

POLITECNICO DI MILANO

SCUOLA DI INGEGNERIA INDUSTRIALE E DELL'INFORMAZIONE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA FISICA



**Generazione di impulsi  
nell'ultravioletto estremo  
per lo studio di dinamiche ultraveloci  
in molecole di interesse biologico**

**Relatore:**

Dott. ssa Francesca CALEGARI

**Correlatore:**

Dott. ssa Mattea Carmen CASTROVILLI

**Tesi di Laurea di:**

Francesca MARINONI

MATR. 819809

Anno Accademico 2015/2016



# Indice

<b>Sommario</b>	<b>10</b>
<b>Introduzione</b>	<b>12</b>
<b>1 Dinamiche elettroniche in molecole di interesse biologico</b>	<b>14</b>
1.1 Dinamiche elettroniche ultraveloci indotte da fotoni di alta energia in molecole di interesse biologico . . . . .	15
1.2 Migrazione di carica nell'amminoacido Fenilalanina . . . . .	20
<b>2 Processi di generazione di impulsi UV ed XUV da pochi cicli ottici</b>	<b>28</b>
2.1 Generazione di terza armonica in gas . . . . .	28
2.2 Generazione di armoniche di ordine elevato . . . . .	37
2.2.1 Modello semiclassico . . . . .	37
2.3 Generazione di impulsi ad attosecondi . . . . .	41
<b>3 Generazione e caratterizzazione di impulsi UV e XUV</b>	<b>47</b>
3.1 Il sistema laser . . . . .	47
3.1.1 Sorgente laser . . . . .	47
3.1.2 Sistema di stabilizzazione della fase assoluta . . . . .	49
3.1.3 Compressione degli impulsi a fibra cava . . . . .	49
3.2 Setup sperimentale per la generazione di radiazione UV . . . . .	51
3.3 Caratteristiche della radiazione UV . . . . .	54
3.4 Apparato sperimentale per la generazione di impulsi XUV ad attosecondi . . . . .	62
3.4.1 Camera di generazione . . . . .	63
3.4.2 Camera di ricombinazione . . . . .	64
3.4.3 Spettrometro XUV . . . . .	64
3.5 Caratteristiche della radiazione XUV . . . . .	65
<b>4 Realizzazione e caratterizzazione di una sorgente di biomolecole in fase gassosa</b>	<b>67</b>
4.1 Metodi di evaporazione e desorbimento di biomolecole . . . . .	67

4.1.1	Getti molecolari in vuoto . . . . .	69
4.2	Sorgente di biomolecole . . . . .	70
4.3	Spettrometro VMI . . . . .	74
4.4	Caratterizzazione della sorgente di biomolecole mediante la sorgente XUV . . . . .	77

# Elenco delle figure

1.1	<i>Diverso assorbimento della luce ultravioletta nei vari strati dell'atmosfera al giorno d'oggi. . . . .</i>	16
1.2	<i>Esempio di diagramma di Jablonsky che rappresenta gli stati molecolari: l'energia cresce con l'asse <math>y</math> e la molteplicità con l'asse <math>x</math>. Le transizioni radiative sono indicate utilizzando delle frecce dritte mentre le transizioni non radiative sono indicate con delle frecce ondulate. . . . .</i>	17
1.3	<i>Due immagini di processi di conversione interna che avvengono attraverso un'intersezione conica.(figura riadattata da [3]) . . .</i>	18
1.4	<i>Struttura tridimensionale del conformero più abbondante presente in natura della fenilalanina. Le sfere nere rappresentano gli atomi di carbonio, quelle grigie rappresentano gli atomi di idrogeno, quelle blu rappresentano l'azoto e quelle rosse rappresentano l'ossigeno. . . . .</i>	21
1.5	<i>(A) Generazione del dicatione immonio (<math>m/q = 60</math>) in funzione del ritardo tra fascio di pompa e fascio di sonda, misurata con passi temporali di 3fs. La curva rossa rappresenta il fit ottenuto con un esponenziale avente tempo di salita di 10fs e un esponenziale avente una costante di decadimento di 25fs. (B) Generazione del dicatione immonio in funzione del ritardo tra fascio di pompa e fascio di sonda, misurata con passi temporali di 0.5fs, avente come finestra temporale quella indicata in figura A. La curva rossa rappresenta il fit ottenuto con una curva sinusoidale di frequenza 0.234PHz. (C) Curva ottenuta dalla differenza tra i dati sperimentali e il fit esponenziale mostrato in figura A. La curva rossa rappresenta il fit ottenuto con una curva sinusoidale di frequenza 0.234PHz. . . . .</i>	22

1.6	(A) Spettrogramma sperimentale del conformero più abbondante. (B) Spettrogramma calcolato per la densità di lacune integrata sul gruppo amminico del conformero più abbondante, considerando una risoluzione temporale di circa 3fs. La trasformata di Fourier tempo dipendente è stata calcolata usando una finestra gaussiana $g(t - t_d) = \exp[-(t - t_d)^2/t_0^2]$ , con $t_0 = 10fs$ e con la posizione del picco corrispondente a $t_d$ . (C) Spettro di potenza di Fourier della densità di buche calcolata e integrata sul gruppo amminico per il conformero più abbondante. . . . .	23
1.7	Variazione relativa della densità di lacune rispetto alla media temporale in funzione del tempo del conformero più abbondante. Vengono indicati i due valori di cutoff: in giallo $+10^{-4}$ unità arbitrarie e in viola $-10^{-4}$ unità arbitrarie. L'istante di tempo iniziale è riferito alla fine dell'impulso XUV. Sono indicate con delle frecce le immagini aventi delle densità simili sul gruppo amminico, che è stato indicato da un contorno scuro nella prima immagine. . . . .	26
2.1	Schematizzazione del processo di generazione di terza armonica.	30
2.2	Effetto del mismatch di fase sull'efficienza del processo di generazione di terza armonica. . . . .	31
2.3	Equazioni di Sellmeier tabulate per vari gas inerti[19]. . . . .	32
2.4	Schematizzazione del modello a tre passi. . . . .	38
2.5	Distribuzione delle velocità degli elettroni nell'istante in cui incontrano di nuovo lo ione parente. I parametri usati per questi calcoli sono relativi all'elio con un'intensità di radiazione incidente pari a $5 \times 10^{14}W/cm^2$ e con una lunghezza d'onda di $0.8\mu m$ . Il ripido cutoff nell'energia degli elettroni avviene a $3.17U_p$ [23]. . . . .	40
2.6	Variazione della fase relativa tra la portante (in nero) e l'involuppo del campo elettrico(in rosso) $\varphi$ . <b>a</b> : $\varphi = 0$ , <b>b</b> : $\varphi = \pi/2$ , <b>c</b> : $\varphi = \pi$ . . . . .	42

2.7	<i>Contributo delle traiettorie corte dei fotoelettroni al rate di emissione XUV. In nero sono rappresentati i contributi relativi alle singole traiettorie, mentre in rosso è rappresentato il rate di emissione complessivo, dato dalla sovrapposizione coerente dei singoli contributi. In figura (a) sono rappresentati i risultati ottenuti con un valore della CEP pari a <math>0.1\pi</math>, in figura (b) invece quelli ottenuti con <math>CEP= 0.6\pi</math>. Sono rappresentati inoltre il campo elettrico degli impulsi generanti, in nero, e il corrispondente rate di ionizzazione, in blu. Gli impulsi generanti hanno una lunghezza d'onda centrale di 750nm, una durata di 5fs e un'intensità di picco di <math>2.5 \times 10^{15}W/cm^2</math>. Il processo di HHG è stato indotto in xenon [18]. . . . .</i>	46
3.1	<i>Ricostruzione FROG del profilo temporale dell'impulso NIR. A sinistra è presente la traccia FROG acquisita e a destra in alto è mostrata la stessa traccia FROG a cui è stato applicato un filtro per la rimozione del rumore. Infine, in basso a destra è riportata la ricostruzione dell'ampiezza(in blu) e della fase(in rosso) dell'impulso NIR. La cui durata temporale risulta pari a 6.7fs. . . . .</i>	52
3.2	<i>Schema del setup sperimentale per la generazione degli impulsi UV. . . . .</i>	53
3.3	<i>Rappresentazione schematica della divisione geometrica, ottenuta con un'iride, a valle della generazione UV. . . . .</i>	53
3.4	<i>Specifiche e immagini della celletta di vetro. . . . .</i>	54
3.5	<i>Andamento dell'energia relativa del fascio UV al variare della pressione in camera di generazione. Sono indicati con colori diversi le curve aventi differenti fasci generativi. In rosso è indicato il fascio NIR avente <math>455\mu J</math> di energia. In blu è indicato il fascio NIR avente <math>510\mu J</math> di energia. In verde è indicato il fascio NIR avente <math>660\mu J</math> di energia. . . . .</i>	56
3.6	<i>Spettro e profilo temporale ricostruito dell'impulso UV misurato con 1mm di vetro inserito nel cammino ottico e con una pressione in camera di generazione di 1.6mbar. Lo spettro è centrato a 255nm e si estende da 243nm a 280nm. La durata temporale dell'impulso ricostruito risulta pari a 7.6fs. . . . .</i>	57
3.7	<i>Spettro e profilo temporale ricostruito dell'impulso UV misurato con 1.3mm di vetro inserito nel cammino ottico e con una pressione in camera di generazione di 1.8mbar. Lo spettro è centrato a 260nm e si estende da 245nm a 280nm. La durata temporale dell'impulso ricostruito risulta pari a 10fs. . . . .</i>	58

3.8	<i>Spettro e profilo temporale ricostruito dell'impulso UV misurato con 1.5mm di vetro inserito nel cammino ottico e con una pressione in camera di generazione di 2.2mbar. Lo spettro è centrato a 248nm e si estende da 242nm a 270nm. La durata temporale dell'impulso ricostruito risulta pari a 10.4fs. . . . .</i>	59
3.9	<i>Spettro e profilo temporale ricostruito dell'impulso UV misurato con 1.8mm di vetro inserito nel cammino ottico e con una pressione in camera di generazione di 2.2mbar. Lo spettro è centrato a 266nm e si estende da 245nm a 310nm. La durata temporale dell'impulso ricostruito risulta pari a 7.4fs. . . . .</i>	60
3.10	<i>Spettro e profilo temporale ricostruito dell'impulso UV misurato con 2mm di vetro inserito nel cammino ottico e con una pressione in camera di generazione di 1.8mbar. Lo spettro è centrato a 278nm e si estende da 243nm a 309nm. La durata temporale dell'impulso ricostruito risulta pari a 6.4fs. . . . .</i>	61
3.11	<i>Spettro di armoniche generato con il processo di HHG in kripton.</i>	66
3.12	<i>Spettro della radiazione XUV generata in argon mostrato nella regione spettrale compresa tra 20eV e il cutoff. . . . .</i>	66
3.13	<i>Spettro degli impulsi XUV generati durante gli esperimenti nell'intervallo di energie tra 20eV e il cutoff. . . . .</i>	66
4.1	<i>Sorgenti di fasci molecolari ad effusione e nozzle. I numeri indicati in figura corrispondono a: 1-camera sorgente, 2-camera nozzle, 3-camera di effusione o dello skimmer, 4- zona dell'esperimento, 5-skimmer, 6-collimatore e 7-detector del fascio. . . . .</i>	70
4.2	<i>Disegno della sorgente di biomolecole (i punti rossi indicano le zone saldate). Nella figura (b) è riportato l'ingrandimento della zona cerchiata in rosso in figura (a). . . . .</i>	71
4.3	<i>Disegno della valvola utilizzata per generare un fascio molecolare impulsato. Nella figura (b) è riportato l'ingrandimento dell'uscita della valvola, dove si può notare il poppet in posizione di chiusura della valvola. . . . .</i>	72
4.4	<i>Foto del forno, eseguita dall'alto (uscita della valvola). . . . .</i>	73

4.5	<i>Schematizzazione dello spettrometro VMI utilizzato per la caratterizzazione della sorgente a meno della linea di gas, che nel nostro caso non era presente. La lente elettrostatica è composta da: un elettrodo repeller(R), un extractor(E) e un ground plate(G). Ogni elettrodo è isolato da degli isolanti ceramici. Il fascio laser propaga tra gli elettrodi repeller e extractor. Gli elettrodi sono montati su dei traslatori che permettono di variarne la posizione.(Figura presa da [50]). . . . .</i>	75
4.6	<i>In figura è riportata una porzione dello spettro di massa della fenilalanina, in cui sono ben visibili i tre picchi principali, <math>m/q = 74, 91, 120</math>. Inoltre risulta ben risolto anche il dicatione immonio, indicato dalla freccia rossa, <math>m/q = 60</math>. . . . .</i>	80
4.7	<i>Spettro di massa della fenilalanina fornito dal NIST(National Insitute of Standards and Technology). Anche se questo spettro è ottenuto tramite il bombardamento di elettroni, risulta un buon metro di paragone per gli spettri acquisiti tramite gli impulsi XUV. . . . .</i>	80
4.8	<i>Spettri di massa dell'adenina. Le temperature lette dalla termocoppia sono per lo spettro indicato in nero di <math>194^{\circ}C</math> e per lo spettro indicato in rosso di <math>210^{\circ}C</math>. . . . .</i>	81
4.9	<i>Spettro di massa dell'adenina fornito dal NIST(National Insitute of Standards and Technology). Anche se questo spettro è ottenuto tramite il bombardamento di elettroni, risulta un buon metro di paragone per gli spettri acquisiti tramite gli impulsi XUV. . . . .</i>	81

# Sommario

In questo elaborato di tesi sono descritte la progettazione e la realizzazione di un apparato sperimentale atto all'osservazione delle dinamiche ultraveloci indotte in molecole di interesse biologico dall'interazione con fotoni di alta energia. Le dinamiche elettroniche giocano un ruolo fondamentale nella rottura e nella formazione dei legami chimici, influenzando così la reattività chimica finale delle molecole. Poter accedere a queste dinamiche rappresenta un importante passo in avanti nella comprensione dell'origine fisica delle reazioni chimiche e di svariati processi innescati dalla radiazione luminosa.

Poiché le dinamiche elettroniche avvengono tipicamente su scale temporali inferiori al femtosecondo, il loro studio richiede impulsi laser aventi una durata temporale dell'ordine delle centinaia di attosecondi ( $10^{-18}s$ ). Per questo motivo sono stati generati e caratterizzati degli impulsi ultrabrevi in una regione spettrale che si estende dall'ultravioletto(UV) all'ultravioletto estremo(XUV). Le tecniche di generazione utilizzate sono: la generazione di terza armonica in gas per gli impulsi UV e la generazione di armoniche di ordine elevato (HHG) per gli impulsi XUV. In entrambi i casi, il processo di generazione avviene focalizzando un impulso da pochi cicli ottici nel vicino infrarosso (NIR) in una cella riempita con un gas nobile.

L'apparato sperimentale per la generazione di impulsi XUV era già stato precedentemente sviluppato e caratterizzato. Esso permette di ottenere degli impulsi aventi una lunghezza d'onda compresa tra  $5nm$  e  $100nm$  e una durata temporale dell'ordine di centinaia di attosecondi. Mentre l'apparato sperimentale per la generazione e la caratterizzazione degli impulsi UV sono descritte per la prima volta in questa tesi. Gli impulsi ottenuti possiedono una lunghezza d'onda che si estende da  $240nm$  a  $300nm$ . Il processo di generazione di terza armonica in gas introduce una dispersione trascurabile negli impulsi generati: tanto da poterli considerare vicini al loro limite per trasformata di Fourier, che nel nostro caso è di  $5fs$  circa.

Un altro aspetto fondamentale in questo tipo di studio è l'isolamento del campione: affinché le dinamiche indotte dalla radiazione luminosa non vengano influenzate dall'ambiente esterno è necessario che le biomolecole vengano portate in fase gassosa. Per questo scopo è stata sviluppata una sorgente mo-

lecolare in grado di generare un fascio gassoso di biomolecole neutre. Essa è composta da: una valvola, un forno e uno skimmer. La valvola rende impulsato il gas di trasporto e di conseguenza anche il fascio molecolare. Il forno sublima le molecole, generando un campione in fase gassosa. Infine, lo skimmer permette di selezionare la porzione di fascio avente una traiettoria rettilinea e quindi avente maggiori possibilità di giungere nella zona di interazione con la luce.

La sorgente è stata caratterizzata tramite l'acquisizione degli spettri di massa dei campioni in fase gassosa di basi azotate e amminoacidi generati da essa. Gli impulsi XUV sono stati utilizzati per frammentare i fasci molecolari sotto studio, i frammenti sono stati rilevati da uno spettrometro di massa e gli spettri di massa ottenuti sono stati confrontati con quelli appartenenti a fasci molecolari generati da altre sorgenti, aventi buone prestazioni. In questo modo è stato dimostrato che i fasci molecolari generati sono dei campioni idonei per gli esperimenti di spettroscopia risolta in tempo che si vogliono effettuare.

# Introduzione

L'interazione tra fotoni di alta energia (dal vicino UV all'XUV) e materia innesca delle dinamiche ultraveloci. I processi molecolari a cui siamo interessati avvengono su una scala ultrabreve: dai picosecondi ( $1ps = 10^{-12}s$ ) ai femtosecondi ( $1fs = 10^{-15}s$ ), per quanto riguarda i cambiamenti strutturali e fino agli attosecondi ( $1as = 10^{-18}s$ ), per quanto riguarda le dinamiche elettroniche. Quest'ultime hanno un ruolo fondamentale nella rottura e nella formazione dei legami chimici, influenzando così la reattività chimica finale delle molecole. Per poter analizzare queste dinamiche mediante una spettroscopia risolta in tempo è necessario avere a disposizione degli impulsi di luce ultrabrevi. Gli impulsi XUV sono già stati utilizzati per questo tipo di studi, risultando pienamente idonei all'osservazione di dinamiche ultraveloci. Essendo impulsi molto energetici, essi portano inevitabilmente alla ionizzazione della molecola. Pertanto, avere a disposizione degli impulsi UV ultrabrevi permetterebbe di analizzare anche quelle dinamiche indotte a seguito dell'eccitazione degli elettroni di valenza nella molecola neutra. Per questo motivo è stato sviluppato l'apparato sperimentale per la generazione di impulsi ultrabrevi nell'ultravioletto. Il fenomeno sfruttato per la generazione di impulsi ultravioletti è quello della generazione di terza armonica in gas di un fascio NIR a banda larga ( $600 - 900nm$ ). La linea di generazione UV parte dalla compressione di un fascio NIR compresso in fibra cava, prosegue con la riflessione su uno specchio forato che rende il fascio anulare e termina con la focalizzazione in una celletta riempita con un gas nobile. Viene utilizzato un fascio anulare per la generazione per facilitare la separazione dal fascio NIR residuo dal fascio UV generato: avendo una lunghezza d'onda minore, il fascio UV si troverà al centro del fascio NIR. A partire dalla generazione tutto il cammino del fascio UV è tenuto in vuoto per evitare l'assorbimento da parte dell'aria.

Contemporaneamente alla generazione e alla caratterizzazione degli impulsi UV è stata sviluppata e caratterizzata la sorgente di biomolecole in fase gassosa. La caratterizzazione della sorgente di biomolecole è stata ottenuta effettuando una spettroscopia di massa dei campioni molecolari generati in fase gassosa: gli impulsi XUV ad attosecondi sono stati utilizzati per la frammenta-

zione delle molecole e i fotoframmenti sono stati raccolti da uno spettrometro di massa VMI. Gli spettri acquisiti sono stati confrontati con quelli ottenuti in passato da sorgenti molecolari aventi buone prestazioni. In questo modo è risultato possibile dimostrare l'elevata efficienza di sublimazione e di trasporto delle biomolecole della sorgente molecolare.

Questo elaborato è organizzato nel seguente modo:

- il **primo capitolo** descrive le dinamiche elettroniche indotte in molecole di interesse biologico indotte da fotoni ad alta energia. Inoltre, viene riportato lo studio della migrazione di carica nell'amminoacido fenilalanina eseguito utilizzando gli impulsi XUV ad attosecondi;
- il **secondo capitolo** illustra le tecniche di generazione di impulsi ultrabrevi dall'UV all'XUV: generazione di terza armonica in gas e generazione di armoniche di ordine elevato. Vengono poi presentate le tecniche di isolamento di impulsi ad attosecondi utilizzate per gli impulsi XUV;
- il **terzo capitolo** descrive l'apparato sperimentale utilizzato per la generazione degli impulsi UV e quello utilizzato per la generazione degli impulsi XUV e presenta la caratterizzazione degli impulsi generati;
- il **quarto capitolo**, infine, illustra le possibili tecniche di evaporazione e desorbimento delle biomolecole e descrive: la struttura della sorgente di biomolecole, il suo funzionamento e la sua caratterizzazione.

# Capitolo 1

## Dinamiche elettroniche in molecole di interesse biologico

Le dinamiche molecolari sono processi ultraveloci: il moto dei nuclei avviene tipicamente in un intervallo temporale compreso tra qualche femtosecondo e qualche picosecondo, mentre le dinamiche puramente elettroniche evolvono su scale temporali dell'ordine degli attosecondi. L'unità di tempo utilizzata per i moti atomici è  $T_{at} = R_y \hbar / 2 = 24as$  (dove  $R_y$  è la costante di Rydberg) e nel modello di Bohr dell'atomo di idrogeno corrisponde all'intervallo di tempo necessario affinché un elettrone nel suo stato fondamentale descriva un angolo di  $1rad$ . In accordo con le leggi della meccanica quantistica, il moto di un elettrone corrisponde all'evoluzione nel tempo di una sovrapposizione coerente di stati atomici. Quando un elettrone è in uno stato non stazionario la funzione d'onda corrispondente evolve su una scala temporale compresa tra il microsecondo e l'attosecondo. La necessità di poter accedere alle dinamiche elettroniche su scala temporale degli attosecondi nasce dall'influenza che esse esercitano sulla reattività chimica delle molecole. Semplificando, si potrebbero vedere le reazioni chimiche come il risultato delle interazioni elettroniche. Infatti, risulta possibile evitare la redistribuzione vibrazionale interna alle molecole utilizzando una preparazione di stati elettronici coerenti[1]. Per poter osservare le dinamiche elettroniche è necessario disporre di impulsi di luce con durata confrontabile a quella delle dinamiche stesse. L'applicazione delle tecniche ad attosecondi nello studio delle dinamiche molecolari offre la possibilità di investigare i processi di rilassamento primario che coinvolgono i gradi di libertà nucleari ed elettronici e il loro accoppiamento. Inoltre, utilizzando degli impulsi ad alta energia, aventi una banda spettrale che va dal vicino ultravioletto all'estremo ultravioletto, è possibile interagire con le molecole sotto esame con un'interazione approssimabile a quella di singolo fotone. In questo modo vengono indotti dei processi di natura perturbativa. In studi di questo tipo un'approssimazione che ne semplifica molto l'analisi è quella di

Born-Oppenheimer[2], secondo la quale la funzione d'onda molecolare viene vista come un prodotto di due funzioni d'onda indipendenti: una riferita agli elettroni e una ai nuclei. Essendo gli elettroni molto più veloci dei nuclei, la funzione d'onda nucleare viene considerata come parametrica e quindi i nuclei vengono visti come congelati nelle loro posizioni:

$$\Psi_{tot}(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = \Psi_e(\vec{r}_i) \Phi_N(\vec{R}_\alpha) \quad (1.1)$$

Dove  $R_\alpha$  è un parametro. In questo modo è possibile definire un potenziale  $V_{eff}(\vec{R}_\alpha)$  in funzione della sola posizione dei nuclei:

$$\hat{T}_N(\vec{R}_\alpha) \Phi_N(\vec{R}_\alpha) + V_{eff}(\vec{R}_\alpha) \Phi_N(\vec{R}_\alpha) = \Psi_{mol}(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \Phi_N(\vec{R}_\alpha) \quad (1.2)$$

Questa approssimazione può essere utilizzata solo su scale temporali inaccessibili ai nuclei: si parla quindi di scale temporali inferiori ai femtosecondi. Le dinamiche elettroniche, infatti, si dividono in: dinamiche puramente elettroniche(in cui l'approssimazione di Born-Oppenheimer è valida) e dinamiche in cui è presente anche il moto nucleare(in cui l'approssimazione di Born-Oppenheimer non è valida).

## 1.1 Dinamiche elettroniche ultraveloci indotte da fotoni di alta energia in molecole di interesse biologico

Utilizzare dei fotoni ad alta energia permette di indurre dei processi di tipo perturbativo, andando a ionizzare le molecole senza modificarne la struttura. Le interazioni tra biomolecole e fotoni ad alta energia sono state già largamente studiate. Tuttavia, prima della tecnologia ad attosecondi non era stato possibile osservare le dinamiche immediatamente successive all'evento perturbativo, ovvero le dinamiche puramente elettroniche. Comprendere il ruolo dei processi elettronici ultraveloci nelle biomolecole è un obiettivo di fondamentale importanza, poichè essi influenzano molti processi biologici tra cui: la fotosintesi, la respirazione, l'accumulo e il trasferimento di energia in sistemi molecolari e biofisici e la catalisi. Inoltre, il moto elettronico interno alle molecole è essenziale anche nei processi di formazione e rottura dei legami. Esso, quindi, determina la reattività chimica della molecola al punto tale che, in prima istanza, le reazioni chimiche possono essere considerate una conseguenza delle interazioni elettroniche. Avere il controllo del moto elettronico permetterebbe, pertanto, di controllare anche la chimica molecolare stessa. Infatti, l'abilità di molecole biologiche, quali proteine e DNA, di condurre carica elettrica è una caratteristica alla base di molti processi biologici. La carica può

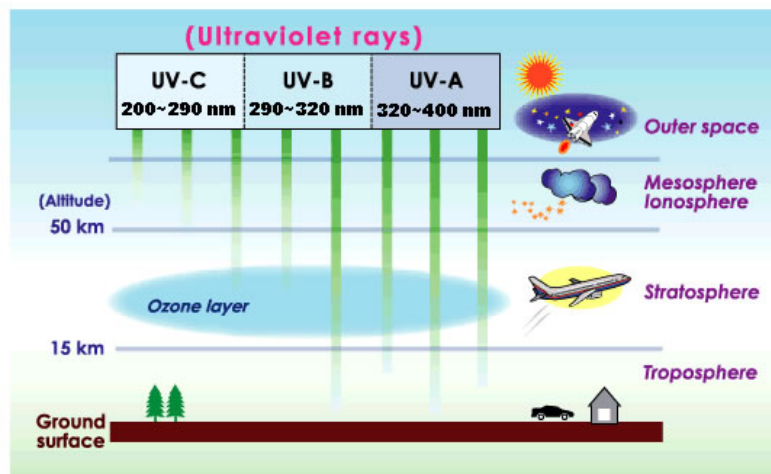


Figura 1.1: *Diverso assorbimento della luce ultravioletta nei vari strati dell'atmosfera al giorno d'oggi.*

trasferirsi tra due siti molecolari distanti tra loro utilizzando i legami covalenti come ponti di collegamento. L'efficienza di questo meccanismo è sorprendente, se si considera che tali molecole vengono tipicamente considerate isolanti.

In particolare, la radiazione XUV permette di studiare il ruolo esercitato dalle dinamiche elettroniche negli istanti successivi alla ionizzazione. I risultati ottenuti da questi studi influenzeranno diversi campi, tra cui la fototerapia che utilizza la radiazione XUV per ionizzare il DNA di cellule selezionate. Inoltre, si potrebbe scoprire la natura del processo con cui i composti organici primordiali dissipavano l'energia derivante dalla radiazione XUV. L'atmosfera terrestre, infatti, non filtrava i raggi XUV come fa oggi (Figura(1.1)) e il fatto che questi organismi semplici si siano sviluppati ed evoluti indica la presenza di un meccanismo di dissipazione di energia ultraveloce.

Utilizzando, invece, gli impulsi nel vicino ultravioletto è possibile studiare le dinamiche indotte dalla radiazione solare nel DNA. Le basi azotate assorbono fortemente la radiazione ultravioletta, passando dallo stato fondamentale allo stato  $\pi\pi^*$ . Fino ad ora, l'osservazione delle dinamiche indotte dalla radiazione ultravioletta nel DNA è stata limitata ad una risoluzione temporale di decine di femtosecondi. La scala temporale che, quindi, rimane ancora inesplorata risiede tra gli attosecondi e i femtosecondi e può essere divisa in due regimi: quello avente una scala temporale di centinaia di attosecondi, in cui può essere applicata l'approssimazione di Born-Oppenheimer e quello avente una scala temporale di unità di femtosecondi dove questa approssimazione non è più valida, poichè inizia a pesare anche il contributo nucleare.

Prima di descrivere i processi elettronici ultraveloci è necessario descrivere brevemente cosa avviene a seguito dell'assorbimento di fotoni da parte delle molecole irradiate, distinguendo i vari processi che possono essere indotti e

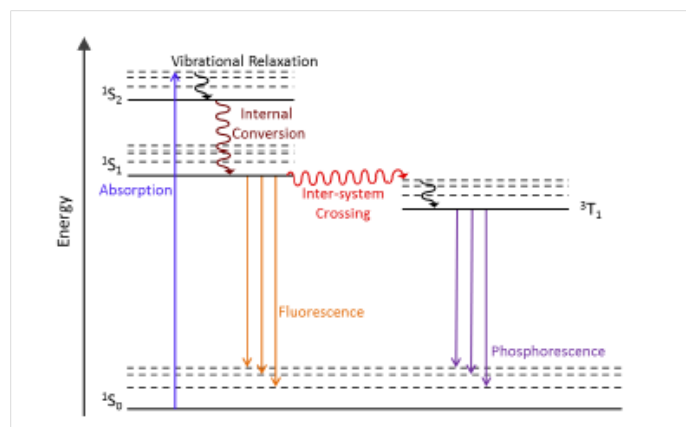


Figura 1.2: Esempio di diagramma di Jablonsky che rappresenta gli stati molecolari: l'energia cresce con l'asse  $y$  e la molteplicità con l'asse  $x$ . Le transizioni radiative sono indicate utilizzando delle frecce dritte mentre le transizioni non radiative sono indicate con delle frecce ondulate.

dandone una breve spiegazione:

- *Ionizzazione:* può avvenire a causa di un assorbimento multifotone o per effetto tunnel;
- *Transizione radiativa:* disperde l'energia acquisita tramite l'emissione di radiazione, i due processi radiativi principali sono la fluorescenza e la fosforescenza;
- *Transizione non radiativa:* dissipa l'energia acquisita internamente alla struttura molecolare, esistono due categorie principali: la conversione interna (IC) e l'incrocio intersistema (ISC).
- *Produzione di fotoprodotto:* vengono creati dei nuovi prodotti a seguito dell'interazione luce-materia.

In particolare, le transizioni non radiative giocano un ruolo chiave nella dissipazione dell'energia elettronica internamente ai sistemi molecolari. Esse, possono essere divise in due categorie: la *conversione interna* avviene tra due stati aventi la stessa molteplicità di spin mentre l'*incrocio intersistema* avviene tra due stati aventi una molteplicità di spin diversa. Un altro tipo di transizione non radiativa è il rilassamento vibrazionale (IVR) in cui la molecola passa da uno stato vibrazionale eccitato ad uno stato avente energia inferiore, tramite l'accoppiamento di modi vibrazionali. Le transizioni non radiative avvengono a causa di una sovrapposizione delle funzioni d'onda degli stati molecolari che creano un punto di intersezione tra le curve di potenziale degli stati molecolari. Ad esempio, gli incroci intersistema sono indotti da un forte accoppiamento spin-orbita che crea un'intersezione tra la curva riferita allo stato di singoletto e quella riferita allo stato di tripletto. La velocità del processo

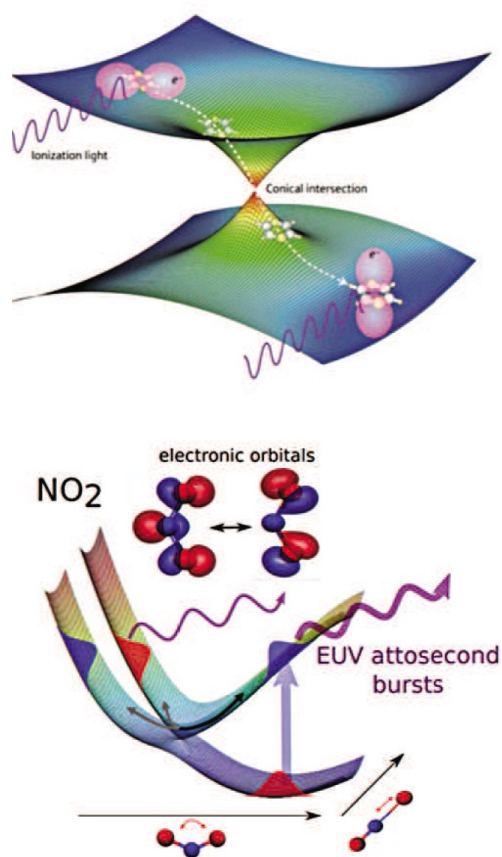


Figura 1.3: *Due immagini di processi di conversione interna che avvengono attraverso un'intersezione conica. (figura riadattata da [3])*

di incrocio intersistema è inversamente proporzionale al salto energetico  $\Delta E$  presente tra i due stati[4]. Inoltre, in queste transizioni l'accoppiamento tra moto nucleare ed elettronico, detto anche accoppiamento vibronico, aumenta al ridurre del salto energetico presente tra lo stato elettronico finale e lo stato elettronico. Infatti, diminuendo il salto energetico, le scale temporali del moto nucleare e del moto diventano simili, facendo crollare l'approssimazione di Born-Oppenheimer. In un limite di debole accoppiamento vibronico si hanno i processi di conversione interna. L'incrocio tra le curve di potenziale è indotto, pertanto, dall'accoppiamento vibronico. Quando il salto energetico viene ulteriormente ridotto e i due stati sono quasi degenerati si ha un'intersezione conica (CI), la cui trattazione non può più avvalersi dell'approssimazione di Born-Oppenheimer poichè risulterebbe priva di senso[5].

Spiegati i diversi processi che vengono indotti dalla radiazione incidente nelle molecole è possibile passare alla descrizione delle dinamiche elettroniche ultraveloci che avvengono negli istanti iniziali.

Le dinamiche elettroniche vengono divise in: trasferimenti di carica e migrazioni di carica. La scala temporale su cui evolvono varia a seconda della

natura del movimento di carica indotto. Vengono chiamati *trasferimenti di carica* i moti elettronici che sono mediati dal riarrangiamento nucleare e che pertanto risentono dell'accoppiamento vibronico: un esempio sono le intersezioni coniche(Figura(1.3)). Sebbene vengano definiti come processi ultraveloci, la scala dei tempi in cui tipicamente risiedono è di centinaia di femtosecondi per i trasferimenti di carica più veloci. Al contrario, la migrazione di carica è dovuta solamente alla correlazione elettronica a molti corpi. Pertanto, il moto nucleare ha luogo a migrazione di carica già terminata. La durata temporale di una migrazione di carica è compresa tra poche centinaia di attosecondi e decine di femtosecondi e varia a seconda di diversi fattori, come la conformazione molecolare e il salto energetico presente tra gli orbitali molecolari che contribuiscono alla formazione del pacchetto d'onda elettronico. Inoltre, il trasferimento di carica è determinato dall'energia del sistema, ovvero la carica non si può muovere in presenza di una barriera energetica, mentre nella migrazione di carica il movimento è possibile a prescindere dalle barriere energetiche.

**Migrazione di carica** Come già detto la migrazione di carica avviene a causa della sola correlazione elettronica: la rimozione di un elettrone da un orbitale particolare presenta contributi derivanti da più di uno di uno stato cationico[6]. Gli stati cationici generati sono rappresentati nel modo seguente:

$$|l\rangle = \sum_j c_j^{(l)} \hat{a}_j |\Phi_0\rangle + \sum_{a,k < l} c_{akl}^l \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_l |\Phi_0\rangle + \dots \quad (1.3)$$

dove  $c^{(l)}$  sono i coefficienti di espansione,  $\hat{a}_p^\dagger$  e  $\hat{a}_q$  sono rispettivamente gli operatori creazione e annichilazione. Mentre gli indici  $i, j, k, l, \dots$  indicano gli orbitali occupati(lacune) e  $a, b, c, \dots$  indicano gli stati liberi(elettroni). I termini  $\hat{a}_j |\Phi_0\rangle$  sono riferiti alle configurazioni di singola lacuna (1h), ovvero un elettrone rimosso dall'orbitale corrispondente, i termini  $\hat{a}_a^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_l |\Phi_0\rangle$  sono riferiti alle configurazioni aventi due lacune e un elettrone rimosso (2h1p), dove oltre a rimuovere un elettrone se ne eccita un altro ad uno stato virtuale, e così via. In assenza di correlazione elettronica, gli stati cationici presenterebbero il solo contributo della configurazione 1h:

$$|l\rangle = \hat{a}_i |\Phi_0\rangle \quad (1.4)$$

L'accoppiamento degli stati cationici risulta essere la causa del fenomeno di migrazione di carica.

Tuttavia, è stato recentemente dimostrato che la migrazione di carica può essere indotta anche in assenza di correlazione elettronica, per effetto della pura sovrapposizione di stati elettronici[7]. Questo tipo di migrazione viene

indotta da un impulso avente una larga banda spettrale in grado di popolare un numero elevato di stati elettronici eccitati (configurazione 1h).

## 1.2 Migrazione di carica nell'amminoacido Fenilalanina

La migrazione di carica indotta nell'amminoacido fenilalanina rappresenta un esempio di migrazione di carica indotta dalla pura sovrapposizione di un numero elevato di stati elettronici di valenza eccitati. Si tratta di un esperimento di spettroscopia risolta in tempo eseguito tramite l'utilizzo della sorgente XUV descritta in questa tesi.

La tecnica utilizzata è stata quella del *pump-probe* ottico. Il fascio di pompa (*pump*) ha la funzione di indurre le dinamiche che si vogliono studiare, mentre il fascio di sonda (*probe*) ha la funzione di frammentare il campione sotto osservazione, rendendolo rilevabile da uno spettrometro di massa. In particolare, gli impulsi XUV, utilizzati come fascio di pompa, sono stati isolati dal treno di impulsi generato dal processo di HHG mediante la tecnica di gating di ionizzazione[9], che spiegherò in seguito, e presentano una durata inferiore ai  $300\text{as}$  e un'energia compresa tra  $15$  e  $35\text{eV}$  per fotone. Grazie alla loro breve durata è possibile trascurare il riarrangiamento elettronico durante il processo di eccitazione. Mentre, come fascio di sonda sono stati utilizzati gli impulsi NIR da pochi cicli ottici utilizzati per la generazione degli impulsi XUV. Essi presentano una durata temporale pari a  $4\text{fs}$ . La fenilalanina è un amminoacido di tipo  $\alpha$  in cui il gruppo laterale è un gruppo benzilico. Essa è stata evaporata mediante la tecnica di desorbimento termale laser-indotto (LITD). Il campione è stato depositato su un sottile foglio metallico e successivamente è stato evaporato utilizzando un fascio laser in continua. Rispetto all'utilizzo di un solvente si ottengono notevoli vantaggi: la cross section del processo di ionizzazione è elevata, dato che non si ha ricombinazione di carica come avverrebbe in un solvente, e gli elettroni e gli ioni isolati risultano facilmente rilevabili in fase gassosa.

I frammenti molecolari prodotti dall'interazione con i fasci di pompa e di sonda sono raccolti da uno spettrometro di massa a tempo di volo lineare in cui il foglio metallico è stato integrato direttamente nell'elettrodo repulsivo[10]. Gli esperimenti sono stati eseguiti variando il ritardo  $\tau$  tra il primo ed il secondo impulso. Per ritardi negativi il campione interagisce prima con l'impulso NIR e successivamente con l'impulso XUV. La migrazione di carica ultraveloce si è manifestata come un'oscillazione di durata inferiore ai  $4.5\text{fs}$  nella generazione del dicatione immonio, la cui struttura consiste in  $^{++}\text{NH}_2 - \text{CH} - \text{R}$ . Il processo è indotto da una generazione improvvisa di un pacchetto d'onda elettronico, che si muove lungo la catena molecolare. Numerose simulazioni

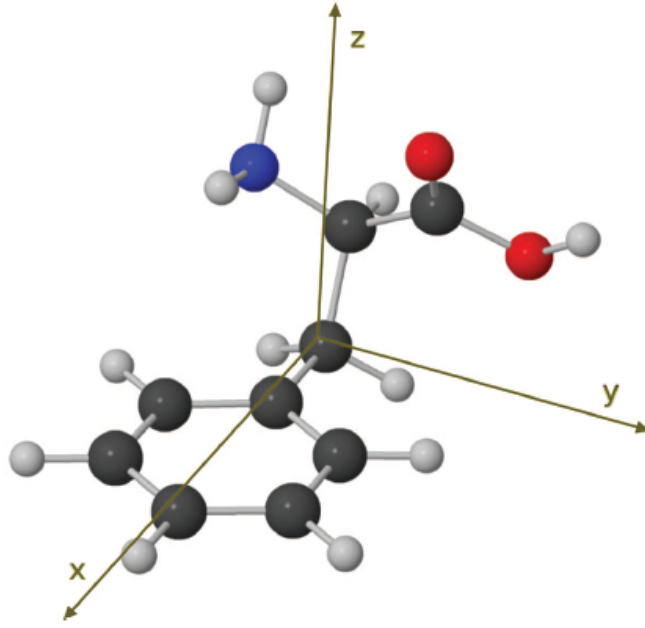


Figura 1.4: *Struttura tridimensionale del conformero più abbondante presente in natura della fenilalanina. Le sfere nere rappresentano gli atomi di carbonio, quelle grigie rappresentano gli atomi di idrogeno, quelle blu rappresentano l'azoto e quelle rosse rappresentano l'ossigeno.*

dell'evoluzione temporale di un pacchetto d'onda elettronico generato da un impulso XUV ad attosecondi supportano l'interpretazione dei dati sperimentali in termini di migrazione di carica risultante da dinamiche elettroniche precedenti al riarrangiamento nucleare. I dati sperimentali acquisiti per la generazione del dicatione immonio mostrano un tempo di salita di  $\sim 10$  fs e un decadimento esponenziale con costante di  $\sim 25$  fs, come mostrato in Figura (1.6(A)). Risulta ben visibile l'oscillazione nell'efficienza di produzione del dicatione che viene ben fittata con una funzione sinusoidale di frequenza  $0.234$  PHz (corrispondente ad un periodo di oscillazione di  $4.3$  fs). I dati sperimentali sono stati analizzati utilizzando anche una trasformata di Fourier tempo dipendente, come mostrato in Figura (1.6(A)). Essa, seppur penalizzando la risoluzione in frequenza, permette di includere nello stesso grafico le informazioni temporali e quelle spettrali. Con questa tecnica è stato possibile constatare che a ritardi piccoli tra fascio di pompa e di sonda sono presenti due componenti spettrali, attorno a  $0.14$  e  $0.3$  PHz. Mentre, un picco più intenso e largo si forma attorno a  $0.24$  PHz, in accordo con il fit sinusoidale utilizzato, in circa  $15$  fs e scompare dopo circa  $35$  fs, con una larghezza spettrale che aumenta lentamente all'aumentare del ritardo.

Da questi risultati sperimentali è stato possibile concludere che le oscillazioni ultraveloci nell'evoluzione temporale dell'efficienza di produzione del dicatione non possono essere collegate a dinamiche nucleari. Infatti, calcoli di

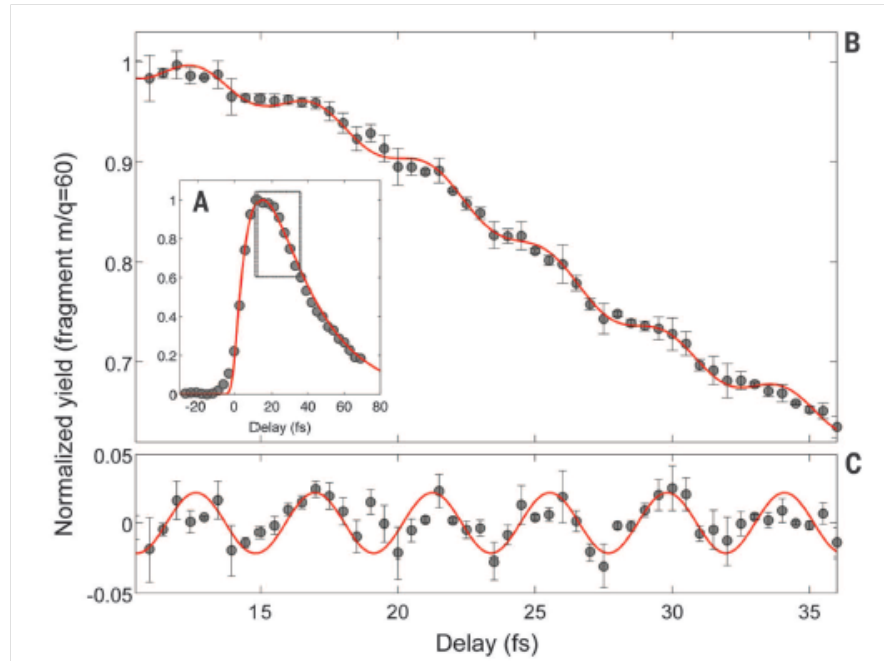


Figura 1.5: **(A)** Generazione del dicatione immonio ( $m/q = 60$ ) in funzione del ritardo tra fascio di pompa e fascio di sonda, misurata con passi temporali di 3fs. La curva rossa rappresenta il fit ottenuto con un esponenziale avente tempo di salita di 10fs e un esponenziale avente una costante di decadimento di 25fs. **(B)** Generazione del dicatione immonio in funzione del ritardo tra fascio di pompa e fascio di sonda, misurata con passi temporali di 0.5fs, avente come finestra temporale quella indicata in figura A. La curva rossa rappresenta il fit ottenuto con una curva sinusoidale di frequenza 0.234PHz. **(C)** Curva ottenuta dalla differenza tra i dati sperimentali e il fit esponenziale mostrato in figura A. La curva rossa rappresenta il fit ottenuto con una curva sinusoidale di frequenza 0.234PHz.

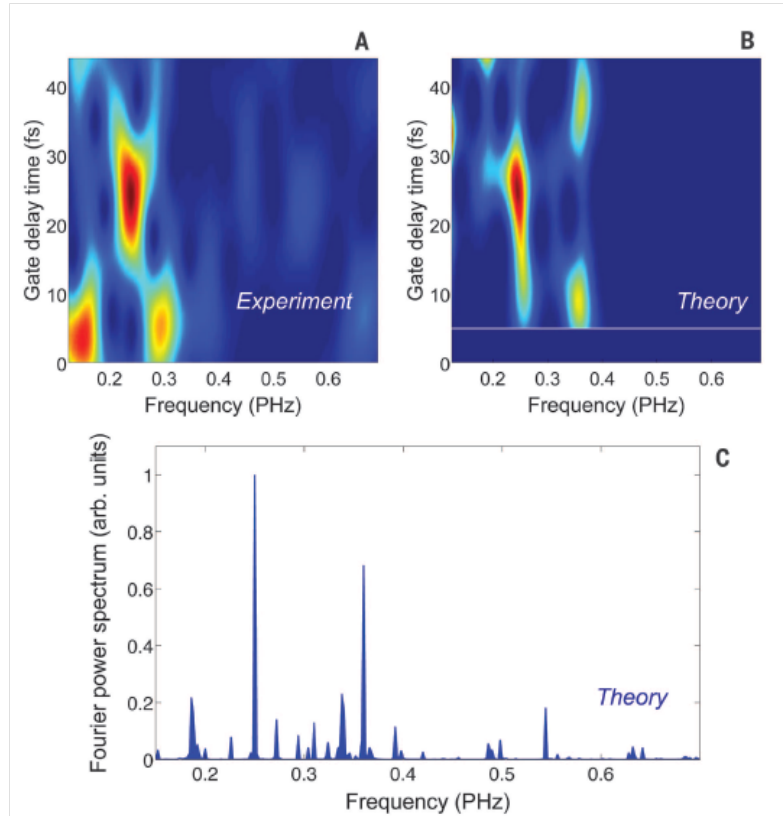


Figura 1.6: **(A)** Spettrogramma sperimentale del conformero più abbondante. **(B)** Spettrogramma calcolato per la densità di lacune integrata sul gruppo amminico del conformero più abbondante, considerando una risoluzione temporale di circa 3fs. La trasformata di Fourier tempo dipendente è stata calcolata usando una finestra gaussiana  $g(t - t_d) = \exp[-(t - t_d)^2/t_0^2]$ , con  $t_0 = 10\text{fs}$  e con la posizione del picco corrispondente a  $t_d$ . **(C)** Spettro di potenza di Fourier della densità di buche calcolata e integrata sul gruppo amminico per il conformero più abbondante.

chimica quantistica sulla fenilalanina hanno mostrato che la frequenza vibrazionale più alta corrisponde a  $0.11PHz$  ed è associata ai modi di stretching X-H, mentre le vibrazioni dello scheletro molecolare sono ancora più lente. In ogni caso una parziale influenza nucleare non può essere completamente esclusa, poichè, ad esempio, lo stretching dei legami tra atomi di carbonio di pochi picometri possono avvenire in pochi femtosecondi e possono perciò cambiare le dinamiche elettroniche[11,12].

L'andamento oscillatorio nella generazione del dicatione immonio viene osservato anche senza selezionare un conformero particolare. Gli amminoacidi, infatti, sono molecole grandi con una struttura piuttosto flessibile e questo fa sì che in natura esistano diverse configurazioni per ognuno di essi, dette conformeri. Gli esperimenti sono stati svolti a circa  $430K$ , temperatura in cui sopravvivono solo i 6 conformeri più stabili della fenilalanina. Per investigare ulteriormente le dinamiche misurate, sono state anche variate l'energia dei fotoni e la banda spettrale dell'impulso di pompa, inserendo un foglio di Indio nel cammino ottico del fascio XUV. Lo spettro ottenuto era costituito da un picco di larghezza a metà altezza di  $3eV$ , centrato a  $15eV$  e avente una coda che si estendeva fino a  $25eV$ . L'energia dell'impulso risultava quindi ridotta rispetto allo spettro precedente. Con il nuovo spettro XUV, il frammento di dicatione immonio è risultato poco visibile: ciò ha suggerito che la formazione del dicatione coinvolge stati eccitati relativamente alti del catione, che non possono quindi essere raggiunti con la nuova banda energetica degli impulsi XUV. Il piccolo quantitativo di frammento formato viene attribuito all'assorbimento multifotonico del fascio di sonda che, essendo un processo poco probabile, produce una scarsa quantità di dicatione.

Inoltre, sono stati anche eseguiti calcoli teorici sulle dinamiche delle lacune indotte da un impulso ad attosecondi simile a quello usato negli esperimenti. Data l'alta frequenza della banda spettrale e la sua larghezza, vi sono molteplici canali di ionizzazione aperti e ciò porta ad una sovrapposizione di stati del catione e alla successiva formazione di un pacchetto d'onda elettronico. Le intensità degli eventi di ionizzazione per ogni canale aperto sono state determinate utilizzando la teoria perturbativa tempo dipendente al primo ordine e la teoria del funzionale della densità[13-15], il cui utilizzo era già risultato idoneo per altri sistemi complessi simili a questo. Trascurando l'interazione del fotoelettrone con gli (N-1) elettroni rimanenti nel catione, la densità elettronica della molecola viene descritta come:

$$\rho_{ion}(\vec{r}, t) = \sum_{\alpha} \left( \sum_{\alpha' \neq \alpha} \gamma_{\alpha'\alpha'}^{(ion)} \right) \varphi_{\alpha}^2(\vec{r}) - \sum_{\alpha\alpha'; \alpha' \neq \alpha} \gamma_{\alpha\alpha'}^{(ion)} e^{i(E_{\alpha'} - E_{\alpha})t} \varphi_{\alpha}(\vec{r}) \varphi_{\alpha'}(\vec{r}) \quad (1.5)$$

dove  $\varphi_{\alpha}(\vec{r})$  è l'orbitale molecolare  $\alpha$  e  $\gamma_{\alpha\alpha'}^{(ion)}$  è l'elemento della matrice di

densità ridotto:

$$\gamma_{\alpha'\alpha'}^{(ion)} = \sum_l \int c_{\alpha l}(\epsilon) c_{\alpha' l}^*(\epsilon) d\epsilon \quad (1.6)$$

La densità di buche è data dalla differenza tra la densità elettronica della molecola neutra, indipendente dal tempo, e la densità elettronica del catione,  $\rho_{hole}(\vec{r}, t) = \rho_{neutral}(\vec{r}) - \rho_{ion}(\vec{r}, t)$ :

$$\rho_{hole}(\vec{r}, t) = \sum_{\alpha} (1 - \sum_{\alpha' \neq \alpha} \gamma_{\alpha'\alpha'}^{(ion)}) \varphi_{\alpha}^2(\vec{r}) + \sum_{\alpha \alpha'; \alpha' \neq \alpha} \gamma_{\alpha \alpha'}^{(ion)} e^{i(E_{\alpha'} - E_{\alpha})t} \varphi_{\alpha}(\vec{r}) \varphi_{\alpha'}(\vec{r}) \quad (1.7)$$

dove

$$\rho_{neutral}(\vec{r}) = \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha}^2(\vec{r}) \quad (1.8)$$

Dalle intensità ottenute è stato calcolato il pacchetto d'onda elettronico reale, utilizzando lo spettro reale dell'impulso XUV. Inoltre, l'evoluzione del pacchetto d'onda elettronico è stata calcolata usando il formalismo standard della matrice densità tempo dipendente[13-15], in cui il sistema è descritto dalla somma delle funzioni hamiltoniane associate alle singole particelle. Essa è un'approssimazione ragionevole in questo caso, poichè i cambiamenti nella densità di carica elettronica sono dovuti per lo più alla sovrapposizione coerente di stati del catione indotti dall'impulso XUV. Quindi, processi di ordine maggiore in cui sono eccitati elettroni aggiuntivi giocano un ruolo minore nelle dinamiche osservate. La densità di lacune è stata calcolata come la differenza tra la densità elettronica della molecola neutra, che non dipende dal tempo, e la densità elettronica del catione, misurata dall'istante di eccitazione indotta dall'impulso XUV fino ai successivi 500fs.

Dato che negli esperimenti le molecole non erano allineate, le dinamiche di carica sono state calcolate assumendo un'eccitazione indotta da un campo elettrico polarizzato lungo tre direzioni ortogonali. In questo modo è stata simulata un'orientazione molecolare randomica. Per un'analisi più accurata, la densità delle lacune è stata integrata su porzioni selezionate della molecola. Le frequenze a cui si ha battimento sono quelle osservate quando la densità di carica è integrata attorno al gruppo amminico. Sebbene le frequenze dei picchi rilevanti dipendano dal conformero particolare, si ha come caratteristica in comune la presenza di tre gruppi dominanti di picchi di Fourier, compresi tra 0.15 e 0.4PHz. Sono stati poi analizzati i risultati numerici, usando la stessa procedura di trasformata di Fourier tempo dipendente applicata ai dati sperimentali. Anche in questo caso è stato osservato un picco dominante attorno a 0.25PHz, che si forma in 15fs circa e svanisce in circa 35fs. Una componente a frequenza più alta è presente attorno a 0.36PHz per due intervalli di ritardo differenti: al di sotto di 15fs e al di sopra di 30fs. Per ritardi inferiori a 15fs questa componente può essere associata al picco sperimentale osservato

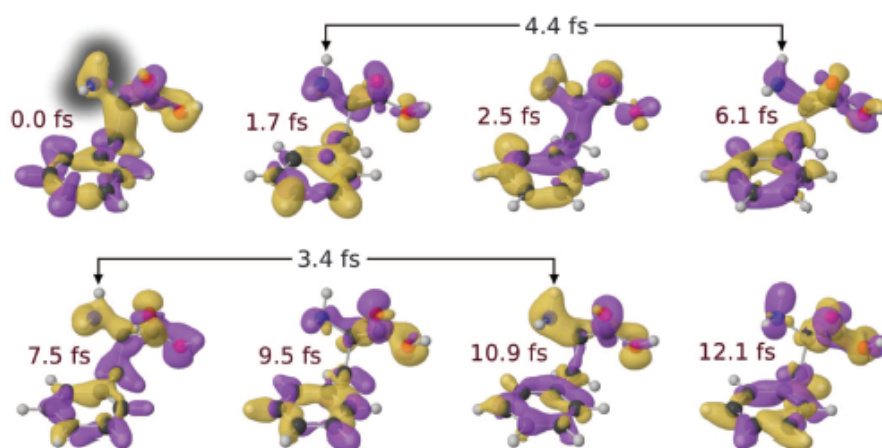


Figura 1.7: *Variazione relativa della densità di lacune rispetto alla media temporale in funzione del tempo del conformero più abbondante. Vengono indicati i due valori di cutoff: in giallo  $+10^{-4}$  unità arbitrarie e in viola  $-10^{-4}$  unità arbitrarie. L'istante di tempo iniziale è riferito alla fine dell'impulso XUV. Sono indicate con delle frecce le immagini aventi delle densità simili sul gruppo amminico, che è stato indicato da un contorno scuro nella prima immagine.*

attorno a  $0.30PHz$  nella stessa finestra di ritardo pump-probe. L'evoluzione temporale delle componenti è una conseguenza dell'eccitazione a banda larga dell'impulso XUV: vengono creati diversi battimenti che hanno un'influenza l'uno sull'altro difficilmente interpretabile. Nonostante ciò, si ottiene un buon accordo tra le simulazioni e i dati sperimentali e la differenza di intensità delle varie componenti spettrali è dovuta al fatto che nella simulazione non è inclusa l'interazione dell'impulso NIR con il campione.

Tuttavia, anche se i dati teorici risultano in accordo con quelli sperimentali, non è possibile escludere del tutto che le dinamiche nucleari, che non sono state incluse nelle simulazioni, abbiano un ruolo nell'evoluzione temporale delle frequenze misurate. Un risultato importante ottenuto dalle simulazioni è che le frequenze di battimento osservate sperimentalmente hanno origine dalle dinamiche di carica attorno al gruppo amminico. Si giunge alla conclusione che queste modulazioni periodiche sono per lo più dovute all'assorbimento del fascio di probe da parte del gruppo amminico. L'evoluzione della densità di buche attorno a questo gruppo funzionale crea un'interazione selettiva tra esso e il fascio di sonda. In Figura (1.7) viene mostrata la variazione della densità di lacune rispetto alla densità di lacune media in funzione del tempo. Nonostante le dinamiche osservate non possano essere ricondotte ad una semplice migrazione di carica da una parte all'altra della molecola, il concetto di migrazione di carica resta valido. La misura eseguita sulla fenilalanina ha permesso di dimostrare che i moti coerenti di carica in una molecola complessa possono essere indotte da impulsi ad attosecondi su una scala temporale molto più

piccola di quella della risposta vibrazionale del sistema. La misura diretta di una dinamica elettronica ultraveloce in un amminoacido rappresenta un punto cruciale per l'estensione della metodologia ad attosecondi a sistemi complessi. Tuttavia, utilizzare come fascio di pompa degli impulsi XUV a banda larga presenta delle limitazioni: la loro elevata energia induce inevitabilmente dei processi nelle shell interne delle molecole (emissione Auger, eventi di shake-up e shake-off) e la loro larga banda spettrale induce delle dinamiche molto difficili da interpretare. Al contrario, utilizzando degli impulsi UV generati con il processo di generazione di terza armonica a partire da un impulso NIR da pochi cicli ottici, si eccitano solo le dinamiche relative agli elettroni di valenza e viene facilitata l'interpretazione delle dinamiche indotte, dal momento che gli impulsi UV possiedono una banda spettrale più stretta degli impulsi XUV.

## Capitolo 2

# Processi di generazione di impulsi UV ed XUV da pochi cicli ottici

I processi di generazione utilizzati per il vicino ultravioletto e l'estremo ultravioletto sono rispettivamente il processo di generazione di terza armonica e il processo di generazione di armoniche di ordine elevato. In entrambi i casi la generazione avviene focalizzando un fascio NIR da pochi cicli ottici in una celletta riempita con un gas nobile. La differenza tra i due processi consiste nell'estrema non linearità del processo di HHG.

### 2.1 Generazione di terza armonica in gas

Gli impulsi NIR da pochi cicli ottici utilizzati per la generazione di terza armonica in gas presentano una banda compresa tra 600 e 900nm e una durata temporale minima (impulso limitato per trasformata di Fourier) pari a 7fs. Il mezzo di generazione scelto è un gas nobile. In questo modo la dispersione introdotta sugli impulsi UV da parte del mezzo sarà minima e, utilizzando degli impulsi NIR limitati per trasformata di Fourier, sarà possibile ottenere degli impulsi nel vicino ultravioletto vicini al limite imposto dalla trasformata di Fourier, senza dover ricorrere a tecniche sofisticate per il controllo della dispersione[16]. Inoltre, utilizzando un processo non lineare del terzo ordine, la durata temporale degli impulsi ultravioletti risulterà ridotta di un fattore  $\sqrt{3}$ :  $\tau_{3\omega} = \tau_0/\sqrt{3}$ , dove  $\tau_0$  corrisponde alla durata temporale dell'impulso NIR. Partendo da impulsi NIR di durata di 7fs ci aspettiamo di ottenere degli impulsi UV vicini a 4fs. Poichè le componenti spettrali dell'ultravioletto più estremo vengono parzialmente assorbite dall'aria risulta necessario mantenere la propagazione degli impulsi UV in vuoto per preservare la loro durata temporale. Le limitazioni cui si deve far fronte in questo tipo di generazione sono

la formazione di plasma e la conseguente defocalizzazione del fascio. Andiamo ora a ricavare l'efficienza del processo di generazione di terza armonica, a partire dall'equazione di propagazione dell'impulso, e a descrivere gli altri processi che avvengono durante la generazione.

La generazione di terza armonica è un processo non lineare del terz'ordine che viene generato facendo incidere un intenso campo elettromagnetico sul mezzo scelto per la generazione. In questo modo viene indotta una polarizzazione non lineare nel mezzo che si manifesta nella formazione di dipoli atomici in grado di emettere delle componenti spettrali diverse da quelle in entrata. Nel nostro caso viene emessa la terza armonica del campo incidente. Nell'ottica non lineare la polarizzazione può essere espressa come una serie di potenze del campo elettrico:

$$P(z, t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2 + \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3 + \dots \quad (2.1)$$

dove si può distinguere tra parte lineare e parte non lineare:  $P(z, t) = P_L + P_{NL}$ . Il mezzo di generazione utilizzato è un gas, quindi un mezzo isotropo. Questo implica che la polarizzazione indotta abbia solamente le componenti non lineari dispari[17]. Di conseguenza, la generazione di terza armonica sarà raggiunta solo da un processo di generazione diretta: ovvero, 3 fotoni NIR verranno annichilati creando un fotone UV. Ipotizzando di avere una propagazione del campo lungo l'asse  $z$  e utilizzando l'approssimazione di onda piana è possibile trascurare qualsiasi variazione sul piano  $xy$  del campo elettrico. Pertanto, l'equazione di propagazione risulta:

$$\frac{\delta^2 E}{\delta z^2} - \frac{1}{c_0^2} \frac{\delta^2 E}{\delta t^2} = \mu_0 \frac{\delta^2 P_L}{\delta t^2} + \mu_0 \frac{\delta^2 P_{NL}}{\delta t^2} \quad (2.2)$$

Il campo elettrico, nel caso di impulso ultrabreve, è costituito da un involuppo moltiplicato ad un'onda portante:

$$E(z, t) = A(z, t) \cos[\omega_0 t - k_0 z + \Phi(z, t)] \quad (2.3)$$

Utilizzando un involuppo complesso:  $A(z, t) = A'(z, t) e^{i\Phi(z, t)}$ , l'equazione (2.3) può essere riscritta nel seguente modo:

$$E(z, t) = \frac{1}{2} A(z, t) e^{i(\omega t - kz)} \quad (2.4)$$

dove viene omissso che il campo elettrico corrisponderà alla sola parte reale di questa espressione, essendo il campo elettrico una grandezza fisica reale. Come già detto, nel nostro caso la polarizzazione non lineare è composta dai soli termini dispari. Inoltre, risulta possibile fermare la serie di potenze al terz'ordine,

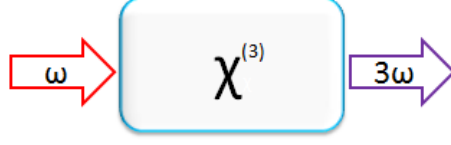


Figura 2.1: Schematizzazione del processo di generazione di terza armonica.

poichè i termini di ordine superiore forniscono un contributo trascurabile:

$$P_{NL}(z, t) = p_{NL}(z, t)e^{i(\omega_0 t - k_p z)} = \frac{1}{8}\chi^{(3)}\epsilon_0 A^3 e^{i3(\omega t - kz)} \quad (2.5)$$

Le derivate temporali della polarizzazione non lineare presentano la seguente forma:

$$\frac{\delta P_{NL}}{\delta t} = \left( \frac{\delta p_{NL}}{\delta z} + i\omega_0 \right) e^{i(\omega_0 t - k_p z)}, \quad (2.6)$$

$$\frac{\delta^2 P_{NL}}{\delta t^2} = \left( \frac{\delta^2 p_{NL}}{\delta t^2} + \frac{2i\omega_0 \delta p_{NL}}{\delta t} - \omega_0^2 p_{NL} \right) e^{i(\omega_0 t - k_p z)} \quad (2.7)$$

Nella derivata seconda i primi due termini sono trascurabili rispetto al terzo e di conseguenza possono essere omessi:  $\delta^2 p_{NL}/\delta t^2$ ,  $2i\omega_0 \delta p_{NL}/\delta t \ll \omega_0^2 p_{NL}$ . Quindi, l'equazione (2.2) può essere quindi riscritta nel seguente modo:

$$\frac{\delta^2 E}{\delta z^2} - \frac{1}{c_0^2} \frac{\delta^2 E}{\delta t^2} = \mu_0 \frac{\delta^2 P_L}{\delta t^2} - \mu_0 \omega_0^2 P_{NL} e^{i(\omega_0 t - k_p z)} \quad (2.8)$$

Infine, applicando l'approssimazione di involuppo lentamente variabile (SVEA), otteniamo:

$$\frac{\delta A}{\delta z} + \frac{1}{v_{g0}} \frac{\delta A}{\delta t} - \frac{i}{2} k_0'' \frac{\delta^2 A}{\delta t^2} = -i \frac{\mu_0 \omega_0 c_0}{2n_0} p_{NL} e^{-i\Delta k z} \quad (2.9)$$

inserendo la componente non lineare della polarizzazione espressa nell'equazione (2.5), troviamo:

$$\frac{\delta A_{3\omega}}{\delta z} + \frac{1}{v_{g3\omega}} \frac{\delta A_{3\omega}}{\delta t} - \frac{i}{2} k_0'' \frac{\delta^2 A_{3\omega}}{\delta t^2} = -i \gamma A_\omega^3 e^{-i\Delta k z} \quad (2.10)$$

dove  $\gamma = \chi^{(3)} 3\omega c_0 \mu_0 / 16n_{3\omega}$ .  $\Delta k$  rappresenta il *mismatch* tra i vettori d'onda generati a seguito del processo non lineare e i vettori d'onda del fascio utilizzato per la generazione di terza armonica. Di conseguenza, la grandezza  $\Delta k z$  rappresenta il mismatch di fase (*phase matching*). Per ottenere una generazione di terza armonica efficiente è importante soddisfare la condizione di *phase matching*:  $\Delta k = k_p - k_0 = k(3\omega) - 3k(\omega) = 0$ , dove  $k_p$  è il vettore d'onda del

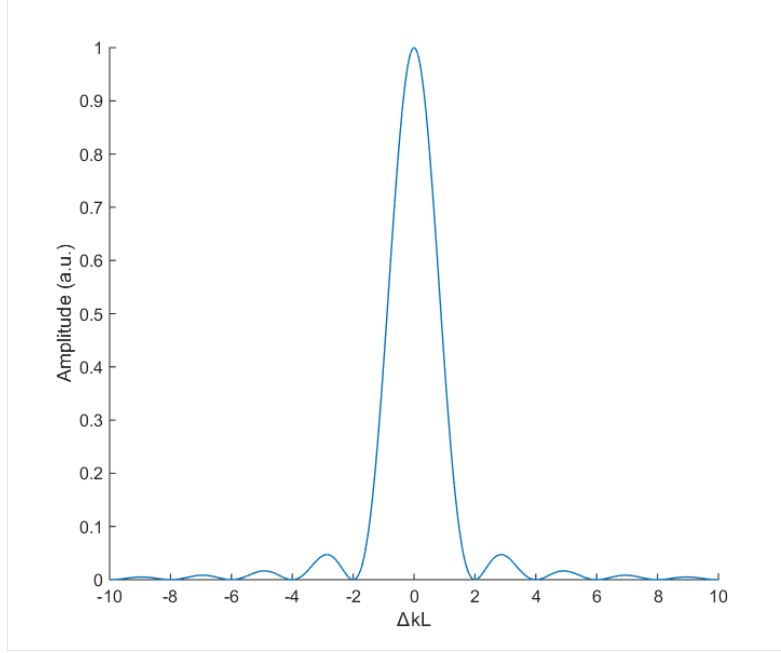


Figura 2.2: *Effetto del mismatch di fase sull'efficienza del processo di generazione di terza armonica.*

campo indotto dalla polarizzazione e  $k_0$  è quello del campo incidente. Infatti, soddisfare l'equazione di phase matching equivale ad avere un'interferenza costruttiva tra il campo generante e quello generato. Purtroppo, le tecniche convenzionali che permettono di soddisfare la condizione di phase matching sono difficilmente applicabili ai gas e di conseguenza il phase matching perfetto può essere realizzato in un solo punto ben definito del mezzo, mentre negli altri punti la condizione non sarà pienamente soddisfatta. Tuttavia, utilizzare un mezzo gassoso permette di avere una dispersione trascurabile causata dal passaggio nel mezzo e di non avere problemi di danneggiamento indotti dalla focalizzazione del fascio laser, problema che si presenterebbe utilizzando un cristallo. La dispersione temporale introdotta in un impulso dal passaggio in un mezzo può essere approssimata alla seguente formula, che presuppone l'utilizzo di un impulso gaussiano[9]:

$$\tau_{out} = \tau_p \sqrt{1 + (L/L_D)^2} \quad (2.11)$$

dove  $\tau_p$  è la durata temporale di partenza dell'impulso,  $L$  è la lunghezza del mezzo e  $L_D = \tau_p^2/k_0''$  è la lunghezza di dispersione. Il fattore determinante nella variazione temporale dell'impulso è la dispersione della velocità di gruppo (GVD):  $k_0'' = \frac{\delta^2 k}{\delta \omega^2} |_{\omega_0}$ , dove  $\omega_0$  è la frequenza portante dell'impulso. La dispersione delle velocità di gruppo è dovuta al fatto che diverse componenti spettrali di un impulso in un mezzo dispersivo vedono diversi indici di rifrazione e ,perciò, vengono accelerati o rallentati in modo differente. Quando la

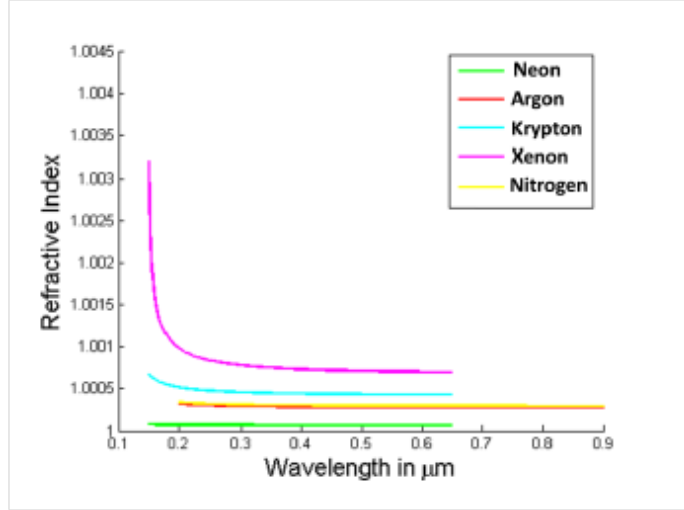


Figura 2.3: *Equazioni di Sellmeier tabulate per vari gas inerti*[19].

durata temporale di un impulso è limitata dal principio di indeterminazione tempo-frequenza, esso viene detto limitato per trasformata di Fourier. Mentre, quando la durata temporale di un impulso è superiore al limite imposto dalla trasformata di Fourier esso viene detto disperso. La dispersione introdotta può essere positiva, quando la frequenza istantanea aumenta nel tempo o negativa, quando la frequenza istantanea diminuisce nel tempo. Per calcolare la GVD si utilizzano le equazioni di Sellmeier. Queste equazioni sono empiriche e vengono utilizzate per stabilire la variazione dell'indice di rifrazione di un materiale in funzione della lunghezza d'onda della luce che ci passa attraverso. Esse si basano sul fit dei dati sperimentali ottenuto con il metodo dei minimi quadrati e di solito presentano la seguente forma:

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_i \frac{B_i \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} \quad (2.12)$$

dove i termini  $\lambda_i$  possono essere visti come le varie righe di risonanza del materiale e  $B_i$  come le loro intensità. Il fit solitamente viene fatto utilizzando dai 3 ai 5 termini. Esistono diverse equazioni di Sellmeier, a seconda della lunghezza d'onda che si vuole analizzare e del tipo di materiale che si utilizza. Solitamente queste equazioni danno un buon fit sperimentale se ci si pone in una regione spettrale lontana dalle righe di assorbimento. La dispersione può essere espressa in termini matematici assumendo che la dispersione delle varie componenti spettrali sia piccola rispetto a quella della frequenza centrale  $\omega_0$ . In questo caso la costante di propagazione  $k$  di una data frequenza  $\omega$  può essere espressa sotto forma di espansione di Taylor:

$$k(\omega) = k(\omega_0) + \left. \frac{\delta k}{\delta \omega} \right|_{\omega_0} (\omega - \omega_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{\delta^2 k}{\delta \omega^2} \right|_{\omega_0} (\omega - \omega_0)^2 + \dots \quad (2.13)$$

Il collegamento con le equazioni di Sellmeier risiede nella relazione  $k(\omega) = \frac{\omega}{c}n(\omega)$ . La velocità di fase di una data frequenza sarà perciò  $c(\omega) = \frac{\omega}{k(\omega)}$ ; la velocità di gruppo  $v_g$  che indica la velocità dell'involuppo è legata al secondo termine dell'espansione dalla relazione  $v_g^{-1} = \frac{\delta k}{\delta \omega} \Big|_{\omega_0}$ , mentre il terzo termine rappresenta la GVD. Nel regime di frequenze ottiche una GVD positiva viene detta dispersione normale, poichè le risonanze più forti sono localizzate nella parte ultravioletta dello spettro. Al contrario, una GVD negativa viene detta dispersione anomala. Nella Figura (2.3) sono riportate le variazioni dell'indice di rifrazione al variare della lunghezza d'onda per i gas utilizzabili nella generazione di terza armonica. Come si può notare, si ha una variazione trascurabile per lunghezze d'onda maggiori di  $200nm$ . Per questo motivo, è possibile eliminare il termine associato alla dispersione nell'equazione di propagazione (2.10):  $\frac{i}{2k_0''} \frac{\delta^2 A_{3\omega}}{\delta t^2} \simeq 0$ . Potendo trascurare la componente dispersiva e cambiando sistema di riferimento da esterno all'onda ad interno ( $T = t - \frac{z}{v_{g3\omega}}$ ), l'equazione (2.10) può essere riscritta nel modo seguente:

$$\frac{\delta A_{3\omega}}{\delta z} = -i\gamma A_{\omega}^3 e^{-i\Delta k z} \quad (2.14)$$

Integrando su  $z$  da 0 a  $L$  si ottiene:

$$A_{3\omega}(L) = -i\gamma A_{\omega}^3 \int_0^L e^{i\Delta k z} dz = -i\gamma A_{\omega}^3 \left( \frac{e^{i\Delta k L} - 1}{i\Delta k} \right) \quad (2.15)$$

Considerando che  $I = \frac{nc}{2\pi}|A|^2$ , l'intensità trasmessa risulta quindi:

$$I(3\omega, L) = |\chi^{(3)}|^2 \left( \frac{(3\omega)^2}{64n_{3\omega}n_{\omega}c^2} \right) L^2 I^3(\omega) \text{sinc}^2 \left( \frac{\Delta k L}{2} \right) \quad (2.16)$$

L'efficienza del processo è data da:

$$\eta_{THG} = \frac{I(3\omega, L)}{I(\omega)} = \kappa L^2 I^2(\omega) \text{sinc}^2 \left( \frac{\Delta k L}{2} \right) \quad (2.17)$$

Consideriamo ora gli altri processi del terz'ordine che vengono raccolti sotto il termine di *effetto Kerr* e il fenomeno di defocalizzazione indotta dal plasma. Tutti questi processi inducono una variazione nell'indice di rifrazione. Come prima cosa è necessario comprendere che cosa è il plasma: esso è definito come un "gas ionizzato"[20], ovvero un ensemble di ioni ed elettroni. Focalizzando un laser ad alta intensità (intensità di soglia per la generazione di plasma  $I \sim 10^{11}W/cm^2$ ) su un materiale dielettrico è possibile indurre il processo di ionizzazione fino ad arrivare alla generazione di plasma. Questo porta ad una risposta elettrica del mezzo che lo trasforma in un materiale conduttivo. La formazione di questo strato di elettroni liberi viene vista dall'impulso come una densità di corrente  $J \neq 0$ . Essa dovrà quindi essere inserita nell'equazione

di propagazione nel modo seguente:

$$\nabla^2 E(r, z, t) = \mu_0 \left[ \frac{\delta J(r, z, t)}{\delta t} + \frac{\delta^2 P_{NL}(r, z, t)}{\delta t^2} \right] \quad (2.18)$$

In questo caso è più comodo utilizzare la geometria cilindrica. Il termine di sorgente  $J$ , infatti, ha una dipendenza radiale dallo spazio:

$$\frac{\delta J(r, z, t)}{\delta t} = \epsilon_0 \omega_p^2(r, t) E(r, z, t) \quad (2.19)$$

dove

$$\omega_p^2(r, t) = \sqrt{\frac{n_e(r, t) e^2}{m_e \epsilon_0}} \quad (2.20)$$

è la pulsazione istantanea di plasma e la densità elettronica  $n_e$  è data da:[17,21]

$$n_e(r, t) = N \left\{ 1 - \exp \left[ - \int_{-\infty}^t w(r, t') dt' \right] \right\} \quad (2.21)$$

dove  $w(r, t)$  è il rate di ionizzazione ottica. Esso è funzione dello stesso campo elettrico, mentre  $N$  è la densità elettronica iniziale del mezzo. L'equazione (2.19) è ottenuta assumendo che gli elettroni generati dalla ionizzazione ottica arrivino nello stato continuo con velocità nulla. Limitando la nostra analisi agli effetti non lineari del terz'ordine e ponendoci in regime di ionizzazione multifotone, la polarizzazione e la corrente possono essere descritte in un modo analogo a quello del campo elettrico:

$$P_{NL}(r, z, t) = \frac{B(r, z, t)}{2} e^{[i(\omega_0 t - k_0 z + \Phi)]} + c.c. \quad (2.22)$$

$$\frac{\omega_p^2(r, t)}{c^2} E(r, z, t) = \frac{C(r, z, t)}{2} e^{[i(\omega_0 t - k_0 z + \Phi)]} + c.c. \quad (2.23)$$

Ponendoci in un sistema di riferimento interno all'impulso ( $R=r, Z=z, T=t - z/v_g$ ) e applicando l'approssimazione SEWA[22], si ottiene:

$$\frac{\delta A(T)}{\delta Z} = \frac{i}{2k_0} \left( 1 - \frac{i}{\omega_0} \frac{\delta}{\delta T} \right)^{-1} C(T) - \frac{i\mu_0 \omega_0^2}{2k_0} \left( \left( 1 - \frac{i}{\omega_0} \frac{\delta}{\delta T} \right) B(T) \right) \quad (2.24)$$

dove il primo termine a secondo membro è dato dalla ionizzazione, mentre il secondo dalla polarizzazione non lineare del mezzo. Per quanto riguarda la ionizzazione dall'equazione (2.23), si ricava:

$$C(R, T) = \frac{\omega_p^2(R, T)}{c^2} \quad (2.25)$$

Vi sono differenti regimi di fotoionizzazione, i quali dipendono fortemente dal campo ionizzante. Per poter distinguere questi regimi è necessario il parametro

di Keldysh, che possiede la seguente espressione[23]:

$$\Gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}} \quad (2.26)$$

dove  $I_p$  è il potenziale di ionizzazione della specie considerata e

$$U_p = \frac{e^2 I}{2m_e \omega_0^2 \epsilon_0 c} \quad (2.27)$$

è l'energia ponderomotiva. Nei regimi in cui  $\Gamma < 1$  si ha la *ionizzazione per effetto tunnel*, mentre in quelli dove  $\Gamma > 1$  si ha la *ionizzazione multifotone*. I due regimi sono molto diversi: nella ionizzazione per effetto tunnel, infatti, il campo elettrico dell'onda elettromagnetica è comparabile al campo Coulombiano; così la barriera di potenziale atomico risulta ridotta dal campo incidente e l'elettrone può fuoriuscire dall'atomo per effetto tunnel. Mentre, nella ionizzazione multifotone l'elettrone è libero di fuoriuscire solo tramite l'assorbimento di un numero intero  $n$  di fotoni, dove  $n \geq I_p/(\hbar\omega_0)$ . Dato che nel nostro caso la generazione di plasma è principalmente dovuta all'assorbimento multifotone, da qui in avanti tratteremo solo il regime di ionizzazione multifotone. In questo regime il rate di ionizzazione può essere espresso come[24]:

$$w(A(R, T)) = \sigma^{(K)} |A(R, T)|^{2K} = \sigma^{(K)} \left( \frac{2I(R, T)}{\epsilon_0 c n_0} \right)^K \quad (2.28)$$

dove  $I(R, T) = (1/2)\epsilon_0 c n_0 |A(R, T)|^2$  è l'intensità e

$$\sigma^{(K)} = \omega_0 \left( \frac{I_p}{\hbar\omega_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{e^2}{8m_e \omega_0^2 I_p} \right)^K \quad (2.29)$$

dove  $K = ([I_p/\hbar\omega_0] + 1)$  è il numero intero di fotoni che devono essere assorbiti dall'atomo, affinché esso venga ionizzato. Quindi, in accordo con le equazioni (2.17) (2.20) e (2.21), la frequenza di plasma  $\omega_p$  e la densità di plasma  $n_e$  dipendono dall'intensità del fascio. Introduciamo ora l'indice di rifrazione del mezzo con la correzione data dalla formazione di plasma[25]:

$$n(R, T) = n_0 - \frac{1}{2} \frac{\omega_p^2(R, T)}{\omega^2} \quad (2.30)$$

Quindi, per un fascio con un profilo gaussiano risulta che l'indice di rifrazione varia con  $R$ , comportandosi da lente non lineare. In particolare, la presenza di plasma porta ad una riduzione dell'indice di rifrazione e di conseguenza ad una defocalizzazione del fascio. Infine, consideriamo il termine nell'equazione (2.24) dato dalla polarizzazione non lineare del mezzo. Come già detto, i gas sono mezzi isotropi e di conseguenza i processi non lineari del secondo

ordine risultano trascurabili. Di conseguenza, la polarizzazione non lineare risulta[17]:

$$P_{NL} = 3\epsilon_0\chi^{(3)}|E|^2E \quad (2.31)$$

dove  $\chi^{(3)}$  è il tensore di suscettibilità non lineare del terz'ordine. Inserendo le equazioni (2.4) e (2.22) nell'equazione (2.31) otteniamo:

$$B(R, T) = \frac{3}{4}\epsilon_0\chi^{(3)}|A(R, T)|^2A(R, T) \quad (2.32)$$

Introduciamo ora la correzione nell'indice di rifrazione dovuta alla polarizzazione non lineare:

$$n = \left(n_0^2 + \frac{3}{4}\chi^{(3)}|A(R, T)|^2\right)^{1/2} \simeq n_0 + \bar{n}_2 \frac{|A(R, T)|^2}{2} \quad (2.33)$$

con  $\bar{n}_2 = 3\chi^{(3)}/(4n_0)$ . Se consideriamo l'intensità del fascio  $I(R, T) = (1/2)\epsilon_0cn_0|A(R, T)|^2$ , l'indice di rifrazione può essere espresso in funzione dell'intensità nel seguente modo:

$$n(R, T) = n_0 + n_2I(R, T) \quad (2.34)$$

con  $n_2 = \bar{n}_2/(\epsilon_0cn_0)$ . L'equazione (2.32) può quindi essere riscritta come:

$$B(R, T) = n_2\epsilon_0^2cn_0^2|A(R, T)|^2A(R, T) = 2n_2\epsilon_0n_0I(R, T)A(R, T) \quad (2.35)$$

Viene quindi introdotta una dipendenza dall'intensità del campo nell'indice di rifrazione del mezzo (*effetto-Kerr*). Questa dipendenza dà luogo a moltri altri processi fisici, come l'*autofocalizzazione* e l'*automodulazione di fase*. L'automodulazione di fase deriva dalla dipendenza dal tempo T dell'intensità del fascio. La fase spettrale introdotta durante una propagazione di lunghezza L risulta infatti:

$$\phi = \omega_0T - k_0(n_0 + n_2I(T))L \quad (2.36)$$

mentre la frequenza istantanea:

$$\omega = \frac{\delta\phi}{\delta T} = \omega_0 - k_0Ln_2 \frac{\delta I}{\delta T} \quad (2.37)$$

Questo shift in frequenza tempo-dipendente porta ad un allargamento spettrale. Quindi, come conseguenza della propagazione non lineare, si ottiene che l'impulso aumenta la sua larghezza di banda. Inoltre, lo spettro presenta delle modulazioni dovute all'interferenza che si viene a creare tra le frequenze presenti due volte: nel fronte di salita e nel fronte di discesa dell'impulso. Per quanto riguarda il self-focusing, invece, il processo deriva semplicemente dalla dipendenza radiale dell'intensità del fascio. Comparando le equazioni (2.30) e (2.34), si nota che l'unica differenza in questo caso è che l'indice di rifrazione si comporta come una lente positiva non lineare e quindi il fascio risulta autofo-

calizzato. Tuttavia, la propagazione nella cella di generazione della radiazione ultravioletta risulta troppo breve (lunghezza della cella  $\sim 5\text{mm}$ ) per indurre un processo di autofocalizzazione significativa.

## 2.2 Generazione di armoniche di ordine elevato

La generazione di armoniche di ordine elevato è un processo fisico che permette di generare radiazione nella regione spettrale XUV. Si tratta di un processo non perturbativo altamente non lineare che avviene quando un impulso laser ultrabreve, avente un'intensità compresa tra  $10^{13}$  e  $10^{14}\text{W/cm}^2$ , interagisce con un mezzo, tipicamente un gas nobile. Il mezzo fornisce una risposta non lineare emettendo radiazione coerente a frequenze multiple dell'impulso laser incidente. Il processo di HHG è quindi in grado di convertire un impulso laser nel vicino infrarosso (IR) in impulsi XUV mantenendo la coerenza caratteristica della radiazione laser.

### 2.2.1 Modello semiclassico

Il processo HHG generato in un atomo può essere descritto utilizzando una trattazione semiclassica, assumendo le seguenti approssimazioni:

- approssimazione di *singolo elettrone attivo* (SAE), che prevede l'interazione tra il campo elettrico e un solo elettrone, proveniente dalla ionizzazione dell'atomo;
- l'approssimazione di *campo forte* (SFA), secondo la quale una volta emesso l'elettrone, esso risente solo della presenza del campo elettrico esterno, mentre il campo magnetico esterno e il campo elettrico dello ione parente vengono trascurati.

Sotto queste approssimazioni, il processo di generazione di armoniche di ordine elevato può essere suddiviso in tre fasi:

- Prima fase: *Ionizzazione*. Un elettrone è inizialmente confinato nella buca di potenziale Coulombiano prodotta dai nuclei atomici. Il campo elettrico esterno del laser esercita una forza confrontabile con l'energia di legame degli orbitali atomici più esterni e riesce perciò a deformare il potenziale Coulombiano interno dell'atomo. Si verifica così il fenomeno di ionizzazione tunnel.
- Seconda fase: *Moto dell'elettrone*. Assumendo che il campo IR sia sufficientemente intenso (SFA) da trascurare l'influenza del potenziale coulombiano dello ione, la traiettoria dell'elettrone libero può essere descritta dalle equazioni classiche del moto. Infatti, in questo regime, la

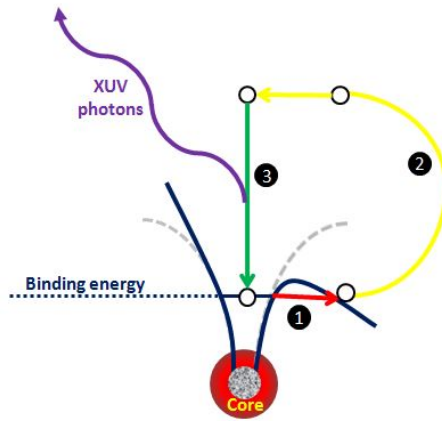


Figura 2.4: Schematizzazione del modello a tre passi.

componente magnetica della radiazione incidente è trascurabile. Inoltre, le traiettorie classiche dell'elettrone libero si sviluppano su distanze maggiori di un raggio atomico perciò il potenziale Coulombiano dello ione può essere trascurato.

- Terza fase: *Ricombinazione*. Dal momento che il segno del campo elettrico cambia ogni mezzo ciclo ottico, per opportune condizioni iniziali l'elettrone può ricollidere con il nucleo di provenienza. L'avvenuta ricombinazione causa l'emissione di un fotone XUV di energia pari alla somma dell'energia di ionizzazione dell'atomo e all'energia cinetica acquisita dall'elettrone nello stato continuo. Dal momento che questo meccanismo avviene ogni mezzo ciclo ottico della radiazione incidente, la radiazione XUV è caratterizzata da uno spettro continuo composto dalle armoniche dispari della frequenza laser fondamentale  $\omega_0$ .

Un'analisi dettagliata delle tre fasi è riportata nei paragrafi seguenti.

**Prima Fase: Ionizzazione** Il campo elettrico esterno del laser esercita una forza confrontabile con l'energia di legame degli orbitali atomici più esterni ed è in grado di deformare il potenziale Coulombiano interno dell'atomo. Si verifica così il fenomeno di ionizzazione tunnel, grazie al quale un elettrone di valenza può attraversare per effetto tunnel la barriera di potenziale data dalla sovrapposizione di campo esterno e campo interno, ionizzando l'atomo stesso. La fase di ionizzazione è la sola in questo modello a richiedere una descrizione in termini quantistici. Al variare del potenziale di ionizzazione  $I_p$  e dell'energia ponderomotiva  $U_p$  la ionizzazione può essere attribuita a due diversi fenomeni: l'assorbimento multiplo di fotoni e la ionizzazione tunnel. L'energia ponderomotiva è definita come l'energia media per ciclo ottico che l'elettrone è in grado di acquisire dal campo elettrico laser e la sua espressione è riportata

nell'equazione (2.27). Il parametro di Keldysh permette di stimare il contributo relativo dei due parametri  $I_p$  e  $U_p$  e ci dice l'origine della ionizzazione. Se  $\Gamma > 1$ , la ionizzazione è attribuibile all'assorbimento multi-fotone: la transizione, cioè, è dovuta all'assorbimento simultaneo di  $n$  fotoni:  $n\hbar\omega_0 > I_p$ . In caso contrario il passaggio dell'elettrone da uno stato legato a uno stato nel continuo è attribuito alla ionizzazione tunnel. Questo regime richiede quindi la condizione  $I_p \leq 2U_p$ , che implica che l'elettrone appaia nel continuo sotto l'azione di un campo laser molto intenso e che nel momento della ricombinazione con il nucleo l'elettrone abbia un'elevata energia cinetica.

Se si considerano degli impulsi laser ultrabrevi e dei gas nobili come mezzi in cui generare armoniche XUV, la ionizzazione si può considerare dovuta essenzialmente all'attraversamento della barriera di potenziale per effetto tunnel. In queste condizioni il tasso di ionizzazione  $W(E(t))$  si può calcolare mediante la teoria ADK (dal nome dei fisici Ammosov, Delone, Krainov): dal momento che il fenomeno di ionizzazione tunnel è molto più rapido del periodo di oscillazione del campo elettrico esterno, questo viene considerato quasi statico. L'approssimazione quasi statica è accettabile per radiazioni laser nelle regioni spettrali del visibile e dell'infrarosso, come quelle utilizzate per la generazione di armoniche[26,27]. Quindi, la probabilità di ionizzazione  $P(t)$  in un intervallo di tempo compreso tra  $t$  e  $t + dt$  risulta pari a :

$$P(t) = W(E(t))dt \quad (2.38)$$

dove  $E(t)$  è l'ampiezza del campo elettrico esterno e assume la forma:

$$\mathbf{E}(t) = E_0 \cos(\omega t) \hat{u}_x + \alpha E_0(\omega t) \hat{u}_x \quad (2.39)$$

dove per  $\alpha = 0$  si ha radiazione linearmente polarizzata e per  $\alpha = \pm 1$  si ha polarizzazione circolare. Il modello utilizzato per la ionizzazione tunnel descrive la formazione di una sequenza di pacchetti d'onda, uno per ogni picco del campo elettrico laser[27].

**Seconda Fase: Moto dell'elettrone** L'evoluzione del pacchetto d'onda elettronico nello stato continuo, sotto l'influenza del campo elettrico dell'impulso laser incidente, può essere descritto da una trattazione puramente classica.

Nella trattazione seguente verranno trascurati sia il campo elettrico dello ione parente sia il campo magnetico della radiazione laser. Definendo  $t_0$  come l'istante iniziale ed assumendo che la posizione e la velocità iniziali dell'elettrone siano nulle, il moto elettronico a seguito della ionizzazione tunnel è

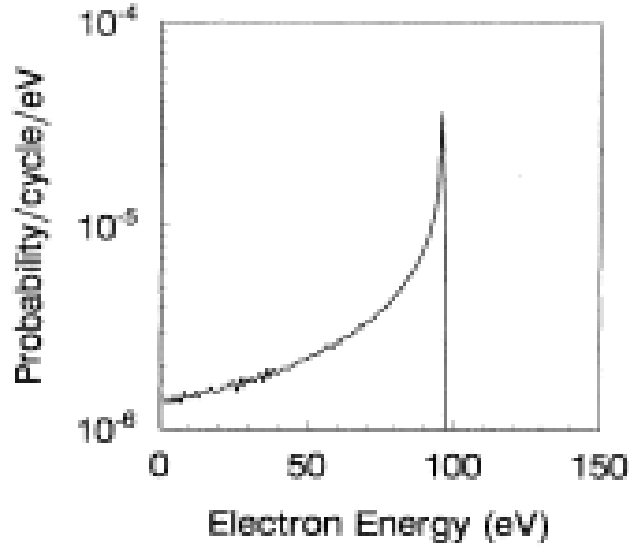


Figura 2.5: *Distribuzione delle velocità degli elettroni nell'istante in cui incontrano di nuovo lo ione parente. I parametri usati per questi calcoli sono relativi all'elio con un'intensità di radiazione incidente pari a  $5 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$  e con una lunghezza d'onda di  $0.8 \mu\text{m}$ . Il ripido cutoff nell'energia degli elettroni avviene a  $3.17U_p$ [23].*

descritta dalle equazioni seguenti:

$$\begin{aligned} x &= x_0[-\cos(\omega t)] + v_{0x}t + x_{0x} \\ y &= \alpha x_0[-\sin(\omega t)] + \alpha v_{0y}t + y_{0y} \end{aligned} \quad (2.40)$$

$$\begin{aligned} v_x &= v_0 \sin(\omega t) + v_{0x} \\ v_y &= -\alpha v_0 \cos(\omega t) + v_{0y} \end{aligned} \quad (2.41)$$

dove  $x_0 = qE_0/m_e\omega^2$ ,  $v_0 = qE_0/m_e\omega$  mentre  $x_{0x}$ ,  $y_{0x}$ ,  $v_{0x}$  e  $v_{0y}$  si possono valutare dalle condizioni iniziali[27].

**Terza Fase: Ricombinazione** Le equazioni (2.41) indicano che nel caso di radiazione polarizzata circolarmente non esiste possibilità che l'elettrone torni nella posizione iniziale  $x = 0$ , perciò in prossimità dello ione parente. Se la radiazione è linearmente polarizzata, invece, le equazioni (2.40) e l'espressione  $W(E(t))$  ([27]) mostrano che la metà degli elettroni promossi al continuo tornano una volta alla posizione dello ione durante il primo periodo di oscillazione del campo laser successivo alla ionizzazione. Esistono poi delle traiettorie per cui l'elettrone torna in  $x = 0$  più di una volta, ma queste possono essere in prima approssimazione trascurate. Viene quindi esclusa la possibilità che gli altri elettroni si ritrovino nella posizione dello ione. L'espressione di  $W(E(t))$  e l'equazione (2.41) permettono di determinare la probabilità  $P(E)$ , per unità

di energia per periodo del campo laser, di trovare un elettrone passante per la posizione dello ione parente con energia  $E$ . La distribuzione di probabilità ottenuta si può osservare in Figura (2.5): si può notare che la velocità più probabile, nonché la velocità massima, per cui un elettrone può tornare alla posizione dello ione parente corrisponde ad un'energia cinetica istantanea pari a 3.17 volte l'energia ponderomotiva ( $3.17U_p$ )[27]. Per opportune condizioni iniziali, quindi, gli elettroni possono ricollidere con il nucleo e, di conseguenza, emettere radiazione. Imponendo la condizione  $x(t) = 0$  è possibile risalire agli istanti  $t$  in cui l'elettrone ricollide con il nucleo. Si può mostrare che l'energia massima per i fotoni emessi è data dagli elettroni che vengono promossi al continuo  $\sim 0.05$  cicli ottici dopo il picco del campo laser e che ricollidono con lo ione parente entro circa tre quarti di ciclo ottico. Dal momento che la massima energia cinetica che gli elettroni possono acquisire nel loro moto sotto l'azione del campo esterno è pari a  $3.17U_p$ , la massima energia che viene emessa sotto forma di un fotone nel regime XUV  $E_{cutoff}$  è data da:

$$E_{cutoff} = I_p + 3.17U_p \quad (2.42)$$

Ad essa corrisponde la massima frequenza presente nello spettro di emissione, detta *frequenza di cutoff* :

$$\omega_{cutoff} = \frac{I_p + 3.17U_p}{\hbar} \quad (2.43)$$

Tale equazione prende il nome di *Legge di cutoff* e risulta in buon accordo con i risultati sperimentali. Le equazioni (2.43) e (2.27) mostrano che il cutoff si muove verso energie maggiori al crescere di  $I_p$  e  $\lambda_0$ .

Infine, si può osservare che ad alcuni valori di energia dei fotoni emessi corrispondono due differenti traiettorie elettroniche, caratterizzate da un diverso intervallo di tempo  $\tau = t - t'$  speso nello stato continuo ( $t'$  è l'istante di ionizzazione). Le soluzioni per cui il tempo  $\tau$  è più breve (di durata inferiore al mezzo ciclo ottico) prendono il nome di *traiettorie corte*, viceversa si parla di *traiettorie lunghe* quando  $\tau$  è leggermente inferiore all'intero ciclo ottico.

### 2.3 Generazione di impulsi ad attosecondi

Quando il processo di HHG è indotto da un campo laser monocromatico o, più in generale, da un impulso contenente molti cicli ottici, viene generato un *treno di impulsi ad attosecondi* (APT) e la separazione tra due impulsi adiacenti è pari alla metà del ciclo ottico del laser generante ( $\sim 1.3fs$ , Ti:zaffiro  $\lambda = 800nm$ ). Sebbene i treni di impulsi ad attosecondi siano già stati utilizzati per studiare dinamiche molecolari ultraveloci, gli *impulsi isolati ad attosecondi*

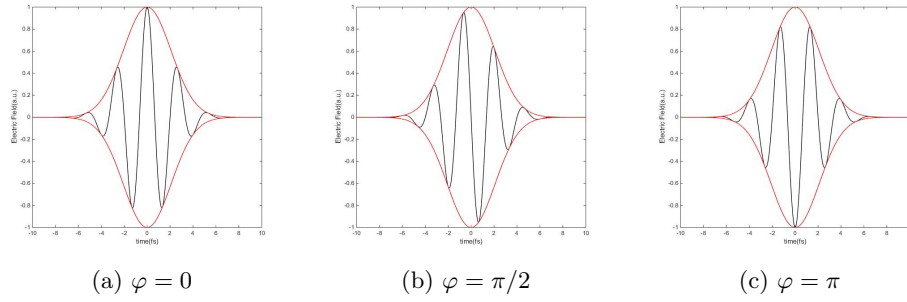


Figura 2.6: *Variazione della fase relativa tra la portante (in nero) e l'involuppo del campo elettrico (in rosso)  $\varphi$ . **a** :  $\varphi = 0$ , **b**:  $\varphi = \pi/2$ , **c**:  $\varphi = \pi$ .*

(IAPs) risultano più consoni a questo scopo poichè permettono di raggiungere una risoluzione temporale migliore.

Per poter produrre degli impulsi isolati ad attosecondi, la forma del campo elettrico laser deve essere riproducibile tra un impulso e l'altro. Perciò, è necessario disporre di una stabilizzazione della fase assoluta del campo (CEP)  $\varphi$ , definita come l'offset tra il massimo del campo elettrico laser e il massimo dell'impulso laser. Il campo elettrico di un impulso laser può essere scritto come:

$$E_L(t) = E_0(t)\cos(\omega_L t + \Phi) \quad (2.44)$$

dove  $E_0(t)$  rappresenta l'involuppo dell'impulso e  $\omega_L$  è la frequenza della portante. Nel caso di impulsi da pochi cicli ottici, la variazione temporale del campo elettrico dipende fortemente dal valore della CEP, come mostrato in Figura (2.6). Questa grandezza fisica assume particolare importanza quando l'impulso del campo è costituito da pochi cicli ottici. Essa influenza tutti quei processi di interazione della radiazione con la materia che dipendono dalla forma del campo elettrico dell'impulso e in particolare i processi non lineari, come la generazione di armoniche di ordine elevato. Attualmente, esistono diversi metodi basati sulla stabilizzazione della CEP sia passiva sia attiva che permettono di avere un buon controllo della risposta non lineare della materia al campo laser.

Per la generazione di impulsi ad attosecondi isolati devono essere utilizzate le tecniche di gating del processo di HHG. Esse possono essere divise in due categorie:

- *gating spettrale;*
- *gating temporale.*

Il *gating spettrale* sfrutta le caratteristiche dello spettro di armoniche per selezionare la radiazione associata ad un singolo impulso ad attosecondi dall'intero spettro generato mediante il processo di HHG. Un possibile approccio

consiste nell'applicare un filtro passa banda nella regione a più alta energia dello spettro XUV emesso: essa viene generata soltanto in prossimità del picco del campo laser IR, vale a dire in una regione concentrata in un mezzo ciclo ottico della portante. Dal momento che gli impulsi del campo elettrico laser utilizzati in questo caso sono costituiti da pochi cicli ottici, si ha una variazione nella probabilità di ionizzazione di diversi ordini di grandezza tra il picco principale e quelli adiacenti. Applicando questo tipo di filtraggio spettrale, dunque, viene soddisfatto il requisito per la generazione di un impulso isolato ad attosecondi.

Il *gating temporale* si basa sulla dipendenza del processo di generazione di armoniche di ordine elevato dalle caratteristiche del campo laser IR generante, al fine di confinare la generazione di radiazione XUV in un intervallo di durata pari o inferiore al mezzo ciclo ottico della frequenza fondamentale. Infatti, l'emissione di armoniche di ordine elevato dipende fortemente dall'ellitticità della luce incidente e decresce rapidamente appena la polarizzazione devia da quella lineare. Perciò una polarizzazione circolare impedisce agli elettroni liberi di ricombinarsi con lo ione parente. Pertanto, modificando l'impulso incidente in modo tale che solo mezzo ciclo ottico della radiazione sia linearmente polarizzata, è possibile isolare un singolo impulso dall'intero treno di impulsi. Ciò significa che l'intero spettro XUV può essere utilizzato per generare degli impulsi isolati. Tre esempi di gating temporale sono: il *gate di polarizzazione* (PG), il *doppio gating ottico* (DOG) e il *gate di ionizzazione* (IG). Le tecniche di gating temporale più utilizzate negli studi di spettroscopia risolta in tempo sono il gate di polarizzazione e il gate di ionizzazione.

**Gate di polarizzazione** Il gate di polarizzazione sfrutta la forte dipendenza del processo di HHG dalla polarizzazione della radiazione incidente. L'efficienza di conversione per la generazione di armoniche di ordine elevato, infatti, è massima per luce linearmente polarizzata ( $\epsilon = 0$ ), e decresce molto rapidamente all'aumentare dell'ellitticità  $\epsilon$  del campo laser IR. Questo andamento è facilmente comprensibile considerando il modello a tre passi che descrive il processo di HHG. Dopo la ionizzazione tunnel, l'elettrone viene accelerato dal campo elettrico e, per determinati istanti di emissione, esso segue una traiettoria che lo riporta alla posizione del suo ione parente, con il quale può ricombinarsi. Questo, però, avviene solo se il campo elettrico oscillante è linearmente polarizzato e il moto dell'elettrone avviene lungo la direzione della polarizzazione. Viceversa, in caso di campo laser con polarizzazione circolare o ellittica, la traiettoria seguita dall'elettrone non lo riporterà mai in prossimità del nucleo cui era legato, poiché viene deviato lungo la direzione trasversale. In queste condizioni la ricombinazione, e quindi anche l'emissione di radiazione XUV, sono impossibili. Variando la polarizzazione si può dunque

selettivamente permettere o inibire il processo di HHG[28].

Corkum et al. hanno suggerito di sfruttare la forte dipendenza dalla polarizzazione del processo di HHG per generare impulsi isolati ad attosecondi, realizzando un campo laser generante caratterizzato da polarizzazione lineare solo entro una finestra temporale molto breve, così da realizzare un gate temporale [29]. Per implementare questa tecnica di gating sono stati proposti diversi approcci; uno molto semplice ed efficace, realizzato in geometria collineare, fa uso di due lamine birifrangenti: una prima lamina birifrangente introduce un ritardo  $\delta$  tra le due componenti che propagano lungo le direzioni dell'asse ordinario e straordinario del mezzo birifrangente. L'angolo  $\alpha$  tra l'asse ottico della lamina e la direzione della polarizzazione del campo incidente è fissato a  $\alpha = 45^\circ$ . Si ottiene così un impulso linearmente polarizzato agli estremi (con polarizzazioni ortogonali tra loro) e con polarizzazione circolare nella regione centrale. La seconda lamina è una  $\lambda/4$  e il suo asse ottico forma un angolo  $\beta$  con la direzione di polarizzazione iniziale. Ponendo  $\beta = 0$  la lamina trasforma la polarizzazione lineare in circolare e viceversa. Si ottiene così una finestra di gate temporale  $\tau_g$  al centro dell'impulso in cui la polarizzazione è lineare; con questa configurazione, che prende il nome di *narrow gate*, si genera il gate di durata minima, come indicato dall'equazione (2.45). Nel caso in cui  $\beta = 45^\circ$ , invece, si parla di *large gate*. La larghezza del gate temporale di polarizzazione  $\tau_g$  è data da:

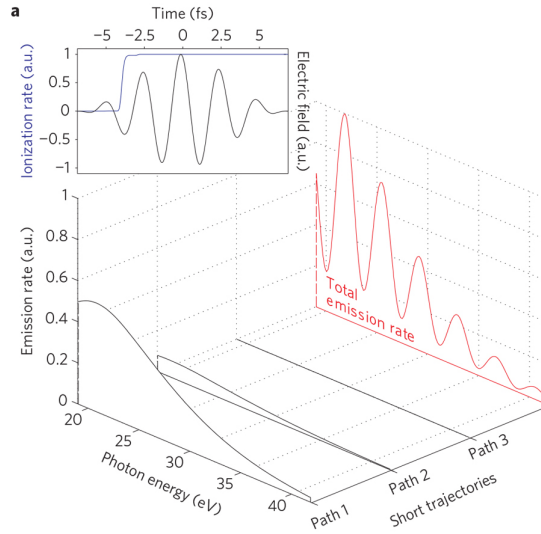
$$\tau_g = \frac{\epsilon_{thr}\tau^2}{\ln(2)\delta|\cos(2\beta)|} \quad (2.45)$$

dove  $\tau$  è la durata (FWHM) dell'impulso laser incidente, e  $\epsilon_{thr}$  è un valore di soglia per l'ellitticità ( $\epsilon_{thr} \simeq 13\%$ ) fissato solitamente in corrispondenza della riduzione di un fattore 2 dell'efficienza del processo di generazione di armoniche. È evidente, inoltre, che la durata della finestra di gating può essere variata cambiando l'angolo  $\beta$  tra  $0^\circ$  e  $45^\circ$ , senza influenzare il profilo di intensità dell'impulso. Per generare impulsi isolati ad attosecondi il gate  $\tau_g$  deve essere più breve di mezzo ciclo ottico della radiazione incidente. Al fine di soddisfare questa condizione è possibile da un lato ridurre la durata dell'impulso incidente  $\tau$  o, dall'altro, aumentare il ritardo  $\delta$  indotto dalla prima lamina. Tuttavia bisogna tenere conto del fatto che, al crescere del ritardo, diminuisce l'efficienza di conversione delle armoniche, poiché si crea una buca nella porzione centrale del profilo di intensità dell'impulso. Un buon compromesso si ottiene creando un profilo di intensità  $I(t)$  che sia approssimativamente piatto nella parte superiore che corrisponde alla condizione  $\delta \simeq \tau$  [30].

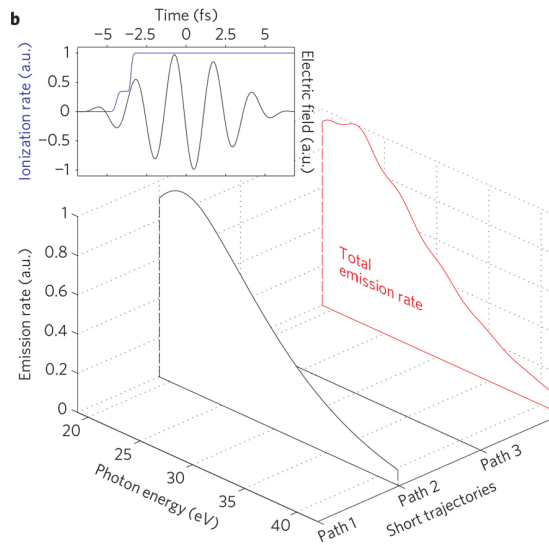
**Gate di ionizzazione** Tipicamente l'intensità del campo laser generante è molto inferiore all'intensità di saturazione; tuttavia, se il campo laser supera

tale soglia, gli atomi vengono improvvisamente ionizzati in pochi semicicli ottici. Lo svuotamento dello stato fondamentale gioca in queste condizioni un ruolo fondamentale nella modulazione dello spettro di armoniche e può limitare nel tempo l'emissione di radiazione XUV. Si può sfruttare questo meccanismo per realizzare un gating temporale in grado di isolare impulsi singoli ad attosecondi, il cosiddetto gating di ionizzazione (IG). Perché tale metodo sia efficace occorre usare impulsi laser generanti linearmente polarizzati, costituiti da pochi cicli ottici, con fase assoluta stabilizzata e intensità di picco superiore alla soglia di saturazione, definita in corrispondenza di una probabilità di ionizzazione unitaria. È necessario anche ottimizzare la geometria di interazione in termini di posizione e spessore della cella di generazione e usare una pressione di gas molto bassa, così da ottenere un'elevata efficienza di conversione.

Questa tecnica si basa quindi sullo svuotamento improvviso della popolazione dello stato fondamentale e su un adeguato filtraggio spaziale della radiazione XUV. Per avere un'interpretazione fisica del processo, si possono analizzare le traiettorie seguite dai fotoelettroni dall'istante di ionizzazione fino a quello della successiva ricombinazione. Come noto il contributo predominante è dato dalle traiettorie elettroniche corte. Calcolando il contributo dell'emissione complessiva di radiazione XUV relativo a ciascuna traiettoria, si può osservare la formazione del gate e la possibilità di isolare un singolo impulso piuttosto che una coppia di impulsi al variare della fase assoluta. In Figura (2.7) si possono osservare i contributi al rate di emissione di impulsi XUV relativi a diverse traiettorie elettroniche quantistiche corte in corrispondenza di due differenti valori della CEP. Per un valore della CEP, a causa della particolare evoluzione temporale del rate di ionizzazione, si hanno contributi da due diverse traiettorie. Lo spettro XUV generato è dunque modulato, poiché vengono generati due impulsi ad attosecondi. Viceversa, cambiando il valore della CEP di  $\pi/2$ , lo svuotamento della popolazione dell'atomo neutro è tanto veloce da confinare il processo di generazione ad una sola traiettoria elettronica, cioè ad un semiciclo del campo generante: si isola così un singolo impulso ad attosecondi.



(a)  $\Psi = 0.1\pi$



(b)  $\Psi = 0.6\pi$

Figura 2.7: Contributo delle traiettorie corte dei fotoelettroni al rate di emissione XUV. In nero sono rappresentati i contributi relativi alle singole traiettorie, mentre in rosso è rappresentato il rate di emissione complessivo, dato dalla sovrapposizione coerente dei singoli contributi. In figura (a) sono rappresentati i risultati ottenuti con un valore della CEP pari a  $0.1\pi$ , in figura (b) invece quelli ottenuti con  $CEP=0.6\pi$ . Sono rappresentati inoltre il campo elettrico degli impulsi generanti, in nero, e il corrispondente rate di ionizzazione, in blu. Gli impulsi generanti hanno una lunghezza d'onda centrale di 750nm, una durata di 5fs e un'intensità di picco di  $2.5 \times 10^{15} \text{W/cm}^2$ . Il processo di HHG è stato indotto in xenon [18].

## Capitolo 3

# Generazione e caratterizzazione di impulsi UV e XUV

Questo capitolo è dedicato all'apparato sperimentale utilizzato per la generazione e la caratterizzazione degli impulsi UV e XUV e ai risultati ottenuti. Nella prima sezione viene descritta la sorgente laser, dotata di un sistema di amplificazione e di una fibra cava per la compressione degli impulsi. Dopodiché, viene introdotto l'apparato sperimentale per la generazione di radiazione ultravioletta. Esso è costituito principalmente da uno specchio forato, che rende il fascio anulare, da uno specchio convergente, che focalizza il fascio NIR, e dalla celletta in cui avviene il processo di generazione di terza armonica. Infine, verranno analizzati i risultati ottenuti durante la caratterizzazione degli impulsi: in particolare, saranno presentate la caratterizzazione spettrale e la caratterizzazione energetica.

### 3.1 Il sistema laser

La sorgente laser è costituita da un oscillatore Ti:zaffiro provvisto di un sistema per la stabilizzazione della fase relativa della portante rispetto all'involuppo (CEP). Gli impulsi laser vengono poi amplificati mediante la tecnica Chirped Pulse Amplification (CPA). Si ottengono così impulsi della durata di  $25\text{fs}$  e con energia pari a  $6\text{mJ}$ ; questi vengono infine compressi grazie alla presenza di una fibra cava.

#### 3.1.1 Sorgente laser

L'oscillatore Ti:zaffiro che costituisce la sorgente laser opera in regime di mode-locking. Esso viene pompato da un laser Nd:YLF a frequenza doppia. Gli

impulsi vengono emessi con un rate di ripetizione di  $80MHz$  e hanno una lunghezza d'onda centrale  $\lambda = 800nm$ . Lo spettro si estende indicativamente da  $\lambda = 650nm$  a  $\lambda = 1000nm$ . La sorgente laser è provvista di un sistema per la stabilizzazione della CEP, indispensabile per poter generare un singolo impulso ad attosecondi. Un modulatore acusto ottico (Dazzler) viene utilizzato per controllare la dispersione degli impulsi laser. Il sistema di amplificazione degli impulsi generati con fase assoluta stabile si ottiene mediante la tecnica CPA [31].

Per evitare il danneggiamento delle ottiche gli impulsi vengono prima allungati, poi amplificati e infine nuovamente compressi. L'allungamento degli impulsi consiste nel ritardare temporalmente tra loro le diverse componenti spettrali e si ottiene mediante il passaggio del fascio laser in un sistema di prismi. Questo introduce una dispersione pressoché lineare che permette di dilatare gli impulsi fino ad una durata di circa  $200ps$ . In questo modo la frequenza varia lungo la larghezza dell'impulso e ciascuna componente spettrale vede il guadagno dell'amplificazione indipendentemente. L'amplificazione è suddivisa in due fasi successive. La prima avviene grazie ad un preamplificatore multipasso realizzato con un cristallo Ti:zaffiro tagliato all'angolo di Brewster: si riducono così le perdite per riflessione. Un laser Nd:YLF a frequenza doppia viene utilizzato per il pompaggio. Esso opera in Q-switching e con un rate di ripetizione pari a  $1KHz$  e un'energia per impulso di  $20mJ$ . Gli impulsi laser, opportunamente allungati, attraversano il cristallo del preamplificatore quattro volte: la realizzazione di passaggi multipli permette di aumentare la lunghezza di interazione e quindi di ottenere un'amplificazione maggiore.

Al termine di questo primo stadio si ottiene un treno di impulsi con intensità modulata dal profilo di guadagno del mezzo attivo. Una cella di Pockels viene utilizzata per selezionare dal treno un singolo impulso: essa è posta tra due lamine polarizzatrici orientate in direzioni ortogonali tra loro. Il principio di funzionamento si basa sull'applicazione di una tensione elevata ad un cristallo KDP che, per effetto Pockels, ruota la polarizzazione della radiazione luminosa trasmessa di  $90^\circ$ . Se tale tensione viene applicata per un intervallo di tempo sufficientemente breve, è possibile selezionare dal treno un impulso singolo che viene trasmesso dal secondo polarizzatore. Gli impulsi così ottenuti subiscono altri sei passaggi di amplificazione e acquistano un'energia finale di circa  $2.5mJ$  ad un rate di ripetizione di  $1KHz$ . La fase di amplificazione successiva è costituita dal booster: un cristallo Ti:zaffiro viene pompato da un laser Nd:YLF a frequenza doppia, operante in regime di Q-switching, con un rate di ripetizione di  $1KHz$  e energia per impulso di  $50mJ$ . Gli impulsi laser compiono qui i due passaggi finali di amplificazione: hanno in uscita un'energia pari a  $8mJ$ . Al termine della fase di amplificazione gli impulsi vengono

nuovamente compressi mediante un sistema di reticoli in trasmissione fino ad avere un'energia di  $6mJ$  e una durata di  $25fs$ .

### 3.1.2 Sistema di stabilizzazione della fase assoluta

Il sistema di stabilizzazione della CEP è suddiviso in due fasi successive. La prima è costituita da un sistema interferometrico collineare posto appena dopo la cavità dell'oscillatore, che garantisce particolare robustezza. Gli impulsi generati dall'oscillatore sono caratterizzati da un'ampiezza della banda spettrale particolarmente elevata. Mediante un cristallo PPLN viene generata la frequenza differenza tra le componenti spettrali degli impulsi stessi; questa viene poi fatta interferire con la regione spettrale infrarossa dei medesimi impulsi. Il segnale di battimento viene sfruttato per stabilizzare la frequenza di offset ad un quarto del rate di ripetizione della sorgente laser. Tale sistema di stabilizzazione è necessario in quanto la differenza tra velocità di fase e velocità di gruppo all'interno della cavità genera variazione della CEP. La seconda fase di stabilizzazione, invece, permette di compensare le variazioni di fase più lente indotte dal processo di stabilizzazione. A tale scopo viene utilizzato un interferometro  $f - 2f$  posto subito dopo il compressore, al termine del secondo stadio di amplificazione. Lo spettro della radiazione infrarossa viene allargato mediante il passaggio di una piccola porzione del fascio laser su un cristallo di zaffiro. Si ottiene così uno spettro tanto largo da coprire più di un'ottava, che si estende dall'infrarosso al blu, cioè indicativamente da  $1000nm$  a  $500nm$ . Grazie a una lente, il fascio viene poi focalizzato su un cristallo BBO, che genera la seconda armonica ed è ottimizzato per la lunghezza d'onda di  $980nm$ . Le polarizzazioni del fascio principale e di quello alla seconda armonica, inoltre, hanno polarizzazioni ortogonali: si utilizza un polarizzatore per proiettarli su un asse comune. Si ottiene così una figura di interferenza: si possono osservare delle frange la cui posizione dipende dalla CEP. Il pattern di interferenza viene acquisito da uno spettrometro e, mediante un software, ne viene calcolata la trasformata di Fourier, che permette di valutare la variazione della CEP da un impulso al successivo. Si genera così un sistema retroazionato che agisce su due cunei in vetro posti prima dello stadio di preamplificazione: queste vengono traslate in modo da modificare il cammino ottico del fascio compensando le variazioni della CEP. Il risultato che si ottiene è la stabilizzazione della CEP stessa con un rumore quadratico medio pari a  $\simeq 190mrad$ .

### 3.1.3 Compressione degli impulsi a fibra cava

Questo dispositivo sfrutta la già descritta automodulazione di fase, che introduce nello spettro del fascio laser nuove frequenze. In particolare, il fronte di salita dell'impulso genera frequenze nel rosso, mentre il fronte di discesa genera

frequenze nel blu: lo spettro risulta così più esteso e di conseguenza la durata temporale dell'impulso viene ridotta. Il profilo dell'impulso genera, però, un allargamento spettrale non omogeneo, ostacolando così la possibilità di ricomprimere opportunamente l'impulso stesso. Per ovviare a questo problema, si ricorre all'utilizzo di fibre a singolo modo, le quali selezionano la porzione centrale del fascio, ovvero la più uniforme. Tale tipo di fibra, tuttavia, è adatto all'utilizzo per basse energie (nJ), poichè, oltre una certa soglia si riscontra sia un danneggiamento del materiale, sia la presenza di fenomeni non lineari di ordine elevato. Per ottenere l'allargamento spettrale desiderato anche con impulsi altamente energetici (fino a 1 mJ), è stato introdotto l'utilizzo della fibra cava.

Inoltre, il riempimento del core della fibra con un gas nobile offre diversi vantaggi: si hanno effetti ottici non lineari puramente del terz'ordine, utilizzando pressioni di gas non eccessivamente elevate e, variando il tipo e la pressione del gas, si ha il controllo sul processo non lineare e la soglia per la ionizzazione è piuttosto elevata. La propagazione in fibra non avviene, quindi, per riflessione totale interna, ma per incidenza radente alla superficie interna del dielettrico. Le perdite causate dalla propagazione fanno sì che solo il modo fondamentale possa propagare in fibra per una lunghezza elevata. Da un'analisi dei modi propaganti in fibra risulta che le perdite minime si hanno per il modo ibrido  $EH_{11}$ , il cui profilo di intensità è dato da  $I(r) = I_0 J_0^2(2.405r/a)$ , dove  $I_0$  è l'intensità del picco,  $J_0$  è la funzione di Bessel di ordine zero e  $a$  è il raggio di Bohr. Si può dimostrare che, per dimensioni del fascio laser in ingresso alla fibra pari a  $\simeq 64\%$  del diametro del core, si ottiene un'efficienza di accoppiamento del 90%. Inoltre, la polarizzazione del fascio in uscita è la stessa del fascio in ingresso e la divergenza è molto vicina al limite di diffrazione.

La fibra utilizzata nel setup sperimentale è realizzata in quarzo, ha un diametro interno di  $310\mu m$  e una lunghezza di circa  $1m$ . Il gas nobile utilizzato per indurre l'effetto Kerr è l'elio, che assicura un'elevata soglia di ionizzazione. La fibra, inoltre, viene usata in una configurazione tale da generare al suo interno un gradiente di pressione. Il gradiente di pressione all'interno del capillare permette di evitare fenomeni non lineari di ordine elevato, come il self-focusing e la filamentazione. Quest'ultima è dovuta alla possibilità che il fascio, in prossimità del fuoco, raggiunga intensità sufficientemente elevate da ionizzare il gas, generando così il plasma.

Quindi, anche in questo caso, si ha l'effetto defocalizzante indotto dal plasma. Si crea un filamento quando l'effetto di defocusing indotto dal plasma e l'opposto effetto Kerr si bilanciano, permettendo un effetto autoguidante del fascio. Questo effetto è indesiderato, poichè riduce l'efficienza di accoppiamento del fascio in fibra.

Gli impulsi NIR in uscita dalla fibra risultano dispersi positivamente. Per ottenere degli impulsi compressi vengono utilizzati dei *chirped mirrors*. Essi sono degli specchi dielettrici in grado di alterare le caratteristiche dispersive di un impulso incidente. Essi sono costituiti da un substrato su cui vengono depositati degli strati alternati di due materiali dielettrici. Gli strati dielettrici hanno uno spessore che cresce al crescere della profondità. Questo fa sì che le componenti spettrali con lunghezze d'onda maggiori penetrino maggiormente delle componenti aventi lunghezze d'onda minori[18].

Facendo incidere il fascio NIR su una serie di *chirped mirrors* si ottengono degli impulsi aventi una durata temporale compresa tra 4 e 10fs, al variare del gas inserito in fibra cava.

### 3.2 Setup sperimentale per la generazione di radiazione UV

La sorgente laser sopra descritta è utilizzata sia per la linea di generazione di radiazione UV e sia per quella di radiazione XUV. I due cammini ottici si dividono a partire dall'uscita della fibra cava tramite l'utilizzo di un *flip mirror* che, se alzato, indirizza il fascio verso la camera di generazione della radiazione UV. Viceversa, se il *flip mirror* non viene alzato, permette al fascio NIR di proseguire verso la cella utilizzata per il processo di HHG. Gli impulsi NIR utilizzati per la generazione UV presentano una banda spettrale compresa tra 600 e 900nm e una durata temporale minima di circa 7fs. In Figura (3.1) è riportata la ricostruzione del profilo temporale dell'impulso NIR avente una durata temporale di circa 7fs (durata minima). La ricostruzione è stata eseguita mediante la tecnica di gating ottico risolto in frequenza del segnale di seconda armonica(SHG-FROG).

Il setup sperimentale utilizzato per la generazione di impulsi ultravioletti ultrabrevi è schematizzato in Figura (3.2). All'uscita della fibra cava il fascio NIR viene fatto rimbalzare su una serie di *chirped mirrors*. Essi vengono utilizzati per imprimere al fascio NIR una dispersione negativa[18]. In questo modo è possibile compensare il cammino ottico che il fascio deve attraversare per arrivare in camera di generazione: 2m di aria e due finestre di silice fusa da 1mm di spessore poste all'ingresso e all'uscita di un tubo tenuto in vuoto. Inoltre, introducendo una dispersione negativa si ottiene un ulteriore grado di libertà, variato durante le prove di generazione di terza armonica: la dispersione dell'impulso generante.

Una volta disperso negativamente, il fascio NIR giunge in prossimità della camera di generazione dove viene reso anulare da uno specchio forato, avente un foro di diametro pari a 3mm. Questa geometria permette di dividere spazialmente il fascio NIR residuo dal fascio UV a valle della generazione,

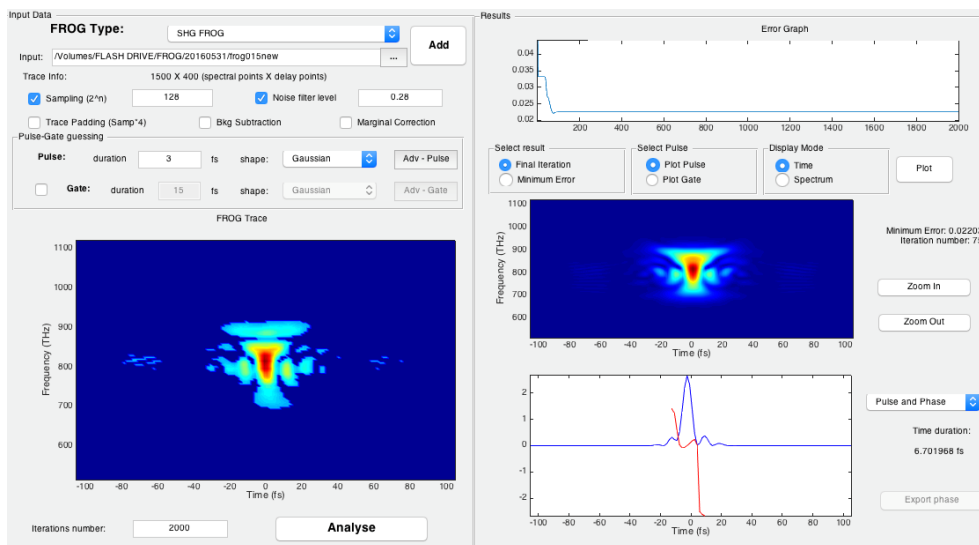


Figura 3.1: Ricostruzione FROG del profilo temporale dell'impulso NIR. A sinistra è presente la traccia FROG acquisita e a destra in alto è mostrata la stessa traccia FROG a cui è stato applicato un filtro per la rimozione del rumore. Infine, in basso a destra è riportata la ricostruzione dell'ampiezza (in blu) e della fase (in rosso) dell'impulso NIR. La cui durata temporale risulta pari a 6.7 fs.

come indicato in Figura (3.3). Infatti, avendo una lunghezza d'onda maggiore, il fascio NIR divergerà maggiormente rispetto al fascio UV e pertanto potrà essere bloccato tramite l'utilizzo di un'iride. Utilizzare un fascio anulare come fascio generante non intacca l'efficienza del processo di generazione di terza armonica, poichè nel fuoco il fascio NIR torna ad essere un fascio circolare.

A seguito dello specchio forato il fascio viene focalizzato nella cella di gas da uno specchio convergente avente una lunghezza focale  $f = 50\text{cm}$ . Nel fuoco il fascio NIR presenta una dimensione di circa  $200 \times 200\mu\text{m}$ . La cella di gas in cui viene focalizzato il fascio consiste in una lamina di silice fusa, avente: un foro passante di  $400\mu\text{m}$  circa e un'attaccatura laterale per la linea di gas.

La cella è stata appositamente fabbricata con la tecnica di irraggiamento laser a femtosecondi seguito dall'etching chimico (FLICE)[32]. Questa tecnica presenta due passaggi fondamentali: 1)FLI: focalizzazione di impulsi laser a femtosecondi sul campione, in particolare sulle regioni che si vogliono rimuovere 2)CE: utilizzo dell'acido fluoridrico (HF) per rimuovere le zone irradiate. Con questa tecnica è possibile creare delle zone svuotate all'interno del campione senza dover eseguire un foro dall'esterno. Precedentemente alla cella in silice fusa è stata testata una cella in acciaio. Essa consiste in un cilindro di acciaio, avente un foro di  $1\text{cm}$  di diametro e uno spessore pari a  $1\text{cm}$ . Il foro veniva ricoperto con dello scotch di alluminio: il fascio NIR veniva utilizzato per generare il foro da cui il gas fuoriusciva in camera. Sebbene con questa cella sia risultato possibile indurre il processo di generazione di terza armonica,

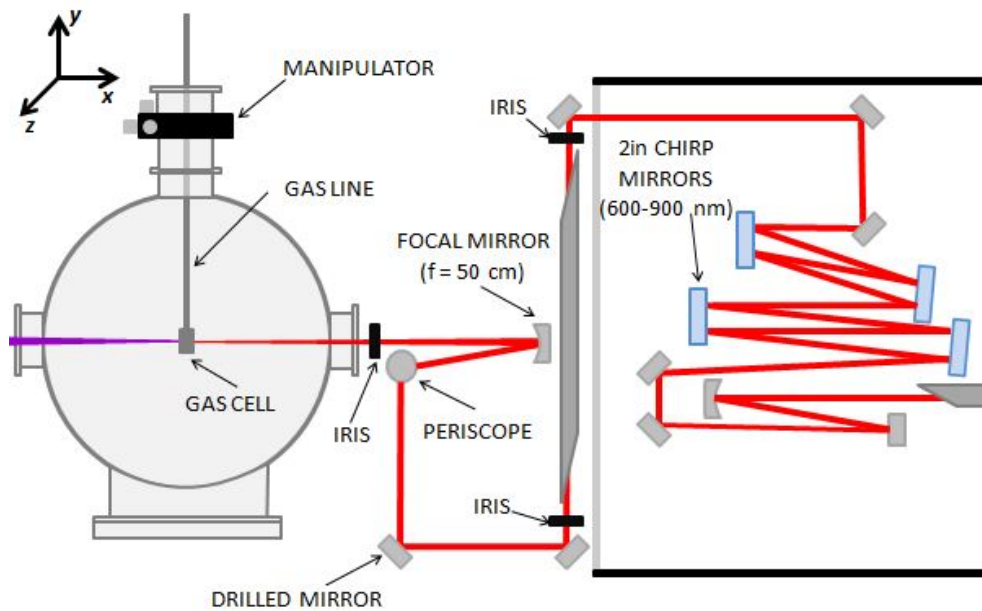


Figura 3.2: *Schema del setup sperimentale per la generazione degli impulsi UV.*

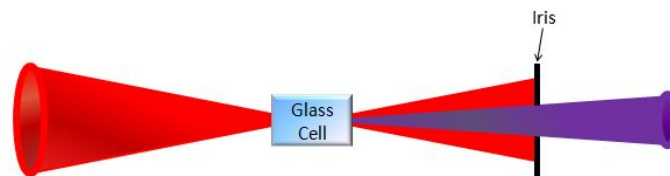
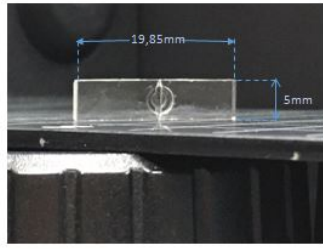
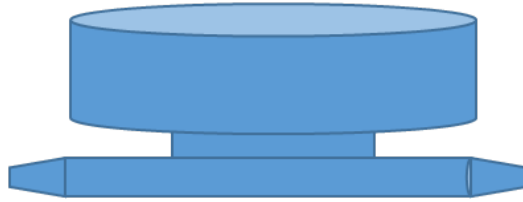


Figura 3.3: *Rappresentazione schematica della divisione geometrica, ottenuta con un'iride, a valle della generazione UV.*



(a) Dimensioni della cella



(b) Schema della cella



(c) Immagini prese al microscopio

Figura 3.4: Specifiche e immagini della celletta di vetro.

essa presentava le seguenti limitazioni: il suo peso induceva delle vibrazioni e durante la fase di allineamento la cella veniva ablata. Utilizzare una cella di vetro ha permesso di risolvere sia il problema della stabilità, poichè risulta più piccola e più leggera della cella in acciaio, sia i problemi di danneggiamento, poichè essendo un materiale trasparente il vetro non assorbe il fascio laser.

### 3.3 Caratteristiche della radiazione UV

In questa sezione è riportata la caratterizzazione spettrale ed energetica della radiazione generata dall'apparato sperimentale sopra descritto. Innanzitutto è risultato necessario misurare la quantità di materiale dispersivo da inserire nel cammino ottico del fascio NIR per ottenere degli impulsi di generazione compressi. Gli impulsi corrispondenti alla minore durata temporale sono stati ottenuti aggiungendo  $1.7mm$  di silice fusa e la loro durata temporale corrispondente è di  $7fs$ .

Successivamente è stata eseguita la caratterizzazione energetica. Dal momento che all'interno del fascio generato rimane una percentuale di fascio NIR residuo (qualche  $nJ$ ), la caratterizzazione energetica è stata eseguita misurando dapprima l'energia del fascio NIR passante attraverso la cella di vetro svuotata e misurando successivamente l'energia del fascio UV, avente al suo interno anche il fascio NIR residuo. L'energia ottenuta dalla differenza tra queste due misure ha permesso di ricostruire l'andamento energetico al varia-

re di tre parametri: la dimensione e la dispersione del fascio NIR e la pressione in camera di generazione. Il gas utilizzato è l'argon e l'optometro, utilizzato per la misura, è stato posto a valle di due separatori spettrali, ottimizzati per riflettere solamente la radiazione UV, e di un'iride, utilizzata per dividere geometricamente il fascio UV dal fascio NIR. Le prime misure sono state eseguite variando la dispersione del fascio NIR, ovvero aggiungendo delle lamine di silice fusa al cammino ottico, mentre la pressione in camera è stata mantenuta costante a  $1.8\text{mbar}$ . Le misure energetiche acquisite sono le seguenti:

<i>Energy(nJ)</i>	<i>Glass(nm)</i>
33	0
63	1
68	1.3
70	1.5

Esse mostrano che la massima efficienza energetica si ottiene aggiungendo  $1.5\text{mm}$  di vetro al cammino ottico. Ovverola miglior efficienza energetica viene ottenuta utilizzando un impulso generante prossimo al suo limite per trasformata di Fourier. Una volta stabilita la condizione di maggiore efficienza energetica dal punto di vista dispersivo, è stato analizzato l'andamento energetico al variare della pressione in camera e della dimensione del fascio NIR. La dimensione del fascio è stata variata utilizzando un'iride posto a monte dello specchio convergente utilizzato per focalizzare il fascio NIR. Sono state utilizzate tre diverse dimensioni del fascio:

- $D_{NIR} = 7\text{mm}$  e  $E_{NIR} = 455\mu\text{J}$ ;
- $D_{NIR} = 9\text{mm}$  e  $E_{NIR} = 510\mu\text{J}$ ;
- $D_{NIR} = 11\text{mm}$  e  $E_{NIR} = 660\mu\text{J}$ .

Dove  $D_{NIR}$  corrisponde alla dimensione del diametro esterno dell'anello mentre  $E_{NIR}$  è l'energia del fascio NIR. In Figura (3.5) sono mostrate le curve sperimentali relative alle tre diverse condizioni.

Utilizzando la dimensione del fascio più piccola non solo l'energia diminuisce, ma aumenta anche la dimensione del fuoco del fascio. Ciò porta ad avere una pressione di saturazione maggiore, ma una minore energia generata.

Utilizzando il fascio di dimensioni intermedie si ottiene una pressione di saturazione minore e si ottiene l'energia maggiore in assoluto ( $72\text{nJ}$ ).

Infine, con il fascio più grande, la dimensione del fuoco risulta troppo piccola e l'energia del fascio troppo elevata. Viene così innescata una forte ionizzazione che porta ad avere una bassa pressione di saturazione. Inoltre, l'energia ultravioletta generata risulta inferiore a quella ottenuta nelle altre due misure. Questa risulta essere la peggiore condizione di generazione.

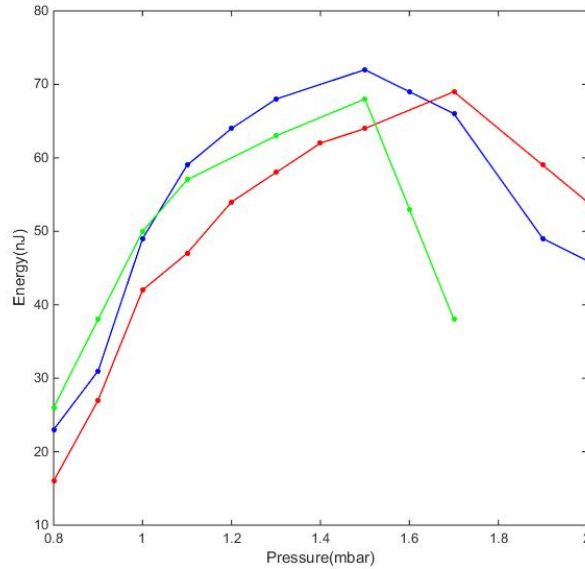
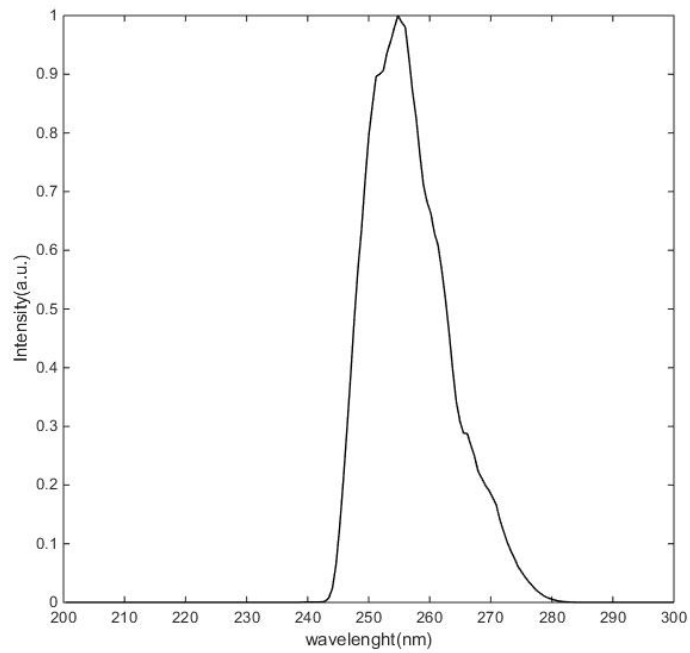


Figura 3.5: *Andamento dell'energia relativa del fascio UV al variare della pressione in camera di generazione. Sono indicati con colori diversi le curve aventi differenti fasci generativi. In rosso è indicato il fascio NIR avente  $455\mu J$  di energia. In blu è indicato il fascio NIR avente  $510\mu J$  di energia. In verde è indicato il fascio NIR avente  $660\mu J$  di energia.*

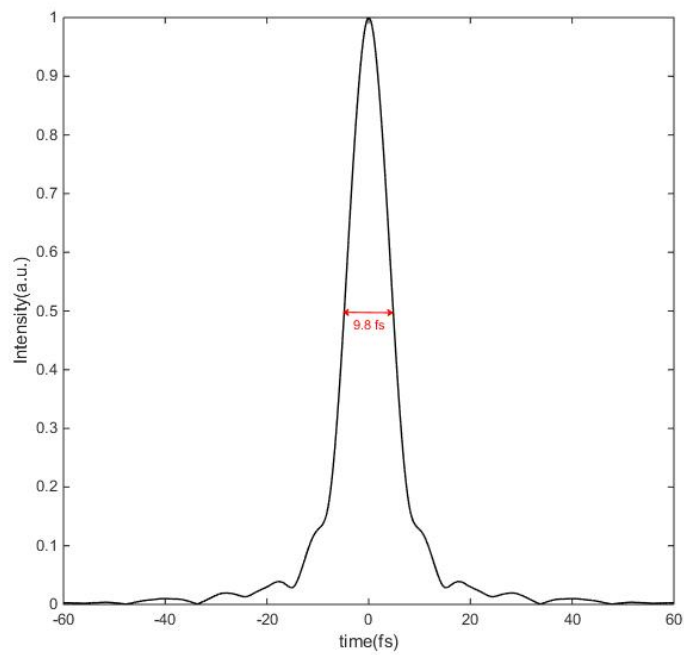
Successivamente è stata eseguita la caratterizzazione spettrale degli impulsi UV e la ricostruzione del profilo temporale dell'impulso limitato per trasformata di Fourier corrispondente. Le misure sono state acquisite al variare della pressione in camera e della dispersione introdotta negli impulsi NIR. Inoltre, è risultato che la parte meno energetica del fascio generante, da  $\lambda = 570nm$  a  $\lambda = 600nm$  contribuisce alla generazione di terza armonica solo se il fascio NIR è sufficientemente compresso.

Gli impulsi UV di durata temporale minore, pari a  $5fs$  circa, sono infatti ottenuti con il fascio NIR prossimo al transform limited ( $2mm$  di vetro aggiunti al cammino ottico) e con una pressione in camera di  $1.8mbar$ . Vengono quindi generati degli impulsi sufficientemente brevi da essere utilizzati in esperimenti di spettroscopia risolta in tempo, aventi una risoluzione sufficientemente elevata da risolvere le dinamiche elettroniche. Inoltre, utilizzando una finestra d'uscita ottimizzata per la radiazione UV ( $MgF_2$ ), si pensa di ampliare ulteriormente la banda spettrale degli impulsi generati andando a diminuire ulteriormente la loro durata temporale.

Un tassello importante, che ancora risulta mancante, è la caratterizzazione temporale diretta. I dispositivi elettronici non sono sufficientemente veloci per misurare delle durate temporali così brevi come quelle dei nostri impulsi. Pertanto è necessario ricorrere a delle tecniche ottiche non lineari. Inoltre, nel caso di impulsi ultravioletti è necessario utilizzare tecniche che non

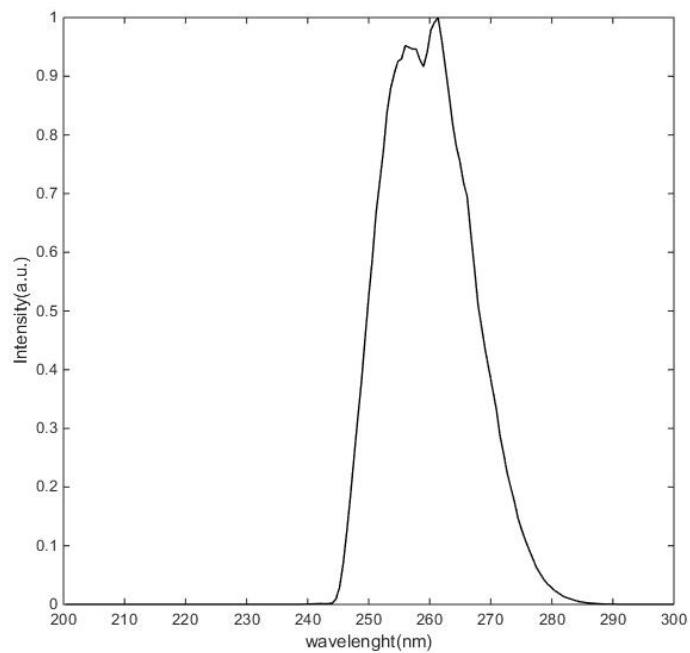


(a) *Spettro UV*

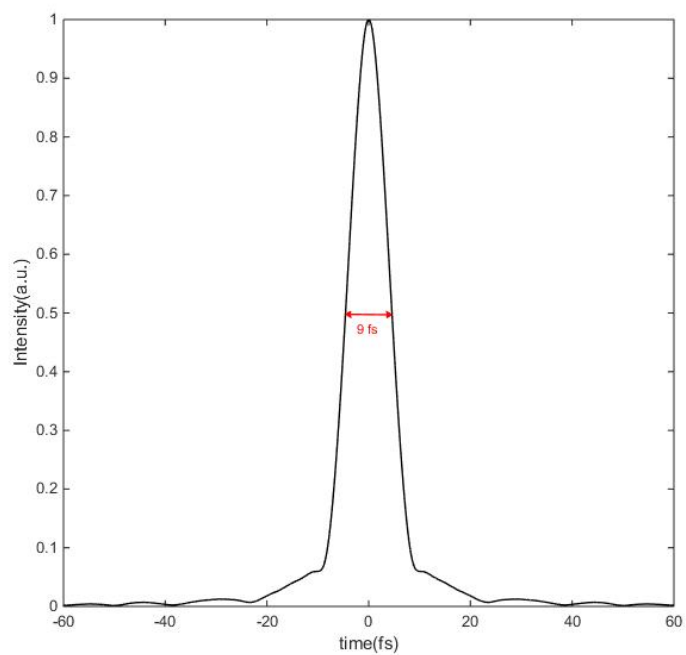


(b) *Profilo temporale UV*

Figura 3.6: *Spettro e profilo temporale ricostruito dell'impulso UV misurato con 1mm di vetro inserito nel cammino ottico e con una pressione in camera di generazione di 1.6mbar. Lo spettro è centrato a 255nm e si estende da 243nm a 280nm. La durata temporale dell'impulso ricostruito risulta pari a 7.6fs.*

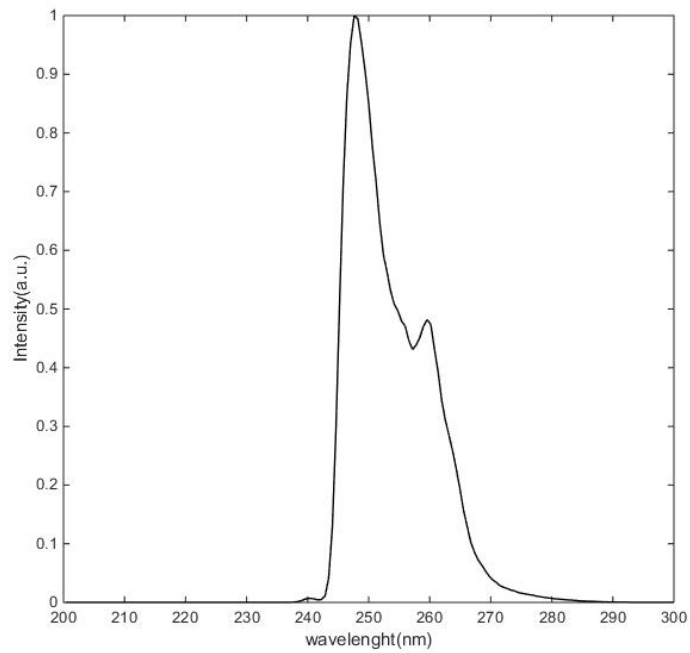


(a) *Spettro UV*

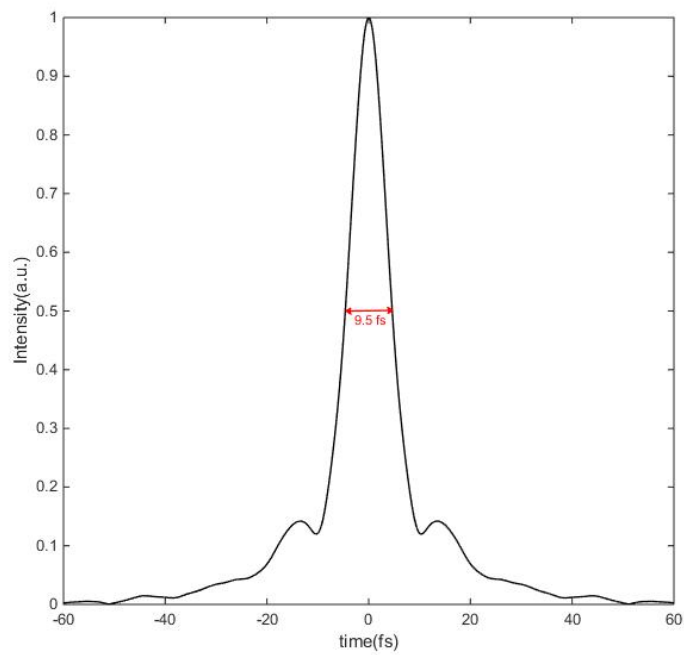


(b) *Profilo temporale UV*

Figura 3.7: *Spettro e profilo temporale ricostruito dell'impulso UV misurato con 1.3mm di vetro inserito nel cammino ottico e con una pressione in camera di generazione di 1.8mbar. Lo spettro è centrato a 260nm e si estende da 245nm a 280nm. La durata temporale dell'impulso ricostruito risulta pari a 10fs.*

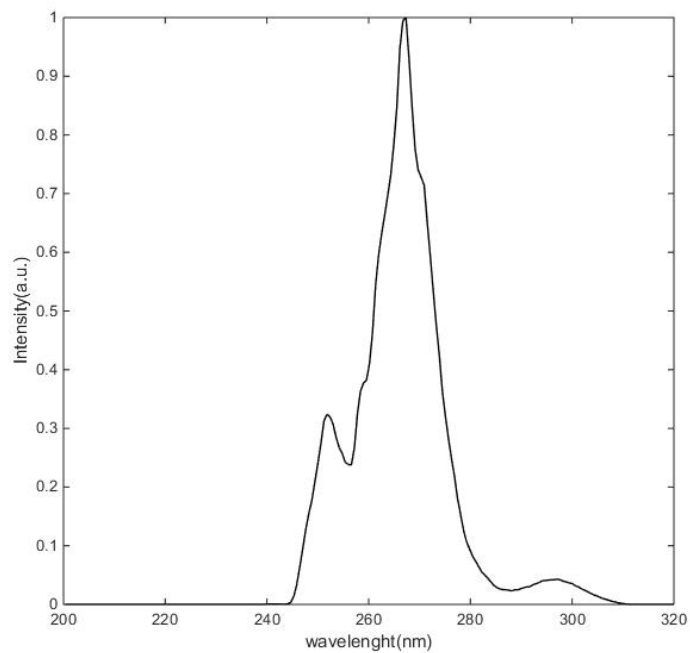


(a) *Spettro UV*

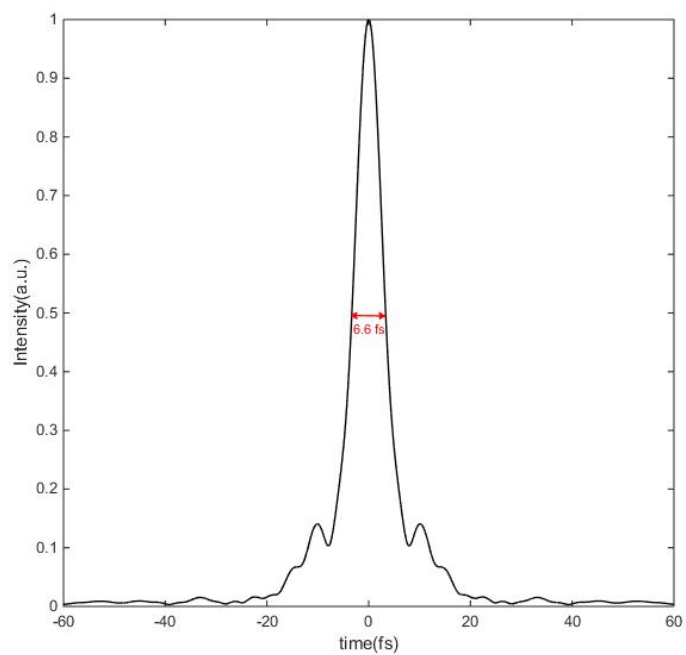


(b) *Profilo temporale UV*

Figura 3.8: *Spettro e profilo temporale ricostruito dell'impulso UV misurato con 1.5mm di vetro inserito nel cammino ottico e con una pressione in camera di generazione di 2.2mbar. Lo spettro è centrato a 248nm e si estende da 242nm a 270nm. La durata temporale dell'impulso ricostruito risulta pari a 10.4fs.*

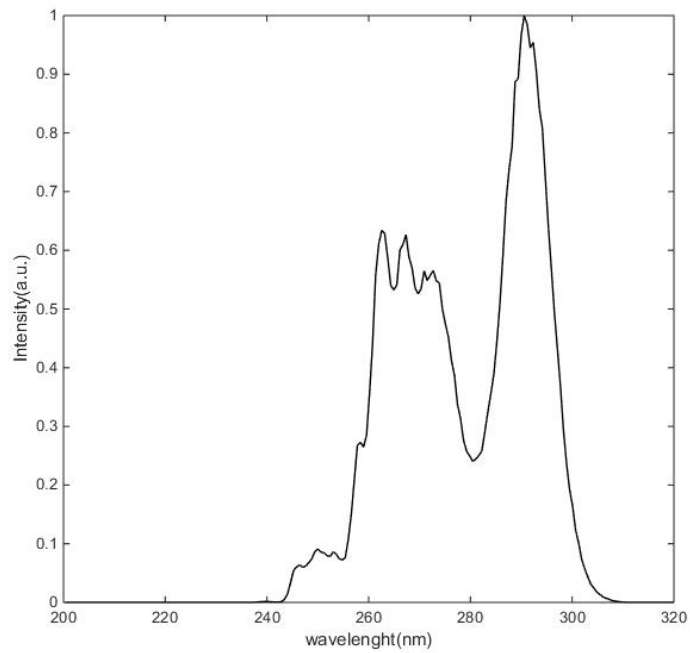


(a) *Spettro UV*

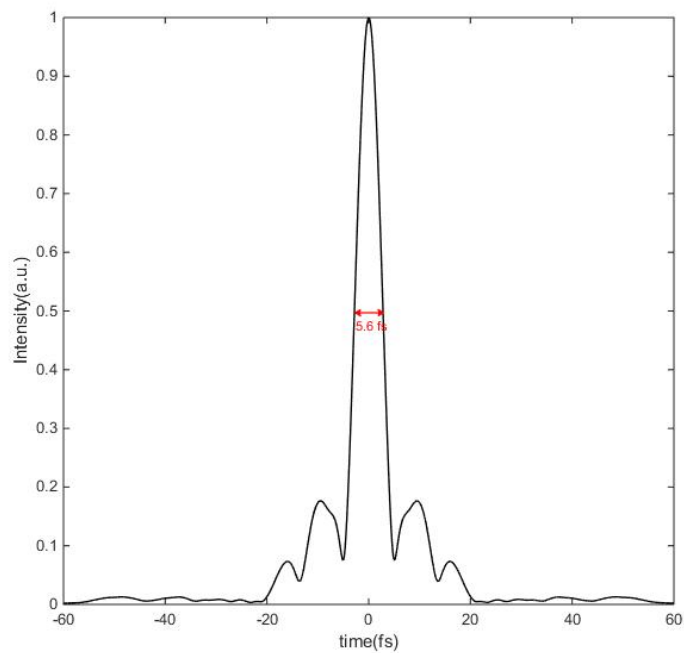


(b) *Profilo temporale UV*

Figura 3.9: *Spettro e profilo temporale ricostruito dell'impulso UV misurato con 1.8mm di vetro inserito nel cammino ottico e con una pressione in camera di generazione di 2.2mbar. Lo spettro è centrato a 266nm e si estende da 245nm a 310nm. La durata temporale dell'impulso ricostruito risulta pari a 7.4fs.*



(a) *Spettro UV*



(b) *Profilo temporale UV*

Figura 3.10: *Spettro e profilo temporale ricostruito dell'impulso UV misurato con 2mm di vetro inserito nel cammino ottico e con una pressione in camera di generazione di 1.8mbar. Lo spettro è centrato a 278nm e si estende da 243nm a 309nm. La durata temporale dell'impulso ricostruito risulta pari a 6.4fs.*

introducano dispersione. Le tecniche che si potranno utilizzare sono: la tecnica nota come "*two-dimensional spectral shearing interferometry*" (2DSI)[33], la tecnica FROG con un reticolo di diffrazione transiente (TG-FROG)[34] e l'autocorrelazione del terzo ordine[35].

- il 2DSI è una tecnica interferometrica spettrale e rappresenta un'evoluzione della tecnica di ricostruzione diretta del campo elettrico mediante un'interferometria spettrale di fase (SPIDER). A differenza della tecnica SPIDER, in cui viene misurata l'interferenza tra due repliche dell'impulso stesso e un impulso allungato temporalmente, nella tecnica 2DSI si misura l'interferenza tra l'impulso e due onde monocromatiche, dette ancillari. Dal segnale d'interferenza generato tra le due onde e l'impulso risulta possibile ricostruire il profilo temporale di quest'ultimo.
- il TG FROG è una tecnica spettrografica ed è stata sviluppata dalla tecnica più generale FROG. La tecnica FROG consiste nel creare una replica del nostro impulso ed utilizzarla come finestra di gating temporale, facendola incidere su un mezzo non lineare del secondo ordine a ritardi diversi rispetto all'impulso da misurare. Dai due impulsi, che vengono fatti incidere con una geometria non collineare sul materiale, si genera un segnale di seconda armonica da cui è possibile ricostruire il profilo temporale dell'impulso. Il TG FROG, invece, utilizza tre repliche e un materiale non lineare del terzo ordine: due repliche vengono utilizzate per creare un reticolo di diffrazione nel mezzo, inducendo una variazione dell'indice di rifrazione non lineare, mentre la terza replica viene utilizzata come fascio di sonda.
- l'autocorrelazione del terzo ordine permette di risalire alla durata di un impulso generandone una replica e facendo incidere i due impulsi su un campione in fase gassosa, tipicamente un gas nobile. Osservando la generazione degli ioni creati al variare del ritardo relativo dei due impulsi, è possibile risalire alla loro autocorrelazione.

### 3.4 Apparato sperimentale per la generazione di impulsi XUV ad attosecondi

L'apparato sperimentale per la generazione di impulsi XUV ad attosecondi si divide dall'apparato sperimentale UV a partire dall'uscita della fibra cava. Il fascio ottenuto a valle della fibra cava viene fatto incidere su una serie di *chirped mirrors* che comprimono gli impulsi in otto riflessioni, fino a raggiungere una durata di  $4fs$ . Qui l'energia degli impulsi è pari a circa  $2.5mJ$ . L'apparato sperimentale per la generazione di impulsi XUV ad attosecondi consiste

in una camera di generazione, dove avviene il processo di HHG, una camera di ricombinazione con il fascio generante, una camera di interazione ed uno spettrometro. Dal momento che la radiazione XUV è fortemente assorbita in aria, l'intero sistema è posto in vuoto. Inoltre, data la ridotta lunghezza d'onda della radiazione XUV, tutte le ottiche vengono utilizzate in configurazione di incidenza radente.

Dopo la compressione eseguita con i *chirped mirrors*, il fascio NIR viene diviso in due mediante un beam splitter ad ampia banda spettrale con coefficienti di trasmissione e riflessione pari rispettivamente a 30% e 70%. Il primo dei due fasci (fascio di pompa) verrà utilizzato per generare la radiazione XUV. Due lamine a quarto d'onda birifrangenti vengono utilizzate per modulare la polarizzazione dell'impulso, come richiesto nella tecnica di gating di polarizzazione. Il secondo fascio viene usato come fascio di sonda nella regione spettrale VIS/NIR (*probe*). Esso incide su una linea di ritardo montata su una slitta, dotata di traslatore micrometrico, utilizzata per avvicinarsi manualmente alla condizione di sovrapposizione temporale dei due impulsi. Sul cammino di entrambi i fasci, inoltre, è posta una coppia di *wedges* in vetro per regolare finemente la dispersione. I due fasci, infine, vengono ricombinati utilizzando uno specchio forato. È presente nella linea un laser He-Ne in continua che segue lo stesso cammino del fascio principale in entrambi i bracci dell'interferometro.

Una volta ottenuta la ricombinazione dei due fasci viene estratto il segnale contenente la figura di interferenza, che viene filtrato mediante un chopper sincronizzato con gli impulsi laser: si rimuove quindi il segnale del fascio principale, mantenendo solo quello a  $632nm$ . Le frange di interferenza si possono osservare grazie ad una camera, e si utilizzano per la stabilizzazione del cammino ottico mediante un apposito software collegato al traslatore piezoelettrico durante gli esperimenti di pump-probe. Tale sistema di stabilizzazione risulta necessario per garantire la risoluzione temporale dell'ordine degli attosecondi, poichè compensa fenomeni di deriva, come quelli dovuti alle fluttuazioni termiche.

### 3.4.1 Camera di generazione

Il fascio NIR viene focalizzato nella camera di generazione con uno specchio focale avente il substrato in argento ( $f = 50cm$ ). In camera è posta una valvola piezoelettrica che produce un getto di gas sincronizzato con il treno di impulsi laser, avente un rate di ripetizione di  $1KHz$ . Un disco piezoelettrico(PZD) permette la fuoriuscita del getto di gas da un foro cilindrico di  $1mm$  di diametro e  $5mm$  di lunghezza, realizzato nel corpo della valvola. La quantità di gas rilasciata è controllata dalla tensione applicata al PZD. La valvola è montata

su un traslatore a tre assi, utilizzato per allineare la posizione del getto di gas rispetto al fuoco del fascio laser.

### 3.4.2 Camera di ricombinazione

La radiazione XUV entra nella camera di ricombinazione dove viene filtrata per rimuovere le componenti a più bassa frequenza, mediante sottili fogli di alluminio o indio (solitamente dello spessore di qualche centinaio di nanometri). Essa raggiunge poi il centro di uno specchio forato, dove avviene la ricombinazione degli impulsi di pompa e di sonda. Gli impulsi IR vengono focalizzati nella camera di ricombinazione passando da una linea di ritardo montata su una slitta provvista di traslatore piezoelettrico. La linea di ritardo permette di variare la lunghezza del cammino ottico del fascio di sonda, così da regolare finemente il ritardo  $\tau$  tra i due impulsi di pompa e di sonda. La risoluzione del traslatore piezoelettrico è di  $1nm$ , che corrisponde nel dominio temporale ad una risoluzione per il ritardo di  $3as$ . Il fascio NIR incide infine sullo specchio forato: qui ricombina con il fascio XUV ed insieme vengono focalizzati su uno specchio toroidale. Esso è ricoperto da un sottile strato d'oro e, sempre in configurazione di incidenza radente, ha un coefficiente di riflessione pari circa all'85% per la radiazione XUV, e pressoché unitario per la radiazione infrarossa. A valle di tutto ciò è presente la regione di interazione dove vengono installati diversi strumenti di rivelazione al variare della tipologia di esperimento. Mentre un apposito spettrometro al termine della linea permette di visualizzare lo spettro della radiazione XUV [36].

### 3.4.3 Spettrometro XUV

La radiazione XUV viene rivelata così da poterne monitorare le caratteristiche spettrali. L'angolo di accettazione del sistema è maggiore della divergenza del fascio di armoniche generato, quindi è possibile l'acquisizione di tutto il flusso di fotoni XUV. Il primo specchio toroidale crea un'immagine della sorgente di armoniche puntiforme priva di aberrazioni e con magnificazione unitaria sul piano di ingresso dello spettrometro. Esso è composto da uno specchio toroidale e da un reticolo. Il rivelatore è costituito da un *Multi-Channel-Plate* (MCP) con un diametro esterno di  $4cm$  e dimensione dei pori di  $10\mu m$ . Gli elettroni vengono accelerati verso uno schermo a fosfori e l'immagine risultante è acquisita da un dispositivo ad accoppiamento di carica (CCD). Essa è caratterizzata da rumore ridotto e tempi di integrazione variabili fino all'acquisizione di misure *single shot*. Il minimo segnale rivelabile è indicativamente pari a 15 fotoni per  $\lambda = 6.7nm$  e 160 fotoni per  $\lambda = 25nm$ . Considerando un impulso generante di energia pari a  $300\mu J$  e un'efficienza media per il processo di generazione di armoniche di ordine elevato pari a  $10^8$ , il numero di fotoni

XUV per un singolo impulso è approssimativamente pari a  $10^6$ , ben al di sopra della soglia di rivelazione del sistema. L'intensità di picco degli impulsi NIR è di  $5 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ .

### 3.5 Caratteristiche della radiazione XUV

In questa sezione vengono presentate le caratteristiche della radiazione XUV generata con l'apparato sperimentale sopra descritto. Gli impulsi XUV sono generati mediante il processo di HHG, focalizzando in un gas nobile un impulso laser IR costituito da pochi cicli ottici e con durata pari a  $6 \text{fs}$ . Viene così generato un treno di impulsi XUV da cui è possibile ottenere degli impulsi isolati mediante le tecniche di gating. Le tecniche utilizzate in questo apparato sperimentale sono: il gate di polarizzazione e il gate di ionizzazione. In questo modo si ottengono impulsi della durata di centinaia di attosecondi. Gli impulsi XUV vengono generati in diversi gas nobili quali argon, kripton e xenon.

Lo spettro delle armoniche si estende da una frequenza minima, imposta dal filtro metallico posto dopo la camera di generazione per filtrare il fascio IR residuo, e il cutoff del processo di HHG, che varia a seconda del gas nobile utilizzato. Un esempio di spettro di armoniche è riportato in Figura (3.11). Come si può notare, nonostante non venga applicata alcuna tecnica di gating, non si ottiene uno spettro puramente discreto. Questo andamento spettrale è dovuto all'utilizzo di impulsi NIR da pochi cicli ottici come impulsi generanti. Il processo di HHG ha una periodicità pari a mezzo ciclo ottico, pertanto vengono generati solitamente 2-3 impulsi XUV per impulso NIR incidente.

In Figura (3.11) è mostrato lo spettro continuo della radiazione XUV generata in argon a seguito di un gate di polarizzazione. Esso copre la banda spettrale compresa tra  $17 \text{eV}$  e circa  $42 \text{eV}$ , cioè tra l'estremo dello spettro di assorbimento del filtro in alluminio e il *cutoff*.

Mentre in Figura (3.12) è riportato uno spettro di impulsi XUV generato in kripton. Gli impulsi sono stati isolati con la tecnica del gate di ionizzazione. Come si può notare, lo spettro risulta più frastagliato e meno continuo. Ciò è dovuto alla presenza di un impulso satellite che corrisponde al mezzo ciclo ottico NIR precedente a quello che ha portato alla saturazione di ionizzazione del gas. Tuttavia, con questa tecnica viene massimizzata l'energia del fascio XUV generato.

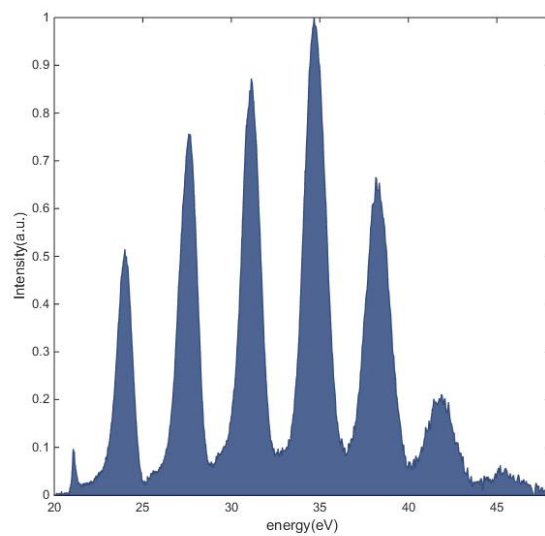


Figura 3.11: *Spettro di armoniche generato con il processo di HHG in kripton.*

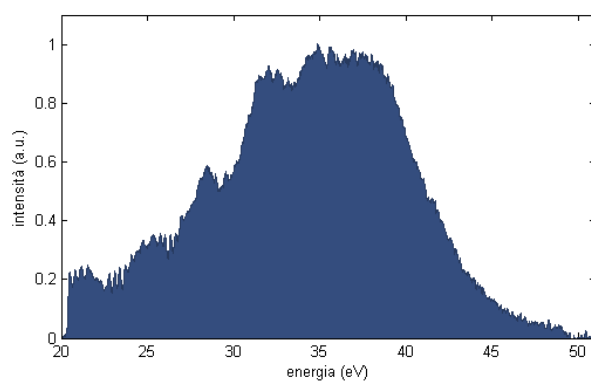


Figura 3.12: *Spettro della radiazione XUV generata in argon mostrato nella regione spettrale compresa tra 20eV e il cutoff.*

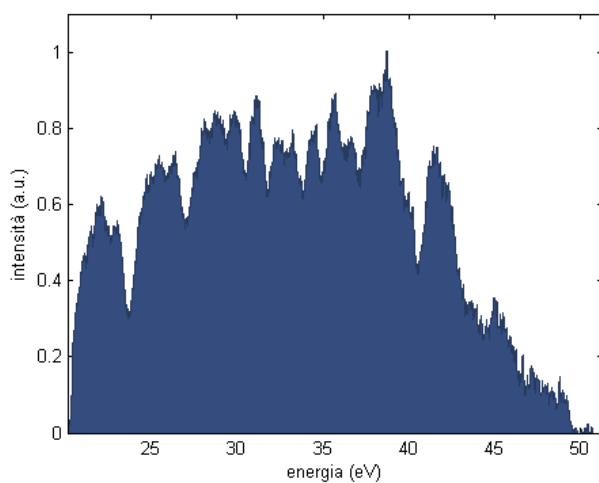


Figura 3.13: *Spettro degli impulsi XUV generati durante gli esperimenti nell'intervallo di energie tra 20eV e il cutoff.*

## Capitolo 4

# Realizzazione e caratterizzazione di una sorgente di biomolecole in fase gassosa

Nello studio di molecole complesse, in particolare quelle di interesse biologico, un requisito necessario è il loro isolamento in fase gassosa. Infatti, se posta in vuoto, la molecola intera o le sue sottoparti possono essere studiate libere dall'influenza dell'ambiente esterno. Tuttavia, lo stato gassoso non è il loro stato naturale nè tantomeno lo stato in cui vengono sintetizzate in laboratorio. Pertanto è risultato necessario costruire una sorgente molecolare in grado di generare un fascio molecolare gassoso e di iniettarlo in una camera tenuta in vuoto dove le biomolecole verranno studiate.

In questo capitolo sono descritti: le tecniche di evaporazione delle biomolecole, le tecniche di generazione di getti molecolari, la struttura della sorgente, il VMI utilizzato durante la caratterizzazione della sorgente e i relativi risultati sperimentali.

### 4.1 Metodi di evaporazione e desorbimento di biomolecole

Creare un apparato sperimentale in grado di generare un campione molecolare gassoso avente una densità sufficiente ad eseguire degli esperimenti non è un compito facile. Infatti, le biomolecole, per temperature inferiori a quelle a cui avviene la decomposizione termale, possiedono un basso tasso di sublimazione. La semplice sorgente di calore è sufficiente per le molecole più piccole e stabili, come alcuni amminoacidi o le basi del DNA. Inoltre, è preferibile minimizzare

il tempo per cui viene fornito calore alle molecole. Un esempio è l'utilizzo di un gas in espansione supersonica che trascina le biomolecole, una volta evaporate[37]. I getti supersonici vengono generati dall'espansione di un gas raro ad alta pressione. Le molecole vengono trascinate nel flusso supersonico per collisione con il gas. In questo modo vengono anche ridotte l'energia rotazionale e l'energia vibrazionale acquisite durante il processo di evaporazione. Tuttavia, questo meccanismo è poco efficiente per le molecole più grandi a causa dell'elevata energia interna e del basso tasso di raffreddamento che necessitano l'utilizzo di un gas pesante, come lo xenon[38].

Un meccanismo di trasporto più efficiente consiste nell'evaporare le molecole in un canale accoppiato al foro d'uscita del getto di gas supersonico.[39,40] Negli ultimi trent'anni sono state sviluppate delle alternative al semplice riscaldamento delle molecole. I migliori risultati sono stati raggiunti dallo sviluppo della ionizzazione elettrospray (ESI) e della tecnica di desorbimento/ionizzazione laser assistito da matrice (MALDI). Nell'ESI viene applicato un forte campo elettrico tra la punta di un capillare, contenente una soluzione di biomolecole, e un elettrodo di estrazione. Il campo elettrico applicato produce un getto spray di gocce cariche contenenti sia il campione sia il solvente. La dimensione delle gocce generate viene diminuita tramite i processi di esplosione Coulombiana e di evaporazione del solvente, fino ad ottenere solo la molecola ionizzata[41].

Nel caso in cui le sorgenti di ioni risultino insufficienti o se si desidera un campione di molecole neutre in fase gassosa, si ricorre alle nuvole di particelle cariche. La tecnica dominante è quella del desorbimento laser[42]. Utilizzando degli impulser laser a nanosecondi è possibile raggiungere dei tassi di riscaldamento elevati, fino a  $10^{12} K s^{-1}$ . A causa dell'elevato del tasso di riscaldamento elevato il desorbimento laser è stato utilizzato per generare un'ampia gamma di molecole in fase gassosa, generate mediante l'utilizzo di una molteplicità di co-materiali assorbenti (substrati o matrici). Tuttavia, nella configurazione di co-materiale utilizzato come substrato, la nube di molecole viene contaminata dalla porzione di substrato ablata dal laser. Inoltre, a causa dell'energia trasferita, risulta necessario utilizzare un getto di gas per minimizzare l'energia rotazionale e l'energia vibrazionale delle molecole generate[43].

Un altro tipo di tecnica di desorbimento è il desorbimento tramite onda acustica laser-indotta (LIAD). Nella quale il campione viene pressato o essiccato su un foglio metallico avente uno spessore di circa  $10\mu m$  e sul lato opposto vengono fatti incidere degli impulsi laser a nanosecondi che inducono il desorbimento. Sebbene questa tecnica sia stata dimostrata nel 1985, la sua diffusione è stata ostacolata dalla necessità, nella maggior parte dei casi, di una ionizzazione successiva al desorbimento per la rilevazione delle molecole generate[44]. Una variante della tecnica LIAD è il desorbimento termale

laser-indotto (LITD). Questa tecnica si basa sullo stesso principio della tecnica LIAD ma utilizzando un laser in continua il desorbimento viene indotto termicamente.

La sorgente molecolare sviluppata per lo studio di dinamiche elettroniche in molecole di interesse biologico utilizza la tecnica di evaporazione in un canale interfacciato all'uscita di una valvola. Dalla valvola fuoriesce un getto di gas impulsato che, passando nel canale dove sono presenti le molecole evaporate, crea un fascio molecolare

#### 4.1.1 Getti molecolari in vuoto

I fasci molecolari giocano un ruolo importante nella fisica atomica e nucleare. Le energie dei fasci molecolari sono comparabili alle energie di molte reazioni che avvengono sulla superficie dei solidi (chemiadsorbimento) e nei gas molecolari (dissociazione, ionizzazione, eccitazione)[45]. I fasci molecolari fungono sia da oggetti di studio, che da strumenti utilizzati negli esperimenti.

Sono stati fatti enormi passi in avanti dalle prime tecniche di generazione[46,47], dove si utilizzavano semplici sorgenti in continua. La limitazione più grande era imposta dalla dipendenza dell'intensità del fascio dalla capacità di pompaggio della camera dove era posta la sorgente. Questa limitazione è stata superata tramite l'utilizzo delle sorgenti di gas impulsive[48]. Infatti, se gli impulsi gassosi sono abbastanza corti e se il rate di ripetizione non è eccessivamente elevato si è in grado di ottenere una pressione media pari a  $10^{-5} \text{ mbar}$  nella camera dove è posta la sorgente. In queste condizioni il gas è libero di espandersi senza ostacoli e senza interferenze dovute alla creazione di onde d'urto[49]. Utilizzando delle sorgenti di gas impulsive è possibile utilizzare delle pompe turbo-molecolari piccole ( $300 - 500 \text{ L/s}$ ) per esperimenti a basso rate di ripetizione ( $10 - 50 \text{ Hz}$ ), mentre risultano ancora necessarie delle pompe più grandi ( $3000 \text{ L/s}$ ) per i rate di ripetizione più alti ( $1 - 5 \text{ KHz}$ )[49].

Esistono due tipi di sorgenti molecolari: le sorgenti effusive e le sorgenti nozzle[45]. Come mostrato in Figura(4.1). Le sorgenti effusive sono le sorgenti più classiche. Esse sono costituite da: una camera dove viene posto il gas, un foro tramite cui avviene l'effusione, la camera di effusione, il collimatore del fascio e la zona dove avviene l'esperimento. La camera di effusione e la zona dell'esperimento vengono pompate in alto vuoto. Inoltre, il gas posto nella camera sorgente dovrà avere una bassa pressione per poter soddisfare il criterio di Knudsen  $Kn = l/d \sim 1$ . Questo criterio permette di avere un libero cammino medio delle particelle  $l$  comparabile alla dimensione del foro di effusione  $d$ . Le sorgenti di questo tipo possiedono un'intensità del fascio relativamente piccola. Le sorgenti nozzle sono più efficienti. Esse possiedono lo stesso schema delle sorgenti effusive con l'aggiunta di una camera ad alta pressione collegata alla camera sorgente da un nozzle e di uno skimmer che seleziona il core centrale

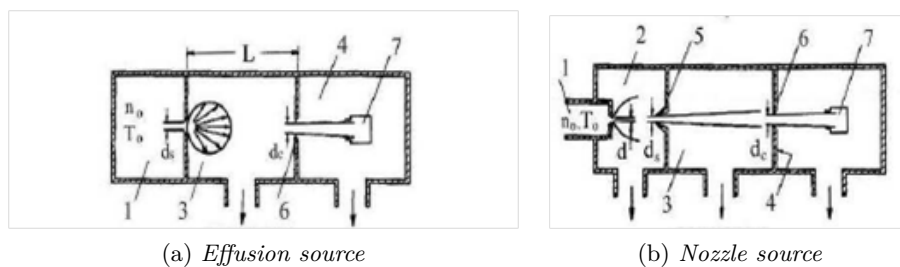


Figura 4.1: Sorgenti di fasci molecolari ad effusione e nozzle. I numeri indicati in figura corrispondono a: 1-camera sorgente, 2-camera nozzle, 3-camera di effusione o dello skimmer, 4- zona dell'esperimento, 5-skimmer, 6-collimatore e 7-detector del fascio.

del fascio. Per ottenere un'alta efficienza di generazione del fascio in questa configurazione risulta necessario avere un alto numero di Mach, definito come il rapporto tra la velocità di un oggetto in moto in un fluido e la velocità del suono nel fluido considerato.

## 4.2 Sorgente di biomolecole

La sorgente di molecole, di cui ho seguito la caratterizzazione, è una sorgente nozzle. Il nozzle è costituito da una valvola utilizzata per immettere nella camera sorgente un getto gas nobile impulsato. Il foro d'uscita della valvola è accoppiato ad un canale(forno) in cui vengono fatte evaporare le molecole, anche chiamato forno. Il getto di gas viene utilizzato per trasportare le biomolecole evaporate nella camera dove avviene l'interazione con gli impulsi laser. I gas di trasporto utilizzati sono tipicamente i gas nobili.

In Figura (4.2) è riportato il disegno della sorgente. Partendo dall'alto si ha il meccanismo di discesa e salita composto da due manopole poste al di fuori della camera sorgente: ruotando le manopole si ruotano due aste metalliche filettate che fanno salire o scendere una base metallica a cui è ancorata la linea di gas. A questa base, infatti, è attaccato un tubo da  $6\text{mm}$  di diametro che connette le bombole di gas esterne alla camera ad un cilindro metallico, interno alla camera, che termina con la valvola utilizzata per impulsare il fascio. Esternamente alla camera sono montati anche dei traslatori che permettono di muovere il cilindro metallico contenente la linea di gas sul piano trasversale della sorgente. In questo modo è possibile ottimizzare la posizione della valvola, e quindi del forno, rispetto allo skimmer. Addentrandosi nella camera sorgente si nota la presenza di un soffietto attorno al cilindro metallico. Esso viene utilizzato come guida per movimento di salita e discesa del cilindro, impedendo possibili movimenti trasversali. Se ciò dovesse accadere, infatti, si rischierebbe di danneggiare gli altri dispositivi presenti nella camera. Al ter-

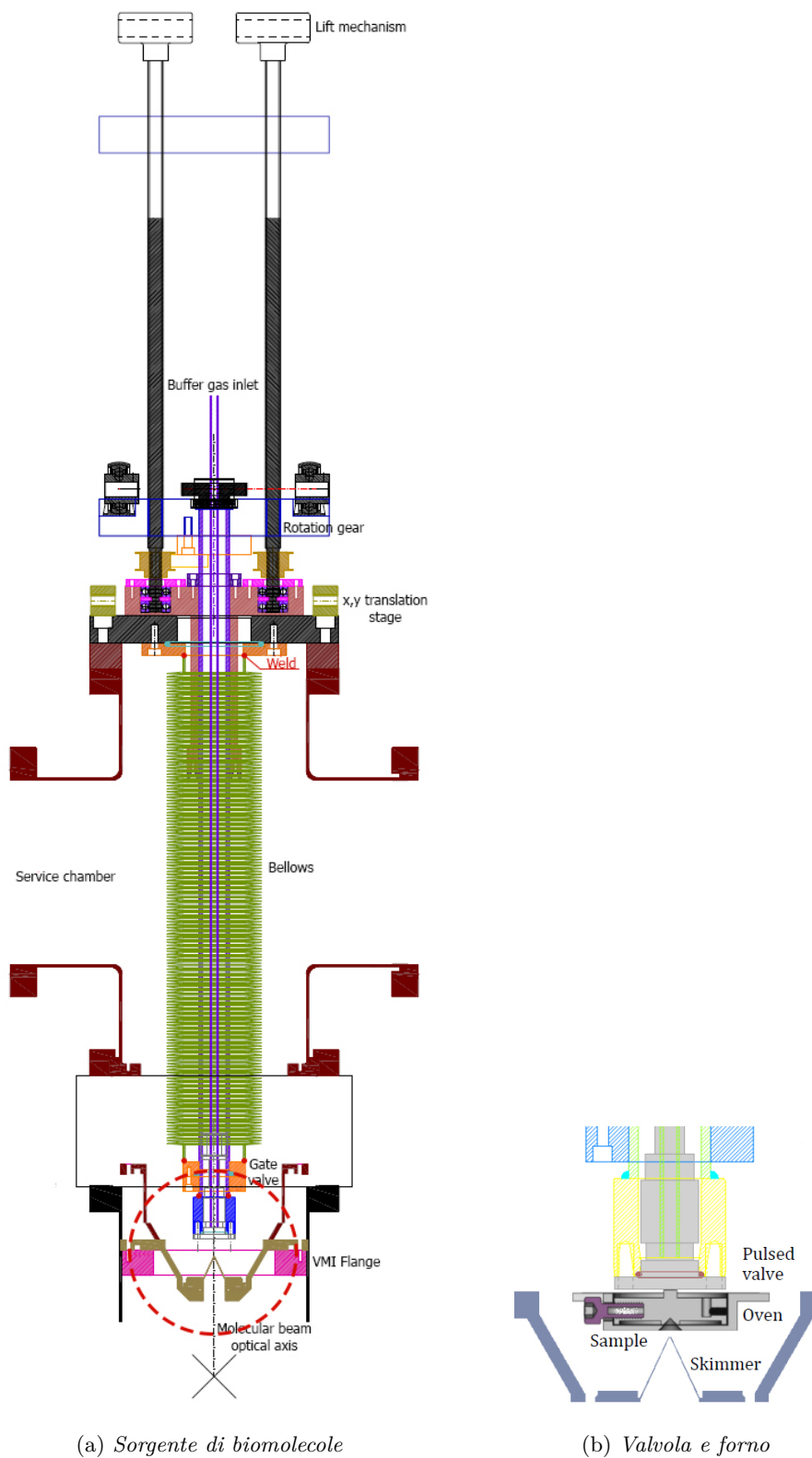
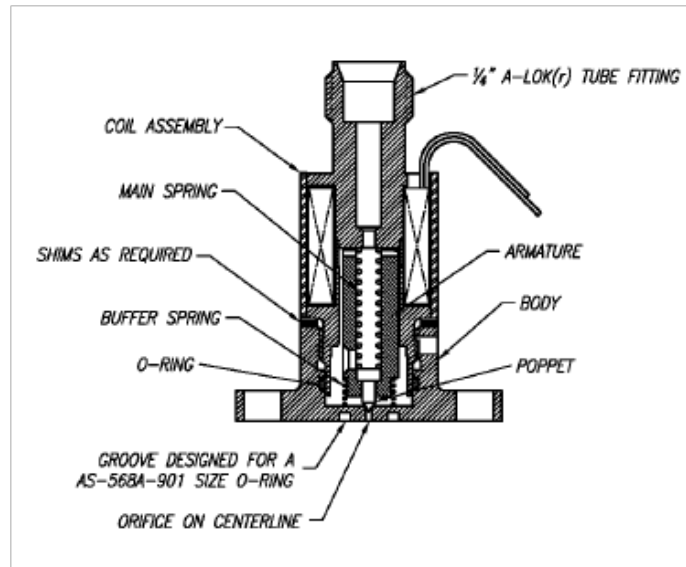
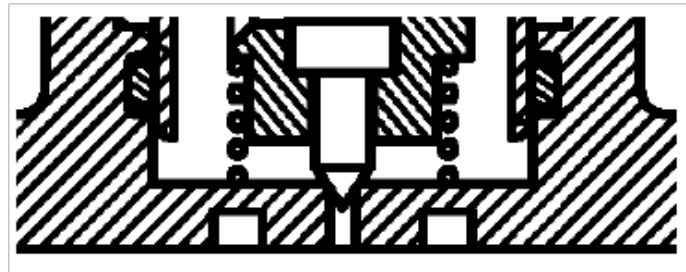


Figura 4.2: Disegno della sorgente di biomolecole (i punti rossi indicano le zone saldate). Nella figura (b) è riportata l'ingrandimento della zona cerchiata in rosso in figura (a).



(a) Valvola



(b) Uscita della valvola

Figura 4.3: Disegno della valvola utilizzata per generare un fascio molecolare impulsato. Nella figura (b) è riportato l'ingrandimento dell'uscita della valvola, dove si può notare il poppet in posizione di chiusura della valvola.

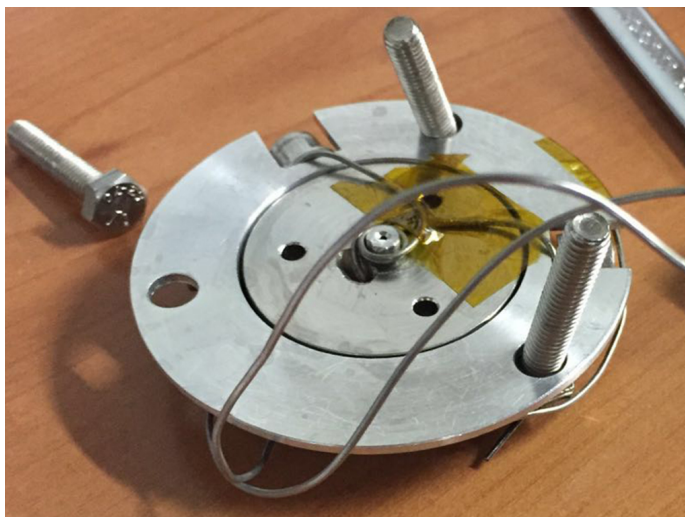


Figura 4.4: Foto del forno, eseguita dall'alto (uscita della valvola).

mine del cilindro metallico è posta la valvola. Essa è mostrata in Figura (4.3) ed è composta principalmente da un solenoide, una molla principale, una molla secondaria e un poppet. Quando al solenoide viene applicata una tensione, esso attira al suo interno la componente ferrosa a cui è attaccato il poppet, causando così l'apertura meccanica, o viceversa la chiusura, della valvola. Applicando al solenoide degli impulsi di tensione è possibile ottenere un getto di gas impulsato. Impulsare il getto gassoso permette di portare nella camera di interazione il campione molecolare solo in presenza del fascio laser, evitando così sprechi di campione. La frequenza di ripetizione massima della valvola a solenoide è pari a  $100Hz$ . Per questo motivo in futuro verrà utilizzata un'altra valvola che possa andare a frequenze di ripetizioni più alte, in modo tale da poter raggiungere la stessa frequenza di ripetizione del laser ( $1kHz$ ).

Come si può notare in Figura (4.3(b)), l'uscita della valvola non è svasata. Si è scelto questo tipo di configurazione perchè il foro della valvola non rappresenta il foro di generazione del fascio molecolare poichè prima di diventare un fascio molecolare il getto di gas deve passare all'interno del forno. Il forno, mostrato in Figura (4.4) è fissato alla valvola mediante delle viti. L'uscita della valvola e il naso d'entrata del forno vengono posti ad una distanza ravvicinata per far sì che la quasi totalità del fascio passi attraverso il forno. Esso, come si può notare in Figura (4.2(b)), consiste in un cilindro cavo in cui vengono inserite una o due viti cave, a seconda del quantitativo di campione necessario per l'esperimento, riempite di biomolecole nello stato solido (polveri). Il forno viene scaldato tramite un *thermocoax* che è stato avvolto sia sopra che sotto ad esso. Il *thermocoax* consiste in un filo resistivo che scalda l'ambiente circostante per effetto Joule. La temperatura raggiunta viene letta tramite l'utilizzo di una termocoppia. Nella fase di evaporazione è

importante fornire calore in modo omogeneo in tutto il forno. Infatti, sebbene il disegno originale prevedesse un solo passaggio del filo resistivo al di sotto del forno, è risultato necessario un passaggio aggiuntivo al di sopra. Con un solo passaggio, infatti, le molecole evaporate andavano ad accumularsi nella zona superiore, che risultava più fredda, e risolidificandosi andavano a bloccare il naso d'ingresso del forno. Inoltre, nel nostro caso il thermocoax viene avvolto in due spirali poste a contatto con il forno. Pertanto, le spire aventi passo più piccolo, quindi quelle più vicine al centro, saranno in grado di scaldare maggiormente rispetto alle spire più esterne: il forno presenta un gradiente di temperatura crescente verso il centro. Tuttavia, questo gradiente non intacca il corretto funzionamento della sorgente.

Il foro di ingresso del forno è di  $1\text{mm}$ , mentre il foro di uscita della valvola è di  $500\mu\text{m}$ . Con queste dimensioni si ottiene il migliore accoppiamento valvola-forno. L'uscita del forno, invece, è svasata e presenta un foro di diametro iniziale di  $1\text{mm}$  svasato fino a  $3\text{mm}$ . In questo modo il fascio risulta effusivo e lo *skimmer* posto a  $2\text{mm}$  dal foro di uscita del forno seleziona la porzione di fascio avente la direzione di propagazione più rettilinea. Inoltre, isola la sorgente dalla zona di interazione luce-biomolecole, che deve rimanere in un vuoto spinto. Selezionando solo una porzione del fascio molecolare, è possibile mantenere una differenza di pressione tra le due zone sufficiente (tipicamente  $P_{TOP} \sim 10^{-4}$  e  $P_{BOTTOM} \sim 10^{-6}$ ) a impedire un eccessivo carico di gas allo spettrometro di massa posto nella camera di interazione.

### 4.3 Spettrometro VMI

Per la caratterizzazione della sorgente di biomolecole è stato utilizzato uno spettrometro generante l'imaging della mappa di velocità delle particelle (VMI), il cui schema è riportato in Figura (4.5). Lo spettrometro VMI misura la proiezione 2D della distribuzione dei momenti 3D delle particelle cariche emesse tramite il processo di fotoionizzazione del campione gassoso. Il fascio laser, infatti, è focalizzato nel getto molecolare gassoso iniettato al centro dello spettrometro dalla sorgente di biomolecole.

La regione di estrazione degli ioni generati consiste in un disco piano che agisce da *repeller* e un elettrodo di forma anulare che agisce come *extractor* per elettroni e ioni. Gli elettrodi sono montati su dei traslatori che permettono di cambiarne la posizione. Se gli elettrodi vengono caricati positivamente permettono la rivelazione di ioni, mentre se vengono caricati negativamente permettono la rivelazione di elettroni. Gli ioni raccolti incidono su un MCP che permette di amplificare il segnale. L'MCP è accoppiato ad uno schermo a fosfori. Il segnale di ioni raccolti viene acquisito o dalla misura di corren-

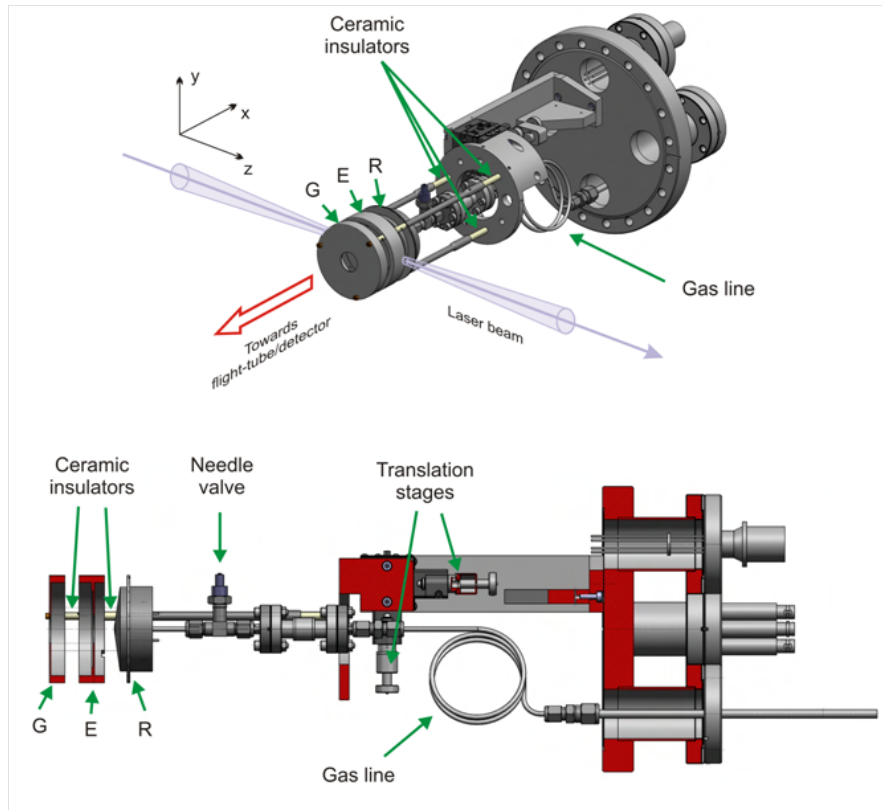


Figura 4.5: Schematizzazione dello spettrometro VMI utilizzato per la caratterizzazione della sorgente a meno della linea di gas, che nel nostro caso non era presente. La lente elettrostatica è composta da: un elettrodo repeller(R), un extractor(E) e un ground plate(G). Ogni elettrodo è isolato da degli isolanti ceramici. Il fascio laser propaga tra gli elettrodi repeller e extractor. Gli elettrodi sono montati su dei traslatori che permettono di variarne la posizione. (Figura presa da [50]).

te in uscita dallo schermo a fosfori o da una camera CCD che acquisisce la fosforescenza dello schermo.

Il tempo richiesto alle particelle per raggiungere il sistema di rivelazione dipende dalle componenti spaziali della loro velocità. Assumendo che la distribuzione delle velocità iniziali abbia una simmetria cilindrica attorno all'asse parallelo al piano del detector, l'immagine 2D acquisita è la proiezione di Abel della distribuzione dei momenti 3D. Pertanto, è possibile ricostruire la distribuzione di velocità tridimensionale utilizzando la trasformata inversa di Abel[51]. Consideriamo una particella di massa  $m$  e carica  $q$ , generata nella zona di interazione e accelerata verso il detector. Se il campo esterno è abbastanza forte, le componenti della velocità  $v_{3D,yz}$  nel piano  $yz$  non verranno modificate. Le particelle che possiedono lo stesso valore assoluto di velocità iniziale saranno proiettate all'interno di un cerchio, avente raggio massimo  $R$  sul detector. Una particella che viene rivelata ad una distanza  $R$  dal centro della distribuzione è caratterizzata da un vettore di velocità iniziale  $\mathbf{v}_{3D}$  perpendicolare all'asse  $x$ . Il raggio massimo può essere calcolato come:  $R = \mathbf{v}_{3D} \cdot t$ , dove  $t$  è il tempo di volo. Se la regione di interazione è sottoposta ad un potenziale statico  $V_S$  rispetto al potenziale applicato al detector, la velocità finale della particella sarà:  $v_x = \sqrt{2qV_S/m}$ . Se la lunghezza della regione di interazione è trascurabile a confronto della lunghezza totale del tempo di volo, allora il tempo di volo potrà essere espresso come:

$$t \simeq \frac{L}{v_x} = L \sqrt{\frac{m}{2qV_s}} \quad (4.1)$$

Definendo  $E_k$  come l'energia cinetica iniziale della particella, il raggio può essere espresso nel modo seguente:

$$R \simeq v_{3D}t = L \sqrt{\frac{E_k}{V_s q}} \quad (4.2)$$

Le particelle aventi stessa carica, stessa massa e stessa componente  $x$  della velocità iniziale, ma diverso valore assoluto di  $v_{3D}$ , giungeranno al detector in posizioni diverse. Mentre le particelle aventi la stessa componente  $v_{3D,yz}$ , ma velocità iniziali  $v_{3D,x}$  diverse arriveranno al detector in differenti istanti temporali. Lo spread del tempo di volo (TOF) è definito come il tempo necessario a cambiare il segno della componente  $x$  della velocità di quelle particelle emesse con un valore minimo di  $v_x = -v_{3D}$ :

$$\Delta t = \frac{2mv_{3D}}{qE} \quad (4.3)$$

dove  $E$  è la forza del campo elettrico locale, che viene assunto costante.

**Sistema di acquisizione** L'MCP e lo schermo a fosfori presentano due regimi di funzionamento: la modalità DC e la modalità gating. Nella modalità DC viene applicata la tensione massima sia all'MCP sia allo schermo a fosfori. Questa configurazione sfrutta il guadagno massimo che l'MCP può fornire e permette di acquisire degli spettri TOF. Tuttavia, per molte applicazioni, risulta necessario selezionare determinati frammenti molecolari, caratterizzati dal loro rapporto  $m/q$ . In queste occasioni viene utilizzata la modalità gating: all'MCP e allo schermo a fosfori viene applicata una tensione di  $1kV$  e  $4kV$  rispettivamente. Viene effettuato un gate di guadagno applicando un impulso di tensione da  $1kV$  all'MCP, avente una durata finita (tipicamente  $200ns$ ), nell'intervallo temporale corrispondente al tempo di volo dei frammenti molecolari selezionati. Inoltre, per ottimizzare l'acquisizione, l'MCP e lo schermo a fosfori vengono accoppiati da una condensatore che permette di mantenere una differenza costante a  $3kV$  tra i due dispositivi. La durata minima del gate di guadagno è imposta dal circuito RC e nel nostro caso è pari a  $150ns$ .

Durante la caratterizzazione sono state utilizzate entrambe le modalità. In particolare, il VMI è stato usato come spettrometro a tempo di volo (TOF), ovvero sono state acquisite le quantità di particelle rilevate dall'MCP a diversi istanti temporali.

#### 4.4 Caratterizzazione della sorgente di biomolecole mediante la sorgente XUV

Prima di poter effettuare la caratterizzazione della sorgente di biomolecole sono risultati necessari dei lavori di ottimizzazione di quest'ultima. Come si può notare dalla descrizione della sorgente, essa comprende diversi componenti interfacciati tra loro, il cui accoppiamento influisce molto sull'efficienza di generazione del getto molecolare. I lavori di ottimizzazione di accoppiamento sono stati svolti principalmente sul dimensionamento dei fori di ingresso e uscita del forno e della valvola e sulla distanza tra il forno e lo skimmer. Per quanto riguarda il dimensionamento dei fori, è risultato necessario avere delle dimensioni confrontabili tra foro d'uscita della valvola e foro d'ingresso del forno. In caso di foro della valvola troppo piccolo, infatti, il getto in ingresso al forno diviene un fascio effusivo che crea dei moti disordinati all'interno del forno e genera una piccola percentuale di fascio che risulta sufficientemente collineare da passare nello skimmer. Viceversa, un foro eccessivamente grande farebbe sì che la maggior parte del fascio non passi attraverso il forno, ma che venga perso nella camera dove è posta la sorgente.

Per quanto riguarda la distanza tra foro e skimmer, essa non deve essere nè eccessivamente piccola, poichè lo skimmer farebbe passare tutto il fascio indipendentemente dalla direzionalità, nè eccessivamente grande, poichè la porzio-

ne di fascio selezionata dallo skimmer risulterebbe troppo esigua per eseguire una spettroscopia di massa. Oltre a queste migliorie di accoppiamento, sono state eseguite delle ottimizzazioni sulla sincronizzazione tra getto molecolare e impulso laser. Deve essere fornito un trigger all'apertura della valvola che tenga conto del tempo meccanico di apertura della valvola e del tempo necessario al getto molecolare per passare attraverso il forno e lo skimmer e per giungere alla zona di interazione. Inoltre, ci sono delle ottimizzazioni da eseguire prima di ogni misura, tra cui: la posizione trasversale del forno rispetto allo skimmer e il trigger da utilizzare per l'acquisizione del segnale generato dallo schermo a fosfori.

Una volta ottimizzata la sorgente è stato possibile effettuare la sua caratterizzazione. La caratterizzazione della sorgente molecolare è stata eseguita utilizzando gli impulsi XUV. Tali impulsi sono già stati utilizzati per eseguire spettroscopie di massa di fasci molecolari ottenuti con altre sorgenti. Di conseguenza, analizzando le stesse molecole e ponendoci nelle medesime condizioni di generazione di impulsi XUV delle spettroscopie precedenti, è possibile confrontare gli spettri ottenuti con la nostra sorgente con quelli ottenuti da altre sorgenti molecolari[52]. Sono state utilizzate due biomolecole: la fenilalanina e l'adenina. Per quanto riguarda la fenilalanina, il frammento molecolare su cui ci siamo particolarmente soffermati è il dicatione immonio ( $m/q = 60$ ). Esso presenta un'intensità bassa nello spettro di massa, pertanto riuscire ad avere una buona risoluzione di questo frammento dimostrerebbe che la sorgente può essere considerata come una sorgente competitiva, in grado di fornire un fascio impulsato contenente un numero sufficiente di molecole per eseguire delle spettroscopie risolte in tempo. Lo spettro di impulsi XUV utilizzato è stato generato in kripton, si estende da  $20eV$  a  $147eV$ . Il getto di gas utilizzato è l'elio, inserito nella camera sorgente con una pressione di  $2.5bar$ . Avendo un peso atomico piccolo ( $m/q = 4$ ), l'elio risulta facilmente isolabile del resto della misura. L'acquisizione dello spettro è stata eseguita utilizzando l'MCP in modalità DC, inoltre il segnale di ioni è stato acquisito dalla corrente in uscita allo schermo a fosfori.

Come mostrato in Figura (4.6), il frammento corrispondente al dicatione immonio risulta chiaramente visibile e lo spettro di massa è in accordo con quello fornito dalla letteratura(Figura (4.7)). La temperatura di sublimazione della fenilalanina è di  $181.85^{\circ}C$ , ma in realtà vediamo i primi fotoframmenti riconducibili alla fenilalanina quando la temperatura letta dalla termocoppia è di  $150^{\circ}C$ . Questo perchè la termocoppia legge il valore della temperatura di un punto esterno alla zona di sublimazione. Pertanto, è corretto ottenere una temperatura inferiore rispetto a quella realmente presente nel forno. Questa discrepanza non intacca il processo di sublimazione: la temperatura impostata al controllore del thermocoax non è mai inizialmente quella di sublimazione.

Il campione deve essere riscaldato eseguendo dei piccoli step di temperatura; ciò viene fatto per evitare di rompere dei legami interni alla molecola o di indurre delle reazioni nel campione. In entrambi i casi si altererebbe lo stato della molecola e si influenzerebbe lo spettro di massa risultante.

Nonostante durante la misura spettroscopica della fenilalanina siano stati risolti tutti i suoi frammenti caratteristici è stato riscontrato un rumore elettronico indotto dai picchi di intensità. Per questo motivo è stato cambiato il sistema di acquisizione: è stato posto un fotomoltiplicatore davanti allo schermo a fosfori che ha permesso di ottenere un segnale pulito. Con questa modalità di acquisizione è stata eseguita la spettroscopia di massa della base azotata adenina.

Lo spettro XUV utilizzato per la frammentazione dell'adenina è stato generato mediante il processo di HHG in kripton e gli impulsi sono stati isolati mediante la tecnica di gate di ionizzazione. L'intervallo di temperature in cui avviene la sublimazione dell'adenina è compreso tra  $175^{\circ}C$  e  $200^{\circ}C$ . La temperatura misurata dalla termocoppia a cui si osservano i primi frammenti molecolari riconducibili all'adenina è di  $170^{\circ}C$ . In Figura (4.8) sono riportati due spettri di massa dell'adenina al variare della temperatura. Come ci si aspetterebbe, l'intensità dello spettro aumenta all'aumentare della temperatura. Gli spettri risultano ben risolti nonostante lo spettro dell'adenina abbia diversi picchi di bassa intensità vicini, come mostrato in Figura(4.9). Inoltre, risulta evidente il miglioramento del rumore di fondo rispetto alla misura eseguita sulla fenilalanina.

Gli spettri di massa acquisiti durante la caratterizzazione hanno dimostrato l'idoneità della sorgente molecolare alla generazione di campioni gassosi per esperimenti di spettroscopia risolta in tempo.

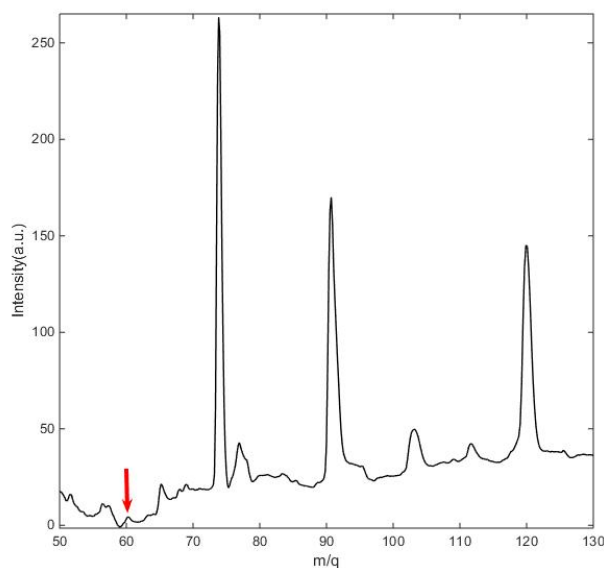
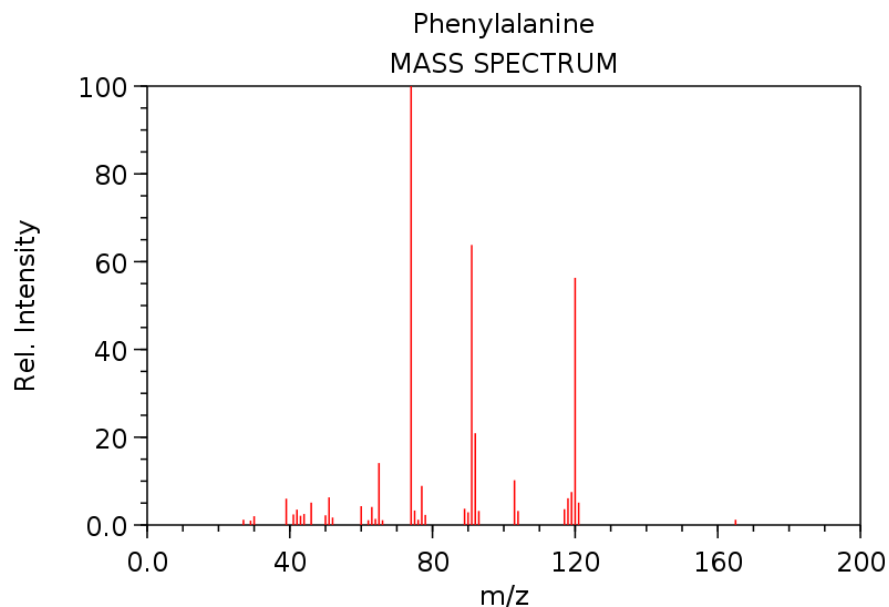


Figura 4.6: In figura è riportata una porzione dello spettro di massa della fenilalanina, in cui sono ben visibili i tre picchi principali,  $m/q = 74, 91, 120$ . Inoltre risulta ben risolto anche il dicatione immonio, indicato dalla freccia rossa,  $m/q = 60$ .



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Figura 4.7: Spettro di massa della fenilalanina fornito dal NIST (National Institute of Standards and Technology). Anche se questo spettro è ottenuto tramite il bombardamento di elettroni, risulta un buon metro di paragone per gli spettri acquisiti tramite gli impulsi XUV.

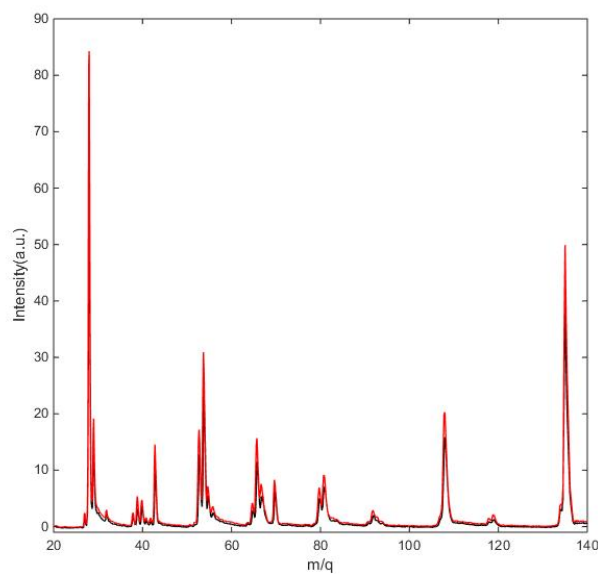
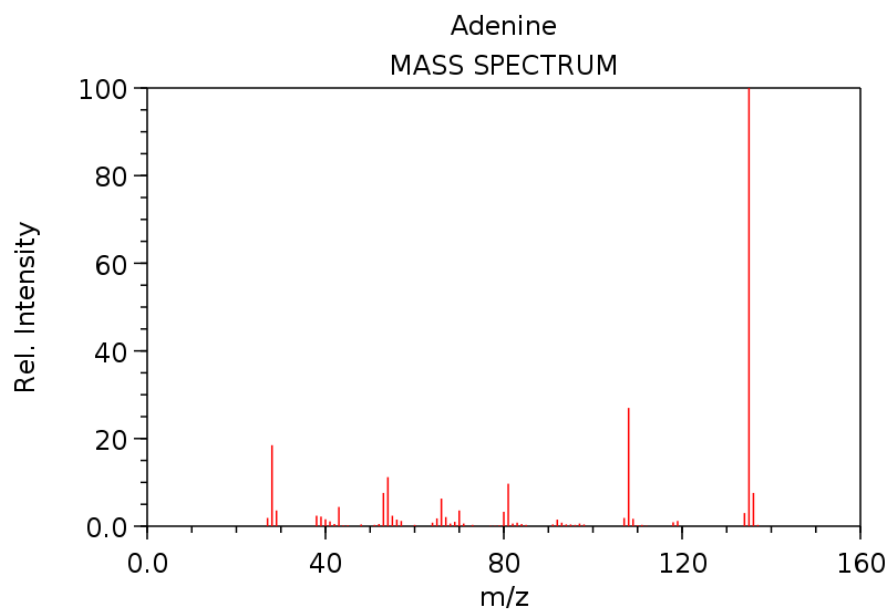


Figura 4.8: *Spettri di massa dell'adenina. Le temperature lette dalla termocoppia sono per lo spettro indicato in nero di 194°C e per lo spettro indicato in rosso di 210°C.*



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Figura 4.9: *Spettro di massa dell'adenina fornito dal NIST (National Institute of Standards and Technology). Anche se questo spettro è ottenuto tramite il bombardamento di elettroni, risulta un buon metro di paragone per gli spettri acquisiti tramite gli impulsi XUV.*

# Conclusioni

Questo lavoro di tesi presenta i risultati relativi alla generazione di impulsi UV e XUV ultrabrevi e alla caratterizzazione di una sorgente molecolare in grado di generare un campione molecolare in fase gassosa. Combinando gli impulsi ultrabrevi e la sorgente molecolare è possibile effettuare esperimenti di spettroscopia risolta in tempo. La sorgente molecolare genera un campione di biomolecole in fase gassosa isolato dall'ambiente esterno ad esso. Gli impulsi UV inducono un'eccitazione risonante negli elettroni appartenenti alla banda di valenza più esterna delle molecole. Infine, gli impulsi XUV ionizzano le molecole sotto studio a diversi ritardi dall'evento perturbativo (impulso UV), rendendole rilevabili da uno spettrometro di massa. Per risolvere le dinamiche elettroniche ultraveloci, le quali avvengono su scale temporali inferiori al femtosecondo, risulta necessario disporre di impulsi di luce UV e XUV aventi una durata temporale dell'ordine degli attosecondi.

Gli impulsi UV, generati con la tecnica di generazione di terza armonica di un impulso NIR da pochi cicli ottici, sono risultati idonei a questo tipo di applicazione. Essi, infatti, presentano una banda spettrale compresa tra  $\lambda = 240nm$  e  $\lambda = 300nm$ , un'energia di  $70nJ$  circa e una durata temporale minima pari a  $5.6fs$ . Sviluppi futuri prevedono l'utilizzo di una celletta ad alta pressione che permetterà di utilizzare maggiori carichi di gas. In questo modo potranno essere testati altri gas oltre all'argon, come ad esempio il neon che, seppur possedendo una suscettività elettrica al terz'ordine  $\chi^{(3)}$  minore, possiede una soglia di ionizzazione maggiore.

Gli impulsi XUV, generati mediante il processo di HHG, sono già stati utilizzati in esperimenti di questo tipo. Essi possiedono una durata temporale di centinaia di attosecondi e banda spettrale larga compresa tra  $\lambda = 5$  e  $\lambda = 100nm$ .

Un apparato sperimentale di questo tipo permette di eseguire delle spettroscopie risolte in tempo aventi una risoluzione temporale mai raggiunta prima. Potendo accedere alle dinamiche elettroniche ultraveloci, che prima risultavano inaccessibili, sarà possibile comprendere il loro ruolo nei processi innescati dalla radiazione luminosa.

# Bibliografia

- [1] F.Lepine et al., *Nature Photonics* **8**, 195 (2014).
- [2] M. Born and R. Oppenheimer., *Ann. Phys. (Leipzig)* **84**, 457 (1927).
- [3] URL:<http://www.rikenresearch.riken.jp/eng/hom/6042>, September 2009.
- [4] R.B. Cundall and A. Gilbert, *Photochemistry*. Nelson, Bath, (1970).
- [5] N.J. Turro, *Modern molecular photochemistry*, 2nd edition. University Science Books, California, (1991).
- [6] L. S. Cederbaum et al., *Chem. Phys. Lett.* **307**, 205 (1999).
- [7] F.Calegari et al., *J. Phys. B* **49**, 14 (2016).
- [8] F.Calegari et al., *Science* **346**, 336 (2014).
- [9] F.Ferrari et al., *Nature Photon.* **4**, 875 (2010).
- [10] C. R. Calvert et al.,*Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 6289–6297 (2012).
- [11] S. Lünemann et al., *Chem. Phys. Lett.* **450**, 232–235 (2008).
- [12] D. Mendive-Tapia, M. Vacher, M. J. Bearpark, M. A. Robb, *J. Chem. Phys.* **139**, 044110 (2013).
- [13] D. Toffoli, M. Stener, G. Fronzoni, P. Decleva, *Chem. Phys.* **276**, 25–43 (2002).
- [14] E. Plésiat, P. Decleva, F. Martín , *Phys. Chem. Chem. Phys* **14**, 10853–10871 (2012).
- [15] S. E. Canton et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **108**, 7302–7306 (2011).
- [16] U.Graf et al., *Opt. Express* **16**, 18956-18963 (2008).
- [17] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 2nd ed., (Academic Press, Boston, 2003).
- [18] A.M.Weiner, *Ultrafast Optics*, Wiley (2009).
- [19] Marvin J. Weber, *Handbook of Optical Materials*, CRC Press (2003).

- [20] R. J Goldston and P. H. Rutherford, *Introduction to Plasma Physics*, (IOP Publishing, Bristol, 1995).
- [21] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (J. Wiley & Sons, New York, 1984).
- [22] T. Brabec, F. Krausz, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3282 (1997).
- [23] L. V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP* **20**, 1307 (1965).
- [24] J. Schwarz, P. Rambo, J.C. Diels, *Appl. Phys. B* **72**, 343 (2001).
- [25] M. D. Feit, J. A. Fleck, *Appl. Phys. Lett.* **24**, 169 (1974).
- [26] M.V.Ammosov et al., *Sov.Phys. JETP* **64**, 1191 (1986).
- [27] P.B.Corkum et al., *Phys.Rev.Lett.* **71**, 1994 (1993).
- [28] I. J. Sola et al., *Nature Physics* **2**, 319 (2006).
- [29] P. B. Corkum et al., *Optics Letters*, **19**, 1870 (1994).
- [30] V. Strelkov et al., *J. Phys. B* **38**, L161 (2005).
- [31] D.Strickland et al., *Optic Communications* **56**, 219 (1985).
- [32] K.C. Vishnubhatla et al., *Optic Express* **10**, 8685-8695 (2009).
- [33] R. Borrego-Varillas et al., *JOSAB* **9**, 1851 (2015).
- [34] R. Trebino, *Frequency-Resolved Optical Gating: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses* (Kluwer Academic Publishers, 2002).
- [35] F.Reiter et al., *Opt. Lett.* **35**, 13 (2010).
- [36] L.Poletto et al., *Opt. Express* **21**, 13040 (2013).
- [37] M.Tia et al., *J.Phys.Chem.A* **118**, 2765–79 (2014).
- [38] G.Grégoire 2014 *Nucleic Acids in The Gas Phase*, (Physical Chemistry in Action) (Berlin: Springer)
- [39] M.Taherkhani et al., *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 063101 (2010).
- [40] H.Saigusa et al., *Chem.Phys.Lett.* **418**, 119–25 (2006).
- [41] G.Reitsma et al, *Int.J.Mass Spectrom.* **365–366**, 365–71 (2014).
- [42] Tanaka K et al, *Commun.Mass Spectrom.* **2**, 151–3 (1988).
- [43] D.H. Levy et al., 1980 *Annu.Rev.Phys.Chem.* **31**, 197–225 (1980).

- [44] V.V. Golovlev et al., *Int.J.Mass Spectrom.* **169**, 69–78 (1997).
- [45] Yu.K. Pilipenko *JINR*, 141980, Dubna, Moscow region, Russia.
- [46] R. Campargue et al., *J. Phys. Chem.* **88**, 4466-4414 (1984).
- [47] O. F. Hagen et al., *J. Chem. Phys* **56(5)**, 1793 (1972).
- [48] W.R. Gentry et al., *Rev. Sci. Instr.* **49**, 595 (1978).
- [49] U.Even, *EPJ Techniques and Instrumentation* **2**, 17 (2015).
- [50] M. Lucchini, *Molecular dynamics imaging by attosecond pulses* Ph.D. Thesis, Politecnico di Milano (2011).
- [51] M. J. J. Vrakking et al., *Rev. of Sci. Instr.* **72**, 4084-4089 (2001).
- [52] J. B. Greenwood et al., *Review of Scientific Instruments* **82**, 043103 (2011).

# Ringraziamenti

Giunta al termine della stesura della tesi desidero ringraziare tutti coloro che mi hanno supportato durante questo periodo e non solo.

Innanzitutto desidero ringraziare la Dott.ssa Francesca Calegari che mi ha guidata pazientemente durante questo progetto di tesi.

Ringrazio inoltre la Dott.ssa Mattea Castrovilli e la Dott.ssa Mara Galli per tutti gli insegnamenti e per l'affetto e le attenzioni che mi hanno riservato.

Grazie anche a tutte le persone conosciute durante questi mesi di laboratorio: Simone, Erik, Paolo e Fabio.

Un immenso grazie alla mia famiglia che mi ha sempre supportata. Il vostro affetto mi ha sempre accompagnato e guidato. Grazie Mami, Grazie Papone e Grazie Bup.

Grazie alla mia seconda famiglia, *Modern Family*. Grazie Tati per essere come una sorella per me. Grazie Bere per essere così diversa da me e allo stesso tempo così vicina. Grazie Bup perchè oltre che ad essere una sorella sei un'amica di cui non potrei fare a meno. Grazie Fancy perchè il tuo affetto lo sento sempre.

Grazie Silvi, anche se sei dall'altra parte del mondo non ho mai smesso di sentirti vicina.

Grazie al gruppo '98. Durante questo cammino percorso insieme mi avete dato tantissimo. Vi porterò sempre con me. Un grazie speciale agli edu: Funga, Marco e Bescozzo.

Grazie agli amici che questo percorso di studi mi ha regalato: Valeria e Cesare.

Infine grazie a te, Ale. Mi hai spronato quando c'era da farlo, mi hai sorretto quando ero in difficoltà ma soprattutto mi hai fatto credere nel bello della vita e so che continuerai a farlo.