



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRIESTE

DIPARTIMENTO DI FISICA
CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN FISICA

Tesi di Laurea Triennale

PROPRIETÀ OTTICHE DI MATERIALI IN CAVITÀ IN
REGIME DI ACCOPPIAMENTO FORTE LUCE-MATERIA

Relatore:
Prof. **Daniele Fausti**

Laureando:
Antonio Mastropasqua

Correlatori:
Dott.ssa **Francesca Giusti**
Dott. **Giacomo Jarc**

ANNO ACCADEMICO 2019-2020

Sommario

Nella descrizione dell'interazione tra luce e materia, il parametro adimensionale che emerge è la costante di struttura fine $\alpha \approx \frac{1}{137}$, che proprio per il suo piccolo valore permette spesso di considerare solo processi di primo ordine (assorbimento, emissione) o di secondo ordine. Il valore di α è fissato, ma nel 1946 Purcell scoprì che l'entità dell'interazione tra la luce e un emettitore poteva essere aumentata o del tutto soppressa cambiando le condizioni dell'ambiente elettromagnetico esterno.

Si distinguono due regimi fondamentali di accoppiamento tra luce e materia per materiali in cavità. Il primo regime è quello di weak coupling: i tempi di emissione dei fotoni da parte di un materiale emettitore sono diversi da quelli che si avrebbero se il materiale fosse nel vuoto. Il secondo regime, su cui ci si focalizzerà nel presente lavoro, è quello di strong coupling: i fotoni emessi dal materiale sono riflessi dagli specchi della cavità ed è più probabile che vengano riassorbiti e riemessi dal materiale piuttosto che uscire dalla cavità stessa. Questo regime modifica le energie e gli stati del sistema materiale-cavità rispetto a quelli che si avrebbero per un materiale nel vuoto. In particolare si originano due nuovi stati chiamati Upper e Lower Polariton (UP e LP). Le proprietà di questi due regimi vengono descritte nel Capitolo 1.

Nel Capitolo 2 e nel Capitolo 3 vengono discussi due modelli teorici, rispettivamente classico e quantistico, che descrivono l'accoppiamento forte luce-materia. In particolare, dal modello quantistico si evince che i due polaritoni sono combinazioni lineari di stati molecolari e fotonici, che possono essere fortemente delocalizzati nello spazio. Per questo motivo, le proprietà di un emettitore sono modificate quando questo è inserito in una cavità ottica in regime di strong coupling. A questo proposito, nell'ultima decade è stata esplorata l'idea di utilizzare sistemi di cavità ibride per controllare proprietà di materiali. La possibilità di ottenere nuove funzionalità nel regime di SC è stata sfruttata in diverse discipline, dalla fisica alla chimica. Ad esempio, interessante è l'idea di sfruttare regimi di strong-coupling per ottenere nuove funzionalità nei Transition Metal Oxides (TMOs) superconduttori.

Dopo aver descritto i modelli teorici alla base di sistemi in regime di accoppiamento forte, l'obiettivo del presente lavoro di tesi è quello di applicare i modelli al caso reale del CuGeO_3 (Germanato di Rame), e commentarne la validità (Capitolo 4).

Indice

1	Introduzione all'accoppiamento luce-materia	1
1.1	Descrizione di una cavità ottica	1
1.2	Modello di Lorentz-Drude	3
1.3	Materiali in cavità ottica	4
1.3.1	Accoppiamento debole luce-materia	5
1.3.2	Accoppiamento forte luce-materia	6
2	Trattazione semiclassica	8
2.1	Equazioni di Maxwell al contorno tra due dielettrici e leggi di Fresnel	8
2.2	Metodo del <i>Transfer Matrix</i>	10
3	Trattazione quantistica dell'accoppiamento forte	13
3.1	Modello di Tavis-Cummings	13
3.2	Teoria Input-Output	17
3.2.1	Equazioni di Langevin per cavità vuota	17
3.2.2	Equazioni di Langevin per il sistema molecolare	19
3.2.3	Equazioni di Langevin per il sistema ibrido	19
4	Applicazione dei modelli teorici ad un sistema reale: il caso del CuGeO_3	22
4.1	Descrizione del setup sperimentale	22
4.2	Generazione del THz	23
4.3	Detezione del THz	24
4.4	Funzione dielettrica del CuGeO_3	26
4.5	Misure con cavità vuota	27
4.6	Applicazione dei modelli teorici al campione in cavità	29
4.7	Confronto tra i due modelli teorici	32
	Conclusioni	33
	Bibliografia	35

Capitolo 1

Introduzione all'accoppiamento luce-materia

In questo capitolo si introducono i due tipi fondamentali di accoppiamento luce-materia. Si comincia col descrivere separatamente le proprietà ottiche di una cavità vuota e di un emettitore, per poi capire cosa succede quando si crea un sistema di cavità ibrida.

1.1 Descrizione di una cavità ottica

Una radiazione elettromagnetica all'interno di una *cavità ottica* si configura come un'onda stazionaria che si annulla sulle interfacce della cavità. Costruire una cavità significa introdurre delle condizioni al contorno per il campo EM che possono essere sfruttate, ad esempio, per realizzare un *interferometro di Fabry-Pérot*. Un dispositivo di questo tipo, nel caso ideale, è costituito di due specchi totalmente riflettenti posti ad una certa distanza l . Se una radiazione incide dall'interno della cavità su uno dei due specchi, resta all'interno entrando in un ciclo infinito di riflessioni tra le due interfacce. Nel caso reale, tuttavia, si possono realizzare solo specchi semiriflettenti, che trasmettono parte della radiazione incidente. Un interferometro di Fabry-Pérot reale, dunque, trattiene una parte della radiazione tramite riflessioni interne multiple e trasmette l'altra (si veda la figura successiva).

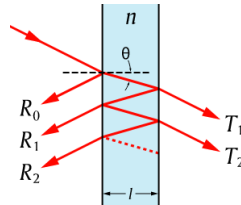


Figura 1.1: Interferometro di Fabry-Pérot [8]

Ogni volta che la radiazione viene riflessa sugli specchi, acquista una fase rispetto alla radiazione incidente, da cui si origina il fenomeno di interferenza. La somma di tutti i contributi di radiazione trasmessi dalla cavità restituisce il coefficiente di trasmissione totale, che è massimo in caso di interferenza costruttiva, cioè quando la lunghezza l è un multiplo intero di metà della lunghezza d'onda, da cui si ricava la *frequenza di risonanza* della cavità ω_c . Il risultato è uno spettro di trasmissione che presenta picchi in corrispondenza della frequenza del modo fondamentale ω_c e dei suoi multipli. Di seguito un esempio.

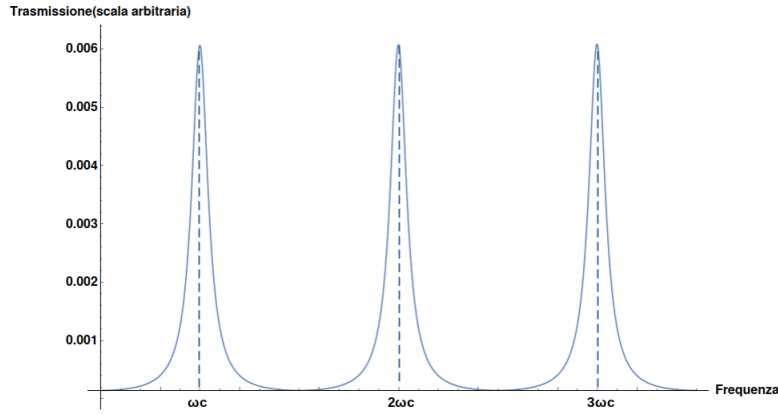


Figura 1.2: Spettro di trasmissione di una cavità risonante a frequenza ω_c

Come visto poc'anzi, l'intensità della radiazione confinata all'interno di una cavità ottica reale decade (la riflettività degli specchi non può essere 1) con il tempo di vita del fotone all'interno della cavità. Un fattore adimensionale, chiamato **fattore Q (di qualità)** della cavità, serve a quantificare le perdite degli specchi. Il fattore Q è proporzionale al rapporto tra l'intensità $I(t)$ della radiazione presente all'interno della cavità ad un tempo t , e la perdita di intensità per ogni ciclo ottico¹. In formule questo concetto si traduce nel seguente modo:

$$Q = \omega_c \frac{I(t)}{-\frac{dI(t)}{dt}} \quad (1.1)$$

Risolvendo questa equazione differenziale con intensità iniziale I_0 , si ottiene l'espressione per l'intensità in funzione del tempo

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{\omega_c t}{Q}} \quad (1.2)$$

dove Q/ω_c è il tempo di vita medio τ del fotone in cavità. Dato che $I(t) = |E(t)|^2$, allora il campo elettrico è $E(t) = E_0 e^{-\frac{\omega_c t}{2Q}} e^{-i\omega_c t}$, con E_0 ampiezza iniziale del campo. La trasformata di Fourier dell'intensità ha una forma

¹Un ciclo ottico è completo quando la radiazione percorre la cavità da un'estremità all'altra, e viceversa

lorentziana del tipo

$$I(\omega) \propto \frac{1}{(\omega - \omega_c)^2 + \left(\frac{\omega_c}{2Q}\right)^2} \quad (1.3)$$

La larghezza di banda a mezza altezza, indicata con $\delta\omega_c$, è inversamente proporzionale al fattore Q . Infine si può scrivere

$$Q = \frac{\omega_c}{\delta\omega_c} \quad (1.4)$$

$$\tau = \frac{Q}{\omega_c} = \frac{1}{\delta\omega_c} \quad (1.5)$$

Di seguito si riporta un grafico che conferma l'andamento di Q in funzione di $\delta\omega_c$ trovato prima.

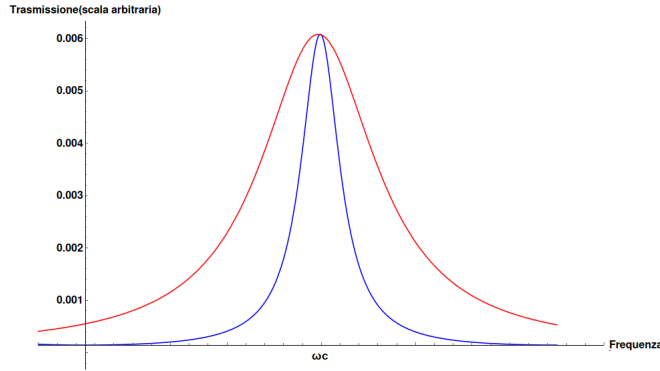


Figura 1.3: In blu: fattore Q maggiore, $\delta\omega_c$ minore. In rosso: fattore Q minore, $\delta\omega_c$ maggiore

1.2 Modello di Lorentz-Drude

Per descrivere un sistema composto da un atomo colpito da una radiazione elettromagnetica è necessario comprendere il comportamento dei suoi elettroni. Di seguito si fa riferimento al modello di *Lorentz-Drude* [1]. Questo modello classifica gli elettroni di un materiale in elettroni liberi e in elettroni legati ai nuclei. Gli elettroni legati sentono una forza che in approssimazione si considera elastica di costante elastica $k = m_e\omega_0^2$, dove m_e rappresenta la massa dell'elettrone e ω_0 è la frequenza di oscillazione naturale. Si presuppone, inoltre, che tutti gli elettroni subiscano anche una certa forza di attrito (interazione con il resto del materiale), identificata da una costante di attrito γ_m . Quando un materiale viene colpito da una radiazione, gli elettroni risentono anche della forza elettrostatica che oscilla nel tempo. Mettendo tutto insieme nella seconda legge di Newton, si ottiene la seguente equazione per gli elettroni legati

$$m_e \frac{d^2x}{dt^2} + m_e \gamma_m \frac{dx}{dt} + m_e \omega_0^2 x = qE_0 \cos(\omega t) \quad (1.6)$$

dove q è la carica dell'elettrone, e E_0 l'ampiezza del campo elettrico che colpisce gli elettroni, i quali si muovono solo lungo la direzione x .

Per gli elettroni liberi si ha sempre l'Equazione 1.6, ma senza il termine contenente ω_0 .

Nel caso più generico possibile, dunque, gli elettroni legati possono essere trattati come oscillatori armonici che oscillano a frequenze ω_j , con costanti d'attrito Γ_j . Inoltre, la costante d'attrito riferita agli elettroni liberi può essere chiamata Γ_0 . Manipolando le due equazioni di Newton per elettroni legati e liberi e facendo riferimento alle *Leggi di Maxwell* in un materiale, si può ottenere la funzione dielettrica del materiale in questione, che avrà la seguente forma:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon^{(free)}(\omega) + \epsilon^{(bound)}(\omega) = 1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\Gamma_0} + \sum_{j=1}^N \frac{f_j \omega_p^2}{(\omega_j^2 - \omega^2) + i\omega\Gamma_j} \quad (1.7)$$

dove ω_p è la frequenza di plasma caratteristica, e f_j è l'*oscillator strength*. Quest'ultimo fattore è indicativo della probabilità di assorbimento della radiazione elettromagnetica da parte dell'oscillatore corrispondente. Ω_p contiene oltre che la frequenza di plasma ω_p , anche l'oscillator strength f_0 , associata al termine degli elettroni liberi.

Anche l'indice di rifrazione è una quantità complessa, dipendente dalla frequenza, e si scrive come $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$. La parte immaginaria k è proporzionale al coefficiente di assorbimento. Seguendo questo modello, si riporta, con scale arbitrarie, un grafico di assorbimento tipico di un materiale dielettrico (solo elettroni legati) caratterizzato da un oscillatore con una frequenza di assorbimento ω_0 .

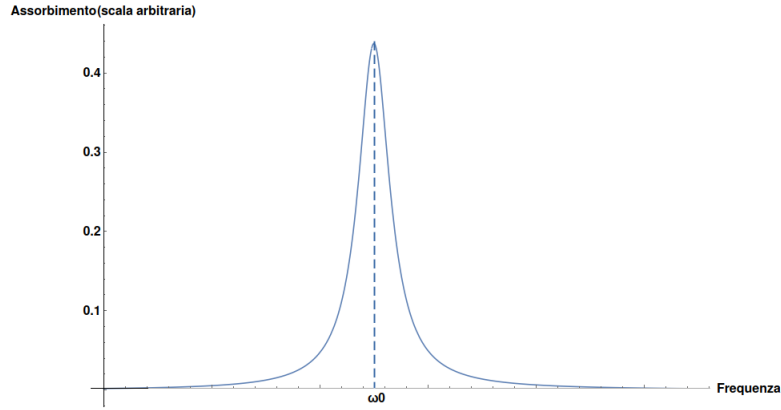


Figura 1.4: Spettro di assorbimento di un dielettrico

1.3 Materiali in cavità ottica

Dopo aver discusso separatamente i comportamenti di un sistema molecolare e di una cavità ottica colpiti da radiazione EM, l'obiettivo è quello di capire cosa

succede se un materiale viene inserito all'interno di una cavità. Ci si aspetta che gli spettri di riflessione, trasmissione e assorbimento siano il risultato della sovrapposizione degli spettri dei sistemi separati, ma l'evidenza sperimentale ha confermato che non è sempre così.

Nel 1946 Purcell scoprì che l'entità dell'interazione tra un emettitore e la luce poteva essere soppressa o aumentata andando a cambiare le condizioni del campo EM [9]. Da questa osservazione cruciale derivò la teoria che oggi è chiamata elettrodinamica quantistica (QED) di cavità, la quale si pone come obiettivo quello di sfruttare cavità risonanti per modulare l'accoppiamento tra luce e materia. Si distinguono due regimi di accoppiamento luce-materia: *weak coupling*/accoppiamento debole (WC) e *strong coupling*/accoppiamento forte (SC). Quando un atomo è all'interno di una cavità con un suo campo fotonico, può succedere che un fotone emesso dall'atomo sia riflesso dalla cavità e riassorbito dall'atomo stesso. In regime di *weak coupling*, la probabilità di riassorbimento da parte dell'atomo è minore rispetto alla probabilità che il fotone esca dalla cavità. Invece, in regime di *strong coupling*, il fotone ha più probabilità di essere riassorbito dall'atomo piuttosto che di uscire dalla cavità.

L'effetto del regime di weak coupling è quello di diminuire il tempo di emissione di un fotone da parte del dipolo in cavità se si è in condizioni di risonanza (lontano dalla risonanza il tempo di emissione aumenta). I livelli energetici e gli stati del sistema, tuttavia, restano invariati. Del regime di weak coupling si discute nella sottosezione 1.3.1.

Nel 1983, Haroche e i suoi collaboratori, usando un insieme di atomi di Rydberg in una cavità ad alto fattore Q, furono in grado di ottenere un'intensità di accoppiamento maggiore delle perdite del sistema [10]. Questo fu uno dei primi esperimenti in cui si raggiunse il regime di strong coupling. Pochi anni dopo tale regime fu raggiunto per singoli atomi interagenti con cavità a frequenze delle microonde [11] e con cavità ottiche [12]. Nel 1992 si riuscì a dimostrare il regime SC usando eccitazioni elettroniche quasi-2D (Wannier excitons) racchiuse in una microcavità ottica [13]. In regime di strong coupling si osserva uno splitting dello spettro di assorbimento in due bande, chiamate *Upper* e *Lower Polariton*. Il regime di SC può essere raggiunto se la differenza di energia tra UP e LP è contemporaneamente maggiore delle perdite della cavità e della quantità di energia dissipata dalle molecole nello spazio libero. In questo lavoro di tesi si pone l'attenzione sul regime di strong coupling, introdotto nella sottosezione 1.3.2, descritto con due modelli teorici nel Capitolo 2 e nel Capitolo 3 e applicato ad un caso reale nel Capitolo 4.

1.3.1 Accoppiamento debole luce-materia

Nell'esperimento del 1946, Purcell cercava di rendere più intensa l'interazione tra un campo EM e un atomo in uno stato eccitato, in maniera tale da rendere più veloce l'emissione da parte dell'atomo stesso. Intuitivamente, se un dipolo è risonante con un modo della cavità, allora la densità di stati fotonici vista dal dipolo stesso è maggiore rispetto a quella che si avrebbe con un campo EM nello stato di vuoto. Perciò, il tasso di emissione spontanea da parte dell'atomo è maggiore in cavità che nel vuoto. Al contrario, se un dipolo non è risonante con la cavità, allora la densità fotonica è minore che nel vuoto, e lo è anche il tasso di emissione spontanea. Nell'*effetto Purcell* [2], il ruolo di una cavità ottica è proprio quello di modificare la densità di stati fotonici.

Nel caso di un dipolo nel vuoto, la probabilità che i fotoni emessi siano riassorbiti dal dipolo stesso è molto bassa. Questo, però, cambia notevolmente se il dipolo è all'interno di una cavità, poichè, in questo caso, i fotoni emessi vengono riflessi dagli specchi della cavità e restano al suo interno. La probabilità che siano riassorbiti dal dipolo, dunque, diventa considerevole. Tuttavia nel caso del weak coupling, come detto prima, la probabilità di riassorbimento è comunque minore della probabilità che i fotoni escano dalla cavità.

L'entità del miglioramento del rateo di emissione spontanea è dato dal fattore di Purcell

$$F_P \propto Q \quad (1.8)$$

dove Q , come visto prima, è il fattore di qualità della cavità, indicativo della radiazione che la cavità trattiene al suo interno. Trattando il regime di weak-coupling come un regime perturbativo e sfruttando la *regola d'oro di Fermi*, si calcola il rapporto tra il tempo di emissione di un atomo nel vuoto τ_0 e quello di un atomo in cavità τ_c . Questa grandezza [2] risulta essere

$$\frac{\tau_0}{\tau_c} \propto Q \frac{\Delta\omega_c^2}{(\omega_0 - \omega_c)^2 + \Delta\omega_c^2} \quad (1.9)$$

dove ω_0 è la frequenza dell'emettitore, ω_c la frequenza della cavità. Si noti che il rapporto tra i due tempi di emissione aumenta all'aumentare del fattore di qualità della cavità stessa, e quando ci si avvicina alle condizioni di risonanza, ovvero quando il detuning $\omega_c - \omega_0 \approx 0$.

Di seguito si riporta un grafico in cui è illustrato il comportamento del tempo di emissione a seconda che l'atomo si trovi nel vuoto o in cavità (in condizioni di risonanza e non).

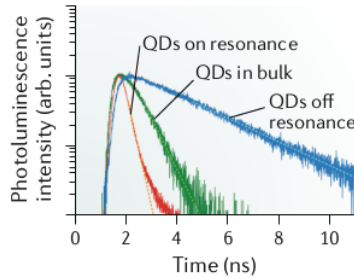


Figura 1.5: Tempi di emissione del dipolo [3]

1.3.2 Accoppiamento forte luce-materia

Come detto precedentemente, nel regime di strong coupling, è più probabile per un fotone essere emesso e riassorbito dal dipolo in cavità, piuttosto che uscire dalla cavità stessa. In questo modo, oltre ad un aumento della vita media del fotone all'interno della cavità, si verifica anche una discrepanza tra le energie e gli stati del sistema accoppiato e quelli del sistema molecolare nel vuoto. Per questo motivo, il regime di strong coupling non può più essere trattato come un regime perturbativo. Si distinguono i due nuovi stati Upper Polariton e Lower Polariton introdotti prima. Nel seguito, in particolare nel Capitolo 3, si vedrà

che questi due stati sono combinazioni lineari di stati molecolari e fotonici, che possono essere fortemente delocalizzati nello spazio. Questo modifica le proprietà ottiche dell'emettitore, al punto tale che, se si riesce a raggiungere un regime di accoppiamento forte, allora i puri stati molecolari diventano invisibili alla spettroscopia ottica lineare, e l'emissione avviene solo alle energie dei polaritoni UP e LP, che contengono informazioni sul peso spettrale di tutti gli emettitori in cavità.

Capitolo 2

Trattazione semiclassica

In questo capitolo si introduce il modello teorico classico. L'obiettivo è quello di studiare spettri di trasmissione di sistemi composti da N strati di materiali diversi. Lo si può fare considerando l'accoppiamento tra gli oscillatori armonici del sistema molecolare e il campo elettromagnetico della cavità. Il potenziale di interazione in gioco è del tipo $U = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}$, dove $\mathbf{d}$ rappresenta il vettore di dipolo elettrico totale riferito al sistema molecolare, mentre $\mathbf{E}$ rappresenta il vettore del campo elettrico. Le leggi che regolano il comportamento di un campo EM classico all'interno di un materiale sono le *equazioni di Maxwell*.

2.1 Equazioni di Maxwell al contorno tra due dielettrici e leggi di Fresnel

Le equazioni di Maxwell in un dielettrico e in assenza di cariche e correnti sorgenti sono le seguenti [2]:

$$\begin{cases} \nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \partial_t \mathbf{B} \\ \nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c} \partial_t \mathbf{D} \end{cases} \quad (2.1)$$

Queste equazioni sono risolte nei mezzi dielettrici, e si impone la continuità al contorno tra due mezzi delle componenti tangenziali di entrambi i campi. Si immagini una radiazione trasversa che si propaga nella direzione z in un mezzo con un indice di rifrazione n , omogeneo in x e y , ma dipendente da z . Dalle equazioni di Maxwell si ottiene:

$$\partial_z^2 E = -k_0^2 n^2 E \quad (2.2)$$

con k_0 vettore d'onda nel vuoto. La soluzione generica di questa equazione differenziale è la seguente:

$$E(z) = A^+ e^{ikz} + A^- e^{-ikz} \quad (2.3)$$

dove $k = k_0 n$ è il vettore d'onda nel mezzo, mentre A^+ e A^- sono generici coefficienti. Sempre dalle equazioni di Maxwell si ricava l'espressione per il

campo magnetico:

$$B(z) = nA^+ e^{ikz} - nA^- e^{-ikz} \quad (2.4)$$

Avendo trovato un'espressione che descrive il campo EM, si può passare a descrivere il suo comportamento al contorno tra due mezzi dielettrici semi-infiniti di indici di rifrazione n_1 (sopra) e n_2 (sotto). La superficie che li separa è posta a $z = 0$, e la radiazione incide dall'alto con angolo $\theta = 0$ (incidenza normale).

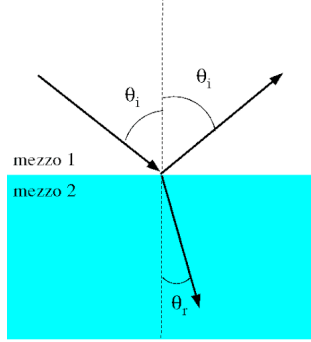


Figura 2.1: Riflessione-trasmissione tra due mezzi con indici di rifrazione diversi

Imponendo la continuità tra le componenti tangenziali dei campi elettrico e magnetico, si ottengono le seguenti condizioni:

$$A_1^+ + A_1^- = A_2^+ \quad (2.5)$$

$$(A_1^+ - A_1^-)n_1 = A_2^+ n_2 \quad (2.6)$$

dove A_1^+ , A_1^- e A_2^+ sono rispettivamente le ampiezze dei campi incidente, riflesso e trasmesso. Dalle precedenti condizioni, si ricavano le *leggi di Fresnel* per incidenza normale:

$$r = \frac{A_1^-}{A_1^+} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad (2.7)$$

$$t = \frac{A_2^+}{A_1^+} = \frac{2n_1}{n_1 + n_2} \quad (2.8)$$

Dai coefficienti di riflessione e trasmissione si ricavano anche

$$R = |r|^2 \quad (2.9)$$

$$T = \frac{n_2}{n_1} |t|^2 \quad (2.10)$$

Nella formula della trasmissione, il rapporto tra i due indici di rifrazione deriva dalle diverse velocità nei due mezzi. Avendo due mezzi il cui indice di rifrazione dipende dalla lunghezza d'onda, dunque dalla frequenza, si possono trovare, con le precedenti equazioni, gli spettri di riflessione e trasmissione del sistema.

2.2 Metodo del *Transfer Matrix*

Per trovare gli spettri di trasmissione, riflessione e assorbimento di N strati di materiali diversi bisogna risolvere le leggi di Fresnel ad ogni contorno tra gli strati, considerando anche tutte le riflessioni multiple interne agli strati stessi. Il metodo del *Transfer Matrix* [2] che è descritto di seguito, basandosi sulle leggi di Fresnel, consente di trovare gli spettri di riflessione, trasmissione e assorbimento totali degli N strati, trattandoli come se fossero un unico strato con una funzione dielettrica efficace. Nel caso di un sistema di accoppiamento luce-materia, il metodo del Transfer Matrix è applicabile solo in regime lineare, cioè quando il sistema molecolare con un'eccitazione si accoppia con lo stato di vuoto della cavità. D'altra parte, si possono ricavare gli spettri di questo sistema di accoppiamento tramite le funzioni dielettriche degli specchi della cavità e del materiale, che sono proprietà macroscopiche omogenee.

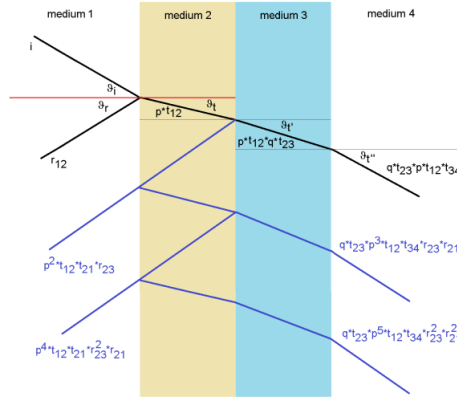


Figura 2.2: Riflessioni multiple interne [14]

Partendo dalle espressioni per i campi dell' Equazione 2.3 e dell' Equazione 2.4, si introduce il vettore

$$\phi(z) = \begin{pmatrix} E(z) \\ cB(z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E(z) \\ -\frac{i}{k_0} \partial_z B(z) \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

Si ricordi che i due campi si propagano in direzione z scelta arbitrariamente. Si sceglie, inoltre, di prendere il campo EM in polarizzazione trasversa elettrica (TE), cioè con il campo elettrico parallelo all'interfaccia tra i vari strati. Il vettore $\phi(z)$ è continuo in ogni punto della struttura (per le equazioni di Maxwell), in particolare alle superfici tra i vari strati.

Per definizione, la transfer matrix caratteristica M_a di un mezzo con spessore a e con indice di rifrazione n è definita in modo tale che $M_a \phi(z)|_{z=0} = \phi(z)|_{z=a}$. Risolvendo questa equazione con le espressioni dei campi viste prima, si ottiene

la matrice caratteristica M_a

$$M_a = \begin{pmatrix} \cos(ka) & \frac{i}{n} \sin(ka) \\ in \sin(ka) & \cos(ka) \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

Nel caso generico di N strati con spessore d_j e con indice di rifrazione n_j , applicando la continuità a tutte le superfici tra uno strato e l'altro, si ottiene la seguente equazione:

$$\phi(z)|_{z=\sum_{i=1}^N d_i} = \left(\prod_{j=1}^N M_j\right) \phi(z)|_{z=0} = M \phi(z)|_{z=0} \quad (2.13)$$

Dunque è stata ricavata la transfer matrix generale M per gli N strati di materiali.¹

Espressione per gli spettri di riflessione, trasmissione e assorbimento

Dalla matrice totale M si possono ricavare i coefficienti di riflessione e trasmissione cercati.

$$r = \frac{n_r(M_{11} + n_l M_{12}) - (M_{21} + n_l M_{22})}{M_{21} - n_l M_{22} - n_r M_{11} + n_l n_r M_{12}} \quad (2.14)$$

$$t = 2n_l \frac{M_{12} M_{21} - M_{11} M_{22}}{M_{21} - n_l M_{22} - n_r M_{11} + n_l n_r M_{12}} \quad (2.15)$$

dove con $n_{l(r)}$ è stato indicato l'indice di rifrazione del mezzo a sinistra (destra) della struttura a N strati.

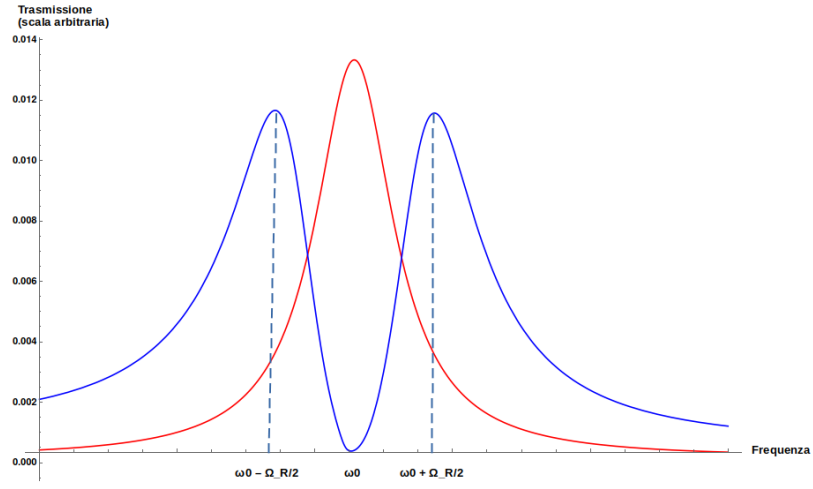
Da queste relazioni, come visto in precedenza, si ricavano anche la riflessione $R(\omega)$, la trasmissione $T(\omega)$ e l'assorbimento $A(\omega) = 1 - R(\omega) - T(\omega)$.

$$R(\omega) = |r(\omega)|^2 \quad (2.16)$$

$$T(\omega) = \frac{n_r}{n_l} |t(\omega)|^2 \quad (2.17)$$

Come detto in apertura di capitolo, gli spettri di un sistema di accoppiamento materiale-cavità in regime lineare possono essere calcolati sfruttando solo proprietà macroscopiche come gli indici di rifrazione. Ad esempio, uno spettro di trasmissione (calcolato con Transfer Matrix) di un sistema di accoppiamento luce-materia di una cavità ibrida è di questo tipo:

¹L'ordine in cui si esegue il prodotto tra matrici per ricavare M è inverso all'ordine in cui la radiazione attraversa i vari strati



Il grafico in rosso rappresenta lo spettro di trasmissione di una cavità vuota risonante ad una frequenza $\omega_c = \omega_0$. In blu, invece, lo spettro di trasmissione con un materiale all'interno della cavità, la cui frequenza di oscillazione del modello di Lorent-Drude è ω_0 . Si può notare, dunque, uno splitting del picco di trasmissione della cavità in due picchi equidistanziati da ω_0 di una certa distanza $\Omega_R/2$, con Ω_R chiamata *splitting di Rabi*.

Capitolo 3

Trattazione quantistica dell'accoppiamento forte

3.1 Modello di Tavis-Cummings

Nel capitolo precedente si è visto come un sistema di accoppiamento luce-materia sia descrivibile attraverso un set di oscillatori armonici accoppiati, con un potenziale di interazione del tipo

$$U = - \mathbf{d} \cdot \mathbf{E} \quad (3.1)$$

dove $\mathbf{d}$ rappresenta il vettore di dipolo elettrico, e $\mathbf{E}$ corrisponde invece al campo elettrico.

In questa sezione si introduce un modello quantistico per l'accoppiamento forte. A differenza del modello classico, che permette la trattazione del solo regime lineare, il modello quantistico permette anche di studiare gli stati eccitati della cavità, ovvero gli stati con più fotoni all'interno della cavità stessa. Questo apre alla trattazione della dinamica fuori equilibrio della cavità. Inoltre, il modello quantistico permette di studiare anche le proprietà statistiche del sistema. Tuttavia, nel presente lavoro di tesi ci si concentra sul regime lineare, con l'obiettivo di dimostrare che modello classico e modello quantistico coincidano.

Si considera, dunque, un sistema composto da un sistema molecolare a due livelli e un singolo modo della cavità, che possono essere entrambi descritti da due oscillatori armonici. Si introducono gli operatori di distruzione e creazione che entrano in gioco: $a(a^\dagger)$ per il sistema molecolare, $b(b^\dagger)$ per il singolo modo della cavità. L'Hamiltoniana di interazione tra questi due si può scrivere come:

$$H_{int} = \hbar g_1 (a^\dagger + a)(b^\dagger + b) \quad (3.2)$$

dove g_1 è l'opportuna costante di accoppiamento. Si passa a considerare N sistemi a due livelli per il sistema molecolare, dunque l'Hamiltoniana di interazione diventa la seguente:

$$H_{int} = \hbar g_1 \sum_{i=1}^N (a_i^\dagger + a_i)(b^\dagger + b) \quad (3.3)$$

dove $a_i(a_i^\dagger)$ è l'operatore di distruzione (creazione) dell' i -esimo sistema a due livelli. L'Hamiltoniana che descrive il sistema completo, dunque, deve tener conto separatamente delle eccitazioni dei sistemi a due livelli e del modo della cavità, e deve anche contenere questo termine di interazione. Questa Hamiltoniana si chiama *Hamiltoniana di Dicke* [3] [4].

$$H_D = \hbar\omega_0 \sum_{i=1}^N a_i^\dagger a_i + \hbar\omega_c b^\dagger b + \hbar g_1 \sum_{i=1}^N (a_i^\dagger + a_i)(b^\dagger + b) \quad (3.4)$$

dove ω_0 è la frequenza associata ad ogni sistema a due livelli, mentre ω_c è la frequenza di risonanza della cavità.

A questo modello si applica l'approssimazione RWA (*rotating wave approximation*), che esclude i termini $a_i b$ e $a_i^\dagger b^\dagger$, rapidamente oscillanti e al secondo ordine. La nuova Hamiltoniana ottenuta è chiamata *Hamiltoniana di Tavis-Cummings* [3] [4]:

$$H_{TC} = \hbar\omega_0 \sum_{i=1}^N a_i^\dagger a_i + \hbar\omega_c b^\dagger b + \hbar g_1 \sum_{i=1}^N (a_i^\dagger b + a_i b^\dagger) \quad (3.5)$$

L'operatore numero totale $\hat{n} = \sum_{i=1}^N a_i^\dagger a_i + b^\dagger b$ commuta con l'Hamiltoniana, dunque gli autostati dell'Hamiltoniana stessa possono essere scritti come sovrapposizione di stati con stesso numero totale di particelle.

Una particella

Si considera ora il caso lineare, in cui un solo quanto è presente nel sistema di cavità ibrida, che sia un fotone della cavità o un quanto di eccitazione dei sistemi a due livelli. La base dello spazio vettoriale, in questo caso, è la seguente: $\{|G, 1\rangle, |e_i, 0\rangle\}$. Il primo stato corrisponde al caso in cui gli N sistemi a due livelli siano tutti nel ground state e ci sia un fotone nella cavità, mentre il secondo stato corrisponde al caso in cui il sistema a due livelli i -esimo sia nello stato eccitato e tutti gli altri nel ground state e non ci sia nessun fotone nella cavità. La dimensione dello spazio vettoriale è, dunque, $N+1$. Si scrive un generico stato come combinazione degli stati della base:

$$|\psi\rangle = \alpha |G, 1\rangle + \sum_{i=1}^N c_i |e_i, 0\rangle \quad (3.6)$$

Facendo agire H_{TC} su $|\psi\rangle$ si ottiene la seguente espressione:

$$H_{TC} |\psi\rangle = \left(\hbar\omega_c + \frac{g}{\alpha} \sum_{i=1}^N c_i \right) \alpha |G, 1\rangle + \hbar\omega_0 \sum_{i=1}^N c_i |e_i, 0\rangle + \alpha g \sum_{i=1}^N |e_i, 0\rangle \quad (3.7)$$

Supponendo $c_i = \beta \forall i$, si ottiene l'espressione:

$$H_{TC} |\psi\rangle = \left(\hbar\omega_c + gN \frac{\beta}{\alpha} \right) \alpha |G, 1\rangle + \left(\hbar\omega_0 + g \frac{\alpha}{\beta} \right) \beta \sum_{i=1}^N |e_i, 0\rangle \quad (3.8)$$

Imponendo la condizione di normalizzazione e uguagliando i due termini nelle parentesi, si ottengono i primi due autostati dell'hamiltoniana (*Upper e Lower Polariton*), con i corrispettivi autovalori. Di seguito si riportano le espressioni per gli autovalori:

$$E_{UP} = \frac{\hbar}{2} \left(\omega_0 + \omega_c + \sqrt{(\omega_c - \omega_0)^2 + 4Ng_1^2} \right) \quad (3.9)$$

$$E_{LP} = \frac{\hbar}{2} \left(\omega_0 + \omega_c - \sqrt{(\omega_c - \omega_0)^2 + 4Ng_1^2} \right) \quad (3.10)$$

In condizioni di risonanza ($\omega_c = \omega_0$), la differenza tra queste due energie è:

$$\Omega_R = E_{UP} - E_{LP} = 2\sqrt{N}\hbar g_1 \quad (3.11)$$

Questa differenza è chiamata *energia di splitting di Rabi*. Di seguito si riporta il grafico delle energie ¹ dei due polaritoni in funzione del detuning della cavità.

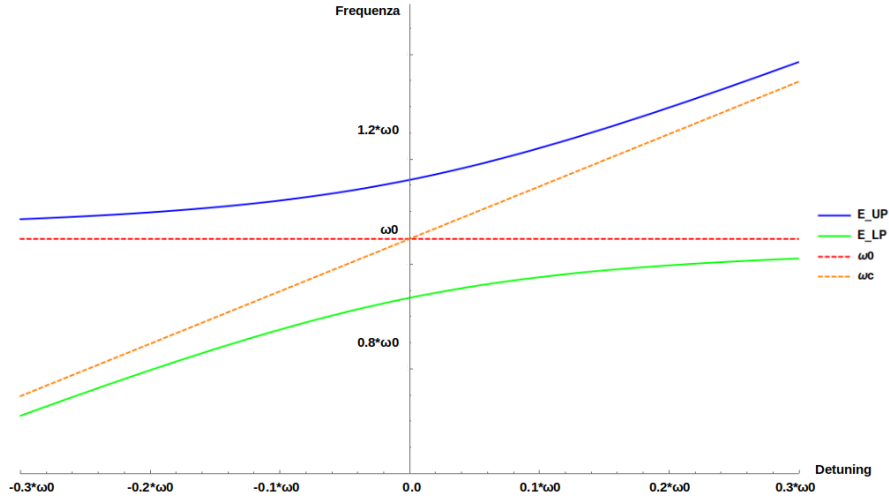


Figura 3.1: Energie dei polaritoni

Da notare che in condizioni di risonanza, la differenza tra le energie dei due polaritoni è minima. I due asintoti delle energie sono proprio le rette corrispondenti a ω_0 e a ω_c . Questo significa che le due energie, in regioni lontane da quella di risonanza, tendono ai valori effettivi delle energie del sistema molecolare e della cavità separati.

Le espressioni per gli autostati sono le seguenti:

$$|UP\rangle = \chi_{ph}(\omega_c, \omega_0) |G, 1\rangle + \chi_m(\omega_c, \omega_0) \sum_{i=1}^N |e_i, 0\rangle \quad (3.12)$$

$$|LP\rangle = \chi_{ph}(\omega_c, \omega_0) |G, 1\rangle - \chi_m(\omega_c, \omega_0) \sum_{i=1}^N |e_i, 0\rangle \quad (3.13)$$

¹in unità della costante di Planck

Di seguito si riportano i grafici dei moduli quadri dei coefficienti χ nei due polaritoni.

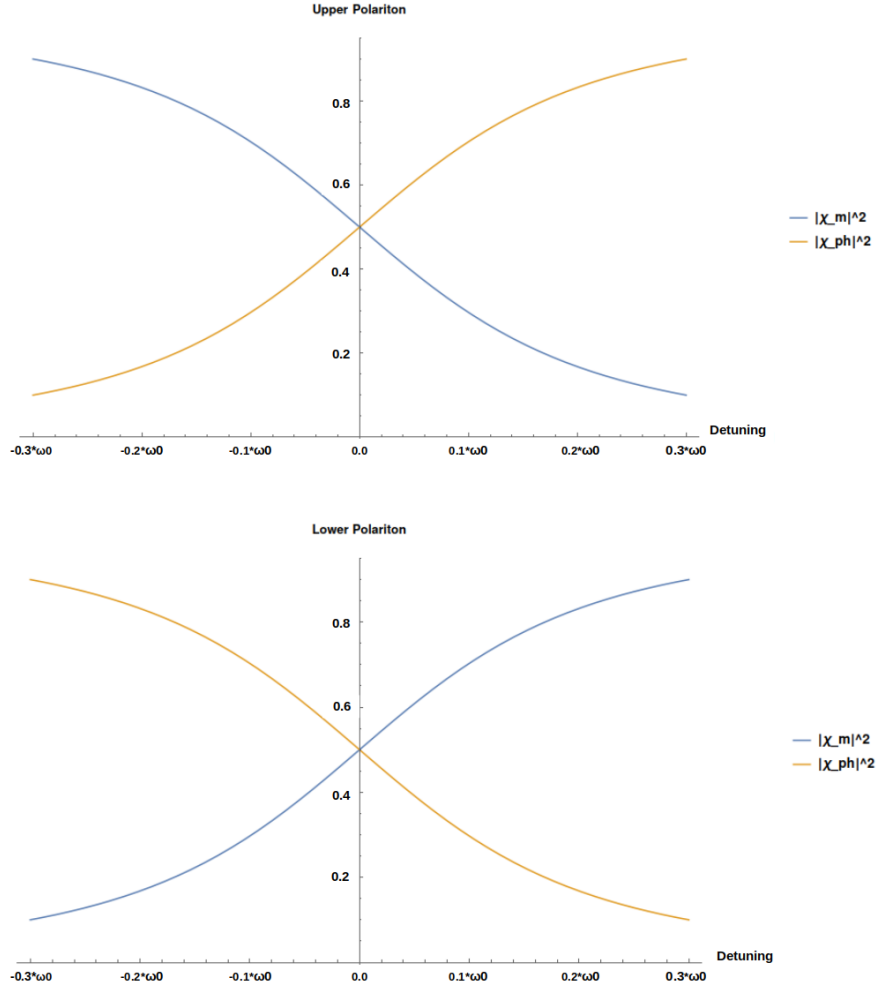


Figura 3.2: Moduli quadri dei coefficienti dei due polaritoni

Come si può notare, nell'Upper Polariton, con l'aumento del detuning aumenta la probabilità di trovare un fotone in cavità e diminuisce quella che ci sia un sistema a due livelli nello stato eccitato. In risonanza (detuning nullo), le due probabilità sono uguali. Nel caso del LP, vale il ragionamento opposto. Oltre ai due polaritoni appena discussi, ci sono ulteriori autostati dell'Hamiltoniana di Tavis-Cummings. Ritornando all' Equazione 3.7 e imponendo, invece, che il coefficiente α sia nullo e che $\sum_{i=1}^N c_i = 0$, si ottengono degli autostati non

normalizzati chiamati Dark States:

$$|DS\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |e_i, 0\rangle \quad (3.14)$$

L'autovalore di energia corrispondente è $E_{DS} = \hbar\omega_0$, con degenerazione N-1. Nonostante questi dark states abbiano la stessa energia del sistema molecolare e siano combinazioni lineari dei soli stati molecolari, non hanno possibilità di emissione o di assorbimento. Per verificare ciò, si introduce l'operatore di momento di dipolo di transizione del materiale, definito come $\tilde{\mu} = \mu \sum_{i=1}^N |0_i\rangle \langle 1_i| + h.c.$, con μ costante, $|0_i\rangle$ ground state dell'i-esimo sistema a due livelli e $|1_i\rangle$ stato eccitato dell'i-esimo sistema a due livelli. Calcolando il dipolo di transizione tra il ground state del sistema di cavità ibrida e i dark states si ottiene valore nullo, indicativo della transizione proibita tra i due stati. Questo si traduce in una invisibilità dei dark states alla spettroscopia lineare.

3.2 Teoria Input-Output

La trattazione della derivazione degli stati e delle energie di un sistema di accoppiamento forte luce-materia è completa. Tuttavia, in laboratorio si può misurare uno spettro di trasmissione di un sistema di questo tipo, dunque è necessario derivare un'espressione per questo spettro dal formalismo quantistico. Per questo motivo si presenta di seguito la *Teoria Input-Output* [5], che introduce nell'Hamiltoniana già vista in precedenza nuovi termini che descrivono le dispersioni del sistema di cavità ibrida. Studiando la dinamica dei nuovi operatori in gioco, si riesce a trovare un'espressione analitica per la trasmissione.

La nuova Hamiltoniana H si scrive nel seguente modo:

$$H = H_c + H_m + H_{mc} \quad (3.15)$$

Il primo termine H_c corrisponde all'Hamiltoniana di interazione tra una cavità vuota e un campo EM esterno ed è descritto nella sottosezione 3.2.1. Allo stesso modo, nella sottosezione 3.2.2 si discute il termine H_m , che corrisponde all'Hamiltoniana di interazione di N oscillatori armonici per il sistema molecolare con un bagno esterno. Il terzo termine H_{mc} introduce l'interazione tra gli N modi vibrazionali del sistema molecolare e gli operatori della cavità vuota, ed è descritto nella sottosezione 3.2.3. Infine, sempre nella sottosezione 3.2.3, si ricava l'espressione per lo spettro di trasmissione.

3.2.1 Equazioni di Langevin per cavità vuota

Il termine H_c riguarda una cavità a singolo modo di lunghezza L accoppiata al campo elettromagnetico esterno, i cui modi vivono nello spazio semi-infinito a sinistra e a destra della cavità. Dunque, considerando solo termini lineari e condizioni di risonanza, si scrive

$$H_c = \hbar\omega_c b^\dagger b + \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \hbar\omega' \left[(b_{\omega'}^L)^\dagger b_{\omega'}^L + (b_{\omega'}^R)^\dagger b_{\omega'}^R \right] + \\ + \hbar \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \sqrt{\frac{k(\omega')}{4\pi}} \left[(b_{\omega'}^L)^\dagger b + (b_{\omega'}^R)^\dagger b + h.c. \right] \quad (3.16)$$

dove b è l'operatore, già trattato in precedenza, di distruzione del modo della cavità, $b_{\omega'}^{L(R)}$ è l'operatore di annichilazione di un fotone del campo EM a frequenza ω' a sinistra (destra) della cavità e $k(\omega')$ è una costante positiva di accoppiamento.²

Si può ora risolvere l'equazione di Heisenberg per l'evoluzione temporale degli operatori $b_{\omega}^{L(R)}$, trovando l'espressione:

$$b_{\omega}^{L(R)}(t) = e^{-i\omega(t-t_i)} b_{\omega}^{L(R)}(t_i) - i\sqrt{\frac{k(\omega)}{4\pi}} \int_{t_i}^t dt' e^{-i\omega(t-t')} b(t') \quad (3.17)$$

con t' tempo iniziale al quale deve essere imposta una condizione sul campo EM esterno. Assumendo che la costante $k(\omega)$, ovvero la costante di accoppiamento tra sistema e bagno, non dipenda dalla frequenza, si trova l'espressione per l'evoluzione temporale di $b(t)$:

$$\partial_t b(t) = -i\left(\omega_c - i\frac{k}{2}\right)b(t) - \sqrt{\frac{k}{2}}b_{in}(t) \quad (3.18)$$

dove è stato introdotto l'operatore

$$b_{in}(t) = b_{in}^L(t) + b_{in}^R(t) \quad (3.19)$$

$$b_{in}^{L(R)}(t) = \frac{i}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' e^{-i\omega'(t-t_i)} b_{\omega'}^{L(R)}(t_i) \quad (3.20)$$

per un tempo $t_i < t$. Questo operatore è chiamato *input field EM operator*, proprio perché rappresenta il campo trasferito alla cavità in input ad un tempo t , dovuto al campo EM esterno descritto dall'operatore $b_{\omega'}^{L(R)}(t_i)$ ad un tempo t_i . Alla stessa maniera si può risolvere l'equazione di evoluzione per l'operatore $b^{L(R)}(t)$ in termini dello stato del campo EM esterno ad un tempo $t_f > t$:

$$b_{\omega}^{L(R)}(t) = e^{i\omega(t_f-t)} b_{\omega}^{L(R)}(t_f) + i\sqrt{\frac{k(\omega)}{4\pi}} \int_t^{t_f} dt' e^{i\omega(t'-t)} b(t') \quad (3.21)$$

Risolvendo l'equazione di Heisenberg con questa nuova definizione si ottiene la seguente espressione:

$$\partial_t b(t) = -i\left(\omega_c + i\frac{k}{2}\right)b(t) - \sqrt{\frac{k}{2}}b_{out}(t) \quad (3.22)$$

avendo introdotto l'operatore

$$b_{out}(t) = b_{out}^L(t) + b_{out}^R(t) \quad (3.23)$$

$$b_{out}^{L(R)}(t) = \frac{i}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' e^{i\omega'(t_f-t)} b_{\omega'}^{L(R)}(t_f) \quad (3.24)$$

b_{out} è chiamato *cavity output operator*. Dunque dalle **equazioni della dinamica di Langevin** si ottiene la relazione di IO:

$$b_{out}(t) - b_{in}(t) = \sqrt{2k} b(t) \quad (3.25)$$

Inoltre, integrando le equazioni per $b^{L(R)}(t)$ su tutte le frequenze, si trova la seguente importante relazione:

$$b_{out}^L(t) - b_{in}^L(t) = \sqrt{\frac{k}{2}}b(t) = b_{out}^R(t) - b_{in}^R(t) \quad (3.26)$$

²Le frequenze negative vengono introdotte per convenienza, e non perché abbiano un effettivo senso fisico.

3.2.2 Equazioni di Langevin per il sistema molecolare

Dopo aver visto il termine dell'Hamiltoniana riguardante la cavità vuota, si passa a descrivere quello riguardante il sistema molecolare, che consiste di N identici oscillatori armonici indipendenti. Questi N oscillatori interagiscono con un bagno esterno descritto anch'esso da N oscillatori armonici indipendenti. Dunque, l'Hamiltoniana H_m per il sistema molecolare e il suo ambiente esterno è la seguente:

$$H_m = \hbar\omega_0 \sum_{i=1}^N a_i^\dagger a_i + \sum_{i=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \hbar\omega' (r_{\omega'}^i)^\dagger r_{\omega'}^i + \sum_{i=1}^N \hbar \sqrt{\frac{\gamma_m}{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \left[(r_{\omega'}^i)^\dagger a_i + h.c. \right] \quad (3.27)$$

dove a_i è l'operatore, già visto in precedenza, di annichilazione per l' i -esimo oscillatore molecolare, r_{ω}^i è l'operatore di annichilazione per l' i -esimo modo del bagno di frequenza ω , e γ_m è la costante di accoppiamento di ogni modo vibrazionale all'ambiente esterno, presa indipendente dalla frequenza. Questo porta ad una forma di riga lorentziana per i modi vibrazionali. Con queste premesse, le equazioni di Langevin si possono trovare esattamente nello stesso modo visto prima per la cavità vuota; in questo caso non c'è bisogno di distinguere tra operatori che agiscono a destra o a sinistra.

$$\partial_t a_i(t) = -i \left(\omega_0 - i \frac{\gamma_m}{2} \right) a_i(t) - \sqrt{\gamma_m} a_i^{in}(t) \quad (3.28)$$

dove a_i^{in} è chiamato *input molecular field operator* ed è descritto dalla seguente espressione:

$$a_i^{in}(t) = \frac{i}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' e^{-i\omega'(t-t_i)} r_{\omega'}^i(t_i) \quad (3.29)$$

per un tempo $t_i < t$. Allo stesso modo si definisce l'*output molecular operator* nel seguente modo:

$$a_i^{out}(t) = \frac{i}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' e^{-i\omega'(t_f-t)} r_{\omega'}^i(t_f) \quad (3.30)$$

con $t_f > t$. I due operatori soddisfano la relazione

$$a_i^{out}(t) - a_i^{in}(t) = \sqrt{\gamma_m} a_i(t) \quad (3.31)$$

3.2.3 Equazioni di Langevin per il sistema ibrido

Per ottenere le equazioni di Langevin per il sistema con campo EM con cavità ibrida in presenza di modi vibrazionali, è necessario scrivere l'Hamiltoniana totale, somma dei due termini discussi nelle due sezioni precedenti (H_c e H_m), e di un terzo termine H_{mc} , che è il termine di interazione cavità-materia in *rotating-wave-approximation* (si escludono i termini al secondo ordine negli operatori):

$$H_{mc} = \hbar g_1 \sum_{i=1}^N \left(a_i^\dagger b + b^\dagger a_i \right) \quad (3.32)$$

con g_1 costante di accoppiamento luce-materia di singola molecola. Seguendo lo stesso procedimento visto prima, dunque scrivendo l'equazione di Heisenberg per la dinamica operatoriale, si trova la nuova equazione di Langevin:

$$\partial_t b(t) = -i\left(\omega_c - i\frac{k}{2}\right)b(t) - \sqrt{\frac{k}{2}}b_{in}^L(t) - ig_1 \sum_{i=1}^N a_i(t) \quad (3.33)$$

In questo caso si è imposto che $b_{in}^R(t) = 0$, cioè che il campo di input per la cavità da destra è nullo.

Espressione per lo spettro di trasmissione

Dopo aver descritto l'Hamiltoniana generale con la teoria IO, risolvendo la dinamica degli operatori introdotti si può trovare l'espressione dello spettro di trasmissione cercata. Ci si aspetta che gli spettri di trasmissione, riflettività e assorbimento rispettino la legge $A(\omega) + R(\omega) + T(\omega) = 1$. Se si considera nullo il campo di input a destra della cavità, lo spettro di trasmissione [5] è dato dalla seguente espressione:

$$T(\omega) = \frac{|\langle b_{out}^R(\omega) \rangle|^2}{|\langle b_{in}^L(\omega) \rangle|^2} \quad (3.34)$$

Applicando la trasformata di Fourier, è possibile riscrivere il sistema di equazioni di Langevin nel seguente modo:

$$\begin{cases} -i\omega b(\omega) = -i\left(\omega_c - i\frac{k}{2}\right)b(\omega) - \sqrt{\frac{k}{2}}b_{in}^L(\omega) - ig_1 N a_i(\omega) \\ -i\omega a_i(\omega) = -i\left(\omega_0 - i\frac{\gamma_m}{2}\right)a_i(\omega) - ig_1 b(\omega) \end{cases} \quad (3.35)$$

Si è assunto, in questo caso, che la polarizzazione molecolare si annulli per tempi passati infiniti. Si risolve il sistema per trovare un'espressione di $b(\omega)$ in funzione di $b_{in}^L(\omega)$, e, ricordando l'Equazione 3.26, si trova

$$b_{out}^R(\omega) = -i\frac{k}{2} \frac{\left(\omega - \omega_0 + i\frac{\gamma_m}{2}\right)}{\left(\omega - \omega_c + i\frac{k}{2}\right)\left(\omega - \omega_0 + i\frac{\gamma_m}{2}\right) - g_1^2 N} b_{in}^L(\omega) \quad (3.36)$$

Dunque l'espressione finale per lo spettro di trasmissione è la seguente:

$$T(\omega) = \frac{k^2}{4} \frac{\left|\left(\omega - \omega_0 + i\frac{\gamma_m}{2}\right)\right|^2}{\left|\left(\omega - \omega_c + i\frac{k}{2}\right)\left(\omega - \omega_0 + i\frac{\gamma_m}{2}\right) - g_1^2 N\right|^2} \quad (3.37)$$

Dato che la costante di accoppiamento si è supposta indipendente dalla frequenza, ci si aspetta che il modello sia ottimale in condizioni di risonanza o per frequenze molto vicine alla risonanza.

Di seguito si riporta un esempio di grafico di trasmissione per un sistema cavità-materiale, in tre condizioni diverse.

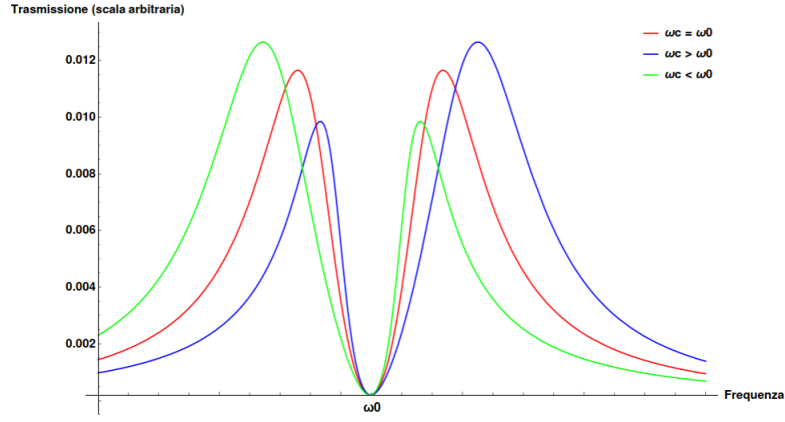


Figura 3.3: Grafico di trasmissione in risonanza e in non risonanza

Come ci si aspetta dall' Equazione 3.37, in condizioni di risonanza, cioè quando $\omega_c = \omega_0$, i picchi in corrispondenza delle frequenze dei due polaritoni sono uguali. In casi di non risonanza, invece, i picchi sono di ampiezze diverse. In particolare, quando $\omega_c > \omega_0$, il picco corrispondente all'energia dell'Upper Polariton è più alto; quando, invece, $\omega_c < \omega_0$, il picco corrispondente all'energia del Lower Polariton è più alto.

Capitolo 4

Applicazione dei modelli teorici ad un sistema reale: il caso del CuGeO_3

Nei due capitoli precedenti si è vista la trattazione completa di due modelli teorici che descrivono un sistema di accoppiamento forte luce-materia. L'obiettivo di questo capitolo è applicare i modelli ad un caso reale, quello di un campione di CuGeO_3 (Germanato di Rame).

Per poter applicare i modelli al caso reale, tuttavia, serve conoscere la funzione dielettrica del Germanato di Rame. Il fonone corrispondente avrà una frequenza di oscillazione sull'ordine del THz, dunque si può sondare il campione con un impulso THz, e poi misurare questo campo nel dominio dei tempi. Dividendo il valore assoluto della trasformata di Fourier di questo campo per il valore assoluto della trasformata di un campo statico di riferimento, si può ricavare lo spettro di trasmissione del campione, da cui stimare la funzione dielettrica (sezione 4.4).

Allo stesso modo nella sezione 4.5 vengono presentati i risultati di misure per la caratterizzazione di una cavità vuota.

Infine nella sezione 4.6 vengono applicati i modelli teorici visti in precedenza al campione di Germanato di Rame.

4.1 Descrizione del setup sperimentale

Si veda la pagina successiva per un disegno descrittivo del setup sperimentale realizzato. Nella prima sezione un impulso di luce ultra-corto viene generato con un laser *Pharos Light Conversion*, ad una durata di 250 fs, con un'energia per impulso di 300 μJ e con un repetition rate di 1 kHz. Nella seconda regione, una parte di questo impulso viene utilizzata per la generazione del campo THz attraverso la tecnica di rettificazione ottica [6] (descritta in sezione 4.2). Questo campo, dopo aver inciso sul sample, passa alla terza sezione del setup, in cui incontra l'altra parte del fascio iniziale, che è utile per la detezione [6] (descrizione in sezione 4.3). Sia per generare che per misurare il campo THz,

vengono sfruttati effetti non lineari di un cristallo di Zinc Telluride ($ZnTe$), che è anche uno dei più efficienti per questi scopi [6].

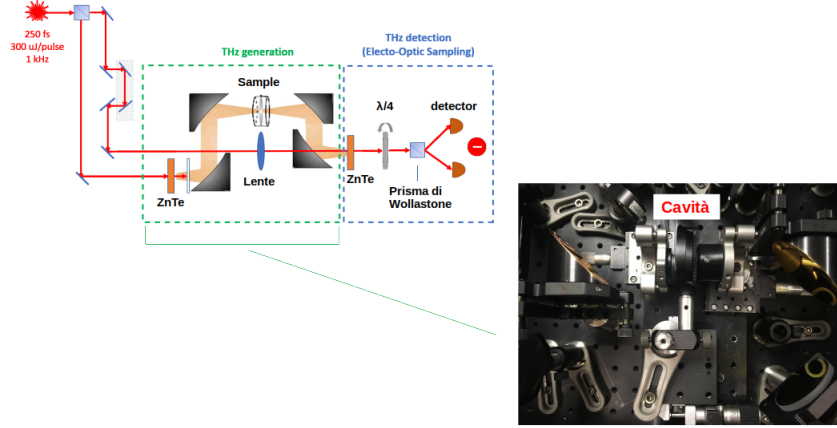


Figura 4.1: Setup sperimentale e focus sulla cavità

4.2 Generazione del THz

La risposta degli elettroni in materiali ad onde EM esterne è la principale fonte dei fenomeni ottici del materiale stesso. Quando il campo esterno applicato è considerevolmente intenso, il regime lineare non è più sufficiente alla descrizione del fenomeno. In questo caso, le proprietà ottiche del materiale illuminato cambiano a causa del moto non lineare degli elettroni.

In ottica non lineare, la risposta ottica può essere descritta esprimendo la polarizzazione come una serie di potenze del campo elettrico $E(t)$.

$$P(t) = \epsilon_0 \sum_{i=1}^{\infty} \chi^{(i)} E^i(t) = \sum_{i=1}^{\infty} P^{(i)}(t) \quad (4.1)$$

Considerando un particolare caso di interazione ottica non lineare in cui la suscettività al secondo ordine non è nulla, e risolvendo le equazioni di Maxwell in un mezzo ottico non lineare, si ottiene un termine di polarizzazione che non contribuisce alla generazione di una radiazione EM, ma porta alla creazione di un campo elettrico statico all'interno del cristallo non lineare. Questo processo prende il nome di *rettificazione ottica*, ed è di particolare interesse poichè può essere sfruttato per la generazione di una radiazione THz.

Rettificazione indotta da un impulso ottico

Si consideri ora un impulso del tipo $E(t) = E_0(t)e^{-i\omega t}$, con una durata $\tau_p \gg \omega^{-1}$. In questo caso la polarizzazione non lineare rettificata assume la forma dell'involuppo dell'impulso ottico (vedere figura 4.2).

Come nel caso lineare, la polarizzazione è una sorgente della radiazione EM.

Dunque, considerando una sorgente di dimensioni molto minori rispetto alla lunghezza d'onda generata, il campo prodotto è proporzionale alla derivata temporale seconda della polarizzazione indotta.

$$E_{THz}(t) \propto \partial_t^2 P(t) \quad (4.2)$$

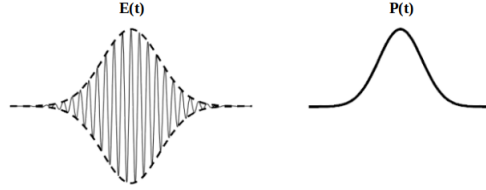


Figura 4.2: A sinistra un esempio di campo con impulso Gaussiano, a destra la corrispondente polarizzazione non lineare rettificata [6]

Nello specifico, si consideri un impulso Gaussiano con la sua corrispettiva trasformata di Fourier:

$$E(t) = E_0 e^{-a_0 t^2} e^{-i\omega_0 t} \quad (4.3)$$

$$\tilde{E}(\omega) = \sqrt{\frac{\pi}{a_0}} E_0 e^{-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{4a_0}} \quad (4.4)$$

La trasformata di Fourier del campo è una Gaussiana centrata in ω_0 . Come si può notare, maggiore sarà la durata dell'impulso, minore sarà la larghezza di banda. Dunque lo spettro del campo THz è composto dalle frequenze da 0 alla massima frequenza determinata dalla forma Gaussiana.

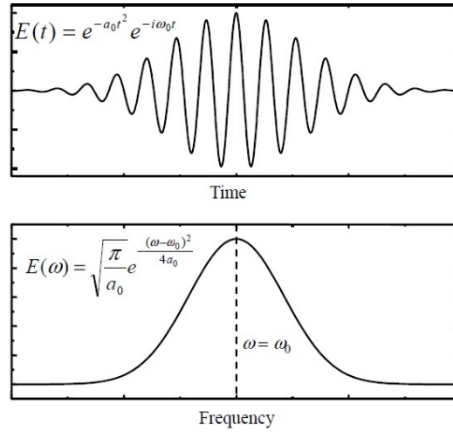


Figura 4.3: [6]

4.3 Detezione del THz

In questa sezione si spiega come misurare un campo THz. Così come per la generazione, anche in questo caso si sfrutta un effetto ottico non lineare, chia-

mato *electro-optical effect*, su un cristallo di $ZnTe$. L'effetto si basa sempre sulla componente della polarizzazione al secondo ordine, dalla quale deriva il campo elettrico statico, che induce una birifrangenza nel mezzo ottico non lineare, proporzionale all'ampiezza del campo applicato. Dunque, inversamente, è possibile trovare l'ampiezza del campo applicato misurando la birifrangenza nel campo indotto.

Electro-optical sampling (EOS)

Questo metodo ([14]) sfrutta l'electro-optical effect per misurare ampiezza e fase di un impulso THz nel dominio dei tempi. Se un impulso THz e un impulso ottico, collineari, passano all'interno di un cristallo di $ZnTe$, la polarizzazione dell'impulso ottico viene ruotata di un angolo proporzionale all'ampiezza del campo THz. Cambiando il ritardo temporale tra i due impulsi, è possibile misurare la variazione del campo dipendente dal tempo. Questo è possibile sfruttando due elementi ottici: una $\lambda/4$ e un prisma di Wollaston.

La $\lambda/4$ è un elemento ottico in grado di introdurre uno shift di fase pari a $\frac{\pi}{2}$ tra due componenti ortogonali dell'onda. Questo shift converte una polarizzazione lineare in una ellittica e viceversa (quando la polarizzazione lineare entra nella $\lambda/4$ con un angolo di 45° da entrambi gli assi principali allora si ha il caso particolare di polarizzazione circolare in uscita).

Il **prisma di Wollaston** è uno strumento ottico in grado di trasformare luce non polarizzata o casualmente polarizzata in due fasci linearmente polarizzati ortogonali.

In questo modo, si può descrivere l'evoluzione della polarizzazione dopo ogni elemento ottico incontrato. In particolare, se non è presente il THz, l'impulso ottico linearmente polarizzato resta tale dopo il passaggio attraverso il cristallo di $ZnTe$, ma dopo il passaggio dalla $\lambda/4$ diventa circolarmente polarizzato. Successivamente questo impulso viene diviso in due componenti ortogonali misurate dai detector. Nel caso di polarizzazione circolare, le due componenti hanno stessa intensità. Se, invece, il THz colpisce il cristallo in coincidenza con l'impulso ottico, ne inclina la polarizzazione. Questa viene successivamente resa ellittica dalla $\lambda/4$, e dopo il passaggio dal prisma di Wollaston, si ottengono due componenti non più con stessa intensità, e proporzionali all'intensità del campo THz. Variando, dunque, il ritardo tra impulso ottico e THz, si ottiene la detezione del campo THz dipendente dal tempo. Si veda la successiva figura per una spiegazione simbolica.

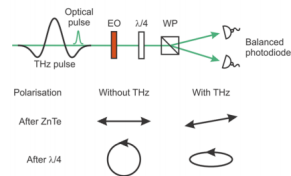


Figura 4.4: [14]

La differenza tra le due componenti lette dai detector $I_s(t)$ è proporzionale al campo THz.

$$I_s(t) = (I_y(t) - I_x(t)) \propto E_{THz}(t) \quad (4.5)$$

Di seguito si riporta un esempio di impulso THz misurato tramite il procedimento appena descritto, con il corrispettivo spettro in frequenza:

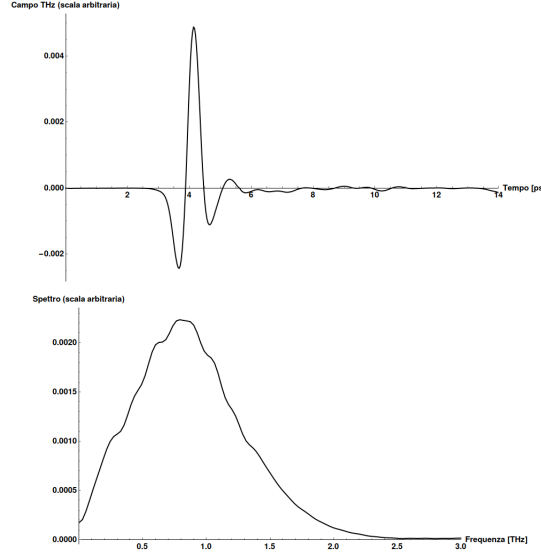


Figura 4.5: Esempio di campo THz misurato secondo il processo di detezione descritto e corrispettivo spettro in frequenza

4.4 Funzione dielettrica del $CuGeO_3$

Dopo aver descritto il setup e le tecniche per la detezione del THz, in questa sezione si analizzano le misure effettuate su un campione di Germanato di Rame spesso $50 \mu m$. L'obiettivo è quello di trovare i parametri che caratterizzano la funzione dielettrica del $CuGeO_3$, che, seguendo il modello di Lorentz-Drude, ha la forma vista nell' Equazione 1.7, senza il termine di cariche libere.

Come accennato in precedenza, il campione, sostenuto da due membrane, è stato sondato con il campo THz. Misurando questo campo e applicando la trasformata di Fourier, si ottiene uno spettro in frequenza, che diviso per lo spettro di un campo statico di riferimento, restituisce la trasmissione del campione. In figura 4.6 si riporta un grafico dei due spettri, statico e del campione, sovrapposti. Si nota una buca nello spettro del campo con campione in corrispondenza della frequenza $1.45 THz$ circa, cioè la frequenza ω_0 di oscillazione del modello di Lorentz per il campione studiato.

Sullo spettro di trasmissione è stato compiuto un fit, e da questo sono stati stimati i parametri della funzione dielettrica. In figura 4.7 si riportano le misure ottenute e il grafico dello spettro di trasmissione ricavato con il fit.

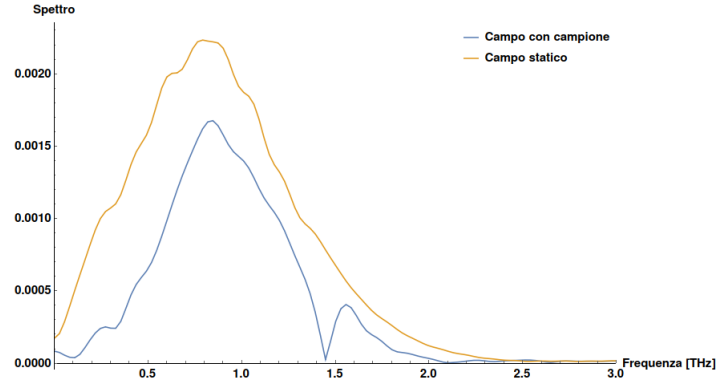


Figura 4.6: Spettro del campo statico/con campione

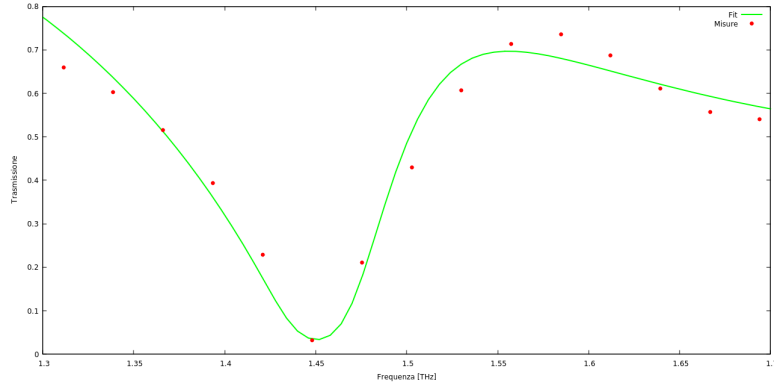


Figura 4.7: Fit dello spettro di trasmissione del campione

I valori ricavati per le varie costanti del modello di Lorentz sono i seguenti:

- $\epsilon_{\infty} = 5.2$;
- $\omega_p = 0.49466$ THz;
- $\omega_0 = 1.448$ THz;
- $\Gamma = 0.02398$ THz

4.5 Misure con cavità vuota

In questa sezione si presentano le misure ottenute sondando una cavità vuota con un campo THz. Vale lo stesso procedimento adoperato per il campione di Germanato di Rame. Di seguito si riportano tre esempi rappresentativi di cavità: una nel modo fondamentale, una con il secondo modo, una con il terzo modo.

- $L_1 = 107.57 \mu m$ con una frequenza $\omega_c = 1.39 THz$

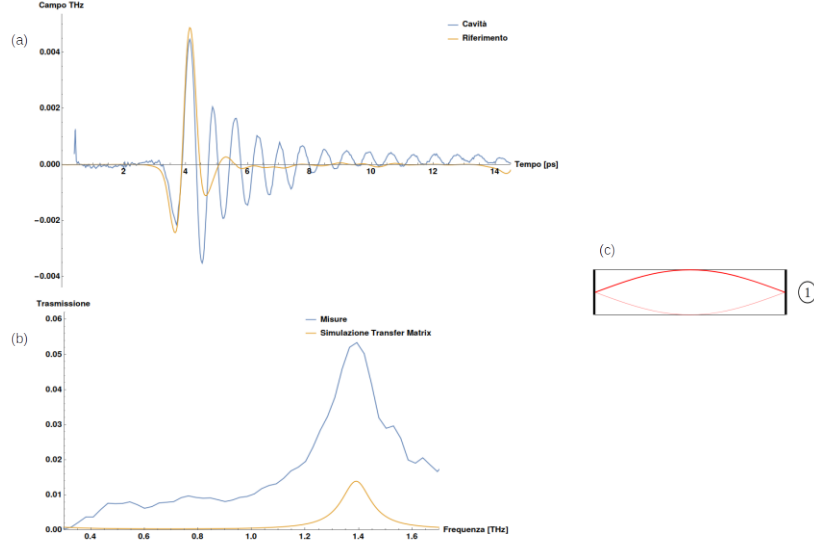


Figura 4.8: (a) Campi THz statico e della cavità, (b) Spettro di trasmissione ottenuto dalle misure e dal Transfer Matrix, (c) Cavità con modo fondamentale

- $L_2 = 195.93 \mu m$ con una frequenza $\omega_c = 0.77 THz$

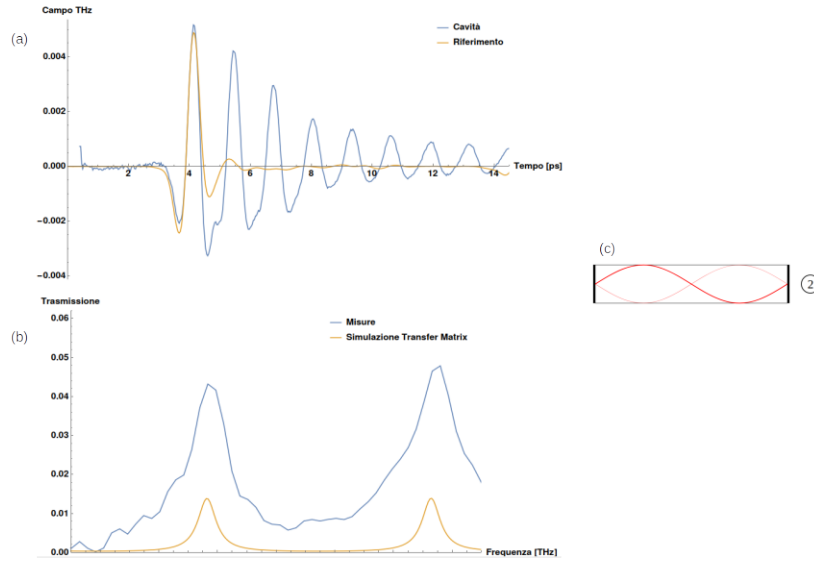


Figura 4.9: (a) Campi THz statico e della cavità, (b) Spettro di trasmissione ottenuto dalle misure e dal Transfer Matrix, (c) Cavità con secondo modo

- $L_3 = 304.79 \mu m$ con una frequenza $\omega_c = 0.49 THz$

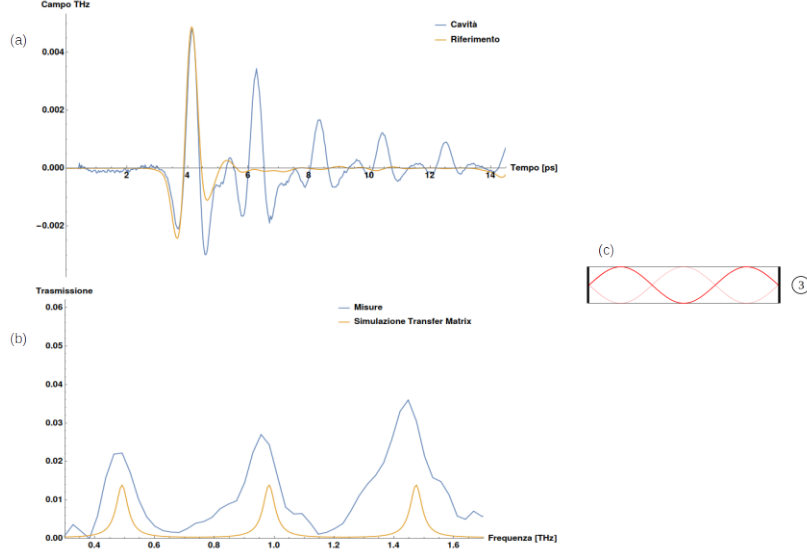


Figura 4.10: (a) Campi THz statico e della cavità, (b) Spettro di trasmissione ottenuto dalle misure e dal Transfer Matrix, (c) Cavità con terzo modo

Di queste tre configurazioni si è calcolato il *fattore* Q introdotto nella sezione 1.1. I valori ottenuti sono $Q = 5.6$ per la cavità con lunghezza L_1 , $Q = 4.8$ per la cavità con lunghezza L_2 , $Q = 4.1$ per la cavità con lunghezza L_3 . Si nota un aumento del fattore di qualità, man mano che la frequenza del modo fondamentale aumenta.

Dopo aver osservato i dati sperimentali, a meno di un fattore di ampiezza nel grafico di trasmissione, si può affermare che c'è corrispondenza tra le misure e le simulazioni del metodo del Transfer Matrix. In particolare, le larghezze a mezza altezza, o larghezze di banda, negli spettri di trasmissione sembrano essere compatibili per teoria e esperimenti. Queste larghezze sono state utilizzate anche per applicare il modello teorico quantistico al campione di Germanato di Rame (sezione 4.6). Il diverso fattore di ampiezza per le misure e per i grafici del Transfer Matrix può essere determinato da fattori sperimentali poco controllabili, come ad esempio l'esatto spessore degli specchi, oppure la disomogeneità dell'oro sugli specchi stessi.

4.6 Applicazione dei modelli teorici al campione in cavità

Dopo aver stimato la funzione dielettrica del campione di Germanato di Rame, si è ora in grado di applicare i due modelli teorici visti nel Capitolo 2 e nel Capitolo 3 al campione stesso.

Transfer Matrix È stata presa in considerazione una cavità costituita da due specchi d'oro di 5 nm , con il campione di $50 \text{ }\mu\text{m}$ e due substrati di quarzo agli estremi (indice di rifrazione 1.5). Per la funzione dielettrica dell'oro si è seguito il modello di Lorentz-Drude:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\Gamma_0} + \sum_{j=1}^5 \frac{f_j \omega_p^2}{(\omega_j^2 - \omega^2) + i\omega\Gamma_j} \quad (4.6)$$

dove ω_p è la frequenza di plasma, gli oscillatori sono 5, con f_j oscillator strength, ω_j frequenza e $1/\Gamma_j$ tempo di vita. Inoltre, $\Omega_p = \sqrt{f_0} \omega_p$ è la frequenza di plasma associata alle interazioni di transizioni interbanda, con costante di dispersione Γ_0 . I valori dei parametri sono stati presi dal documento [7] della bibliografia.

Teoria Input-Output Anche per il modello quantistico sono stati utilizzati i parametri stimati nella sezione 4.4. Il parametro Ng_1^2 , invece, equivale proprio alla distanza tra i picchi delle energie dei due polaritoni, come visto nell' Equazione 3.11. È stato impiegato il Metodo del Transfer Matrix, nello specifico il grafico della trasmissione $T(\omega)$ in condizioni di risonanza, per poter ottenere la distanza tra i due picchi.

Di seguito si riportano i due grafici della trasmissione in condizioni di risonanza, realizzati con i due modelli teorici:

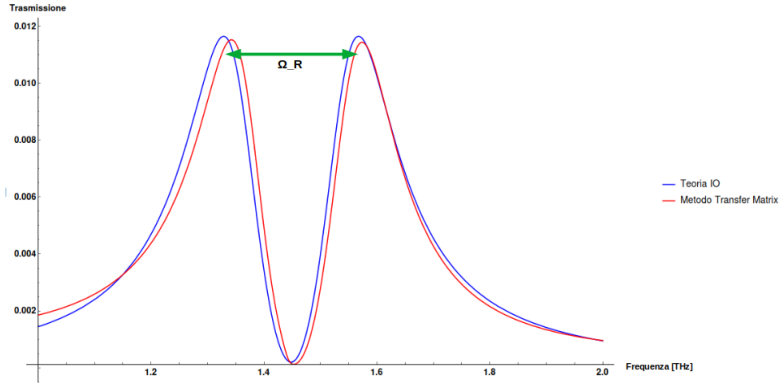


Figura 4.11: Spettro di trasmissione con i due metodi

Di seguito, invece, si riporta la densità del parametro di trasmissione $T(\omega)$, nel grafico in cui sull'asse delle ascisse c'è il detuning della cavità, mentre sull'asse delle ordinate è rappresentata la frequenza in THz.

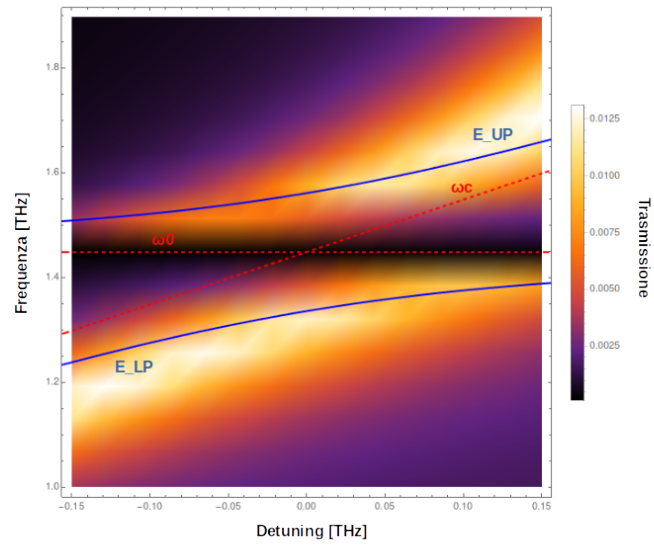


Figura 4.12: Densità di trasmissione in Frequenza vs. Detuning con Transfer Matrix

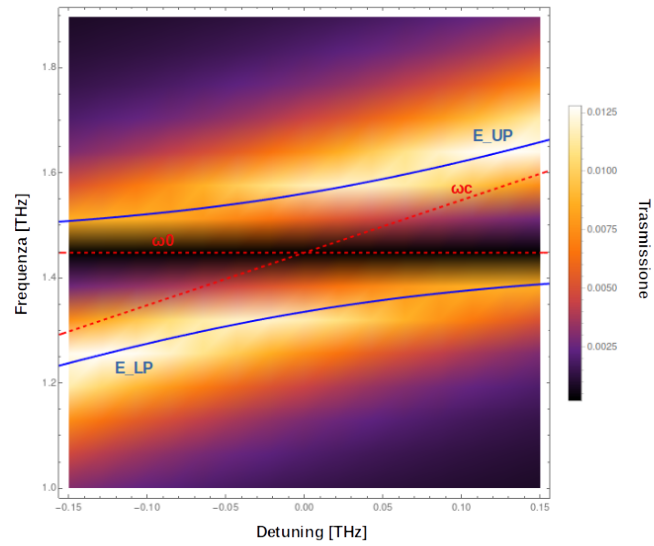


Figura 4.13: Densità di trasmissione in Frequenza vs. Detuning con Teoria Input-Output

4.7 Confronto tra i due modelli teorici

Dalla figura 4.11 si nota che i due modelli teorici sono compatibili, in quanto i grafici degli spettri di trasmissione in risonanza sono quasi del tutto sovrapposti (si ricordi che l'espressione per lo spettro di trasmissione trovata con la Teoria Input-Output è valida solo in un intorno della frequenza di risonanza). In risonanza, i picchi corrispondenti alle energie dell'Upper Polariton e del Lower Polariton sono della stessa ampiezza. La distanza tra i due picchi, come ripetuto prima, è proprio lo splitting di Rabi Ω_R .

Dalle figure 4.12 e 4.13 si può notare come le previsioni del modello teorico di Tavis-Cummings siano rispettate. Infatti, nei grafici di densità, la trasmissione deve avere dei picchi in corrispondenza delle energie dei due polaritoni, quindi deve ricalcare la forma delle energie di UP e LP trovata in sezione 3.1, figura 3.1. Le frequenze ω_0 della cavità e $\omega_c = \omega_0 + \textit{detuning}$ rappresentano gli asintoti per le energie dei due polaritoni.

Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi sono stati illustrati due modelli teorici, uno classico e uno quantistico, che descrivono l'accoppiamento tra il campo elettromagnetico e un materiale in cavità ottiche. L'attenzione è stata focalizzata in particolare sul regime di accoppiamento forte. I risultati teorici ottenuti sono stati confrontati con le misure sperimentali, eseguite su un campione di Germanato di Rame e su una cavità ottica vuota. Infine i due modelli teorici sono stati applicati al caso reale della cavità con campione di Germanato di Rame all'interno, e ne è stata discussa la compatibilità.

Dopo aver discusso separatamente i comportamenti di una cavità vuota e di un materiale colpiti da radiazione, si è descritto il modo in cui questi due si accoppiano. In particolare, sono stati presentati due regimi di accoppiamento: weak e strong coupling. Nel regime di weak coupling, viene modificato il tempo di emissione di fotoni da parte di un materiale, rispetto a quello che avrebbe se fosse nel vuoto. Se, però, nel regime WC la probabilità che un fotone sia assorbito e riemesso da un materiale è minore rispetto a quella che il fotone ha di uscire dalla cavità, in regime di strong coupling accade il contrario. Si crea dunque un'evoluzione coerente, in cui il fotone è continuamente emesso e riassorbito dal materiale per tutto il suo tempo di vita in cavità. Il regime di weak coupling può essere trattato con una teoria perturbativa. Il regime di strong coupling, invece, comporta una modifica negli stati e nelle energie del sistema.

Per descrivere il regime di SC nel caso lineare (cioè con una sola eccitazione del sistema molecolare o con un solo modo della cavità), si possono utilizzare il modello del Transfer Matrix, semiclassico, e il modello quantistico di Tavis-Cummings e della teoria Input-Output (equazioni di Langevin).

Il modello classico vale solo per il regime lineare e permette di ottenere coefficienti di trasmissione, riflessione e assorbimento di un sistema di cavità ibrida, utilizzando sole proprietà macroscopiche dei materiali coinvolti (funzioni dielettriche e indici di rifrazione).

Il modello quantistico permette di calcolare i nuovi stati e le nuove energie del sistema ibrido a partire dall'Hamiltoniana di Tavis-Cummings. Inoltre, aggiungendo a questa Hamiltoniana dei termini che descrivano le interazioni del materiale e della cavità con il campo EM esterno, si può ricavare anche un'espressione analitica dello spettro di trasmissione.

Per quanto riguarda la parte sperimentale, dopo aver descritto le tecniche di generazione e di detezione del THz, sono state condotte misure su un campione di Germanato di Rame e su una cavità vuota. In particolare, con il campo THz

si è sondato il campione di Germanato di Rame, il cui fonone ha una frequenza di oscillazione dell'unità del THz. Dalle misure degli spettri di assorbimento si è ricavata la funzione dielettrica del Germanato.

Misure simili sono state condotte su una cavità vuota, a diverse lunghezze, dunque risonante a diverse frequenze. I dati sperimentali sono stati confrontati con le misure teoriche del Transfer Matrix, e a meno di una differenza in ampiezza per i due metodi, le larghezze di banda sono comunque risultate compatibili.

Nell'ultima parte della tesi i modelli teorici sono stati applicati ad un campione di Germanato di Rame e sono stati confrontati gli spettri di trasmissione in risonanza, i quali hanno confermato la compatibilità dei due modelli. Inoltre, dai grafici di densità della trasmissione sui plot Frequenza vs. Detuning, è stato anche possibile vedere direttamente le bande di assorbimento dei nuovi stati del sistema ibrido, trovati analiticamente con il modello teorico di Tavis-Cummings.

Dopo aver verificato la compatibilità dei due modelli teorici, si può dunque sfruttare il modello quantistico per poter studiare sistemi non più in regime lineare, ma con più stati eccitati del sistema molecolare o con più fotoni in cavità. Inoltre, questo modello apre anche alla possibilità di studiare proprietà statistiche del sistema (ad esempio funzioni di correlazione di ordini successivi).

Dal punto di vista sperimentale, lo step successivo è quello di dimostrare il regime di strong coupling andando a sondare cavità con materiale all'interno. Inoltre, si possono condurre studi di questo tipo su altri materiali di interesse, per vedere come questi cambiano le loro proprietà in regime di strong coupling.

Bibliografia

- [1] David J. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics, Fourth Edition*. Cambridge University Press, ISBN 978-1-108-42041-9 Hardback. (2018)
- [2] Alexey V. Kavokin, Jeremy J. Baumberg, Guillaume Malpuech, Fabrice P. Laussy. *Microcavities, Second edition*. Oxford University Press, ISBN 978-0-19-878299-5. (2017)
- [3] Anton Frisk Kockum, Adam Miranowicz, Simone De Liberato, Salvatore Savasta, Franco Nori. *Ultrastrong coupling between light and matter*. Nat Rev Phys 1, 295 (2019). <https://doi.org/10.1038/s42254-019-0046-2>
- [4] Courtney A. DelPo, Bryan Kudisch, Kyu Hyung Park, Saeed-Uz-Zaman Khan, Francesca Fassioli, Daniele Fausti, Barry P. Rand, Gregory D. Scholes. *Polariton Transitions in Femtosecond Transient Absorption Studies of Ultrastrong Light-Molecule Coupling*. The Journal of Physical Chemistry Letters 2020 11 (7), 2667-2674. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.0c00247
- [5] Raphael F. Ribeiro, Adam D. Dunkelberger, Bo Xiang, Wei Xiong, Blake S. Simpkins, Jeffrey C. Owrutsky, Joel Yuen-Zhou. *Theory for Nonlinear Spectroscopy of Vibrational Polaritons (and Supporting Information)*. The Journal of Physical Chemistry Letters 2018 9 (13), 3766-3771 DOI: 10.1021/acs.jpcllett.8b01176
- [6] Elia Rampi. *Generation and Detection of Terahertz pulses for time-domain spectroscopy*. Tesi di Laurea Magistrale, Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali, Università Cattolica del Sacro Cuore, Sede di Brescia a.a. 2011-2012
- [7] Aleksandar D. Rakić, Aleksandra B. Djurišić, Jovan M. Elazar, and Marian L. Majewski. *Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices*. Appl. Opt. 37, 5271-5283 (1998)
- [8] https://it.wikipedia.org/wiki/Interferometro_di_Fabry-Pérot
- [9] Purcell E. M. *Spontaneous emission probabilities at radio frequencies*. Phys. Rev. 69, 681 (1946)
- [10] Kaluzny Y., Goy P., Gross M., Raimond J.M., Haroche S. *Observation of self-induced Rabi oscillations in two-level atoms excited inside a resonant cavity: the ringing regime of superradiance*. Phys. Rev. Lett. 51, 175 (1983)
- [11] Meschede D., Walther H., Müller G. *One-atom maser*. Phys. Rev. Lett. 54, 551 (1985)

- [12] Thompson R.J., Rempe G., Kimble H.J. *Observation of normal-mode splitting for an atom in an optical cavity*. Phys. Rev. Lett. 68, 1132 (1992)
- [13] Weisbuch C., Nishioka M., Ishikawa A., Arakawa Y. *Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity*. Phys. Rev. Lett. 69, 3314 (1992)
- [14] Fabio Novelli. *In search of selective excitations for studying out-of-equilibrium properties in strongly correlated electron systems and high temperature superconductors*. Tesi di dottorato in Fisica, Università di Trieste, a.a. 2011-2012

Ringraziamenti

In primis, vorrei ringraziare il prof. Daniele Fausti, per l'impegno e per il tempo che ha dedicato a questo lavoro, per le importanti conoscenze fornite, per la grande disponibilità e per la passione che è stato capace di trasmettere.

Doverosi i ringraziamenti anche per tutti i componenti del suo team di ricerca, in particolare per Giacomo, che mi ha seguito da vicino, dispensandomi tanti consigli e suggerimenti.

Ringrazio tutti i professori che ho incontrato durante il mio percorso di studi, che tramite i loro insegnamenti hanno sempre saputo tenere vivo il mio entusiasmo, lo stesso entusiasmo del primo giorno di Università.

Fondamentali in questi anni sono stati gli amici conosciuti a Trieste, con i quali ho superato tutte le incertezze da fuorisede, instaurando fin da subito un ottimo rapporto. Insieme abbiamo condiviso tutti i momenti felici, ci siamo sostenuti a vicenda, abbiamo passato intere giornate a studiare tra una pausa caffè e l'altra, abbiamo riso e scherzato per i corridoi dell'Università, abbiamo scaricato la tensione post-esame con tanti meravigliosi momenti di spensieratezza, abbiamo vissuto a pieno ogni attimo della quotidianità.

Ringrazio anche i miei amici di una vita, proprio gli amici che ho dovuto salutare per iniziare questa avventura lontano da casa, gli stessi amici che sono sempre stati pronti a riabbracciarmi ogni volta che sono ritornato a casa, e che sono sicuro continueranno sempre a farlo.

Un pensiero va a tutta la mia famiglia, che mi ha sempre fatto percepire il suo affetto. Queste poche righe, separate da tutto il resto, sono riservate ai miei genitori e a mio fratello, che mi hanno sostenuto in ogni scelta io abbia preso, in ogni momento di gioia e in ogni momento di difficoltà vissuto lontano da casa. Questo mio primo importante traguardo è dedicato soprattutto a loro.