



**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA

**Sapienza Università di Roma**

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

DISSERTAZIONE DI LAUREA TRIENNALE

# **Effetto Raman nel formalismo della seconda quantizzazione**

Relatore  
**Prof. Giovanni Batignani**

Candidato  
**Nicolò Prosperì**  
1871884

Anno accademico 2020-2021

# Indice

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introduzione</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Trattazione classica</b>                                      | <b>2</b>  |
| 2.1      | Effetto Raman spontaneo . . . . .                                | 2         |
| 2.2      | Effetto Raman stimolato . . . . .                                | 3         |
| <b>3</b> | <b>Formalismo della matrice di densità e spazio di Liouville</b> | <b>4</b>  |
| 3.1      | Matrice di densità . . . . .                                     | 4         |
| 3.2      | Evoluzione matrice densità e spazio Liouville . . . . .          | 5         |
| 3.3      | Teoria perturbativa . . . . .                                    | 6         |
| 3.4      | Rappresentazione di interazione (o di Dirac) . . . . .           | 6         |
| 3.5      | Evoluzione temporale nella rappresentazione di Dirac . . . . .   | 7         |
| 3.6      | Polarizzabilità macroscopica . . . . .                           | 8         |
| 3.7      | Equazioni di Maxwell e polarizzabilità non lineare . . . . .     | 8         |
| 3.8      | Raman Gain . . . . .   | 9         |
| <b>4</b> | <b>Seconda quantizzazione</b>                                    | <b>11</b> |
| 4.1      | Approccio diagrammatico . . . . .                                | 12        |
| 4.2      | Rotating wave approximation . . . . .                            | 13        |
| 4.3      | Phase matching . . . . .   | 14        |
| 4.4      | Sistema a tre livelli . . . . .                                  | 14        |
| 4.5      | Raman spontaneo . . . . .  | 16        |
| 4.6      | Raman stimolato . . . . .  | 19        |
| 4.7      | Hot Luminescence I e II . . . . .                                | 20        |
| 4.8      | Fluorescenza e hot luminescence . . . . .                        | 23        |
| <b>5</b> | <b>Conclusioni</b>   | <b>24</b> |
|          | <b>Bibliografia</b>  | <b>25</b> |

# Capitolo 1

## Introduzione

Lo scattering Raman è un processo di interazione radiazione materia, utilizzato come potente strumento spettroscopico per determinare le proprietà vibrazionali di campioni molecolari o a stato solido. Inviando una radiazione elettromagnetica su un campione trasparente, essa viene trasmessa per gran parte o riflessa. Una piccola parte (circa  $10^{-4}$ ) dell'intensità incidente viene diffusa ad una frequenza uguale a quella incidente, in tutte le direzioni isotropicamente ed essa rappresenta la componente Rayleigh; una porzione ancora minore (circa  $10^{-8}$  dell'intensità incidente) viene invece diffusa anelasticamente in tutte le direzioni con delle frequenze del tipo  $\nu \pm \nu_{\text{vib}}$ , in cui  $\nu$  indica la frequenza della luce incidente sul campione e  $\nu_{\text{vib}}$  una delle frequenze vibrazionali della molecola [1]. Quest'ultimo fenomeno di scattering prende il nome di effetto Raman. Le righe Raman sono dette Stokes o anti-Stokes rispettivamente se la frequenza generata è minore o maggiore della frequenza incidente. Lo scopo di questa dissertazione è quello di discutere tramite un approccio in seconda quantizzazione i meccanismi fisici di interazione radiazione-materia alla base dello scattering Raman. A tale scopo, la tesi è strutturata secondo il seguente schema:

- Nel capitolo 2 della dissertazione verrà introdotto lo scattering Raman spontaneo e stimolato da un punto di vista classico, in cui sia la materia che il campo elettromagnetico verranno trattati classicamente, delineando i limiti di quest'approccio.
- Nel capitolo 3 verranno presentati gli strumenti necessari per la descrizione dell'effetto Raman in seconda quantizzazione. Si inizierà con l'introduzione della matrice di densità. Poi verrà illustrata la rappresentazione di interazione necessari a ricavare l'evoluzione temporale in maniera perturbativa (in termini dell'hamiltoniana di interazione).
- Nel capitolo 4 sarà affrontato lo scattering Raman, sia nel caso spontaneo che in quello stimolato, nel formalismo della seconda quantizzazione. Tramite questo approccio sarà possibile dare una descrizione completa del fenomeno.

Nella dissertazione ci saranno riferimenti al processo di scattering descritto in prima quantizzazione, cioè quando il campo elettromagnetico viene trattato classicamente mentre la materia è quantizzata.

## Capitolo 2

# Trattazione classica

### 2.1 Effetto Raman spontaneo

L'effetto Raman spontaneo può essere spiegato in maniera classica [2][3]. Inviando su una molecola un campo monocromatico a frequenza  $\omega$  del tipo  $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$  viene generato un momento di dipolo indotto dal campo :

$$P(t) = \alpha(\omega) E_0 \cos(\omega t) \quad (2.1.1)$$

dove  $\alpha(\omega)$  è la polarizzabilità . Oscillando il momento di dipolo emette radiazione elettromagnetica con intensità media pari a

$$I \propto |\bar{P}|^2 = \omega^4 \alpha^2(\omega) |E|^2 \quad (2.1.2)$$

Tuttavia la molecola è soggetta a moti rotazionali e vibrazionali. Questi moti saranno presenti anche durante l'interazione con la luce. Concentrando l'attenzione sui gradi di libertà vibrazionali, il moto interno comporta piccole perturbazioni alla polarizzabilità, che può essere sviluppata in serie di potenze delle coordinate normali  $Q_i$ , secondo:

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (2.1.3)$$

dove il pedice 0 indica la configurazione di equilibrio. In approssimazione armonica, l'equazione del moto per le coordinate vibrazionali  $Q_k$  sarà

$$\frac{d^2 Q}{dt^2} + 2\gamma \frac{dQ}{dt} + \omega_k^2 Q = 0 \quad (2.1.4)$$

Trascurando il termine di smorzamento, l'equazione differenziale ammette soluzione del tipo  $Q_k = Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k)$ . Arrestando lo sviluppo al primo ordine nella (2.1.3) e utilizzando l'approssimazione armonica si ottiene:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_k Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \quad (2.1.5)$$

dove

$$\alpha'_k = \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \quad (2.1.6)$$

Inserendo la (2.1.5) nella (2.1.3) e utilizzando le formule di prostaferesi, si arriva all'espressione del momento di dipolo indotto che tiene conto dei moti vibrazionali:

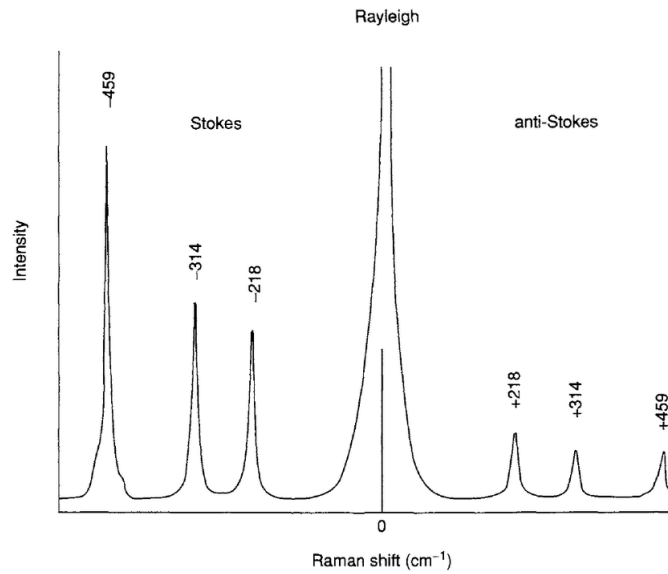
$$P(t) = \alpha_0(\omega) E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \alpha'_k Q_{k0} [\cos(\omega t + \omega_k t + \delta_k) + \cos(\omega t - \omega_k t - \delta_k)] \quad (2.1.7)$$

Dalla (2.1.7) è evidente che il momento di dipolo indotto oscilla non solo con la frequenza  $\omega$  del campo incidente, ma anche, per effetto Raman, con frequenze  $\omega \pm \omega_k$ . Inoltre tale spettro è presente solo se la derivata prima della polarizzabilità non è nulla.

Secondo la teoria classica, come si può vedere dalla (2.1.7), le intensità delle righe spettrali Stokes e anti-Stokes sono uguali, questa cosa è in netto disaccordo con i dati sperimentali e rappresenta uno dei limiti di questa trattazione. Dallo spettro del  $CCl_4$  (in figura 2.1) si nota che le righe anti-Stokes sono meno intense delle Stokes, infatti dalla trattazione quantistica si vedrà che queste sono proporzionali alla probabilità di occupazione del livello. Poiché a temperature prossime a quelle ambiente vale la distribuzione di Boltzmann, il rapporto tra le intensità delle righe Stokes e anti-Stokes è dato da:

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{anti-Stokes}} = e^{-\frac{E_A - E_B}{k_B T}} \quad (2.1.8)$$

dove  $I_{Stokes}$  e  $I_{anti-Stokes}$  indicano le intensità,  $E_A$  ed  $E_B$  sono le energie dei livelli iniziali riferiti alle righe Stokes e anti-Stokes e  $k_B$  la costante di Boltzmann. Nel caso di un sistema di più molecole identiche e non interagenti, non esiste una precisa relazione di fase tra i dipoli e la luce è diffusa in tutte le direzioni.



**Figura 2.1:** Spettro Raman Spontaneo del  $CCl_4$  in funzione del Raman shift. Al centro dello spettro è presente la riga Rayleigh (dovuta dallo scattering elastico del campione), mentre le righe a frequenze più basse sono i picchi Raman Stokes e quelle a frequenze più alte gli anti-Stokes. Immagine tratta dall'articolo: Tuan T. Tran, Synthesis of Germanium-Tin Alloys by Ion Implantation and Pulsed Laser Melting: Towards a Group IV Direct Band Gap Semiconductor,

## 2.2 Effetto Raman stimolato

Una delle principali limitazioni della spettroscopia Raman spontanea è rappresentata dalla bassa sezione d'urto che può limitarne l'applicazione. Un approccio particolarmente efficace per aumentare la sezione d'urto è inviare un altro campo, chiamato Stokes. In questo modo si stimolerà il processo Raman con la tecnica dello scattering Raman stimolato (SRS), inserendo un termine forzante, l'equazione (2.1.4) diventa

$$\frac{d^2 Q}{dt^2} + 2\gamma \frac{dQ}{dt} + \omega_k^2 Q = \alpha'_k |E(r, t)|^2 \quad (2.2.1)$$

il termine  $E$  contiene sia il contributo del campo Raman incidente a frequenza  $\omega_k + \omega_{vib}$ , che il contributo del campo Stokes a  $\omega_k - \omega_{vib}$ . Trascurato il termine di dissipazione  $\gamma$ , si considera come funzione di prova la soluzione dell'omogenea, poi si impone che questa sia soluzione della (2.2.1), e andando a ripetere i passaggi algebrici fatti per il Raman spontaneo, si trova l'equazione finale per la polarizzabilità, in cui i termini proporzionali ai coseni delle frequenze Stokes e anti-Stokes portano dei contributi più grandi come ci si aspettava. I calcoli espliciti non sono svolti in questa dissertazione [2].

## Capitolo 3

# Formalismo della matrice di densità e spazio di Liouville

### 3.1 Matrice di densità

Quando si considera un insieme di molecole la materia non è descritta da uno stato puro, ma da miscele statistiche di stati puri. Per descrivere il caso di miscele statistiche bisogna quindi introdurre il formalismo della matrice di densità [4][5]. Introduciamo la matrice di densità di uno stato quantistico puro  $|\psi\rangle$  come un operatore dato da

$$\hat{\rho} \equiv |\psi\rangle \langle\psi| \quad (3.1.1)$$

Se si espande in una base (ad esempio quella degli autostati dell'Hamiltoniana) si ottiene:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \quad \langle\psi| = \sum_n c_n^* \langle n| \quad (3.1.2)$$

$$\hat{\rho} = \sum_{n,m} c_n c_m^* |n\rangle \langle m| \quad (3.1.3)$$

Se si considera il valor medio di una certa osservabile  $\hat{A}$  su uno stato quantistico  $|\psi\rangle$  si ottiene:  $\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle$  ed espandendo nella base  $|n\rangle$  si ottiene:

$$\langle\hat{A}\rangle = \sum_{n,m} c_n c_m^* A_{mn} = \sum_{n,m} \rho_{nm} A_{mn} \quad (3.1.4)$$

$$\langle\hat{A}\rangle = Tr(\hat{A}\hat{\rho}) \quad (3.1.5)$$

Si ricorda che la traccia gode di alcune importanti proprietà:

- La traccia è invariante sotto permutazioni cicliche:  $Tr(\hat{A}\hat{B}\hat{C}) = Tr(\hat{C}\hat{A}\hat{B}) = Tr(\hat{B}\hat{C}\hat{A})$
- La traccia del commutatore è nulla  $Tr([\hat{A}, \hat{B}]) = 0$
- La traccia è invariante sotto trasformazioni unitarie  $Tr(\hat{U}^{-1}\hat{A}\hat{U}) = Tr(\hat{A})$

Fin qui si è sempre considerato il caso di uno stato quantistico puro, che può essere rappresentato da una funzione d'onda (ad esempio  $|\psi\rangle$  nello spazio delle coordinate è rappresentato da  $\psi(x) = \langle x|\psi\rangle$ ). In generale però ci si può trovare in uno stato non puro (miscela statistica di stati puri), non rappresentabile da una funzione d'onda, per il quale è necessario ricorrere al formalismo della matrice di densità. Infatti, se si considera che il sistema ha una probabilità ( $P_k$ ) di essere nello stato quantistico puro k-esimo, quest'ultimo sarà rappresentato

dall' operatore:

$$\hat{\rho}(t) = \sum_k P_k |\Psi_k(t)\rangle \langle \Psi_k(t)| \quad (3.1.6)$$

L'operatore densità presenta le seguenti proprietà, derivanti direttamente dalla sua definizione e dalle proprietà della traccia:

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

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

## 3.2 Evoluzione matrice densità e spazio Liouville

Considerando ancora uno stato puro, si può studiare l'evoluzione temporale della sua matrice di densità per poi andare a generalizzare nel caso di una miscela statistica. Per studiare l'evoluzione temporale si deriva la matrice densità rispetto al tempo:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}(|\psi\rangle \langle \psi|) = \left( \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle \right) \cdot \langle \psi| + |\psi\rangle \cdot \left( \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi| \right) \quad (3.2.1)$$

Ricordando l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} |\psi\rangle \quad (3.2.2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \psi| = +\frac{i}{\hbar} \langle \psi| \hat{H} \quad (3.2.3)$$

Cobinando queste equazioni si ottiene quindi l'evoluzione della matrice di densità, anche nota come equazione di Liouville-Von Neumann:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (3.2.4)$$

Adesso si introduce lo spazio di Liouville. In tal modo si può riscrivere l'equazione sovrastante attraverso il superoperatore  $\mathbf{L}$ , che in forma operatoriale risulta essere:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \mathbf{L} \hat{\rho} \quad (3.2.5)$$

Si noti che  $\mathbf{L}$  è un operatore a quattro indici. La prima cosa da osservare è che questa equazione è formalmente identica all'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo per un ket, quindi per analogia possiamo derivare tutte le proprietà. Inoltre questo modo di scrivere l'evoluzione risulta essere molto utile per introdurre il termine di dephasing. Il termine di dephasing tiene conto del fatto che durante l'evoluzione temporale gli stati di coerenza (prodotti da una perturbazione) decadono nel tempo per favorire stati di popolazione. Una volta introdotto questo termine si ottiene la seguente equazione:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \mathbf{L} \hat{\rho} - \mathbf{\Gamma} \hat{\rho} \quad (3.2.6)$$

### 3.3 Teoria perturbativa

E' noto che che l'evoluzione temporale di un certo ket  $|\psi\rangle$  è data dall'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} |\psi\rangle \quad (3.3.1)$$

Integrando questa equazione si può scrivere il ket al tempo  $t$  come:

$$|\psi(t)\rangle = |\psi(t_0)\rangle - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle \quad (3.3.2)$$

Risolvendo questa equazione iterativamente si ottiene:

$$|\psi(t)\rangle = |\psi(t_0)\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_n \int_{t_0}^{t_n} dt_{n-1} \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_1 \hat{H}(t_n) \hat{H}(t_{n-1}) \dots \hat{H}(t_1) |\psi(t_0)\rangle \quad (3.3.3)$$

Fin qui è stato considerato il caso di funzioni d'onda, ora è necessario sviluppare la teoria perturbativa nel caso della matrice di densità. Si ricorda che l'evoluzione temporale della matrice densità è formalmente uguale a quella per le funzioni d'onda, è quindi possibile derivare in modo analogo:

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}(t_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_n \int_{t_0}^{t_n} dt_{n-1} \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_1 [\hat{H}(t_n), [\hat{H}(t_{n-1}), \dots [\hat{H}(t_1), \hat{\rho}(t_0)] \dots]] \quad (3.3.4)$$

Dal momento che  $\hat{H}$  rappresenta l'Hamiltoniana totale del sistema, compare una sommatoria di cui in generale non è nota la convergenza e che quindi non può essere sfruttata per sviluppare uno schema perturbativo. Infatti, per far comparire nella sommatoria solamente la perturbazione, piccola rispetto all'Hamiltoniana imperturbata, si dovrà a sviluppare un nuovo tipo di rappresentazione, intermedia tra quella di Schrödinger e di Heisenberg. In questa rappresentazione si otterrà una serie che in generale convergerà.

### 3.4 Rappresentazione di interazione (o di Dirac)

Si supponga di riuscire a scrivere l'Hamiltoniana totale come somma di due termini, l'uno indipendente dal tempo e l'altro avente dipendenza temporale:  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t)$ . L'evoluzione temporale della funzione d'onda nel caso di  $\hat{H}'$  nullo è descritta dal propagatore  $\hat{U}_0(t, t_0)$ :

$$\hat{U}_0(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t-t_0)} \quad (3.4.1)$$

Si definisce adesso il ket nella rappresentazione di Dirac come:

$$|\psi(t)\rangle \equiv \hat{U}_0(t, t_0) |\psi_I(t)\rangle \quad (3.4.2)$$

Dove la  $I$  a pedice sta ad indicare che si sta considerando la rappresentazione di Dirac. E' facilmente intuibile che l'evoluzione temporale del ket in questa rappresentazione sarà determinata dalla differenza tra l'Hamiltoniana totale e quella imperturbata, cioè  $\hat{H}'(t)$ . Infatti analiticamente si ottiene:

$$\begin{aligned} -\frac{i}{\hbar} \hat{H} |\psi(t)\rangle &= \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle \\ -\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t) \cdot \hat{U}_0(t, t_0) |\psi_I(t)\rangle &= \frac{d}{dt} (\hat{U}_0(t, t_0) |\psi_I(t)\rangle) \\ &= \left(\frac{d}{dt} \hat{U}_0(t, t_0)\right) \cdot |\psi_I(t)\rangle + \hat{U}_0(t, t_0) \left(\frac{d}{dt} |\psi_I(t)\rangle\right) \\ &= -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 \cdot \hat{U}_0(t, t_0) \cdot |\psi_I(t)\rangle + \hat{U}_0(t, t_0) \left(\frac{d}{dt} |\psi_I(t)\rangle\right) \end{aligned} \quad (3.4.3)$$



Ricordando che  $\hat{H}(t) - \hat{H}_0 = \hat{H}'(t)$

$$-\frac{i}{\hbar} \hat{H}'(t) \cdot \hat{U}_0(t, t_0) |\psi_I(t)\rangle = \hat{U}_0(t, t_0) \left( \frac{d}{dt} |\psi_I(t)\rangle \right) \quad (3.4.4)$$

oppure

$$-\frac{i}{\hbar} \hat{U}_0^\dagger(t, t_0) \hat{H}'(t) \cdot \hat{U}_0(t, t_0) |\psi_I(t)\rangle = \frac{d}{dt} |\psi_I(t)\rangle \quad (3.4.5)$$

$$\frac{d}{dt} |\psi_I(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}'_I(t) |\psi_I(t)\rangle \quad (3.4.6)$$

Dove  $\hat{H}'_I$  è definito come

$$\hat{H}'_I(t) = \hat{U}_0^\dagger(t, t_0) \hat{H}'(t) \cdot \hat{U}_0(t, t_0) \quad (3.4.7)$$

### 3.5 Evoluzione temporale nella rappresentazione di Dirac

Si riprende adesso il discorso sull'evoluzione temporale; per analogia, ricordando che l'equazione di Schrödinger è formalmente uguale all'equazione di Liouville, si può scrivere (dalla (3.4.6)) che:

$$\frac{d}{dt} \hat{\rho}_I(t) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}'_I(t), \hat{\rho}_I(t)] \quad (3.5.1)$$

Dove  $\hat{\rho}_I$  è la matrice densità nella rappresentazione di Dirac definita come:

$$\hat{\rho}(t) = \hat{U}_0(t, t_0) \cdot \hat{\rho}_I(t) \cdot \hat{U}_0^\dagger(t, t_0) \quad (3.5.2)$$

Integrando la (3.5.1) si ottiene

$$\hat{\rho}_I(t) = \hat{\rho}_I(t_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \left( -\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t dt_n \int_{t_0}^{t_n} dt_{n-1} \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_1 [\hat{H}'_I(t_n), [\hat{H}'_I(t_{n-1}), \dots [\hat{H}'_I(t_1), \hat{\rho}_I(t_0)] \dots]] \quad (3.5.3)$$

E passando alla rappresentazione di Schrödinger:

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}^{(0)}(t) + \sum_{n=1}^{\infty} \left( -\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t dt_n \int_{t_0}^{t_n} dt_{n-1} \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_1 \hat{U}_0(t, t_0) \cdot [\hat{H}'_I(t_n), [\hat{H}'_I(t_{n-1}), \dots [\hat{H}'_I(t_1), \hat{\rho}(t_0)] \dots]] \cdot \hat{U}_0^\dagger(t, t_0) \quad (3.5.4)$$

Assumendo che  $\hat{\rho}(t_0)$  sia uno stato di equilibrio allora il sistema non evolverà nel tempo, in quanto  $\hat{\rho}$  è soggetta solo ad  $\hat{H}_0$ . In questo modo si può mandare  $t_0$  a  $-\infty$ . Si può fare subito un confronto con il caso precedente: in questo caso specifico abbiamo ottenuto un vero e proprio sviluppo perturbativo, in quanto l'argomento della serie risulterà essere un termine piccolo e, conseguentemente, la serie convergerà. Ad esempio, nel caso di interesse, la perturbazione sarà data dall'Hamiltoniana che rappresenta l'interazione tra la materia e la luce, così rappresentabile (nell'approssimazione di dipolo):

$$\hat{H}'(t) = -\hat{E}(t) \cdot \hat{\mu} \quad (3.5.5)$$

$$\hat{\rho}^{(n)}(t) = \left( -\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{-\infty}^t dt_n \int_{-\infty}^{t_n} dt_{n-1} \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_1 \hat{U}_0(t, t_0) \cdot [-\hat{E}(t - t_n) \hat{\mu}(t - t_n), [-\hat{E}(t - t_n - t_{n-1}) \hat{\mu}(t - t_n - t_{n-1}), \dots [-\hat{E}(t - t_n - t_{n-1} - \dots - t_1) \hat{\mu}(t - t_n - t_{n-1} - \dots - t_1), \hat{\rho}(t_0)] \dots]] \cdot \hat{U}_0^\dagger(t, t_0) \quad (3.5.6)$$

### 3.6 Polarizzabilità macroscopica

Il valore della polarizzabilità macroscopica per definizione è dato dal valor medio dell'operatore dipolo:

$$\hat{P}(t) = Tr(\hat{\mu}\hat{\rho}(t)) \equiv \langle \hat{\mu}\hat{\rho}(t) \rangle \quad (3.6.1)$$

Dove la traccia è da intendersi sui gradi di libertà della materia.

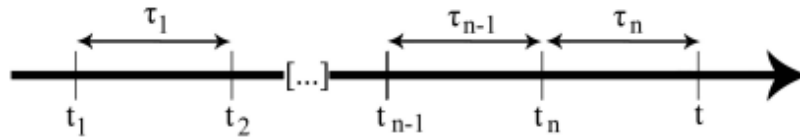
Prendendo la (3.5.4) e raccogliendo i termini della stessa potenza per il campo elettrico si ottiene:

$$\hat{P}^{(n)}(t) = \langle \hat{\mu}\hat{\rho}^{(n)}(t) \rangle \quad (3.6.2)$$

Si può inoltre fare un cambio di variabile in modo da avere una facile interpretazione fisica dell'equazione. Le nuove variabili  $t_n$  sono definite dalle seguenti relazioni:

$$\begin{aligned} t_1 &= 0 \\ \tau_1 &= t_2 - t_1 \\ \tau_2 &= t_3 - t_2 \\ &\cdot \\ &\cdot \\ &\cdot \\ \tau_n &= t - t_n \end{aligned} \quad (3.6.3)$$

Si può scegliere  $t_1$  uguale a zero poiché il sistema, in equilibrio fino alla prima interazione con il campo elettromagnetico, è indipendente dall'origine dei tempi. I  $t_n$  indicano i tempi assoluti, le  $\tau_n$  indicano gli intervalli di tempo tra un'interazione ed un'altra.



**Figura 3.1:** rappresentazione degli intervalli  $\tau_n$  e degli istanti  $t_n$

Fatto il cambio di variabili, la (3.5.4) può essere scritta come:

$$\begin{aligned} \hat{P}^{(3)}(t) &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_0^\infty d\tau_1 \int_0^\infty d\tau_2 \int_0^\infty d\tau_3 \dots \\ &\dots Tr \left( \hat{\mu}(\tau_1 + \tau_2 + \tau_3) [-\hat{E}(t - \tau_3) \hat{\mu}(\tau_1 + \tau_2), [-\hat{E}(t - \tau_3 - \tau_2) \hat{\mu}(\tau_1), [-\hat{E}(t - \tau_3 - \tau_2 - \tau_1) \hat{\mu}(0), \hat{\rho}_0]]] \right) \end{aligned} \quad (3.6.4)$$

Si richiama l'attenzione sul ruolo importante dell'ultima interazione. Dopo le tre interazioni elettromagnetiche, infatti, si sono generati dei termini fuori diagonale della matrice densità che con l'ultima interazione causano l'emissione di luce.

### 3.7 Equazioni di Maxwell e polarizzabilità non lineare

Si vuole trovare la risposta del materiale in termini di campo elettromagnetico [2][6] quando è presente una polarizzabilità non lineare. Si nota che per campi di bassa intensità si ottiene una risposta del materiale proporzionale al campo elettrico incidente, attraverso la relazione:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E} \quad (3.7.1)$$

Se si considerano campi di intensità maggiore, si manifestano gli effetti dell'ottica non lineare; in termini di suscettività questa non linearità è data dalla seguente espressione:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \left( \chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(3)} \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \dots \right) \quad (3.7.2)$$

Si noti che il campo elettrico è un vettore, di conseguenza tutte le suscettività dovranno essere dei tensori. Nella maggior parte dei problemi (comunque sempre in quelli con simmetrie centrali) le suscettività corrispondenti agli ordini pari sono nulle. Con l'obbiettivo di trovare il campo generato dalla polarizzabilità si scrivono le equazioni di Maxwell in un materiale:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad (3.7.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + \mathbf{J} \quad (3.7.4)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = -\frac{1}{\epsilon_0} \nabla \cdot \mathbf{P} \quad (3.7.5)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0 \quad (3.7.6)$$

Per ottenere l'equazione delle onde si prende il rotore della (3.7.3) e si deriva rispetto al tempo la (3.7.4). Mettendo insieme le equazioni ottenute si trova la seguente identità per il campo elettrico :

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} - \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} - \mu_0 \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} \quad (3.7.7)$$

Dove è stata usata la relazione  $c_0 = \sqrt{\frac{1}{\mu_0 \epsilon_0}}$ . È possibile ora far uso di un'identità vettoriale

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} \quad (3.7.8)$$

Nel caso in cui vale l'approssimazione lineare, ed è conseguentemente vera la (3.7.1), la divergenza del campo elettrico è nulla per la (3.7.5). Tuttavia, anche nei casi di ottica non lineare, nei quali il primo termine della (3.7.4) non si annulla, questo termine non è dominante, e dunque è trascurabile. Otteniamo in tal modo l'equazione delle onde:

$$\nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} \quad (3.7.9)$$

## 3.8 Raman Gain

Si vuole trovare un'espressione per l'ampiezza dei campi generati attraverso effetto Raman. Si consideri l'equazione delle onde che si è appena ottenuta (3.7.9): essa deve rimanere valida per ogni frequenza generata. In generale si può scrivere l'espressione del campo generato con la frequenza data da  $\omega_S$  come:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = E_S(z, t) e^{-i(\omega_S t + i\mathbf{k}'_S \cdot \mathbf{r})} + c.c. \quad (3.8.1)$$

Adesso si scinde il termine di polarizzazione lineare da quello non lineare e si arresta lo sviluppo della polarizzabilità al terzo ordine, considerando un materiale centro-simmetrico (in cui il termine  $\chi^{(2)}$  è nullo):

$$P(z, t) = P_L(z, t) + P_{NL}(z, t) \quad (3.8.2)$$

Si può scrivere la polarizzabilità non lineare attraverso la seguente espressione:

$$P_{NL}(z, t) = P_S(t) e^{i\mathbf{k}_S z - i\omega_S t} + c.c. \quad (3.8.3)$$

Si noti che il termine lineare porta solo al cambiamento della velocità di propagazione dell'onda. Infatti portando la parte lineare al membro sinistro dell'equazione delle onde e considerando un'onda piana che si propaga lungo l'asse  $z$ , si ottiene:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} - \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} &= \mu_0 \epsilon_0 \chi^{(1)} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} + \mu_0 \frac{\partial P_{NL}}{\partial t^2} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} &= \frac{4\pi}{c_0^2} \frac{\partial P_{NL}}{\partial t^2}\end{aligned}\quad (3.8.4)$$

Dove  $c$  è la velocità della luce nel mezzo e  $c_0$  quella nel vuoto. Inserendo le equazioni (3.8.1) e (3.8.3) all'interno della (3.8.4) si ottiene:

$$\frac{\partial^2 E_S}{\partial z^2} - 2ik_S \frac{\partial E_S}{\partial z} - k_S E_S + \frac{\omega_S^2}{c^2} E_S = + \frac{4\pi\omega_S^2}{c^2} P_S(t) e^{i\Delta k \cdot z} \quad (3.8.5)$$

Dove  $\Delta k = k_S - k'_S$ . Si nota che il terzo e quarto termine del membro di sinistra sono uguali eccetto che per il segno, sicché si elidono; inoltre usando la *Slowly Varying Envelope Approximation* (SVEA):

$$\frac{\partial^2 E_S}{\partial z^2} \ll k_0 \frac{\partial E_S}{\partial z} \quad (3.8.6)$$

l'equazione (3.8.5) si riduce a:

$$ik'_S \frac{\partial E_S(z)}{\partial z} = -2\pi \frac{\omega_S^2}{c^2} P_S(t) e^{i\Delta k \cdot z} \quad (3.8.7)$$

Nel caso dello scattering Raman la parte esponenziale del vettore d'onda risulta essere nulla per la condizione di phase matching, cioè  $\Delta k = 0$ . Integrando l'equazione (3.8.7) con  $z$  che va da 0 a  $l$  si ottiene la seguente espressione:

$$E_S(l, t) = \frac{2\pi i}{n(\omega_S)} \frac{\omega_S}{c} l P_S(t) \quad (3.8.8)$$

E' possibile quindi calcolare l'intensità spettrale totale come [4]:

$$I_T(\omega) = \frac{n(\omega_S)c}{4\pi} |E_{LO}(\omega) + E_S(\omega)|^2 = I_{LO}(\omega) + I_S(\omega) + 2 \frac{n(\omega_S)c}{4\pi} \text{Re}[E_{LO}^*(\omega) \cdot E_S(\omega)] \quad (3.8.9)$$

Dove  $I_{LO}$  è l'intensità del campo preesistente. Siccome nella maggior parte dei casi  $I_{LO} \gg I_S$ , il termine  $I_S$  può essere trascurato. Sostituendo l'equazione (3.8.8) nella (3.8.9) e chiamando  $\Delta I_S = I_T - I_{LO}$ , è possibile definire il Raman Gain come [7]:

$$\mathbf{RG} = \frac{\Delta I_S}{I_{S_0}} \propto -l\omega \frac{\text{Im}[\text{Tr}(\hat{E}_{LO}^*(\omega) \hat{P}(\omega))]}{\langle |\hat{E}_{LO}(\omega)|^2 \rangle} \quad (3.8.10)$$

Dove la traccia è riferita ai gradi di libertà della radiazione.

Si definisce inoltre la cross section del processo di scattering  $\sigma(\omega_R, \omega_S)$  come segue:  $\sigma(\omega_R, \omega_S) d\omega_S$  rappresenta l'intensità dei fotoni emessi tra  $\omega_S$  e  $\omega_S + d\omega_S$ . L'intensità differenziale della luce può adesso essere scritta come:

$$I(\omega_R, \omega_S) = I_0(\omega_R) z \rho_0 \sigma(\omega_R, \omega_S). \quad (3.8.11)$$

## Capitolo 4

# Seconda quantizzazione

In questo capitolo si userà il formalismo della seconda quantizzazione [8], nel quale sia la materia che il campo elettromagnetico sono quantizzati. Non verrà riportata in questa dissertazione la derivazione dell'operatore campo elettromagnetico, anche se è agevolmente ricavabile scrivendo il campo in termini del potenziale vettore e confrontando l'Hamiltoniana del campo elettromagnetico libero (per un particolare valore della polarizzazione, vettore d'onda, frequenza) e dell'oscillatore armonico quantistico. Si può scrivere l'operatore campo elettrico in funzione degli operatori di creazione e distruzione (nel caso del campo ci si riferisce alla creazione o distruzione dei fotoni). Il campo elettrico può essere quindi scritto in termini di  $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}$  e  $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger$  come:

$$\hat{E}(\mathbf{r}, t) = \hat{E}^+(\mathbf{r}, t) + \hat{E}^-(\mathbf{r}, t) \quad (4.0.1)$$

$$\hat{E}^+(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \left( \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2\epsilon_0 V} \right)^{\frac{1}{2}} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} e^{-i(\omega_{\mathbf{k}}t - \mathbf{k}\mathbf{r} - \frac{\pi}{2})} \quad (4.0.2)$$

$$\hat{E}^-(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \left( \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2\epsilon_0 V} \right)^{\frac{1}{2}} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger e^{-i(\omega_{\mathbf{k}}t - \mathbf{k}\mathbf{r} - \frac{\pi}{2})} \quad (4.0.3)$$

Dove  $V$ ,  $\mathbf{e}$ ,  $\omega$  indicano rispettivamente il volume della cavità nel quale si trova l'onda elettromagnetica, il vettore di polarizzazione unitaria e la pulsazione riferita a quella specifica direzione data dal vettore d'onda  $\mathbf{k}$ . Adesso è possibile scrivere l'espressione dell'Hamiltoniana completa. Una parte di essa è imperturbata (indipendente dal tempo), ed è a sua volta costituita dalla somma dell'Hamiltoniana riferita alla materia e dell'Hamiltoniana riferita alla radiazione libera. Vengono riportate di seguito:

$$\hat{H}_A = \sum \hbar\omega_i |i\rangle \langle i| \quad (4.0.4)$$

$$\hat{H}_R = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \left[ \epsilon_0 \hat{\mathbf{E}}_T(\mathbf{r})^2 + \mu_0^{-1} \hat{\mathbf{B}}(\mathbf{r})^2 \right] \quad (4.0.5)$$

Dove  $\hat{\mathbf{B}}$  risulta essere l'operatore campo magnetico. Ed  $\hbar\omega_i$  rappresenta l'energia riferita allo stato quantistico  $i$ -esimo. Come già visto, la parte dell'Hamiltoniana dipendente dal tempo sarà data nell'approssimazione di dipolo da:

$$\hat{H}'(t) = -\hat{E}(t) \cdot \hat{\mu} \quad (4.0.6)$$

## 4.1 Approccio diagrammatico

Abbiamo visto che la polarizzazione al terzo ordine è data dalla (3.6.4), adesso si consideri singolarmente la funzione di risposta  $S$ :

$$S^{(3)} = -\left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 Tr\left(\hat{\mu}(\tau_1 + \tau_2 + \tau_3)[\hat{H}'(\tau_1 + \tau_2), [\hat{H}'(\tau_1), [\hat{H}'(0), \hat{\rho}(-\infty)]]]\right) \quad (4.1.1)$$

Si può notare che ogni commutatore contribuisce con due termini, ottenendo quindi in totale  $2^3$  termini. Sviluppando i commutatori si ottiene:

$$\begin{aligned} &= Tr(\hat{\mu}(\tau_3 + \tau_2 + \tau_1)\hat{H}'_D(\tau_1 + \tau_2)\hat{H}'_D(\tau_1)\hat{H}'_D(0)\hat{\rho}(-\infty)) \rightarrow R_4 \\ &-Tr(\hat{\mu}(\tau_3 + \tau_2 + \tau_1)\hat{H}'_D(\tau_1 + \tau_2)\hat{H}'_D(\tau_1)\hat{\rho}(-\infty)\hat{H}'_D(0)) \rightarrow R_1^* \\ &-Tr(\hat{\mu}(\tau_3 + \tau_2 + \tau_1)\hat{H}'_D(\tau_1 + \tau_2)\hat{H}'_D(0)\hat{\rho}(-\infty)\hat{H}'_D(\tau_1)) \rightarrow R_2^* \\ &+Tr(\hat{\mu}(\tau_3 + \tau_2 + \tau_1)\hat{H}'_D(\tau_1 + \tau_2)\hat{\rho}(-\infty)\hat{H}'_D(0)\hat{H}'_D(\tau_1)) \rightarrow R_3 \\ &-Tr(\hat{\mu}(\tau_3 + \tau_2 + \tau_1)\hat{H}'_D(\tau_1)\hat{H}'_D(0)\hat{\rho}(-\infty)\hat{H}'_D(\tau_1 + \tau_2)) \rightarrow R_3^* \\ &+Tr(\hat{\mu}(\tau_3 + \tau_2 + \tau_1)\hat{H}'_D(\tau_1)\hat{\rho}(-\infty)\hat{H}'_D(0)\hat{H}'_D(\tau_1 + \tau_2)) \rightarrow R_2 \\ &+Tr(\hat{\mu}(\tau_3 + \tau_2 + \tau_1)\hat{H}'_D(0)\hat{\rho}(-\infty)\hat{H}'_D(\tau_1)\hat{H}'_D(\tau_1 + \tau_2)) \rightarrow R_1 \\ &-Tr(\hat{\mu}(\tau_3 + \tau_2 + \tau_1)\hat{\rho}(-\infty)\hat{H}'_D(0)\hat{H}'_D(\tau_1)\hat{H}'_D(\tau_1 + \tau_2)) \rightarrow R_4^* \end{aligned} \quad (4.1.2)$$

Si focalizzi l'attenzione su  $R_1$ : sfruttando l'invarianza della traccia per trasformazioni cicliche, possiamo riscriverlo secondo la relazione:

$$R_1 = Tr\left(\hat{\mu}\hat{U}(\tau_3)\hat{U}(\tau_2)\hat{U}(\tau_1)\hat{E}(t - \tau_1 - \tau_2 - \tau_3)\hat{\mu}\hat{\rho}(-\infty)\hat{U}(\tau_1)^\dagger\hat{E}(t - \tau_2 - \tau_3)\hat{\mu}\hat{U}^\dagger(\tau_2)\hat{E}(t - \tau_3)\hat{\mu}\hat{U}^\dagger(\tau_3)\right) \quad (4.1.3)$$

Adesso il suo significato fisico è intuitivo: all'istante iniziale (tempo  $t - \tau_3 - \tau_2 - \tau_1$ ) avviene l'interazione tra il campo e la materia che induce una modifica alla matrice di densità dalla parte del ket, segue quindi un'evoluzione libera per un tempo  $\tau_1$ . Al tempo  $t - \tau_3 - \tau_2$  il campo interagisce con la materia sul lato del bra, in seguito il sistema evolverà attraverso l'Hamiltoniana imperturbata per un tempo  $\tau_2$ . Al tempo  $t - \tau_3$  avviene un'altra interazione del campo sul lato bra, per un tempo pari a  $\tau_3$  l'evoluzione è libera. Il processo termina infine con l'ultima interazione con il campo che rappresenta una emissione di luce. Al fine di ricavare in maniera più immediata ed intuitiva gli altri termini risulta conveniente introdurre i diagrammi di Feynman [5][4]. Le regole nei diagrammi di Feynman sono:

1. Due linee verticali rappresentano rispettivamente il ket (sinistra) ed il bra (destra) della matrice densità. Lo scorrere del tempo è dal basso verso l'alto.
2. Le interazioni con il campo sono rappresentate da frecce. Una freccia che punta verso il sistema rappresenta un'eccitazione e porta un termine  $e^{-i(\omega t + kr)}$ , mentre una freccia che punta al di fuori del sistema rappresenta una diseccitazione e porta un termine  $e^{+i(\omega t - kr)}$ . (utilizzando la rotating wave approximation, discussa nella sezione 4.2)
3. Ogni funzione di risposta riferita ad un diagramma di Feynman ha un segno  $(-1)^n$ , dove  $n$  rappresenta il numero di interazioni con il lato bra.
4. L'ultima interazione deve far finire la matrice di densità in uno stato di popolazione, affinché si abbiano termini diagonali non nulli.
5. Tra un'interazione ed un'altra il sistema evolve tramite l'Hamiltoniana imperturbata.

Viene di seguito riportato il diagramma che rappresenta  $R_1$ :

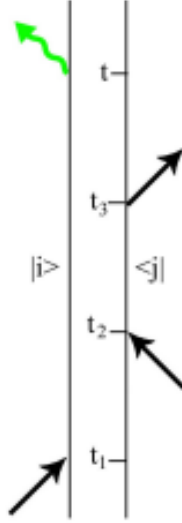


Figura 4.1: Diagramma di Feynman della funzione di risposta  $R_1$  (dall'equazione 4.1.2)

## 4.2 Rotating wave approximation

In generale un campo elettrico, utilizzando un approccio semi classico, può essere scritto come la somma di due contributi dati da:

$$E(t) = E_0(t)(e^{-i\omega t + ikr} + e^{+i\omega t - ikr}) \quad (4.2.1)$$

Quando si applica la RWA sopravvive solo un singolo termine tra i due esponenziali, mai entrambi contemporaneamente. Ad esempio, si consideri la funzione di risposta della polarizzazione al primo ordine, per semplicità si userà qui l'approccio semi-classico. La funzione di risposta al primo ordine è data da:

$$\langle \hat{\mu}(\tau_1) \hat{\mu}(0) \hat{\rho}(-\infty) \rangle \quad (4.2.2)$$

All'istante  $t = 0$  si genera un elemento di matrice fuori diagonale, successivamente ci sarà un'evoluzione libera per un tempo  $\tau_1$ , infine ci sarà un'altra interazione col campo che rappresenta la free induction decay. Analiticamente si ottiene la seguente funzione di risposta:

$$S^{(1)}(\tau_1) \propto \mu_{10}^2 e^{-i\frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{\hbar} \tau_1} e^{-\Gamma \tau_1} \quad (4.2.3)$$

Infine si riporta la polarizzabilità al primo ordine:

$$P^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^\infty d\tau_1 E(t - \tau_1) S^{(1)}(\tau_1) \quad (4.2.4)$$

dove il campo elettrico è rappresentato da:

$$E(t) = E_0(t) \cdot (e^{-i\omega t} + e^{+i\omega t}) \quad (4.2.5)$$

Mettendo la (4.2.5) e la (4.2.3) dentro la (4.2.4) si ottiene:

$$P^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \mu_{10}^2 e^{-i\omega t} \int_0^\infty d\tau_1 E_0(t - \tau_1) e^{-\Gamma \tau_1} - \frac{i}{\hbar} \mu_{10}^2 e^{+i\omega t} \int_0^\infty d\tau_1 E_0(t - \tau_1) e^{-\Gamma \tau_1} e^{-i2\omega \tau_1} \quad (4.2.6)$$

in cui si è usata la condizione di risonanza:  $\omega \approx \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_0)}{\hbar}$  dove  $\epsilon_0$  e  $\epsilon_1$  indicano rispettivamente lo stato fondamentale e lo stato eccitato di un sistema a due livelli. Supponendo  $E_0$  costante e notando che l'integrando del

secondo termine oscilla, può essere trascurato.

### 4.3 Phase matching

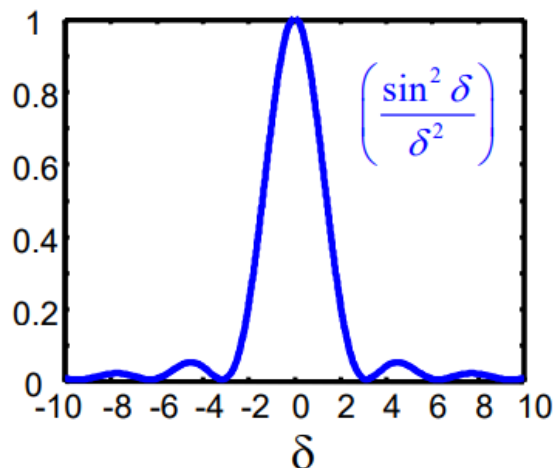
La condizione di phase matching indica la conservazione del momento angolare dei fotoni. Analizzando l'equazione (3.8.7) è possibile notare come il termine esponenziale a destra dell'equazione ( $\Delta k$ ) esprima la conservazione del momento. Dal punto di vista classico possiamo interpretarla come una condizione delle le fasi delle onde coinvolte nello scattering. Il processo di scattering Raman soddisfa automaticamente il phase matching, in quanto avvengono interazioni simmetriche di campi gemelli sul bra e sul ket. Andando ad integrare l'equazione (3.8.7) si ottiene per l'ampiezza del campo elettrico generato un'equazione del tipo:

$$E_\omega(z) \propto \frac{e^{i\Delta k z} - 1}{\Delta k} \quad (4.3.1)$$

Se si considera l'intensità questa rispetterà la seguente equazione:

$$I_\omega(z) \propto |E_\omega(z)|^2 \propto \frac{\sin^2(\Delta k \cdot z/2)}{(\Delta k \cdot z/2)^2} \quad (4.3.2)$$

Si riporta di seguito l'andamento dell'intensità:

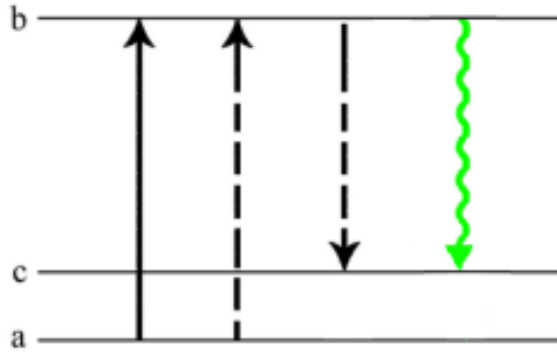


**Figura 4.2:** Andamento intensità espressa da (4.3.2) in unità arbitrarie, dove  $\delta$  è uguale a  $\frac{\Delta k \cdot z}{2}$

### 4.4 Sistema a tre livelli

In questo paragrafo vengono studiati e analizzati tutti i termini dello scattering Raman per un sistema a tre livelli. Nel seguito della discussione si considererà un sistema a tre livelli, le cui energie sono  $E_a, E_b, E_c$ , in cui  $a$  rappresenta il ground state del sistema,  $c$  un livello vibrazionalmente eccitato sul ground state elettronico,  $b$  un generico livello elettronico eccitato. Quindi si avrà una scala di energie del tipo:  $E_b > E_c > E_a$ , come riportato in figura.

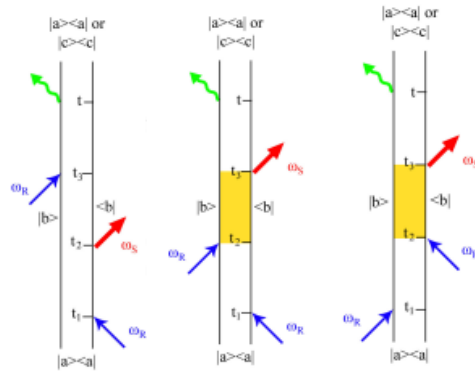




**Figura 4.3:** esempio del sistema a tre livelli considerato, dove le frecce rappresentano possibili transizioni. Nella figura  $a$  rappresenta il ground state del sistema,  $c$  un livello vibrazionalmente eccitato sul ground state elettronico,  $b$  un generico livello elettronico eccitato

Inizialmente è popolato solamente lo stato  $a$ , di conseguenza la matrice densità sarà della forma:  $|a\rangle\langle a|$ . Si consideri inoltre il campo totale, dato dalla somma del campo elettrico alla frequenza Raman e Stokes. I diagrammi di Feynman possibili, date queste condizioni, sono otto, che possiamo raggruppare in quattro famiglie: due corrispondenti al Raman diretto (SRS I e II), due al Raman inverso (IRS I e II)[9][10].

Si consideri dapprima la famiglia del SRS I, i cui diagrammi double-side sono mostrati in figura 4.4. Si osserva che questa contiene un termine RRS I, in cui la matrice non è mai in uno stato di popolazione  $|b\rangle\langle b|$  e due termini di hot luminescence (indicati come HL I e II) che invece passano per lo stato  $|b\rangle\langle b|$ . Per tutti questi termini al tempo  $t$  la matrice densità può trovarsi sia in uno stato  $|a\rangle\langle a|$  sia in uno stato  $|c\rangle\langle c|$ . Vengono di seguito riportati i seguenti diagrammi: RRS I, HL I ed HL II. Si forniscono adesso i diagrammi della famiglia



**Figura 4.4:** sono rispettivamente riportati i diagrammi di Feynman dell'RRS I, HL I e HL II

SRS II, composta come nel caso precedente da un SRS II, e due termini di hot luminescence: HL III e HL IV. Questa volta al tempo  $t$  la matrice di densità si troverà sempre nello stato  $|a\rangle\langle a|$ . I diagrammi in figura 4.5 rappresentano rispettivamente SRS II, HL III e HL IV.

Si considerano ora i casi delle famiglie IRS I e IRS II, nel caso dell'IRS I si può coinvolgere o meno lo stato  $c$ . In tutti questi diagrammi come nel caso dell'SRS II al tempo  $t$  la matrice densità sarà della forma  $|a\rangle\langle a|$ . Vengono riportati i diagrammi dell'IRS I e dell'IRS II in figura 4.6.

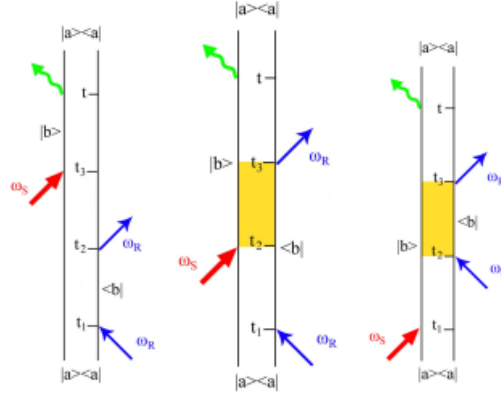


Figura 4.5: sono rispettivamente riportati i diagrammi di Feynman dell'RRS II, HL III e HL IV

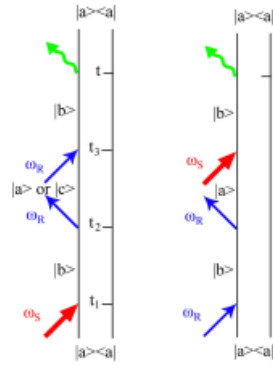


Figura 4.6: sono rispettivamente riportati i diagrammi di Feynman dell'IRS I, IRS II

## 4.5 Raman spontaneo

In questa sezione verrà ricavato il calcolo della polarizzabilità al terzo ordine del Raman spontaneo. E' facile notare che gli unici termini che possono contribuire al Raman spontaneo risultano essere quelli appartenenti alla famiglia SRS I, in quanto per le altre famiglie il campo Stokes genera un'eccitazione che ovviamente non può essere svolta dal campo di vuoto. A titolo di esempio si considererà sempre il sistema a tre livelli del paragrafo precedente, supponendo che all'istante iniziale, l'unico livello popolato sia  $a$ , mentre è presente un campo Raman con  $n_r$  fotoni a frequenza  $\omega_R$ , possiamo scrivere lo stato iniziale tramite la matrice densità nel seguente modo:

$$\hat{\rho}_0 = |a\rangle\langle a| \oplus |n_R\rangle\langle n_R| \oplus |0_S\rangle\langle 0_S| = |a, n_R, 0_S\rangle\langle a, n_R, 0_S| \quad (4.5.1)$$

E' fondamentale notare che inizialmente nel caso del Raman spontaneo non è presente il campo alla frequenza Stokes (0 fotoni) ed inoltre per semplicità di spazio non si sono scritti gli stati corrispondenti a campi elettrici con altre frequenze, ma anch'essi hanno zero fotoni. Si analizza dapprima il caso dell'RRS I il cui diagramma di Feynman è riportato nel paragrafo precedente:

1. La prima interazione è con il campo Raman dal lato bra ed avviene all'istante  $t - \tau_3 - \tau_2 - \tau_1 = \gamma$ , analiticamente per la funzione di risposta si ottiene:

$$\begin{aligned} |a, n, 0\rangle\langle a, n, 0| \hat{\mu} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda} \left( \frac{\hbar\omega_K}{2\epsilon_0 V} \right)^{\frac{1}{2}} (a_{\mathbf{k}\lambda} \hat{\mu} e^{-i\omega_{Rk}\gamma} + a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger e^{i\omega_{Rk}\gamma}) = \\ = \left( \frac{\hbar\omega_R}{2\epsilon_0 V} \right)^{\frac{1}{2}} e^{i\omega_R\gamma} \mu_{ab} \sqrt{n} |a, n, 0\rangle\langle b, n-1, 0| \end{aligned} \quad (4.5.2)$$

Per la RWA sopravvive solamente un termine del campo elettrico, relativo all'assorbimento del bra, inoltre

solo il campo Raman ha un numero di fotoni diverso da zero, di conseguenza tutti i termini delle sommatorie su  $\mathbf{k}$  e  $\lambda$  saranno nulli, eccetto quelli su  $\mathbf{k}_R$  e  $\lambda_R$ .

2. Evoluzione attraverso l'Hamiltoniana imperturbata per un intervallo di tempo  $\tau_1$ :

$$\left(\frac{\hbar\omega_R}{2\epsilon_0 V}\right)^{\frac{1}{2}} e^{i\omega_R\gamma} \mu_{ab} \sqrt{n} e^{-i\omega_{ab}\tau_1} |a, n, 0\rangle \langle b, n-1, 0| \quad (4.5.3)$$

3. Altra interazione con il campo all'istante  $t - \tau_3 - \tau_2 = \delta$ , questa volta però il campo è quello Stokes, inizialmente vuoto:

$$\sqrt{n} \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V}\right) \mu_{ab} \mu_{bc} \sqrt{\omega_R} e^{i\omega_R\gamma} e^{-i\omega_{ab}\tau_1} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda} \sqrt{\omega_{S\mathbf{k}}} e^{-i\omega_{S\mathbf{k}}\delta} |a, n, 0\rangle \langle c, n-1, 1| \quad (4.5.4)$$

Durante il calcolo si è tenuto conto di tutte le frequenze, direzioni e polarizzabilità possibili dato che prima dell'interazione il campo Stokes aveva zero fotoni, quindi le sommatorie su  $\mathbf{k}$  e  $\lambda$  permangono.

4. Successivamente il sistema evolverà sempre attraverso l'Hamiltoniana imperturbata per un tempo  $\tau_2$ :

$$\sqrt{n} \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V}\right) \mu_{ab} \mu_{bc} \sqrt{\omega_R} e^{i\omega_R\gamma} e^{-i\omega_{ab}\tau_1} e^{-i\omega_{ac}\tau_2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda} \sqrt{\omega_{\mathbf{k}}} e^{-i\omega_{\mathbf{k}}\delta} |a, n, 0\rangle \langle c, n-1, 1| \quad (4.5.5)$$

5. Al tempo  $t - \tau_3 = \eta$  avviene la terza interazione con il campo Raman dal lato del ket:

$$\left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V}\right)^{\frac{2}{3}} \omega_R e^{-i\omega_{ab}\tau_1} e^{-i\omega_{ac}\tau_2} e^{i\omega_R\gamma} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda} \sqrt{\omega_{\mathbf{k}}} e^{-i\omega_{\mathbf{k}}\delta} \mu_{ab} \mu_{bc} \mu_{ba} n e^{-i\omega_R\eta} |b, n-1, 0\rangle \langle c, n-1, 1| \quad (4.5.6)$$

6. In un intervallo di tempo  $\tau_3$  avviene l'evoluzione libera e poi l'azione dell'operatore dipolo dal lato ket, si giunge alla seguente espressione:

$$n \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V}\right)^{\frac{3}{2}} \omega_R |\mu_{ab}|^2 |\mu_{bc}|^2 \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda} \sqrt{\omega_{\mathbf{k}}} e^{i\omega_{ab}\tau_1} e^{i\omega_{ac}\tau_2} e^{i\omega_{bc}\tau_3} e^{i\omega_R(\tau_1+\tau_2)} e^{-i\omega_{\mathbf{k}}(t-\tau_3-\tau_2)} |c, n-1, 0\rangle \langle c, n-1, 1| \quad (4.5.7)$$

Si è quindi ottenuta l'espressione per la funzione di risposta, che può essere sostituita all'interno della formula per calcolare la polarizzabilità al terzo ordine (3.6.4), dove la traccia è riferita ai gradi di libertà della materia e quindi rimangono quelli associati alla radiazione:

$$\hat{P}^{(3)}(t) = n(-1) \left(\frac{1}{\hbar^3}\right) \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V}\right)^{\frac{3}{2}} |\mu_{ab}|^2 |\mu_{bc}|^2 \sum_{\mathbf{S}} \sum_{\lambda} \frac{\sqrt{\omega_S} \omega_R}{(\tilde{\omega}_{ab} + \omega_R)(\tilde{\omega}_{ac} + \omega_R - \omega_S)(\tilde{\omega}_{bc} - \omega_S)} e^{-i\omega_S t} |n-1, 0\rangle \langle n-1, 1| \quad (4.5.8)$$

Per comodità sono stati introdotti i termini  $\tilde{\omega}_{ij}$  che oltre a contenere la frequenza di oscillazione tra il livello  $i$ -esimo e  $j$ -esimo, presentano anche il termine di dephasing  $\Gamma_{ij}$  ( $\tilde{\omega}_{ij} = \frac{E_i - E_j}{\hbar} - \Gamma_{ij}$ ). Effettuando una trasformata di Fourier è quindi possibile passare al dominio delle frequenze e ricavare la  $P^{(3)}(\omega)$ :

$$n(-1) \left(\frac{1}{\hbar^3}\right) \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V}\right)^{\frac{3}{2}} |\mu_{ab}|^2 |\mu_{bc}|^2 \sum_{\mathbf{S}} \sum_{\lambda} \frac{\sqrt{\omega_S} \omega_R}{(\tilde{\omega}_{ab} + \omega_R)(\tilde{\omega}_{ac} + \omega_R - \omega_S)(\tilde{\omega}_{bc} - \omega_S)} \delta(\omega - \omega_S) |n-1, 0\rangle \langle n-1, 1| \quad (4.5.9)$$

Si può adesso passare dalla sommatoria su tutti gli  $\omega_S$  ad un integrale, poichè l'emissione è isotropa si ottiene:

$$\sum_{\mathbf{S}} \Rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3 c} \int d\omega_S \omega_S^2 4\pi \quad (4.5.10)$$

che porta un termine del tipo  $\omega_S^2$ . Combinando quest'ultima relazione con l'equazione 3.8.11 è quindi possibile ricavare il valore della sezione d'urto. In generale la free induction decay può anch'essa avvenire per qualsiasi frequenza, direzione e polarizzabilità, quindi anche qui sono presenti le rispettive sommatorie e si ottiene:

$$\sigma_S(\omega) \propto -nl|\mu_{ab}|^2|\mu_{bc}|^2Im \left[ \sum_{\mathbf{K}(4)} \sum_{\lambda(4)} \sum_{\mathbf{S}} \sum_{\lambda} \dots \right. \quad (4.5.11)$$

$$\left. \dots Tr \left( \frac{\omega_R \omega_S^{\frac{1}{2}} \omega_{K(4)}^{\frac{1}{2}} \delta(\omega - \omega_S)}{(\tilde{\omega}_{ab} + \omega_R)(\omega_R + \tilde{\omega}_{ac} - \omega_S)(\tilde{\omega}_{bc} - \omega_S)} |n - 1_R, 0_S + \delta_{SK(4)}, \dots, \delta_{jK(4)} \rangle \langle n - 1_R, 1_S, \dots, 0_j| \right) \right]$$

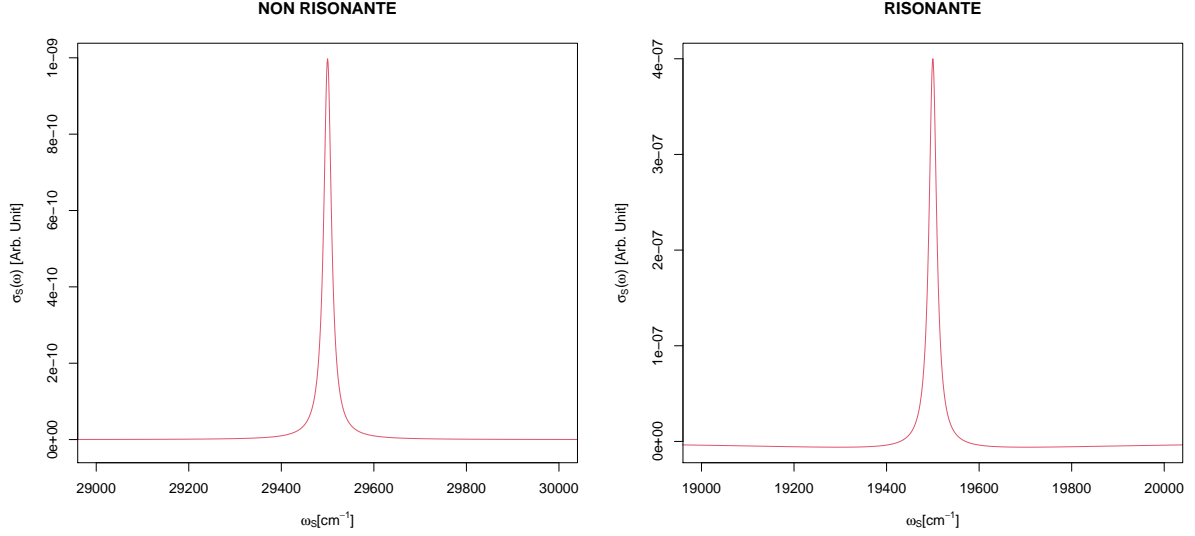
Si deve poi prendere la traccia per i gradi di libertà del campo, affinché questa sia non nulla si deve considerare la stessa frequenza, direzione e polarizzabilità del campo nella seconda interazione, quindi  $\mathbf{K}(4) = \mathbf{S}$ ,  $\lambda(4) = \lambda$  e due delle sommatorie cadono:

$$\sigma_S(\omega) \propto -ln|\mu_{ab}|^2|\mu_{bc}|^2Im \left[ \frac{\omega_R \omega_S^3}{(\tilde{\omega}_{ab} + \omega_R)(\omega_R + \tilde{\omega}_{ac} - \omega_S)(\tilde{\omega}_{bc} - \omega_S)} \right] \quad (4.5.12)$$

Dove è stata presa la traccia anche sui gradi di libertà della radiazione ed è stata utilizzata la relazione (4.5.10). Al fine di studiare meglio la funzione d'urto si riporta in figura 4.7 il plot nel caso spontaneo dell'RRS I, in una simulazione con i seguenti parametri:

1. Per il caso non risonante si è considerato un  $\omega_R = 30000cm^{-1}$
2. Per il risonante si ha  $\omega_R = \omega_{ba} = 20000cm^{-1}$
3. Mentre in tutti i casi si è considerato un  $\omega_{ba} = 20000cm^{-1}$ , un  $\omega_{ca} = 500cm^{-1}$ , le coerenze vibrazionali  $\Gamma_{ac} = \Gamma_{ca} = 10cm^{-1}$ , quelle elettroniche  $\Gamma_{ab} = \Gamma_{bc} = \Gamma_{ba} = \Gamma_{cb} = 500cm^{-1}$ .

Come atteso il Raman Shift è indipendente da  $\omega_R$ . Si anticipa che lo scattering Raman non presenta dipendenza dal detuning, come ad esempio accade per la fluorescenza, ma questo verrà discusso più dettagliatamente nei prossimi paragrafi. Il caso risonante risulta essere di circa due ordini di grandezza più intenso, infatti per la spettroscopia Raman viene utilizzata spesso la condizione di risonanza in modo da avere una cross section maggiore [9].



**Figura 4.7:** A sinistra viene riportato la sezione d'urto  $\sigma_S$  (in unità arbitrarie) dell'RRS I nel caso non risonante e spontaneo, mentre a destra è riportato quella nel caso risonante e spontaneo, L'equazione utilizzata in entrambi i casi è  $y = \text{Im} \left[ \frac{1}{(\tilde{\omega}_{ab} + \omega_R)(\omega_R + \tilde{\omega}_{ac} - \omega_S)(\tilde{\omega}_{bc} - \omega_S)} \right]$ , dove i parametri utilizzati sono: per il caso non risonante si è considerato un  $\omega_R = 30000 \text{cm}^{-1}$ , per il risonante si ha  $\omega_R = \omega_{ba} = 20000 \text{cm}^{-1}$ , mentre in tutti i casi si è considerato un  $\omega_{ba} = 20000 \text{cm}^{-1}$ , un  $\omega_{ca} = 500 \text{cm}^{-1}$  e per le coerenze vibrazionali si sono considerati  $\Gamma_{ac} = \Gamma_{ca} = 10 \text{cm}^{-1}$ , per quelle elettroniche  $\Gamma_{ab} = \Gamma_{bc} = \Gamma_{ba} = \Gamma_{cb} = 500 \text{cm}^{-1}$

## 4.6 Raman stimolato

Viene adesso trattato il caso del Raman stimolato analiticamente, in questo caso sono presenti tutti i contributi delle varie famiglie ma verrà sviluppato il calcolo completo solo per la famiglia di diagrammi SRS I. A differenza di quanto accadeva nel caso spontaneo, ora il campo Stokes non è vuoto: ; andremo quindi a considerare il caso di  $m_s$  fotoni a frequenza  $\omega_S$ , mentre il campo Raman avrà  $n_R$  fotoni e come nel caso spontaneo si suppone che all'istante iniziale la matrice di densità si trovi nello stato di popolazione individuato da  $|a\rangle\langle a|$ .

Prima che avvenga la seconda interazione con il campo, per RRS I si può procedere ugualmente al caso spontaneo, ottenendo l'equazione (4.5.3). Avviene dunque la seconda interazione con il campo Raman dalla parte del bra, in questo processo sono coinvolti sia processi di emissione stimolata che di emissione spontanea, ma dato che quest'ultima ha (come si vedrà in seguito) un contributo più piccolo di diversi ordini di grandezza, la si trascura. E si otterrà la seguente espressione:

$$\left( \frac{\hbar}{2\epsilon_0 V} \right) (\omega_R)^{\frac{1}{2}} e^{i\omega_R \gamma} e^{-i\omega_{ab} \tau_1} e^{-i\omega_0 \delta} (\omega_S)^{\frac{1}{2}} \mu_{bc} \mu_{ab} |b, n, m\rangle \langle c, n-1, m+1| \sqrt{n} \sqrt{m+1} \quad (4.6.1)$$

Dove le sommatorie cadono in quanto il campo Stokes all'istante iniziale aveva  $m_s$  fotoni. Per gli istanti successivi il sistema evolverà in maniera analoga a come accadeva nel caso spontaneo, arrivando ad ottenere un'espressione per la polarizzabilità al terzo ordine nello spazio del tempo data da:

$$\hat{P}^{(3)}(t) = n \sqrt{m+1} (-1) \left( \frac{1}{\hbar^3} \right) \left( \frac{\hbar}{2\epsilon_0 V} \right)^{\frac{3}{2}} |\mu_{ab}|^2 |\mu_{bc}|^2 \frac{\sqrt{\omega_S \omega_R} e^{-i\omega_S t}}{(\tilde{\omega}_{ab} + \omega_R)(\tilde{\omega}_{ac} + \omega_R - \omega_S)(\tilde{\omega}_{bc} - \omega_S)} |n-1, m\rangle \langle n-1, m+1| \quad (4.6.2)$$

Dove è stata presa la traccia sui gradi di libertà della materia e sono stati introdotti i termini di dephasing come nel caso precedente.

Si va adesso a calcolare il Raman Gain attraverso l'equazione (3.8.10) ottenendo:

$$RG \propto -\frac{\ln(m+1)|\mu_{ab}|^2|\mu_{bc}|^2}{2\epsilon_0\hbar^2Vm} \text{Im} \left[ \frac{\omega_R\omega_S\delta(\omega-\omega_S)}{(\tilde{\omega}_{ab}+\omega_R)(\tilde{\omega}_{ac}+\omega_R-\omega_S)(\tilde{\omega}_{bc}-\omega_S)} \right] \quad (4.6.3)$$

Dove per le stesse ragioni del caso spontaneo sono cadute tutte le sommatorie riferite all'ultima interazione. Si può agevolmente notare che c'è una dipendenza lineare per  $\omega_S$ . La simulazione del profilo spettrale in questo caso non viene riportata in quanto è analoga al caso spontaneo (figura 4.7), con i soli termini moltiplicativi che garantiscono una cross section maggiore al caso stimolato. Quindi proprio per il fattore moltiplicativo maggiore, che scala come  $\frac{m+1}{m}$ , si può asserire che la sezione d'urto nel processo stimolato è maggiore. Inoltre poiché inizialmente è presente un campo Stokes, si è visto che le sommatorie in  $\mathbf{k}$  e  $\lambda$  della seconda interazione cadono, al fine di ottenere un elemento diagonale diverso da zero anche il fotone dell'ultima emissione alla frequenza Stokes deve avere la direzione e polarizzazione del campo preesistente.

## 4.7 Hot Luminescence I e II

Si vogliono ora analizzare i primi due termini di hot luminescence nel caso stimolato. I rispettivi diagrammi di Feynman sono riportati nei paragrafi precedenti. Prendiamo in esame prima il caso di HL I. Andando a svolgere i calcoli in maniera analoga al caso dell'RRS I si ottiene l'espressione per la polarizzabilità (nel dominio delle frequenze) al terzo ordine:

$$\hat{P}^{(3)}(\omega) = -\left(\frac{\ln(m+1)|\mu_{ab}|^2|\mu_{bc}|^2}{2\epsilon_0V\hbar^2}\right) \frac{\omega_R\omega_S^{\frac{1}{2}}\delta(\omega-\omega_S)}{(\tilde{\omega}_{ab}+\omega_R)(\tilde{\omega}_{bb})(\tilde{\omega}_{bc}-\omega_S)} |n-1, m\rangle \langle n-1, m+1| \quad (4.7.1)$$

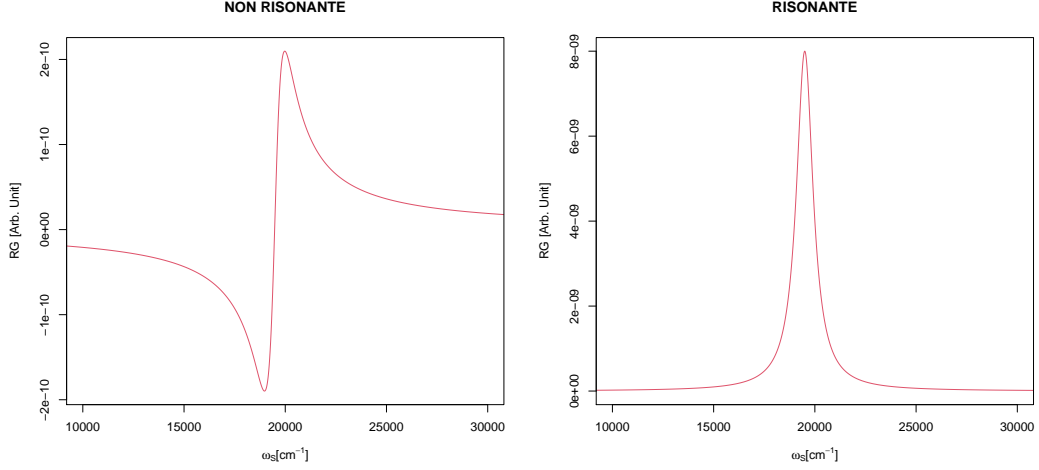
Si arriva quindi all'espressione per il Raman Gain:

$$RG \propto -\left(\frac{\ln(m+1)|\mu_{ab}|^2|\mu_{bc}|^2}{2\epsilon_0V\hbar^2m}\right) \text{Im} \left[ \frac{\omega_R\omega_S\delta(\omega-\omega_S)}{(\tilde{\omega}_{ab}+\omega_R)(\tilde{\omega}_{bb})(\tilde{\omega}_{bc}-\omega_S)} \right] \quad (4.7.2)$$

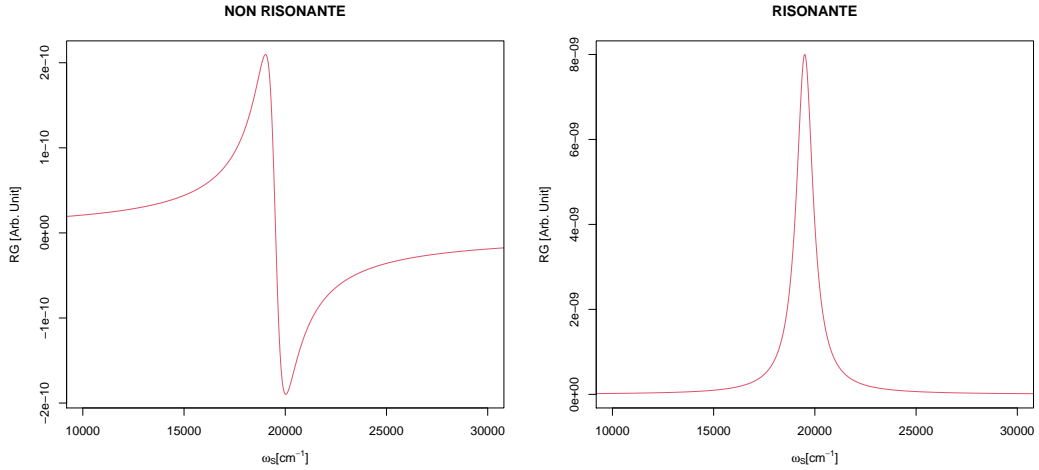
Adesso si considera invece il termine HL II, i calcoli sono del tutto analoghi al caso precedente, si riporta soltanto l'espressione finale del Raman Gain:

$$RG \propto -\left(\frac{\ln(m+1)|\mu_{ab}|^2|\mu_{bc}|^2}{2\epsilon_0V\hbar^2m}\right) \text{Im} \left[ \frac{\omega_R\omega_S\delta(\omega-\omega_S)}{(\tilde{\omega}_{ba}-\omega_R)(\tilde{\omega}_{bb})(\tilde{\omega}_{bc}-\omega_S)} \right] \quad (4.7.3)$$

Si riportano i rispettivi plot, considerando gli stessi parametri della simulazione del caso spontaneo:

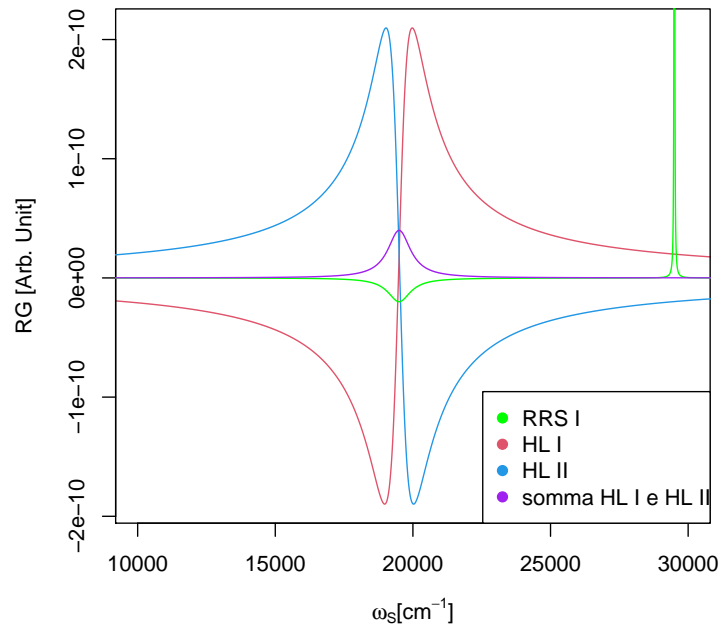


**Figura 4.8:** A sinistra viene riportato il Raman Gain (in unità arbitrarie) dell'HL I nel caso non risonante e stimolato, mentre a destra è riportato quello nel caso risonante e stimolato, l'equazione utilizzata in entrambi i casi è  $y = Im \left[ \frac{1}{(\tilde{\omega}_{ab} + \omega_R)(\tilde{\omega}_{bb})(\tilde{\omega}_{bc} - \omega_S)} \right]$ , dove i parametri utilizzati sono: per il caso non risonante si è considerato un  $\omega_R = 30000cm^{-1}$ , per il risonante si ha  $\omega_R = \omega_{ba} = 20000cm^{-1}$ , mentre in tutti i casi si è considerato un  $\omega_{ba} = 20000cm^{-1}$ , un  $\omega_{ca} = 500cm^{-1}$  e per le coerenze vibrazionali si sono considerati  $\Gamma_{ac} = \Gamma_{ca} = 10cm^{-1}$ , per quelle elettroniche  $\Gamma_{ab} = \Gamma_{bc} = \Gamma_{ba} = \Gamma_{cb} = 500cm^{-1}$



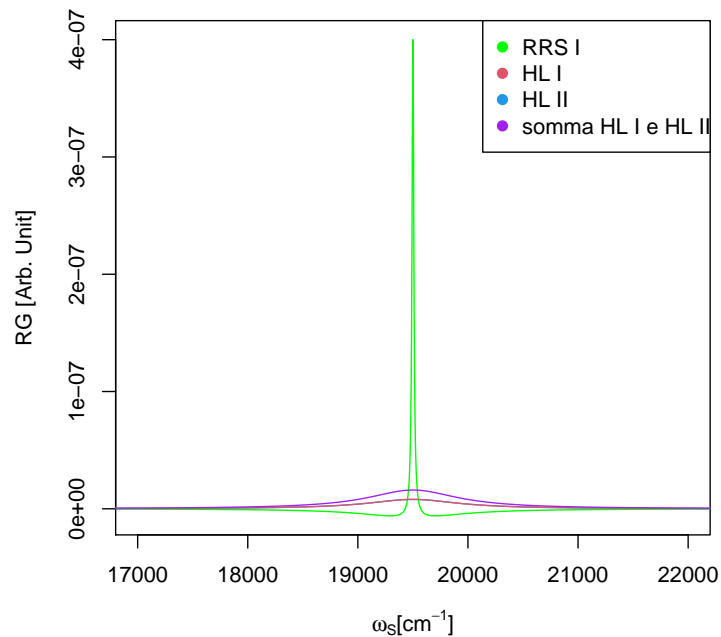
**Figura 4.9:** A sinistra viene riportato il Raman Gain (in unità arbitrarie) dell'HL II nel caso non risonante e stimolato, mentre a destra è riportato quello nel caso risonante e stimolato, l'equazione utilizzata in entrambi i casi è  $y = Im \left[ \frac{1}{(\tilde{\omega}_{ba} - \omega_R)(\tilde{\omega}_{bb})(\tilde{\omega}_{bc} - \omega_S)} \right]$ , dove i parametri utilizzati sono analoghi ai casi precedenti

Si nota subito che nel caso risonante i RG delle hot luminescence sono identici ed hanno un andamento lorentziano, guardando i valori in unità arbitrarie e confrontandoli con l'RRS I è possibile altresì notare che hanno il picco alla stessa frequenza, inoltre l'allargamento spettrale dovuto a queste risulta essere molto maggiore. Quando si è fuori risonanza invece i valori dei Raman Gain per le HL sono minori, il motivo per cui vi è questo comportamento verrà illustrato nei paragrafi successivi, inoltre è opportuno notare che andando a sommare le cross section delle hot luminescence nel caso non risonante, si ottiene una risposta con profilo lorentziano, centrato in  $\omega_{bc}$ . Analizzando il plot RRS I ci si accorge che la cross section ha la stessa risposta ma con segno negativo, una cross section non può essere negativa; questo stress viene quindi risolto andando a considerare gli altri termini dello sviluppo perturbativo al terzo ordine (le hot luminescence). Viene riportato il plot con tutti i contributi singoli:



**Figura 4.10:** Eliminazione del picco negativo nella cross section Raman nel caso non risonante, i parametri utilizzati nella simulazione sono analoghi ai precedenti

Anche nel caso risonante accade qualcosa di simile, infatti quando si considera l'RRS I si notano dei contributi della cross section negativi alle valli della lorentziana, ulteriormente questo problema viene risolto dai termini di hot luminescence, come mostrato in figura 4.11.



**Figura 4.11:** Eliminazione dei lobi negativi della cross section Raman nel caso risonante, i parametri utilizzati nella simulazione sono analoghi ai precedenti



## 4.8 Fluorescenza e hot luminescence

Le hot luminescence non sono altro che delle manifestazioni del fenomeno di fluorescenza [4]. La fluorescenza è il fenomeno per il quale dopo l'eccitazione di un elettrone, una volta trovatosi nello stato eccitato, inizia il rilassamento, andando a diseccitare il suo stato vibrazionale (emettendo luce a lunghezze d'onda molto grandi), successivamente ci sarà una diseccitazione spontanea verso un altro stato elettronico. Tornando alle hot luminescence, si può notare dai plot della simulazione che le linee dello spettro Raman sono più strette rispetto a quelle delle HL, inoltre le prime sono sempre centrate in  $\omega_R - \omega_S = \omega_{ca}$ , mentre le seconde in  $\omega_{bc}$ . L'origine di questo fenomeno può essere ricercata ad esempio analizzando la cross section totale della famiglia SRS I, ricordando che vale l'identità:

$$\frac{1}{\omega_{ca} + \omega_S - \omega_L + i\epsilon} = \mathcal{PP}\left(\frac{1}{\omega_S - \omega_L + \omega_{ca}}\right) - i\pi\delta(\omega_S - \omega_L + \omega_{ca}) \quad (4.8.1)$$

Dove  $\mathcal{PP}$  indica la parte principale, il termine che contiene  $\delta(\omega_S - \omega_R - \omega_{ca})$  rappresenta la componente Raman, mentre tutto il resto costituisce la fluorescenza. Si può quindi riscrivere la sezione d'urto come la somma tra un termine Raman e un termine di fluorescenza, svolgendo i calcoli si ottiene:

$$\sigma(\omega) \propto \frac{1}{(\omega_{ba} - \omega_S)^2 + \Gamma^2} \left[ \delta(\omega_{ac} + \omega_R - \omega_S) + \frac{2\hat{\Gamma}}{\gamma} \frac{\Gamma/\pi}{(\omega_{bc} - \omega_S)^2 + \Gamma^2} \right] \quad (4.8.2)$$

Quando ci si trova nel caso di assenza del pure dephasing ( $\hat{\Gamma} = 0$ ), interviene il fenomeno dell'interferenza e la parte principale dell'RRS I viene totalmente eliminata dagli altri termini di fluorescenza. Nel caso di  $\hat{\Gamma}$  diverso da zero, il dephasing ha due ruoli: allarga la riga Raman e redistribuisce le energie nel sistema (sottraendola al Raman).

Si definisce il Raman yield come funzione della frazione di fotoni emessi nella componente Raman:

$$Y_R(\omega_R) = \frac{\int d\omega_S S_{RAMAN}(\omega_R, \omega_S)}{\int d\omega_S S_{TOT}(\omega_R, \omega_S)} \quad (4.8.3)$$

Nel caso di un sistema a tre livelli il Raman yield è  $\frac{2\hat{\Gamma}}{\gamma}$ , comunemente nella fase condensata si ha che  $\frac{\hat{\Gamma}}{\gamma} \gg 1$  e lo spettro è dominato dalla fluorescenza. Il Raman yield può essere utilizzato anche come strumento per distinguere homogeneous o inhomogeneous broadening. Ci si aspetta che per eccitazioni fuori dalla risonanza  $Y_R$  è uno, poiché gli stati eccitati non sono popolati. In generale il dephasing  $\hat{\Gamma}(\omega)$  dipende dalla frequenza, e diventa nullo per grandi detuning (quindi  $Y_R \rightarrow 1$ ), in un range limitato di frequenze si può considerare  $\Lambda$  indipendente da  $\omega$ . Il dephasing inoltre allarga l'eccitazione e disperde lo spettro in una lorentziana, questo perché il campione interagisce con il bagno e di conseguenza ci sarà scambio di energie.

## Capitolo 5

# Conclusioni

In questa dissertazione si sono studiati l'effetto Raman e i fenomeni di ottica non lineare del terzo ordine nel formalismo della seconda quantizzazione. Nel secondo capitolo si è discusso il fenomeno attraverso un approccio completamente classico, mettendone in mostra i limiti. Nel terzo capitolo sono stati introdotti gli strumenti matematici necessari a descrivere lo scattering Raman in seconda quantizzazione, è stato introdotto inoltre il formalismo della matrice densità, necessario per descrivere un ensemble di molecole, nonché la rappresentazione di interazione, attraverso la quale è stato possibile trattare l'interazione radiazione-materia in termini della perturbazione  $\hat{H} = -\hat{E} \cdot \hat{\mu}$ . Sempre nel terzo capitolo sono stati fatti richiami all'approccio semiclassico, dove la materia è quantizzata e la radiazione invece è trattata dal punto di vista classico. Si è osservato che anche questo approccio contiene delle limitazioni, in particolare non prevede l'esistenza del Raman spontaneo. Nello stesso capitolo infine si è fornita una soluzione dell'equazione delle onde e da essa si è ottenuta l'espressione per il Raman Gain. Nel quarto ed ultimo capitolo è stato introdotto l'operatore campo elettrico che è stato sfruttato per ricavare la cross section Raman in seconda quantizzazione ed è stata introdotta una tecnica diagrammatica capace di rappresentare in modo compatto i termini dello sviluppo perturbativo al terzo ordine. Si è quindi considerato un sistema molecolare a tre livelli al fine di studiare l'andamento dei vari contributi di scattering al terzo ordine. È stato quindi sviluppato il calcolo della sezione d'urto nel caso spontaneo e del Raman Gain nel caso stimolato per il termine Raman (convenzionalmente indicato con RRS I) e per i termini di hot luminescence (HL I e II), nel caso del RRS I sono state confrontate le cross section Raman spontanee e stimolate, mostrando come la prima scali come  $\omega_R \omega_S^3$ , mentre la seconda come  $\omega_R \omega_S$ . Inoltre è stato dimostrato che la sezione d'urto del processo stimolato risulta essere maggiore rispetto al processo spontaneo, dal momento che essa scala linearmente con il fattore  $\frac{m+1}{m}$  (dove  $m$  è il numero di fotoni alla frequenza Stokes iniziali). Infatti non essendo la luce diffusa in modo isotropo, ma propagandosi nella stessa direzione del campo Stokes incidente, il segnale è più intenso, e quindi più facile da isolare, in presenza di altri fenomeni. Infine si è data anche una descrizione dei termini di hot luminescence e del fenomeno fisico ad esse associato, evidenziando che il Raman contrariamente alla fluorescenza è detuning indipendente.

# Bibliografia

- [1] K. Krishnan C. Raman. *A New Type of Secondary Radiation*, volume 121. Nature, 1928.
- [2] R. W. Boyd,. *Nonlinear Optics*. Academic Press, 2008.
- [3] C. J. Joachain B. H. Brasden. *Physics of atoms and molecules*. Pearson education, 2003.
- [4] S. Mukamel. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*. Oxford University Press, 1995.
- [5] P. Hamm. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*. 2005.
- [6] V. Silvestrini C. Mencuccini. *Fisica- Elettromagnetismo e Ottica*. 2017.
- [7] S. Mukamel K. E. Dorfman, B. P. Fingerhut. *Time-resolved broadband Raman spectroscopies: A unified six-wave-mixing representation*, volume 139. The Journal of Chemical Physics, 2013.
- [8] R. Loudon. *The quantum theory of light*. OUP Oxford, 2000.
- [9] J. X. Cheng and X. S. Xie (Eds.). *Theory of Coherent Raman Scattering*. CRC Press, 2013. URL "<https://mukamel.ps.uci.edu/publications/pdfs/727.pdf>".
- [10] G. Batignani E. Pontecorvo G. Giovannetti C. Ferrante G. Fumero T. Scopigno. *Electronic resonances in broadband stimulated Raman spectroscopy*, volume 6. Scientific Reports, 2016.