



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRIESTE

DIPARTIMENTO DI FISICA
Corso di Laurea Triennale in Fisica

**Controllo coerente di transizioni elettroniche
d-d in un campo cristallino**

Relatore:
Prof. DANIELE FAUSTI
Correlatore:
Dott. ALEXANDRE MARC
ANDRÉ MARCINIAK

Laureando:
FRANCESCO VALIERA

Anno Accademico 2018/2019

Indice

Introduzione	iii
1 Caso di studio: Germanato di Rame	1
1.1 Struttura cristallina	1
1.2 Teoria di campo cristallino	2
1.3 Spettro di assorbimento e transizioni d-d	4
2 Modello teorico	6
2.1 <i>Independent boson model</i>	6
2.2 Interazione con la luce	9
2.3 Spettro di assorbimento all'equilibrio	11
2.3.1 Lunghi tempi di interazione: regola d'oro di Fermi . . .	13
2.3.2 Assorbimento totale	14
2.3.3 Spettro di assorbimento	14
3 Tecniche sperimentali	16
3.1 La tecnica <i>pump&probe</i>	16
3.2 Setup ottico	17
3.2.1 Struttura generale	17
3.2.2 Generazione degli impulsi	19
3.3 Sistemi di acquisizione	20
3.3.1 Fotodiodo bilanciato	20
3.3.2 Array NMOS	20
4 Risultati sperimentali	22
4.1 Misure con fotodiodo bilanciato	22
4.2 Misure con array NMOS	22
4.3 Confronto delle misure	25
5 Modello teorico II: fuori equilibrio	27
5.1 Spettro di assorbimento fuori equilibrio	27

<i>INDICE</i>	ii
5.2 Effetti di <i>broadening</i>	30
5.3 Confronto con dati sperimentali	30
Conclusioni	32
Bibliografia	34

Introduzione

Una recente attività di ricerca sui sistemi fortemente correlati fuori equilibrio ha aperto alla possibilità di controllare le dinamiche ultraveloci al loro interno sfruttando l'*interplay* tra gradi di libertà diversi. In questa cornice, tra le metodologie sperimentali più utilizzate vi è quella del *pump&probe*, basata sull'utilizzo di due impulsi laser ultracorti: il primo, detto *pump*, fotoeccita il campione; il secondo, detto *probe*, ne sonda la risposta ottica dopo un certo tempo. Variando il ritardo tra i due impulsi, si è in grado di ricostruire l'intera dinamica fuori equilibrio del sistema [1].

Nel presente lavoro di tesi, è stata indagata, a livello teorico e sperimentale tramite tecnica *pump&probe*, la natura fuori equilibrio dei particolari accoppiamenti fonone-elettrone in complessi di coordinazione dei metalli di transizione. Essi spiegano l'emergere delle caratteristiche transizioni d-d nel visibile, normalmente vietate dalle regole di selezione di dipolo. Il campione scelto è il Germanato di Rame (CuGeO_3), cristallo composto di complessi di coordinazione ottaedrici CuO_6 , da cui emerge una banda d-d centrata a 1.7 eV (Capitolo 1).

Come primo contributo, è stato sviluppato un modello minimale in seconda quantizzazione, basato sul ricorso all'approssimazione di Born-Oppenheimer, per descrivere il sistema fonone-orbitale d. L'interazione con la luce viene poi introdotta, estendendo il principio di Franck-Condon nella forma di un operatore di dipolo dipendente dalla coordinata del fonone. Si ottiene così un'espressione analitica per la banda di assorbimento all'equilibrio (Capitolo 2).

Secondariamente, sono stati effettuati esperimenti di *pump&probe*. La particolarità dell'apparato utilizzato risiede nell'impiego di una pompa nel medio infrarosso ($10\ \mu\text{m}$), capace di eccitare selettivamente i gradi di libertà vibrazionali del sistema [2]. Utilizzando poi un impulso di probe a 800 nm sono state osservate le modifiche alla banda di assorbimento d-d indotte dalla fotoeccitazione del sistema fononico. Esse testimoniano quindi l'evoluzione temporale del reticolo (Capitoli 3 e 4) [3].

Infine, il modello teorico è stato esteso al caso fuori equilibrio. Suppo-

nendo un'evoluzione coerente della coordinata fononica per effetto del *pump* si ottiene un'espressione dinamica per la banda di assorbimento. I risultati teorici e sperimentali sono infine confrontati e discussi (Capitolo 5).

Capitolo 1

Caso di studio: Germanato di Rame

In questo capitolo introduciamo il campione indagato, il Germanato di Rame (CuGeO_3), e ne esaminiamo in maniera preliminare le proprietà oggetto di studio nei capitoli successivi. Nel Paragrafo 1.1 viene descritta la struttura cristallina di CuGeO_3 [4][5]. Nel Paragrafo 1.2 viene illustrata la teoria di campo cristallino, atta a descrivere come la geometria del cristallo modifichi i livelli energetici degli elettroni provenienti dagli orbitali d del Rame [6][7]. Infine, nel Paragrafo 1.3 illustriamo l'emergere di una banda di assorbimento ottico dovuta a transizioni tra gli orbitali stessi [8].

L'obbiettivo è duplice: chiarire quali sono i fenomeni che vogliamo studiare in laboratorio (Capitolo 3); fornire le prove fenomenologiche convalidanti il modello teorico atto a descriverli (Capitolo 2).

1.1 Struttura cristallina

La cella di CuGeO_3 è ortorombica, con parametri reticolari $a = 4.81 \text{ \AA}$, $b = 8.47 \text{ \AA}$, $c = 2.94 \text{ \AA}$ (Figura 1.1). I componenti principali della struttura cristallina sono i due seguenti complessi di coordinazione:

1. un complesso a forma di tetraedro GeO_4 , avente al centro l'atomo di Germanio;
2. un complesso a forma di ottaedro distorto CuO_6 , avente al centro lo ione Cu^{2+} .

Entrambi i complessi di coordinazione, condividendo degli atomi di ossigeno, sono allineati a formare catene parallele (Figura 1.1). I tetraedri GeO_4 condividono un solo atomo, e sono quindi uniti per un vertice; gli ottaedri CuO_6

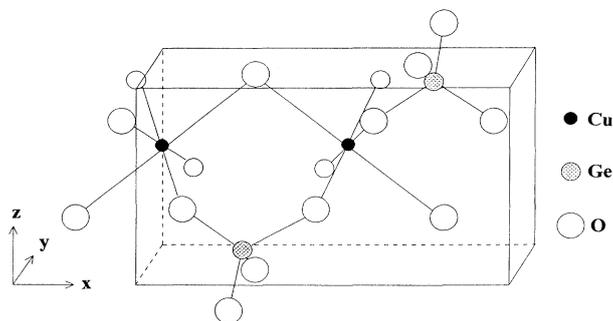


Figura 1.1: Cella primitiva di CuGeO_3 . Si noti la presenza dei due complessi di coordinazione, quello tetraedrico GeO_4 e quello ottaedrico CuO_6 . Preso da [5].

condividono invece due dei quattro atomi alla base, e sono quindi uniti per uno spigolo [5].

Delle due strutture, quella di nostro interesse è il complesso CuO_6 . La distanza dell'atomo centrale di Rame dagli atomi di ossigeno posti ai vertici è di 2.77 \AA , mentre quella dagli atomi di ossigeno che formano la base è di 1.94 \AA . La configurazione elettronica dello ione Rame(II) è $[\text{Ar}]3d^9$, mentre quella dell'ossigeno è $[\text{He}]2s^22p^2$. La particolarità di questo complesso è che i ligandi, rompendo la simmetria sferica del potenziale atomico dell'atomo centrale, spezzano la degenerazione degli orbitali d. Nel prossimo Paragrafo illustriamo la cosiddetta *teoria di campo cristallino*, la quale spiega le modalità con cui avviene questo fenomeno [4].

1.2 Teoria di campo cristallino

Nella Teoria di campo cristallino, l'atomo centrale viene trattato come un ione positivo (nel nostro caso, Cu^{2+}), mentre i ligandi (gli atomi di ossigeno) come cariche puntiformi negative, aventi posizioni fissate. Queste fanno da sorgenti di un potenziale elettrostatico, detto di campo cristallino, il quale rompe la degenerazione dei livelli energetici dello ione centrale [7]. Esattamente, l'Hamiltoniana di quest'ultimo è

$$H = H_{\text{at}} + V_{\text{cc}} \quad (1.1)$$

$$H_{\text{at}} = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.2)$$

con V_{cc} il contributo di campo cristallino. Esso può venire trattato come una perturbazione e il nuovo ordine dei livelli essere quindi determinato applicando la teoria dei gruppi agli orbitali atomici.

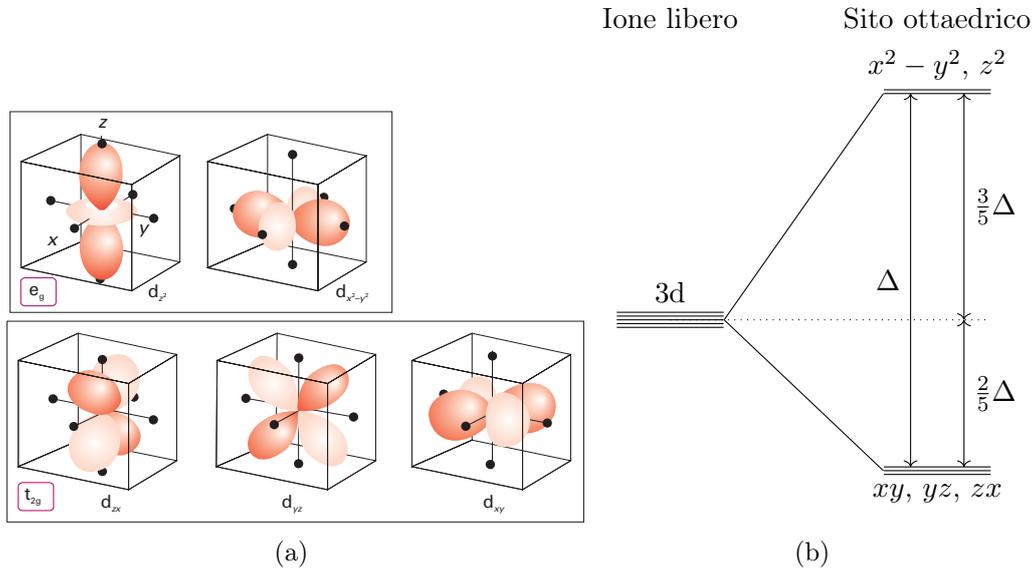


Figura 1.2: (a) Le due classi di orbitali d dello ione metallico al centro del complesso ottaedrico che subiscono lo *splitting* dovuto al campo cristallino - preso da [6]. (b) Diagramma dei livelli energetici in assenza e in presenza del campo cristallino ottaedrico. Si noti che il "baricentro" dei livelli separati ha la stessa energia degli orbitali degeneri dello ione libero.

Diamo ora una spiegazione intuitiva del fenomeno di *splitting* nel caso di un complesso di forma ottaedrica regolare [6]. Introduciamo successivamente gli effetti dovuti alle distorsioni. In Figura 1.2(a), guardando alla distribuzione spaziale degli orbitali d rispetto a quella delle cariche portate dai ligandi del complesso, identifichiamo due gruppi:

1. gli orbitali d_{xy} , d_{yz} e d_{zx} , sono quelli in cui la carica elettronica è più distante da quelle del campo esterno;
2. gli orbitali $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , sono quelli in cui la carica elettronica è più vicina a quelle del campo esterno.

Deduciamo che, a causa della repulsione coulombiana tra orbitali e campo cristallino, l'energia degli orbitali d_{xy} , d_{yz} e d_{zx} si abbassa e quella degli orbitali $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} si alza, risultando nel diagramma di Figura 1.2(b) [6].¹

Come già detto, il complesso CuO_6 del Germanato di Rame presenta una deviazione alla struttura perfettamente ottaedrica. Tali distorsioni sono mol-

¹Come accennato, il risultato esatto deriva dall'applicazione di principi di teoria dei gruppi. In particolare, i due insiemi di orbitali sono caratterizzati dall'avere diverso tipo di simmetria: i primi tre t_{2g} , gli altri due e_g .

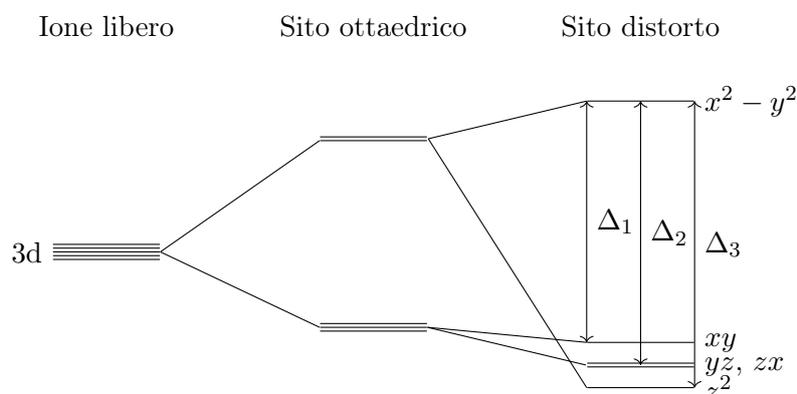


Figura 1.3: Diagramma dei livelli energetici in CuGeO_3 , secondo l'ordine maggiormente accreditato dagli studi recenti. Le ampiezze dei gap energetici Δ_1 , Δ_2 e Δ_3 non sono ancora state determinate univocamente, ma si trovano comunque nell'intervallo tra gli 1.4 e i 2 eV.

to comuni in tutti i complessi di coordinazione ottaedrici del Rame(II), e sono conseguenza del cosiddetto *effetto Jahn-Teller* [6]. Esso consiste in una rottura spontanea della simmetria ottaedrica, volta a minimizzare l'energia del ground state del sistema. Un esempio di distorsione di questo tipo consiste nell'allungamento dell'ottaedro lungo l'asse z : esso diminuisce la repulsione coulombiana sull'orbitale d_{z^2} , abbassandone l'energia, mentre aumenta quella dell'orbitale $d_{x^2-y^2}$; analogamente, si abbassa l'energia degli orbitali d_{yz} , d_{zx} , mentre si alza quella di d_{xy} . Di conseguenza, se è presente un numero dispari di elettroni negli orbitali più energetici, come nel caso di Cu^{2+} , questa modifica alla geometria del campo cristallino è energeticamente vantaggiosa.

In CuGeO_3 l'allontanamento dalla forma perfettamente ottaedrica del complesso è più complicato, il che risulta in un ordinamento degli orbitali d non banale. Nella Figura 1.3 è disegnato il diagramma dei livelli energetici maggiormente accreditato in letteratura [4]. Gli intervalli energetici non sono stati determinati univocamente, ma hanno comunque ampiezze comprese tra gli 1.4 e i 2 eV. Si noti che, occupando i livelli con i 9 elettroni presenti sullo ione Cu^{2+} , rimane una buca nell'orbitale più alto $d_{x^2-y^2}$.

1.3 Spettro di assorbimento e transizioni d-d

La rottura della degenerazione dei livelli d dello ione Cu^{2+} nel Germanato di Rame determina la presenza di una banda di assorbimento intorno ai 1.7 eV, che è stata oggetto di studi in lavori precedenti [8]. In particolare, si

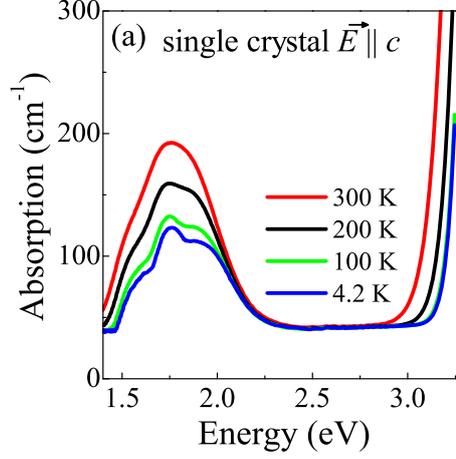


Figura 1.4: Banda di assorbimento dovuta alle transizioni d-d in CuGeO_3 , a diverse temperature e per polarizzazione della luce parallela alla base dell'ottaedro CuO_6 (asse cristallino c). Preso da [9].

riconoscono transizioni dallo stato fondamentale a tre diversi stati eccitati, ciascuna corrispondente al movimento della buca dall'orbitale $d_{x^2-y^2}$ verso uno dei rimanenti livelli a energia maggiore. Usando curve di fit gaussiane, le energie centrali sono state identificate da Bassi et al. a 1.55, 1.7 e 1.9 eV (Figura 1.4).

La particolarità di queste transizioni è che sono normalmente proibite dalle regole di selezione: gli orbitali coinvolti, infatti, hanno tutti la stessa parità. Ciononostante, l'accoppiamento con i gradi di libertà vibrazionali del reticolo può portare a un rilassamento di tali regole, rendendo le transizioni a tutti gli effetti concesse [7]. L'esistenza di tale accoppiamento è spiegata dalla natura del potenziale cristallino V_{cc} . La sua forma esatta è, infatti,

$$V_{cc} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{q_i e^2}{r_i} \quad (1.3)$$

dove l'indice di somma identifica l' i -esimo ligando, a distanza r_i dallo ione centrale del complesso. Esso dipende quindi fortemente dalla posizione degli ioni. Quest'ultima viene anche espressa tramite le N coordinate normali del reticolo, in modo che

$$V_{cc} = V_{cc}(Q_1, Q_2, \dots, Q_N). \quad (1.4)$$

L'effetto delle coordinate normali è quello di mescolare gli orbitali d dello ione centrale con altri di simmetria diversa, dando origine a transizioni di dipolo.

Capitolo 2

Modello teorico

IN questo Capitolo elaboriamo un modello teorico volto a descrivere l'emergere della banda di assorbimento d-d nei complessi di coordinazione dei metalli di transizione. Nel Capitolo 1 abbiamo visto come in essi il campo cristallino rompa la degenerazione degli orbitali più esterni dell'atomo centrale. Poiché il campo cristallino dipende dalla posizione relativa degli ioni che formano il complesso, esiste un accoppiamento tra i gradi di libertà vibrazionali (i fononi del cristallo) e quelli elettronici. Tale accoppiamento spiega l'esistenza delle transizioni d-d, altrimenti vietate.

Iniziamo introducendo un'Hamiltoniana efficace per il sistema all'equilibrio nella forma di *independent boson model*, contenente un'interazione tra orbitale e fonone, e ne ricaviamo autostati e autovalori (Paragrafo 2.1). Aggiungiamo quindi l'interazione con la radiazione nella forma di un operatore di dipolo dipendente dalla coordinata fononica (Paragrafo 2.2), e calcoliamo l'assorbimento in teoria perturbativa (Paragrafo 2.3). In particolare, si osserva che l'assorbimento di un fotone per passare dallo stato fondamentale a quello eccitato implica la creazione o distruzione di fononi.

2.1 *Independent boson model*

La forte localizzazione degli orbitali del rame sullo ione stesso, dovuta all'alto grado di correlazione elettronica, rende ragionevole trascurare gli effetti di dispersione e quindi prendere a riferimento il sistema atomico, costituito dai soli elettroni esterni dello ione centrale, accoppiato con i fononi del cristallo. Consideriamo due livelli elettronici disponibili, e indichiamo con $|0\rangle$ e $|1\rangle$ gli stati rispettivamente a energia più bassa e più alta. Poniamo a zero l'energia del primo e chiamiamo ϵ quella del secondo. Facendo uso degli operatori di

distruzione e creazione fermionici d e d^\dagger , l'Hamiltoniana è

$$H_e = \epsilon d^\dagger d. \quad (2.1)$$

Guardiamo ora il sistema fononico. Supponiamo che entri in gioco solo un modo normale, di frequenza ω , le cui coordinate canoniche chiameremo P e Q . Se la posizione di equilibrio è $Q = 0$ e la massa è unitaria, l'Hamiltoniana è quella di un oscillatore armonico

$$H_f = \frac{P^2}{2} + \frac{1}{2}\omega^2 Q^2. \quad (2.2)$$

Introducendo gli operatori di distruzione e creazione bosonici b e b^\dagger , diventa

$$H_f = \omega \left(b^\dagger b + \frac{1}{2} \right). \quad (2.3)$$

Nel seguito, trascureremo il termine costante $\frac{1}{2}$. Gli autostati di H_f sono quelli ben noti dell'oscillatore armonico quantistico, che indichiamo con $|n\rangle$.

Introduciamo ora l'accoppiamento nella forma di un termine lineare nella posizione del fonone, presente solamente quando il sistema si trova nello stato eccitato:

$$H_{e-f} = M d^\dagger d (b + b^\dagger) \quad (2.4)$$

Sommando 2.1, 2.3 e 2.4, otteniamo l'Hamiltoniana di equilibrio

$$H_{\text{eq}} = \epsilon d^\dagger d + \omega b^\dagger b + M d^\dagger d (b + b^\dagger) \quad (2.5)$$

Notiamo che l'effetto del termine di accoppiamento è quello di spostare la posizione di equilibrio del sistema armonico nello stato eccitato di un fattore $\sqrt{2\omega} \frac{M}{\omega}$ (Figura 2.1).

Il modello di Hamiltoniana 2.5 è ben noto in letteratura col nome di *independent boson model*, ed è di grande utilità in fisica dello stato solido [10]. Può essere risolto analiticamente per mezzo della seguente trasformazione unitaria:

$$\tilde{H}_{\text{eq}} = e^{g d^\dagger d (b^\dagger - b)} H_{\text{eq}} e^{-g d^\dagger d (b^\dagger - b)} \quad (2.6)$$

$$= d^\dagger d (\epsilon - \omega g^2) + \omega b^\dagger b \quad (2.7)$$

dove abbiamo definito

$$g = \frac{M}{\omega}. \quad (2.8)$$

Sia ora $|\tilde{\Psi}\rangle$ il generico autovalore di \tilde{H}_{eq} :

$$\tilde{H}_{\text{eq}} |\tilde{\Psi}\rangle = E |\tilde{\Psi}\rangle \quad (2.9)$$

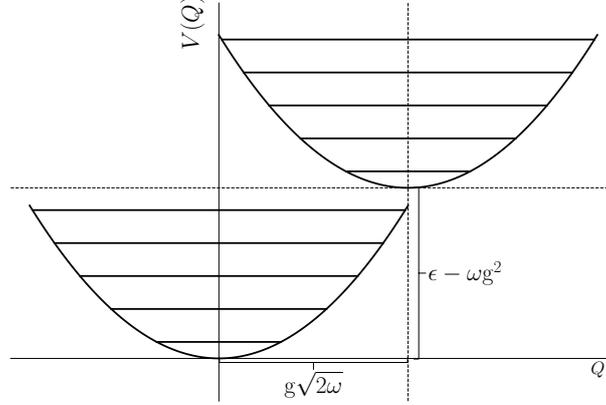


Figura 2.1: Potenziali nucleari dello stato fondamentale (parabola inferiore) ed eccitato (parabola superiore) per *independent boson model*.

Invertendo la trasformazione unitaria, si verifica che lo stato

$$|\Psi\rangle = e^{-gd^\dagger d(b^\dagger - b)} |\tilde{\Psi}\rangle \quad (2.10)$$

è autostato di H_{eq} , con lo stesso autovalore E

$$H_{\text{eq}} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle. \quad (2.11)$$

In questo modo, individuiamo due classi di autostati, l'una per lo stato fondamentale e l'altra per lo stato eccitato:

$$|\Psi_n\rangle = |0\rangle \otimes |n\rangle \quad |\Psi^n\rangle = |1\rangle \otimes e^{-g(b^\dagger - b)} |n\rangle \quad (2.12)$$

con $n \in \mathbb{N}$ il numero di fononi. I corrispondenti autovalori sono

$$E_n = n\omega \quad E^n = \epsilon - \omega g^2 + n\omega. \quad (2.13)$$

Si noti l'utilizzo di pedice e apice per distinguere stato fondamentale e stato eccitato. Gli autostati sono fattorizzati in una parte elettronica e una vibrazione. Nello stato fondamentale elettronico, lo stato del sistema fononico è quello dell'oscillatore armonico quantistico, avente posizione di equilibrio $Q = 0$. In quello eccitato, invece, avviene uno *shift* tramite l'operatore $e^{-g(b^\dagger - b)}$, con una nuova posizione di equilibrio in $Q = g\sqrt{2\omega}$. Intuitivamente, possiamo immaginare che il complesso di coordinazione per accogliere lo stato eccitato subisca una deformazione, spostando quindi la coordinata di equilibrio del modo normale.

2.2 Interazione con la luce

Per trattare l'interazione del sistema buca-fonone con la luce, modifichiamo l'Hamiltoniana 2.5 aggiungendovi due termini:

$$H = H_{\text{eq}} + H_{\text{em}} + H_{\text{dip}} \quad (2.14)$$

$$H_{\text{em}} = \sum_k \nu_k a_k^\dagger a_k \quad H_{\text{dip}} = \sum_k \wp(a_k^\dagger + a_k) \quad (2.15)$$

H_{em} è l'Hamiltoniana di equilibrio per il campo elettromagnetico, per cui ν_k indica il k -esimo modo della radiazione. Il terzo termine è invece l'Hamiltoniana di interazione di dipolo tra materia e campo elettrico (H_{dip}), il cui fattore \wp dipende dagli operatori d , d^\dagger e b , b^\dagger .

In un sistema a due livelli $|0\rangle$ e $|1\rangle$, l'operatore di dipolo porta da quello fondamentale a quello eccitato, e viceversa. La sua rappresentazione spettrale è quindi

$$\wp = w |0\rangle \langle 1| + w |1\rangle \langle 0|. \quad (2.16)$$

Utilizzando allora i già introdotti operatori fermionici,

$$\wp = w(d + d^\dagger) \quad (2.17)$$

Il fattore w è legato al rate di transizione, e contiene tutte le informazioni sulla transizione. In particolare, se la transizione fosse vietata, si avrebbe $w = 0$. Nel nostro caso, ipotizziamo che w abbia una dipendenza dalla coordinata normale del fonone Q , quindi dagli operatori b e b^\dagger . Ricorrendo all'approssimazione di Born-Oppenheimer e al Principio di Franck-Condon [11] possiamo giustificare l'utilizzo della seguente espressione:

$$\wp = \wp_0(b^\dagger + b)(d^\dagger + d). \quad (2.18)$$

In approssimazione adiabatica, la funzione d'onda del sistema buca-fonone è fattorizzata nel modo seguente

$$\Psi_{n,\nu}(r, Q) = \chi_{\nu,n}(Q)\psi_n(r; Q). \quad (2.19)$$

Il rate di transizione tra i due stati elettronici $n = 0$ e $n = 1$ è, secondo la regola d'oro di Fermi,

$$\Gamma(\omega) = |\langle n = 1, \nu = m | \wp | n = 0, \nu = n \rangle|^2 \delta(\omega - E_n^m) \quad (2.20)$$

con $E_n^m = E^m - E_n$ la differenza tra energia dello stato finale e iniziale. L'operatore \wp è invece quello di dipolo, definito in prima quantizzazione come somma di una parte nucleare ed una elettronica:

$$\wp = e(ZQ - r) = \wp_n + \wp_{\text{el}}. \quad (2.21)$$

Esplicitando il prodotto scalare, e separando le variabili di integrazione, otteniamo la somma di due termini

$$\begin{aligned}
 & \int dQ \chi_{m,1}^*(Q) \wp_n(Q) \chi_{n,0}(Q) \int dr \psi_1^*(r; Q) \psi_0(r; Q) + \\
 & + \int dQ \chi_{m,1}^*(Q) \chi_{n,0}(Q) \int dr \psi_1^*(r; Q) \wp_{el}(r) \psi_0(r; Q). \quad (2.22)
 \end{aligned}$$

Nel primo termine, il secondo integrale è sempre nullo, poiché le funzioni d'onda elettroniche a fissato Q formano una base ortonormale. Solo il secondo termine contribuisce. Secondo il principio di Franck-Condon, possiamo semplificare il doppio integrale prendendo le funzioni d'onda elettroniche calcolate nella posizione di equilibrio dello stato fondamentale, Q_0 . Tuttavia, nel nostro caso questo dà un risultato nullo, poiché le due funzioni d'onda non rispettano le regole di selezione per la transizione di dipolo.

Al posto di limitarci a prendere lo stesso orbitale molecolare calcolato nel punto di equilibrio, lo espandiamo su tutta la base formata dalle funzioni d'onda elettroniche in Q_0 :

$$\psi_n(r; Q) = \sum_m c_{nm}(Q) \psi_m(r; Q_0) \quad (2.23)$$

I coefficienti c_n^m sono determinati dall'applicazione del principio variazionale e dipendono dalla coordinata normale. In particolare, possiamo espanderli fino al primo ordine attorno al punto di equilibrio Q_0 ,

$$c_{nn}(Q) = c_{nn}^{(0)} + c_{nn}^{(1)}(Q - Q_0) \quad (2.24)$$

$$c_{nm}(Q) = c_{nm}^{(1)}(Q - Q_0) \quad \text{se } n \neq m \quad (2.25)$$

Sostituendo nell'ultimo degli integrali di 2.22 otteniamo

$$c_{11}^{(0)*} c_{00}^{(0)} I_{10} + \left(\sum_{m \neq 1} c_{1m}^{(1)*} c_{00}^{(0)} I_{m0} + \sum_{n \neq 0} c_{11}^{(0)*} c_{0n}^{(1)} I_{1n} \right) (Q - Q_0) \quad (2.26)$$

dove abbiamo definito

$$I_{nm} = \int dr \psi_m^*(r; Q_0) \wp_{el} \psi_n(r; Q_0). \quad (2.27)$$

Guardando all'equazione 2.26, vediamo che il termine di ordine zero nello spostamento della coordinata normale è l'integrale di Franck-Condon. Essendo nullo nel caso in questione, dobbiamo andare ai termini di ordine successivo. Pertanto, l'elemento di matrice alla fine risulta

$$\left(\sum_{m \neq 1} c_{1m}^{(1)*} c_{00}^{(0)} I_{m0} + \sum_{n \neq 0} c_{11}^{(0)*} c_{0n}^{(1)} I_{1n} \right) \int dQ \chi_{m,1}^*(Q) (Q - Q_0) \chi_{n,0}(Q) \quad (2.28)$$

L'integrale è il valore di aspettazione dello spostamento dalla coordinata di equilibrio, ed è direttamente proporzionale proprio a $b + b^\dagger$. Ciò legittima l'utilizzo dell'espressione 2.18.

2.3 Spettro di assorbimento all'equilibrio

A partire dall'Hamiltoniana 2.14, valutiamo lo spettro di assorbimento del sistema quando interagisce con la radiazione. In particolare, calcoliamo l'intensità nel j -esimo modo della radiazione come valore di aspettazione del numero di fotoni, ovvero dell'operatore $N_j = a_j^\dagger a_j$, al termine dell'interazione di durata τ :

$$I_j = \text{Tr}\{\varrho U^\dagger(\tau) N_j U(\tau)\} \quad (2.29)$$

L'Hamiltoniana 2.14 è separabile in due termini, l'uno di equilibrio ($H_{\text{eq}} + H_{\text{em}}$) e l'altro di interazione (H_{dip}), che non commutano tra di loro. Sviluppiamo quindi l'operatore di evoluzione temporale in serie di Dyson, fermandoci al secondo ordine nel termine di dipolo:

$$U(\tau) \approx U_0(\tau) \left(1 - i \int_0^\tau ds H_{\text{dip}}(s) - \int_0^\tau ds H_{\text{dip}}(s) \int_0^s du H_{\text{dip}}(u) \right) \quad (2.30)$$

dove $U_0(t) = e^{-iH_0 t}$ e $H_{\text{dip}}(s) = U_0^\dagger(s) H_{\text{dip}} U_0(s)$. Sostituendo in 2.29,

$$\text{Tr} \left\{ \varrho \left(N_j + i \int_0^\tau ds [H_{\text{dip}}(s), N_j] - \int_0^\tau ds \int_0^s du [H_{\text{dip}}(u), [H_{\text{dip}}(s), N_j]] \right) \right\} \quad (2.31)$$

Consideriamo ora il caso specifico in cui lo stato iniziale del sistema è preso come

$$\varrho = \bar{\varrho}_\beta \otimes |\alpha\rangle \langle \alpha| \quad (2.32)$$

dove

1. $\bar{\varrho}_\beta = \sum_m \frac{e^{-\beta\omega_m}}{Z_\beta} |\Psi_m\rangle \langle \Psi_m|$ è una distribuzione termica nei livelli vibrazionali del *ground state* elettronico;
2. $|\alpha\rangle = \prod_k e^{(\alpha_k a_k^\dagger - \alpha_k^* a_k)} |0\rangle_k$ è uno stato coerente multimodo della radiazione.

Vediamo che il termine di ordine zero in 2.31 corrisponde al valore di aspettazione del numero di fotoni nel caso imperturbato

$$I_j^{(0)} = \text{Tr}\{\varrho N_j\} = \langle \alpha | N_j | \alpha \rangle = |\alpha_j|^2 \quad (2.33)$$

Gli ordini successivi corrispondono quindi alla variazione del numero di fotoni dopo l'interazione: se il contributo è positivo, il sistema emette fotoni; se è negativo, ne assorbe.

La correzione al primo ordine è sempre nulla, mentre quella al secondo ordine è

$$\begin{aligned}
 I_j^{(2)} = & \left(4i \sum_k \alpha_j \alpha_k \int_0^\tau ds \int_0^s du \operatorname{Tr} \{ \bar{\varrho} [\varphi(s), \varphi(u)] \} \sin(\nu_j s) \cos(\nu_k u) \right) + \\
 & + \int_0^\tau ds \int_0^s du \operatorname{Tr} \{ \bar{\varrho} \varphi(u) \varphi(s) \} e^{i(u-s)\nu_j} + \\
 & + \int_0^\tau ds \int_0^s du \operatorname{Tr} \{ \bar{\varrho} \varphi(s) \varphi(u) \} e^{i(s-u)\nu_j}
 \end{aligned} \tag{2.34}$$

Nel limite di campo classico $|\alpha|^2 \gg 1$, e possiamo pertanto trascurare gli ultimi due termini, rimanendo con

$$I_j^{(2)} = 4i \sum_k \alpha_j \alpha_k \int_0^\tau ds \int_0^s du \operatorname{Tr} \{ \bar{\varrho} [\varphi(s), \varphi(u)] \} \sin(\nu_j s) \cos(\nu_k u). \tag{2.35}$$

Sviluppando la traccia otteniamo

$$\begin{aligned}
 I_j^{(2)} = & -8 \sum_k \alpha_k \alpha_j \sum_{m,n} \frac{e^{-\beta\omega m}}{Z_\beta} |\langle \Psi_m | \varphi | \Psi^n \rangle|^2 \times \\
 & \times \int_0^\tau ds \int_0^s du \sin(E_m^n (s-u)) \sin(\nu_j s) \cos(\nu_k u)
 \end{aligned} \tag{2.36}$$

dove abbiamo definito $E_m^n = E^n - E_m = \epsilon - \frac{M^2}{\omega} + \omega(n-m)$. Il risultato dell'integrale è

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{2} \left(\frac{1}{E_m^n + \nu_k} + \frac{1}{E_m^n - \nu_k} \right) \times \\
 & \times \left(\frac{\sin^2 \left(\frac{\nu_j + \nu_k}{2} \tau \right)}{\nu_j + \nu_k} + \frac{\sin^2 \left(\frac{\nu_j - \nu_k}{2} \tau \right)}{\nu_j - \nu_k} - \frac{\sin^2 \left(\frac{\nu_j + E_m^n}{2} \tau \right)}{\nu_j + E_m^n} - \frac{\sin^2 \left(\frac{\nu_j - E_m^n}{2} \tau \right)}{\nu_j - E_m^n} \right)
 \end{aligned} \tag{2.37}$$

Sfruttando l'approssimazione di *rotating wave* trascuriamo tutti i termini dove compare una somma di frequenze al denominatore. Inoltre, definiamo $\ell = n - m$ per ottenere l'espressione semplificata

$$I_j^{(2)} = -4 \sum_k \alpha_k \alpha_j \sum_\ell \Gamma_\ell f_\ell(\nu_j, \nu_k; \tau) \tag{2.38}$$

dove

$$\Gamma_\ell = |\varphi_0|^2 \sum_{m=-\ell}^{\infty} \frac{e^{-\beta\omega m}}{Z_\beta} |\langle \Psi_m | (d + d^\dagger)(b + b^\dagger) | \Psi^{m+\ell} \rangle|^2 \quad (2.39)$$

$$f_\ell(\nu_j, \nu_k; \tau) = \frac{1}{E_m^{m+\ell} - \nu_k} \left(\frac{\sin^2\left(\frac{\nu_j - \nu_k}{2}\tau\right)}{\nu_j - \nu_k} - \frac{\sin^2\left(\frac{\nu_j - E_m^{m+\ell}}{2}\tau\right)}{\nu_j - E_m^{m+\ell}} \right). \quad (2.40)$$

2.3.1 Lunghi tempi di interazione: regola d'oro di Fermi

La forma dello spettro di 2.38 è distribuita su tutte le energie. Nel limite di tempi di interazione lunghi, tuttavia, ci si riconduce alla regola d'oro di Fermi, con la tipica distribuzione a picchi in corrispondenza delle energie di transizione $E_m^{m+\ell} = \epsilon - \omega g^2 + \ell\omega$. Il procedimento che seguiamo per dimostrarlo è analogo a quello usato nella teoria semiclassica dell'interazione luce-materia [11].

Definiamo anzitutto la funzione

$$D_\tau(x) = 4 \frac{\sin^2\left(\frac{x}{2}\tau\right)}{x^2} \quad (2.41)$$

Vediamo che essa presenta un picco pronunciato nell'intervallo $-\frac{2\pi}{\tau} < x < \frac{2\pi}{\tau}$. Inoltre l'area sottesa è pari a $2\pi\tau$. Definiamo quindi la funzione normalizzata

$$\delta_\tau(x) = \frac{1}{2\pi\tau} D_\tau(x). \quad (2.42)$$

Essa, nel limite $\tau \gg 2\pi$, è una rappresentazione della delta di Dirac.

Cerchiamo di sfruttare questo risultato per semplificare l'espressione 2.38. Dividendo $I_j^{(2)}$ per τ , otteniamo il cosiddetto rate di transizione, ovvero il numero di fotoni assorbiti dal sistema nell'unità di tempo. Per $\tau \gg \frac{2\pi}{\omega}$, la distribuzione $f_\ell(\nu_j, \nu_k; \tau)/\tau$ tende a una serie di delta di Dirac se vale la condizione aggiuntiva di risonanza $\nu_k = \nu_j$; tutti gli altri termini della somma su k invece si annullano. Giungiamo quindi ad un'espressione analoga alla regola d'oro di Fermi

$$\frac{I_j^{(2)}}{\tau} = -4\pi\alpha_j^2 \sum_{\ell} \Gamma_\ell \delta(\epsilon - \omega g^2 + \ell\omega - \nu_j) \quad (2.43)$$

avente dei picchi centrati in corrispondenza delle energie $E_m^{m+\ell} = \epsilon - \omega g^2 + \ell\omega$, a distanza ω l'uno dall'altro. Facciamo le seguenti osservazioni:

1. Γ_ℓ indica il tasso a cui avviene la transizione;

2. l'indice ℓ corrisponde al numero di fononi che vengono distrutti ($\ell < 0$) o creati ($\ell > 0$) nella transizione;
3. eliminando la somma su k non vi è più correlazione tra i diversi modi della radiazione.

2.3.2 Assorbimento totale

Una volta ottenuta la formula 2.43, nel limite di lunghi tempi, possiamo calcolare la frazione di fotoni assorbiti su tutti i fotoni incidenti, semplicemente integrando lo spettro su tutte le frequenze:

$$\begin{aligned} \left| \frac{I^{(2)}}{I^{(0)}} \right| &= 4\pi |\varphi_0|^2 \sum_{m,n} \frac{e^{-\beta\omega m}}{Z_\beta} |\langle \Psi^n | (d + d^\dagger)(b + b^\dagger) | \Psi_m \rangle|^2 = \\ &= 4\pi |\varphi_0|^2 \text{Tr} \{ \bar{\varrho}_\beta (2b^\dagger b + 1) \} = 4\pi |\varphi_0|^2 \coth \left(\frac{\beta\omega}{2} \right) \end{aligned} \quad (2.44)$$

Questo risultato è già noto in letteratura e convalida, almeno fino a questo punto della trattazione, il modello sviluppato. Le verifiche sperimentali suggeriscono che la frequenza del fonone coinvolto sia di 240 cm^{-1} .

2.3.3 Spettro di assorbimento

A partire da 2.43 possiamo determinare un'espressione analitica dello spettro di assorbimento, calcolando esplicitamente il rate Γ_ℓ . Studiamo l'elemento di matrice che vi compare nella forma generale

$$\langle n | e^{g(b+b^\dagger)} | m \rangle. \quad (2.45)$$

Sfruttando la relazione algebrica $e^{g(b+b^\dagger)} = e^{-\frac{g^2}{2}} e^{gb} e^{gb^\dagger}$ otteniamo

$$\langle n | e^{g(b+b^\dagger)} | m \rangle = \begin{cases} e^{-\frac{g^2}{2}} g^{n-m} \sqrt{\frac{m!}{n!}} L_m^{(n-m)}(g^2) & \text{se } n \geq m \\ e^{-\frac{g^2}{2}} (-g)^{m-n} \sqrt{\frac{n!}{m!}} L_n^{(m-n)}(g^2) & \text{se } n < m \end{cases} \quad (2.46)$$

Dove $L_n^{(\alpha)}$ è il polinomio di Laguerre generalizzato di grado n . Sostituendo il risultato in 2.43 e sfruttando le relazioni algebriche dei polinomi di Laguerre, otteniamo l'ampiezza della ℓ -esima linea di assorbimento:

$$\Gamma_\ell = |\varphi_0|^2 \frac{(\ell - g^2)^2}{g^2} e^{\frac{\beta\omega}{2}\ell} e^{-g^2 \coth \left(\frac{\beta\omega}{2} \right)} I_\ell \left(\frac{g^2}{\sinh \left(\frac{\beta\omega}{2} \right)} \right) \quad (2.47)$$

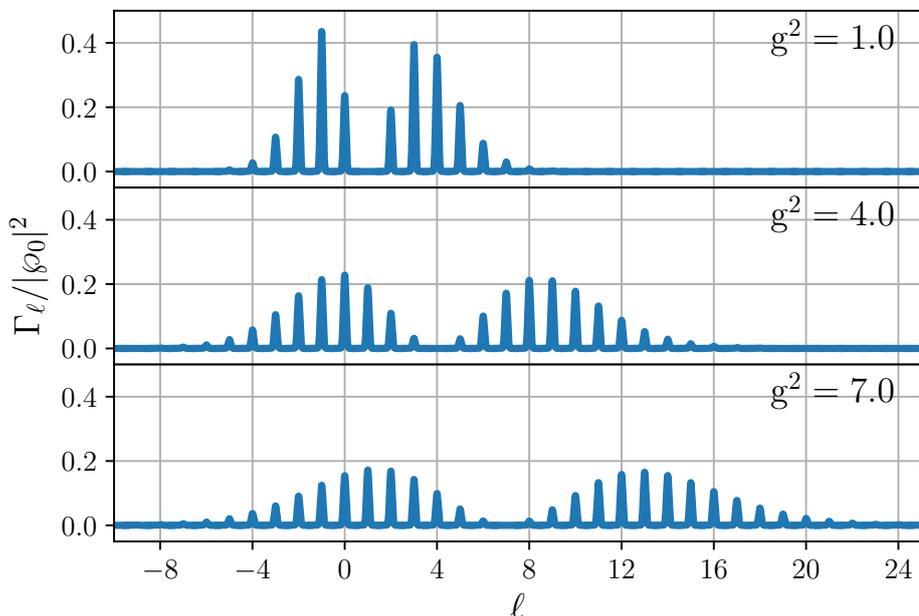


Figura 2.2: Linee di assorbimento della luce per diversi valori del parametro $g = \frac{M}{\omega}$, direttamente proporzionale alla costante di accoppiamento elettrone-fonone. La temperatura è fissata a $T=300$ K. I picchi sono rappresentati come Gaussiane solo a fini dimostrativi. Si noti la struttura a doppia banda, con assorbimento nullo in corrispondenza del valore centrale g^2 .

dove $I_\ell(z)$ è la funzione di Bessel modificata del primo tipo. Nella Figura 2.2 sono illustrate i picchi di assorbimento calcolati per valori crescenti di g^2 , utilizzando uno spettro dell'impulso uniforme su tutte le frequenze, i.e. $\alpha_j = \text{cost.} \forall j$. Alcune osservazioni:

1. Lo spettro è diviso in due bande, attorno al punto $\ell = g^2$, dove non c'è assorbimento per via del fattore $(\ell - g^2)^2$ davanti all'espressione 2.47. Questa caratteristica emerge dalla presenza del termine $b + b^\dagger$ nell'operatore di dipolo.
2. Per g crescenti le bande si spostano verso valori di ℓ più grandi, allargandosi e abbassandosi in intensità.
3. Poiché compare sempre solo il termine g^2 , non c'è dipendenza dal segno di g .

Capitolo 3

Tecniche sperimentali

Gli strumenti e l'apparato impiegati per compiere gli esperimenti su Cu-GeO_3 sono descritti nel corso di questo Capitolo. Dopo aver introdotto la tecnica *pump&probe* (Paragrafo 3.1), illustriamo il *setup* ottico, soffermandoci in particolare sui metodi di generazione degli impulsi ultracorti (Paragrafo 3.2). Infine entriamo più nel dettaglio dei sistemi di acquisizione dei dati impiegati (Paragrafo 3.3).

3.1 La tecnica *pump&probe*

Il *pump&probe* è una tecnica spettroscopica risolta in tempo, ampiamente utilizzata per osservare il comportamento fuori equilibrio di materiali complessi. Essa si fonda sull'utilizzo di due diversi impulsi di luce, da cui prende il nome: uno di *pump* (pompa) e uno di *probe* (sonda). La pompa, di durata pari a circa 300 fs, incide sul campione per prima; il sistema viene eccitato ed evolve secondo una certa dinamica, per poi rilassarsi e tornare nella condizione di equilibrio. L'evoluzione è determinata da diverse caratteristiche dell'impulso, come contenuto spettrale, intensità, polarizzazione e durata. A sua volta, essa si traduce in una modifica, dipendente dal tempo, delle proprietà ottiche del campione. Qui entra in gioco l'impulso di *probe*. Esso viene mandato sul campione con un certo ritardo rispetto alla pompa, viene registrato l'effetto dell'interazione e confrontato con lo stesso risultato all'equilibrio, ovvero in assenza di pompa. Ripetendo la misura per diversi tempi di ritardo tra pompa e sonda, siamo in grado di ricostruire l'intera dinamica del campione fotoeccitato.

Utilizzando impulsi di *pump* e di *probe* molto diversi tra loro, possiamo studiare l'*interplay* tra gradi di libertà diversi del campione: eccitarne selettivamente uno può indurre delle dinamiche negli altri [2]. Nel caso di

CuGeO_3 , vogliamo indagare la dinamica reticolare servendoci dalle transizioni d-d. Per farlo, utilizziamo una pompa nel medio infrarosso ($\approx 9 \mu\text{m}$) per eccitare i modi di oscillazione del reticolo, i.e. i fononi. Questi sono accoppiati ai livelli d del Rame, come abbiamo visto nel Capitolo 1, e di conseguenza modificano la natura della banda di assorbimento. Utilizzando quindi un *probe* nel visibile, vicino ad una transizione d-d, possiamo misurare l'evoluzione temporale della banda, da cui ricostruire la dinamica della popolazione fononica indotta dalla pompa.

3.2 Setup ottico

3.2.1 Struttura generale

Complessivamente, il *setup* è illustrato in Figura 3.1. La sorgente di luce principale è un sistema laser *Pharos light conversion*. Esso è composto da un oscillatore e un amplificatore. L'oscillatore genera impulsi di pochi femtosecondi tramite *mode-locking* passivo, al *repetition rate* di 76 MHz. Questi fanno da *seed* per l'amplificatore, che sfrutta un sistema di *Chirped Pulse Amplification* [nobel], usando come mezzo attivo un cristallo di Yb:KGW, per produrre impulsi con le seguenti caratteristiche:

1. Durata: 200 fs.
2. Lunghezza d'onda: 1030 nm.
3. Potenza media del fascio: 20 W.
4. Repetition rate: 50 kHz.

Nel nostro caso, si è scelto di lavorare con un repetition rate di 5 kHz, più basso rispetto al valore massimo di 50 kHz, per evitare problemi di surriscaldamento del campione. Facendo riferimento alla Figura 3.1, vediamo che gli impulsi così prodotti sono deviati in due rami, l'una rosso e l'altro blu, rispettivamente per generare il *pump* e il *probe*.

I due rami si incontrano sul campione e gli impulsi di *probe* trasmessi vengono quindi acquisiti, e si determina così la trasmittività del campione. Nel Capitolo 4 descriviamo le misure effettuate con due strumenti differenti: un fotodiodo bilanciato e un array detector NMOS. Quest'ultimo è preceduto da un reticolo di diffrazione che separa l'impulso nelle sue componenti spettrali, in modo da risolvere l'intensità in frequenza. Il funzionamento di entrambi i sistemi di acquisizione è descritto più dettagliatamente nel Paragrafo 3.3.

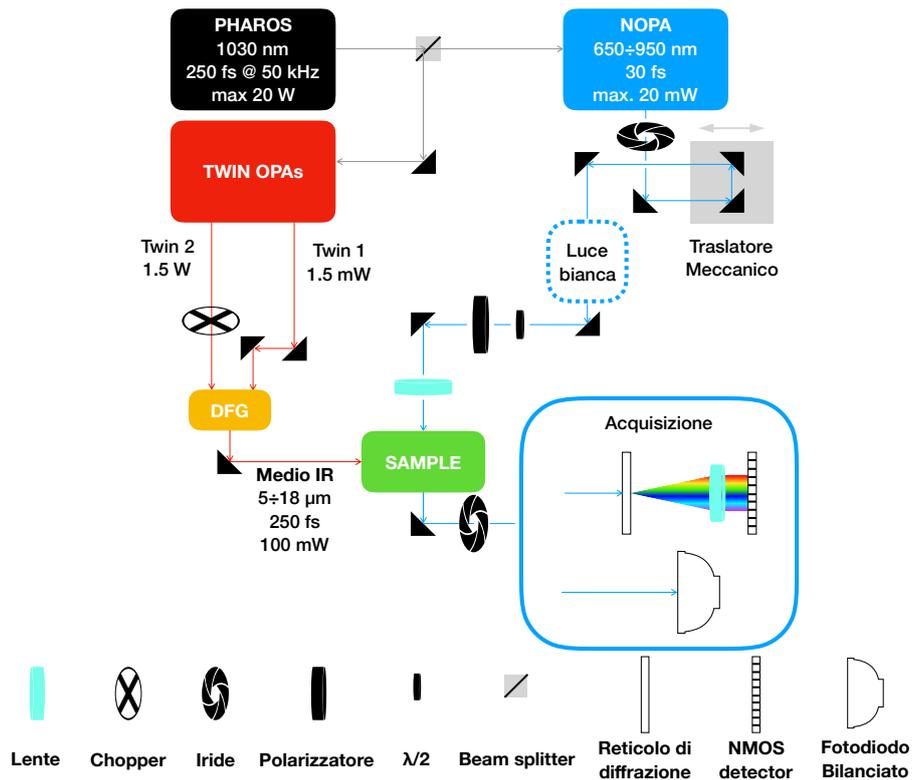


Figura 3.1: Rappresentazione del *setup* ottico implementato. La sorgente principale di luce è il PHAROS. Gli impulsi prodotti da esso vengono poi usati per generare quelli di *pump* (ramo rosso) e di *probe* (ramo blu). Lungo il percorso di quest'ultimo, è possibile inserire un modulo per la generazione della luce bianca tramite cristalli non lineari. Il sistema di acquisizione può essere impiegato in una delle due configurazioni illustrate, l'una facente uso del detector NMOS, l'altra del fotodiode.

3.2.2 Generazione degli impulsi

Impulsi di *pump*

Per la generazione degli impulsi di pompa si impiega un sistema di *parametric down conversion*: gli impulsi a 1030 nm in uscita dal laser vengono separati e fatti passare per due OPA gemelli, che producono impulsi a energie più basse, poco differenti tra loro. Tramite un processo di *difference frequency generation* in un cristallo non lineare si ottengono quindi gli impulsi nel medio infrarosso, che incidono infine sul campione [2].

Sulla linea dell'OPA 2 è collocato un chopper meccanico che ostruisce l'impulso di *pump* a intervalli di tempo regolari. Esso serve ad avere sempre dei dati sulla trasmittività all'equilibrio, in modo da tenere conto delle fluttuazioni di lungo periodo della sorgente laser.

Impulsi di *probe*

Per la generazione degli impulsi di *probe* si impiega un sistema di amplificazione ottica parametrica non collineare (NOPA), avente come *seed* impulsi di luce bianca. Essi sono generati a partire da quelli a 1030 nm tramite un cristallo di zaffiro. L'impulso di pompa per i cristalli non lineari dove avviene l'amplificazione viene invece ottenuto per SHG sempre dai 1030 nm. La particolarità di questo metodo di amplificazione è che, come suggerisce il nome, i vettori d'onda di *pump* e *seed* non sono paralleli, bensì formano un certo angolo, sicché *idler* e *signal* sono ben separati e la condizione di phase matching è realizzabile su una regione spettrale più ampia [2].

Gli impulsi possono così generati hanno una lunghezza d'onda centrale regolabile da 660 a 900 nm, con una larghezza di banda di circa 40 nm. È poi presente un traslatore meccanico, che serve a regolare il ritardo *pump-probe*. Dopo di esso è possibile inserire un apparato di produzione della luce bianca, basato sull'utilizzo di un cristallo di zaffiro per la generazione del super-continuo [12]. Nei nostri esperimenti su CuGeO_3 non ce ne siamo serviti e abbiamo sempre fatto uso degli impulsi direttamente in uscita dal NOPA. Per finire, è presente una coppia $\lambda/2$ -polarizzatore per selezionare la polarizzazione dell'impulso rispetto al campione e assieme regolarne l'intensità.

3.3 Sistemi di acquisizione

3.3.1 Fotodiodo bilanciato

Il fotodiodo bilanciato è stato utilizzato per le misure di una campagna di esperimenti antecedente al presente lavoro, che studieremo nel Capitolo 4. Il suo funzionamento si basa su due canali di acquisizione, ciascuno dei quali riceve un impulso: il primo una replica dell'impulso di *probe* prima dell'interazione col campione, ottenuto tramite un *beam-splitter* anteposto a quest'ultimo, e funziona da *reference*; il secondo l'impulso di *probe*, dopo che ha interagito col campione. I due canali del fotodiodo misurano una corrente direttamente proporzionale al numero di fotoni. Esse sono poi sottratte e solamente dopo amplificate. In questo modo, si eliminano quasi completamente le fluttuazioni dovute al laser. Si deduce quindi la variazione di intensità dell'impulso, da cui la trasmittività o riflettività del campione.

Entra in gioco a questo punto il chopper che, posto sul ramo della pompa, serve a realizzare il cosiddetto sistema di amplificazione *lock-in*. Esso modula il segnale in uscita dal fotodiodo ad una frequenza nota ν : c'è segnale non nullo solo quando non ostruisce gli impulsi. In Figura 3.2(b) è illustrato il timing del segnale nel caso semplificato in cui la frequenza del chopper coincide con il *repetition rate* del laser. A partire dalla componente di Fourier del segnale a frequenza ν , se ne deduce l'intensità media, quindi il numero medio della differenza del numero di fotoni tra i due canali.

Un'alternativa al *lock-in* è l'impiego di un *digitizer*, che converte il segnale analogico del fotodiodo in uno digitale. Esso lavora ad una certa frequenza di *sampling*, in sincronia con il laser. In questo modo, si è in grado di salvare un'informazione digitale per ciascun impulso.

3.3.2 Array NMOS

Per misurare le variazioni di intensità spettrale senza ricorrere a più impulsi, abbiamo sviluppato uno spettrometro composto da un reticolo di diffrazione da 300 righe e un array detector NMOS, modello Hamamatsu S8381-128Q [13]. Quest'ultimo è composto da un array di 128 fotodiodi con sensibilità di picco a 750 nm, il cui schema funzionamento è illustrato in forma semplificata in Figura 3.2(a). La risposta dei fotodiodi viene letta in maniera sequenziale; in questo modo il segnale consiste in una serie di 128 impulsi. La velocità con cui i fotodiodi vengono letti è data da un *clock* esterno.

Al fine di risolvere in frequenza ciascun impulso è necessario che la frequenza con cui si effettua uno scan completo dei 128 fotodiodi sia maggiore del *repetition rate* del laser. In altre parole, dopo che un impulso arriva sul

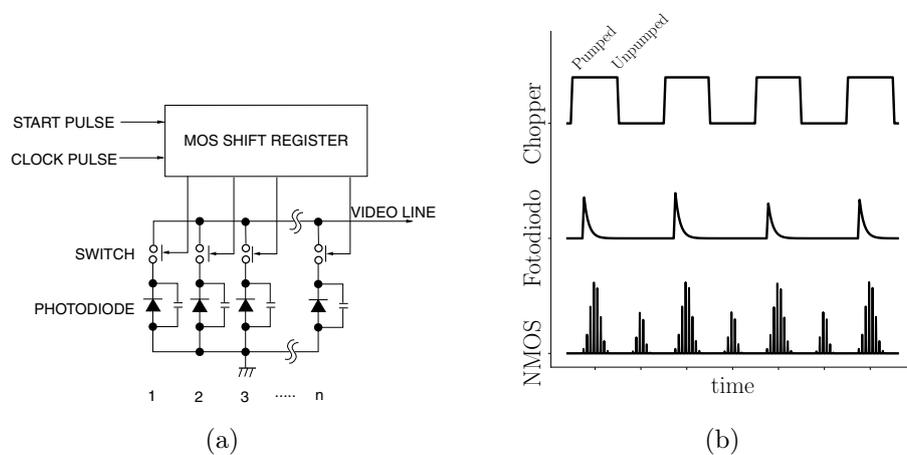


Figura 3.2: (a) Circuito equivalente dell'array NMOS. (b) Timing degli output di fotodiode ed array rispetto a quello del chopper.

detector, le risposte di tutti i fotodiode devono essere lette prima dell'arrivo dell'impulso successivo.

Per far funzionare il detector è fondamentale l'utilizzo del *digitizer*. Esso converte il segnale analogico di ciascun fotodiode del detector in digitale, prendendo quattro punti di *sample* alla volta. È importante che il *clock* dell'array e il *digitizer* stesso siano ben sincronizzati.

Capitolo 4

Risultati sperimentali

A seguito della descrizione dell'apparato sperimentale fatta nel Capitolo precedente, esponiamo qui i risultati degli esperimenti effettuati su Cu-GeO_3 . Nel Paragrafo 4.1 illustriamo i dati acquisiti con il fotodiodo bilanciato in una campagna di esperimenti precedente al presente lavoro (2017). Successivamente nel Paragrafo 4.2 esponiamo le misure acquisite con l'array NMOS, e infine confrontiamo i risultati nel Paragrafo 4.3.

4.1 Misure con fotodiodo bilanciato

In Figura 4.1 sono illustrati i dati ottenuti dalle misure effettuate con il fotodiodo bilanciato nelle seguenti condizioni:

- Lunghezza d'onda del *pump*: $9\ \mu\text{m}$.
- Potenza del *pump*: 10 mW.
- Repetition rate: 10 kHz.

Poiché il fotodiodo non permette di risolvere in frequenza il *probe* è stato ricostruito lo spettro compreso tra 1.3 e 1.9 eV utilizzando 12 impulsi prodotti dal NOPA a diverse frequenze centrali. Il segnale evolve interamente in un arco di tempo di circa 800 fs. Non sono visibili dinamiche a tempi lunghi, superiori al ps. Notiamo una diminuzione della trasmittività nella regione dello spettro sopra gli 1.5 eV, e un aumento in quella al di sotto.

4.2 Misure con array NMOS

In Figura 4.3 sono illustrati i risultati ottenuti dalle misure con l'array detector NMOS, nelle seguenti condizioni:

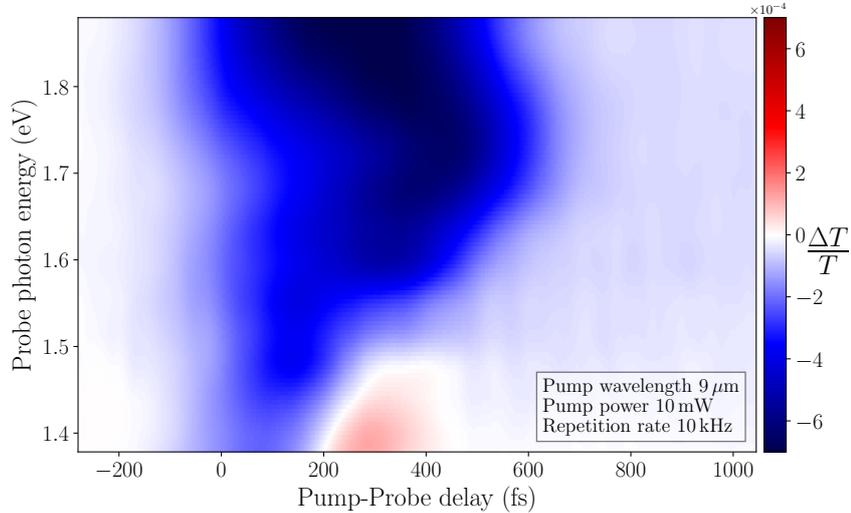


Figura 4.1: Misure acquisite con fotodiode bilanciato. Variazione relativa della trasmittività in funzione del ritardo tra *probe* e *pump* (asse orizzontale) e dell'energia del *probe* (asse verticale). La mappa è stata costruita utilizzando impulsi *probe* centrati a energie diverse.

- Lunghezza d'onda del *pump*: 9 μm .
- Potenza del *pump*: 3 mW.
- Potenza del *probe*: 2.7 μW .
- Repetition rate: 5 kHz.

Rispetto alle misure col fotodiode, si è fatto uso di un solo impulso di *probe* e sfruttato il detector per risolverlo in frequenza. Lo spettro misurato è centrato a circa 1.52 eV (815 nm) e ha un banda spettrale di circa 0.2 eV (Figura 4.2). In questo modo, l'intervallo di energie indagato va dagli 1.34 agli 1.67 eV. Inoltre, si è riusciti a ottenere impulsi di *pump* e *probe* di durata inferiore, rispettivamente 250 e 30 fs.

Lo spettro acquisito presenta una struttura a frange, in cui zone positive si alternano negative (grafico superiore di Figura 4.4). La variazione massima è di circa 7×10^{-3} . Il segnale evolve interamente in un arco di tempo di circa 500 fs, senza presentare alcun fenomeno di rilassamento per tempi più lunghi. In questo arco temporale, le frange dello spettro subiscono uno *shift*, dando origine a una mappa a "scacchiera".

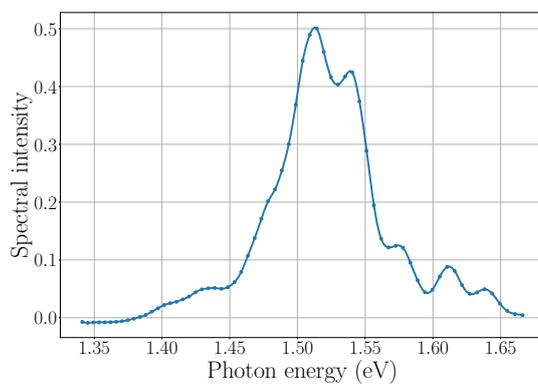


Figura 4.2: Spettro dell'impulso di *probe* utilizzato per le misure su CuGeO_3 con array NMOS.

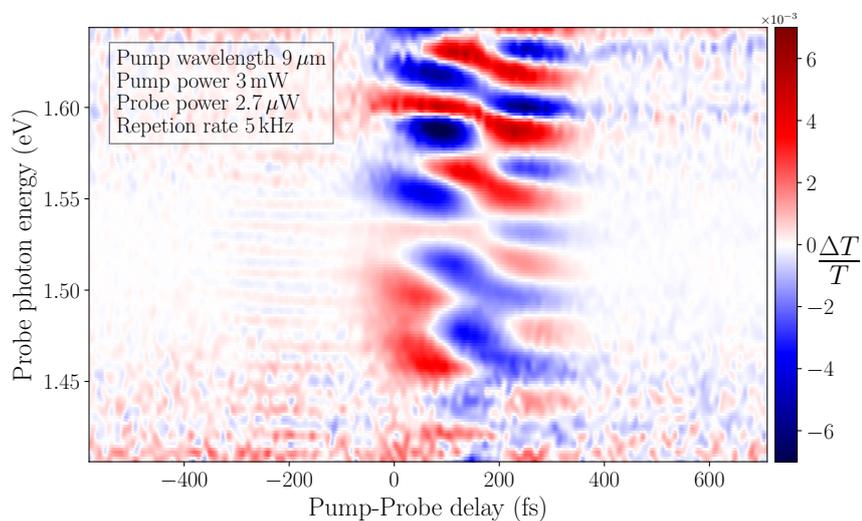


Figura 4.3: Misure effettuate con array NMOS. Mappa della variazione relativa della trasmittività in funzione del ritardo tra *probe* e *pump* (asse orizzontale) e dell'energia del *probe* (asse verticale).

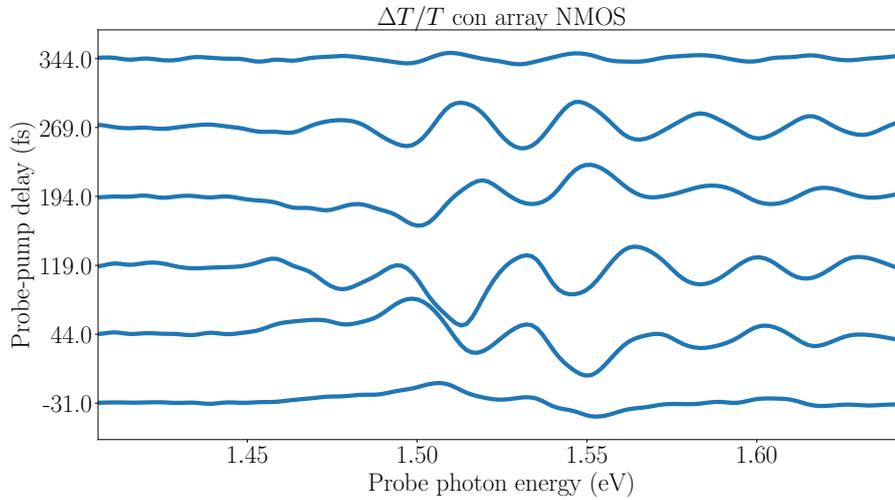


Figura 4.4: Misure effettuate con array NMOS a fissato ritardo, indicato sulle ordinate. Si noti la caratteristica struttura a frange del segnale.

4.3 Confronto delle misure

Una prima differenza tra i due risultati è nell'intensità del segnale, che differisce per un ordine di grandezza.

La differenza più visibile è però nella forma stessa delle mappe. Quella acquisita con il fotodiodo mostra un segnale negativo iniziale, uniforme su tutto lo spettro. Dopo i 200 fs, invece, mostra andamenti opposti nelle regioni sopra e sotto gli 1.5 eV, rispettivamente negativo e positivo. Nel segnale acquisito con l'array NMOS si distingue invece la già citata struttura a scacchiera.

Anzitutto, ricordiamo che gli impulsi di pompa usati nelle misure con l'array sono più corti. Ciò determina la dinamica più breve. Per spiegare invece l'emergere della struttura a frange, confrontiamo i metodi di misura:

1. Per le misure col fotodiodo, sono stati utilizzati impulsi con frequenze centrali diverse ma stessa larghezza di banda. Dopo averli fatti interagire col campione, ne è stata misurata l'intensità totale, ovvero integrata su tutta lo spettro.
2. Per le misure con l'array, è stato utilizzato un unico impulso con la stessa larghezza di banda di quelli usati nel caso precedente. Dopo averlo fatto interagire col campione, ne è stata misurata l'intensità spettrale.

Il problema può quindi risiedere nella diversa risoluzione degli strumenti. Più precisamente, le frange non compaiono nelle misure con il fotodiode perché l'effetto viene perso nell'integrazione.

L'origine del fenomeno rimane difficile da determinare. Un'ipotesi è che sia di natura ottica. Le frange potrebbero quindi corrispondere a spostamenti di fotoni di frequenze diverse, e nasconderebbero la dinamica effettiva della banda d-d.

Capitolo 5

Modello teorico II: fuori equilibrio

5.1 Spettro di assorbimento fuori equilibrio

Per calcolare lo spettro di assorbimento in condizioni di fuori equilibrio, seguiamo lo stesso procedimento svolto nel Paragrafo 2.3 per il caso statico. Come unica differenza, per includere l'effetto del *pump* sul sistema buca-fonone, prendiamo uno stato iniziale *thermal displaced*

$$\bar{\rho} = \sum_m \frac{e^{-\beta\omega m}}{Z_\beta} \mathfrak{D}_t |\Psi_m\rangle \langle \Psi_m| \mathfrak{D}_t^\dagger \quad (5.1)$$

dove $\mathfrak{D}_t = e^{B_t(b^\dagger - b)}$ è un operatore *displacement* dipendente dal tempo tramite il parametro B_t [14]. Supponiamo quindi che l'effetto della pompa sia quello di spostare la coordinata fononica e iniziare un'oscillazione coerente. Distinguiamo due tempi: il tempo t nel quale il sistema buca-fonone evolve per effetto del *pump*; il tempo τ di interazione tra sistema buca-fonone e impulso di *probe*. Nel confronto con i dati sperimentali, corrisponderanno rispettivamente al ritardo tra *probe* e *pump* e alla durata di quest'ultimo.

A partire dalla formula 2.35 per il tasso di transizione, sviluppiamo la traccia con il nuovo stato iniziale 5.1. Svolgendo il doppio integrale sui tempi e utilizzando nuovamente l'approssimazione di *rotating wave* otteniamo il nuovo tasso di transizione, avente una forma analoga a quella ricavata all'equilibrio:

$$I_j^{(2)}(t) = - \sum_k \alpha_k \alpha_j \sum_{n,\ell,v} \Gamma_\ell(t) g_{n,\ell,v}(\nu_j, \nu_k; \tau) \quad (5.2)$$

dove

$$\Gamma_\ell(t) = \sum_m \frac{e^{-\beta\omega m}}{Z_\beta} \langle \Psi_n | \mathfrak{D}_t | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | \mathfrak{D}_t^\dagger | \Psi_v \rangle \langle \Psi_v | \wp | \Psi^\ell \rangle \langle \Psi^\ell | \wp | \Psi_n \rangle \quad (5.3)$$

$$\begin{aligned}
g_{n,\ell,v}(\nu_j, \nu_k; \tau) &= \\
&= \frac{e^{i\frac{\nu_j - E_v^\ell}{2}\tau}}{\nu_k - E_n^\ell} \left[\frac{\sin\left(\frac{\nu_j - E_v^\ell}{2}\tau\right)}{\nu_j - E_v^\ell} - e^{-i\frac{\nu_k - E_n^\ell}{2}\tau} \frac{\sin\left(\frac{(\nu_j - E_v^\ell) - (\nu_k - E_n^\ell)}{2}\tau\right)}{(\nu_j - E_v^\ell) - (\nu_k - E_n^\ell)} \right] - \\
&\quad - \frac{e^{-i\frac{\nu_j - E_n^\ell}{2}\tau}}{\nu_k - E_v^\ell} \left[\frac{\sin\left(\frac{\nu_j - E_n^\ell}{2}\tau\right)}{\nu_j - E_n^\ell} - e^{i\frac{\nu_k - E_v^\ell}{2}\tau} \frac{\sin\left(\frac{(\nu_k - E_v^\ell) - (\nu_j - E_n^\ell)}{2}\tau\right)}{(\nu_k - E_v^\ell) - (\nu_j - E_n^\ell)} \right] \quad (5.4)
\end{aligned}$$

Possiamo semplificare l'espressione sfruttando nuovamente il limite di tempi di interazione lunghi, ovvero $\tau \gg \frac{2\pi}{\omega}$. Così facendo, solo i termini per $k = j$ e $v = n$ contribuiscono e otteniamo nuovamente uno spettro formato da picchi in corrispondenza delle energie di transizione:

$$\frac{I_j^{(2)}}{\tau}(t) \propto \alpha_j^2 |\varphi_0|^2 \sum_{m,\ell} P_{m,\ell}(t) W_{m,\ell} \delta\left(\epsilon - \omega g^2 + \omega \ell - \nu_j\right) \quad (5.5)$$

$$P_{m,\ell}(t) = \langle m | \mathfrak{D}_t \varrho_\beta \mathfrak{D}_t^\dagger (b + b^\dagger) e^{-g(b^\dagger - b)} | m + \ell \rangle \quad (5.6)$$

$$W_{m,\ell} = \langle m + \ell | e^{g(b^\dagger - b)} (b^\dagger + b) | m \rangle \quad (5.7)$$

Notiamo che $W_{m,\ell}$ è di nuovo l'elemento di matrice calcolato in 2.46. Anche $P_{m,\ell}(t)$ può essere calcolato analiticamente. Dopo aver introdotto i parametri adimensionali

$$\vartheta = \frac{\beta\omega}{2} \quad \xi_t = \frac{B_t}{g} \quad (5.8)$$

otteniamo

$$\begin{aligned}
P_{m,\ell}(t) &= \frac{e^{-2\vartheta n}}{Z_\beta} \exp\left(-\frac{g^2}{2}[1 + 2\xi_t(1 + \xi_t)(1 - e^{-2\vartheta})]\right) \sqrt{\frac{n!}{(n+l)!}} y^{\ell-1} \times \\
&\quad \times \{[(\ell + xy) - 4yg\xi_t \sinh^2(\vartheta)] L_n^{(\ell)}(-xy) + (y^2 - xy) L_{n-1}^{(\ell+1)}(-xy)\} \quad (5.9)
\end{aligned}$$

dove $x = g(\xi_t(e^{2\vartheta} - 1) - 1)$ e $y = g(\xi_t(1 - e^{-2\vartheta}) + 1)$. Mettendo tutto assieme, e sfruttando nuovamente le proprietà algebriche dei polinomi di Laguerre possiamo computare l'altezza della ℓ -esima linea di assorbimento per diversi valori del parametro dinamico ξ_t troncando la serie 5.5 al calcolatore.

In Figura 5.1 sono illustrate le variazioni delle linee di assorbimento per valori successivi del parametro dinamico ξ_t , con g fissato a 1. Notiamo che, per valori positivi di ξ_t , la distribuzione subisce uno *shift* verso energie maggiori, ovvero più fononi vengono distrutti nel processo di assorbimento di un fotone; il contrario avviene per valori negativi.

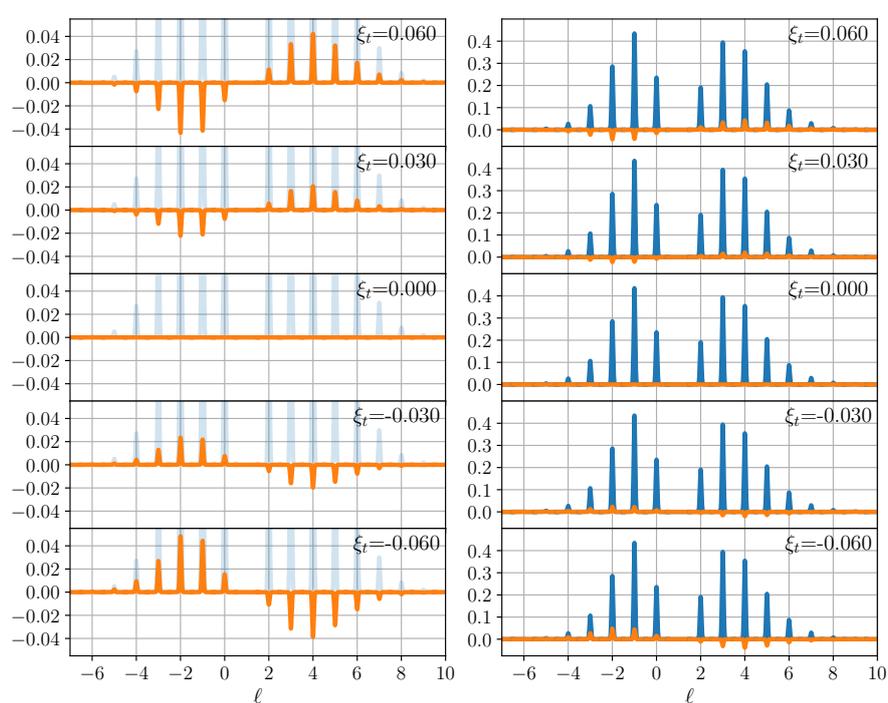


Figura 5.1: A sinistra, variazione del tasso di assorbimento a diversi valori di ξ_t , ossia la differenza tra il tasso di assorbimento spettrale fuori equilibrio quello all'equilibrio ($\xi_t = 0$). A destra, la variazione è direttamente confrontata con lo spettro all'equilibrio. Il parametro di accoppiamento g è fissato a 1.

5.2 Effetti di *broadening*

Prima di confrontare lo spettro di assorbimento misurato con quello previsto dal modello, dobbiamo interrogarci sulla validità dell'approssimazione di tempi di interazione lunghi nella specifica configurazione sperimentale. Prendendo $\tau \approx 30$ fs la durata dell'impulso e $\omega = 240 \text{ cm}^{-1}$ la frequenza stimata dal fit della curva in temperatura dell'assorbimento totale, ci accorgiamo che $\tau \approx \frac{2\pi}{\omega}$ [8][9]. Di conseguenza, essa non è rigorosamente valida, e la banda subisce un allargamento (*broadening*). Ciò è consistente con i risultati sperimentali, dai quali non emerge alcuna struttura a picchi.

Tuttavia, l'approssimazione è ancora affidabile per comprendere qualitativamente la dinamica dello spettro, per almeno i seguenti motivi:

1. Poiché τ non è molto più piccolo di $\frac{2\pi}{\omega}$ l'effetto di allargamento è limitato. Possiamo aspettarci che lasci comunque visibili le caratteristiche principali della banda, come lo *shift* in energia dovuto all'oscillazione coerente.
2. Bisogna prendere in considerazione anche effetti di *broadening* disomogeneo dovuti alla presenza di molti siti elettrone-fonone nel cristallo. Ci aspettiamo che essi siano dominanti rispetto a quelli dovuti alla finitezza del tempo di interazione.

5.3 Confronto con i dati sperimentali

Guardiamo dapprima ai dati acquisiti col fotodiodo (Figura 4.1). A tempi superiori ai 400 fs emerge una regione di trasparenza sotto gli 1.5 eV (aumento della trasmittività). A livello qualitativo ciò può essere spiegato, secondo il modello sviluppato, dall'oscillazione coerente della coordinata mediata dal parametro ξ_t . Il segnale negativo iniziale non è invece previsto. Ciò può essere dovuto a:

1. effetti di interazione tra impulsi, rilevanti a tempi brevi, e non presi in considerazione nel modello;
2. il fatto che le transizioni possibili sono tre, mentre col modello ne abbiamo studiata solo una.

I risultati del modello non sembrano invece predire le misure effettuate con l'array (Figura 4.3), in particolare la forma a frange dello spettro. Anche in questo caso, tuttavia, si nota uno *shift* a $t = 0$. La struttura a scacchiera che ne emerge rende difficile confrontare direttamente con il modello, ma

non possiamo escludere che sia all'opera un meccanismo di spostamento della coordinata fononica, analogo a quello teorizzato.

La forte dipendenza dallo spettro dell'impulso di *probe*, evidenziata dalle misure effettuate con l'array, espone un limite dell'approssimazione di lunghi tempi di interazione: l'esclusione di effetti di correlazione tra modi diversi della radiazione. Essi sono presenti nelle espressioni non approssimate 2.38 e 5.2 tramite la somma sull'indice k , e potrebbero parzialmente spiegare l'emergere delle frange.

Conclusioni

Nel presente lavoro sono stati illustrati i risultati di uno studio, sperimentale e teorico, condotto sulle transizioni d-d nei complessi di coordinazione dei metalli di transizioni. In particolare, si è rivolta attenzione agli accoppiamenti tra gradi di libertà vibrazionali e orbitali che danno origine a questo fenomeno.

Sul piano sperimentale, sono stati effettuati esperimenti di spettroscopia ottica risolta in tempo (*pump&probe*) su un campione di Germanato di Rame, il quale mostra una banda di assorbimento d-d attorno agli 1.7 eV. La particolarità dell'apparato impiegato risiede nell'utilizzo di una pompa laser nel medio IR, la quale fotoeccita selettivamente gli ioni del cristallo. A causa degli accoppiamenti fonone-elettrone d, tale eccitazione induce una dinamica banda d-d. Utilizzando due metodi di acquisizione diversi, sono stati ottenuti risultati che differiscono per delle caratteristiche. In particolare, grazie alla risoluzione dell'array NMOS, è stato mostrato l'emergere di una particolare struttura a frange nello spettro di assorbimento, non visibile nei dati integrati.

Per spiegare qualitativamente i risultati sperimentali, è stato poi sviluppato un modello teorico minimale. Esso è stato articolato nei punti seguenti:

1. un accoppiamento elettrone-fonone che prevede uno *shift* della posizione di equilibrio di quest'ultimo nello stato eccitato;
2. l'interazione con la luce nella forma di un'interazione di dipolo dipendente dalla coordinata fononica;
3. l'utilizzo di un *displacement* della coordinata fononica dipendente dal tempo per prendere in considerazione l'azione del *pump*.

Nel limite di lunghi tempi di interazione tra *probe* e campione, ci si è ricondotti alla regola d'oro di Fermi, con uno spettro di assorbimento costituito dai caratteristici picchi in corrispondenza delle energie di transizione.

I risultati così ottenuti col modello sono supportati da evidenze sperimentali in letteratura. Per quanto riguarda quelli fuori equilibrio, invece, c'è un accordo qualitativo con i dati presi tramite il fotodiodo, che convalida le intuizioni fondamentali. I dati risolti in frequenza con l'array sono invece più difficili da confrontare, a causa dell'inedita struttura a frange.

Bibliografia

- [1] Claudio Giannetti et al. «Ultrafast optical spectroscopy of strongly correlated materials and high-temperature superconductors: a non-equilibrium approach». In: *Advances in Physics* 65.2 (2016), pp. 58–238.
- [2] F. Randi. «Low-energy physics in strongly correlated materials via nonlinear spectroscopies». Tesi di dott. Università degli Studi di Trieste, 2016.
- [3] Roman Mankowsky, Michael Först e Andrea Cavalleri. «Non-equilibrium control of complex solids by nonlinear phononics». In: *Reports on Progress in Physics* 79.6 (mag. 2016), p. 064503.
- [4] F. Glerean. *Studio delle eccitazioni intrabanda nel CuGeO_3 via scattering inelastico di raggi X*. 2015.
- [5] Zoran Popovic et al. «Phonons in CuGeO_3 studied using polarized far-infrared and Raman-scattering spectroscopies». In: *Physical Review B* 52 (set. 1995), pp. 4185–4190.
- [6] P. Atkins et al. *Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, 2010.
- [7] Carl J. Ballhausen. *Introduction to Ligand Field Theory*. McGraw-Hill, 1962.
- [8] M. Bassi et al. «Optical absorption of CuGeO_3 ». In: *Phys. Rev. B* 54 (16 ott. 1996), R11030–R11033.
- [9] Kenneth O'neal et al. «Vibronic coupling and band gap trends in CuGeO_3 nanorods». In: *Physical Review B* 96 (ago. 2017).
- [10] Gerald D. Mahan. *Many-Particle Physics*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000.
- [11] B. H. Brandes e C. J. Joachain. *Physics of atoms and molecules*. Longman Scientific & Technical, 1990.
- [12] F. Randi. *Generazione e caratterizzazione di un impulso supercontinuo di luce bianca*. 2011.

- [13] Set. 2019. URL: https://www.hamamatsu.com/resources/pdf/ssd/s8380-128q_etc_kmpd1045e.pdf.
- [14] Filippo Glerean et al. «Quantum model for impulsive stimulated Raman scattering». In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 52.14 (giu. 2019), p. 145502.
- [15] A. Damascelli et al. «Optical spectroscopy of pure and doped CuGeO_3 ». In: *Phys. Rev. B* 61 (18 mag. 2000), pp. 12063–12074.
- [16] I. S. Gradshteyn e I. M. Ryzhik. *Table of Integrals, Series and Products*. Elsevier Academic Press, 2007.

WOW