



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Effetto Raman impulsivo nel dominio del tempo: principi e applicazioni

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

Candidato

Filippo Maccarone
Matricola 1875912

Relatore

Prof. Giovanni Batignani

Anno Accademico 2022/2023

Tesi non ancora discussa

Effetto Raman impulsivo nel dominio del tempo: principi e applicazioni

Tesi di Laurea. Sapienza – Università di Roma

© 2023 Filippo Maccarone. Tutti i diritti riservati

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

Email dell'autore: filippomaccarone99gmail.com

Indice

Introduzione	1
1 Effetto Raman Spontaneo	2
2 Trattazione Semi-classica dello Scattering Raman Stimolato	5
2.1 Introduzione	5
2.2 Matrice Densità	5
2.3 Evoluzione temporale della matrice densità	6
2.4 Soluzione nella rappresentazione di Dirac	8
2.5 Descrizione dei processi ottici con la matrice densità	11
2.6 Approccio diagrammatico	13
3 Spettroscopia Raman impulsiva nel dominio del tempo	15
3.1 Caratteristiche generali	15
3.2 Calcolo del segnale IVS nel formalismo diagrammatico	18
3.3 Esempio sperimentale: studio della dinamica dello stato eccitato di dimeri di dicianoaurati in soluzione acquosa	21
Conclusioni	26

Introduzione

L'effetto Raman è un fenomeno di scattering anelastico della luce in seguito all'interazione di quest'ultima con un sistema molecolare, che produce una variazione di frequenza della radiazione diffusa, permettendo lo studio delle proprietà vibrazionali dei materiali. Tale fenomeno venne osservato per la prima volta nel 1928 dai fisici indiani C.V. Raman e K.S. Krishnan durante alcuni esperimenti sulla diffusione della luce nei liquidi e gas privi di polveri [1]. Per tale scoperta, Raman vinse il Premio Nobel per la fisica nel 1930. Tale fenomeno venne osservato indipendentemente dai fisici sovietici G. Landsberg e L. Mandelstam [2]. Oggi, le tecniche di spettroscopia Raman, che permettono di studiare le proprietà dei materiali a partire dalle loro frequenze vibrazionali, vengono utilizzate in svariati campi di ricerca in fisica della materia.

In questa dissertazione ci si concentrerà principalmente sulla spettroscopia Raman impulsiva nel dominio del tempo (o *Impulsive Vibrational Spectroscopy, IVS*): tale tecnica permette di osservare i modi vibrazionali direttamente nel dominio del tempo e può essere quindi sfruttata per studiare processi fisici ultraveloci, come ad esempio la dinamica di stato eccitato di un sistema molecolare. Per mappare i modi normali dei campioni studiati, la tecnica IVS sfrutta uno schema *pump-probe*, dove il sistema viene eccitato utilizzando un impulso laser (o due, nel caso di spettroscopia Raman risolta nel tempo) detto appunto *pump*, generando un fenomeno di coerenza vibrazionale che viene sondata tramite un altro impulso, denominato *probe*. Le tecniche di spettroscopia Raman nel dominio del tempo, già note negli anni ottanta [3], sono state relativamente poco utilizzate fino a circa un decennio fa, quando i campi di applicazione sono notevolmente aumentati grazie allo sviluppo di dispositivi laser ultracorti in grado di sintetizzare impulsi di pochi femtosecondi, ed al conseguente sviluppo delle tecniche di spettroscopia ultraveloce [4] [5].

Nella dissertazione saranno discussi i seguenti argomenti. Nel capitolo 1, verrà introdotto l'effetto Raman spontaneo, analizzandone i principi fisici tramite l'utilizzo di un formalismo classico. Dopo aver descritto la natura incoerente dell'effetto Raman spontaneo, saranno brevemente illustrate alcune limitazioni di tale fenomeno, eliminabili nel caso stimolato. Saranno quindi brevemente discussi i limiti della descrizione classica, chiarendo come possano essere superati tramite un approccio semi-classico, che tenga conto della natura quantistica dei livelli energetici molecolari. Nel capitolo 2 verranno introdotti i formalismi della matrice densità, studiandone anche l'evoluzione temporale in rappresentazione di Dirac, e dei diagrammi di Feynman *double sided*, entrambi utili nella descrizione dei processi ottici non lineari e quindi del Raman stimolato. Nel capitolo 3, verranno analizzati i procedimenti alla base delle tecniche di spettroscopia Raman nel dominio del tempo, concentrandoci principalmente sulla tecnica IVS. Infine, verrà illustrato un esempio di applicazione sperimentale di tale tecnica, tratto da un articolo pubblicato sulla rivista *"Physical Chemistry Chemical Physics"*, dove l'IVS è stata sfruttata per studiare la dinamica di stato eccitato dei dimeri di dicianoaurati in soluzione acquosa [6].

Capitolo 1

Effetto Raman Spontaneo

L'effetto Raman spontaneo è un processo di scattering anelastico tra la luce ed un sistema molecolare, osservato per la prima volta da C. V. Raman nel 1928 [1]. Quando una radiazione monocromatica di frequenza ω incide sul sistema, una parte di essa viene diffusa. Nel caso in cui la luce diffusa non scambi energia con la materia, la frequenza della luce scatterata è la stessa della luce incidente e si parla di scattering elastico, o scattering Rayleigh. Una frazione ridotta della luce diffusa viene invece emessa con frequenze differenti, del tipo $\omega \pm \omega_M$, dove le ω_M sono associate a transizioni rotazionali o vibrazionali (in questa tesi mi limito ad illustrare l'effetto Raman vibrazionale, per cui le frequenze ω_M saranno associate solo a transizioni vibrazionali): tale fenomeno viene detto scattering Raman.

L'effetto Raman spontaneo può essere spiegato in prima approssimazione utilizzando delle argomentazioni classiche. Supponiamo di inviare su una molecola un campo elettrico monocromatico $\mathbf{E}(\mathbf{t}) = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t)$ [7]. Quest'ultimo, interagendo con la nuvola elettronica molecolare, sarà in grado di indurre un momento di dipolo elettrico, definito dalla relazione

$$\boldsymbol{\mu}(\mathbf{t}) = \alpha(\mathbf{t}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{t}) \quad (1.1)$$

dove $\alpha(\mathbf{t})$ indica il tensore di polarizzabilità della molecola. A causa dell'agitazione termica, i nuclei di ciascuna molecola potranno vibrare intorno alla configurazione di equilibrio. Il moto atomico è quindi in grado di causare delle piccole variazioni del tensore di polarizzabilità, che possono essere calcolate tramite un'espansione in serie di Taylor rispetto ai modi normali vibrazionali Q_k del sistema

$$\alpha(\mathbf{t}) = \alpha_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (1.2)$$

dove il pedice 0 indica la configurazione di equilibrio. In approssimazione armonica e trascurando il termine di smorzamento, l'equazione del moto di un modo normale Q_k è

$$\frac{d^2 Q_k(t)}{dt^2} + \omega_k^2 Q_k(t) = 0 \quad (1.3)$$

dove ω_k indica la frequenza con cui oscilla il modo in questione. Tale equazione differenziale ha come soluzione $Q_k = Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k)$, dove δ_k è un termine di fase. Posso dunque riscrivere la polarizzabilità nel seguente modo

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha'_k Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \quad (1.4)$$

dove $\alpha'_k = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k}\right)_0$ e dove, per semplicità, si è considerato il caso di un solo modo normale (che corrisponde al caso di una molecola biatomica). Inserendo il tutto nell'equazione (1.1), il momento di dipolo può essere espresso dalla relazione

$$\boldsymbol{\mu}(t) = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega t) + \alpha'_k \mathbf{E}_0 Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \cos(\omega t)$$

Utilizzando le formule di Werner, è possibile riscrivere quest'ultima come

$$\boldsymbol{\mu}(t) = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \alpha'_k Q_{k0} \mathbf{E}_0 [\cos(\omega t + \omega_k t + \delta_k) + \cos(\omega t - \omega_k t + \delta_k)] \quad (1.5)$$

Da questa equazione si può vedere come il dipolo, dopo essere stato investito dal fascio incidente, irradia luce con frequenze diverse: la componente con frequenza ω , uguale a quella del fascio incidente, è la componente Rayleigh, mentre i termini con frequenze differenti sono le componenti Raman, che generano lo spettro omonimo. In particolare, la componente di frequenza $(\omega - \omega_k)$ viene detta componente Raman Stokes, mentre quella di frequenza $(\omega + \omega_k)$ componente Raman anti-Stokes. È opportuno osservare che l'effetto Raman si verifica solo se $\alpha'_k \neq 0$, ossia se il tensore di polarizzabilità varia lungo il k -esimo modo normale.

Come anticipato, mentre nello scattering Rayleigh non ho alcuna variazione di energia del sistema, infatti il sistema emette radiazione di frequenza uguale a quella assorbita, lo stesso non accade nello scattering Raman, dove c'è uno scambio di energia netto tra il sistema e la radiazione incidente. La variazione complessiva di energia del sistema corrisponde ad una transizione vibrazionale, ottenuta tramite un'iniziale eccitazione del sistema in un livello virtuale, seguita da una diseccitazione in uno stato vibrazionale diverso rispetto a quello iniziale. In particolare, chiamando E_i ed E_f le energie del sistema prima e dopo l'interazione, se $E_i < E_f$ il sistema effettua uno scattering Raman Stokes, se $E_i > E_f$ uno scattering Raman anti-Stokes, come si può vedere in fig.(1.1)

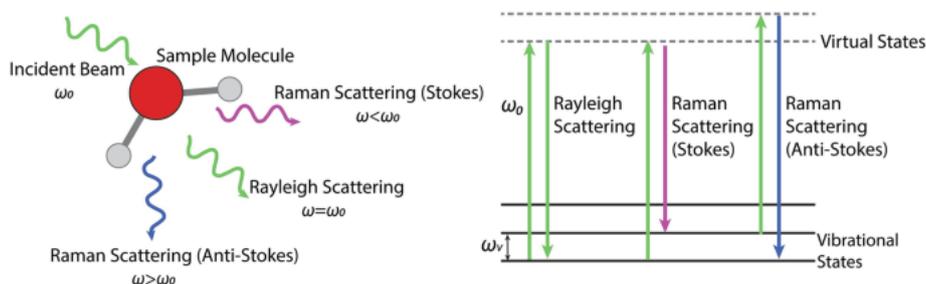


Figura 1.1. Transizioni energetiche del sistema associate all'effetto Raman. Osserviamo come anche per lo scattering Rayleigh il sistema, nel passaggio dallo stato iniziale allo stato finale, passi attraverso un livello virtuale. Figura tratta da [8]

Come si può vedere in fig.(1.2), dove è mostrato un esempio di spettro Raman per una molecola con 1 solo modo Raman attivo, le linee spettrali associate alle componenti Stokes sono solitamente più intense di quelle anti-Stokes: questo è legato al fatto che, all'equilibrio termico, i livelli vibrazionali di energia più bassa sono mediamente più popolati di quelli di energia più alta, quindi un fenomeno di scattering Raman Stokes risulta più probabile. Tale informazione non è contenuta nell'equazione (1.5), in quanto di origine classica. Per la precisione, se chiamo due

livelli vibrazionali A e B, il loro rapporto di popolazione è determinato dal *Fattore di Boltzmann* [9]

$$\frac{N_B}{N_A} = e^{-\frac{\hbar\omega_{BA}}{k_B T}} \quad \omega_{BA} = \omega_B - \omega_A \quad (1.6)$$

dove \hbar è la costante di Planck ridotta, k_B la costante di Boltzmann e T la temperatura assoluta del sistema all'equilibrio.

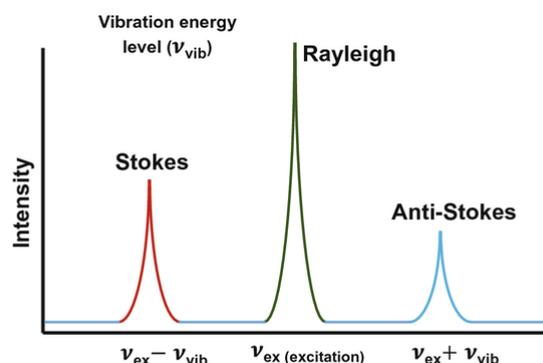


Figura 1.2. Righe vibrazionali dello spettro Raman. Tipicamente l'intensità della riga Rayleigh è molto maggiore rispetto a quella delle righe Raman. Figura tratta da [10].

Il segnale irradiato mediante scattering Raman spontaneo è un esempio di segnale incoerente, in quanto la fase dell'onda elettromagnetica irradiata da una certa molecola non è correlata a quella delle onde irradiate dalle altre molecole del campione. Questo è dovuto al fatto che, all'equilibrio, le vibrazioni nucleari di diverse molecole non sono correlate, quindi ogni modo normale del campione oscilla con una fase indipendente da quella degli altri. Ricordiamo che un segnale si definisce incoerente se le fasi delle sue componenti sono randomiche relativamente tra loro, e di conseguenza il valore medio del campo elettrico totale è nullo, ossia $\langle E \rangle = 0$. Tuttavia l'intensità, definita come $\langle E^\dagger E \rangle$, può essere non nulla. Come si può vedere dall'equazione (1.5), ogni dipolo indotto emetterà dunque una radiazione con una fase dipendente dal k -esimo modo normale, completamente indipendente da quella generata dagli altri dipoli indotti del sistema, e dunque il segnale complessivo è incoerente. Al contrario, nello scattering Rayleigh, la frequenza della radiazione emessa coincide con quella della radiazione incidente e non compare nessun termine di fase, per cui il segnale generato è coerente [11].

Uno degli svantaggi dello scattering Raman Spontaneo è la sua bassa sezione d'urto: anche nel caso di materia condensata, la sezione d'urto per unità di volume dello scattering Raman Stokes è solamente di circa 10^{-6} cm^{-1} . Una strategia utilizzata per aumentare la cross section Raman è quella di utilizzare una radiazione laser con lunghezza d'onda compatibile con una transizione tra diversi stati elettronici: in questo regime, come discuteremo nel capitolo 3, il laser è in grado di promuovere il sistema su un livello reale intermedio prima della diseccitazione Raman, generando un aumento della sezione d'urto del processo di scattering, in cui il 10% o più dell'energia del fascio incidente è convertita in radiazione Stokes [9].

Un limite di questo approccio è la competizione con effetti di fluorescenza: dato che la radiazione laser può essere assorbita, la maggior parte delle molecole potrà produrre un segnale di fluorescenza di fondo, in grado di coprire il debole segnale Raman [12].

Capitolo 2

Trattazione Semi-classica dello Scattering Raman Stimolato

2.1 Introduzione

In questo capitolo viene inizialmente introdotta la matrice densità e viene studiata la sua evoluzione temporale nelle rappresentazioni di Schrödinger e di Dirac. In seguito, tale formalismo viene utilizzato nello studio dei processi di interazione radiazione-materia, in un approccio semi-classico (ossia dove il campo elettrico è descritto con un formalismo classico e la materia con uno quantistico). Infine vengono introdotti i diagrammi di Feynman *double sided* per descrivere i processi di scattering Raman.

2.2 Matrice Densità

Si considera uno stato quantistico descritto dalla funzione d'onda $|\psi(t)\rangle$. Il valore di aspettazione di un generico operatore A è dato da

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

Dato che $|\psi(t)\rangle$ si può scrivere come una combinazione di autovettori $|n\rangle$ di una base ortonormale, allora il valore di aspettazione può essere riscritto come

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

Si introduce ora l'operatore densità ρ , molto utile per descrivere matematicamente i processi di interazione radiazione-materia, definito per uno stato puro $|\psi(t)\rangle$ come [13]

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

mentre per una miscela statistica di stati puri come

$$\rho(t) = \sum_k P_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k| \quad (2.4)$$

dove P_k è la probabilità di ottenere il k -esimo stato puro. Assumendo che $|\psi(t)\rangle$ sia uno stato puro ed espandendo $\rho(t)$ nella base ortonormale $\{|n\rangle\}$ si ottiene

$$\rho(t) = \sum_{n,m} c_n(t) c_m^*(t) |n\rangle \langle m| = \sum_{n,m} \rho_{nm}(t) |n\rangle \langle m| \quad (2.5)$$

E' possibile infine riscrivere il valore di aspettazione dell'operatore A sfruttando il formalismo della matrice densità, utilizzando le equazioni (2.2) e (2.5)

$$\langle A \rangle = \sum_{n,m} \rho_{nm} A_{mn} = \text{Tr}(A\rho) \quad (2.6)$$

Le principali proprietà della traccia sono:

1. Invarianza sotto permutazioni cicliche: $\text{Tr}(ABC) = \text{Tr}(BCA) = \text{Tr}(CAB)$
2. La traccia di un commutatore è nulla: $\text{Tr}([A,B]) = 0$
3. Invarianza sotto trasformazioni unitarie: $\text{Tr}(U^{-1}AU) = \text{Tr}(A)$

Alcune proprietà importanti della matrice densità

1. hermitianità: $\rho = \rho^\dagger$
2. Gli elementi diagonali della matrice densità sono non negativi: $\rho_{nn} \geq 0$.
3. Normalizzazione: $\text{Tr}(\rho) = 1$
4. $\text{Tr}(\rho^2) \leq 1$, dove l'uguaglianza è vera solo se il sistema è uno stato puro.

Gli elementi diagonali della matrice densità sono detti *stati di popolazione* del sistema, e possono essere visti come la probabilità del sistema di trovarsi nell'autostato $|n\rangle$. Gli elementi non diagonali sono invece detti *stati di coerenza* e sono generalmente complessi [14]

2.3 Evoluzione temporale della matrice densità

Si tratterà ora l'evoluzione temporale della matrice densità, facendo uso del formalismo dello spazio di Liouville [13] [14]. Se si considera lo stato puro $|\psi(t)\rangle$, la derivata temporale della matrice densità è data da

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (|\psi(t)\rangle \langle \psi(t)|) = \left(\frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle \right) \langle \psi(t)| + |\psi(t)\rangle \left(\frac{\partial}{\partial t} \langle \psi(t)| \right) \quad (2.7)$$

Dall'equazione di Schrödinger, abbiamo che

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

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

dove H indica l'Hamiltoniana del sistema. Inserendo questi risultati nella (2.7) si ottiene

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} H |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| + \frac{i}{\hbar} |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| H = -\frac{i}{\hbar} H \rho + \frac{i}{\hbar} \rho H \quad (2.10)$$

Utilizzando le proprietà dei commutatori, è possibile ricavare

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

Questa relazione è detta *Equazione di Liouville-Von Neumann* [13]. Poiché le equazioni (2.6) e (2.11) sono lineari in ρ , esse sono ancora valide nel caso in cui il sistema sia descritto da una miscela statistica. Per rendere più chiara l'evoluzione della matrice densità in un sistema in cui l'Hamiltoniana è indipendente dal tempo, è utile rappresentare H e ρ in forma matriciale nella base degli autovettori di H . Si considera come esempio un sistema a due livelli. L'Hamiltoniana sarà quindi rappresentata da

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 \end{pmatrix}$$

Applicando la (2.11) si ottiene

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} &= -\frac{i}{\hbar} \left[\begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 \end{pmatrix} \right] = \\ &= -\frac{i}{\hbar} \begin{pmatrix} 0 & \rho_{12}(\epsilon_1 - \epsilon_2) \\ \rho_{21}(\epsilon_2 - \epsilon_1) & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.12)$$

Risolvendo per i singoli termini osserviamo che gli elementi diagonali sono stazionari, infatti

$$\dot{\rho}_{11} = 0 \longrightarrow \rho_{11}(t) = \rho_{11}(0) \quad (2.13)$$

$$\dot{\rho}_{22} = 0 \longrightarrow \rho_{22}(t) = \rho_{22}(0) \quad (2.14)$$

Mentre gli elementi non diagonali

$$\dot{\rho}_{12} = -\frac{i}{\hbar}(\epsilon_1 - \epsilon_2)\rho_{12} \longrightarrow \rho_{12}(t) = e^{-i\frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)t}{\hbar}} \rho_{12}(0)$$

$$\dot{\rho}_{21} = -\frac{i}{\hbar}(\epsilon_2 - \epsilon_1)\rho_{21} \longrightarrow \rho_{21}(t) = e^{i\frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)t}{\hbar}} \rho_{21}(0)$$

oscillano con una frequenza $\omega = \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{\hbar}$. L'equazione (2.12), può essere riscritta nella seguente forma

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \rho_{12} \\ \rho_{21} \\ \rho_{11} \\ \rho_{22} \end{pmatrix} = -\frac{i}{\hbar} \begin{pmatrix} \epsilon_1 - \epsilon_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 - \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_{12} \\ \rho_{21} \\ \rho_{11} \\ \rho_{22} \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

detta *Rappresentazione di Liouville*. Nello *Spazio di Liouville*, ρ è rappresentato come un vettore, mentre il commutatore $[H, \dots]$ come il superoperatore \mathbf{L} , rappresentato come una matrice a 4 indici. Con tale formalismo, la (2.11) diventa

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \mathbf{L} \rho \quad (2.16)$$

Si può vedere come, in tale rappresentazione, l'equazione di Liouville sia formalmente identica all'equazione di Schrödinger, con la differenza che al posto di $|\psi\rangle$ e H compaiono l'operatore ρ ed il superoperatore \mathbf{L} . La rappresentazione di Liouville risulta inoltre molto utile per descrivere il fenomeno di dephasing, ossia il processo

per cui uno stato di coerenza, indotto da una perturbazione, decade nel tempo, mentre il sistema ritorna nello stato di partenza. L'approccio più semplice per descrivere in modo fenomenologico il dephasing è

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{12} &= -\frac{i}{\hbar}(\epsilon_1 - \epsilon_2)\rho_{12} - \mathbf{\Gamma}\rho_{12} \longrightarrow \rho_{12}(t) = e^{-i\frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{\hbar}t} e^{-\mathbf{\Gamma}t} \rho_{12}(0) \\ \dot{\rho}_{21} &= -\frac{i}{\hbar}(\epsilon_2 - \epsilon_1)\rho_{21} - \mathbf{\Gamma}\rho_{21} \longrightarrow \rho_{21}(t) = e^{i\frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{\hbar}t} e^{-\mathbf{\Gamma}t} \rho_{21}(0)\end{aligned}$$

Il dephasing può essere rappresentato in forma compatta utilizzando la rappresentazione di Liouville

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \mathbf{L}\rho - \mathbf{\Gamma}\rho \quad (2.17)$$

dove anche $\mathbf{\Gamma}$, come \mathbf{L} , è un superoperatore. Non esiste una rappresentazione matriciale compatta del fenomeno di dephasing nella rappresentazione della matrice densità (dove considero il commutatore al posto del superoperatore \mathbf{L}); può essere trattato solo considerando separatamente i vari elementi ρ_{ij} della matrice [13]. Anche in questo caso, l'equazione (2.17) è lineare in ρ , e dunque è ancora valida nel caso in cui il sistema sia descritto da una miscela statistica.

2.4 Soluzione nella rappresentazione di Dirac

Si consideri un sistema in cui l'Hamiltoniana $H(t)$ è dipendente dal tempo. L'operatore di evoluzione temporale, detto anche *propagatore*, è definito come [14]

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad (2.18)$$

Alcune proprietà importanti dell'operatore di evoluzione temporale sono:

1. $U(t_0, t_0) = 1$
2. $U(t_2, t_0) = U(t_2, t_1)U(t_1, t_0)$
3. U è unitario: $U^{-1} = U^\dagger$, da cui si ricava $U^\dagger(t, t_0) = U(t_0, t)$
4. $U(t, t_0)$ dipende solo dall'intervallo $t - t_0$

Sfruttando la (2.18), posso riscrivere l'equazione di Schrödinger (2.8) nel seguente modo

$$\frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle = -\frac{i}{\hbar} H(t) U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad (2.19)$$

Poiché tale equazione deve essere vera per ogni funzione d'onda $|\psi(t_0)\rangle$, allora vale

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

Integrando tale equazione tra t_0 e t e sfruttando la prima proprietà di U si ottiene

$$U(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau H(\tau) U(\tau, t_0) \quad (2.21)$$

Questa equazione può essere risolta in modo iterativo, suddividendo l'intervallo $[t_0, t]$ in tanti intervalli infinitesimi di uguale durata. Iterando una volta si ottiene

$$U(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau H(\tau) + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t d\tau \int_{t_0}^{\tau} d\tau' H(\tau) H(\tau') U(\tau', t_0) \quad (2.22)$$

Iterando n volte, e quindi suddividendo l'intervallo in n intervalli, si ricava

$$U(t, t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 H(\tau_n) H(\tau_{n-1}) \dots H(\tau_1) \quad (2.23)$$

dove la serie così ottenuta è detta anche *Serie di Dyson* [15]. In generale tale serie non converge, in quanto l'Hamiltoniana globale non è una piccola perturbazione e non siamo quindi in presenza di uno sviluppo perturbativo.

Per studiare l'evoluzione temporale della matrice densità posso definire il *Propagatore nello spazio di Liouville* \mathcal{U} nel seguente modo

$$\rho(t) = \mathcal{U}(t, t_0) \rho(t_0) \quad (2.24)$$

Il propagatore \mathcal{U} soddisfa l'equazione di Liouville.

$$\frac{\partial \mathcal{U}(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \mathbf{L}(t) \mathcal{U}(t, t_0) \quad (2.25)$$

Tale equazione è formalmente analoga alla (2.20). Pertanto si ottiene

$$\mathcal{U}(t, t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 \mathbf{L}(\tau_n) \mathbf{L}(\tau_{n-1}) \dots \mathbf{L}(\tau_1)$$

Utilizzando la (2.24) otteniamo

$$\rho(t) = \rho(t_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 [H(\tau_n) \dots, [H(\tau_2), [H(\tau_1), \rho(t_0)]] \dots] \quad (2.26)$$

Per trovare una descrizione convergente, e quindi fisicamente utilizzabile, del problema, è possibile sfruttare la *Rappresentazione di Interazione* o *Rappresentazione di Dirac* [15]. Consideriamo un'Hamiltoniana del tipo

$$H(t) = H_0 + H'(t)$$

dove H_0 è l'Hamiltoniana del sistema isolato, mentre $H'(t)$ è l'Hamiltoniana della perturbazione. Per di processi di interazione radiazione-materia, come nel caso dell'effetto Raman stimolato, l'Hamiltoniana del sistema può essere scritta come

$$H(t) = H_0 - \mathbf{E}(t) \cdot \boldsymbol{\mu} \quad (2.27)$$

Dove H_0 è l'Hamiltoniana dello stato fondamentale molecolare, indipendente dal tempo, mentre il termine che contiene la dipendenza temporale è dato dall'interazione perturbativa del campo elettrico esterno, dunque $H'(t) = -\mathbf{E}(t) \cdot \boldsymbol{\mu}$. Il contributo di $H'(t)$ è debole, e dunque la dipendenza temporale può essere trattata in modo perturbativo. La funzione d'onda nella *Rappresentazione di Dirac* è data da

$$|\psi(t)\rangle = U_0(t, t_0) |\psi_I(t)\rangle \quad (2.28)$$

dove U_0 è il propagatore del sistema con Hamiltoniana H_0 , mentre $|\psi_I(t)\rangle$ è la funzione d'onda di interazione. Sostituendo tale funzione d'onda nell'equazione di Schrödinger si ottiene

$$-\frac{i}{\hbar} H(t) U_0(t, t_0) |\psi_I(t)\rangle = \frac{\partial}{\partial t} \left(U_0(t, t_0) |\psi_I(t)\rangle \right)$$

Utilizzando gli stessi passaggi utilizzati nella (2.7) si ricava

$$-\frac{i}{\hbar} H(t) U_0(t, t_0) |\psi_I(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} H_0 U_0(t, t_0) |\psi_I(t)\rangle + U_0(t, t_0) \left(\frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle \right) \quad (2.29)$$

Ricordando che $H(t) = H_0 + H'(t)$, moltiplicando a sinistra per U_0^\dagger e ricordando che $U_0^\dagger U_0 = \mathbb{I}$, si ricava l'equazione di Schrödinger per $|\psi_I(t)\rangle$

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} H'_I(t) |\psi_I(t)\rangle \quad (2.30)$$

dove

$$H'_I(t) = U_0^\dagger(t, t_0) H'(t) U_0(t, t_0) \quad (2.31)$$

Essendo la (2.30) formalmente identica all'equazione di Schrödinger per $|\psi(t)\rangle$, essa può essere risolta iterativamente, con passaggi analoghi a quanto visto nella sezione precedente, ottenendo

$$|\psi_I(t)\rangle = |\psi_I(t_0)\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 H'_I(\tau_n) \cdot \quad (2.32)$$

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

La differenza rispetto all'equazione (2.23) sta nel fatto che l'espansione appena ottenuta è effettuata in termini dell'Hamiltoniana perturbativa $H'(t)$ e non quella totale $H(t)$. Evidenziando la (2.28) nella (2.32) si ottiene

$$|\psi(t)\rangle = |\psi^0(t)\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 \cdot \quad (2.33)$$

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

dove $|\psi^0(t)\rangle = U_0(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle$ è l'evoluto temporale del sistema imperturbato. Scrivendo l'Hamiltoniana di interazione in rappresentazione di Schrödinger, ossia come nella (2.31), si ottiene

$$|\psi(t)\rangle = U_0(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 U_0(t, \tau_n) H'(\tau_n) \cdot \quad (2.34)$$

$$\cdot U_0(\tau_n, \tau_{n-1}) H'(\tau_{n-1}) \dots U_0(\tau_2, \tau_1) H'(\tau_1) U_0(\tau_1, t_0) |\psi(t_0)\rangle$$

L'equazione (2.34) ha un significato fisicamente intuitivo, che può essere spiegato nei seguenti passaggi

1. Il sistema evolve sotto l'Hamiltoniana H_0 (quindi liberamente) fino all'istante τ_1 , per effetto del propagatore $U(\tau_1, t_0)$
2. All'istante τ_1 , il sistema interagisce con la perturbazione $H'(\tau_1)$
3. In seguito il sistema evolve in modo imperturbato tra gli istanti τ_1 e τ_2 , dove il sistema interagisce di nuovo con la perturbazione e lo schema si ripete.

Dalla (2.28) è possibile definire l'operatore densità nella *Rappresentazione di Dirac*

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

dove $\rho_I(t) = |\psi_I(t)\rangle\langle\psi_I(t)|$. Come per la funzione d'onda si ottiene, nella *Rappresentazione di Dirac*, un'evoluzione temporale formalmente identica a quella descritta dall'equazione di Schrödinger, così per l'operatore densità si ottiene un'equazione formalmente identica a quella di *Liouville-Von Neumann*

$$\frac{\partial\rho_I}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}[H'_I(t), \rho_I(t)] \quad (2.35)$$

Quest'ultima può essere risolta, in analogia a quanto visto in precedenza, tramite un'espansione in serie

$$\begin{aligned} \rho(t) = & \rho^0(t_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 \cdot \\ & \cdot U_0(t, t_0)[H'_I(\tau_n) \dots, [H'_I(\tau_2), [H'_I(\tau_1), \rho_I(t_0)]] \dots] U_0^\dagger(t, t_0) \end{aligned} \quad (2.36)$$

Assumendo che $\rho^0(t_0)$ rappresenti uno stato di equilibrio, ovvero che non evolve nel tempo se soggetto all'Hamiltoniana H_0 , possiamo considerare il limite $t_0 \rightarrow -\infty$ ed indicare tale stato con ρ^0 . A questo punto la (2.38) diventa

$$\rho(t) = \rho^0 + \sum_{n=1}^{\infty} \rho^{(n)}(t) \quad (2.37)$$

2.5 Descrizione dei processi ottici con la matrice densità

Lo sviluppo perturbativo appena ricavato può essere sfruttato per studiare processi di interazione radiazione-materia, ricordando che in questo caso l'Hamiltoniana di interazione è definita come $H'(t) = -\mathbf{E}(t) \cdot \boldsymbol{\mu}$. Se considero tale Hamiltoniana, il termine perturbativo della (2.37) diventa

$$\begin{aligned} \rho^{(n)}(t) = & \left(\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{-\infty}^t d\tau_n \int_{-\infty}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_1 E(\tau_n)E(\tau_{n-1}) \dots E(\tau_1) \cdot \\ & \cdot U_0(t, t_0)[\mu_I(\tau_n), [\mu_I(\tau_{n-1}) \dots, [\mu_I(\tau_1), \rho(-\infty)]]] U_0^\dagger(t, t_0) \end{aligned} \quad (2.38)$$

dove il momento di dipolo nella rappresentazione di Dirac è definito come

$$\mu_I(t) = U_0^\dagger(t, t_0)\mu U_0(t, t_0) \quad (2.39)$$

Si può notare come nella rappresentazione di Schrödinger μ non dipenda dal tempo, mentre nella rappresentazione di Dirac sì, dato che il sistema evolve nel tempo soggetto all'Hamiltoniana H_0 . Solitamente, quindi, per indicare il momento di dipolo

nella rappresentazione di Schrödinger si usa μ , mentre nella notazione di Dirac si usa $\mu(t)$, senza bisogno di ricorrere al pedice I .

In ottica lineare, il vettore *intensità di polarizzazione*, che rappresenta la risposta del sistema ad un campo elettrico esterno \mathbf{E} , è definito come

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E} \quad (2.40)$$

dove ϵ_0 è la permittività elettrica del vuoto, mentre $\chi^{(1)}$ è la suscettività lineare del materiale. La (2.40) non è più valida per campi elettrici intensi. Espandendo la polarizzazione in potenze del campo elettrico per processi del terzo ordine, ossia con tre interazioni del sistema con il campo esterno, come accade per l'effetto Raman stimolato, si ottiene

$$P^{(3)} = \epsilon_0 \left(\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E \cdot E + \chi^{(3)} E \cdot E \cdot E \right)$$

La polarizzazione può essere considerata come il valor medio del momento di dipolo. Utilizzando la (2.6) si ottiene dunque

$$P(t) = Tr(\mu \rho(t)) \quad (2.41)$$

Sfruttando la (2.38) e la (2.41) posso definire la polarizzazione di ordine n come

$$P^{(n)}(t) = Tr(\mu \rho^{(n)}(t)) = \left(\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{-\infty}^t d\tau_n \int_{-\infty}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_1 E(\tau_n) \cdot E(\tau_{n-1}) \dots E(\tau_1) Tr(\mu(t) [\mu(\tau_n), [\mu(\tau_{n-1}), \dots, [\mu(\tau_1), \rho(-\infty)]] \dots]]) \quad (2.42)$$

Questa relazione può essere riscritta utilizzando un altro set di variabili temporali, in cui piuttosto che considerare gli istanti τ_k in cui il sistema interagisce con la perturbazione, si considerano gli intervalli $\tau_k - \tau_{k-1}$ in cui il sistema evolve imperturbato. In tale set di variabili, si imposta $\tau_1 = 0$, in quanto la scelta dell'origine dei tempi è arbitraria, poi si definiscono i vari intervalli $t_1 = \tau_2 - \tau_1$, $t_2 = \tau_3 - \tau_2$ fino ad arrivare a $t_n = t - \tau_n$. Con tali variabili, la polarizzazione di ordine n è definita come

$$P^{(n)}(t) = \int_0^\infty dt_n \int_0^\infty dt_{n-1} \dots \int_0^\infty dt_1 E(t - t_n) E(t - t_n - t_{n-1}) \dots \cdot E(t - t_n - t_{n-1} - \dots - t_1) S^{(n)}(t_n, t_{n-1}, \dots, t_1) \quad (2.43)$$

dove $S^{(n)}$ è la funzione di risposta di ordine n

$$S^{(n)}(t_n, t_{n-1}, \dots, t_1) = \left(\frac{i}{\hbar} \right)^n Tr(\mu(t_n + t_{n-1} + \dots + t_1) [\mu(t_{n-1} + \dots + t_1), \dots, [\mu(0), \rho(-\infty)]] \dots]) \quad (2.44)$$

Questa espressione può essere interpretata in senso quantistico con la formazione di stati di coerenza nella matrice densità $\rho^{(n)}$ in seguito all'interazione con il campo elettrico esterno ai tempi $0, t_1, \dots, t_{n-1} + \dots + t_1$, ed infine con l'emissione di luce da parte di tali stati di coerenza, evoluti temporalmente, all'istante $t_n + t_{n-1} + \dots + t_1$. L'emissione di luce, associata all'operatore dipolo al tempo $t_n + t_{n-1} + \dots + t_1$, non compare all'interno dei commutatori.

2.6 Approccio diagrammatico

Per capire cosa accade al sistema, descritto dalla matrice densità, durante l'interazione, descriviamo adesso la funzione di risposta nel caso più semplice, ossia quello di risposta lineare.

$$S^{(1)}(t_1) = \frac{i}{\hbar} \text{Tr}(\mu(t_1)[\mu(0), \rho(-\infty)]) = \frac{i}{\hbar} \left[\text{Tr}(\mu(t_1)\mu(0)\rho(-\infty)) - \text{Tr}(\mu(t_1)\mu(0)\rho(-\infty))^* \right] \quad (2.45)$$

dove sono state sfruttate la linearità e l'invarianza sotto trasformazioni cicliche della traccia. Inoltre, si è fatto ricorso alla proprietà $\text{Tr}(A)^* = \text{Tr}(A^\dagger)$, ricordando che gli operatori dipolo e densità sono hermitiani. I due termini della funzione di risposta in equazione (2.45) possono essere rappresentati tramite diagrammi di Feynman *double sided* come in fig.(2.1)

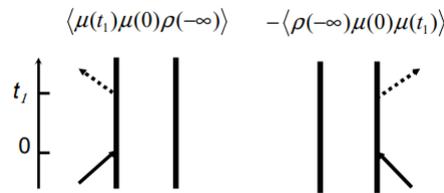


Figura 2.1. Diagrammi di Feynman *double sided* associati ai termini della risposta lineare. Figura tratta da [13]. I simboli di braket sono utilizzati per indicare la traccia

Poiché il diagramma a destra in fig.(2.1) è il coniugato di quello a sinistra, solitamente si rappresenta solo quest'ultimo. Si riportano ora le regole di rappresentazione dei diagrammi di Feynman *double sided*

1. Il tempo scorre dal basso verso l'alto
2. Le linee verticali rappresentano l'evoluzione del ket e del bra della matrice densità. In particolare la linea a sinistra rappresenta il ket, quella a destra il bra.
3. Le interazioni con i campi di luce sono rappresentate dalle frecce. L'ultima interazione, associata al termine di dipolo fuori dal commutatore (in questo caso $\mu(t_1)$), è di natura diversa e pertanto viene raffigurata con una freccia differente.
4. Ogni diagramma ha un segno $(-1)^n$, dove n è il numero delle interazioni da destra. Questo è dovuto al fatto che ogni interazione da destra nel commutatore porta un segno (-). Poiché l'ultima interazione non è parte del commutatore, non è contata nella regola del segno
5. Una freccia che punta a destra rappresenta un campo elettrico con una fase $e^{-i\omega t + ikr}$, mentre una freccia che punta a sinistra il suo complesso coniugato. Questo è dovuto al fatto che la parte reale del campo elettrico, ossia $E(t) = 2E_0(t) \cos(\omega t - kr)$, può essere separata in frequenze positive e negative, ottenendo $E(t) = E_0(t)(e^{-i\omega t + ikr} + e^{i\omega t - ikr})$

6. La luce emessa, ossia l'ultima interazione, ha una frequenza pari alla somma delle frequenze dei campi coinvolti nelle interazioni precedenti ed un vettore d'onda pari alla somma dei vettori d'onda.
7. Una freccia che punta verso il sistema rappresenta un'eccitazione del corrispondente lato della matrice densità (bra o ket), mentre una freccia che se ne allontana una diseccitazione. Poiché l'ultima interazione corrisponde ad un'emissione di luce, punta sempre lontana dal sistema.
8. L'ultima interazione deve terminare in uno stato di popolazione, altrimenti la traccia sarebbe nulla

Capitolo 3

Spettroscopia Raman impulsiva nel dominio del tempo

3.1 Caratteristiche generali

Nel primo capitolo è stato analizzato l'effetto Raman spontaneo. In questo capitolo ci concentreremo invece sull'analisi dell'effetto Raman stimolato, applicato alla spettroscopia nel dominio temporale.

A differenza del Raman spontaneo, l'effetto Raman stimolato è un processo in cui almeno due sorgenti laser vengono fatte incidere sul sistema molecolare, generando un moto vibrazionale nucleare coerente. Le tecniche di spettroscopia Raman stimolata si dividono in tecniche nel dominio della frequenza (*frequency domain*) e nel dominio del tempo (*time domain*).

Nella spettroscopia Raman nel dominio della frequenza vengono utilizzati due impulsi, uno a banda stretta ed uno che contiene componenti spettrali shiftate rispetto al primo dei quanti vibrazionali dei modi normali da studiare. Il segnale Raman viene misurato proprio come variazione del profilo spettrale di quest'ultimo impulso. Alcuni esempi di tecniche *frequency domain* sono il *Raman anti-Stokes coerente* ed il *FSRS (Femtosecond Stimulated Raman Scattering)* [5]. La spettroscopia Raman *time domain* sfrutta invece lo schema *pump-probe*, strutturato nel seguente modo: un impulso laser detto *Raman pump* eccita un moto di coerenza vibrazionale nel campione che viene misurata, dopo un certo tempo τ , da un altro impulso, detto *probe*.

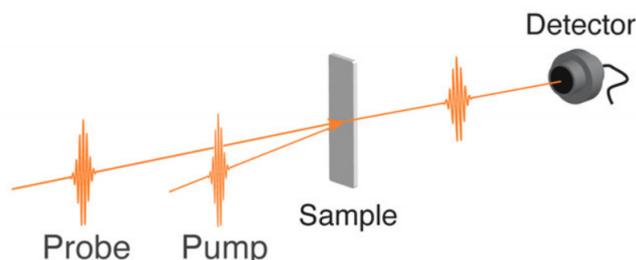


Figura 3.1. Geometria sperimentale *pump-probe*. Figura tratta da [4]

È possibile studiare la coerenza vibrazionale generata osservando le oscillazioni temporali del segnale spettroscopico (ad esempio l'assorbimento o la riflessione)

risolto nel tempo. Lo spettro Raman del segnale può essere poi osservato effettuando una trasformata di Fourier sui dati raccolti nel dominio del tempo.

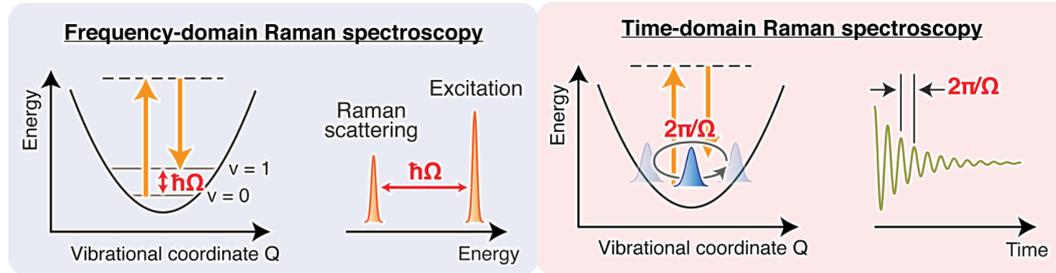


Figura 3.2. Rappresentazioni schematiche della spettroscopia Raman nel dominio della frequenza (sinistra) e nel dominio del tempo (destra). Figure tratte da [4]

Quindi, nella spettroscopia Raman *time domain*, in particolare nella tecnica IVS (*Impulsive Vibrational Spectroscopy*), il campione viene illuminato con un impulso di pump ultracorto di durata inferiore al periodo della vibrazione molecolare di interesse. Per la relazione di indeterminazione di Heisenberg, un impulso corto nel tempo possiede un profilo spettrale a banda larga, che eccede il salto vibrazionale del sistema. Di conseguenza l'impulso, interagendo con il campione, genera una sovrapposizione coerente di stati vibrazionali Raman attivi, tramite un processo Raman impulsivo stimolato. Lo stato di sovrapposizione generato può essere rappresentato dalla seguente funzione d'onda

$$|\psi(t)\rangle = |g\rangle (c_0 |0\rangle + c_1 |1\rangle) e^{-i\Omega t} \quad (3.1)$$

dove $|g\rangle$ indica lo stato elettronico su cui viene generato il fenomeno di coerenza vibrazionale, $|0\rangle, |1\rangle$ sono gli stati vibrazionali in sovrapposizione ed Ω è la frequenza associata al salto vibrazionale. L'evoluzione temporale di tale stato di coerenza vibrazionale viene studiata facendo incidere l'impulso di probe, anch'esso ultracorto, sul sistema, con un ritardo τ variabile rispetto al segnale di pump.

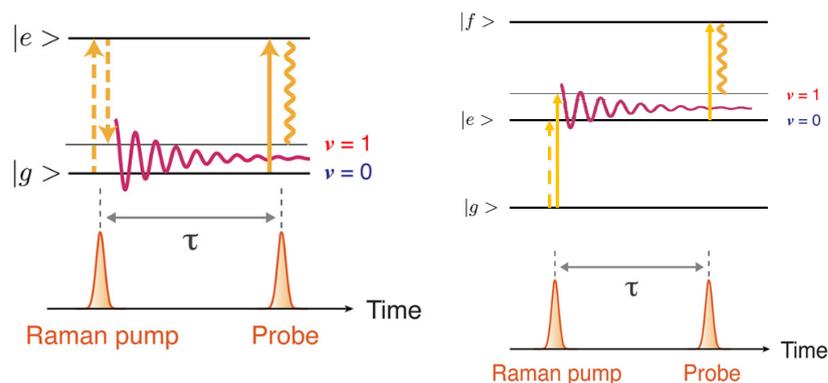


Figura 3.3. Esempi di generazione di coerenza vibrazionale in un generico processo *pump-probe*. Figura a sinistra tratta da [4].

L'intensità del segnale misurato, ottenuto dall'interazione del probe con il campione, è proporzionale al tensore di suscettività del sistema $\chi(\tau)$, che contiene informazioni

sulla risposta molecolare. Poiché la risposta del sistema è misurata in modo lineare, si parla di *detection eterodina* del segnale. Nelle geometrie di *pump-probe* più moderne, si misura un segnale ottenuto dall'interferenza tra il campo di probe $E_0(\omega)$ ed il campo $E^{(3)}(\omega)$, ottenuto dal processo Raman stimolato, come descritto nel capitolo precedente. L'intensità misurata dal rivelatore sarà data dalla seguente formula:

$$I(\omega) = |E_0(\omega) + E^{(3)}(\omega)|^2 = |E_0(\omega)|^2 + |E^{(3)}(\omega)|^2 + 2\text{Re}[E_0^*(\omega)E^{(3)}(\omega)]$$

Poiché il segnale Raman è debole rispetto ai campi incidenti, vale la condizione $E_0(\omega) \gg E^{(3)}(\omega)$: di conseguenza il termine quadratico di $E^{(3)}(\omega)$ tenderà a zero e si ottiene una misura lineare del segnale Raman. In alcuni esperimenti risulta invece conveniente misurare la risposta quadratica del sistema: in tale caso si parla di *detection omodina*.

Gli impulsi di pump e probe possono essere risonanti o meno con le transizioni elettroniche del sistema. Uno dei principali vantaggi delle tecniche di spettroscopia Raman risonante è l'amplificazione dei termini Raman che, come si è visto nel primo capitolo, sono molto deboli nel caso non risonante.

Il segnale Raman nel dominio del tempo è connesso allo spettro Raman nel dominio della frequenza tramite una trasformata di Fourier

$$\text{Im}[\mathcal{F}\{\chi(\tau)\}] = \text{Im}[\chi(\omega)] \propto S_s(\omega) - S_{AS}(\omega) \quad (3.2)$$

dove \mathcal{F} indica la trasformata di Fourier, mentre $S_S(\omega)$ ed $S_{AS}(\omega)$ indicano i segnali Raman Stokes e anti-Stokes nel dominio della frequenza.

In letteratura la tecnica IVS è spesso chiamata anche con il nome di *impulsive stimulated Raman scattering* (ISRS) [5].

In molte circostanze, come nello studio della dinamica di stato eccitato di un sistema molecolare, è necessario monitorare l'evoluzione temporale del campione in esame per un arco di tempo maggiore della vita media dello stato di coerenza vibrazionale generato dal segnale di pump. Per risolvere questo problema solitamente vengono avviati diversi processi di IVS, o più in generale di spettroscopia Raman nel dominio del tempo, in diversi istanti di tempo. Tale tecnica prende il nome di spettroscopia Raman nel dominio del tempo risolta nel tempo (*time-domain time-resolved Raman spectroscopy*).

In un processo Raman risolto nel tempo, un impulso laser nei femtosecondi, chiamato *pompa attinica*, ed indicato con P_1 , eccita il sistema, dando luogo ad una fotoreazione di interesse, e la successiva evoluzione temporale è monitorata mediante una sequenza di misure IVS sfruttando una coppia di impulsi di pump P_2 e probe P_3 , come si vede in fig.(3.4).

dove T è il ritardo temporale tra i due impulsi e \mathcal{E}_i è l'involuppo temporale del campo con frequenza portante ω_i , con $i=R,S$. Nel formalismo diagrammatico, il segnale IVS è dato dalla somma dei contributi descritti da due diagrammi di Feynman (A e B) [16] [17] mostrati in fig.(3.5)

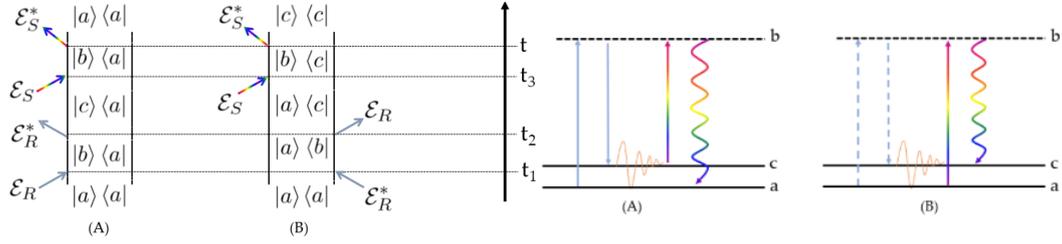


Figura 3.5. Diagrammi di Feynman (sinistra) ed a livelli (destra) dei due processi che descrivono l'IVS da stato fondamentale. Figure tratte da [18].

Sfruttando il formalismo analizzato nel capitolo 2 e le regole dei diagrammi di Feynman *double sided*, è possibile ricavare l'equazione per la polarizzazione nonlineare al terzo ordine associata al processo A

$$P_A^{(3)}(t, T) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 |\mu_{ba}|^2 |\mu_{bc}|^2 \int_{-\infty}^t d\tau_3 \int_{-\infty}^{\tau_3} d\tau_2 \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_1 \mathcal{E}_R(\tau_1 + T) e^{-i\omega_R \tau_1} \cdot \mathcal{E}_R^*(\tau_2 + T) e^{-i\omega_R \tau_2} \mathcal{E}_S(\tau_3) e^{-i\omega_S \tau_3} e^{-i\tilde{\omega}_{ba}(\tau_2 - \tau_1)} e^{-i\tilde{\omega}_{ca}(\tau_3 - \tau_2)} e^{-i\tilde{\omega}_{ba}(t - \tau_3)} \quad (3.5)$$

dove $\tilde{\omega}_{jk} = \omega_j - \omega_k - i\Gamma_{jk}$. Considerando involuppi temporali a delta di Dirac per entrambi i campi di pump e probe, l'eq.(3.5) può essere riscritta nel seguente modo

$$P_A^{(3)}(t, T) \propto (i)^3 \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_3 \theta(t - \tau_3) \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_2 \theta(\tau_3 - \tau_2) \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_1 \theta(\tau_2 - \tau_1) \delta(\tau_1 + T) \cdot \delta(\tau_2 + T) \delta(\tau_3) e^{-i\omega_R \tau_1} e^{-i\omega_R \tau_2} e^{-i\omega_S \tau_3} e^{-i\tilde{\omega}_{ba}(\tau_2 - \tau_1)} e^{-i\tilde{\omega}_{ca}(\tau_3 - \tau_2)} e^{-i\tilde{\omega}_{ba}(t - \tau_3)} = -i\theta(t)\theta(T) e^{-i\tilde{\omega}_{ca}T} e^{-i\tilde{\omega}_{ba}t} \quad (3.6)$$

dove θ è la distribuzione di Heaviside ed è stata utilizzata per estendere l'estremo superiore degli integrali a $+\infty$ in modo da sfruttare le proprietà della delta di Dirac. Data la detection eterodina del segnale, questo è proporzionale alla parte immaginaria della polarizzazione nonlineare in funzione della frequenza secondo la relazione $S(\omega, T) \propto -Im[P^{(3)}(\omega)]$ [18]. Calcolando $P_A^{(3)}$ nel dominio della frequenza si ottiene

$$P_A^{(3)}(\omega, T) \propto -i\theta(T) e^{-i\tilde{\omega}_{ca}T} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} \theta(t) e^{-i\tilde{\omega}_{ba}t} dt = -i\theta(T) e^{-i\tilde{\omega}_{ca}T} \int_0^{+\infty} e^{i(\omega - \tilde{\omega}_{ba})t} dt = \frac{\theta(T) e^{-i\tilde{\omega}_{ca}T}}{(\omega - \tilde{\omega}_{ba})} = \theta(T) e^{-\Gamma_{ca}T} \frac{\cos(\omega_{ca}T) - i \sin(\omega_{ca}T)}{(\omega - \tilde{\omega}_{ba})} \quad (3.7)$$

Prendendo la parte immaginaria possiamo quindi calcolare il segnale IVS associato al diagramma A

$$\begin{aligned}
S_A(\omega, T) &\propto \text{Im} \left(\theta(T) \frac{e^{-\Gamma_{ca}T} [i \sin(\omega_{ca}T) - \cos(\omega_{ca}T)] (\omega - \omega_{ba} - i\Gamma_{ba})}{(\omega - \omega_{ba})^2 + \Gamma_{ba}^2} \right) = \\
&= \theta(T) e^{-\Gamma_{ca}T} \frac{(\omega - \omega_{ba}) \sin(\omega_{ca}T) + \cos(\omega_{ca}T) \Gamma_{ba}}{(\omega - \omega_{ba})^2 + \Gamma_{ba}^2}
\end{aligned} \tag{3.8}$$

La dipendenza da T nell'equazione (3.8) è quella di una sinusoidale con smorzamento esponenziale, per cui effettuando la trasformata di Fourier lungo T , la risposta del diagramma consiste in un contributo Lorentziano alla frequenza del modo vibrazionale ω_{ca} [18]. In maniera analoga è possibile calcolare la risposta per il diagramma (B) ottenendo

$$S_B(\omega, T) \propto \frac{-\theta(T)(\omega - \omega_{bc}) \sin(\omega_{ca}T) e^{-\Gamma_{ca}T} + \theta(T) \cos(\omega_{ca}T) \Gamma_{bc} e^{-\Gamma_{ca}T}}{(\omega - \omega_{bc})^2 + \Gamma_{bc}^2} \tag{3.9}$$

Il segnale IVS è dato quindi dalla somma dei contributi delle equazioni (3.8) e (3.9). In generale dunque, il segnale in funzione di T è dato da una somma pesata di sinusoidi smorzate. Come si può osservare dai denominatori delle eq (3.8) e (3.9), ossia $\omega - \omega_{ba}$ e $\omega - \omega_{bc} = \omega - \omega_{ba} + \omega_{ca}$, i due processi A e B hanno i propri massimi in funzione della frequenza dispersa ω separati dalla quantità ω_{ca} . Per questo motivo, la misura dispersa in frequenza del segnale IVS ha due componenti centrate sulle due lunghezze d'onda corrispondenti ai massimi.

Infine, è possibile effettuare uno studio sulle condizioni di risonanza. Avendo due impulsi a disposizione, è possibile decidere se impostare la risonanza sul segnale di pump, di probe, o entrambi [7] [19]. È opportuno notare che nell'eq.(3.6), ottenuta considerando impulsi a delta per i campi incidenti, non è presente alcuna dipendenza dalle frequenze portanti ω_R e ω_S . Infatti, un impulso a delta di Dirac nel dominio del tempo, ha una trasformata di Fourier costante, che contiene all'interno del suo inviluppo spettrale tutte le frequenze ed è quindi mediamente sempre fuori risonanza. Fortunatamente, è possibile stimare gli effetti di un probe "fisico" anche nel limite di impulsi a delta, imponendo la condizione di risonanza su ω , essendo la detection eterodina sul probe [18]. Sapendo che fuori risonanza $(\omega - \omega_e) \gg \Gamma_e$, dove $e=ba$ per la risposta A ed $e=bc$ per la risposta B, mentre in risonanza $(\omega - \omega_e) \sim 0$, i termini dominanti per le risposte in risonanza e fuori risonanza sono riportati in tabella

	In risonanza	Fuori risonanza
$S_A \propto$	$+\cos(\omega_{ca}e^{-\Gamma_{ca}})$	$+\sin(\omega_{ca}e^{-\Gamma_{ca}})$
$S_B \propto$	$+\cos(\omega_{ca}e^{-\Gamma_{ca}})$	$-\sin(\omega_{ca}e^{-\Gamma_{ca}})$

Tabella 3.1

Si può notare che, fissata ω , in condizione di risonanza i due processi A e B oscillano con la stessa fase, interferendo costruttivamente. Inoltre, il denominatore della risposta è più piccolo rispetto al caso non risonante. Il segnale IVS complessivo viene dunque amplificato, come già affermato in precedenza. Fuori risonanza, al contrario, i due processi oscillano in controfase e si cancellano tra loro. Tuttavia, nel caso non risonante, la risposta IVS per impulsi reali (quindi non istantanei) non è nulla: come si può vedere in fig(3.5), per il processo A il segnale misurato ad una frequenza ω è generato da un'interazione con il fascio di Stokes blue-shiftato rispetto

ad ω , mentre per il processo B il fascio di Stokes è red-shiftato rispetto ad ω . Nel caso di un impulso di durata finita il profilo spettrale dello Stokes non è costante e di conseguenza i due processi A e B hanno un peso diverso. Il segnale IVS misurato è dunque non nullo.

3.3 Esempio sperimentale: studio della dinamica dello stato eccitato di dimeri di dicianoaurati in soluzione acquosa

In conclusione, si riporta uno esperimento del 2015, tratto da un articolo della rivista *"Physical Chemistry Chemical Physics"*, sullo studio della dinamica di stato eccitato dei dimeri di dicianoaurati $[Au(CN)_2]^-$ in soluzione acquosa, basato su spettroscopia IVS, utilizzando uno schema *pump-probe* analogo a quello visibile a destra in fig.(3.3) [6]. Gli oligomeri di un semplice complesso di ioni $Au(I)$, i dicianoaurati $[Au(CN)_2]^-$, rappresentano un interessante caso scientifico per studiare, da un punto di vista microscopico, la formazione dei legami in seguito ad una fotoeccitazione e le conseguenti variazioni strutturali, indotte dall'interazione intermolecolare.

Nello stato fondamentale, a causa di una debole interazione attrattiva (~ 0.1 eV), i complessi si autoassemblano in acqua formando, a seconda della concentrazione, un ensemble di dimeri, trimeri, o anche oligomeri più grandi, debolmente legati. In seguito ad irradiazione ultravioletta, un elettrone nell'orbitale $d_{z^2}\sigma^*$ antilegante viene eccitato nell'orbitale $p_z\sigma$ legante tra gli atomi d'oro, rafforzando così il legame Au-Au (~ 1 eV) e generando di conseguenza un oligomero eccitato, con un legame covalente stretto, come mostrato in fig.(3.6). Gli oligomeri promossi nello stato eccitato sono infine in grado di rilassarsi sullo stato fondamentale iniziale tramite rilassamento radiativo, con la lunghezza d'onda di emissione che varia a seconda della taglia dell'oligomero stesso.

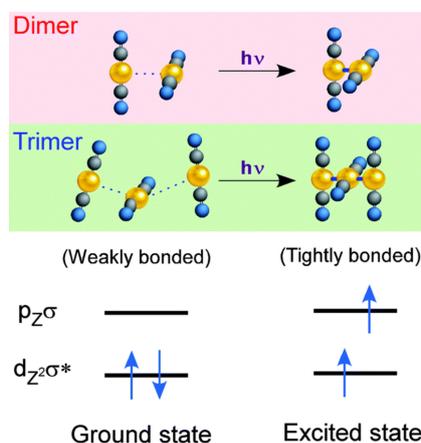


Figura 3.6. Configurazioni strutturali di dimeri e trimeri di $[Au(CN)_2]^-$ nello stato fondamentale ed eccitato, insieme alle corrispondenti configurazioni elettroniche. Figura tratta da [4].

Al fine di comprendere i processi di formazione del legame stretto Au-Au negli oligomeri di $[Au(CN)_2]^-$ è essenziale studiare la dinamica di stato eccitato del dimero e confrontarla con quella del trimero. Questo perché, come si può vedere anche in fig.(3.6), la variazione della geometria da piegata a lineare avviene solo nel trimero e non nel dimero, cosa che permette di identificare le dinamiche sperimentamente

rilevanti senza ambiguità. Infatti, la mancanza di informazione sulla dinamica di stato eccitato del dimero impedisce di ottenere una visione coerente della dinamica di stato eccitato di tutti gli altri oligomeri, poiché il dimero è il più semplice di questi e, come anticipato, coesiste con tutti gli altri oligomeri $[Au(CN)_2]_n$ ($n > 2$) in soluzione [6].

Nell'articolo in questione, vengono monitorati sia l'assorbimento di stato eccitato che l'emissione stimolata, nonché le modulazioni ultraveloci di quest'ultima causate dai moti vibrazionali, effettuando un confronto delle risposte di dimero e trimero. Le molecole nello stato eccitato possono infatti subire un fenomeno di assorbimento se promosse dal probe in un livello più alto energeticamente: tale fenomeno viene detto ESA (*excited state absorption*). Come visto in precedenza, il segnale IVS presenta un aumento di sezione d'urto se il probe viene messo in risonanza con una transizione elettronica permessa. Quindi, se è necessario sondare, come in tale esperimento, le molecole promosse dal segnale di pump nello stato eccitato, è conveniente mettere il probe in risonanza con l'ESA (o, in alternativa, con l'emissione stimolata): l'esperimento realizzato in questa configurazione, conterrà sia la risposta IVS che la risposta TA (*transient absorption*).

Poiché, come già anticipato, in soluzione acquosa possono coesistere, insieme ai dimeri, anche gli oligomeri più grandi, l'eccitazione selettiva del dimero è non banale. Tuttavia, tramite studi dell'assorbimento di stato stazionario di una soluzione diluita [6], è possibile vedere che per una soluzione con $C < 0.04 \text{ mol dm}^{-3}$, dove C è la concentrazione di oligomeri $K[Au(CN)_2]$, il contributo degli oligomeri più grandi del dimero è estremamente piccolo. Di conseguenza, l'eccitazione di una soluzione con $C \sim 0.04 \text{ mol dm}^{-3}$ con un impulso di pump di $\sim 270 \text{ nm}$, dove il monomero non mostra alcun assorbimento, realizza una situazione in cui il dimero viene eccitato in modo predominante. La dinamica ultraveloce del dimero eccitato è stata dunque esaminata, con misure di assorbimento transiente, per una soluzione acquosa di $[Au(CN)_2]$ a $0.038 \text{ mol dm}^{-3}$ con eccitazione a 270 nm .

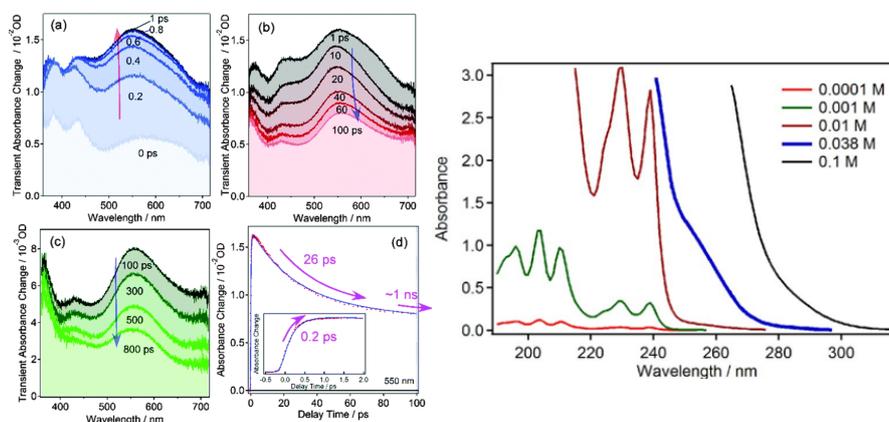


Figura 3.7. (sinistra) Spettro di assorbimento risolto nel tempo con risoluzione nei femtosecondi dei $K[Au(CN)_2]$ in soluzione acquosa. Nei vari riquadri (a-c) è mostrato lo spettro in intervalli temporali crescenti, mentre nel pannello (d) è mostrata la variazione di assorbimento transiente nel dominio del tempo del segnale a 550 nm insieme ad un fit sui dati sperimentali. (destra) Grafico dell'assorbanza del sistema in funzione della lunghezza d'onda del segnale di *pump* a diverse concentrazioni. Si può vedere come, per una concentrazione di $0.038 \text{ mol dm}^{-3}$, il sistema assorba per 270 nm e non abbia picchi nel visibile. Figure tratte da [6].

In fig.(3.7) sono rappresentati gli spettri dell'assorbimento differenziale del probe, calcolato come $dAT(\lambda, \Delta T) = -\log_{10}\left(\frac{I_{ON}(\lambda, \Delta T)}{I_{OFF}(\lambda)}\right)$ (dove I_{ON} ed I_{OFF} indicano l'intensità del segnale di probe misurato con o senza il segnale di pump) [5], in seguito alla fotoeccitazione: come si può notare, a tempi corti (<100 fs), compare una banda di assorbimento transiente centrata a ~ 400 nm, seguita da una rapida crescita di una banda transiente a 550 nm fino a ~ 1 ps. Tale banda dunque decade in un arco di tempo da 1 ps a 100 ps, venendo lievemente red-shiftata a 560 nm [fig.(3.7.b)], che decade ulteriormente fino al ritardo ΔT massimo permesso dalle condizioni sperimentali, pari a ~ 800 ps [fig.(3.7.c)].

Tramite un fit globale eseguito nella regione tra 400-710 nm, gli autori mostrano che il profilo temporale a 550 nm è ben riprodotto da una funzione tri-esponenziale, con costanti di tempo di 0.2 ps, 26 ps, 1 ns [fig.(3.7.d)], corrispondenti alla crescita iniziale della banda a 550 nm, il successivo decadimento ed il lento decadimento della banda a 560 nm.

Poiché la banda di assorbimento transiente iniziale intorno ai 400 nm è osservata immediatamente in seguito alla fotoeccitazione, è associata allo stato fotogenerato S_1 del dimero. La successiva crescita di 0.2 ps della banda transiente centrata a 550 nm, è simile alla variazione dell'assorbimento transiente nel trimero a causa dell'intersystem crossing, che porta il sistema in uno stato T_1 , come osservato in uno studio precedente [20]. A causa della somiglianza, tale banda transiente è associata allo stato T_1 del dimero. In seguito, la costante di tempo, pari a 26 ps, caratteristica del decadimento della banda transiente a 550 nm, è essenzialmente identica alla vita media della fluorescenza del dimero, misurata utilizzando il metodo di conteggio di singolo fotone correlato nel tempo: questo conferma che la banda a 550 nm è dovuta alla popolazione dello stato T_1 del dimero. Dopo la scomparsa dello stato T_1 del dimero, la banda transiente che si forma a 560 nm è associata allo stato T_1 del trimero, che coesiste in soluzione, in quanto la costante di decadimento associata (~ 1 ns) è simile alla vita media della fosforescenza di tale stato del trimero.

Nei dati di assorbimento raccolti per il dimero, sono stati osservati dei moti nucleari coerenti nei primi picosecondi di vita media dello stato eccitato. In fig.(3.8) i segnali, con lunghezze d'onda pari a 533 nm e 559 nm, risolti nel tempo, sono mostrati dopo che la componente di popolazione del sistema viene sottratta da ogni traccia risolta nel tempo. Questi mostrano delle caratteristiche di oscillazione comuni. Poiché il segnale di probe monitora l'assorbimento di stato eccitato del dimero e non quello di stato fondamentale, per quanto visto nel capitolo precedente solamente le transizioni Raman che coinvolgono transizioni di stato eccitato subiscono un aumento di cross section, e quindi le oscillazioni misurate possono essere assegnate al moto nucleare coerente del dimero eccitato.

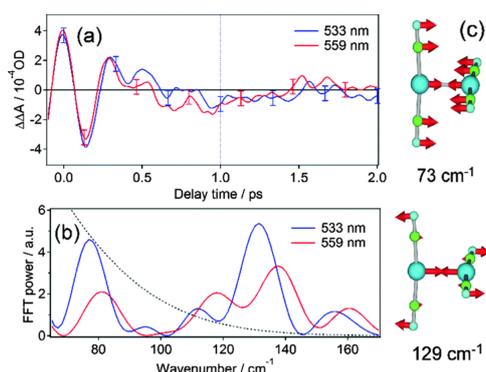


Figura 3.8. (sinistra) Componenti oscillatorie estratte dai segnali a 533 nm e 559 nm per lo stato T_1 del dimero nel dominio del tempo (a) e della frequenza (b). Autovettori associati ai due autovalori a 73 e 129 cm^{-1} calcolati per lo stato T_1 del dimero tramite DFT (c) : entrambi i modi normali mostrano una contrazione del legame Au-Au. Figura tratta da [6].

Effettuando la trasformata di Fourier dei profili così ottenuti [fig.(3.8.b)], si vede come, per il segnale a 533 nm, siano presenti due picchi molto intensi centrati ai numeri d'onda di 80 cm^{-1} e 130 cm^{-1} . I calcoli teorici, effettuati tramite *density functional theory* (DFT), mostrano l'esistenza di solamente due modi total simmetrici sotto i 200 cm^{-1} , mostrati in fig (3.8.c), con frequenze pari a 73 cm^{-1} e 129 cm^{-1} , coincidenti con le frequenze di picco trovate con la trasformata di Fourier. Le frequenze osservate per lo stato T_1 del dimero (80 cm^{-1} e 130 cm^{-1}) sono significativamente diverse da quelle osservate, tramite spettroscopia di assorbimento nei femtosecondi con eccitazione selettiva del trimero in acqua utilizzando un impulso di pump centrato a 310 nm [20], per lo stato T_1 del trimero (66 cm^{-1} e 87 cm^{-1}). In particolare, l'assenza di picchi intensi intorno alle frequenze corrispondenti ai modi di contrazione dello stato T_1 del trimero, indica che il contributo alle oscillazioni da parte dei trimeri coesistenti in soluzione è trascurabile quando il campione è eccitato con un impulso a 270 nm. La coerenza vibrazionale osservata nello stato T_1 del dimero contiene notevoli contributi dal moto di contrazione del legame Au-Au: questo rivela che la lunghezza del legame Au-Au del dimero all'equilibrio è molto diversa nel caso in cui il sistema si trovi nello stato fondamentale o nello stato eccitato, ed il legame stretto si forma immediatamente dopo la fotoeccitazione, con una notevole contrazione della lunghezza di legame.

Il segnale di assorbimento risolto nel tempo, nei primi ps di evoluzione temporale, è molto diverso tra dimero e trimero: nel dimero, come si vede in fig.(3.7.d), si assiste ad una crescita di 0.2 ps nella banda di assorbimento dello stato T_1 , seguito da un decadimento di 26 ps, mentre nel trimero si osserva una crescita della banda di assorbimento dello stato T_1 di 0.24 ps, seguita da un'ulteriore crescita di 2.1 ps, associata al passaggio da una geometria debolmente piegata ad una lineare sfalsata, per poi arrivare al decadimento dello stato T_1 , con una vita media di ~ 1 ns. La mancanza della dinamica di 2.1 ps nei dati del dimero, ne conferma l'associazione alla variazione strutturale del grado di libertà di piegatura, assente nel dimero.

Nello studio, dunque, sono state analizzate le dinamiche foto-indotte del dimero di $[Au(CN)_2]_2$ osservando lo spettro di assorbimento risolto nel tempo, con una precisione nell'ordine dei femtosecondi e scegliendo con cura le condizioni di fotoeccitazione. La dinamica di assorbimento osservata nel dimero è stata dunque confrontata con quella del trimero, coesistente in soluzione, che fornisce una visione consistente delle variazioni strutturali e delle scale temporali associate per gli oli-

gomeri di $[Au(CN)_2]^-$. Nello stato fondamentale, il dimero si forma con un debole legame Au-Au mediante l'interazione aurofilica. In seguito alla fotoeccitazione, la variazione della configurazione elettronica [fig.(3.6)] rafforza "istantaneamente" il legame, formando un legame covalente stretto. La rapida contrazione della distanza di legame induce dei moti nucleari coerenti, osservati tramite le oscillazioni del segnale di assorbimento risolto nel tempo dello stato T_1 , corrispondenti a picchi nel dominio della frequenza pari a 80 cm^{-1} e 130 cm^{-1} . Il dimero eccitato effettua quindi un *intersystem crossing* con una costante di tempo pari a 0.2 ps, ed il risultante stato T_1 decade con una vita media di 26 ps.

Nel trimero, invece, lo stato fondamentale ha una geometria piegata con un legame Au-Au debole. Come nel dimero, si assiste ad una contrazione rapida del legame Au-Au subito dopo la fotoeccitazione, che induce dei moti vibrazionali coerenti di contrazione del legame Au-Au, con picchi nel dominio della frequenza in 66 cm^{-1} e 87 cm^{-1} . Tale moto coerente dà luogo ad oscillazioni del segnale di assorbimento dello stato T_1 , formatosi con un *intersystem crossing* di 0.3 ps. Diversamente da quanto accade nel dimero, a questo punto la geometria cambia da piegata a lineare sfalsata, con una costante di tempo di 2.1 ps. Tale processo è associato alla crescita graduale della banda di assorbimento transiente. Poiché la variazione dell'angolo di legame Au-Au-Au avviene solo nel trimero, tale dinamica è assente nel dimero, ed infatti non è stata osservata. Lo stato eccitato del trimero in seguito decade con una costante con un valore fino a $\sim 2\text{ ns}$.

Le dinamiche di stato eccitato del dimero e del trimero sono riassunte in fig.(3.9)

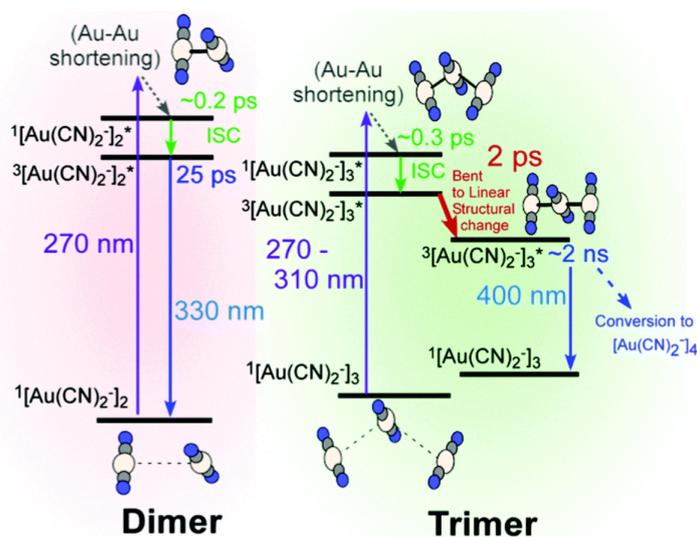


Figura 3.9. Illustrazione schematica dei processi descritti nell'articolo e le corrispondenti variazioni strutturali. Figura tratta da [6].

Conclusioni

In questa dissertazione sono stati discussi i principi delle tecniche Raman stimulate impulsive, potenti strumenti spettroscopici in grado di misurare le proprietà vibrazionali di sistemi molecolari direttamente nel dominio del tempo.

Dopo aver introdotto l'effetto Raman spontaneo, analizzandone i principi fisici tramite un formalismo classico, sono stati studiati i formalismi della matrice densità e dei diagrammi di Feynman *double sided* con un approccio semi-classico, entrambi utili nello studio dei processi di interazione radiazione-materia, e quindi di scattering Raman stimolato.

In seguito, sono state analizzate le caratteristiche generali delle tecniche Raman impulsive, con un focus particolare sulla tecnica *Impulsive Vibrational Spectroscopy* (IVS). È stata dunque derivata, tramite l'approccio semiclassico introdotto in precedenza, la risposta IVS, discutendone la dipendenza dai parametri sperimentali e molecolari.

Infine, si è esposto un esempio di applicazione della tecnica IVS al caso della dinamica di stato eccitato dei dimeri di dicianoaurati in soluzione acquosa.

Poiché la tecnica IVS e la sua implementazione risolta nel tempo permettono di sondare la dinamica di evoluzione dei gradi di libertà strutturali, con una precisione nei femtosecondi, tramite l'evoluzione temporale dello spettro Raman, si è discusso come sfruttarla per mappare le coordinate di reazione dei processi fotofisici studiati. Dal punto di vista sperimentale, uno sviluppo futuro possibile consiste nell'estensione della tecnica IVS nella regione dell'ultravioletto e del vicino infrarosso [4].

Bibliografia

- ¹K. K. S. Raman C. V., “A New Type Of Secondary Radiation”, *Nature* **121**, PMID: RAMAN1928, 10.1038/121501c0 (1928).
- ²L. M. G. Landsberg, “Über die Lichtzerstreuung in Kristallen”, *Z. Physik* **50**, 769–780 (1928).
- ³C. Kalpouzos, W. T. Lotshaw, D. McMorro e G. A. Kenney-Wallace, “Femto-second laser-induced Kerr responses in liquid carbon disulfide”, *The Journal of Physical Chemistry* **91**, 2028–2030 (1987).
- ⁴H. Kuramochi e T. Tahara, “Tracking Ultrafast Structural Dynamics by Time-Domain Raman Spectroscopy”, *Journal of the American Chemical Society* **143**, PMID: 34096295, 9699–9717 (2021).
- ⁵M. Liebel, C. Schnedermann, T. Wende e P. Kukura, “Principles and Applications of Broadband Impulsive Vibrational Spectroscopy”, *The Journal of Physical Chemistry A* **119**, PMID: 26262557, 9506–9517 (2015).
- ⁶M. Iwamura, R. Wakabayashi, J. Maeba, K. Nozaki, S. Takeuchi e T. Tahara, “Coherent vibration and ultrafast dynamics upon bond formation in excited dimers of an Au(i) complex”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 5103–5107 (2016).
- ⁷D. Long, *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules* (Wiley, 2002).
- ⁸L. Lin e J. Ye, “Spontaneous Raman and Surface-Enhanced Raman Scattering Bioimaging”, in *Optical Imaging in Human Disease and Biological Research*, a cura di X. Wei e B. Gu (Springer Singapore, Singapore, 2021), pp. 177–195.
- ⁹R. W. Boyd, *Nonlinear Optics, Third Edition*, 3rd (Academic Press, Inc., USA, 2008).
- ¹⁰Y. Cho e S. Ahn, “Fabricating a Raman spectrometer using an optical pickup unit and pulsed power”, *Scientific Reports* **10**, 10.1038/s41598-020-68650-7 (2020).
- ¹¹E. O. Potma e S. Mukamel, “Theory of Coherent Raman Scattering”, in (2016).
- ¹²S.-Y. Lee, D. Zhang, D. W. McCamant, P. Kukura e R. A. Mathies, “Theory of femtosecond stimulated Raman spectroscopy”, *The Journal of Chemical Physics* **121**, 3632–3642 (2004).
- ¹³P. Hamm, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy: A Practical Approach* (University of Zurich, 2005).
- ¹⁴S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*, Oxford series in optical and imaging sciences (Oxford University Press, 1995).
- ¹⁵J. J. Sakurai e J. Napolitano, *Modern Quantum Mechanics*, 2^a ed. (Cambridge University Press, 2017).

- ¹⁶G. Batignani, C. Ferrante, G. Fumero e T. Scopigno, “Broadband Impulsive Stimulated Raman Scattering Based on a Chirped Detection”, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **10**, PMID: 31765160, 7789–7796 (2019).
- ¹⁷G. Batignani, C. Sansone, C. Ferrante, G. Fumero, S. Mukamel e T. Scopigno, “Excited-State Energy Surfaces in Molecules Revealed by Impulsive Stimulated Raman Excitation Profiles”, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **12**, PMID: 34533307, 9239–9247 (2021).
- ¹⁸G. Batignani, “Impulsive Vibrational Spectroscopy: Note per il corso di Fotonica a.a. 2021-2022”, (2022).
- ¹⁹G. Batignani, E. Mai, G. Fumero, S. Mukamel e T. Scopigno, “Absolute excited state molecular geometries revealed by resonance Raman signals”, *Nature Communications* **13**, PMID: Batignani2022, 10.1038/s41467-022-35099-3 (2022).
- ²⁰M. Iwamura, K. Nozaki, S. Takeuchi e T. Tahara, “Real-Time Observation of Tight Au–Au Bond Formation and Relevant Coherent Motion upon Photoexcitation of [Au(CN)₂]⁻ Oligomers”, *Journal of the American Chemical Society* **135**, PMID: 23273414, 538–541 (2013).
- ²¹S. M. Falke, C. A. Rozzi, D. Brida, M. Maiuri, M. Amato, E. Sommer, A. D. Sio, A. Rubio, G. Cerullo, E. Molinari e C. Lienau, “Coherent ultrafast charge transfer in an organic photovoltaic blend”, *Science* **344**, 1001–1005 (2014).
- ²²C. A. Rozzi, S. M. Falke, N. Spallanzani, A. Rubio, E. Molinari, D. Brida, M. Maiuri, G. Cerullo, H. Schramm, J. Christoffers e C. Lienau, “Quantum coherence controls the charge separation in a prototypical artificial light-harvesting system”, *Nature Communications*, 10.1038/ncomms2603 (2013).