


Figura 1.9: (a) Rappresentazione con vettori di Bloch di un segnale di *rephasing* di un *ensemble* inomogeneo di molecole. (b) Sequenza di tre impulsi (con $t_2 = 0$) che generano un segnale di *photon echo*, con $t_3 = t_1$.

1.6 Ulteriori considerazioni

Come visto in precedenza, la risposta non lineare di ordine n $R^{(n)}$ contiene 2^{n-1} termini quando vengono tralasciati i complessi coniugati. Nel calcolo della polarizzazione $P^{(n)}(t)$, a questi termini si aggiungono quelli derivanti dai campi elettrici. Consideriamo ad esempio la risposta del terz'ordine. In questo caso la polarizzazione non lineare è data da:

$$P^{(3)}(t) = \int_0^\infty dt_3 \int_0^\infty dt_2 \int_0^\infty dt_1 E(t-t_3)E(t-t_3-t_2)E(t-t_3-t_2-t_1)R^{(3)}(t_3, t_2, t_1) \quad (1.86)$$

Tale polarizzazione nasce dall'interazione con tre campi, che possono essere descritti dalla seguente relazione:

$$\begin{aligned} E(t) &= 2E_1(t) \cdot \cos(\omega t) + 2E_2(t) \cdot \cos(\omega t) + 2E_3 \cdot \cos(\omega t) = \\ &= E_1(t) \cdot (e^{-i\omega t} + e^{+i\omega t}) + E_2(t) \cdot (e^{-i\omega t} + e^{+i\omega t}) + E_3(t) \cdot (e^{-i\omega t} + e^{+i\omega t}) \end{aligned} \quad (1.87)$$

che contiene 6 termini. Di conseguenza, l'espressione nell'equazione (1.86) $E(t-t_3)E(t-t_3-t_2)E(t-t_3-t_2-t_1)R^{(3)}(t_3, t_2, t_1)$ contiene in totale $6 \cdot 6 \cdot 6 \cdot 4 = 864$ termini. In realtà, in questo paragrafo mostreremo come sia possibile ridurre considerevolmente il numero di termini, attraverso considerazioni quali l'ordine temporale degli impulsi incidenti, il limite semi-impulsivo, la *rotating wave approximation* e la condizione di *phase matching*.

1.6.1 Ordine temporale

Se assumiamo che i tre impulsi $E_1(t)$, $E_2(t)$ e $E_3(t)$ abbiano una durata minore rispetto alla loro separazione temporale, allora non si sovrappongono in tempo. Quindi è possibile concludere che la prima interazione $\mu(0)$ sia dovuta solamente a $E_1(t)$, $\mu(t_1)$ a $E_2(t)$, e così via. In questo modo, il numero di termini si riduce da 864 a $2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 4 = 32$.

1.6.2 Limite semi-impulsivo

Spesso, nella spettroscopia non lineare risolta in tempo si adotta il limite semi-impulsivo. In questo limite, si assume che gli impulsi laser siano molto più corti rispetto a qualsiasi scala temporale riguardante il sistema in esame, ma più lunghi rispetto al periodo di oscillazione del campo elettrico. Di conseguenza, l'involuppo del campo elettrico può essere considerato una funzione di Dirac $\delta(t)$, e quindi si può scrivere:

$$E(t) = E \cdot \delta(t) e^{\pm i\omega t \mp i\vec{k} \cdot \vec{r} \mp i\phi} \quad (1.88)$$

Gli impulsi sono ancora caratterizzati da una frequenza ω , da una fase ϕ e da un vettore d'onda \vec{k} , dal momento che essi sono necessari per poi calcolare frequenza, fase e vettore d'onda della radiazione emessa dal sistema. In questo limite, l'equazione (1.86) diventa:

$$P^{(3)}(t) \propto e^{i(\mp \vec{k}_1 \pm \vec{k}_2 + \vec{k}_3) \cdot \vec{r}} e^{i(\mp \phi_1 \pm \phi_2 + \phi_3)} R^{(3)}(t_1, t_2, t_3) \quad (1.89)$$

dove i segni negli esponenti dipendono dal tipo di risposta che si considera (*rephasing* o *non rephasing*).

1.6.3 Rotating wave approximation

La *rotating wave approximation* permette di selezionare solamente uno tra i due termini $e^{-i\omega t}$ e $e^{+i\omega t}$ che descrivono il campo elettrico $E(t)$ (vedi equazione (1.87)). In questo modo, il numero di termini nella (1.86) si riduce ulteriormente a $1 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 4 = 4$. Per capire il principio di tale approssimazione, consideriamo per semplicità la risposta lineare

$$R^{(1)} = \left(-\frac{i}{\hbar} \right) Tr [\mu(t_1) \mu(0) \rho(-\infty)] \quad (1.90)$$

Ciò significa che al tempo $t = 0$ si genera un elemento fuori diagonale nella matrice densità, che evolve in tempo fino a $t = t_1$, istante in cui emette un campo. Quindi, esplicitando la (1.90) si ottiene:

$$R^{(1)}(t) \propto \mu_{10}^2 e^{-i \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_0)}{\hbar} t} e^{-t/T_2} \quad (1.91)$$

Scrivendo il campo elettrico come già visto in precedenza⁹

$$E(t) = 2E_0(t) \cdot \cos(\omega t) = E_0(t) \cdot (e^{-i\omega t} + e^{+i\omega t}) \quad (1.92)$$

⁹Si assume che il campo sia risonante con il sistema, cioè: $\omega = \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_0)}{\hbar}$.

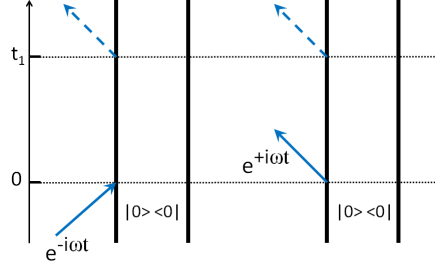


Figura 1.10: Diagrammi di Feynman relativi alla risposta lineare $R^{(1)}(t)$: il primo rappresenta l'interazione con il campo $E(t) \propto e^{-i\omega t}$; il secondo con il campo $E(t) \propto e^{+i\omega t}$.

si ottiene per la polarizzazione:

$$\begin{aligned}
 P^{(1)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^{\infty} dt_1 E(t-t_1) R^{(1)}(t_1) = \\
 &= -\frac{i}{\hbar} \mu_{10}^2 \left[e^{-i\omega t} \int_0^{\infty} dt_1 E_0(t-t_1) e^{-t/T_2} + e^{i\omega t} \int_0^{\infty} dt_1 E_0(t-t_1) e^{-t/T_2} e^{-2i\omega t} \right] \quad (1.93)
 \end{aligned}$$

L'integrale nel primo termine è lentamente variabile in t_1 , mentre il secondo oscilla rapidamente, ad una frequenza 2ω . La *rotating wave approximation* consiste nel trascurare questo secondo termine rispetto al primo; tale approssimazione è valida quando il campo è risonante con il sistema e quando l'involuppo del campo elettrico è lentamente variabile rispetto alla portante ω .

Per capire meglio quanto spiegato analiticamente, è possibile dare un'interpretazione fisica molto intuitiva di quanto detto. Il sistema può interagire in due modi con il campo elettrico: o con il campo $E(t) \propto e^{-i\omega t}$ (interazione descritta dal primo integrale nella (1.93)) o con $E(t) \propto e^{+i\omega t}$ (secondo integrale). Come si vede in Figura 1.10, nel primo diagramma il *ground state* della matrice densità $|0\rangle\langle 0|$ viene eccitato dal campo $E(t) \propto e^{-i\omega t}$ sul lato sinistro per ottenere $|1\rangle\langle 0|$. Il secondo diagramma, invece, corrisponde ad una de-eccitazione del *ground state*, che non è possibile, e quindi tale diagramma viene scartato [2].

1.6.4 Phase Matching

Consideriamo ora anche i vettori d'onda nell'espressione del campo elettrico $E(t)$:

$$\begin{aligned}
 E(t) &= E_1(t) \cdot (e^{-i\omega t + i\vec{k}\cdot\vec{r}} + e^{+i\omega t - i\vec{k}\cdot\vec{r}}) + E_2(t) \cdot (e^{-i\omega t + i\vec{k}\cdot\vec{r}} + e^{+i\omega t - i\vec{k}\cdot\vec{r}}) + \\
 &= E_3(t) \cdot (e^{-i\omega t + i\vec{k}\cdot\vec{r}} + e^{+i\omega t - i\vec{k}\cdot\vec{r}}) \quad (1.94)
 \end{aligned}$$

In questo modo, il prodotto $E(t-t_3)E(t-t_3-t_2)E(t-t_3-t_2-t_1)$ ha come vettore d'onda risultante: $\vec{k} = \pm\vec{k}_1 \pm \vec{k}_2 \pm \vec{k}_3$. In realtà, grazie alla *rotating wave approximation*, sopravvive solamente una particolare combinazione di segni. In particolar modo, studiamo il vettore d'onda risultante dei segnali corrispondenti alle risposte non lineari del terzo ordine per un sistema a tre livelli, i cui diagrammi di Feynman sono rappresentati in Figura 1.6. Ricordando che una freccia verso destra rappresenta un campo elettrico $E(t) \propto e^{-i\omega t + i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, mentre una freccia verso sinistra rappresenta

un campo elettrico $E(t) \propto e^{+i\omega t - i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, si ottiene che le risposte di tipo *rephasing* (R_1, R_2 e R_3) vengono tutte emesse nella direzione $\vec{k}_R = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$, mentre quelle di *non rephasing* (R_4, R_5 e R_6) nella direzione $\vec{k}_{NR} = +\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3$. Quindi, quello che si misura in ognuna delle due direzioni è la somma dei segnali di *bleach*, emissione stimolata e assorbimento fotoindotto:

$$R_{1,2,3}^{(3)}(t_3, t_2, t_1) = \sum_{n=1}^3 R_n^{(3)}(t_3, t_2, t_1) \quad (1.95)$$

$$R_{4,5,6}^{(3)}(t_3, t_2, t_1) = \sum_{n=4}^6 R_n^{(3)}(t_3, t_2, t_1) \quad (1.96)$$

Vedremo nel prossimo Capitolo che la condizione di *phase matching* e le diverse direzioni in cui i segnali di *rephasing* e *non rephasing* sono emessi hanno un ruolo molto importante per quanto riguarda la geometria del set-up sperimentale in cui è implementata la spettroscopia bidimensionale.

Capitolo 2

Introduzione alla Spettroscopia Bidimensionale

La spettroscopia bidimensionale elettronica (2DES) è una tecnica che permette di accedere al maggior numero di informazioni ottenibili nell'ambito della spettroscopia non lineare del terz'ordine. Tutte le informazioni che non è possibile ottenere con la 2DES, non saranno ottenibili con nessun altro esperimento del terz'ordine (come ad esempio con la tecnica di *pump-probe*). In particolar modo, la 2DES, avvalendosi di un'elevata risoluzione temporale e spettrale, consente di studiare sia la struttura degli stati elettronici di un dato sistema, sia le dinamiche di eventuali *couplings* e trasferimenti di energia tra essi.

In Figura 2.1 sono mostrati a titolo d'esempio un segnale di 2DES e un segnale di *pump-probe*, ottenuti su un campione di *Allochrochromatium Vinosum*¹ per uno stesso *waiting time* t_2 (analizzeremo in dettaglio le mappe bidimensionali della 2DES nel paragrafo 2.4). Un esperimento di *pump-probe* può essere pensato come ad un particolare caso di spettroscopia bidimensionale, in cui il ritardo t_1 tra i primi due impulsi è fissato e posto uguale a 0; ciò preclude al *pump-probe* la possibilità di studiare lo stato di coerenza che si genera nel campione durante l'intervallo di tempo t_1 , poichè dopo i primi due impulsi il sistema si trova sempre in uno stato di popolazione (vedi diagrammi di Feynman in Figura 1.6). Questo invece è possibile tramite un esperimento di 2DES, in cui la scansione del tempo t_1 consente di ottenere un segnale in funzione anche all'asse delle frequenze di eccitazione ($\lambda_{\text{excitation}}$ in Figura 2.1).

In un esperimento di *pump-probe*, la banda larga dell'impulso di *pump* causa una perdita di risoluzione spettrale sulle frequenze di eccitazione, dal momento che si eccitano simultaneamente tutti gli stati possibili; questo si può notare, ad esempio, considerando in Figura 2.1 il picco negativo a $\lambda_{\text{excitation}}=900$ nm e $\lambda_{\text{detection}}=850$ nm: esso risulta ben visibile nella mappa bidimensionale, mentre nel segnale di *pump-probe* diventa indistinguibile poichè sovrapposto a un segnale positivo molto maggiore in modulo. Pertanto si può capire come sia possibile ottenere il segnale di *pump-probe* a partire dal segnale di 2DES tramite un integrale lungo l'asse $\lambda_{\text{excitation}}$.

¹L'*Allochrochromatium Vinosum* è un tipo di batterio rosso (*purple bacterium*) il cui nome deriva dal suo colore caratteristico, dato dalle proprietà di assorbimento dei suoi pigmenti. I batteri rossi costituiscono un ottimo modello per studiare i meccanismi di assorbimento e trasferimento di energia tramite la tecnica della spettroscopia bidimensionale. Verranno trattati in modo approfondito nel Capitolo 4.

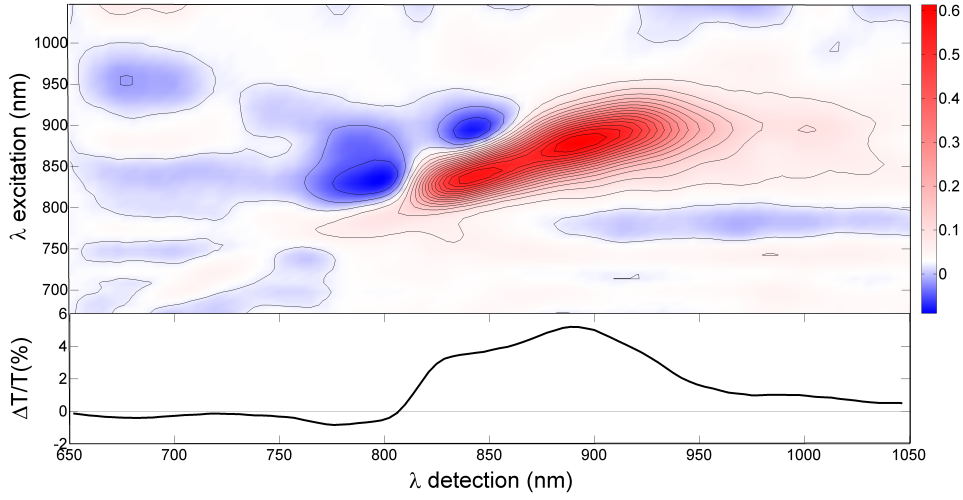


Figura 2.1: Confronto tra una misura di 2DES (sopra) e una misura di *pump-probe* (sotto) su un campione di *Allochrodatum Vinosum*. Il segnale di *pump-probe* si ottiene integrando il segnale della 2DES lungo l'asse $\lambda_{\text{excitation}}$.

È importante notare che una mappa bidimensionale come quella riportata in Figura 2.1 può essere ottenuta anche tramite una serie di esperimenti di *pump-probe*, usando un impulso di *pump* a banda stretta e cambiandone di volta in volta la frequenza. Tuttavia, tale metodo non solo richiede molto più tempo rispetto alla 2DES, ma comporta anche una perdita di risoluzione temporale, poichè lo stringimento della banda dell'impulso di *pump* comporta un allungamento della sua durata temporale, e quindi una perdita di risoluzione.

In questo capitolo illustreremo come la 2DES effettuata nel dominio del tempo permetta di superare tale compromesso, garantendo risoluzione sia temporale che spettrale. Questo è uno dei motivi principali per cui questa tecnica si sta affermando, nonostante le difficoltà implementative, nell'ambito delle tecniche di spettroscopia del terz'ordine.

2.1 Configurazioni sperimentali

2.1.1 *Heterodyne detected three-pulse photon echo*

Nella sua configurazione più generale, la 2DES sfrutta la tecnica chiamata **heterodyne detected three-pulse photon echo**. In tale configurazione, mostrata in Figura 2.2a, viene sfruttata una geometria di interazione non collinare dei tre impulsi che danno luogo alla polarizzazione del terzo ordine (questa geometria viene spesso denominata di tipo *boxcar*). In questo modo, considerando la condizione di *phase matching*, il segnale emesso dal sistema ha due vettori d'onda diversi a seconda che si considera il segnale di *rephasing* e di *non rephasing*; il segnale di *rephasing* viene emesso nella direzione $\vec{k}_R = -\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$, mentre quello di *non rephasing* nella direzione $\vec{k}_{NR} = +\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ (vedi Capitolo 1.6.4). In entrambi i casi, si vede che i segnali vengono emessi in una direzione differente rispetto a quelle dei tre impulsi incidenti, e quindi essi non sono sovrapposti a nessun *background*. Come vedremo meglio in seguito (paragrafo 2.3), per determinare correttamente ampiezza e fase dei segnali è necessario sovrapporli ad un quarto impulso (oscillatore locale, LO) e

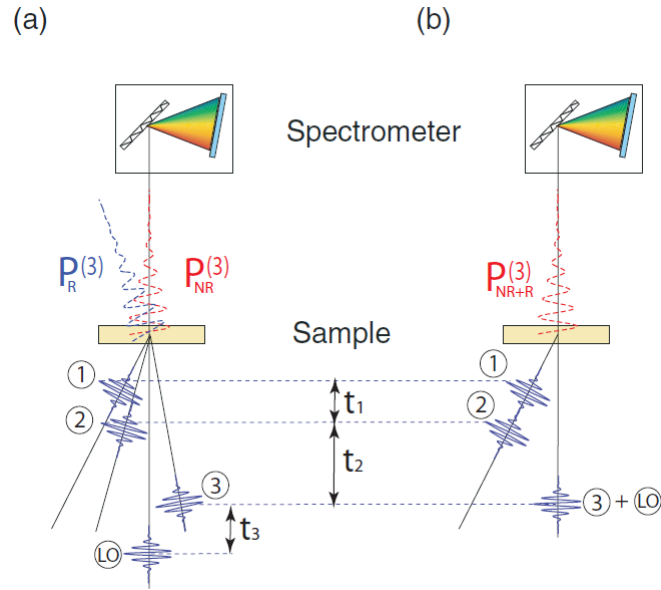


Figura 2.2: (a) Geometria *Heterodyne detected three-pulse photon echo*, in cui gli impulsi sono non-collinari. I segnali di *Rephasing* ($P_R^{(3)}$) e *Non rephasing* ($P_{NR}^{(3)}$) sono emessi in due diverse direzioni. (b) *Partially collinear pump-probe geometry*, in cui i due impulsi di *pump* sono collineari e $E_3 = E_{LO}$. I segnali di *Rephasing* e *Non rephasing* sono emessi nella medesima direzione di E_3 .

misurarne la loro interferenza. Per misurare questi due *set* di dati (*rephasing* e *non rephasing*), quello che si potrebbe fare è porre due *detector* nelle due direzioni \vec{k}_R e \vec{k}_{NR} e sovrapporre ad ognuno dei due segnali emessi un LO; in realtà, assumendo identici gli impulsi incidenti, si nota che cambiando l'ordine temporale degli impulsi 1 e 2 si passa da un segnale di *rephasing* a uno di *non rephasing*. Quindi, anziché usare due *detector*, risulta molto più semplice usare un solo *detector* posizionato lungo una delle due direzioni, e scambiare l'ordine temporale dei primi due impulsi; questo garantisce anche che entrambi i segnali siano misurati nelle stesse condizioni².

Il vantaggio di questa configurazione è la flessibilità, dal momento che intensità, polarizzazioni e ritardi tra i quattro impulsi possono essere variati in modo indipendente. Un ulteriore vantaggio è la sensibilità della misura, poichè l'intensità di LO (da cui, come vedremo, dipende il segnale misurato) può essere modificata indipendentemente dalle intensità degli altri impulsi. Lo svantaggio principale sta nella complessità dell'allineamento dei fasci e nella difficoltà di ottenere stabilità interferometrica tra gli impulsi 1 e 2 e tra gli impulsi 3 e LO, necessaria per una garantire uno svolgimento corretto dell'esperimento.

2.1.2 *Partially collinear pump-probe geometry*

Una seconda possibile configurazione per implementare la tecnica della 2DES è la cosiddetta **partially collinear pump-probe geometry** [4, 5], il cui schema è rappresentato in Figura 2.2b. Questa configurazione è molto simile alla configurazione utilizzata per un esperimento di *pump-probe*, con la differenza che sono richiesti due impulsi di *pump* (impulso 1 e 2) collineari e agganciati in fase; il terzo impulso, di *probe*, è non collineare rispetto ai primi due e viene disperso su uno

²Nell'invertire l'ordine temporale degli impulsi 1 e 2 bisogna assicurarsi che ciò non vada ad influire sul ritardo t_2 , che deve essere controllabile in modo indipendente.

spettrometro. A differenza di quanto detto nel paragrafo precedente, in questo caso l'impulso di *probe* ha un duplice ruolo: esso infatti genera nel campione la polarizzazione non lineare del terzo ordine e nello stesso tempo funge da oscillatore locale. Tale configurazione prende il nome di *self-heterodyning*. In questa geometria, l'equazione (1.89) può essere semplificata tenendo conto delle seguenti considerazioni:

- I campi E_1 e E_2 provengono dallo stesso impulso, e quindi hanno stessa ampiezza, fase e direzione. Pertanto si può scrivere:

$$\begin{aligned} E_1 &= E_2 = E_{pump} \\ \vec{k}_1 &= \vec{k}_2 \\ \phi_1 &= \phi_2 \end{aligned} \quad (2.1)$$

- Il duplice ruolo dell'impulso 3 si traduce nelle seguenti equazioni:

$$\begin{aligned} E_3 &= E_{LO} = E_{probe} \\ \vec{k}_3 &= \vec{k}_{LO} \\ \phi_3 &= \phi_{LO} \\ t_3 &= 0 \end{aligned} \quad (2.2)$$

In questo modo l'equazione (1.89) diventa:

$$P^{(3)}(t) \propto e^{i\vec{k}_{LO} \cdot \vec{r}} e^{i\phi_{LO}} R^{(3)}(t_1, t_2, t_3) \quad (2.3)$$

Se ora si considerano le direzioni in cui vengono emessi i segnali di *rephasing* e *non rephasing*, si ottiene che $\vec{k}_R = \vec{k}_{NR} = \vec{k}_{probe}$. Ciò significa che entrambi i tipi di segnali vengono emessi nella stessa direzione (che è la stessa del terzo impulso) e vengono quindi misurati simultaneamente. Come vedremo meglio nel Capitolo 2.4, ciò permette di misurare intrinsecamente spettri di puro assorbimento, che sono i più diretti da interpretare. Questo fatto costituisce un importante vantaggio per questo tipo di geometria. Altri vantaggi sono la semplicità di implementazione, poichè è richiesto l'allineamento di due soli fasci sul campione, e la facilità di estensione alla tecnica 2DES a due colori³.

Gli svantaggi rispetto alla configurazione *heterodyne detected three-pulse photon echo* sono ovviamente la minore flessibilità e la minore sensibilità, dal momento che gli impulsi non sono più indipendenti e l'intensità del fascio di *probe* è limitata dalla dinamica del *detector* (nell'altro caso, invece, non vi erano vincoli sull'intensità dell'impulso di *probe* poichè esso non colpiva il *detector*, e solo l'intensità di LO era limitata).

Nella mia attività di laboratorio, il set-up sperimentale era basato su questa geometria, che, per quanto detto fino ad ora, può essere vista come la naturale estensione della configurazione classica *pump-probe*, in cui un generatore di coppia di impulsi è inserito nel percorso del fascio di *pump*. In particolar modo, tale dispositivo deve essere in grado di generare, a partire da un unico impulso,

³Nella 2DES a due colori, i due impulsi di *pump* hanno uno spettro differente rispetto all'impulso di *probe*: ad esempio, si può realizzare un esperimento in cui gli impulsi di *pump* sono nel visibile e l'impulso di *probe* nell'infrarosso.

una coppia di impulsi collineari, agganciati in fase e il cui ritardo relativo possa essere finemente controllato.

2.2 Generazione di una coppia di impulsi collineari e agganciati in fase

La generazione di una coppia di impulsi di *pump* collineari e agganciati in fase costituisce un aspetto fondamentale della tecnica della 2DES nella configurazione *pump-probe*. Il ritardo t_1 tra questi due impulsi e la loro fase relativa devono essere controllati con elevata accuratezza, dal momento che per analizzare i dati sperimentali sarà necessario effettuare in modo corretto ed affidabile una trasformata di Fourier lungo t_1 (vedi paragrafo 2.3). In particolare, lo stato di coerenza indotto nel campione in seguito all'interazione con il primo impulso emette un segnale che oscilla nel tempo con una frequenza data dalla portante dell'impulso stesso; tale segnale deve essere "campionato" dal secondo impulso per diversi valori di t_1 con precisione interferometrica: ad esempio, se si volesse campionare il segnale in corrispondenza di una cresta, un errore pari a $\Delta t_1 = \lambda/2c$ comporterebbe un campionamento in corrispondenza di una valle, compromettendo la correttezza della misura. In generale, per lo stesso motivo anche il ritardo t_3 fra gli impulsi 3 e LO deve essere controllato con precisione interferometrica; tuttavia, come già detto in precedenza, nella configurazione *pump-probe* questo problema non sussiste dal momento che t_3 è fissato uguale a zero.

In questo lavoro di tesi, al fine di generare una coppia di impulsi di *pump* con le caratteristiche sopra elencate, è stato utilizzato il dispositivo TWINS, che sfrutta il fenomeno della birifrangenza per creare due repliche ritardate e agganciate in fase a partire da un impulso in ingresso. Per completezza, sono riportate qui di seguito altre due tecniche che possono essere utilizzate a tale proposito, con relativi vantaggi e svantaggi: l'interferometro di Michelson e il *pulse shaper*. Il dispositivo TWINS verrà invece trattato in modo approfondito e dettagliato nel Capitolo 3.2.

2.2.1 Interferometro di Michelson

Il metodo più semplice per creare una coppia di impulsi opportunamente ritardati e collineari consiste nel realizzare un interferometro di Michelson, rappresentato schematicamente in Figura 2.3. L'impulso in ingresso, proveniente da sinistra in figura, attraversa un *beam splitter*; i due impulsi (uno trasmesso e l'altro riflesso) compiono poi due percorsi diversi, per poi ricombinarsi di nuovo tramite lo stesso *beam splitter*. In uno dei due rami è presente una linea di ritardo (*delay line*) che permette di controllare il ritardo t_1 tra i due impulsi in modo molto preciso tramite una *translation stage*. Tale ritardo dipende dalla differenza di cammino ottico tra i due impulsi; da notare il fatto che lo schema riportato in figura rappresenta un interferometro bilanciato, in cui ogni impulso subisce una riflessione e una trasmissione al *beam splitter*.

Tuttavia, con questa tecnica risulta molto difficile ottenere una coppia di impulsi agganciati in fase, poichè gli elementi ottici che compongono l'interferometro possono essere soggetti a vibrazioni ed introdurre quindi fluttuazioni di fase non volute. Pertanto, l'interferometro di Michelson viene utilizzato solamente quando si ha a che fare con impulsi caratterizzati da una lunghezza d'onda molto maggiore rispetto alle vibrazioni degli elementi ottici, come ad esempio con luce infrarossa

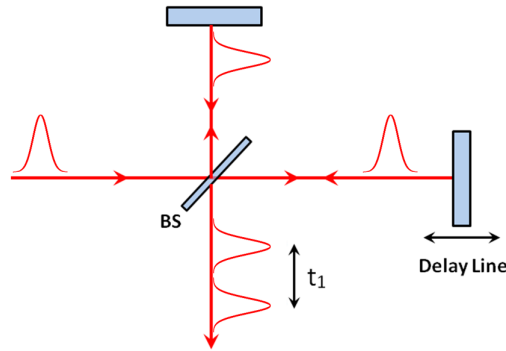


Figura 2.3: Schema di un interferometro di Michelson. Il *beam splitter* crea due repliche dell'impulso, una riflessa e una trasmessa, per poi ricombinarle in modo collineare. Il ritardo t_1 tra le due repliche è controllato dalla linea di ritardo (*delay line*).

(dove $\lambda > 1\mu m$). Per lunghezze d'onda minori (impulsi nel visibile o UV) tali vibrazioni non sono più trascurabili e, al fine di creare una coppia di impulsi agganciati in fase, bisogna ricorrere ad altre tecniche più sofisticate.

2.2.2 *Pulse shaper*

Un altro metodo per generare una coppia di impulsi collineari e agganciati in fase prevede l'utilizzo di un *pulse shaper*. Tale dispositivo, schematizzato in Figura 2.4, è formato da due *gratings* e due lenti cilindriche disposte secondo la geometria $4f$, e da un modulatore acusto-ottico [6]. L'impulso in ingresso viene inviato al primo *grating*, che disperde spazialmente i vari colori. Essi vengono poi collimati da una lente cilindrica, posta a distanza f dal *grating*. A distanza $2f$ dalla prima lente è posta una seconda lente cilindrica che focalizza nuovamente la luce su un secondo *grating*, che ricombina tutte le componenti spettrali nell'impulso di uscita. Il modulatore acusto-ottico viene posto nel piano di Fourier, che si trova tra le due lenti, a distanza f da ciascuna. Data la configurazione sopra descritta, infatti, in tale piano si ottiene la trasformata di Fourier spaziale dell'impulso in ingresso, in modo tale che ad ogni punto nel piano corrisponde un'unica componente spettrale. In questo modo, ogni frequenza dell'impulso può essere modulata indipendentemente dalle altre in ampiezza e/o in fase tramite un'onda acustica che si propaga lungo il cristallo del modulatore. Ampiezza e fase dell'onda acustica possono essere controllate tramite un generatore di funzioni. Dal momento che l'onda acustica si propaga nel cristallo con una velocità molto minore rispetto a quella dell'impulso incidente, essa si comporta come una sorta di *grating*, che permette di modulare di volta in volta l'impulso in ingresso in modo da avere in uscita l'impulso desiderato.

Matematicamente, si definisce $\tilde{M}(\omega)$ la funzione di trasferimento del *pulse shaper*. Quindi, il campo in uscita nel dominio delle frequenze $\tilde{E}_{out}(\omega)$ può essere scritto come:

$$\tilde{E}_{out}(\omega) = \tilde{E}_{in}(\omega) \cdot \tilde{M}(\omega) \quad (2.4)$$

dove $\tilde{E}_{in}(\omega)$ è la trasformata del campo in ingresso al sistema. In questo caso, il *pulse shaper* ha come obiettivo quello di generare due repliche (ritardate di un tempo t_1) a partire da un unico impulso in ingresso. Quindi, quello che vogliamo in uscita dal sistema è una coppia di impulsi, uno

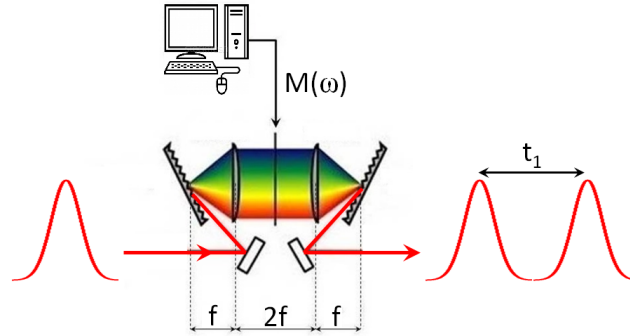


Figura 2.4: Schema di un *pulse shaper*. Esso consiste in due coppie grating-lente in configurazione $4-f$ con un modulatore acusto-ottico nel piano di Fourier.

fisso nel tempo e il secondo che arriva in anticipo di un tempo t_1 ⁴:

$$E_{out}(t) = E_{in}(t) + E_{in}(t + t_1) \quad (2.5)$$

La funzione di trasferimento del *pulse shaper* si ottiene a partire dalla trasformata di Fourier della (2.5):

$$\tilde{E}_{out}(\omega) = \tilde{E}_{in}(\omega)[1 + e^{i\omega t_1}] \quad (2.6)$$

Quindi:

$$\tilde{M}(\omega) = (1 + e^{i\omega t_1}) = 2 \cos(\omega t_1/2) e^{i\omega t_1/2} \quad (2.7)$$

La funzione di trasferimento del *pulse shaper* è il prodotto di una funzione di modulazione di ampiezza per una di modulazione di fase.

Come si vede, questa tecnica è molto potente e versatile, poichè permette di ottenere in uscita un campo arbitrario. Nel caso di interesse, essa permette di generare una coppia di impulsi ritardati e agganciati in fase, dal momento che entrambe le repliche percorrono il medesimo cammino e attraversano gli stessi elementi ottici. Gli svantaggi principali del *pulse shaper* sono la complessità e il costo elevato, nonchè il limitato range spettrale in cui funziona correttamente. Vedremo nel Capitolo 3.2 come il dispositivo TWINS permetta di coniugare semplicità, costi ridotti, ed elevate prestazioni, permettendo di semplificare notevolmente il set-up sperimentale.

2.3 Metodo di misura

Riassumiamo brevemente il principio su cui si basa la 2DES: il sistema viene eccitato da tre impulsi consecutivi, con ritardi relativi t_1 e t_2 controllabili sperimentalmente. In particolar modo, come si vede in Figura 1.6, il primo e il terzo impulso generano uno stato di coerenza del sistema, mentre il secondo genera uno stato di popolazione. In seguito all'interazione con questi tre campi, il sistema risponde dando luogo ad una polarizzazione macroscopica del terzo ordine, $P^{(3)}$, ed emettendo un

⁴Questo permette, in un esperimento di 2DES, di poter variare t_1 mantenendo fisso t_2 .

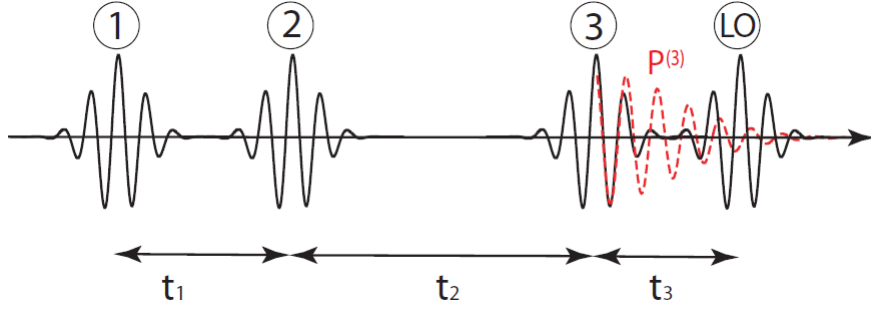


Figura 2.5: Principio della rivelazione eterodina per la 2DES risolta in tempo.

campo $E_{sig}^{(3)}$ sfasato di $\pi/2$ rispetto alla polarizzazione stessa (*free induction decay*):

$$E_{sig}^{(3)}(t_3, t_2, t_1) \propto iP^{(3)} \propto e^{i(\mp\vec{k}_1 \pm \vec{k}_2 + \vec{k}_3) \cdot \vec{r}} e^{i(\mp\phi_1 \pm \phi_2 + \phi_3)} \sum_n iR_n^{(3)}(t_1, t_2, t_3) \quad (2.8)$$

dove i segni negli esponenti e l'indice n della sommatoria dipendono dal tipo di diagramma di Feynman considerato (*rephasing* o *non rephasing*) (vedi equazioni (1.95), (1.96) e (1.89)). Questa equazione, come già visto in precedenza, è vera nel caso in cui è valida l'approssimazione semi-impulsiva per i tre campi incidenti. Come si vede, in questo caso la risposta non lineare del sistema $R^{(3)}$ è proporzionale al segnale emesso.

Per misurare $E_{sig}^{(3)}$ in ampiezza e fase si usa la tecnica di rivelazione eterodina, in cui il campo $E_{sig}^{(3)}$ viene fatto interferire con un quarto impulso ausiliario, chiamato oscillatore locale (LO), agganciato in fase con il terzo impulso e ritardato rispetto ad esso di un tempo t_3 (vedi Figura 2.5). Il detector da noi usato è sensibile all'intensità e non al campo, e integra nel tempo il segnale di interferenza. Pertanto, il segnale S misurato al detector è:

$$\begin{aligned} S(t_1, t_2, t_3) &\propto \int_0^\infty |E_{LO}(t_3 - t_{LO}) + E_{sig}^{(3)}(t_3, t_2, t_1)|^2 dt_3 \\ &\approx I_{LO} + 2\Re \int_0^\infty \{E_{LO}(t_3 - t_{LO}) \cdot E_{sig}^{(3)}(t_3, t_2, t_1)\} dt_3 \end{aligned} \quad (2.9)$$

in cui è stato trascurato il termine $|E_{sig}^{(3)}|^2$ e $I_{LO} = |E_{LO}|^2$. Se si sottrae l'*offset* I_{LO} e come prima si applica l'approssimazione semi-impulsiva, l'integrale sparisce e con la condizione di *phase matching* $\vec{k}_{LO} = \mp\vec{k}_1 \pm \vec{k}_2 + \vec{k}_3$ si ottiene:

$$S(t_1, t_2, t_3) \propto E_{LO} \cdot E_{sig}^{(3)} \propto e^{i(\mp\phi_1 \pm \phi_2 + \phi_3 - \phi_{LO})} iR^{(3)}(t_1, t_2, t_3) \quad (2.10)$$

con $R^{(3)}(t_1, t_2, t_3) = \sum_n R_n^{(3)}(t_1, t_2, t_3)$. Il segnale misurato è quindi proporzionale alla risposta non lineare $R^{(3)}$, che è la funzione da studiare poichè descrive le proprietà e le dinamiche caratteristiche del sistema. Tuttavia, $R^{(3)}(t_3, t_2, t_1)$ è una funzione oscillante in tre variabili temporali, ed è quindi difficile da visualizzare. Per rendere questa funzione più semplice da interpretare, quello che si fa è trasformarla nello spazio delle frequenze tramite una trasformata di Fourier bidimensionale rispetto

a t_1 e a t_3 (*coherence times*)⁵:

$$\begin{aligned} S(\omega_3, t_2, \omega_1) &= \int_0^\infty \int_0^\infty S(t_3, t_2, t_1) e^{i\omega_1 t_1} e^{i\omega_3 t_3} dt_1 dt_3 \\ &\propto \int_0^\infty \int_0^\infty iR^{(3)}(t_1, t_2, t_3) e^{i\omega_1 t_1} e^{i\omega_3 t_3} dt_1 dt_3 \end{aligned} \quad (2.11)$$

In questo modo, tutte le informazioni riguardo alla risposta non lineare del terz'ordine del sistema sono contenute nel segnale trasformato $S(\omega_3, t_2, \omega_1)$, che può essere rappresentato tramite una serie di mappe bidimensionali in funzione di ω_1 (*excitation frequency*) e ω_3 (*detection frequency*) per diversi valori di t_2 (*waiting time*). Queste mappe risultano essere molto più intuitive rispetto alla funzione $S(t_1, t_2, t_3)$ nel dominio del tempo.

In Figura 2.6 è rappresentato intuitivamente il significato della trasformata di Fourier rispetto a t_1 : come si vede, ad una coppia di δ di Dirac nel dominio tempo corrisponde una funzione sinusoidale nel dominio delle frequenze, la cui frequenza è inversamente proporzionale al ritardo tra le due δ . Nel campione, solamente le transizioni risonanti con i picchi della sinusoide vengono eccitate, a differenza di quelle che si trovano in corrispondenza delle valli. Pertanto, per un valore fissato di t_1 , la risposta misurata dal *probe* è data dalla sovrapposizione lineare dei segnali emessi dalle transizioni eccitate. Al fine di deconvolvere tale risposta ed ottenere i contributi dei singoli segnali, si effettua una scansione t_1 (modificando lo spettro e di conseguenza cambiando le transizioni che vengono eccitate) e si effettua una trasformata di Fourier per separare le diverse componenti in frequenza [3].

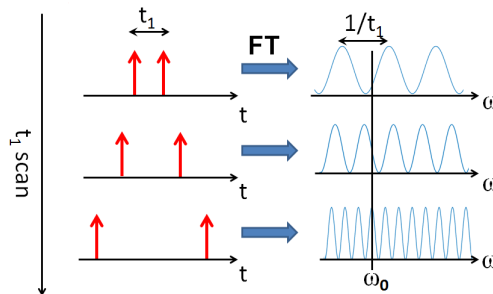


Figura 2.6: Corrispondenza tra i due impulsi nel dominio del tempo e sinusoide nel dominio delle frequenze. Variare il ritardo tra i due impulsi equivale a modificare lo spettro.

2.4 Analisi delle mappe bidimensionali

Come abbiamo visto nel paragrafo (2.3), il segnale $S(\omega_3, t_2, \omega_1)$, ottenuto tramite la trasformata di Fourier del segnale misurato $S(t_1, t_2, t_3)$, è di semplice interpretazione se rappresentato tramite una serie mappe bidimensionali in funzione di ω_1 e ω_3 per ogni t_2 fissato. Dall'equazione (2.11) risulta che $S(\omega_3, t_2, \omega_1)$ è proporzionale alla trasformata di Fourier di $R^{(3)}(t_1, t_2, t_3)$, che è la risposta

⁵Sperimentalmente, la trasformata rispetto a t_3 è ottenuta tramite uno spettrometro, mentre quella rispetto a t_1 è ottenuta numericamente.

non lineare del campione oggetto di studio. Per capire in modo dettagliato come rappresentare le mappe bidimensionali, calcoliamo la trasformata di Fourier di R_1 , R_2 , R_4 e R_5 (vedi equazione (1.82)). Si ottiene⁶:

$$R_1(\omega_1, \omega_3) = R_2(\omega_1, \omega_3) \propto \frac{1}{i(\omega_1 + \omega_{01}) - 1/T_2} \cdot \frac{1}{i(\omega_3 - \omega_{01}) - 1/T_2} \quad (2.12)$$

$$R_4(\omega_1, \omega_3) = R_5(\omega_1, \omega_3) \propto \frac{1}{i(\omega_1 - \omega_{01}) - 1/T_2} \cdot \frac{1}{i(\omega_3 - \omega_{01}) - 1/T_2} \quad (2.13)$$

dove ω_{01} corrisponde alla separazione in energia tra il livello $|0\rangle$ e il livello $|1\rangle$. Nel caso delle risposte di *non rephasing* (R_4 e R_5), la mappa bidimensionale è caratterizzata da un picco in corrispondenza di $\omega_3 = \omega_1$, mentre per le risposte di *rephasing* (R_1 e R_2) il picco si trova in corrispondenza di $\omega_3 = -\omega_1$. Questo è coerente con il fatto che in un segnale di *rephasing* lo stato di coerenza durante il tempo t_1 viene trasformato nel suo complesso coniugato durante t_3 . Intuitivamente, si può pensare che il verso di rotazione dei vettori di Bloch durante t_1 sia opposto rispetto a quello in t_3 , e questo spiega il significato della frequenza negativa $-\omega_1$.

Le espressioni nelle equazioni (2.12) e (2.13) sono il prodotto di due funzioni complesse, e quindi possiedono una parte reale e una immaginaria. La parte immaginaria corrisponde alla dispersione, mentre la parte reale corrisponde all'assorbimento, cui noi siamo interessati. Tuttavia, risulta impossibile isolare il contributo di puro assorbimento considerando la parte reale delle (2.12) e (2.13) prese singolarmente. Infatti, indicando con A l'assorbimento e D la dispersione, si otterrebbe:

$$\Re\{[A(\omega_1) + iD(\omega_1)][A(\omega_3) + iD(\omega_3)]\} = A(\omega_1)A(\omega_3) + D(\omega_1)D(\omega_3) \quad (2.14)$$

Come si vede, pur avendo preso la parte reale è ancora presente un contributo dispersivo, che causa un allargamento dei picchi e un *phase twist*, che causa un cambiamento di "pendenza" dei segnali tra il caso *rephasing* e *non rephasing* (vedi il confronto tra pannelli (a)/(d) e (b)/(e) in Figura 2.7). Queste due caratteristiche rendono complicata l'interpretazione delle mappe. Se invece si considera la parte reale della somma dei segnali *rephasing* e *non rephasing*, si ottiene uno spettro di assorbimento puro, senza cioè nessun contributo dispersivo:

$$R_{abs}(\omega_1, \omega_3) = \Re\{R_1(-\omega_1, \omega_3) + R_4(\omega_1, \omega_3)\} = 2A(\omega_1)A(\omega_3) \quad (2.15)$$

Tale spettro permette di ottenere la migliore risoluzione possibile in frequenza, e inoltre preserva il segno delle risposte R_i . Per questi motivi, le mappe bidimensionali vengono rappresentate secondo questo criterio, che consente una comprensione dei dati semplice e intuitiva. Risulta chiaro ora il vantaggio della configurazione *pump-probe*, in cui i segnali di *rephasing* e *non rephasing* vengono emessi nella stessa direzione e quindi acquisiti simultaneamente.

In Figura 2.7 è riportata una mappa bidimensionale ottenuta rappresentando tramite Matlab le equazioni (2.12) e (2.13), scegliendo arbitrariamente i valori di T_2 e ω_{01} . Nelle prime due righe, che corrispondono rispettivamente ai segnali di *rephasing* e *non rephasing*, sono rappresentati, in ordine, parte reale, parte immaginaria e valore assoluto. Nella terza riga, invece, è mostrato lo

⁶Per semplicità si è posto $t_2 = 0$. Inoltre, le risposte R_3 e R_6 , che descrivono un segnale di *excited state absorption*, verranno prese in considerazione nella seconda parte di questo paragrafo.

spettro di puro assorbimento. Si nota che la differenza dovuta al *phase twist* tra *rephasing* e *non rephasing* per quanto riguarda parte reale e immaginaria scompare nel caso in cui si considera il valore assoluto, che risulta identico in entrambi i casi. È evidente inoltre la maggior risoluzione spettrale nel caso di assorbimento puro (figura (g)).

Fino ad ora abbiamo trascurato le risposte R_3 e R_6 , quindi quanto detto fino a qui per le mappe bidimensionali si applica a un sistema a due livelli. Se ora consideriamo un sistema a tre livelli, entrano in gioco anche R_3 e R_6 , che descrivono la *excited state absorption*. Procedendo analogamente a quanto già fatto in precedenza, e scegliendo arbitrariamente $\omega_{12} < \omega_{01}$, si ricavano le mappe riportate in Figura 2.8. Come prima, si nota l'effetto del *phase twist* che svanisce quando si considera il valore assoluto, e la migliore risoluzione dello spettro di puro assorbimento. Inoltre, dato che in questo caso la separazione tra i livelli $|0\rangle$ e $|1\rangle$ (ΔE_{01}) è maggiore rispetto a quella tra i livelli $|1\rangle$ e $|2\rangle$ (ΔE_{12}), si nota che il segnale di assorbimento fotoindotto (negativo⁷, blu in figura) è spostato in frequenza, e si trova a sinistra della diagonale (vedi Figura 2.8g)⁸. Esso infatti è caratterizzato dalla stessa *excitation frequency* dei segnali di emissione stimolata e *bleach*:

$$\omega_{1,exc.st.abs.} = \omega_{1,bleach+st.emission} = \omega_{01}$$

ma da una minore *detection frequency*:

$$\omega_{3,exc.st.abs} = \omega_{12} < \omega_{01} = \omega_{1,bleach+st.emission}$$

2.4.1 Esempio: mappa bidimensionale di due oscillatori accoppiati

Consideriamo ora due oscillatori accoppiati, caratterizzati da uno schema di livelli come quello riportato in Figura 2.9a. In questo caso, la mappa bidimensionale è caratterizzata non solo da picchi sulla diagonale (2+6, 4+8), ma anche da picchi fuori diagonale (1, 2, 3, 5, 7, 8) (si faccia riferimento alla Figura 2.9b). Vediamo il loro significato:

- I picchi 4+8 e 2+6 corrispondono ai segnali di emissione stimolata e *bleach*, rispettivamente, del primo e del secondo oscillatore. I picchi 3 e 5, negativi, corrispondono ai segnali di assorbimento fotoindotto, sempre del primo e del secondo oscillatore, considerati separatamente.
- I picchi fuori diagonale 8 e 2 corrispondono, rispettivamente, al segnale di *bleach* della transizione $|00\rangle \rightarrow |10\rangle$ e al segnale di *bleach* della transizione $|00\rangle \rightarrow |01\rangle$. Entrambi si ottengono eccitando un oscillatore e guardando il segnale emesso dall'altro. Ciò è dovuto al fatto che entrambi gli oscillatori hanno il *ground state* in comune: eccitando uno dei due oscillatori, si svuota il *ground state* anche dell'altro, diminuendone la popolazione e riducendo quindi l'assorbimento (questo è il segnale di *bleach*).
- I picchi negativi fuori diagonale 7 e 1 corrispondono, rispettivamente, all'assorbimento fotoindotto dal livello $|01\rangle$ al livello $|11\rangle$ e da $|10\rangle$ a $|11\rangle$.

⁷In questa tesi, tutte le mappe bidimensionali rappresentano un segnale di trasmissione differenziale $\Delta T/T$, e quindi i segnali di emissione stimolata e *bleach* sono positivi, mentre il segnale di *excited state absorption* è negativo.

⁸Nel caso in cui si avesse $\Delta E_{12} = \Delta E_{01}$, si avrebbe che i picchi blu e rosso sarebbero sovrapposti e si cancellerebbero: in questo modo non si osserverebbe nessun segnale.

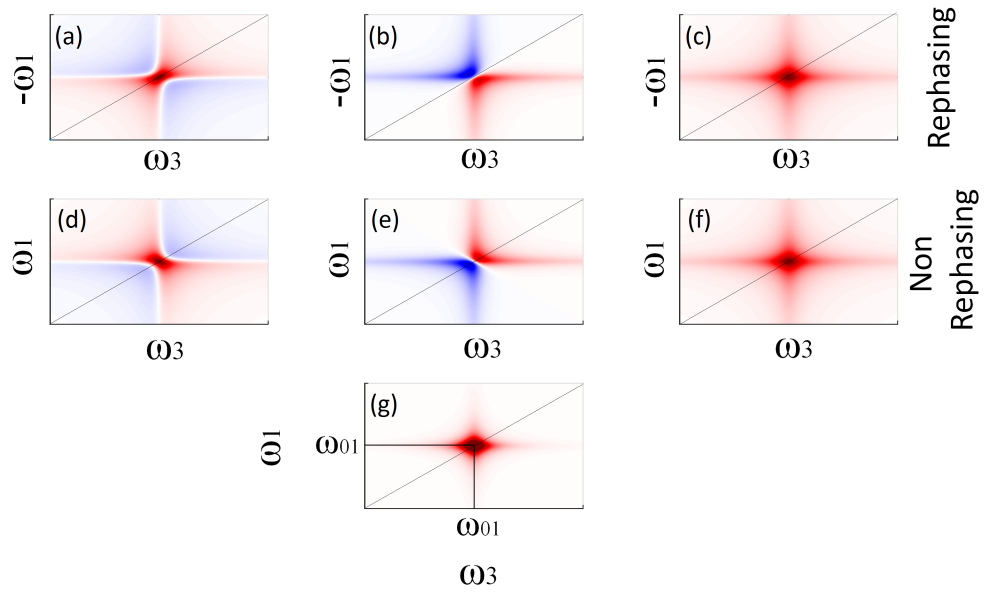


Figura 2.7: Parte reale ((a) e (d)), parte immaginaria ((b) e (e)) e valore assoluto ((c) e (f)) delle risposte di *rephasing* (prima riga) e *non rephasing* (seconda riga) di un sistema a due livelli. (g) Spettro di puro assorbimento. I segnali in rosso sono positivi; in blu negativi. Per ogni mappa è disegnata anche la diagonale.

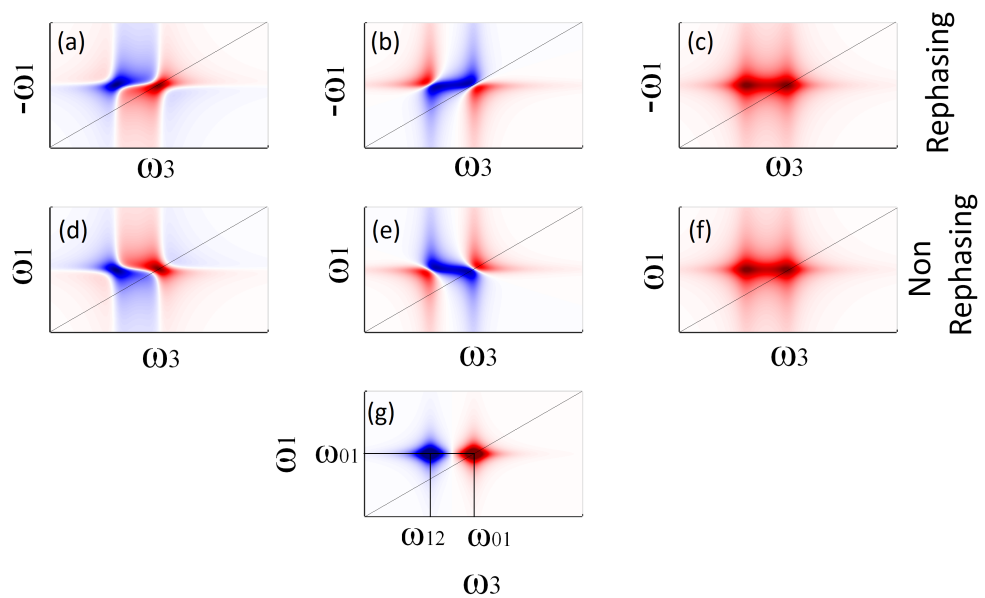


Figura 2.8: Parte reale ((a) e (d)), parte immaginaria ((b) e (e)) e valore assoluto ((c) e (f)) delle risposte di *rephasing* (prima riga) e *non rephasing* (seconda riga) di un sistema a tre livelli. (g) Spettro di puro assorbimento. I segnali in rosso sono positivi; in blu negativi. Per ogni mappa è disegnata anche la diagonale.

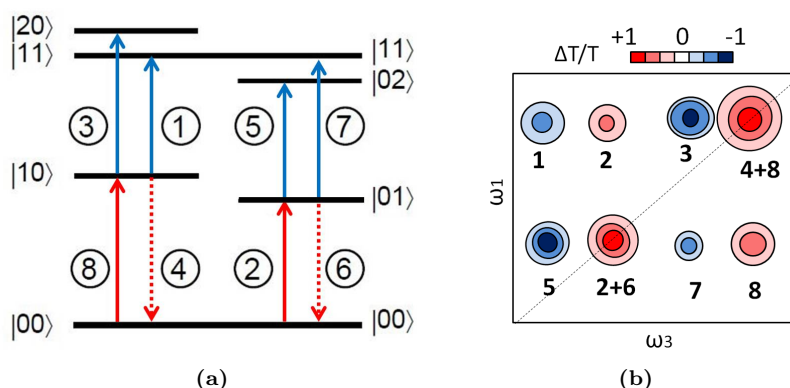


Figura 2.9: (a) Schema di livelli di due oscillatori anarmonici accoppiati e (b) relativa mappa bi-dimensionale del segnale di trasmissione differenziale. In (a), le frecce rosse continue corrispondono al segnale di *bleach*, quelle rosse tratteggiate all'emissione stimolata, e quelle blu all'assorbimento fotoindotto. In (b), i segnali in rosso sono positivi, quelli in blu negativi.

Come si vede, i picchi lungo la diagonale descrivono i due oscillatori presi singolarmente; essi infatti hanno le stesse caratteristiche di quanto detto in precedenza nel caso di un singolo oscillatore. I picchi fuori diagonale, invece, contengono informazioni riguardo allo stato di accoppiamento dei due oscillatori: se i due oscillatori fossero disaccoppiati, i picchi 1, 2, 7 e 8 scomparirebbero [3, 7].

È importante precisare che quanto detto in questo paragrafo riguarda il caso di oscillatori vibrazionali. Pur essendo l'argomento della tesi la spettroscopia bidimensionale elettronica, infatti, i concetti esposti e il metodo per rappresentare le mappe sono gli stessi in entrambi i casi. È stato quindi scelto di far riferimento ad un oscillatore vibrazionale in quanto risulta molto più semplice ed intuitivo rispetto al caso elettronico.

2.4.2 Allargamento inhomogeneo e diffusione spettrale

Nell'analisi di una mappa bidimensionale, non solo la posizione, ma anche la forma dei picchi contiene molte informazioni riguardo alla struttura e alle dinamiche del campione [3, 6, 7]. Prendiamo ad esempio la mappa schematizzata in Figura 2.9b e consideriamo i picchi lungo la diagonale. In questo caso la forma di ciascun picco è circolare, e questo sta a significare che le transizioni presentano un allargamento di riga omogeneo: come si vede dallo schema dei livelli in Figura 2.9a ogni transizione è caratterizzata da un'unica frequenza e pertanto si ha un'unica frequenza di eccitazione, che è uguale alla frequenza di *detection*.

Nel caso in cui invece si considera un *ensemble* di molecole, si assiste ad un allargamento inhomogeneo di riga, poichè ogni molecola è caratterizzata da una frequenza di transizione leggermente diversa rispetto alle altre. Ciò significa che se si considera una banda di eccitazione sufficientemente stretta, allora vengono eccitate solamente alcune delle molecole dell'*ensemble*, mentre quelle che hanno una frequenza di transizione leggermente diversa rimangono nel *ground state*; quindi il segnale che si misura è dovuto solamente alle molecole eccitate, e si ha sempre che $\omega_{excitation} = \omega_{detection}$. Se poi si considerano tutte le frequenze di eccitazione, si ha che il segnale dell'intero *ensemble* ha una forma allungata lungo la diagonale, come illustrato in Figura

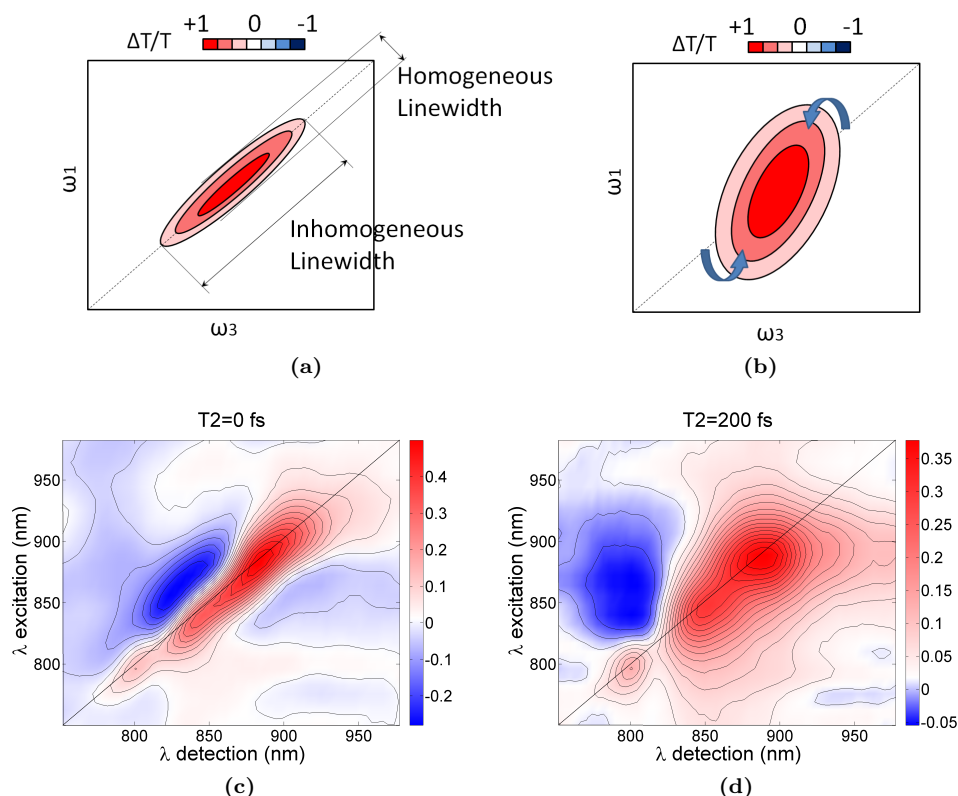


Figura 2.10: (a) e (c) Transizione con allargamento inhomogeneo per $t_2 \approx 0$ e (b) e (d) per $t_2 \gg 0$. Prima riga: rappresentazione schematica. Seconda riga: mappe bidimensionali ottenute su un campione di *Allochrodatum Vinosum* per $t_2=0$ fs e per $t_2=200$ fs.

2.10a. In questo caso, la larghezza del picco lungo l'antidiagonale è proporzionale all'allargamento omogeneo, mentre la larghezza lungo la diagonale è proporzionale all'allargamento inhomogeneo.

Quanto detto fin'ora è vero nel caso in cui il *waiting time* t_2 è piccolo rispetto alla scala temporale in cui il sistema evolve. Se infatti si analizza la mappa bidimensionale riportata in Figura 2.10b, che corrisponde ad un segnale misurato per $t_2 \gg 0$, si nota che la forma dei picchi è molto diversa rispetto al caso (a). Essi appaiono di forma più circolare, e si ha segnale anche fuori dalla diagonale. Ciò significa che, se trascorre un tempo sufficientemente lungo in seguito all'eccitazione, l'eccitazione viene trasferita dalla molecola eccitata a $\omega_{excitation}$ verso un'altra caratterizzata da una frequenza leggermente diversa, e quindi $\omega_{excitation} \neq \omega_{detection}$. Tale fenomeno prende il nome di *spectral diffusion*. In Figura 2.10 (c) e (d) sono riportate a titolo di esempio due mappe bidimensionali ottenute sempre su un campione di *Allochrodatum Vinosum* per due diversi *waiting time*: mentre a $T_2=0$ fs il picco presenta una forma allungata lungo la diagonale, per $T_2=200$ fs risulta evidente l'effetto della *spectral diffusion*.

Ecco che quindi la spettroscopia bidimensionale offre la possibilità di studiare anche le dinamiche del sistema in esame in una regione molto ampia di scale temporali, anche dell'ordine dei femtosecondi.

Capitolo 3

Set-up sperimentale per spettroscopia bidimensionale con TWINS

3.1 Sorgenti di luce

Il laser utilizzato in laboratorio è un *Libra* a Ti:zaffiro amplificato (*Coherent*), che genera impulsi a 800 nm con energia di 4 mJ e durata di 100 fs, e con frequenza di ripetizione pari a 1 kHz.

3.1.1 NOPA

I 4 mJ in uscita dal laser alimentano tre diversi setup, tra cui quello della 2DES, che ne utilizza 1.2 mJ. Questa energia viene utilizzata per pompare tre diversi amplificatori ottici non collineari (*Non collinear optical parametric amplifier*, NOPA) [8, 9], i quali ricevono in ingresso la fondamentale a 800 nm e producono in uscita impulsi in differenti bande spettrali, dal visibile al vicino infrarosso¹. Ciò conferisce al sistema una grande versatilità, poichè consente di condurre esperimenti di 2DES in un'ampia regione spettrale. Inoltre, questi tre NOPA sono sincronizzati, e questo permette di passare molto rapidamente da una configurazione *degenere* a una a *due colori*, come vedremo meglio nel paragrafo 3.3. In Figura 3.1 sono riportati in tre diversi colori gli spettri dei 3 NOPA:

- NOPA 1 (visibile): 500 nm \rightarrow 750 nm [10];
- NOPA 2 (visibile - vicino infrarosso): 700 nm \rightarrow 1000 nm [11];
- NOPA 3 (vicino infrarosso): 850 nm \rightarrow 1100 nm [12].

Per garantire la migliore risoluzione temporale possibile, è necessario caratterizzare e comprimere correttamente gli impulsi in uscita dai NOPA, dal momento che essi subiscono una dispersione positiva a causa delle ottiche attraversate e della propagazione libera in aria.

¹Attualmente è in fase di sviluppo anche una sorgente UV, che permetterà in futuro di condurre esperimenti di 2DES anche in questa regione spettrale.

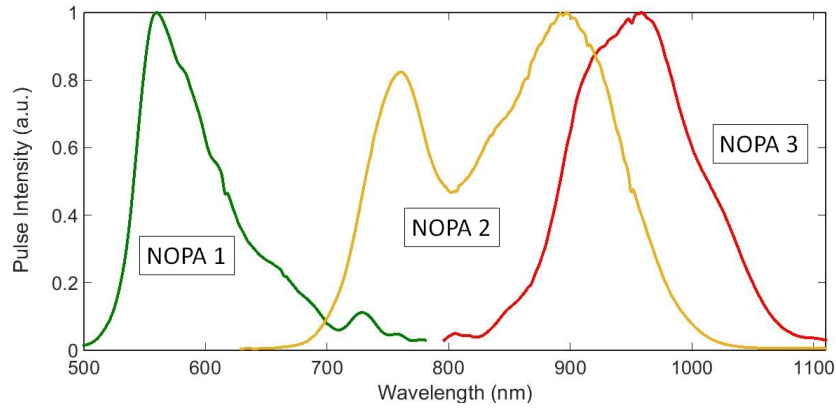


Figura 3.1: Spettri degli impulsi in uscita dai 3 NOPA. In verde: NOPA 1, visibile. In giallo: NOPA 2, visibile-vicino infrarosso. In rosso: NOPA 3, vicino infrarosso.

Propagazione lineare in un mezzo dispersivo.

La dispersione introduce un *chirp* che provoca l'allungamento dell'impulso: esso infatti cambia la sua frequenza nel tempo, poichè le diverse componenti spettrali viaggiano con velocità di gruppo differenti. Valgono le seguenti relazioni (assumendo per semplicità un impulso gaussiano con durata temporale iniziale t_0):

$$t' = t_0 \sqrt{1 + \left(\frac{D_2}{t_0^2}\right)^2} = t_0 \sqrt{1 + \left(\frac{L}{L_D}\right)^2} \quad (3.1)$$

e

$$\omega_i(t) = \omega_0 + \frac{D_2 t}{t_0^2 + D_2^2} \quad (3.2)$$

dove t' è la durata temporale dell'impulso dopo la propagazione, D_2 è la *group delay dispersion*, L è il cammino ottico, $L_D = t_0^2 L / D_2$ è la lunghezza di dispersione, ω_i la frequenza istantanea e ω_0 la portante. Si nota che per $L \gg L_D$ la durata dell'impulso cresce linearmente con la distanza percorsa, e che la frequenza istantanea dipende dal tempo. In particolare, nella maggior parte dei materiali si ha che D_2 è positivo (dispersione normale), e quindi la frequenza aumenta nel tempo, poichè il rosso viaggia più veloce rispetto al blu (*up-chirp* o *red-blue chirp*); se invece D_2 è negativo (dispersione anomala), la frequenza diminuisce nel tempo, poichè il rosso viaggia più lentamente rispetto al blu (*down-chirp* o *blue-red chirp*). Se l'impulso non presenta dispersione, significa che tutte le frequenze viaggiano alla stessa velocità di gruppo, e quindi l'impulso ha la minima durata temporale compatibile con il suo spettro. In questo caso la sua fase spettrale è piatta, e l'impulso si dice *transform limited* (TL) [13].

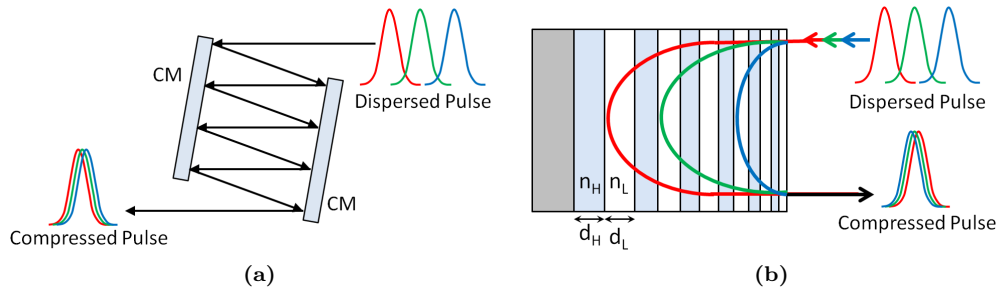


Figura 3.2: (a) Vista dall'alto di uno stadio di compressione basato su una coppia di *chirped mirrors* (CM). (b) Principio di funzionamento di un *chirped mirror*.

3.1.2 Compressione degli impulsi

Gli impulsi in uscita dai NOPA sono affetti da una dispersione positiva ($D_2 > 0$), che causa una *up-chirp* e ne aumenta la durata temporale. Per questo motivo è necessario introdurre nel loro percorso uno stadio di compressione.

Per quanto riguarda i NOPA 1 e 2, gli impulsi in uscita vengono inviati ad una coppia di *chirped mirrors* (Laser Optiks), il cui schema è mostrato in Figura 3.2a. Il principio di funzionamento di un *chirped mirror* è schematizzato in Figura 3.2b: esso è composto da una serie di strati di due materiali diversi (uno con indice di rifrazione alto, n_H , e uno con indice di rifrazione basso, n_L) disposti in modo alternato. La caratteristica che lo differenzia da un comune specchio dielettrico è lo spessore di questi strati. Infatti, in uno specchio dielettrico lo spessore dei due strati è costante, in modo tale da creare una condizione di interferenza per una determinata lunghezza d'onda, secondo la seguente relazione:

$$\lambda = 2 \cdot (n_H d_H + n_L d_L) \quad (3.3)$$

dove d_H e d_L sono rispettivamente lo spessore dello strato ad alto e basso indice di rifrazione. In un *chirped mirror*, invece, lo spessore degli strati non è costante, ma varia in modo da riflettere diverse lunghezze d'onda a differenti profondità: spessori maggiori riflettono lunghezze d'onda maggiori. Seguendo lo schema di Figura 3.2b, poichè l'impulso in ingresso presenta un *chirp* positivo, per comprimerlo è necessario ritardare il rosso rispetto al blu², e quindi lo spessore degli strati aumenta con la profondità. In questo modo il rosso percorre un cammino più lungo rispetto al blu, e di conseguenza l'impulso acquisisce un *chirp negativo*. Al fine di compensare esattamente la dispersione positiva dell'impulso in ingresso, lo stadio di compressione è composto da una coppia di *chirped mirrors* disposti come in Figura 3.2a. Cambiando il numero di riflessioni sugli specchi (nel nostro caso compreso tra 5 e 10), è possibile scegliere la configurazione ottimale che minimizza la dispersione dell'impulso in uscita.

A differenza degli altri due, il NOPA 3 è dotato di uno stadio di compressione basato su una coppia di prismi realizzati in *fused silica*, il cui schema è rappresentato in Figura 3.3. L'impulso disperso proveniente dal NOPA viene inviato ad un primo prisma, il quale separa spazialmente le diverse componenti spettrali. Poichè gli impulsi in uscita dal secondo prisma sono dispersi spazialmente, essi vengono fatti incidere su uno specchio; in questo modo essi percorrono il loro

²Con rosso e blu si intendono basse e alte frequenze, rispettivamente. Quanto detto infatti vale in generale anche per impulsi non nel visibile.

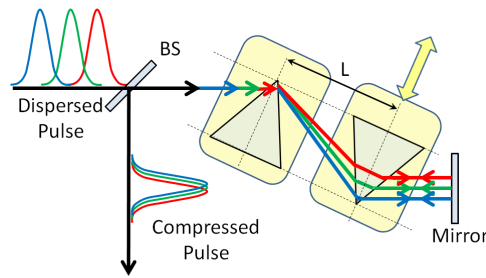


Figura 3.3: Principio di funzionamento di uno stadio di compressione basato su una coppia di prismi.

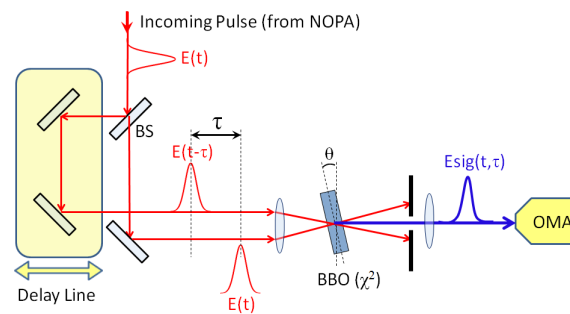


Figura 3.4: Setup per FROG.

cammino nel verso opposto fino a ricombinarsi. Si può dimostrare che $D_2 \propto -L$, e quindi variando la distanza tra i due prismi si può correggere il *chirp* iniziale. In realtà, quello che si fa è fissare il valore di L e cambiare l'inserzione del secondo prisma tramite una vite micrometrica nella direzione indicata dalla freccia gialla in Figura 3.3: aumentando la quantità di vetro gli impulsi acquisiscono *chirp* positivo e viceversa.

Un accorgimento molto importante è quello di disporre i prismi in modo tale che il fascio in ingresso incida all'angolo di Brewster: in questo modo, incidendo con un fascio avente polarizzazione p (cioè con il campo elettrico nel piano di incidenza - nel piano del foglio in figura), viene massimizzata la trasmissione degli impulsi.

3.1.3 Caratterizzazione degli impulsi: FROG

Nel paragrafo precedente abbiamo visto che gli impulsi in uscita dai NOPA sono compressi tramite una coppia di prismi o di *chirped mirrors*. Risulta quindi necessario avvalersi di un metodo che consenta di determinare quando un impulso è stato compresso correttamente e di stabilirne la durata temporale. A questo scopo utilizziamo la tecnica della FROG (Frequency Resolved Optical Gating), che permette di caratterizzare l'impulso in ingresso, ricostruendone ampiezza e fase.

In Figura 3.4 è rappresentato lo schema di funzionamento di questa tecnica: l'impulso in ingresso, di cui si vuole conoscere la durata temporale, viene suddiviso tramite un *beam splitter* (BS) in due repliche, che vengono ritardate tramite una *delay line* di un tempo variabile τ . Esse vengono poi focalizzate su un cristallo di BBO (β -BaB₂O₄, beta borato di bario), che presenta una non linearità del secondo ordine; in questo modo, se le due repliche sono sovrapposte spazialmente

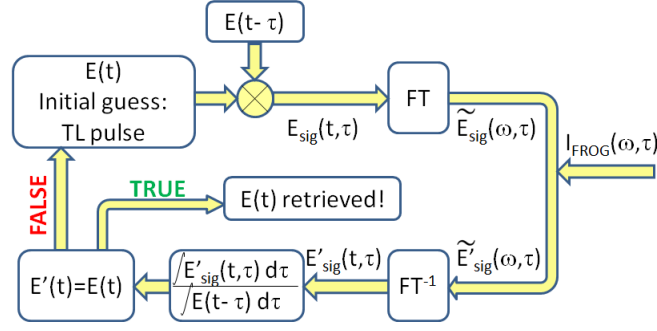


Figura 3.5: Schema dell'algoritmo iterativo per risalire a $E(t)$. (1) La migliore ipotesi iniziale è assumere che l'impulso sia transform limited (TL). (2) Esso viene moltiplicato per il *gate*, che è l'impulso stesso ritardato ($E(t - \tau)$), ottenendo $E_{\text{sig}}(t, \tau)$, che viene trasformato nel dominio delle frequenze ($\tilde{E}_{\text{sig}}(\omega, \tau)$). (3) Si sostituisce l'ampiezza del campo calcolato con quella misurata, lasciando libero il termine di fase: si ottiene in questo modo $\tilde{E}'_{\text{sig}}(\omega, \tau) = \frac{\tilde{E}_{\text{sig}}(\omega, \tau)}{|\tilde{E}_{\text{sig}}(\omega, \tau)|} \cdot \sqrt{I_{\text{FROG}}(\omega, \tau)}$. (4) Si ritorna nel dominio del tempo tramite un'antitrasformazione di Fourier, e si ricava il nuovo campo ottenuto $E'(t) = \frac{\int E'_{\text{sig}}(t, \tau) d\tau}{\int E(t-\tau) d\tau}$. Se alla fine dell'algoritmo $E'(t) = E(t)$, allora si è riusciti a risalire al campo inizialmente incognito (determinandone quindi ampiezza e fase); in caso contrario si ripete l'algoritmo prendendo come impulso iniziale $E'(t)$, fino a che non si raggiunge la convergenza.

e temporalmente, in uscita dal cristallo si genera un impulso *somma*, avente una frequenza e un vettore d'onda pari, rispettivamente, alla somma delle frequenze e dei vettori d'onda degli impulsi in ingresso; le due repliche vengono bloccate tramite un *pin hole*, mentre l'impulso somma generato nel cristallo viene focalizzato su uno spettrometro. Poichè in questa tecnica si sfrutta la non linearità del secondo ordine del cristallo di BBO, essa prende il nome di SHG FROG (dove SHG sta per *Second Harmonic Generation*). Per riuscire a generare il segnale di frequenza somma bisogna posizionare il cristallo di BBO esattamente ad una distanza pari alla focale delle lenti e con il corretto angolo di *phase matching* θ ; per trovare la corretta posizione si utilizza inizialmente un cristallo spesso (1 mm o 100 μm), che si sostituisce successivamente con uno più sottile (10 μm) per effettuare la misura. Questo perchè un cristallo più spesso genera un segnale più intenso e quindi più semplice da trovare, ma con minore banda di accettazione. Inoltre, un cristallo troppo spesso introdurrebbe un ulteriore *chirp* positivo non desiderato che falserebbe la misura. Il segnale che si misura allo spettrometro per diversi valori di τ è:

$$I_{\text{FROG}}(\omega, \tau) = |\tilde{E}_{\text{sig}}(\omega, \tau)|^2 = \left| \int_{-\infty}^{\infty} E_{\text{sig}}(t, \tau) e^{-i\omega t} dt \right|^2 \quad (3.4)$$

dove $E_{\text{sig}}(t, \tau) = E(t) \cdot E(t - \tau)$ è il campo alla frequenza somma. A partire dalla misura del segnale I_{FROG} è possibile ricostruire in ampiezza e fase il campo in ingresso $E(t)$ tramite un algoritmo iterativo, il cui principio è illustrato in Figura 3.5.

In Figura 3.6 è mostrata la traccia FROG (I_{FROG}) in funzione di λ e τ dell'impulso visibile in uscita dal NOPA 1, dopo avergli imposto una dispersione negativa con 7 rimbalzi su ciascun *chirped mirror*³. Come si vede, il segnale ha una lunghezza d'onda centrale di 285 nm, pari alla metà di

³Data la parità della funzione I_{FROG} rispetto a τ , con la SHG FROG risulta impossibile distinguere un *chirp* positivo da un *chirp* negativo, e per comprimere l'impulso è necessario fare più tentativi aumentando e diminuendo

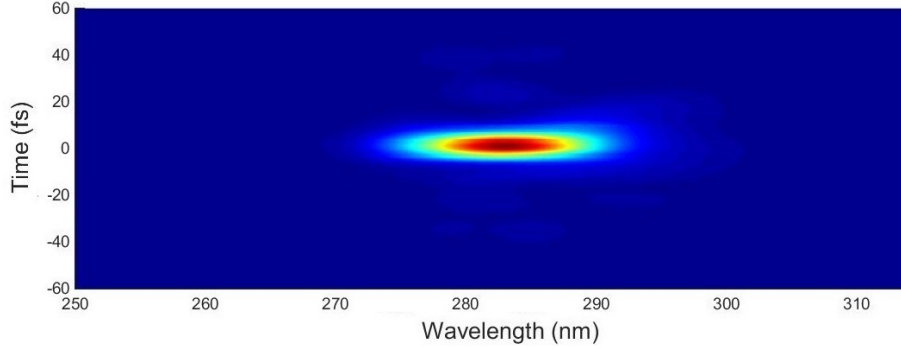


Figura 3.6: Traccia FROG dell'impulso visibile del NOPA 1, corrispondente ad una durata temporale di 7,6 fs.

quella dell'impulso di partenza (vedi Figura 3.1, NOPA 1). In questo caso, l'impulso misurato ha una durata temporale di 7,6 fs (molto vicino ai 6,9 fs dell'impulso TL).

Misurando gli impulsi compressi in uscita dagli altri due NOPA tramite la tecnica SHG FROG, si è ottenuta una durata temporale inferiore ai 10 fs per quanto riguarda l'impulso nel visibile-infrarosso (NOPA 2), e una durata inferiore ai 15 fs per l'impulso nell'infrarosso (NOPA 3).

3.2 TWINS

Come già accennato nel Capitolo 2.2, la 2DES effettuata in geometria *pump-probe* richiede la generazione di una coppia di impulsi collineari e agganciati in fase. In questa configurazione, infatti, l'equazione (2.10) che descrive il segnale misurato diventa:

$$S(t_1, t_2, t_3) \propto e^{i(\mp\phi_1 \pm \phi_2)} iR^{(3)}(t_1, t_2, t_3) \quad (3.5)$$

poichè $\phi_3 = \phi_{LO}$. Se poi si prende la parte reale (vedi Capitolo 2.4) e si esplicita il termine oscillante della risposta $R^{(3)}$, la (3.5) si può scrivere come:

$$S(t_1, t_2, t_3) \propto \Re \left\{ e^{i\Delta\phi_{1,2}} e^{-i\omega t_1} R'^{(3)}(t_1, t_2, t_3) \right\} \quad (3.6)$$

dove $R'^{(3)}(t_1, t_2, t_3)$ è l'involuppo della risposta non lineare. Si nota quindi che per effettuare una misura corretta è necessario poter controllare fase e ritardo relativi degli impulsi 1 e 2 in modo molto accurato. A questo scopo, in laboratorio utilizziamo il dispositivo TWINS (Translating-Wedge-based Identical pulses eNcoding System) [4, 14, 15, 16], che descriveremo dettagliatamente nei prossimi paragrafi.

3.2.1 Principio di funzionamento

Il dispositivo TWINS consiste in una serie di cunei (*wedges*) realizzati in materiale birifrangente e disposti secondo un'orientazione e un ordine precisi come mostrato in Figura (3.7). Il principio di funzionamento è molto semplice: quando un impulso si propaga in un mezzo birifrangente con una dispersione positiva (o negativa) introdotta, fino a trovare il caso ottimo.

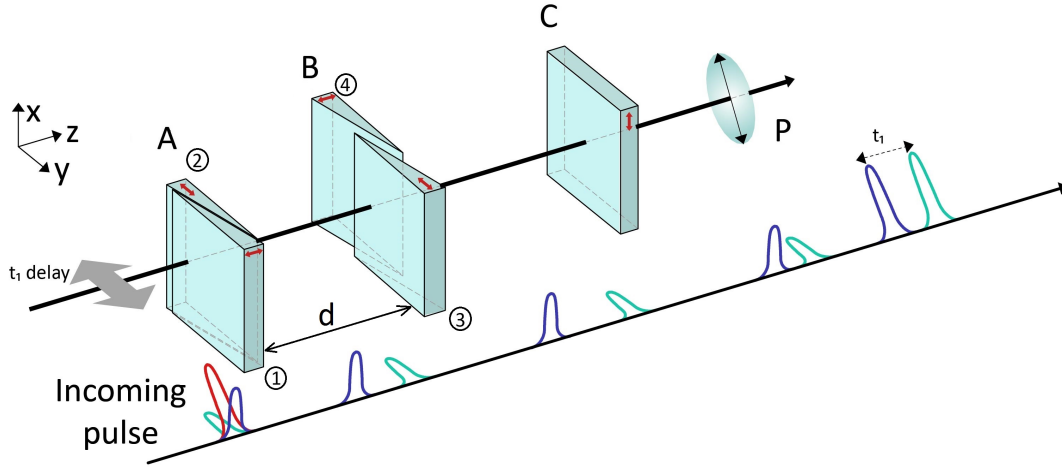


Figura 3.7: Schema di funzionamento del sistema TWINS.

polarizzazione di 45° rispetto agli assi ordinario (o) e straordinario (e), esso può essere scomposto in due componenti di uguale intensità e aventi due polarizzazioni perpendicolari. Esse si propagano all'interno del mezzo con due diverse velocità di gruppo:

$$\begin{aligned} v_{g,o} &= \frac{c}{n_{g,o}} \\ v_{g,e} &= \frac{c}{n_{g,e}} \end{aligned} \quad (3.7)$$

e quindi acquisiscono un ritardo relativo che dipende dallo spessore di materiale attraversato. Di conseguenza, per variare il ritardo tra le due polarizzazioni basta cambiare la quantità di materiale birfrangente attraversato: data la forma a cuneo, ciò si ottiene semplicemente tramite una traslazione dei prismi birfrangenti lungo la perpendicolare rispetto alla direzione di propagazione del fascio. Inoltre, i due impulsi ottenuti in uscita dal TWINS sono agganciati in fase con elevata stabilità, poichè percorrono lo stesso cammino ottico.

Le *wedges* sono realizzate in α -BBO, che è un materiale birfrangente uniassico negativo ($n_e < n_o$); quindi, nel nostro caso la componente polarizzata lungo l'asse ordinario sarà rallentata rispetto a quella polarizzata lungo l'asse straordinario. In Figura 3.7 le frecce in rosso indicano l'orientazione dell'asse ottico per ogni elemento: facendo riferimento alle coordinate mostrate in figura, gli assi ottici degli elementi sono orientati rispettivamente lungo le direzioni: z - y (Blocco A), y - z (Blocco B) e x (Blocco C).

Descriviamo in dettaglio lo schema in Figura 3.7 per capire il funzionamento del dispositivo TWINS: il fascio di *pump*, polarizzato a 45° , incide inizialmente sul Blocco A; durante la propagazione nelle *wedges*, la componente con polarizzazione verticale vede sempre lo stesso indice di rifrazione ordinario n_o , mentre la componente con polarizzazione orizzontale vede un indice ordinario nella prima *wedge* e un indice straordinario nella seconda; quindi, l'impulso polarizzato verticalmente è ritardato rispetto a quello polarizzato orizzontalmente. In questo modo, variando l'inserzione del Blocco A nella direzione indicata dalla freccia, è possibile modificare il ritardo re-

lativo t_1 tra i due impulsi. In particolare, la prima *wedge* garantisce che la quantità di vetro totale attraversata dai fasci durante una scansione di t_1 rimanga costante, dal momento che le due *wedges* sono geometricamente identiche; in questo modo, il fascio ordinario percorre sempre lo stesso cammino ottico indipendentemente dalla posizione delle *wedges*, mantenendo quindi fisso il ritardo relativo t_2 (rispetto all'impulso 3) durante una scansione di t_1 . Dopo aver attraversato il Blocco A, i due fasci non sono perfettamente collineari e i loro fronti di fase non sono paralleli, a causa delle diverse rifrazioni alle interfacce dovute a indici di rifrazione differenti. Questa caratteristica viene corretta dal Blocco B, che consiste in una coppia di *wedges* identiche alle prime due ma disposte nell'ordine inverso. La distanza d tra il Blocco A e il Blocco B deve essere la più piccola possibile (inferiore a 5 mm, non in scala in figura), al fine di minimizzare la separazione spaziale tra i due impulsi, che risulta trascurabile nel nostro caso perchè molto minore rispetto alla dimensione di macchia dei fasci. A differenza del Blocco A, le due *wedges* che compongono il Blocco B sono mantenute fisse durante l'esperimento, e la loro inserzione può essere finemente variata manualmente prima di un esperimento solamente per: (i) variare con precisione il ritardo t_1 (muovendo la *wedge* 3) e (ii) modificare lievemente la dispersione introdotta dal dispositivo TWINS (vedi paragrafo 3.2.4). Il Blocco C, realizzato anch'esso in α -BBO, ha uno spessore costante e l'asse ottico allineato lungo l'asse x : durante la propagazione in questo materiale, quindi, l'impulso polarizzato orizzontalmente è ritardato rispetto a quello polarizzato verticalmente, introducendo un ritardo tra i due impulsi opposto rispetto a quello introdotto dai due Blocchi precedenti. Scegliendo uno spessore di materiale adeguato, ciò permette di compensare il minimo ritardo introdotto dai Blocchi A e B in modo tale da avere la possibilità di accedere al ritardo zero tra i due impulsi.

Il dispositivo TWINS, quindi, consente di generare una coppia di impulsi collineari, agganciati in fase e aventi polarizzazioni perpendicolari, il cui ritardo può essere controllato con elevata precisione variando l'inserzione delle *wedges* del Blocco A. Se richiesto dalle condizioni sperimentali, alla fine della sequenza dei Blocchi A, B e C può essere posizionato un polarizzatore, che proietta i due impulsi lungo la stessa polarizzazione.

3.2.2 Caratteristiche

Il vantaggio principale del TWINS sta nella capacità di generare una coppia di impulsi collineari, agganciati in fase e il cui ritardo può essere controllato in maniera estremamente precisa anche con un comune traslatore, senza alcuna necessità di un controllo attivo della posizione. Il traslatore utilizzato in laboratorio (M-112.2DG Physik Instrumente GmbH) ha una velocità massima di 2 mm/s e una risoluzione pari a 0,5 μm ; in particolare, il ritardo tra i due impulsi è dato dalla seguente relazione:

$$t_{1,\text{max}} = \text{GVM} \cdot d \quad (3.8)$$

dove $\text{GVM} = 1/v_{g,o} - 1/v_{g,e}$ è il *group velocity mismatch* tra le velocità di gruppo delle polarizzazioni ordinaria ($v_{g,o}$) e straordinaria ($v_{g,e}$), e d è lo spessore del materiale birfrangente attraversato. Si può notare come questo dispositivo agisca da demoltiplicatore del movimento di traslazione del Blocco A: infatti, per $\lambda=500$ nm e cunei di α -BBO con angolo all'apice pari a 7° (vedi paragrafo 3.2.3), il rapporto tra la traslazione richiesta da un normale interferometro di Michelson e la traslazione delle *wedges* per ottenere il medesimo ritardo tra i due impulsi è pari a un fattore ≈ 60 . In questo modo, la precisione ottenuta sul ritardo tra i due impulsi è di circa 0,5 attosecondi,

$\lambda(\text{nm})$	n_o	n_e	Δn	GVM (fs/mm)	GVD _o (fs ² /mm)	GVD _e (fs ² /mm)
1100	1.6573	1.5374	0.1199	402.5	37.8	16.6
900	1.6623	1.5410	0.1203	411.0	60.9	37.2
700	1.6674	1.5460	0.1215	427.1	91.3	61.0
500	1.6807	1.5557	0.1250	468.2	149.1	102
300	1.7342	1.5928	0.1414	672.6	391.5	260.7

Tabella 3.1: Indici di rifrazione ordinario n_o e straordinario n_e , birifrangenza Δn , *group velocity mismatch* (GVM) e *group velocity dispersion* (GVD) ordinario e straordinario per α -BBO a diverse lunghezze d'onda.

molto migliore di quanto richiesto dagli esperimenti. Per quanto concerne la risoluzione spettrale, essa si può calcolare come:

$$\Delta\nu = \frac{1}{t_{1,\max}} \quad (3.9)$$

Le *wedges* utilizzate nei nostri esperimenti permettono di raggiungere ritardi di gruppo di circa 1 ps nel visibile, e questo consente di risolvere spettralmente le larghezze di riga tipiche delle transizioni elettroniche. Nel nostro caso, ritardi t_1 maggiori di 1 ps non sono richiesti, poichè il valore tipico del tempo di *dephasing* T_2 nei materiali allo stato solido è dell'ordine di qualche centinaia di femtosecondi, tempo oltre il quale il secondo impulso non può più campionare la polarizzazione dal momento che essa è scomparsa. In Tabella 3.1 sono riportate alcune informazioni riguardo agli indici di rifrazione, GVM e GVD per l' α -BBO a diverse lunghezze d'onda, mentre in Figura 3.8 sono riportati gli andamenti degli indici di rifrazione calcolati con le equazioni di Sellmeier.

È importante notare che i due impulsi generati tramite il dispositivo TWINS sono agganciati in fase poichè percorrono lo stesso cammino, ma acquisiscono una differenza di fase che dipende linearmente dal ritardo t_1 ; tale differenza di fase si può esprimere come:

$$\Delta\phi_{1,2} = \frac{t_1}{\text{GVM}} \cdot \omega \cdot (\delta_{\text{gpo}} - \delta_{\text{gpe}}) \quad (3.10)$$

dove ω è la frequenza della portante e $\delta_{\text{gp}} = 1/v_g - 1/v_p$, con v_p velocità di fase a ω [15]. Esplicitando i termini GVM e δ_{gp} , e sfruttando la relazione $n_g = n(\lambda) - \lambda \cdot n'(\lambda)$, l'equazione (3.10) diventa⁴:

$$\Delta\phi_{1,2} = \omega \cdot t_1 \cdot \lambda \cdot \frac{n'_e(\lambda) - n'_o(\lambda)}{n_{g,o}(\lambda) - n_{g,e}(\lambda)} \quad (3.11)$$

In questo modo, sostituendo l'equazione (3.11) nella (3.6) si ricava per il segnale misurato:

$$S(t_1, t_2, t_3) \propto \Re \left\{ e^{i\omega_{\text{RF}}t_1} e^{-i\omega t_1} R^{(3)}(t_1, t_2, t_3) \right\} = \Re \left\{ e^{-i(\omega - \omega_{\text{RF}})t_1} R^{(3)}(t_1, t_2, t_3) \right\} \quad (3.12)$$

con

$$\omega_{\text{RF}} = \omega \cdot \lambda \cdot \frac{n'_e(\lambda) - n'_o(\lambda)}{n_{g,o}(\lambda) - n_{g,e}(\lambda)} \quad (3.13)$$

Come si vede, il fatto che la fase relativa tra i due impulsi dipende dal loro ritardo t_1 fa sì che gli

⁴In questi calcoli, indichiamo con $n'(\lambda) = \frac{dn(\lambda)}{d\lambda}$.

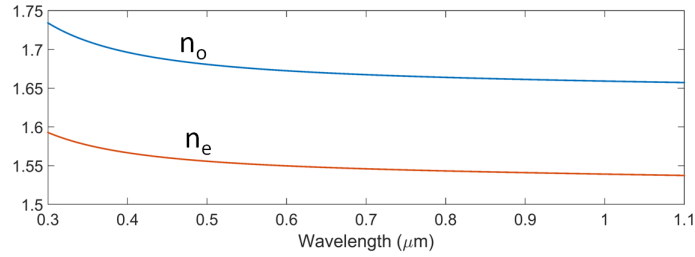


Figura 3.8: Curve degli indici di rifrazione ordinario e straordinario per α -BBO ricavate con le equazioni di Sellmeier.

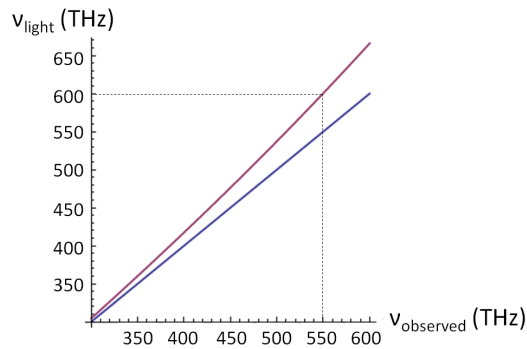


Figura 3.9: Effetto del *partially rotating frame*: la frequenza osservata è minore rispetto a quella reale (in blu è tracciata la diagonale). Lo *shift* non è costante in frequenza; in particolare, per $\nu_{\text{light}} = 600$ THz la frequenza osservata è a 550 THz.

esperimenti di 2DES siano effettuati in un sistema di riferimento parzialmente rotante (*partially rotating frame*): questo comporta che la frequenza reale del segnale (ω) è osservata a una frequenza più bassa ($\omega - \omega_{\text{RF}}$) come illustrato in Figura 3.9.

3.2.3 Design e allineamento

Il design delle *wedges* è mostrato in Figura 3.10; esse sono state acquistate dalla *FOCtek Photonics Inc.* La dimensione dipende dal massimo ritardo t_1 che si vuole introdurre tra i due impulsi; in particolar modo, esso dipende fondamentalmente dalla dimensione b . Lo spessore c al vertice non è richiesto in linea di principio, ma è stato introdotto perchè necessario per la produzione. La qualità delle *wedges* non è perfetta, dal momento che si è osservata una leggera differenza tra gli angoli ai vertici α delle *wedge z-cut* e *y-cut*; inoltre, gli assi ottici non sono perfettamente allineati lungo le direzioni z e y ; tuttavia queste imperfezioni possono essere facilmente compensate da un corretto allineamento.

Per quanto riguarda la fase di assemblaggio, le *wedges* vengono montate su degli appositi supporti che ne consentono la rotazione nei piani (x, z) e (y, z) . Inoltre, la *wedge 3* è montata su un meccanismo goniometrico che le consente di ruotare nel piano (x, y) ; le *wedges 1* e *4* possono muoversi lungo la direzione z e le *wedges 3* e *4* lungo la direzione y , al fine di modificare la quantità di vetro attraversata dai fasci.

Inizialmente, viene effettuato un primo allineamento utilizzando un fascio proveniente da un laser a He:Ne. Dopo aver attraversato un *pin hole*, il fascio incide sul TWINS, e ciascuna *wedge*

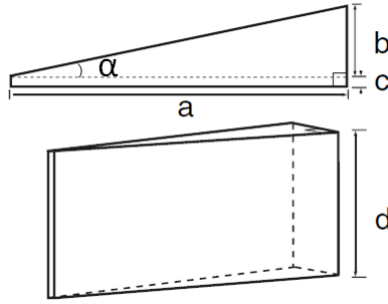


Figura 3.10: Design di una *wedge*. $a = 25$ mm; $b = 3,1$ mm; $c = 0,5$ mm; $d = 20$ mm; $\alpha \approx 7^\circ$.

viene allineata tramite le apposite viti micrometriche in modo tale da allineare i fasci ordinari retroriflessi sul *pin hole*.

Successivamente, per ottenere un allineamento perfetto e correggere gli errori dovuti alle imperfezioni di produzione delle *wedges*, vengono effettuate altre due operazioni, che servono per: (i) ottenere un buon contrasto tra le frange di interferenza spettrale tra gli impulsi 1 e 2 e (ii) garantire che il ritardo t_2 tra gli impulsi 2 e 3 rimanga fisso durante una scansione di t_1 .

- i. Per ottenere un buon contrasto delle frange, si utilizza di nuovo il fascio proveniente da un laser a He:Ne. Si posizionano le *wedges* in modo tale che il fascio attraversi solamente il Blocco A; in questo modo, all'uscita del blocco le due componenti polarizzate perpendicolarmente hanno direzioni leggermente diverse (vedi paragrafo 3.2.1) e a distanza di qualche centimetro si possono distinguere i due *spots*. Successivamente, si posiziona in ingresso un polarizzatore a 45° , in modo tale da rendere uguale l'intensità delle due componenti; a questo punto, si inseriscono anche le *wedges* del Blocco B e si posiziona un secondo polarizzatore in uscita parallelo al primo. In questo modo, nello *spot* del fascio in uscita si vedono delle frange di interferenza, la cui densità deve essere minimizzata usando tutti i gradi di libertà rotazionali delle *wedges*, al fine di correggere il *front tilt* degli impulsi.
- ii. Per garantire un ritardo t_2 costante durante una scansione di t_1 , si posizionano le *wedges* nel setup della 2DES (vedi paragrafo 3.3) e si ruota il polarizzatore in uscita per trasmettere solo la componente verticale (impulso 2). Si studiano poi le frange di interferenza spettrale tra l'impulso 3 (di *probe*) e l'impulso 2: muovendo il Blocco A (quindi durante una scansione di t_1) esse devono rimanere stabili; in caso contrario, si ruota la *wedge* 2 nel piano (z, x) fino a che non si raggiunge il risultato voluto.

Per l'allineamento del Blocco C, si rimanda all'Appendice C.

3.2.4 Compensazione della dispersione

L'impulso in ingresso al TWINS proviene direttamente dallo stadio di compressione di uno dei 3 NOPA descritti in precedenza, e presenta quindi una dispersione quasi nulla (dopo essere stato misurato tramite la tecnica FROG). Tuttavia, i due impulsi di *pump* generati acquisiscono una dispersione positiva nell'attraversare le 4 *wedges*, la lamina di α -BBO e i due polarizzatori in ingresso e in uscita del TWINS. In particolare, la *group delay dispersion* tipica del nostro apparato

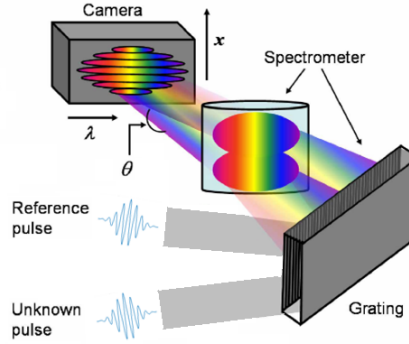


Figura 3.11: Schema di funzionamento della SEA-TADPOLE.

è maggiore di 500 fs^2 . Tale dispersione deve essere compensata per ottenere di nuovo un impulso compresso, ed effettuare così esperimenti di 2DES con la migliore risoluzione temporale possibile.

A questo scopo, prima di attraversare il TWINS, l'impulso viene pre-compensato, cioè viene disperso negativamente, tramite un'ulteriore coppia di *chirped mirrors*. Nel nostro set-up sono presenti due coppie di *chirped mirrors*, che vengono usate alternativamente nel caso in cui si debba comprimere un impulso nel visibile o nel vicino infrarosso; esse sono posizionate su dei montaggi *flip*, e questo consente di passare da una banda spettrale all'altra in modo molto semplice e rapido. Il numero di rimbalzi sugli specchi deve essere tale da introdurre una dispersione negativa che compensi esattamente la dispersione positiva introdotta dal TWINS, in modo tale da avere in uscita un impulso nuovamente compresso. Per verificare quando l'impulso in uscita è compresso correttamente, usiamo la tecnica della SEA-TADPOLE (Spatially Encoded Arrangement for Temporal Analysis by Dispersing a Pair Of Light E-fields) [17].

La SEA-TADPOLE è una tecnica lineare (a differenza della FROG), che consente di misurare la fase spettrale relativa di un impulso incognito rispetto a un impulso di riferimento. Nel nostro caso, prendiamo come impulso di riferimento quello di *probe*, che assumiamo rimanga compresso dopo gli stadi di compressione dei NOPA, dal momento che non attraversa nessuna ottica dispersiva. In Figura 3.11 è illustrato il principio di funzionamento di questa tecnica: i due impulsi, incognito (*unknown*) e di riferimento (*reference*), vengono dispersi spazialmente tramite un *grating*, per poi essere focalizzati tramite una lente cilindrica (che insieme al *grating* funziona come uno spettrometro che risolve orizzontalmente le lunghezze d'onda) su una camera, dove incidono con un angolo relativo θ ; se i due impulsi sono sovrapposti temporalmente e hanno una distribuzione spaziale uniforme, nella direzione verticale della camera (x in figura) si vedono delle frange di interferenza spaziale, e il segnale misurato si può scrivere come:

$$S(\omega, x) = S_{\text{ref}}(\omega) + S_{\text{unk}}(\omega) + 2\sqrt{S_{\text{ref}}(\omega)S_{\text{unk}}(\omega)} \cos(2kx \sin \theta + \phi_{\text{unk}}(\omega) - \phi_{\text{ref}}(\omega)) \quad (3.14)$$

in cui si vede che la luce è risolta sia spazialmente che spettralmente. In Figura 3.12a è mostrato a titolo d'esempio il segnale misurato, in cui appaiono evidenti le frange di interferenza. Per isolare il termine relativo alla differenza di fase, è sufficiente effettuare una trasformata di Fourier della (3.14) rispetto alla variabile x . L'impulso di *pump*⁵ è compresso correttamente quando la

⁵Per effettuare la SEA-TADPOLE, poniamo $t_1 = 0$; in questo modo si ha un unico impulso di *pump*.

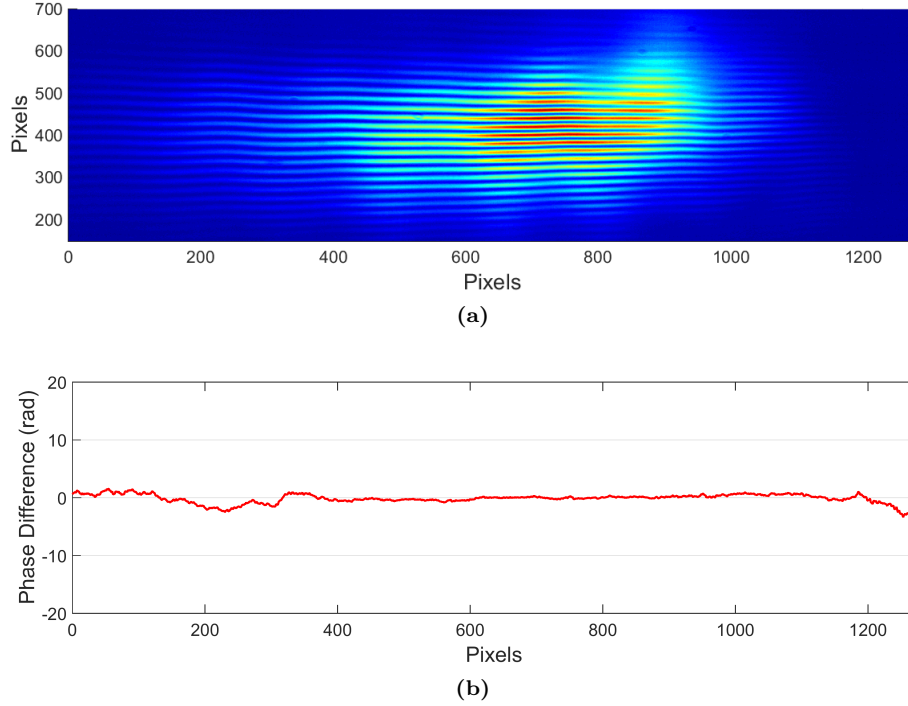


Figura 3.12: (a) Frange di interferenza e (b) fase relativa calcolata.

differenza di fase spettrale è piatta e uguale a 0, cioè quando $\phi_{\text{unk}}(\omega) = \phi_{\text{ref}}(\omega)$ per ogni ω . In Figura 3.12b è mostrata la differenza di fase relativa (espressa in radianti) ottenuta a partire dalla mappa bidimensionale di Figura 3.12a. Nel nostro caso, per compensare correttamente la dispersione introdotta dalle *wedges* sono necessari 9 rimbalzi per ogni specchio per il visibile, e 4 per il vicino infrarosso; per variare ulteriormente e in modo più fine la dispersione introdotta si può modificare l'inserzione della *wedge* 4.

Inoltre, per valori di t_1 elevati i due impulsi in uscita dal TWINS non possono più essere considerati identici, dal momento che attraversano materiali che introducono una diversa dispersione. Infatti, durante una scansione di t_1 l'impulso 2 vede sempre lo stesso indice di rifrazione ordinario nel Blocco A, e quindi mantiene la medesima durata temporale (TL); questo non è vero per l'impulso 1, che vede variare la quantità di materiale con indice di rifrazione ordinario e straordinario. Questo comporta che durante una scansione di t_1 l'impulso 1 subisce una dispersione diversa, variando quindi la sua durata temporale; essa può essere calcolata considerando il cammino ottico percorso e la differenza tra GVD_o e GVD_e , i cui valori sono riportati in Tabella 3.1.

3.3 Set-up sperimentale

In Figura 3.13 è illustrata la configurazione del set-up sperimentale. Essa 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 nel fascio di *pump*, il quale, sfruttando il fenomeno della birifrangenza, permette di creare una coppia di impulsi collineari, agganciati in fase e ritardati con grande precisione.

Descriviamo innanzitutto un esperimento degenero, in cui cioè *pump* e *probe* provengono dallo stesso impulso in ingresso. Il fascio proveniente da uno dei tre NOPA (descritti nel paragrafo 3.1.1) attraversa un *beam splitter* (BS₁): la parte trasmessa va a costituire il fascio di *probe*, mentre la parte riflessa quello di *pump*. Il *probe* viene inviato in una *delay line* al fine di poter controllare il ritardo t_2 rispetto al fascio di *pump*, poi attraversa un polarizzatore (P₃) ed infine viene focalizzato sul campione tramite uno specchio sferico (R=250 mm; f=125 mm). Infine, dopo essere passato attraverso un *pin hole* con lo scopo di eliminare la luce diffratta del *pump*, esso viene collimato con la lente L₁ di focale $f_1=100$ mm e poi focalizzato con la lente L₂ di focale $f_2=50$ mm in uno spettrometro (Princeton Instruments, Acton Sp2150), in cui una CCD (Entwicklungsbro Stresing) acquisisce i dati alla stessa frequenza di ripetizione del laser (1 kHz).

Il fascio di *pump*, dopo la riflessione subita al *beam splitter*, viene inviato ad una coppia di *chirped mirrors*, acquisendo in questo modo una dispersione negativa: come detto nel paragrafo precedente, l'utilizzo di tali componenti è dettato dalla necessità di pre-compensare la dispersione positiva che esso subirà nelle *wedges*. Successivamente, dopo aver attraversato un *chopper*⁶ con frequenza pari 500 Hz, viene inviato ad un polarizzatore (P₁), inclinato di 45° rispetto agli assi ordinario e straordinario delle *wedges*, e poi attraversa il dispositivo TWINS. Poichè i due impulsi in uscita hanno polarizzazioni perpendicolari, un secondo polarizzatore (P₂) allineato lungo la direzione del primo permette di rendere parallele, se necessario, le loro polarizzazioni. Successivamente, essi vengono inviati a un beam splitter (BS₂): la maggior parte del fascio viene trasmessa e 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) (sincronizzato con l'acquisizione dello spettro del *probe*) tramite la lente L₃ di focale $f_3=150$ mm, al fine di misurare l'autocorrelazione tra i due impulsi di *pump* in funzione del loro ritardo t_1 .

Nel caso di un esperimento di 2DES a due colori, il set-up rimane pressochè invariato: l'unica differenza è l'aggiunta di uno specchio posto dietro al BS₁, al fine di introdurre nel fascio di *pump* un impulso diverso rispetto a quello del *probe*. In questo caso, inoltre, lo scattering del *pump* non costituisce più un problema, dal momento che esso non interferirà più con il *probe*.

3.3.1 Soppressione dello scattering

Nel caso di esperimenti degeneri, lo scattering del *pump* può costituire un problema per la buona riuscita di una misura di 2DES, a causa dell'interferenza che si genera con il *probe*. Essa dipende dal ritardo t_2 , e il segnale che ne deriva, che si trova sulla diagonale della mappa bidimensionale, spesso è maggiore del segnale non lineare di interesse. Per minimizzare l'effetto indesiderato dello scattering, si sfrutta il seguente principio: fissata una lunghezza d'onda λ_0 , il segnale di interferenza tra *pump* e *probe* cambia di segno se la fase di uno dei due impulsi cambia di π , che equivale a variarne il cammino ottico di una quantità pari a $\lambda_0/2$. Se poi si mediano i due segnali di interferenza ottenuti variando il cammino di uno dei due fasci di $\lambda_0/2$, lo scattering viene completamente

⁶Il *chopper* consente di acquisire il segnale di trasmissione differenziale:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{T_{\text{pump on}}(t_2) - T_{\text{pump off}}}{T_{\text{pump off}}}$$

necessario per un esperimento di *pump-probe* ma in principio inutile per un esperimento di 2DES.

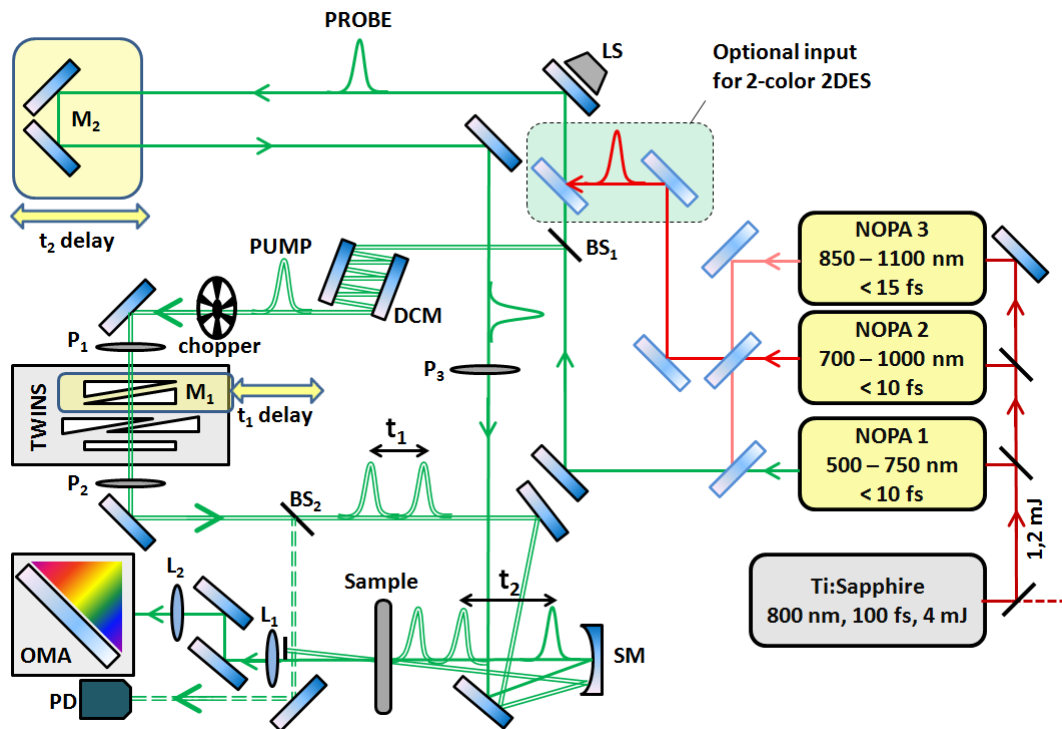


Figura 3.13: Schema del set-up sperimentale. BS_1 è il *beam splitter* che separa *pump* (linea doppia verde) e *probe* (linea singola verde). M_1 e M_2 sono i motori che controllano, rispettivamente, i ritardi t_1 e t_2 . P_1 e P_2 sono i polarizzatori del TWINS, a 45° ; P_3 è il polarizzatore nel fascio di *probe*. SM è lo specchio sferico ($f=125$ mm) per focalizzare *pump* e *probe*. L_1 è la lente che collima il *probe* ($f=100$ mm) e L_2 è la lente che lo focalizza ($f=50$ mm) nello spettrometro. DCM: *double chirped mirrors*. BS_2 è il *beam splitter* che seleziona una piccola parte dell'energia dell'impulso di *pump* per osservare il segnale di interferenza sul fotodiode (PD). LS: altoparlante (*loudspeaker*) per la soppressione dello scattering.

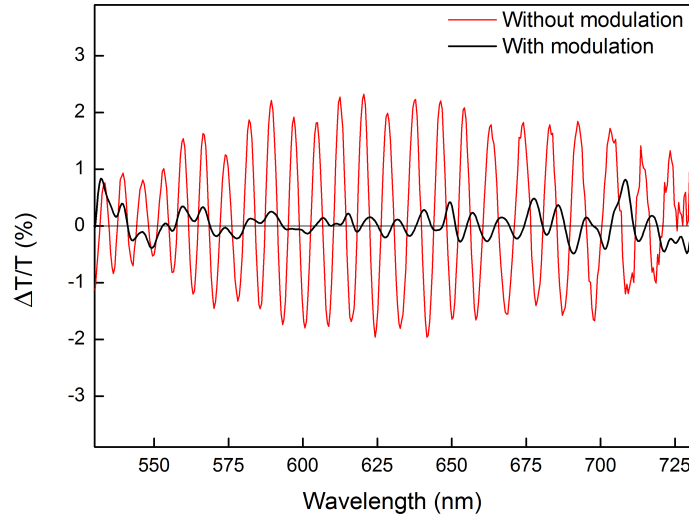


Figura 3.14: Segnale di trasmissione differenziale con e senza utilizzo dell'altoparlante.

eliminato per la lunghezza d'onda λ_0 e si riduce per le lunghezze d'onda nell'intorno di λ_0 , mentre il segnale non lineare di interesse rimane inalterato per una variazione di t_2 così piccola.

Nel nostro set-up usiamo un altoparlante (0.3 W, 8 Ω) attaccato a uno specchio nel fascio di *probe* per modulare il ritardo t_2 tra due impulsi consecutivi. L'altoparlante è collegato a un generatore di forme d'onda che genera una sinusoidale, ed è sincronizzato alla frequenza di ripetizione del laser; per ottenere una corretta soppressione dello scattering, è possibile controllare finemente fase (per fare in modo che l'impulso colpisca lo specchio in corrispondenza del massimo spostamento), ampiezza (che deve essere pari a $\lambda_0/2$) e frequenza (250 Hz, pari alla metà della frequenza del *chopper*) della vibrazione. In Figura 3.14 è riportato a titolo di esempio un segnale di trasmissione differenziale in cui è evidente l'interferenza tra *pump* e *probe* (curva rossa); modulando il cammino ottico dell'impulso di *probe* si ottiene la curva nera, in cui il segnale di interferenza ha un'intensità molto minore (di circa un fattore 15 per $\lambda=620$ nm) rispetto al caso senza modulazione.

3.4 Dettagli sperimentali

3.4.1 Calibrazione

In una mappa bidimensionale, l'asse delle frequenze di eccitazione si ottiene tramite una trasformata di Fourier rispetto a t_1 (come spiegato nel Capitolo 2.4), ma il fatto di essere in un *rotating frame* (equazione 3.12 e Figura 3.9) rende necessaria una sua calibrazione. A tale scopo, si esegue la seguente procedura; essa richiede qualche secondo, e viene ripetuta quotidianamente prima di una serie di esperimenti di 2DES.

Il metodo della calibrazione consiste nel misurare il segnale di interferenza spettrale tra i due impulsi di *pump* (impulso 1 e 2). Per fare ciò si blocca il fascio di *probe*, e si posiziona un *pin hole* ($r = 25 \mu\text{m}$) al posto del campione, focalizzandovi il fascio di *pump*; in questo modo, una parte della luce diffratta dal *pin hole* colpisce lo spettrometro. Si misurano quindi i segnali di interferenza tra gli impulsi di *pump*, scansionando in modo continuo il tempo di coerenza t_1 (cioè muovendo le

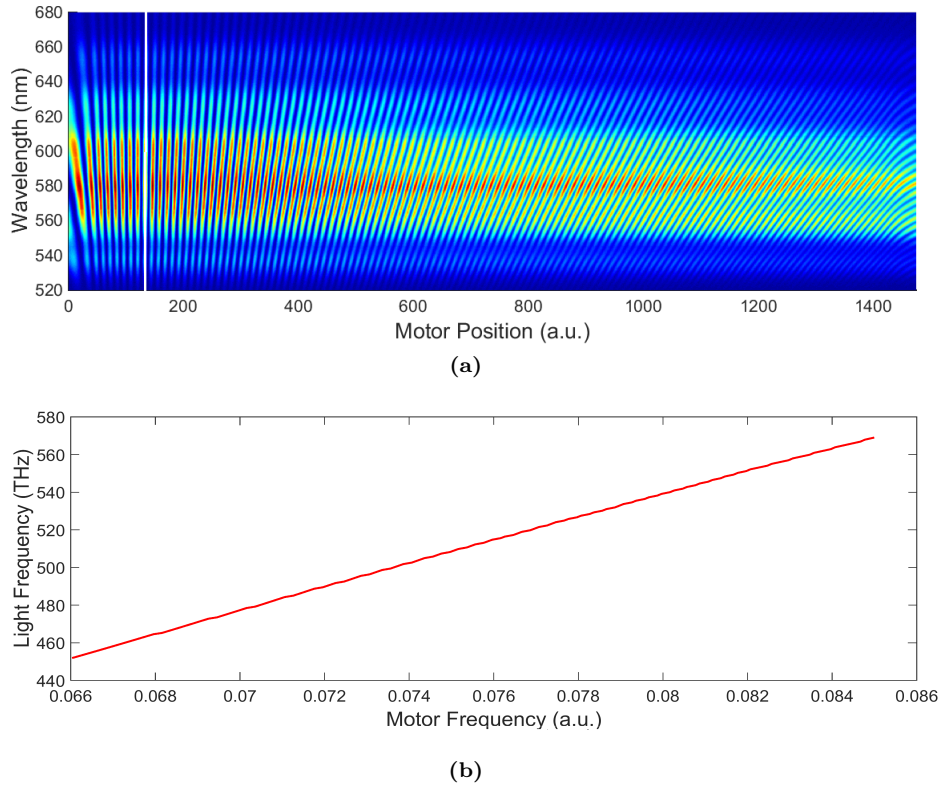


Figura 3.15: (a) Autocorrelazione lineare risolta spettralmente tra i due impulsi di *pump* durante una scansione continua del tempo di coerenza e (b) curva di calibrazione ottenuta da (a).

wedges 1 e 2 tramite il motore M_1) con gli stessi parametri che verranno usati negli esperimenti di 2DES. Si ottiene così una mappa bidimensionale come quella riportata in Figura 3.15a, che dipende unicamente dalla velocità del motore durante la scansione. Tale mappa corrisponde ad un'autocorrelazione lineare risolta in frequenza: per ogni lunghezza d'onda è mostrato l'andamento dell'intensità in funzione della posizione del motore durante una scansione. La frangia verticale, indicata con la linea bianca in figura, corrisponde al ritardo $t_1 = 0$ tra i due impulsi; a sinistra la pendenza negativa corrisponde a $t_1 < 0$; a destra la pendenza positiva corrisponde a $t_1 > 0$. Si può notare inoltre l'accelerazione e la decelerazione del motore, che provoca una deformazione delle frange all'inizio e alla fine della scansione.

Se per ogni lunghezza d'onda si effettua la trasformata di Fourier rispetto alla posizione del motore si ottiene un picco la cui frequenza dipende dalla lunghezza d'onda considerata: si ottiene in questo modo una retta (Figura 3.15b) che permette di calibrare correttamente l'asse delle frequenze di eccitazione delle mappe bidimensionali.

3.4.2 Phasing

Affinchè gli spettri delle mappe bidimensionali abbiano una fase corretta, è necessario trovare un metodo che permetta di stabilire con precisione qual è il ritardo tra i due impulsi di *pump*. A questo scopo, durante una scansione del tempo t_1 , l'interferenza tra i due impulsi viene registrata anche da un fotodiodo, ottenendo un interferogramma come quello riportato in Figura 3.16a. La procedura

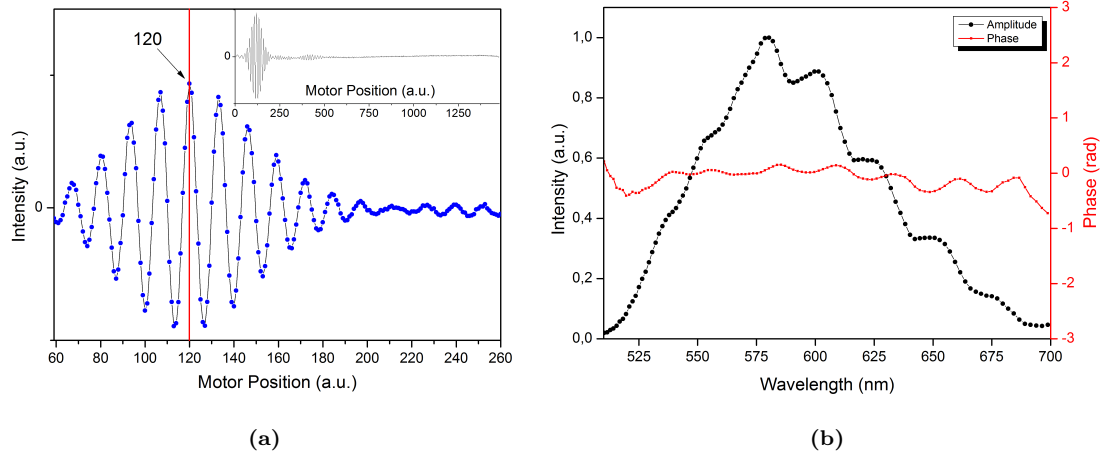


Figura 3.16: (a) Zoom dell'interferogramma tra i due impulsi di *pump* misurato dal fotodiodo (nel riquadro: interferogramma completo). (b) Ampiezza e fase della trasformata di Fourier dell'interferogramma ottenute con un corretto *phasing*.

del *phasing* consiste nel trovare il punto di acquisizione più vicino al picco dell'interferogramma, che corrisponde al ritardo 0 tra i due impulsi. Come indicato in figura, in questo caso il punto è il numero 120. Si taglia quindi il segnale (linea rossa verticale in figura) in corrispondenza di questo punto, eliminando tutti quelli precedenti; se poi si effettua la trasformata di Fourier della parte rimanente dell'interferogramma si ottiene un segnale di ampiezza (che è lo spettro dell'impulso di *pump*) e la fase spettrale relativa (Figura 3.16b). Se il taglio dell'interferogramma è corretto, la fase spettrale mostra un andamento piatto come quello mostrato in figura.

Questa procedura viene eseguita per ogni scansione di t_1 durante un esperimento di 2DES: in questo modo si ottiene di volta in volta una fase spettrale che consente di correggere in modo appropriato lo spettro mostrato nella mappa bidimensionale.

3.4.3 Scansione del tempo di coerenza

Durante un esperimento di 2DES, il tempo di coerenza t_1 tra gli impulsi di *pump* viene scansionato in modo continuo e il più velocemente possibile, per sfruttare al meglio la correlazione tra due impulsi consecutivi ed eliminare il rumore dovuto alle fluttuazioni di potenza del laser. Bisogna comunque stare attenti a rispettare il limite di Nyquist, che corrisponde ad una frequenza di campionamento di due punti per frangia; in realtà, nel nostro caso la velocità massima del motore (2 mm/s) consente di acquisire al minimo circa 10 punti per frangia nel visibile, e quindi siamo sicuri di non avere problemi di sottocampionamento.

La scansione continua del tempo di coerenza non richiede nessun sistema di rilevamento della posizione, e inoltre il motore non è sincronizzato con il laser (che ha una frequenza di ripetizione di 1 KHz). Infatti, la velocità costante del motore⁷ consente di acquisire punti equispaziati, con un jitter massimo di 1 ms tra la posizione del motore e l'istante di arrivo dell'impulso. Poichè, come detto in precedenza, nel visibile vengono acquisiti circa 10 punti per frangia, questo corrisponde ad avere uno shift massimo di $\lambda/10$. Questo non compromette la riproducibilità dell'esperimento,

⁷La velocità del motore è costante poichè abbiamo verificato che le frange di Figura 3.15a sono equispaziate.

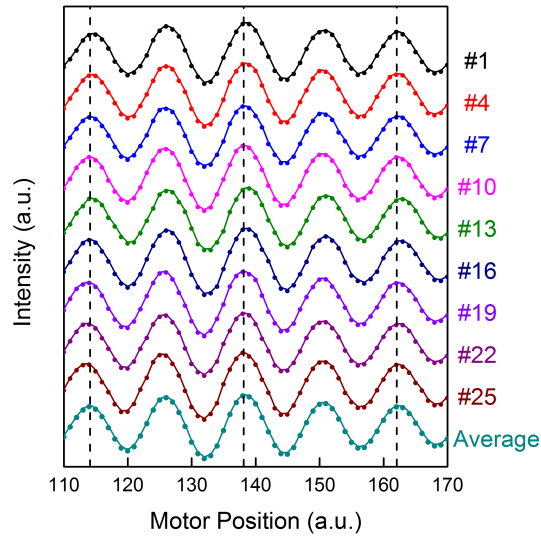


Figura 3.17: Interferogrammi misurati in diverse scansioni (il numero della scansione è riportato a lato); l'ultimo interferogramma è la media di tutte le scansioni.

come mostrano gli interferogrammi riportati in Figura 3.17. Anche l'interferogramma in basso, che è ottenuto mediando tutte le scansioni, ha un andamento molto simile a quelli di ogni singola scansione, dimostrando quindi anche l'affidabilità della media.

Prima di un esperimento, si stabilisce innanzitutto il tempo di coerenza massimo da raggiungere, in base alla risoluzione spettrale necessaria (vedi equazione (3.9)). Quindi si calcola la distanza massima di movimento delle *wedges* (tramite l'equazione (3.8)) e il numero di frange corrispondenti, calcolato per la lunghezza d'onda centrale dell'impulso. Da qui si deduce il numero di punti da acquisire (10 per frangia) e di conseguenza la velocità del motore richiesta. Gli interferogrammi tra i due impulsi di *pump* permettono anche di sovrapporre le scansioni ottenute con movimenti del motore in entrambe le direzioni (avanti e indietro), correggendo gli eventuali *shift* dovuti a ritardi causati dal software, dall'elettronica o dal fatto che il motore non è sincronizzato con il laser. Durante un esperimento di 2DES, si ripete questo procedimento per ogni ritardo t_2 ; una misura completa richiede qualche ora dal momento che è necessario mediare i set di dati relativi ad ogni t_2 fino a che la mappa bidimensionale che viene aggiornata e visualizzata durante lo svolgimento dell'esperimento mostra un rapporto segnale-rumore soddisfacente.

Capitolo 4

Campioni e Risultati Sperimentali

Durante il mio lavoro di tesi ho condotto numerosi esperimenti di spettroscopia bidimensionale elettronica, concentrandomi principalmente sullo studio di sistemi fotosintetici. In tali sistemi, i complessi dedicati alla raccolta della luce (Light Harvesting complexes, LH) sono in grado di assorbire la luce e di convertirla in energia con un'efficienza quantica elevatissima (quasi del 100%). L'assorbimento di luce da parte di questi sistemi induce una serie di reazioni fotochimiche, caratterizzate da dinamiche e trasferimenti di energia ultraveloci (dell'ordine dei fs e ps); per il loro studio è evidente l'utilità della 2DES, la cui elevata risoluzione temporale e spettrale consente di misurare con grande precisione e accuratezza tali fenomeni.

In particolar modo, i risultati presentati in questo capitolo riguardano il *Rhodospirillum rubrum*, un tipo di *purple bacteria*; questi ultimi sono proteobatteri anaerobici fototropici (cioè in grado di produrre energia tramite la fotosintesi) il cui nome deriva dal colore caratteristico dato dalla presenza di due diversi pigmenti, i carotenoidi (Carotenoids, Cars) e le batterioclorofille (BacterioChlorophylls, BChls, che si dividono in *a* [BChl*a*] e *b* [BChl*b*]). Essi costituiscono un eccellente modello per lo studio dei meccanismi di raccolta della luce e trasferimento di energia per i seguenti motivi: (i) la loro semplicità, (ii) la presenza di informazioni strutturali con risoluzione atomica [18, 19] e (iii) una buona separazione spettrale tra i diversi pigmenti nei processi di trasferimento di energia [20, 21]. Tutte le specie di *purple bacteria* sono caratterizzate dalla presenza di un complesso "antenna" centrale di raccolta della luce (Light Harvesting complex 1, LH1), che circonda il centro di reazione (Reaction Center, RC), dove avviene la separazione di carica; tipicamente, i complessi LH1 hanno un picco di assorbimento nel vicino infrarosso, tra 870 nm e 890 nm (BChl*a*) o intorno a 1020 nm (BChl*b*). La maggior parte delle specie, poi, ha anche un secondo complesso "antenna" periferico (Light Harvesting complex 2, LH2), caratterizzato generalmente da due bande di assorbimento nel vicino infrarosso, a 800 nm e a 820 nm o 850 nm. Entrambi l'LH1 e l'LH2 sono oligomeri la cui unità fondamentale è costituita da eterodimeri di apoproteine α e β legate a carotenoidi e batterioclorofille. L'assorbimento della luce solare avviene prevalentemente nel complesso LH2, da dove parte un processo a cascata verso stati ad energia via via minore, tramite un trasferimento di energia verso il complesso LH1 e, infine, al centro di reazione RC; qui, l'energia di eccitazione dà inizio al processo della separazione di carica, al termine della quale viene sintetizzato l'ATP. In Figura 4.1 sono rappresentati due schemi di tali sistemi fotosintetici: nel caso (a) è evidenziata la struttura "concentrica", con il complesso LH2 all'esterno e il centro di reazione

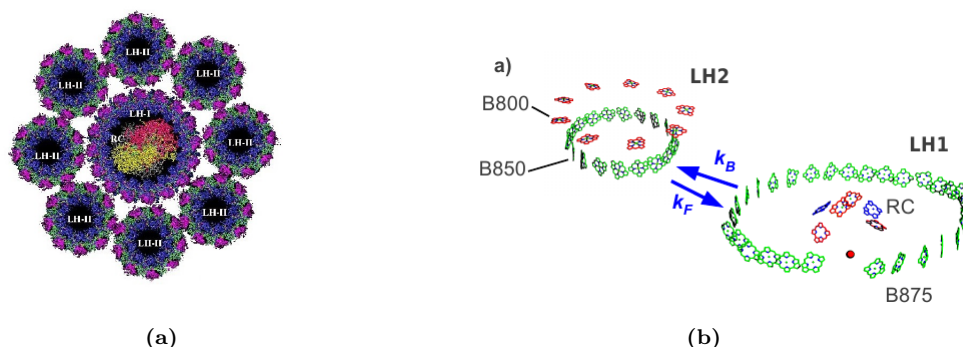


Figura 4.1: (a) Schema del sistema fotosintetico di un *purple bacterium*: al centro è presente il centro di reazione (RC) circondato dall'LH1. Nella zona più esterna vi sono i complessi LH2. (b) Schema dei complessi LH1, LH2 e RC, con indicate le *rate constants* del trasferimento di energia tra LH2 e LH1 (k_F , *forward*, e k_B , *backward*) e le relative batterioclorofille (B800 e B850 per LH2; B875 per LH1).

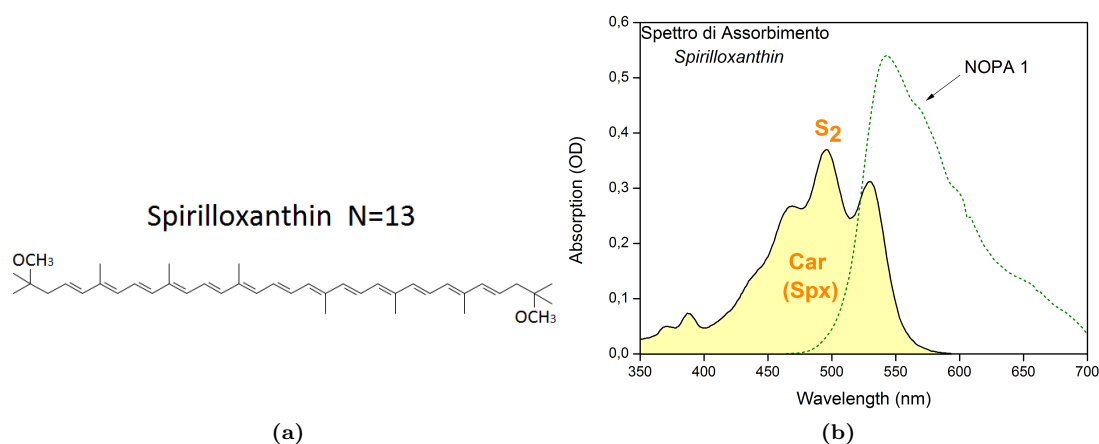


Figura 4.2: (a) Struttura molecolare del carotenoide Spirilloxanthin, caratterizzata da un numero $N=13$ di doppi legami $C=C$. (b) Spettro di assorbimento dello Spirilloxanthin; la linea verde tratteggiata è lo spettro dell'impulso visibile in uscita dal NOPA 1.

RC al centro; nel caso (b) sono mostrate le batterioclorofille presenti e le due *rate constants* (che sono l'inverso delle costanti di tempo) relative al trasferimento di energia tra i complessi LH2 e LH1.

In questo Capitolo sono presentati i risultati di misure ottenute con la spettroscopia bidimensionale, al fine di studiare le dinamiche e i processi di trasferimento di energia (EET, *excitation energy transfer*) che caratterizzano questi sistemi. Nel primo paragrafo viene studiato il caso più semplice di un carotenoide isolato (Spirilloxanthin) in soluzione, per poi passare nel secondo paragrafo allo studio del complesso LH1, che contiene lo stesso carotenoide Spirilloxanthin e una batterioclorofilla (B875).

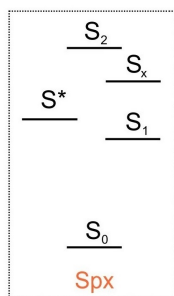


Figura 4.3: Schema di livelli di energia dello Spirilloxanthin.

4.1 Spirilloxanthin

I carotenoidi sono pigmenti organici presenti in tutti i sistemi fotosintetici, dai batteri alle piante, che svolgono funzioni biologiche essenziali per la sopravvivenza di tali organismi. Per questo motivo, essi sono stati oggetto di intenso studio e dibattito nel corso dell'ultimo ventennio. In particolare, le loro funzioni principali sono (i) la fotoprotezione, in quanto proteggono i sistemi fotosintetici dissipando l'energia solare assorbita in eccesso [22], (ii) la stabilizzazione della struttura e (iii) l'assorbimento di luce nella regione visibile del blu-verde, con il conseguente trasferimento di energia alle clorofille o batterioclorofille, che rende possibile l'inizio delle reazioni fotochimiche della fotosintesi. Tali proprietà dipendono dalla struttura, dall'energia e dalle dinamiche degli stati elettronici eccitati, i quali dipendono a loro volta dalla loro struttura molecolare. Tutti i carotenoidi sono caratterizzati dalla medesima struttura portante, data dall'alternanza di legami singoli (C-C) e doppi (C=C) tra atomi di carbonio, che dà luogo a un sistema coniugato π da cui dipendono fortemente le loro proprietà fotofisiche.

In Figura 4.2a è riportata la struttura molecolare di un particolare carotenoide (Spirilloxanthin [Spx]), in cui il numero N di doppi legami C=C è 13, mentre in Figura 4.2b è riportato lo spettro di assorbimento lineare, con picchi a 530 nm, 495 nm e 470 nm, che corrispondono alla transizione dallo stato S_0 allo stato S_2 e alle sue repliche vibrazionali. In Figura 4.3 sono mostrati i suoi livelli energetici: in particolar modo, l'assorbimento di luce da parte dello Spirilloxanthin provoca una transizione $S_0 \rightarrow S_2$, mentre la transizione $S_0 \rightarrow S_1$ è otticamente proibita per simmetria. Infatti, secondo la classificazione del gruppo di simmetria puntuale C_{2h} , S_0 e S_1 hanno simmetria A_g^- , mentre S_2 ha simmetria B_u^+ , dove i segni “+” e “-”, chiamati segni di Pariser, indicano la simmetria della configurazione elettronica [23]. Secondo le regole di selezione, le transizioni ottiche sono permesse fra due stati elettronici aventi segni di Pariser opposti, mentre i processi di conversione interna (*internal conversion*, IC) avvengono tra stati elettronici aventi lo stesso segno. In seguito all'assorbimento di luce, lo stato eccitato S_2 decade tramite IC nel *dark state* S_1 con una costante di tempo dell'ordine dei 200 fs; S_1 a sua volta decade non radiativamente verso S_0 con una costante di tempo molto maggiore, dell'ordine dei ps.

In realtà studi recenti [21, 24, 25, 26] hanno messo in luce l'esistenza di una configurazione degli stati elettronici eccitati molto più complessa, ancora dibattuta al giorno d'oggi; in particolar modo, come mostrato in Figura 4.3, sono presenti anche (i) uno stato eccitato S_x , ad energia intermedia tra S_2 e S_1 , il cui ruolo sarebbe quello di mediare il processo di IC $S_2 \rightarrow S_1$ rendendolo più veloce e,

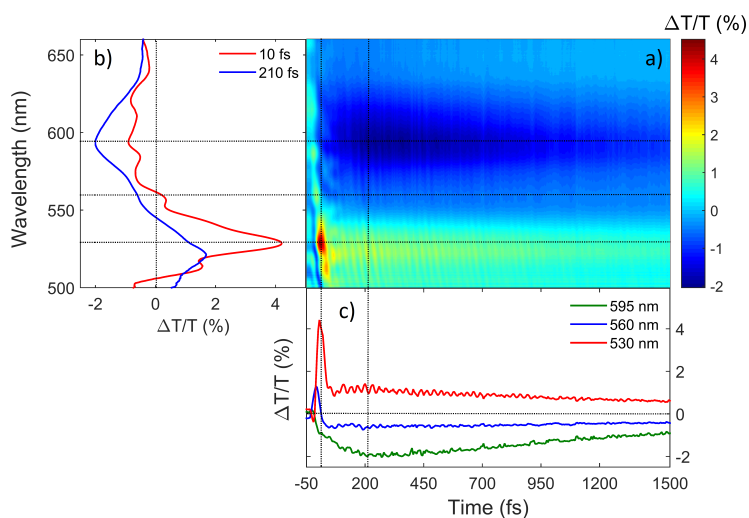


Figura 4.4: (a) Mappa bidimensionale di trasmissione differenziale ottenuta con pump-probe, in funzione di lunghezza d'onda e tempo. (b) Spettri ottenuti in corrispondenza dei tagli verticali della mappa, a $t=10$ fs e $t=210$ fs. (c) Dinamiche ottenute in corrispondenza dei tagli orizzontali della mappa, a $\lambda=595$ nm, $\lambda=560$ nm e $\lambda=530$ nm.

inoltre, quello di prendere parte al processo di EET verso lo stato eccitato Q_x delle batterioclorofille nei complessi LH2, e (ii) uno stato S^* , il cui ruolo e la cui origine sono ancora oggetto di ricerca. Studi sostengono che esso sia l'equivalente dello stato eccitato S_1 per un conformero avente un ground state S_0 con energia maggiore [27]; la funzione di S^* può essere associata a quella di fotoprotezione dei sistemi fotosintetici, in quanto favorirebbe la dissipazione dell'energia solare assorbita in eccesso attraverso il meccanismo di *non-photochemical quenching* (NPQ), impedendo la formazione di ossigeno eccitato in stato di singoletto, una specie altamente dannosa per i sistemi fotosintetici [28].

Pump-Probe

Prima di un esperimento di 2DES effettuiamo sempre un pump-probe, al fine di poter verificare in seguito la consistenza tra le due misure, confrontando il segnale di pump-probe con il segnale ottenuto integrando le mappe bidimensionali della 2DES lungo l'asse delle frequenze di eccitazione (vedi Capitolo 3).

La misura di pump-probe è stata effettuata su un campione di Spirilloxanthin isolato con eccitazione e *detection* nel visibile (NOPA 1, vedi Figura 4.2b); il campione, sospeso in un solvente, è stato posto in una celletta con spessore di 200 μm . In Figura 4.4a è mostrato il segnale di pump-probe ottenuto. Si osserva un segnale positivo molto intenso a $\lambda=530$ nm, che cresce molto rapidamente per $t=0$ fs e che decade dopo circa 100 fs; esso corrisponde al segnale di *photobleaching* (PB) di S_0 (transizione $S_0 \rightarrow S_2$). Come detto in precedenza, da S_2 l'energia viene trasferita a S_1 tramite un processo di IC; la crescita di popolazione dello stato S_1 può essere studiata attraverso il segnale negativo centrato a $\lambda=595$ nm, che corrisponde al segnale di assorbimento fotoindotto (PA) da S_1 verso stati ad energia maggiore (denominati S_n). Come si nota da tale segnale, il popolamento di S_1 è completato in circa 200 fs. Il fatto che il segnale di PB di S_0 decada più

rapidamente rispetto alla crescita del segnale di PA di S_1 può essere spiegato tenendo conto dello stato S_x , che svolgerebbe un ruolo di “mediatore” per il processo di IC tra S_2 e S_1 . In Figura 4.4b sono mostrati due segnali di trasmissione differenziale spettrale per i tempi $t=10$ fs e $t=210$ fs (che corrispondono ai due tagli verticali della mappa bidimensionale): risulta evidente come negli istanti di tempo iniziali (curva rossa) sia presente un forte segnale positivo a 530 nm, e un segnale negativo molto meno intenso a 595 nm; per $t=210$ fs, invece, la situazione è invertita: il trasferimento di energia verso S_1 causa una diminuzione del picco positivo a 530 nm e una crescita del picco negativo a 595 nm. Analizzando la mappa per tempi lunghi (i.e. 1 ps) si può notare anche un leggero *blue shift* del segnale di PA a 595 nm, dovuto al progressivo rilassamento dello stato eccitato S_1 (questa caratteristica sarà molto più evidente nelle mappe bidimensionali della 2DES, presentate nel prossimo paragrafo). In Figura 4.4c sono riportate le dinamiche relative a tre diverse lunghezze d’onda, corrispondenti ai tagli orizzontali della mappa: 530, 595 e 560 nm. Le prime due, come già detto, corrispondono rispettivamente ai segnali di PB di S_0 (transizione $S_0 \rightarrow S_2$) e PA (transizione $S_1 \rightarrow S_n$). Il segnale a 560 nm, invece, presenta un picco positivo iniziale, che potrebbe essere dovuto a un segnale di emissione stimolata (SE) da S_2 , per poi crescere negativamente: esso potrebbe essere (i) una spalla ad energia maggiore del segnale di PA da S_1 , oppure (ii) il segnale di PA dallo stato S^* ; quest’ultima ipotesi è supportata dalla diversa dinamica dei due segnali (curva verde e curva blu in Figura 4.4c), in quanto il segnale relativo a S^* presenta una costante di tempo di decadimento molto maggiore rispetto al segnale relativo a S_1 . La distinzione dei segnali dovuti alla PA da S_1 e da S^* sarà molto più evidente nel caso delle misure effettuate sul campione di LH1, in cui il numero minore di gradi di libertà del carotenoide rende più chiari e distinti i contributi dovuti a stati elettronici differenti.

Un’altra caratteristica da notare in Figura 4.4 sono le rapide oscillazioni del segnale, molto evidenti nel caso di $\lambda=530$ nm; esse sono dovute all’eccitazione dei modi vibrazionali dei gruppi metile e dei legami C-C e C=C della struttura del carotenoide [29, 30]. Queste oscillazioni saranno molto chiare anche nel caso del complesso LH1.

2DES

In Figura 4.5 sono riportate le mappe bidimensionali ottenute con un esperimento di 2DES degenera (visibile-visibile) sullo stesso campione descritto nel paragrafo precedente (Spirilloxanthin isolato in soluzione). In particolare, sono riportate le mappe per $t_2=35, 55, 85, 880, 1000$ e 2000 fs; da notare la differente scala dei colori utilizzata: per le prime tre mappe essa va da $\Delta T/T=-0.65$ (blu) a $+0.65$ (rosso), mentre per le ultime tre da $\Delta T/T=-0.35$ a $+0.35$, al fine di poter visualizzare in modo chiaro segnali via via meno intensi.

A $t_2=35$ fs si osservano sulla diagonale (linea nera tratteggiata) un picco positivo molto intenso (centrato a $\lambda_{\text{excitation}}=\lambda_{\text{detection}}=530$ nm) che corrisponde al segnale di PB della transizione $S_0 \rightarrow S_2$, e un picco positivo meno intenso a $\lambda_{\text{excitation}}=\lambda_{\text{detection}}=570$ nm. Non è ancora chiaro a cosa sia dovuto tale segnale; si può ipotizzare che esso corrisponda a un segnale di PB della transizione da S_0 verso uno stato che si trova sulla coda a energia minore dello spettro di assorbimento dello Sp_x (intorno a 570 nm): in questa regione infatti l’assorbimento risulta essere molto basso (circa 0.02 OD) ma lo spettro dell’impulso visibile assume il suo valore massimo. In ogni caso, l’ipotesi fatta nel paragrafo precedente secondo cui tale segnale corrisponde all’emissione stimolata da parte di

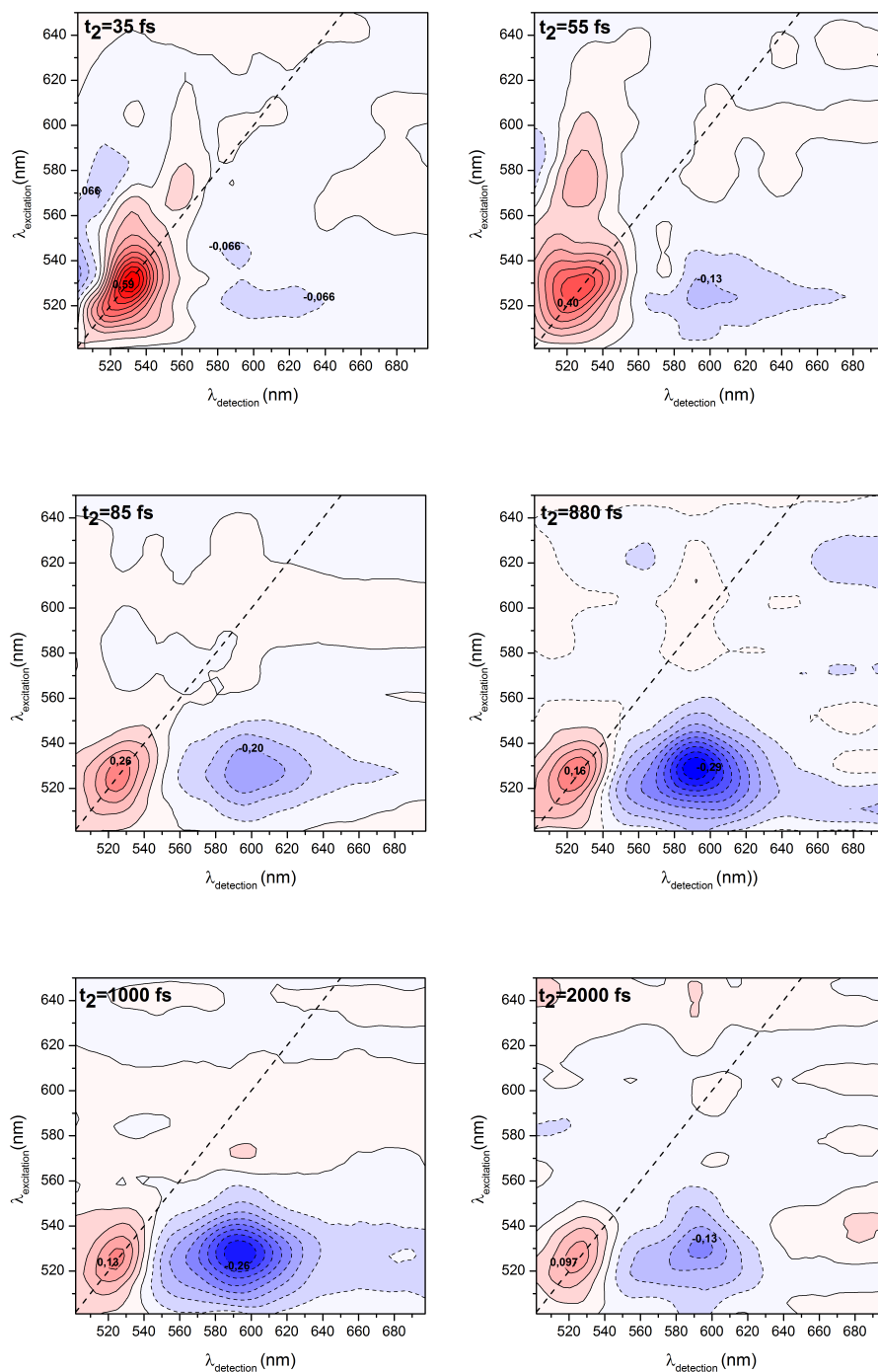


Figura 4.5: Mappe bidimensionali ottenute con esperimento degenerato su un campione di Spirilloxanthin isolato in soluzione, per differenti *waiting times* t_2 , in seguito all'eccitazione con un impulso con durata minore di 10 fs, risonante con la transizione $S_0 \rightarrow S_2$. Le prime tre mappe hanno una scala di colori che va da $\Delta T/T = -0.65$ (in blu) a $+0.65$ (in rosso); le ultime tre mappe da $\Delta T/T = -0.35$ a $+0.35$.

S_2 è errata, poichè, se così fosse, essa si troverebbe in corrispondenza di $\lambda_{\text{excitation}}=530$ nm. Si osserva inoltre che il segnale di PB relativo a S_2 si estende fino a 560 nm sulla diagonale, e questo potrebbe essere dovuto allo stato S_x ; tale idea è supportata dalla presenza di *cross peaks* sia sopra che sotto la diagonale, che confermerebbero il *coupling* iniziale tra S_2 e S_x .

A $t_2=55$ fs si assiste ad una diminuzione di intensità del PB $S_0 \rightarrow S_2$, e ad uno spostamento del picco positivo ($\lambda_{\text{excitation}}=570$ nm e $\lambda_{\text{detection}}=530$ nm): in questo caso esso potrebbe corrispondere a un trasferimento di energia verso S_2 . Si nota inoltre l'inizio della formazione del *cross peak* ottenuto eccitando lo stato S_2 ($\lambda_{\text{excitation}}=530$ nm) e sondando il segnale ad una diversa lunghezza d'onda ($\lambda_{\text{detection}}=595$ nm); esso corrisponde al segnale di PA da S_1 verso S_n . Il fatto che tale segnale si formi per questo valore di t_2 conferma che il popolamento di S_1 avviene in seguito al processo $S_2 \rightarrow S_x$.

A $t_2=85$ fs, si osserva subito la scomparsa del *cross peak* positivo a $\lambda_{\text{excitation}}=570$ nm; inoltre si nota (i) l'ulteriore diminuzione del segnale di PB relativo alla transizione $S_0 \rightarrow S_2$, (ii) la crescita del segnale di PA dovuto alla transizione $S_1 \rightarrow S_n$ (coerentemente con il progressivo trasferimento di energia da S_2/S_x a S_1) e (iii) il cambiamento della forma del picco negativo (rispetto a $t_2=55$ fs), il quale si estende verso lunghezze d'onda di *detection* minori: questo corrisponde al rilassamento dello stato S_1 (in accordo con quanto detto in precedenza nel caso del pump-probe), che comporta un incremento dell'energia di transizione da S_1 a S_n .

Questi tre andamenti ((i), (ii) e (iii)) proseguono anche nelle tre mappe successive, in cui è molto evidente la maggiore intensità del picco negativo rispetto a quello positivo: ciò sta a significare che il processo di IC tra S_2/S_x a S_1 è completato. In particolare, considerando la forma del picco corrispondente al segnale di PA per $t_2=2000$ fs, è evidente la presenza di una spalla pronunciata per $\lambda_{\text{detection}}=560$ nm. Tale picco potrebbe essere dato dalla somma di due contributi non risolti spettralmente, uno dovuto a S_1 ($\lambda_{\text{detection}}=595$ nm), e l'altro dovuto a S^* ($\lambda_{\text{detection}}=560$ nm). Questa ipotesi, già esposta in precedenza per le misure di pump-probe, è stata fatta anche alla luce dei risultati che verranno mostrati nel caso del complesso LH1, in cui la separazione spettrale tra questi due contributi è di gran lunga migliore.

4.2 Complesso LH1

Nel paragrafo precedente abbiamo analizzato il caso del carotenoide Spirilloxanthin isolato, riuscendo quindi a studiarne la struttura e le dinamiche degli stati elettronici eccitati.

In questo paragrafo riportiamo i risultati sperimentali ottenuti su un campione di LH1, in cui, oltre allo Spirilloxanthin, è presente una batterioclorofilla (B875) (vedi Figura 4.6a). Il campione è stato preparato come descritto in [31] e [32]; per effettuare le misure è stato sospeso in una soluzione salina ed è stato posto in una celletta di 200 μm di spessore. Lo spettro di assorbimento lineare dell'LH1 è mostrato in Figura 4.6b: si distinguono i picchi di assorbimento relativi a S_2 (550 nm e 515 nm) e quelli relativi alla batterioclorofilla (875 nm e 590 nm, che corrispondono rispettivamente agli stati eccitati Q_y e Q_x). In Figura 4.7 sono mostrati i livelli di energia dello Sp_x (analogo a quello in Figura 4.3) e della B875. Lo scopo è quello di indagare (i) le dinamiche degli stati elettronici del carotenoide (già svolto nel paragrafo precedente), (ii) le dinamiche degli stati elettronici eccitati della B875 (IC $Q_x \rightarrow Q_y$) e (iii) l'EET Car \rightarrow BChl. A tale fine, in Figura 4.6b sono riportati anche gli spettri del NOPA 1 e del NOPA 3, utilizzati negli esperimenti di

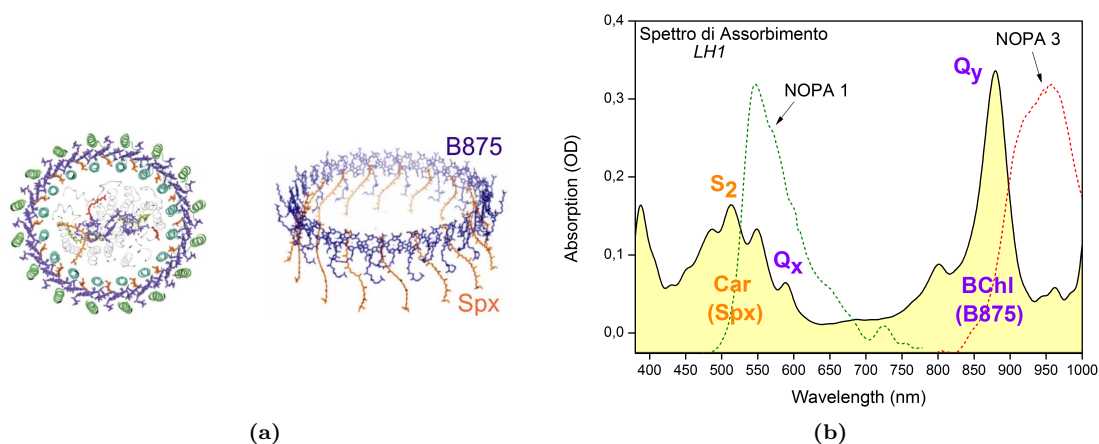


Figura 4.6: (a) Struttura molecolare del complesso LH1, in cui sono evidenti la batterioclorofilla B875 (in viola) e il carotenoide Spx (in arancione). (b) Spettro di assorbimento del complesso LH1. La linea verde (rossa) tratteggiata rappresenta lo spettro dell'impulso del NOPA 1 (NOPA 3).

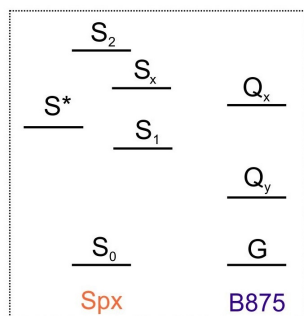


Figura 4.7: Schema dei livelli energetici di Spx e B875.

pump-probe e 2DES spiegati qui di seguito. In entrambi i casi abbiamo svolto un esperimento degenero (nel visibile) e uno a due colori (pompando sempre nel visibile ma sondando il segnale nell'infrarosso).

Pump-Probe

In Figura 4.8 (pannelli (a) e (b)) sono mostrate le mappe di pump-probe nel caso di probe nell'infrarosso e nel visibile, rispettivamente (in entrambi i casi abbiamo usato un impulso di pump nel visibile, eccitando quindi la transizione $S_0 \rightarrow S_2$ del Car e la transizione verso Q_x della BChl).

Nel pannello (b) si notano i segnali dovuti allo Spx, già studiati nel paragrafo precedente nel caso del carotenoide isolato. In particolare modo, si notano (i) il segnale di PB della transizione $S_0 \rightarrow S_2$ per $\lambda=550$ nm, (ii) il segnale di PA della transizione $S_1 \rightarrow S_n$ centrato a $\lambda=620$ nm e (iii) il segnale di PA della transizione $S^* \rightarrow S_n$ a 575 nm. Rispetto al caso dello Spirilloxanthin isolato, si nota un leggero *shift* in frequenza dei segnali, dovuto alla diversa conformazione del carotenoide all'interno del complesso LH1. Ciò permette anche di distinguere in modo molto più chiaro i due segnali di PA associati a S^* e S_1 , le cui dinamiche sono mostrate nel pannello (g) (curva rossa per S^* e curva verde per S_1). Si nota che il segnale a 575 nm, prima di crescere negativamente, è caratterizzato

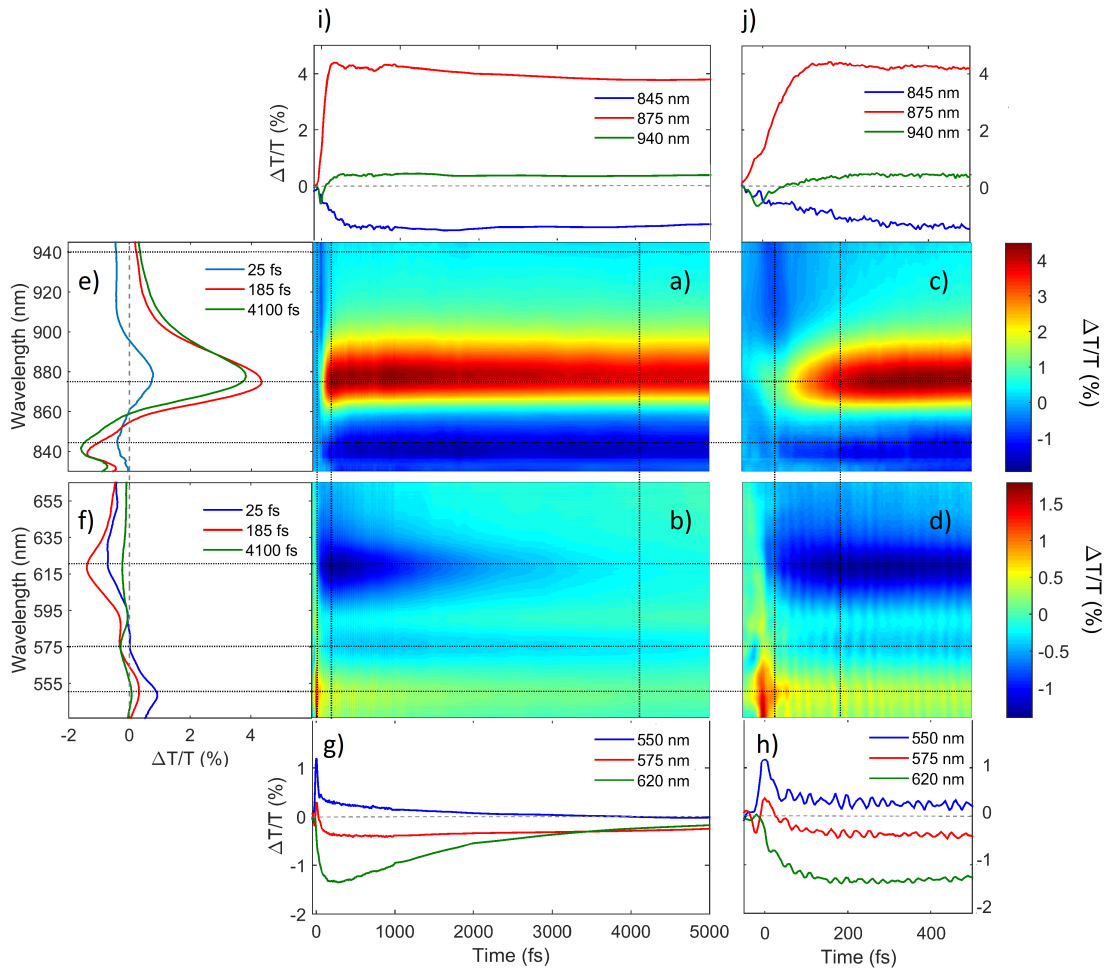


Figura 4.8: (a) e (b) Mappe di trasmissione differenziale di pump-probe nel caso, rispettivamente, di esperimento a due colori e degenere. (c) e (d) Zoom delle mappe (a) e (b) per gli istanti di tempo iniziali, in cui sono evidenti le oscillazioni del segnale. (e) e (f) Spettri corrispondenti ai tagli verticali delle mappe, in particolare per $t=25$ fs, $t=185$ fs, $t=4100$ fs. (g), (h), (i) e (j) Dinamiche corrispondenti ai tagli orizzontali delle mappe, per le lunghezze d'onda $\lambda=550$ nm, $\lambda=575$ nm, $\lambda=620$ nm, $\lambda=845$ nm, $\lambda=875$ nm, $\lambda=940$ nm.

da un picco positivo ai tempi iniziali, che presenta la stessa dinamica del segnale a 550 nm: ciò è associato allo stato eccitato S_2 , che ha un tempo di vita molto breve, dell'ordine dei 100 fs. Questa caratteristica è invece assente per il segnale a 620 nm, che descrive la crescita di popolazione di S_1 (vedi pannello (h), in cui sono rappresentate le dinamiche per gli istanti iniziali di tempo). Come detto in precedenza per il caso del carotenoide isolato, la differenza tra il tempo di vita di S_2 e il più lento tempo di crescita di S_1 è spiegabile attraverso il popolamento di uno stato intermedio, S_x . Sempre nel pannello (g) si osserva inoltre che il tempo di vita di S_1 , dell'ordine dei picosecondi, è molto minore rispetto a quello di S^* , il cui segnale di PA diventa dominante dopo circa 3.5 ps. Questa caratteristica si evidenzia anche nel pannello (f), in cui sono riportati tre spettri per tre diversi tempi (25 fs, 185 fs e 4100 fs); si nota infatti che l'intensità del segnale di PA a 620 nm diminuisce tra 185 fs (curva rossa) e 4100 fs (curva verde), mentre il segnale di PA a 575 nm ha la stessa intensità in entrambi gli istanti di tempo. Sempre dal pannello (f), analizzando la differenza tra 25 fs e 195 fs si può notare il *blue shift* del segnale di PA a 620 nm, dovuto al rilassamento di S_1 . Rispetto al paragrafo precedente, inoltre, si dovrebbe osservare il segnale relativo a Q_x , che assorbe a 590 nm: per questa lunghezza d'onda si nota infatti un segnale positivo agli istanti di tempo iniziali (vedi pannello (d)), che però scompare subito dopo a causa della sovrapposizione con il segnale negativo di PA molto più intenso. Vedremo che questo problema sarà risolto con la 2DES, la cui risoluzione spettrale nelle frequenze di eccitazione permetterà di distinguere in modo chiaro questi due segnali.

Nel pannello (a) si osserva un intenso segnale positivo per $\lambda=875$ nm, che corrisponde al PB di Q_y , e un intenso segnale negativo per $\lambda=845$ nm, associato alla PA da Q_y [33]. Il terzo taglio orizzontale a 940 nm presenta un iniziale picco negativo (pannello (j), curva verde), per poi crescere positivamente. Il picco negativo iniziale è associato al segnale di PA dallo stato S_2 , che, come detto in precedenza, ha un tempo di vita molto breve; successivamente, il segnale positivo è attribuito alla SE da Q_y . Se si studiano le dinamiche di questi tre segnali (pannelli (i) e (j)) si può notare inoltre che il segnale a 875 nm (curva rossa) cresce più rapidamente rispetto agli altri due: ciò è dovuto al fatto che inizialmente la popolazione si trova in Q_x , e quindi il segnale positivo associato a Q_y è dovuto esclusivamente al contributo di PB; per istanti di tempo successivi, il meccanismo di IC comporta la crescita di popolazione in Q_y , e di conseguenza la comparsa dei segnali di SE e PA, prima assenti; spiegheremo meglio questo fatto con l'aiuto della 2DES. Si può inoltre notare come i segnali associati alla popolazione di Q_y abbiano un tempo di vita molto lungo; ad esempio si può notare nel pannello (e) che gli spettri ai tempi 185 fs e 4100 fs (curva rossa e verde) sono molto simili fra loro ed hanno quasi la stessa intensità di picco. Questo fatto è in accordo con il ruolo che questa batterioclorofilla ha nei sistemi fotosintetici: a partire dai carotenoidi e dal complesso periferico LH2, l'energia viene trasferita tramite un processo a cascata negli stati a energia minore dell'LH1, dove viene poi trasferita al centro di reazione con una costante di tempo di circa 35 ps [34]. Infine, anche in questo caso sono molto evidenti le oscillazioni dovute all'eccitazione dei modi vibrazionali del carotenoide (vedi pannelli (d) e (h)).

2DES

Esperimento degenere. In Figura 4.9 sono riportate le mappe bidimensionali ottenute sul campione di LH1 tramite una misura di 2DES in configurazione degenere, con impulsi di pump

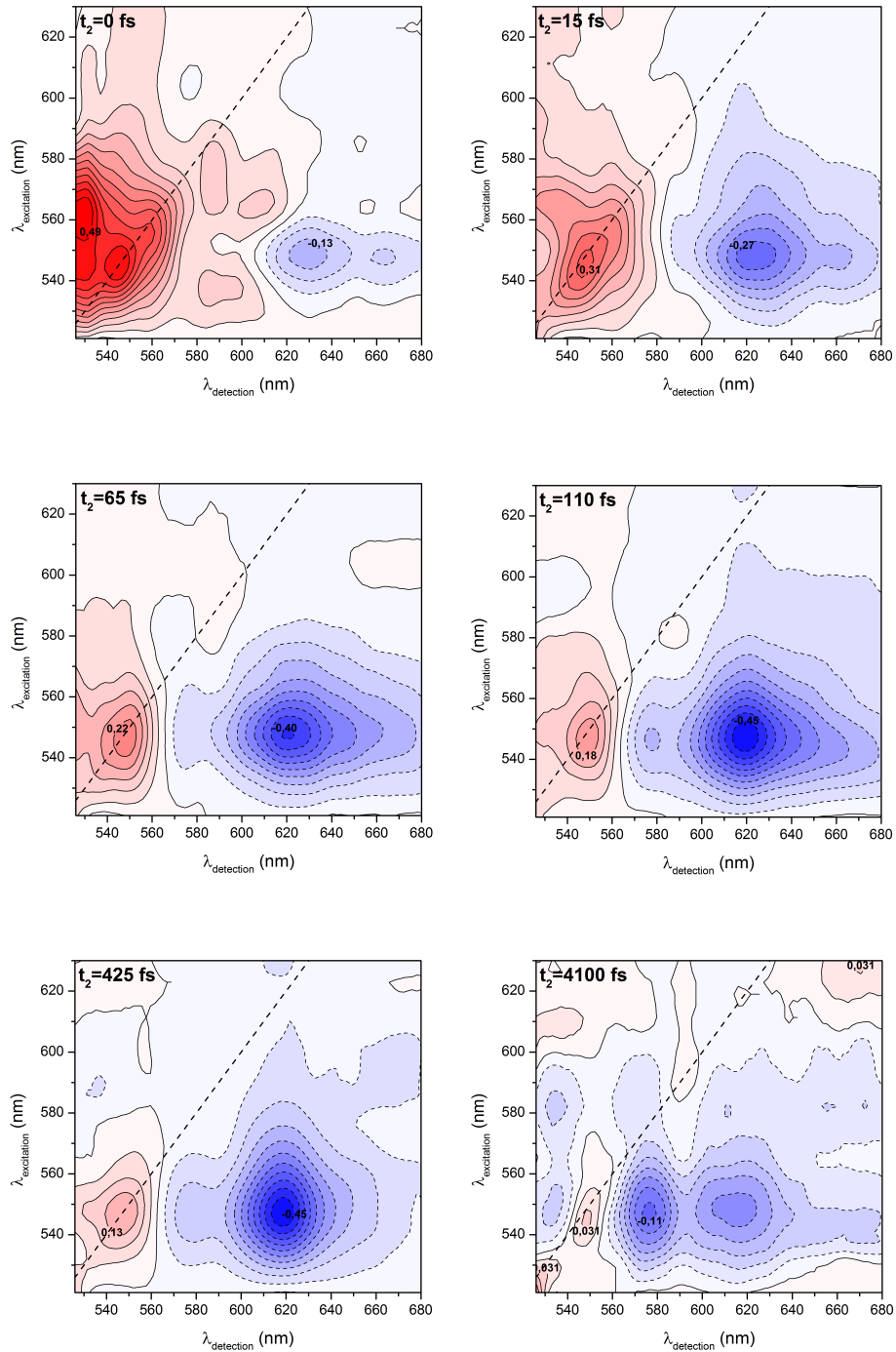


Figura 4.9: Mappe bidimensionali ottenute con esperimento degenerato sul complesso LH1 di un campione di *Rhodospirillum rubrum*, per differenti *waiting times* t_2 , in seguito all'eccitazione con un impulso con durata minore di 10 fs, risonante con la transizione $S_0 \rightarrow S_2$ del Car e con la transizione verso Q_x della BChl. Le mappe hanno una scala di colori che va da $\Delta T/T = -0.55$ (in blu) a $+0.55$ (in rosso), eccetto l'ultima, la cui scala di colori va da $\Delta T/T = -0.2$ a $+0.2$.

e probe nel visibile (NOPA 1 in Figura 4.6b). In particolare, le mappe si riferiscono ai seguenti valori di *waiting time* t_2 : 0, 15, 65, 110, 425 e 4100 fs.

A $t_2=0$ fs, la mappa bidimensionale presenta un forte segnale positivo (in rosso) sulla diagonale (linea nera tratteggiata), centrato a 550 nm, che corrisponde al segnale di PB della transizione $S_0 \rightarrow S_2$ del carotenoide Spx; tale picco si estende fino a 580 nm, dove è stata ipotizzata la presenza del segnale di PB dovuto allo stato S_x : tale ipotesi è supportata dalla presenza di *cross peaks* positivi tra S_2 e S_x , sia sopra che sotto la diagonale [31, 35]. Sempre lungo la diagonale, è presente un altro segnale positivo intorno a 590 nm, attribuito alla transizione verso Q_x della B875. Dal momento che la mappa si riferisce a $t_2=0$ fs, il processo di IC da Q_x a Q_y non ha ancora avuto luogo, e pertanto tale picco sulla diagonale è dato dalla somma dei contributi di PB e SE. Nella parte inferiore della mappa (per $\lambda_{\text{excitation}}=540$ nm e $\lambda_{\text{detection}}=590$ nm) è presente un ulteriore segnale positivo: un'ipotesi è che esso sia un *cross peak* dovuto all'EET tra S_2 e Q_x ; tuttavia, si nota che esso si estende fino a $\lambda_{\text{detection}}=610$ nm, a differenza del picco sulla diagonale di Q_x . Pertanto, è più probabile che questo segnale sia dato dall'emissione stimolata di S_2 . Nella mappa si possono notare anche due deboli picchi negativi (in blu), che si trovano in corrispondenza di $\lambda_{\text{excitation}}=545$ nm e $\lambda_{\text{detection}}=630$ e 665 nm; essi corrispondono al segnale di PA dallo stato eccitato S_1 , che inizia ad essere popolato già durante la sovrapposizione temporale tra gli impulsi 2 e 3 ($t_2=0$ fs).

A $t_2=15$ fs, si nota che i *cross peaks* tra S_2 e S_x sono ancora presenti, anche se di intensità minore, così come il segnale positivo lungo la diagonale attribuito a Q_x . Inoltre, si assiste alla diminuzione del segnale di SE da S_2 , in concomitanza con l'aumento di intensità e il *blue shift* del segnale di PA da S_1 . Ciò è in accordo con il processo di IC $S_2 \rightarrow S_1$ mediato da S_x .

A $t_2=65$ fs, il segnale di SE da S_2 e i contributi associati a S_x sono quasi del tutto scomparsi, mentre permane ancora il segnale sulla diagonale a 590 nm attribuito a Q_x . Il segnale di PA da S_1 smette di crescere in intensità nelle due mappe successive ($t_2=110$ e 425 fs), di pari passo con la totale scomparsa dei contributi positivi di S_x e SE da S_2 , mettendo in evidenza che il processo di IC $S_2 \rightarrow S_1$ è stato completato in circa 100 fs. La progressiva diminuzione di intensità del picco positivo dovuto a Q_x è spiegato dal processo di IC $Q_x \rightarrow Q_y$: sulla diagonale a 590 nm rimane il contributo di PB dato da Q_x , mentre il segnale di SE si sposta gradualmente su Q_y , per $\lambda_{\text{detection}}=875$ nm (mostrato nelle mappe bidimensionali a due colori nel paragrafo successivo).

Nelle ultime tre mappe si notano inoltre (i) un *blue shift* del segnale di PA da S_1 e (ii) una diminuzione del segnale di PA a 660 nm, in accordo con il rilassamento dello stato eccitato S_1 , e (iii) la progressiva comparsa di un nuovo segnale di PA a 575 nm, attribuito allo stato S^* . A $t_2=4100$ fs (da notare il cambiamento della scala dei colori per quest'ultima mappa), tale segnale diventa dominante rispetto a quello a 620 nm, poichè S^* possiede un tempo di vita maggiore rispetto a S_1 , che decade con una costante di tempo dell'ordine dei picosecondi.

Esperimento a due colori. In Figura 4.10 sono mostrate le mappe bidimensionali relative al campione LH1 in configurazione di esperimento a due colori, con $\lambda_{\text{excitation}}$ nel visibile e $\lambda_{\text{detection}}$ nell'infrarosso (vedi spettri dei NOPA 1 e 3 in Figura 4.6b).

A $t_2=25$ fs si osservano 3 picchi positivi per $\lambda_{\text{detection}}=875$ nm e $\lambda_{\text{excitation}}=545$, 580 e 610 nm: il primo corrisponde all'eccitazione di S_2 , mentre gli altri due sono dovuti all'eccitazione di Q_x . Tutti e tre questi segnali sono attribuiti al segnale di PB dello stato Q_y . Agli istanti di tempo iniziali, infatti, il processo di IC $Q_x \rightarrow Q_y$ non si è ancora verificato, e la popolazione si trova in Q_x

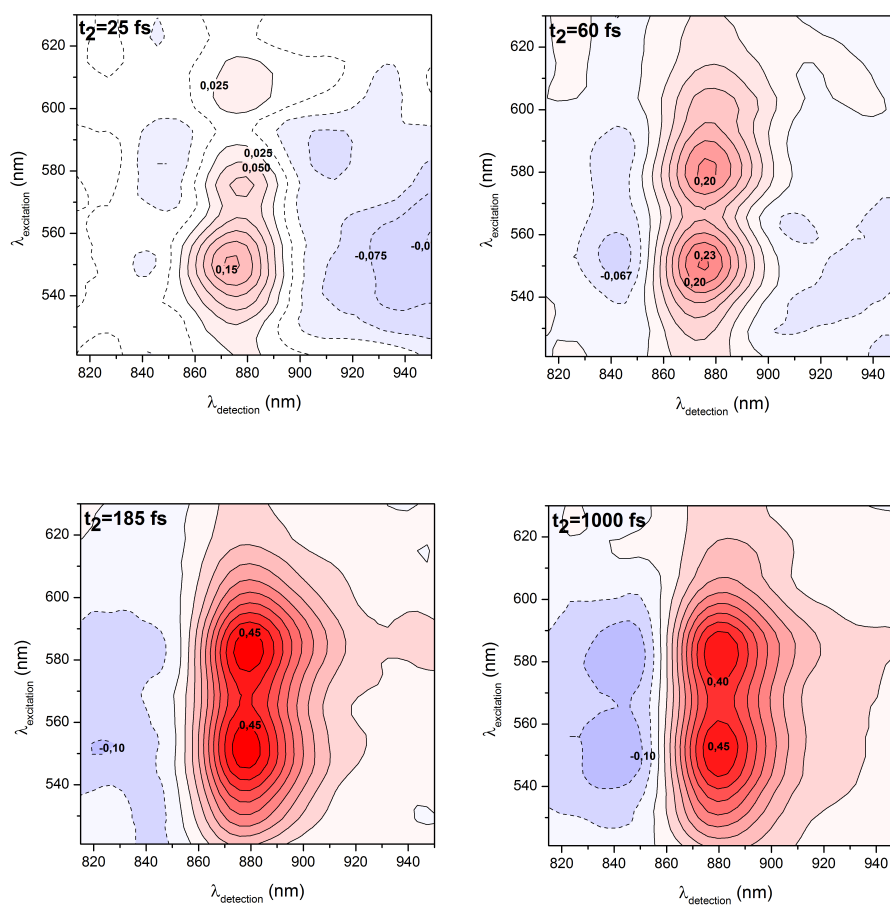


Figura 4.10: Mappe bidimensionali ottenute con esperimento a due colori sul complesso LH1 di un campione di *Rhodospirillum rubrum*, per differenti *waiting times* t_2 , in seguito all'eccitazione con un impulso con durata minore di 10 fs, risonante con la transizione $S_0 \rightarrow S_2$ del Car e con la transizione verso Q_x della BChl. Le mappe hanno una scala di colori che va da $\Delta T/T = -0.5$ (in blu) a $+0.5$ (in rosso).

e non in Q_y ; ciò si può dedurre dall'assenza dei segnali caratteristici dovuti alla popolazione in Q_y , cioè la SE e la PA, che si troverebbero rispettivamente a $\lambda_{\text{detection}}$ maggiori e minori di 875 nm. Si osserva inoltre un segnale negativo intorno a $\lambda_{\text{detection}}=940$ nm, che corrisponde alla PA da S_2 verso stati ad energia maggiore.

A $t_2=60$ fs si nota come il segnale di PA dovuto alla transizione $S_2 \rightarrow S_n$ sia quasi del tutto scomparso, a testimonianza del rapidissimo processo di IC da S_2/S_x a S_1 , che avviene sulla scala dei 100 fs. In questa mappa e nelle due successive ($t_2=185$ fs e $t_2=1000$ fs) si notano un aumento di intensità dei picchi positivi a $\lambda_{\text{detection}}=875$ nm, di pari passo con la crescita dei segnali che provano il progressivo incremento di popolazione di Q_y : i due segnali di emissione stimolata, che si estendono fino a $\lambda_{\text{detection}}=940$ nm, e i due segnali di PA a $\lambda_{\text{detection}}=845$ nm.

I segnali che si trovano lungo la linea orizzontale $\lambda_{\text{excitation}}=545$ nm sono dovuti al processo di EET dal carotenoide alla batterioclorofilla, mentre quelli che si trovano lungo $\lambda_{\text{excitation}}=590$ nm corrispondono all'IC da Q_x a Q_y . Come si vede dalle mappe, l'intensità dei due picchi positivi per $\lambda_{\text{detection}}=875$ nm è molto simile, nonostante (i) l'assorbimento di Q_x sia minore rispetto a quello di S_2 e (ii) anche lo spettro del NOPA 1 con cui viene eccitato il campione abbia un'intensità maggiore in corrispondenza di S_2 (vedi Figura 4.6b). Quindi, il fatto che i due picchi positivi abbiano la stessa intensità è indice di un trasferimento di energia molto più efficiente tra gli stati Q_x e Q_y della BChl rispetto al trasferimento di energia tra Car e BChl. Risulta ancora una volta evidente il vantaggio della 2DES rispetto al pump-probe, che non consentiva di distinguere questi due differenti contributi al segnale associato a Q_y .

4.2.1 Analisi globale delle mappe bidimensionali

In questo paragrafo riportiamo l'analisi globale effettuata sulle mappe bidimensionali del campione di LH1 (Figura 4.9 e 4.10). Tale analisi è basata su un metodo di ottimizzazione non lineare, che prevede la minimizzazione dell'errore quadratico E tra le mappe bidimensionali sperimentali e calcolate: $E = \sum_{\lambda_{exc}} (A_{exp}^{\lambda_{exc}}(\lambda_{det}, t_2) - A_{calc}^{\lambda_{exc}}(\lambda_{det}, t_2))^2$, dove $A_{exp}^{\lambda_{exc}}(\lambda_{det}, t_2)$ e $A_{calc}^{\lambda_{exc}}(\lambda_{det}, t_2)$ sono rispettivamente la matrice dei dati sperimentali e calcolati di trasmissione differenziale in funzione di $\lambda_{\text{detection}}$ e di t_2 , per una specifica lunghezza d'onda di eccitazione (per ulteriori dettagli, consultare [31] e [36]). Attraverso un procedimento iterativo, il risultato di questa analisi è costituito da una serie di stati sequenziali, ognuno caratterizzato da una propria costante di tempo che ne stabilisce il tempo di vita, che vengono rappresentati attraverso delle mappe bidimensionali (*two dimensional evolutionary associated spectra*, 2D-EAS). A causa della complessità delle dinamiche e della presenza di diversi processi fotofisici caratterizzati da costanti di tempo simili, ogni mappa 2D-EAS è data dalla sovrapposizione di stati fotofisici puri, con i relativi pesi spettrali che variano in funzione di t_2 .

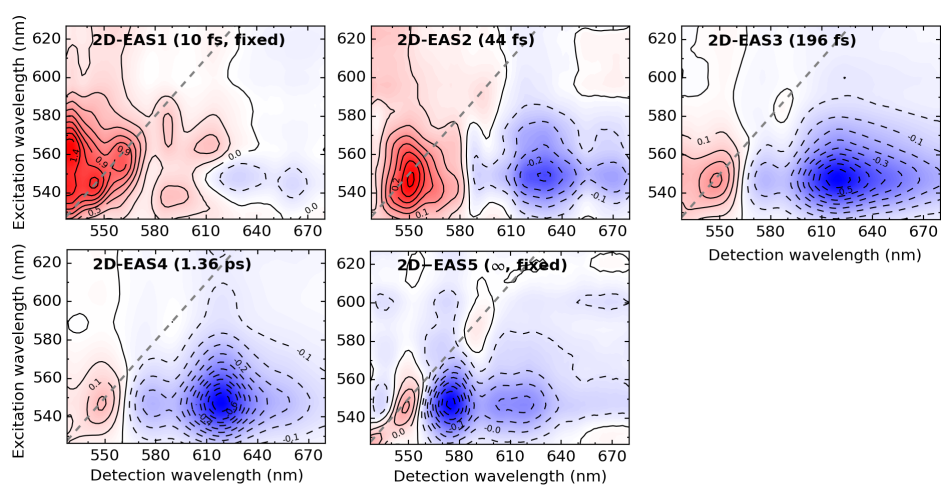
In Figura 4.11a sono riportate le mappe 2D-EAS associate alle mappe bidimensionali degeneri (Figura 4.9); tramite il modello utilizzato si ottengono 5 stati sequenziali, ognuno caratterizzato da una propria costante di tempo che ne descrive il decadimento esponenziale (nell'ordine: 10 fs, 44 fs, 196 fs, 1.36 ps e ∞ per la 2D-EAS5); a tal proposito, si faccia riferimento alla Figura 4.12a, in cui sono rappresentate le dinamiche di evoluzione degli stati sequenziali ottenuti.

Il primo stato (2D-EAS1) ha un tempo di vita fissato pari a 10 fs; questa mappa descrive quindi i processi ultraveloci che avvengono durante la sovrapposizione temporale tra il secondo e il terzo

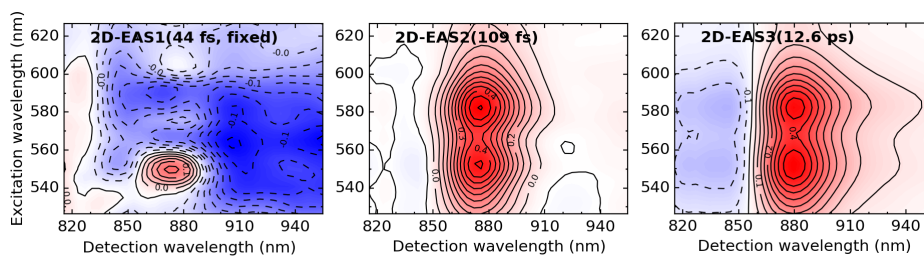
impulso (10 fs corrisponde infatti alla nostra risoluzione temporale), come i trasferimenti di energia coerenti. In particolare, si notano i segnali dovuti a S_2 (PB sulla diagonale a 540 nm e SE tra 580 e 610 nm), S_x (PB sulla diagonale a 560 nm e *cross peaks* dovuti al *coupling* con S_2) e Q_x (PB e SE sulla diagonale a 590 nm). Si nota inoltre un debole segnale negativo per $\lambda_{\text{detection}}=630$ e 660 nm, attribuito alla PA da S_1 ; il fatto che questo segnale abbia un'intensità molto bassa significa che nei primi 10 fs si verifica solamente l'IC $S_2 \rightarrow S_x$, e non l'IC $S_2 \rightarrow S_1$: ciò dimostra ancora una volta il ruolo dello stato S_x , che media il trasferimento da S_2 a S_1 .

La 2D-EAS2 ha un tempo di vita pari a 44 fs; qui si osserva la scomparsa dei segnali di SE da S_2 , mentre sono ancora presenti i segnali associati a S_x e Q_x . È evidente inoltre la crescita del segnale di PA da S_1 e da S^* ($\lambda_{\text{detection}}=575$ nm), che risulta essere ancora più intenso nella 2D-EAS3. Nel passaggio 2D-EAS2 \rightarrow 2D-EAS3 si nota la scomparsa dei segnali relativi al *coupling* S_2/S_x , che è caratterizzato quindi da un tempo di vita pari a 44 fs. Il fatto che questo tempo di vita sia molto minore (più di un fattore 2) rispetto al caso dello Spx isolato (vedi paragrafo precedente e [37]) è spiegato tenendo conto che nel caso del complesso LH1 si ha un ulteriore canale di rilassamento oltre l'IC $S_2/S_x \rightarrow S_1$, cioè l'EET verso la BChl. Nel passaggio 2D-EAS3 \rightarrow 2D-EAS4 (196 fs) si osserva un rilassamento dello stato S_1 (che si riflette nel *blue shift* del relativo segnale di PA) e un incremento del segnale di PA da S^* ; con una costante di tempo pari a 1.36 ps si passa infine alla 2D-EAS5, in cui si nota che la PA da S^* è il segnale dominante, in quanto questo stato ha un tempo di vita molto maggiore rispetto a S_1 .

In Figura 4.11b sono riportate le mappe 2D-EAS associate alle mappe bidimensionali a due colori (Figura 4.10); tramite il modello utilizzato si sono ottenuti 3 stati sequenziali (con costanti di tempo pari a 44 fs, 109 fs e 12.6 ps, rispettivamente), le cui dinamiche sono rappresentate in Figura 4.12b. La costante di tempo della 2D-EAS1 è stata fissata pari a 44 fs, che è il tempo di vita del *coupling* S_2/S_x (si veda la 2D-EAS2 nel visibile, Figura 4.11a). In questo modo, nella 2D-EAS1 si nota il segnale di PA da S_2 per $\lambda_{\text{detection}}=900-940$ nm, in cui è immerso un segnale di PB associato a Q_y per $\lambda_{\text{excitation}}=585$ nm e $\lambda_{\text{detection}}=875$ nm, relativo al *bleach* del *ground state* della BChl a causa dell'eccitazione di Q_x . Il segnale positivo che si trova in corrispondenza di $\lambda_{\text{excitation}}=545$ nm e $\lambda_{\text{detection}}=875$ nm potrebbe essere dovuto ad un processo di trasferimento di energia ultraveloce tra Car e BChl. Nella 2D-EAS2 si osserva solamente un segnale di PB associato a Q_y a causa del popolamento di Q_x , in corrispondenza dell'eccitazione sia del carotenoide ($\lambda_{\text{excitation}}=545$ nm) che della batterioclorofilla ($\lambda_{\text{excitation}}=590$ nm). In questo caso, infatti, sono assenti (i) il segnale di PA dovuto alla transizione $S_2 \rightarrow S_n$ (che dimostra che S_2 ha un tempo di vita pari a 44 fs) e (ii) i segnali dovuti alla popolazione in Q_y , quali la SE e la PA. Questi due ultimi segnali sono invece evidenti nella 2D-EAS3, rispettivamente, per energie minori e maggiori del segnale di PB, e testimoniano il fatto che è avvenuto l'IC $Q_x \rightarrow Q_y$, e che tale processo avviene con una costante di tempo pari a 109 fs.



(a)



(b)

Figura 4.11: (a) 2D-EAS ricavate tramite il fit delle mappe bidimensionali degeneri ottenute su un campione di LH1. Le 2D-EAS hanno tempi di vita pari a: 10 fs (fissato), 44 fs, 196 fs, 1.36 ps e infinito (fissato). (b) 2D-EAS ottenute tramite il fit delle mappe bidimensionali a due colori. I tempi di vita sono: 44 fs, 109 fs e 12.6 ps.

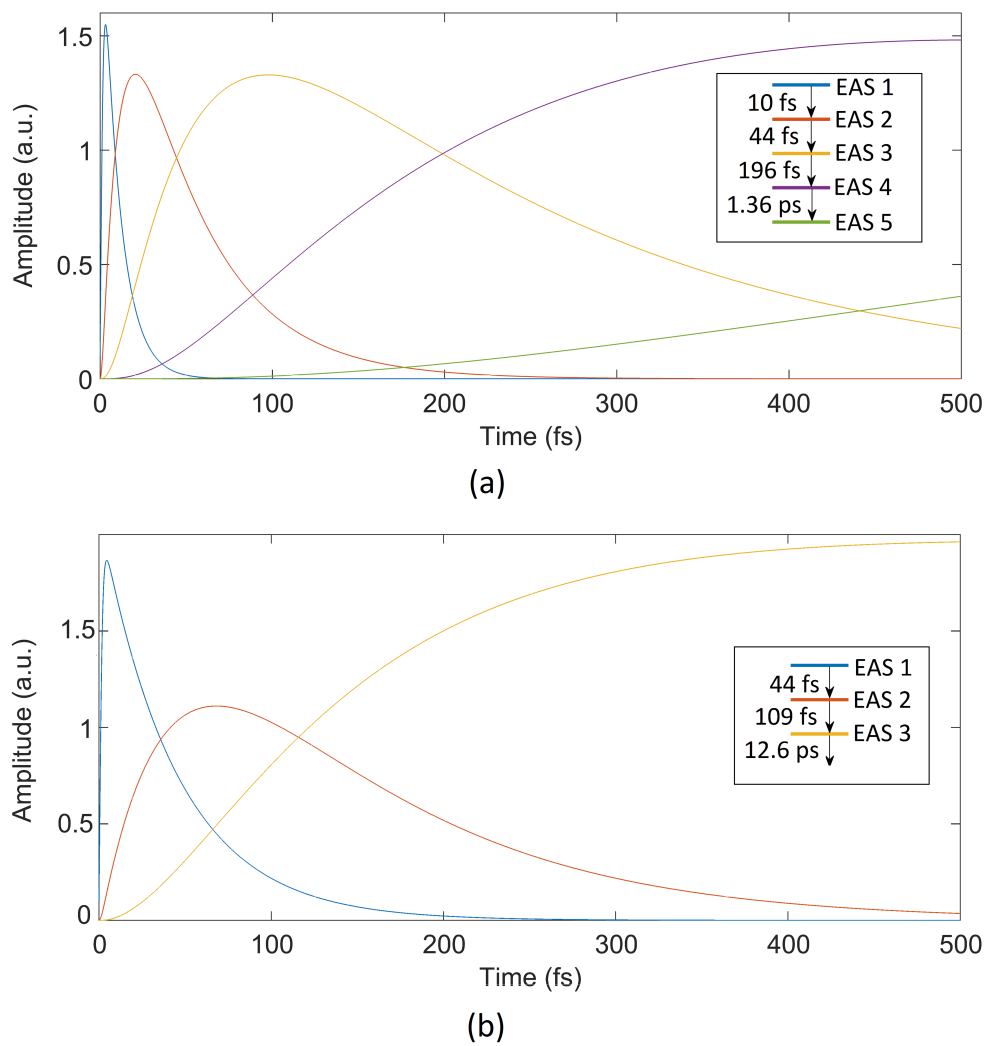


Figura 4.12: Dinamiche degli stati sequenziali relativi alle 2D-EAS nel caso di esperimento degenere (a) e a due colori (b).

Conclusioni

Durante questi mesi di lavoro mi sono concentrato principalmente sulle tecniche del *pump-probe* e della spettroscopia bidimensionale, apprendendone la teoria ed effettuando esperimenti in modo autonomo. Inoltre, ho condotto misure di caratterizzazione degli impulsi (FROG e SEA-TADPOLE), al fine di comprimerli correttamente tramite *chirped mirrors* e *prism pairs* e di garantire quindi la migliore risoluzione temporale possibile agli esperimenti; in particolare, l'impulso più corto è stato di 7,6 fs, ottenuto nel visibile (NOPA 1).

Nel nostro laboratorio, la tecnica della spettroscopia bidimensionale è stata implementata in configurazione *pump-probe*, geometria che richiede la generazione di una coppia di impulsi collineari e aventi un ritardo controllabile con precisione interferometrica. Il dispositivo da noi utilizzato a questo fine è il TWINS, un sistema basato sulla birifrangenza di cunei di α -BBO che costituisce il fulcro del set-up sperimentale. Una parte del lavoro svolto ha interessato la realizzazione di alcune parti meccaniche e l'assemblaggio delle varie componenti del TWINS, nonché l'allineamento delle *wedges*.

Per quanto riguarda le misure sperimentali, ho sfruttato la tecnica della spettroscopia bidimensionale (sia in configurazione degenera che a due colori) per indagare i primi processi che si verificano in seguito all'assorbimento della luce da parte di una specie di batterio rosso, il *Rhodospirillum rubrum*. In particolare, ho prima analizzato un campione di carotenoide (*Spirilloxanthin*) isolato, per poi passare allo studio del complesso LH1, in cui sono presenti sia lo *Spirilloxanthin* che una batterioclorofilla (B875). Nel primo caso, ho monitorato il processo di IC tra gli stati S_2 e S_1 , dimostrando il ruolo di mediatore dello stato intermedio S_x ; inoltre ho confermato l'esistenza dello stato S^* , il cui tempo di vita è maggiore rispetto a S_1 e la cui funzione potrebbe essere legata al meccanismo di *non photochemical quenching* (NPQ) che i carotenoidi svolgono all'interno dei complessi LH, proteggendoli dall'energia assorbita in eccesso. Per quanto concerne il caso delle misure effettuate sul complesso LH1 ho studiato inoltre (i) il processo di IC tra gli stati della B875 Q_x e Q_y e (ii) il meccanismo di trasferimento di energia tra il carotenoide e la batterioclorofilla. In entrambi i casi, la risoluzione spettrale lungo l'asse delle frequenze di eccitazione offerta dalla spettroscopia bidimensionale si è rivelata essenziale al fine di distinguere i segnali relativi alle diverse transizioni elettroniche.

Attualmente, presso i laboratori del Dipartimento di Fisica è in fase di sviluppo una nuova sorgente che genera impulsi nell'ultravioletto; l'obiettivo è quello di estendere le misure di spettroscopia bidimensionale anche in tale regione spettrale, al fine di studiare, ad esempio, il comportamento di particolari proteine (come quelle responsabili di alcune malattie, quale l'Alzheimer) e i meccanismi di fotoprotezione del DNA.

Appendice A

Rappresentazione con vettori di Bloch

In questa appendice è illustrato un metodo grafico che consente di spiegare in modo molto intuitivo l'andamento nel tempo della matrice densità e della polarizzazione emessa da un sistema descritto da un *ensemble* statistico. Matrice densità e polarizzazione sono legate dalla seguente espressione:

$$P(t) \propto \langle \mu \rangle = Tr \left[\begin{pmatrix} 0 & \mu_{01} \\ \mu_{10} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_{00} & \rho_{01} \\ \rho_{10} & \rho_{11} \end{pmatrix} \right] = \rho_{10}\mu_{01} + \rho_{01}\mu_{10} \quad (\text{A.1})$$

In generale, poichè il sistema in esame può essere visto come un *ensemble* di molecole, ognuna di esse è caratterizzata da una propria frequenza di oscillazione; pertanto, la polarizzazione macroscopica è data dalla somma dei singoli segnali di polarizzazione emessi da ciascuna molecola. Per meglio capire come i singoli contributi interferiscono fra loro per dare luogo alla polarizzazione macroscopica, è molto utile rappresentare la matrice densità con un diagramma vettoriale.

Singola molecola

Consideriamo innanzitutto una singola molecola in uno stato di coerenza, descritta dalla funzione d'onda $|\psi\rangle$:

$$|\psi\rangle = c_0 e^{-i\omega_0 t} |0\rangle + i c_1 e^{-i\omega_1 t} |1\rangle = c_0(t) |0\rangle + i c_1(t) |1\rangle \quad (\text{A.2})$$

Definiamo ora il *vettore di Bloch* che descrive la funzione d'onda $|\psi\rangle$. Le componenti x , y e z del vettore sono date dalle seguenti espressioni [3]:

$$\begin{aligned} B_z(t) &= c_0(t)c_0^*(t) - c_1(t)c_1^*(t) \\ B_x(t) &= i(c_0(t)c_1^*(t) - c_0^*(t)c_1(t)) = c_0 c_1 \sin(\omega_{01} t) \\ B_y(t) &= c_0(t)c_1^*(t) + c_0^*(t)c_1(t) = c_0 c_1 \cos(\omega_{01} t) \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Il vettore risultante è rappresentato in Figura A.1. Se si considera l'interazione della molecola con un impulso laser a $t = 0$, per $t < 0$ il sistema si trova nel suo *ground state* con $c_0 = 1$ e $c_1 = 0$, dal momento che l'energia necessaria per eccitare una transizione elettronica o vibrazionale è molto

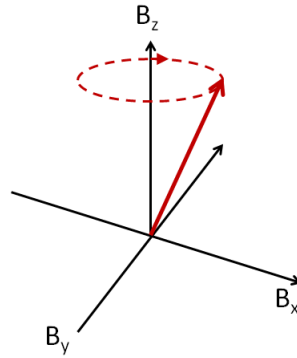


Figura A.1: Vettore di Bloch descritto dalle equazioni (A.2) e (A.3).

maggiore di $k_B T$ (ciò è vero solo per temperature dell'ordine della temperatura ambiente). Come si vede dalla (A.3), in questo caso il vettore di Bloch è allineato lungo l'asse z , con $B_z = 1$. A $t = 0$, c_1 non è più uguale a 0, e quindi il vettore di Bloch si trova nel piano (z, y) , ad un angolo determinato dall'intensità dell'impulso, e cioè dal valore di c_1 e c_0 . Per $t > 0$, il vettore precece intorno all'asse z con una frequenza $\omega = \omega_{01}$. Quindi, la componente B_z del vettore di Bloch rappresenta la differenza di popolazione tra il livello $|0\rangle$ e il livello $|1\rangle$, mentre le componenti B_x e B_y rappresentano le coerenze tra i due livelli.

Ensemble di molecole

Quanto detto fin'ora per il vettore di Bloch vale per una singola molecola. Se ora si considera un *ensemble* di molecole, la situazione diventa più complicata, dal momento che, come detto in precedenza, ognuna di esse ha una propria frequenza di oscillazione; ne consegue che, in una rappresentazione tramite vettori di Bloch, ad ogni molecola è associato un singolo vettore, che precece intorno all'asse z con una frequenza diversa rispetto agli altri. Per semplicità, in questo caso si calcola il vettore di Bloch risultante dalla media dei singoli vettori; le sue componenti sono descritte da:

$$\begin{aligned}\langle B_z(t) \rangle &= \langle c_0(t)c_0^*(t) \rangle - \langle c_1(t)c_1^*(t) \rangle \\ \langle B_x(t) \rangle &= i(\langle c_0(t)c_1^*(t) \rangle - \langle c_0^*(t)c_1(t) \rangle) \\ \langle B_y(t) \rangle &= \langle c_0(t)c_1^*(t) \rangle + \langle c_0^*(t)c_1(t) \rangle\end{aligned}\tag{A.4}$$

Se ora si calcola la matrice densità relativa all'*ensemble* qui descritto, si ricava:

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{00} & \rho_{01} \\ \rho_{10} & \rho_{11} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle c_0(t)c_0^*(t) \rangle & -i\langle c_0(t)c_1^*(t) \rangle \\ i\langle c_0^*(t)c_1(t) \rangle & \langle c_1(t)c_1^*(t) \rangle \end{pmatrix}\tag{A.5}$$

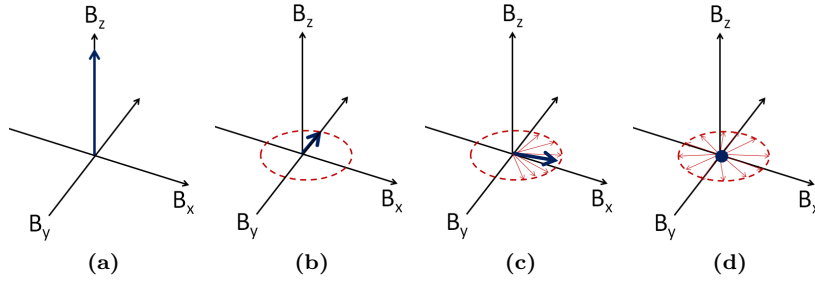


Figura A.2: Vettori di Bloch di un *ensemble* di molecole che emettono polarizzazioni con diverse frequenze. (a) A $t < 0$, tutti i vettori sono allineati lungo z . (b) A $t = 0$, i vettori sono allineati lungo y e quindi si sommano in fase. (c) e (d) Per $t > 0$, i vettori si sfasano e interferiscono distruttivamente, fino a che la loro somma diventa 0.

Confrontando le equazioni (A.4) e (A.5), si ottiene che le componenti del vettore di Bloch possono essere messe in relazione agli elementi della matrice densità nel seguente modo:

$$\begin{aligned}\langle B_z \rangle &= \rho_{00} - \rho_{11} \\ \langle B_x \rangle &= -(\rho_{01} + \rho_{10}) \\ \langle B_y \rangle &= i(\rho_{01} - \rho_{10})\end{aligned}\tag{A.6}$$

facendo riferimento all'equazione (A.1), si nota subito che $\langle B_x \rangle \propto P$. Pertanto, la rotazione del vettore di Bloch intorno all'asse z causa l'oscillazione di B_x e quindi di P , e questo genera il campo E_{sig} emesso dal sistema. Consideriamo come prima l'interazione dell'*ensemble* con un impulso di luce. Prima che l'impulso interagisca con il sistema, tutte le molecole che lo costituiscono si trovano generalmente nel *ground state*; la matrice densità che descrive il sistema è:

$$\rho(-\infty) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}\tag{A.7}$$

e il vettore di Bloch che lo rappresenta ha modulo uguale a 1 ed è diretto lungo l'asse z . In Figura A.2 sono rappresentati in rosso i vettori delle singole molecole, mentre in blu è rappresentato il vettore che corrisponde alla media di tutti i contributi. Dopo l'impulso, ogni molecola che costituisce il sistema si trova in uno stato di coerenza e quindi emette una polarizzazione. Poiché ogni polarizzazione ha una frequenza leggermente diversa rispetto alle altre, solo per $t = 0$ esse sono in fase tra loro e quindi $P(t)$ assume il suo valore massimo. In questo caso, la matrice densità per un impulso $\pi/2$ ¹ è:

$$\rho(t = 0) = \begin{pmatrix} 1/2 & -i/2 \\ i/2 & 1/2 \end{pmatrix}\tag{A.8}$$

Questa matrice densità corrisponde a un vettore di Bloch diretto lungo l'asse y (Figura A.2b). Per $t > 0$, assumendo di trascurare il rilassamento di popolazione ($T_1 \rightarrow \infty$) gli elementi fuori diagonale della matrice densità evolvono secondo la (1.27), e quindi lo stato di coerenza oscilla decadendo con

¹Un impulso $\pi/2$ è un impulso in grado di far compiere una rotazione di $\pi/2$ al vettore di Bloch, che ruota quindi nel piano (x,y) per $t > 0$, rendendo massimo il segnale di polarizzazione.

costante di tempo T_2 : infatti, poichè ogni vettore ha una propria frequenza di rotazione intorno all'asse z , per un tempo fissato esso ha una diversa direzione nel piano (x, y) rispetto agli altri, e quindi essi interferiscono distruttivamente. La matrice densità durante questo intervallo di tempo è:

$$\rho(t) = \begin{pmatrix} 1/2 & -(i/2)e^{i\omega_{01}t-t/T_2} \\ (i/2)e^{-i\omega_{01}t-t/T_2} & 1/2 \end{pmatrix} \quad (\text{A.9})$$

Per $t \gg 0$, la somma dei vettori di Bloch tende a 0, e quindi $P(t) = 0$. In questo caso, il sistema ha perso coerenza: il vettore di Bloch va a 0 e la matrice densità è:

$$\rho(t \gg 0) = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix} \quad (\text{A.10})$$

che corrisponde alla Figura A.2d.

Appendice B

Regole per rappresentare i diagrammi di Feynman

In questa Appendice sono elencate le regole da seguire per rappresentare correttamente i diagrammi di Feynman *double sided*:

1. Le linee verticali rappresentano l'evoluzione temporale del *ket* e del *bra* della matrice densità. Il tempo scorre dal basso verso l'alto.
2. Le interazioni con le perturbazioni sono rappresentate da frecce. L'ultima interazione, che deriva da $P^{(n)}(t) = Tr[\mu\rho^{(n)}(t)]$ e che rappresenta l'emissione da parte del sistema, è rappresentata da una freccia tratteggiata ad indicare il suo carattere diverso rispetto alle altre interazioni.
3. Ogni diagramma ha un segno, dato da $(-1)^n$, dove n è il numero di interazioni con il *bra*.
4. Una freccia verso destra rappresenta un campo elettrico $E(t) \propto e^{-i\omega t + ikr}$, mentre una freccia verso sinistra rappresenta un campo elettrico $E(t) \propto e^{+i\omega t - ikr}$. Ciò deriva dal fatto che il campo elettrico può essere scritto come: $E(t) = E_0(t) \cdot (e^{-i\omega t + ikr} + e^{+i\omega t - ikr})$. Il campo emesso, che corrisponde alla freccia tratteggiata, ha una frequenza e un vettore d'onda uguali rispettivamente alla somma delle frequenze e dei vettori d'onda dei campi incidenti.

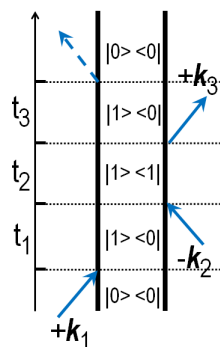


Figura B.1: Esempio di diagramma di Feynman.

5. Una freccia che punta verso il sistema rappresenta un'*eccitazione* dell'elemento corrispondente della matrice densità, mentre una freccia uscente rappresenta una *de-eccitazione*; ciò è una conseguenza della *rotating wave approximation*. Poichè l'ultima interazione corrisponde ad un'emissione di luce, essa è sempre rappresentata da una freccia uscente.
6. L'ultima interazione deve sempre terminare in uno stato di popolazione.
7. Per convenzione, poichè ad un diagramma corrisponde sempre il suo complesso coniugato ed entrambi contengono le stesse informazioni, si sceglie di rappresentare quello in cui l'ultima interazione comporta un'emissione da parte del *ket* (cioè da sinistra).

Appendice C

Linee guida per un esperimento di spettroscopia bidimensionale

In questa appendice sono illustrati sinteticamente 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 degli indicatori *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 dello spettrometro;
- misurare e sottrarre il *background*, cliccando sul bottone *BACKGROUND*.

Pump-Probe: overlap spaziale

- 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.

Pump-Probe: overlap temporale

- Quando sia pump che probe sono focalizzati sul *pin hole*, il pump è scatterato sullo spettrometro;
- è possibile vedere il segnale di interferenza tra pump e probe se il loro ritardo relativo è intorno a 0 fs (nel caso di esperimento degenere);
- cambiando il ritardo t_2 con i relativi comandi 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 un post-impulso di pump. È meglio fare uno scan di t_2 e scegliere il ritardo 0 corrispondente al segnale di interferenza con intensità massima;
- nel caso di pump-probe a due colori, 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 $t_1=0$ fs (tra i due impulsi di pump), sia modificando la lunghezza di inserzione della terza *wedge*, sia usando i comandi nella finestra 't₁ motor' che permettono di muovere le prime due *wedges*; cliccare poi 'define home';
- 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*, che saranno poi gli stessi da usare anche per gli esperimenti di 2DES;
- 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

- Scegliere il valore di ‘Bin’ che corrisponde al punto più vicino 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 ‘T₂ delay’ e scegliere ‘Start time’, ‘End time’ e ‘Number of steps’ per ciascun intervallo necessario;
- cliccare su ‘Method: Pump Probe Motor T₂’: in questo modo si inizia l’esperimento;
- per fermare l’esperimento, cliccare su ‘Method: Free running’.

2DES

- Cliccare sul bottone ‘T₂ 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 la lamina di α -BBO (Blocco C)

- Eliminare la terza e la quarta *wedge*; entrare nelle TWINS con un fascio polarizzato a 45°;
- in questo modo, i fasci ordinario e straordinario divergono maggiormente (si possono infatti vedere due spot distinti 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 del fascio ordinario è di nuovo 0;
- ruotare il secondo polarizzatore a 45°, massimizzando il contrasto delle frange di interferenza tra i fasci ordinario e straordinario.

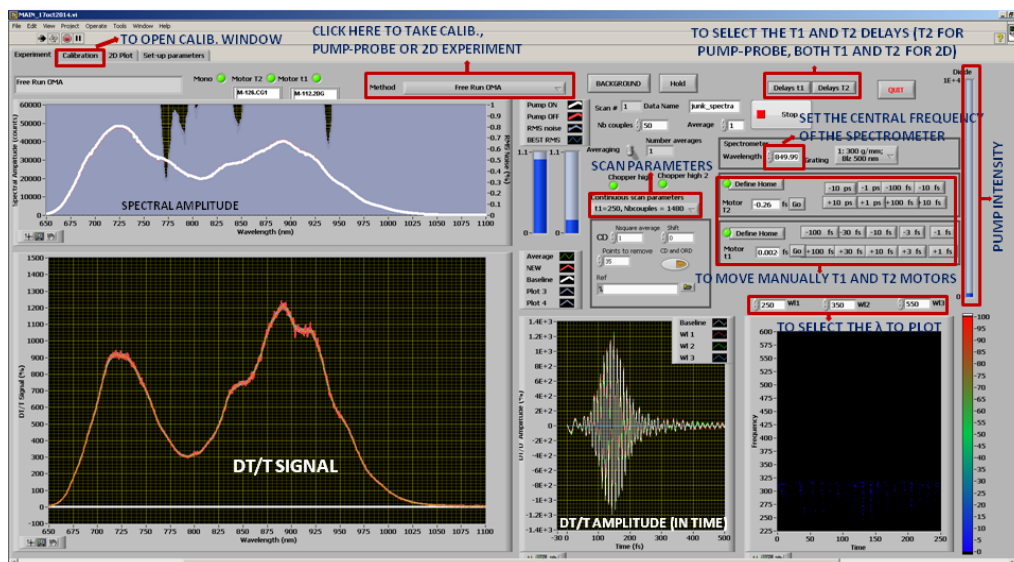


Figura C.1: Screenshot del software Labview per l'acquisizione del segnale.

Bibliografia

- [1] David E Spence, P Np Kean, and Wilson Sibbett. 60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti: sapphire laser. *Optics letters*, 16(1):42–44, 1991.
- [2] P. Hamm. Principles of nonlinear optical spectroscopy: a practical approach or: Mukamel for dummies, August 2005.
- [3] P. Hamm and M. Zanni. *Concepts and methods of 2D infrared spectroscopy*. Cambridge University Press, 2011.
- [4] Julien Réhault, Margherita Maiuri, Cristian Manzoni, Daniele Brida, Jan Helbing, and Giulio Cerullo. 2D IR spectroscopy with phase-locked pulse pairs from a birefringent delay line. *Optics Express*, 22(8):9063, April 2014.
- [5] J. Réhault. *New developments in ultrafast polarization sensitive infrared spectroscopy*. PhD thesis, University of Zurich, 2012.
- [6] 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.*, 11(5):748–761, 2009.
- [7] Kristin L. M. Lewis and Jennifer P. Ogilvie. Probing Photosynthetic Energy and Charge Transfer with Two-Dimensional Electronic Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(4):503–510, February 2012.
- [8] Daniele Brida, Cristian Manzoni, Giovanni Cirmi, Dario Polli, and Giulio Cerullo. Tracking ultrafast energy flow in molecules using broadly tunable few-optical-cycle pulses. *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 18(1):329–339, 2012.
- [9] G. Cerullo, C. Manzoni, L. Lüer, and D. Polli. Time-resolved methods in biophysics. 4. Broadband pump probe spectroscopy system with sub-20-fs temporal resolution for the study of energy transfer processes in photosynthesis. 6(2):135 – 144, 2007.
- [10] G Cerullo, M Nisoli, S Stagira, and S De Silvestri. Sub-8-fs pulses from an ultrabroadband optical parametric amplifier in the visible. *Optics letters*, 23(16):1283–1285, 1998.
- [11] AM Siddiqui, G Cirmi, D Brida, FX Kärtner, and G Cerullo. Generation of sub-7 fs pulses at 800 nm from a blue-pumped optical parametric amplifier at degeneracy. *Optics letters*, 34(22):3592–3594, 2009.
- [12] Cristian Manzoni, Dario Polli, and Giulio Cerullo. Two-color pump-probe system broadly tunable over the visible and the near infrared with sub-30 fs temporal resolution. *Review of scientific instruments*, 77(2):023103–023103, 2006.
- [13] Andrew M. Weiner. *Ultrafast Optics*. 2009.

- [14] Julien Réhault, Margherita Maiuri, Aurelio Oriana, and Giulio Cerullo. Two-dimensional electronic spectroscopy with birefringent wedges. *Review of Scientific Instruments*, 85(12):123107, December 2014.
- [15] Daniele Brida, Cristian Manzoni, and Giulio Cerullo. Phase-locked pulses for two-dimensional spectroscopy by a birefringent delay line. *Optics Letters*, 37(15):3027, August 2012.
- [16] A. Cantaluppi. Development of a broadband electronic bidimensional spectroscopy system in the near infrared. Master's thesis, Politecnico di Milano, 2013.
- [17] Pamela Bowlan, Pablo Gabolde, Aparna Shreenath, Kristan McGresham, Rick Trebino, and Selcuk Akturk. Crossed-beam spectral interferometry: a simple, high-spectral-resolution method for completely characterizing complex ultrashort pulses in real time. *Optics Express*, 14(24):11892–11900, 2006.
- [18] Satomi Niwa, Long-Jiang Yu, Kazuki Takeda, Yu Hirano, Tomoaki Kawakami, Zheng-Yu Wang-Otomo, and Kunio Miki. Structure of the LH1-RC complex from *Thermochromatium tepidum* at 3.0 Å. *Nature*, 508(7495):228–232, March 2014.
- [19] S. J. Jamieson. Projection structure of the photosynthetic reaction centre-antenna complex of *Rhodospirillum rubrum* at 8.5 Å resolution. *The EMBO Journal*, 21(15):3927–3935, August 2002.
- [20] Richard J. Cogdell, Neil W. Isaacs, Tina D. Howard, Karen McLuskey, Niall J. Fraser, and Stephen M. Prince. How Photosynthetic Bacteria Harvest Solar Energy. *Journal of Bacteriology*, 181(13):3869–3879, July 1999.
- [21] M. Maiuri. *Ultrafast energy and electron transfer processes in natural and artificial light harvesting systems*. PhD thesis, Politecnico di Milano, 2013.
- [22] Alexander V. Ruban, Rudi Berera, Cristian Ilieoaia, Ivo H. M. van Stokkum, John T. M. Kennis, Andrew A. Pascal, Herbert van Amerongen, Bruno Robert, Peter Horton, and Rienk van Grondelle. Identification of a mechanism of photoprotective energy dissipation in higher plants. *Nature*, 450(7169):575–578, November 2007.
- [23] Rudolph Pariser. Theory of the electronic spectra and structure of the polyacenes and of alternant hydrocarbons. *The Journal of Chemical Physics*, 24(2):250–268, 1956.
- [24] Tomáš Polívka and Villy Sundström. Dark excited states of carotenoids: Consensus and controversy. *Chemical Physics Letters*, 477(1-3):1–11, July 2009.
- [25] Emmanouil Papagiannakis, John TM Kennis, Ivo HM van Stokkum, Richard J Cogdell, and Rienk van Grondelle. An alternative carotenoid-to-bacteriochlorophyll energy transfer pathway in photosynthetic light harvesting. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(9):6017–6022, 2002.
- [26] D Polli, G Cerullo, G Lanzani, S De Silvestri, K Yanagi, H Hashimoto, and RJ Cogdell. Conjugation length dependence of internal conversion in carotenoids: role of the intermediate state. *Physical review letters*, 93(16):163002, 2004.
- [27] Vladimír Lukes, Niklas Christensson, Franz Milota, Harald F. Kauffmann, and Jürgen Hauer. Electronic ground state conformers of β -carotene and their role in ultrafast spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 506(1-3):122–127, April 2011.
- [28] Patricia Müller, Xiao-Ping Li, and Krishna K Niyogi. Non-photochemical quenching. a response to excess light energy. *Plant Physiology*, 125(4):1558–1566, 2001.
- [29] Hideki Hashimoto and Yasushi Koyama. Time-resolved resonance raman spectroscopy of triplet. beta.-carotene produced from all-trans, 7-cis, 9-cis, 13-cis, and 15-cis isomers and high-pressure liquid chromatography analyses of photoisomerization via the triplet state. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(8):2101–2108, 1988.

- [30] D Polli, MR Antognazza, D Brida, G Lanzani, G Cerullo, and S De Silvestri. Broadband pump-probe spectroscopy with sub-10-fs resolution for probing ultrafast internal conversion and coherent phonons in carotenoids. *Chemical Physics*, 350(1):45–55, 2008.
- [31] M. Maiuri, J. Réhault, A.M. Carey, K. Hacking, M. Garavelli, L. Lüer, D. Polli, R. J. Cogdell, and G. Cerullo. Ultra-broadband 2D electronic spectroscopy of carotenoid-bacteriochlorophyll interactions in the LH1 complex of a purple bacterium. *Sottoposto a: The Journal of Chemical Physics*.
- [32] C. C. Gradinaru, J. T. M. Kennis, E. Papagiannakis, I. H. M. van Stokkum, R. J. Cogdell, G. R. Fleming, R. A. Niederman, and R. van Grondelle. An unusual pathway of excitation energy deactivation in carotenoids: Singlet-to-triplet conversion on an ultrafast timescale in a photosynthetic antenna. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98(5):2364–2369, February 2001.
- [33] L. Lüer, V. Moulisova, S. Henry, D. Polli, T. H. P. Brotosudarmo, S. Hoseinkhani, D. Brida, G. Lanzani, G. Cerullo, and R. J. Cogdell. Tracking energy transfer between light harvesting complex 2 and 1 in photosynthetic membranes grown under high and low illumination. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(5):1473–1478, January 2012.
- [34] Jaesung Yang, Min-Chul Yoon, Hyejin Yoo, Pyosang Kim, and Dongho Kim. Excitation energy transfer in multiporphyrin arrays with cyclic architectures: towards artificial light-harvesting antenna complexes. *Chemical Society Reviews*, 41(14):4808–4826, 2012.
- [35] E. E. Ostroumov, R. M. Mulvaney, R. J. Cogdell, and G. D. Scholes. Broadband 2D Electronic Spectroscopy Reveals a Carotenoid Dark State in Purple Bacteria. *Science*, 340(6128):52–56, April 2013.
- [36] Ivo HM van Stokkum, Delmar S Larsen, and Rienk van Grondelle. Global and target analysis of time-resolved spectra. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, 1657(2):82–104, 2004.
- [37] J. Hauer, M. Maiuri, D. Viola, V. Lukes, S. Henry, A. M. Carey, R. J. Cogdell, G. Cerullo, and D. Polli. Explaining the Temperature Dependence of Spirilloxanthin’s S* Signal by an Inhomogeneous Ground State Model. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(29):6303–6310, July 2013.