

# Generazione d'armoniche da parte d'un fullerene sottoposto ad un campo laser

Dario Cricchio

## 1 Panoramica sui fullereni

I fullereni sono una famiglia degli allotropi del carbonio, cioè costituiti da atomi dello stesso tipo, che possono avere forma sferica, ellissoidale, tubolare o planare. Essi furono scoperti nel 1985 da Robert Curl, Harold Kroto e Richard Smalley in esperimenti di spettrometria di massa.

La spettrometria di massa è una tecnica analitica applicata all'identificazione sia di sostanze conosciute sia sconosciute. Il principio su cui si basa la spettrometria di massa è la possibilità di separare una miscela di ioni in funzione del rapporto massa/carica mediante campi magnetici statici od oscillanti.

In questi esperimenti furono osservati dei picchi corrispondenti a molecole di massa sessanta, settanta o più volte quella degli atomi di carbonio.

Il primo ad essere scoperto fu il  $C_{60}$ , la sua struttura è quella d'un icosaedro troncato formato da dodici pentagoni e venti esagoni. Ciascun atomo di carbonio è posto al vertice d'ogni poligono (Fig. 1). Il  $C_{60}$  ha un diametro di circa 7 Å. Gli esperimenti che portarono alla scoperta del  $C_{60}$  erano indirizzati a simulare in laboratorio l'atmosfera ricca di carbonio d'una stella gigante rossa contenente gas come idrogeno e azoto. La macchina usata da Smalley per generare un insieme di molecole di carbonio è mostrata in Fig. 2:

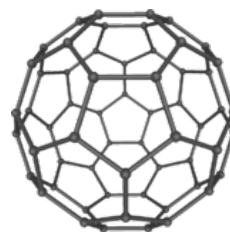


Figura 1: Schematizzazione del  $C_{60}$

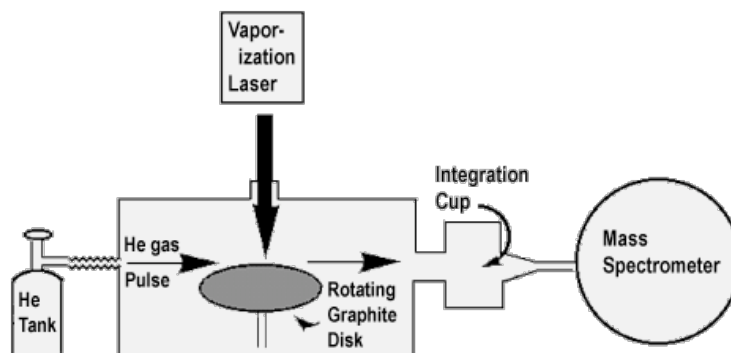


Figura 2: Macchina di Smalley

Il laser colpisce il disco di grafite che ruota, producendo un plasma d'atomi di carbonio. Un beccuccio fa passare nella zona di vaporizzazione elio ad intervalli. L'elio, oltre a creare le condizioni termiche affinché gli atomi di carbonio si raffreddino e si raggruppino, spinge i cluster verso lo spettrometro di massa dove s'espandono a velocità supersonica attraverso l'integration cup.

Kroto e Smalley scoprirono che la varietà dei cluster di carbonio dipendeva dalle condizioni in cui era eseguito l'esperimento. Se il laser veniva attivato quando sul piatto di grafite passava la massima quantità d'elio, il picco relativo al numero di cluster  $C_{60}$  diventava molto più forte di quelli vicini (ad eccezione del picco di  $C_{70}$ ).

Quando a queste condizioni era aggiunto l'integration cup, che aumenta il tempo tra vaporizzazione ed espansione, la distribuzione di cluster era interamente dominata dal  $C_{60}$ . La spiegazione di questi risultati fu che i cluster ancora caldi se lasciati a contatto con l'elio cercano di formare strutture più stabili, che dai grafici sembra essere il  $C_{60}$ .

La struttura ad icosaedro troncata non è la sola forma possibile dei fullereni, ma ogni fullerene deve contenere almeno dodici pentagoni al fine d'avere una struttura chiusa. Il più piccolo fullerene possibile è il  $C_{20}$ , costituito da venti pentagoni. Comunque questo tipo di struttura ha forti tensioni interne perché la forma di ogni molecola di  $C_{60}$  è fortemente non planare. Dato che le tensioni interne delle molecole s'accumulano intorno ai pentagoni, che sono i responsabili della chiusura, le strutture che non hanno pentagoni contigui, sono le più stabili. Le forme più piccole in cui si realizza questa condizione sono quelle del  $C_{60}$  e del  $C_{70}$ .

Lo studio delle proprietà dei fullereni è un campo di ricerca aperto. Una delle prospettive più interessanti riguarda la possibilità d'inserire atomi di tutti gli altri elementi della tavola periodica nello spazio vuoto all'interno della

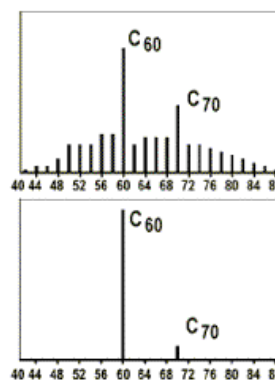


Figura 3: Distribuzione di cluster

gabbia di atomi di carbonio. Inoltre, alcuni composti del  $C_{60}$  (in modo particolare il  $K_3C_{60}$ ), a basse temperatura (117 K), hanno proprietà tipiche dei superconduttori.

## 2 Molecole in forti campi esterni

### 2.1 Ionizzazione multifotonica

La ionizzazione multifotonica consiste nella ionizzazione d'un atomo mediante l'assorbimento d'un numero di fotoni appena necessario a superare l'energia di soglia  $E_s$ . L'energia dell'elettrone emesso è :

$$E_e = N\hbar\omega - E_s < \hbar\omega \quad (2.1)$$

dove  $N$  è il numero di fotoni assorbito.

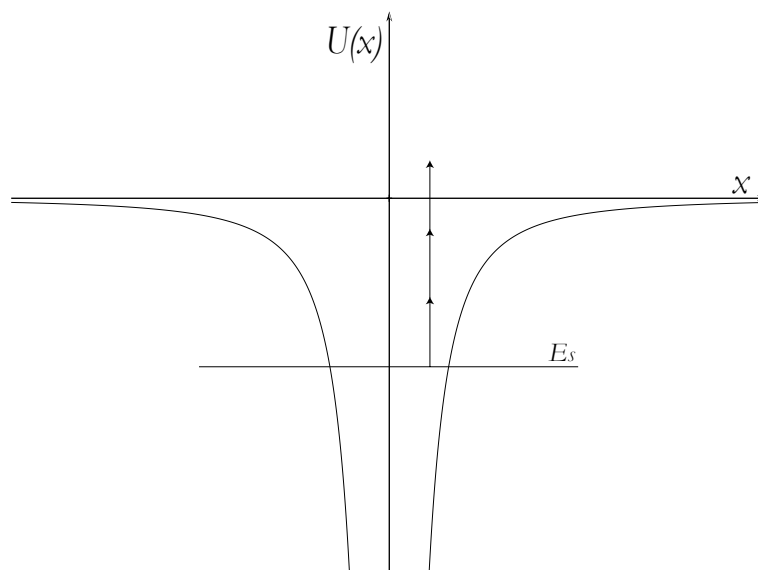


Figura 4: Ionizzazione multifotonica

## 2.2 Generazione di alte armoniche [HHG]

Atomi e molecole sottoposti ad intensi campi laser <sup>1</sup> presentano uno spettro composto da righe che sono multipli interi della frequenza del laser. Questo fenomeno viene chiamato “generazione di armoniche” [HG] o “generazione di alte armoniche [HHG]”, se l’ordine delle armoniche è abbastanza elevato.

Riportiamo qui di seguito l’andamento d’un tipico spettro:

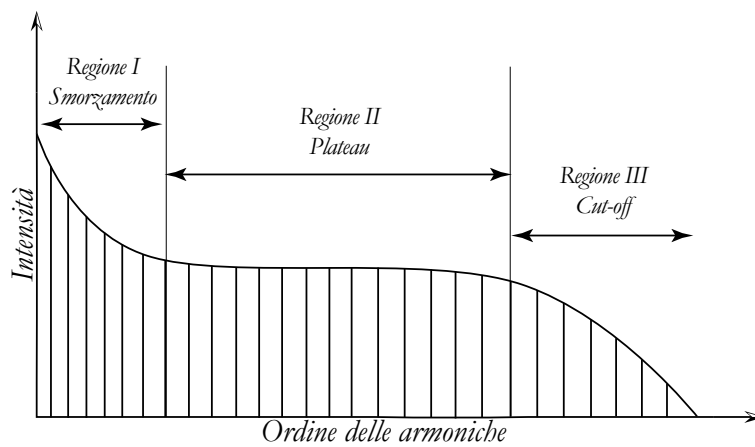


Figura 5: Tipico spettro HHG

come si nota, esso è diviso in tre regioni. Nella prima si osserva un rapido smorzamento delle armoniche emesse al crescere del loro ordine. Nella seconda invece l’intensità delle armoniche rimane costante, formando quella regione che viene chiamata *plateau*. La terza regione, chiamata di *cut-off*, è caratterizzata da una repentina diminuzione dell’intensità delle armoniche emesse, fino alla loro scomparsa. Da questa si nota come l’HHG sia un processo altamente non perturbativo.

---

<sup>1</sup> $I > 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$

## 2.3 Modello three-step

Il meccanismo per la generazione di alte armoniche si può descrivere mediante tre passi (step):

- I Nel primo step l'elettrone viene estratto per tunnelling, superando la barriera di potenziale dovuta al campo coulombiano e a quello laser.
- II Nel secondo, il suo moto può essere trattato classicamente, e consiste in oscillazioni libere guidate dal campo laser. In questa fase l'elettrone potrà acquistare energia cinetica.
- III Nel terzo, infine, l'elettrone potrà ricombinarsi col nucleo, emettendo un fotone d'energia pari all'energia cinetica guadagnata nel passo precedente e all'energia di ionizzazione.

Analizziamo ora un po' più in dettaglio i tre step.

### 2.3.1 Primo passo: ionizzazione per tunnelling

Un campo elettromagnetico debole non altera significativamente il potenziale coulombiano, per cui la ionizzazione può avvenire solo attraverso l'assorbimento d'un numero di fotoni sufficienti a superare la barriera di potenziale. Quando invece l'intensità del laser diventa sì alta che la forza cui è sottoposto l'elettrone da parte del laser è confrontabile colla forza d'interazione col nucleo, il campo non può più essere trattato perturbativamente, complicando quindi la descrizione del sistema fisico. Nel limite di basse frequenze e alte intensità, comunque, la ionizzazione può essere descritta mediante un processo di tunnelling. L'energia potenziale del campo laser è data da:

$$U_E = e\vec{\mathcal{E}}(t) \cdot \vec{r} \quad (2.2)$$

dove  $\vec{\mathcal{E}}(t)$  è il campo laser e  $\vec{r}$  la posizione dell'elettrone. Aggiungendo tale quantità all'energia potenziale coulombiana, s'ottiene l'energia potenziale totale che, come si vede dalla figura, risulta distorta.

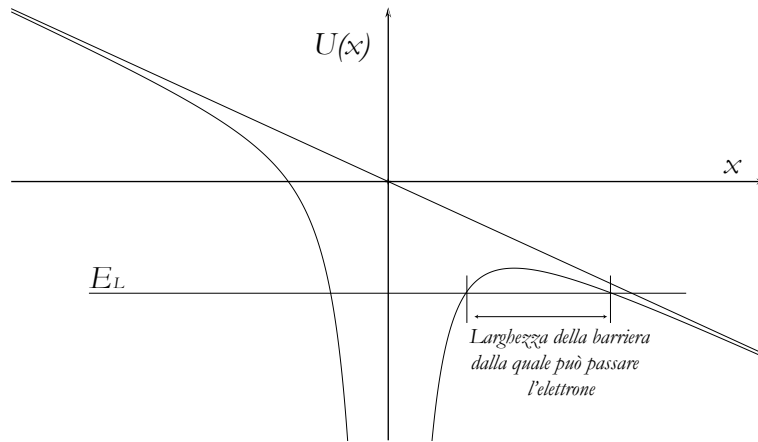


Figura 6: Ionizzazione per tunnelling. Si può vedere come il potenziale coulombiano venga distorto dal campo laser (la retta a pendenza negativa)

In questa configurazione, essendosi abbassata la barriera di potenziale, l'elettrone ha la possibilità di passare per effetto tunnel.

### 2.3.2 Secondo passo: propagazione per effetto del campo laser

Vista l'elevata intensità del campo laser, si può trascurare l'interazione dell'elettrone ionizzato col nucleo; in questa situazione l'elettrone è sottoposto alla sola forza dovuta al campo laser:

$$\vec{F} = m\vec{a} = -e\vec{\mathcal{E}}(t) \quad (2.3)$$

Supponendo che il laser sia polarizzato lungo la direzione  $z$ , e che il suo campo elettrico sia descritto da:

$$\mathcal{E}_z(t) = \mathcal{E}_0 \cos(\omega_L t), \quad (2.4)$$

la (2.3) diventa

$$F_z = ma_z = -e\mathcal{E}_z(t) = -e\mathcal{E}_0 \cos(\omega_L t). \quad (2.5)$$

Assumendo che la ionizzazione avvenga all'istante  $t_i$ , e integrando la (2.5) da

esso in poi, abbiamo

$$v(t) = v_i - \frac{e\mathcal{E}_0}{m\omega_L} (\sin(\omega_L t) - \sin(\omega_L t_i)) = v_i + v_D - \frac{e\mathcal{E}_0}{m\omega_L} \sin(\omega_L t) \quad (2.6)$$

dove  $v_D = \frac{e\mathcal{E}_0}{m\omega}$  ( $\sin(\omega t_i)$ ) è la velocità di drift e  $v_i$  la velocità all'istante  $t_i$

Dall'integrale di questa si ottiene la posizione dell'elettrone.

$$z(t) = z_i + (v_i + v_D)(t - t_i) + \frac{e\mathcal{E}_0}{m\omega_L} (\cos(\omega_L t) - \cos(\omega_L t_i)) \quad (2.7)$$

Per quanto riguarda l'energia cinetica, dalla (2.6) si ha

$$E_{cin}(t) = \frac{1}{2}mv(t)^2 = \frac{1}{2}m \left( v_i + v_D - \frac{e\mathcal{E}_0}{m\omega_L} \sin(\omega_L t) \right)^2; \quad (2.8)$$

l'energia cinetica media in un periodo del laser è data quindi da

$$\langle E_{cin} \rangle = \frac{1}{2}m(v_i + v_D)^2 + \frac{e^2\mathcal{E}_0^2}{4m\omega^2} = \frac{1}{2}m(v_i + v_D)^2 + U_P \quad (2.9)$$

dove  $U_P$ , chiamata energia ponderomotiva, è l'energia media di oscillazione dell'elettrone nel campo. Essa è una quantità positiva e pertanto ha l'effetto di spingere l'elettrone fuori dal campo.

### 2.3.3 Terzo passo: ricollisione e legge del *cut-off*

Una volta che l'elettrone è ionizzato, può ricollidere col nucleo ed emettere un fotone d'energia pari a quella di ionizzazione più quella fornitagli dal laser. Calcoliamo adesso l'energia cinetica dell'elettrone all'istante in cui esso ricollide. A tal fine determiniamo l'istante di ricollisione  $t_r$  eguagliando a 0 la (2.7) e sostituendola nella (2.8)

$$E_{cin}(t_r) = \frac{1}{2}m \left( v_i + v_D - \frac{e\mathcal{E}_0}{m\omega} \sin(\omega t_r) \right)^2. \quad (2.10)$$



Un'approssimazione che può essere fatta è che al momento della ionizzazione la velocità e la posizione siano entrambe nulle. La giustificazione a tali approssimazioni può essere cercata nel fatto che, essendo le oscillazioni dovute al laser molto grandi, nell'istante della ionizzazione la posizione dell'elettrone può ritenersi trascurabile rispetto all'ampiezza delle oscillazioni; mentre, per quanto riguarda la velocità iniziale, possiamo arguire che solo gli elettroni la cui velocità è quasi nulla dopo la ionizzazione siano in grado di ritornare nel nucleo. Acciò fatte queste approssimazioni e non dimenticando che

$$v_D(t_r) = \frac{e\mathcal{E}_0}{m\omega_L} \sin(\omega_L t_i) \quad (2.11)$$

la (2.10) diviene

$$E_{cin}(t_r) = \frac{e^2 \mathcal{E}_0^2}{2m\omega_L^2} (\sin(\omega_L t_r) - \sin(\omega_L t_i))^2 \quad (2.12)$$

## 3 Generazione d'armoniche da parte d'un fullere sottoposto ad un campo laser

### 3.1 Introduzione

Il trasferimento d'energia ad atomi e molecole per l'applicazione d'un campo elettromagnetico può causare il passaggio d'un elettrone a un livello superiore; se l'elettrone in questione successivamente decade nello stato di partenza, verrà emesso un fotone d'energia pari al salto di livello. Questo è il principio che sta alla base della generazione d'armoniche da parte d'un atomo od una molecola sottoposta a una perturbazione esterna. Nel caso in cui l'elettrone venga strappato dall'atomo, si parla di ionizzazione, e l'energia minima affinché ciò avvenga viene chiamata *energia di ionizzazione*, e la indicheremo con  $\mathcal{W}$ . Se l'energia trasferita all'elettrone è maggiore dell'energia di ionizzazione, la parte in eccesso viene acquistata dall'elettrone sotto forma di energia cinetica. Una volta ionizzato, l'elettrone può essere riassorbito dall'atomo; questo processo viene accompagnato dall'emissione di radiazione il cui spettro mostra la struttura caratteristica delle armoniche d'alto ordine (High-Order Harmonic Generation [HHG]), cioè presenta uno spettro composto da righe che sono multipli interi della frequenza del campo esterno incidente.

Le teorie esistenti basate sulle traiettorie dinamiche dell'elettrone ionizzato sono capaci di spiegare in buon dettaglio i risultati sperimentali. Sorprendentemente, comunque, un altro sistema dove la ionizzazione è impossibile, l'atomo a due livelli soggetto ad un forte campo elettromagnetico di bassa frequenza, emette radiazione con uno spettro HHG la cui struttura è qualitativamente molto simile a quella di atomi e molecole ionizzabili, compresi il plateau e il cutoff, nonostante preveda teoricamente le finora inosservate linee hyper-Raman<sup>2</sup>[1]. Questo ha suggerito il concetto generale che ogni sistema non lineare classico o quantomeccanico, in presenza d'un forte campo, dovrebbe emettere uno spettro dalle caratteristiche simili all' HHG indipendentemente dal tipo di sistema. La domanda che si pone naturale è se il concetto di universalità può essere applicato a molecole relativamente complesse nel regno della fisica mesoscopica, ossia alla scala di grandezze dove coesistono il mondo classico e il mondo quantistico, usando opportunamente alcune delle loro proprietà di simmetria. Al fine di dimostrare che è questo il caso in cui ci troviamo, abbiamo considerato una molecola d'attuale interesse tecnologico, il  $C_{60}$  o fullere. I 240 elettroni di valenza del  $C_{60}$  sono stati modellati come moventesi su un guscio sferico di spessore finito al fine di spiegarne le caratteristiche di fotoionizzazione [7] sí come la saturazione della ionizzazione (anche per la serie di fullereni icosaedrici sopra il  $C_{180}$ ) [8] e, fatto ancor piú importante, di predirne lo spettro HHG in presenza d'un forte campo elettromagnetico [9]. Ora ci chiediamo se esiste un

---

<sup>2</sup>Effetto Raman: Appendice, sezione 4.1

semplice modello di  $C_{60}$  in cui, analogamente al caso dell'atomo a due livelli, la ionizzazione è impossibile, ma che tuttavia genera uno spettro HHG dotato delle caratteristiche principali dei modelli più realistici. Questo semplice modello vorrebbe stabilirsi come paradigma del  $C_{60}$  immerso in un forte campo elettromagnetico.

Nel caso del  $C_{60}$  la simmetria da sfruttare è quella sferica, dato che la nostra molecola ricorda fortemente una pallone da calcio di raggio  $R \sim 6.7a_0$ , dove  $a_0$  è il raggio di Bohr. Possiamo perciò considerare il semplice modello d'un elettrone confinato su una superficie sferica di raggio  $R$  e calcolare il suo spettro HHG in presenza d'un campo laser uniforme polarizzato lungo l'asse  $z$ .

La rilevanza pratica del nostro modello potrebbe sorgere in connessione con le applicazioni tecnologiche del fullerene; reticoli di molecole  $C_{60}$  o di loro ioni molecolari  $C_{60}^{z+}$  sono usati per esempio in alcuni sensori e pannelli fotovoltaici. Infatti, al fine di comprendere meglio le proprietà fisiche di questi reticoli, riteniamo essenziale descrivere il fullerene mediante un modello matematico il più semplice possibile. Ovviamente questo nostro modello non intende sostituire i modelli già esistenti e più sofisticati esistenti in letteratura, proprio come l'atomo a due livelli non sostituisce l'atomo a più elettroni.

In particolare il nostro modello di rotatore rigido condivide col modello dell'atomo a due livelli le caratteristiche della sottostima delle frequenze di cut-off che troncano il plateau nello spettro HHG e la comparsa delle righe hyper-Ramann che non sono mai state osservate sperimentalmente.

Ciò nonostante crediamo che questi potrebbero essere considerati solo dei piccoli svantaggi, se paragonati al vantaggio d'avere un modello matematico molto semplice.

## 3.2 Teoria

Consideriamo un elettrone confinato su una superficie sferica di raggio  $R = 6.7a_0$ , in presenza d'un campo elettrico laser linearmente polarizzato lungo l'asse  $z$ . Nell'approssimazione di dipolo il campo laser ha la forma:

$$\vec{\mathcal{E}}(t) = \hat{k} \mathcal{E}_L f(t) \sin(\omega_L t) \quad (3.1)$$

con  $\mathcal{E}_L$  intensità del campo,  $f(t)$  il profilo d'impulso che descrive l'accensione e lo spegnimento del campo e  $\hat{k}$  il versore di  $z$ . L'equazione di Schroedinger dipendente dal tempo (TDSE) da risolvere è:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |t\rangle = \mathbb{H} |t\rangle \quad (3.2)$$

con  $|t\rangle$  lo stato della particella al tempo  $t$ ,

$$\mathbb{H} = \mathbb{H}_0 + V_L f(t) \cos \theta \sin(\omega_L t) \quad (3.3)$$

l'hamiltoniana del sistema,

$$\mathbb{H}_0 = \frac{\hbar^2}{2I} \mathbb{L}^2 \quad (3.4)$$

l'hamiltoniana del fullerene in assenza del laser,  $\mathbb{L}$  operatore momento angolare,  $I = m_e R^2 \cong 44.9 m_e a_0^2$  il momento d'inerzia dell'elettrone di massa  $m_e$ , ed in fine  $V_L = eR\mathcal{E}_L$ . Poiché la coordinata di longitudine  $\varphi$  è ciclica, la componente  $z$  del momento angolare rimane costante. La forma dell'hamiltoniana suggerisce l'espansione dello stato dell'elettrone come combinazione lineare delle armoniche sferiche  $|\ell, m\rangle$ ; di conseguenza le autoenergie del fullerene sono date da:

$$\hbar\omega_\ell \equiv \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell + 1). \quad (3.5)$$

L'intervallo d'energia fra livelli adiacenti cresce linearmente col livello:

$$\hbar\omega_{\ell+1, \ell} \equiv \hbar(\omega_{\ell+1} - \omega_\ell) = \frac{\hbar^2}{I} (\ell + 1) \quad (3.6)$$

ciò significa che il processo di popolazione dei livelli piú alti non è un processo favorito: questa è la conseguenza dell'aver supposto una simmetria sferica e d'aver soppresso la ionizzazione del fullerene. Si sa infatti che il  $C_{60}$  ha un'energia di ionizzazione di circa 7.6 eV ma che può assorbire fotoni dal campo laser sopra i 50 eV prima che si ionizzi [11]. La ragione di questa peculiare soppressione della ionizzazione è stata oggetto di recenti dibattiti [7, 8, 9]; per le nostre esigenze significa che per tempi sufficientemente lunghi le molecole possono sopravvivere in uno stato altamente eccitato dal quale possono decadere emettendo fotoni. Esso in oltre fornisce alcune basi per ipotizzare che l'elettrone sia confinato sulla superficie della sfera.

Usando i parametri fisici del fullerene abbiamo:  $\hbar\omega_\ell \cong 1.1 \cdot 10^{-2}\ell(\ell + 1)e^2/a_0 = 0.3\ell(\ell + 1)$  eV e  $\hbar\omega_{\ell+1,\ell} \cong 2.2 \cdot 10^{-2}(\ell + 1)e^2/a_0 = 0.6(\ell + 1)$  eV; l'intervallo di energia fra lo stato fondamentale ed il primo stato eccitato dell'elettrone sul guscio sferico è quindi  $\hbar\omega_{1,0} = 0.6$  eV. Il piú alto orbitale molecolare occupato del fullerene reale è  $\ell_g = 5$ . Se quindi per esempio assumiamo  $m = 0$ , lo stato fondamentale del fullerene sarà  $|5, 0\rangle$ . Con queste ipotesi l'intervallo di energia fra i due stati eccitati adiacenti è  $\hbar\omega_{6,5} = 3.6$  eV. Anticipiamo che coi parametri usati nei presenti calcoli, non sarà popolato in modo apprezzabile nessuno stato piú alto di  $|\Lambda + 5\rangle$ .

Sfruttando il fatto che il numero quantico  $m$  non cambia per effetto della perturbazione, ipotizziamo  $m = 0$  e lo stato iniziale  $|t = 0\rangle = |\Lambda, 0\rangle$ ; possiamo quindi scrivere:

$$|t\rangle = \sum_{\ell'=\Lambda}^{\infty} c_{\ell'}(t) |\ell', 0\rangle. \quad (3.7)$$

dove  $\Lambda$  è il momento angolare orbitale iniziale. In seguito discuteremo i risultati sia per  $\Lambda = 0$  sia per  $\Lambda = 5$ . Il primo si riferisce all'elettrone nello stato fondamentale confinato sulla superficie sferica, mentre nel secondo consideriamo i primi stati come occupati. Per trovare l'equazione soddisfatta dalle  $c_{\ell'}$  sostituiamo la (3.7) alla (3.2)

$$\mathbb{H}|t\rangle = \sum_{\ell'=\Lambda}^{\infty} c_{\ell'} \hbar\omega_{\ell'} |\ell', 0\rangle + V_0 \sum_{\ell'=\Lambda}^{\infty} c_{\ell'} \cos\theta \sin(\omega_L t) |\ell', 0\rangle \quad (3.8)$$

$$i\hbar \sum_{\ell'=\Lambda}^{\infty} \dot{c}_{\ell'} |\ell', 0\rangle = \sum_{\ell'=\Lambda}^{\infty} c_{\ell'} \hbar\omega_{\ell'} |\ell', 0\rangle + V_0 \sum_{\ell'=\Lambda}^{\infty} c_{\ell'} \cos\theta \sin(\omega_L t) |\ell', 0\rangle. \quad (3.9)$$

Proiettando sul generico stato  $|l, 0\rangle$  e ricordando che  $\langle l, 0 | \ell', 0\rangle = 0$  per  $\ell \neq \ell'$  otteniamo

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{c}_\ell &= c_\ell \hbar\omega_\ell + V_0 \sum_{\ell'=\Lambda}^{\infty} c_{\ell'} \sin(\omega_L t) \langle \ell, 0 | \cos\theta | \ell', 0\rangle = \\ &= c_\ell \hbar\omega_\ell + \sqrt{\frac{4\pi}{3}} V_0 \sum_{\ell'=\Lambda}^{\infty} c_{\ell'} \sin(\omega_L t) \int_0^{2\pi} Y_{\ell,0}^* Y_{1,0} Y_{\ell',0} d\Omega. \end{aligned} \quad (3.10)$$

È conveniente a questo punto usare unità relative facendo le sostituzioni:

$$\tau \equiv \omega_L t \rightarrow \frac{d}{dt} = \omega_L \frac{d}{d\tau} \quad (3.11)$$

e

$$\Omega_L \equiv \frac{V_L}{\hbar\omega_L} \quad ; \quad \delta_\ell \equiv \frac{\omega_\ell}{\omega_L}. \quad (3.12)$$

Tutto questo cambia il TDSE nel sistema infinito di equazioni differenziali accoppiate:

$$\begin{cases} ic'_\Lambda = \delta_\Lambda c_\Lambda + \Omega_0 \frac{\Lambda + 1}{\sqrt{(2\Lambda + 1)(2\Lambda + 3)}} \sin(\tau) c_{\Lambda+1} \\ ic'_{\ell > \Lambda} = \delta_\ell c_\ell + \Omega_0 \left\{ \frac{\ell c_{\ell-1}}{\sqrt{(2\ell - 1)(2\ell + 1)}} + \frac{(\ell + 1) c_{\ell+1}}{\sqrt{(2\ell + 1)(2\ell + 3)}} \right\} \sin(\tau) \end{cases} \quad (3.13)$$

dove abbiamo usato

$$\int_0^{2\pi} Y_{\ell,0}^*(\theta, \varphi) Y_{1,0}(\theta, \varphi) Y_{\ell+1,0}(\theta, \varphi) d\Omega = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{\ell + 1}{\sqrt{(2\ell + 1)(2\ell + 3)}} \quad (3.14)$$

e ( $\ell > 0$ )

$$\int_0^{2\pi} Y_{\ell,0}^*(\theta, \varphi) Y_{1,0}(\theta, \varphi) Y_{\ell-1,0}(\theta, \varphi) d\Omega = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{\ell}{\sqrt{(2\ell + 1)(2\ell - 1)}}. \quad (3.15)$$

Si può vedere che l'accoppiamento fra i livelli non scompare quando  $\ell \rightarrow \infty$ ; dato che l'intervallo d'energia aumenta linearmente con  $\ell$ , il nostro intuito fisico suggerisce che i livelli piú alti non siano popolati in modo significativo, è allora possibile troncare il sistema di equazioni differenziali ponendo  $c'_{N+1} = 0 \rightarrow c_{N+1}(\tau) = 0$  per  $N$  intero sufficientemente grande. Questa ipotesi dà una limitazione al nostro modello: l'impulso laser non deve essere tanto lungo da popolare i livelli piú alti né troppo intenso da permettere una ionizzazione apprezzabile durante l'esperimento.

In realtà la molecola di  $C_{60}$  è ionizzabile [12] e, quando è soggetta ad un forte campo elettromagnetico, diventa uno ione molecolare  $C_{60}^{z+}$  con differenti valori di  $z$ . Precedentemente abbiamo detto che il nostro modello dovrebbe poter descrivere ogni ione molecolare con un dato  $z$ , adattando i valori appropriati per i parametri fisici e i differenti stati elettronici iniziali.

Se l'intensità  $\Omega_L$  del campo laser è debole, il fullerene può essere ben descritto prendendo in considerazione solamente i due stati piú bassi  $|\Lambda, 0\rangle$  e  $|\Lambda + 1, 0\rangle$

con un intervallo d'energia di  $\hbar\omega_{\Lambda+1,\Lambda}$ . Dalla teoria dell'atomo a due livelli sappiamo che i livelli energetici sono sfocati dalla presenza del campo esterno della quantità  $V_L$  e modificati dal cosiddetto shift di Bloch-Siegert  $\omega_{BS}$ :

$$\frac{\omega_{BS}}{\omega_L} = \frac{\Omega_L^2}{\delta_{\Lambda+1,\Lambda}} \quad (3.16)$$

riducendo la nitidezza della transizione fra laser e materia in campi laser di grande intensità.



Figura 7: Esempio dello shift di Bloch-Siegert

Sappiamo anche che l'estensione del plateau predetta dal sistema a due livelli tende ad essere piú piccola di quella sperimentale [14, 15, 16, 17, 18]; possiamo dunque aspettarci che questo sia il caso anche nel caso del fullerene.

Preparandoci all'approccio numerico, ricordiamo che se la lunghezza d'onda del laser è molto piú grande delle dimensioni della molecola, possiamo pensare al processo di emissione come radiazione da parte di un momento di dipolo elettrico indotto dal laser; assumendo d'avere un solo elettrone, lo spettro della radiazione può esser ottenuto per mezzo della relazione :

$$P(\omega) = \frac{4e^2\omega^4}{3c^3} |\vec{r}(\omega)|^2 \quad (3.17)$$

dove  $P(\omega)d\omega$  è l'energia irradiata dalla carica nell'intervallo di frequenze angolari  $[\omega, \omega + d\omega]$  durante l'intero periodo d'accelerazione,  $\mathbf{r}(\omega)$  è la trasformata di Fourier della posizione media dell'elettrone  $\mathbf{r}(t) = \langle t | \hat{\mathbf{r}} | t \rangle$ .

Rimane solo da scrivere l'espressione per il momento di dipolo dipendente dal tempo che si vede facilmente essere  $\vec{r}(\tau) = (0, 0, z(\tau))$ , con

$$\begin{aligned}
z(\tau) &= \langle \tau | R \cos \theta | \tau \rangle = R \sum_{\ell\ell'=\Lambda}^{\infty} c_{\ell}^* c_{\ell'} \langle \ell, 0 | \cos \theta | \ell', 0 \rangle = \\
&= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} R \sum_{\ell\ell'=\Lambda}^{\infty} c_{\ell}^* c_{\ell'} \int_0^{2\pi} Y_{\ell,0}^*(\theta, \varphi) Y_{1,0}(\theta, \varphi) Y_{\ell',0}(\theta, \varphi) d\Omega = \\
&= R \sum_{\ell=\Lambda}^{\infty} \frac{(\ell+1)c_{\ell}^* c_{\ell+1}}{\sqrt{(2\ell+1)(2\ell+3)}} + R \sum_{\ell=\Lambda+1}^{\infty} \frac{\ell c_{\ell}^* c_{\ell-1}}{\sqrt{(2\ell+1)(2\ell-1)}} = \\
&= R \sum_{\ell=\Lambda}^{\infty} \frac{(\ell+1)c_{\ell}^* c_{\ell+1}}{\sqrt{(2\ell+1)(2\ell+3)}} + R \sum_{s=\Lambda}^{\infty} \frac{(s+1)c_{s+1}^* c_s}{\sqrt{(2s+3)(2s+1)}} = \\
&= R \sum_{\ell=\Lambda}^{\infty} \frac{\ell+1}{\sqrt{(2\ell+1)(2\ell+3)}} [c_{\ell}^* c_{\ell+1} + c_{\ell+1}^* c_{\ell}] = \\
&= R \sum_{s=0}^{\infty} \frac{s+\Lambda+1}{\sqrt{[2(s+\Lambda)+1][2(s+\Lambda)+3]}} [c_{s+\Lambda}^* c_{s+\Lambda+1} + c_{s+\Lambda+1}^* c_{s+\Lambda}] \quad (3.18)
\end{aligned}$$



### 3.3 Calcolo numerico

Abbiamo risolto numericamente il sistema di equazioni accoppiando  $N = 30$  livelli. Di seguito diamo i valori del campo elettrico  $\mathcal{E}_L$  e dell'intensità del laser  $\mathcal{I}_L$  in unità relative:

$$\mathcal{E}_L(\text{a.u.}) = 3.28 \cdot 10^{-3}(\Lambda + 1) \frac{\Omega_L}{\delta_{\Lambda+1,\Lambda}} \quad (3.19)$$

$$\mathcal{E}_L(\text{V/cm}) = 1.69 \cdot 10^7(\Lambda + 1) \frac{\Omega_L}{\delta_{\Lambda+1,\Lambda}} \quad (3.20)$$

$$\mathcal{I}_L(\text{W/cm}^2) = 3.79 \cdot 10^{11}(\Lambda + 1)^2 \left( \frac{\Omega_L}{\delta_{\Lambda+1,\Lambda}} \right)^2. \quad (3.21)$$

L'impulso del laser  $f(t)$  è stato preso di forma trapezoidale, con due cicli ottici (oc) per l'accensione e per lo spegnimento, per una durata totale di 64 oc.

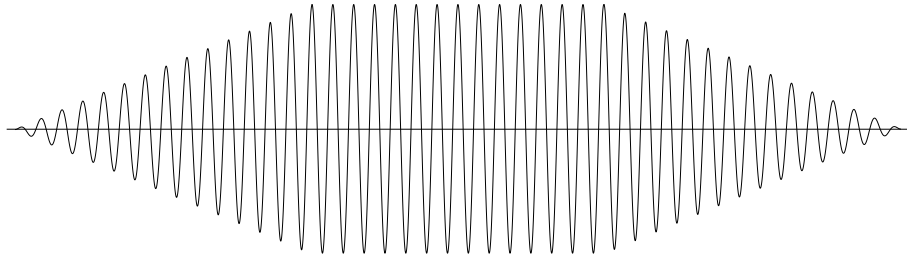


Figura 8: Esempio d'impulso laser

### 3.3.1 $\Lambda = 0$

Prendendo  $\Lambda = 0$ , stiamo considerando come stato iniziale lo stato fondamentale dell'elettrone confinato sulla superficie sferica. Abbiamo calcolato lo spettro per diversi valori dell'intensità  $\Omega_L$  del laser e del parametro di risonanza  $\delta_{1,0}$ , ma discuteremo solamente i risultati per  $\delta_{1,0} = 3$  e  $\Omega_L \in [3, 30] \rightarrow \mathcal{I}_L \in [3.79 \cdot 10^{11}, 3.79 \cdot 10^{13}] \text{ W cm}^{-2}$ .

La Fig. 9 mostra  $\omega^4 |\vec{r}(\omega)|^2$  in funzione di  $\omega/\omega_L$  per  $\Omega_L = 3$  corrispondente ad un'intensità  $\mathcal{I} = 3.79 \cdot 10^{11} \text{ W cm}^{-2}$ .

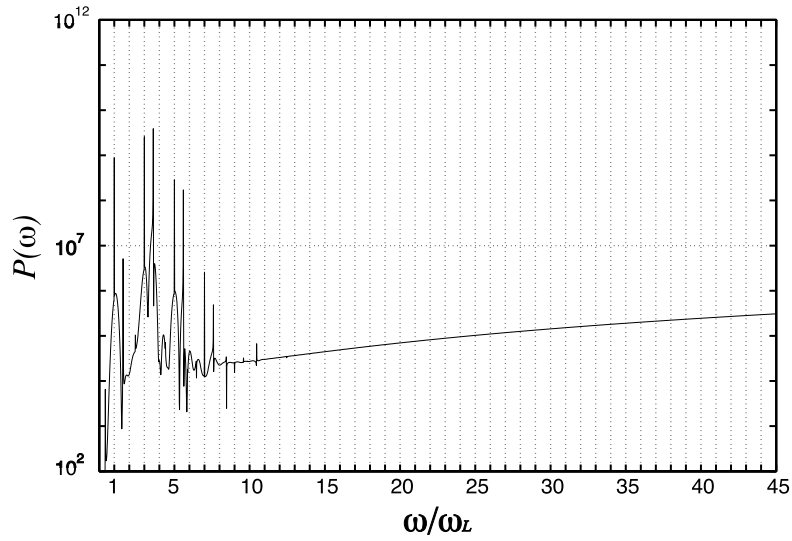


Figura 9: Spettro di potenza in funzione dell'ordine delle armoniche emesse da un elettrone confinato su una superficie sferica di raggio  $R = 6.7 a_0$ . Lo stato iniziale è  $|0, 0\rangle$ ; l'intensità del laser è  $\mathcal{I}_L \in 3.79 \times 10^{11} \text{ W cm}^{-2}$  e l'energia del fotone è  $\hbar\omega_L = 0.2 \text{ eV}$

In Fig. 10 diamo lo steso spettro per  $\Omega_L = 15$  ed  $\mathcal{I} = 3.79 \cdot 10^{11} \text{ W cm}^{-2}$ .

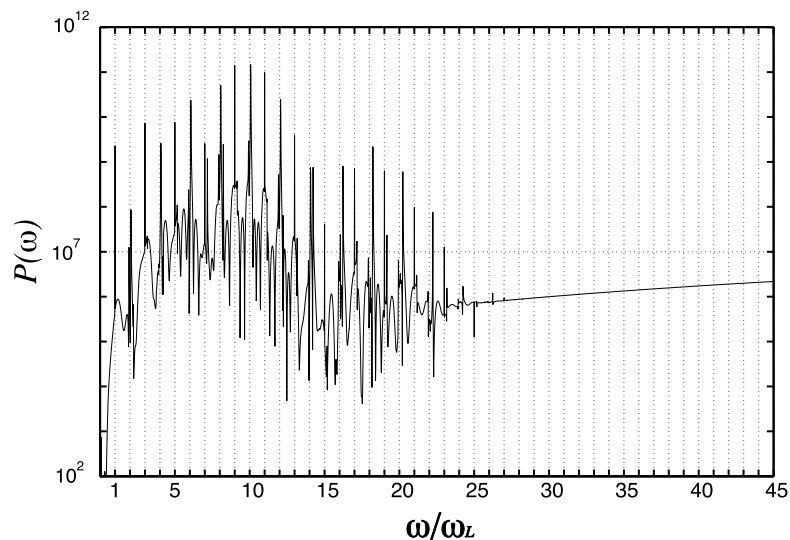


Figura 10: Spettro di potenza in funzione dell'ordine delle armoniche emesse da un elettrone confinato su una superficie sferica di raggio  $R = 6.7 a_0$ . Lo stato iniziale è  $|0, 0\rangle$ ; l'intensità del laser è  $\mathcal{I}_L \in 9.48 \times 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$  e l'energia del fotone è  $\hbar\omega_L = 0.2 \text{ eV}$

In Fig. 11 per  $\Omega_L = 30$  ed  $\mathcal{I} = 3.79 \cdot 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$

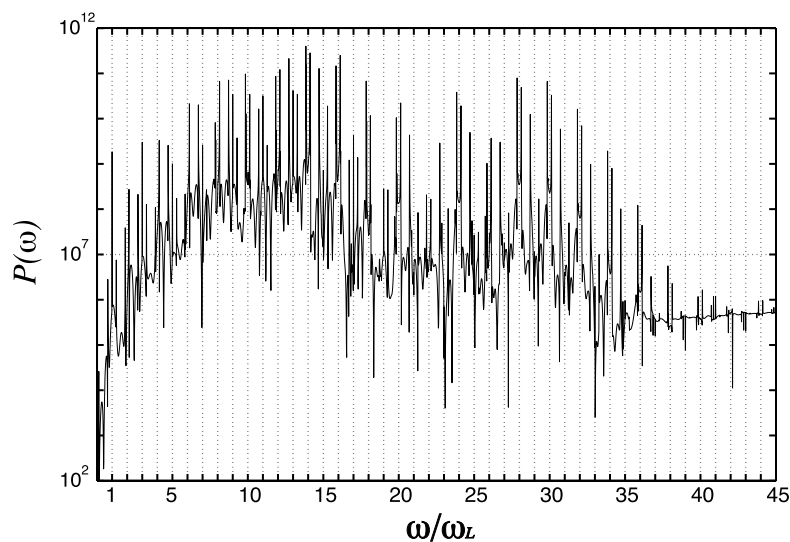


Figura 11: Spettro di potenza in funzione dell'ordine delle armoniche emesse da un elettrone confinato su una superficie sferica di raggio  $R = 6.7 a_0$ . Lo stato iniziale è  $|0, 0\rangle$ ; l'intensità del laser è  $\mathcal{I}_L \in 3.79 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$  e l'energia del fotone è  $\hbar\omega_L = 0.2 \text{ eV}$

I nostri modelli mostrano un'intensa emissione d'armoniche ben risolte e di linee hyper-Ramann. Dall'osservazione di tutti gli spettri calcolati, sembra che la posizione del cut-off  $\omega_M$  nel nostro modello possa essere descritta dalla legge empirica:

$$\omega_M \approx (\delta_{1,0} + \Omega_L) \omega_L \quad (3.22)$$

Come menzionato precedentemente,  $V_L = \hbar\Omega_L\omega_L$  è l'allargamento dell'intervallo di energia nell'atomo a due livelli, perciò la massima energia che l'elettrone può emettere è  $\hbar\omega_M$ .

Con le scelte fatte per i parametri fisici, le simulazioni indicano che livelli più alti del quinto o del sesto, non sono popolati in modo significativo. Dato che l'energia del decimo livello eccitato  $\hbar\omega_{10} = 33$  eV è più bassa dell'energia che una molecola di fullerene reale  $C_{60}$  può assorbire prima che si ionizzi, confidiamo nel fatto che il nostro modello semplificato possa rappresentare una molecola che sopravviva all'esposizione del laser.

### 3.3.2 $\Lambda = 5$

Lo stato iniziale  $\Lambda = 5$  simula il caso dell'elettrone nello stato fondamentale del fullere C<sub>60</sub>. Abbiamo calcolato lo spettro HHG per diversi valori d'intensità del laser  $\Omega_L$  e del parametro di risonanza  $\delta_G$ . In questo paragrafo discuteremo principalmente i risultati per  $\delta_{6,5} = 3 \rightarrow \hbar\omega = 1.2$  eV e  $\Omega_L \in [3, 39] \rightarrow \mathcal{I} \in [1.36 \cdot 10^{13}, 2.31 \cdot 10^{15}]$  W cm<sup>-2</sup>. Con questi valori l'energia dello stato fondamentale è  $\hbar\omega_5 = 7.5\hbar\omega_L$  e  $\omega_{\ell+1,\ell} = (\ell + 1)\omega_L/2$ . Nella tabella seguente diamo le energie di separazione fra i livelli; notiamo che  $\omega_{13,10} = 18\omega_L$ .

$\ell$	$(\omega_\ell - \omega_5) / \omega_L$	$\hbar(\omega_\ell - \omega_5)$ eV
6	3	3.6
7	6.5	7.8
8	10.5	12.6
9	15	18
10	20	24
11	25.5	30.6
12	31.5	37.8
13	38	45.6
14	45	54
15	52.5	63
16	60.5	72.6
17	69	82.8

Per  $\Omega = 3$ , corrispondente ad  $\mathcal{I} = 1.36 \cdot 10^{13}$  W cm<sup>-2</sup> lo spettro mostrato in Fig. 12 è piuttosto povero, ma si possono notare la prima armonica, la terza, più debole, ed un basso picco molto vicino ad  $\omega = 18\omega_L$ ; quest'ultima non è una riga armonica, infatti la sua posizione dipende solamente dall'intensità del campo laser.

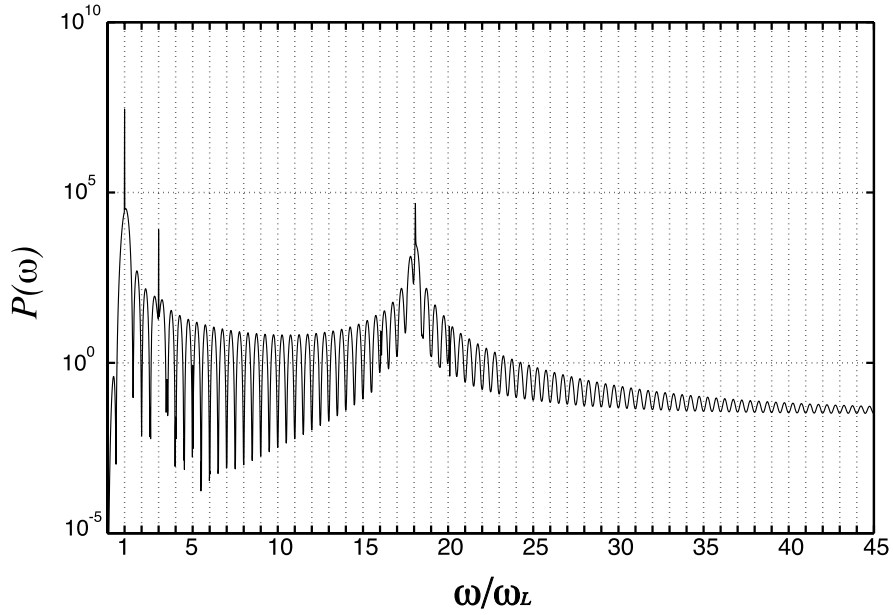


Figura 12: Spettro di potenza in funzione dell'ordine delle armoniche emesse da un elettrone confinato su una superficie sferica di raggio  $R = 6.7a_0$ . Lo stato iniziale è  $|5, 0\rangle$ ; l'intensità del laser è  $\mathcal{I}_L \in 1.36 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$  e l'energia del fotone è  $\hbar\omega_L = 1.2 \text{ eV}$

Abbiamo seguito la sua posizione per differenti valori di  $\Omega_L$  ed osservato che all'incrementare del campo laser, la posizione di questo picco si sposta verso valori più grandi di  $\omega$  e gli ulteriori picchi più bassi sono separati da una distanza di  $2\omega_L$ . Per  $\Omega_L = 11$  (sempre con  $\delta_G = 3$ ) il picco hyper-Raman principale è collocato ad  $\omega \approx 19\omega_L$  mentre per  $\Omega_L = 17$  è situato ad  $\omega \approx 20\omega_L$ . Questi picchi anarmonici sono chiaramente transizioni fra gli stati d'energia del fullerene modificati dal laser. Infatti se noi raddoppiamo l'energia dei fotoni emessi dal laser, ponendola a  $\delta_G = 1.5$  (con  $\Omega_L = 3$ ) il picco sarà, come ci aspettiamo, ad  $\omega \approx 9\omega_L$ . S'è altresì notato che le righe armoniche e le hyper-Raman aumentano in numero al crescer di  $\Omega_L$ .

In Fig. 13 diamo lo spettro per  $\Omega_L = 23 \rightarrow \mathcal{I}_L = 8 \cdot 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$ ; qui le righe sono più marcate, sebbene ci sia più confusione.

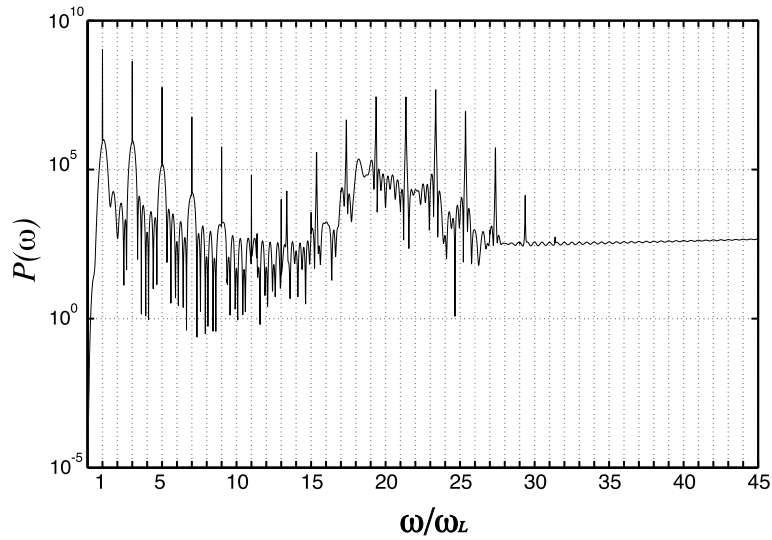


Figura 13: Spettro di potenza in funzione dell'ordine delle armoniche emesse da un elettrone confinato su una superficie sferica di raggio  $R = 6.7a_0$ . Lo stato iniziale è  $|5, 0\rangle$ ; l'intensità del laser è  $\mathcal{I}_L \in 8 \times 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$  e l'energia del fotone è  $\hbar\omega_L = 1.2 \text{ eV}$

In Fig. 14 mostriamo lo spettro per  $\Omega_L = 39 \rightarrow \mathcal{I}_L = 2.3 \cdot 10^{15} \text{ W cm}^{-2}$ ; questo campo è piuttosto forte per un  $C_{60}$  neutro, ci aspettiamo infatti che per questi valori d'intensità, il fullerene sia ionizzato [12]. Infatti lo spettro ora si estende oltre la 39ª armonica e contiene righe armoniche ed hyper-Raman mescolate.

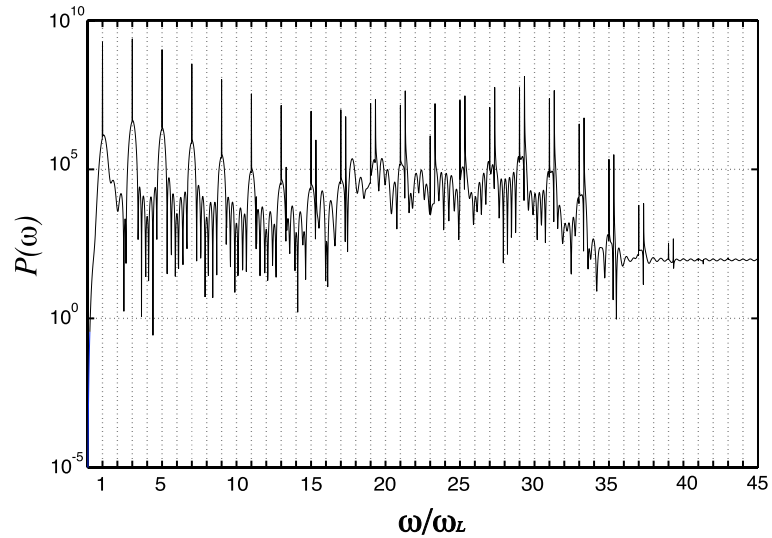


Figura 14: Spettro di potenza in funzione dell'ordine delle armoniche emesse da un elettrone confinato su una superficie sferica di raggio  $R = 6.7a_0$ . Lo stato iniziale è  $|5, 0\rangle$ ; l'intensità del laser è  $\mathcal{I}_L \in 2.3 \times 10^{15} \text{ W cm}^{-2}$  e l'energia del fotone è  $\hbar\omega_L = 1.2 \text{ eV}$

In letteratura, la dinamica del fullerene  $C_{60}$  in presenza d'un campo laser è stata studiata mediante due modelli [9] che includevano entrambi la ionizzazione, ma non tenevano conto dell'eccitazione degli stati.

Il primo modello è valido in approssimazione di forti campi; in questo, la mancanza della ionizzazione è spiegata come causata dall'interferenza distruttiva fra le onde generate dagli elettroni dispersi dai differenti atomi di carbonio.

Il secondo modello sfutta invece la simmetria sferica della molecola; la funzione d'onda legata ha una larghezza spaziale di  $\Delta \simeq 2a_0$ ; consideriamo due fotoni d'energia:  $\hbar\omega_L = 1.55$  eV e  $\hbar\omega_L = 0.69$  eV mentre l'intensità sarà  $\mathcal{I}_L = 5 \cdot 10^{13}$  W  $\text{cm}^{-2}$  e perciò comparabile solo col piú basso campo usato nei nostri calcoli.

Nel campo delle HHG ci sono alcuni aspetti poco chiari, uno di questi è che le righe hyper-Raman sono presenti solo nei calcoli teorici e non si sono mai osservate sperimentalmente [19, 20, 21, 22]. Si suppone che le righe hyper-Raman non siano in fase tra loro e perciò non si sommano in modo coerente; in alcune simulazioni del caso atomico s'è però visto che le righe hyper-Raman hanno una natura transiente: erano cioè presenti solo durante un piccolo periodo della pulsazione del laser, e non vengono osservate perché mascherate dall'emissione molto piú lunga ed intensa delle armoniche [17].

Al fine di capire se anche noi ci trovavamo nello stesso caso, abbiamo calcolato lo spettro di potenza di Gabor [1, 24, 25]. La trasformata di Gabor del momento di dipolo è definita come

$$\mathbf{r}_G(t_0, \omega) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{r}(t) e^{-\frac{(t-t_0)^2}{2\sigma^2}} e^{-i\omega t} dt \quad (3.23)$$

il cui significato fisico è evidente. Lo spettro di potenza di Gabor  $P_G(t_0, \omega)$  è ottenuto dalla (3.17) sostituendo  $\mathbf{r}(\omega) \rightarrow \mathbf{r}_G(t_0, \omega)$ ;  $P_G(t_0, \omega)$  è proporzionale all'energia emessa al tempo  $t_0$  dal sistema nell'intervallo di frequenze che vanno da  $\omega$  a  $\omega + d\omega$ .

Nella nostra simulazione, lo spettro di Gabor preso a diversi valori di  $t_0$  (sempre con  $\sigma = 3$  oc) rivela che il contenuto spettrale della radiazione emessa è praticamente indipendente dal tempo. Questa caratteristica, mostrata nelle figure 15, 16, e 17, suggerisce che le righe hyper-Raman, se in fase, potrebbero essere rilevate durante un esperimento di generazione d'armoniche da parte d'un fullerene.



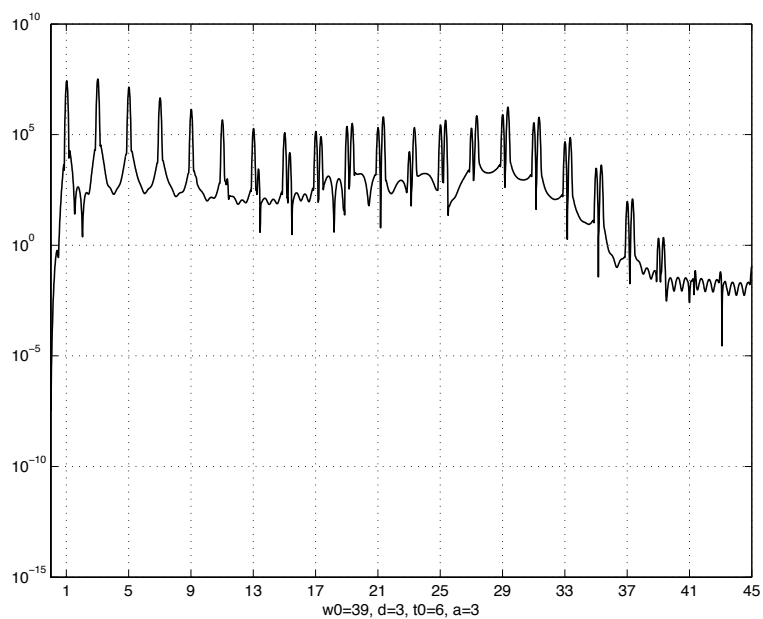


Figura 15: Spettro di potenza di Gabor in funzione dell'ordine delle armoniche emesse dal fullerene all'istante  $t_0 = 6$  oc.

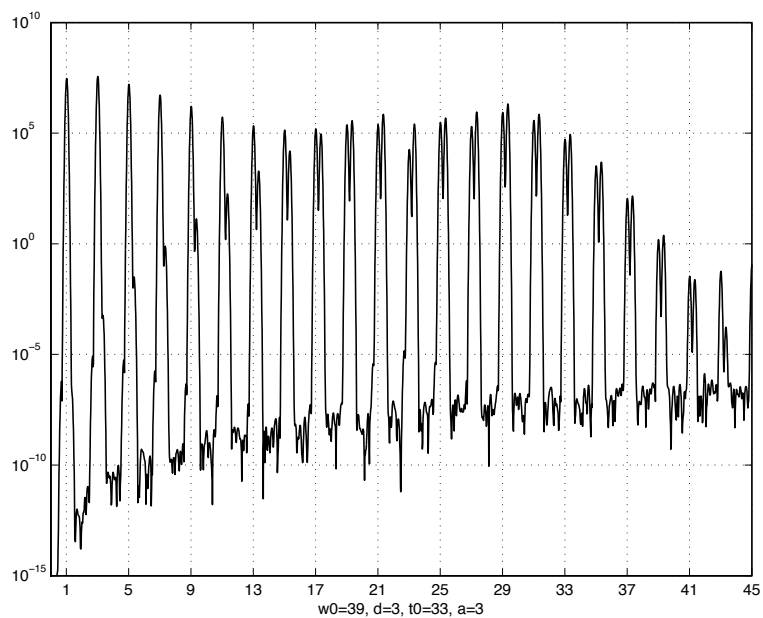


Figura 16: Spettro di potenza di Gabor in funzione dell'ordine delle armoniche emesse dal fullerene all'istante  $t_0 = 33$  oc.

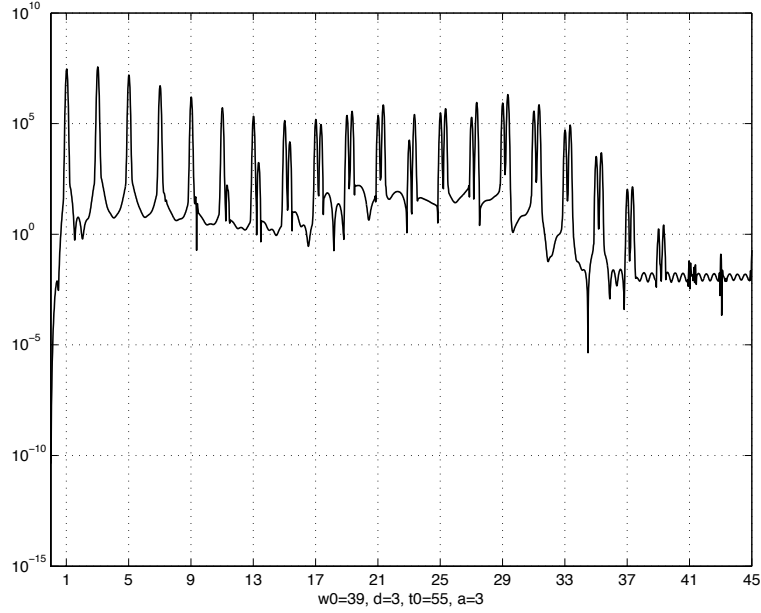


Figura 17: Spettro di potenza di Gabor in funzione dell'ordine delle armoniche emesse dal fullerene all'istante  $t_0 = 39$  oc.

Un largo e denso spettro è un prerequisito per la costruzione d'un impulso molto corto [26]; il fatto che le righe hyper-Raman siano sempre presenti ed assumendo che siano in fase e rilevabili, potrebbe essere usato per la costruzione d'impulsi corti attraverso la sovrapposizione lineare d'onde in una determinata banda. Il campo elettrico ad alta frequenza è proporzionale a  $|\vec{r}_{hf}(t)|^2$  dove

$$\vec{r}_{hf}(t) = \int_{\omega_i}^{\omega_f} \vec{r}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (3.24)$$

e  $\omega_i$  e  $\omega_f$  sono, rispettivamente, le frequenze iniziali e finali entro cui cerchiamo treni di piccoli impulsi.

Nelle figure 18 e 19 mostriamo gl'impulsi corti generati usando  $\Omega_L = 39$ . In Fig. 18  $\omega_i/\omega_L = 10$  e  $\omega_f/\omega_L = 22$ ; dallo spettro generale di Fig. 14 vediamo che in questo intervallo d'integrazione sono presenti poche righe hyper-Raman. Dalla Fig. 18 vediamo che il campo prodotto consiste d'un treno di impulsi corti la cui durata è dell'ordine di  $1/10$  oc. In Fig. 19  $\omega_i/\omega_L = 10$  e  $\omega_f/\omega_L = 32$  ed in questo intervallo sono incluse tutte le hyper-Raman. Anche in questo caso il campo consiste d'un treno d'impulsi corti molto simili a quelli della Fig. 18; concludiamo perciò che le righe hyper-Raman non sono importanti nel nostro sistema per la generazione d'impulsi corti, e questo è un risultato molto importante.

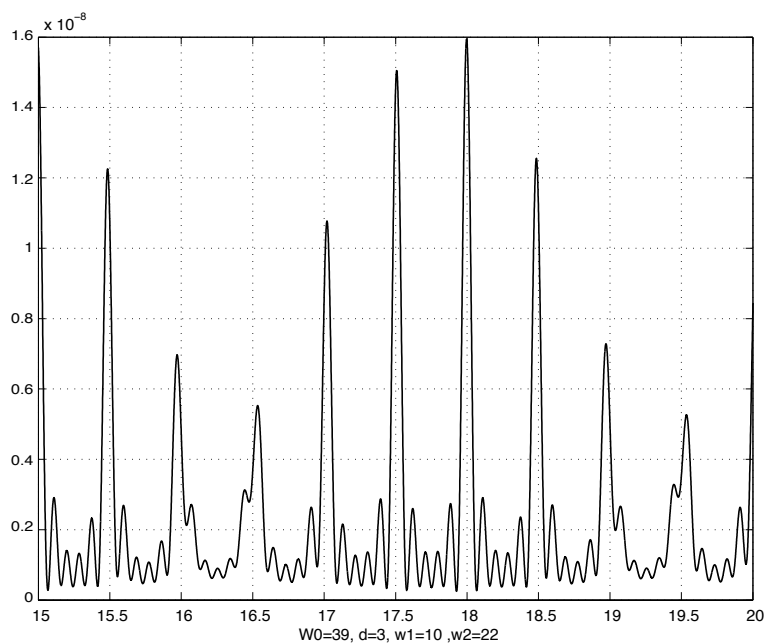


Figura 18: Impulsi corti generati dal fullerene in funzione del tempo (in oc). Lo stato iniziale è  $|5, 0\rangle$ , ed i parametri fisici sono:  $\omega_i/\omega_L = 10$  e  $\omega_f/\omega_L = 22$ .

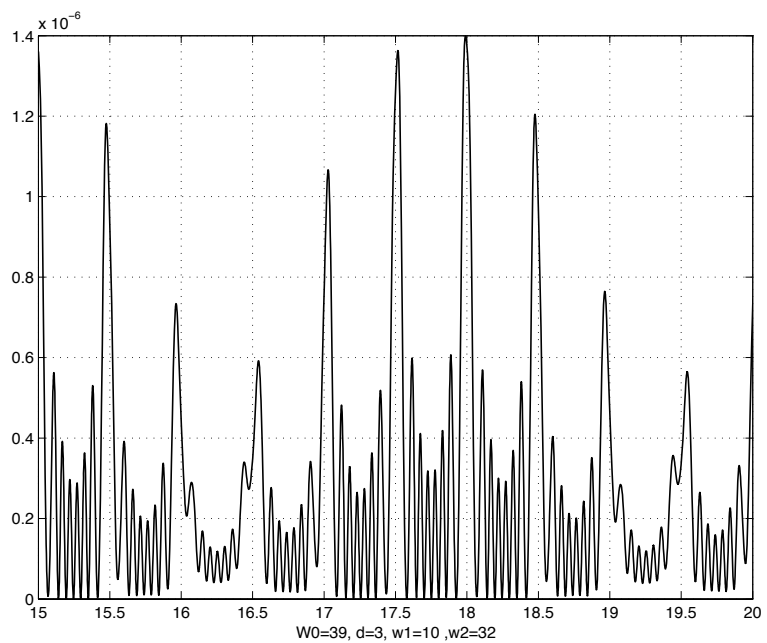


Figura 19: Impulsi corti generati dal fullerene in funzione del tempo (in oc). Lo stato iniziale è  $|5, 0\rangle$ , ed i parametri fisici sono:  $\omega_i/\omega_L = 10$  e  $\omega_f/\omega_L = 32$ .

Ricordiamo infine che il nostro modello è caratterizzato da un tempo scala  $\theta$ , che è il tempo richiesto da un elettrone classico per passare, sotto l'azione d'un campo elettrico  $\mathcal{E}_L$ , dalla parte superiore a quella inferiore della superficie sferica. Questo tempo è dell'ordine di

$$2R = \frac{1}{2} \frac{q\mathcal{E}_L}{m} \theta^2 \rightarrow \theta = 2\sqrt{\frac{mR}{q\mathcal{E}_L}}; \quad (3.25)$$

usando un campo corrispondente ad  $\Omega_L = 39$  otteniamo  $\theta = 0.1$  oc in accordo con la durata degli impulsi corti. Abbiamo svolto simulazioni numeriche cambiando i valori di  $R$  ed  $\mathcal{E}_L$  che mostrano che la durata degli impulsi corti diminuisce in accordo con la precedente legge.

### 3.4 Riepilogo e conclusioni

Abbiamo studiato lo spettro emesso da un elettrone vincolato a muoversi su una superficie sferica sotto l'azione d'un forte campo elettromagnetico. Successivamente abbiamo ipotizzato un modello dove la ionizzazione fosse esclusa. Usando un approccio numerico abbiamo mostrato che questo spettro consiste d'una serie di picchi che sono multipli dispari della frequenza del campo laser, oltre ad una serie di picchi hyper-Raman. L'intensità dei picchi forma un plateau che termina bruscamente ad una certa frequenza di cutoff dipendente dall'intensità del campo; perciò la forma generale dello spettro è simile a quella trovata nella maggior parte dei modelli atomici e molecolari, dove la ionizzazione gioca un ruolo essenziale. Questo ci porta alla mente il caso dell'atomo a due livelli non ionizzabile che riproduce molte caratteristiche dello spettro dell'atomo reale, degli spettri molecolari ed anche di quelli dei quantum dots<sup>3</sup> [27]; suggerisce inoltre che il nostro modello potrebbe essere considerato come un paradigma delle molecole mesoscopiche possedenti simmetria sferica, come il  $C_{60}$ . Ci aspettiamo che il nostro modello di rotatore rigido possa esser utile in quelle applicazioni dov'è necessario studiare la dinamica di grandi reticoli di  $C_{60}$ , dato che provvede a dare una descrizione semplificata delle unità elementari che compongono il reticolo. Per queste ragioni abbiamo studiato lo spettro HHG del nostro modello, alla luce dei recenti risultati teorici sullo spettro HHG del  $C_{60}$  basati sul modello three-step. Sebbene per intensità comparabili del campo lo spettro teorico del  $C_{60}$  sia caratterizzato da un plateau molto esteso, l'andamento generale dello spettro è il medesimo, e supporta il concetto d'universalità menzionato nell'introduzione. Inoltre, usando la trasformata di Gabor, abbiamo mostrato che le righe hyper-Raman nel nostro modello sono molto più stabili rispetto al caso di singoli atomi o semplici molecole. Per finire, abbiamo mostrato che è possibile sintetizzare impulsi dallo spettro HHG del nostro modello su un tempo scala dell'ordine d'una frazione di periodo del campo laser.

---

<sup>3</sup>Quantum dots: Appendice, sezione 4.2

## 4 Appendice

### 4.1 Effetto Raman e Hyper-Raman

L'effetto Raman consiste nella diffusione anelastica di fotoni, e fu descritto per la prima volta dal fisico indiano Chandrasekhara Venkata Raman.

In genere un fascio di luce che incide sur un campione, lo attraversa senza subire modifiche o viene assorbito (ciò a seconda della lunghezza d'onda della luce incidente). Una piccola parte del fascio incidente, circa 1%, viene diffusa elasticamente, ossia con la medesima frequenza (effetto Rayleigh). Una parte ancora minore, meno di 1 ppm, subisce una diffusione anelastica (effetto Raman): viene cioè diffusa con frequenza o più alta o più bassa di quella incidente.

La differenza d'energia fra i fotoni incidenti e quelli diffusi anelasticamente corrisponde ai livelli energetici della molecola diffondente: l'analisi dello spostamento delle righe spettrali dovute all'effetto Raman può dunque fornire informazioni sulla composizione chimica, la struttura molecolare e le interazioni intermolecolari del campione.

Il fenomeno di diffusione anelastica può essere descritto in termini di scambio di energia tra il fotone incidente e la molecola colpita. Un fotone di energia  $\hbar\omega$  eccita la molecola dal suo stato fondamentale ("0" in figura) ad un livello energetico eccitato. Se la molecola diseccitandosi torna allo stato fondamentale viene riemesso un fotone con frequenza  $\omega$  (diffusione elastica).

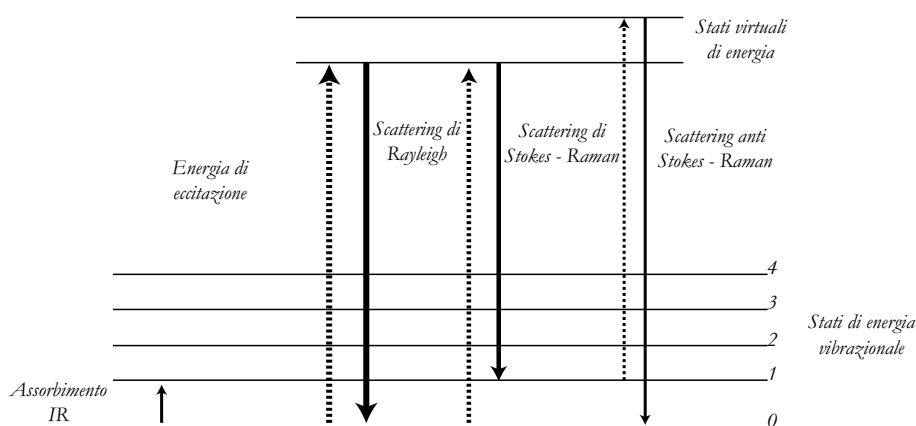


Figura 20: Livelli d'energia e transizioni Raman

Se invece la molecola si rilassa sur un livello eccitato (e.g. il livello "1" in figura) il fotone riemesso avrà un'energia pari a  $\hbar(\omega - \omega_1)$ , minore di quella

della luce incidente. Se invece la molecola originariamente si trovava su un livello eccitato (e.g. il livello “1” in figura) e in seguito all’eccitazione passa dal livello eccitato al livello fondamentale, il fotone riemesso avrà energia  $\hbar(\omega + \omega_1)$ , maggiore di quella della luce incidente (in questo caso si parla diffusione anti-Stokes-Raman). In condizioni standard la diffusione Stokes è piú intensa di quella anti-Stokes, principalmente perché gli stati vibrazionali piú bassi sono popolati secondo la distribuzione di Boltzmann:

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{Anti-Stokes}} = \left( \frac{\omega - \omega_1}{\omega + \omega_1} \right)^4 \cdot e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \quad (4.1)$$

Orbene, la diffusione Raman coinvolge l’assorbimento d’un solo fotone, seguito dall’emissione di un singolo fotone, il processo hyper-Raman coinvolge l’assorbimento di piú fotoni con eventualmente transizioni a stati virtuali. Per quel che riguarda questa tesi, le righe hyper-Raman sono tutte quelle righe non armoniche (non multiplo intero di  $\omega_L$ ) la cui posizione è in generale dipendente dall’intensità del laser.

## 4.2 Quantum dots

Un punto quantistico (dall’inglese quantum dot) è una nanostruttura formata dall’inclusione di un materiale semiconduttore, con una certa banda proibita e con dimensioni tipiche comparabili alla lunghezza d’onda di De Broglie, all’interno di un altro semiconduttore con banda proibita piú grande. Tale struttura genera un pozzo di potenziale tridimensionale che confina i portatori di carica (elettroni e lacune) in una piccola regione di spazio in cui i livelli energetici divengono discreti. Quest’ultima proprietà ha portato all’associazione tra punti quantici ed atomi generando lo pseudonimo *atomi artificiali*. Tra i possibili impieghi, vi sono l’implementazione dei qubit necessari per un computer quantistico, e lo studio dello stato di condensato di Bose-Einstein. Un altro possibile impiego è quello di riserva d’energia, di sorgente luminosa o per la produzione a basso costo di celle fotovoltaiche.

## 5 Ringraziamenti

Voglio qui ringraziare coloro i quali m'hanno incoraggiato e aiutato in questo lavoro. In ispecial modo ringrazio il mio relatore Emilio Fiordilino per le piacevoli e divertenti conversazioni tenute nel suo studio.

Ringrazio quindi Giuseppe Castiglia, Pierpaolo Corso, Rosalba Daniele, Gianfranco Orlando ed il professore Francesco Saverio Persico per gl'innumerevoli consigli dati e per tutto ciò che ho da lor imparato.



## 6 Bibliografia

### Riferimenti bibliografici

- [1] P. P. Corso, E. Fiordilino, and F. Persico, *Recent Res. Devel. Phys.* **5**, 1445 (2004).
- [2] Ph. Balcou, A. L'Huillier, and D. Escande, *Phys. Rev. A*, **53**, 3456 (1995).
- [3] M. F. Jarrold, *Nature* **407**, 26 (2000).
- [4] C. Feng, C. Zhang, R. Zhang, T. Freuenheim, and M. Van Hove, *J. Phys. C* **20**, 275240 (2008).
- [5] B. Torralva, T. A. Niehaus, M. Elstner, S. Suhai, Th. Freuenheim, and R. E. Allen, *Phys. Rev. B* **64**, 153105 (2001).
- [6] S. W. J. Schully, E. D. Emmons, M. F. Gharaibeh, R. A. Phaneuf, A. L. D. Kilcoyne, A. S. Schlachter, S. Schippers, A. Muller, H. S. Chakraborty, M. E. Madjet, J. M. Rost, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 065503 (2005).
- [7] M. E. Madjet, H. S. Chakraborty, J. M. Rost, and S. T. Manson, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **41**, 105101 (2008).
- [8] A. Jaroń-Becker, A. Becker, and F. H. M. Faisal, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 143006 (2006).
- [9] M. F. Ciappina, A. Becker, and A. Jaroń-Becker, *Phys. Rev. A* **76**, 063406 (2007).
- [10] B. Diaconescu, T. Yang, S. Berber, M. Jadzyk, G. P. Miller, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 056102 (2009).
- [11] M. Hedén, *Optical excitation and decay dynamics of fullerenes*, PhD Thesis, Göteborg University (2005).
- [12] V. R. Bhardwaj, P. B. Corkum and D. M. Rayner, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 2030004 (2003).
- [13] M. H. Mittleman, *Introduction to the theory of laser-atom interactions, second edition*, Plenum Press (New York) (1993).
- [14] M. Yu. Ivanov, P. B. Corkum, and P. Dietrich, *Laser Phys.* **3**, 375 (1993).
- [15] F. I. Gauthey, C. H. Keitel, P. L. Knight, and A. Maquet, *Phys. Rev. A* **52**, 525 (1995).
- [16] F. I. Gauthey, C. H. Keitel, P. L. Knight, and A. Maquet, *Phys. Rev. A* **55**, 615 (1997).

- [17] A. Di Piazza, E. Fiordilino, and M. H. Mittleman, *Phys. Rev. A* **64**, 013414 (2001).
- [18] A. Di Piazza, E. Fiordilino, and M. H. Mittleman, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys* **34**, 3655 (2001).
- [19] T. Millack and A. Maquet, *J. Mod. Opt.* **40**, 2161 (1993).
- [20] R. Taïeb, V. Vénierd, J. Wassaf, and A. Maquet, *Phys. Rev. A* **68**, 033403 (2003).
- [21] A. D. Bandrauk, S. Chelkowski, and H. S. Nguyen, *J. Mol. Struct.* **735**, 203 (2005).
- [22] Z. Zhou and J. Yuan, *Phys. Rev. A* **77**, 063411 (2008).
- [23] A. Di Piazza and E. Fiordilino, *Phys. Rev. A* **64**, 013802 (2001).
- [24] P. Antoine, B. Piraux, and A. Maquet, *Phys. Rev. A* **51**, R1750 (1995).
- [25] P. P. Corso, E. Fiordilino, and F. Persico, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36**, 2823 (2003).
- [26] A. Fleischer and N. Moiseyev, *Phys. Rev. A* **74**, 053806 (2006).
- [27] A. F. Terzis and E. Paspalakis, *J. Appl. Phys.* **97**, 023523 (2005).
- [28] G. Castiglia, *H<sub>2</sub><sup>+</sup> in forti campi laser: dinamica e radiazione emessa*, Tesi di laurea, Università di Palermo (2003).
- [29] Bruce W. Shore, *The theory of coherent atomic excitation*.

## Indice

<b>1</b>	<b>Panoramica sui fullereni</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Molecole in forti campi esterni</b>	<b>4</b>
2.1	Ionizzazione multifotonica . . . . .	4
2.2	Generazione di alte armoniche [HHG] . . . . .	5
2.3	Modello three-step . . . . .	6
2.3.1	Primo passo: ionizzazione per tunnelling . . . . .	6
2.3.2	Secondo passo: propagazione per effetto del campo laser . . . . .	7
2.3.3	Terzo passo: ricollisione e legge del <i>cut-off</i> . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Generazione d'armoniche da parte d'un fullerene sottoposto ad un campo laser</b>	<b>10</b>
3.1	Introduzione . . . . .	10
3.2	Teoria . . . . .	12
3.3	Calcolo numerico . . . . .	17
3.3.1	$\Lambda = 0$ . . . . .	18
3.3.2	$\Lambda = 5$ . . . . .	21
3.4	Riepilogo e conclusioni . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Appendice</b>	<b>30</b>
4.1	Effetto Raman e Hyper-Raman . . . . .	30
4.2	Quantum dots . . . . .	31
<b>5</b>	<b>Ringraziamenti</b>	<b>32</b>
<b>6</b>	<b>Bibliografia</b>	<b>33</b>
	List of Figures	35

## Elenco delle figure

1	Schematizzazione del $C_{60}$ . . . . .	1
2	Macchina di Smalley . . . . .	2
3	Distribuzione di cluster . . . . .	2
4	Ionizzazione multifotonica . . . . .	4
5	Tipico spettro HHG . . . . .	5
6	Ionizzazione per tunnelling. Si può vedere come il potenziale coulombiano venga distorto dal campo laser (la retta a pendenza negativa) . . . . .	7
7	Esempio dello shift di Bloch-Siegert . . . . .	15
8	Esempio d'impulso laser . . . . .	17
9	Spettro di potenza in funzione dell'ordine delle armoniche emesse da un elettrone confinato sur una superficie sferica di raggio $R = 6.7 a_0$ . Lo stato iniziale è $ 0, 0\rangle$ ; l'intensità del laser è $\mathcal{I}_L \in 3.79 \times 10^{11} \text{ W cm}^{-2}$ e l'energia del fotone è $\hbar\omega_L = 0.2 \text{ eV}$ . . . . .	18
10	Spettro di potenza in funzione dell'ordine delle armoniche emesse da un elettrone confinato sur una superficie sferica di raggio $R = 6.7 a_0$ . Lo stato iniziale è $ 0, 0\rangle$ ; l'intensità del laser è $\mathcal{I}_L \in 9.48 \times 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$ e l'energia del fotone è $\hbar\omega_L = 0.2 \text{ eV}$ . . . . .	19

11	Spettro di potenza in funzione dell'ordine delle armoniche emesse da un elettrone confinato su una superficie sferica di raggio $R = 6.7 a_0$ . Lo stato iniziale è $ 0, 0\Gamma''526930B\rangle$ ; l'intensità del laser è $\mathcal{I}_L \in 3.79 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$ e l'energia del fotone è $\hbar\omega_L = 0.2 \text{ eV}$ .	19
12	Spettro di potenza in funzione dell'ordine delle armoniche emesse da un elettrone confinato su una superficie sferica di raggio $R = 6.7a_0$ . Lo stato iniziale è $ 5, 0\Gamma''526930B\rangle$ ; l'intensità del laser è $\mathcal{I}_L \in 1.36 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$ e l'energia del fotone è $\hbar\omega_L = 1.2 \text{ eV}$ .	22
13	Spettro di potenza in funzione dell'ordine delle armoniche emesse da un elettrone confinato su una superficie sferica di raggio $R = 6.7a_0$ . Lo stato iniziale è $ 5, 0\Gamma''526930B\rangle$ ; l'intensità del laser è $\mathcal{I}_L \in 8 \times 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$ e l'energia del fotone è $\hbar\omega_L = 1.2 \text{ eV}$ . . .	23
14	Spettro di potenza in funzione dell'ordine delle armoniche emesse da un elettrone confinato su una superficie sferica di raggio $R = 6.7a_0$ . Lo stato iniziale è $ 5, 0\Gamma''526930B\rangle$ ; l'intensità del laser è $\mathcal{I}_L \in 2.3 \times 10^{15} \text{ W cm}^{-2}$ e l'energia del fotone è $\hbar\omega_L = 1.2 \text{ eV}$ . .	23
15	Spettro di potenza di Gabor in funzione dell'ordine delle armoniche emesse dal fullerene all'istante $t_0 = 6 \text{ oc}$ . . . . .	25
16	Spettro di potenza di Gabor in funzione dell'ordine delle armoniche emesse dal fullerene all'istante $t_0 = 33 \text{ oc}$ . . . . .	25
17	Spettro di potenza di Gabor in funzione dell'ordine delle armoniche emesse dal fullerene all'istante $t_0 = 39 \text{ oc}$ . . . . .	26
18	Impulsi corti generati dal fullerene in funzione del tempo (in oc). Lo stato iniziale è $ 5, 0\Gamma''526930B\rangle$ , ed i parametri fisici sono: $\omega_i/\omega_L = 10$ e $\omega_f/\omega_L = 22$ . . . . .	27
19	Impulsi corti generati dal fullerene in funzione del tempo (in oc). Lo stato iniziale è $ 5, 0\Gamma''526930B\rangle$ , ed i parametri fisici sono: $\omega_i/\omega_L = 10$ e $\omega_f/\omega_L = 32$ . . . . .	27
20	Livelli d'energia e transizioni Raman . . . . .	30