



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRIESTE

DIPARTIMENTO DI FISICA
Corso di Laurea Triennale in Fisica

Dinamica ultraveloce delle transizioni orbitali in TiOCl tramite detezione omodina multimodo

Relatore:

Prof. DANIELE FAUSTI

Correlatore:

Dott. FILIPPO GLERAN

Laureando:

EDOARDO ALESSANDRONI

Anno Accademico 2018/2019

Indice

Introduzione	4
1 TiOCl	5
1.1 Struttura cristallina ed elettronica di TiOCl	5
1.2 Rimozione della degenerazione degli orbitali 3d	6
1.3 Spettri d'assorbimento di TiOCl	8
1.4 Transizione spin-Peierls	9
2 Detezione omodina risolta in tempo	11
2.1 Omodina a singolo modo	12
2.2 Omodina risolta in frequenza	14
3 Tecniche sperimentali	16
3.1 Spettrometro: misure di intensità risolte in frequenza	16
3.2 Fotodiodo: misure di intensità di singolo impulso integrate in frequenza .	17
3.3 Omodina: misure di quadratura di campo di singolo impulso risolte in frequenza	17
4 Studio sperimentale di dinamica ultraveloce indotta da eccitazione or- bitale	20
4.1 Dipendenza dalla geometria di polarizzazione	20
4.2 Dipendenza dalla potenza degli impulsi	23
4.3 Analisi quantitativa della dinamica di rilassamento	25
4.4 Dinamica di fase e ampiezza della quadratura di campo	27
5 Ipotesi descrittiva della dinamica orbitale	33
5.1 Modifica della struttura orbitale indotta dal processo di pompa	33
5.2 Trasferimento di carica tra siti adiacenti	34
5.3 Ipotesi di accoppiamento spin-Peierls dinamico	35
5.4 Correlazione tra dinamica e fonone	37
5.4.1 Identificazione del modo vibrazionale osservato	39
5.4.2 Ruolo dell'eccitazione vibrazionale	40
6 Conclusione	42
Appendice	43
Bibliografia	45

Introduzione

In questa tesi sono presentati i risultati di uno studio delle dinamiche ultraveloci della struttura elettronica dell'ossicloruro di titanio (TiOCl).

Gli ossidi dei metalli di transizione, come TiOCl, sono una famiglia di sistemi complessi che manifesta uno spettro di interessanti e vari fenomeni fisici (come ad esempio superconduttività o transizioni di fase esotiche), i quali emergono dall'intricata interdipendenza tra diversi gradi di libertà (elettronici, magnetici, vibrazionali, etc.).

Il TiOCl è un sistema a bassa dimensionalità e a forte correlazione elettronica con interazioni di tipo antiferromagnetico, in cui l'elettrone $3d$ del livello esterno di Ti possiede gradi di libertà orbitali e di spin ed è fortemente accoppiato con il reticolo cristallino. A causa dell'interazione tra tali gradi di libertà il cambiamento di un parametro del sistema (come la temperatura), può provocare transizioni di fase che modificano le proprietà fisiche del materiale interessato [7].

Infatti, uno dei fenomeni per cui è maggiormente noto in letteratura TiOCl è una transizione di fase che si verifica a basse temperature, nota come *transizione di spin-Peierls* [8, 10, 11], che deriva da un accoppiamento tra Ti lungo una catena unidimensionale, per via dei gradi di libertà orbitali e di spin, e che ha come risultato una variazione del reticolo cristallino e delle proprietà magnetiche del materiale.

La presenza di interazioni tra struttura elettronica, spin e reticolo cristallino, dunque, fanno di TiOCl un candidato ideale per studiare la natura ed il ruolo delle eccitazioni collettive (orbitali, vibrazionali).

Lo studio presentato in questa tesi è centrato sulla natura delle transizioni intrabanda dei livelli $3d$ del Ti (transizioni dd) e sui fenomeni ad esse correlati.

I risultati riportati sono stati ottenuti tramite esperimenti condotti secondo una tecnica nota in spettroscopia come *pump and probe*, che consiste nell'eccitazione del campione tramite un primo fascio laser (pump) e nello studio della risposta di tale campione tramite l'analisi della componente trasmessa di un secondo fascio (probe). Utilizzando inoltre impulsi ultracorti, dell'ordine di 10^{-14} secondi, è possibile analizzare l'andamento della dinamica ultraveloce del sistema risolto in tempo.

Per alcune misure effettuate, inoltre, è stata utilizzata una tecnica sperimentale nota come *detezione omodina*[1], che permette l'analisi di campi con un basso numero di fotoni e consente l'accesso ad ampiezza e *fase* del campo analizzato. In particolare, si è impiegata una configurazione innovativa per effettuare detezione omodina multimodo.

Nel primo capitolo è presentato il materiale studiato (TiOCl), mentre nel secondo capitolo è introdotta la teoria della *detezione omodina*. Nel capitolo 3 vengono presentate le tecniche sperimentali utilizzate durante gli esperimenti, mentre i risultati ottenuti da tali misure, insieme ad analisi delle dinamiche osservate, sono riportati nel capitolo 4. Infine un'ipotesi descrittiva di tali dinamiche osservate viene presentata nel capitolo 5.

1 TiOCl

Il materiale impiegato nel corso di questo studio è il $TiOCl$, l'ossicloruro di titanio, un cristallo oggetto di diversi studi in letteratura, principalmente perchè manifesta una transizione di fase a basse temperature ($T_{SP} = 67K$)[11,12]. Tale fenomeno è noto come *transizione di spin-Peierls* e modifica le proprietà magnetiche del materiale. Di tale transizione si discuterà nel paragrafo 1.4.

Il composto è un importante esempio di sistema a forte correlazione elettronica, sistema cioè in cui l'interazione tra gli elettroni è rilevante e caratterizza le proprietà del sistema. Di particolare interesse è la struttura degli orbitali d del Titanio, metallo di transizione, che subisce una rimozione di degenerazione di tali orbitali nella banda $3d$, rendendo possibile l'osservazione di eccitazioni intra-banda, analizzate nel corso degli esperimenti.

1.1 Struttura cristallina ed elettronica di TiOCl

TiOCl presenta una cella primitiva *ortorombica*, con vettori primitivi del reticolo tra loro ortogonali e, a temperatura ambiente, di lunghezza $a = 3.78\text{\AA}$, $b = 3.34\text{\AA}$ e $c = 8.02\text{\AA}$. Appartiene al gruppo cristallografico P_{mmn} .

L'ossicloruro di titanio cristallizza in una struttura laminare, con fogli di Ti e O, separati da ioni di Cl. I blocchi costituenti sono ottaedri asimmetrici (rispetto all'asse a) di Cl_2O_4 , con al centro lo ione di Ti. Gli ottaedri sono allineati in catene lineari lungo l'asse b , uniti da uno spigolo Cl-O, geometria da cui derivano le forti correlazioni elettroniche tra gli ioni di Ti che sono alla base della transizione di spin-Peierls.

L'ottaedro risulta particolarmente asimmetrico. È costituito da una base quadrata di due Cl e due O, mentre i due vertici apicali sono O. Detti O_A i due ossigeni dei vertici apicali e O_Q i due ossigeni della base quadrata, infatti, la distanza $O_A - Cl = 3.35\text{\AA}$ è maggiore della distanza $O_A - O_Q = 2.68\text{\AA}$. (Figura 1)

Quest'asimmetria è alla base della rimozione totale di degenerazione degli orbitali $3d$.

Per quanto concerne la struttura elettronica del TiOCl, riportiamo le configurazioni elettroniche dei singoli atomi:

- Ti: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$
- O : $1s^2 2s^2 2p^4$
- Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Sulla base dei numeri di ossidazione degli elementi e dei legami nel cristallo, la distribuzione elettronica statica si può esprimere come $Ti^{3+}O^{2-}Cl^-$. Infatti ogni Ti cede 3 elettroni, 2 all'O, permettendogli di completare il guscio $2p$, ed 1 al Cl che invece completa il guscio $3p$.

Il Ti, dunque, rimane con un solo elettrone nella banda $3d$, elettrone fondamentale sia per la transizione di spin-Peierls, sia per le eccitazioni intra-banda riprodotte negli esperimenti.

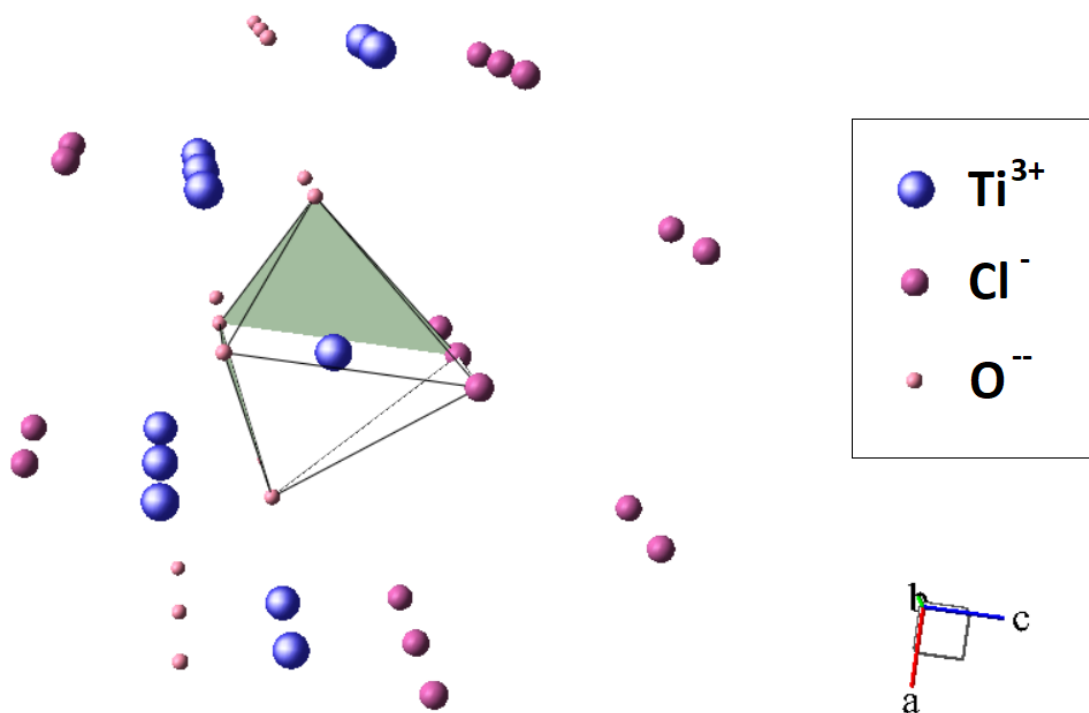


Figura 1: Struttura reticolare del TiOCl . E' evidenziato l'ottaedro asimmetrico, per via della presenza di clori come vertici della base quadrata, opposti agli ossigeni. I vettori primitivi (che formano una terna ortogonale) sono indicati in basso a destra.[13]

1.2 Rimozione della degenerazione degli orbitali 3d

Gli orbitali d (numero quantico secondario $l = 2$) sono in numero $2l + 1 = 5$. Tali orbitali, avendo in comune numero quantico principale e secondario, sono degeneri in energia nel caso di un atomo isolato. In realtà, poichè l'atomo di Ti è immerso in un reticolo cristallino, la degenerazione viene rimossa per pura interazione coulombiana con gli elettroni dei circostanti O e Cl. Tale interazione induce una rottura di simmetria che può essere descritta in due passi: dapprima si ha solo una rimozione parziale considerando la struttura ottaedrica del composto e poi una rimozione totale considerando anche l'asimmetria dell'ottaedro.

La prima rimozione di degenerazione, assumendo di avere a che fare con un ottaedro perfetto, è data dall'assenza di simmetria sferica del problema, e si può ben spiegare applicando la *Teoria del campo cristallino* (in inglese, abbreviata con *CFT*), teoria molto utile per descrivere la struttura elettronica di sistemi di metalli di transizione. Il modello prevede di schematizzare il metallo centrale (Ti, nel nostro caso) come un atomo al quale gradualmente si avvicinano, lungo la terna degli assi cartesiani¹, gli ioni ligandi (O e Cl), visti come cariche negative puntiformi; avvicinandosi, le diverse interazioni puramente elettrostatiche tra ioni negativi e orbitali d del titanio fanno sì che i vari orbitali occupino livelli energetici diversi. Infatti, aumenta l'energia elettrostatica degli orbitali d orientati verso regioni ad alta densità elettronica, e decresce nel caso opposto.

¹La notazione usata per gli orbitali assume che le direzioni di a, b e c corrispondano rispettivamente agli assi x, y e z . Nel nostro caso, per rispettare la simmetria caratteristica del cristallo, faremo avvicinare i ligandi della base quadrata (piano yz) non dagli assi cartesiani, bensì dalle diagonali dello stesso piano.

Nel caso di complessi ottaedrici, la simmetria caratteristica produce una nuova coppia di orbitali, una doppiamente degenere e l'altra triplamente degenere. La coppia doppiamente degenere è formata dagli orbitali d_{yz} e $d_{3x^2-r^2}$ (il primo tetralobato, il secondo bilobato) che essendo orientati verso gli ioni ligandi subiscono un incremento energetico per le ragioni illustrate. Invece, gli orbitali d_{xy} , d_{xz} e $d_{y^2-z^2}$ (tetralobati), sperimentano una minore repulsione e quindi il loro livello energetico risulta inferiore. Nel caso in oggetto, ovvero quello di un complesso ottaedrico, gli orbitali doppiamente degeneri sono denominati e_g , mentre quelli triplamente degeneri costituiscono gli orbitali t_{2g} . [9]

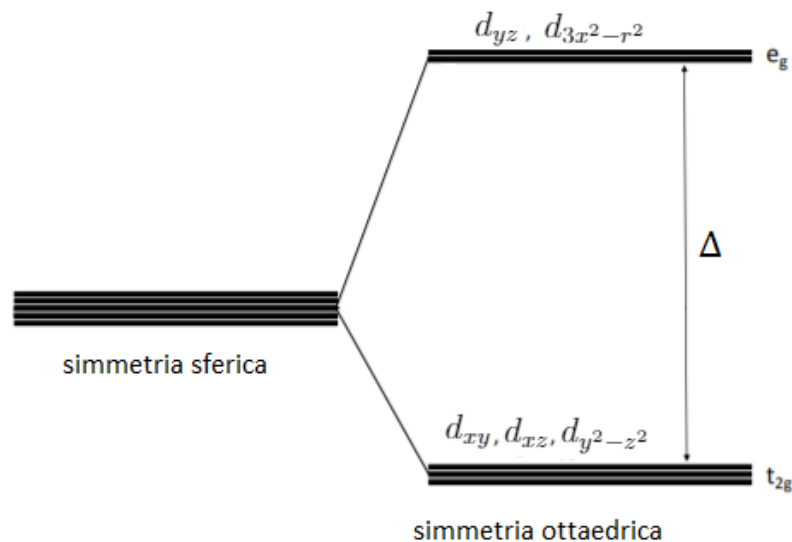


Figura 2: Split dei livelli energetici degli orbitali 3d dovuto alla struttura ottaedrica del problema, che non presenta simmetria sferica. La differenza in energia dagli stati e_g e quelli t_{2g} è indicata come Δ , che dipende dalla natura e dallo stato di ossidazione sia del metallo di transizione, sia dei ligandi. [9]

Tuttavia, poichè l'ottaedro nel TiOCl non è perfettamente regolare, i vari orbitali 3d sperimentano diverse interazioni elettrostatiche con i ligandi che portano ad un'ulteriore rimozione della degenerazione, questa volta totale. Confrontando i dati riportati in vari articoli presenti in letteratura [7, 8] è possibile ricostruire i livelli energetici di tali orbitali. (Figura 3)

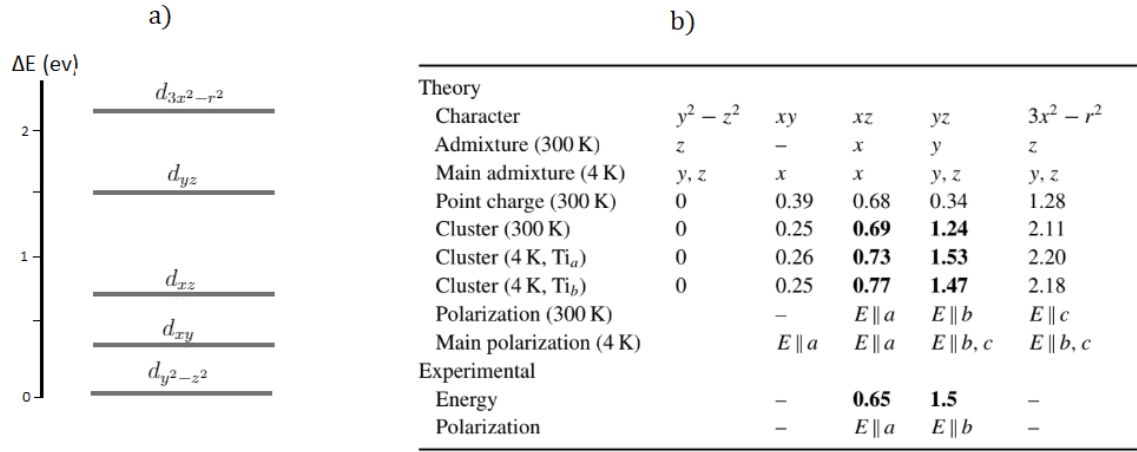


Figura 3: a) Livelli energetici degli orbitali 3d del Ti nel cristallo TiOCl. b) Tabella dei valori di ΔE . [7]

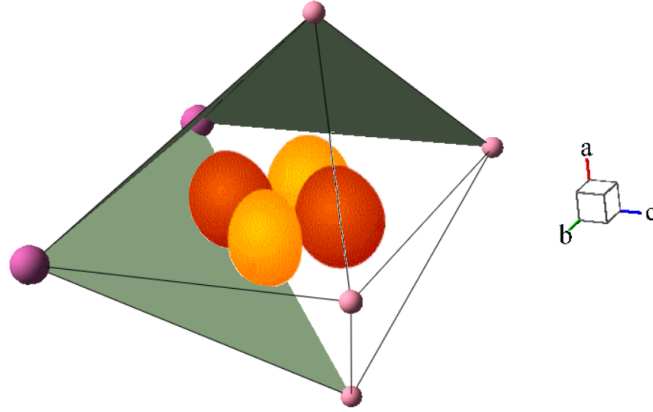


Figura 4: Orbitale $d_{y^2-z^2}$ che minimizza la repulsione elettrostatica con i ligandi e dunque l'energia.

Infine, come riportato da R. Rückamp et al. [7], gli orbitali 3d di questo composto non sono puri d , ma presentano alcuni caratteri simili ad orbitali di tipo p . Ciò è dovuto alla presenza di orbitali p degli O limitrofi, che influenzano spazialmente la distribuzione di carica degli orbitali 3d di Ti, portando ad un'ibridizzazione degli stessi. Questo aspetto è fondamentale, poichè permette transizioni dd . In particolare, viene riportato che l'orbitale $d_{y^2-z^2}$ mostra alcuni caratteri da orbitale p_z , mentre d_{yz} riporta numerose caratteristiche simili all'orbitale p_y .

1.3 Spettri d'assorbimento di TiOCl

Come conseguenza della struttura laminare del cristallo, costituito da vari fogli nel piano ab , l'esfoliazione del campione porta ad ottenere delle piccole lamine parallele a questo piano. Un fascio di luce che incide perpendicolarmente ad un campione del genere dunque ha una polarizzazione parallela al piano ab . In letteratura infatti vengono riportati

vari risultati riguardo TiOCl discriminando il caso in cui la polarizzazione del fascio incidente sia parallela al vettore a ($E \parallel a$), dal caso in cui sia parallela al vettore b ($E \parallel b$). In particolare, come conseguenza della diversa geometria degli orbitali $3d$, nei due casi di polarizzazione si osservano eccitazioni orbitali differenti.

Come riportato da Rückamp R. et al. [7] (Figura 5), in entrambi i casi di polarizzazione lo spettro della trasmittanza presenta distintamente una zona di assorbimento per eccitazione orbitale. Nel caso $E \parallel a$ tale zona è centrata intorno ai 0.65eV e corrisponde ad una transizione dd verso l'orbitale d_{xz} , mentre nel caso $E \parallel b$ la zona è centrata in 1.55eV ed è associata ad una transizione verso l'orbitale d_{yz} . Entrambe le regioni di assorbimento sono larghe qualche decimo di eV a temperatura ambiente.

Sulla base di queste considerazioni, come riportato nel paragrafo 3.4, si è deciso di stimolare queste due transizioni dd nel TiOCl, tramite l'utilizzo di due fasci laser impulsati, con frequenze centrate nelle regioni di assorbimento.

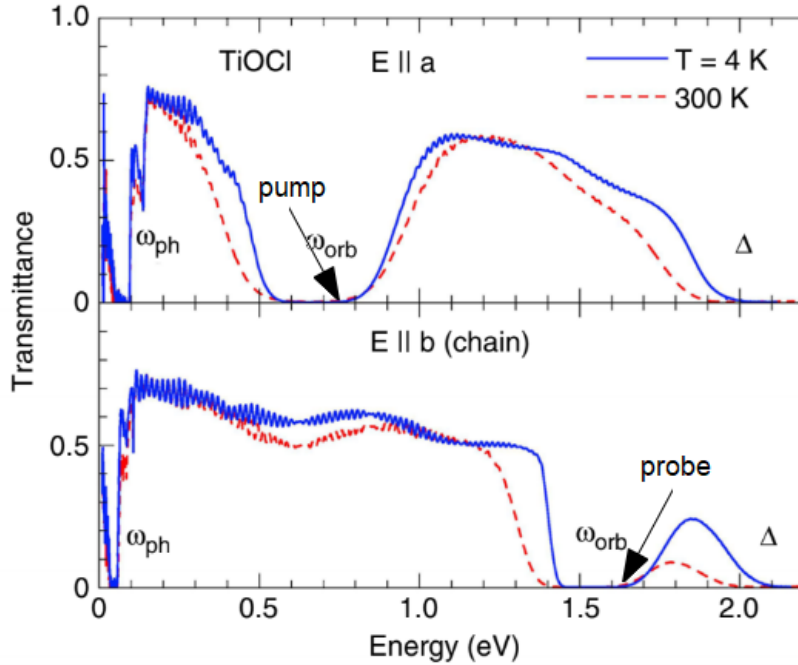


Figura 5: Spettri della trasmittanza del TiOCl nelle due diverse polarizzazioni [7]. Si notino le eccitazioni orbitali intorno a 0.65 eV ($E \parallel a$) e 1.55 eV ($E \parallel b$). In entrambi i casi, dopo circa 2 eV , si entra nella regione di assorbimento di tipo Mott. Come illustrato nel capitolo 3, sono stati utilizzati due laser (indicati in figura come *pump* e *probe*) per stimolare le eccitazioni orbitali indicate.

1.4 Transizione spin-Peierls

La transizione di spin-Peierls è una transizione di fase, osservata sperimentalmente negli ultimi due decenni nel TiOCl[11, 12]. Essa consiste in una *dimerizzazione* del reticolo, al di sotto di una certa temperatura (che nel caso del TiOCl è $T_{SP} = 67\text{K}$) che modifica le proprietà magnetiche del materiale.

Una condizione che permette tale transizione è che il materiale presenti una catena (quasi) unidimensionale di atomi con spin $S = \frac{1}{2}$. Questa condizione è riscontrata nel caso del TiOCl, data la presenza di catene unidimensionali antiferromagnetiche (spin

antiparalleli) lungo la direzione b di atomi di Ti (con un solo elettrone nella shell più esterna, $S = \frac{1}{2}$), centrati in ottaedri adiacenti. (Figura 6)

Al di sotto della temperatura critica T_{SP} , gli atomi di Ti si accoppiano a due a due lungo la catena, tramite *interazione di scambio diretta*, creando un singoletto di spin ($S = 0$). L'Hamiltoniana che tiene conto di questa interazione lungo la catena b è:

$$H_b = -J_b \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

Dove J_b è la costante di scambio ed indica quanto fortemente accoppiati siano gli atomi lungo la catena interessata, $\mathbf{S}_i$ è lo spin dell'atomo i -esimo e la somma corre sulle coppie (i, j) di atomi. Per la catena b , in letteratura [18] viene riportato il valore $J_b = -353K$ in unità di Kelvin.

Una delle prime conseguenze di tale accoppiamento è il passaggio da un materiale antiferromagnetico (TiOCl , $T > T_{SP}$) ad un materiale non magnetico (TiOCl , $T < T_{SP}$) a causa del valore nullo di spin e momento magnetico.

L'accoppiamento Ti-Ti è accompagnato da una *dimerizzazione* del materiale, ossia da un raddoppiamento della cella unitaria (a causa del raddoppiamento del vettore b , che corre lungo la catena).

La perdita di energia elastica dovuta alla distorsione strutturale lungo la catena è compensata, sotto la temperatura critica, dall'accoppiamento degli spin. Anche ad altre temperature, dunque, interazioni più deboli Ti-Ti sono presenti, ma non sufficienti all'accoppiamento.

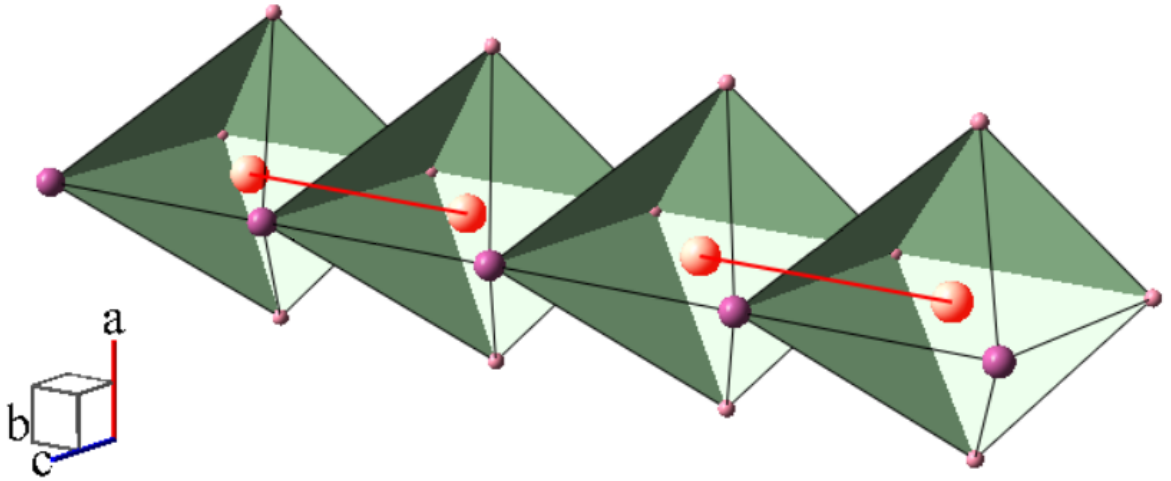


Figura 6: Accoppiamento di tipo spin-Peierls tra ioni di titanio lungo la catena parallela all'asse b .

Oltre alla catena strettamente unidimensionale lungo l'asse b , vi è anche una seconda catena ferromagnetica, quasi-unidimensionale, lungo l'asse a del cristallo, di ioni Ti [10]. Tuttavia, nel ground state l'interazione tra ioni Ti è maggiore sulla catena b , ragion per cui è questa la catena ritenuta responsabile dell'accoppiamento spin-Peierls. Infatti, il valore della costante di scambio lungo la catena a è $J_a = 7.4K$.

2 Detezione omodina risolta in tempo

Per sondare i processi dinamici (fuori dall'equilibrio) del campione di TiOCl , si effettua una serie di esperimenti nell'ambito della *spettroscopia risolta in tempo*, appartenenti alla categoria di *pump and probe* (Figura 7). Esperimenti di questo genere si basano sull'utilizzo di laser che generano treni di impulsi di una durata temporale tipica di $10^{-13} - 10^{-14} \text{s}^2$ che vengono focalizzati sul campione. Vengono utilizzati principalmente due tipi di fasci: il primo, detto *pump*, ha lo scopo di eccitare il sistema e portarlo fuori dall'equilibrio, mentre il secondo, detto *probe*, funge da sonda e porta informazioni circa le proprietà ottiche del materiale perturbato.[6]

Un'importante differenza tra i due diversi fasci è la potenza: gli impulsi di *pump* sono intensi, per riuscire ad ottenere la perturbazione desiderata, mentre gli impulsi di *probe* sono più deboli per minimizzare la perturbazione che possono introdurre all'interno del campione.

In base a quanto detto, il *probe* viene rilevato in uscita dal campione, e studiato per dedurre le proprietà di quest'ultimo, mentre il *pump* non viene generalmente rilevato dopo l'interazione con il campione. Per studiare l'andamento temporale della risposta del materiale all'eccitazione introdotta dal *pump*, vengono fatti percorrere ai due fasci percorsi ottici differenti. Variando la differenza (spaziale) dei cammini ottici dei due impulsi, si ottiene un controllo sul ritardo (temporale) di arrivo dei due sul campione, permettendo uno studio risolto in tempo.

La struttura dei set-up utilizzati nelle varie misure di *pump and probe* verrà discussa più approfonditamente nel capitolo 3.

Esiste un'importante tecnica per rilevare campi poco intensi, detta *homodyne detection*. La detezione omodina difatti permette di ricostruire lo stato di campi di luce poco intensi, ovvero in regime quantistico. Tale tecnica si basa su un interferometro, i cui bracci sono percorsi da due campi, uno più debole, detto *segnale*, che è il campo che si vuole ricostruire (il *probe*, nel nostro caso), ed uno più intenso, detto *oscillatore locale* (LO).

²Come diretta conseguenza del principio di indeterminazione di Heisenberg, tali impulsi presentano uno spettro esteso (vedi paragrafo 4.3)

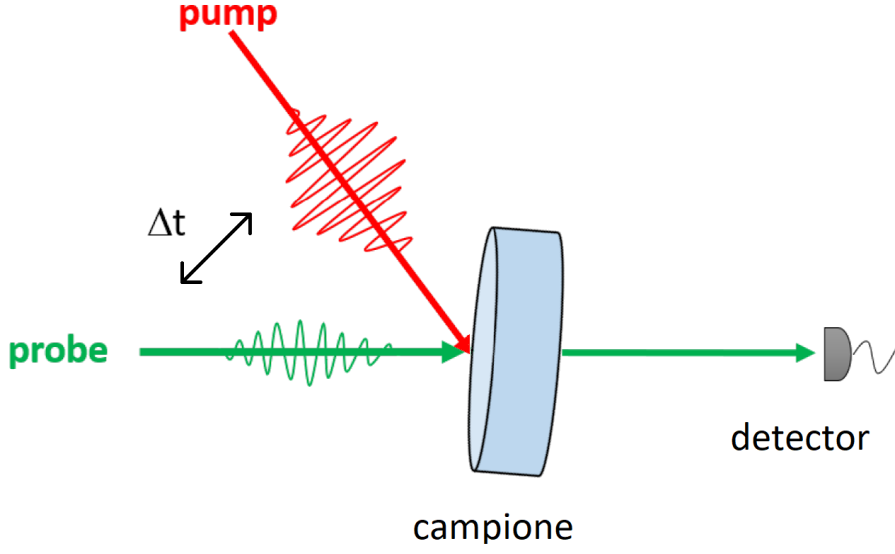


Figura 7: Un semplice schema di un esperimento di *pump and probe*: il probe, dopo aver interagito con il campione, viene rilevato da un detector e studiato. Il campione viene precedentemente perturbato dal pump ed il ritardo tra arrivo del pump e arrivo del probe sul campione (qui indicato con Δt) può essere regolato tramite la differenza di cammino che i due fasci percorrono prima di giungere sul campione.

2.1 Omodina a singolo modo

Nel formalismo dell'ottica quantistica si definiscono due *quadrature di campo*, $\hat{p}$ e $\hat{q}$. Esse sono definite secondo gli operatori dell'oscillatore armonico quantistico. Le loro espressioni, detti $\hat{a}$ e $\hat{a}^\dagger$ gli operatori di campo di distruzione e creazione, sono[5]:

$$\hat{q} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)$$

$$\hat{p} = \frac{1}{i\sqrt{2}}(\hat{a} - \hat{a}^\dagger)$$

Generalizzando, si può definire la *quadratura di campo generalizzata* $\hat{x}_\phi$, che per $\phi = 0$ e $\phi = \frac{\pi}{2}$ coincide rispettivamente con gli operatori $\hat{q}$ e $\hat{p}$.

$$\hat{x}_\phi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}^\dagger e^{i\phi} + \hat{a} e^{-i\phi})$$

Una ricostruzione della quadratura di campo generalizzata, con valori $\phi \in [0, 2\pi]$, permette di ricostruire lo stato quantico del sistema nello spazio delle fasi ($p-q$). Si può dimostrare [1] che la tecnica di detezione a omodina fornisce una risposta proporzionale proprio alla quadratura del campo.

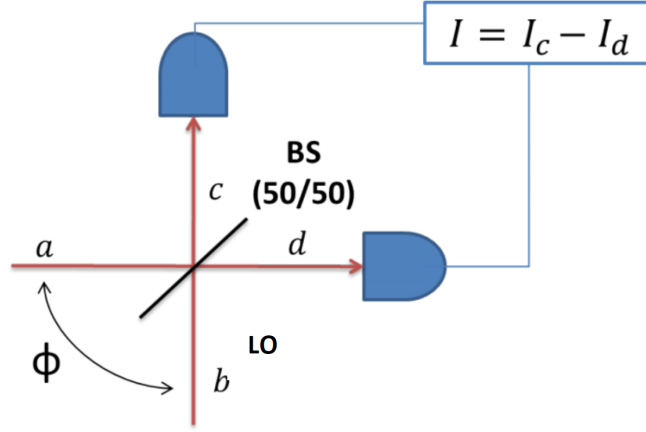


Figura 8: Meccanismo di acquisizione tramite omodina: due campi, a (segnale) e b (oscillatore locale) incidono su un *beam splitter* 50/50, i cui fasci in uscita (c e d) vengono dapprima acquisiti da due diodi e successivamente sottratti tramite acquisizione differenziale.

Si prenda infatti il set-up schematizzato in Figura 8, dove si vuole conoscere lo stato quantico del *segnale* a , mentre b (l'oscillatore locale) è uno stato coerente conosciuto $|z\rangle$. I due fasci incidono su un beam splitter 50/50, producendo in uscita altri due fasci c e d . Costruendo [3, 4] la matrice del beam splitter, assumendo che non venga dissipata energia al suo interno, si ottengono le seguenti espressioni per gli operatori dei campi in uscita:

$$\begin{aligned}\hat{c} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a} - \hat{b}) \\ \hat{d} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a} + \hat{b})\end{aligned}$$

Tali fasci vengono rilevati da due fotodiodi e le fotocorrenti generate vengono sottratte. Così facendo, l'osservabile che viene misurata è

$$\hat{I} = \hat{c}^\dagger \hat{c} - \hat{d}^\dagger \hat{d} = \hat{a}^\dagger \hat{b} + \hat{b}^\dagger \hat{a}$$

dove, rispettando il formalismo quantistico, $\hat{c}^\dagger \hat{c}$ e $\hat{d}^\dagger \hat{d}$ sono gli operatori *numero* per i campi c e d , e nell'ultimo passaggio è stato sostituito il risultato precedentemente trovato. La differenza di fase ϕ tra segnale ed oscillatore locale può essere variata modificando il cammino ottico di quest'ultimo. Per introdurre questo concetto sostituiamo $\hat{b} \rightarrow \hat{b}e^{i\phi}$ ed otteniamo:

$$\hat{I}_\phi = \hat{a}^\dagger \hat{b}e^{i\phi} + \hat{b}^\dagger \hat{a}e^{-i\phi}$$

Infine, nell'ipotesi in cui il campo dell'oscillatore locale sia molto più intenso di quello del segnale (e possa dunque essere trattato alla stregua di un campo classico) si ottiene dal valor medio dell'osservabile misurata [1]:

$$\langle \hat{I}_\phi \rangle = |z| \langle \hat{a}^\dagger e^{i\phi} + \hat{a} e^{-i\phi} \rangle = \sqrt{2} |z| \langle \hat{x}_\phi \rangle$$

ricordando che $|z|^2$ è il numero medio di fotoni del LO (e le ipotesi si traducono in $|z| \gg 1, |z|^2 \gg \langle \hat{a}^\dagger \hat{a} \rangle$).

La quadratura di campo generalizzata è rappresentativa del campo elettromagnetico del segnale. Calcolando il valor medio di tale operatore su uno stato coerente, che chiameremo $|\alpha\rangle$, si ottiene infatti l'oscillazione della quadratura di campo del segnale:

$$\langle \hat{x}_\phi \rangle_{|\alpha\rangle} = \langle \alpha | \frac{(\hat{a}^\dagger e^{i\phi} + \hat{a} e^{-i\phi})}{\sqrt{2}} | \alpha \rangle = \sqrt{2} |\alpha| \cos(\phi)$$

Dunque, è possibile ricostruire il campo del segnale variando ϕ , ovvero modificando il ritardo in fase tra LO e segnale (probe).

2.2 Omodina risolta in frequenza

Poichè gli impulsi utilizzati negli esperimenti hanno una breve durata temporale, per il principio di indeterminazione di Heisenberg possiedono uno spettro di frequenze ampio e dunque presentano più modi. E' possibile misurare l'andamento del segnale nei diversi modi *indipendentemente*.

Supponiamo infatti di avere a che fare con uno spettro del segnale composto da più modi e uno spettro dell'oscillatore locale che ne presenta solo uno (ν_i).

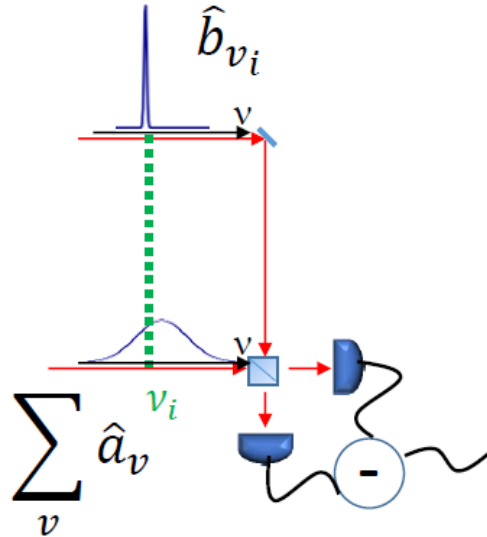


Figura 9: Detezione omodina, nel caso in cui lo spettro del segnale è esteso, mentre lo spettro dell'oscillatore locale presenta un singolo modo.

Sotto queste ipotesi (Figura 9), l'osservabile misurata dall'omodina si riferirà esclusivamente al modo del LO. Infatti:

$$segnale : \sum_{\nu} \hat{a}_{\nu}$$

$$LO : \hat{b}_{\nu_i}$$

$$\hat{I} = \sum_{\nu} \hat{a}_{\nu}^{\dagger} \hat{b}_{\nu} + \hat{b}_{\nu}^{\dagger} \hat{a}_{\nu} = \hat{a}_{\nu_i}^{\dagger} \hat{b}_{\nu_i} + \hat{b}_{\nu_i}^{\dagger} \hat{a}_{\nu_i}$$

Ovvero, a seguito dell'acquisizione differenziale, sopravviveranno solamente le informazioni che si riferiscono al modo ν_i . Ripetendo tale misura per diversi valori di ν_i è possibile ricostruire l'andamento del probe *risolto in frequenza*.

3 Tecniche sperimentali

Nel presente capitolo vengono fornite delle descrizioni qualitative e quantitative dei set up sperimentali utilizzati per le misure prese. Alcuni dati sono stati presi tramite l'uso di uno *spettrometro*, altri tramite un semplice *diodo* ed altri tramite la tecnica di *homodyne detection*.

I fasci utilizzati nelle varie misure sono generati inizialmente da un laser impulsato, *Light-Conversion Pharos*, e successivamente manipolati da un OPA (dall'inglese *Optical Parametric Amplifier*): *Light-Conversion Orpheus-F*. Un OPA è uno strumento capace di accettare in ingresso un fascio di luce ed emetterne due con lunghezza d'onda variabile, tramite un processo di *amplificazione ottica parametrica* e grazie ad un cristallo non lineare. E' stata scelta come lunghezza d'onda centrale del probe $\lambda_{pr} = 745nm$, mentre per il pump si è scelto $\lambda_{pu} = 1642nm$; la larghezza degli spettri è caratterizzata da una deviazione standard di circa $\sigma_{spettro} \approx 15nm$. La scelta di tali lunghezze d'onda per i fasci di pump e probe è funzionale all'eccitazione degli orbitali d_{xz} e d_{yz} , rispettivamente. Infatti, l'energia di un fotone di pump corrisponde a $E_{pu} = 0.76eV$, mentre un fotone di probe possiede un'energia di $E_{pr} = 1.66eV$ (Figura 5). Gli impulsi hanno una durata temporale di circa $50 - 100fs$, mentre la distanza Δt tra un impulso ed il successivo dipende dal *Repetition Rate* (RR) del laser, che è stato fatto variare da $RR = 10kHz$ a $RR = 20kHz$ ($\Delta t = 50 - 100\mu s$).

Nei paragrafi seguenti verrà data una descrizione qualitativa dei vari set up.

3.1 Spettrometro: misure di intensità risolte in frequenza

Parte delle misure è stata effettuata utilizzando come strumento di rilevazione lo spettrometro, che permette una rilevazione risolta in frequenza dell'intero spettro del probe. Gli impulsi ricevuti dallo spettrometro vengono integrati in tempo, su intervalli che vanno da $0.001s$ a $0.1s$. Il set up sperimentale per queste misure è rappresentato in Figura 10: sui cammini ottici di pump e probe sono state inserite due $\lambda/2$ per gestire la direzione di polarizzazione dei fasci incidenti sul campione.

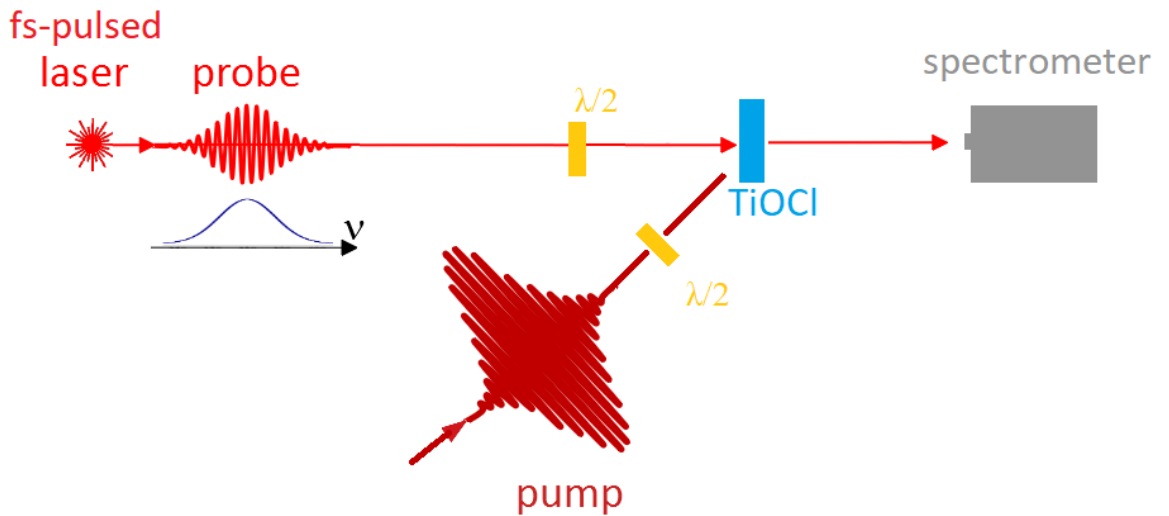


Figura 10: Schema del set-up sperimentale utilizzato per l'acquisizione di dati con lo spettrometro

3.2 Fotodiodo: misure di intensità di singolo impulso integrate in frequenza

Ulteriori misure sono state effettuate tramite acquisizione con un singolo fotodiodo (che dunque permette solo una rilevazione integrata in frequenza). Questo diverso metodo di rilevazione permette un'acquisizione impulso per impulso³, grazie alla quale è possibile anche ricostruire la *statistica* degli impulsi. L'acquisizione ad alta frequenza permette anche l'utilizzo di un *chopper*, una ruota posta sul percorso del pump, che periodicamente interrompe il fascio, permettendo di distinguere il caso *statico* (in cui solo il probe incide sul campione) dal caso *dinamico* (in cui il campione è eccitato dal pump). Il set up sperimentale per queste misure è rappresentato in Figura 11.

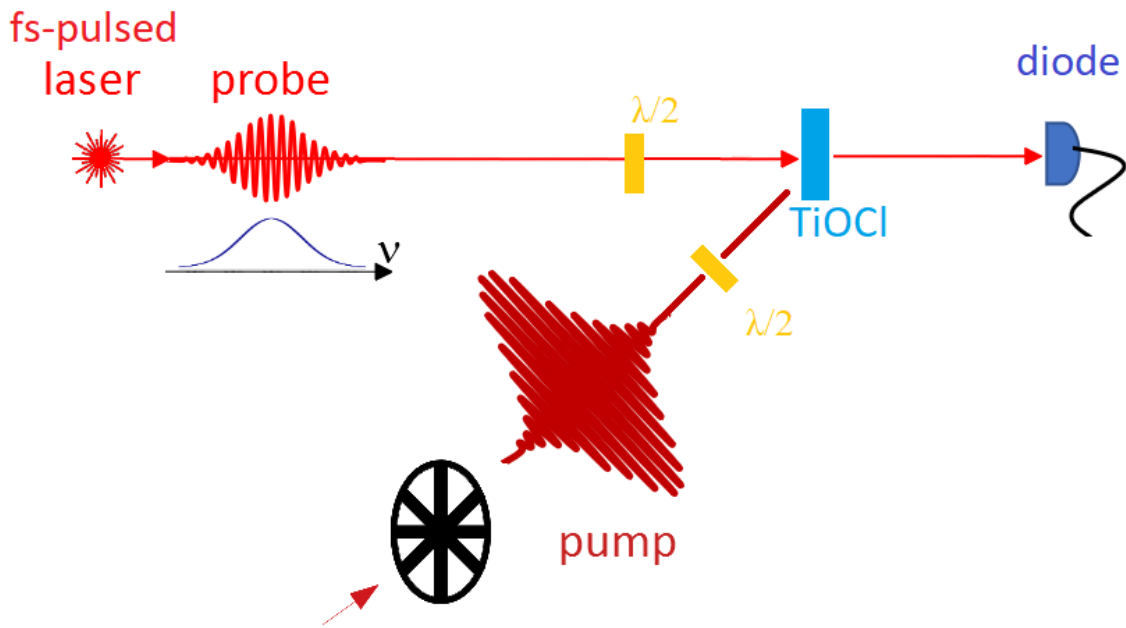


Figura 11: Schema del set-up sperimentale utilizzato per l'acquisizione di dati con il singolo diodo

3.3 Omodina: misure di quadratura di campo di singolo impulso risolte in frequenza

Infine, altre misure sono state prese utilizzando la tecnica di detezione omodina. Il set-up sperimentale per le misure in questo caso (Figura 12) è essenzialmente costituito da un interferometro, sui bracci del quale corrono distintamente oscillatore locale e probe (segnale). Il braccio dell'oscillatore può essere otticamente prolungato (da un'ottica indicata in figura come *LO delay*) per avere controllo sulla variabile ϕ , mentre il braccio del probe è munito di una $\lambda/2$ prima del campione di TiOCl. Un'ulteriore $\lambda/2$ è utilizzata sul pump, che inoltre passa attraverso il chopper. Infine, per isolare particolari frequenze nella rilevazione, probe ed oscillatore locale passano attraverso un tipo di *pulse shaper*, detto SLM (Spatial Light Modulator).

³i vari impulsi sono distanti temporalmente da 50 a 100 μs

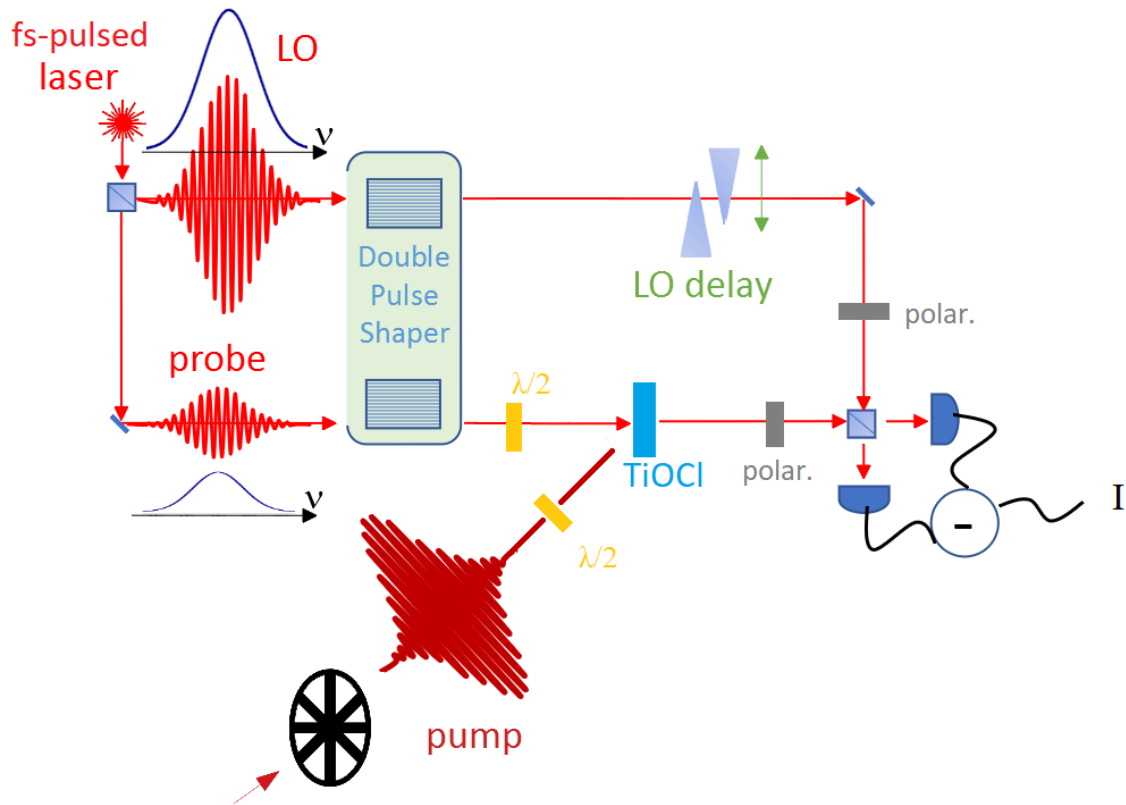


Figura 12: Schema del set-up sperimentale utilizzato per le misure con *omodina*.

Come visto nel paragrafo 2.2, è possibile rilevare dall'*omodina* una sola componente dello spettro del probe, nonostante quest'ultimo sia abbastanza esteso, a patto che lo spettro dell'oscillatore locale sia piccato intorno alla frequenza che si desidera rilevare. Per raggiungere questo scopo si ricorre ad un SLM, che funge da reticolo diffrattivo regolabile ed è composto da una display a cristalli liquidi di pixel (1050x1440) programmabili da computer: poichè tali cristalli sono birifrangenti, applicando un voltaggio ad una cella si modifica la direzione del cristallo e perciò l'indice di rifrazione del materiale visto dall'onda incidente.

Dopo essere stati dispersi in frequenza con un reticolo di diffrazione, le varie componenti di oscillatore locale e probe vengono mandate ciascuna in una diversa regione del display: in questo modo, regolando adeguatamente i pixel, si ha il controllo frequenza per frequenza di ampiezza, fase e direzione dell'onda che viene diffratta indietro sulla lente e che continuerà il cammino ottico (Figura 13).

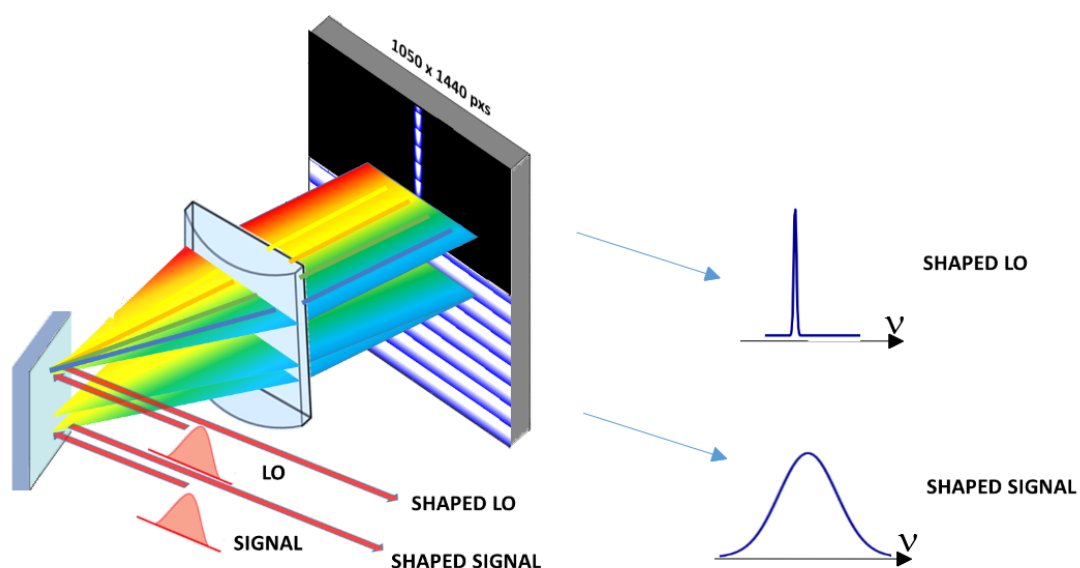


Figura 13: Schema di funzionamento dell'SLM. In figura, il segnale (probe) viene riflesso indietro in tutte le sue componenti. Per l'oscillatore locale, invece, viene riflessa indietro una sola frequenza (seppur con una certa larghezza), mentre le altre vengono disperse.

Tale possibilità di manipolazione dello spettro di un'onda è stata utilizzata, nel corso degli esperimenti con omodina, per selezionare una particolare frequenza (modo) nell'impulso dell'oscillatore locale.

4 Studio sperimentale di dinamica ultraveloce indotta da eccitazione orbitale

Nel presente capitolo vengono riportati i dati ed i grafici più significativi delle misure effettuate. Nel paragrafo 4.1 sono esposti alcuni risultati al variare dell'*angolo* di polarizzazione degli impulsi di pump e di probe, mentre nel 4.2 vengono mostrati altri dati ottenuti variando la *potenza* dei due fasci. Nei paragrafi 4.3 e 4.4, infine, vengono presentati dati e relativi fit di alcuni andamenti particolari della modulazione della trasmittanza del materiale studiato.

Il ritardo tra pump e probe è stato fatto variare in maniera discreta con step di differenza spaziale di cammino ottico di 0.002mm o 0.005mm , corrispondenti, rispettivamente, a ritardi temporali di 6.7fs o 16.7fs .

Il campione di TiOCl è stato prima esfoliato e poi posto sotto vuoto in un criostato, a temperatura ambiente.

4.1 Dipendenza dalla geometria di polarizzazione

Vengono riportati nel seguito i grafici ottenuti per diverse misure acquisite variando gli angoli di polarizzazione di pump e di probe. Per indicare l'angolo di polarizzazione di uno dei due fasci, si farà riferimento, per ora, all'asse a del cristallo. Ovvero, l'angolo di polarizzazione indicato sarà l'angolo tra l'asse a e la direzione di polarizzazione. Poichè il pump viene maggiormente assorbito se la sua polarizzazione è lungo a , con tale convenzione ci si aspetta minimo assorbimento (del pump) per $\alpha_{PUMP} = 90^\circ$ e massimo assorbimento per $\alpha_{PUMP} = 0^\circ$. Viceversa, poichè l'assorbimento del probe è massimizzato se quest'ultimo è polarizzato lungo b , si ottiene minimo assorbimento (del probe) per $\alpha_{PROBE} = 0^\circ$ e massimo assorbimento per $\alpha_{PROBE} = 90^\circ$.

Riportiamo i dati riferiti a 4 angoli di probe ($0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ$) e 7 angoli di pump ($0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ, 90^\circ$).

La quantità graficata (Figura 14) è $\Delta I(t)/I_{IN}$, dove $\Delta I(t) = I(t) - I_0$, $I(t)$ è la risposta dello spettrometro integrata in frequenza, I_0 corrisponde alla media, su *tempi negativi*⁴, di $I(t)$ ed infine I_{IN} è l'intensità del fascio incidente sul campione.

E' possibile notare come in tutti i casi è presente una modulazione della *trasmittività*, a seguito dell'arrivo del pump. Inoltre, al decrescere dell'angolo del pump si osserva una crescita nel valore di minimo della curva ed una dinamica temporalmente più lunga.

In Figura 15, invece, vengono riportati dei plot polari del modulo del valore minimo della curva in funzione dell'angolo del pump. Il minimo si riferisce al valore percentuale di $\Delta I(t)/I_0$.

Da questo punto, si discuterà principalmente di 4 tipi di misure, in base alla direzione di polarizzazione dei fasci di pump e di probe incidenti sul campione. Se la polarizzazione del pump è parallela all'asse a del cristallo si registra massimo assorbimento di tale fascio (Figura 5), perciò indicheremo tale situazione con *max pump*, viceversa indicheremo con *min pump* la situazione in cui la polarizzazione del pump è parallela all'asse b . Similmente vengono indicate con *min probe* e *max probe* le configurazioni in cui il probe è parallelo, rispettivamente, all'asse a e all'asse b .

⁴Ponendo lo zero dell'asse temporale quando pump e probe arrivano contemporaneamente sul campione, si parla di tempi negativi/positivi quando il probe arriva precedentemente/successivamente al pump.

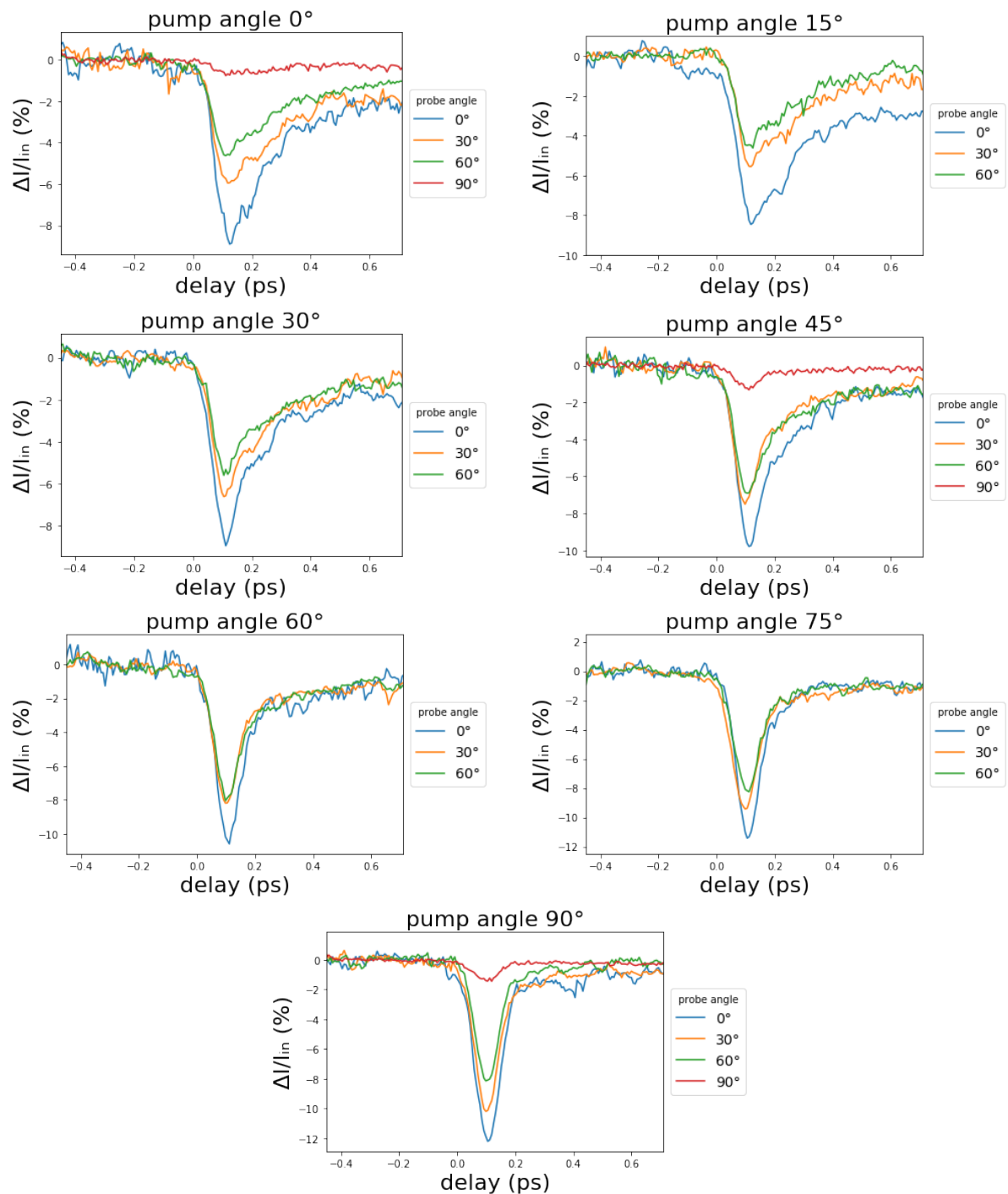


Figura 14: Modulazione della trasmittanza in funzione del delay tra pump e probe. Ogni grafico è riferito ad un determinato angolo del pump. Dati presi con lo spettrometro.

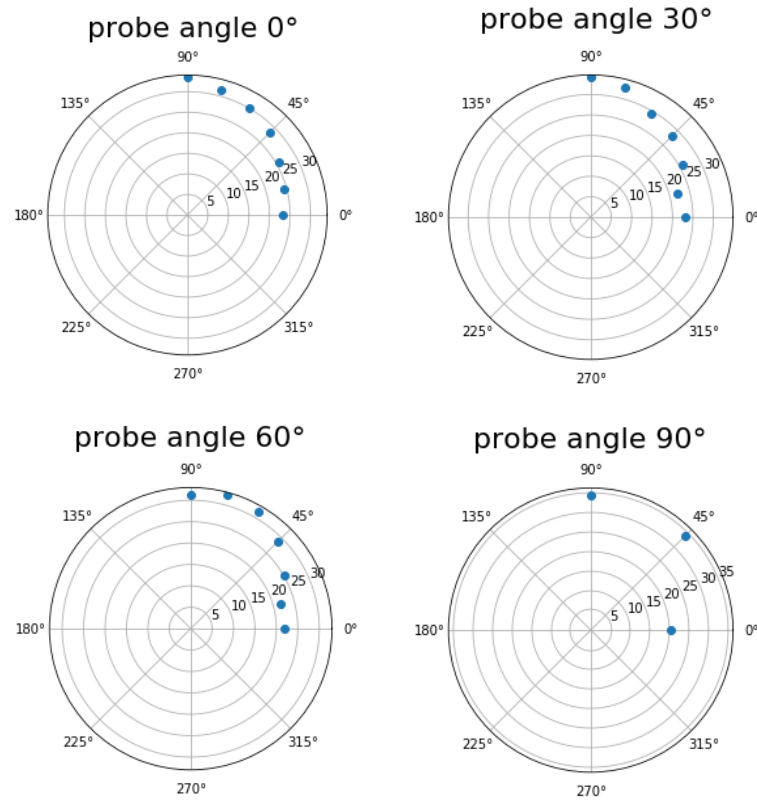


Figura 15: Plot polari del minimo percentuale della curva $\Delta I(t)/I_0$. L'angolo polare si riferisce all'angolo di pump, mentre la distanza del punto dal centro corrisponde al modulo del valore minimo della curva. Ogni plot si riferisce ad un determinato angolo di probe. Dati presi con lo spettrometro.

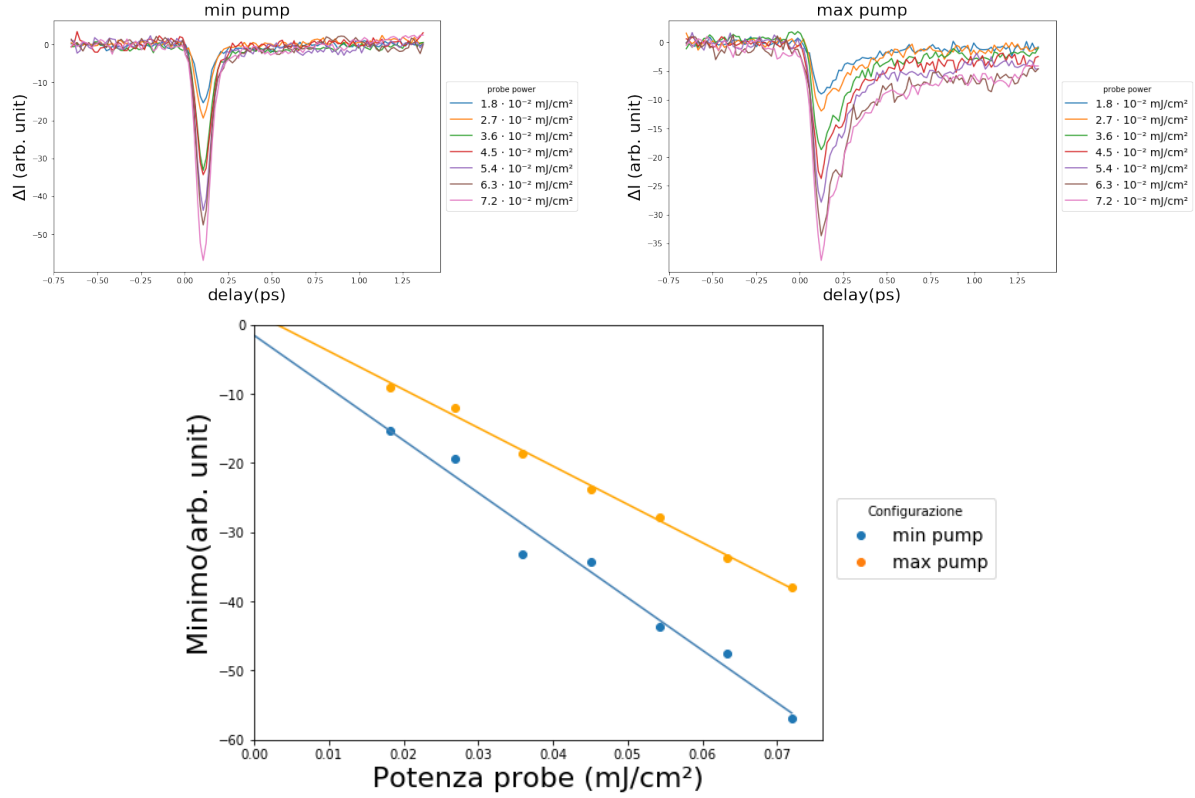


Figura 16: In alto: modulazione della trasmissività al variare della potenza del probe, nei due casi di minimo e massimo assorbimento della pompa (*min pump* e *max pump*). In basso: valore del minimo dei plot soprastanti, in funzione della potenza del fascio, e fit lineare. Dati presi con lo spettrometro.

4.2 Dipendenza dalla potenza degli impulsi

Sono state effettuate misure anche al variare della potenza dei fasci di pump e di probe, incidenti sul campione. Per il probe è stato utilizzato un set di 7 potenze (da $1.8 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ a $7.2 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ per impulso). Similmente, per il pump è stato utilizzato un set di 7 potenze (da $6.4 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ a $13.6 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ per impulso).

Vengono dapprima (Figura 16) riportati i grafici delle misure acquisite variando la potenza del probe e mantenendo quella del pump a $14.5 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$, in seguito (Figura 17) sono presenti i dati ottenuti variando la potenza del pump e mantenendo fissa quella del probe a $8.1 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$. In entrambi i casi, viene mostrato anche il grafico del valore del minimo al variare della potenza interessata, sovrapposto ad un fit lineare.

Si noti che, per i dati riportati al variare della potenza del probe, è graficato $\Delta I(t)$ in unità arbitrarie.

Anche grazie all'aiuto del fit, è possibile notare come all'aumentare della potenza del probe il minimo della curva decresca linearmente. All'aumentare della potenza del pump, invece, il minimo della curva *in percentuale* decresce linearmente fino ad una potenza di circa $11.5 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ e poi satura.

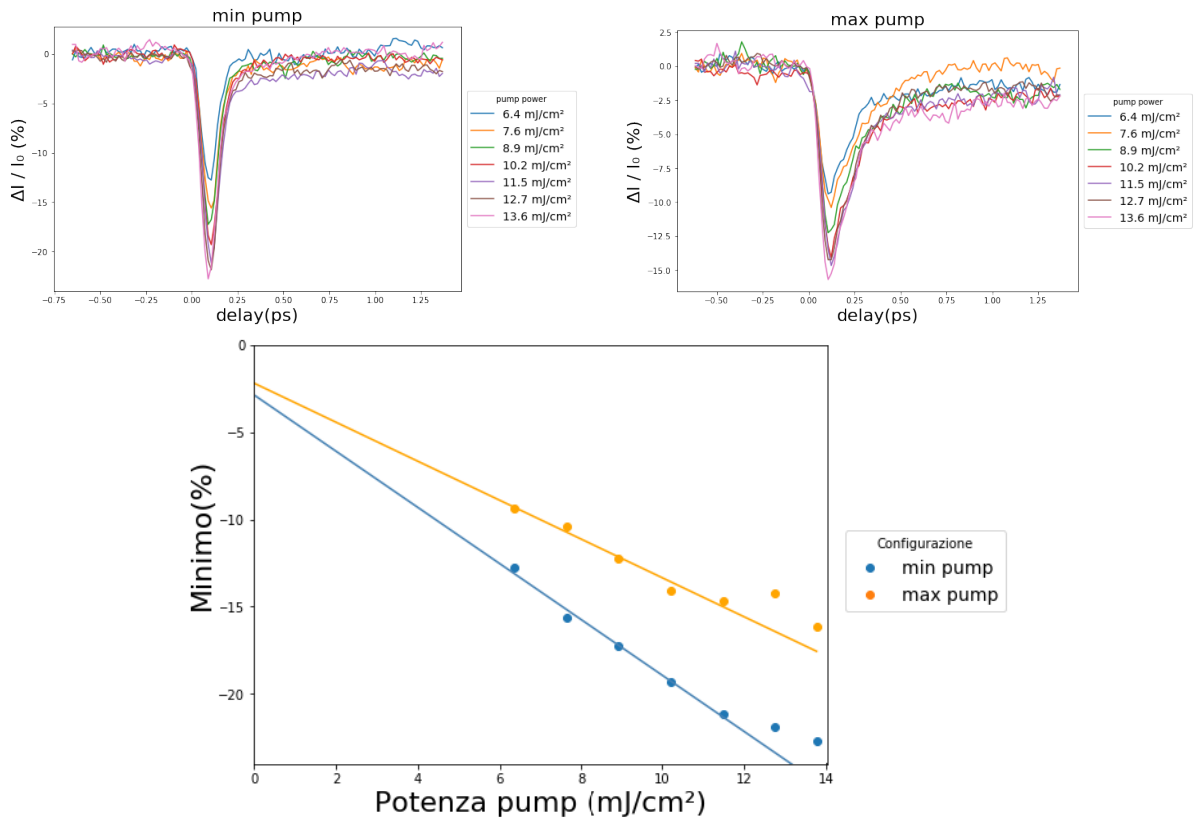


Figura 17: In alto: modulazione della trasmissività al variare della potenza della pompa, nei due casi di minimo e massimo assorbimento della stessa (*min pump* e *max pump*). In basso: valore del minimo dei plot soprastanti, in funzione della potenza del fascio, con fit lineare sovrapposto. Il fit è effettuato sui dati con potenza fino a $11.5 \frac{mJ}{cm^2}$. Dati presi con lo spettrometro.

4.3 Analisi quantitativa della dinamica di rilassamento

Dai dati finora riportati si nota come la trasmittanza, in funzione del delay, abbia un minimo, a seguito del quale torna a crescere avvicinandosi al valore che assumeva a tempi negativi. Tale dinamica appare più o meno rapida, in base alla polarizzazione del pump. Quando questo è in condizione di massimo assorbimento la dinamica risulta più lenta, e al contrario quando il pump viene assorbito in minima parte la modulazione della trasmittanza segue una dinamica più rapida.

Per quantificare la durata di tali dinamiche, è possibile effettuare un fit esponenziale sui dati, utilizzando come funzione di fit $f(t) = Ae^{-\frac{t-t_0}{\tau}} + c$ e lasciando liberi i parametri A, t_0, τ e c . La durata di tali dinamiche sarà dunque strettamente legata al parametro di fit τ .

Di seguito vengono mostrati i dati relativi a 4 configurazioni, distinte da massimo e minimo assorbimento di pump e probe (Figura 18). Affiancati a tali grafici vi sono i fit esponenziali della fase di crescita della trasmittanza, a seguito del minimo.

Dai grafici si nota che le funzioni esponenziali riproducono abbastanza bene i dati sperimentali. Riportiamo di seguito i valori del parametro τ nelle diverse configurazioni.

$\tau(\text{ps})$	Min probe	Max probe
Min pump	0.076 ± 0.006	0.046 ± 0.006
Max pump	0.144 ± 0.006	0.159 ± 0.009

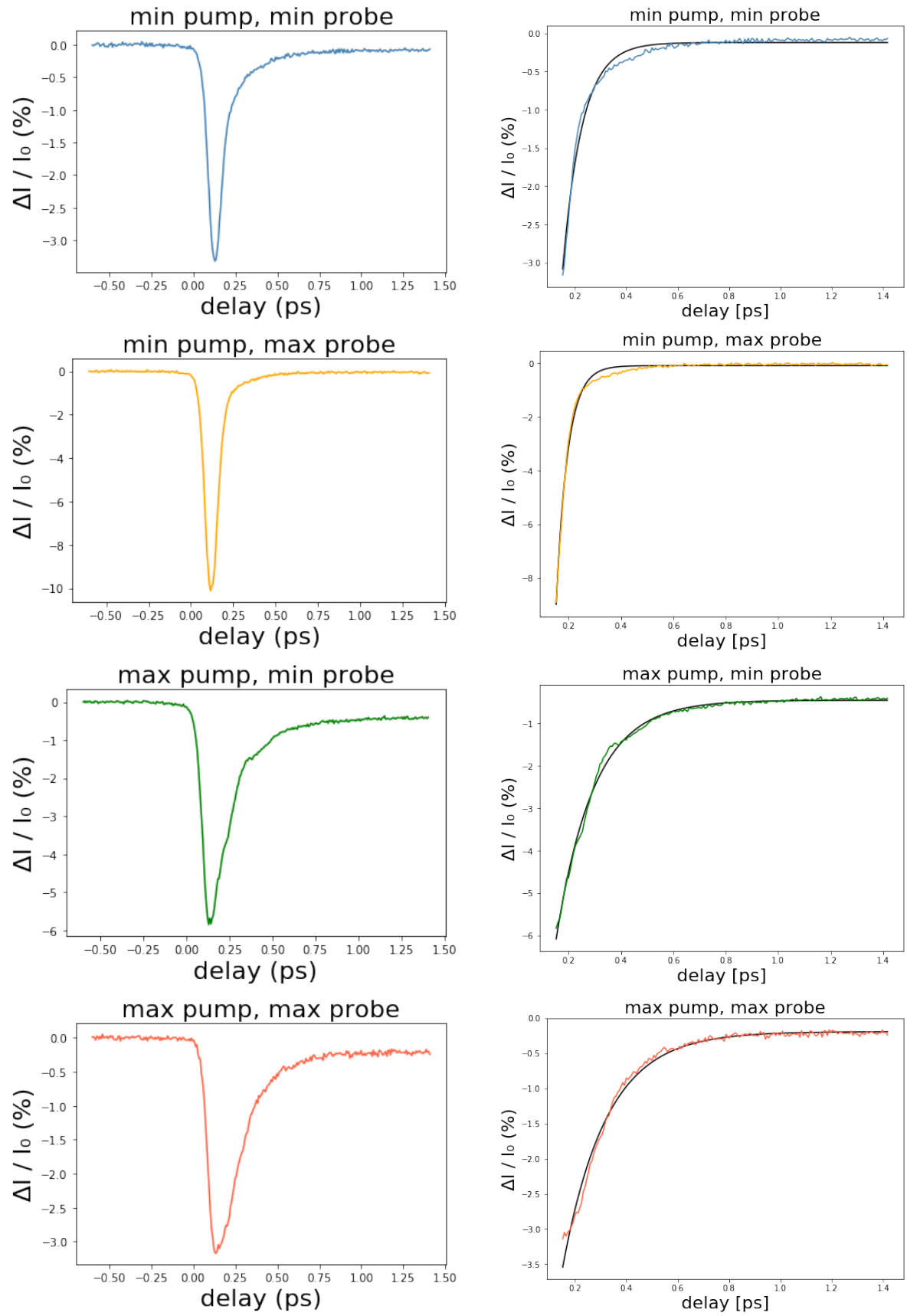


Figura 18: Andamento della trasmittanza nelle diverse configurazioni riportate come titolo del grafico. A fianco, i relativi fit esponenziali della fase di crescita. Dati presi con il fotodiodo.

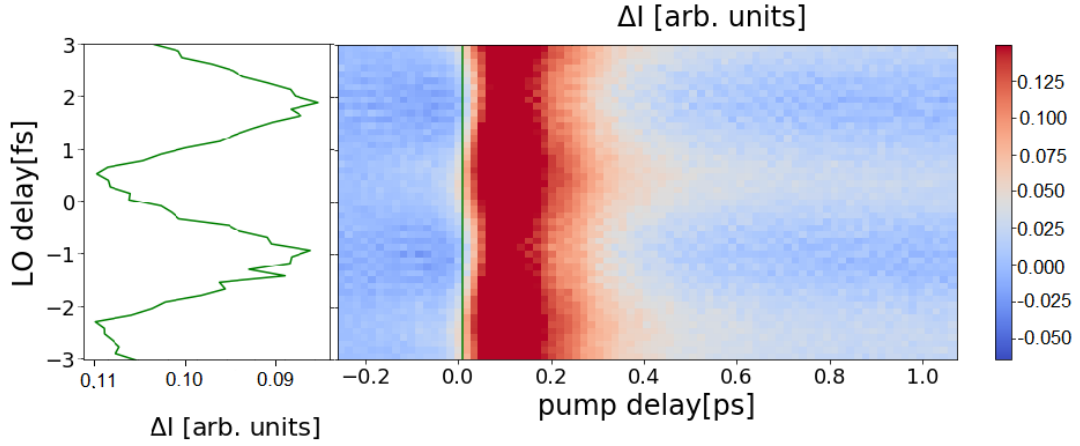


Figura 19: Mappa di $\Delta I(\Phi, t) = I_P(\Phi, t) - I_U(\Phi, t)$, proporzionale alla quadratura del campo del probe, funzione del ritardo della pompa t e del ritardo dell'oscillatore locale Φ . Affianco, viene riportata anche la quadratura ad un ritardo fissato del pump, indicato sulla mappa con una linea verde verticale. Con un fit su tali dati si estrapolano ampiezza e fase della quadratura.

4.4 Dinamica di fase e ampiezza della quadratura di campo

Nel presente paragrafo vengono infine riportati set di dati ottenuti tramite l'utilizzo dell'omodina, tecnica che permette di monitorare anche ampiezza e fase della quadratura del campo del probe.

I dati acquisiti sono risolti in frequenza e si riferiscono a 13 modi selezionati dello spettro del probe. Tali modi sono selezionati con uno step di frequenza tra uno ed il successivo di $1.5THz$, e vanno da $389.5THz$ a $407.5THz$. Ogni frequenza selezionata possiede una larghezza di banda di $0.2THz$.

A titolo esemplificativo, viene illustrato nel seguito il metodo utilizzato per estrapolare ampiezza e fase della quadratura del campo del probe dalla risposta dell'omodina. In analogia con il paragrafo 2.1, chiamiamo tale risposta $I(\Phi, t)$ (tralasciando il simbolo di operatore e quello di valore di aspettazione, per non appesantire la notazione), funzione del ritardo del pump t e del ritardo in fase dell'oscillatore locale Φ . Come evidenziato anche nel paragrafo 2.2, tale risposta è proporzionale alla quadratura del campo $x(\Phi, t)$. Aggiungendo il pedice P/U per indicare il caso dinamico/statico (pumped/unpumped), viene graficato $\Delta I(\Phi, t) = I_P(\Phi, t) - I_U(\Phi, t)$ in Figura 19. Tale grafico si riferisce ad una frequenza specifica dell'oscillatore locale. Ancora in Figura 19 viene riportata anche la quadratura (funzione del ritardo in fase del LO) ad uno specifico ritardo del pump, sulla mappa indicato con una riga verde.

A partire da questi dati, per ogni ritardo del pump e per ogni frequenza del LO, viene effettuato un fit sinusoidale e si ottengono le stime dei valori di ampiezza A e fase ϕ della quadratura del campo.

Per verificare la bontà di tale fit, inoltre, per ogni ritardo del pump viene sottratto ai dati sperimentali una funzione sinusoidale con parametri ampiezza e fase ottenuti dal fit, per ricavare una mappa dello scarto, funzione di t e Φ , mostrata in Figura 20.

Nel seguito vengono riportate le dinamiche di ampiezza e fase della quadratura del campo per varie misure effettuate. Dapprima vengono presentate (Figura 21) le mappe⁵

⁵Grafici bidimensionali in funzione della frequenza del probe analizzata e del delay del pump.

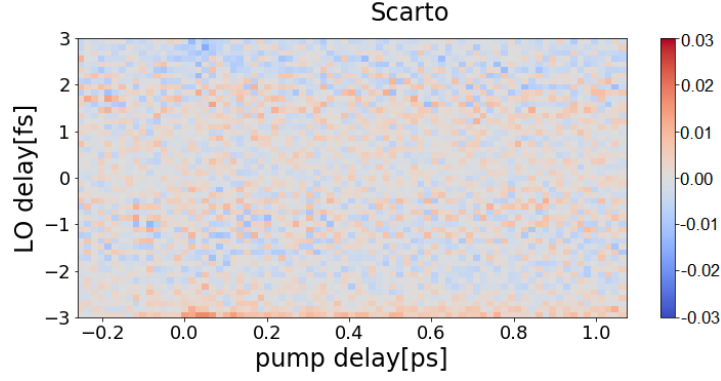


Figura 20: Mappa dello scarto dal fit. La grandezza graficata è $\Delta I(\Phi, t)_{DATI} - \Delta I(\Phi, t)_{FIT}$, dove $I(\Phi, t)_{FIT}$ (sia per il caso dinamico con pompa, sia per il caso statico senza pompa), a tempo fissato, è la funzione seno con parametri ampiezza e fase ottenuti dal fit. Come si evince dall'assenza di modulazioni particolari nella mappa mostrata, il fit riproduce l'andamento dei dati sperimentali.

di fase e ampiezza per un set di 4 misure nelle 4 diverse configurazioni (già precedentemente distinte) e con un campione di spessore $\Delta x \approx 50 \mu m$ ⁶. Per tali misure è stato utilizzato un pump con fluensa $14 \frac{mJ}{cm^2}$ ed un probe con fluensa $2 \cdot 10^{-4} \frac{mJ}{cm^2}$. Dette t (delay) e ν (frequenza del probe) le variabili della grandezza graficata, la mappa dell'ampiezza riporta il valore percentuale di $\Delta A(t, \nu)/A_U(t, \nu)$, dove $\Delta A(t, \nu) = A_P(t, \nu) - A_U(t, \nu)$ e $A_{P(U)}(t, \nu)$ è l'ampiezza nel caso dinamico (statico), anche detto *Pumped* (*Unpumped*).

La mappa della fase, invece, riporta il valore di $\Delta \phi(t, \nu) = \phi_P(t, \nu) - \phi_U(t, \nu)$.

E' possibile notare che, così come l'ampiezza, anche la fase subisce una modulazione, particolarmente evidente durante l'overlap e che va avanti anche a tempi positivi.

Di particolare interesse è un altro set di dati, relativi alle 2 configurazioni con massimo assorbimento del probe ed assorbimento del pump nei due casi opposti (*min pump, max probe* e *max pump, max probe*). Tali dati si riferiscono al campione più sottile ($\Delta x \approx 6 \mu m$) ed è stato utilizzato un pump con fluensa $2.9 \frac{mJ}{cm^2}$ ed un probe con fluensa $3 \cdot 10^{-4} \frac{mJ}{cm^2}$.

Per ogni frequenza, nella misura *max pump, max probe*, è stato effettuato un fit esponenziale dell'andamento di ampiezza e fase. I parametri $\tau(ps)$ ottenuti tramite tali fit sono riportati nella tabella seguente:

⁶I dati esposti nel presente lavoro fanno riferimento ad uno stesso campione, che ha tuttavia subito un'esfoliazione che ha portato lo spessore dello stesso da un valore di $\Delta x = 47 \pm 6 \mu m$ (in tal caso parleremo di *campione spesso*) ad un valore di $\Delta x = 5.8 \pm 0.8 \mu m$ (*campione sottile*). Si consulti l'Appendice per un approfondimento a riguardo.

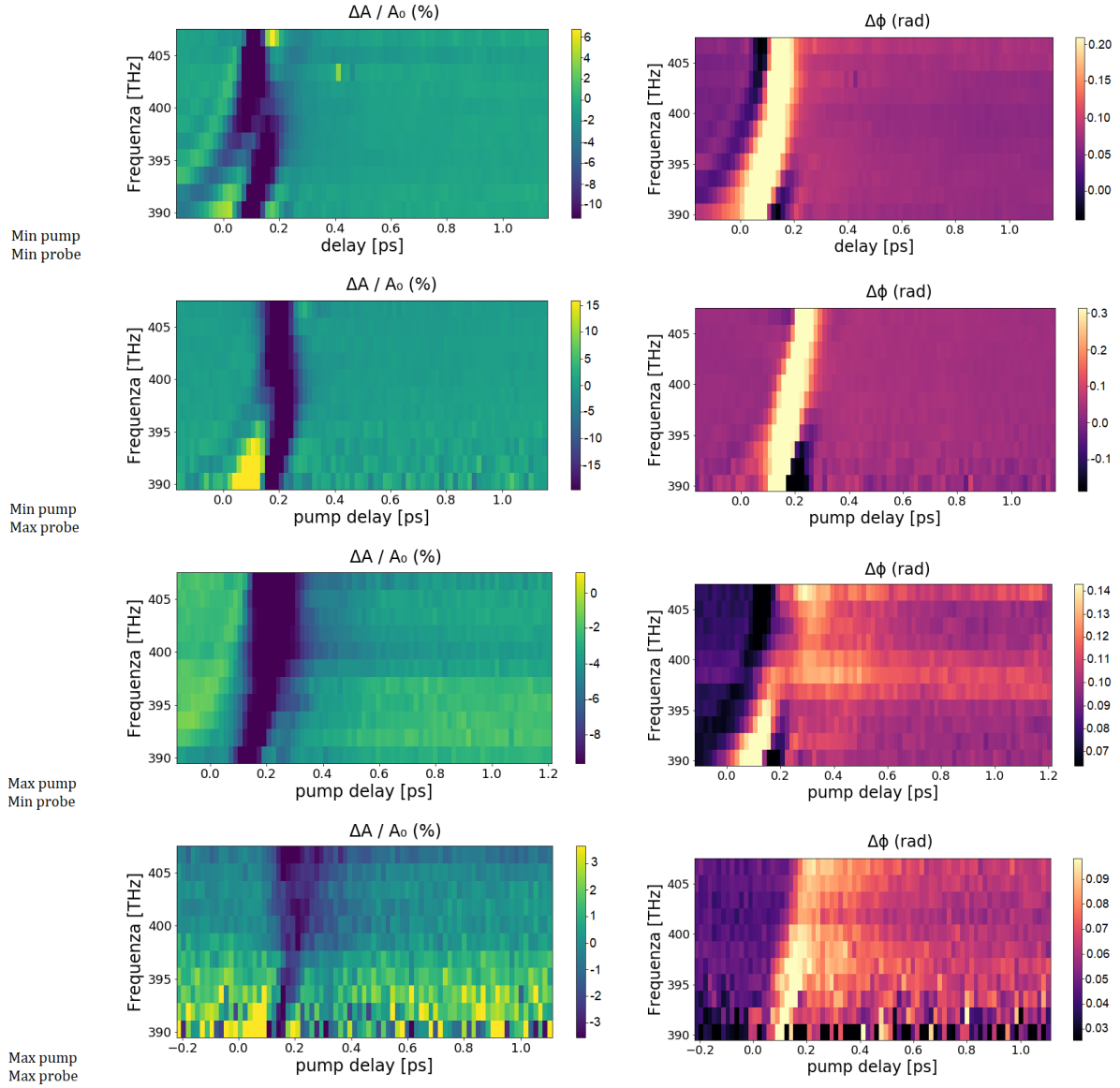


Figura 21: Mappe di ampiezza (colonna sinistra) e fase (colonna destra) per 4 configurazioni (riportate sulla sinistra), il base al minimo/massimo assorbimento di pump e probe. Dati acquisiti tramite omodina e con il campione più spesso.

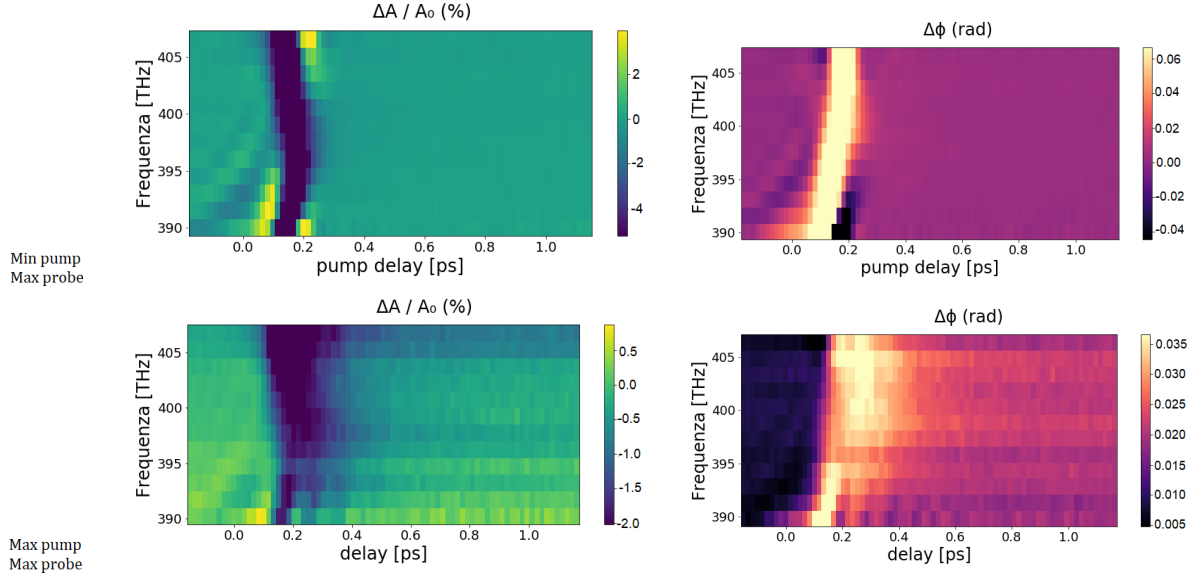


Figura 22: Mappe di ampiezza (colonna sinistra) e fase (colonna destra) del set con 2 configurazioni: la prima riga si riferisce al minimo assorbimento della pompa, la seconda riga al massimo assorbimento della pompa. Entrambe sono in massimo assorbimento del probe. Si noti, nel caso di *max pump*, *max probe*, la presenza di oscillazioni alle frequenze minime e massime, sia in fase che in ampiezza. Dati acquisiti tramite omodina e con il campione più sottile.

Frequenza(THz)	Max pump and Ampiezza	max probe Fase
389.5	$0.13 \pm 0.06\text{ps}$	/
391	$0.18 \pm 0.04\text{ps}$	$0.13 \pm 0.05\text{ps}$
392.5	$0.21 \pm 0.03\text{ps}$	$0.12 \pm 0.02\text{ps}$
394	$0.25 \pm 0.06\text{ps}$	$0.14 \pm 0.03\text{ps}$
395.5	$0.26 \pm 0.07\text{ps}$	$0.16 \pm 0.03\text{ps}$
397	$0.28 \pm 0.08\text{ps}$	$0.19 \pm 0.04\text{ps}$
398.5	$0.25 \pm 0.06\text{ps}$	$0.21 \pm 0.04\text{ps}$
400	$0.21 \pm 0.04\text{ps}$	$0.21 \pm 0.03\text{ps}$
401.5	$0.19 \pm 0.03\text{ps}$	$0.19 \pm 0.03\text{ps}$
403	$0.16 \pm 0.02\text{ps}$	$0.18 \pm 0.04\text{ps}$
404.5	$0.14 \pm 0.02\text{ps}$	$0.19 \pm 0.03\text{ps}$
406	$0.14 \pm 0.02\text{ps}$	$0.14 \pm 0.02\text{ps}$
407.5	$0.14 \pm 0.03\text{ps}$	$0.15 \pm 0.03\text{ps}$

Nelle mappe (Figura 22) che si riferiscono alla misura in massimo assorbimento di entrambi i fasci, sono visibili delle oscillazioni tanto in fase quanto in ampiezza, soprattutto per le frequenze non centrali dello spettro (per le frequenze minori da 389.5THz a 392.5THz e per le frequenze maggiori da 404.5THz a 407.5THz). Tali oscillazioni tendono a decrescere in ampiezza fino a scomparire dopo qualche frazione di picosecondo.

Poichè le suddette oscillazioni sono meglio visibili per le frequenze esterne dello spettro, è interessante confrontare l'andamento di ampiezza e fase della minima (389.5THz) e della massima (407.5THz) frequenza acquisita.

Osservando il grafico in Figura 23, si può notare come i vari andamenti siano correlati: le oscillazioni delle due ampiezze sono tra loro in *antifase* (sfasamento di π , ovvero dove un'oscillazione presenta un massimo, l'altra presenta un minimo, e viceversa), mentre le oscillazioni delle due fasi sono tra loro in *fase* (massimi e minimi dell'oscillazione allineati).

In aggiunta a ciò, le oscillazioni tra un'ampiezza ed una fase sono sfasate di $\pm \frac{\pi}{2}$ (ovvero, dove la fase presenta un punto tra massimo e minimo, l'ampiezza presenta un massimo o un minimo e viceversa).

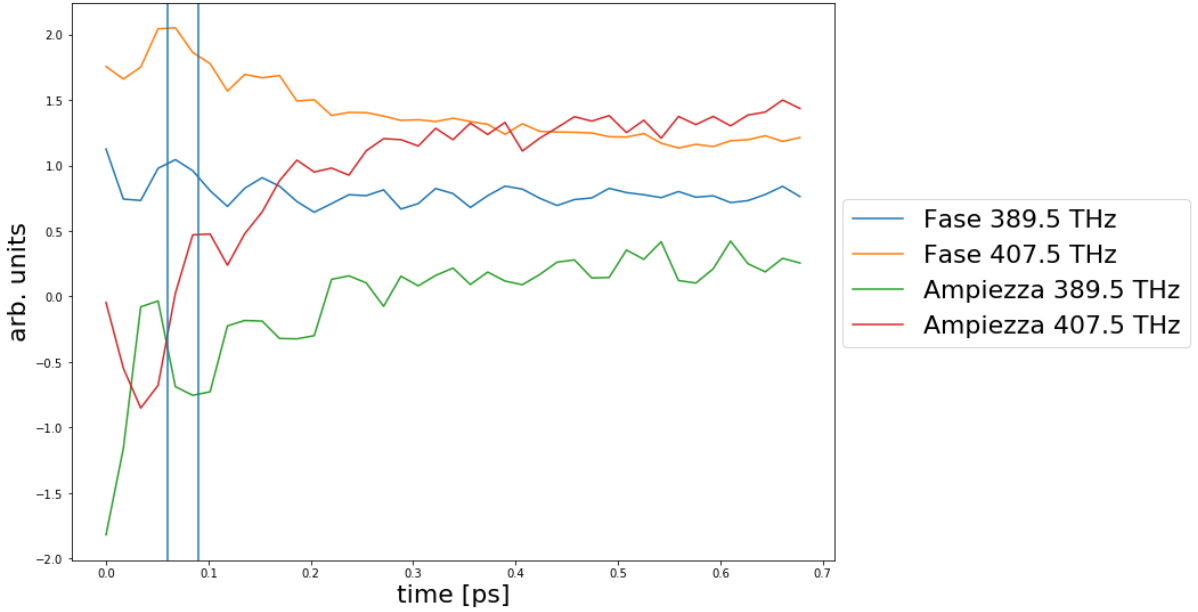


Figura 23: Andamenti di fase e ampiezza delle frequenze massime e minime dello spettro analizzato. Tramite le linee verticali è possibile riconoscere gli sfasamenti tra le diverse oscillazioni.

Come riscontrato già nel paragrafo 4.3, l'andamento complessivo delle modulazioni della trasmittanza è ben approssimato da una curva esponenziale. Nell'ipotesi in cui l'andamento esponenziale sia sommato alle oscillazioni visibili, si può pensare di isolare le oscillazioni delle curve in Figura 23.

A questo scopo, si decide di applicare un fit esponenziale alle curve stesse e successivamente sottrarre tale esponenziale alla curva corrispondente, ottenendo così un andamento oscillante. Il procedimento descritto è riportato, a titolo esemplificativo, in Figura 24, per l'andamento dell'ampiezza di frequenza $407.5 THz$, ma è stato effettuato per ampiezza e fase di tutte le frequenze.

Utilizzando la stessa notazione del paragrafo 4.3, il parametro τ della curva esponenziale (Figura 24, sinistra) risulta essere $\tau = 0.14 \pm 0.03 ps$.

E' interessante notare come la curva ottenuta (Figura 24, destra, in azzurro) rappresenti un'oscillazione con ampiezza decrescente nel tempo. L'andamento temporale dell'ampiezza dell'oscillazione, inoltre, sembra seguire a sua volta un andamento esponenziale (evidenziato in arancione nel grafico suddetto) con stesso parametro $\tau = 0.14 ps$ dell'andamento esponenziale precedentemente sottratto.

Per conoscere la frequenza delle oscillazioni finora discusse, è stata effettuata una *trasformata di Fourier* delle oscillazioni di ampiezze e fasi delle diverse frequenze. In Figura 25

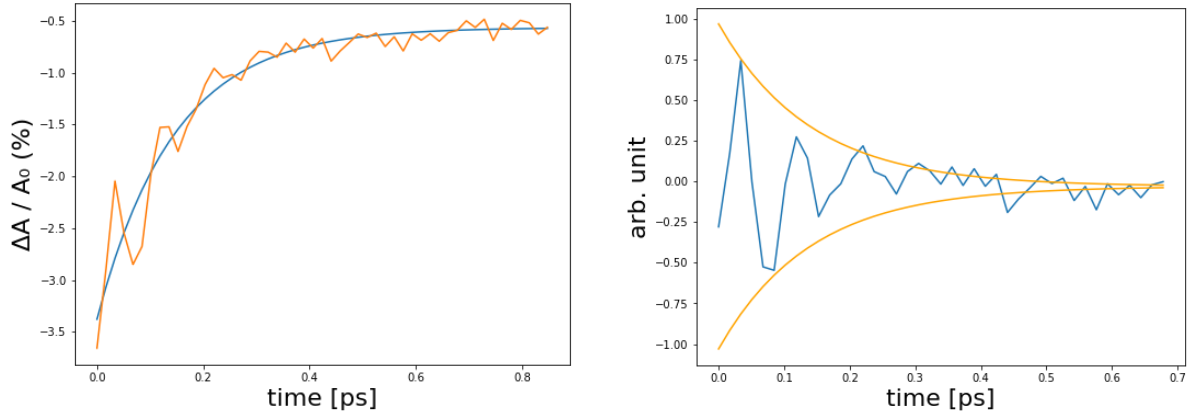


Figura 24: Modulazione, a sinistra, dell'ampiezza a tempi positivi per la frequenza $407.5 THz$, in arancione, e fit esponenziale, in azzurro. Sottraendo a tale modulazione la curva esponenziale, si ottiene l'andamento oscillante che nel grafico sulla destra è raffigurato in azzurro. Si noti come tali oscillazioni sembrano essere modulate da un'ulteriore andamento esponenziale, con lo stesso parametro τ del precedente.

viene mostrato il grafico del modulo della trasformata, riferito ad ampiezza e fase delle sole frequenze esterne dello spettro.

Complessivamente, le oscillazioni hanno una frequenza centrata intorno agli $11 THz$, sebbene vi sia un'incertezza di $1 THz$ a causa della bassa risoluzione.

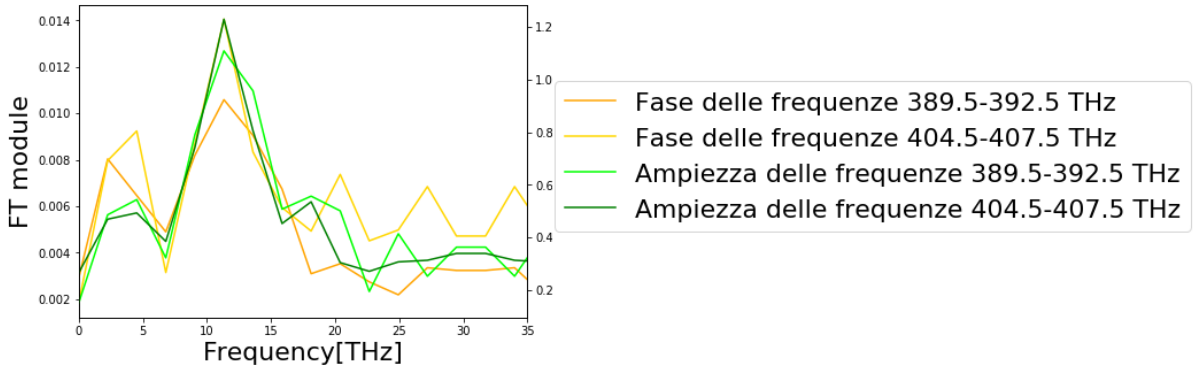


Figura 25: Modulo della trasformata di Fourier delle oscillazioni che si riferiscono ad ampiezza e fase delle frequenze minori ($389.5 - 392.5 THz$) e maggiori ($404.5 - 407.5 THz$) dello spettro del probe.

Infine, in Figura 26 vengono riportate le mappe (una per le oscillazioni dell'ampiezza, un'altra per quelle della fase) del modulo della trasformata di Fourier, in funzione della frequenza d'oscillazione (asse orizzontale) e della frequenza del probe (asse verticale). Si nota un valore più alto, soprattutto per l'ampiezza, alle frequenze minime e massime del probe e ad una frequenza di oscillazione di $10 - 15 THz$.

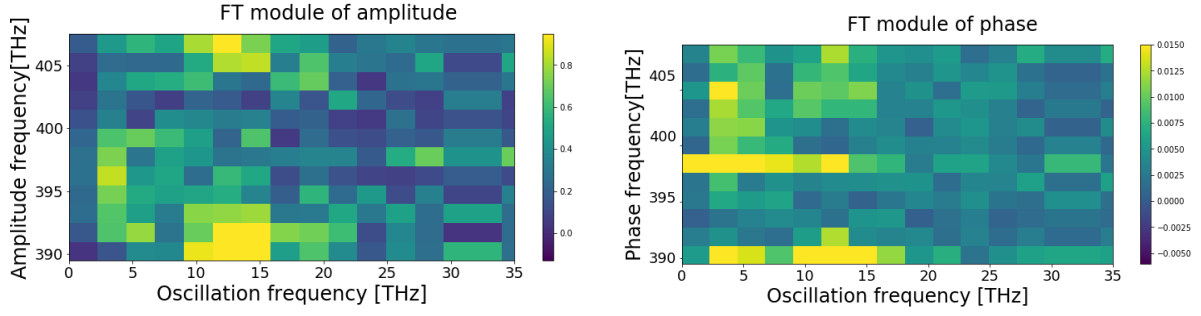


Figura 26: Modulo della trasformata di Fourier delle oscillazioni che si riferiscono ad ampiezza (sinistra) e fase (destra). Sull'asse orizzontale vi è la frequenza d'oscillazione, variabile della trasformata di Fourier, mentre sull'asse verticale vi è la frequenza del probe da cui è stato estrapolato l'andamento oscillante.

5 Ipotesi descrittiva della dinamica orbitale

Nel presente capitolo viene proposta un'ipotesi di interpretazione dei dati raccolti e presentati nel capitolo 4.

In particolare, nel paragrafo 5.1 viene mostrato come l'eccitazione indotta dal fascio di pump induca una transizione orbitale dd nell'elettrone $3d$ dello ione Ti^{3+} , nel paragrafo 5.2 invece viene valutata l'ipotesi di un trasferimento di carica di tipo Mott tra siti adiacenti, indotta dal probe. Nei successivi due paragrafi, infine, viene dapprima discusso un accoppiamento del tipo *spin-Peierls* che porta a delle interazioni tra Ti lungo la catena quasi-unidimensionale lungo l'asse a , ed infine viene trattato il legame che intercorre tra l'interazione appena citata, l'eccitazione orbitale ed il modo vibrazionale del reticolo cristallino che si deduce dai dati.

Osservando i dati riportati nel capitolo precedente, si nota innanzitutto la presenza di una modulazione dell'assorbimento del campione, dovuta all'eccitazione indotta dal pump. Infatti la dinamica di tale modulazione è fortemente dipendente dalla direzione di polarizzazione del pump. Di questa eccitazione si discute nel seguente paragrafo.

5.1 Modifica della struttura orbitale indotta dal processo di pompa

Un impulso della pompa utilizzata nei vari esperimenti, avendo lunghezza d'onda $\lambda_{pump} = 1642nm$, possiede un'energia di $E_{pump} = 0.76eV$. Osservando il grafico in Figura 5, si nota che quando il fascio in questione è polarizzato lungo l'asse a (condizione di *max pump*) del cristallo, l'impulso stimola un'eccitazione orbitale dell'elettrone $3d$ del Ti^{3+} . Mentre in condizione di equilibrio tale elettrone occupa l'orbitale $3d_{y^2-z^2}$ (*ground state*, raffigurato in Figura 4), l'eccitazione del pump gli fornisce un'energia sufficiente a spostarlo sull'orbitale $3d_{xz}$ [15]. Tale transizione dd sarebbe vietata secondo l'approssimazione di dipolo, poichè i due orbitali condividono lo stesso numero quantico secondario $l = 2$: in realtà, la vicinanza dei orbitali p dei ligandi che circondano Ti provoca una ridistribuzione spaziale della densità di carica degli orbitali $3d$ di Ti. Questo fa sì che, come riportato nella referenza [7], tali orbitali non siano *puri* d , ma presentino dei caratteri simili ad orbitali p che rendono possibile la transizione discussa. In particolare, come riportato da Rückamp R. et al., il ground state corrisponde ad un orbitale $d_{y^2-z^2}$ che mostra alcuni caratteri tipici di un orbitale p_z .

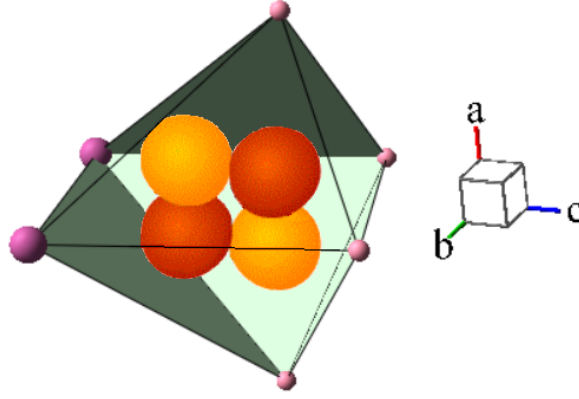


Figura 27: Distribuzione spaziale di carica dell'orbitale d_{xz} , eccitato dalla pompa. Mentre il ground state giace nel piano bc , l'orbitale raffigurato in figura giace nel piano ac .

La densità di carica dell'orbitale d_{xz} eccitato dalla pompa è raffigurata spazialmente, nel tetraedo centrato intorno ad uno ione Ti, in Figura 27.

Tramite un'analisi della larghezza della banda di assorbimento [7] di tale orbitale, è possibile dedurre approssimativamente il tempo medio di vita di un orbitale di tale genere, prima che decada nello stato di ground state $d_{y^2-z^2}$. Un'analisi di questo tipo fornisce il risultato $\tau_{d_{xz}} \approx 1fs$, che sarà utile per alcune considerazioni riportate nel prossimo paragrafo.

5.2 Trasferimento di carica tra siti adiacenti

Un impulso del probe utilizzato nei vari esperimenti, avendo lunghezza d'onda $\lambda_{probe} = 745nm$, possiede un'energia di $E_{probe} = 1.66eV$. Infatti, è stata scelta questa lunghezza d'onda per tale fascio per via della presenza di un'altra eccitazione orbitale dd , come visibile in Figura 5, nella regione che va approssimativamente da $1.45eV$ a $1.7eV$, nel caso in cui la polarizzazione del probe sia parallela all'asse b (condizione di *max probe*). Tale eccitazione porta l'elettrone del Ti dall'orbitale di ground state $d_{y^2-z^2}$ all'orbitale d_{yz} .

Tuttavia, basandosi sui dati riportati del capitolo 4, si nota che la modulazione nell'assorbimento del campione non dipende fortemente dalla polarizzazione del probe, dipendenza che dovrebbe sussistere se l'effetto del probe fosse effettivamente l'eccitazione di una transizione dd . Tale considerazione fa supporre che l'assorbimento del probe non sia dovuto ad un'eccitazione orbitale di ground state.

Tramite un'analisi quantitativa delle energie in gioco, si può supporre che il fascio di probe venga assorbito tramite un processo detto *excited state absorption* (EXA): un fotone del probe, cioè, viene assorbito dal materiale allo scopo di eccitare un elettrone che si trova inizialmente già in uno stato eccitato, e non nel ground state. Tramite tale processo l'elettrone raggiunge un'energia superiore a quella che raggiungerebbe se si trovasse inizialmente nel ground state.

Come è evidente nel grafico riportato in Figura 28[15], per il $TiOCl$ oltre i $2eV$ è presente una larga regione di assorbimento in entrambe le polarizzazioni, successivamente al *Mott gap*. Eccitare un elettrone in questa regione di assorbimento significa provocare un *trasferimento di carica* tra siti di Ti adiacenti [15] lungo l'asse b (Figura 6).

A supporto di tale tesi vi è innanzitutto l'indipendenza di tale trasferimento dalla pola-

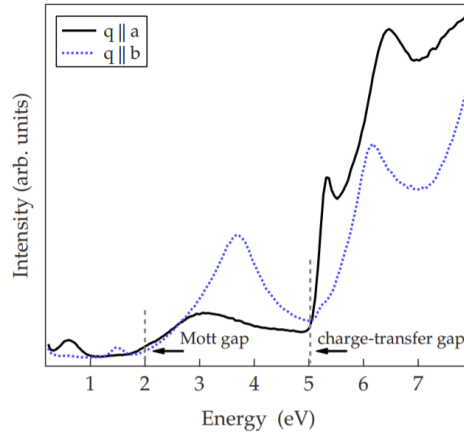


Figura 28: Assorbimento di TiOCl in funzione dell'energia del fascio incidente, nelle due diverse polarizzazioni. Sotto i 2eV si possono notare le regioni di transizione orbitale dovute al pump e al probe, rispettivamente nelle polarizzazioni parallele all'asse a e b , mentre oltre i 2eV , dopo il Mott gap, è evidente una larga regione di assorbimento di tipo Mott, in entrambe le polarizzazioni [15].

rizzazione del probe (come si evince dai dati sperimentali), insieme all'aspetto energetico. Se infatti supponiamo che un fotone del probe ($E_{\text{probe}} = 1.66\text{eV}$) viene assorbito da un elettrone che è stato già eccitato dal pump nell'orbitale d_{xz} ($E_{d_{xz}} \approx 0.65\text{eV}$ [7]), otteniamo come risultato che l'elettrone possiede complessivamente un'energia di circa 2.3eV dal ground state, valore che rientra appieno della regione di assorbimento di tipo Mott. Tale ipotesi spiegherebbe anche il motivo dell'andamento esponenziale, poichè gli stati eccitati dal pump decadrebbero nel ground state ed il loro numero varerebbe secondo una legge esponenziale. Se effettivamente il probe viene assorbito principalmente per portare tali elettroni eccitati nella regione di assorbimento di tipo Mott, l'assorbimento del materiale in funzione del tempo, dopo l'arrivo della pompa, seguirà una curva esponenziale, poichè la quantità di luce assorbita sarà proporzionale al numero di stati nell'orbitale d_{xz} .

Come riferimento per verificare se l'andamento di tale popolazione e la modulazione dell'assorbimento riscontrato nei dati possiedono scale temporali comparabili è utile studiare l'andamento temporale della popolazione degli orbitali d_{xz} eccitati, tramite l'inverso della larghezza della riga di assorbimento. Come riportato nel paragrafo precedente, si ottiene un valore di $\tau_{d_{xz}} \approx 1\text{fs}$ che suggerisce un decadimento troppo rapido per sostenere l'ipotesi EXA. Tuttavia non la si può rigettare a priori poichè la larghezza di banda potrebbe essere in ogni caso risultato di processi di *defasamento* [18] e non di decadimento dell'eccitazione orbitale.

L'ipotesi di EXA viene dunque ritenuta una valida interpretazione dei risultati sperimentali. Nei seguenti paragrafi, inoltre, viene proposta una seconda ipotesi descrittiva della dinamica osservata.

5.3 Ipotesi di accoppiamento spin-Peierls dinamico

Come riportato da Shaz M. et al. [10], nel cristallo di TiOCl vi è una catena unidimensionale di Ti lungo l'asse b del cristallo, ma anche un'altra catena quasi-unidimensionale lungo l'asse a . Osservando la geometria degli orbitali di ground state, si deduce che, al-

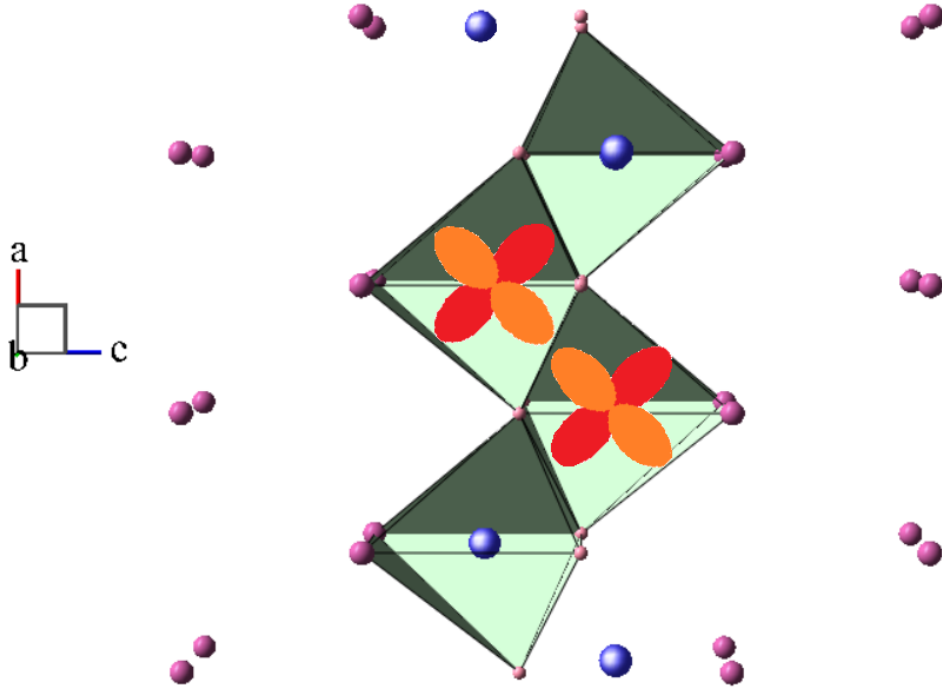


Figura 29: Catena quasi-unidimensionale di Ti lungo l'asse a del cristallo. Per due tetraedri adiacenti sono raffigurati anche gli orbitali d_{xz} , eccitati dal pump, che permettono una maggiore interazione tra i due Ti appartenenti a tali tetraedri.

l'equilibrio, è presente maggiore *interazione di scambio* tra gli orbitali di due Ti adiacenti lungo la catena b , piuttosto che tra due lungo la catena a ; tale interazione è ritenuta responsabile dell'accoppiamento di *spin-Peierls* a basse temperature [10], che ha come effetto la presenza di una forte correlazione tra i Ti accoppiati.

Osservando tuttavia la geometria degli orbitali d_{xz} , sembra naturale pensare che vi sia più sovrapposizione tra i lobi degli orbitali dei Ti disposti lungo la catena quasi-unidimensionale parallela all'asse a (Figura 29). Infatti, tali orbitali giacciono sul piano ac , con i 4 lobi rivolti lungo le diagonali del piano, e i Ti tra cui si suppone tale interazione sono disposti, nel piano ac , diagonalmente.

Un argomento a supporto della tesi secondo cui vi è un accoppiamento tra i Ti disposti lungo tale catena, se sono stati precedentemente eccitati dal pump, è la distanza tra tali atomi. Infatti, la distanza tra due Ti disposti lungo la catena b (dove c'è accoppiamento quando gli orbitali occupati sono quelli di ground state) è $3.34\text{\AA}$, mentre la distanza tra due Ti lungo la catena a è $3.16\text{\AA}$, dunque minore, permettendo un migliore accoppiamento.

L'accoppiamento appena discusso tra due Ti, può favorire un trasferimento di carica (di tipo Mott) tra i due siti disposti lungo la catena in Figura 29. Poichè in questo caso l'accoppiamento è più forte, è ragionevole supporre che tale meccanismo di trasferimento di carica richieda un'energia minore di quella richiesta dal Mott gap (2eV) per un trasferimento tra Ti di siti adiacenti lungo la catena b , quando si trovano nel ground state. Dunque, appare plausibile che il probe venga assorbito dal campione, soprattutto a seguito dell'arrivo del pump, per permettere il trasferimento di carica di tipo Mott appena discusso.

Il quadro ipotizzato finora, per riassumere, è il seguente: il pump eccita gli elettroni di Ti

nell'orbitale $3d_{xz}$, che provoca un accoppiamento del tipo spin-Peierls tra i vari Ti lungo la catena parallela all'asse a . Un'interazione di questo tipo (l'andamento temporale di tale accoppiamento verrà discusso nel prossimo paragrafo) permette e favorisce un trasferimento di carica di tipo Mott tra siti adiacenti che richiede un'energia ragionevolmente compatibile con quella di un impulso di probe (1.66eV). Per tale ragione, si osserva un maggiore assorbimento del probe a seguito dell'arrivo del pump sul campione, e tale dinamica ha tempi più lunghi quando il pump è in condizione di massimo assorbimento (dunque vi saranno più accoppiamenti tra Ti).

5.4 Correlazione tra dinamica e fonone

Nelle misure effettuate con campione sottile e in configurazione *max pump*, *max probe*, presentate nel paragrafo 4.4, è possibile notare delle oscillazioni, sia nell'ampiezza sia nella fase della quadratura del campo del probe. Un aspetto interessante di questo andamento è che l'ampiezza delle oscillazioni decade esponenzialmente con lo stesso parametro τ della dinamica di assorbimento del probe.

Tali oscillazioni sono riconducibili ad un'interazione tra fascio di probe e modo vibrazionale presente nel reticolo cristallino, nota come *effetto Raman*. Nel seguito verrà illustrato in maniera molto concisa tale effetto, per maggiori approfondimenti si consulti [17].

Tale effetto consiste in un processo di scattering anelastico dei fotoni incidenti sul materiale: mentre nello scattering elastico un fotone viene assorbito dalla molecola interessata (che si trova nel ground state) che lo riemette alla stessa frequenza ricadendo nel ground state (*effetto Rayleigh*), nello scattering inelastico il fotone viene riemesso ad una frequenza (e dunque un'energia) minore (*scattering Stokes*) o maggiore (*scattering Anti-Stokes*) [17].

Questi ultimi due effetti concomitanti provocano shift spettrali che si riflettono in una tipica modulazione dell'*ampiezza* della luce trasmessa (Figura 30). La dinamica che segue tale ampiezza nel tempo, ad una specifica frequenza, è oscillante, poichè è fortemente dipendente dalla posizione nello spazio delle fasi dello stato del fonone.

Anche la modulazione della fase della luce trasmessa segue una dinamica oscillante, ma a differenza dell'ampiezza, tale dinamica è uguale per tutte le frequenze. Prendendo come esempio le frequenze più basse e più alte dello spettro, e osservandone l'evoluzione temporale di fase e ampiezza corrispondenti, ci si aspetta un andamento come quello mostrato in Figura 31. Tale andamento è simile a quello osservato nei dati riportati in Figura 23, eccezion fatta per la presenza, nei dati sperimentali, di un'ulteriore modulazione di tipo esponenziale dovuta ad altre cause.

Avendo appurato che le oscillazioni osservate (in aggiunta alla dinamica esponenziale dominante) sono causate da un modo vibrazionale, ci si sofferma ora sulla seguente osservazione: come riportato nel paragrafo 4.4, nei dati è stato osservato che l'andamento esponenziale della modulazione dell'ampiezza ha un tempo di rilassamento (τ) compatibile con il tempo di decadimento dell'ampiezza dell'oscillazione dovuta alla presenza dei fononi. Quest'osservazione suggerisce l'esistenza di un legame tra la presenza del modo vibrazionale e la modulazione osservata nella trasmittanza. Di tale legame si discuterà nel paragrafo 5.4.2. Nel paragrafo seguente, invece, viene caratterizzato il modo vibrazionale osservato.

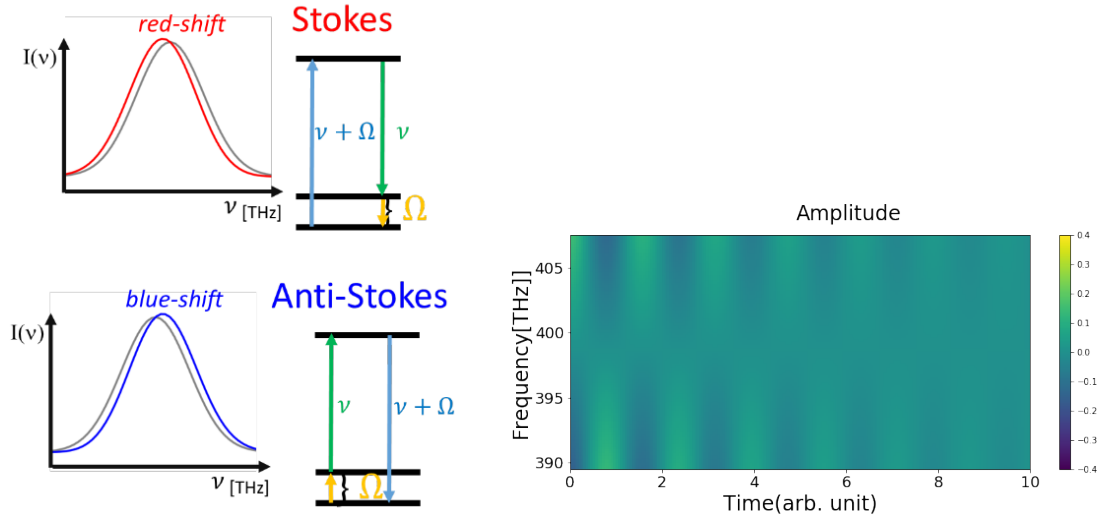


Figura 30: Sulla sinistra, schema e shift spettrale dello scattering Stokes ed Anti-stokes. Sulla destra, modulazione dell'ampiezza delle varie frequenze dello spettro che ne consegue.

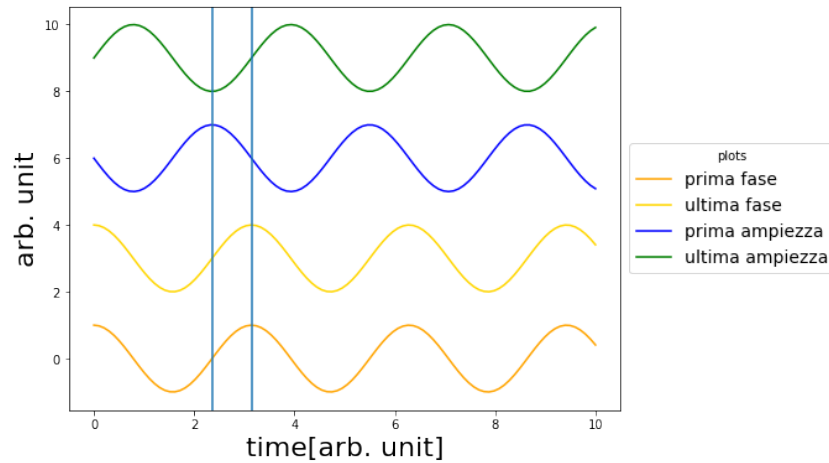


Figura 31: Tipici andamenti di fase ed ampiezza per le frequenze più basse (nella legenda riportate come "prima") ed alte ("ultima") dello spettro, in presenza di effetto Raman. Si notino i rispettivi sfasamenti nelle oscillazioni.

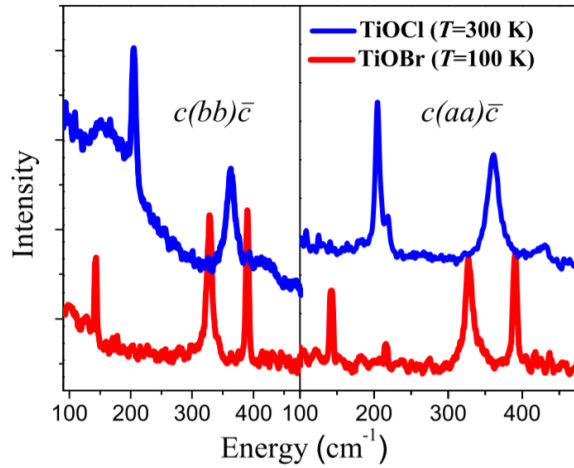


Figura 32: Spettro di assorbimento per eccitazioni vibrazionali in TiOCl (blu) in funzione dell'energia, in due diverse polarizzazioni. Il fonone di nostro interesse ha un'energia di circa 360cm^{-1} .

5.4.1 Identificazione del modo vibrazionale osservato

Nella sezione finale del capitolo 4 è stata condotta un'analisi della frequenza delle oscillazioni osservate, tramite trasformata di Fourier. Tale analisi ha fornito come risultato una frequenza di oscillazione intorno agli 11THz , seppur con un errore di circa 1THz . Esaminando l'articolo di Fausti D. et al. [14], nel quale vengono identificati determinati modi vibrazionali in TiOCl e TiOBr, si nota (Figura 32) nel TiOCl la presenza di un fonone coerente di frequenza 10.8THz di simmetria A_g , associato ad uno scattering Raman.

Un argomento a favore della tesi secondo cui il fonone osservato sperimentalmente corrisponde a quello A_g , è il tempo medio di vita di un fonone di questo tipo. Infatti, analizzando lo spettro riportato in Figura 32, dalla larghezza della banda di assorbimento se ne può dedurre un tempo medio di vita τ compreso tra 0.13ps e 0.18ps . Entro tale range temporale rientrano le varie stime del parametro τ della modulazione esponenziale delle oscillazioni che abbiamo attribuito ad un modo vibrazionale. Ovvero, l'ampiezza delle oscillazioni che abbiamo osservato decade con un τ che rientra perfettamente nell'intervallo indicato. Possiamo concludere che il fonone osservato è effettivamente di simmetria A_g .

Utilizzando il software *Unisoft* [16], che permette di simulare reticoli cristallini con relativi modi vibrazionali, si può osservare che nel caso di TiOCl, l'eccitazione vibrazionale appena discussa interessa la direzione parallela all'asse c del cristallo. Infatti questo tipo di eccitazione, modifica periodicamente le coordinate z (l'asse z corrisponde all'asse c del cristallo) dei vari ioni. In particolare, prendiamo in esame due tetraedri lungo la catena a , tra i Ti dei quali abbiamo supposto la presenza di accoppiamenti del tipo spin-Peierls. Si può notare, dalla simulazione di Unisoft, che i due diversi ioni di Ti oscillano in antifase l'uno rispetto all'altro. Uno schema delle oscillazioni che provoca l'eccitazione vibrazionale, sia per i Ti che per gli O limitrofi, è in Figura 33.

Poichè l'interazione di accoppiamento tra i due Ti discussa del paragrafo 5.3 dipende dalla loro distanza, e poichè l'eccitazione vibrazionale del reticolo modifica in maniera periodica la distanza tra tali ioni, che si muovono in antifase, esiste un legame tra l'interazione discussa tra i due Ti della catena a e l'eccitazione vibrazionale del reticolo. Una

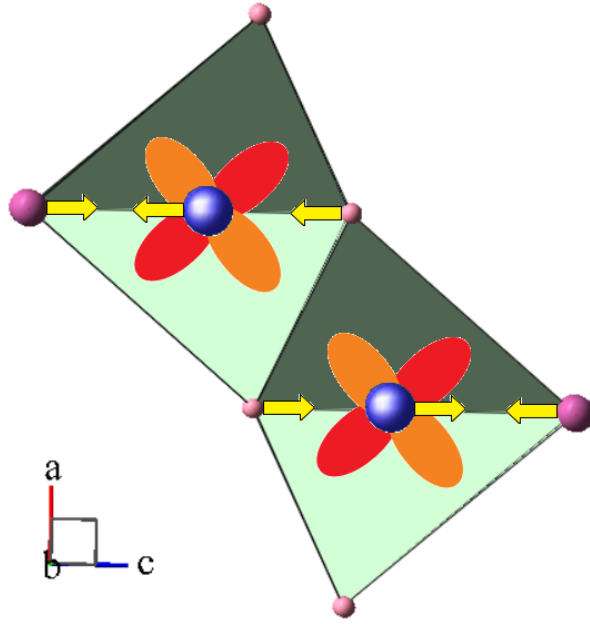


Figura 33: Schema delle oscillazioni che l'eccitazione vibrazionale provoca negli ioni. Le frecce in giallo indicano la direzione di spostamento, in un dato istante di tempo, ed intorno ai Ti sono raffigurati anche gli orbitali d_{xz} eccitati dal pump. Si noti, in particolare, che i due ioni Ti si muovono in anifase.

discussione circa tale legame è presentata nel prossimo paragrafo.

5.4.2 Ruolo dell'eccitazione vibrazionale

Per quanto illustrato fino ad ora, sono state rilevate oscillazioni (discusse in precedenza) associate ad un'eccitazione vibrazionale di simmetria A_g , è stato ipotizzato un accoppiamento tra gli ioni Ti lungo la catena a (che favorisce assorbimento del probe dopo il Mott gap) ed infine è stata stimolata un'eccitazione orbitale da parte del pump. Nel presente paragrafo verrà tracciato un quadro completo circa il legame che intercorre tra tali fenomeni.

Le oscillazioni tipiche dell'eccitazione vibrazionale del reticolo sono state rilevate solo nel caso di massimo assorbimento del pump (si veda il paragrafo 4.4), dunque quando viene stimolata la transizione di elettroni $3d$ di Ti verso l'orbitale $3d_{xz}$, il che porta a supporre che tale eccitazione orbitale sia *causa* dell'eccitazione fononica osservata. Il processo ritenuto responsabile di ciò è detto *DECP* (*displacive excitation of coherent phonons*). Un approfondimento circa tale fenomeno è riportato in [2]. In breve, a seguito dell'eccitazione da parte del pump, il sistema elettronico eccitato raggiunge rapidamente uno stato di quasi-equilibrio in un tempo breve comparato al tempo di risposta del nucleo atomico. Tuttavia, le coordinate nucleari di quasi-equilibrio vengono modificate senza influenzare la simmetria del reticolo, il che porta ad una vibrazione coerente nel reticolo. Una volta che la vibrazione coerente è stata generata, interagendo con il probe, essa produrrà effetti tipici dello scattering Raman, come confermato dai dati.

Inoltre, nei paragrafi precedenti è stato già illustrato l'accoppiamento Ti-Ti lungo la catena a (causato dall'eccitazione orbitale del pump), che permette l'assorbimento del probe per trasferimento di carica di tipo Mott tra siti adiacenti. Il tempo caratteristico della dinamica di tale assorbimento è lo stesso del tempo di vita dell'eccitazione vibra-

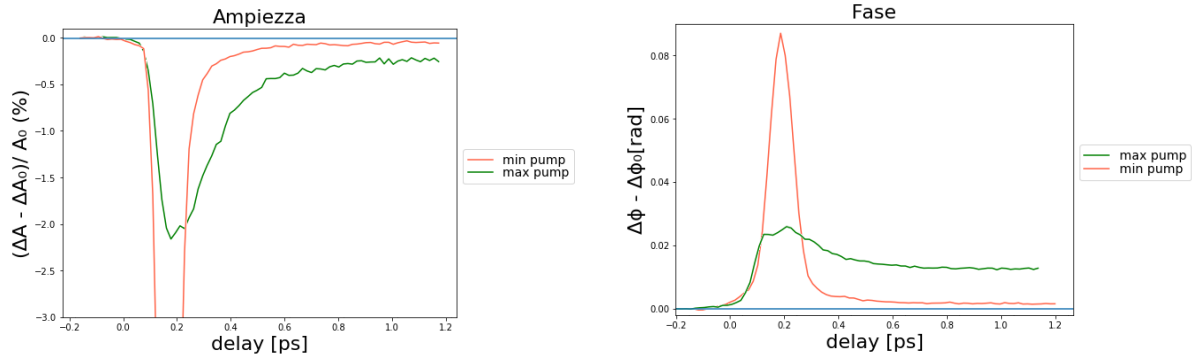


Figura 34: Modulazione di ampiezza (sinistra) e fase (destra) della quadratura del campo, nel caso di minimo (in rosso) e massimo (in verde) assorbimento della pompa. In quest'ultimo caso è evidente che la dinamica a tempi positivi tende a valori diversi di quelli assunti a tempi negativi. Ciò indica la presenza residua di accoppiamenti Ti-Ti che favoriscono l'assorbimento del probe.

zionale. Sorge spontanea la domanda circa il legame tra questi due fenomeni.

La vibrazione reticolare, piuttosto che favorire l'assorbimento di tipo Mott, verosimilmente lo inibisce. Il primo degli argomenti che supportano tale tesi è di natura geometrica: come riportato in Figura 33, l'eccitazione vibrazionale muove in antifase i Ti tra cui sussiste un accoppiamento. Poichè tale interazione è fortemente dipendente dalla distanza degli ioni interessati, un'oscillazione della distanza stessa può rompere tale accoppiamento, che non sussiste quando gli elettroni dei Ti si trovano nel ground state.

Una volta che l'accoppiamento tra gli ioni Ti non è più presente, un trasferimento di carica di tipo Mott tra i due siti richiederebbe un'energia maggiore di quella di un impulso di probe, perciò quest'ultimo non viene più assorbito per dar luogo a questo processo.

Un ulteriore argomento a favore della tesi secondo cui la vibrazione reticolare inibisce l'assorbimento di tipo Mott viene dai dati sperimentali. Si osservi il grafico dell'ampiezza della quadratura del campo (integrata in frequenza) nel caso di massimo assorbimento del pump, riportato in Figura 34. L'andamento che segue è crescente, dopo l'overlap, in maniera esponenziale, ma a tempi positivi *non* tende al valore assunto a tempi negativi. Ciò può essere compreso considerando che l'eccitazione vibrazionale, che distrugge gli accoppiamenti Ti-Ti, svanisce nel tempo, lasciando intatti solo alcuni accoppiamenti. Data la presenza di questi, il probe viene assorbito maggiormente di quanto lo fosse a tempi negativi, e dunque l'ampiezza del campo trasmesso risulta minore. Inoltre, questa differenza tra il valore dell'ampiezza a tempi negativi e a tempi positivi, dopo la modulazione esponenziale, non è presente nel caso di minimo assorbimento del pump.

Anche la modulazione della fase segue una dinamica simile a quella descritta per l'ampiezza: nel caso di minimo assorbimento del pump, a tempi positivi il valore tende a quello assunto a tempi negativi, mentre nel caso di massimo assorbimento del pump è evidente la differenza tra i due tempi. Si può concludere che nel caso in cui la pompa sia maggiormente assorbita si stimola una transizione di fase foto-indotta che modifica le proprietà ottiche del materiale.

6 Conclusione

Nella presente tesi è stato condotto uno studio sulle dinamiche ultraveloci della struttura elettronica dell'ossicloruro di titanio (TiOCl), un sistema a forte correlazione elettronica. Tramite esperimenti di *pump and probe* è stato possibile ricostruire la dinamica ultraveloce, risolta su tempi dell'ordine di 10^{-14} secondi, del sistema perturbato.

Gli elettroni $3d$ di Ti, in sistemi complessi come quello preso in esame, possiedono gradi di libertà di spin, orbitali, di carica e sono fortemente accoppiati con il reticolo cristallino. A causa delle complesse interazioni tra questi elementi, una piccola variazione di qualche parametro (angolo di legame, temperatura, etc.) può risultare in un drastico cambiamento delle proprietà fisiche del materiale. Un prerequisito per una descrizione di queste complesse interazione è la comprensione dettagliata della fisica di ogni grado di libertà, separatamente.

A questo scopo, negli esperimenti riportati nella presente tesi è stato possibile eccitare selettivamente delle transizioni orbitali dd nel livello di valenza di Ti, sfruttando la dipendenza dall'angolo di polarizzazione del fascio di pump. Dai risultati ottenuti, infatti, emergono dinamiche differenti a seconda che l'assorbimento orbitale sia permesso o meno. Inoltre, stimolando le transizioni dd si osservano degli andamenti oscillanti, nell'ampiezza e nella fase del campo analizzato, riconducibili chiaramente ad un'eccitazione vibrazionale del reticolo.

Il legame che sussiste tra transizioni elettroniche e modi vibrazionali è stato analizzato e l'assenza di oscillazioni fononiche nel caso di minimo assorbimento della pompa porta a concludere che l'eccitazione orbitale sia causa del modo vibrazionale stesso.

Per i dati ottenuti sono state proposte due ipotesi descrittive: la prima include un *excited state absorption*, secondo cui l'eccitazione del pump favorisce l'assorbimento del probe, che stimola trasferimenti di carica tra siti adiacenti, tramite assorbimento oltre il Mott-gap.

La seconda ipotesi prevede un accoppiamento dei gradi di libertà di spin tra Ti appartenenti a siti adiacenti, stimolata dal processo di eccitazione orbitale indotto dal pump. Tale interazione favorisce il trasferimento di carica di tipo Mott tra Ti lungo la catena dell'asse cristallografico a , ma viene inibita dal modo vibrazionale del reticolo che distrugge gli accoppiamenti Ti-Ti. Entrambe le ipotesi proposte, dunque, prevedono forti interazioni tra i gradi di libertà precedentemente citati del sistema.

Lo studio proposto apre la porta ad una comprensione più approfondita di questi legami ed indica l'utilità di ulteriori esperimenti che indaghino su sistemi complessi di questo genere e sulle interazioni che sono in gioco.

Appendice

Nella presente Appendice viene presentata la misura dello spessore del campione ed il procedimento seguito per ottenere tale stima.

Si distinguono innanzitutto due casi: prima dell'esfoliazione chiaramente il campione era più spesso, mentre dopo più sottile.

Poichè l'indice di rifrazione n del campione è maggiore di quello dell'aria, un impulso che attraversa questo mezzo rallenterà, viaggiando al suo interno con una velocità $v = \frac{c}{n}$, dove c è la velocità della luce nel vuoto. Misurando dunque il ritardo temporale introdotto dal fatto che il fascio passa attraverso il campione, e conoscendo l'indice di rifrazione del campione, è possibile risalire allo spessore dello stesso.

Per misurare il ritardo temporale, si sfrutta l'interferometro con l'oscillatore locale: è possibile infatti introdurre un ritardo temporale anche nel braccio dell'interferometro percorso dall'oscillatore locale, tramite un'ottica (in Figura 12 indicata come LO delay) costituita da 2 schermi di vetro a sezione triangolare (con angolo, utile ai fini dei calcoli, di $\alpha = 4^\circ$). Nel laboratorio si ha controllo sulla posizione dello schermo di vetro, in particolare, della coordinata (che chiameremo s) ortogonale alla direzione del fascio e parallela al piano ottico. Modificando s , l'oscillatore percorre uno spessore più o meno grande di vetro, modificando il proprio ritardo.

Dunque, se ci si trova in condizione di overlap temporale tra probe e LO in assenza di campione, introducendo il campione sul percorso del probe si perde tale overlap, che può essere recuperato modificando la coordinata s , ovvero ritardando anche il LO.

Dopo aver trovato l'espressione che lega x (spessore del campione) e Δt_P (ritardo temporale del probe), e quella che lega Δs (quanto è stato spostato lo schermo di vetro per recuperare l'overlap temporale) e Δt_{LO} , uguagliando Δt_{LO} e Δt_P si trova:

$$x = \frac{\operatorname{tg}(\frac{\alpha}{2})\Delta s}{n - 1}$$

che esprime il valore dello spessore in funzione del valore Δs .

Nel caso di campione più spesso, è stato trovato il valore:

$$\Delta s_{spesso} = 2 \pm 0.1mm$$

Nel caso di campione più sottile, invece, è stata condotta una misura più precisa del valore di Δs . Infatti, sono state graficate le figure di interferenza tra probe e LO, in funzione del parametro s (Figura 35), e a seguito di un fit sono stati trovati i valori dei centri delle figure di interferenza. La differenza tra questi due valori è il Δs che si vuole ottenere.

$$\Delta s_{sottile} = 0.25 \pm 0.02mm$$

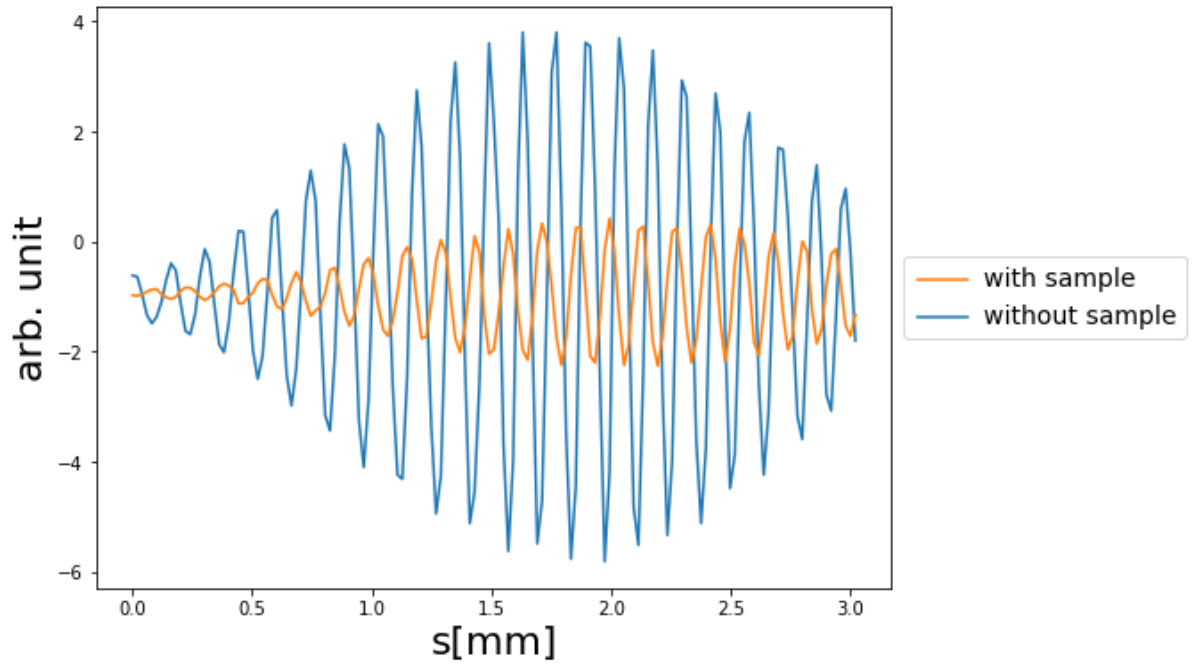


Figura 35: Grafico delle figure di interferenza nei due casi (con e senza campione sul cammino ottico). Tramite il valore s intorno al quale sono centrate le figure, si risale a Δs .

Tramite le stime di Δs , il valore di $\alpha = 4^\circ$ e quello dell'indice di rifrazione del campione $n = 2.5 \pm 0.2$, si ottengono le seguenti stime circa lo spessore del campione interessato:

$$x_{spesso} = 47 \pm 6 \mu m$$

$$x_{sottile} = 5.8 \pm 0.8 \mu m$$

Bibliografia

- [1] Giusti F., *Tomografia quantistica applicata alle spettroscopie risolte in tempo*, Tesi Magistrale (2014)
- [2] Zeiger H.J. et al., *Theory for displacive excitation of coherent phonons*, Physical Review B (1992)
- [3] Campos R.A. et al., *Quantum-mechanical lossless beam splitter: $SU(2)$ symmetry and photon statistics*, Physical Review A (1989)
- [4] Hénault F., *Quantum physics and the beam splitter mystery* (2015)
- [5] Loudon R., *The Quantum Theory of Light, 3rd edition* (2000)
- [6] Berruto G., *Pump-probe Experiments with Ultrashort Mid-Infrared Light Pulses*, Tesi Magistrale (2014)
- [7] Rückamp R. et al., *Optical study of orbital excitations in transition-metal oxides*, New Journal of Physics (2005)
- [8] Glawion S. et al., *Two-Spinon and Orbital Excitations of the Spin-Peierls System $TiOCl$* (2011)
- [9] [https://it.wikipedia.org/wiki/Teoria del campo cristallino](https://it.wikipedia.org/wiki/Teoria_del_campo_cristallino)
- [10] Shaz M. et al., *Spin-Peierls transition in $TiOCl$* (2005)
- [11] Glawion S. et al., *Two-Spinon and Orbital Excitations of the Spin-Peierls System $TiOCl$* (2011)
- [12] Rotundu C.R. et al., *Enhancement and destruction of spin-Peierls physics in a one-dimensional quantum magnet under pressure*, Physical Review B (2018)
- [13] Sung J. Kang Tadashi C. Ozawa *Balls & Sticks*, software
- [14] Fausti D. et al., *Symmetry disquisition on the $TiOX$ phase diagram* (2007)
- [15] Kraus R. et al., *Anisotropic crystal field, Mott gap, and interband excitations in $TiOCl$: An electron energy-loss study*, Physical Review B (2010)
- [16] G. Eckold, *UNISOFT - A Program Package for Lattice Dynamical Calculations: Users Manual* (1992)
- [17] Glerean F. et al., *Quantum model for impulsive stimulated Raman scattering*, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics (2019)
- [18] von der Linde D. et al., *Raman Scattering from Nonequilibrium LQ Phonons arith Picosecond Resolution*, Physical Review Letters (1980)
- [19] Macovez R. et al., *Hybridization, superexchange, and competing magnetoelastic interactions in $TiOBr$* , Physical Review B (2007)
- [20] Yu-Zhong Zhang et al. *Microscopic model for transitions from Mott to spin-Peierls insulator in $TiOCl$* , Physical Review B (2007)