

UNIVERSITÀ CATTOLICA DEL SACRO CUORE
SEDE DI BRESCIA

FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI
CORSO DI LAUREA SPECIALISTICA IN FISICA



**Spettroscopia con onda evanescente
mediante spettro continuo
prodotto da una fibra non lineare**

TESI DI LAUREA

Laura De Carlo

MATRICOLA N. 3309597

Relatore: Dott. Gabriele Ferrini

Correlatore: Dott. Claudio Giannetti

ANNO ACCADEMICO 2005/2006

Indice

Indice	I
1 Introduzione	1
2 Onda Evanescente	3
2.1 Riflessione Totale Interna	3
2.2 Spessore efficace	10
2.3 Flusso del vettore di Poynting	13
3 Generazione del Continuo	16
3.1 Self phase Modulation	17
3.2 Scattering Raman	19
3.3 Four-wave Mixing	19
3.4 Fissione Solitonica	20
4 Apparato Sperimentale	23
4.1 Generazione del continuo	24
4.2 Riflessione totale interna	29
5 Risultati Sperimentali	38
5.1 Misure di variazione della polarizzazione	39
5.2 Misure di assorbimento	42

6 Conclusioni	50
6.1 Prospettiva	51
A Equazioni di Fresnel in Riflessione Totale Interna	52
Bibliografia	55
Ringraziamenti	56

Capitolo 1

Introduzione

Quando un fascio di luce si propaga da un mezzo otticamente più denso ad uno otticamente meno denso esiste un angolo di incidenza, detto angolo critico, superato il quale si verifica il fenomeno della riflessione totale interna. In questo caso, nel mezzo con indice di rifrazione minore si crea una regione in cui è presente un'onda elettromagnetica, detta onda evanescente, che penetra nel mezzo per una frazione della lunghezza d'onda.

La riflessione totale interna è impiegata in microscopia e in spettroscopia, generalmente utilizzando radiazione infrarossa, per studiare sistemi fluorescenti [1, 2]. Per aumentare la sensibilità di tale tecnica si utilizzano dispositivi che permettono riflessioni interne multiple [3].

Il fenomeno della riflessione totale interna è estremamente sensibile alle variazioni dell'indice di rifrazione complesso dei materiali, e questa caratteristica è sfruttata per misurare l'assorbimento mediante l'attenuazione della riflessione totale interna (ATIR), dovuta all'interazione del campo elettromagnetico con il materiale ad indice di rifrazione minore.

Il fatto che la lunghezza di penetrazione dell'onda evanescente sia una frazione della lunghezza d'onda conferisce a questa tecnica una specifica sensibilità alla superficie del campione. Questa caratteristica è fondamentale nello studio di ma-

teriali biologici. Il concetto di onda evanescente, inoltre, è alla base di tecniche, quali la microscopia a riflessione totale interna (TIRM) e la microscopia ottica a scansione in campo vicino (NSOM), che permettono una risoluzione minore della lunghezza d'onda, quindi minore del limite di risoluzione degli strumenti ottici.

Questo lavoro di tesi si propone di mettere a punto un apparato sperimentale che permetta di misurare, in funzione della lunghezza d'onda, l'assorbimento di un materiale mediante l'attenuazione della riflessione totale interna. In particolare, si vuole sfruttare una singola riflessione e utilizzare una radiazione a spettro continuo. La radiazione impiegata è generata mediante una fibra non lineare e copre tutte le lunghezze d'onda del visibile e del vicino infrarosso. Tale spettro può essere utilizzato per realizzare una sorgente di impulsi corti accordabili in frequenza. In prospettiva, tale apparato sperimentale verrà utilizzato per realizzare misure risolte in tempo mediante esperimenti di pump & probe in riflessione totale interna e con probe a diverse lunghezze d'onda.

La struttura della tesi è la seguente. Nel capitolo 2 è descritto il fenomeno della riflessione totale interna, e la conseguente generazione, nel secondo mezzo, dell'onda evanescente. Vengono illustrate le caratteristiche di tale onda e viene introdotto il concetto di spessore efficace. Si analizza inoltre il trasporto di energia nel secondo mezzo da parte dell'onda evanescente, sia nel caso di materiale trasparente sia in quello di materiale assorbente.

Il capitolo 3 è dedicato alla descrizione del meccanismo di generazione del continuo, e presenta i vari effetti non lineari che vi contribuiscono.

L'apparato sperimentale utilizzato per le misure è descritto nel capitolo 4.

Nel capitolo 5 sono presentate le misure di assorbimento effettuate su una soluzione di Blu di Metilene in acqua e sono discussi i risultati ottenuti.

Capitolo 2

Onda Evanescente

2.1 Riflessione Totale Interna

Si considerino due mezzi con indice di rifrazione n_1 e n_2 rispettivamente e un'onda piana che incide sull'interfaccia tra i due mezzi ad un angolo di incidenza θ_1 . Se il valore dell'indice di rifrazione del secondo mezzo è maggiore di quello dell'indice di rifrazione del primo mezzo, il raggio viene rifratto. In altre parole, il raggio viene parzialmente riflesso e parzialmente trasmesso sotto forma di onda piana. Le direzioni di propagazione di tali onde sono date dalla legge di Snell

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (2.1)$$

dove θ_2 è l'angolo formato dalla direzione di propagazione del raggio rifratto con la normale alla superficie. Quando il raggio di luce associato all'onda piana viaggia dal mezzo meno denso a quello più denso, si osserva una diminuzione dell'angolo di propagazione del raggio rispetto alla normale alla superficie.

Si consideri ora il caso in cui il raggio viaggi dal mezzo con indice di rifrazione maggiore a quello con indice di rifrazione minore. Se il valore dell'angolo di incidenza è minore di $\theta_1 = \sin^{-1}(n_2/n_1)$, l'angolo di propagazione del raggio rifratto può essere determinato dalla legge di Snell. Il valore $\theta_1 = \sin^{-1}(n_2/n_1)$ dell'ango-

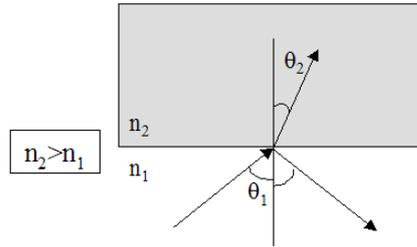


FIGURA 2.1: Rifrazione di un'onda da un mezzo più denso a uno meno denso.

lo di incidenza è detto 'angolo critico' e viene di solito indicato con θ_c . Se l'angolo di incidenza supera l'angolo critico, la luce non può più propagarsi all'interno del secondo mezzo, e quindi viene riflessa totalmente. In tal caso, è ancora presente nel secondo mezzo un campo elettromagnetico: tale campo è detto 'onda evanescente'.

Il fenomeno della riflessione totale interna di raggi di luce fu riconosciuto per la

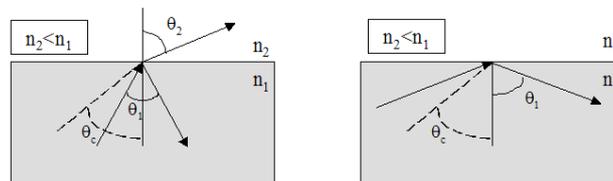


FIGURA 2.2: Rifrazione di un'onda da un mezzo meno denso a uno più denso con (a) $\theta_c > \theta_1$ e (b) $\theta_c < \theta_1$.

prima volta da Newton. Egli osservò che quando due prismi vengono avvicinati, e finché la distanza tra di essi rimane piccola, una parte della luce può penetrare nel mezzo meno denso prima che vi sia un contatto e percorre una certa distanza dentro il mezzo prima di riemergere nel mezzo più denso [4]. Quincke nel 1866 e Bose nel 1897 portarono a termine esperimenti più precisi che provarono la dipendenza del trasferimento di luce nel secondo mezzo dall'angolo di incidenza e dalla lunghezza d'onda della sorgente [5, 6, 7, 8].

Il problema del campo elettromagnetico all'interfaccia è complesso. Nel 1947, F. Goos e H. Hanchen portarono a termine il primo esperimento che dimostrava l'esistenza di uno spostamento longitudinale del fascio internamente riflesso, che si verifica quando l'onda incidente è polarizzata linearmente. Lo spostamento laterale, invece, si verifica nel caso di onda incidente polarizzata circolarmente.

L'analisi completa di questo fenomeno richiede l'uso del formalismo dell'elettromagnetismo.

Si consideri nuovamente un sistema composto da due mezzi con indici di rifrazione differenti, e si assuma che un'onda elettromagnetica arrivi sull'interfaccia tra i due mezzi. Si consideri inoltre un sistema di coordinate in cui l'asse y è perpendicolare all'interfaccia, mentre x e z giacciono sull'interfaccia tra i due mezzi. Il piano $z = 0$ è il piano di incidenza. In Fig. 2.3 è mostrata la geometria considerata, nel caso particolare in cui il campo elettrico incidente è parallelo al piano di incidenza. I vettori d'onda incidente, riflesso e trasmesso sono indicati rispettivamente con \vec{K}_i , \vec{K}_r e \vec{K}_t .

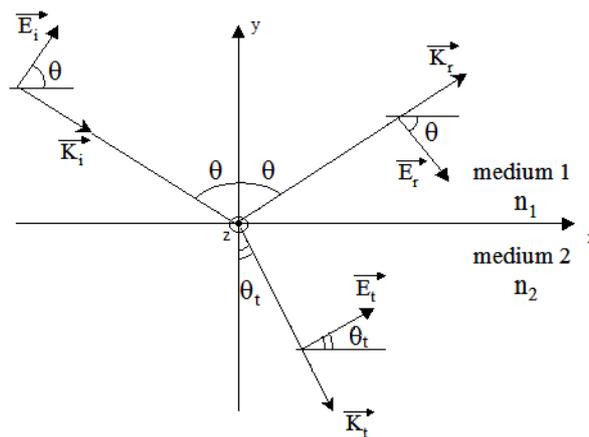


FIGURA 2.3: Geometria del sistema in polarizzazione p , cioè con il campo elettrico parallelo al piano di incidenza.

Se si considera il caso di riflessione totale interna, in cui l'angolo di incidenza

è maggiore di $\sin^{-1}(n_2/n_1)$, il vettore d'onda trasmesso si trova a coincidere con l'asse x . Si consideri un'onda elettromagnetica incidente i cui campi elettrico e magnetico sono rispettivamente

$$\vec{E}^i = \begin{pmatrix} E_x^i \\ E_y^i \\ E_z^i \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

e

$$\vec{H}^i = \begin{pmatrix} H_x^i \\ H_y^i \\ H_z^i \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

Sotto queste condizioni, il campo in generale è rappresentato in termini di due campi con direzioni distinte: quello con campo elettrico polarizzato p , cioè parallelo al piano di incidenza (v. Fig. 2.3), e quello con campo elettrico polarizzato s , cioè normale al piano di incidenza. Le due componenti del campo elettrico possono quindi essere espresse come $\vec{E}_p = E_x \hat{e}_x + E_y \hat{e}_y$ e $\vec{E}_s = E_z \hat{e}_z$. Le polarizzazioni p e s si dicono anche, rispettivamente, polarizzazioni trasversa magnetica (TM) e trasversa elettrica (TE).

Scrivendo le equazioni di Fresnel per i campi nel secondo mezzo (per la derivazione v. Appendice A), nel caso in cui all'interno del primo mezzo è presente un'onda piana incidente di ampiezze E_s^i e E_p^i sul piano $y = 0$, si ottengono le equazioni seguenti:

$$\begin{aligned} E_x &= \frac{(2 \cos \theta) (\sin^2 \theta - \beta^2)^{1/2}}{(\beta^4 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta - \beta^2)^{1/2}} E_p^i \exp [i(\delta_p + \pi/2)], \\ E_y &= \frac{2 \cos \theta \sin \theta}{(\beta^4 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta - \beta^2)^{1/2}} E_p^i \exp (i\delta_p), \\ E_z &= \frac{2 \cos \theta}{(1 - \beta^2)^{1/2}} E_s^i \exp (i\delta_s), \end{aligned} \quad (2.4)$$

dove $\beta = n_2/n_1$, mentre δ_p e δ_s sono soluzioni delle equazioni

$$\tan \delta_p = -\frac{(\sin^2 \theta - \beta^2)^{1/2}}{\beta^2 \cos \theta} \quad (2.5)$$

$$\tan \delta_s = -\frac{(\sin^2 \theta - \beta^2)^{1/2}}{\cos \theta}. \quad (2.6)$$

Nelle equazioni precedenti sono state omesse le dipendenze da x e dal tempo.

Dalle equazioni precedenti si vede che quando la radiazione incidente è polarizzata s l'onda evanescente è puramente trasversa elettrica (TE) alla direzione di propagazione. In polarizzazione p , invece, il campo elettrico ha due componenti non nulle con una differenza di fase pari a $\pi/2$. L'estremità di questo vettore, nel tempo, descrive quindi un'ellisse.

L'intensità del campo elettrico a $y = 0$ dipende dal valore dell'angolo di incidenza. A differenza della riflessione metallica, in cui il campo elettrico è nullo sulla superficie, il valore massimo per l'intensità è raggiunto proprio sull'interfaccia, ad un valore dell'angolo di incidenza pari all'angolo critico θ_c . All'aumentare dell'angolo di incidenza l'ampiezza del campo elettrico diminuisce, fino ad arrivare a zero quando si raggiunge l'incidenza radente [9].

Inserendo nelle equazioni precedenti la dipendenza da x , y e dal tempo nella forma $\exp \left[i \left(\vec{K} \cdot \vec{r} - \omega t \right) \right]$, si ottengono le seguenti espressioni:

$$\begin{aligned} \vec{E}_p(y) = E_p^i \frac{2 \cos \theta}{(\beta^4 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta - \beta^2)^{1/2}} \left[i (\sin^2 \theta - \beta^2)^{1/2} \hat{e}_x + \sin \theta \hat{e}_y \right] \quad (2.7) \\ \cdot \exp \left[i \left(\frac{\omega n_1}{c} \sin \theta \cdot x - \omega t + \delta_p \right) \right] \exp \left[\frac{\omega}{c} (n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2)^{1/2} y \right] \end{aligned}$$

in polarizzazione p , e

$$\begin{aligned} \vec{E}_s(y) = E_s^i \frac{2 \cos \theta}{(1 - \beta^2)^{1/2}} \hat{e}_z \exp \left[i \left(\frac{\omega n_1}{c} \sin \theta \cdot x - \omega t + \delta_p \right) \right] \quad (2.8) \\ \cdot \exp \left[\frac{\omega}{c} (n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2)^{1/2} y \right] \end{aligned}$$

in polarizzazione s . L'esponenziale $\exp \left[\frac{\omega}{c} (n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2)^{1/2} y \right]$ può essere riscritto

come $\exp(y/d_p)$, dove il parametro

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2}} \quad (2.9)$$

è detto lunghezza di penetrazione dell'onda evanescente. Il valore di d_p esprime il confinamento dell'onda evanescente vicino all'interfaccia. La lunghezza di penetrazione varia da infinito a $\lambda/2\pi\sqrt{n_1^2 - n_2^2}$ al variare dell'angolo di incidenza da θ_c a $\pi/2$. Per comprendere il confinamento dell'onda evanescente, nella Tab.2.1 sono riportati alcuni valori della lunghezza di penetrazione per diversi mezzi illuminati ad angoli diversi.

Poichè all'interfaccia sono presenti componenti del campo elettrico in tutte le direzioni (v. Eq.2.5), i dipoli del materiale all'interfaccia possono interagire con il campo elettromagnetico, indipendentemente dall'orientamento alla superficie. In particolare sono state dimostrate interazioni molto forti con i dipoli orientati normalmente rispetto alla superficie di una lastra ad alto indice di rifrazione [3].

Se si scrivono ora le equazioni di Fresnel per i campi totalmente riflessi nel primo

TABELLA 2.1: Valori della lunghezza di penetrazione dell'onda evanescente in diverse configurazioni [10].

$\lambda(\text{nm})$	n_1	n_2	$\theta_c(\text{gradi})$	$\theta_i(\text{gradi})$	$d_p(\text{nm})$
1300	Vetro : 1.458	Aria : 1	43.3	45	825
1300	Silicio : 3.430	Aria : 1	16.9	45	94
633	Vetro : 1.458	Aria : 1	43.3	45	402
633	Vetro : 1.458	Acqua : 1.33	65.8	85	173
414	Vetro : 1.458	Aria : 1	46.3	85	63

mezzo, si ottengono le seguenti espressioni:

$$E_x = E_p^i \cos \theta \exp(-2i\delta_p), \quad (2.10)$$

TABELLA 2.2: Valori della lunghezza di penetrazione dell'onda evanescente per un'interfaccia vetro-aria a diversi angoli di incidenza. I parametri utilizzati sono: $n_{vetro}=1.458$, $n_{aria}=1$, $\lambda=633$ nm. L'angolo critico per questi indici di rifrazione è 43.3° .

θ_i (gradi)	d_p (nm)
45	402
60	130
75	102
85	96

$$E_y = E_p^i \sin \theta \exp(-2i\delta_p), \quad (2.11)$$

$$E_z = E_s^i \exp(-2i\delta_s). \quad (2.12)$$

Dalle equazioni precedenti si vede che dopo la riflessione totale interna la componente p del campo elettrico rimane polarizzata linearmente, come anche accade per la componente polarizzata s . Se la luce incidente è polarizzata linearmente ma è combinazione delle due polarizzazioni s e p , il campo elettrico totalmente riflesso sarà polarizzato ellitticamente, in quanto gli sfasamenti δ_p e δ_s sono diversi.

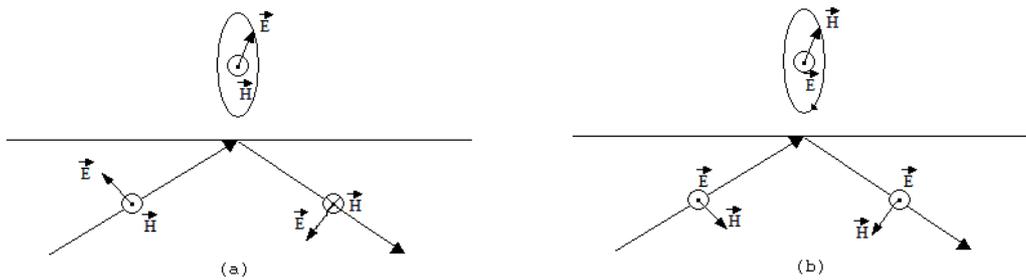


FIGURA 2.4: Polarizzazione dell'onda evanescente in riflessione totale interna (a) in polarizzazione p , e (b) in polarizzazione s .

2.2 Spessore efficace

Si vuole confrontare il caso dell'onda evanescente con quello di un'onda che si propaga in un mezzo, nel caso in cui il mezzo abbia un coefficiente di assorbimento. La dipendenza spaziale dell'intensità del campo che si propaga in un mezzo è data da

$$\frac{dI}{dy} = -\alpha_{abs}I, \quad (2.13)$$

dove α_{abs} è il coefficiente di assorbimento. L'interazione in riflessione totale interna dell'onda evanescente con un mezzo assorbente è espressa esattamente dalle equazioni di Fresnel scritte utilizzando un indice di rifrazione complesso. Tuttavia, le perdite per riflessione dovute a questo tipo di interazione non seguono una legge semplice. È perciò utile considerare l'approssimazione di piccoli assorbimenti [11]. Poiché l'onda è evanescente, bisogna tenere conto del profilo del campo elettrico, che è dato da

$$E = E_0 e^{\gamma y} \quad (2.14)$$

dove γ è l'inverso della lunghezza di penetrazione d_p definita dall'Eq.2.9. Nel caso di incidenza obliqua il rapporto tra l'intensità trasmessa I_t e quella incidente I_i risulta essere [12]

$$\frac{I_t}{I_i} = \frac{E_t^2}{E_i^2} \alpha \beta \quad (2.15)$$

dove $\alpha = \cos \theta_t / \cos \theta$ e $\beta = n_2 / n_1$. Il fattore α tiene conto dell'incidenza obliqua e il fattore β rende conto della differenza tra le velocità di fase nei due mezzi.

L'onda evanescente è un'onda inomogenea, cioè i piani equifase si propagano nella direzione x mentre lungo la direzione y si possono individuare dei piani ad ampiezza costante. La direzione y è quindi la direzione di smorzamento dell'onda evanescente. In questo caso l'angolo complesso θ_t è sostituito dall'angolo a cui si propagano i piani equiampiezza, cioè 0. In questo modo si ha che $\alpha = 1 / \cos \theta$.

Integrando ora tra 0 e infinito l'Eq.2.13, tenendo conto anche della dipendenza da y dell'intensità dell'onda evanescente espressa dal modulo quadro dell'Eq.2.14, si ottiene un andameno del tipo $I = I_0 - a$, dove l'assorbimento a è in questo caso

dato da

$$a = \alpha_{abs} \frac{E_0^2 \beta}{2\gamma \cos \theta} = \alpha_{abs} d_e. \quad (2.16)$$

Il termine d_e si definisce spessore efficace. Lo spessore efficace è una misura dell'intensità dell'interazione tra l'onda evanescente e il campione. Esso è lo spessore di materiale necessario per ottenere in riflessione totale interna lo stesso assorbimento che si sarebbe ottenuto con una misura in trasmissione. Lo spessore efficace d_e dipende da quattro fattori: la lunghezza di penetrazione $d_p = 1/\gamma$, di cui si è già discusso precedentemente; il quadrato dell'ampiezza del campo elettrico incidente; l'area del fascio all'interfaccia, che varia come $1/\cos \theta$; il contrasto β tra gli indici di rifrazione. L'intensità dell'interazione in una singola riflessione totale interna può essere maggiore rispetto all'interazione in trasmissione. Questo significa che lo spessore efficace può essere maggiore dello spessore reale.

Poiché nel mezzo meno denso le ampiezze del campo elettrico in polarizzazione p e s sono diverse, anche gli spessori efficaci sono diversi nelle due polarizzazioni. Inserendo nell'espressione di d_e le espressioni per i campi elettrici nelle due polarizzazioni, si ottengono per gli spessori efficaci relativi le seguenti relazioni:

$$\frac{d_{es}}{\lambda_1} = \frac{2\beta \cos \theta}{(1 - \beta^2)} \frac{d_p}{\lambda_1} \quad (2.17)$$

$$\frac{d_{ep}}{\lambda_1} = \frac{2\beta \cos \theta (2 \sin^2 \theta - \beta^2)}{(1 - \beta^2) [(1 + \beta^2) \sin^2 \theta - \beta^2]} \frac{d_p}{\lambda_1} \quad (2.18)$$

in cui $\lambda_1 = \lambda/n_1$ è la lunghezza d'onda della radiazione nel primo mezzo.

È importante notare che sono queste le quantità che controllano la forza dell'interazione dell'onda evanescente con il mezzo assorbente, e non la lunghezza di penetrazione, che è solo uno dei fattori da cui dipende lo spessore efficace.

Considerando reale l'indice di rifrazione del secondo mezzo, si ottengono delle espressioni per lo spessore efficace valide per un vasto range di coefficienti di assorbimento. Il calcolo esatto per lo spessore efficace può essere effettuato aggiungendo una parte immaginaria all'indice di rifrazione del secondo mezzo. Della parte immaginaria si tiene conto nell'espressione della lunghezza di penetrazione d_p , mentre

i coefficienti α e β della 2.15, che tengono conto solo della variazione della velocità di fase e della sezione del fascio, rimangono inalterati. La Fig.2.5 riporta lo spessore efficace relativo in funzione del coefficiente di assorbimento, sia nell'approssimazione di piccoli assorbimenti che nel caso esatto. I parametri utilizzati sono quelli dell'esperimento compiuto in questo lavoro, cioè $n_1=1.458$, $n_2=1.33$, $\theta=70^\circ$ e $\lambda=660$ nm. Come si vede, l'approssimazione rimane valida fino ad assorbimenti di circa $2 \cdot 10^3$ cm^{-1} , cioè per parti immaginarie dell'indice di rifrazione fino a 0.01.

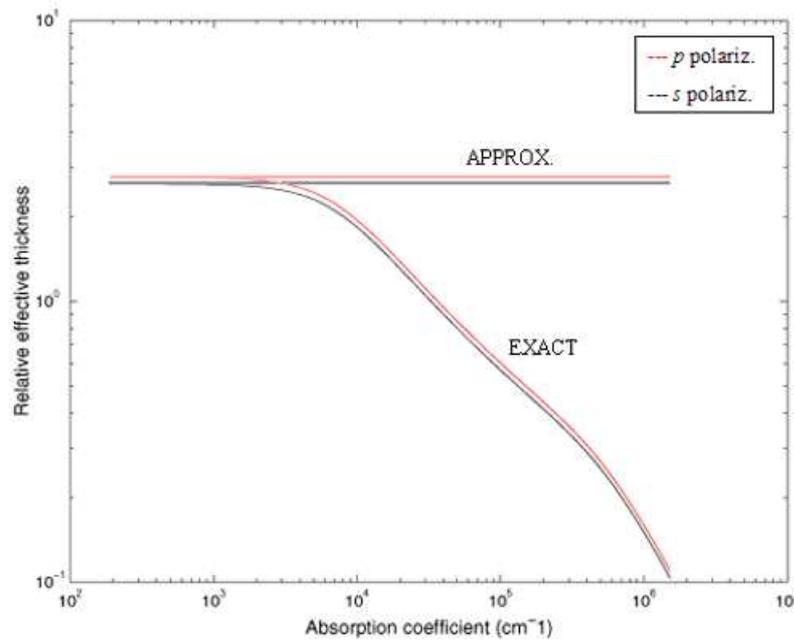


FIGURA 2.5: Range di validità delle espressioni approssimate dello spessore efficace relativo. I parametri utilizzati nel calcolo sono $n_1=1.458$, $n_2=1.33$, $\theta=70^\circ$ e $\lambda=660$ nm.

2.3 Flusso del vettore di Poynting

La caratterizzazione di un'onda elettromagnetica richiede che sia determinata l'energia che essa trasporta. Come si vedrà, se le condizioni di riflessione totale interna sono soddisfatte, l'onda evanescente, in media, non trasporta energia nel secondo mezzo.

L'espressione del vettore di Poynting \vec{S} è

$$\vec{S} = \vec{E} \wedge \vec{H}, \quad (2.19)$$

dove \vec{E} e \vec{H} sono le parti reali dei campi complessi descritti precedentemente. I campi elettrico e magnetico nel secondo mezzo possono essere scritti per componenti nel seguente modo:

$$\begin{aligned} E_x &= t_p \cos \theta_t e^{i\tau} \\ E_y &= t_p \sin \theta_t e^{i\tau} \\ E_z &= t_s e^{i\tau} \\ H_x &= -\sqrt{\frac{\epsilon_2}{\mu}} t_s \cos \theta_t e^{i\tau} \\ H_y &= -\sqrt{\frac{\epsilon_2}{\mu}} t_s \sin \theta_t e^{i\tau} \\ H_z &= \sqrt{\frac{\epsilon_2}{\mu}} t_p e^{i\tau} \end{aligned} \quad (2.20)$$

$$(2.21)$$

dove t_s e t_p indicano il coefficiente di trasmissione rispettivamente in polarizzazione p e in polarizzazione s , ϵ_2 è la costante dielettrica del secondo mezzo, μ è la permeabilità magnetica e $\tau = \vec{K}_t \cdot \vec{r} - \omega t$. A questo punto è possibile scrivere la media temporale del vettore di Poynting nelle tre direzioni, ricordando che $\cos \theta_t$ è immaginario:

$$S_x = \frac{1}{2} \mathbf{Re} \left[\sqrt{\frac{\epsilon_2}{\mu}} |t_p|^2 \sin \theta_t + \sqrt{\frac{\epsilon_2}{\mu}} |t_s|^2 \sin \theta_t \right] = \frac{1}{2} (|t_p|^2 + |t_s|^2) \sin \theta_t$$

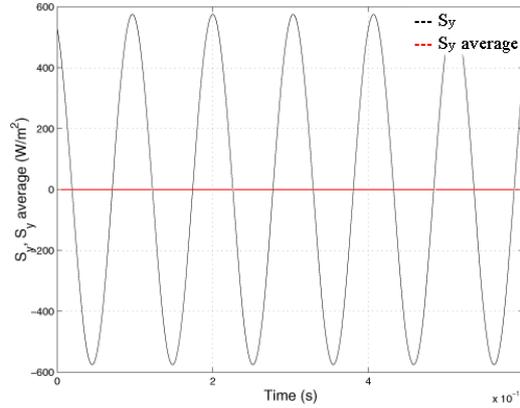


FIGURA 2.6: Vettore di Poynting e media temporale del vettore di Poynting nella direzione y . In questa direzione il trasporto netto di energia è nullo, cioè l'onda evanescente, in media, non trasporta energia nel secondo mezzo.

$$S_y = \frac{1}{2} \mathbf{Re} \left[-\sqrt{\frac{\epsilon_2}{\mu}} |t_p|^2 \cos \theta_t - \sqrt{\frac{\epsilon_2}{\mu}} |t_s|^2 \cos^* \theta_t \right] = 0 \quad (2.22)$$

$$S_z = \frac{1}{2} \mathbf{Re} \left[\sqrt{\frac{\epsilon_2}{\mu}} t_p t_s^* \sin \theta_t \cos^* \theta_t - \sqrt{\frac{\epsilon_2}{\mu}} t_p t_s^* \sin \theta_t \cos \theta_t \right] =$$

$$= \frac{1}{2} \mathbf{Re} \left[-\sqrt{\frac{\epsilon_2}{\mu}} t_p t_s^* \sin \theta_t \cos \theta_t \right]$$

Dalle equazioni precedenti si nota che la media temporale del vettore di Poynting nella direzione perpendicolare all'interfaccia è sempre nullo, cioè l'onda evanescente, in media, non trasporta energia nel secondo mezzo. Infatti, sebbene in un quarto di periodo il flusso medio abbia valori non nulli, nel successivo quarto di periodo i segni dell'equazione sono opposti, motivo per il quale il trasporto medio di energia attraverso l'interfaccia è nullo. La Fig. 2.6 mostra l'andamento in funzione del tempo, a $x = 0$ e $y = 0$, della componente lungo y del vettore di Poynting e la sua media temporale, calcolata secondo l'espressione 2.23. C'è invece un trasporto netto di energia nella direzione x , dovuto allo shift longitudinale dell'onda descritto nel Par.2.1. In Fig. 2.7 sono riportati l'andamento a $x = 0$ e $y = 0$ della componente lungo x del vettore di Poynting e la sua media temporale, calcolata secondo l'espressione 2.23.

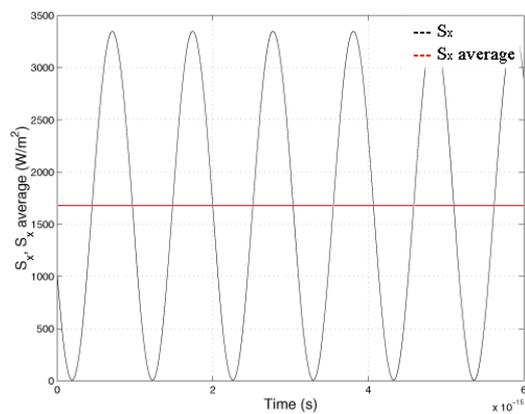


FIGURA 2.7: Componente x del vettore di poynting e sua media temporale. Il trasporto netto di energia in questa direzione è dovuto allo shift longitudinale di Goos-Hanchen.

Capitolo 3

Generazione del Continuo

L'interazione di impulsi intensi con un mezzo non lineare può provocare un considerevole allargamento dello spettro dell'impulso, che può arrivare a coprire diverse centinaia di nanometri. Tale spettro è detto supercontinuo (SC). Le proprietà del supercontinuo dipendono dai parametri dell'impulso di partenza e dalle proprietà del mezzo in cui è generato. Quando il SC copre tutto lo spettro del visibile appare come luce bianca. Il continuo viene prodotto in maniera relativamente semplice con sistemi amplificati, focalizzando ad esempio su quarzo oppure utilizzando una fibra ottica.

Il SC migliora considerevolmente se la lunghezza d'onda dell'impulso di pompa si trova vicino alla lunghezza d'onda di zero dispersione della fibra, per cui l'impulso rimane corto. In tal caso, l'effetto non lineare della fibra domina facilmente sugli effetti dispersivi, ed è possibile utilizzare un oscillatore.

Gli effetti non lineari coinvolti nella generazione del SC sono legati alla suscettività non lineare del terz'ordine $\chi^{(3)}$. Infatti, nei materiali isotropi come la silice le suscettività di ordine pari sono nulle ($\chi^{(2)} = 0$), mentre quelle di ordine superiore al terzo possono essere trascurate [13]. I meccanismi responsabili della produzione del supercontinuo sono la self-phase modulation (SPM), lo scattering Raman, il four-wave mixing e la fissione solitonica.

3.1 Self phase Modulation

L'automodulazione di fase è un effetto che interviene per impulsi o segnali modulati nel dominio del tempo [14]. Si consideri un impulso ottico di intensità $I(t)$ variabile nel tempo che si propaga per una lunghezza L in un mezzo con coefficiente non lineare n_{NL} , definito come $n_{NL} = \frac{3}{8} \frac{1}{n} Re(\chi^{(3)})$. Si supponga che l'intensità istantanea dell'impulso sia tale da produrre un significativo cambiamento dell'indice di rifrazione $\Delta n(t) \equiv n(t) - n_0 = n_2 I(t)$ e un significativo cambiamento del percorso ottico $\Delta n(t) L$. Le componenti dell'impulso subiranno una modulazione della fase

$$\exp[i\Delta\phi(t)] = \exp\left[\frac{-i2\pi\Delta n(t)L}{\lambda}\right] = \exp\left[\frac{-i2\pi n_2 I(t)L}{\lambda}\right] \quad (3.1)$$

prodotta dalla variazione dell'intensità dell'impulso stesso. Se il coefficiente non lineare è positivo ($n_2 > 0$), come di solito accade, l'automodulazione di fase si traduce in un abbassamento della frequenza ottica nel fronte di salita dell'impulso, poichè $dn/dt > 0$ e quindi $\Delta\omega_i(t) = \frac{d}{dt}\Delta\phi(t) < 0$. In termini fisici, il mezzo diventa otticamente più lungo, quindi l'arrivo dei cicli ottici è ritardato o rallentato. Allo stesso modo si verifica un incremento della frequenza istantanea nella coda dell'impulso. Il massimo spostamento in frequenza si ha nei punti di pendenza massima, cioè dove è massima $dI(t)/dt$.

Il mezzo ottico presenta anche un certo valore della dispersione della velocità di gruppo (GVD). Le diverse porzioni dell'impulso, che hanno frequenze ottiche diverse, cominciano quindi a propagarsi con velocità di gruppo diverse. Il risultato è un cambiamento nella forma dell'impulso, che diventa sempre più ingente al crescere della distanza percorsa. Questo effetto può portare ad un allargamento dell'impulso iniziale, dovuto alla dipendenza dal tempo dello spostamento non lineare della fase.

Nota l'ampiezza lentamente variabile dell'involuppo dell'impulso $A(z, t)$ si può introdurre l'ampiezza normalizzata del campo elettrico secondo la relazione

$$A(z, t) = \sqrt{P_0} \exp(-\alpha z/2) U(z, t) \quad (3.2)$$

dove U è il profilo adimensionale dell'impulso, P_0 è la potenza di picco dell'impulso e α tiene conto dell'attenuazione del mezzo. L'equazione di propagazione non lineare di Schroedinger [15], nel limite di $\beta_2=0$, si riduce a

$$\frac{dU}{dz} = \frac{i}{L_{NL}} \exp(-\alpha z) |U|^2 U \quad (3.3)$$

La lunghezza non lineare è definita da

$$L_{NL} = \frac{c}{n_2 \omega I_0} \quad (3.4)$$

dove I_0 è l'intensità di picco e ω la frequenza della portante. Risolvendo l'equazione differenziale precedente si ottiene

$$U(z, t) = U(0, t) \exp[i\Phi_{NL}(z, t)] \quad (3.5)$$

dove $U(0, t)$ è l'ampiezza del campo elettrico in $z = 0$ e

$$\Phi_{NL}(z, t) = |U(0, t)|^2 (z_{eff}/L_{NL}) \quad (3.6)$$

con $z_{eff} = \frac{[1-\exp(-\alpha z)]}{\alpha}$.

L'equazione per $U(z, t)$ mostra che la SPM provoca uno sfasamento dipendente dall'intensità, mentre la forma dell'impulso, che è data da $|U(0, t)|^2$, rimane invariata. Lo sfasamento non lineare $\Phi_{NL}(z, t)$ aumenta con la distanza di propagazione z . La quantità z_{eff} ha la funzione di una distanza effettiva, che è minore di z a causa dell'attenuazione del mezzo. In assenza di perdite $\alpha = 0$ e $z_{eff} = z$.

Il massimo sfasamento Φ_{max} si ha al centro dell'impulso, cioè in $t = 0$, ed è dato da

$$\Phi_{max} = \frac{z_{eff}}{L_{NL}} = \frac{n_{NL}\omega I_0}{c} z_{eff}. \quad (3.7)$$

Fisicamente, la lunghezza non lineare L_{NL} rappresenta la distanza di propagazione effettiva per cui $\Phi_{max} = 1$ [15].

Una variazione di fase implica che la frequenza istantanea differisce lungo l'impulso dal valore centrale ω_0 . La differenza $\Delta\omega$ è data da

$$\Delta\omega(t) = -\frac{\partial\Phi_{NL}}{\partial t} = -\frac{z}{L_{NL}} \frac{\partial}{\partial t} (|U(0, t)|^2) \quad (3.8)$$

dalla quale, per un impulso gaussiano si ricava

$$\Delta\omega (Gauss)_{SPM} = 1.39\omega_0 \frac{n_{NL}I_0L}{\tau_0c}, \quad (3.9)$$

dove τ_0 è la lunghezza iniziale dell'impulso e l è la lunghezza del mezzo [16].

3.2 Scattering Raman

Lo scattering Raman spontaneo è il risultato dell'interazione di un fotone e un quanto di vibrazione del mezzo in cui si propaga il fotone. Lo scambio di energia comporta la generazione di un fotone con frequenza diversa. Se il fotone cede la sua energia al mezzo, si genera una componente spettrale a frequenza più bassa, detta componente Stokes. Se invece è il fonone a cedere la sua energia al fotone, si genera una componente a frequenza maggiore, detta componente anti-Stokes.

Se i fotoni emessi per effetto Raman hanno una lunghezza d'onda che si trova all'interno dello spettro dell'impulso di pompa si ha un'amplificazione del segnale Raman. Questo effetto è noto come scattering Raman stimolato (SRS).

3.3 Four-wave Mixing

Il four-wave mixing (FWM) è un processo di ricombinazione non lineare di fotoni con diverse energie.

In questo processo due fotoni con frequenze ω_1 e ω_2 sono annichilati, con la simultanea generazione di due nuovi fotoni con frequenze ω_3 e ω_4 , tali che

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 + \omega_4. \quad (3.10)$$

La conservazione del momento induce una condizione di phase-matching

$$\Delta k = k_1 + k_2 - k_3 - k_4 = (n_3\omega_3 + n_4\omega_4 - n_1\omega_1 - n_2\omega_2/c) = 0, \quad (3.11)$$

dove n_j è l'indice di rifrazione del mezzo alla frequenza ω_j .

Un caso particolare, chiamato FWM parzialmente degenere, si verifica quando $\omega_1 = \omega_2$, cioè quando due fotoni dell'impulso di pompa sono annichilati per creare due nuovi fotoni. Questi nuovi fotoni sono di solito detti fotoni Stokes e anti-Stokes, in analogia con lo scattering Raman stimolato:

$$2\omega_P = \omega_{AS} + \omega_S. \quad (3.12)$$

Questo caso è di interesse pratico perché, se un solo impulso intenso si propaga lungo la fibra, le onde Stokes e anti-Stokes vengono generate dal rumore del campo elettromagnetico e amplificate dal FWM. Le frequenze delle due onde generate sono tali da soddisfare la condizione di phase-matching descritta nell'Eq.3.11 [17].

3.4 Fissione Solitonica

La propagazione non lineare di impulsi ultracorti nelle fibre non lineari microstrutturate presenta caratteristiche nuove e sorprendenti, che non possono essere spiegate tenendo conto solo degli effetti descritti finora. La generazione del supercontinuo è collegata all'evoluzione e alla fissione di solitoni di ordine superiore vicino alla lunghezza d'onda di zero dispersione [18].

Un solitone fondamentale è un impulso che ha il profilo temporale del campo elettrico dato da una secante iperbolica, ed è uno stato bilanciato tra la self-phase modulation, che tende ad allargare spettralmente l'impulso e quindi a renderlo più corto nel tempo, e la dispersione anomala, che, se l'impulso è transform-limited, tende invece ad allungarlo. Questo bilanciamento permette al solitone di propagarsi lungo la fibra senza essere distorto temporalmente dalla dispersione, cioè mantenendo la lunghezza dell'impulso. Quando i termini di ordine superiore vengono trascurati, l'equazione non lineare di Schroedinger (NSE) per la propagazione di un campo elettromagnetico si riduce alla forma

$$\frac{\partial A}{\partial z} + \frac{i}{2}\beta_2 \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} = i \frac{n_2 \omega}{c A_{eff}} |A|^2 A, \quad (3.13)$$

dove A è l'involuppo lentamente variabile del campo elettrico. La soluzione analitica di questa equazione è

$$A(\xi, t) = \operatorname{sech} \left(\frac{t}{t_0} \right) \exp \left(\frac{i\xi}{2} \right) \quad (3.14)$$

dove $\xi = z|\beta_2|/t_0^2$ e t_0 è la durata iniziale dell'impulso. Questo impulso è noto come solitone fondamentale [15]. Esistono altre soluzioni caratterizzate da un indice $N = 1, 2, 3 \dots$ in cui coesistono un numero N di solitoni fondamentali.

Per descrivere il meccanismo di generazione del supercontinuo si deriva un'equazione del primo ordine per il campo elettrico, valida per indici di rifrazione arbitrari e non ristretta all'approssimazione di involuppo lentamente variabile (SVEA) e all'espansione in serie di Taylor per la dispersione. L'equazione d'onda per la trasformata di Fourier del campo elettrico $\vec{E}(\vec{r}, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{E}(\vec{r}, t) \exp(i\omega t) dt$ è data da

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, \omega)}{\partial z^2} + k(\omega)^2 \vec{E}(\vec{r}, \omega) = -\nabla_{\perp}^2 \vec{E}(\vec{r}, \omega) - \mu_0 \omega^2 \vec{P}_{NL}(\vec{r}, \omega) \quad (3.15)$$

dove $\vec{E}(\vec{r}, \omega)$ è il campo elettromagnetico che si propaga nella direzione z , $k(\omega) = n(\omega)\omega/c$ e $\vec{P}_{NL}(\vec{r}, \omega)$ è la trasformata di Fourier della polarizzazione non lineare. Trascurando ora la propagazione regressiva dell'onda e introducendo un sistema di coordinate che si muove nel tempo $\xi = z$, $\eta = t - z/c$ con $\partial/\partial z = \partial/\partial \xi - c^{-1}\partial/\partial \eta$, si ottiene la seguente equazione in rappresentazione di Fourier, detta *Forward Maxwell Equation* (FME):

$$\frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, \omega)}{\partial \xi} = i \frac{[n(\omega) - 1]\omega}{c} \vec{E}(\vec{r}, \omega) + \frac{i}{2k(\omega)} \nabla_{\perp}^2 \vec{E}(\vec{r}, \omega) + \frac{i\mu_0 \omega c}{2n(\omega)} \vec{P}_{NL}(\vec{r}, \omega). \quad (3.16)$$

Per onde polarizzate linearmente si ha $\vec{P}_{NL,x} = \epsilon_0 \chi^{(3)} E_x^3$, e la dipendenza di $\chi^{(3)}$ dalla frequenza è trascurabile.

Quando la lunghezza d'onda dell'impulso di pompa è vicina alla lunghezza d'onda di zero dispersione, l'influenza della dispersione del terzo ordine (TOD, third order dispersion) diventa significativa, e la FME perturbata predice il comportamento seguente: un solitone di ordine N -esimo si divide in N solitoni fondamentali

con frequenze centrali diverse spostate nel rosso e diverse velocità di gruppo. Dopo la fissione ogni solitone emette una radiazione non solitonica a lunghezza d'onda minore agganciata in fase all'impulso corrispondente e contemporaneamente i solitoni fondamentali si spostano verso l'IR fino a raggiungere la stabilità.

Tutte le componenti spettrali di ogni solitone sono agganciate in fase e i solitoni conservano la loro forma e il loro spettro. A causa della presenza di molti solitoni con diverse frequenze, sorgono distinte frazioni spettrali, che formano uno spettro esteso nel blu. Il processo di four-wave mixing tra i solitoni e il continuo spostato nel blu genera nuove componenti spettrali, che colmano gli spazi nello spettro [18]. La necessità di considerare questo meccanismo solitonico è data dal fatto sperimentale che il comportamento del supercontinuo è qualitativamente diverso dall'allargamento dovuto alla SPM. Infatti, ci sono casi in cui lo spettro del SC risulta più largo per un impulso più lungo, comportamento che contrasta palesemente con quanto dovrebbe accadere a causa della SPM [16].

Il meccanismo di generazione del SC descritto è schematizzato in Fig.3.1.

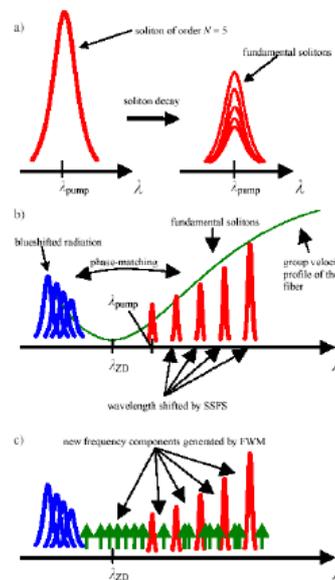


FIGURA 3.1: Schema della generazione del SC [17].

Capitolo 4

Apparato Sperimentale

In questo lavoro sono state utilizzate quattro configurazioni sperimentali, che differiscono tra loro per il metodo di raccolta e acquisizione del segnale.

La sorgente utilizzata è un oscillatore Ti:Sapphire dotato di cavity dumper che emette un treno di impulsi della durata di 120 fs ad una frequenza di ripetizione di 54.3 MHz. La lunghezza d'onda della radiazione può essere accordata tra 710 e 1000 nm. L'oscillatore è pompato da un laser in continua alla lunghezza d'onda di 532 nm.

Il cavity dumper è un dispositivo che permette di variare la frequenza di ripetizione del laser. L'output coupler che originariamente permetteva di portare fuori cavità una percentuale dell'energia è stato sostituito da uno specchio, quindi tutta l'energia rimane in cavità. Il fascio laser passa attraverso un cristallo che viene periodicamente attraversato da un'onda acustica. Quando questo avviene, il cristallo fa diffrazione e il primo ordine di diffrazione viene portato fuori cavità. La frequenza di ripetizione utilizzata in questo lavoro è di 543 KHz.

4.1 Generazione del continuo

Per la generazione del continuo è stata utilizzata una fibra ottica microstrutturata non lineare lunga 12 cm, contenuta in un supporto rigido per garantire maggiore stabilità e resistenza. La fibra presenta un nucleo solido al centro della struttura, circondato da una disposizione periodica di fori che corrono lungo tutta la lunghezza. In questo modo, la regione centrale presenta un indice di rifrazione efficace maggiore rispetto alla zona circostante, e la luce è guidata all'interno del nucleo mediante riflessione totale interna. La possibilità di modificare la struttura periodica di fori permette di ingegnerizzare le proprietà della fibra. In particolare, è possibile spostare la lunghezza d'onda di zero dispersione a lunghezza d'onda minori di quella intrinseca della silice ($1.3 \mu\text{m}$) [19].

Per la fibra utilizzata in questo lavoro, la lunghezza d'onda di zero dispersione si trova a 750 nm, e questo permette di utilizzare la fibra in regime di dispersione anomala con una radiazione di pompa alla lunghezza d'onda di 800 nm. La dispersione di una fibra ottica, che di solito si misura in ps/(nm·km) è definita come

$$D = -\frac{2\pi c}{\lambda^2} \beta_2 \quad (4.1)$$

dove

$$\beta_2 = \frac{1}{c} \left[2 \frac{dn}{d\omega} + \omega \frac{d^2 n}{d\omega^2} \right]. \quad (4.2)$$

La dispersione della fibra utilizzata è mostrata in Fig.4.1.

Un'altra importante caratteristica delle fibre microstrutturate è la possibilità di ridurre le dimensioni del nucleo fino ad un diametro dell'ordine del μm , aumentando così l'efficienza dei processi non lineari, che sono in prima approssimazione proporzionali all'intensità di picco raggiunta nel nucleo, e quindi inversamente proporzionali all'area del nucleo stesso. La fibra in questione ha un nucleo del diametro di $1.8 \mu\text{m}$, ma alle due estremità è espanso, collassando i fori del mantello, fino ad un diametro di $30 \mu\text{m}$, in modo da innalzare la soglia di danneggiamento e facilitare l'accoppiamento 4.2. Il modo del campo elettrico che si propaga nella

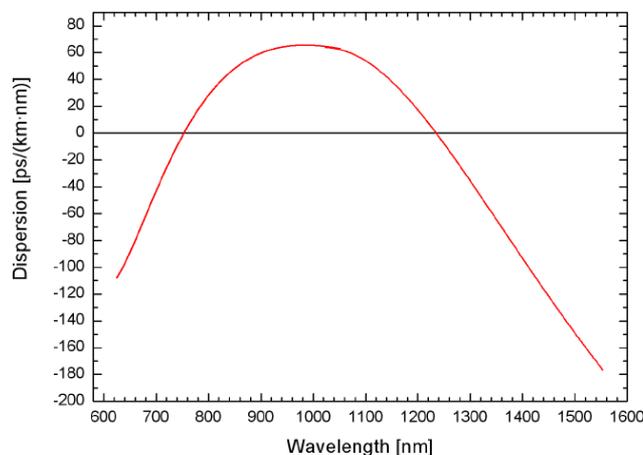


FIGURA 4.1: Dispersione della fibra non lineare utilizzata.

fibra è poi guidato adiabaticamente nel nucleo di dimensioni più ridotte.

Con una potenza media di 5 mW ad una frequenza di ripetizione di 543 KHz, che corrisponde ad un'energia per impulso di 9.2 nJ, nel nucleo si raggiunge un'intensità di picco di 3 TW/cm².

Per accoppiare la radiazione alla fibra è necessario che le dimensioni del fascio

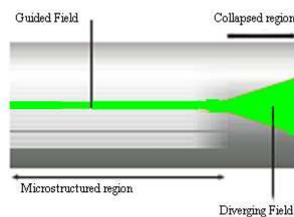


FIGURA 4.2: Espansione del nucleo della fibra.

laser siano confrontabili con quelle della fibra, e quindi bisogna focalizzare il fascio collimato del laser, di diametro 5 mm, in uno spot più piccolo. A tale scopo si è utilizzato un microscopio 40X, con una focale di 4.5 mm e una distanza di lavoro di 0.6 mm. Il diametro dello spot del fascio focalizzato può essere determinato

mediante la relazione

$$d_{foc} = \frac{4\lambda f}{\pi d} \quad (4.3)$$

dove λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente, f è la focale del microscopio e d è il diametro del fascio prima del microscopio. Con la relazione precedente si trova che il fascio dovrebbe avere un diametro di circa $0.9 \mu\text{m}$, che è confrontabile con la lunghezza d'onda della radiazione e quindi oltre il limite di diffrazione. Per calcolare le esatte dimensioni del fascio focalizzato bisogna quindi tenere conto di altri effetti, quali l'aberrazione cromatica e la distorsione spaziale, di cui la relazione 4.3 non tiene conto. Il diametro reale del fascio è comunque stimato essere di circa $2 \mu\text{m}$.

Per ottenere un buon accoppiamento tra luce e fibra, l'apertura numerica del microscopio utilizzato per focalizzare dovrebbe essere minore di quella della fibra, in modo che il cono formato dal fascio di luce rimanga completamente all'interno del cono individuato dall'apertura numerica della fibra. In questo lavoro, l'apertura numerica della fibra è di 0.27 mentre quella del microscopio è di 0.65. Questo comporta una perdita in energia, che viene però compensata dalle dimensioni molto ridotte del fascio dopo il microscopio. Infatti, l'utilizzo di lenti con un'apertura numerica confrontabile con quella della fibra non ha dato risultati soddisfacenti quanto quelli ottenuti con il microscopio 40X, in quanto il diametro del fascio non veniva ridotto abbastanza.

Per controllare la distanza tra l'obiettivo e la fibra è stato utilizzato un traslatore micrometrico sul quale è stato montato l'obiettivo. La fibra è stata fissata su una piattaforma basculante che mediante due viti micrometriche permette di controllare con precisione la posizione nel piano xy .

Lo spettro ottenuto con questo sistema di accoppiamento copre un considerevole intervallo di lunghezze d'onda, che va circa da 460 a 1700 nm, cioè copre quasi tutto lo spettro del visibile e il vicino infrarosso. In Fig.4.3 è riportato lo spettro della fibra a confronto con quello dell'impulso di pompa, che ha un contenuto spettrale di circa 10 nm. Lo spettro del continuo dipende molto dalla lunghezza

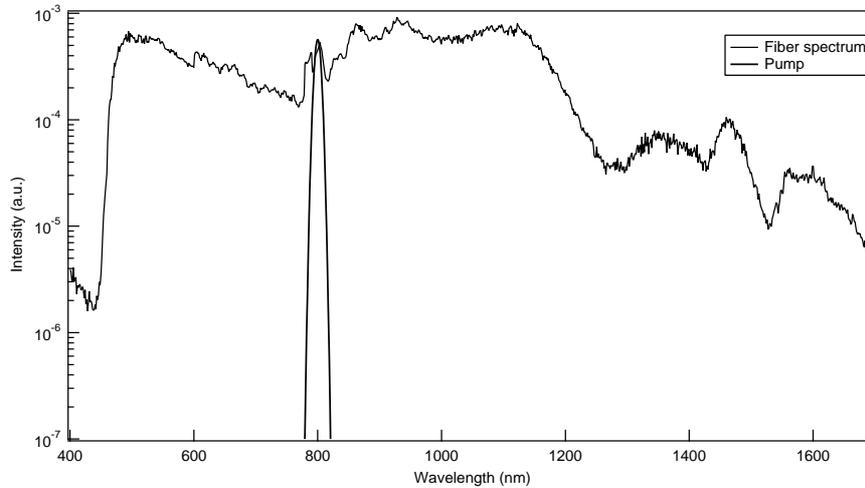


FIGURA 4.3: Spettro del supercontinuo prodotto dalla fibra non lineare, a confronto con lo spettro dell'impulso di pompa. Le intensità sono riportate in scala logaritmica.

d'onda dell'impulso di pompa. La fibra utilizzata è ottimizzata per lavorare ad una lunghezza d'onda di pompa di 800 nm. In Fig.4.4 è riportato lo spettro della fibra ottenuto per due diverse lunghezze d'onda della radiazione di pompa. Si può notare che, quando la pompa è a 820 nm, lo spettro del supercontinuo peggiora considerevolmente.

Utilizzare uno spettro così esteso presenta dei problemi. Innanzitutto si rende necessario utilizzare ottiche particolari, che permettano di lavorare contemporaneamente a molte lunghezze d'onda. Ad esempio, per focalizzare il fascio non è possibile impiegare una comune lente, in quanto, a causa dell'aberrazione cromatica e della dipendenza dell'indice di rifrazione dalla lunghezza d'onda, i vari colori vengono focalizzati in punti diversi. Per focalizzare il fascio si utilizzano dei doppietti acromatici. Un doppietto è composto da due lenti singole di vetri con diversi indici di rifrazione, che introducono quindi una diversa dispersione. I doppietti acromatici sono ottimizzati per ridurre l'aberrazione cromatica e sferica in un determinato intervallo di lunghezze d'onda. Per coprire tutto lo spettro del continuo è necessario utilizzare 3 diversi doppietti acromatici, ognuno ottimizzato per un

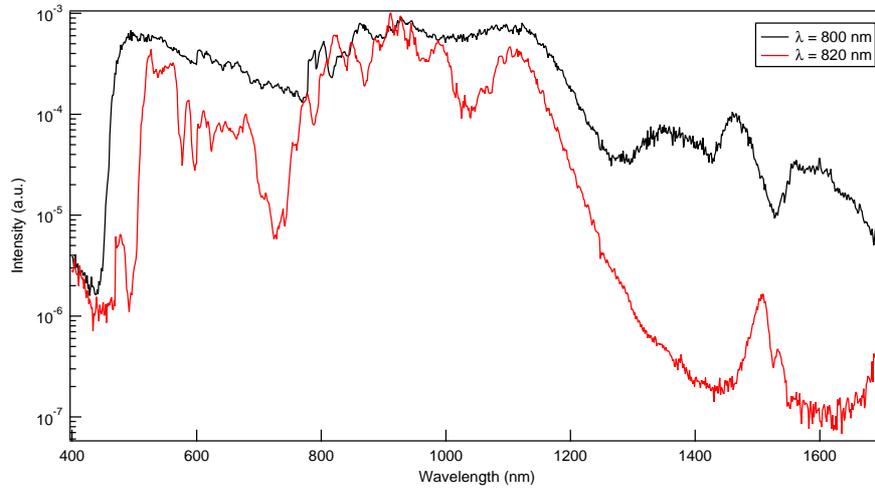


FIGURA 4.4: Spettro della fibra a diverse lunghezze d'onda dell'impulso di pompa. Le intensità sono riportate in scala logaritmica.

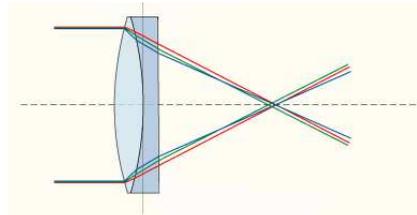


FIGURA 4.5: Doppietto acromatico.

particolare intervallo. In questo lavoro è stato impiegato un solo doppietto, con il quale è stato possibile utilizzare un intervallo di lunghezze d'onda abbastanza vasto da soddisfare le esigenze dell'esperimento.

Il passaggio attraverso la fibra deforma l'impulso e, per poterlo ricomprimere, occorre conoscerne la struttura temporale. Questa può essere determinata sperimentalmente con un esperimento di pump and probe con pump a 800 nm che sfrutta l'effetto Kerr nell'acqua. L'impulso di pompa induce una birifrangenza nell'acqua e questo comporta, se i due impulsi coincidono spazialmente e temporalmente, la rotazione della polarizzazione dell'impulso di probe. Ponendo l'acqua tra due polarizzatori incrociati, se gli impulsi non sono in coincidenza un rivelatore posto dopo il secondo polarizzatore non rileva alcun segnale. Quando si ha la co-

incidenza, la polarizzazione dell'impulso di probe viene ruotata e si ha il passaggio di luce attraverso il secondo polarizzatore. Variando poi il ritardo tra l'impulso di pompa e quello di probe, supponendo che il secondo sia pi lungo, è possibile osservare la disposizione delle varie lunghezze d'onda nel tempo.

Per realizzare un tale esperimento è quindi necessario far coincidere temporalmente e spazialmente i due impulsi. Il metodo generalmente utilizzato per realizzare tale condizione, cioè la generazione di seconda armonica su un cristallo non lineare, non è in questo caso facilmente impiegabile. Infatti, la componente a 800 nm del continuo non è abbastanza intensa da generare una seconda armonica visibile. Inoltre, la velocità di gruppo all'interno della fibra non è nota, e quindi non è noto quale ritardo temporale introduca la fibra.

La luce esce dalla fibra con una divergenza di 20° . Per rendere il fascio in uscita parallelo è stato impiegato un doppietto acromatico con focale di 10 mm e con un coating antiriflesso per le lunghezze d'onda tra 650 e 1050 nm. L'utilizzo di un doppietto acromatico permette quindi di parallelizzare tutte le lunghezze d'onda.

4.2 Riflessione totale interna

Per realizzare le misure di assorbimento sono state utilizzate tre diverse configurazioni sperimentali. Nella prima configurazione, il fascio è stato diviso mediante un beam splitter in due parti, delle quali una funge da riferimento. La seconda parte del fascio incide ad un angolo molto radente sulla faccia obliqua di un prisma retto, di modo che sulla base si generi l'onda evanescente. L'indice di rifrazione del prisma è di 1.458, quindi il contrasto con l'indice di rifrazione del materiale è piccolo. Questo fa sì che l'angolo critico sia piuttosto grande, ad esempio 65.8° nel caso di un'interfaccia vetro/aria. Per questo motivo si rende necessario che Su questa faccia viene poi posto il campione con cui si vuole fare interagire la radiazione. La polarizzazione del fascio che incide sul prisma è controllata mediante

un polarizzatore.

Per selezionare la lunghezza d'onda di interesse è stato utilizzato un monocroma-

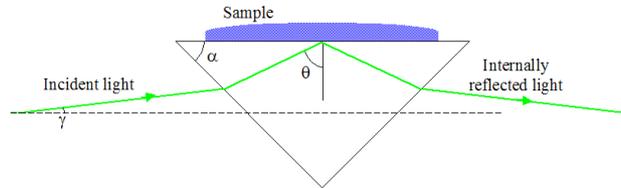


FIGURA 4.6: Riflessione totale interna sulla faccia del prisma dove viene posto il campione. L'angolo γ è l'angolo che è stato misurato, l'angolo θ è l'angolo di incidenza (di 70°) e l'angolo α alla base del prisma è di 45° .

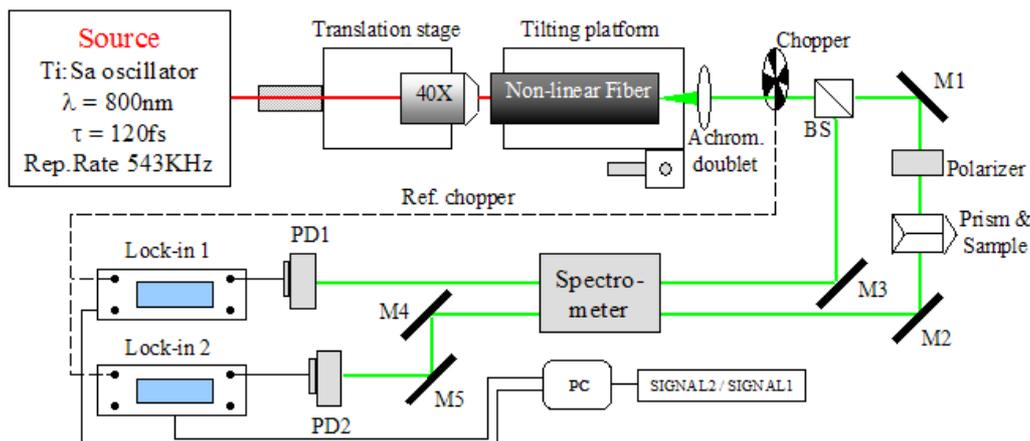


FIGURA 4.7: Apparato sperimentale per le misure di assorbimento nella configurazione con gli amplificatori lock-in.

tore a singolo passo, tunabile tra 350 e 800 nm, basato su un reticolo olografico concavo che corregge l'aberrazione. Questo reticolo funge da collimatore e da elemento di dispersione e di focalizzazione. Questa configurazione permette di ottenere sulla fenditura d'uscita l'immagine di ciò che si trova sulla fenditura d'entrata. Grazie a questo accorgimento è stato possibile far passare entrambi i fasci attraverso lo stesso monocromatore, ad un piccolo angolo l'uno rispetto all'altro, continuando a mantenerli separati anche in uscita dallo strumento.

Entrambi i fasci sono modulati, mediante un chopper, ad una frequenza di circa 400 Hz. Le intensità dei due segnali sono acquisite per mezzo di due fotodiodi, utilizzati in modalità fotovoltaica, collegati a due amplificatori lock-in che acquisiscono il segnale alla frequenza della modulazione del chopper.

Un amplificatore lock-in fornisce in uscita un segnale in corrente continua proporzionale al segnale in corrente alternata che si sta osservando. Il componente fondamentale di un lock-in è un dispositivo sensibile alla fase (phase-sensitive detector, PSD), che rettifica solo il segnale alla frequenza che viene fornita allo strumento dall'esterno. In questo modo, le componenti del segnale che non sono modulate alla frequenza di interesse rimangono alternate e possono essere rimosse. Lo strumento genera un segnale di riferimento sinusoidale alla stessa frequenza e con una precisa relazione di fase rispetto alla modulazione che gli viene fornita dall'esterno. Il PSD opera moltiplicando tra loro il segnale che si vuole osservare e la sinusoide generata internamente. Essendo il segnale generato dallo strumento agganciato in fase al segnale di interesse, il PSD rivela ogni variazione di tale segnale [20]. Considerando il caso in cui viene acquisito un segnale sinusoidale V_{in}

$$V_{in} = A \cos(\omega t) \quad (4.4)$$

dove ω è la frequenza angolare del segnale, il lock-in genera un segnale di riferimento interno

$$V_{ref} = B \cos(\omega t + \theta) \quad (4.5)$$

dove θ tiene conto della variazione di fase introdotta dall'esperimento. Il PSD moltiplica tra loro i due segnali, e il segnale in uscita è dato da:

$$\begin{aligned} V_{PSD} &= A \cos(\omega t + \theta) \cdot B \cos(\omega t) \quad (4.6) \\ &= AB (\cos^2(\omega t) \cos \theta - \cos(\omega t) \sin(\omega t) \sin \theta) \\ &= AB \left[\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(2\omega t) \right) \cos \theta - \frac{1}{2} \sin(2\omega t) \sin \theta \right] \\ &= \frac{1}{2} AB \cos \theta + \frac{1}{2} AB \cos(2\omega t + \theta) \end{aligned}$$

Se l'ampiezza B della frequenza di riferimento è mantenuta costante, il segnale di uscita del PSD è proporzionale all'ampiezza del segnale d'ingresso A , al coseno dell'angolo θ che forma con il segnale di riferimento ed è modulato ad una frequenza doppia rispetto a quella di riferimento. Un filtro passa-basso rimuove le componenti a frequenza 2ω e il rumore spettrale, restituendo in uscita la componente DC priva di rumore.

Per osservare le piccole variazioni del segnale prodotte dall'interazione dell'onda evanescente con il campione, è necessario che il segnale acquisito sia il più pulito possibile. L'acquisizione del segnale ad una determinata frequenza migliora il rapporto segnale/rumore, in quanto il rumore che viene acquisito a quella frequenza è solo una piccola parte del rumore totale, distribuito a tutte le frequenze. Anche l'utilizzo dei fotodiodi in modalità fotovoltaica, quindi senza amplificazione del segnale, contribuisce ad un segnale più pulito.

L'intensità del laser oscilla leggermente nel tempo, e tali oscillazioni si ripeter-

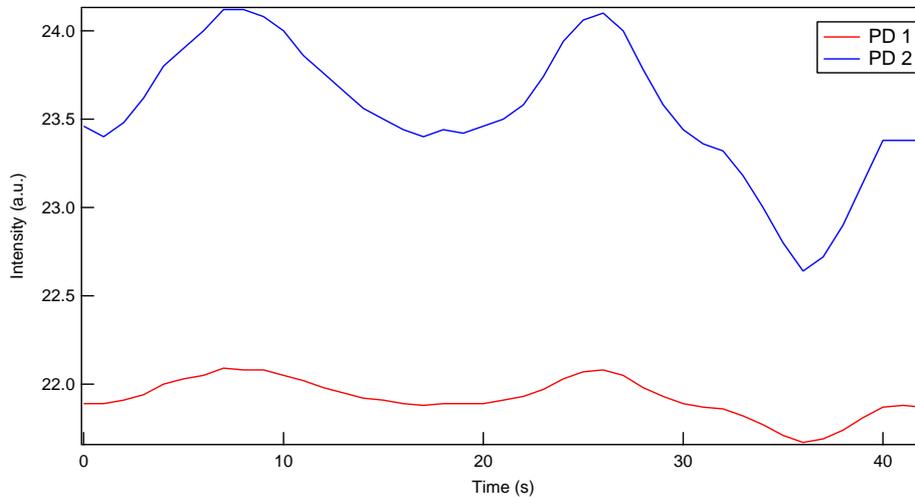


FIGURA 4.8: Segnali acquisiti mediante i due fotodiodi. Le variazioni della singola traccia, dovute all'oscillazione dell'intensità del laser, arrivano al 6%.

cuotono, amplificate dalla non linearità del mezzo, nell'intensità del continuo. Questo rende difficoltoso distinguere le variazioni assolute del segnale dovute all'interazione dell'onda evanescente con un materiale. Per questo motivo si è reso

necessario monitorare l'intensità del continuo, prendendo una parte del fascio come riferimento, e utilizzandolo per normalizzare il segnale. Con questo accorgimento le variazioni del segnale sono state ridotte di un ordine di grandezza. La Fig.4.8 riporta l'intensità misurata dai due fotodiodi in funzione del tempo, mentre in Fig.4.9 è riportato, in funzione del tempo, il rapporto tra i due segnali. Come si vede, il rapporto risulta essere molto più stabile. Infatti, la massima variazione che si registra in questa traccia è dello 0.8%, mentre la variazione massima osservata sulla singola traccia è circa del 6%.

L'utilizzo di un tale sistema di acquisizione rende quindi possibile osservare vari-

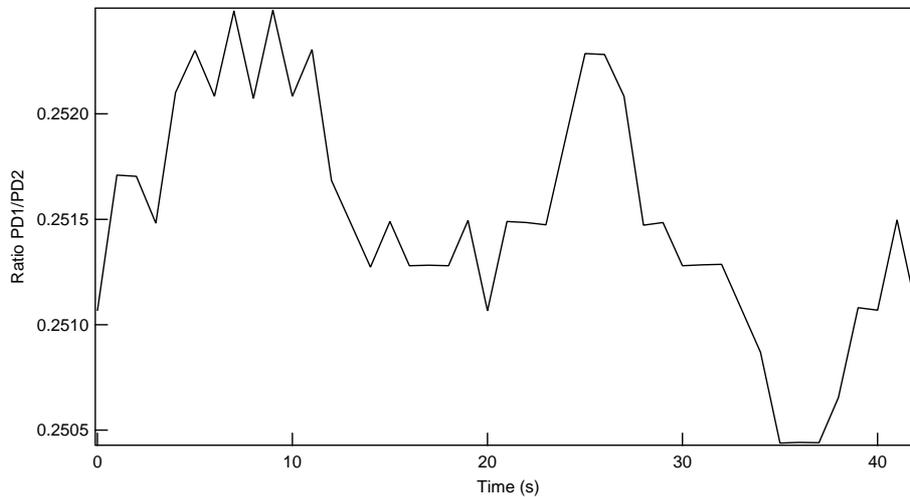


FIGURA 4.9: Rapporto tra i segnali acquisiti dai fotodiodi. Il segnale risulta essere più stabile, con variazioni dello 0.8%.

azioni del segnale di qualche percento, come quelle che ci si aspettano nel caso dell'interazione dell'onda evanescente con il campione.

Nella seconda configurazione dell'apparato sperimentale, il SC uscente dalla fibra incide sul prisma e viene poi raccolto da uno spettrometro, come mostrato in Fig.4.10. La polarizzazione del fascio incidente è controllata mediante un polarizzatore. Lo spettrometro utilizzato contiene al suo interno un monocromatore doppio passo, e può raggiungere una risoluzione in lunghezza d'onda di 0.05

nm. Lo spettrometro ha però un solo canale d'ingresso, e quindi non è possibile mantenere monitorato il segnale. Per questo motivo la misura è limitata dalla variazione di intensità del continuo.

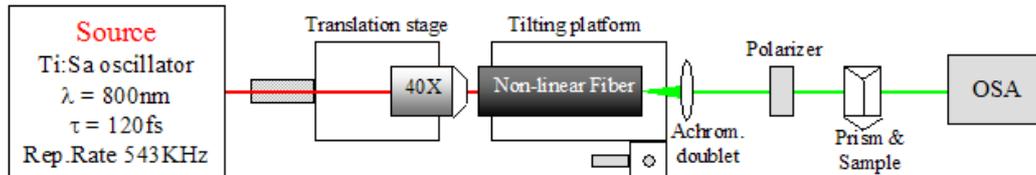


FIGURA 4.10: Apparato sperimentale per le misure di assorbimento nella configurazione con lo spettrometro.

Nella terza configurazione, mostrata in Fig.4.11, lo spettro continuo che esce dalla fibra attraversa il prisma generando l'onda evanescente e viene disperso tramite un secondo prisma. Lo spettro è acquisito mediante un array di fotodiodi.

L'array riceve in input un segnale che fa da starter, ovvero dà inizio alla scansione (Fig.4.12a). In uscita l'array restituisce un segnale analogico che indica il periodo in cui ciascun fotodiode acquisisce il segnale (Fig.4.12b), ed una tensione proporzionale all'intensità misurata da ciascun fotodiode (Fig.4.12c). L'array di fotodiodi può lavorare in single shot, cioè per misurare l'intensità di ogni singolo impulso che raggiunge i fotodiodi. Questo è possibile solo se la frequenza di ripetizione della sorgente è minore con la velocità della scansione moltiplicata per il numero di pixel. Poiché in questo caso la frequenza di ripetizione del laser è molto più elevata dell'inverso del tempo totale di scansione, i fotodiodi di fatto misurano un segnale medio, dovuto al contributo di più impulsi.

Lo spettro acquisito dall'array va calibrato in lunghezza d'onda. Poiché lo spettro in uscita dalla fibra viene disperso da un prisma, in questo caso la posizione a cui le varie lunghezze d'onda arrivano sull'array è funzione dell'angolo di dispersione. A sua volta, l'angolo di dispersione dipende dall'indice di rifrazione, e quindi dalla

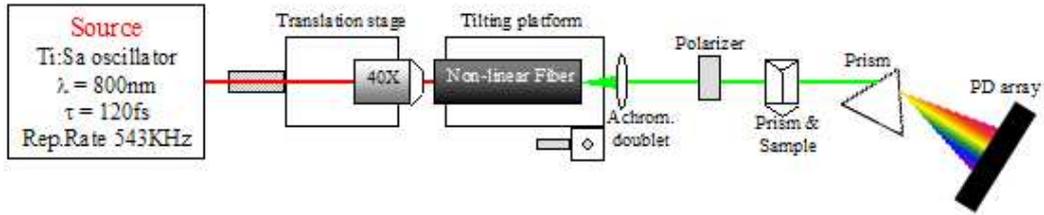


FIGURA 4.11: Apparato sperimentale per le misure di assorbimento nella configurazione con l'array di fotodiodi.

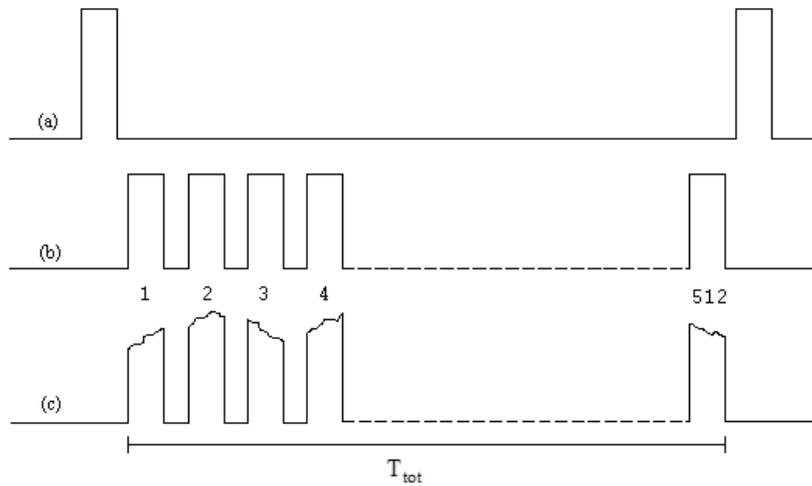


FIGURA 4.12: Il segnale di start (a), e i segnali in uscita (b) e (c) dell'array di fotodiodi.

lunghezza d'onda, secondo la relazione

$$\delta(\lambda) = \theta_{i1} + \sin^{-1} [\sin \alpha \cdot (n^2(\lambda) - \sin^2 \theta_{i1}) - \sin \theta_{i1} \cdot \cos \alpha] - \alpha \quad (4.7)$$

dove δ è definito rispetto alla prosecuzione della direzione di incidenza, θ_{i1} è l'angolo di incidenza, α è l'angolo del prisma e $n(\lambda)$ è l'indice di rifrazione. La geometria del sistema è mostrata in Fig.4.13.

Considerando l'array perpendicolare alla direzione di diffrazione minima, la posizione a cui una determinata lunghezza d'onda arriva sull'array è data da

$$x(\lambda) = D \cdot \tan(\delta(\lambda) - \delta_{min}) \quad (4.8)$$

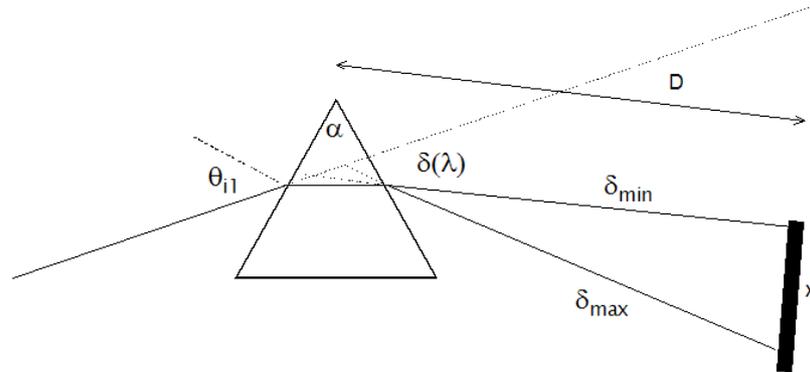


FIGURA 4.13: Geometria della dispersione con il prisma.

dove D è la distanza tra il prisma e l'array e δ_{min} è l'angolo di diffrazione minima. Lo spettro ottenuto con tale calibrazione è confrontato con quello acquisito con lo spettrometro in Fig.4.14. In questo esperimento l'acquisizione con l'array

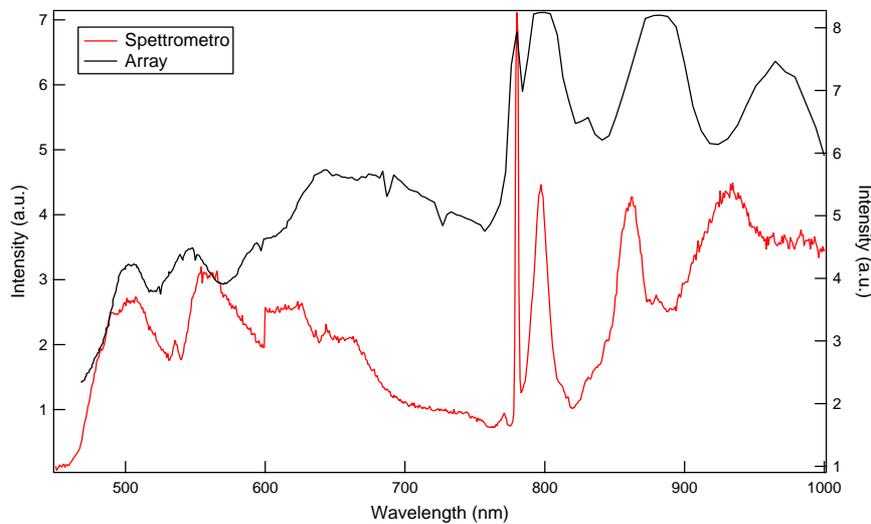


FIGURA 4.14: Confronto tra lo spettro acquisito con l'array di fotodiodi (curva nera) e quello acquisito con lo spettrometro (curva rossa). Le differenze tra i due spettri sono dovute al fatto che i fotodiodi hanno una risposta diversa a seconda della lunghezza d'onda, mentre lo spettrometro è calibrato.

di fotodiodi non ha sostanziali vantaggi rispetto a quella con lo spettrometro. Al

contrario, il fatto che i fotodiodi abbiano risposta diversa alle diverse lunghezze d'onda introduce delle deformazioni dello spettro rispetto a quello acquisito con lo spettrometro. Il vantaggio dell'utilizzo dell'array sta nella possibilità di lavorare in single shot, caratteristica che sarà sfruttata in futuro negli esperimenti di pump & probe, in cui si vuole misurare la variazione dovuta ad un singolo impulso e non un segnale medio, che è ciò che invece si misura con lo spettrometro.

Per le misure di rotazione della polarizzazione è stato utilizzato l'apparato sperimentale precedentemente descritto, nella configurazione con i fotodiodi e gli amplificatori lock-in (v. Fig.4.7). Sulla parte di fascio che attraversa il prisma è stato aggiunto un secondo polarizzatore, dopo il prisma, che viene utilizzato come analizzatore delle due componenti s e p della polarizzazione.

Capitolo 5

Risultati Sperimentali

Il fenomeno della riflessione totale interna (TIR) è molto sensibile alle variazioni dell'indice di rifrazione complesso dei materiali, ed è quindi utilizzato per misure di assorbimento mediante attenuazione della TIR dovuta all'interazione dell'onda evanescente con un materiale con indice di rifrazione complesso.

Allo scopo di aumentare la sensibilità di tale tecnica, solitamente si utilizzano dispositivi che permettono riflessioni interne multiple [3]. Infatti, per una singola riflessione la riflessione può essere scritta come $R = 1 - \alpha_{abs}d_e$, dove α_{abs} è il coefficiente di assorbimento e d_e è lo spessore effivace (v. cap. 2). Per N riflessioni, e per $\alpha_{abs}d_e \ll 1$, la potenza riflessa è data da $R^N \approx 1 - N\alpha_{abs}d_e$, cioè la perdita per riflessione aumenta di un fattore N [11].

In questo lavoro si vuole indagare la possibilità di fare spettroscopia mediante TIR attenuata (ATIR) sfruttando una sola riflessione totale interna, e utilizzando uno spettro continuo. Infatti, con tale spettro è possibile realizzare una sorgente di impulsi corti a tutte le lunghezze d'onda dello spettro, che possono essere utilizzati per esperimenti risolti in tempo con tecnica di pump & probe. Per realizzare esperimenti di pump & probe sfruttando la tecnica della spettroscopia ATIR è però necessario che la radiazione sia internamente riflessa una sola volta, effettuando un singolo passaggio attraverso il prisma.

Sono state effettuate misure su due diversi materiali: alcool etilico e Blu di Metilene.

5.1 Misure di variazione della polarizzazione

Le misure sull'alcool etilico sono state effettuate con l'apparato sperimentale nella configurazione con i due amplificatori lock-in descritta nel Cap.4. È stato acquisito il rapporto tra i segnali dei due fotodiodi dapprima per l'interfaccia vetro/aria, e poi ponendo una goccia di alcool sulla faccia del prisma. Tali misure hanno mostrato una variazione dell'intensità del segnale anche a lunghezze d'onda per le quali l'alcool ha un coefficiente di assorbimento nullo. La variazione di intensità misurata non è quindi dovuta all'assorbimento del materiale, ma ad una variazione della polarizzazione.

L'esperimento è stato ripetuto fissando a 45° la polarizzazione lineare entrante. Per evitare che l'efficienza del reticolo di diffrazione del monocromatore influenzi la misura, le due componenti verticale ed orizzontale della polarizzazione dopo la riflessione totale interna sono state analizzate con un polarizzatore, prima che il fascio entri nel monocromatore. L'esperimento ha mostrato una diminuzione della componente p , accompagnata da un aumento della componente s . Le variazioni relative delle due componenti sono confrontabili. La Fig.5.1 riporta le variazioni del segnale delle due componenti della polarizzazione. Si può osservare la netta variazione dovuta al cambio dell'indice di rifrazione all'interfaccia, nel momento in cui sulla faccia del prisma viene posta la goccia di alcool. L'effetto non si osserva se la polarizzazione incidente è puramente s o puramente p .

L'intensità delle due componenti della polarizzazione del campo elettrico dopo la riflessione totale interna è stata calcolata mediante le matrici di Jones nel modo seguente:

$$\left| \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 = |-r_p|^2$$

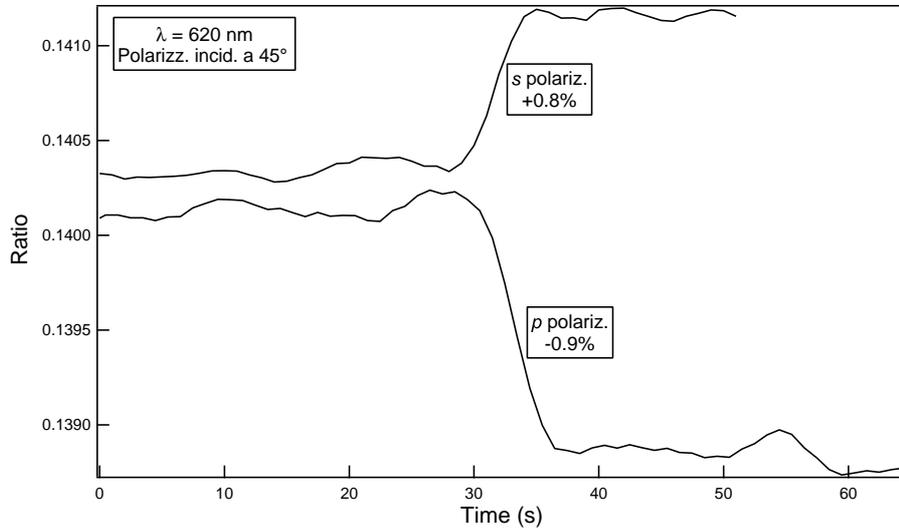


FIGURA 5.1: Variazione del segnale in polarizzazione s e in polarizzazione p . Le due variazioni relative sono tra loro confrontabili.

dove r_s e r_p sono i coefficienti di riflessione, nel caso di analizzatore verticale, e in modo analogo nel caso di analizzatore orizzontale, per il quale risulta invece $|r_s|^2$. Quindi, se il mezzo all'interfaccia è trasparente, l'intensità delle due componenti della polarizzazione rimane invariata.

Utilizzando il calcolo di Jones per ottenere lo stato di polarizzazione finale si vede che le due componenti acquisiscono sfasamenti diversi, e quindi la polarizzazione dopo la riflessione totale interna è ellittica, come già discusso nel Cap.2. Al variare del contrasto tra gli indici di rifrazione varia l'ellitticità, ma l'asse dell'ellisse rimane a 45° .

Per osservare una rotazione dell'asse della polarizzazione è necessario aggiungere una parte immaginaria all'indice di rifrazione del secondo mezzo. In questo caso, entrambe le componenti diminuiscono per effetto dell'assorbimento, ma le variazioni sono tra loro diverse, e questo comporta la rotazione dell'asse dell'ellisse. La fig.5.2 riporta la variazione della polarizzazione dopo la riflessione totale interna al variare della parte reale e della parte immaginaria dell'indice di rifrazione.

La variazione del segnale osservata nell'esperimento sembra non essere dovuta al

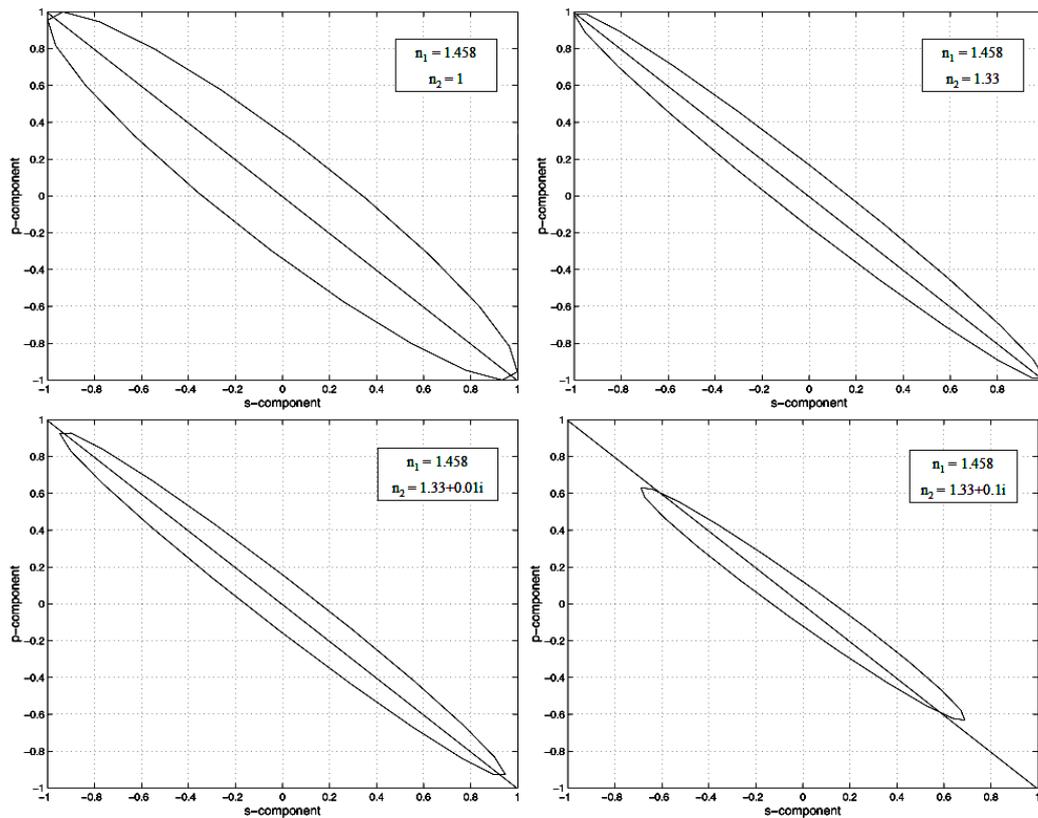


FIGURA 5.2: Variazione della polarizzazione al variare del contrasto tra gli indici di rifrazione. Se il secondo mezzo è trasparente, le componenti s e p del campo elettrico acquisiscono solamente sfasamenti diversi. Se l'indice di rifrazione del secondo mezzo è complesso, cambiano i moduli delle due componenti del campo elettrico, e l'asse dell'ellisse della polarizzazione subisce una rotazione.

coefficiente di assorbimento, ma sembra essere una vera e propria rotazione della polarizzazione. Infatti, non si osserva una diminuzione di entrambe le componenti, bensì la diminuzione di una e l'aumento dell'altra. Al momento non si è in grado di spiegare dal punto di vista teorico i risultati ottenuti nell'esperienza. I risultati potrebbero essere spiegati ammettendo che la matrice che descrive il processo non sia la semplice matrice della riflessione totale interna, ma contenga dei termini non nulli fuori diagonale. Questo accade, ad esempio, in presenza di un materiale otticamente attivo. Un'ipotesi potrebbe essere che l'acqua sotto forma di film e in

presenza di un campo elettrico parallelo alla superficie acquisisca un'attività ottica [21].

5.2 Misure di assorbimento

Per le misure di assorbimento è stato impiegato il Blu di Metilene (BdM), un composto chimico eterociclico aromatico la cui formula molecolare è $C_{16}H_{18}N_3ClS$. Il BdM è impiegato in diversi campi tra i quali chimica e in biologia. In chimica è utilizzato come indicatore redox, poichè si presenta di un intenso colore blu in ambiente ossidante ed incolore in ambiente riducente. In biologia viene impiegato come tintura in diversi processi di colorazione dei tessuti cellulari, come ad esempio nel metodo di Gram. Inoltre, poichè si tratta di una colorazione temporanea, il BdM può essere utilizzato per esaminare al microscopio l'RNA o il DNA. Tale sostanza trova inoltre numerose applicazioni in medicina.

Lo spettro di assorbimento del Blu di Metilene presenta un picco ben definito e

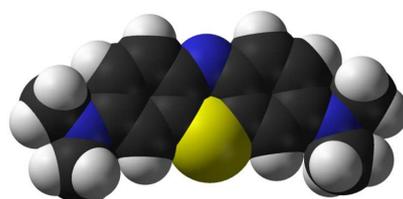


FIGURA 5.3: Molecola del Blu di Metilene.

abbastanza stretto intorno a 620 nm, caratteristica che lo rende particolarmente adatto al tipo di misure che si vogliono compiere. Inoltre, il BdM è solubile in acqua, e questo permette di avere una soluzione più o meno diluita a seconda delle necessità sperimentali. L'indice di rifrazione della soluzione è 1.33, il che permette la riflessione totale interna all'interfaccia. Nello spettro di assorbimento di una soluzione di Blu di Metilene in acqua si distinguono due picchi, uno a 612 e l'altro a 664 nm (v. Fig.5.4 (b), curva rossa). Il BdM si trova in soluzione sotto forma di

dimeri e monomeri. Il picco di assorbimento a lunghezza d'onda minore è dovuto alla presenza dei dimeri, mentre quello a lunghezza d'onda maggiore è attribuito ai monomeri [22].

Poichè l'interazione dell'onda evanescente con un materiale induce generalmente variazioni piccole del segnale, è stata preparata una soluzione molto densa di BdM in acqua, in modo che il suo coefficiente di assorbimento fosse piuttosto elevato. Tale soluzione si è rivelata però troppo densa per poter essere utilizzata anche per la misura in trasmissione, quindi è stata diluita. Dapprima sono state aggiunte 3 provette di acqua ad 1/4 di provetta della soluzione, e poi mezza provetta della soluzione così ottenuta è stata diluita in 3 provette di acqua. Considerando un errore di 1/50 di provetta per ogni aggiunta, la soluzione risulta essere stata diluita 90 ± 10 volte.

Il segnale in trasmissione è stato acquisito con lo spettrometro. L'assorbimento relativo riportato in Fig.5.4 (a) evidenzia le due bande di assorbimento del BdM, a 612 e a 664 nm circa. Si può inoltre vedere, intorno a $1 \mu\text{m}$, la banda di assorbimento dell'acqua. In questo lavoro però si è interessati all'assorbimento del Blu di Metilene, e quindi ci si concentrerà sull'intervallo di lunghezze d'onda da 450 a 850 nm.

Il coefficiente di assorbimento α_{abs} in trasmissione è stato calcolato mediante la relazione $\alpha_{abs} = -[\ln(I/I_0)/d]$, dove I e I_0 sono rispettivamente l'intensità incidente e quella trasmessa, e d è lo spessore del materiale attraversato, in questo caso 1 cm. Il risultato è riportato in Fig.5.4 (b), nella quale si riporta anche il coefficiente di assorbimento in trasmissione calcolato a partire dal coefficiente di estinzione molare riportato in [23].

La misura dell'assorbimento in onda evanescente è stata realizzata dapprima con l'apparato sperimentale nella configurazione con i due amplificatori lock-in, illustrata nel capitolo precedente, con l'aggiunta di un polarizzatore orizzontale prima del monocromatore. Questo permette di eliminare gli effetti di rotazione della polarizzazione descritti nel paragrafo precedente. L'intensità del fascio di

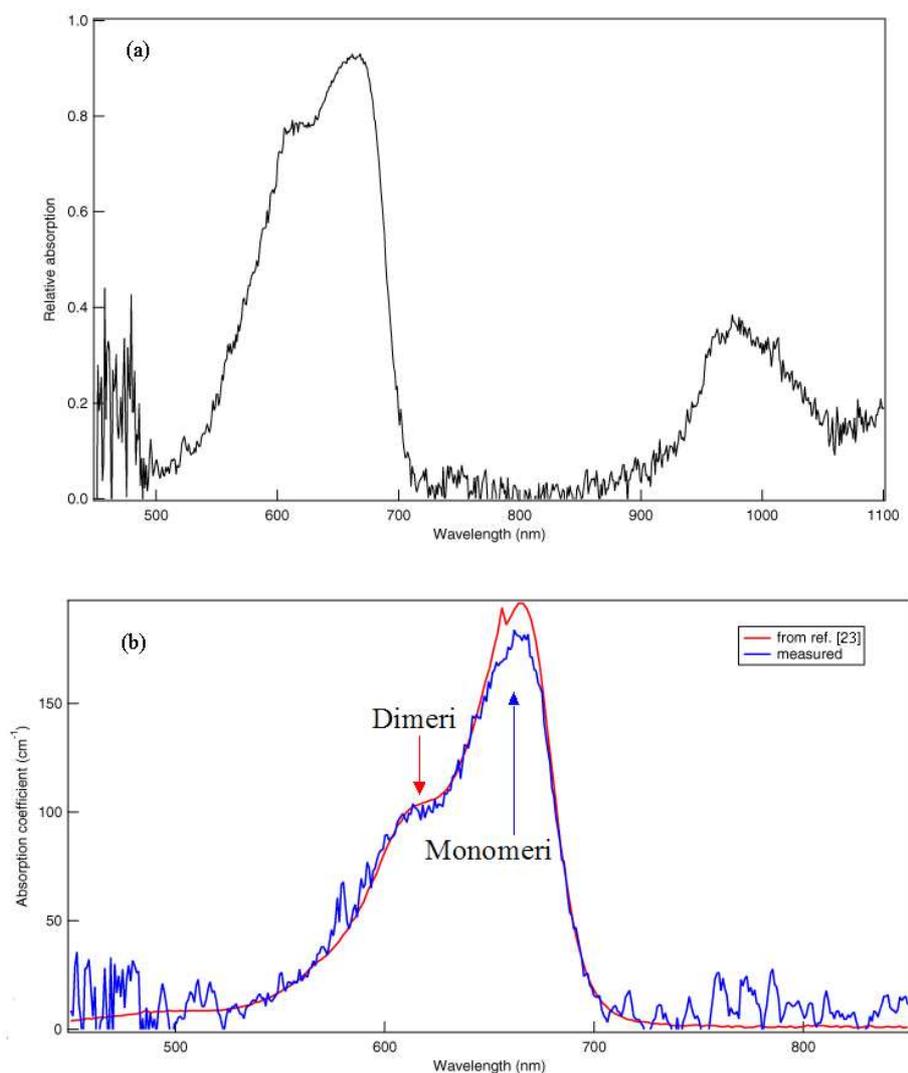


FIGURA 5.4: Assorbimento relativo del Blu di Metilene misurato in trasmissione (a) e confronto tra il coefficiente di assorbimento misurato e quello riportato [23](b).

riferimento e quella del fascio totalmente riflesso sono acquisite separatamente su un PC. Per ottenere una misura più stabile e più sensibile alle variazioni mutue delle due intensità, si calcola il rapporto tra l'intensità del segnale (il fascio riflesso internamente all'interfaccia) e quella del fascio di riferimento. La misura è stata fatta a 15 diverse lunghezze d'onda, tra 465 e 825 nm. In Fig.5.5 si riporta il

rapporto tra i segnali acquisiti dai due fotodiodi alla lunghezza d'onda di 625 nm. Si distingue bene il momento in cui la goccia viene posta sulla faccia del prisma.

Per tarare il sistema, sono stati acquisiti i rapporti alle diverse lunghezze d'on-

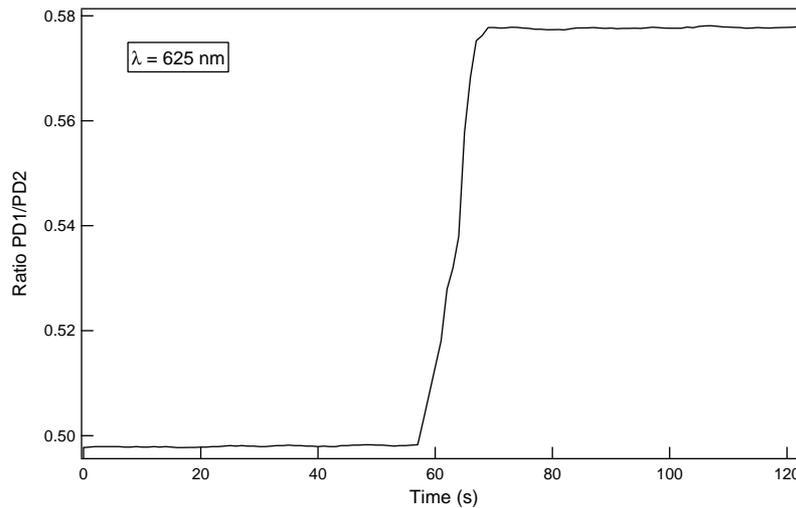


FIGURA 5.5: Variazione del segnale dovuta alla variazione del contrasto tra gli indici di rifrazione alla lunghezza d'onda di 625 nm.

da senza alcun materiale sul prisma. Successivamente, si è posta sul prisma una goccia di soluzione di BdM in acqua, e si è ripetuta la misura alle varie lunghezze d'onda. L'assorbimento relativo così misurato è mostrato in Fig.5.7. Come si vede, la misura rivela una banda di assorbimento centrata attorno a 620 nm e l'assorbimento massimo relativo è circa del 10%.

Dal momento che l'assorbimento relativo è risultato essere del 10%, si è ritenuto possibile effettuare la misura dell'attenuazione della TIR anche acquisendo gli spettri con lo spettrometro. I due spettri, con e senza campione sul prisma, sono riportati in Fig.5.6. L'assorbimento relativo misurato, riportato in Fig.5.7, risulta essere circa del 10%, in accordo con la misura precedente.

Per confrontare l'assorbimento dovuto all'interazione con l'onda evanescente con quello ottenuto in trasmissione, è necessario tenere conto dello spessore efficace, definito come lo spessore di materiale necessario per ottenere in riflessione totale

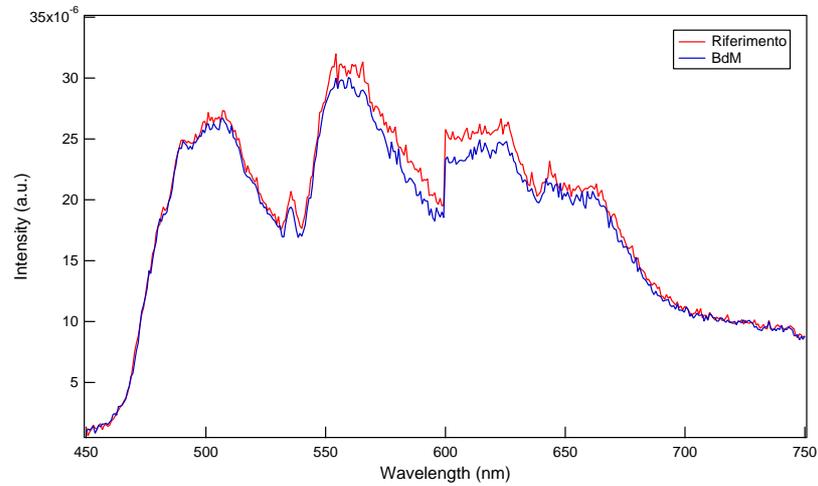


FIGURA 5.6: Spettro di riferimento (curva rossa) e spettro del Blu di Metilene (curva blu) in riflessione totale interna.

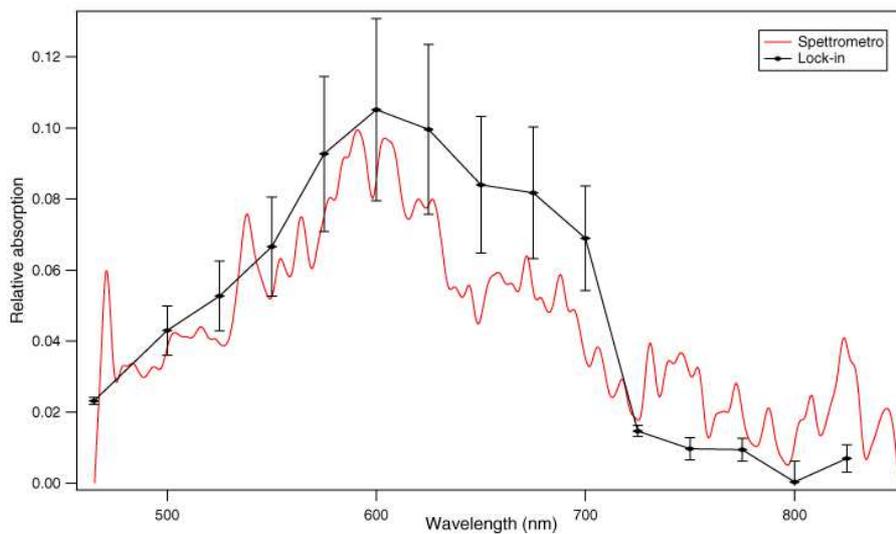


FIGURA 5.7: Assorbimento relativo del Blu di Metilene dovuto all'interazione con l'onda evanescente. La curva rossa è stata ottenuta acquisendo il segnale a 15 lunghezze d'onda con l'apparato sperimentale nella configurazione con i due lock-in. Lo spettro rappresentato in nero è stato ottenuto acquisendo il segnale mediante uno spettrometro.

interna lo stesso assorbimento che si misura in trasmissione. Il concetto di spessore efficace è stato introdotto nel Cap.2. In Fig.5.8 sono riportati gli andamenti

in funzione dell'angolo di incidenza della lunghezza di penetrazione (v. Eq.2.9) e dello spessore efficace (v. Eq.2.16) in polarizzazione p e s , per due materiali con indici di rifrazione 1.33 e 1.46, come è il caso della soluzione di BdM in acqua e del prisma utilizzato. Ad un angolo di 70° , che è l'angolo di incidenza in questo lavoro, lo spessore efficace risulta essere maggiore della lunghezza di penetrazione di un fattore 4.

Alla lunghezza d'onda di 664 nm, dove l'assorbimento misurato in trasmissione è

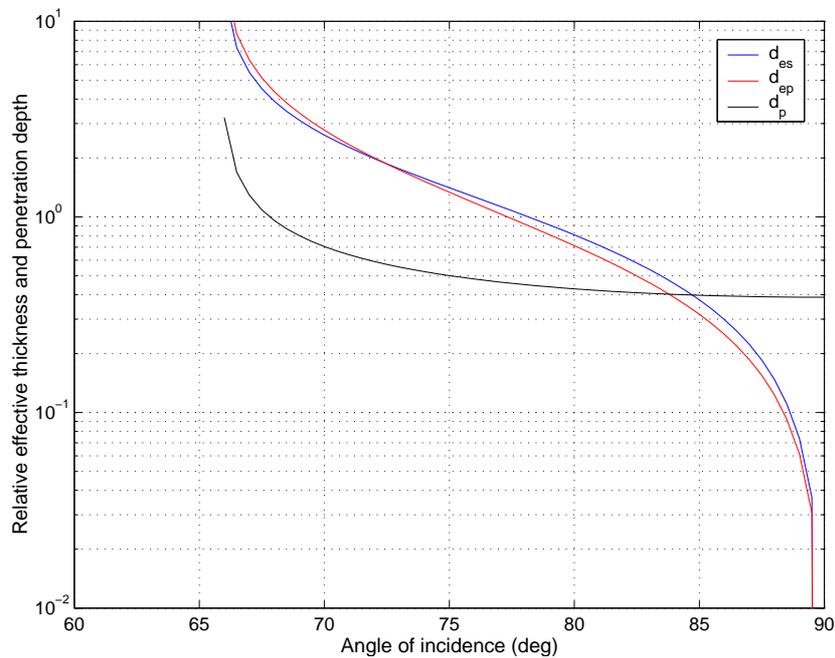


FIGURA 5.8: Lunghezza di penetrazione e spessore efficace relativi in funzione dell'angolo di incidenza, per un rapporto tra gli indici di 0.911. Ad un angolo di incidenza di 70° la lunghezza di penetrazione è minore dello spessore efficace.

circa del 92%, il coefficiente di assorbimento risulta essere di circa 2 cm^{-1} . Il coefficiente di assorbimento è direttamente proporzionale al coefficiente di estinzione molare e alla concentrazione della soluzione. Supponendo quindi che il coefficiente di assorbimento scali linearmente con la concentrazione della soluzione, per trovare il coefficiente di assorbimento della soluzione originaria è necessario moltiplicare quello misurato per la diluizione. Procedendo in questo modo, si ottiene un co-

efficiente di assorbimento di circa $(180 \pm 16) \text{ cm}^{-1}$. Alla stessa lunghezza d'onda, l'assorbimento relativo misurato mediante l'attenuazione della TIR è del 7.5%, e il coefficiente di assorbimento risulta essere $(715 \pm 215) \text{ cm}^{-1}$. L'errore di circa il 30% su questa misura deriva dall'incertezza di 2° sull'angolo di incidenza, che è di $(70 \pm 2)^\circ$. I due risultati, alla lunghezza d'onda di 664 nm, differiscono quindi per un fattore 4. A causa delle differenze tra gli spettri di assorbimento in onda evanescente e in trasmissione, però, tale rapporto non è costante al variare della lunghezza d'onda. Il confronto tra i coefficienti di assorbimento è riportato in Fig.5.9. La differenza tra il valore del coefficiente di assorbimento misurato in trasmissione e mediante ATIR potrebbe essere spiegata ipotizzando che le molecole di BdM disciolte in acqua tendano a depositarsi. In questo caso, la misura in trasmissione potrebbe essere stata effettuata su una soluzione con concentrazione effettiva minore di quella nominale. Al contrario, la misura in onda evanescente, sensibile allo strato superficiale del campione, potrebbe aver sondato una soluzione con concentrazione maggiore di quella nominale. Questo spiegherebbe in maniera qualitativa la differenza tra i due coefficienti misurati.

Confrontando l'assorbimento relativo misurato in trasmissione e quello ottenuto mediante ATIR, si può osservare che la forma dello spettro non è perfettamente uguale nei due casi. In trasmissione l'assorbimento massimo si osserva ad una lunghezza d'onda di 665 nm circa, che non corrisponde al massimo misurato con l'onda evanescente. Infatti, in Fig.5.9 si osserva che il massimo è spostato attorno a 600 nm. Il Blu di Metilene, come già osservato in precedenza, presenta due picchi distinti di assorbimento, dei quali quello a 612 nm è attribuito all'assorbimento dei dimeri, mentre quello a 664 nm è attribuito ai monomeri [22]. Le differenze che si osservano tra i due spettri in trasmissione e in onda evanescente potrebbero dunque essere dovute al fatto che all'interfaccia con il prisma c'è una distribuzione diversa di dimeri e monomeri rispetto a quella nel bulk.

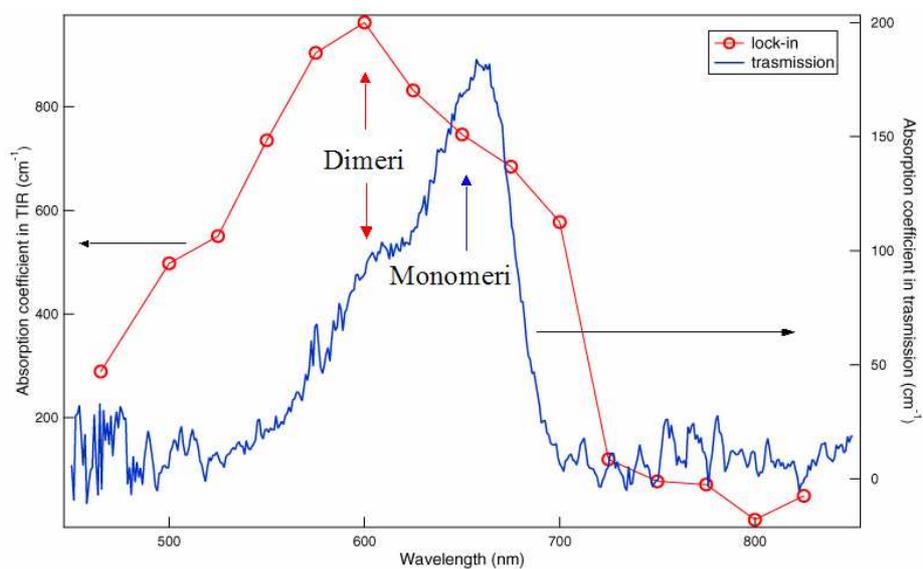


FIGURA 5.9: Coefficiente di assorbimento del Blu di Metilene misurato con l'onda evanescente e in trasmissione. Il rapporto tra i due coefficienti di assorbimento non è costante al variare della lunghezza d'onda. A $\lambda=664$ nm i due coefficienti differiscono di un fattore 4.

Capitolo 6

Conclusioni

La riflessione totale interna all'interfaccia tra due mezzi con indici di rifrazione diversi è sensibile alle variazioni dell'indice di rifrazione complesso del mezzo otticamente meno denso. Per questo motivo, l'attenuazione della riflessione totale interna, dovuta all'interazione tra il campione e l'onda evanescente che si genera all'interfaccia, è utilizzata per misure di assorbimento. Un'altra importante caratteristica della tecnica dell'attenuazione della riflessione totale interna è sensibile alla superficie del campione analizzato, in quanto la lunghezza di penetrazione dell'onda evanescente è una frazione della lunghezza d'onda.

In questo lavoro di tesi è stato dimostrato che la tecnica dell'attenuazione della riflessione totale interna può essere utilizzata per misurare, in funzione della lunghezza d'onda, l'assorbimento di una soluzione di Blu di Metilene in acqua. È stata utilizzata una radiazione a spettro continuo che copre le lunghezze d'onda del visibile e del vicino infrarosso, generata mediante una fibra non lineare. L'assorbimento è stato misurato sfruttando un singolo passaggio della radiazione attraverso il prisma.

La banda di assorbimento misurata in riflessione totale interna coincide qualitativamente con quella misurata in trasmissione. Dallo spettro ottenuto è stato ricavato

il coefficiente di assorbimento. Nel calcolo del coefficiente di assorbimento si è tenuto conto dello spessore efficace, grandezza che esprime l'intensità dell'interazione tra l'onda evanescente e il materiale, che ad alcuni angoli di incidenza risulta essere maggiore della lunghezza di penetrazione. Il coefficiente di assorbimento misurato in riflessione totale interna risulta essere maggiore di quello ottenuto dalla misura effettuata in trasmissione.

6.1 Prospettiva

Questo lavoro è inoltre uno studio di fattibilità per la realizzazione di un apparato sperimentale con cui sarà possibile combinare la tecnica dell'attenuazione della riflessione totale interna con la tecnica del pump & probe per misure risolte in tempo, con fascio di probe accordabile a diverse lunghezze d'onda. La Fig.6.1 illustra una possibile geometria per un esperimento di pump & probe in riflessione totale interna.

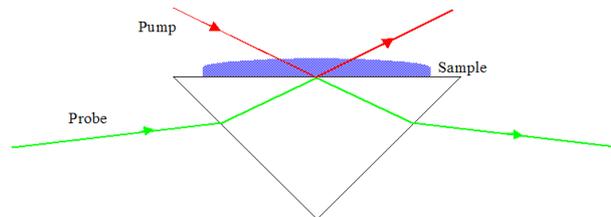


FIGURA 6.1: Esempio di apparato per un esperimento di pump & probe in riflessione totale interna.

Appendice A

Equazioni di Fresnel in Riflessione Totale Interna

Si vogliono scrivere le equazioni di Fresnel nel caso della riflessione totale interna. Si consideri un sistema di due mezzi con indici di rifrazione uno maggiore dell'altro, e il sistema di assi cartesiani mostrato in fig.2.3 nel cap.2.

Nel caso in cui l'angolo di incidenza è minore dell'angolo critico, le equazioni di Fresnel per i coefficienti di trasmissione e di riflessione sono le seguenti [12]:

$$t_s = \frac{2}{1 + \alpha' \beta} \quad (\text{A.1})$$

$$t_p = \frac{2}{\alpha' + \beta} \quad (\text{A.2})$$

$$r_s = \frac{1 - \alpha' \beta}{1 + \alpha' \beta} \quad (\text{A.3})$$

$$r_p = \frac{\alpha' - \beta}{\alpha' + \beta} \quad (\text{A.4})$$

dove s e p indicano le direzioni di polarizzazione, mentre

$$\alpha' = \frac{\cos \theta_t}{\cos \theta} \quad (\text{A.5})$$

$$\beta = \frac{n_2}{n_1}. \quad (\text{A.6})$$

Quando l'angolo di incidenza diventa maggiore di quello critico, si verifica il fenomeno della riflessione totale interna, e si ha che $\sin \theta_t = \frac{n_1}{n_2} \sin \theta > 1$ e reale, quindi l'angolo θ_t è complesso. Il coseno di θ_t , e quindi α' , diventano immaginari, perciò possiamo effettuare la sostituzione $\alpha' = i\alpha$, dove

$$\alpha = \frac{(\sin^2 \theta - \beta^2)^{1/2}}{\beta \cos \theta}. \quad (\text{A.7})$$

Il coefficiente di trasmissione in polarizzazione s può quindi essere scritto come

$$t_s = \frac{2}{1 + i\alpha\beta} \quad (\text{A.8})$$

e moltiplicando sopra e sotto per il complesso coniugato del denominatore si ottiene

$$t_s = \frac{2}{1 + \alpha^2\beta^2} - i \frac{2\alpha\beta}{1 + \alpha^2\beta^2}. \quad (\text{A.9})$$

Scrivendo ora il coefficiente di trasmissione nella forma $t_s = |t_s| \exp(i\delta_s)$, si trova

$$t_s = \frac{2}{(1 + \alpha^2\beta^2)^{1/2}} \exp(i\delta_s) \quad (\text{A.10})$$

con δ_s soluzione dell'equazione

$$\tan \delta_s = -\alpha\beta. \quad (\text{A.11})$$

Allo stesso modo è possibile ricavare, in funzione di α e di β , anche gli altri coefficienti di riflessione e trasmissione, ottenendo:

$$r_s = \exp(-2i\delta_s) \quad (\text{A.12})$$

$$t_p = \frac{2}{(\alpha^2 + \beta^2)^{1/2}} \exp(i\delta_p) \quad (\text{A.13})$$

$$r_p = \exp(-2i\delta_p) \quad (\text{A.14})$$

con δ_p soluzione dell'equazione

$$\tan \delta_p = -\frac{\alpha}{\beta}. \quad (\text{A.15})$$

Sostituendo ora l'espressione di α in funzione dell'angolo di incidenza θ , e proiettando sugli assi, otteniamo le equazioni per il campo elettrico trasmesso e riflesso. Nel secondo mezzo avremo:

$$E_x = E_i^p \frac{2 \cos \theta (\sin^2 \theta - \beta^2)^{1/2}}{(\beta^4 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta - \beta^2)^{1/2}} \exp \left[i \left(\delta_p + \frac{\pi}{2} \right) \right] \quad (\text{A.16})$$

$$E_y = E_i^p \frac{2 \cos \theta \sin \theta}{(\beta^4 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta - \beta^2)^{1/2}} \exp (i \delta_p) \quad (\text{A.17})$$

$$E_z = E_i^s \frac{2 \cos \theta}{(1 - \beta^2)^{1/2}} \exp (i \delta_s) \quad (\text{A.18})$$

dove δ_p e δ_s sono soluzioni delle equazioni

$$\tan \delta_p = - \frac{(\sin^2 \theta - \beta^2)^{1/2}}{\beta^2 \cos \theta} \quad (\text{A.19})$$

$$\tan \delta_s = - \frac{(\sin^2 \theta - \beta^2)^{1/2}}{\cos \theta}. \quad (\text{A.20})$$

Nel primo mezzo, sostituendo la A.7 nelle espressioni per i coefficienti di riflessione e proiettando sugli assi, si ottiene:

$$E_x = E_i^p \cos \theta \exp (-2i \delta_p) \quad (\text{A.21})$$

$$E_y = E_i^p \sin \theta \exp (-2i \delta_p) \quad (\text{A.22})$$

$$E_z = E_i^s \exp (-2i \delta_s) \quad (\text{A.23})$$

con δ_p e δ_s soluzioni, rispettivamente, delle equazioni A.19 e A.20.

Bibliografia

- [1] D. Axelrod, E. Hellen, and R. Fullbright, Total Internal Reflection Fluorescence, in Topics in Fluorescence Spectroscopy, J. Lakovicz, Plenum Press, New York (1992).
- [2] M. Kramer and C. Zeiss, Photonik **2**, 42 (2002).
- [3] N. Harrick, Phys. Rev. Lett. **4**, 224 (1960).
- [4] I. Newton, Opticks, 1704.
- [5] G. Quincke, Ann. Phys. **127**, 1 (1866).
- [6] G. Quincke, Ann. Phys. **127**, 199 (1866).
- [7] J. Bose, Proc. Roy. Soc. London A **62**, 300 (1897).
- [8] E. Hall, Phys. Rev. **15**, 73 (1902).
- [9] N. Harrick, J. Opt. Soc. Am. **55**, 851 (1965).
- [10] F. de Fornel, *Evanescent Waves* (Springer, Berlin, 1997).
- [11] N. Harrick and F. du Pré, Appl. Opt. **5**, 1739 (1966).
- [12] D. J. Griffiths, *Introduction to electrodynamics - 2nd ed.* (Prentice Hall, New Jersey, 1989).
- [13] W. Ubachs, Nonlinear Optics, lecture Notes, Amsterdam University (2001).

- [14] A. Siegman, *Lasers* (University Science Books, Herndon, VA, 1986).
- [15] G. Agrawal, *Nonlinear Fiber Optics* (John Wiley and Sons, New Jersey, 1997).
- [16] J. Herrman, U. Griebner, N. Zhavoronkov, A. Husakou, D. Nickel, J. Knight, W. Wadsworth, P. Russell, and G. Korn, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 173901 (2002).
- [17] M. Lehtonen, Master's thesis, Helsinki University of Technology, 2002.
- [18] A. Hosakou and J. Herrman, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 203901 (2001).
- [19] T. B. D. Mogilevtsev and P. Russel, *Opt. Lett.* **23**, 1662 (1998).
- [20] Technical Note TN 1000, Ametek Signal Recovery.
- [21] P. Fischer and A. Buckingham, *J. Opt. Soc. Am. B* **15**, 2951 (1998).
- [22] P. Yates and B. Patel, *J. Mol. Struct. (Teochem)* **315**, 117 (1994).
- [23] <http://omlc.ogi.edu>.

Ringraziamenti

Vorrei concludere con alcuni ringraziamenti.

Innanzitutto, il ringraziamento più grande, spero che nessuno me ne vorrà per questo, va a Claudio, per essere stato così presente in tutti questi mesi, per le ore che ha speso per aiutarmi, per i consigli, per aver corretto la tesi e per tutta una serie di altri motivi che non sto ad elencare perchè mi ci vorrebbero intere pagine. Grazie.

Un ringraziamento particolare va al Prof. Ferrini, per aver reso possibile questo lavoro e per aver accettato di essere il mio relatore, pur sapendo già a cosa andava incontro. Grazie soprattutto per la pazienza con cui mi ha seguita nella stesura della tesi.

Vorrei ringraziare anche il Prof. Parmigiani, che nonostante i suoi numerosi impegni ha sempre trovato il tempo di incoraggiarmi e spronarmi.

Grazie a chi in questi mesi mi è stato più vicino, nel senso geometrico del termine: Damiano, che (a modo suo) mi ha sempre incoraggiata, e Giacomo, che ha (forse contro la sua volontà) condiviso con me il laboratorio. Grazie anche per avermi sempre sopportata: so che non è stato facile, e che non sempre era dovuto.

Un enorme grazie va agli amici dell'università: senza di voi non sarebbe stato lo stesso. Grazie a Patty, Giovanni e Chiara, con cui ho condiviso gioie e dolori di una tesi sperimentale; a Luigi, Luca e Marco, che mi hanno aiutata a superare i dolori di certi esami; a Elisa, perchè mi capisce; a Stefania & Stefania, perchè sanno cosa vuol dire (e per il BdM); a Linda, Fania, Elisa, Omar, Diego, Abramo e Fulvio per tutti i bei momenti che abbiamo passato insieme in questi anni.

Infine, vorrei ringraziare la mia famiglia: i miei genitori, per i sacrifici che hanno compiuto in questi anni, per i consigli e per il supporto, sempre e comunque; e Paola, per essere sempre stata dalla mia parte, e per aver convissuto in questi

ultimi mesi con una sorella praticamente inesistente; in bocca al lupo per tutto sorellina.

Un ultimo ringraziamento a Paolo, per tutte le cose che abbiamo rimandato, e perchè senza di te non so proprio come avrei fatto.