



SAPIENZA  
UNIVERSITÀ DI ROMA

## Spettroscopia vibrazionale impulsiva nel dominio del tempo

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

Candidato  
Giorgio Minati  
Matricola 1816696

Relatore  
Prof. Tullio Scopigno

Correlatore  
Prof. Giovanni Batignani

Anno Accademico 2019/2020

Tesi discussa il 13 gennaio 2021

di fronte a una commissione esaminatrice composta da:

Prof. ... (presidente)

Prof. ...

Prof. ...

Prof. ...

Prof. ...

Prof. ...

Prof. ...

---

**Spettroscopia vibrazionale impulsiva nel dominio del tempo**

Tesi di Laurea. Sapienza – Università di Roma

© 2020 Giorgio Minati. Tutti i diritti riservati

Questa tesi è stata composta con L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X e la classe Sapthesis.

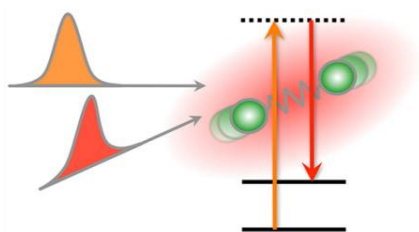
Email dell'autore: [minati.1816696@studenti.uniroma1.it](mailto:minati.1816696@studenti.uniroma1.it)

# Indice

<b>1</b>	<b>La coerenza vibrazionale</b>	<b>3</b>
1.1	Trattazione teorica . . . . .	5
1.1.1	L'Hamiltoniana . . . . .	5
1.1.2	Descrizione classica . . . . .	6
1.1.3	Descrizione quantistica . . . . .	8
<b>2</b>	<b>La tecnica ISRS</b>	<b>11</b>
2.1	I principi della tecnica ISRS . . . . .	11
2.2	L'impulso <i>pump</i> e il meccanismo di eccitazione . . . . .	13
2.3	Metodi di misura della coerenza vibrazionale . . . . .	15
2.3.1	Modulazione dell'indice di rifrazione . . . . .	16
2.3.2	Modulazione dell'assorbimento . . . . .	17
2.4	Elaborazione dei dati sperimentali . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Fotoisomerizzazione ultraveloce dello stilbene</b>	<b>22</b>
3.1	ISRS risolto nel tempo . . . . .	22
3.2	Fotoisomerizzazione dello stilbene . . . . .	23
<b>4</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>28</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>29</b>

# Introduzione

Lo scattering Raman è un processo di interazione anelastica della luce con la materia. Quando la radiazione elettromagnetica incide su un campione, può scambiare energia con i quanti vibrazionali delle molecole e dare luogo a un campo a frequenza diversa rispetto al campo incidente: tramite lo studio della radiazione emessa è possibile ricostruire i modi normali, ricavando informazioni dettagliate sulla composizione e sulla struttura del campione studiato. Questa operazione viene effettuata, nella sua variante più semplice, tramite un laser monocromatico, mentre altre tecniche combinano più impulsi, come nel caso dello Scattering Raman Stimolato (*SRS*). Le tecniche basate su *SRS* costituiscono una famiglia di metodi sperimentali basati sull'interazione del sistema che si intende studiare con due campi ottici a frequenze  $\omega_1$  e  $\omega_2$  tali che la loro differenza sia pari alla frequenza di uno dei modi vibrazionali attivi del sistema in questione.



**Figura 0.1.** Schema generale dello Scattering Raman Stimolato

Tali tecniche hanno avuto origine negli anni '60 ed in seguito si sono evolute di pari passo con lo sviluppo di nuove sorgenti laser, riuscendo a sondare nel corso degli anni campioni sempre più piccoli e con scale temporali sempre più ridotte. Un ulteriore impulso allo sviluppo di nuove tecniche sperimentali è stato garantito a partire dagli anni '80 dall'avvento dei laser al femtosecondo, che permettono di sondare i sistemi di interesse con impulsi dalla durata inferiore al periodo del modo vibrazionale. Questo ha permesso da un lato lo sviluppo di tecniche pump-probe dall'altro l'avvento della spettroscopia Raman nel dominio del tempo. Tramite la tecnica sopracitata una coppia di impulsi viene impiegata per mappare in tempo reale l'evoluzione del sistema in esame: il primo impulso di luce laser, detto *pump*, genera un'eccitazione coerente delle molecole, che iniziano quindi a vibrare alle frequenze dei modi Raman attivi. Un secondo impulso (*probe*) è inviato successivamente sul campione ed ha lo scopo di monitorare il moto coerente che è stato indotto; dunque ripetendo questo passaggio per diversi ritardi rispetto al primo impulso si può sondare l'andamento nel tempo delle vibrazioni molecolari. Questa tecnica permette di sondare i modi vibrazionali sia nello stato elettronico fondamentale che in quello eccitato, anche di molecole complesse e biologicamente rilevanti, ma soprattutto rendono possibile seguire in tempo reale molti processi

fisici, chimici e biologici che si svolgono su scale temporali talmente brevi da essere inaccessibili alle le tecniche spettroscopiche sviluppate precedentemente, fornendo perciò una visione del processo risolta nel tempo che non è possibile inferire dal solo spettro Raman[1].

Questa tecnica, proprio per la sua caratteristica di utilizzare impulsi ultrabrevi, è chiamata Scattering Raman Stimolato Impulsivo (*ISRS*) oppure equivalentemente Scattering Vibrazionale Impulsivo (*IVS*) ed è l'argomento centrale della presente dissertazione.

Nel **Capitolo 1** viene presentata una descrizione del fenomeno fisico sottostante gli esperimenti eseguiti con la tecnica sopracitata, ossia la coerenza vibrazionale, presentandone una trattazione teorica sia da un punto di vista classico che quantistico evidenziandone i punti di contatto.

Nel **Capitolo 2** sono descritti i principi fondamentali della ISRS e la procedura sperimentale con cui viene implementata. Successivamente vengono esposte le proprietà che devono caratterizzare gli impulsi utilizzati, per poi descrivere le principali tecniche di misura utilizzate negli esperimenti ISRS. Infine si illustra la tipica elaborazione dei dati per mezzo della quale, partendo dalle misurazioni eseguite, si arriva a ricavare informazioni riguardanti il sistema analizzato.

Nel **Capitolo 3**, dopo aver introdotto una variante della tecnica ISRS risolta nel tempo, vengono esposti i risultati ottenuti da un esperimento eseguito con questa tecnica per studiare la fotoisomerizzazione dello stilbene, tramite cui è possibile ottenere informazioni riguardanti la superficie di energia potenziale dello stato elettronico eccitato di questa molecola altrimenti inaccessibili.

## Capitolo 1

# La coerenza vibrazionale

Prima di procedere con la descrizione della tecnica ISRS, in questo capitolo viene chiarita l'origine della coerenza vibrazionale a partire dalla separazione del moto elettronico da quello nucleare all'interno di una molecola, per poi esporre una trattazione teorica tramite cui vengono messe in luce le caratteristiche di tale fenomeno, illustrando sia un approccio classico che quantistico.

Nei sistemi molecolari, a rigore, tutti i tipi di eccitazioni dovrebbero essere trattate come una combinazione di eccitazioni nucleari ed elettroniche, considerando i due sistemi come un'unica entità. Risolvere le equazioni del moto di questo sistema totale non è affatto banale, ma tale problema può essere evitato tenendo conto della grande disparità tra la massa elettronica e quella nucleare ( $m_n/m_e \simeq 1836$  nel caso dell'idrogeno). Infatti a fronte di questa sproporzione tra le masse, la forza a cui sono sottoposti i sistemi ha un'intensità simile, e questo fatto si riflette sulla velocità con cui essi reagiscono a dei cambiamenti nella configurazione nucleare. Questo effetto può essere stimato considerando le scale caratteristiche dell'energia elettronica e vibrazionale; la prima si può valutare tenendo conto del Principio di Indeterminazione di Heisenberg ( $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$ ), da cui si ottiene:

$$E_{el} \sim \frac{p^2}{m} \sim \frac{\hbar^2}{ma^2} \quad (1.1)$$

in cui  $m$  rappresenta la massa dell'elettrone, mentre  $a$  è la distanza tipica del sistema. Al fine di stimare l'energia vibrazionale dei nuclei è possibile considerare che l'energia necessaria per dissociare un nucleo dalla molecola, che coincide per definizione con l'energia potenziale nucleare, deve essere dello stesso ordine di grandezza dell'energia elettronica, in quanto la forza che mantiene gli elettroni nella molecola è la stessa in modulo a quella che tiene uniti i nuclei. Perciò eguagliando l'energia cinetica degli elettroni (1.1) all'energia potenziale dei nuclei  $U_{nuc}$  si ottiene la seguente stima:

$$\begin{aligned} U_{nuc} = E_{el} &\longrightarrow M\omega_0^2 a^2 = \frac{\hbar^2}{ma^2} \longrightarrow \omega_0 = \frac{\hbar}{a^2\sqrt{mM}} \\ &\Rightarrow E_{vib} \sim \hbar\omega_0 = \frac{\hbar^2}{a^2\sqrt{mM}} \end{aligned} \quad (1.2)$$

dove  $M$  e  $\omega_0$  sono rispettivamente la massa del nucleo e la frequenza caratteristica dell'oscillazione.

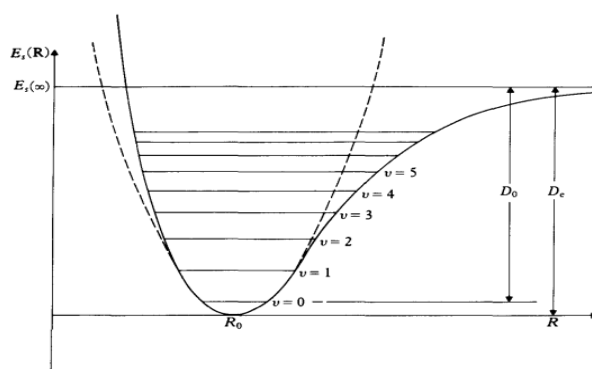
Perciò dalle equazioni (1.1) e (1.2) si evince che il rapporto tra l'energia vibrazionale e quella elettronica è approssimativamente dato da:

$$\frac{E_{el}}{E_{vib}} \simeq \sqrt{\frac{M}{m}} \quad (1.3)$$

Dato che  $M/m$  varia in un intervallo compreso tra  $10^3$  e  $10^5$  si ha che l'energia elettronica sarà indicativamente cento volte superiore a quella vibrazionale.

Questa sproporzione nelle masse implica che gli elettroni riarrangino la loro posizione adiabaticamente rispetto ai nuclei, cioè in modo talmente rapido da poter considerare quest'ultimi sostanzialmente fermi [2].

Molti sistemi solidi e molecolari possono essere rappresentati adeguatamente in questa descrizione semplificata che viene formalizzata nell'*Approssimazione di Born-Oppenheimer* e permette di separare la dinamica dei moti degli elettroni da quella dei nuclei permettendo quindi di descriverle con due equazioni di Schrödinger distinte. In questa approssimazione i moti vibrazionali dei nuclei sono determinati da un potenziale fornito dall'autostato dell'equazione del moto del sistema elettronico. Questo potenziale, che è una funzione della coordinata nucleare  $R$  corrispondente al moto vibrazionale, qualitativamente è caratterizzato da un andamento divergente per  $R \rightarrow 0$ , un valore asintotico per  $R \rightarrow \infty$  e da un minimo localizzato in  $R = R_0$ . Tuttavia se si considerano dei piccoli spostamenti dalla posizione di equilibrio è possibile sviluppare questo potenziale intorno a  $R_0$ , trascurando i termini di ordine  $\mathcal{O}((R - R_0)^3)$  ed approssimando dunque il potenziale ad una parabola centrata nel punto di minimo (Figura 1.1). Questa *Approssimazione Armonica* permette di descrivere gli stati vibrazionali come stati dell'oscillatore armonico [2].



**Figura 1.1.** Rappresentazione di un modello di potenziale nucleare (Potenziale di Morse) e della relativa approssimazione armonica. Sono inoltre riportati i diversi stati vibrazionali  $\nu$ , l'energia di dissociazione  $D_0$  e la profondità della buca di potenziale  $D_e$  che differiscono tra loro per un valore pari all'energia dello stato vibrazionale fondamentale, ossia  $\hbar\omega_0/2$  [2].

Con questa *Approssimazione Armonica* è possibile considerare gli stati vibrazionali come stati dell'oscillatore armonico. Questa rappresentazione permette di applicare la costruzione degli stati coerenti dell'oscillatore armonico agli stati vibrazionali, descrivendo quindi la *Coerenza Vibrazionale*.

In generale gli stati coerenti sono una sovrapposizione di autostati dell'energia dell'oscillatore armonico e sono caratterizzati da un comportamento simile a quello di un oscillatore armonico classico. Da un punto di vista delle funzioni di onda corrisponde ad un pacchetto d'onda che si propaga avanti e indietro lungo la coordinata nucleare  $R$  senza che la sua forma si allarghi nel tempo [3]. Queste caratteristiche vengono rispettate dagli autostati dell'operatore di distruzione definito dall'equazione agli autovalori

$$\hat{a} |\lambda\rangle = \lambda |\lambda\rangle \quad (1.4)$$

e presentano le seguenti proprietà notevoli [3]:

- Si possono esprimere come combinazione degli autostati  $|n\rangle$  dell'energia dell'oscillatore armonico:

$$|\lambda\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} f(n) |n\rangle \quad \text{con} \quad |f(n)|^2 = \frac{\langle n \rangle^n}{n!} e^{-\langle n \rangle} \quad (1.5)$$

- Si possono definire equivalentemente applicando l'*Operatore di Displacement*  $\hat{D}(\lambda)$  allo stato fondamentale dell'oscillatore armonico [4]:

$$|\lambda\rangle = \hat{D}(\lambda) |0\rangle = e^{\lambda\hat{a} - \lambda\hat{a}^\dagger} |0\rangle \quad (1.6)$$

- Soddisfano ad ogni tempo la relazione di minima indeterminazione tra posizione e impulso:

$$\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2} \quad (1.7)$$

## 1.1 Trattazione teorica

La trattazione teorica che segue è volta a descrivere la natura della coerenza vibrazionale nel caso in cui l'impulso di eccitazione non sia risonante con lo stato elettronico eccitato, approcciando il problema sia da un punto di vista classico che quantistico, in modo da mostrare che anche l'interpretazione classica è in grado di descrivere adeguatamente i risultati di esperimenti ISRS.

### 1.1.1 L'Hamiltoniana

L'Hamiltoniana del materiale può essere espressa come lo sviluppo in serie di potenze del campo elettrico applicato:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \dots \quad (1.8)$$

in cui i diversi termini possono essere interpretati come segue:

- $\mathcal{H}_0$  è l'Hamiltoniana del sistema isolato.
- $\mathcal{H}_1$  è il termine responsabile dei fenomeni di assorbimento.
- $\mathcal{H}_2$  descrive i processi di scattering.
- $\mathcal{H}_{i>2}$  descrivono diversi tipi di interazione non lineare.

In seguito vengono mantenuti solo i termini di ordine dominante trascurando i termini  $\mathcal{H}_{i>2}$ , in quanto l'obiettivo è quello di descrivere i fenomeni di scattering. Inoltre il termine  $\mathcal{H}_1$  è considerato trascurabile, in quanto si sta considerando solo il caso in cui l'impulso non è risonante, dunque escludendo che ci possano essere transizioni elettroniche dovute all'assorbimento.

Nonostante la sua forma approssimata un'Hamiltoniana di questo tipo è in grado di descrivere un vasto range di fenomeni di interazione radiazione-materia, tra cui l'eccitazione di fononi, vibrazioni molecolari ed onde di superficie.

Il sistema in assenza di interazioni con il campo elettrico è modellizzato come un insieme di oscillatori armonici indipendenti, ognuno corrispondente ad un modo normale. Perciò, ponendo per semplicità la massa  $m = 1$ , si ha che  $\mathcal{H}_0$  è data da:

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2} \sum_{q,\alpha} \left[ P_\alpha^*(q) P_\alpha(q) + \omega_\alpha^2(q) Q_\alpha^*(q) Q_\alpha(q) \right] \quad (1.9)$$



dove i  $Q^\alpha$  rappresentano gli spostamenti dalla posizione di equilibrio dell' $\alpha$ -esimo modo normale, i  $P^\alpha$  i corrispondenti momenti coniugati e  $q$  il vettore d'onda dell'eccitazione. Restringendo il problema al caso unidimensionale l'Hamiltoniana del sistema isolato diventa:

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2} (P^2 + \omega^2 Q^2) \quad (1.10)$$

in cui per semplicità si è considerata la posizione di equilibrio dell'oscillatore armonico centrata sull'origine  $Q = 0$  [5].

Per definire il termine  $\mathcal{H}_2$  si considera la densità di energia elettrostatica immagazzinata nel materiale [6]:

$$u = \frac{1}{2} \varepsilon(Q) \vec{E} \cdot \vec{E} \quad (1.11)$$

in cui è possibile esprimere la permittività elettrica  $\varepsilon(Q)$  in funzione della polarizzabilità  $\alpha(Q)$  per poi sviluppare quest'ultima attorno alla posizione di equilibrio trascurando gli ordini superiori o uguali a  $\mathcal{O}(Q^2)$  (*approssimazione di Placzek*) [5][7]:

$$\varepsilon(Q) = \varepsilon_0 (1 + n\alpha(Q)) \simeq \varepsilon_0 \left[ 1 + n \left( \alpha_0 + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right|_0 Q \right) \right] \quad (1.12)$$

Per alleggerire la notazione si pone il numero di molecole per unità di volume  $n = 1$ , ottenendo una forza pari a [7]:

$$F(t) = - \frac{\partial u}{\partial Q} = - \underbrace{\frac{1}{2} \varepsilon_0 \vec{E} \cdot \vec{E}}_{\equiv f(t)} \left. \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right|_0 \quad (1.13)$$

da cui si ottiene:

$$\mathcal{H}_2 = F(t)Q = - \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q f(t) \quad (1.14)$$

Dunque si ricava la seguente espressione per l'Hamiltoniana totale:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} (P^2 + \omega^2 Q^2) - \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q f(t) \quad (1.15)$$

### 1.1.2 Descrizione classica

Nella formulazione che segue [5] l'obiettivo è quello di identificare le analogie tra il modello classico e quello quantistico. Con questo fine si definisce la variabile  $a_c(t)$  nel seguente modo:

$$a_c(t) \equiv \left( \frac{\omega}{2\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} Q + i \frac{P}{(2\hbar\omega)^{\frac{1}{2}}} \quad (1.16)$$

L'evoluzione temporale di questa variabile si può esprimere nel formalismo delle parentesi di Poisson:

$$\begin{aligned} \frac{da_c(t)}{dt} &= \{a_c(t), \mathcal{H}\} + \frac{\partial a_c}{\partial t} = \\ &= \left( \frac{\partial a_c}{\partial Q} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial P} - \frac{\partial a_c}{\partial P} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial Q} \right) + \frac{\partial a_c}{\partial t} \end{aligned} \quad (1.17)$$

Dunque tenendo conto delle equazioni (1.15) e (1.16) e del fatto che la variabile  $a_c$  non dipende esplicitamente dal tempo si ottiene:

$$\frac{da_c(t)}{dt} = -i\omega a_c(t) + \frac{i}{(2\hbar\omega)^{\frac{1}{2}}} \frac{\partial\alpha}{\partial Q} f(t) \quad (1.18)$$

La soluzione di quest'ultima equazione fornisce l'evoluzione temporale di  $a_c(t)$ :

$$\begin{aligned} a_c(t) &= e^{-i\omega(t-t')} \left( a_c(t') + \underbrace{e^{-i\omega t'} \frac{i}{(2\hbar\omega)^{\frac{1}{2}}} \frac{\partial\alpha}{\partial Q} \int_{t'}^t f(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau}_{\equiv \lambda} \right) = \\ &= e^{-i\omega(t-t')} \left( a_c(t') + e^{-i\omega t'} \lambda \right) \end{aligned} \quad (1.19)$$

in cui  $t'$  è definito come il tempo iniziale.

Da questa espressione, tenendo conto delle definizioni di  $a_c(t)$  (1.16) e di  $H$  (1.15), è possibile ricavare gli andamenti nel tempo di  $Q(t)$ ,  $P(t)$  e  $E(t)$ :

$$\begin{cases} Q(t) = (2\hbar/\omega)^{\frac{1}{2}} \operatorname{Re}\{a_c(t)\} \\ P(t) = (2\hbar\omega)^{\frac{1}{2}} \operatorname{Im}\{a_c(t)\} \\ E(t) = \hbar\omega |a_c(t)|^2 \end{cases} \quad (1.20)$$

Per scrivere queste grandezze in una forma più compatta ed esplicita è necessario considerare il caso semplificato in cui  $a_c(t') = 0$ , che corrisponde al caso in cui la temperatura iniziale è nulla. Con questa approssimazione si ottiene:

$$\begin{cases} Q(t) = (2\hbar/\omega)^{\frac{1}{2}} \operatorname{Re}\{\lambda e^{-i\omega t}\} = (2\hbar/\omega)^{\frac{1}{2}} |\lambda| \sin(\omega t - \varphi) \\ P(t) = (2\hbar\omega)^{\frac{1}{2}} \operatorname{Im}\{\lambda e^{-i\omega t}\} = (2\hbar\omega)^{\frac{1}{2}} |\lambda| \cos(\omega t - \varphi) \\ E(t) = \hbar\omega |\lambda e^{-i\omega t}|^2 = \hbar\omega |\lambda|^2 \end{cases} \quad (1.21)$$

in cui il fattore di fase  $\varphi$  deriva dall'aver definito

$$\cos(\varphi) = \frac{\operatorname{Im}\{\lambda\}}{|\lambda|} \quad (1.22)$$

Si nota che la fase  $\varphi$  diventa nulla nel limite in cui  $f(t) \propto \delta(t - t')$ , cioè quando la durata della forza impulsiva applicata al sistema è molto inferiore al periodo del modo vibrazionale. In questo caso, come è lecito attendersi, il sistema si comporta come un oscillatore armonico classico, infatti al tempo  $t = 0$  si trova nella posizione di equilibrio  $Q(t = 0) = 0$  nel minimo del potenziale, per poi oscillare periodicamente lungo il corrispondente modo normale ( $Q(t) \sim \sin(\omega t)$ ). Anche la quantità di moto  $P(t)$  ha un andamento oscillante, che tuttavia presenta nell'istante iniziale  $t = 0$  il suo valore massimo, mostrando rispetto all'andamento di  $Q(t)$  uno sfasamento pari a metà periodo ( $P(t) \sim \cos(\omega t)$ ).

É interessante notare che in tutte le espressioni presenti nella (1.21), considerando la definizione di  $\lambda$  nell'equazione (1.19), il fattore  $\hbar$  si semplifica, risultando dunque perfettamente compatibile con il formalismo classico utilizzato.

### 1.1.3 Descrizione quantistica

Nella trattazione degli stati coerenti nel formalismo della meccanica quantistica [5] vengono utilizzati l'*operatore di distruzione*  $\hat{a}$  (di cui  $a_c(t)$  è l'analogo classico) e l'*operatore di creazione*  $\hat{a}^\dagger$  definiti nel seguente modo:

$$\hat{a}(t) = \left(\frac{\omega}{2\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} \hat{Q} + \frac{i}{(2\hbar\omega)^{\frac{1}{2}}} \hat{P} \quad \hat{a}^\dagger(t) = \left(\frac{\omega}{2\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} \hat{Q} - \frac{i}{(2\hbar\omega)^{\frac{1}{2}}} \hat{P} \quad (1.23)$$

Dalle definizioni appena fornite, ricordando la proprietà di commutazione tra  $\hat{Q}$  e  $\hat{P}$  [3]:

$$[\hat{Q}, \hat{P}] = i\hbar \quad (1.24)$$

si ricavano le seguenti relazioni:

$$\hat{a}(t)\hat{a}^\dagger(t) = \frac{\omega}{2\hbar}\hat{Q}^2 + \frac{1}{2\hbar\omega}\hat{P}^2 + \frac{i}{2\hbar}[\hat{Q}, \hat{P}] = \frac{\frac{1}{2}(\hat{P}^2 + \hat{Q}^2\omega^2)}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \quad (1.25)$$

$$\hat{a}(t) + \hat{a}^\dagger(t) = \left(\frac{2\omega}{\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} \hat{Q}$$

tramite cui è possibile riscrivere l'Hamiltoniana (1.15) in funzione degli operatori  $\hat{a}$  e  $\hat{a}^\dagger$ :

$$\hat{\mathcal{H}}(t) = \hbar\omega \left( \hat{a}(t)\hat{a}^\dagger(t) + \frac{1}{2} \right) - \frac{\partial\alpha}{\partial Q} F(t) \left( \frac{\hbar}{2\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \hat{a}(t) + \hat{a}^\dagger(t) \right) \quad (1.26)$$

Con questa espressione è possibile ricavare l'ampiezza di probabilità di transizione tra uno stato iniziale  $z'$  al tempo  $t'$  ed uno stato generico  $z$  al tempo  $t$ .

Questa quantità si ottiene dall'equazione del moto:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle z, t | z', t' \rangle = \langle z, t | \hat{\mathcal{H}}(t) | z', t' \rangle \quad (1.27)$$

Per risolvere questa equazione bisogna determinare l'equazione del moto di  $\hat{a}(t)$  in termini di  $\hat{a}(t')$ . Dunque sapendo che:

$$\frac{d\hat{a}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{a}(t), \hat{\mathcal{H}}(t)] \quad (1.28)$$

e utilizzando la proprietà di commutazione tra  $\hat{a}(t)$  e  $\hat{a}^\dagger(t)$  [3]:

$$[\hat{a}(t), \hat{a}^\dagger(t)] = 1 \quad (1.29)$$

si ottiene:

$$\frac{d\hat{a}(t)}{dt} = -i\omega\hat{a}(t) + \frac{i}{(2\hbar\omega)^{\frac{1}{2}}} \frac{\partial\alpha}{\partial Q} F(t) \quad (1.30)$$

che risulta essere identica all'equazione (1.18), pertanto anche la soluzione avrà la stessa forma della (1.19):

$$\hat{a}(t) = e^{-i\omega(t-t')} \left( \hat{a}(t') + e^{-i\omega t'} \lambda \right) \quad (1.31)$$

Questa soluzione, sostituita nell'equazione (1.27), permette di ricavare la probabilità di transizione:

$$P_n = |\langle n, t | 0, t' \rangle| = \frac{(|\lambda|^2)^n}{n!} e^{-|\lambda|^2} \quad (1.32)$$

ossia una distribuzione di Poisson, come già anticipato nella (1.5).

É importante sottolineare che nonostante l'equazione (1.31) fornisca la probabilità di trovare il sistema nello stato  $n$  al tempo  $t$ , questo non significa che il sistema si trovi in un autostato dell'oscillatore al tempo  $t$ . Infatti questa espressione non fornisce la probabilità che il sistema raggiunga lo stato  $n$  come risultato della forza applicata, ma rappresenta la probabilità che misurando l'energia del sistema al tempo  $t$  si ottenga un valore corrispondente a  $n$  quanti di energia.

Questa affermazione trova giustificazione nel fatto che il sistema è posto inizialmente in una sovrapposizione coerente di autostati dell'oscillatore e rimanente in questa condizione fintantoché viene lasciato evolvere liberamente, cioè in assenza di perturbazioni e senza effettuare misure di energia.

Un aspetto interessante riguarda il fatto che, considerando l'approssimazione di temperatura iniziale nulla, è possibile mostrare che si ottiene uno stato coerente indipendentemente dalla forma di  $f(t)$ .

In analogia alla trattazione classica è possibile calcolare l'andamento in funzione del tempo dei valori attesi delle grandezze caratteristiche del sistema: la posizione  $\langle Q(t) \rangle$ , la quantità di moto  $\langle P(t) \rangle$ , l'energia  $\langle E(t) \rangle$  e le rispettive fluttuazioni medie  $\langle \Delta Q(t) \rangle$ ,  $\langle \Delta P(t) \rangle$  e  $\langle \Delta E(t) \rangle$ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle Q(t) \rangle = (2\hbar/\omega)^{\frac{1}{2}} \operatorname{Re}\{\lambda e^{-i\omega t}\} = (2\hbar/\omega)^{\frac{1}{2}} |\lambda| \sin(\omega t - \varphi) \\ \langle P(t) \rangle = (2\hbar\omega)^{\frac{1}{2}} \operatorname{Im}\{a_c(t)\} = (2\hbar\omega)^{\frac{1}{2}} |\lambda| \cos(\omega t - \varphi) \\ \langle E(t) \rangle = \hbar\omega \left( \langle n \rangle + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega \left( |\lambda|^2 + \frac{1}{2} \right) \\ \langle \Delta Q(t) \rangle = \sqrt{\langle Q(t)^2 \rangle - \langle Q(t) \rangle^2} = \sqrt{\left( \frac{\hbar}{2\omega} \right)} \\ \langle \Delta P(t) \rangle = \sqrt{\langle P(t)^2 \rangle - \langle P(t) \rangle^2} = \sqrt{\left( \frac{\hbar\omega}{2} \right)} \\ \langle \Delta E(t) \rangle = \sqrt{\langle E(t)^2 \rangle - \langle E(t) \rangle^2} = \hbar\omega |\lambda| \end{array} \right. \quad (1.33)$$

in cui la variabile  $\varphi$  è definita allo stesso modo della (1.22). É interessante notare che dai risultati ottenuti si ha la conferma che gli stati coerenti sono stati di minima incertezza in quanto si ha che  $\langle \Delta Q(t) \rangle \langle \Delta P(t) \rangle = \hbar/2$ .

Queste espressioni sono valide nell'approssimazione di temperatura iniziale nulla e in assenza dei smorzamento, tuttavia entrambe queste ipotesi possono essere rilassate senza modificare il contenuto qualitativo dei risultati ottenuti.

Se si confrontano le espressioni ottenute nel caso classico (1.21) e nel caso quantistico (1.33) si notano immediatamente evidenti somiglianze. Le forme funzionali dello spostamento e del momento coniugato sono identiche, mentre nel caso dell'energia ci sono delle differenze.

Infatti nel caso quantistico l'energia dello stato fondamentale non è nulla, ma pari a  $\hbar\omega/2$ , mentre questo non è vero nel caso classico. Tuttavia nella descrizione degli stati coerenti si è interessati alla quantità di energia fornita dalla forzante, dunque ad una differenza di energia, in cui il fattore additivo corrispondente allo stato fondamentale è ininfluenza.

Un'ulteriore differenza tra le due descrizioni presentate riguarda il fatto che nel caso quantistico l'energia dell'oscillatore armonico, a differenza dello spostamento e della

---

quantità di moto, è quantizzata e questa caratteristica non ha un analogo nel caso classico. Tuttavia anche questa differenza non è problematica in quanto lo stato coerente è autostato dell'operatore di distruzione con autovalore continuo, ma non dell'energia, perciò valutando il suo valore atteso si ottiene una variabile continua. In definitiva se si considerano le differenze del valore atteso dell'energia la descrizione classica risulta essere adeguata.

## Capitolo 2

# La tecnica ISRS

### 2.1 I principi della tecnica ISRS

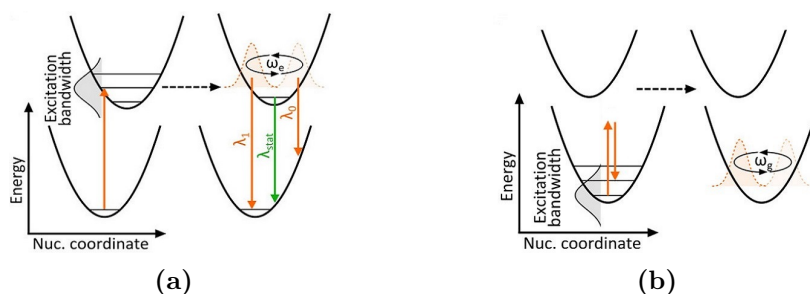
La spettroscopia vibrazionale impulsiva, come molte altre tecniche basate sullo scattering Raman stimolato, si basa sul paradigma *pump-probe*, uno dei più utilizzati nello studio spettroscopico di processi ultraveloci.

In generale lo schema pump-probe consiste nel dividere il fascio laser in due impulsi: il primo ad incidere sul campione che si intende studiare, nonché il più intenso, è il *pump* ed il suo scopo è quello di portare il sistema d'interesse in uno stato di non equilibrio, dopodiché il secondo impulso, ossia il *probe*, incide sul campione con un certo ritardo temporale ed è utilizzato per monitorare i cambiamenti indotti dal pump nelle proprietà ottiche del sistema osservato [8].

La tecnica ISRS sfrutta lo schema pump-probe per mappare le proprietà vibrazionali della materia e, a tal fine, utilizza dei particolari accorgimenti sperimentali che sono discussi in questo Capitolo.

In breve per implementare questa tecnica i requisiti principali che deve soddisfare l'impulso pump riguardano la durata, che deve essere inferiore a metà del periodo del modo vibrazionale che si intende eccitare, e lo spettro, che deve essere sufficientemente ampio [5][9]. Ulteriori dettagli riguardanti la caratterizzazione dell'impulso pump ed il meccanismo tramite cui è in grado di eccitare il sistema sono forniti nella [Sezione 2.2](#).

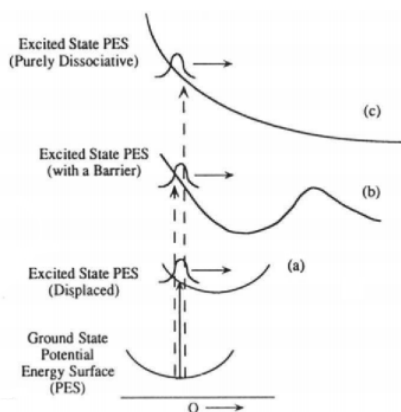
L'effetto prodotto sul sistema che si intende studiare è differente a seconda che l'impulso pump sia risonante o meno con la transizione elettronica: nel primo caso la coerenza vibrazionale è generata sia sullo stato elettronico eccitato che su quello fondamentale ([Figura 2.1a](#)), mentre nel secondo caso viene indotta solo sullo stato di partenza, che generalmente corrisponde con quello fondamentale ([Figura 2.1b](#)) [9].



**Figura 2.1.** Coerenza vibrazionale nello stato elettronico eccitato (a) e fondamentale (b).  
(Figure adattate da [9])

La stimolazione di una coerenza vibrazionale tramite l'impulso di pump risonante può essere schematizzata considerando l'effetto indotto dall'assorbimento dell'impulso che promuove il sistema sullo stato elettronico eccitato, mantenendo inizialmente la stessa geometria di quello fondamentale [5], in accordo con il *Principio di Franck-Condon* secondo cui le transizioni elettroniche avvengono in assenza di cambiamenti nelle coordinate nucleari [2]. Dato che in generale la configurazione di equilibrio dello stato eccitato è diversa da quella dello stato fondamentale, il sistema, spostandosi verso tale configurazione, può dar luogo ad un'oscillazione attorno alla posizione di equilibrio.

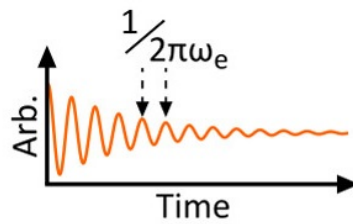
Un ulteriore aspetto interessante è il fatto che dopo la transizione elettronica il sistema può trovarsi in diverse situazioni che determinano la successiva dinamica del pacchetto d'onda. Infatti non sempre lo stato eccitato risulta stabile (Figura 2.2a), ma è possibile che la superficie di energia potenziale corrispondente allo stato elettronico eccitato sia puramente repulsiva (Figura 2.2c), come avviene ad esempio nelle reazioni di fotodissociazione, oppure che abbia una barriera di potenziale (Figura 2.2b). In questo caso il sistema può rimanere in parte nella parte legante del potenziale, oppure attraversare la barriera e propagarsi lungo la superficie di potenziale verso i prodotti di reazione<sup>1</sup> [5].



**Figura 2.2.** Diverse tipologie di superfici di energia potenziale dello stato elettronico eccitato proiettate sulla coordinata di reazione/modo normale  $Q$ . (Figura adattata da [5])

Una volta generata la coerenza vibrazionale l'evoluzione temporale del sistema dà luogo ad una dinamica oscillatoria del pacchetto d'onda la cui ampiezza decresce nel tempo a causa del fenomeno del dephasing [10] che dunque limita l'intervallo temporale in cui è possibile effettuare misure su tale dinamica. Questa oscillazione del pacchetto d'onda genera un moto coerente da parte delle molecole del sistema che può modulare nel tempo le proprietà ottiche del campione con un andamento periodico caratterizzato da frequenza pari a quella del modo vibrazionale eccitato (Figura 2.3) [9].

<sup>1</sup>In generale una molecola è caratterizzata da più di un grado di libertà, quindi è possibile avere sullo stesso stato elettronico sia delle coordinate di reazione (Figura 2.2c) che dei modi normali con una geometria di equilibrio spostata rispetto a quella dello stato elettronico fondamentale (Figura 2.2a).



**Figura 2.3.** Effetto tipico sull'andamento nel tempo di una proprietà ottica arbitraria (come ad esempio l'assorbimento o la trasmissione) causato dalla coerenza vibrazionale. (Figura adattata da [9])

Dopo un certo ritardo temporale  $\Delta t$  rispetto all'impulso di *pump* anche l'impulso di *probe* incide sul campione: sfruttando quindi il *probe* per misurare a diversi  $\Delta t$  le grandezze fisiche modificate dalla presenza della coerenza vibrazionale, è possibile mappare l'evoluzione del sistema [9]. Dato che la coerenza vibrazionale modula diverse proprietà ottiche del sistema, ci sono più osservabili fisiche che possono essere misurate per monitorare l'evoluzione del sistema [5]; nella [Sezione 2.3](#) vengono illustrati i metodi principali tramite cui viene eseguita questa operazione e le corrispondenti grandezze fisiche misurate.

Una volta ottenuto il segnale delle oscillazioni vibrazionali coerenti risolto nel tempo è possibile ricavare le frequenze caratteristiche dei diversi gradi di libertà nucleari del sistema tramite una Trasformata di Fourier, ottenendo quindi lo spettro Raman convenzionale, nel dominio delle frequenze [9]. Nella [Sezione 2.4](#) vengono illustrati i passaggi tramite cui si arriva al risultato finale, descrivendo le tecniche numericamente utilizzate nell'elaborazione dei dati ricavati da un esperimento ISRS.

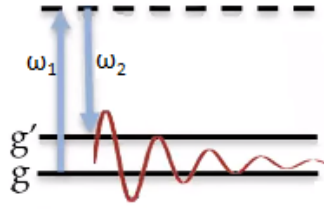
## 2.2 L'impulso *pump* e il meccanismo di eccitazione

Tipicamente lo scattering Raman stimolato coinvolge l'interazione con due frequenze discrete  $\omega_1$  e  $\omega_2$  la cui differenza è tale da coincidere con quella del modo vibrazionale attivo che si vuole eccitare ([Figura 2.4](#)). Un campo elettrico di questo tipo esercita sul sistema una forzante che oscilla ad una frequenza pari a  $\omega_1 - \omega_2$  e provoca nel modo vibrazionale delle oscillazioni forzate.

Al contrario nello scattering Raman stimolato impulsivo la forzante è presente solo per un intervallo di tempo pari ad una frazione del periodo di oscillazione vibrazionale, dunque non viene esercitata una forza oscillante con il periodo del modo, bensì una forza impulsiva che, come illustrato nella sezione, dà luogo a delle oscillazioni coerenti che continuano anche dopo la fine dell'impulso.

Un'ulteriore differenza consiste nel fatto che nel caso impulsivo lo scattering stimolato non è indotto da due frequenze discrete, ma dall'unione di diverse componenti di Fourier all'interno della banda spettrale di una distribuzione continua [5].

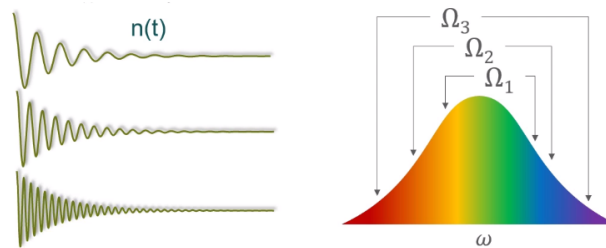




**Figura 2.4.** Interazione del sistema con due componenti spettrali a frequenze  $\omega_1$  e  $\omega_2$ .  
(Figura adattata da [11])

È interessante notare gli effetti che l'eccitazione del modo vibrazionale genera nei due casi esaminati. Nell'impulso con due frequenze discrete, assumendo  $\omega_1 > \omega_2$  la luce è spostata in frequenza da  $\omega_1$  a  $\omega_2$  (questo fenomeno è chiamato *shift Stokes*), fornendo al mezzo una quantità di energia pari a  $\hbar(\omega_1 - \omega_2)$  sotto forma di energia vibrazionale. Nel caso dell'ISRS è l'intero spettro dell'impulso pump che viene traslato verso regioni a frequenza più bassa che, come nel caso precedente, ha come effetto un trasferimento di energia al mezzo che dà inizio alla vibrazione coerente [5]. Dalla descrizione del meccanismo di eccitazione del modo vibrazionale si evince che l'impulso pump deve soddisfare due requisiti affinché si possa implementare la tecnica ISRS: una sufficiente larghezza della banda spettrale e una durata temporale molto breve.

Il primo fattore in particolare impone che lo spettro debba essere largo abbastanza da contenere componenti la cui frequenza differisce di una quantità pari alla frequenza vibrazionale del modo che si vuole eccitare, tuttavia una larghezza spettrale che eccede questo requisito minimo è generalmente preferibile per due motivi. Innanzitutto in questo caso ci sono più frequenze in grado di svolgere il ruolo di  $\omega_1$  e  $\omega_2$  [5]; in secondo luogo si ha che tanto più è ampio lo spettro dell'impulso pump, tanti più sono i modi vibrazionali la cui frequenza ricade nella larghezza di banda e che dunque possono essere eccitati da tale impulso (Figura 2.5)[12].



**Figura 2.5.** Rappresentazione dello spettro dell'impulso pump e dei relativi modi vibrazionali che è in grado di eccitare [12].

Il secondo requisito è richiesto principalmente per una necessità sperimentale, in quanto la modulazione delle proprietà ottiche del sistema è osservabile soltanto se la coerenza vibrazionale è generata da un impulso la cui durata è più breve della metà del periodo di oscillazione del modo vibrazionale. Infatti in linea di principio per indurre vibrazioni coerenti nel campione che si vuole studiare si potrebbe utilizzare una qualsiasi sorgente di luce con una banda spettrale sufficientemente ampia, come ad esempio una lampadina ad incandescenza o la luce solare. Tuttavia un "impulso

pump" dalla durata arbitrariamente grande genera nel campione che si intende studiare delle coerenze vibrazionali che hanno inizio in momenti casuali per ogni molecola, dando luogo perciò ad una moltitudine di moti vibrazionali fuori fase tra loro. Gli effetti di questi moti, per le ragioni appena citate, sono mediamente nulli, rendendo dunque impossibile un qualsiasi tipo di misurazione riguardante la dinamica vibrazionale che è stata indotta [11].

Un ulteriore motivo per cui la durata dell'impulso pump deve essere breve, in particolare inferiore a metà periodo vibrazionale, risiede nel fatto una tale durata garantisce che sia soddisfatto anche il primo requisito mostrato in questa Sezione, cioè che la banda spettrale sia più ampia della frequenza vibrazionale [5]. Questa relazione tra la durata dell'impulso e la sua ampiezza spettrale è fornita dalla *Relazione di Incertezza tra Energia e Tempo* [13], infatti, ricordando che l'energia di un fotone è pari a  $E = \hbar\omega$  [3], si ottiene :

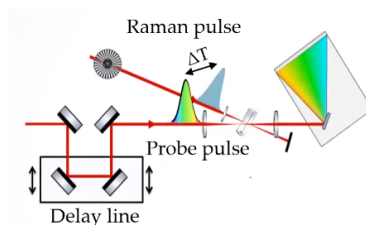
$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad \xrightarrow{E=\hbar\omega} \quad \Delta\omega \Delta t \geq \frac{1}{2} \quad (2.1)$$

È interessante notare che si può interpretare questa disuguaglianza anche come una proprietà della Trasformata di Fourier che lega in generale due variabili coniugate [13].

## 2.3 Metodi di misura della coerenza vibrazionale

Se l'impulso pump soddisfa tutti i criteri enunciati nella sezione precedente viene indotto un moto coerente da parte delle molecole del campione, ottenendo perciò una modulazione misurabile delle proprietà ottiche del sistema. In particolare il moto vibrazionale coerente può modulare sia l'indice di rifrazione che il coefficiente di estinzione, rappresentabili rispettivamente come la parte reale e immaginaria dell'indice di rifrazione complesso [6].

Sperimentalmente quando la coerenza è situata sullo stato elettronico fondamentale, il moto vibrazionale viene generalmente misurato tramite i suoi effetti sulla parte reale dell'indice di rifrazione, invece se è situata sullo stato elettronico eccitato viene monitorata la parte immaginaria [5]. Tuttavia è importante sottolineare che per osservare gli effetti della coerenza su queste due grandezze, la procedura sperimentale che si mette in atto è identica, in quanto l'osservabile fisica misurata è in entrambi i casi lo spettro del probe trasmesso attraverso il campione in esame. Questo tipo di misura può essere effettuata inviando un impulso di probe centrato spettralmente su una particolare frequenza o misurando la quantità di luce trasmessa attraverso il campione ad una data frequenza o analizzando l'intero spettro della luce trasmessa come illustrato in **Figura 2.6**.



**Figura 2.6.** Rappresentazione del tipico schema sperimentale adottato in un esperimento ISRS. (Figura adattata da [11])

Un aspetto che a prima vista può risultare sorprendente è l'abilità di risolvere misure di frequenze corrispondenti a periodi vibrazionali dalla durata inferiore a quella dell'impulso probe. Infatti l'intervallo di frequenze misurabili dipende solo dall'ampiezza dello spettro dell'impulso probe, motivo per cui non ci sono vincoli stringenti sulla sua durata [9], al contrario di quanto avviene per l'impulso pump come esposto nel **Paragrafo 2.2**.

Nel seguito di questa sezione viene illustrato come la modulazione dell'indice di rifrazione e dell'assorbimento può essere monitorata tramite gli effetti che induce sullo spettro del probe.

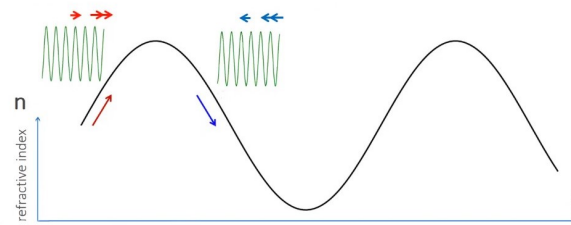
### 2.3.1 Modulazione dell'indice di rifrazione

La polarizzazione macroscopica indotta dalle vibrazioni molecolari in fase tra loro induce una modulazione dell'indice di rifrazione che oscilla nel tempo. Questa variazione implica di conseguenza un cambiamento della velocità di fase dell'impulso probe, in quanto queste due grandezze sono legate dalla relazione [6]:

$$v_f = \frac{c}{n} \quad (2.2)$$

dove  $c$  è la velocità della luce nel vuoto e  $n$  l'indice di rifrazione del mezzo.

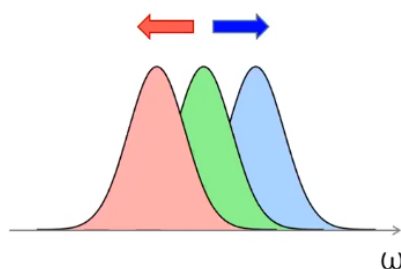
In particolare se si considera ad esempio un tratto in cui l'indice di rifrazione aumenta si ottiene una distorsione dell'onda incidente tale da diminuire la sua frequenza. Questo fatto si giustifica notando che per ogni  $t$  nel lasso di tempo in cui l'impulso attraversa il materiale si ha che  $v_f(t) < v_f(t' > t)$ , fatto che causa una dilatazione nel tempo dell'impulso e quindi una diminuzione della frequenza. In modo analogo la frequenza viene aumentata se l'impulso incide in un intervallo di tempo in cui l'indice di rifrazione diminuisce (**Figura 2.7**)[14].



**Figura 2.7.** Rappresentazione dello spostamento in frequenza dell'impulso probe causato dalla variazione dell'indice di rifrazione. (Figura adattata da [14])

L'effetto globale di questo fenomeno è quello di indurre uno spostamento dello spettro dell'impulso probe verso frequenze più alte o più basse in modo periodico nel tempo (**Figura 2.8**)[14].

Un fatto da tenere in considerazione è che questa modulazione non può essere rivelata da misure non risolte in frequenza in quanto i cambiamenti nell'indice di rifrazione non alterano l'ampiezza dell'onda incidente [5].



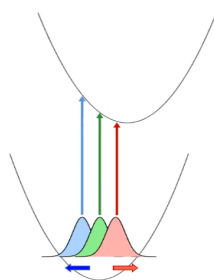
**Figura 2.8.** Oscillazione dello spettro dell'impulso probe.  
(Figura adattata da [14])

Per comprendere questo fenomeno in termini di oscillatore armonico è utile considerare che l'impulso di probe, analogamente all'impulso di pump, esercita una forzante su un modo vibrazionale. Tuttavia in questo caso il sistema che incontra è già sottoposto ad oscillazioni coerenti, dunque la forza applicata dal probe può essere in fase o fuori fase rispetto tali oscillazioni, causando rispettivamente un'amplificazione o uno smorzamento del moto. Nel primo caso l'impulso fornisce energia al modo vibrazionale, motivo per cui il suo spettro risulta traslato verso frequenze più basse, mentre nel secondo caso preleva energia dal sistema, spostando perciò lo spettro verso frequenze maggiori [5].

### 2.3.2 Modulazione dell'assorbimento

Le misure effettuate per monitorare la coerenza vibrazionale tramite la modulazione dell'assorbimento sono di gran lunga le più utilizzate per osservare il moto vibrazionale sullo stato elettronico eccitato.

Durante l'oscillazione il pacchetto d'onda mostra una diversa intensità di assorbimento (o di emissione stimolata) a seconda della posizione che occupa in un particolare istante, perciò tramite la differenza rispetto all'assorbimento in condizioni di equilibrio è possibile monitorare il moto del pacchetto d'onda (Figura 2.9)[5].



**Figura 2.9.** Schema del processo sottostante l'assorbimento transiente.  
(Figura adattata da [14])

È importante sottolineare che le osservazioni spettroscopiche fatte su un pacchetto d'onda in moto coerente mentre si trova in una particolare configurazione non sono uguali a quelle ottenute con il pacchetto d'onda "fermo" nella stessa posizione di non equilibrio. Questo fatto è vero indipendentemente dalla larghezza del pacchetto d'onda, ossia a prescindere dalla distribuzione delle geometrie campionate. Questa differenza è riconducibile allo spostamento in frequenza dello spettro del probe

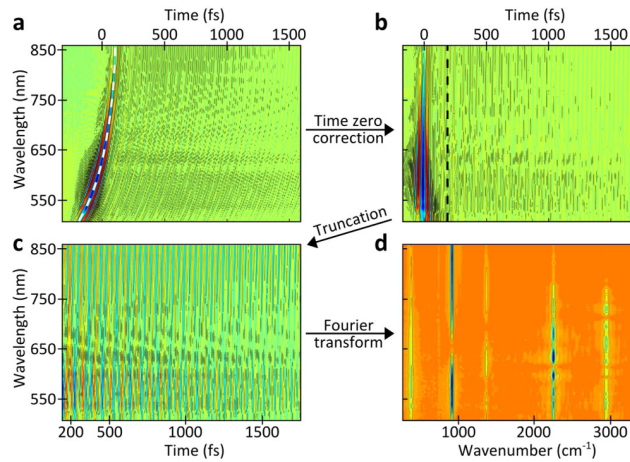
causata dalle vibrazioni coerenti già descritta nel [Paragrafo 2.3.1](#). Questo effetto si manifesta in modo particolarmente intenso nel caso in cui il probe sia risonante e può avvicinare o allontanare lo spettro dal massimo di assorbimento. Come conseguenza si ha una limitazione della precisione con cui si possono determinare gli spostamenti dipendenti dal tempo dello spettro di assorbimento, fatto che si può interpretare come un effetto del Principio di Indeterminazione [5].

## 2.4 Elaborazione dei dati sperimentali

Una volta raccolti i dati sperimentali bisogna sottoporli ad una serie di manipolazioni numeriche con il fine di ottenere informazioni riguardanti le frequenze dei modi vibrazionali del campione analizzato.

Nel seguito della Sezione viene presentata la tipica elaborazione dei dati ottenuti da esperimenti eseguiti con la tecnica ISRS, seguendo un approccio valido sia per misurazioni svolte in condizioni risonanti che non risonanti.

Nella Figura che segue sono riassunti schematicamente i principali passaggi tramite cui si ottiene lo spettro Raman del sistema.



**Figura 2.10.** Rappresentazione schematica della tipica elaborazione dei dati sperimentali. (Figura adattata da [9])

La [Figura 2.10a](#) rappresenta i dati sperimentali grezzi di una misurazione dell'assorbanza differenziale  $dOD(\lambda, \Delta t)$  in funzione della lunghezza d'onda  $\lambda$  e del ritardo temporale  $\Delta t$  tra gli impulsi pump e probe. Questa grandezza è definita come:

$$dOD(\lambda, \Delta t) = -\log_{10} \left( \frac{ON(\lambda, \Delta t)}{OFF(\lambda)} \right) \quad (2.3)$$

in cui  $ON(\lambda, \Delta t)$  e  $OFF(\lambda)$  sono rispettivamente gli spettri dell'impulso di probe trasmessi attraverso il campione in esame misurati in presenza e in assenza dell'impulso di pump [9].

Una prima caratteristica che si nota in questo grafico è il fatto che il pattern periodico individuato non è "allineato" nel tempo. Questa distorsione è dovuta al fatto che l'impulso di probe nel corso dell'esperimento si propaga attraverso materiali il cui indice di rifrazione è dipendente dalla lunghezza d'onda della luce, come ad esempio il vetro. In questo modo, tenendo conto della relazione (2.2), si ha che le diverse componenti in frequenza dell'impulso attraversano il mezzo con velocità di fase

differenti accumulando perciò un ritardo temporale relativo [15]. Questo fenomeno per cui la frequenza di un impulso risulta dipendente dal tempo è detto *chirp* e si riscontra tipicamente in seguito ad una delle tecniche più impiegate per sintetizzare impulsi a banda larga nel range visibile, ovvero la generazione di supercontinuo. In generale, anche la semplice propagazione di un impulso di luce ultracorto all'interno di materiali dispersivi induce il fenomeno del chirp [15][16][9].

Dunque una prima operazione da effettuare è quella di eliminare numericamente questo ritardo, spostando l'origine della modulazione dell'assorbanza differenziale ad un tempo comune per tutte le lunghezze d'onda (Figura 2.10b) [9].

Un ulteriore aspetto di cui bisogna occuparsi riguarda il segnale anomalo presente a  $\Delta t$  prossimi dell'origine della modulazione. Esso è dovuto all'*Artefatto coerente*, un processo ottico che si verifica quando gli impulsi pump e probe sono sovrapposti temporalmente dando luogo a fenomeni di interferenza che si manifestano con un segnale molto intenso e limitato ad un intervallo temporale di overlap [17]. In questo lasso di tempo non è possibile isolare la modulazione indotta dalla coerenza vibrazionale a causa del segnale dominante introdotto dall'artefatto coerente, motivo per cui vengono eliminati tutti i tempi di overlap temporale tra pump e probe da poter analizzare i soli effetti delle oscillazioni coerenti (Figura 2.10c) [9].

Concettualmente la Trasformata di Fourier di questi dati rielaborati è sufficiente per ottenere informazioni dettagliate sullo spettro Raman del sistema, tuttavia tramite una post-elaborazione dei dati si può incrementare la qualità del segnale vibrazionale ottenuto.

In generale se si considera una misurazione effettuata su un lasso di tempo  $t$  campionando  $N$  volte ad intervalli  $\Delta t = t/N$  si ottiene che la frequenza massima risolvibile, detta *Frequenza di Nyquist*  $\nu_{Ny}$ , è pari alla metà della frequenza di campionamento  $\nu_{cam}$ , cioè (in  $cm^{-1}$ ):

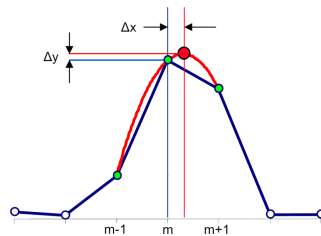
$$\nu_{Ny} = \frac{\nu_{cam}}{2} = \frac{1}{2\Delta t} \frac{1}{c[cm/s]} \quad (2.4)$$

in cui  $c$  è la velocità della luce.

Invece la risoluzione spettrale  $\Delta\nu$  è definita come:

$$\Delta\nu = \frac{\nu_{cam}}{N} = \frac{1}{t} \frac{1}{c[cm/s]} \quad (2.5)$$

La Trasformata di Fourier di un segnale con queste caratteristiche consiste in  $N/2$  punti che coprono l'intervallo di frequenze  $[0, \nu_{Ny}]$  con incrementi pari a  $\Delta\nu$ . Se il numero di punti non è sufficiente può accadere che nell'individuare una particolare banda, seppure nettamente separata dal segnale di fondo e da altre eventuali bande, si commettano degli errori nella stima della corrispondente frequenza, in quanto a causa della bassa risoluzione è possibile che la sommità di questa banda sia spostata rispetto al valore reale [9][18].



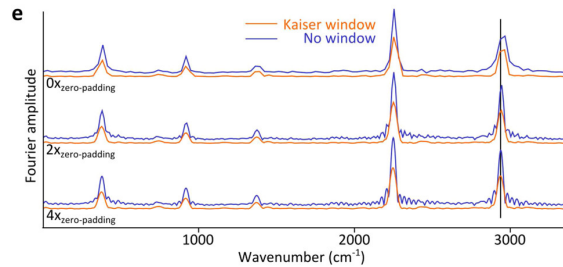
**Figura 2.11.** Rappresentazione dell'errore in cui si incorre quando lo spettro è composto da un numero insufficiente di punti. (Figura adattata da [18])

Una possibile soluzione a questo problema risiede nella tecnica dello *Zero Padding*, che consiste nell'aumentare artificialmente il numero di punti campionati aggiungendo una serie di valori nulli al termine del segnale reale [18]. Questa operazione aumenta la densità dei punti nella Trasformata di Fourier rendendo l'andamento dello spettro più regolare. In particolare se si considera uno zero padding che raddoppia i punti del segnale si ha che dopo  $n$  applicazioni il numero di punti diventa  $2^n$  volte superiore rispetto a quello originale.

Tuttavia è importante sottolineare che questa operazione non aumenta la risoluzione spettrale che è determinata solamente dal tempo di acquisizione, perciò due frequenze con una separazione inferiore a  $\Delta\nu$  possono essere risolte solo se si aumenta l'intervallo di tempo in cui si acquisiscono i dati, nonostante ciò questa operazione è molto utile nel rendere più agevole la lettura dello spettro.

Lo zero padding è concettualmente equivalente ad una moltiplicazione del segnale temporale per una funzione rettangolare che corrisponde, nel dominio di Fourier, ad una convoluzione per una *sinc* [19], motivo per cui, non avendo misurato la coerenza vibrazionale fino al decadimento totale delle oscillazioni, lo spettro del segnale "modificato" presenta una serie di oscillazioni secondarie affiancate al picco principale [9].

Questo problema viene risolto tramite l'impiego di una *Funzione finestra*, cioè una funzione reale, pari, non negativa e caratterizzate da un picco centrato in zero [19]. Dopo aver applicato lo zero padding è possibile diminuire l'impatto della discontinuità presente al termine del segnale reale moltiplicandolo per una funzione finestra. Quest'operazione riduce le oscillazioni al bordo del picco, causando tuttavia una diminuzione dell'intensità e un allargamento di quest'ultimo (Figura 2.12)[9].

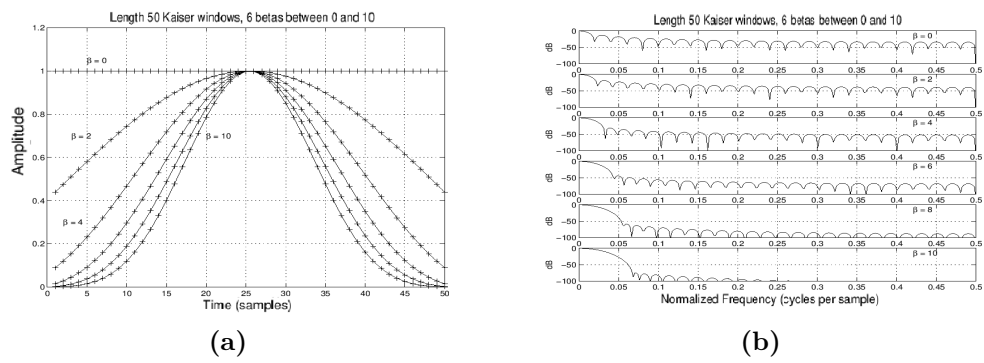


**Figura 2.12.** Effetto della funzione finestra sullo spettro ottenuto applicando lo zero padding per un diverso numero di volte. (Figura adattata da [9])

In questo caso particolare è stata utilizzata per questo scopo una *Funzione di Kaiser-Bessel*, una delle più usate negli esperimenti di spettroscopia Raman nel dominio del tempo [9] ed è definita come [19]:

$$w_0(n) \equiv \begin{cases} \frac{I_0 \left[ \beta \sqrt{1 - \left( \frac{n-N}{N} \right)^2} \right]}{I_0[\beta]}, & n = 0, \dots, N-1 \\ 0, & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (2.6)$$

in cui  $N$  è la larghezza della funzione finestra,  $I_0$  è la funzione modificata di Bessel del primo tipo di ordine zero e  $\beta$  un parametro tramite cui è possibile modificare la forma della funzione (Figura 2.13a) e quindi della sua trasformata (Figura 2.13b) [20].



**Figura 2.13.** Rappresentazione della funzione di Kaiser-Bessel (a) e della sua trasformata riportata in  $dB$  (b) al variare del parametro  $\beta$  [20].



## Capitolo 3

# Fotoisomerizzazione ultraveloce dello stilbene

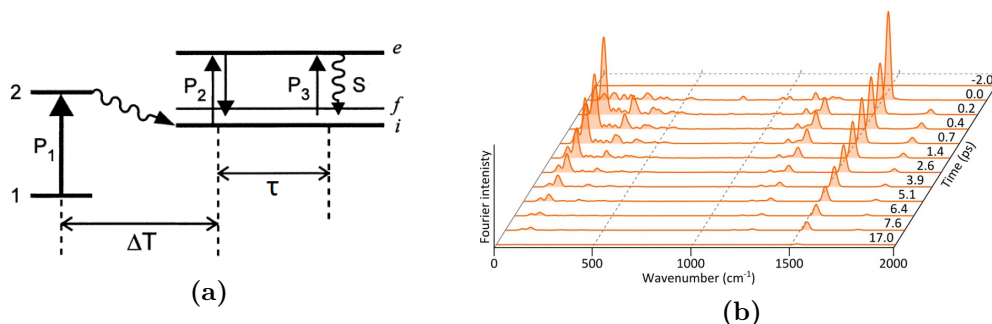
Alla luce di quanto esposto nei precedenti capitoli risulta evidente come la spettroscopia vibrazionale impulsiva possa essere uno strumento estremamente efficace nello studio di processi ultraveloci. In questa classe di fenomeni rientrano anche le reazioni chimiche, durante le quali il riarrangiamento molecolare avviene sulle scale temporali tipiche dei periodi vibrazionali nucleari che sono compresi tra i 10  $fs$  e 1  $ps$ . Questi intervalli temporali sono prontamente accessibili alla tecnica ISRS che può dunque dare un contributo fondamentale alla comprensione completa di una reazione chimica fornendo una descrizione accurata dell'evoluzione strutturale della molecola ottenuta monitorando il moto dei singoli atomi nel corso del processo [21]. In particolare nel seguito del capitolo, dopo aver introdotto un diverso approccio alla tecnica ISRS, viene descritta una sua applicazione al caso dello stilbene, un prototipo di diarilene, che subisce una fotoisomerizzazione ultrarapida, ovvero un riarrangiamento strutturale della molecola che non causa quindi un cambiamento della composizione atomica [22] e che avviene su scale di tempo di  $\sim 1 ps$ .

### 3.1 ISRS risolto nel tempo

Per studiare la dinamica di una reazione non è sufficiente monitorare la coerenza vibrazionale con uno schema a due impulsi, ma è necessario ottenere le proprietà vibrazionali del sistema in diversi istanti nel corso dell'intero processo. Questo risultato si può ottenere introducendo una variante della tecnica ISRS descritta nella [Sezione 2.1](#) in cui vengono utilizzati tre impulsi, chiamata *ISRS risolto nel tempo* (*TR-ISRS*) ([Figura 3.1a](#)) [21][23]:

- Il primo impulso ( $P_1$ ) ha lo scopo di innescare una reazione portando la molecola nello stato elettronico eccitato.
- Il secondo impulso ( $P_2$ ) viene inviato dopo un ritardo temporale  $\Delta T$  e svolge il ruolo di pump risonante con l'assorbimento dello stato eccitato, soddisfacendo quindi i criteri descritti nella ([Sezione 2.2](#)) e dando inizio ad una coerenza vibrazionale selettiva sui modi Raman attivi dello stato eccitato.
- Il terzo impulso ( $P_3$ ), analogo al probe impiegato nella tecnica ISRS "convenzionale", incide sul campione scansionando una sequenza di ritardi temporali  $\tau$  rispetto all'impulso  $P_2$  monitorando l'assorbimento dello stato eccitato la cui intensità è modulata dal moto coerente del pacchetto d'onda nucleare. Anche

in questo caso, come nell'ISRS descritto nella [Sezione 2.1](#), viene effettuata una Trasformata di Fourier del segnale lungo  $\tau$  al fine di ricostruire lo spettro Raman.

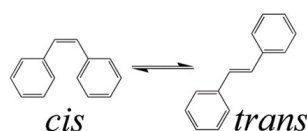


**Figura 3.1.** Schema della tecnica TR-ISRS (a) ed evoluzione temporale dello spettro Raman ottenuta tramite essa (b). (Figure adattate da [23](a) e [9](b))

Ripetendo questo schema sperimentale per differenti  $\Delta T$  il risultato che si ottiene è una mappa dell'evoluzione temporale dello spettro Raman tramite cui è possibile monitorare come i diversi modi vibrazionali varino nel tempo ([Figura 3.1b](#))[9].

## 3.2 Fotoisomerizzazione dello stilbene

Lo stilbene è un idrocarburo aromatico ( $C_{14}H_{12}$ ) di cui esistono due isomeri: il *cis*-stilbene e il *trans*-stilbene ([Figura 3.2](#)). Questa molecola viene utilizzata spesso nello studio della fotoisomerizzazione ultraveloce in quanto il *cis*-stilbene nello stato elettronico eccitato presenta una rotazione del legame C=C centrale quasi libera che avviene nell'arco di  $\sim 1$  ps.

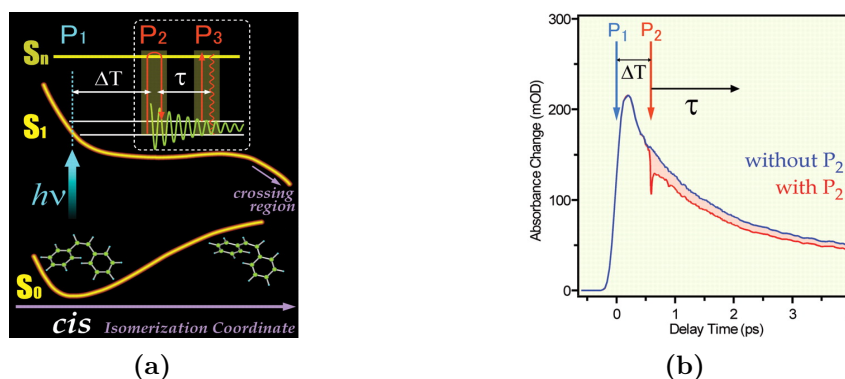


**Figura 3.2.** Struttura molecolare degli isomeri dello stilbene [9].

La fotoisomerizzazione dello stilbene è stata studiata in passato con un modello di superficie di energia potenziale del primo stato elettronico eccitato ( $S_1$ ) ad una sola dimensione, considerando come unica coordinata la rotazione attorno al legame C=C centrale. In questo modello approssimato la superficie  $S_1$  ha un andamento sostanzialmente piatto nella zona *cis* della coordinata di reazione, in cui la molecola permane per  $\sim 1$  ps mostrando un forte assorbimento  $S_n \leftarrow S_1$  nella regione spettrale compresa tra  $600$  nm e  $700$  nm, in cui  $S_n$  è uno stato elettronico eccitato sovrastante. Successivamente la molecola raggiunge un'intersezione conica tra gli stati  $S_1$  e  $S_0$  in cui si rilassa nello stato elettronico fondamentale sia nell'isomero *cis* ( $S_0$ ) che in quello dell'isomero *trans* [21].

Nel seguito della sezione viene giustificata l'inadeguatezza di questo modello unidimensionale a rotazione rigida mostrando i risultati ottenuti monitorando l'evoluzione strutturale del *cis*-stilbene durante la fotoisomerizzazione tramite un esperimento TR-ISRS [21].

Seguendo il paradigma di questa tecnica, descritta nella Sezione precedente, viene utilizzato un impulso  $P_1$  centrato ad una lunghezza d'onda di  $267\text{ nm}$  e dalla durata di  $150\text{ fs}$  che porta il sistema nello stato elettronico eccitato  $S_1$ . In seguito dopo un ritardo  $\Delta T$  viene generata una coerenza vibrazionale su tale stato tramite l'impulso ultrabreve  $P_2$  della durata di  $11\text{ fs}$  impostato rigorosamente in risonanza con l'assorbimento  $S_n \leftarrow S_1$  che corrisponde ad una lunghezza d'onda di  $620\text{ nm}$ . Infine, tramite l'impulso  $P_3$  viene monitorato il cambiamento dell'assorbanza, per poi ripetere l'esperimento sia in presenza che in assenza dell'impulso  $P_2$ , in modo da poter rivelare l'effetto indotto dalla coerenza vibrazionale (Figura 3.3a).



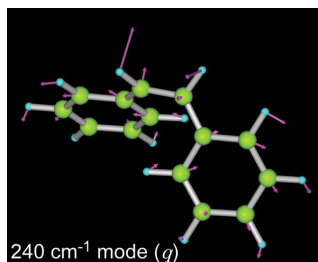
**Figura 3.3.** Rappresentazione delle superfici di energia potenziale del *cis*-stilbene in funzione della coordinata di reazione (a) [21].

Processo di isomerizzazione del *cis*-stilbene monitorato tramite le tracce di assorbimento transiente risonanti con la transizione  $S_n \leftarrow S_1$  sia in presenza che in assenza dell'impulso  $P_2$ . Nella figura sono ben visibili sia la risposta risonante istantanea coincidente con l'arrivo dell'impulso  $P_2$  che il decadimento esponenziale con un tempo caratteristico pari alla vita media dello stato  $S_1$  ( $1.3\text{ ps}$ ) (b)[21].

Il segnale ottenuto (rappresentato dalla differenza tra la curva blu e rossa nella Figura 3.3b e visibile più nel dettaglio anche in Figura 3.5) ha un andamento piuttosto articolato che riflette la dinamica della popolazione sullo stato  $S_1$  nel corso della reazione. Per tempi prossimi a  $\tau = 0$ , ossia in un intorno della sovrapposizione temporale tra gli impulsi  $P_2$  e  $P_3$ , si riscontra un picco nel segnale molto intenso e breve che corrisponde alla promozione istantanea di una parte delle molecole da  $S_1$  a  $S_n$  a causa della risposta risonante elettronica del sistema. Questa componente del segnale, essendo molto intensa, maschera le informazioni riguardanti la coerenza vibrazionale provenienti da questo breve intervallo di tempo. Negli istanti successivi parte delle molecole promosse nello stato eccitato  $S_n$  si rilassano andando ad occupare stati vibrazionali eccitati di  $S_1$ , fornendo al segnale un contributo che decade esponenzialmente con un tempo caratteristico corrispondente alla vita media dello stato vibrazionale eccitato ( $70\text{ fs}$ ). Infine le altre molecole in  $S_n$  non tornano nello stato  $S_1$ , ma si rilassano nello stato fondamentale causando una perdita netta di popolazione nello stato  $S_1$ . Il segnale misurato mostra un andamento che decade esponenzialmente con un tempo caratteristico pari alla vita media dello stato  $S_1$  che coincide in questo caso con il tempo caratteristico con cui avviene la reazione di isomerizzazione che per il *cis*-stilbene è pari a  $t_{iso} = 1.3\text{ ps}$  [21][23]. Una volta identificati questi contributi di fondo del segnale è possibile estrarre la parte puramente oscillante data dalla modulazione dell'assorbimento causata dalla coerenza vibrazionale.

Una prima serie di esperimenti viene effettuata utilizzando come solvente l'esadecano

ripetendo le misure per tre diversi ritardi temporali tra gli impulsi  $P_1$  e  $P_2$  ( $\Delta T = 0.3, 1.2, 2 \text{ ps}$ ). In tutti e tre i casi si riscontra nel segnale ottenuto un andamento fortemente oscillante da cui è possibile estrarre il corrispondente spettro Raman<sup>1</sup> in cui vengono individuate tre bande minori corrispondenti a frequenze pari a  $411 \text{ cm}^{-1}$ ,  $533 \text{ cm}^{-1}$  e  $752 \text{ cm}^{-1}$  e una banda molto larga e decisamente più intensa delle altre a  $\sim 240 \text{ cm}^{-1}$ . Quest'ultima è caratteristica del *cis*-stilbene in quanto è misurata anche in esperimenti svolti nel dominio della frequenza ed è assegnata ad un modo che, come mostrato in **Figura 3.4**, coinvolge il piegamento del legame fenile-C=C, la torsione del legame C=C etilenico e la torsione del gruppo fenile.



**Figura 3.4.** Moti atomici coinvolti nel modo a  $240 \text{ cm}^{-1}$  ricavati per una geometria di equilibrio intorno al minimo di  $S_1$  [21].

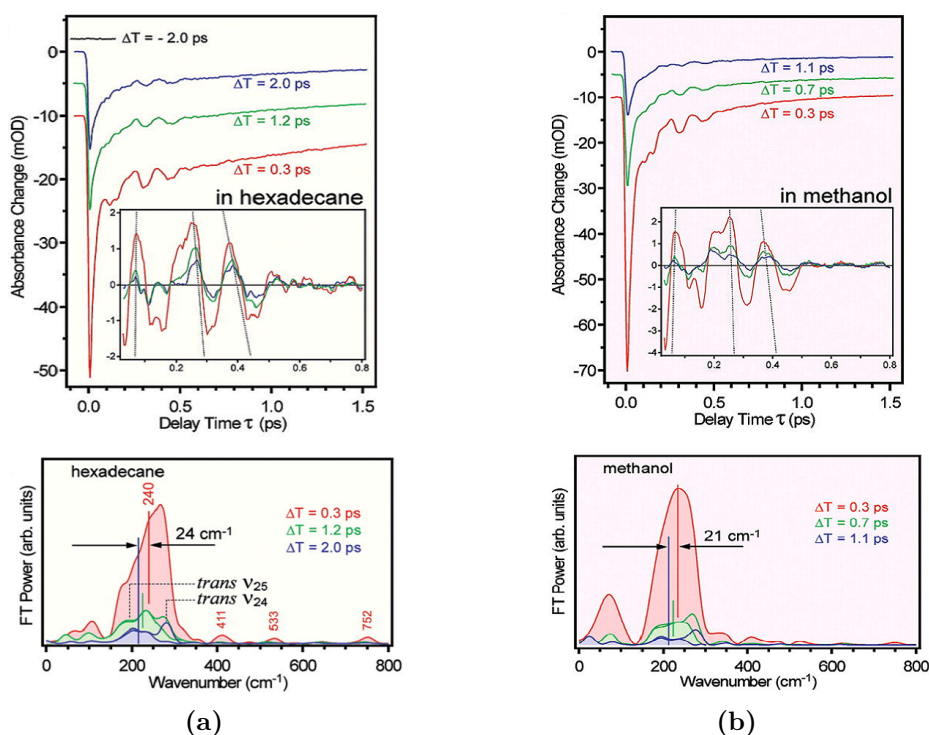
L'aspetto più interessante di questo modo è il fatto che all'aumentare del ritardo  $\Delta T$  la sua frequenza centrale diminuisce, passando da  $239 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta T = 0.3 \text{ ps}$ ) a  $224 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta T = 1.2 \text{ ps}$ ) ed infine a  $215 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta T = 2.0 \text{ ps}$ ), variazione evidenziata anche nell'andamento dei dati nel dominio del tempo in cui si osserva un aumento del periodo delle oscillazioni (**Figura 3.5a**).

Queste considerazioni mostrano come questo modo cambi sostanzialmente nel corso dell'isomerizzazione, motivo per cui può essere utilizzato per monitorare l'evoluzione strutturale della molecola.

Per confermare che la diminuzione della frequenza è direttamente connessa al procedere dell'isomerizzazione sono state ripetute le stesse misure utilizzando come solvente il metanolo, in cui tuttavia il processo è accelerato e procede con un tempo caratteristico di  $t_{iso} = 0.48 \text{ ps}$ , motivo per cui le misure sono state effettuate per  $\Delta T = 0.3 \text{ ps}$ ,  $0.7 \text{ ps}$ ,  $1.1 \text{ ps}$ . In queste misure non solo si osserva nuovamente una diminuzione della frequenza del modo a  $240 \text{ cm}^{-1}$ , ma si nota anche che in concomitanza con il cambio di solvente, e dunque con un aumento del rate di isomerizzazione  $1/t_{iso}$  di un fattore  $\sim 2.7$ , la velocità con cui diminuisce la frequenza aumenta sostanzialmente, passando da  $14 \text{ cm}^{-1}/\text{ps}$  a  $27 \text{ cm}^{-1}/\text{ps}$  (**Figura 3.5b**).

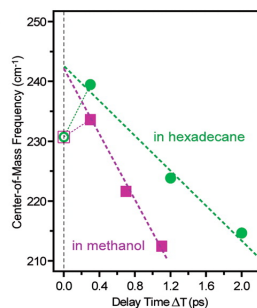
Questa forte correlazione conferma che la diminuzione della frequenza del modo a  $240 \text{ cm}^{-1}$  deriva dall'evoluzione strutturale della molecola nel corso dell'isomerizzazione.

<sup>1</sup>Per ottenere lo spettro Raman del solo *cis*-stilbene bisogna sottrarre dalla Trasformata di Fourier grezza due bande minori ( $\nu_{24}$  e  $\nu_{25}$ ) corrispondenti a modi vibrazionali del *trans*-stilbene (**Figura 3.5**).



**Figura 3.5.** Segnali ottenuti nel dominio del tempo sottraendo le due tracce rappresentate in **Figura 3.3b** ( $P_2$  on/ $P_2$  off) e corrispondenti spettri Raman del *cis*-stilbene relativi a diversi  $\Delta T$  nel caso in cui si utilizzi come solvente l'esadecano (a) o il metanolo (b). Negli inset sono rappresentate le sole componenti oscillanti estratte dai segnali nei rispettivi casi. (Figura adattata da [21])

Rappresentando le frequenze osservate in funzione di  $\Delta T$  è possibile estrapolare tramite un fit lineare la frequenza attesa per un ritardo temporale  $\Delta T = 0$  ottenendo nel caso di entrambi i solventi un valore pari a  $242 \pm 2$   $cm^{-1}$ . Misurando indipendentemente questa quantità tramite un esperimento in cui la coerenza vibrazionale sullo stato  $S_1$  viene indotta direttamente dalla fotoeccitazione  $S_1 \leftarrow S_0$  si ottiene una frequenza pari a  $231 \pm 3$   $cm^{-1}$  (**Figura 3.6**). Questo valore, ben  $11$   $cm^{-1}$  inferiore rispetto a quello estrapolato, indica che la frequenza di questo modo vibrazionale non appena il pacchetto d'onda viene eccitato nello stato  $S_1$ , subisce inizialmente un aumento per poi diminuire come osservato dai risultati dell'esperimento TR-ISRS.



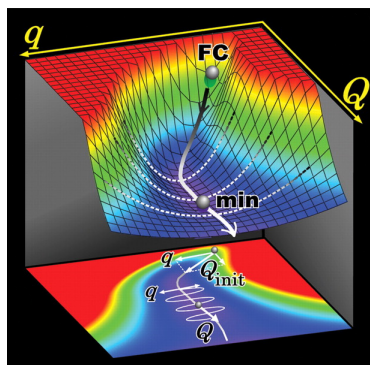
**Figura 3.6.** Fit lineare delle frequenze misurate in funzione di  $\Delta T$ . Si nota che in  $\Delta T = 0$  il valore misurato differisce significativamente da quello estrapolato tramite il fit [21].

Se si considera la frequenza del modo finora analizzato  $\simeq 240 \text{ cm}^{-1}$  si ottiene un periodo vibrazionale approssimativamente uguale a  $140 \text{ fs}$ , ossia un scala di tempi ben separata da quella in cui avviene l'isomerizzazione ( $1.3 \text{ ps}$  utilizzando come solvente l'esadecano). Per questo motivo si può considerare con buona approssimazione che la coordinata  $q$  corrispondente al modo a  $240 \text{ cm}^{-1}$  riadatti la propria posizione adiabaticamente rispetto al cambiamento di configurazione nucleare che avviene nel corso dell'isomerizzazione.

La diminuzione della frequenza di tale modo implica che anche la corrispondente costante di richiamo  $k$  della forza vibrazionale decresca mano a mano che si procede lungo la coordinata di isomerizzazione  $Q$ . Dunque tenendo conto del fatto che  $k$  è pari alla curvatura dell'energia potenziale  $V$  si ha:

$$\frac{\partial k}{\partial Q} = \frac{\partial}{\partial Q} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q^2} \right) = \frac{\partial^3 V}{\partial q^2 \partial Q} < 0 \quad (3.1)$$

In definitiva i risultati ottenuti tramite l'esperimento TR-ISRS appena descritto permettono di mostrare che la forma della superficie di energia potenziale dello stato elettronico  $S_1$  evolve in modo continuo lungo la coordinata di isomerizzazione  $Q$  all'interno del tempo di vita dello stato  $S_1$  (Figura 3.7). Questi fatti dimostrano chiaramente che un modello di superficie di energia potenziale ad una sola dimensione è insufficiente per evidenziare tali dinamiche.



**Figura 3.7.** Rappresentazione della superficie di energia potenziale e corrispondente traiettoria della molecola nello spazio delle coordinate  $q$  e  $Q$  durante l'isomerizzazione. Il punto  $FC$  rappresenta la configurazione di partenza nello stato  $S_1$  stabilita dal Principio di Franck-Condon [21].

È interessante notare che effettuando un esperimento di spettroscopia Raman nel dominio delle frequenze sensibile a scale temporali del picosecondo, dunque molto maggiori del periodo vibrazionale del modo in questione, viene misurata una frequenza pari a  $229 \text{ cm}^{-1}$  che si colloca all'incirca a metà dell'intervallo in cui varia tale frequenza nell'esperimento presentato ( $239 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 215 \text{ cm}^{-1}$ ) [24], in quanto in questo caso la misura non permette di risolvere i diversi valori della frequenza durante la reazione, ma ne misura solamente una media nel tempo.

## Capitolo 4

# Conclusioni

In questa dissertazione è stata presentata una panoramica della tecnica ISRS, partendo dalla descrizione del fenomeno fisico che ne è alla base, ossia generazione di una coerenza vibrazionale tramite l'utilizzo di impulsi laser. A partire dall'approssimazione di Born-Oppenheimer si è mostrato come sia possibile costruire una sovrapposizione coerente di stati vibrazionali di una molecola, approssimandoli a stati dell'oscillatore armonico, passando poi in rassegna alcune delle proprietà principali che caratterizzano gli stati coerenti. La coerenza vibrazionale è stata discussa fornendo sia un approccio classico che quantistico, mettendone in luce i punti di contatto in modo da mostrare che anche una descrizione classica è in grado di rappresentare adeguatamente questo fenomeno.

In seguito è stata illustrata la tecnica ISRS, riportando innanzitutto i principi sperimentali alla base della sua implementazione e la procedura che si attua in un tipico esperimento di spettroscopia vibrazionale impulsiva. È stata posta particolare enfasi alla caratterizzazione dell'impulso di pump, sia in termini di durata che di ampiezza spettrale, per poi descrivere il processo di misura, riportando i principali fenomeni causati dalla coerenza vibrazionale e come quest'ultimi rendano possibile monitorare il moto coerente delle molecole attraverso una modifica della trasmissione dello spettro dell'impulso probe. Infine sono state riportate le tipiche procedure di elaborazione dati che permettono di ottenere lo spettro Raman del sistema in esame a partire dal segnale misurato nel dominio del tempo, per poi esporre delle tecniche di post-elaborazione dei dati tramite cui migliorare la qualità del segnale vibrazionale ottenuto.

Nell'ultimo capitolo, dopo aver descritto una variante della tecnica ISRS risolta nel tempo (TR-ISRS), è stato mostrato come quest'ultima possa fornire un contributo essenziale nella comprensione del processo di fotoisomerizzazione ultraveloce dello stilbene ed in particolare nella caratterizzazione della superficie di energia potenziale dello stato elettronico eccitato.

Questo particolare esempio mostra come la tecnica ISRS esposta in questa dissertazione possa essere uno strumento fondamentale nello studio dei modi vibrazionali di una molecola, in particolare nel fornire una visione ordinata nel tempo di una vasta classe di fenomeni fisici e chimici che hanno luogo su scale di tempo estremamente ridotte ( $10\text{ fs} - 1\text{ ps}$ ). Inoltre essa permette di sondare le coordinate di reazione anche nel caso di molecole poliatomiche, le quali, in virtù dell'elevato numero di gradi di libertà, sono caratterizzate da superfici di potenziale la cui multidimensionalità è tipicamente inaccessibile alle tecniche Raman convenzionali.

# Bibliografia

- [1] Richard C. Prince, Renee R. Frontiera, and Eric O. Potma. Stimulated raman scattering: From bulk to nano. *Chemical Reviews*, 117(7):5070–5094, 2017. PMID: 27966347.
- [2] B H Bransden and C J Joachain. *Physics of Atoms and Molecules; 2nd ed.* Prentice-Hall, Harlow, 2003. pp 383-386, 389-392, 442-444.
- [3] J.J. Sakurai, J. Napolitano, and S. Forte. *Meccanica quantistica moderna.* Zanichelli, 2014. pp 44-48, 83-91, 442-444.
- [4] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe. *Quantum Mechanics, Volume 1.* Wiley, 1991. pp 567-569.
- [5] Lisa Dhar, John A. Rogers, and Keith A. Nelson. Time-resolved vibrational spectroscopy in the impulsive limit. *Chemical Reviews*, 94(1):157–193, 1994.
- [6] C. Mencuccini and V. Silvestrini. *Fisica II. Elettromagnetismo. Ottica.* Zanichelli, 2017. pp 142-143, 445-448, 512-517.
- [7] Ultrafast dynamics of quantum systems : physical processes and spectroscopic techniques / edited by baldassare di bartolo ; assistant editor, giulio gambarota. NATO ASI series. Series B, Physics ; v. 372, New York. Plenum Press. pp 409-412.
- [8] C. Dorow. An introduction to the technique and applications of pump-probe spectroscopy. 2014. *Special topic paper*, Physics 211A course, University of California San Diego.
- [9] M. Liebel, C. Schnedermann, T. Wende, and P. Kukura. Principles and applications of broadband impulsive vibrational spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(36):9506–9517, 2015. PMID: 26262557.
- [10] S. Mukamel. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy.* Optical and Imaging Sciences Series. Oxford University Press, 1995. pp 149-151.
- [11] G. Batignani. Experiments and theory, simulating the signal. Invited lecture at the International sChool On Nonlinear vibrational Spectro-microscopy (ICONS), online event, July 30th-August 1st 2020.
- [12] David R. Smith, David G. Winters, Scott R. Domingue, Jeff Field, Daniel Kane, Jesse W. Wilson, and Randy A. Bartels. High-sensitivity detection of Raman vibrations in the impulsive limit with Doppler Raman spectroscopy (Conference Presentation). In Natan T. Shaked and Oliver Hayden, editors, *Label-free Biomedical Imaging and Sensing (LBIS) 2019*, volume 10890. International Society for Optics and Photonics, SPIE, 2019.



- [13] Paul Busch. The time–energy uncertainty relation. *Lecture Notes in Physics*, page 73–105.
- [14] T. Tahara. Concept and steady state measurements of time domain raman. Invited lecture at the International sSchool On Nonlinear vibrational Spectromicroscopy (ICONS), online event, July 30th–August 1st 2020.
- [15] G.P. Agrawal. *Nonlinear Fiber Optics*. Electronics & Electrical. Elsevier Science, 2007. pp 6-11.
- [16] Giovanni Batignani, Carino Ferrante, Giuseppe Fumero, and Tullio Scopigno. Broadband impulsive stimulated raman scattering based on a chirped detection. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(24):7789–7796, 2019. PMID: 31765160.
- [17] M. Lebedev, Oleg Misochko, Thomas Dekorsy, and Nikolai Georgiev. On the nature of coherent artifact. *Journal of Experimental and Theoretical Physics 100 (2005)*, 2, pp. 272-282, 100, 02 2005.
- [18] M. Orkisz. Determination of peak locations and amplitudes for automated interpretation of spectra. In *8th IEEE Symposium on Diagnostics for Electrical Machines, Power Electronics Drives*, pages 179–185, 2011.
- [19] K.M.M. Prabhu. *Window Functions and Their Applications in Signal Processing*, pages 13–14, 87–88, 155–156. 10 2013. CRC Press.
- [20] Julius O. Smith. *Spectral Audio Signal Processing*. <http://ccrma.stanford.edu/~jos/sasp/>. online book, 2011 edition.
- [21] Satoshi Takeuchi, Sanford Ruhman, Takao Tsuneda, Mahito Chiba, Tetsuya Taketsugu, and Tahei Tahara. Spectroscopic tracking of structural evolution in ultrafast stilbene photoisomerization. *Science*, 322(5904):1073–1077, 2008.
- [22] P. Muller. Glossary of terms used in physical organic chemistry (iupac recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry*, 66(5):1077 – 1184, 01 Jan. 1994.
- [23] Satoru Fujiyoshi, Satoshi Takeuchi, and Tahei Tahara. Time-resolved impulsive stimulated raman scattering from excited-state polyatomic molecules in solution. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(4):494–500, 2003.
- [24] W. M. Kwok, C. Ma, D. Phillips, A. Beeby, T. B. Marder, R. Ll. Thomas, C. Tschuschke, G. Baranović, P. Matousek, M. Towrie, and A. W. Parker. Time-resolved resonance raman study of s1 cis-stilbene and its deuterated isotopomers. *Journal of Raman Spectroscopy*, 34(11):886–891, 2003.