



SAPIENZA  
UNIVERSITÀ DI ROMA

# Spettroscopia Raman impulsiva nel dominio temporale

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

Candidato

Pietro Todesco

Matricola 1891617

Relatore

Prof. Giovanni Batignani

Anno Accademico 2021/2022

# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>1 Effetto Raman spontaneo</b>	<b>2</b>
<b>2 Descrizione quantistica del Raman stimolato</b>	<b>6</b>
2.1 Definizione della matrice di densità . . . . .	6
2.2 Evoluzione temporale della matrice di densità . . . . .	7
2.3 Soluzione nella rappresentazione di Dirac . . . . .	9
2.4 Descrizione dei processi ottici tramite la matrice di densità . . . . .	11
2.5 Regole di rappresentazione dei diagrammi di Feynman double sided . . . . .	14
<b>3 Tecnica di spettroscopia IVS</b>	<b>16</b>
3.1 Generalità della spettroscopia Raman nel dominio temporale . . . . .	16
3.2 Trattazione dell'IVS tramite il formalismo della matrice di densità . . . . .	19
3.3 Esempio sperimentale: Studio tramite IVS della fotoisomerizzazione dello stilbene . . . . .	21
<b>Conclusione</b>	<b>25</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>26</b>

# Introduzione

L'effetto Raman è un processo di scattering anelastico della luce in seguito all'interazione con la materia: quando un campo elettromagnetico incide su un campione, esso può cedere o assorbire energia ai moti vibrazionali molecolari, risultando quindi nella diffusione di luce a lunghezze d'onda minori (scattering Stokes) o maggiori (scattering anti-Stokes) rispetto alla radiazione incidente. Esso fu scoperto nel 1928 dai fisici indiani C.V.Raman e K.S.Krishnan [1], i quali lo osservarono nei liquidi organici. Questa scoperta valse il nobel a Raman nel 1930. Indipendentemente, sempre nel 1928, i fisici russi Grigory Landsberg e Leonid Mandelstam osservarono l'effetto in cristalli inorganici [2].

Da quel momento in poi lo studio delle molecole cambiò drasticamente e, grazie all'utilizzo di tecniche spettroscopiche basate sull'effetto Raman, fu possibile iniziare a studiare le proprietà dei materiali dall'analisi delle loro frequenze vibrazionali e per questo motivo la spettroscopia Raman viene utilizzata nei settori più disparati: dalla fisica dello stato solido alla caratterizzazione dei beni culturali.

La spettroscopia impulsiva nel dominio temporale, argomento di questa dissertazione, viene implementata intorno a metà degli anni ottanta con lo scopo di poter misurare i modi vibrazionali direttamente nel dominio del tempo e di analizzare fenomeni fisici ultraveloci. In questa tecnica, tramite l'utilizzo di una coppia di impulsi laser, il sistema viene prima fotoeccitato (da un impulso di Pump), innescando il moto degli atomi lungo i gradi di libertà vibrazionali, che sono in grado di modulare in tempo le proprietà ottiche del campione e possono quindi essere osservati da un secondo impulso (Probe). La spettroscopia Raman impulsiva ha contribuito allo sviluppo della femtochimica, ovvero lo studio dell'evoluzione delle reazioni chimiche "in tempo reale"; alcune reazioni chimiche (come la rottura o la formazione di legami, fenomeni di electron/proton transfer, rilassamenti Franck-Condon) avvengono su scale temporali dell'ordine dei femtosecondi, quindi l'obiettivo degli scienziati negli anni è stato quello di ridurre la durata nel tempo degli impulsi laser utilizzati per poter sondare con la maggiore sensibilità possibile reazioni sempre più veloci. Applicazioni della spettroscopia risolta in tempo si trovano soprattutto nell'ambito della chimica organica, della biochimica e della fotonica ultraveloce.

Gli argomenti trattati nella dissertazione verranno esposti nel seguente ordine: nel **capitolo 1** verrà discusso brevemente l'effetto Raman spontaneo utilizzando un semplice modello classico e un'interpretazione quantistica dell'eccitazione dei livelli energetici. A causa della bassa sezione d'urto del Raman spontaneo negli anni si sono implementate tecniche di Raman stimolato su cui si basa anche la spettroscopia Raman impulsiva.

Nel **capitolo 2** verranno introdotti i formalismi della matrice di densità e dei diagrammi di Feynman bidimensionali, i quali forniscono una descrizione analitica dell'effetto Raman stimolato.

Nel **capitolo 3** verranno descritti il funzionamento e i principi fisici alla base della spettroscopia Raman nel dominio temporale. Infine viene riportato un esempio di utilizzo sperimentale di questa tecnica, ovvero lo studio della fotoisomerizzazione dello stilbene.

## Capitolo 1

# Effetto Raman spontaneo

L'effetto Raman consiste nello scattering anelastico tra la luce ed un sistema molecolare. Quando il campione viene investito da un fascio di luce monocromatica a frequenza  $\omega$ , tale effetto provoca la diffusione di luce non solo a frequenza  $\omega$  (come nel caso di diffusione elastica o scattering di Rayleigh), ma anche a frequenza  $\omega \pm \omega_k$ , dove  $\omega_k$  indica una frequenza vibrazionale e dipende dal campione in questione. Per campioni macroscopici, l'interazione tra la luce e la materia è descritta classicamente tramite il vettore di polarizzazione media espresso da:

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \chi(t) \vec{E}(t) \quad (1.1)$$

dove  $\vec{E}(t)$  è la luce incidente sul sistema e  $\chi(t)$  è la suscettività elettrica del materiale costituente il sistema.

La polarizzazione media corrisponde alla media tra i momenti di dipolo elettrico che si formano nel campione in seguito all'interazione con il campo elettrico. Infatti, interagendo con il campo elettrico, gli elettroni, si discostano dalla posizione di equilibrio. Di seguito si riportano le espressioni del momento di dipolo elettrico e la conseguente definizione di vettore di polarizzazione media:

$$\vec{\mu}(t) = -e \cdot \vec{r}(t) \quad (1.2)$$

dove  $-e$  è la carica dell'elettrone e  $r(t)$  è lo scostamento di questo dalla posizione di equilibrio.

$$\vec{P}(t) = \langle \vec{\mu}(t) \rangle \quad (1.3)$$

La relazione che descrive l'interazione di una singola molecola con un campo elettrico è data quindi da:

$$\vec{\mu}(t) = \alpha(t) \vec{E}(t) \quad (1.4)$$

dove  $\alpha(t)$  è la polarizzabilità di una molecola (matematicamente la polarizzabilità è un tensore). La precedente relazione altro non è che l'espressione del vettore di polarizzazione media in forma locale per una singola molecola. Da quest'ultima equazione si può derivare una semplice descrizione classica dell'effetto Raman spontaneo. La risposta Raman, oltre a dipendere dalla composizione chimica della molecola in esame, dipende anche dal moto vibrazionale nucleare di questa<sup>1</sup>. Infatti, sotto l'approssimazione di quasi-staticità di Born-Oppenheimer [6], la risposta degli elettroni di una molecola ad un campo elettrico (di fatto la polarizzabilità) dipende dalla

---

<sup>1</sup>In questa trattazione non vengono considerati i moti rotazionali nucleari che corrisponderebbero a frequenze di pochi  $cm^{-1}$

posizione relativa tra i nuclei: ad esempio se per il moto vibrazionale nucleare la distanza tra i nuclei ed elettroni aumenta rispetto alla configurazione di equilibrio, si ha polarizzabilità in modulo maggiore rispetto al caso con assenza di moto nucleare, in quanto l'interazione coulombiana tra elettroni e nucleo diminuisce all'aumentare della distanza ed è quindi facilitata la formazione di dipolo indotto dal campo elettrico.

Quindi considerando solo moti nucleari vibrazionali e non rotazionali si può sviluppare in serie di Taylor il tensore di polarizzabilità rispetto alle coordinate dei modi normali di vibrazione della molecola secondo la relazione:

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (1.5)$$

Approssimando la proiezione del potenziale nucleare lungo i modi normali intorno alla posizione di equilibrio come un potenziale armonico e trascurando i termini di smorzamento, l'equazione che descrive il moto vibrazionale di un modo normale è:

$$\frac{d^2 Q_k}{dt^2} + \omega_k^2 Q_k = 0 \quad (1.6)$$

la cui soluzione è un moto armonico semplice:  $Q_k = Q_{K_0} \cos(\omega_k t + \phi_k)$  dove  $\omega_k$  è la frequenza di vibrazione del moto vibrazionale nucleare.

Il modello classico più semplice per descrivere l'effetto Raman spontaneo consiste nell'approssimare il campo elettrico incidente come onda piana e nello sviluppare la polarizzabilità al primo ordine in  $Q_k$ .

Si ricorda che l'espressione fisica (cioè dove si prende solo la parte reale) nel dominio del tempo di un'onda piana monocromatica è pari a:  $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos(\omega t)$  dove  $\omega$  è la frequenza della luce incidente. Inserendo quindi lo sviluppo della polarizzabilità con soluzione armonica e l'equazione di onda piana nell'equazione del momento di dipolo indotto (1.4) si ottiene:

$$\vec{\mu}(t) = \left( \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) Q_{K_0} \cos(\omega_k t + \phi_k) \right) \vec{E}_0 \cos(\omega t) \quad (1.7)$$

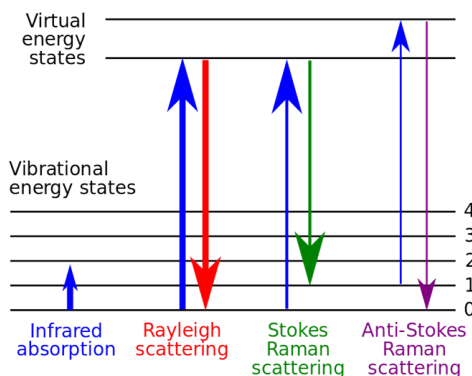
Utilizzando le formule di prostaferesi l'equazione precedente può essere riscritta come:

$$\vec{\mu}(t) = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) Q_{K_0} [\cos(\omega t + \omega_k t + \phi_k) + \cos(\omega t - \omega_k t - \phi_k)] \quad (1.8)$$

Questa espressione spiega l'effetto Raman spontaneo: infatti il dipolo indotto nel campione ha tre frequenze di oscillazione con cui irradia luce dopo essere stato investito dal fascio incidente: oltre a  $\omega$  (componente di scattering elastico) sono presenti anche componenti spettrali a  $\omega + \omega_k$  e  $\omega - \omega_k$ . Si nota inoltre che l'effetto Raman si verifica solo se la polarizzabilità dipende esplicitamente dalla coordinata del modo normale in considerazione.

Quantisticamente l'effetto Raman spontaneo si può spiegare brevemente come l'eccitazione indotta dal fascio incidente del Ground State o del primo livello vibrazionale eccitato (sempre nel GS elettronico) della molecola fino ad un livello energetico virtuale elettronico e la conseguente diseccitazione da quest'ultimo al Ground State elettronico, durante la quale vengono rispettate le regole di selezione dei numeri quantici vibrazionali  $n$ . Infatti ritornando nel GS per diseccitazione stimolata, il numero quantico vibrazionale varia, rispetto allo stato di partenza, come  $\Delta n = 0, \pm 1$ .

Quindi se  $\Delta n = 0$  si ha scattering elastico corrispondente alla frequenza di emissione  $\omega$ , se  $\Delta n = 1$  si ha frequenza di emissione  $\omega - \omega_k$  (denominate righe Stokes) ed infine se  $\Delta n = -1$  la frequenza di emissione è  $\omega + \omega_k$  (denominate righe anti-Stokes). A



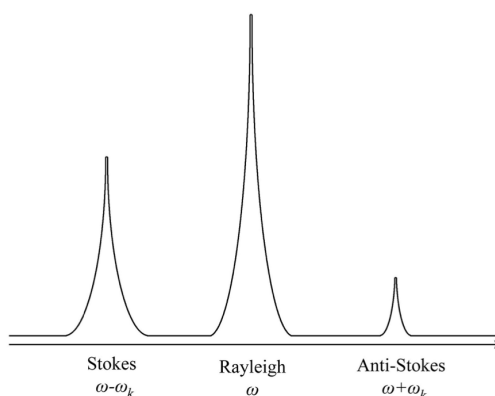
**Figura 1.1.** Descrizione quantistica Raman spontaneo

causa della distribuzione statistica di Boltzmann dei livelli energetici, a basse temperature si avrà un maggiore popolamento del livello di Ground State vibrazionale e quindi una maggiore intensità della riga Stokes (red-shiftata rispetto alla lunghezza d'onda della pompa Raman) rispetto alla riga anti-Stokes (blue-shiftata). Il rapporto tra queste intensità è determinato direttamente dall'espressione del rapporto di popolazione dei livelli energetici A e B con energia rispettivamente  $E_A$  ed  $E_B$  ad una data temperatura T:

$$\frac{N_A}{N_B} = e^{-\frac{E_A - E_B}{k_B T}}$$

dove  $k_B$  è la costante di Boltzmann.

L'effetto Raman spontaneo è quindi una tecnica spettroscopica utilizzata per



**Figura 1.2.** Spettro Raman spontaneo: righe vibrazionali

misurare le frequenze vibrazionali nel Ground State di un campione, ma presenta dei difetti che ne limitano l'applicazione, ovvero:

- Bassa sezione d'urto;
- Competizione con altri processi come la fluorescenza;

- Bassa risoluzione spettrale per spettroscopia di processi chimici ultraveloci.

La bassa sezione d'urto dell'effetto Raman spontaneo è dovuta al fatto che si tratta di un processo incoerente. Infatti, come si può notare dall'equazione (1.8), il dipolo indotto emette luce con una fase  $\phi_k$  che dipende dal modo normale di vibrazione ed in generale dalla singola molecola in considerazione, quindi, in un ensemble di molecole, in cui gli stati vibrazionali vengono eccitati esclusivamente termicamente, non c'è una relazione coerente tra le fasi di oscillazione dei dipoli indotti. Il campo elettrico medio emesso dal campione di molecole sarà quindi  $\langle E \rangle = 0$ . Si nota che l'intensità del Raman spontaneo non è nulla in quanto in generale la quantità  $\langle EE^\dagger \rangle$  è una quantità finita, ma è minore in generale rispetto ad un processo coerente in cui  $\langle E \rangle \neq 0$  [7].

Nel caso in cui la luce incidente sia in risonanza con un livello elettronico eccitato, può presentarsi il fenomeno della fluorescenza in cui la molecola, dopo un tempo caratteristico, ritorna nello stato di equilibrio di GS. A differenza del Raman spontaneo, la fluorescenza può emettere luce solamente red-shiftata rispetto alla radiazione incidente per la regola di Kasha [10] e il principio di Frank-Condon; questo permette di distinguere i due processi.

Infine la spettroscopia Raman spontanea convenzionale non è utilizzabile per risolvere processi chimici ultraveloci; questo è dovuto al fatto che tempo e frequenza sono variabili coniugate di Fourier: per avere una risoluzione sperimentale dell'ordine dei  $10 \text{ cm}^{-1}$ , che corrisponde alla larghezza tipica delle righe Raman molecolari, si dovrebbero utilizzare sorgenti di luce incidente impulsate con durata dell'ordine dei picosecondi<sup>2</sup>, quando tipicamente il tempo scala di questi processi chimici è dell'ordine dei femtosecondi.

---

<sup>2</sup>Questo lo si può ricavare dal principio di indeterminazione per impulsi gaussiani:  
 $\Delta\omega\Delta t \geq 14.7 \text{ cm}^{-1}ps$

## Capitolo 2

# Descrizione quantistica del Raman stimolato

In questo capitolo verranno trattati il formalismo della matrice di densità e i diagrammi di Feynman double sided. Questi strumenti matematici possono essere utilizzati per descrivere le tecniche di spettroscopia con Raman stimolato per diverse configurazioni sperimentali.

### 2.1 Definizione della matrice di densità

Consideriamo uno stato quantistico descritto dalla funzione d'onda  $|\psi(t)\rangle$ . Il valor medio di un'osservabile  $A$  è dato da:

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

Sviluppando  $|\psi(t)\rangle$  in una base arbitraria  $\{|n\rangle\}$  si ricava:

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

Si può ora introdurre l'operatore densità  $\rho$

$$\rho(t) = |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| \quad (2.2)$$

Sviluppando l'operatore  $\rho$  nella base  $\{|n\rangle\}$  si ottiene:

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

In questo modo si è definita la matrice di densità  $\rho_{nm}$  infatti:

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

Il valor medio del generico operatore  $A$ , scritto utilizzando la matrice di densità, assume la forma:

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

Le proprietà di cui gode in generale la traccia  $Tr$  utilizzate nella seguente trattazione sono:



- Invarianza sotto permutazioni cicliche:

$$\text{Tr}(ABC) = \text{Tr}(CBA) = \text{Tr}(BCA)$$

- La traccia del commutatore è nulla:

$$\text{Tr}([A, B]) = 0$$

- Invarianza sotto trasformazioni unitarie:

$$\text{Tr}(U^{-1}AU) = \text{Tr}(A)$$

Proprietà utili dell'operatore densità sono invece:

- l'hermitianità:  $\rho = \rho^\dagger$ ;
- gli elementi sulla diagonale della matrice di densità sono reali e non negativi, mentre in generale gli elementi fuori dalla diagonale sono complessi;
- $\text{Tr}(\rho) = 1$
- $\text{Tr}(\rho^2) \leq 1$

Gli stati quantistici rappresentati da una matrice di densità con elementi solo sulla diagonale si dicono stati di popolazione, mentre se la matrice ha elementi fuori dalla diagonale gli stati quantistici si dicono di coerenza.

## 2.2 Evoluzione temporale della matrice di densità

Si tratterà ora l'evoluzione temporale dell'operatore densità facendo uso della definizione dello spazio di Liouville. Si ricordano l'equazione di Schrödinger rispettivamente per il ket ed il bra di uno stato quantistico generico  $|\psi(t)\rangle$ :

$$\frac{d}{dt} |\psi\rangle = -\frac{i}{\hbar} H |\psi\rangle \quad (2.3)$$

$$\frac{d}{dt} \langle\psi| = +\frac{i}{\hbar} H \langle\psi| \quad (2.4)$$

Utilizzando la definizione di operatore densità, la sua evoluzione temporale è data da:

$$\frac{d}{dt} \rho = \frac{d}{dt} (|\psi\rangle \langle\psi|) = \left( \frac{d}{dt} |\psi\rangle \right) \cdot \langle\psi| + |\psi\rangle \cdot \left( \frac{d}{dt} \langle\psi| \right)$$

Inserendo quindi le equazioni (2.3) e (2.4) nell'equazione (2.2) si ottiene:

$$\frac{d}{dt} \rho = -\frac{i}{\hbar} H |\psi\rangle \langle\psi| + \frac{i}{\hbar} |\psi\rangle \langle\psi| H = -\frac{i}{\hbar} H \rho + \frac{i}{\hbar} \rho H$$

Scrivendo quest'ultima equazione in forma compatta si ricava l'equazione di Liouville-Von Neumann:

$$\frac{d}{dt} \rho = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho] \quad (2.5)$$

Per rendere più chiara la forma dell'evoluzione temporale dell'operatore densità per un'Hamiltoniana  $H$  indipendente dal tempo, si possono rappresentare  $H$  e  $\rho$

come matrici nella base di autostati di  $H$ ; come esempio viene discusso il caso di un sistema a due livelli:

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

L'equazione di Liouville- Von Neumann viene rappresentata come:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} = -\frac{i}{\hbar} \left[ \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 \end{pmatrix} \right] = \\ -\frac{i}{\hbar} \begin{pmatrix} 0 & (\epsilon_1 - \epsilon_2)\rho_{12} \\ (\epsilon_2 - \epsilon_1)\rho_{21} & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Dalla rappresentazione matriciale si evince che gli elementi diagonali (stati di popolazione) sono stazionari nel tempo, mentre gli elementi fuori dalla diagonale (stati di coerenza) oscillano nel tempo con frequenza  $\omega = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\hbar}$  come espresso dalle equazioni seguenti che si ottengono risolvendo la semplice equazione differenziale:

$$\frac{d}{dt}\rho_{ij} = -\frac{i}{\hbar}(\epsilon_i - \epsilon_j)\rho_{ij} \rightarrow \rho_{ij}(t) = e^{-i\frac{(\epsilon_i - \epsilon_j)}{\hbar}t}\rho_{ij}(0)$$

dove  $i = 1, 2$  e  $j = 1, 2$  con  $i \neq j$ . Si può riscrivere l'equazione (2.7) come:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \rho_{12} \\ \rho_{21} \\ \rho_{11} \\ \rho_{22} \end{pmatrix} = -\frac{i}{\hbar} \begin{pmatrix} \epsilon_1 - \epsilon_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 - \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \rho_{12} \\ \rho_{21} \\ \rho_{11} \\ \rho_{22} \end{pmatrix}$$

La rappresentazione precedente per l'evoluzione temporale della matrice di densità è la rappresentazione nello spazio di Liouville, ovvero nello spazio degli operatori. In questa rappresentazione gli operatori sono equivalenti ai vettori nella rappresentazione di Schrödinger ed i superoperatori sono equivalenti agli operatori. Inoltre  $[H, \dots]$  è definito come il superoperatore  $L$ . Nella rappresentazione di Liouville l'evoluzione temporale dell'operatore densità è descritta nella sua forma più compatta dall'equazione di Liouville:

$$\frac{d}{dt}\rho = -\frac{i}{\hbar}L\rho \quad (2.8)$$

Si nota che l'equazione di Liouville è formalmente identica all'equazione di Schrödinger.

La rappresentazione di Liouville risulta inoltre molto utile per descrivere il fenomeno di dephasing, il quale è il processo per cui uno stato di coerenza, indotto da una perturbazione, decade nel tempo, mentre il sistema ritorna nello stato di partenza. I termini di dephasing  $\Gamma_{ij}$  possono essere inseriti direttamente nell'equazione di Liouville:

$$\frac{d}{dt}\rho = -\frac{i}{\hbar}L\rho - \Gamma\rho \quad (2.9)$$

Di conseguenza, con l'introduzione del dephasing, l'evoluzione temporale degli stati di coerenza (sempre per un sistema a due livelli) diventa:

$$\frac{d}{dt}\rho_{ij} = e^{-i\frac{(\epsilon_i - \epsilon_j)}{\hbar}t}e^{-\Gamma t}\rho_{ij}(0) \quad (2.10)$$

## 2.3 Soluzione nella rappresentazione di Dirac

In questo paragrafo si tratta la soluzione esplicita dell'evoluzione temporale della matrice densità per Hamiltoniana dipendente dal tempo, inizialmente senza espansione perturbativa del termine dipendente dal tempo e successivamente utilizzando la rappresentazione di Dirac. L'operatore di evoluzione temporale o propagatore  $U(t, t_0)$  è definito come:

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad (2.11)$$

Il propagatore gode delle seguenti proprietà:

- $U(t_0, t_0) = 1$
- $U(t_2, t_0) = U(t_2, t_1)U(t_1, t_0)$
- $U^{-1} = U^\dagger$  e quindi  $U^\dagger(t, t_0) = U(t_0, t)$
- $U(t, t_0)$  dipende solo dall'intervallo  $t - t_0$

Inserendo la definizione di propagatore nell'equazione di Schrödinger si ottiene:

$$\frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar} H(t) U(t, t_0) \quad (2.12)$$

Integrando quest'ultima relazione tra  $t_0$  e  $t$  ed usando la prima proprietà del propagatore risulta:

$$U(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t') U(t', t_0) \quad (2.13)$$

Risolvendo l'equazione (2.12) per  $U(t', t_0)$  e iterando  $n$  volte la soluzione si ottiene:

$$U(t, t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_n \int_{t_0}^{t_n} dt_{n-1} \dots \int_{t_0}^{t_2} dt_1 H(t_n) H(t_{n-1}) \dots H(t_1) \quad (2.14)$$

Questa serie (serie di Dyson [5]) in generale non converge in quanto l'Hamiltoniana non è stata sviluppata perturbativamente.

Grazie all'analogia formale tra lo spazio delle funzioni d'onda e lo spazio di Liouville si può definire il propagatore di Liouville  $\mathcal{U}(t, t_0)$  come:

$$\rho(t) = \mathcal{U}(t, t_0) \rho(t_0) \quad (2.15)$$

Inserendo la precedente definizione nell'equazione di Liouville e iterando il procedimento  $n$  volte analogamente a quanto fatto per il propagatore delle funzioni d'onda si ottiene:

$$\mathcal{U}(t, t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_n \int_{t_0}^{t_n} dt_{n-1} \dots \int_{t_0}^{t_2} dt_1 L(t_n) L(t_{n-1}) \dots L(t_1) \quad (2.16)$$

Dalla precedente equazione, utilizzando la definizione di  $\mathcal{U}(t, t_0)$  e di  $L$ , si ottiene la soluzione dell'evoluzione temporale della matrice di densità:

$$\rho(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_n \int_{t_0}^{t_n} dt_{n-1} \dots \int_{t_0}^{t_2} dt_1 \left[ H(t_n), \left[ H(t_{n-1}), \dots \left[ H(t_1) \rho(t_0) \right] \dots \right] \right] \quad (2.17)$$

Anche in questo caso la serie è in generale divergente. Per ottenere una serie perturbativa e quindi convergente (o almeno asintotica) bisogna fare uso della conoscenza del sistema fisico in esame. Nel caso dello studio di processi di interazione luce materia, come nel caso di effetto Raman stimolato, l'Hamiltoniana dipendente dal tempo è data da:

$$H(t) = H_0 - \mu \cdot E(t) \quad (2.18)$$

dove  $\mu$  è l'operatore di dipolo elettrico indotto nella molecola. In generale l'interazione luce-materia è molto più debole rispetto ai legami coulombiani tra elettroni e nuclei della molecola, quindi si può utilizzare la rappresentazione di Dirac o rappresentazione di interazione. Questa rappresentazione descrive l'evoluzione temporale di sistemi aventi Hamiltoniana del tipo:

$$H(t) = H_0 + H'(t) \quad (2.19)$$

Del termine  $H_0$  è noto il propagatore  $U_0$ , mentre il termine  $H'(t)$  è piccolo rispetto ad  $H_0$  e può essere trattato perturbativamente. Nel nostro caso  $H_0$  è l'Hamiltoniana del ground state molecolare all'equilibrio e  $H'(t) = -\mu \cdot E(t)$ . Nella rappresentazione di Dirac la funzione d'onda è data da:

$$|\psi(t)\rangle = U_0(t, t_0) |\psi_I(t)\rangle \quad (2.20)$$

Dove  $|\psi_I(t)\rangle$  consiste nella funzione di d'onda di interazione. Inserendo la precedente definizione nell'equazione di Schrödinger si ottiene:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} H'_I(t) |\psi_I(t)\rangle \quad (2.21)$$

dove si è definita  $H'_I$  come:

$$H'_I(t) = U_0^\dagger(t, t_0) H'(t) U_0(t, t_0) \quad (2.22)$$

Dopo aver definito il propagatore di interazione come  $|\psi_I(t)\rangle = U_I(t, t_0) |\psi_I(t)\rangle$ , si può notare che l'equazione (2.21) è formalmente analoga all'equazione di Schrödinger e quindi si può risolvere come in precedenza dando come risultato per la funzione d'onda d'interazione:

$$|\psi_I(t)\rangle = |\psi_I(t_0)\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_n \int_{t_0}^{t_n} dt_{n-1} \dots \int_{t_0}^{t_2} dt_1 H'_I(t_n) \cdot H'_I(t_{n-1}) \dots H'_I(t_1) |\psi_I(t_0)\rangle \quad (2.23)$$

La soluzione per la funzione d'onda nella rappresentazione di Schrödinger si ricava utilizzando le equazioni (2.20) e (2.22) e notando che  $|\psi_I(t_0)\rangle = |\psi(t_0)\rangle$ :

$$|\psi(t)\rangle = U_0(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_n \int_{t_0}^{t_n} dt_{n-1} \dots \int_{t_0}^{t_2} dt_1 U_0(t, t_n) H'(t_n) \cdot U_0(t_n, t_{n-1}) H'(t_{n-1}) \dots U_0(t_2, t_1) H'(t_1) U_0(t_1, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad (2.24)$$

Grazie all' utilizzo della rappresentazione di Dirac, essendo  $H'(t)$  una perturbazione del sistema, la serie converge.

Si può ampliare la rappresentazione di Dirac anche allo spazio di Liouville ed alla

matrice densità. In analogia con la relazione (2.19), il superoperatore  $L$  può essere separato come:

$$L = L_0(t) + L'(t) \quad (2.25)$$

dove  $L_0(t) = [H_0(t), \dots]$  e  $L'(t) = [H'(t), \dots]$ .

Inoltre si può definire, equivalentemente a quanto fatto in precedenza, l'operatore densità di interazione:

$$\rho(t) = |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| = U_0(t, t_0) |\psi_I(t)\rangle \langle \psi_I(t)| U_0^\dagger(t, t_0) = U_0(t, t_0) \rho_I(t) U_0^\dagger(t, t_0) \quad (2.26)$$

Date queste premesse si può risolvere iterativamente l'equazione di Liouville nella rappresentazione di Dirac. Il risultato finale è:

$$\begin{aligned} \rho(t) = U_0(t, t_0) \rho(t_0) U_0^\dagger(t, t_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \left( -\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t dt_n \int_{t_0}^{t_n} dt_{n-1} \dots \int_{t_0}^{t_2} dt_1 U_0(t, t_0) \cdot \\ \cdot \left[ H_I(t_n), \left[ H_I(t_{n-1}), \dots \left[ H_I(t_1) \rho(t_0) \right] \dots \right] \right] U_0^\dagger(t, t_0) \end{aligned} \quad (2.27)$$

dove anche in questo caso la serie è convergente. Nel caso in cui il sistema sia in uno stato quantistico di equilibrio  $\rho(t_0)$  il quale non evolve nel tempo sotto l'azione dell'Hamiltoniana  $H_0$ , come ad esempio uno stato legato elettronico, si può mandare  $t_0 \rightarrow -\infty$  e l'espressione in termini perturbativi della matrice di densità sarà:

$$\rho(t) = \rho^{(0)}(-\infty) + \sum_{n=1}^{\infty} \rho^{(n)}(t) \quad (2.28)$$

## 2.4 Descrizione dei processi ottici tramite la matrice di densità

Una volta ricavato il formalismo necessario per descrivere l'evoluzione temporale dell'operatore densità, e quindi dello stato quantistico, di un sistema in equilibrio perturbato da un'interazione dipendente dal tempo, lo si può applicare al caso di una molecola che interagisce con impulsi di luce. Si ricorda che l'Hamiltoniana di interazione è  $H'(t) = -\mu \cdot E(t)$ .

Si può ora definire l'operatore di dipolo nella rappresentazione di Dirac:

$$\mu_I(t) = U_0^\dagger(t, t_0) \mu U_0(t, t_0) \quad (2.29)$$

Si nota che l'operatore di dipolo nella rappresentazione di Dirac è dipendente dal tempo, diversamente da quanto accade nella rappresentazione di Schrödinger; quindi si può denominare in generale  $\mu(t)$  come l'operatore di dipolo nella rappresentazione di interazione.

Inserendo l'Hamiltoniana di interazione tra luce e materia, (2.18), e la definizione di dipolo nella rappresentazione di interazione, (2.29), nell'espansione perturbativa dell'operatore densità, equazione (2.27), si ottiene:

$$\begin{aligned} \rho^{(n)}(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \left( +\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{-\infty}^t d\tau_n \int_{-\infty}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_1 E(\tau_n) E(\tau_{n-1}) \dots E(\tau_1) U_0(t, t_0) \cdot \\ \cdot \left[ \mu(\tau_n), \left[ \mu(\tau_{n-1}), \dots \left[ \mu(\tau_1) \rho(-\infty) \right] \dots \right] \right] U_0^\dagger(t, t_0) \end{aligned} \quad (2.30)$$

Il vettore di polarizzazione media in ottica lineare, cioè con interazione tra materia e luce a bassa intensità, è descritta da una legge appunto lineare, cioè l'equazione già riportata nel primo capitolo (1.1). Quando l'intensità della luce incidente sulla materia aumenta, come nel caso di sorgenti laser, la risposta del materiale alla luce non è più lineare ed in generale la polarizzazione è data da:

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \left( \chi^{(1)} \vec{E}(t) + \chi^{(2)} \vec{E}(t) \vec{E}(t) + \chi^{(3)} \vec{E}(t) E(t) \vec{E}(t) + \dots \right) \quad (2.31)$$

Definito quindi il vettore di polarizzazione media in termini di serie si possono utilizzare la definizione di polarizzazione come media dei momenti di dipolo, (1.3) e la definizione di media di un operatore con il formalismo dell'operatore densità, (2.1) ottenendo quindi:

$$P^{(n)} = Tr \left( \mu \rho^{(n)}(t) \right) \quad (2.32)$$

L'espressione esplicita di questa equazione è:

$$P^{(n)}(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \left( +\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{-\infty}^t d\tau_n \int_{-\infty}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_1 E(\tau_n) E(\tau_{n-1}) \dots E(\tau_1) \cdot \\ \cdot Tr \left( \mu(t) \left[ \mu(\tau_n), \left[ \mu(\tau_{n-1}), \dots \left[ \mu(\tau_1) \rho(-\infty) \right] \dots \right] \right] \right) \quad (2.33)$$

dove  $\mu(t)$  è la definizione dell'operatore di dipolo nella rappresentazione di Dirac. Per rendere più facile l'interpretazione fisica dell'espressione precedente si può operare un cambio di variabile, riscrivendo gli operatori di dipolo e i campi elettrici in termini di intervallo di tempo  $t$ , nei quali l'operatore densità evolve imperturbato, piuttosto che di istanti  $\tau$ ,  $\tau_n \dots$  in cui il sistema interagisce con il campo elettrico. La definizione degli intervalli è:  $\tau_1 = 0$ ,  $t_1 = \tau_2 - \tau_1$ ,  $t_2 = \tau_3 - \tau_2 \dots t_n = t - \tau_n$ . Inoltre si può definire, per rendere più compatta la notazione, l'operatore di risposta non lineare di ordine n-esimo  $S^{(n)}$ :

$$S^{(n)}(t_n, t_{n-1}, \dots, t_1) = \left( +\frac{i}{\hbar} \right)^n Tr \left( \mu(t_n + \dots + t_1) \left[ \mu(t_{n-1} + \dots + t_1), \dots \left[ \mu(0), \rho(-\infty) \right] \dots \right] \right) \quad (2.34)$$

Quindi l'espressione finale per la polarizzazione è:

$$P^{(n)}(t) = \int_0^{\infty} dt_n \int_0^{\infty} dt_{n-1} \dots \int_0^{\infty} dt_1 E(t-t_n) E(t-t_n-t_{n-1}) \dots E(t-t_n-\dots-t_1) \cdot \\ \cdot S^{(n)}(t_n, t_{n-1}, \dots, t_1) \quad (2.35)$$

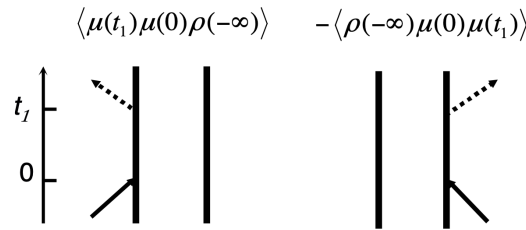
Questa espressione è analoga alla descrizione classica di polarizzazione media, la quale è data dalla convoluzione del campo elettrico interagente con il campione, fino al tempo  $t$  per una certa risposta  $S$  del materiale. Quantisticamente si può interpretare la precedente espressione come la formazione di stati di coerenza nella matrice di densità  $\rho^{(n)}$  in seguito all'interazione con il campo elettrico ai tempi  $0, t_1, \dots (t_{n-1} + \dots + t_1)$  ed infine l'emissione di luce da parte dello stato di coerenza evoluto al tempo  $t_n + t_{n-1} + \dots + t_1$ . Si nota che l'emissione di luce finale dopo la stimolazione del sistema è dovuta all'operatore di dipolo che non fa parte del commutatore come si vede nell'equazione (2.33).

Per chiarire il formalismo descritto in precedenza si può presentare l'esempio fisico più semplice, ovvero il caso di polarizzazione lineare di ordine  $n = 1$  dove avviene

l'interazione con un solo campo elettrico.  
L'operatore di risposta in questo caso sarà espresso da:

$$S^{(1)}(t_1) = +\frac{i}{\hbar} Tr(\mu(t_1)[\mu(0), \rho(-\infty)]) = \\ +\frac{i}{\hbar} (Tr(\mu(t_1)\mu(0)\rho(-\infty)) - Tr(\rho(-\infty)\mu(0)\mu(t_1)))$$

dove si è utilizzata la proprietà di invarianza sotto trasformazione ciclica della traccia, equazione (2.1). L'operatore di risposta della materia alla luce può essere rappresentato graficamente da due diagrammi di Feynman bidimensionali, il primo in cui l'operatore di dipolo agisce sul ket della matrice di densità, il secondo in cui il dipolo agisce sul bra. Vengono riportati qui sotto i due diagrammi di Feynman possibili. In seguito si tratteranno nel sottoparagrafo (2.5) le regole di rappresentazione dei diagrammi di Feynman double sided. Prendendo in considerazione come esempio il



**Figura 2.1.** Diagrammi di Feynman corrispondenti a risposta lineare. Figura tratta da [3]

primo caso, cioè di interazione agente sul ket di  $\rho$ , si può esprimere la polarizzazione lineare come:

$$P^{(1)} = +\frac{i}{\hbar} \int_0^\infty dt_1 E(t-t_1) \cdot Tr(\mu(t_1)\mu(0)\rho(-\infty))$$

Considerando un sistema a due livelli, l'interazione al tempo  $t=0$  può essere scritta come:

$$\begin{pmatrix} 0 & \mu_{01} \\ \mu_{10} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_{00} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \rho_{00}\mu_{10} & 0 \end{pmatrix}$$

L'operatore di dipolo non ha elementi diagonali in quanto è un operatore dispari. Dopo la prima interazione lo stato del sistema è la coerenza  $\rho_{10} \propto \mu_{10}$ .

Durante l'intervallo di tempo  $t_1$  lo stato di coerenza  $\rho_{10}$  della matrice densità evolve nel tempo secondo l'equazione (2.10):

$$\rho_{10}(t) \propto \mu_{10} e^{-i\frac{(\epsilon_1 - \epsilon_0)}{\hbar} t_1} e^{-\Gamma t_1}$$

Successivamente al tempo  $t_1$  si ha l'azione dell'operatore  $\mu(t_1)$ . Tale interazione, come già detto in precedenza, corrisponde fisicamente alla diseccitazione del sistema tramite emissione di luce. Sempre in termini matriciali si ricava:

$$\begin{pmatrix} 0 & \mu_{01} \\ \mu_{10} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \rho_{10}(t) & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mu_{01}\rho_{10}(t) & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Quindi, dato che  $\mu_{10} = \mu_{01}^\dagger$ , per hermitianità dell'operatore di dipolo in quanto osservabile fisica, calcolando la traccia della matrice precedente si ottiene:

$$S^{(1)}(t_1) = \mu_{10}\rho_{10}(t) \propto |\mu_{10}|^2 e^{-i\frac{(\epsilon_1 - \epsilon_0)}{\hbar} t_1} e^{-\Gamma t_1}$$

In conclusione la polarizzazione lineare sarà:

$$P^{(1)}(t) \propto +\frac{i}{\hbar}|\mu_{10}|^2 \int_0^\infty dt_1 E(t-t_1) e^{-i\frac{(\epsilon_1-\epsilon_0)}{\hbar}t_1} e^{-\Gamma t_1} \quad (2.36)$$

Questo risultato è in buon accordo con la descrizione classica. Infatti considerando un campo elettrico con modulo costante  $E_0$  del tipo  $E(t) = 2E_0 \cos(\omega t) = E_0 (e^{-i\omega t} + e^{+i\omega t})$ , nel caso di risonanza con il livello eccitato, cioè con  $\omega = \frac{\epsilon_1-\epsilon_0}{\hbar}$  l'espressione della polarizzazione diventa:

$$P^{(1)}(t) \propto +\frac{i}{\hbar}|\mu_{10}|^2 e^{-i\omega t} E_0 \int_0^\infty dt_1 e^{-\Gamma t_1} - \left( +\frac{i}{\hbar}|\mu_{10}|^2 e^{+i\omega t} E_0 \int_0^\infty dt_1 e^{-\Gamma t_1} e^{-i2\omega t_1} \right)$$

Il secondo integrale media a zero in quanto l'integrando oscilla velocemente, quindi, in conclusione, risolvendo il semplice primo integrale, la polarizzazione lineare è:

$$P^{(1)}(t) \propto E_0 e^{-i\omega t}$$

Si evince quindi che per fenomeni di risonanza la polarizzazione oscilla con la stessa frequenza del campo elettrico incidente, come previsto dallo scattering di Rayleigh.

## 2.5 Regole di rappresentazione dei diagrammi di Feynman double sided

Per descrivere facilmente la risposta della materia all'interazione con un campo elettrico anche ad ordini superiori al primo si possono utilizzare i diagrammi di Feynman, i quali schematizzano le possibili configurazioni di interazione tra i livelli del sistema analizzato e la luce. Questo sarà utile per descrivere in generale sistemi a tre livelli del terzo ordine come il Raman stimolato ed in particolare la spettroscopia Raman nel dominio temporale. Il procedimento generale per prevedere la risposta del campione, una volta stimolato da luce, consiste nel descrivere la configurazione sperimentale con l'ordine di interazione dei campi elettrici tramite diagrammi di Feynman e da essi dedurre l'espressione analitica della polarizzazione come fatto nel capitolo precedentemente per il caso di risposta lineare (si veda l'equazione (2.36)). Si riportano in seguito le regole formalizzate per poter "disegnare" ed "interpretare" correttamente un diagramma di Feynman bidimensionale.

1. Il tempo scorre dal basso verso l'alto.
2. Ogni freccia che interagisce sul lato di sinistra interagisce con il ket, viceversa se interagisce a destra interagisce con il bra.
3. Al tempo iniziale la matrice di densità è nello stato di popolazione  $|i\rangle\langle i|$ .
4. L'ultima interazione è il segnale generato da  $Tr(\mu\rho^{(3)}(t))$ . Data la natura spontanea (free induction decay) del processo di emissione, l'ultima interazione viene indicata con una freccia diversa.
5. Ogni diagramma porta un segno  $(-1)^n$  dove  $n$  è il numero di interazioni sul lato bra, non contando l'ultima interazione.
6. Una freccia che punta a destra rappresenta un campo  $E = E(t)e^{i\omega t+ikr}$ , mentre una che punta a sinistra un campo  $E = E(t)e^{+i\omega t-ikr}$ . Tenendo conto dei segni, il campo emesso, quello rappresentato dall'ultima freccia, ha frequenza pari alla somma delle frequenze e vettore d'onda pari alla somma dei vettori d'onda dei campi interagenti (conservazione dell'energia e del momento).



7. Una freccia che punta verso la linea verticale del ket o del bra rappresenta un campo che induce un'eccitazione; una freccia che invece punta fuori dal diagramma rappresenta un campo che induce una diseccitazione. Di conseguenza, l'ultima freccia punta sempre verso l'esterno.
8. Tra due interazioni, il sistema evolve sotto l'azione dell'Hamiltoniana  $H_0$ . Dunque gli intervalli tra due interazioni contribuiscono con il fattore di evoluzione temporale degli stati di coerenza:  $e^{-i\omega_{ij}} e^{-\Gamma_{ij}}$ .
9. L'ultima interazione deve portare la matrice densità in uno stato di popolazione (altrimenti la traccia sarebbe nulla).

## Capitolo 3

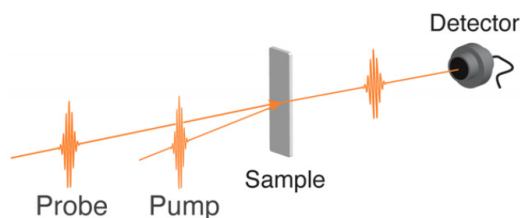
# Tecnica di spettroscopia IVS

### 3.1 Generalità della spettroscopia Raman nel dominio temporale

La spettroscopia vibrazionale, come ad esempio la spettroscopia ad infrarossi e la spettroscopia Raman, ha contribuito alla comprensione della dinamica vibrazionale nucleare delle molecole.

L'effetto Raman può essere spontaneo, processo descritto nel primo capitolo, o stimolato: mentre il primo si osserva tramite l'utilizzo di un'unica sorgente laser, il secondo processo avviene utilizzando almeno due sorgenti laser ed è causato da moto vibrazionale coerente.

In questo capitolo verrà discussa la spettroscopia Raman nella configurazione Pump-Probe. In generale questa geometria sperimentale consiste nel generare tramite il fascio laser detto di pompa (Pump) una coerenza vibrazionale nel campione molecolare, la risposta del quale viene misurata tramite un secondo fascio laser (di Probe). Le molteplici tecniche spettroscopiche di Raman stimolato si dividono nella

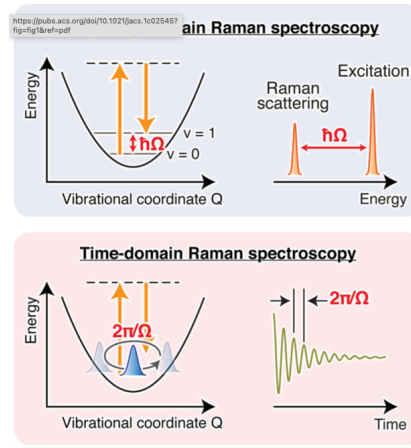


**Figura 3.1.** Geometria sperimentale Pump-Probe. Figura tratta da [8]

spettroscopia frequency-domain (nel dominio delle frequenze) e nella spettroscopia time-domain (nel dominio temporale). La prima consiste nello stimolare un modo normale di vibrazione nella molecola con frequenza  $\omega$  pari a  $\omega_S - \omega_R$ , rispettivamente frequenze del fascio di Probe e del fascio di Pump narrowband, e di misurare, tramite l'utilizzo di un detector, il segnale Raman in corrispondenza della frequenza di vibrazione dei nuclei. E' consuetudine utilizzare impulsi laser di Probe ultraveloci, ovvero brevi nel dominio del tempo, che per il principio di Fourier corrispondono ad impulsi con una banda larga in frequenza che permette di stimolare ed osservare più moti vibrazionali molecolari e sondare integralmente lo spettro Raman. Quindi il detector misura l'intensità in funzione della lunghezza d'onda e non dà informazioni sull'andamento nel tempo del moto dei nuclei, ma solo la loro frequenza di vibrazione. La spettroscopia Raman nel dominio temporale, ed in particolare la tecnica IVS

(Impulsive vibrational spectroscopy), in principio fornisce lo stesso spettro della spettroscopia Raman nel dominio delle frequenze, con la differenza che la risposta Raman viene misurata monitorando direttamente l'evoluzione temporale della dinamica nucleare, elemento utile per lo studio di reazioni e processi chimici e biochimici. La spettroscopia nel dominio temporale consiste nell'utilizzo di due impulsi di laser ultracorti, dell'ordine dei  $fs$ , quindi entrambi broadband. L'interazione con una coppia di fotoni del primo, il Pump, causa uno stato di coerenza vibrazionale nel campione molecolare, successivamente osservato tramite il secondo impulso, il Probe. La tecnica IVS consiste quindi nel sondare il campione con un impulso di Probe dopo un intervallo di tempo  $T$  dal primo impulso di Pump; variando il tempo  $T$  è quindi possibile campionare l'oscillazione e l'evoluzione della dinamica molecolare. La condizione affinché questo accada è che gli impulsi del Pump abbiano una durata minore rispetto al periodo di oscillazione vibrazionale nucleare.

Per riottenere lo spettro vibrazionale Raman è quindi sufficiente operare la trasformata di Fourier delle misure acquisite di intensità in funzione dell'intervallo di tempo  $T$ , ricordando il teorema di Nyquist, cioè che la rate di campionamento deve essere maggiore del doppio della frequenza massima che si vuole osservare.



**Figura 3.2.** Differenza tra la spettroscopia Raman nel dominio delle frequenze e del tempo. Figura tratta da [8]

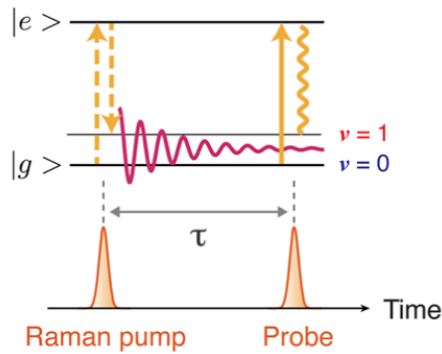
Essendo l'impulso di Pump ultracorto, avrà uno spettro a banda larga, sempre per il principio di Fourier. Quando la molecola si trova nel Ground State elettronico  $|g\rangle$ , dopo essere stata eccitata dall'impulso di laser fino ad un livello virtuale (in assenza di risonanza) o elettronico (in caso di risonanza)  $|e\rangle$ , viene istantaneamente diseccitata da una seconda interazione con una frequenza (red-shiftata rispetto alla prima interazione) dell'impulso di pump su un livello vibrazionalmente eccitato del Ground state elettronico  $|1\rangle$ .

Quindi dal punto di vista della funzione d'onda, dopo la stimolazione del Pump la molecola non si trova in autostato dell'equazione di Schrödinger, ma in una sovrapposizione di essi:

$$|\psi(0)\rangle = |g\rangle (c_0 |0\rangle + c_1 |1\rangle) \quad (3.1)$$

Di conseguenza non trovandosi in un autostato dell'Hamiltoniana, lo stato  $|\psi\rangle$  non è stazionario ed evolverà nel tempo come:

$$|\psi(t)\rangle = |g\rangle (c_0 |0\rangle + c_1 |1\rangle e^{-i\Omega t}) \quad (3.2)$$



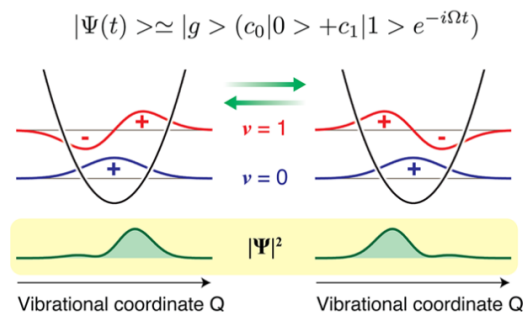
**Figura 3.3.** Livelli energetici spettroscopia Raman nel dominio temporale. Figura tratta da [8]

dove  $\Omega$  è la differenza in frequenza tra i livelli energetici  $|1\rangle$  e  $|0\rangle$ . Quindi, come schematizzato in figura (3.4), il pacchetto d'onda dello stato coerente nucleare oscilla lungo la coordinata vibrazionale equivalentemente al caso classico. Lo stato coerente causa l'oscillazione nel tempo dei valori attesi di tutte le osservabili fisiche sullo stato  $\psi(t)$  e non solo della coordinata del centro di massa. Infatti, calcolando il valor medio di una generica osservabile  $A$  con l'equazione (2.1) si ottiene:

$$\langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle = \langle g | A | g \rangle \left( |c_0|^2 \langle 0 | A | 0 \rangle + |c_1|^2 \langle 1 | A | 1 \rangle + \text{Re} \left( c_0 c_1^* \langle 0 | A | 1 \rangle e^{-i\Omega t} \right) \right) \quad (3.3)$$

Il termine di interferenza è oscillante nel tempo con frequenza  $\Omega$  e nel caso reale, in presenza di dephasing, è pari a  $\text{Re} \left( c_0 c_1^* \langle 0 | A | 1 \rangle e^{-i\Omega t} e^{-\Gamma_{10} t} \right)$ . In particolare l'oscillazione nel tempo del valore misurato avverrà anche per l'intensità del fascio di Probe sul detector. La spettroscopia Raman nel dominio temporale si occupa quindi di sondare l'andamento temporale dell'intensità del Probe, la quale varia periodicamente con lo stesso periodo del periodo di oscillazione dei livelli vibrazionali  $\tau$  dove  $\tau = 2\pi/\Omega$ .

Dopo aver introdotto la fisica della spettroscopia Raman nel dominio temporale e



**Figura 3.4.** Evoluzione temporale dello stato di coerenza vibrazionale indotto dall'impulso di Probe. Figura tratta da [8]

prima di discutere la trattazione dell'IVS con approccio diagrammatico è necessario fornire una più estesa descrizione dell'effetto Raman stimolato come effetto di ottica

non lineare. Si riporta l'espressione della polarizzazione in ottica non lineare:

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \left( \chi^{(1)} \vec{E}(t) + \chi^{(2)} \vec{E}(t) \vec{E}(t) + \chi^{(3)} \vec{E}(t) E(t) \vec{E}(t) + \dots \right) \quad (3.4)$$

Nel caso di materiali isotropi, dove per definizione c'è simmetria per inversione, non sono presenti gli ordini pari di suscettività elettrica [4]. Questo lo si può spiegare intuitivamente nel caso di onda piana  $E = E_0^{i\omega t}$ : potenze pari con esponente  $2n$  dell'onda piana daranno termini con pulsazione pari a  $2n\omega$ . Se si sommano questi termini a termini con esponente dispari, come il primo termine lineare, si andrà a formare un'asimmetria rispetto all'asse di oscillazione del campo elettrico. Quindi per materiali isotropi il primo ordine non lineare è il terzo, come ad esempio l'effetto Raman.

Per sondare l'effetto dell'oscillazione nucleare sull'intensità del Probe, si utilizza una detection eterodina del segnale. A differenza del caso di detection omodina, nell'eterodina si misura l'intensità della somma del segnale Raman che si vuole misurare e una sorgente costante definita "local oscillator". Nella configurazione sperimentale Pump-Probe il local oscillator è proprio l'impulso di Probe. Ricordandosi che l'intensità  $I$  è proporzionale al campo elettrico  $|E|^2$ , nel caso eterodino l'intensità osservata  $I_{obs}$  in funzione della frequenza  $\omega$  e dell'intervallo di tempo tra il pump ed il probe  $T$  sarà pari a:

$$I_{obs}(\omega, T) \propto |E_{LO}(\omega) + E_{IVS}(\omega, T)|^2 = |E_{LO}(\omega)|^2 + 2\text{Re}[E_{LO}(\omega)^* E_{IVS}(\omega, T)] + |E_{IVS}(\omega, T)|^2 \approx |E_{LO}(\omega)|^2 + 2\text{Re}[E_{LO}(\omega)^* E_{IVS}(\omega, T)] \quad (3.5)$$

Dove  $E_{LO}(\omega)$  è il campo del local oscillator e  $E_{IVS}(\omega, T)$  è il segnale Raman. Nel nostro contesto sperimentale, essendo l'effetto Raman del terzo ordine, si ha  $E_{IVS}(\omega, T) \ll E_{LO}(\omega)$ , quindi si può trascurare il termine  $|E_{IVS}(\omega, T)|^2$ . Inoltre il termine  $|E_{LO}(\omega)|^2$  è un termine costante che può essere considerato come un offset sulla misura del segnale; di conseguenza la misura del segnale è lineare in  $E_{IVS}(\omega, T)$  in quanto è ottenuta dal doppio prodotto nell'espressione dell'intensità osservata. La detection eterodina serve quindi per sondare segnali con bassa intensità i valori dei quali vengono amplificati dal campo di local oscillator.

Per evidenziare la presenza di segnale  $E_{IVS}(\omega, T)$  si misura il raman gain RG, definito come:

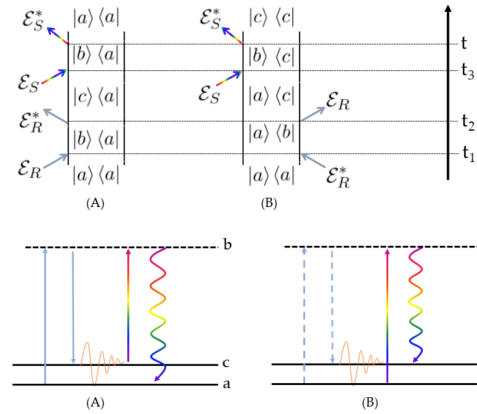
$$\text{RG} = \frac{\Delta I}{I_P} = \frac{I_{obs} - |E_P(\omega)|^2}{|E_P(\omega)|^2} \approx \frac{\text{Re}[E_P(\omega)^* E_{IVS}(\omega, T)]}{|E_P(\omega)|^2} \quad (3.6)$$

dove  $\Delta I$  è la differenza tra l'intensità in presenza ed in assenza di impulso di pump sul campione,  $I_P$  è l'intensità del probe e  $E_P$  è il campo di probe.

## 3.2 Trattazione dell'IVS tramite il formalismo della matrice di densità

Tramite il formalismo dei diagrammi di Feynman bidimensionali e della matrice di densità si può trovare l'andamento analitico del segnale uscente dal campione di molecole analizzate. Come già detto in precedenza, il segnale  $S(\omega, T)$  nel caso dell'IVS sarà in funzione della frequenza  $\omega$  di detection e del tempo  $T$  che corrisponde all'intervallo di tempo tra il campo del Raman Pump  $E_R$  e del Probe  $E_S$ . Essi sono definiti come:

$$E_{R/S}(t) = \mathcal{E}_{R/S}(t) e^{-i\omega_{R/S}t} + c.c \quad (3.7)$$



**Figura 3.5.** Diagrammi di Feynman e a livelli che descrivono la spettroscopia IVS

I diagrammi di Feynman che rappresentano i due possibili processi di stimolazione IVS sono riportati in figura (3.5). Dai diagrammi di Feynman, come discusso nel capitolo precedente, si può ricavare l'andamento della polarizzazione del campione in seguito alla stimolazione indotta dai campi di Pump e di Probe.

Si possono ora riportare separatamente le espressioni delle polarizzazione del terzo ordine rispettivamente dei processi A e B [13] [14]. Nel primo caso dal diagramma di Feynman A, affrontando il problema esattamente come nel caso di risposta lineare, si veda equazione (2.36), si ricava:

$$P_A^{(3)}(t, T) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \mu_{ba}^2 \mu_{bc}^2 \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \mathcal{E}_R(t_1 + T) e^{-i\omega_R t_1} \mathcal{E}_R^*(t_2 + T) e^{i\omega_R t_1} \mathcal{E}_S(t_3) e^{-i\omega_S t_3} e^{-\tilde{\omega}_{ba}(t_2 - t_1)} e^{-\tilde{\omega}_{ca}(t_3 - t_2)} e^{-\tilde{\omega}_{ba}(t - t_3)} \quad (3.8)$$

Dove  $\tilde{\omega}_{jk} = \omega_j - \omega_k - i\Gamma_{jk}$  e i tempi  $t_i$  indicano gli istanti di interazione dei campi con gli intervalli. Si è scelto di integrare sulla coordinata temporale degli istanti piuttosto che degli intervalli perchè nel caso di IVS i campi del Pump e del Probe sono impulsi ultraveloci modellizzabili come delta di Dirac.

Utilizzando quindi le funzioni  $\theta(t)$  di Heaviside si può integrare da  $-\infty$  a  $+\infty$  sfruttando così le proprietà della  $\delta$ .

Il calcolo della polarizzazione si può svolgere analiticamente e diventa:

$$P_A^{(3)}(t, T) \propto (i)^3 \int_{-\infty}^{\infty} dt_3 \theta(t - t_3) \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \theta(t_3 - t_2) \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \theta(t_2 - t_1) \delta(t_1 + T) \delta(t_2 + T) \delta(t_3) e^{-i\omega_S t_3} e^{-\tilde{\omega}_{ba}(t_2 - t_1)} e^{-\tilde{\omega}_{ca}(t_3 - t_2)} e^{-\tilde{\omega}_{ba}(t - t_3)} = -i\theta(t)\theta(T) e^{-\tilde{\omega}_{ca}T} e^{-\tilde{\omega}_{ba}t} \quad (3.9)$$

Si può ottenere l'andamento della polarizzazione, in funzione della frequenza di detection  $\omega$ , operando la trasformata di Fourier:

$$P_A^{(3)}(\omega, T) \propto -i\theta(T) e^{-i\tilde{\omega}_{ca}T} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} \theta(t) e^{-i\tilde{\omega}_{ba}t} = -i\theta(T) e^{-i\tilde{\omega}_{ca}T} \int_0^{+\infty} e^{i(\omega - \tilde{\omega}_{ba})t} = \frac{\theta(T) e^{-i\tilde{\omega}_{ca}T}}{(\omega - \tilde{\omega}_{ba})} = \theta(T) e^{-\Gamma_{ca}T} \frac{\cos(\omega_{ca}T) - i \sin(\omega_{ca}T)}{(\omega - \tilde{\omega}_{ba})} \quad (3.10)$$

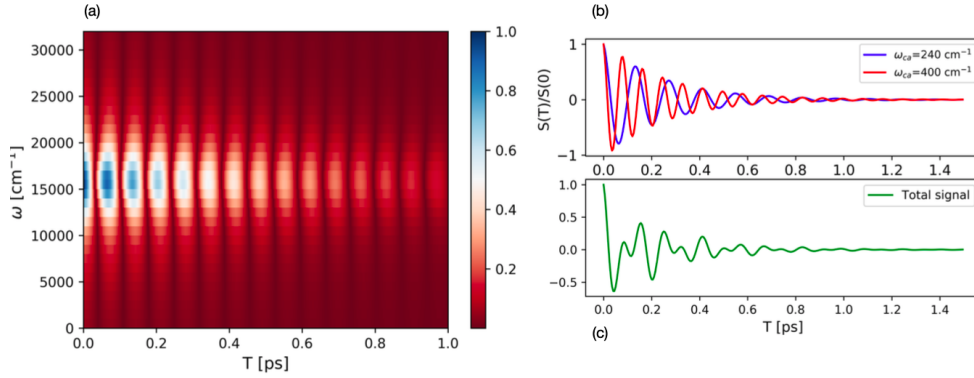
Per processi del terzo ordine sondati da detection eterodina il segnale  $S(\omega, T)$  è proporzionale a  $-\mathcal{I}[P^{(3)}(\omega)]$ . Si osserverà quindi per il processo A il seguente segnale:

$$S_A(\omega, T) \propto \theta(T) e^{-\Gamma_{ca}T} \frac{(\omega - \omega_{ba}) \sin(\omega_{ca}T) + \cos(\omega_{ca}T) \Gamma_{ba}}{(\omega - \omega_{ba})^2 + \Gamma_{ba}^2} \quad (3.11)$$

Esattamente con lo stesso procedimento si può ottenere il segnale relativo al processo B:

$$S_B(\omega, T) \propto \theta(T) e^{-\Gamma_{ca}T} \frac{-(\omega - \omega_{bc}) \sin(\omega_{ca}T) + \cos(\omega_{ca}T) \Gamma_{bc}}{(\omega - \omega_{ba})^2 + \Gamma_{ba}^2} \quad (3.12)$$

Si può quindi plottare l'andamento normalizzato del segnale totale IVS dato quindi dalla somma dei due contributi A e B. Per eseguire il plot, riportato in figura (3.6), sono stati utilizzati i seguenti valori:  $\omega_{ca} = 240 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{ba} = 16000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{bc} = 15760 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Gamma_{ca} = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ,  $\Gamma_{ba} = \Gamma_{bc} = 10^{14} \text{ s}^{-1}$ . Dato che il formalismo della matrice di densità fornisce l'andamento del segnale in funzione di  $\omega$  e  $T$  e non il suo valore assoluto, il plot verrà normalizzato rispetto al valore massimo del segnale.



**Figura 3.6.** (a): Segnale IVS totale normalizzato in funzione dell'intervallo di tempo tra il pump ed il probe  $T$  e della frequenza di detection  $\omega$ . (b): Andamento in funzione del tempo del segnale IVS fissando la frequenza di detection  $\omega = 15880 \text{ cm}^{-1}$  per frequenze vibrazionali  $\omega_{ca} = 240 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega_{ca} = 400 \text{ cm}^{-1}$ . (c): Segnale totale dato dalla somma delle sinusoidi in (b).

I due processi sono entrambi descritti da somme pesate di sinusoidi la cui ampiezza decade esponenzialmente nel tempo a causa del fenomeno di dephasing. La frequenza di oscillazione del segnale corrisponde esattamente al modo vibrazionale della molecola, che quantisticamente corrisponde alla differenza in frequenza tra i livelli vibrazionali  $c$  e  $a$  pari a  $\omega_{ca}$ . In presenza di più modi normali di vibrazione, il segnale totale sarà dato dalla somma di più sinusoidi come si vede in figura (3.6.c). Inoltre si può notare che i due massimi in intensità dei processi A e B si ottengono quando la frequenza dispersa è pari nel primo caso a  $\omega = \omega_{ba}$ , mentre nel secondo per  $\omega = \omega_{bc} = \omega_{ba} - \omega_{ca}$ .

### 3.3 Esempio sperimentale: Studio tramite IVS della fotoisomerizzazione dello stilbene

Per concludere si riporta uno studio del 2008 di Takeuchi et.al. pubblicato su Science [9] in cui l'obiettivo è studiare tramite l'utilizzo di spettroscopia ultraveloce

nel dominio temporale l'evoluzione della frequenza di oscillazione nucleare dello stilbene durante il processo di fotoisomerizzazione e di confrontare le misure con i valori teorici previsti.

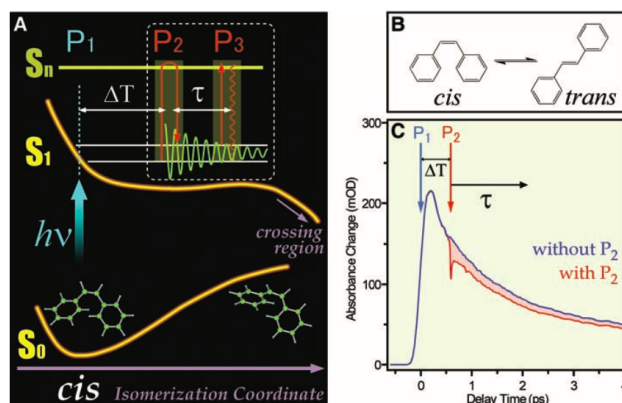
Lo stilbene è un diariletene, cioè un idrocarburo composto da un etene sostituito con un gruppo fenilico su entrambi gli atomi di carbonio del doppio legame. La maggior parte degli stilbeni si trova nelle piante. Agiscono infatti come composti antifungini e sono prodotti generalmente dopo una lesione o un'infezione. La molecola presenta due isomeri, ovvero due configurazioni stabili con la stessa formula chimica, ma diversa geometria: il *cis*-stilbene e il *trans*-stilbene. L'isomerizzazione da *cis* a *trans* può avvenire in seguito all'interazione tra la molecola e una sorgente di luce e per questo viene definita fotoisomerizzazione.

Come schematizzato in figura (3.7), durante l'esperimento il Ground State elettronico  $S_0$  della molecola viene eccitato tramite un impulso laser di pompa attinica, denominato  $P_1$ , in risonanza con il primo livello elettronico  $S_1$ . Una volta popolato, il livello  $S_1$  tende a decadere spontaneamente tornando al Ground State elettronico. In parallelo, a causa del diverso potenziale nucleare sullo stato elettronico eccitato (e quindi alla diversa geometria di equilibrio su  $S_1$ ), la fotoeccitazione innesca un processo di isomerizzazione della molecola, in cui lo stilbene passa dalla configurazione *cis* alla configurazione *trans* su una scala temporale di circa 1 ps.

Dopo un intervallo di tempo  $\Delta T$ , un impulso ultracorto di Pump  $P_2$  diretto sul sample va a formare lo stato di coerenza vibrazionale nucleare nel primo stato eccitato elettronico  $S_1$ . Infine si sonda, dopo un tempo  $\tau$ , tramite l'impulso di Probe  $P_3$  l'oscillazione dell'intensità del segnale di Probe, la quale tramite la trasformata di Fourier fornisce lo spettro vibrazionale dello stilbene. Le caratteristiche dei fasci laser sono: ( $P_1$ ; 267nm, 151fs), ( $P_2$ ; 620nm, 11fs) e ( $P_3$ ; 620nm, 11fs).

A causa della sua durata l'impulso  $P_1$  di pompa attinica non è in grado di stimolare stati di coerenza vibrazionale nel livello  $S_1$ .

Dal grafico riportato in figura (3.7.C) si osserva che l'andamento dell'assorbimento



**Figura 3.7.** (A): Schematizzazione dei livelli energetici dello stilbene in gioco durante l'esperimento in funzione del processo di isomerizzazione. (B): Isomeri dello stilbene. (C): Assorbimento del probe in funzione del tempo, in assenza ed in presenza di impulso pump. Figura tratta da [9]

differenziale decresce nel tempo. Il motivo è che la popolazione del livello  $S_1$  diminuisce a causa del decadimento dello stato elettronico eccitato. La differenza tra l'assorbimento in presenza e in assenza dell'impulso  $P_2$  è proprio il segnale Raman che si vuole analizzare.

I campioni analizzati sono molecole di stilbene in 2 diversi solventi (esadecano e

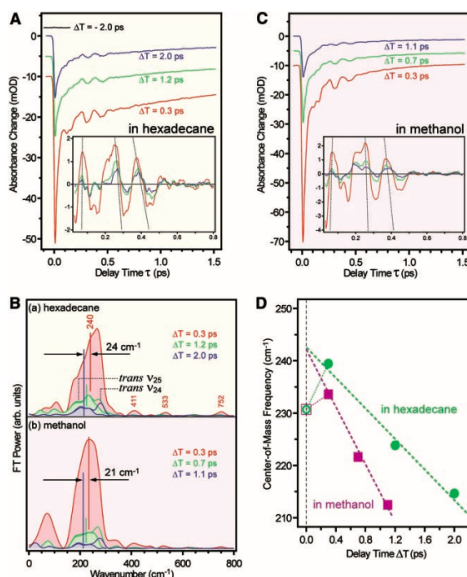


metanolo) a temperatura ambiente con una densità di  $0.02 \text{ mol/dm}^{-3}$ . Come fatto notare dagli autori, in esperimenti di spettroscopia precedenti [11] si era osservata una differente rate di isomerizzazione tra i due composti:  $0.77 \text{ ps}^{-1}$  per l'esadecano e  $2.08 \text{ ps}^{-1}$  per il metanolo.

Per entrambi i campioni, dai dati sperimentali, corretti dai fattori di popolazione variabile nel tempo, si osserva l'oscillazione del pacchetto d'onda dello stato coerente nucleare (figura (3.8.A,.C)). Le osservazioni sono state eseguite settando nell'apparato sperimentale un ritardo  $\Delta T$  di  $P_2$  rispetto a  $P_1$  di  $0.3 \text{ ps}$ ,  $1.2 \text{ ps}$  e  $2.0 \text{ ps}$  per l'esadecano e di  $0.3 \text{ ps}$ ,  $0.7 \text{ ps}$  e  $1.1 \text{ ps}$  per il metanolo. Operando la trasformata di Fourier per entrambi i campioni e per i diversi  $\Delta T$  si ottiene lo spettro vibrazionale dello stilbene (figura (3.8.B)). Il valore più intenso nello spettro vibrazionale corrisponde ad una frequenza di circa  $240 \text{ cm}^{-1}$  per entrambi i campioni. Questa vibrazione è assegnata dagli autori al modo normale di vibrazione che fa oscillare linearmente il gruppo fenile -  $C = C$  e fa ruotare il gruppi etene e fenile intorno al legame  $C = C$

Si nota che all'aumentare del tempo di ritardo  $\Delta T$  la frequenza vibrazionale del modo normale più intenso diminuisce sia per il metanolo che per l'esadecano. Infatti si possono interpolare i dati della frequenza vibrazionale in funzione del tempo con un fit lineare, riportato in figura (3.8.D), ottenendo come rate di diminuzione della frequenza vibrazionale nel tempo  $14 \text{ cm}^{-1}/\text{ps}^{-1}$  per l'esadecano e  $27 \text{ cm}^{-1}/\text{ps}^{-1}$  per il metanolo. I valori di decrescita lineare della frequenza vibrazionale nel tempo hanno una forte correlazione con la rate di isomerizzazione per l'esadecano e per il metanolo (entrambi hanno un rapporto di circa 2): questo porta alla formulazione dell'ipotesi che la frequenza di oscillazione del modo normale diminuisce linearmente con l'isomerizzazione da *cis*-stilbene a *trans*-stilbene.

Inoltre si può estrapolare da entrambi i fit il valore dell'intercetta a ritardo nullo del Pump  $P_2$  pari ad una frequenza di  $242 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 3.8.** (A,C): Segnale Raman in funzione del tempo rispettivamente dell'esadecano e del metanolo. Dentro al riquadro è riportato il segnale in assenza di fattori di popolazione. (B): Spettro vibrazionale dei due campioni ottenuto tramite trasformata di Fourier del campionamento temporale. (D): Fit lineare delle frequenze di oscillazione del modo a  $240 \text{ cm}^{-1}$  in funzione del delay temporale per entrambi i campioni. Figura tratta da [9]

Quindi analizzando questo esempio sperimentale si è potuto capire come la spettroscopia Raman impulsiva nel dominio temporale ha permesso lo studio dell'andamento nel tempo, e quindi in funzione del processo di isomerizzazione, della frequenza del moto vibrazionale nucleare e di confrontarlo con i valori teorici attesi calcolati con la density functional theory (DFT).

In studi precedenti [12] in cui fu utilizzata la spettroscopia Raman nel dominio delle frequenze, non era stato possibile ottenere questo risultato. Infatti non potendo sondare l'evoluzione temporale del moto vibrazionale si era stimata una frequenza di  $229 \text{ cm}^{-1}$ , corrispondente ad un valore mediato nel tempo dei valori misurati con l'IVS.

# Conclusione

In questa dissertazione, dopo aver discusso brevemente l'effetto Raman spontaneo, si è esposto il formalismo della matrice di densità e dei diagrammi di Feynman double sided che permettono di descrivere l'interazione tra la luce e la materia ed in particolare l'effetto Raman stimolato, su cui si basa anche la spettroscopia Raman impulsiva. In seguito si è introdotta la tecnica di spettroscopia Raman impulsiva nel dominio temporale (IVS), presentando e discutendo i principali fenomeni fisici che la rendono implementabile. Infine si è esposto un esempio sperimentale di applicazione della spettroscopia IVS al caso di fotoisomerizzazione dello stilbene, il quale ben sintetizza le potenzialità della spettroscopia Raman nel dominio temporale: solo grazie alla spettroscopia IVS si può sondare l'evoluzione temporale della dinamica molecolare ottenendo informazioni in "tempo reale", a differenza della spettroscopia nel dominio delle frequenze.

Possibili sviluppi futuri della tecnica spettroscopica IVS potranno portare a formulare una vera e propria mappa delle coordinate di reazione in processi fotochimici e fotobiologici, in quanto le frequenze vibrazionali misurate sono ben distinte da specie a specie, permettendo così di studiare il sistema nei vari step in cui il reagente evolve in prodotto. Inoltre la comprensione della dinamica molecolare potrà aiutare la ricerca nell'ambito dei materiali funzionali, osservando in tempo reale il loro feedback a determinati fattori fisici.

# Bibliografia

- [1] Raman, C., Krishnan, K. A New Type of Secondary Radiation, *Nature* 121, 501–502 (1928).
- [2] Landsberg, G., Mandelstam, L. Über die Lichtzerstreuung in Kristallen. *Z. Phys.* , 50, 769–780 (1928)
- [3] Hamm, P. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*. Zurigo, 2005.
- [4] Boyd, R.W. *Nonlinear Optics*. Academic Press, 2008.
- [5] Sakurai, J.J., Napolitano, J. *Modern quantum mechanics*. Pearson, 2011.
- [6] Bransden, C., Joachain, C. *J. Physics of atoms and molecules*, Longman Group, 1983.
- [7] Potma, E. O., Mukamel, S. *Theory of Coherent Raman Scattering*, CRC Press, 2013.
- [8] T. Tahara, H. Kuramochi, Tracking Ultrafast Structural Dynamics by Time-Domain Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 143, 96999717 (2021).
- [9] S. Takeuchi, S. Ruhman, T. Tsuneda, M. Chiba, T. Takestugu, T. Tahara Spectroscopic Tracking of Structural Evolution in Ultrafast Stilbene Photoisomerization, *Science*, Vol 322 (2008).
- [10] Kasha, M., Characterization of Electronic Transitions in Complex Molecules, *Discuss. Faraday Soc.*, 9, 14-19 (1950).
- [11] S. T. Repinec, R. J. Sension, A. Z. Szarka, R. M. Hochstrasser, Femtosecond laser studies of the cis-stilbene photoisomerization reactions: the cis-stilbene to dihydrophenanthrene reaction, *J. Phys. Chem.*, 96, 10380 (1991).
- [12] W. M. Kwok et al., Time-resolved resonance Raman study of  $S_1$  cis-stilbene and its deuterated isotopomers, *J. Raman Spectrosc.* 34, 886 (2003).
- [13] G. Batignani, C. Ferrante, G. Fumero and T. Scopigno, Broadband Impulsive Stimulated Raman Scattering based on a Chirped Detection, *J. Phys. Chem. Lett.* 10, 7789 (2019).
- [14] G. Batignani, C. Sansone, C. Ferrante, G. Fumero, S. Mukamel, T. Scopigno, Excited-state energy surfaces in molecules revealed by impulsive stimulated Raman excitation profiles., *J. Phys. Chem. Lett.* 12, 9239-9247, (2021).