



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Studio dello scattering Raman spontaneo e stimolato nel formalismo di seconda quantizzazione

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali
Corso di Laurea in Fisica

Candidato

Irene Gaiardoni
Matricola 1804163

Relatore

Prof. Giovanni Batignani

Anno Accademico 2019/2020

Studio dello scattering Raman spontaneo e stimolato nel formalismo di seconda quantizzazione

Tesi di Laurea. Sapienza – Università di Roma

© 2020 Irene Gaiardoni. Tutti i diritti riservati

Questa tesi è stata composta con L^AT_EX e la classe Saphthesis.

Email dell'autore: gaiardoni.1804163@studenti.uniroma1.it

Dedicato
Alla mia famiglia, vicina e lontana,
e ai miei amici di sempre

Indice

Introduzione	1
1 Approccio Classico allo scattering Raman	3
1.1 Raman Spontaneo	3
1.2 Raman Stimolato	5
2 Trattazione in seconda quantizzazione dello scattering Raman	6
2.1 L'operatore densità	6
2.2 Evoluzione della matrice densità e dinamica nello spazio di Liouville	7
2.3 Rappresentazione di Dirac	8
2.4 Polarizzazione non lineare	11
2.5 Studio dello scattering Raman spontaneo nel caso di un fotone . . .	13
2.6 Studio dello scattering Raman Stimolato nel caso generico di n fotoni.	19
3 Conclusioni	22

Introduzione

Lo scattering Raman è un processo di **interazione anelastica** della luce con la materia. Inviando una radiazione elettromagnetica su un campione, questa può interagire con i livelli vibrazionali delle molecole e dare luogo a un campo a frequenza diversa del campo incidente. In particolare quando una radiazione monocromatica a frequenza ω investe un campione, parte della luce viene diffusa. Analizzando quest'ultima è possibile misurare:

- fotoni alla medesima frequenza di quella incidente: questi rappresentano quella frazione di luce diffusa elasticamente attraverso lo scattering Rayleigh.
- fotoni a frequenza $\omega' = \omega \pm \omega_{\mathbf{vib}}$, dove $\omega_{\mathbf{vib}}$ è una delle frequenze vibrazionali della molecola: questi sono diffusi per effetto Raman. Le righe Raman sono dette Stokes o anti-Stokes rispettivamente se la frequenza generata è minore o maggiore della frequenza incidente.

All'interno di questa dissertazione è affrontato lo studio dello scattering Raman spontaneo e stimolato in seconda quantizzazione, tramite il formalismo della matrice densità.

Nel primo capitolo vengono introdotti i processi di scattering Raman in modo fenomenologico tramite formalismo classico, delineando i limiti di quest'ultimo approccio. Infatti non è possibile descrivere l'emissione spontanea in modo completo nè con un approccio completamente classico nè con un formalismo in prima quantizzazione, cioè nel caso in cui la radiazione elettromagnetica è trattata classicamente. Ad esempio con quest'ultimo approccio non è possibile estrarre in modo quantitativo le relazioni tra frequenze Stokes ed anti-Stokes emesse. Per superare i limiti della trattazione classica, nel secondo capitolo i processi di scattering Raman vengono descritti tramite formalismo di seconda quantizzazione. In questo nuovo scenario il campo non è più un'onda, bensì è un operatore quantistico che quindi agisce direttamente sullo stato che rappresenta il sistema. Inoltre, al fine di sviluppare un formalismo in grado di descrivere in modo semplice e compatto fenomeni che coinvolgono anche processi di decoerenza, la trattazione della materia viene affrontata tramite il formalismo della matrice densità. Nel capitolo viene quindi introdotta la rappresentazione di Dirac, che viene sfruttata per descrivere i processi di scattering Raman tramite un approccio perturbativo in termini dell'Hamiltoniana di interazione radiazione-materia. Quest'ultima viene quindi impiegata per trattare processi di scattering spontaneo. In questo caso l'aver quantizzato il campo, e aver scritto lo stato del sistema attraverso la matrice densità, porta proprio a mostrare come il segnale che si rileva contenga non solo le frequenze del campo incidente, ma

anche alcune shiftate a frequenze minori, con la quantità di shift, che dipende dalla frequenza delle vibrazioni molecolari eccitate. Successivamente viene mostrato come il formalismo introdotto permetta anche di trattare il caso del Raman Stimolato, che fa fronte alla debolezza di un segnale che si misura nel caso spontaneo, applicando un secondo campo incidente, il *campo Stokes*. Infine viene mostrato che la luce diffusa non è isotropa ma è diretta collinearmente al campo Stokes usato per attivare processi Raman stimolati, permettendo di generare un segnale sia più intenso che più facile da misurare.

Capitolo 1

Approccio Classico allo scattering Raman

1.1 Raman Spontaneo

L'effetto Raman può essere spiegato in prima approssimazione con argomentazioni classiche.

Quando un campo monocromatico a frequenza ω , $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$, incide su una molecola con polarizzabilità $\alpha(\omega)$, si genera un momento di dipolo tale che:

$$P(\omega) = \alpha(\omega) E_0 \cos(\omega t) \quad (1.1)$$

dove per mezzi anisotropi $\alpha(\omega)$ è un tensore.

Oscillando, il dipolo emette a sua volta una radiazione elettromagnetica la cui intensità è pari a [1]:

$$I \propto |\ddot{P}(\omega)|^2 = \omega^4 \alpha^2(\omega) |E(t)|^2 \quad (1.2)$$

Se si pensa alla polarizzabilità come un indice della risposta della molecola al campo, se questa è costante, $\alpha(\omega) = \alpha$, lo spettro della radiazione emessa sarà una delta di Dirac centrata attorno alla frequenza incidente ω . Al contrario quando la polarizzabilità non è costante, i moti vibrazionali della molecola saranno perturbati quando questa è investita dalla radiazione. Già da queste considerazioni si intuisce che quindi si ottiene uno spettro Raman solo nel caso di polarizzabilità non costante. Si consideri una molecola libera di vibrare ma non di ruotare: i moti interni, dovuti alla radiazione, porteranno a delle variazioni nel tensore polarizzabilità, che quindi può essere sviluppato in serie di potenze in termini della coordinata vibrazionale Q_i :

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (1.3)$$

dove il pedice "0" indica che la derivata della polarizzabilità è valutata alla configurazione atomica di equilibrio. Approssimando i moti vibrazionali come degli oscillatori armonici, l'equazione del moto risulta essere:

$$\frac{d^2 Q}{dt^2} + \omega_k^2 Q = 0 \quad (1.4)$$

La soluzione alla 1.4 è pari a:

$$Q_k = Q_{k_0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \quad (1.5)$$

Assumendo dunque un'approssimazione armonica dei moti vibrazionali e arrestando lo sviluppo di α al primo ordine:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha'_k Q_{k_0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \quad (1.6)$$

dove $\alpha'_k = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0$. Inserendo la 1.6 nell'espressione del momento di dipolo $P(\omega)$ e facendo uso delle formule di prostaferesi, si ottiene:

$$P(\omega) = \alpha_0 E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \alpha'_k Q_{k_0} [\cos(\omega t + \omega_k t + \delta_k) \cdot \cos(\omega t - \omega_k t + \delta_k)] \quad (1.7)$$

L'approccio classico presenta alcune limitazioni, ad esempio non è in grado di tenere conto in modo esauriente di effetti termici come il rapporto Stokes anti-Stokes, ma riesce comunque a mostrare ciò che è alla base del fenomeno. Infatti la 1.7 mostra come **il dipolo oscilla non solo con la frequenza ω del campo incidente ma anche, per effetto Raman, con frequenze $\omega \pm \omega_k$** ; quella a frequenza minore è detta riga Stokes, quella a frequenza maggiore, invece, è la riga anti-Stokes.

Da quanto detto segue che uno spettro Raman vibrazionale è costituito da una serie di righe a destra e a sinistra della riga Rayleigh, a frequenze pari a quelle vibrazionali della molecola. Per quanto riguarda l'intensità relativa delle righe, le anti-Stokes, corrispondenti a transizioni che partono da stati eccitati popolati, sono meno intense delle Stokes perchè, a temperature finite sarà più popolato il livello fondamentale. Vale la distribuzione di Boltzmann:

$$\frac{N_A}{N_B} = e^{-\frac{E_A - E_B}{kT}} \quad (1.8)$$

dove N_A e N_B indicano il numero di particelle negli stati A e B e k è la costante di Boltzmann.

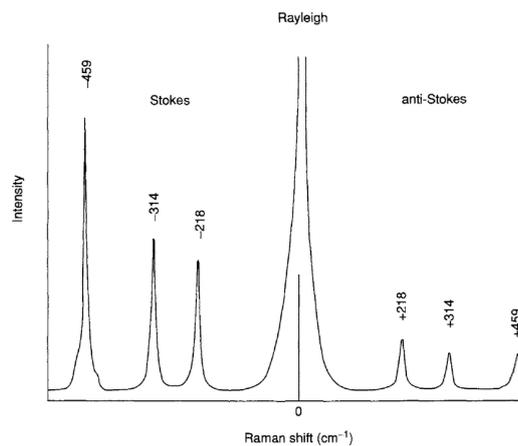


Figura 1.1. Spettro Raman Spontaneo del CCl₄. Si riconosce la riga Rayleigh e le righe a frequenze più basse sono le Stokes, quelle a frequenze più alte le anti-Stokes [5]

1.2 Raman Stimolato

Il Raman spontaneo è un fenomeno di scattering che scala linearmente con l'intensità del campo di pompa che lo produce, ma, come verrà discusso in dettaglio nel capitolo successivo, può essere descritto anche come un processo non lineare al terzo ordine. A causa della bassa sezione d'urto, il Raman spontaneo è estremamente meno intenso rispetto a fenomeni lineari come l'assorbimento o la fluorescenza, che possono schermare completamente o rendere difficile l'interpretazione dello spettro.

Per sopperire a tali mancanze, si può utilizzare un secondo fascio esterno, detto fascio di probe, per stimolare il processo Raman tramite la tecnica chiamata *scattering Raman stimolato* (SRS). Quando due impulsi luminosi, *Raman pulse* (o *pump*) a frequenza ω_R e *Stokes probe* a frequenza ω_S , incidono su un campione che presenta un modo normale vibrazionale a frequenza $\omega_\nu = \omega_R - \omega_S$ si ottiene luce coerente diffusa collinearmente al probe con una sezione d'urto maggiore di diversi ordini di grandezza e proporzionale allo Stokes.

A livello di formalismo classico, stimolare il processo Raman significa che può essere descritto da un termine forzante nell'equazione dell'oscillatore 1.4:

$$\frac{d^2Q}{dt^2} + 2\gamma\frac{dQ}{dt} + \omega_k^2Q = \alpha'_k|E(r,t)|^2 \quad (1.9)$$

Il campo totale $E(r,t)$ è dato dalla somma del fascio pump e quello probe: $E(r,t) = E_{Raman}(r,t) + E_{Stokes}(r,t)$. Usando le equazioni di Maxwell e la 1.9 si può ottenere la soluzione classica per il campo SRS ma che non verrà svolto in questa dissertazione; al fine di fornire una descrizione completa dei processi spontanei e stimolati, nelle sezioni successive, dopo aver introdotto gli strumenti matematici necessari, si fornirà una descrizione tramite approccio quantistico di entrambi questi fenomeni di scattering.[4]

Capitolo 2

Trattazione in seconda quantizzazione dello scattering Raman

2.1 L'operatore densità

In questa sezione vengono introdotti alcuni strumenti matematici che verranno poi applicati in seguito.

Il campione investito dalla radiazione è composto da molte molecole di cui non si conosce lo stato durante la perturbazione. Questa indeterminazione si ripercuote, insieme a quella intrinseca, sugli esiti della misura di un osservabile. Questo può portare ad avere miscele statistiche di stati, descrivibili quantitativamente tramite la matrice densità. Consideriamo uno stato quantistico descritto dalla funzione d'onda $\Psi(t)$. Il valor medio di un operatore A qualunque è dato da:

$$\langle A \rangle = \langle \Psi(t) | A | \Psi(t) \rangle \quad (2.1)$$

Sviluppando $|\Psi(t)\rangle$ in una base arbitraria $\{|n\rangle\}$ e prendendone il coniugato, si può scrivere:

$$\langle A \rangle = \sum_{n,m} c_n(t) c_m^*(t) \langle m | A | n \rangle = \sum_{n,m} c_n(t) c_m^*(t) A_{mn} \quad (2.2)$$

Introduciamo ora l'*operatore densità* ρ :

$$\rho(t) = |\Psi(t)\rangle \langle \Psi(t)| \quad (2.3)$$

Sviluppando nella base $\{|n\rangle\}$, ρ diventa:

$$\rho(t) = \sum_{n,m} c_n(t) c_m^*(t) |n\rangle \langle m| = \sum_{n,m} \rho_{nm}(t) |n\rangle \langle m| \quad (2.4)$$

dove si è definita la *matrice densità* come $\rho = \langle n | \rho | m \rangle = c_n(t) c_m^*(t)$. Il valor medio di A , scritto in termini di matrice densità, assume la forma:

$$\langle A \rangle = \sum_{n,m} A_{nm} \rho_{nm} = Tr[A\rho(t)] \quad (2.5)$$

La traccia gode di alcune importanti proprietà [6]:

- La traccia è invariante sotto permutazioni cicliche: $Tr(ABC) = Tr(CBA) = Tr(BCA)$
- La traccia del commutatore è nulla $Tr([A;B]) = 0$
- La traccia è invariante sotto trasformazioni unitarie $(U^{-1}AU) = Tr(A)$

L'utilizzo della matrice densità permette di ampliare la definizione di stato quantistico: nel formalismo delle funzioni d'onda uno stato quantistico è rappresentato da un vettore, mentre in quello dell'operatore densità da una matrice. Un sistema che può essere rappresentato da una funzione d'onda è detto essere in uno stato puro. Gli stati puri sono completamente definiti dal primo postulato della meccanica quantistica. Un sistema in generale può anche non essere in uno stato puro e non essere rappresentabile da una funzione d'onda: se consideriamo un insieme di stati con probabilità $P_k \geq 0$ di essere nello stato $|\Psi_k(t)\rangle$ possiamo ancora definire l'operatore densità come:

$$\rho(t) = \sum_k P_k |\Psi_k(t)\rangle \langle \Psi_k(t)| \tag{2.6}$$

ma non possiamo descrivere il sistema con un solo ket (a meno che $P_k = 0 \forall k \neq i, P_i$ per cui si ha uno stato puro). I sistemi non descrivibili da una funzione d'onda sono detti miscele statistiche o stati misti. L'operatore densità presenta le seguenti proprietà, che derivano direttamente dalla sua definizione e dalle proprietà della traccia [6]:

- L'operatore densità è hermitiano: $\rho = \rho^\dagger$
- Gli elementi diagonali della matrice densità sono reali e non negativi. Gli elementi fuori dalla diagonale sono in generale complessi.
- $Tr(\rho = 1)$ grazie alla normalizzazione delle P_k
- $Tr(\rho^2 \leq 1)$ dove l'uguaglianza vale solo per stati puri

Gli stati la cui matrice densità ha elementi solo sulla diagonale sono detti di *popolazione*; se la matrice densità ha elementi fuori dalla diagonale, lo stato è detto di *coerenza*.

2.2 Evoluzione della matrice densità e dinamica nello spazio di Liouville

Ricaviamo adesso l'equazione di Liouville, che descrive come la matrice densità evolve nel tempo.

Se si considera lo stato puro $|\Psi\rangle$, la derivata temporale della matrice densità è data da:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (|\Psi\rangle \langle \Psi|) = \left(\frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle \right) \cdot \langle \Psi| + |\Psi\rangle \cdot \left(\frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi| \right) \tag{2.7}$$

L'evoluzione del ket $|\Psi\rangle$ è descritta dall'equazione di Schrödinger:

$$\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle = -\frac{i}{\hbar}H|\Psi\rangle \quad (2.8)$$

Quella del bra $\langle\Psi|$ è data dall'hermitiana coniugata:

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\Psi| = +\frac{i}{\hbar}H\langle\Psi| \quad (2.9)$$

Inserendo la 2.8 e la 2.9 nell'equazione 2.7 si ricava l'equazione di *Liouville-Von Neumann*:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho] \quad (2.10)$$

Poichè l'operatore densità per uno stato misto è una sovrapposizione di operatori densità per stati puri, le equazioni 2.5 e 2.10, che sono lineari in ρ , valgono anche per stati misti.

L'importanza di questo formalismo risiede nel fatto che i risultati ottenuti nello spazio delle funzioni d'onda possono essere applicati anche alla matrice densità.

2.3 Rappresentazione di Dirac

Trattiamo l'interazione tra la radiazione elettromagnetica e la materia usando la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo. Sia H_0 l'Hamiltoniana del sistema in assenza di campi elettrici, la perturbazione è descritta dagli operatori:

- $\hat{\mu}$, momento di dipolo. Questo agirà sulla matrice densità modificandone il solo stato della materia.
- $\hat{E}(t)$, campo elettrico che invece agirà sulla matrice densità coinvolgendo solo gli stati che descrivono la radiazione.

Dunque è da qui che si introduce un nuovo formalismo: **la seconda quantizzazione**. Nei capitoli successivi lo studio dell'interazione tra radiazione e materia tramite Effetto Raman, non avverrà in un ambito in cui la materia è quantistica e il campo classico, la cosiddetta *prima quantizzazione*. Ora che il campo elettrico è un operatore quantistico, cambieranno alcuni dei risultati che si trovano con un approccio semiclassico per il Raman Stimolato, ma soprattutto si riuscirà a spiegare rigorosamente l'Effetto Raman spontaneo.

L'operatore campo elettrico si ricava a partire dall'oscillatore armonico quantistico con ognuno dei modi $\mathbf{k}\lambda$. Qui se ne riporta direttamente l'espressione finale:

$$\hat{E}(\mathbf{r}, t) = \hat{E}^+(\mathbf{r}, t) + \hat{E}^-(\mathbf{r}, t) \quad (2.11)$$

$$\hat{E}^+(\mathbf{r}, t) = \sum_k \sum_\lambda \mathbf{e}_{k\lambda} \left(\frac{\hbar\omega_k}{2\epsilon_0 V} \right)^{\frac{1}{2}} \hat{a}_{k\lambda} e^{-i(\omega_k t - \mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \frac{\pi}{2})} \quad (2.12)$$

$$\hat{E}^-(\mathbf{r}, t) = \sum_k \sum_\lambda \mathbf{e}_{k\lambda} \left(\frac{\hbar\omega_k}{2\epsilon_0 V} \right)^{\frac{1}{2}} \hat{a}_{k\lambda}^\dagger e^{i(\omega_k t - \mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \frac{\pi}{2})} \quad (2.13)$$

dove V , $e_{k\lambda}$ e ω_k indicano rispettivamente il volume della cavità, i vettori di polarizzazione unitaria e la frequenza relativa alla specifica direzione di propagazione \mathbf{k} , mentre $a_{k\lambda}$ e $a_{k\lambda}^\dagger$ rappresentano gli operatori di creazione e distruzione.[3]

Tornando alla perturbazione indotta nel sistema, l'Hamiltoniana associata è data da:

$$H'(t) = \hat{\mu}\hat{E}(\mathbf{r}, t) \quad (2.14)$$

Da cui l'Hamiltoniana completa del sistema:

$$H(t) = H_0(t) + H'(t) \quad (2.15)$$

Si precisa che il termine $H_0(t)$ è costituito dall'hamiltoniana relativa alla sola materia più quella della sola radiazione elettromagnetica, mentre $H'(t)$ rappresenta l'hamiltoniana che descrive l'interazione tra i due.

L'evoluzione del sistema nel tempo è data dall'equazione di Schrödinger:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} H(t) |\Psi(t)\rangle \quad (2.16)$$

Per risolvere la 2.16 è comodo introdurre la rappresentazione di Dirac alternativa sia a quella di *Heisemberg*, nella quale solo gli operatori evolvono nel tempo mentre gli stati ne rimangono indipendenti, che a quella di *Schrödinger*, gli stati evolvono e gli operatori sono indipendenti.

Nella *rappresentazione di Dirac* sia lo stato del sistema che gli operatori evolvono nel tempo; questo permette di risolvere perturbativamente la 2.16 a partire dallo sviluppo in $H(t)$.

$$|\Psi_S(t)\rangle = U_0(t, t_0) |\Psi_D(t)\rangle \quad (2.17)$$

Dove con $|\Psi_S(t)\rangle$ abbiamo indicato la funzione d'onda nella rappresentazione di *Schrödinger*¹, con $|\Psi_D(t)\rangle$ abbiamo indicato la rappresentazione di Dirac della funzione d'onda. $U_0(t, t_0)$ è invece l'operatore unitario che rappresenta l'evoluzione temporale della sola parte dell'Hamiltoniana indipendente dal tempo, che si suppone di aver già risolto. $U_0(t, t_0)$ sarà dunque il propagatore per l'hamiltoniana H_0 . Derivando rispetto al tempo la 2.17 si ottiene:

$$\frac{d}{dt} |\Psi_S(t)\rangle = \left(\frac{d}{dt} U_0(t, t_0) \right) |\Psi_D(t)\rangle + U_0(t, t_0) \left(\frac{d}{dt} |\Psi_D(t)\rangle \right) \quad (2.18)$$

¹Quindi lo stato $|\Psi_S(t)\rangle$ e lo stato che evolve secondo l'hamiltoniana completa $H(t) = H_0 + H'(t)$

E' possibile scrivere $U_0(t, t_0)$ nella base degli autostati $|n\rangle$ della Hamiltoniana H_0 :

$$\frac{d}{dt}U_0(t, t_0) = \frac{d}{dt} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{i}{\hbar}E_n(t-t_0)}|n\rangle\langle n| \quad (2.19)$$

Si noti che $E_n(t - t_0)|n\rangle = H_0|n\rangle$. Da qui si ricava che:

$$\frac{\partial}{\partial t}U_0(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar}H_0U_0(t, t_0) \quad (2.20)$$

Sostituendo la 2.20 nella 2.18, e usando l'equazione di *Schrödinger*, si ottiene:

$$\begin{aligned} & -\frac{i}{\hbar}H_0U_0(t, t_0)|\Psi_D(t)\rangle + U_0(t, t_0)\frac{d}{dt}|\Psi_D(t)\rangle \\ \frac{d}{dt}|\Psi_D(t)\rangle &= -\frac{i}{\hbar}[U_0^\dagger H(t)|\Psi_S(t)\rangle - U_0^\dagger H_0|\Psi_D(t)\rangle] \end{aligned}$$

Usando la definizione di rappresentazione di Dirac:

$$\frac{d}{dt}|\Psi_D(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar}U_0^\dagger(t, t_0)H'(t)U_0(t, t_0)|\Psi_D(t)\rangle \quad (2.21)$$

$$U_0^\dagger(t, t_0)H'(t)U_0(t, t_0)|\Psi_D(t)\rangle = H'_D(t) \quad (2.22)$$

Come si vede l'operatore $H'_D(t)$ nella rappresentazione di Dirac ha una doppia dipendenza temporale, una dovuta alla dipendenza temporale di $H'(t)$, e una dovuta alla presenza degli operatori $U_0(t, t_0)$ e $U_0^\dagger(t, t_0)$. Di fatto gli operatori nella rappresentazione di Dirac evolvono nel tempo seguendo solo l'hamiltoniana imperturbata, mentre le funzioni d'onda evolvono seguendo solo l'hamiltoniana perturbata.

Sia $|\psi_0\rangle$ lo stato del sistema al tempo iniziale $t = 0$ integrando l'equazione 2.21 si ottiene:

$$|\Psi_D(t)\rangle = |\psi_0\rangle - \frac{i}{\hbar} \int_0^t H'_D(t') |\psi_D(t')\rangle dt' \quad (2.23)$$

Se si vuole trovare $|\psi_D(t')\rangle$ si puo ripetere lo stesso procedimento:

$$|\psi_D(t')\rangle = |\psi_0\rangle - \frac{i}{\hbar} \int_0^{t'} H'_D(t'') |\psi_D(t'')\rangle dt'' \quad (2.24)$$

Si sostituisce la 2.24 nella 2.23:

$$|\Psi_D(t)\rangle = |\psi_0\rangle - \frac{i}{\hbar} \int_0^t H'_D(t') |\psi_D(t')\rangle dt' + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' H'_D(t') H'_D(t'') |\psi_D(t'')\rangle$$

Lo stesso procedimento puo essere iterato per trovare $|\psi_D(t'')\rangle$:

$$|\Psi_D(t)\rangle = |\psi_0\rangle + \sum_{n=0}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_0^t dt_n \int_0^{t_n} dt_{n-1} \cdots \int_0^{t_2} dt_1 H'_D(t_n) H'_D(t_{n-1}) \cdots H'_D(t_1) |\psi_{t_1}\rangle$$

Ora questa serie è convergente, poichè compaiono negli integrali solo termini H' , supposti piccoli, ed è possibile troncarla all'ordine voluto a seconda del fenomeno

che si intende studiare. Poichè si è interessati alla rappresentazione di *Schrödinger* sfruttando la relazione tra quest'ultima e la rappresentazione di Dirac si ottiene:

$$|\Psi_S(t)\rangle = |\psi_0(t)\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_0^t dt_n \int_0^{t_n} dt_{n-1} \cdots \int_0^{t_2} dt_1 U_0(t, t_0) U^\dagger(t_n, t_0) \\ H'(t_n) U_0(t_n, t_0) U^\dagger(t_{n-1}, t_0) H'(t_{n-1}) U_0(t_{n-1}, t_0) \cdots U^\dagger(t_1, t_0) H'(t_1) U_0(t_1, t_0) |\psi_{t_1}\rangle$$

Dove $|\psi_0(t)\rangle$ è l'evoluzione temporale del sistema imperturbato e la somma successiva sono le correzioni perturbative, via via più piccole.

$$|\Psi_S(t)\rangle = |\psi_0(t)\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_0^t dt_n \int_0^{t_n} dt_{n-1} \cdots \int_0^{t_2} dt_1 U_0(t, t_n) \\ H'(t_n) U_0(t_n, t_0) U^\dagger(t_{n-1}, t_0) H'(t_{n-1}) U_0(t_{n-1}, t_0) \cdots \\ U^\dagger(t_1, t_0) H'(t_1) U_0(t_1, t_0) |\psi_{t_1}\rangle \quad (2.25)$$

L'equazione 2.25 può essere facilmente interpretata fisicamente. Il sistema evolve libero fino al tempo t_1 , dove avviene la prima perturbazione, poi evolve nuovamente imperturbato fino al tempo t_2 , dove agisce nuovamente la perturbazione $H(t_2)$, e così via.

Nella Sez. 3.2 è stata mostrata una certa somiglianza tra l'equazione di Schrödinger e quella di Liouville. E' possibile infatti ripercorrere tutti i passaggi attraverso l'uso della matrice densità e si ottiene:

$$\rho(t) = \rho_0(t) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_0^t dt_n \int_0^{t_n} dt_{n-1} \cdots \int_0^{t_2} dt_1 U_0(t, t_0) \\ [H'_D(t_n), [H'_D(t_{n-1}), \cdots [H'_D(t_1), \rho_0] \cdots]] U_0^\dagger(t, t_0) \quad (2.26)$$

L'espressione 2.26 si può interpretare fisicamente come la 2.25 considerando inoltre che, poichè la matrice densità contiene ket e bra, l'interazione può avvenire su entrambi.

Assumendo che ρ rappresenti uno stato all'equilibrio, ovvero che non evolva nel tempo sotto l'azione dell'hamiltoniana H_0 , è possibile scrivere la 2.26 nel seguente modo:

$$\rho(t) = \rho_0(-\infty) + \sum_{n=1}^{\infty} \rho^{(n)}(t) \quad (2.27)$$

nella quale $\rho^{(n)}(t)$ rappresenta l'ordine n-esimo della matrice densità. Nella prossima sezione, a partire dall'equazione 2.26, si studierà analiticamente la risposta del campione nel caso di scattering Raman spontaneo e stimolato.

2.4 Polarizzazione non lineare

Quando un'onda elettromagnetica attraversa un materiale, la variazione nel tempo della polarizzazione agisce come sorgente e produce luce diffusa. A basse intensità e per mezzi isotropi, la polarizzazione è una funzione lineare del campo:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E} \quad (2.28)$$

Quando però l'intensità aumenta o il mezzo è anisotropo, questo non è più vero ed è necessario espandere la polarizzazione in potenze di E :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0(\chi^{(1)}\mathbf{E} + \chi^{(2)}\mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(3)}\mathbf{E} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} \dots) \quad (2.29)$$

La $\chi^{(1)}$ è la suscettività lineare, mentre per $n \geq 2$, la suscettività è un tensore. Nei sistemi che presentano simmetria di inversione, le suscettività di ordine pari sono nulle. Quindi per tali sistemi, l'ordine non lineare più basso è dato dalla $\chi^{(3)}$. In generale, usando la 2.5, per la polarizzazione macroscopica si ottiene la seguente relazione ²:

$$P = Tr(\hat{\mu}\hat{E}(t)\rho(t)) \quad (2.30)$$

Raccogliendo i termini di uguale ordine nella 2.29 e nella 2.27, e volendo studiare il terzo ordine, in quanto primo tra gli ordini non lineari, si ottiene:

$$P^{(3)} = Tr(\hat{\mu}\hat{E}(t)\rho^{(3)}(t)) \quad (2.31)$$

È utile ora effettuare un cambio di variabili nella 2.26 dove si passi dagli istanti di tempo t_i , in cui agiscono i campi, agli intervalli τ_i , durante i quali la matrice densità evolve libera dalle perturbazioni:

$$\begin{aligned} t_1 &= 0 \\ t_2 &= \tau_1 \\ t_3 &= \tau_1 + \tau_2 \end{aligned}$$

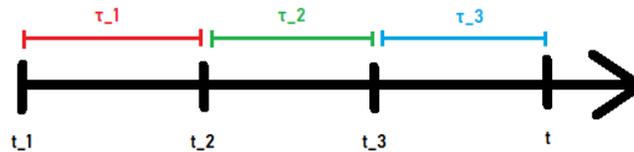


Figura 2.1. Cambio di variabile: t_1, t_2, t_3 e t sono tempi in cui agisce il campo, τ_1, τ_2, τ_3 sono gli intervalli in cui la matrice densità evolve libera da perturbazioni.

La forma esplicita per la polarizzazione al terzo ordine è dunque:

$$P^{(3)} = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_0^{+\infty} d\tau_1 \int_0^{+\infty} d\tau_2 \int_0^{+\infty} d\tau_3 \quad (2.32)$$

$$Tr\left(\hat{E}(t)\hat{\mu}U_0(t, t_0)[H'_D(\tau_1 + \tau_2), [H'_D(\tau_1), [H'_D(0), \rho_0]]]U_0^\dagger(t, t_0)\right)$$

²Nella 2.30 l'operatore $\hat{\mu}$ è scritto senza una dipendenza dal tempo in quanto i propagatori al tempo t sono già nell'espressione di $\rho(t)$ come si vede nella 2.26.

dove l'elemento $H'_D(\tau_i) = U_0^\dagger(\tau_i) \hat{E}(\tau_i) \hat{\mu} U_0(\tau_i)$. Inoltre si noti che l'ultima interazione, quella che non appartiene ai commutatori, svolge un ruolo diverso: le altre interazioni portano in uno stato di coerenza la matrice densità e al tempo $t = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$ si emette luce.

Sviluppando l'argomento della traccia ed esplicitando tutti i commutatori si ottengono 2 termini per commutatore, cioè $2^3=8$ termini.

2.5 Studio dello scattering Raman spontaneo nel caso di un fotone

In questa sezione viene discusso analiticamente il processo del Raman Spontaneo. A partire dall'espressione trovata per il terzo ordine della polarizzazione, la 2.32, e con l'uso del formalismo della matrice densità, si riesce a spiegare perchè, mandando una radiazione elettromagnetica, il cosiddetto *campo Raman*, su una molecola con polarizzabilità dipendente dal tempo, si riveli luce diffusa in tutte le direzioni. In particolare in questa sezione affronteremo il caso del campo Raman costituito da un singolo fotone a frequenza fissata (e quindi monocromatico); quello che si ottiene è che, nonostante si fissi a zero il secondo campo incidente, il *campo Stokes*, presente solo nel caso stimolato, si ottiene luce diffusa in modo isotropo grazie all'interazione col campo di vuoto.

Si consideri un sistema a tre livelli: a, b, c , dove $E_a < E_c < E_b$, dove a e c sono per esempio due livelli vibrazionali dello stato elettronico fondamentale della molecola, e b è uno stato elettronico eccitato. Nello spazio di Liouville gli stati quantistici non sono più vettori ma matrici, dunque lo stato iniziale della molecola è rappresentato dalla seguente matrice densità:

$$\rho_0 = |a\rangle \langle a| \oplus |1_r\rangle \langle 1_r| \oplus |0_s\rangle \langle 0_s| = |a, 1_r, 0_s\rangle \langle a, 1_r, 0_s| \quad (2.33)$$

in particolare:

- $|a\rangle \langle a|$ è lo stato iniziale del sistema, prima dell'interazione con la radiazione, ed è uno stato di popolazione.
- con $|1_r\rangle \langle 1_r|$ si intende il termine della matrice densità relativo al fascio Raman, costituito da un solo fotone.
- il termine $|0_s\rangle \langle 0_s|$ rappresenta invece lo stato del campo Stokes che nel caso di Raman spontaneo non è presente inizialmente; per questo motivo si hanno 0 fotoni Stokes(campo di vuoto).

Nella precedente sezione si è concluso che il termine da integrare della 2.32 portasse ben 8 termini, 2 per ogni commutatore. Quello che però è importante e riduce il peso del calcolo, è notare che di fatto di 8 termini ne sopravvive solo uno. Infatti, alcuni termini, facendo interagire prima il campo di vuoto Stokes e quindi l'operatore annichilazione sullo stato nullo della matrice densità, darebbero un contributo nullo. Altri casi, invece, non rappresentano il processo Raman, che per essere definito tale deve portare la matrice densità in uno stato di coerenza vibrazionale [4]. Il termine scelto infatti è l'unico che, avendo due interazioni sul bra e due sul ket, porta, come

poi si vede, la $\rho(t)$ in uno stato coerente, cioè in cui ket e bra sono uguali. Il termine scelto è dunque:

$$Tr\left(\hat{E}(t)\hat{\mu}U_0(\tau_3)\hat{E}(t-\tau_3)\hat{\mu}U_0(\tau_2)U_0(\tau_1)\rho_0\hat{E}(t-\tau_3-\tau_2-\tau_1)\hat{\mu}U_0^\dagger(\tau_1)\hat{E}(t-\tau_3-\tau_2)\hat{\mu}U_0^\dagger(\tau_2)U_0^\dagger(\tau_3)\right) \quad (2.34)$$

Da qui i calcoli passaggio per passaggio ³:

- al tempo $t - \tau_3 - \tau_2 - \tau_1 = \gamma$ l'operatore campo e il dipolo agiscono sul bra di ρ_0 e si ottiene:

$$\begin{aligned} |a, 1_r, 0_s\rangle \langle a, 1_r, 0_s| \hat{\mu} \sum_k \sum_\lambda \left(\frac{\hbar\omega_R}{2\epsilon_0 V}\right)^{1/2} \left(\hat{a}_k e^{-i\omega_R k \gamma} + \hat{a}_k^\dagger e^{i\omega_R k \gamma}\right) = \\ \left(\frac{\hbar\omega_R}{2\epsilon_0 V}\right)^{1/2} e^{i\omega_R \gamma} \mu_{ab} |a, 1_r, 0_s\rangle \langle b, 0_r, 0_s| \end{aligned} \quad (2.35)$$

Durante la prima interazione agisce solo il campo Raman che distrugge un fotone e il dipolo porta il bra da a a b . La presenza di un solo fotone Raman, con direzione di propagazione k e lunghezza d'onda λ fa cadere le due sommatorie.

- nell'intervallo τ_1 avviene la propagazione libera da perturbazioni:

$$\left(\frac{\hbar\omega_R}{2\epsilon_0 V}\right)^{1/2} e^{i\omega_R \gamma} e^{-i\frac{(E_a - E_b)\tau_1}{\hbar}} \mu_{ab} |a, 1_r, 0_s\rangle \langle b, 0_r, 0_s| \quad (2.36)$$

- al tempo $t - \tau_3 - \tau_2 = \delta$ avviene la seconda interazione dove, insieme al dipolo, viene creato un fotone a frequenza ω_S :

$$\left(\frac{\hbar\sqrt{\omega_R}}{2\epsilon_0 V}\right) e^{i\omega_R \gamma} e^{-i\frac{(E_a - E_b)\tau_1}{\hbar}} \sum_{k2} \sum_{\lambda2} \sqrt{\omega_{S_{k2}}} e^{-i\omega_{S_{k2}}\delta} \mu_{ab}\mu_{bc} |a, 1_r, 0_s\rangle \langle c, 0_r, 1_s| \quad (2.37)$$

Qui il dipolo diseccita lo stato della materia che viene portato da b a c , mentre viene creato un fotone Stokes. In particolare per " $k2$ " e " $\lambda2$ " si fa riferimento ai k e λ relativi a questa seconda interazione.

- nell'intervallo τ_2 nuovamente avviene la propagazione libera da perturbazioni:

$$\left(\frac{\hbar\sqrt{\omega_R}}{2\epsilon_0 V}\right) e^{i\omega_R \gamma} e^{-i\frac{(E_a - E_b)\tau_1}{\hbar}} e^{-i\frac{(E_a - E_c)\tau_2}{\hbar}} \sum_{k2} \sum_{\lambda2} \sqrt{\omega_{S_{k2}}} e^{-i\omega_{S_{k2}}\delta} \mu_{ab}\mu_{bc} |a, 1_r, 0_s\rangle \langle c, 0_r, 1_s| \quad (2.38)$$

- al tempo $t - \tau_3 = \eta$ avviene sul ket la terza interazione del processo:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V}\right)^{(3/2)} \omega_R e^{i\omega_R \gamma} e^{-i\omega_R \eta} e^{-i\frac{(E_a - E_b)\tau_1}{\hbar}} e^{-i\frac{(E_a - E_c)\tau_2}{\hbar}} \\ \sum_{k2} \sum_{\lambda2} \sqrt{\omega_{S_{k2}}} e^{-i\omega_{S_{k2}}\delta} |\mu_{ab}|^2 \mu_{bc} |b, 0_r, 0_s\rangle \langle c, 0_r, 1_s| \end{aligned} \quad (2.39)$$

³In linea del tutto generale il campo dovrebbe sempre agire sia con \hat{a} che con \hat{a}^\dagger , ma alcuni termini non porterebbero a conservare l'energia oppure non sono quelli che porterebbero la matrice densità in uno stato di coerenza alla fine, dunque vengono tolti passaggio per passaggio

Il dipolo porta a in b e il solo campo Raman agisce sul ket della matrice densità distruggendo un fotone. Gli unici termini non nulli delle sommatorie in k e in λ , che comparirebbero in questa terza interazione, sono quelle effettuate sul k e sulla polarizzazione del fotone di Raman, dunque anche qui vengono meno le sommatorie.

- nell'intervallo τ_3 la matrice densità è libera di progarsi di nuovo:

$$\left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V}\right)^{(3/2)} \omega_R e^{i\omega_R \tau_3} e^{-i\omega_R \tau_2} e^{-i\frac{(E_a - E_b)\tau_1}{\hbar}} e^{-i\frac{(E_a - E_c)\tau_2}{\hbar}} e^{-i\frac{(E_b - E_c)\tau_3}{\hbar}} \sum_{k2} \sum_{\lambda2} \sqrt{\omega_{S_{k2}}} e^{-i\omega_{S_{k2}} \delta} |\mu_{ab}|^2 |\mu_{bc}| |b, 0_r, 0_s\rangle \langle c, 0_r, 1_s| \quad (2.40)$$

- Infine al tempo t avviene sul ket l'ultima interazione con il campo Stokes e la luce viene emessa:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V}\right)^2 \omega_R e^{-i\omega_R(\eta - \gamma)} e^{-i\frac{(E_a - E_b)\tau_1}{\hbar}} e^{-i\frac{(E_a - E_c)\tau_2}{\hbar}} e^{-i\frac{(E_b - E_c)\tau_3}{\hbar}} \\ & \left(\sum_{k2} \sum_{\lambda2} \sqrt{\omega_{S_{k2}}} e^{-i\omega_{S_{k2}} \delta}\right) \left(\sum_{k4} \sum_{\lambda4} \sqrt{\omega_{S_{k4}}} e^{i\omega_{S_{k4}} t}\right) |\mu_{ab}|^2 |\mu_{bc}|^2 |c, 0_r, 1_s\rangle \langle c, 0_r, 1_s| = \\ & \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V}\right)^2 \omega_R e^{-i\omega_R(\eta - \gamma)} e^{-i\frac{(E_a - E_b)\tau_1}{\hbar}} e^{-i\frac{(E_a - E_c)\tau_2}{\hbar}} e^{-i\frac{(E_b - E_c)\tau_3}{\hbar}} \\ & \left(\sum_{k2} \sum_{\lambda2} \sqrt{\omega_{S_{k2}}} \sqrt{\omega_S} e^{-i\omega_{S_{k2}} \delta} e^{i\omega_S t}\right) |\mu_{ab}|^2 |\mu_{bc}|^2 |c, 0_r, 1_s\rangle \langle c, 0_r, 1_s| \quad (2.41) \end{aligned}$$

Il dipolo agisce sul ket portando lo stato della materia da b a c e il campo Stokes crea un fotone sul ket.

Si vuole ora sottolineare determinati aspetti. In linea di principio, si avrebbero delle sommatorie in k e in λ ogni volta che il campo interagisce. Si è già chiarito che quando è il campo Raman ad agire queste cadono essenzialmente perchè si ha un solo fotone. Al contrario, si lasciano le sommatorie in $k2$ e $\lambda2$, che derivano dalla seconda interazione con il campo Stokes (sul bra), perchè dalla 2.37 si ha ancora la possibilità di emettere in qualsiasi direzione k , con qualsiasi grado di polarizzazione λ , con qualsiasi frequenza ω_k . Si arriva quindi alla quarta interazione nella quale per principio si fa vedere la presenza delle sommatorie in $k4$ e $\lambda4$.

Si ha un processo Raman solo nel caso si arrivi in uno stato di coerenza vibrazionale, possibile solo se il fotone creato nell'ultima interazione ha frequenza pari al fotone creato nella seconda interazione. Infatti se $k4 = k2$ e $\lambda4 = \lambda2$, la matrice densità è diagonale e la traccia del termine trovato nella 2.41 è pari al termine stesso. Motivo per il quale cadono le sommatorie in $k4$ e $\lambda4$ nell'ultimo passaggio.

Ovviamente le fasi che dipendono dalla frequenza avrebbero sempre all'esponente il termine $\pm(k \cdot r + \pi/2)$, che è stato omesso per non appesantire ulteriormente la notazione.

Lo scopo ora è quello di arrivare ad un'espressione della polarizzazione in funzione

della frequenza. Dunque chiamando la funzione *risposta Raman* $S_{SR}(\omega)$ la formula nella 2.41, la polarizzazione al terzo ordine è pari a:

$$P^{(3)}(\omega) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_0^{+\infty} d\tau_1 \int_0^{\infty} d\tau_2 \int_0^{+\infty} d\tau_3 S_{SR}(\omega) \quad (2.42)$$

Viene riportato ora il risultato per ognuno dei 4 integrali. Nei passaggi che seguono si è scritto $(E_i - E_j)\hbar = \omega_{ij}$. Inoltre alle frequenze è stato aggiunto il termine di dephasing $\tilde{\omega}_{ij} = \omega_{ij} - i\Gamma_{ij}$, processo per il quale uno stato di coerenza, indotto da una perturbazione, decade nel tempo, mentre il sistema ritorna nello stato di partenza.:

- l'integrale in dt :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i(\omega - \omega_S)t} = \delta(\omega - \omega_S)$$

- l'integrale in $d\tau_1$:

$$\int_0^{+\infty} d\tau_1 e^{-i(\omega_{ab} + \omega_R)\tau_1} = \frac{1}{i(\tilde{\omega}_{ab} + \omega_R)}$$

- l'integrale in $d\tau_2$:

$$\int_0^{+\infty} d\tau_2 e^{-i(\tilde{\omega}_{ac} + \omega_R - \omega_S)\tau_2} = \frac{1}{i(\tilde{\omega}_{ac} + \omega_R - \omega_S)}$$

- l'integrale in $d\tau_3$:

$$\int_0^{+\infty} d\tau_3 e^{-i(\tilde{\omega}_{bc} - \omega_S)\tau_3} = \frac{1}{i(\tilde{\omega}_{bc} - \omega_S)}$$

Ora è possibile scrivere la formula risolutiva per il terzo ordine della polarizzazione :

$$\begin{aligned} P^{(3)}(\omega) &= \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V}\right)^2 |\mu_{ab}|^2 |\mu_{bc}|^2 |c, 0_r, 1_s\rangle \langle c, 0_r, 1_s| \sum_{k(2)} \sum_{\lambda(2)} \frac{-\omega_R \sqrt{\omega_S} \sqrt{\omega_k} \delta(\omega_k - \omega_S)}{(\tilde{\omega}_{ab} + \omega_R)(\tilde{\omega}_{ac} + \omega_R - \omega_S)(\tilde{\omega}_{bc} - \omega_S)} \\ &= \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V}\right)^2 |\mu_{ab}|^2 |\mu_{bc}|^2 |c, 0_r, 1_s\rangle \langle c, 0_r, 1_s| \sum_{k(2)} \sum_{\lambda(2)} \frac{-\omega_k \omega_R}{(\tilde{\omega}_{ab} + \omega_R)(\tilde{\omega}_{ac} + \omega_R - \omega_k)(\tilde{\omega}_{bc} - \omega_k)} \end{aligned} \quad (2.43)$$

La parte immaginaria della 2.43, ricavata dall'aver risolto iterativamente l'equazione di *Schrödinger* nel formalismo della matrice densità, rappresenta il segnale che si rivela per un fenomeno di **scattering Raman**.

Qui si nota un'inconsistenza tra la 2.43 e ciò che si era ottenuto nel caso classico. Infatti nella 1.2 c'è un'evidente dipendenza da ω^4 che non si ritrova nel caso quantistico. Come si è detto la diffusione nel Raman spontaneo è isotropa, infatti il dipolo oscillando emette luce in tutte le direzioni; ma di fatto la sommatoria sui k nell'espressione 2.41 è stata rimossa. Qui nasce l'inconsistenza dovuta proprio a una diversa dipendenza da ω . Infatti la sommatoria sui k , passando al continuo, è l'integrale in d^3k , cioè:

$$\sum_k f(\omega_k) \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int f(\omega_k) d^3k \rightarrow \dots 4\pi k^2 dk \propto \omega_k^2 \quad (2.44)$$

In questo modo si vede che quella sommatoria è fondamentale per ripristinare un'equivalenza con il caso classico. Aver ottenuto l'espressione 2.43 permette di graficare la parte immaginaria della $P^{(3)}$ in funzione di ω , cioè il segnale che si rileverebbe in un esperimento SR[2]. Sono stati scelti i seguenti parametri rappresentativi di un realistico sistema molecolare:

$$\omega_R = 20000 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \lambda_R = 500 \text{ nm}$$

$$\omega_b - \omega_a = 50000 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \lambda_{ba} = 200 \text{ nm} \text{ (caso elettronicamente NON risonante)}$$

$$\omega_b - \omega_a = 20000 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \lambda_{ba} = 500 \text{ nm} \text{ (caso elettronicamente risonante)}$$

$$\omega_c - \omega_a = 500 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \lambda_{ca} = 2000 \text{ nm}$$

$$\gamma_{ca} = 10 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \lambda_{\gamma_{ca}} = 1 \text{ mm}$$

$$\gamma_{ba} = \gamma_{bc} = 500 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \lambda_{\gamma_{ba}} = 2000 \text{ nm}$$

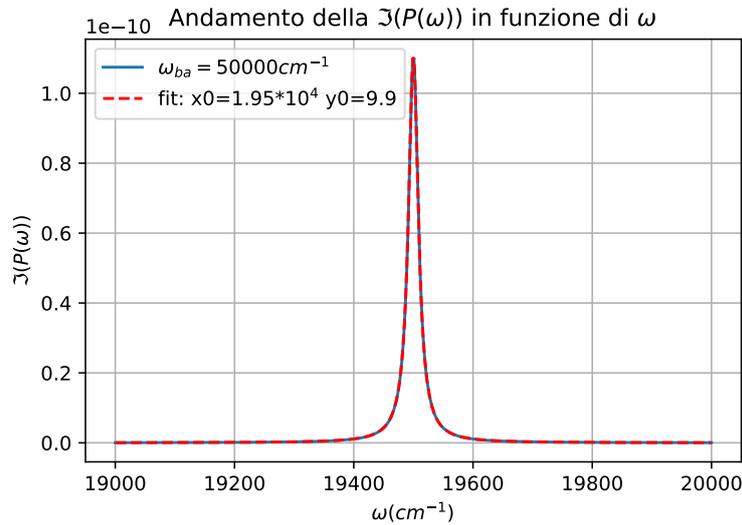


Figura 2.2. Segnale Raman rivelato nel caso elettronicamente non risonante in cui $\omega_{ba} = 50000 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega_R = 20000 \text{ cm}^{-1}$. È un picco Lorentziano emesso a frequenza $\omega = \omega_R - \omega_{ca}$, dove la larghezza a metà altezza $\text{FWHM} = 19.8 \text{ cm}^{-1}$. La curva blu indica l'andamento della $\Im(P^{(3)}(\omega))$ in funzione di ω mentre la curva tratteggiata in rosso indica il fit lorentziano con parametri $x_0 = 1.95 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ e $y_0 = 9.9 \text{ cm}^{-1}$.

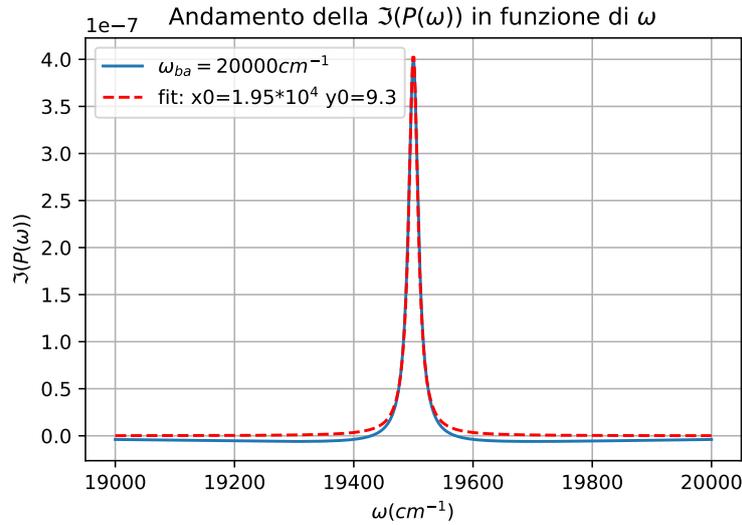


Figura 2.3. Segnale Raman rivelato nel caso elettronicamente risonante in cui $\omega_{ba} = 20000 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega_R = 20000 \text{ cm}^{-1}$. E' un picco pseudo-Lorentziano emesso a frequenza $\omega = \omega_R - \omega_{ca}$ dove la larghezza a metà altezza $\text{FWHM} = 18.6 \text{ cm}^{-1}$. La curva blu indica l'andamento della $\Im(P^{(3)}(\omega))$ in funzione di ω mentre la curva tratteggiata in rosso indica il fit lorentziano con parametri $x_0 = 1.95 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ e $y_0 = 9.3 \text{ cm}^{-1}$.

Entrambi i plot mostrano dei picchi in corrispondenza di $\omega_R - \omega_{ca}$, dove ω_R è la frequenza relativa al campo Raman incidente, mentre ω_{ca} è il gap di frequenza tra i primi due livelli vibrazionali della molecola, come si era detto inizialmente nell'introduzione al fenomeno. E' interessante notare che il profilo della $P^{(3)}(\omega)$ è ben noto; si tratta infatti della distribuzione:

$$f_{x_0, y_0}(x) = \frac{1}{\pi} \frac{y_0}{(x - x_0)^2 + y_0^2} \quad (2.45)$$

dove x_0 e y_0 sono i parametri. Infatti il profilo spettrale atteso per il segnale Raman simulato è una Lorentziana. Sui grafici è stato poi eseguito un fit proprio di una distribuzione di Lorentz e ne sono stati riportati i parametri. E' evidente che però i due plot, che si distinguono per il solo valore della ω_{ba} , mostrano delle differenze.

In particolare nel plot 2.3 si ha una pseudo-lorentziana, questo è il caso *risonante* in cui l'energia del fotone Raman incidente è pari al gap energetico tra il livello fondamentale a e il livello generico b ; nel 2.2, caso *non risonante*, si ha esattamente il profilo aspettato. Ciò è da attribuire al fatto che nel caso non risonante il termine scelto e riportato nella 2.34 rappresenta in modo completo lo scattering del fotone nel processo Raman in un sistema a tre livelli. Nel caso risonante invece, in cui il fascio Raman incidente "risuona" con lo stato elettronico su cui arriva, il termine scelto per il calcolo risulta incompleto. Il motivo è che sono stati tralasciati i termini in cui risiede, in questo caso, parte del processo, come la luminescenza, che è un processo attivato dopo l'assorbimento. Il calcolo di questi termini esula dallo scopo di questa tesi, tuttavia si fa notare che può essere affrontato tramite lo stesso formalismo introdotto e descrive un'emissione molto larga centrata ad $\omega_{ba} - \omega_{ca}$, che avrebbe colmato

quelle feature negative intorno al picco rendendo così la descrizione più completa. Un aspetto importante è l'intensità relativa dei due plot: nel caso elettronicamente non risonante è dell'ordine di 10^{-10} , mentre nel caso elettronicamente risonante è dell'ordine di 10^{-7} . Si ricorda che il Raman spontaneo ha una bassa sezione d'urto, ed è proprio per rimediare a questa limitazione che si fanno esperimenti nel caso risonante, in cui il sistema, per transire da un livello vibrazionale di ground state a uno eccitato, può "appoggiarsi" ad un livello elettronico che esiste realmente. Infatti in questo modo si ha un grande aumento di cross section, come si vede anche di diversi ordini di grandezza, detto *enhancement Raman risonante*.

2.6 Studio dello scattering Raman Stimolato nel caso generico di n fotoni.

Dopo aver analizzato il fenomeno dello scattering Raman Spontaneo nel caso base in cui la pompa Raman è costituita da un fotone, e viene generato un fotone Stokes a frequenza $\omega = \omega_R - \omega_{vib}$ minore rispetto al fotone di raman incidente, si prende ora in considerazione il caso del del processo stimolato. La differenza con il caso precedente consiste nel fatto che il campo Raman è seguito da un secondo fascio, lo Stokes e la luce viene diffusa nella direzione di propagazione di quest'ultimo. Le ragioni per le quali è importante anche quest'ultimo fenomeno sono di matrice essenzialmente sperimentale; infatti come si è detto precedentemente, il processo Raman Spontaneo, è debole rispetto a fenomeni di fluorescenza che spesso lo accompagnano ed è caratterizzato da una bassa sezione d'urto. L'introduzione di un secondo campo cura permette di aggirare tali limitazioni. In particolare viene qui trattato il caso generale in cui si hanno n fotoni per il campo Raman ed un medesimo numero di fotoni per il campo Stokes.

Come nella precedente sezione, si consideri un sistema a tre livelli: a,b,c, dove $E_a < E_c < E_b$. Lo stato iniziale della molecola è descritto dalla matrice densità la cui espressione è:

$$\rho_0 = |a\rangle \langle a| \oplus |n_r\rangle \langle n_r| \oplus |m_s\rangle \langle m_s| = |a, n_r, m_s\rangle \langle a, n_r, m_s| \quad (2.46)$$

dove appunto i campi sono in stati rappresentati da un generico numero n di fotoni, e la materia si trova nello stato $|a\rangle$. La strategia per il calcolo è la medesima del caso precedente. Anche qui, a partire dalla 2.32 e risolvendo i commutatori, il termine che rappresenta il fenomeno è solo uno (2.34). Lo svolgimento analitico in questo caso è lo stesso che nel caso del Raman Spontaneo, dunque non si riportano i singoli passaggi ma solo la formula risolutiva. E' utile però ripercorrere come evolve il processo:

- al tempo $t - \tau_3 - \tau_2 - \tau_1 = \gamma$ avviene la prima interazione con il campo Raman. Il dipolo porta il bra della matrice densità dallo stato a allo stato b , mentre viene distrutto un fotone Raman. Inoltre essendo il campo incidente monocromatico, cadono le sommatorie presenti nell'espressione dell'operatore $\hat{E}(t)$.
- Nell'intervallo di tempo τ_1 , la matrice densità si propaga libera da perturbazioni e dunque appare la fase $e^{-i(E_a - E_b)\tau_1/\hbar}$.

- Al tempo $t - \tau_3 - \tau_2 = \delta$ avviene la seconda interazione con il campo, questa volta Stokes. Sul bra della matrice densità agisce l'operatore costruzione \hat{a}^\dagger che crea un fotone Stokes e intanto lo stato della materia passa da b a c . Contribuisce qui all'ampiezza anche un fattore fondamentale $\sqrt{m_s + 1}$. Come detto prima la luce diffusa nel processo stimolato è in direzione del solo campo Stokes. Questo proprio in virtù del fattore $\sqrt{m_s + 1}$. Il fenomeno del Raman spontaneo continua ad avvenire ed ha la sua sommatoria su tutte le direzioni di propagazione k (diffusione isotropa), ma il grande numero di fotoni che si propaga collinearmente al campo Stokes fa sì che solo in quella direzione si abbia una stimolazione consistente del processo. Motivo per cui cade la sommatoria sui k del campo Stokes.
- Nell'intervallo di tempo τ_2 , la matrice densità si propaga libera da perturbazioni e dunque appare la fase $\exp^{-i(E_a - E_c)\tau_2/\hbar}$.
- Al tempo $t - \tau_3 = \eta$ avviene la terza interazione con il campo, quello Raman, questa volta sul ket di ρ_0 . La materia viene portata dallo stato a allo stato b , mentre viene distrutto un fotone Raman.
- Nell'intervallo di tempo τ_3 , la matrice densità si propaga libera da perturbazioni e dunque appare la fase $\exp^{-i(E_b - E_c)\tau_3/\hbar}$.
- Infine, si arriva all'ultima interazione al tempo t con il campo Stokes. Questo fa sì che la materia arrivi in uno stato di coerenza vibrazionale, perché il ket passando da b a c porta a $|c\rangle\langle c|$ e inoltre si crea un fotone Stokes.

Come si vede i passaggi sono simili al caso precedente. Una prima differenza importante, però, risiede nello stato iniziale. Sono presenti, a differenza del caso spontaneo, m fotoni Stokes; quando questo campo agisce, all'ampiezza contribuisce un fattore $\sqrt{m_s + 1}$. Questo è fondamentale per capire perché il Raman Stimolato è un processo più intenso. Si riporta qui l'espressione nel caso di Raman stimolato della funzione di risposta $S_{SRS}(\omega)$, che mostra delle differenze con $S_{SR}(\omega)$ che si aveva nel caso spontaneo:

$$S_{SRS}(\omega) = \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V} \right)^2 \omega_R \omega_S e^{-i\omega_R(\eta - \gamma)} e^{-i\frac{(E_a - E_b)\tau_1}{\hbar}} e^{-i\frac{(E_a - E_c)\tau_2}{\hbar}} e^{-i\frac{(E_b - E_c)\tau_3}{\hbar}} \left(\sum_{\lambda} e^{-i\omega_S \delta} \right) e^{i\omega_S t} |\mu_{ab}|^2 |\mu_{bc}|^2 n_r(m+1)_s |c, (n-1)_r, (m+1)_s\rangle \langle c, (n-1)_r, (m+1)_s| \quad (2.47)$$

Come per il Raman Spontaneo a partire dalla funzione risposta $S_{SRS}(\omega)$ si calcola la polarizzazione $P^{(3)}$:

$$P^{(3)} = \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^3 \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_0^{+\infty} d\tau_1 \int_0^{\infty} d\tau_2 \int_0^{+\infty} d\tau_3 S_{SRS}(\omega) \quad (2.48)$$

Effettuando la medesima sostituzione per la quale si è scritto $(E_i - E_j)\hbar = \omega_{ij}$ e alle frequenze è stato aggiunto il termine di dephasing $\tilde{\omega}_{ij} = \omega_{ij} - i\Gamma_{ij}$, e risolvendo i 4

integrali si ottiene l'espressione del terzo grado della polarizzazione nel caso dello scattering Raman Stimolato:

$$P^{(3)}(\omega) = \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V} \right)^2 |\mu_{ab}|^2 |\mu_{bc}|^2 \omega_R n_r(m+1)_s |c, (n-1)_r, (m+1)_s\rangle \langle c, (n-1)_r, (m+1)_s| \frac{-\omega}{(\tilde{\omega}_{ab} + \omega_R)(\tilde{\omega}_{ac} + \omega_R - \omega)(\tilde{\omega}_{bc} - \omega)} \quad (2.49)$$

Confrontando ora la 2.43 e la 2.49 una prima differenza risiede nella dipendenza da ω . Infatti mentre si è visto che nel caso spontaneo la $P^{(3)}$ dipende dalla frequenza come ω^4 , nel caso stimolato si ha una dipendenza da ω^2 . Inoltre avendo studiato il caso stimolato generalizzato a n fotoni, si nota che il segnale scala con il numero di fotoni Stokes, grazie alla presenza del fattore $m_s + 1$. Quest'ultimo punto dimostra che l'emissione stimolata è molto più efficiente del caso spontaneo e non è isotropa, ma viene emessa sovrapposta al campo Stokes incidente, quindi è facile da misurare.

Capitolo 3

Conclusioni

Nel corso di questa dissertazione si è studiata la risposta vibrazionale di un campione quando viene investito da una radiazione elettromagnetica in presenza di scattering Raman. Dopo aver introdotto il processo di scattering da un punto di vista classico, in cui il campo incidente è un'onda piana, si è passato ad introdurre gli strumenti matematici per descrivere questi fenomeni di scattering tramite un formalismo in seconda quantizzazione. Il sistema è dunque descritto da stati quantistici sui quali agisce direttamente il campo, che non è più semplicemente un'onda, ma è un operatore: $\hat{E}(t)$. Dunque si dice che l'Hamiltoniana completa relativa al sistema è composta da H_0 , che rappresenta la dinamica del sistema imperturbato, e che si suppone di aver già risolto, e da $H'(t) = \hat{\mu}(t)\hat{E}(t)$ rappresentante invece il termine di interazione radiazione-materia, che si suppone piccolo. Dunque il problema viene risolto grazie alla teoria delle perturbazioni dipendente dal tempo, in uno sviluppo basato sulla rappresentazione di Dirac, a metà tra quella di *Schrödinger* e *Heisenberg*, in cui gli operatori evolvono secondo l'Hamiltoniana imperturbata H_0 , mentre le funzioni d'onda evolvono secondo l'azione dell'Hamiltoniana perturbata. E' stata quindi risolta l'equazione di Schrödinger iterativamente, mostrando che gli stessi risultati si ottengono nella dimensione di Liouville, nella quale gli stati quantistici non sono più dei vettori ma delle matrici.

Sviluppando la polarizzazione del campione, e considerando che il primo contributo non lineare al campo emesso è il terzo, si arriva all'espressione:

$$P^{(3)} = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_0^{+\infty} d\tau_1 \int_0^{\infty} d\tau_2 \int_0^{+\infty} d\tau_3 \quad (3.1)$$

$$Tr \left(\hat{E}(t) \hat{\mu} U_0(t, t_0) [H'_D(\tau_1 + \tau_2), [H'_D(\tau_1), [H'_D(0), \rho_0]]] U_0^\dagger(t, t_0) \right)$$

dove l'elemento $H'_D(\tau_i) = U_0^\dagger(\tau_i) \hat{E}(\tau_i) \hat{\mu} U_0(\tau_i)$. Viene quindi discusso come solamente uno dei termini che si ottengono sviluppando i commutatori permetta di tener conto dello scattering Raman, ovvero:

$$Tr \left(\hat{E}(t) \hat{\mu} U_0(\tau_3) \hat{E}(t - \tau_3) \hat{\mu} U_0(\tau_2) U_0(\tau_1) \rho_0 \hat{E}(t - \tau_3 - \tau_2 - \tau_1) \hat{\mu} \right. \quad (3.2)$$

$$\left. U_0^\dagger(\tau_1) \hat{E}(t - \tau_3 - \tau_2) \hat{\mu} U_0^\dagger(\tau_2) U_0^\dagger(\tau_3) \right)$$

Questo viene valutato prendendo in esame due casi modello:

- un singolo fotone incidente sul campione a frequenza ω_R , per descrivere il caso del Raman spontaneo.
- n_r fotoni a frequenza ω_R e m_s fotoni red-shiftati, per descrivere i processi Raman stimolati.

Il primo caso studiato, in un sistema a tre livelli a,c,b, è quello dell'emissione spontanea, caratterizzata da un solo fascio incidente, la pompa Raman. In questo caso il sistema all'istante iniziale è descritto dalla matrice densità:

$$\rho_0 = |a\rangle \langle a| \oplus |1_r\rangle \langle 1_r| \oplus |0_s\rangle \langle 0_s| = |a, 1_r, 0_s\rangle \langle a, 1_r, 0_s| \quad (3.3)$$

semplificando quindi il problema a un solo fotone, e mettendo nullo un secondo campo, che interverrà solo nel caso di Raman stimolato.

Il secondo fenomeno studiato è lo scattering Raman Stimolato. A differenza del caso spontaneo, qui si hanno due campi incidenti: il fascio Raman, che si aveva già nel caso precedente, e lo Stokes, che prima era stato messo a vuoto. Il sistema, costituito sempre da tre livelli a,c,b, all'istante iniziale è descritto dalla seguente matrice densità:

$$\rho_0 = |a\rangle \langle a| \oplus |n_r\rangle \langle n_r| \oplus |m_s\rangle \langle m_s| = |a, n_r, m_s\rangle \langle a, n_r, m_s| \quad (3.4)$$

dove si è considerato il fenomeno più generale possibile in cui inizialmente entrambi i fasci hanno un numero n,m di fotoni. Dunque dopo una serie di passaggi matematici si arriva all'espressione finale della polarizzazione al terzo ordine per entrambi i casi studiati. L'espressione trovata per lo scattering Raman Spontaneo è pari a:

$$P^{(3)}(\omega) = \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V} \right)^2 |\mu_{ab}|^2 |\mu_{bc}|^2 |c, 0_r, 1_s\rangle \langle c, 0_r, 1_s| \quad (3.5)$$

$$\sum_{k(2)} \sum_{\lambda(2)} \frac{-\omega_k \omega_R}{(\tilde{\omega}_{ab} + \omega_R)(\tilde{\omega}_{ac} + \omega_R - \omega_k)(\tilde{\omega}_{bc} - \omega_k)}$$

dove si ricorda che l'aver tenuto la sommatoria sui k è fondamentale per ripristinare l'andamento caratteristico di $\omega_R \cdot \omega_S^3$. E' stato poi eseguito un plot della parte immaginaria della $P^{(3)}$ in due casi. Lasciando la $\omega_R = 20000 cm^{-1}$, la forma di riga emessa è una Lorentziana nel caso elettronicamente non risonante, in cui $\omega_b - \omega_a$ è pari a $50000 cm^{-1}$; è una pseudo-Lorentziana nel caso detto elettronicamente risonante, in cui $\omega_b - \omega_a$, cioè il gap di frequenze tra il livello fondamentale e uno stato elettronico eccitato, è pari a $20000 cm^{-1}$. Il vantaggio di fare esperimenti Raman risonanti è che si ha un enhancement di diversi ordini di grandezza della sezione d'urto. Invece l'espressione trovata per il Raman stimolato è la seguente:

$$P^{(3)}(\omega) = \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V} \right)^2 |\mu_{ab}|^2 |\mu_{bc}|^2 \omega_R n_r (m+1)_s |c, (n-1)_r, (m+1)_s\rangle \langle c, (n-1)_r, (m+1)_s|$$

$$\frac{-\omega}{(\tilde{\omega}_{ab} + \omega_R)(\tilde{\omega}_{ac} + \omega_R - \omega)(\tilde{\omega}_{bc} - \omega)} \quad (3.6)$$

Confrontando la 3.6 con la 3.5, si nota un diverso andamento con la frequenza, infatti in questo ultimo caso la $P^{(3)}(\omega)$ va come $\omega_R \cdot \omega_S$. Inoltre si deduce che il segnale rilevato scala con il numero di fotoni Stokes, questo fa sì che l'emissione stimolata sia più efficiente rispetto a quella spontanea. Infatti non essendo la luce diffusa in modo isotropo, ma propagandosi nella stessa direzione dello Stokes incidente, il segnale sarà più intenso e quindi sarà più facile da isolare in presenza di fenomeni di assorbimento.

Bibliografia

- [1] BRANSDEN, B. H., JOACHAIN, C. J., AND PLIVIER, T. J. *Physics of atoms and molecules*. Pearson education (2003).
- [2] DORFMAN, K. E., FINGERHUT, B. P., AND MUKAMEL, S. *Broadband infrared and Raman probes of excited-state vibrational molecular dynamics: simulation protocols based on loop diagrams*, vol. 15. Royal Society of Chemistry (2013).
- [3] LOUDON, R. *The quantum theory of light*. OUP Oxford (2000).
- [4] MUKAMEL, S. *Principles of nonlinear optical spectroscopy*, vol. 6. Oxford university press New York (1995).
- [5] MUSSO, M. *Raman Spectroscopy, comparison of Infrared Spectra with those gathered by Raman Spectroscopy of selected substances* (2000).
- [6] SAKURAI, J. *Modern Quantum Mechanics 2Nd Edition*. Person New International edition (2014).

Ringraziamenti

I miei ringraziamenti più sinceri vanno a miei genitori che sono e saranno sempre dei modelli da seguire, perchè mi hanno insegnato la leggerezza e non la superficialità, la gentilezza e non la scortesia, l'amore e non l'odio. Ringrazio mia sorella Alessia, per essere stata la compagna di vita migliore che si possa desiderare e per aver sempre pensato che si potesse fare qualsiasi cosa nella vita con un sorriso e la determinazione giusta, e per averlo fatto credere anche a me. Ringrazio tutta la mia famiglia , quella vicina e quella lontana, e infine ringrazio i miei amici che ci sono sempre nelle gioia e nelle difficoltà.