

**XX CONGRESSO DELL'ASSOCIAZIONE ITALIANA  
DI CHIMICA FISICA**

**I CONGRESSO DELLA DIVISIONE  
DI CHIMICA FISICA  
DELLA SOCIETA' CHIMICA ITALIANA**

**TORINO 21-24 OTTOBRE 1985**

**RIASSUNTI**



**CENTRO INCONTRI  
Corso Stati Uniti 23**

TEORIA NON PERTURBATIVA DELLA SPETTROSCOPIA CARS RISONANTE.

L. Angeloni, P.F. Fracassi: Università di Firenze, Dipartimento di Chimica, via Gino Capponi, 9 50121 Firenze

R.G. Della Valle: Università di Bologna, Istituto di Chimica Fisica, viale Risorgimento, 9 40131 Bologna

Il Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS) è una delle più praticate spettroscopie a four-wave mixing. In un esperimento CARS, una transizione molecolare ad  $\Omega_1 - \Omega_2$  è eccitata coerentemente dall'intervento simultaneo dei due campi  $\Omega_1$  ed  $\Omega_2$ , quindi è mescolata al campo  $\Omega_3$ , in modo da generare un segnale coerente alla frequenza  $\Omega_4 = \Omega_1 - \Omega_2 + \Omega_3$ . Essendo un processo parametrico (ossia un processo che lascia le molecole nel loro stato iniziale) il CARS soddisfa le condizioni di phase-matching tra i quattro campi coinvolti nel processo.

Quando il campo  $\Omega_1$  è quasi risonante con una transizione elettronica del sistema, si assiste ad una notevole amplificazione del segnale  $\Omega_4$ . In tali condizioni, si osservano deviazioni dal normale comportamento CARS (ref.1,2), e precisamente un anomalo allargamento delle righe e forti non-linearità nell'intensità del segnale prodotto.

Dick ed Hochstrasser (ref.3) richiamarono la necessità di una trattazione non-perturbativa dei fenomeni a risonanze multiple in presenza di campi laser intensi, mostrando come le trattazioni tradizionali perdano la loro validità allorchè la frequenza di Rabi dell'interazione radiazione-materia ha lo stesso ordine di grandezza dei damping molecolari (ref.4). Il metodo prevede la soluzione iterativa dell'equazione di Liouville per il complesso radiazione-materia, trattando le molecole come sistemi ad  $n$  livelli, ed utilizzando ipotesi dinamiche come la Rotating Wave Approximation (per l'interazione radiazione-materia) e l'approssimazione di Markov (per le interazioni col bagno termico). Il campo intenso risonante viene risolto 'esattamente', mentre gli altri campi sono trattati come perturbazioni. Dopo aver applicato tale metodo alla Spettroscopia Raman di Risonanza (ref.4,5), abbiamo esteso la teoria al caso della spettroscopia CARS risonante in un sistema a tre livelli. Il campo laser incidente è risolto esattamente, mentre l'intensità del segnale generato è calcolata al sesto ordine nell'espansione perturbativa rispetto ai rimanenti tre modi della radiazione.

Tale intensità è espressa come funzione di termini diagonali (popolazioni) e fuori diagonali (coerenze) della matrice densità.

Si distinguono quattro vie principali per la generazione del segnale ad  $\Omega_4$ : un processo totalmente coerente a quattro fotoni (FPS, Fig.1a) e tre diversi processi a multi-step che alterano le popolazioni dei livelli intermedi e la cui coerenza è degradata dai rilassamenti molecolari. Il processo TPS (Fig.1b) è uno scattering a tre fotoni sulla popolazione finita di  $|c\rangle$  dovuta all'assorbimento di radiazione laser. Gli altri due processi (Fig.1c,d) descrivono scattering Raman anti-Stokes sulla popolazione finita di  $|b\rangle$  indotta, rispettivamente, da processi Raman risonanti e di fluorescenza di risonanza causati da  $\Omega_1$  ed  $\Omega_2$ :

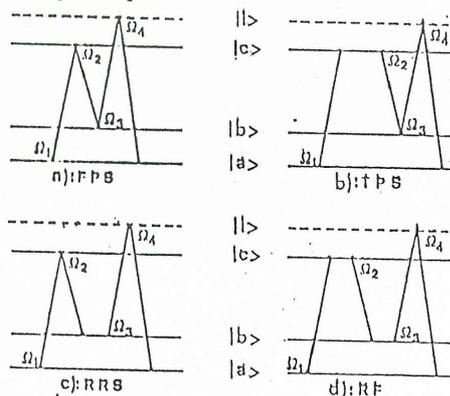


Fig.1- Le quattro vie per la generazione del segnale  $\Omega_4$ .

I risultati così ottenuti prevedono l'allargamento delle righe e lo sdoppiamento di Rabi delle medesime allorchè il campo laser risonante supera in intensità un valore di soglia determinato dalle costanti molecolari.

#### BIBLIOGRAFIA.

1. L.A.Carreira, T.Maguire, T.B.Malley Jr, J.Chem.Phys. 66(1977)2621
2. P.K.Dutta, T.G.Spiro, J. Chem. Phys. 75(1983)3119
3. B.Dick, R.M.Hochstrasser, Chem. Phys. 75(1983)133
4. L.Angeloni, P.F.Fracassi, R.G.Della Valle, Chem. Phys. 94(1985)351
5. P.F.Fracassi, L.Angeloni, R.G.Della Valle, Chem. Phys. Lett. 115(1985)428