



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"DISEÑO DE UN ESPECTROMETRO DE FLUORESCENCIA
CON RESOLUCION TEMPORAL DE FEMTOSEGUNDOS"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A

NESSIM KICHIK RODRIGUEZ



MEXICO, D.F.



2005

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

m.344037



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado Asignado:

Presidente: Prof. Miguel Antonio Costas Basin

Vocal: Prof. Alejandro Pisanty Baruch

Secretario: Prof. Jorge Peón Peralta

1er Suplente: Prof. Luis Emilio Orgaz Baque

2º Suplente: Profa. Emma González Chimeo

Esta tesis fue desarrollada en el Departamento de Fisicoquímica, Instituto de Química, UNAM.

Asesor

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Jorge Peón Peralta', with a horizontal line drawn through it.

Dr. Jorge Peón Peralta

Sustentante

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Nessim Kichik Rodríguez', with a horizontal line drawn through it.

Nessim Kichik Rodríguez

Agradecimientos

Quisiera agradecerle al *Dr. Jorge Peón Peralta*, supervisor de esta tesis por haberme permitido formar parte de su grupo de investigación. Por el tiempo invertido en mi formación, por las discusiones, por los seminarios de grupo y por su disposición permanente a ayudar. Por ser un excelente maestro y un buen ejemplo a seguir.

Agradezco a los miembros del jurado por sus observaciones y comentarios que ayudaron a mejorar este trabajo.

Agradezco al CONACYT, proyecto 42663-Q , por la beca de tesis de licenciatura.

Me gustaría agradecerles, finalmente, a todas las personas que se han cruzado en mi camino durante mi estancia en la UNAM.

DEDICATORIAS

A mis Padres: Nelly y Nessim

Gracias por todo el apoyo incondicional,
por todo el amor que les tengo,
por aceptarme como soy,
por toda su comprensión,
por haber confiado en mí,
por sus consejos, por las desmañanadas y
por las desveladas, por alimentarme,
por haberme dado lo necesario para seguir en el camino,
por aguantarme, por regañarme,
por dejarme vivir, por alentarme día a día
y finalmente por ser unos padres excepcionales.

LOS AMO.

A mis Hermanitos: Sharon y Haim

Gracias por que me han acompañado desde siempre,
por aguantarme mis malhumores,
por su complicidad, por su compañía,
por sus sonrisas, por todo el cariño y amor que les tengo
por su tolerancia y complicidad, por su nobleza,

LOS AMO.

Al Cachichurris: Rodrigo

Gracias por tu apoyo incondicional, por tu forma tan particular de ser,
por tu cariño, por tu alegría, por tu sinceridad,
por el amor que te tengo, por tu consejos,
por consolarme, por tranquilizarme, por hacerme reflexionar,
por todas las cosas bonitas que hemos vivido juntos,
por su complicidad y compañía.

TE AMO

1. INTRODUCCIÓN	3
2 ANTECEDENTES	6
2.1 Dinámica de estados electrónicamente excitados	6
2.2 Fluorescencia	8
2.3 Espectroscopia de fluorescencia con resolución temporal de femtosegundos.	10
2.4 Femtoquímica: ejemplos de estudios que utilizan la espectroscopia de fluorescencia ultrarrápida como técnica de análisis.	13
2.4.1 Dinámica de solvatación	14
2.4.2 Estudio de dinámica de fotorelajación de las bases de los ácidos nucleicos.	18
2.4.3 Estudios de transferencia de energía en complejos proteína-carotenoides.	20
2.5 Líneas de investigación propuestas	22
2.5.1 Estudios de la transferencia intramolecular de energía en complejos Antena-Puente-Aceptor (APA).	22
2.5.2 Estudios de agregación y solvatación de carbaniones de compuestos organolitados en diferentes disolventes.	24
2.5.3 Dinámica de estados electrónicamente excitados de compuestos heterocíclicos.	25
3 LA GENERACIÓN DE PULSOS ULTRACORTOS	27
3.1 Láseres	27
3.2 Principios del oscilador de Titanio-Zafiro (Ti:Zafiro).	37
3.3 El material Titanio:Zafiro	45
3.4 Propagación y Dispersión de Pulsos Ultracortos.	53
3.5 Amplificación de pulsos ultracortos	58
3.6 Transformación de la longitud de onda.	64
3.7 La técnica de Amplificación Óptica Paramétrica no colineal (NOPA).	67
4. IMPLEMENTACIÓN EXPERIMENTAL	73
4.1. La técnica de fluorescencia con resolución en femtosegundos	73
4.2 Implementación y equipo seleccionado.	77
5. CONCLUSIONES	84

6 APÉNDICE	85
6.1 Tratamiento de datos para las curvas de $I(t)$ vs. t.	85
6.2 Función de Correlación Temporal $C(t)$.	87
7. REFERENCIAS	88

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, la espectroscopia láser de pulsos ultracortos se ha convertido en una de las líneas de investigación más activas dentro el área de fisicoquímica ya que gracias a ella es posible observar fenómenos fundamentales, tales como la ruptura y formación de enlaces químicos y cambios conformacionales de los estados de transición. Estos fenómenos ocurren en escala de tiempo del movimiento atómico, es decir, en el orden de 10^{-15} s. Esta es la única metodología experimental que permite el acceso directo a esta dimensión temporal, lográndolo gracias al uso de pulsos láser cuya duración es del orden de decenas de femtosegundos ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$).

Los láseres de *modos acoplados* ("mode-locked") de estado sólido, como el de Titanio-Zafiro, permiten la generación de pulsos cuya duración es de unos 20 fs. Si la absorción de uno de estos pulsos de luz induce una transformación electrónica en la muestra, es posible por medio de una técnica conocida como de "inicio-prueba", obtener el espectro de fluorescencia en función del tiempo dentro de la escala de decenas de femtosegundos.

La técnica de fluorescencia con resolución temporal de femtosegundos (en inglés "femtosecond fluorescence up-conversion") es el tema central de este trabajo escrito, por lo que su funcionamiento y aplicación se describirán en el desarrollo del mismo. Esta técnica permite la detección directa de estados excitados (S_n , T_n , etc.), esto es equivalente a medir la población de moléculas en una configuración electrónica fluorescente y su evolución en el tiempo. Buena parte del contenido de este trabajo escrito está dedicado a la explicación de los fundamentos de la generación de pulsos ultracortos, ya que ésta es la parte crucial y la que conlleva mayor número de dificultades en la implementación de la técnica.

En el capítulo 2, se describirá el fenómeno de fluorescencia y sus propiedades, así como algunos procesos que suceden en intervalos de tiempo que van de algunos

femtosegundos a decenas de picosegundos y cuyos efectos ocasionan cambios en los espectros de fluorescencia de la muestra en esta escala de tiempo.

Durante los últimos diez años se han realizado diversos experimentos utilizando la técnica fluorescencia de alta resolución temporal, cuyos resultados han provisto un mejor entendimiento de procesos fundamentales como la dinámica de solvatación de un cromóforo, la dinámica de hidratación en proteínas, los procesos de fotorelajación de las bases de los ácidos nucleicos y los mecanismos de transferencia de energía en los complejos carotenoides-proteínas. En este capítulo, también se mencionan ejemplos de estos estudios por dos razones principalmente: la primera es dar evidencia de la importancia de la implementación de esta técnica en el Instituto de Química de la UNAM y la segunda es que estos resultados dan un punto de referencia para la apertura de nuevas líneas de investigación en México. Algunos de los proyectos correspondientes a estas nuevas líneas se encuentran también mencionados en la última sección del capítulo 2.

En el capítulo 3, se describe la metodología de obtención de pulsos láser ultracortos. Estos pulsos se generan en un oscilador óptico mediante el uso de un cristal de Zafiro dopado con titanio (Ti:Zafiro), obteniéndose pulsos de 20 a 30 fs centrados en 800 nm con una energía de 5 nJ y una frecuencia de repetición de 100 MHz. Después, los pulsos se amplifican por el método de expansión-amplificación-compresión obteniéndose la energía por pulso a 1 mJ. Ya que muy pocos experimentos pueden realizarse a 800 nm, la longitud de onda del pulso fundamental se puede ajustar utilizando procesos de óptica no lineal. Con estos procedimientos se obtienen pulsos adecuados para utilizarse en los proyectos que se proponen en el capítulo 2. Esto nos lleva a la descripción del funcionamiento de la técnica de fluorescencia ultrarrápida en el capítulo 4, dónde se indican los componentes ópticos, mecánicos y electrónicos seleccionados para su implementación.

Este espectrómetro se encuentra en proceso de instalación en el nuevo laboratorio de espectroscopia láser en el Instituto de Química de la UNAM.

Cabe mencionar que uno de los objetivos más importantes de esta tesis es el proveer un documento de consulta para los futuros estudiantes y usuarios del espectrómetro de fluorescencia que en algunos meses se encontrará en funcionamiento en el IQ-UNAM.

2 ANTECEDENTES

2.1 Dinámica de estados electrónicamente excitados

Cuando una molécula se encuentra en un estado electrónicamente excitado (EEE), ésta se relajará invariablemente hacia el estado electrónico basal en ausencia de procesos fotoquímicos. Existen distintos mecanismos de relajación por los cuales una molécula regresa al estado de menor energía. Por simplicidad explicaremos estos mecanismos para una molécula diatómica, sin embargo, esta explicación se puede aplicar también a moléculas poliatómicas. Como se muestra en la figura 2.1, asumiremos que el estado electrónico basal es un estado singulete S_0 , y nos referimos a dos EEEs: un estado singulete S_1 y un estado triplete T_1 , cuyas energías pueden ser muy similares.

A continuación del proceso de absorción de luz que genera el EEE, la molécula se relajará al estado basal mediante transiciones *radiativas* y *no-radiativas*. Las transiciones *radiativas* son aquellas en las que hay absorción o emisión de radiación (luz), mientras que en las transiciones *no-radiativas*, el cambio de estado electrónico no está asociado a la emisión ni a la absorción de luz. En esta figura, las transiciones *radiativas* se muestran utilizando flechas continuas y las *no-radiativas* flechas punteadas.

Una molécula que se encuentra en el EEE, puede intercambiar energía con el medio provocando una disminución del exceso de energía vibracional, proceso llamado *relajación vibracional* ("*vibrational relaxation*"). Gracias a estos procesos se accede rápidamente al nivel vibracional de menor energía dentro del mismo estado S_1 pudiendo decaer después al estado S_0 , ya sea por emisión de un fotón o por un cambio isoenergético a un nivel vibracional de alta energía del singulete basal seguido de *relajación vibracional*. Al proceso *radiativo* por el cual una molécula decae al estado S_0 se le llama *fluorescencia* y al proceso *no-radiativo* se le conoce como *conversión*

interna ("internal conversión") (nótese que estos dos últimos procesos corresponden a transiciones entre dos estados con la misma multiplicidad de espín).

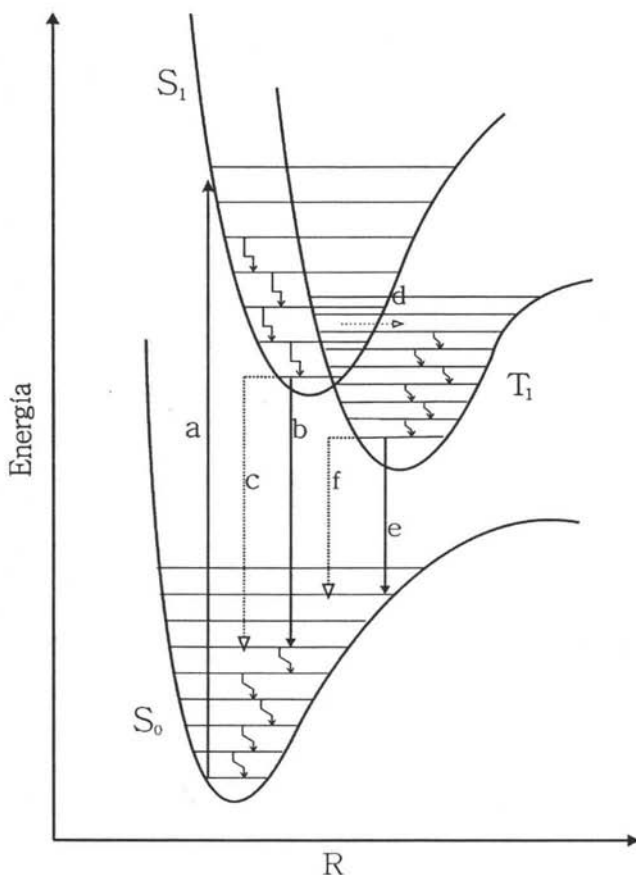


Figura 2.1 Diagrama de energía en donde se presentan los mecanismos de decaimiento radiativo y no-radiativo para una molécula diatómica: **a**, absorción del estado S_0 al estado S_1 ; **b**, fluorescencia (transición radiativa $S_1 \rightarrow S_0$); **c**, conversión interna y relajamiento vibracional (transición no radiativa $S_1 \rightarrow S_0$); **d**, entrecruzamiento de sistemas (transición no-radiativa $S_1 \rightarrow T_1$); **e**, fosforescencia (transición radiativa $T_1 \rightarrow S_0$); y **f**, entrecruzamiento de sistemas (transición no radiativa $T_1 \rightarrow S_0$). Las flechas dobladas representan procesos no- radiativos de relajamiento vibracional. En este esquema no están consideradas las probabilidades de ocurrencia de las transiciones radiativas (Principio de Franck-Condon).

En el esquema que se presenta en la figura 2.1 es notable que la energía de los niveles vibracionales del estado S_1 es muy similar a la de algunos niveles vibracionales del estado T_1 . Cuando ocurren este tipo de traslapes entre EEEs de diferentes multiplicidades de espín, las moléculas pueden experimentar transiciones *no-radiativas* entre estos estados. A estas transiciones *no-radiativas* entre estados electrónicos de diferente multiplicidad de espín se les llama *entrecruzamiento de sistemas* ("*intersystem crossing*"). Puesto que este mecanismo involucra un cambio en la multiplicidad de espín suele ser más lento que los procesos de *conversión interna*. Finalmente, al mecanismo de transición *radiativa* entre dos estados con diferente multiplicidad de espín se le conoce como *fosforescencia* (nótese que la energía de esta transición es menor que la de fluorescencia) [1].

2.2 Fluorescencia

Como se explicó en la sección anterior, la fluorescencia es la transición *radiativa* entre dos estados electrónicos con la misma multiplicidad de espín. Al realizar un experimento de fluorescencia tradicional se obtiene un conjunto de datos correspondientes al espectro de emisión de la muestra. Este espectro es la gráfica de la intensidad de radiación emitida en función del número de onda (cm^{-1}) o de la longitud de onda (nm), como el que se muestra en la figura 2.2. Típicamente en solución, la energía del espectro de emisión suele ser menor a la del espectro de absorción, y es frecuente que el espectro de emisión de fluorescencia sea aproximadamente la imagen especular del espectro de absorción $S_0 \rightarrow S_1$ (y no del espectro total de absorción), tal como se muestra en la figura 2.2. La naturaleza simétrica se debe a la similitud que hay en el patrón de transiciones electrónicas entre los distintos niveles vibracionales de los estados electrónicos S_0 y S_1 . La similitud en la distribución de intensidades entre el espectro de absorción y el de emisión está determinada por el principio de Franck-Condon. Este principio permite estimar las intensidades relativas de transiciones vibro-electrónicas, mismas que son consecuencia del grado de traslape de dos funciones vibracionales en dos estados electrónicos diferentes [2].

Otra propiedad de la fluorescencia es que en la mayoría de los casos se obtiene el mismo espectro de emisión independientemente de la longitud de onda de excitación. Esto se debe a que los procesos de relajación vibracional, $S_1(v_n) \rightarrow S_1(v_0)$, ocurren más brevemente que la emisión de fotones $S_1(v_n) \rightarrow S_0(v_n) + h\nu$ por lo que la gran mayoría de los fotones son emitidos desde el nivel vibracional v_0 (correspondientes a transiciones $S_1(v_0) \rightarrow S_0(v_n)$).

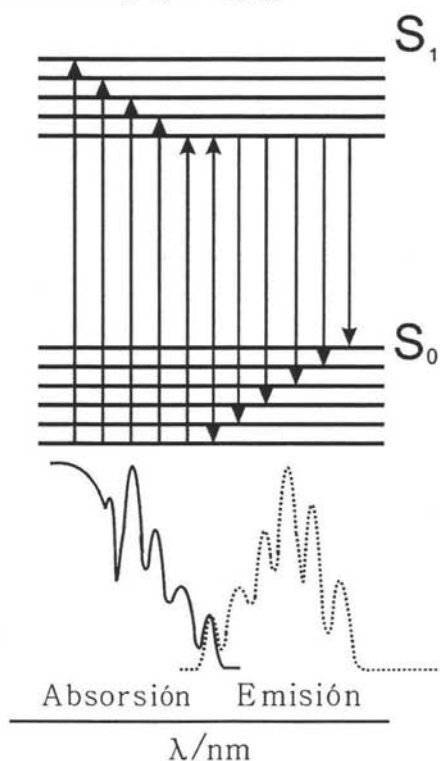


Figura 2.2 Esquema de la absorción y emisión (fluorescencia) de un cromóforo.

A la diferencia de energía entre el espectro de absorción y el de emisión de un cromóforo se le conoce como *desplazamiento de Stokes* [3]. Cuando se mide la emisión de una muestra en un fluorímetro convencional se obtiene el *desplazamiento estático de Stokes*. Se le llama estático porque en la escala de tiempo que operan estos equipos (segundos) no es posible observar corrimientos dinámicos en el espectro de emisión (ver sección 2.4.1), mismos que tienen que ver con procesos dinámicos que

ocurren en la escala de femtosegundos.

Otra característica de la fluorescencia es que el desplazamiento de Stokes es función de la polaridad del disolvente en el que se encuentra un cromóforo. Esto se debe a que, algunos cromóforos cuando se encuentran en el EEE presentan un momento dipolar eléctrico (μ_E) cuya magnitud es mayor a la del momento dipolar en el estado basal (μ_B). Cuando un cromóforo presenta una transición $S_0 \rightarrow S_1$, los momentos dipolares de las moléculas del disolvente polar se reorientan alrededor de μ_E , produciendo un nuevo arreglo de equilibrio que disminuye la energía del estado excitado. Sin embargo, este equilibrio alrededor del μ_E no logra alcanzarse cuando la viscosidad del disolvente es muy alta o es un disolvente no polar. De esta manera, al adquirir los espectros de emisión para un cromóforo en disolventes de distinta polaridad, se observa que el espectro de emisión en un disolvente polar se encuentra a menor energía (mayor longitud de onda) que en el disolvente no polar. La diferencia de energía entre el espectro obtenido en disolvente polar y el no polar es conocida como efecto solvatocrómico [4].

2.3 Espectroscopia de fluorescencia con resolución temporal de femtosegundos.

Los estudios de relajación de cromóforos (foto)excitados han contribuido al entendimiento de diferentes procesos fundamentales como: procesos de redistribución de carga, transferencia de electrones y protones, movimientos de torsión molecular, isomerización cis-trans, redistribución energética vibracional inter- e intramolecular (enfriamiento vibracional), solvatación e hidratación, conversión interna, etc [5,6]. Algo que tienen en común todos estos procesos es que el tiempo en que ocurren va del orden de decenas de femtosegundos a cientos de picosegundos. Dichos procesos se pueden estudiar hoy en día, gracias al reciente desarrollo tecnológico en la generación de pulsos láser ultracortos. A la fecha, se han logrado obtener pulsos láser cuya duración es de hasta 4 fs [7] y que van desde el ultravioleta hasta el infrarrojo lejano.

La gran ventaja que presenta la espectroscopia de fluorescencia ultrarrápida frente a los espectrómetros convencionales, es que la resolución temporal de éstos últimos se encuentra limitada a la respuesta, relativamente lenta, de los switches electrónicos contenidos dentro de los dispositivos de detección. Por ejemplo, en la figura 2.3 se muestra la gráfica para el tiempo de respuesta de un detector óptico marca Thorlabs, el cual es del orden de decenas de picosegundos. En cambio, un espectrómetro de fluorescencia ultrarrápida permite la medición de procesos con una resolución de decenas de femtosegundos, varios órdenes de magnitud más rápida que los detectores electrónicos [8].

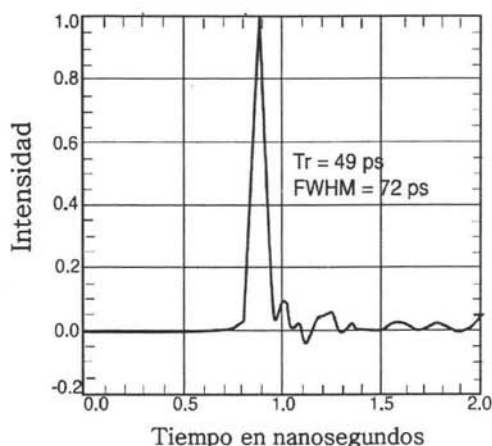


Figura 2.3 Gráfica de tiempo de respuesta de un detector electrónico, donde Tr es la resolución temporal del equipo y $FWHM$ es el ancho de la banda a la mitad del máximo.

De forma resumida, la técnica de fluorescencia con resolución de femtosegundos consiste inducir una transformación en una muestra con un pulso de luz (*pulso de inicio*). La fluorescencia resultante de la muestra se colecta y se enfoca en un punto utilizando un par de espejos parabólicos. A continuación se hace pasar un segundo pulso (*pulso de prueba*) en el punto focal del segundo espejo, en dónde la emisión de fluorescencia de la muestra se "suma" ópticamente con el *pulso de prueba* en un cristal de borato de bario mediante un proceso de óptica no-lineal (ver capítulo

3). De esta manera, la intensidad de la señal óptica resultante del cristal provee la medición de la fluorescencia a un tiempo preciso (± 5 fs). Para medir la variación temporal de la intensidad de fluorescencia, se puede incrementar la trayectoria por la que viaja el *pulso de prueba* y obtener así el valor de la intensidad en un tiempo más tarde. En figura 2.4 se muestra el diagrama de la técnica.

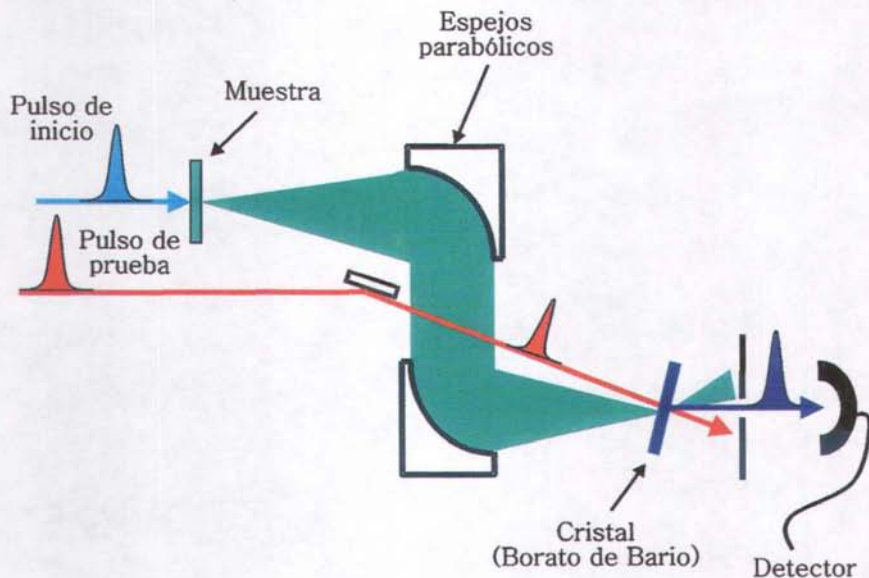


Figura 2.4 Diagrama del funcionamiento de la técnica de fluorescencia con resolución temporal de femtosegundos.

Con esta técnica es posible obtener los datos de las gráficas de la intensidad de emisión de un cromóforo en función del tiempo a diferentes longitudes de onda. Por ejemplo, en la figura 2.5 se presentan las gráficas de intensidad de fluorescencia en función del tiempo para la molécula 1-Anilinaftaleno.8-sulfonato (ANS) en agua, en donde se observa que a longitudes de onda mayores (cercasas al "rojo"), la intensidad de fluorescencia disminuye y que, a longitudes de onda menores (cercasas al "azul") la intensidad de fluorescencia aumenta. El comportamiento de estas señales se debe al

rearrreglo de las moléculas del disolvente (polar) alrededor del estado excitado. Los detalles de este tipo de estudios se incluyen en la siguiente sección [3,9].

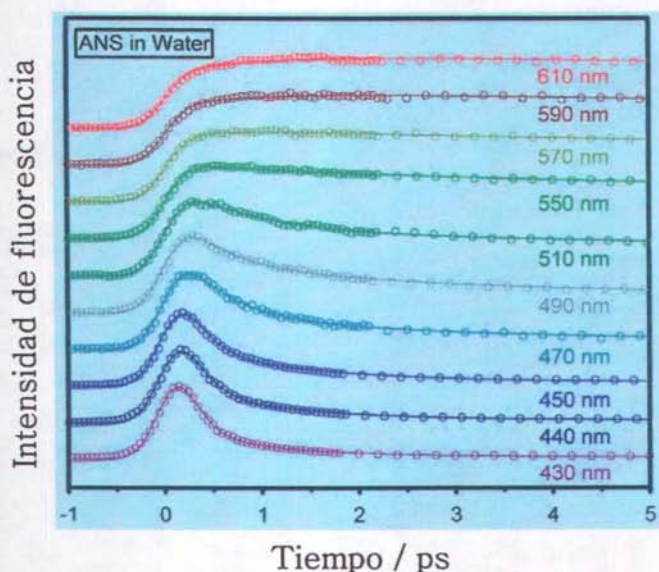


Figura 2.5 Curvas de intensidad de fluorescencia vs tiempo (ps) a diferentes longitudes de onda para la molécula ANS [8]

2.4 Femtoquímica: ejemplos de estudios que utilizan la espectroscopia de fluorescencia ultrarrápida como técnica de análisis.

A finales de la década de los ochenta se comenzó a hablar de la femtoquímica como una nueva área de estudio dentro de la ciencia. Esta rama de la química logró su consolidación gracias al gran desarrollo tecnológico en la generación de pulsos láser ultracortos. Hoy en día la femtoquímica ha alcanzado una gran diversidad de disciplinas científicas que van desde la física hasta la bioquímica. La femtoquímica tiene como interés principal describir fenómenos y procesos que contribuyen a la dinámica de procesos atómicos y moleculares en la escala de femtosegundos.

En esta sección se presentan brevemente, algunos ejemplos de estudios de la dinámica de procesos moleculares con resolución temporal en femtosegundos que se han realizado durante los últimos años utilizando la técnica de fluorescencia ultrarrápida.

2.4.1 Dinámica de solvatación

La importancia de estudiar la dinámica de solvatación radica en la caracterización de los factores que determinan la rigidez (o su ausencia) de moléculas de disolvente en ambientes específicos. Esto se logra por medio del uso de pulsos ultrarrápidos, ya que con éstos es posible sacar en un instante al sistema (soluto-disolvente) de equilibrio y determinar el tiempo de respuesta de las moléculas de disolvente. El tiempo en el que el sistema logra alcanzar el equilibrio de nuevo donde el cromóforo, encontrándose en un EEE, tiene un momento dipolar μ_E . Dicho tiempo es consecuencia directa de la movilidad de las moléculas de disolvente y de la magnitud de interacción soluto-disolvente. Los resultados de estos estudios han provisto un mejor entendimiento de los procesos dinámicos que ocurren en fases condensadas [10].

Como ya se mencionó anteriormente, cuando un cromóforo absorbe energía proveniente de un pulso de luz, éste induce algunas veces, una redistribución de carga electrónica en el cromóforo, resultando en la formación de un momento dipolar μ_E que a su vez ocasiona un rearrreglo en las moléculas de disolvente para alcanzar un nuevo estado de equilibrio (figura 2.6). En disolventes polares, estos cromóforos fotoexcitados dan lugar a grandes efectos solvatocrómicos, es decir, que el espectro de emisión del estado excitado muestra un desplazamiento dinámico de Stockes hacia el rojo. Se le llama dinámico por que se puede observar que la diferencia de energía entre el espectro de absorción y el de emisión disminuye en función de tiempo.

Debido a que la escala de tiempo de esta evolución espectral se encuentra íntimamente relacionada con la movilidad propia del disolvente [11], la medición del

desplazamiento dinámico de Stokes provee información acerca de las propiedades dinámicas de las moléculas del disolvente en la cercanía del cromóforo.

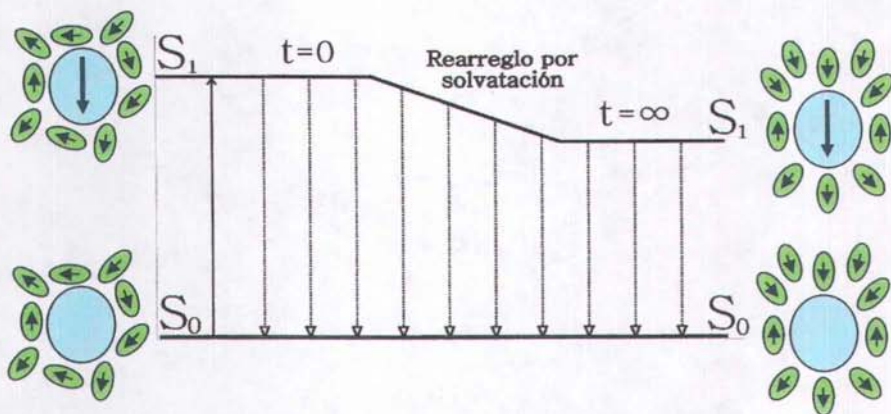


Figura 2.6 Esquema de relajación del EEE por rearrreglo de las moléculas de disolvente en función del tiempo.

La cumarina 153 (C153), cuya estructura se muestra en la figura 2.7, ha sido uno de los cromóforos más utilizados en los estudios de solvatación debido a su estructura rígida, a su gran poder radiativo y a su comportamiento solvatocrómico simple. Maroncelli y Fleming [12] fueron los primeros en estudiar la dinámica de decaimiento de la emisión de esta cumarina, utilizando la espectroscopia de fluorescencia con resolución de picosegundos. A pesar de la limitación temporal de sus experimentos, verificaron que la magnitud del desplazamiento dinámico de Stokes de la C153 depende fuertemente, de la polaridad del disolvente. Diez años después Homg y colaboradores [12] estudiaron la dinámica de solvatación de la C153 en agua con resolución temporal de femtosegundos (~ 100 fs) y encontraron que la función de

respuesta $C(t)$ ¹ presenta un decaimiento bimodal (Capítulo 6) cuya componente lenta se encuentra en la región de los 100 – 1 ps cuando el disolvente es agua.

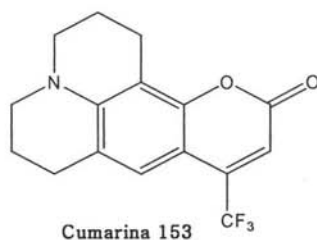


Figura 2.7 Estructura de la Cumarina 153

Hoy en día, gracias a los estudios realizados durante los últimos años [12,14], se sabe que las contribuciones dinámicas al decaimiento de la función de respuesta $C(t)$ de la C153, se puede analizar en tres etapas: la primera, corresponde a procesos que suceden en tiempos menores a 100 femtosegundos cuya dinámica continúa bajo estudio, pero se atribuye a mecanismos inerciales del disolvente y a procesos de origen intramolecular. A diferencia de la primera etapa, la segunda y la tercera se atribuyen a la solvatación, es decir, al rearreglo de las moléculas de disolvente en las primeras esferas de solvatación. La segunda etapa esta determinada por movimientos de baja amplitud propios del disolvente (en tiempos de 100 a 300 fs) a diferencia de la tercera etapa, dónde, la dinámica de relajación está determinada por la difusión rotacional y traslacional de las moléculas del disolvente (300 fs a 1 ps).

Actualmente, se ha estudiado la dinámica de solvatación de otros cromóforos como el DASPI (yoduro de 2-(p-dimetilaminostiril)piridilmetilo), como los colorantes de tipo DPD (dimetilaminoestiren piridinio) y la LDS-750 (perclorato de 6,7-benzo,3-etil,2-[1',3'-butadienil1,4'-(4''-dimetilaminofenil)]benzotizolio), cuyas dinámicas de solvatación

¹La función de correlación temporal $C(t)$, está definida como $C(t) = \frac{\Delta E(t) - \Delta E(0)}{\Delta E(\infty) - \Delta E(0)} = \frac{\nu(t) - \nu(0)}{\nu(\infty) - \nu(0)}$, en

dónde $\Delta E(t) = E_{S_2} - E_{S_1}$ y ν es la frecuencia en el máximo del espectro de fluorescencia (consultar Capítulo 6).

se pueden consultar en la referencia [11].

Se han realizado, también, estudios de la dinámica de hidratación en proteínas. Debido a que la hidratación en proteínas juega un rol muy importante en los procesos de estabilidad estructural, función y reconocimiento molecular [14-16].

Zewail y colaboradores [17,18] estudiaron la dinámica de hidratación de las proteínas: Subtilisin Carlsberg (SC) y Monelina, cuya estructura contiene un sólo residuo Triptófano (Trp). Este residuo es utilizado como el cromóforo de estudio ya que se encuentra en la superficie de las proteínas quedando significativamente expuesto a las moléculas de agua del medio². En la tabla 2.1 se muestran los tiempos de solvatación calculados para la función de respuesta $C(t)$ para el Trp en las proteínas SC y Monelina en disolución acuosa.

	SC	Monelina	Trp _{solución acuosa}
Componente lenta	38 ps	16 ps	No existe
Componente rápida	800 fs	1.3 ps	1.1 ps

Tabla 2.1 Tiempos de decaimiento de las componentes (rápida y lenta) de la función de correlación $C(t)$ para Trp en disolución acuosa y en las proteínas SC y Monelina.

Como se observa en esta tabla, el tiempo total de relajación del Trp en la superficie de una proteína es significativamente mayor que en disolución acuosa, es decir, que la dinámica de hidratación en un ambiente proteico, está influida por procesos aún más lentos. Zewail y colaboradores atribuyen esta diferencia a las interacciones proteína-agua que no suceden con cromóforos en el seno de una disolución acuosa. Además, proponen que la dinámica de hidratación del Trp en ambiente proteico esta determinada por la presencia de dos tipos de moléculas de agua en su esfera de hidratación. Las de primer tipo, corresponden a moléculas de

² En esta tesis se refiere como tiempo de solvatación a los tiempos correspondientes al decaimiento de la función de respuesta $C(t)$.

agua cuasi-libres cuyo comportamiento es muy similar a la de las moléculas en seno del disolvente y que contribuyen a la dinámica total del sistema a través de sus movimientos rotacionales y/o traslacionales (de cientos de fs a ≈ 1 ps). Las del segundo tipo, son moléculas de agua unidas directamente a algún sitio superficial de las proteínas formando puentes de hidrógeno, por lo que su dinámica está determinada por la rigidez de las moléculas de agua en la superficie, por la energía de los enlaces de puente de hidrógeno formados y por la dinámica misma de intercambio con las demás moléculas del disolvente. Entonces el tiempo correspondiente a la componente lenta de la función de hidratación es consecuencia de procesos asociados a moléculas de agua del segundo tipo. De hecho, Pal y Zewail [19] sugieren que la determinación de los tiempos de hidratación y la caracterización de la dinámica de intercambio de moléculas de agua en los diferentes sitios de las proteínas son determinantes en los mecanismos de reconocimiento molecular y actividad enzimática de las mismas.

2.4.2 Estudio de dinámica de fotorelajación de las bases de los ácidos nucleicos.

Cuando las moléculas de ADN absorben luz ultravioleta acceden a un estado electrónico excitado y quedan, en principio, propensas a reacciones fotoquímicas que generan mutaciones o cáncer en los sistemas biológicos [20,21]. En general, este tipo de reacciones no llegan a tener lugar debido a que en las bases, los procesos de relajación de regreso al estado electrónico basal suceden en intervalos de tiempo muy cortos que van de centenas de femtosegundos a unidades de picosegundos (a diferencia de la gran mayoría de los cromóforos, donde este tipo de procesos ocurren en escalas de tiempo millones de veces mayores).

Los procesos de relajación al estado basal de las bases están determinados principalmente por transiciones no-radiativas; de tal forma que la emisión de estas moléculas (fluorescencia) desaparece rápidamente. Diversos estudios han determinado los tiempos de relajación del EEE mediante mediciones del tiempo de decaimiento de

la fluorescencia, confirmando la existencia de procesos no-radiativos de conversión interna ultrarrápidos que dan lugar al estado electrónico basal pero con un exceso de energía vibracional (figura 2.8), después, este exceso de energía vibracional se transfiere al disolvente en un intervalo de tiempo de 2 a 4 ps por en forma de calor (enfriamiento vibracional) [22-24].

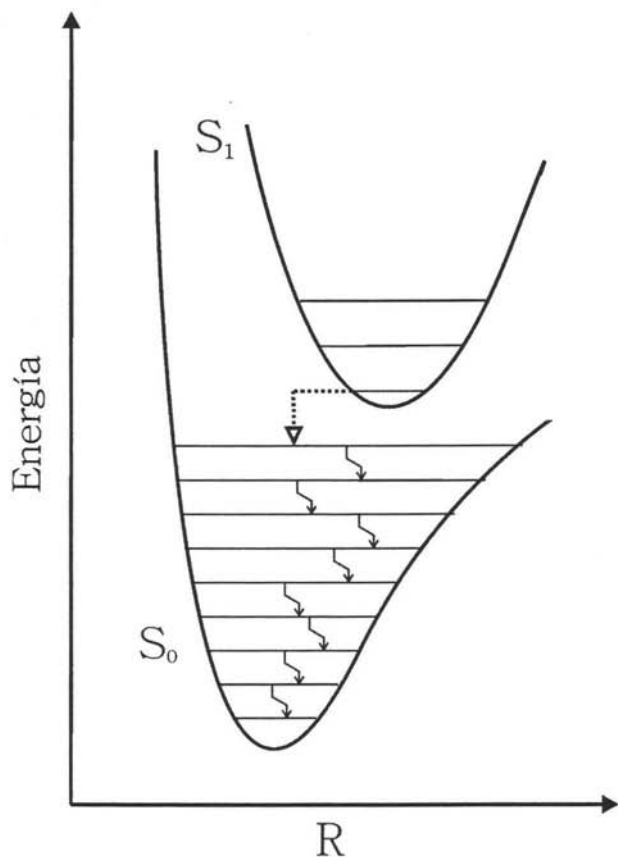


Figura 2.8 Esquema en representativo de la conversión interna (flecha punteada) correspondiente a la transición no-radiativa $S_1 \rightarrow S_0$ seguido de enfriamiento molecular (flechas continuas y dobladas), este último es un mecanismo de relajación vibracional.

Zewail y colaboradores [25,26], fueron quienes reportaron por primera vez los tiempos de decaimiento ultrarrápido del EEE para las bases de los ácidos nucleicos

utilizando la técnica de fluorescencia con resolución temporal en femtosegundos. Por ejemplo, encontraron que el tiempo de vida más corto es el de la adenina (560 ± 160 fs) y el tiempo más largo es el de la timina (980 ± 120 fs). Estos resultados confirman la presencia de transiciones no-radiativas por conversión interna ultrarrápidas.

Hoy en día existe un consenso acerca de que la alta fotoestabilidad que presentan las moléculas de ADN y ARN es consecuencia de la dinámica propia de relajación de los estados excitados de las bases de los ácidos nucleicos y que muy probablemente esta relacionado con el proceso evolutivo temprano de selección (natural) de los componentes del material genético [36].

2.4.3 Estudios de transferencia de energía en complejos proteína-carotenoides.

Los carotenoides son los pigmentos de mayor abundancia en la naturaleza. Son conocidos por las distintas funciones que presentan como pigmentos captadores de luz en la gran mayoría de los organismos fotosintéticos.

Las funciones biológicas de los carotenoides ocurren cuando éstos se encuentran unidos a proteínas. Existen pocos estudios sobre los complejos proteína-carotenoides ya que se no se conocen con detalle sus estructuras. Por ejemplo, se conoce la estructura del complejo LH2 de *Rhodospirillum (Rs.) sphaeroides*, el cual está constituido por varias unidades de clorofila B800 y B850; y carotenoides [27], donde los carotenoides muestran un arreglo espacial tal que funcionan como moléculas donadoras en los mecanismos de transferencia de energía en las primeras etapas de la fotosíntesis.

Los complejos, proteína-carotenoide, presentan mecanismos de relajación más sofisticados (figura 2.9) que los mencionados anteriormente [12]. En estos procesos se encuentran involucrados los EEEs para las moléculas donadoras (carotenoides) y los

de las moléculas que funcionan como receptoras de energía (clorofila B800 y B850).

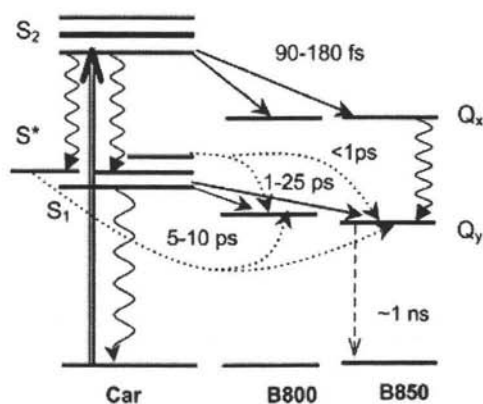


Figura 2.9 Representación esquemática de los niveles energéticos y los canales de transferencia de energía entre el carotenoide sferoideño y las clorofilas de complejo LH2.

Recientemente se han realizado diversos estudios acerca de la dinámica de transferencia de energía para estos complejos, ya que este proceso es fundamental para el funcionamiento de la maquinaria fotosintética. Esta transferencia de energía sucede a través de los estados excitados S₁ y S₂ hacia los estados Q_y y Q_x de las clorofilas B800 y B850. Los tiempos en los que suceden estas transiciones se muestran en la figura 2.9. Por ejemplo, para el complejo LH2 de *Rs. sphaeroides* se ha observado que el tiempo de relajación del estado S₂ al estado Q_x es de 170 fs y que a este proceso le corresponde una eficiencia de transferencia de energía del 47%. Esta eficiencia se compensa con la correspondiente a los procesos de relajación del estado S₁ al Q_y [27].

Se han estudiado también, diferentes mutantes de LH2 de *Rs. sphaeroides* en donde se varía el tamaño de cadena de los carotenoides utilizados, concluyendo que la eficiencia de transferencia de energía vía el estado S₂ disminuye al aumentar el tamaño de cadena.

2.5 Líneas de investigación propuestas

A continuación se describirán algunas de las líneas de investigación que se abordarán una vez instalado el espectrómetro de fluorescencia de alta resolución temporal en el Instituto de Química de la UNAM.

El estudio en estas áreas de la femtoquímica corresponde a temas de frontera tanto en conocimientos básicos sobre reactividad y fenómenos cuánticos (por ejemplo, mecanismos de relajamiento); como en áreas con posibles aplicaciones tecnológicas como la transmisión de señales opto-electrónicas.

2.5.1 Estudios de la transferencia intramolecular de energía en complejos Antena-Puente-Aceptor (APA).

Los complejos APA son compuestos capaces de absorber energía luminosa y transferirla en forma de una excitación electrónica hacia una región definida dentro del mismo complejo [29]. Éstos están conformados por las secciones (figura 2.10):

- 1.- *Antena*, en donde se lleva a cabo la absorción de energía (luz) por un cromóforo;
- 2.- *Puente*, se utiliza para unir a la antena y al receptor, sirviendo como mediador de la transferencia de energía entre éstas y;
- 3.- *Aceptor*: es un cromóforo en donde se almacena la energía transferida por la sección puente en forma de excitación electrónica.

En este proyecto se estudiarán distintos complejos moleculares APA que contienen como antena una molécula de antraceno, y como aceptor una porfirina sustituida como se muestra en la figura 2.10. Por último, se propone utilizar diversos oligómeros como sección puente, por ejemplo, los oligotienilos y los oligoalquilfenilos.

Se seleccionó al antraceno como grupo funcional antena, ya que tiene un coeficiente de absorción (ϵ) de $2000,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ alrededor de 260 nm (transición $S_0 \rightarrow S_3$) [30]. Técnicamente, es factible la generación de pulsos láser ultracortos del tercer armónico del láser del Ti:Zafiro (250 a 270 nm) produciendo una excitación electrónica selectiva del antraceno. Se seleccionó el grupo porfirina como aceptor debido a que cuando se encuentra en el EEE puede participar en reacciones de transferencia de electrones intermoleculares interesantes (posteriores a la transferencia intramolecular de energía). Adicionalmente, se puede modificar la energía correspondiente a los orbitales de la porfirina mediante su metalación o bien su funcionalización con sustituyentes electroattractores o electrodonadores.

Utilizando la técnica de fluorescencia de alta resolución temporal, se determinará la velocidad de transferencia de energía desde la antena hasta el aceptor para los sistemas propuestos. Esta descripción se logra midiendo la dependencia temporal de la intensidad de emisión de fluorescencia tanto para la sección antena como para el aceptor. De esta manera se caracterizarán los factores que determinan la velocidad y la eficiencia de la transferencia de energía (incluyendo el efecto ocasionado por el tipo de oligómero puente utilizado).

El estudio de estos sistemas es de gran interés hoy en día, debido a que estos complejos funcionan como almacenadores de energía. Del entendimiento de los procesos dinámicos involucrados en la transferencia energética se podrán diseñar, racionalmente, dispositivos opto-electrónicos cuya unidad fundamental son las moléculas de tipo APA. Dichos dispositivos pueden ser utilizados en una variedad de sistemas de conversión fotovoltaica y en semiconductores moleculares [31,32].

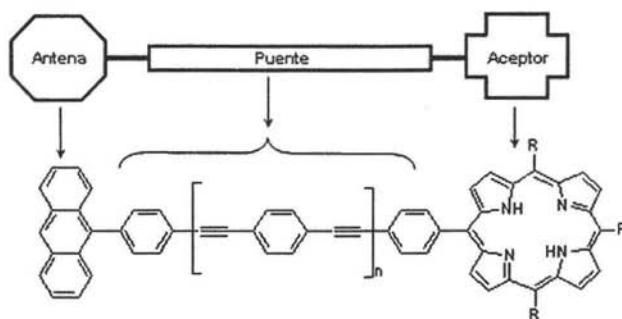


Figura 2.10 (arriba) representación esquemática de los complejos APA. (abajo) estructura moléculas de uno de los complejos APA propuestos a estudiarse

2.5.2 Estudios de agregación y solvatación de carbaniones de compuestos organolitados en diferentes disolventes.

Se conoce que los compuestos organolitados, debido a la gran acidez del átomo de litio, llegan a presentar fuertes interacciones con las moléculas de disolventes polares. Se han reportado estructuras cristalinas de compuestos organolitados en donde los átomos de litio presentan altos números de coordinación y en general algunos sitios de coordinación se encuentran ocupados por moléculas de disolvente (principalmente THF) [33,34].

En el desarrollo de este proyecto se propone estudiar las moléculas 2-litio-1,3-ditiano y 2-fenil-2-litio-1,3-ditiano, cuyas estructuras se muestran en la figura 2.11. Ambas moléculas presentan la particularidad de mantener al átomo de litio en posición ecuatorial [35]. Gracias a esto es posible introducir un grupo cromofórico en posición anomérica y poder así, estudiar la dinámica de solvatación de estos compuestos.

Teniendo lo anterior en mente, se propone realizar este análisis empleando distintos disolventes (éter etílico, THF, dimetoximetano y 1,4-dioxano). Además, se estudiará la solvatación en presencia de agentes coordinantes de litio como la

tetrametiletiléndiamina (TMEDA).

El grado de agregación de los compuestos organolitados está controlado por la concentración, por lo que se realizarán estudios sobre la dinámica de monómeros, dímeros y tetrámeros.

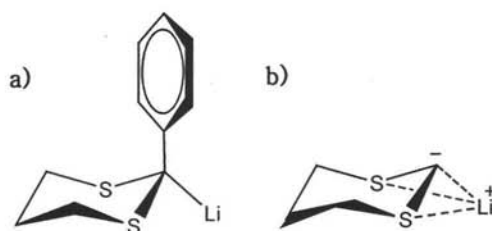


Figura 2.11 Estructuras moleculares de los compuestos organolitados:

a) 2-litio-1,3-ditiano y b) 2-fenil-2-litio-1,3-ditiano

2.5.3 Dinámica de estados electrónicamente excitados de compuestos heterocíclicos.

La fotoquímica y la fotofísica de las bases del ADN y ARN se han estudiado recientemente a profundidad, observando que a cambios simples en la estructura molecular de las bases los tiempos de vida media de los EEEs son muy distintos. Por ejemplo, se han medido los tiempos de vida media de los EEEs para la 6-aminopurina (adenina) y la 2-aminopurina en disolución observando que estos tiempos difieren por un factor de alrededor de un millón [26]. En general, las bases que componen al ADN y al ARN presentan un tiempo de vida media para los EEEs muy breve, del orden de cientos de femtosegundos. Este mecanismo de fotoestabilidad particular de dichas moléculas, se atribuye a la existencia de intersecciones cónicas entre sus EEEs (degeneración de EEEs de la misma simetría en cierta región de las superficies de energía potencial) [24,36]. La existencia de dichas intersecciones cónicas implica la presencia de mecanismos de muy alta velocidad para la relajación de los EEEs al estado electrónico basal.

Para esta línea de investigación, se propone estudiar la fotofísica de algunos compuestos heterocíclicos de interés biológico para poder ahondar en el papel que juegan las interacciones de intersección cónicas en los procesos fotoestabilidad de estas moléculas. Se propone estudiar la dinámica de fotorelajación de los EEEs de la hipoxantina N-protonada y N-metilada, ya que a consecuencia de este cambio estructural los EEEs de esta moléculas se pueden alterar específicamente (por metilación) o desactivar (por protonación) como se muestra en la figura 2.12 [37]. De esta manera se puede caracterizar la contribución de cada uno de los estados $n \rightarrow \pi^*$ a la fotoestabilidad de la hipoxantina, además de describir cuáles de estos EEEs participan en las intersecciones cónicas responsables del decaimiento ultrarrápido hacia el estado electrónico basal S_0 .

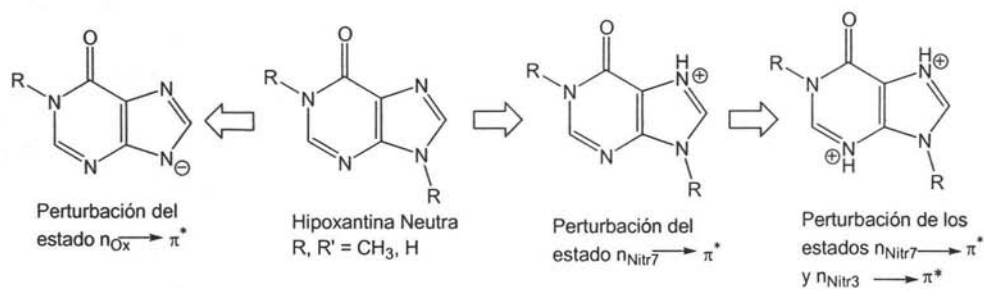


Figura 2.12 Transiciones modificadas debido protonación y/o metilación de la hipoxantina.

3 LA GENERACIÓN DE PULSOS ULTRACORTOS

Dado que la intención principal de este trabajo escrito es la descripción del funcionamiento y del diseño de un espectrómetro de fluorescencia con resolución temporal de femtosegundos, el tema central de este capítulo es la generación de los pulsos ultracortos. Técnicamente hablando la obtención de los pulsos ultracortos con ciertos requerimientos energéticos implica la parte de mayor dificultad del funcionamiento del espectrómetro. Por lo anterior, se describirán algunos aspectos teóricos y técnicos de las distintas etapas con las que es posible obtener estos pulsos de luz. En la primera sección se presentará, de forma muy breve, la teoría del fenómeno láser ya que es importante para el entendimiento de la generación de los pulsos ultracortos.

3.1 Láseres

A principio del siglo pasado, Einstein definió los procesos implicados en el fenómeno láser (a pesar de que experimentalmente el primer láser se desarrolló 50 años más tarde) en términos de las leyes de velocidad de los procesos *radiativos* y *no-radiativos* por lo cuales una molécula absorbe y emite luz (fotones). Esta descripción se presenta a continuación [38,39].

Primero, consideraremos la interacción de la luz con una muestra de número de átomos N_{total} idénticos por unidad de volumen. Asumiremos que cada átomo tiene dos niveles electrónicos, un nivel basal (con energía E_1) y uno excitado (con energía E_2). Además, asumiremos que éstos niveles son no-degenerados ($g_1 = g_2 = 1$). La concentración de átomos presentes en cada nivel está definido por N_1 y N_2 y como los átomos sólo se puede encontrar en dos estados energéticos: $N_{total} = N_1 + N_2$. Al exponer una muestra a radiación electromagnética de frecuencia ν_{12} , donde $h\nu_{12} = E_2 - E_1$, algunos absorberán energía y efectuarán una transición del estado 1 al 2, dicho proceso se muestra en la figura 3.1

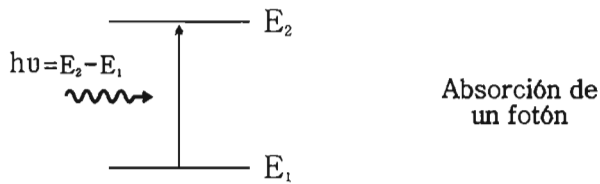


Figura 3.1 Esquema del proceso de absorción.

La ecuación cinética correspondiente al proceso de absorción es:

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{dN_1}{dt} = W_{12} N_1$$

Ecuación 3.1

en donde, el signo negativo indica que la población de moléculas en el estado N_1 disminuye al aumentar el tiempo. En la ecuación (3.1) la constante W_{12} considera al flujo de fotones (F) en el haz incidente y la sección cruzada de los átomos de la muestra³ σ y se define como:

$$W_{12} = \sigma F$$

Ecuación 3.2

Como los átomos no permanecen en el estado excitado indefinidamente, éstos pueden transferir energía y regresar al estado basal a través de tres procesos distintos: por emisión espontánea, por decaimiento no-radiativo y por emisión estimulada (figura 3.2).

³ La sección cruzada σ_{12} es una medida del área de la molécula que puede interactuar con la luz incidente y F es el flujo de fotones, por unidad de área, por intervalo de tiempo.

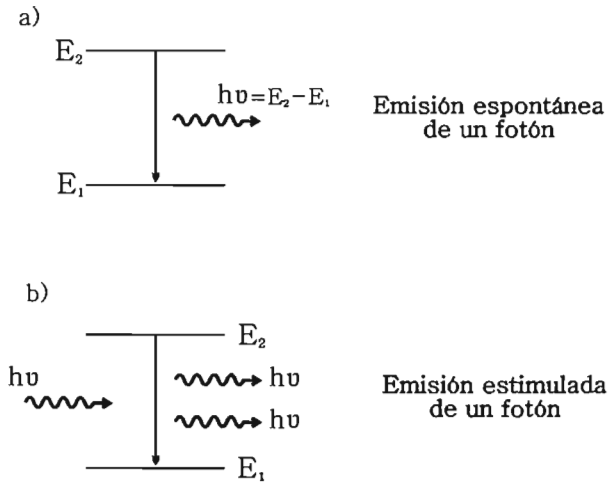


Figura 3.2 Esquemas de los procesos a) emisión espontánea y b) emisión estimulada

La emisión espontánea es el proceso por el cual los átomos emiten un fotón con energía $h\nu_{12} = E_2 - E_1$, un tiempo después de la excitación entonces. La ecuación de velocidad de decaimiento de la población en el estado 2, es proporcional solamente al número de átomos que se encuentran en el estado excitado (cinética de primer orden) y está definida como:

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{1}{\tau_{esp}} N_2$$

donde el cociente $1/\tau_{esp}$ es la constante de velocidad para este proceso. De forma muy similar se puede definir la ecuación de velocidad para el decaimiento no-radiativo como

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{1}{\tau_{nr}} N_2$$

siendo $-1/\tau_{nr}$ la constante de velocidad. Además de estos procesos existe el de emisión estimulada, en el cual se fundamenta el fenómeno láser. Einstein planteó que un átomo

que se encuentra en el estado excitado expuesto a radiación de energía $h\nu_{12} = E_2 - E_1$, puede estimular la emisión de un segundo fotón con la misma energía y así regresar al estado basal figura 3.2. A diferencia de la emisión espontánea, la velocidad de decaimiento por emisión estimulada es proporcional al flujo de fotones incidente (F), a la sección cruzada (σ) y al número de átomos (N_2) que se encuentran en el estado excitado. Entonces, la ecuación de velocidad para este proceso queda definida como:

$$\frac{dN_2}{dt} = -F\sigma N_2$$

Ecuación 3.3

Nótese que el proceso de emisión estimulada amplifica la intensidad de la luz, ya que un fotón de frecuencia ν_{12} induce la emisión de un segundo fotón a la misma frecuencia. Así, cuando se tiene una gran cantidad de átomos este proceso resulta en la amplificación sustancial de la luz incidente. Este mecanismo de amplificación da origen al fenómeno láser que corresponde a las siglas: “**L**ight **A**mplification by **S**pontaneous **E**misión of **R**adiation”).

Ahora, analizaremos cómo es el cambio en el flujo de fotones dN_f al atravesar una distancia dx en una muestra como se ve en la figura 3.3.

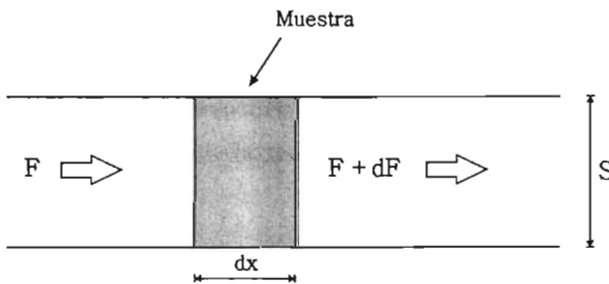


Figura 3.3 Esquema del cambio en el flujo de fotones F en un haz de luz al atravesar una muestra (S área transversal del flujo).

Entonces podemos calcular el número de fotones generados en un intervalo de tiempo dt con la siguiente ecuación:

$$S dF dt = \text{número de fotones generados}$$

Ecuación 3.4

Por otro lado, tomando en cuenta sólo los procesos de absorción y emisión estimulada⁴, se puede definir dN_f (el cambio de la densidad de fotones después de atravesar una distancia dx) también, en términos de la ley cinética para los átomos que se encuentran en el nivel 2 según la siguiente ecuación:

$$-\frac{dN_2}{dt} = \frac{dN_f}{dt}$$

Ecuación 3.5

Debido a que el cambio en N_f , es consecuencia de la disminución poblacional de los átomos que se encuentran en el nivel 2, también se puede expresar la ley de velocidad de decaimiento de los átomos N_2 como:

$$-\frac{dN_f}{dt} = \frac{dN_2}{dt} = W_{12}N_1 - W_{21}N_2$$

Ecuación 3.6

donde el primer y el segundo término corresponden a las contribuciones por los procesos de absorción y emisión estimulada respectivamente. Ahora, se puede calcular el número de fotones generados partir de la ecuación (3.6) despejando dt y multiplicando por el área S , se obtiene la expresión:

⁴ No se consideran los fotones generados por emisión espontánea ya que estos prácticamente no contribuyen a cambios en N_f .

$$(W_{21}N_2 - W_{12}N_1)(dt)(S dx) = \text{número de fotones generados}$$

Ecuación 3.7

Esta ecuación se puede igualar con (3.4) teniendo que:

$$dF S dt = (W_{21}N_2 - W_{12}N_1)(dt)(S dx)$$

simplificando y sustituyendo (3.2) en la ecuación anterior, se obtiene la siguiente expresión del cambio de flujo dF en términos de N_2 y N_1 :

$$dF = \sigma F [N_2 - N_1] dx$$

Ecuación 3.8

Si la luz incidente logra ser amplificada por el medio de amplificación, entonces dF debe tener un valor positivo, ya que se han generado fotones por emisión estimulada. En la ecuación (3.8) esto solo se cumple cuando $N_2 - N_1$ es un valor positivo, es decir, que N_2 debe ser mayor a N_1 .

La ecuación de Maxwell-Boltzman⁵ (3.9) determina la relación poblacional entre estados energéticos E_1 y E_2 según la siguiente ecuación:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\left(\frac{E_2 - E_1}{kT}\right)}$$

Ecuación 3.9

En esta ecuación el cociente N_2/N_1 puede tomar valores entre cero y uno, siempre que $\Delta E = E_2 - E_1$ sea una cantidad positiva. De lo anterior es claro que en el límite $N_2/N_1 = 1$ y esto quiere decir que N_2 puede llegar a ser igual a N_1 , pero nunca mayor a N_1 .

⁵ Donde g_1 y g_2 son las degeneraciones de los estados E_1 y E_2 respectivamente, T es la temperatura y k es la constante de Boltzman

Por lo anterior, los sistemas que involucran la absorción de luz correspondiente a una transición entre dos niveles de energía consecutivos no presentan el fenómeno láser, es decir, no amplifican luz incidente.

Por lo anterior, actualmente se utilizan materiales cuyos diagramas de energía involucran tres o cuatro niveles como los que se muestran en la figura 3.4 [38].

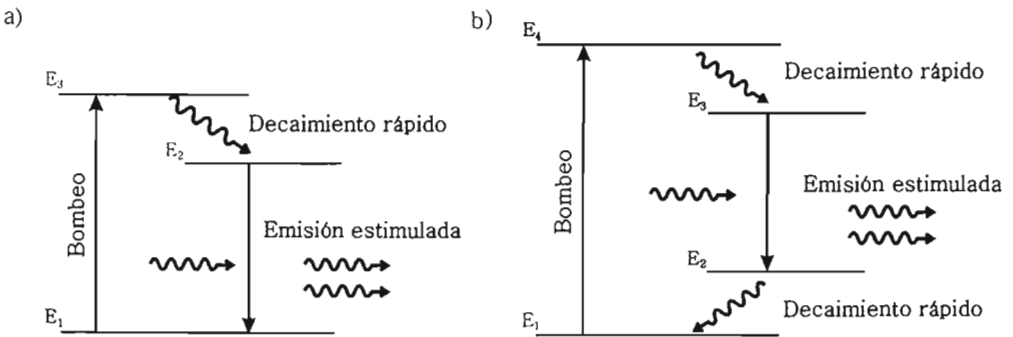


Figura 3.4 a) Diagrama de tres niveles energéticos. La luz bombeada con energía $h\nu_{13}$ puede inducir la inversión de la población entre los niveles 2 y 1.
 b) diagrama de cuatro niveles energéticos en donde la luz bombeada con energía $h\nu_{14}$ provoca la inversión de la población entre los niveles 3 y 2.

En los sistemas que presentan el fenómeno láser (figura 3.4), se excita a la muestra con luz de frecuencia ν_{13} o ν_{14} , según sea el caso, de esta forma se induce la "inversión de la población" entre los niveles correspondientes y así amplificar la luz mediante el mecanismo de emisión estimulada. Es por lo anterior que nos referimos como bombeo a la fuente de energía que induce las transiciones 1 - 3 ó 1 - 4 en este tipo de sistemas.

Una cavidad óptica (oscilador láser o cavidad resonante) consta de un medio de amplificación, una fuente de bombeo de energía y un par de espejos que dirigen el haz

de luz amplificado a través del medio de amplificación como se muestra en la figura 3.5 [38].

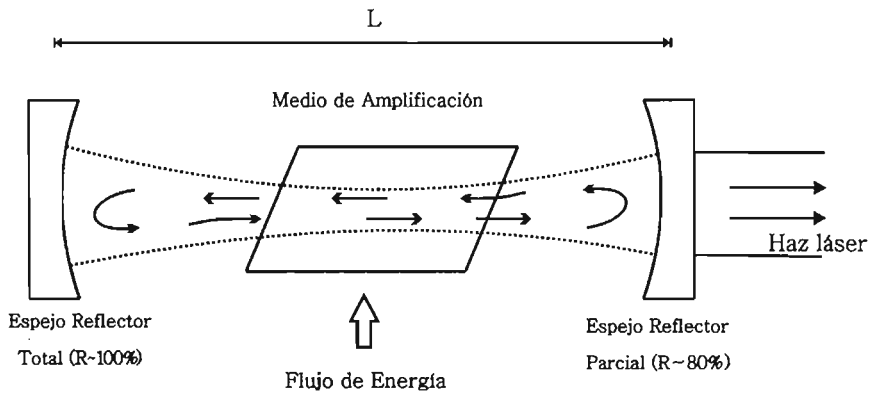


Figura 3.5 Esquema representativo de una cavidad óptica y sus componentes.

El bombeo de energía al medio de amplificación, produce una inversión de la población y se genera luz amplificada por emisión estimulada. Desafortunadamente cuando la luz pasa una sola vez por el medio de amplificación, ésta no presentará un incremento significativo en su intensidad, por lo que es necesario hacer pasar al haz de luz varias veces a través del medio de amplificación. Esto se logra por medio del uso de un par de espejos cóncavos, de tal manera que producen un efecto de retroalimentación de los fotones generados por el medio de amplificación. Así, es posible ir amplificando progresivamente el haz de luz. Al final, sólo la luz con cierta intensidad logra salir de la cavidad a través del acoplador de salida (espejo reflector con $R \sim 80\%$).

Dentro de la cavidad óptica existen ondas electromagnéticas estacionarias⁶, de tal forma que habrá un número entero de mitades de longitud de onda en la distancia L entre los dos espejos:

⁶ Ondas electromagnéticas cuya amplitud es igual a cero en los extremos de la cavidad.

$$L = m \frac{\lambda}{2} \quad m = 1, 2, 3, \dots$$

donde cada m corresponde a un posible modo longitudinal.

Ahora bien, para que un láser se mantenga funcionando es necesario que el flujo de fotones F en el interior de la cavidad sea constante⁷. A esta situación se le conoce como *condición de Umbral* [40]. Ésta se puede calcular considerando las distintas formas por las que el haz de luz puede presentar pérdidas de fotones dentro la cavidad como por ejemplo, la interacción con los espejos de la cavidad, las variaciones de temperatura, la presencia de polvo, etc.

Para la deducción de la condición de umbral, primero integramos la ecuación (3.8) tomando como limite de integración la longitud del medio de amplificación:

$$\int_{F(x=0)}^{F(x=l)} \frac{dF}{F} = \int_{x=0}^{x=l} \sigma [N_2 - N_1] dx$$

con esta ecuación, se puede calcular como es el flujo de fotones F para el haz de luz antes $F(0)$ y después $F(l)$ de haber pasado por el medio de amplificación. Entonces la razón $F(0)/F(l)$, queda definida como:

$$\frac{F(l)}{F(0)} = \exp[\sigma (N_2 - N_1) l]$$

Ecuación 3.10

En la figura 3.6 se muestra esquemáticamente un ciclo dentro del oscilador y las

⁷ Esta condición debe cumplirse una vez que el sistema se encuentra en equilibrio, es decir, en el estado estacionario.

pérdidas en F que suceden durante las distintas etapas.

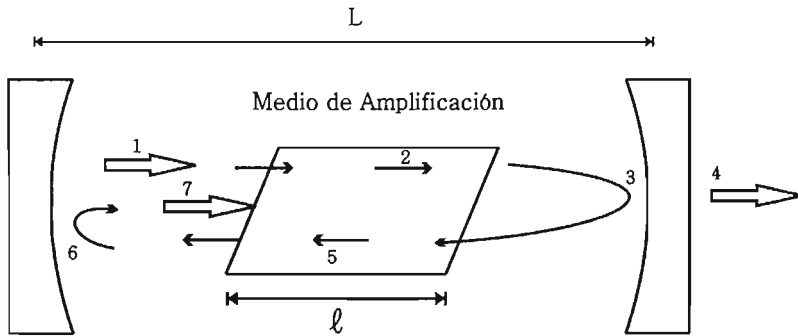


Figura 3.6 Diagrama esquemático de las pérdidas de flujo dentro de una cavidad óptica, **1**.- flujo inicial, **2** y **5**.- incremento en F por amplificación, **3** y **6**.- disminución en F por interacción con los espejos, **7**.- flujo final, **4**.- flujo que compensa la reflectividad < 100% salida del haz láser.

Tomando en cuenta el cambio de F luego del paso a través del medio de amplificación y las pérdidas asociadas al funcionamiento mismo de la cavidad. El flujo al término de un ciclo F_{ciclo} se calcula como:

$$F_{ciclo} = F_{ini} R_2 R_1 \exp 2 \left[\sigma (N_2 - N_1) l \right] (1 - S_i)^2$$

Ecuación 3.11

donde R_1 y R_2 son las reflectividades de los espejos y S_i es un factor que incluye las pérdidas intrínsecas dentro de la cavidad. El término que incluye S_i está elevado al cuadrado por que toma en cuenta que en un ciclo completo estas pérdidas suceden dos veces (ida y vuelta del rayo de luz dentro de la cavidad)

Como ya se mencionó anteriormente el flujo dentro del oscilador debe ser constante, es decir, que el flujo al inicio y al final de un ciclo debe ser el mismo ($F_{ini} = F_{ciclo}$), entonces se puede escribir la ecuación 3.15 como:

$$N_2 - N_1 = - \left[\frac{\ln(R_1 R_2) + 2 \ln(1 - S_1)}{2\sigma L} \right]$$

Ecuación 3.12

el lado derecho de esta ecuación siempre va a ser una cantidad positiva. Para que la igualdad en la ecuación tal se mantenga, N_2 debe ser mayor a N_1 , es decir, se debe tener mayor número de moléculas en el nivel 2 que en el 1, esto nos lleva, de nuevo⁸, a que debe existir una *inversión de la población* de magnitud específica para la generación de un cierto flujo de fotones.

3.2 Principios del oscilador de Titanio-Zafiro (Ti:Zafiro).

En esta sección se hablará acerca de la teoría y del funcionamiento del oscilador de Titanio-Zafiro ya que ésta es la fuente de los pulsos ultracortos. La generación de estos pulsos requiere de la sobreposición de un gran número de ondas estacionarias (modos longitudinales). Cuando estas ondas se encuentran en una relación de fases conocida como *acoplamiento de modos* ("mode locking"), la interferencia constructiva y destructiva de los campos eléctricos da origen a los pulsos según se describe a continuación [41,42].

Considerando una cavidad óptica donde las fases de los modos longitudinales⁹ φ son aleatorias (de 0 a 2π). El campo eléctrico neto producido (a una posición $x = 0$) está dado por la siguiente ecuación:

⁸ Ya que en la sección 3.1 se demostró que es necesario que exista una inversión de la población para que se produzca el fenómeno láser.

⁹ Se le llama modo longitudinal a cada una de las ondas electromagnéticas que existen dentro del oscilador. Estas ondas son también estacionarias, es decir, que existe un número entero de mitades de longitud de onda entre los espejos por cada modo longitudinal p .

$$E(t) = \sum_{p=-m}^m E_p \cos[(\omega_0 + p\Delta\omega)t + \varphi_{aleat}]$$

Ecuación 3.13

dónde, $2m + 1$ es el número total de modos longitudinales, $\Delta\omega$ es el espaciamiento en frecuencia entre dos modos consecutivos (que es un número constante), ω_0 es la frecuencia angular central (de la onda al centro del espectro de frecuencias) y φ_{aleat} es la fase de cada modo longitudinal. Para cada uno de dichos modos longitudinales que contribuyen al campo eléctrico neto (3.13), la expresión del su campo eléctrico individual como un número complejo es:

$$E(t)_p = E_p [\cos(\omega_p t - \varphi_p) + i \text{sen}(\omega_p t - \varphi_p)].$$

Como la intensidad de una onda electromagnética es proporcional al cuadrado del campo eléctrico $E(t)$, entonces

$$I(t) = (E(t))^2 = \left(\sum_p E_p \cos(\omega_p t - \varphi_p) + \sum_p E_p i \text{sen}(\omega_p t - \varphi_p) \right)^2$$

ya que el cuadrado de un número complejo es una cantidad real, entonces la intensidad del campo eléctrico neto se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$I(t) = \left[\sum_p E_p \cos(\omega_p t - \varphi_p) \right]^2 + \left[\sum_p E_p \text{sen}(\omega_p t - \varphi_p) \right]^2.$$

En la figura 3.7 se muestra la gráfica de $E(t)$ e $I(t)$ en función del tiempo. Nótese que de la suma de diferentes modos longitudinales cuya relación entre fases es aleatoria, se obtienen pulsaciones continuas que presentan un patrón de repetición periódico y este tiempo de repetición está definido por la periodicidad τ_p^{10} que es el mismo tiempo que corresponde a un ciclo ("round trip") dentro de la cavidad.

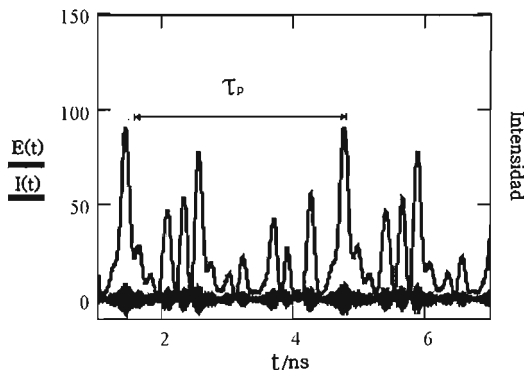


Figura 3.7 Gráfica de $I(t)$ y $E(t)$ para multimodos (cuando la relación entre fases de dos modos consecutivos es aleatoria).

Los láseres, como el de iones de Argón, que funcionan de esta manera se les conoce como láseres multimodos ("multimode")

A diferencia de los láseres multimodos, el oscilador de Ti:Zafiro funciona a través de un mecanismo llamado *acoplamiento de modos* ("mode-locking") que se explicará a continuación.

Consideramos una cavidad donde la fase relativa φ entre dos modos longitudinales consecutivos tienen la siguiente relación fija:

$$^{10} \tau_p = \frac{1}{\Delta \nu} = \frac{2L}{c}, \text{ donde } \Delta \nu \text{ es el espaciamiento de frecuencias entre dos modos consecutivos.}$$

$$\varphi_p - \varphi_{p-1} = \varphi$$

Ecuación 3.14

A esta condición entre fases se le conoce como *acoplamiento de modos*. En este caso el campo eléctrico neto está definido como:

$$E(t) = \sum_{p=-m}^m E_p \cos\left[(\omega_0 + p\Delta\omega)t + p\varphi\right]$$

que como un número complejo en la forma de Euler

$$E(t) = \sum_{p=-m}^m E_p \exp\left\{i\left[(\omega_0 + p\Delta\omega)t + p\varphi\right]\right\}$$

y se puede describir como

$$E(t) = A(t) \exp(i\omega_0 t)$$

Ecuación 3.15

donde $\exp(i\omega_0 t)$ es un factor común de todos los términos en la suma de la ecuación (3.15) y el otro factor queda definido como

$$A(t) = \sum_{p=-m}^m E_p \exp\left[ip(\Delta\omega t + \varphi)\right]$$

Ecuación 3.16

Con esto, se tiene la ecuación del campo eléctrico neto como el producto de un factor que oscila a la frecuencia central $\exp(i\omega_0 t)$ y el factor $A(t)$ que define una

amplitud dependiente del tiempo. Como la intensidad $I(t)$ es proporcional al cuadrado del campo eléctrico, ésta se expresa como

$$I(t) = \frac{\{E(t)\}^2}{\mu_0 c 2} = \frac{A(t)^2}{\mu_0 c 2} e^{i\omega_0 p} e^{-i\omega_0 p}$$

Ecuación 3.17

simplificando

$$I(t) = \frac{A(t)^2}{\mu_0 c 2}$$

En la figura 3.8 se muestra la gráfica de $I(t)$ y $E(t)$ en *acoplamiento de modos* ($\varphi_p - \varphi_{p-1} = \varphi$). En la gráfica de la figura 3.8, se observa la formación de pulsos cuando se mantiene la relación de fases constante (3.14). Al igual que en multimodos, la periodicidad τ_p es el tiempo entre pulso y pulso, que también es el tiempo de duración por ciclo dentro del oscilador. Nótese que el valor del campo eléctrico es cero a tiempos intermedios.

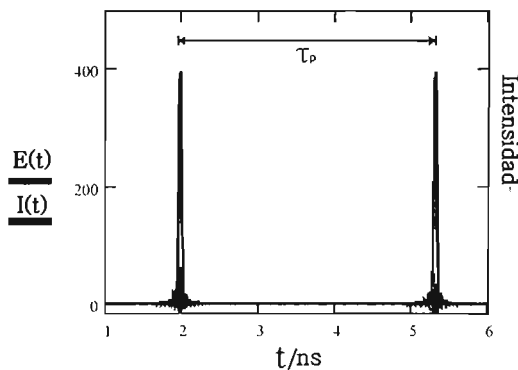


Figura 3.8 Gráfica de $I(t)$ y $E(t)$ en acoplamiento de modos.

Ahora bien, si consideramos que la distribución espectral de intensidades de los modos longitudinales es Gaussiana¹¹, entonces para cada modo longitudinal p , el cuadrado del campo eléctrico queda definido como:

$$E_p^2 = E_0^2 \exp\left\{-\left[\frac{2p\Delta\omega}{\Delta\omega_L}\right] \ln 2\right\}$$

Ecuación 3.18

donde $\Delta\omega_L$ es el ancho de banda¹² de la distribución espectral de intensidad (FWHM), es decir, la ventana espectral (alrededor de ω_0) de modos longitudinales p -ésimos existentes dentro del oscilador (figura 3.9).

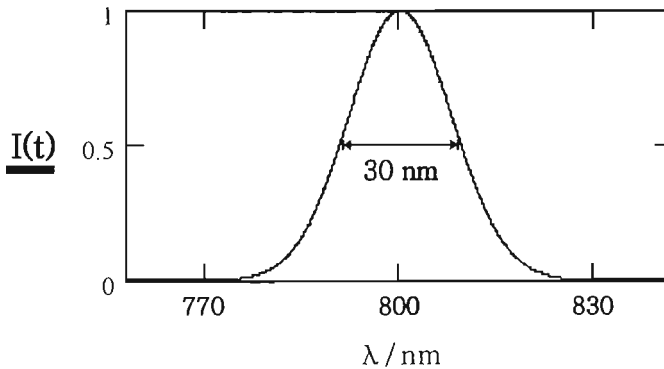


Figura 3.9 Distribución espectral.

En la ecuación (3.16) se puede redefinir el origen temporal, tal que $t' = t + \frac{\varphi}{\Delta\omega}$,

si extendemos los límites de la suma en $A(t)$, entonces:

¹¹ Es factible suponer que la distribución de intensidades es Gaussiana cuando el perfil de emisión del medio es Gaussiano, tal es el caso del cristal de Ti:Zafiro.

¹² $\Delta\omega_L$ es el ancho total a la mitad del máximo de la distribución Gaussiana de E_p^2 , figura 3.9. En inglés se conoce como FWHM que corresponde a las siglas "Full Width Half Maximum" (ancho a la mitad del máximo).

$$A(t') = \sum_{p=-\infty}^{p=\infty} E_p \exp[ip\Delta\omega t']$$

Esta suma se puede aproximar con la siguiente integral, donde $\omega - \omega_0 = \Delta\omega_p = \Delta\omega_p$ y corresponde a la diferencia entre la frecuencia del modo p-ésimo ω_p y del modo central ω_0 :

$$A(t') \simeq \int_{-\infty}^{\infty} E(\Delta\omega_p) \exp i[\Delta\omega_p t'] d\Delta\omega_p$$

Ecuación 3.19

Esta integral se resuelve y se eleva $A(t')$ al cuadrado, con lo que se encuentra que para la distribución espectral de $E(\Delta\omega_p)$ Gaussiana:

$$I(t') \propto \exp - \left[\left(\frac{2t}{4 \ln 2 / \Delta\omega_L} \right)^2 \ln 2 \right]$$

Ecuación 3.20

que se reconoce como una Gaussiana cuyo un ancho de la traza temporal (FWHM) es:

$$\Delta \tau_p = \frac{4 \ln 2}{\Delta \omega_L} = \frac{2 \ln 2}{\pi \Delta \nu_L}$$

Ecuación 3.21

Entonces, sustituyendo (3.21) en (3.20) se obtiene que:

$$I(t') \propto \exp\left[-\left(\frac{2t}{\Delta\tau_p}\right)^2 \ln 2\right]$$

Ecuación 3.22

La forma de la función $I(t')$ también es Gaussiana. A diferencia de la ecuación (3.15), ésta describe la distribución temporal de la intensidad y no la distribución espectral. Como la ecuación (3.22) es una distribución temporal, $\Delta\tau_p$ es una medida de la duración del pulso. La relación entre $\Delta\tau_p$ y $\Delta\omega_L$ es muy simple y obedece a la siguiente ecuación:

$$\Delta\tau_p = \frac{0.441}{\Delta\nu_L}$$

nótese que ésta sólo se cumple cuando la distribución espectral es Gaussiana y cuando la diferencia de fases entre dos modos longitudinales es constante (3.14). Así cuando la relación entre $\Delta\tau_p$ y $\Delta\omega_L$ obedece la relación en la ecuación (3.21), se dice que los pulsos obtenidos están "limitados por transformación" (Transform-limited)¹³[42].

En la figura 3.10, se muestra la gráfica de $I(t)$ para un pulso limitado por transformación. Para tener un pulso de 31.3 fs en el oscilador de Ti:Zafiro (ver más adelante) es necesario acoplar aproximadamente 100,000¹⁴ modos longitudinales dentro de una cavidad óptica con longitud de 1 m y que los modos longitudinales mantengan la relación de fases definida por la ecuación (3.14). Entonces, mientras mayor sea el ancho de banda del espectro de emisión del medio de amplificación, se podrán acoplar más modos longitudinales con lo que se pueden obtener pulsos de

¹³ Transformación debido a la transformada inversa de Fourier ecuación (3.19).

¹⁴ El número de modos se puede calcular como el cociente $\frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu} = 93,783$.

menor duración.

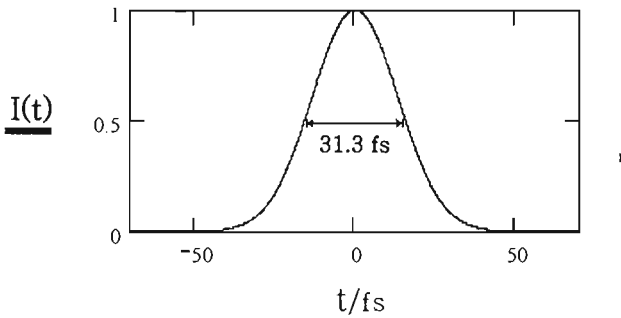


Figura 3.10 Gráfica de la intensidad $I(t)$ para un pulso limitado por transformación.

3.3 El material Titanio:Zafiro

El material Titanio:Zafiro, es un cristal de óxido de aluminio (Al_2O_3 : Zafiro) dopado con cationes de Ti^{3+} a una concentración de 0.15% en peso de Ti_2O_3 . En la figura 3.11 se muestra el espectro de absorción y emisión del cristal de Ti:Zafiro. Este material presenta un ancho de banda de emisión $\Delta\nu_L$ de unos 128 Terahertz (300 nm), con lo que se pueden llegar a generar pulsos de tan solo 3.4 femtosegundos.

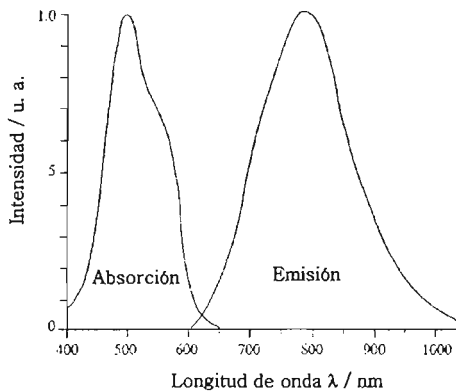


Figura 3.11 Espectro de absorción-emisión del material Ti:Zafiro.

Los centros de amplificación dentro del cristal de Ti:Zafiro son los sitios octaédricos donde un átomo de Ti^{3+} se encuentra hexacoordinado por oxígenos dentro de un octaedro. Cabe aclarar que en una geometría octaédrica (O_h), las transiciones entre los orbitales con simetría T_{2g} y E_g están prohibidas por simetría según la regla de LaPorte¹⁵, debido a que los orbitales T_{2g} y E_g son centro simétricos. Sin embargo, cuando las vibraciones naturales de la red cristalina resultan en una geometría no centrosimétrica y permitir transiciones que de lo contrario no estarían permitidas [43,44]. Entonces, cuando el octaedro se encuentra en uno de estos arreglos geométricos no centrosimétricos, las transiciones entre los orbitales con simetría T_2 y E^{16} del átomo de Ti^{3+} en un campo octaédrico distorsionado son permitidas. La energía entre estos orbitales, $\Delta E = E(E) - E(T_2)$, es de aproximadamente $18,000 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 555 \text{ nm}$, $\sim 2.4 \text{ eV}$), de tal forma que al exponer el material de Ti:Zafiro a radiación correspondiente a energía de esta magnitud se induce el fenómeno láser de la siguiente manera (figura 3.13):

1. Ocurre la absorción de un fotón con energía correspondiente a $\sim 555 \text{ nm}$ resultando en una configuración electrónica $E(v' \neq 0)$, es decir, con un exceso de energía vibracional.

2. Después, el sistema decaerá al nivel vibracional de menor energía $v'=0$ por relajamiento vibracional.

3. A continuación sucederá la emisión de un fotón a través de una transición radiativa con energía correspondiente a 800 nm , resultando en una nueva configuración electrónica $T_2(v \neq 0)$.

4. Finalmente, sucederá la transición no radiativa $T_2(v \neq 0) \rightarrow T_2(v=0)$ por relajación vibracional.

Así, todas estas transiciones que suceden de forma secuencial corresponden a un sistema de cuatro niveles donde se presenta la *inversión de la población* (ver sección 3.1). De tal forma que los fotones emitidos a 800 nm ($\sim 1.16 \text{ eV}$) dan lugar a la emisión estimulada de unos segundos fotones con la misma energía y estos inducen la

¹⁵ Según la regla de Laporte, las transiciones entre dos sistemas con la misma simetría de inversión ($g \rightarrow g$ ó $u \rightarrow u$), es decir, si el sistema es centrosimétrico dichas transiciones están prohibidas por simetría.

¹⁶ Resultantes del desdoblamiento en un campo octaédrico distorsionado.

emisión estimulada de otros fotones y así sucesivamente, se presenta el fenómeno láser.

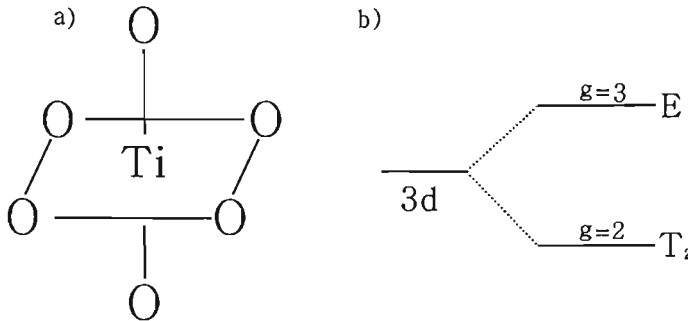


Figura 3.12 a) Sitio octaédrico del Ti_2O_3 en el material Ti:Zafiro.

b) Desdoblamiento de los orbitales 3d del metal Ti^{3+} en un campo octaédrico distorsionado [43, 44].

La importancia del material Ti:Zafiro en la generación de pulsos ultra cortos es que presenta el efecto de auto-enfoque de Kerr [42-47] (propiedad de óptica no-lineal), con el que es posible ajustar las fases de los modos longitudinales de tal forma que la cavidad entre en el estado de *acoplamiento de modos*, esto se describe a continuación.

El efecto de auto-enfoque Kerr consiste en que el índice de refracción del material depende de la intensidad de la onda electromagnética que viaja a través del mismo según la siguiente ecuación:

$$n = n_0 + n_2 I$$

Ecuación 3.23

dónde n_0 es el índice de refracción normal del medio y n_2 es el índice de refracción no lineal; debido a que el valor de n_2 es muy pequeño ($10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ Watt}^{-1}$) estos efectos sólo se presentan a valores muy grandes de la intensidad.

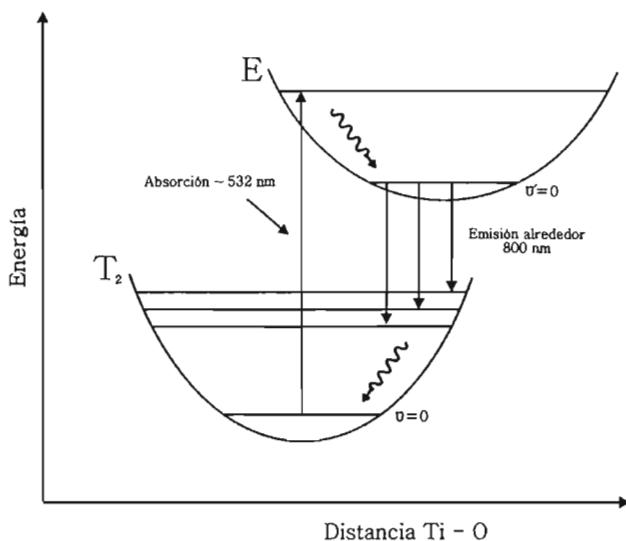


Figura 3.13 Diagrama energético de cuatro niveles para el material Ti:Zafiro cuando se bombea con luz de 532 nm.

Cuando el perfil transversal de intensidad de la onda electromagnética es Gaussiano (tal es el caso del oscilador de Ti:Zafiro) la intensidad del rayo de luz es mayor en el centro que en las orillas. Entonces, cuando un rayo de luz que presenta este perfil de intensidad viaja a través de un medio Kerr¹⁷, el índice de refracción n en el centro del rayo será mayor que en las orillas, es decir, que la velocidad de propagación del rayo disminuye más en el centro debido a la formación de un gradiente en el índice de refracción en el medio. De tal forma que dentro del material se forma un lente (lente Kerr).

En la figura 3.14 se presenta la evolución de los frentes de onda dentro de un medio Kerr, donde el efecto de auto-enfoque Kerr induce el colapso¹⁸ de los frentes de onda, lo que resulta en una reducción del ancho del perfil de intensidad (figura 3.14b). Es importante recordar que este efecto sólo se induce cuando por el medio se propaga

¹⁷Un medio Kerr es un material que presenta el efecto de auto-enfoque Kerr

¹⁸Nótese que en la figura 3.14 el radio de curvatura de los frentes de onda puede continuar evolucionando después de pasar por un mínimo volver a hacerse plano para continuar divergiendo.

luz de intensidad muy alta.

En el oscilador de Ti:Zafiro el medio de amplificación se encuentra entre dos espejos cóncavos. Éstos producen un punto de enfoque dentro del cristal además de incrementar la intensidad del rayo de luz haciéndolo pasar varias veces a través del medio de amplificación. Cuando la intensidad del rayo es suficiente, el grado de enfoque es mayor, es decir, la cintura del haz disminuye¹⁹. Lo anterior sucede por el efecto de auto-enfoque Kerr. En la figura 3.15 se muestra la el perfil de intensidad de un rayo de luz láser con el efecto de auto-enfoque Kerr (líneas punteadas).

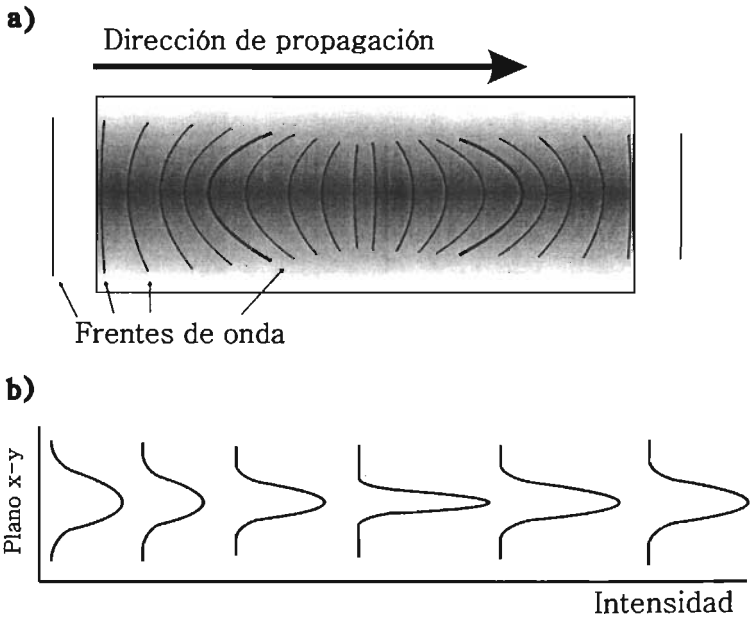


Figura 3.14 a) Evolución temporal de los frentes de onda al viajar a través de un medio Kerr. En la region gris, el índice de refracción del medio es mayor y va disminuyendo hacia las regiones blancas. b) Evolución temporal para el perfil de intensidad de un haz láser dentro de un medio Kerr. En donde el ancho del perfil de intensidad del haz resultante ha disminuido.

¹⁹ Se le llama cintura al ancho del haz láser cuando este es mínimo, es decir, que el frente de ondas en este punto es plano.

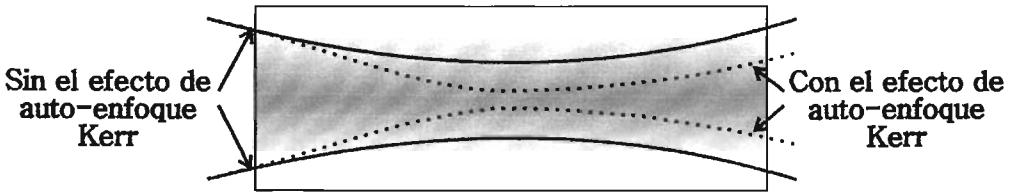


Figura 3.15 Cambio del perfil de intensidad de un haz láser cuando se presenta el efecto Kerr (líneas punteadas) y en ausencia del efecto Kerr (líneas continuas).

Es importante recordar que la intensidad $I(t)$ del campo eléctrico pulsado, llega a ser muy grande en la situación donde $\varphi_{p+1} - \varphi_p = \varphi$ (fases fijas, "mode-locked") a diferencia de cuando φ es aleatorio como se muestra en la figura 3.16.

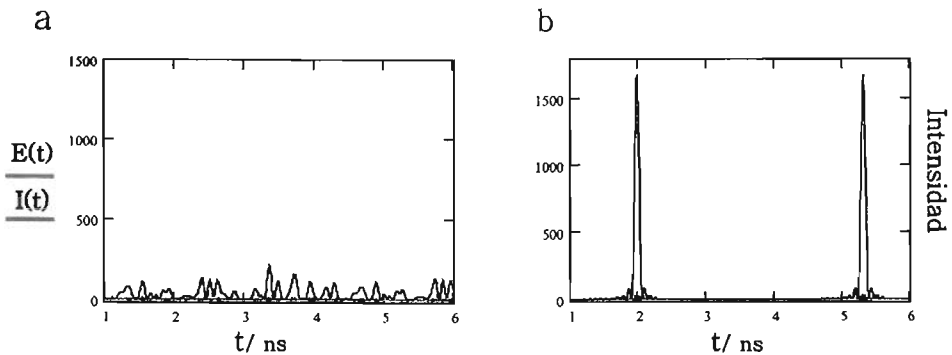


Figura 3.16 Gráficas de $I(t)$ y $E(t)$ para cuando la relación de fases entre modos es (a) fija y cuando es (b) aleatoria.

Haciendo uso de lo anterior, es posible construir una cavidad óptica que sólo sea estable cuando existe el efecto de auto-enfoque Kerr, es decir, que considera que en el cristal de Ti:Zafiro existe un lente adicional, por lo tanto, el láser sólo va a funcionar ("lasear") cuando está en modo de fases-fijas ("mode-locked"). Una manera de lograr esto es colocando una ranura dentro de la cavidad óptica, de tal forma que se bloquee la propagación del campo eléctrico, excepto cuando el efecto de auto-enfoque de Kerr sea significativo (es decir, cuando la intensidad del campo eléctrico neto es muy alta) y

esto a su vez, sólo se logra cuando se cumple la relación de fases de la ecuación (3.14). A los osciladores que operan de esta manera se les conoce como de *ranura dura* (del inglés "hard aperture") (figura 3.17) [48].

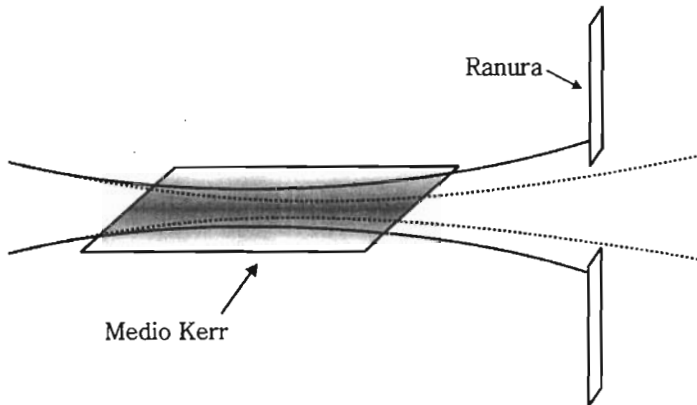


Figura 3.17 Diagrama de una cavidad óptica de *ranura dura*. Cuando la relación de fases entre los modos longitudinales es fija, el campo eléctrico dentro de la cavidad es estable (líneas punteadas) debido al efecto de auto-enfoque Kerr. Cuando la relación entre fases es aleatoria se bloquea parcialmente el modo transversal del láser (líneas continuas) ya que la intensidad $I(t)$ no es muy grande y no existe el lente Kerr dentro del medio de amplificación.

Ahora, para lograr que los modos existentes dentro de la cavidad óptica entren al modo de fases fijas, es suficiente con perturbar la cavidad (haciendo vibrar alguno de los espejos o moviendo en vaivén uno de los prismas) hasta que se induzca la relación de fases correcta y se observe la formación de pulsos intensos.

También es posible no usar una apertura física en el oscilador, sino simplemente diseñar una cavidad de tal manera que para algunas configuraciones de los espejos, la cavidad es estable con la formación del lente Kerr en el medio de amplificación. En el diagrama de la figura 3.18, se muestran las zonas donde una cavidad óptica es estable sin el lente Kerr (zonas I y II), y un zonas (líneas punteadas) donde la cavidad es estable con el efecto de auto-enfoque Kerr. A este tipo de oscilador se le conoce como

de ranura suave [48].

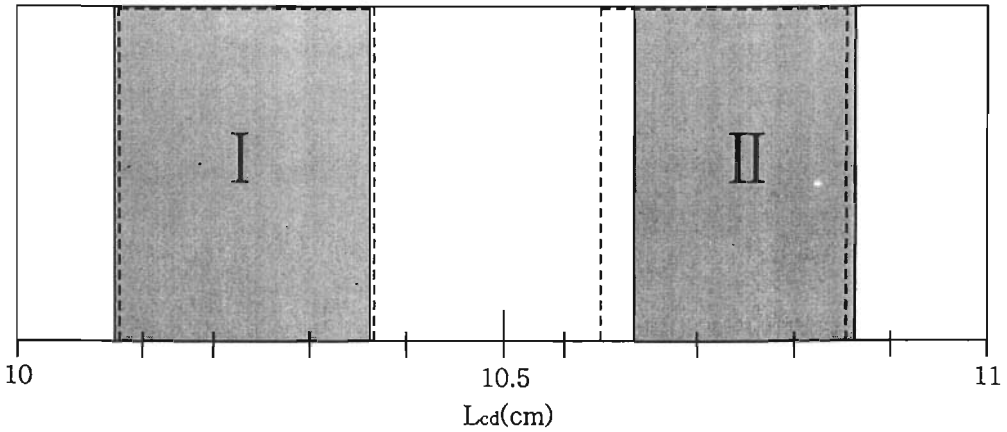


Figura 3.18 Diagrama de una cavidad óptica de ranura suave.

Donde L_{cd} es la distancia entre los dos espejos del oscilador (ver figura 3.19).

El esquema del oscilador de Ti:Zafiro que formará parte del espectrómetro de fluorescencia con resolución de femtosegundos se muestra en la figura 3.19. El cristal de Ti:Zafiro, cortado con el ángulo de Brewster, se bombeará con un láser de onda continua con una potencia de 4 Watts a 532 nm (que induce la *inversión de la población*). La longitud del cristal es aproximadamente de 4 milímetros y se coloca en el punto focal de los dos espejos parabólicos ($f = 5$ cm). Un par de prismas de sílica fundida, con 60 cm de distancia entre sí, son colocados para compensar la dispersión temporal (ver siguiente sección) del pulso (misma que se induce por recorrer los 4 mm del cristal de Ti:Zafiro) y la distancia total del espejo cóncavo 2 al retro-reflector es de aproximadamente 100 cm. De esta manera es posible generar pulsos de 30 fs centrados en 800 nm con una energía de 5 nJ a una frecuencia de repetición de ~80 MHz [41].

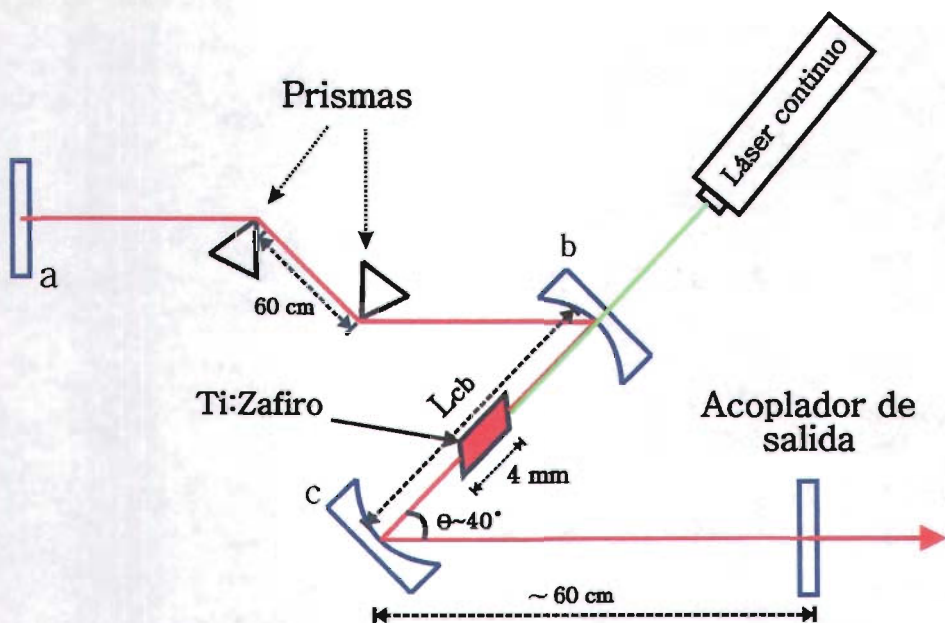


Figura 3.19 Diagrama del oscilador de Ti:Zafiro.
a: espejo retro-reflector, **b y c:** espejos cóncavos.

3.4 Propagación y Dispersión de Pulsos Ultracortos.

Cuando un pulso limitado por transformación viaja a través de un medio dispersivo, sus componentes en frecuencia se desfasan temporalmente ocasionando un ensanchamiento de su distribución temporal [49]. Hasta este punto sólo se ha mencionado la forma en la que se obtienen pulsos con una duración pequeña en tiempo, pero también nos interesa modificarlos haciéndolos más energéticos y sintonizándolos a diferentes longitudes de onda, sin embargo no es muy conveniente perder la resolución en tiempo que sucede cuando se quieren realizar estas modificaciones. Es por esto que es necesario tener un entendimiento de lo que es la dispersión de un pulso ultracorto luego de haberse propagado a través de un medio y de esta manera entender como se puede corregir esta dispersión (sección 3.4).

Ahora, como el campo eléctrico de un pulso limitado por transformación es consecuencia de la suma de muchos *modos acoplados* (100,000 aproximadamente), éste se puede expresar como (que es una forma equivalente a escribir la ecuación 3.13):

$$E(t) = \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) \exp[i(\omega t + \varphi(\omega))] d\omega$$

Ecuación 3.24

donde $\varphi(\omega)$ es la fase de cada componente del campo total (*fase espectral*).

Para describir la propagación de pulsos ópticos, es útil calcular la *fase espectral* $\varphi(\omega)$ en términos de una expansión de Taylor alrededor de la fase de la frecuencia central ω_0 como:

$$\varphi(\omega) = \varphi(\omega_0) + \varphi'_{\omega_0}(\omega - \omega_0) + \frac{\varphi''_{\omega_0}}{2}(\omega - \omega_0)^2 + \frac{\varphi'''_{\omega_0}}{6}(\omega - \omega_0)^3 + \dots$$

Ecuación 3.25

Donde φ'_{ω_0} , φ''_{ω_0} y φ'''_{ω_0} son la primera, segunda y tercera derivadas de la fase espectral evaluadas en ω_0 . Ahora, sustituyendo $\Delta\omega_p$ ($\Delta\omega_p = \omega - \omega_0$) y (3.25) en (3.24), se puede escribir el campo eléctrico como:

$$E(t) = \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) \exp\left[i\left((\omega_0 + \Delta\omega_p)t + \varphi(\omega_0) + \varphi'_{\omega_0}\Delta\omega_p + \frac{\varphi''_{\omega_0}}{2}\Delta\omega_p^2 + \frac{\varphi'''_{\omega_0}}{6}\Delta\omega_p^3 + \dots\right)\right] d\omega$$

Ecuación 3.26

nótese que el término $\exp[i(\omega_0 t + \varphi(\omega_0))]$ se puede factorizar de la integral. Cuando los términos de φ''_{ω_0} , φ'''_{ω_0} y las derivadas de orden superior se pueden despreciar en la

ecuación (3.26), se recupera la ecuación del campo eléctrico asociado a un pulso limitado por transformación (ver sección 3.2) según la siguiente ecuación:

$$E(t) = \exp\left[i(\omega_0 t + \varphi(\omega_0))\right] \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) \exp\left[i\Delta\omega_p(t + \varphi'_{\omega_0})\right] d\omega$$

donde el origen temporal del pulso está redefinido por $t + \varphi'_{\omega_0}$ con lo que el valor absoluto de la derivada $|\varphi'_{\omega_0}|$ es el *retraso de grupo* ("group delay"), es decir, el tiempo τ_g de arribo de un pulso a una posición x fija²⁰, tal que:

$$\tau_g = \left| \varphi'_{\omega_0} \right|$$

Considerando un pulso que ha recorrido una distancia L a través de un material, la *fase espectral* $\varphi(\omega)$ es:

$$\varphi(\omega) = -k(\omega)L$$

De tal forma que el retraso de grupo τ_g en función $k(\omega)$ es:

$$\tau_g = \left| \varphi'_{\omega_0} \right| = k'_{\omega_0} L = \frac{dk(\omega_0)}{d\omega} L$$

Ecuación 3.27

despejando k'_{ω_0} de la ecuación (3.27), es claro que k'_{ω_0} tiene unidades de tiempo / distancia. Entonces $(k'_{\omega_0})^{-1}$ tendrá unidades de velocidad, de tal forma que se puede definir la velocidad de grupo V_g como:

²⁰ El tiempo de duración del pulso $\Delta\tau_p$ (ver sección tal), es independiente del retraso de grupo φ'_g

$$Vg = (k'_{\omega_0}(\omega))^{-1} = \frac{c}{n(\omega_0)} \left(1 + \frac{\omega}{n(\omega_0)} \frac{dn(\omega_0)}{d\omega} \right)^{21}$$

Ahora bien, si en la ecuación 3.26 el término φ''_{ω_0} es diferente de cero, la expresión del campo eléctrico es:

$$E(t) = \exp \left[i(\omega_0 t + \varphi(\omega_0)) \right] \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) \exp \left[i\Delta\omega \left(t + \varphi'_{\omega_0} + \frac{\varphi''_{\omega_0}}{2} \Delta\omega \right) \right] d\omega$$

de tal forma que la *fase de grupo* ya no es independiente de la frecuencia ω , si no que cada componente adquirirá un retraso dependiente de su frecuencia debido a la existencia del término $\frac{\varphi''_{\omega_0}}{2} \Delta\omega$.

A la segunda derivada de la fase espectral φ evaluada en ω_0 , se le conoce como la *dispersión del retardo de grupo* (GDD) (del inglés "Group Delay Dispersion"). Para entender mejor lo que es la GDD [38,42,49] consideraremos dos pulsos a dos frecuencias centrales ω_1 y ω_2 que viajan juntos a través de un cualquier medio. Entonces, el *retardo de grupo* de cada pulso luego de haber atravesado el medio es:

$$\tau_g^1 = \left| \varphi'_{\omega_1} \right| \quad \tau_g^2 = \left| \varphi'_{\omega_2} \right|$$

y los pulsos estarán separados en tiempo por un retraso relativo de

$$\Delta\tau_g = \tau_g^1 - \tau_g^2 = \varphi'_{\omega_1} - \varphi'_{\omega_2}$$

que se puede aproximar como

$$\Delta\tau_g = \varphi''_{\omega_0} (\omega_2 - \omega_1)$$

²¹ ya que $k(\omega) = \frac{\omega n(\omega)}{c}$

Ahora bien, si consideramos que los pulsos a ω_2 y ω_1 en realidad representan grupos de componentes espectrales de un mismo pulso con ω_2 y ω_1 a los extremos del espectro (figura 3.20), entonces $\Delta\tau_g$ mide la diferencia del retraso de los dos componentes a los extremos espectrales y, por lo tanto, es una medida de la **dispersión temporal del pulso**.

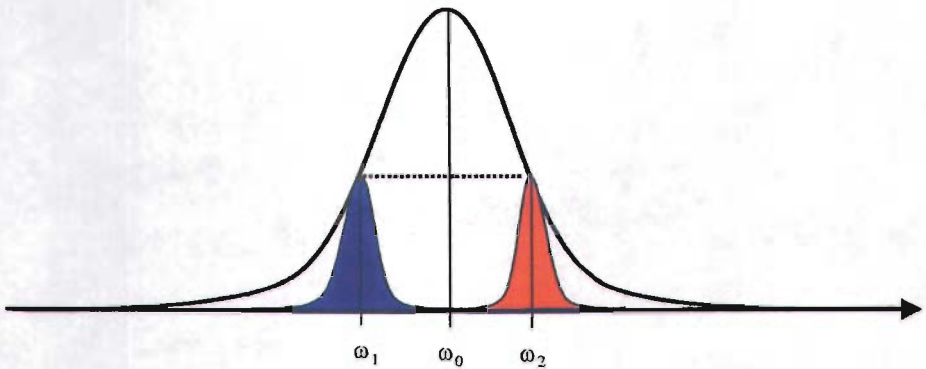


Figura 3.20 Representación de dos componentes espectrales de un pulso limitado por transformación.

Nótese que las unidades de la GDD son tiempo/frecuencia, por lo que tiene unidades de tiempo al cuadrado (por ejemplo: fs^2 , ps^2 , etc...) y que cuando el valor de φ''_{ω_0} es significativo, entonces el pulso puede resultar con una duración muy grande y es justo esto lo que se hace con un expansor temporal de pulsos (ver sección 3.4).

Para calcular el tiempo de duración de un pulso *limitado por transformación* tomando en cuenta la GDD asociada a la propagación del mismo a través de un material o un dispositivo óptico, se puede resolver la integral de la ecuación (3.26). De tal forma que el tiempo de duración τ_{nuevo} del pulso en términos de GDD queda como:

$$\Delta\tau_{nuevo} = \Delta\tau_L \sqrt{1 + \frac{GDD^2}{\Delta\tau_L^4} 16(\ln 2)^2}$$

Nótese que la duración de un pulso en cualquier medio esta determinada por la dispersión temporal del pulso y por el $\Delta\tau_L$ (ver sección 3.3) del pulso mismo.

3.5 Amplificación de pulsos ultracortos

Debido a restricciones intrínsecas de la cavidad láser, los pulsos generados por un oscilador de Ti:Zafiro, contienen una energía de tan solo algunos nanojoules. El empleo directo del oscilador para realizar experimentos de espectroscopia ultrarrápida es muy limitado, ya que por la baja densidad de fotones en cada pulso, la concentración de especies excitadas en una muestra incidida, resulta en la gran mayoría de los casos demasiado baja para realizar la detección y el seguimiento de procesos moleculares por fluorescencia. Debido a esto, es importante incrementar la intensidad de estos pulsos por un factor de aproximadamente un millón antes de usarlos como pulsos de inicio en un experimento de alta resolución temporal.

Para realizar la amplificación de pulsos láser, en principio, sería suficiente con hacerlos transitar por un segundo cristal de Titanio-Zafiro que se encuentra también en un estado de inversión de la población²². Sin embargo, el enfoque y la propagación de radiación láser con duración de unos cuantos femtosegundos por dicho segundo cristal redundaría en fenómenos de amplificación en cascada, ya que conllevarían en procesos de autoenfoco y automodulación de la fase que por un lado distorsionarían severamente las propiedades temporales del pulso además de posiblemente inducir daños físicos en el medio de amplificación [50].

²² La amplificación aquí descrita también se debe al fenómeno de emisión estimulada aunque en este caso, el campo eléctrico no está confinado a una cavidad óptica.

Por lo anterior, es necesario reducir la energía luminosa instantánea de la radiación que deseamos amplificar, manteniendo la misma energía total pero distribuida en un intervalo de tiempo mayor. Una manera de lograr esto es con la inducción de una dispersión o alargamiento temporal del pulso. El incremento en la duración del pulso por un factor de 10^5 hace que la energía luminosa esté distribuida en una cantidad de tiempo mucho mayor lo cual permite su propagación y amplificación en el segundo cristal de Ti:Zafiro. Es importante mencionar que dicha expansión temporal debe ser revertida después de la etapa de amplificación para así recobrar pulsos de la duración original (esto se describe en un párrafo posterior).

La figura 3.21A presenta el esquema de un dispositivo óptico conocido como "expansor temporal" que logra precisamente esto: Inducir una dispersión temporal del orden de 10^5 [51,52]. El expansor está basado en el uso de rejillas de difracción y logra su efecto al hacer que los diferentes componentes espectrales del pulso recorran distancias distintas, esto induce un desfaseamiento dependiente de la frecuencia equivalente a una dispersión del *retardo de grupo* (*GDD*) que se puede calcular con la siguiente fórmula (3.28) [46]:

$${}_h GDD = \frac{4\pi^2 c}{\omega_0^3 d^2 \cos^2 \alpha} (2f - s_1 - s_2)$$

Ecuación 3.28

Donde, f es la distancia focal de los lentes, s_1 es la distancia del lente 1 a la rejilla de difracción y s_2 es la distancia del lente 2 a la segunda rejilla de difracción (figura 3.21A). Un expansor de pulsos con rejillas de difracción de 1200 líneas/mm, a un ángulo de difracción de 29° , con distancias rejilla-lente de 0.2 m ($s_2 = s_1$) y usando lentes de distancia focal de $f = 0.5$ m, inducen una dispersión con la que se transforma a un pulso de 30 fs en uno de aproximadamente 150 picosegundos (para una longitud

de onda central de 800 nm y un ancho de banda espectral de 30 nm), manteniendo la misma distribución espectral de intensidad y la misma energía total.

Como ya hemos indicado, posterior a la etapa de amplificación, es necesario eliminar la dispersión inducida por el expansor de pulsos para así recobrar la estructura temporal original obtenida en el oscilador (ahora en pulsos amplificados al nivel de 1 mJ / pulso) [53,54]. Esta operación se logra con el dispositivo conocido como compresor de pulsos. La figura 3.21B presenta un esquema del compresor. Como se puede apreciar, se trata de nuevo de un dispositivo basado en rejillas de difracción, donde a diferencia del expansor de pulsos, el compresor no contiene la secuencia de lentes. La dispersión inducida en este caso puede calcularse mediante la siguiente fórmula (3.29)

$$GDD = -\frac{4\pi^2 c}{\omega_0^3 d^2} \frac{1}{\left\{1 - \left(\text{sen}\alpha - \frac{\lambda_0}{d}\right)^2\right\}^{3/2}} L$$

Ecuación 3.29

Las distancias entre los componentes del compresor y los ángulos de incidencia pueden ser ajustados de tal manera que la dispersión de retraso grupal (GDD) sea en magnitud idéntica que la del expansor, pero con signo opuesto con lo cual es posible re-comprimir temporalmente los pulsos a su duración original. Debe notarse que la dispersión inducida por el expansor corresponde a un GDD positivo, mientras que el compresor induce un GDD negativo que cancela al del expansor así como a la dispersión acumulada por el transcurso del pulso por el material de los diversos componentes ópticos (lentes, polarizadores, platos de onda, etc).

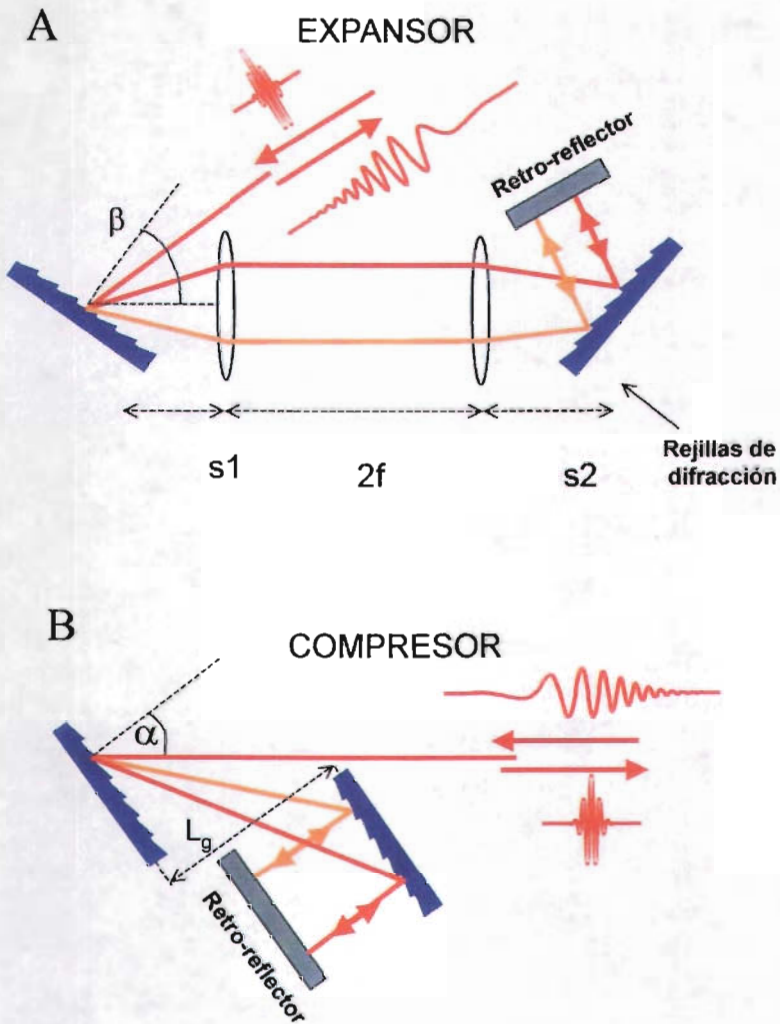


Figura 3.21 A) Expansor y B) Compresor de pulsos.

La figura 3.22 describe la etapa de amplificación de los pulsos (entre la expansión y la compresión). Esta se realiza al hacer pasar en múltiples ocasiones al pulso (previamente expandido en tiempo) por un segundo cristal de Ti:Zafiro, que en este caso es bombeado por pulsos de un láser de Neodimio:YLF (YLF: itrio, litio y fluor). Los pulsos del láser de bombeo del amplificador tienen una longitud de onda de

527 nm (en el máximo de absorción de Ti:Zafiro) y una energía de hasta 10 mJ, con una duración de decenas de nanosegundos. Gracias a la inversión de población inducida por este bombeo óptico pulsado en el cristal de amplificación, a cada paso del pulso de 800 nm, la energía se incrementa rápidamente a cada pasada hasta llegarse a la energía deseada.

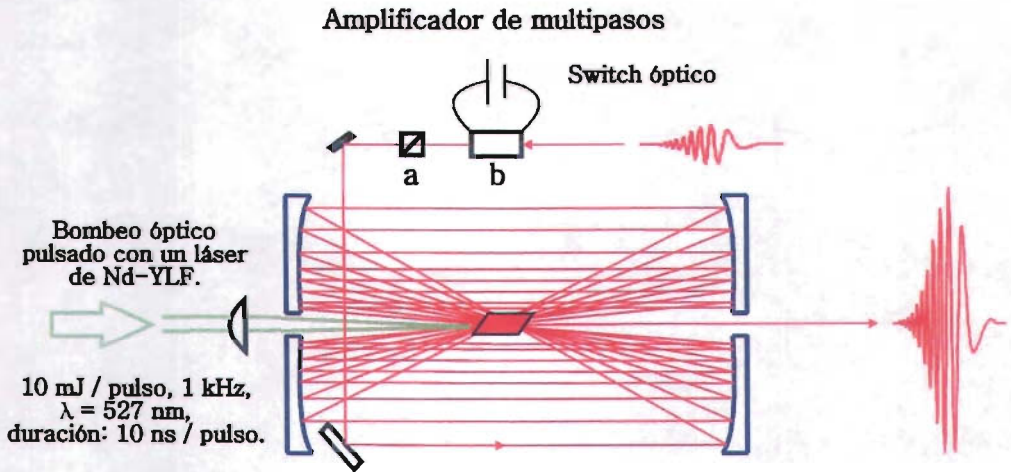


Figura 3.22 Amplificador de multipasos: a) polarizador, b) plato de ondas y c) celda poekels

Como se puede apreciar en el diagrama de la figura 3.22, la trayectoria del pulso durante la amplificación cruza en múltiples ocasiones al cristal. Esta trayectoria (de multi-pasos) se logra al colocar un cristal de amplificación en medio de dos espejos esféricos de distancias focales ligeramente diferentes uno de aprox. 30 cm y el otro de aprox 28 cm; esto se conoce como: *cavidad confocal inestable*. Ambos espejos esféricos contienen orificios en el centro para permitir la entrada del haz de bombeo (527 nm, pulsado) por un lado, así como la salida del pulso amplificado (800 nm) por el otro. Nótese que la entrada del pulso de 800 nm a la cavidad confocal se realiza con la ayuda de un espejo plano que desvía el pulso hacia la cavidad confocal. Mediante el alineamiento cuidadoso de los espejos, es posible ajustar el número de pasadas por el cristal para extraer la energía acumulada (típicamente se realizan de 6 a 10 pasadas) [46].

El bombeo óptico que se utiliza para producir la *inversión de la población* se realiza con pulsos (527 nm) de duración de varios nanosegundos que inciden en dicho cristal antes del arribo del pulso de 800 nm que se desea amplificar. Este láser de bombeo opera a una frecuencia de repetición de 1 kHz (un pulso de bombeo cada milisegundo). Debido a que dicha frecuencia de repetición es mucho menor que la del tren de pulsos del oscilador (100 MHz: 1 pulso cada 10 ns), es necesario discriminar los pulsos que entran a la cavidad confocal, haciendo que únicamente ingresen pulsos sincronizados con el láser de bombeo. Esta selección de pulsos se realiza gracias a un interruptor óptico ubicado antes del amplificador. El interruptor funciona con una celda pockels²³ [55], seguido por un polarizador que permite únicamente el paso de luz con polarización horizontal.

En la figura 3.23 presentamos el esquema de amplificación completo, indicando las diferentes etapas: Generación de pulsos (oscilador), expansión temporal, amplificación y finalmente re-compresión. Como se indica, gracias a este esquema conocido como *Amplificación de Pulsos Dispersos*²⁴, es posible obtener a la salida del compresor, pulsos de duración de unos 30 femtosegundos, con una longitud de onda central de 800 nm y un ancho de banda espectral de 30 nm.

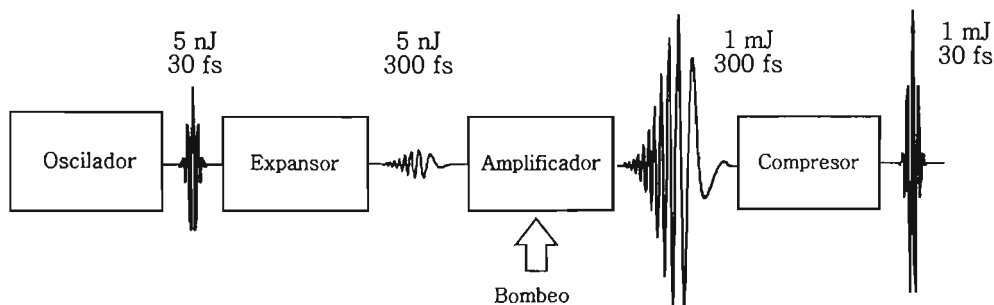


Figura 3.23 Esquema de la etapa de amplificación completo.

²³ Una celda pockels funciona es un switch óptico, de tal forma que cuando está encendida la polarización se invierte 90° y cuando está apagada cambia la polarización de lineal a circular.

²⁴ En inglés, la amplificación de pulsos dispersos es conocida como "chirped pulse amplification".

La energía final contenida en cada uno de estos pulsos (dependiendo del grado de amplificación), puede ser de hasta 1 mJ. La densidad de fotones cuando se enfoca uno de estos pulsos en una muestra es lo suficientemente grande como para crear una concentración importante de moléculas en estados electrónicamente excitados. Con esto, las señales de fluorescencia correspondientes son de una magnitud suficiente para el seguimiento de los espectros correspondientes.

3.6 Transformación de la longitud de onda.

En general los láseres, osciladores y amplificadores operan en un rango de longitudes de onda muy limitado. Por ejemplo, es posible sintonizar pulsos provenientes del oscilador de Ti:Zafiro en el infrarrojo cercano (desde 700 a 1000 nm) pero a intensidades muy bajas. Por otro lado se pueden utilizar pulsos centrados a 800 nm con intensidades muy significativas para generar luz blanca por el fenómeno de *automodulación de la fase* que se explica dentro de esta sección. La importancia de generar luz blanca en el laboratorio radica en que a partir de la combinación de ella con un pulso a 400 nm, se pueden generar pulsos ultracortos a diferentes longitudes de onda y con intensidades significativas. Esto se logra mediante el uso del dispositivo NOPA (ver siguiente sección).

El enfoque de un pulso de luz ultracorto con intensidad del orden de 10^{15} Watt cm^{-2} a través de un medio transparente trae como consecuencia el ensanchamiento considerable de su espectro, es decir, que el ancho de banda espectral del pulso aumenta (figura 3.24). A este fenómeno se le conoce como *generación de luz blanca o supercontinuo* (del inglés "supercotinum") [55-58]. La luz blanca así generada puede ser empleada en una paso subsecuente para generar pulsos de luz de cualquier longitud de onda en un dispositivo conocido como amplificador óptico paramétrico.

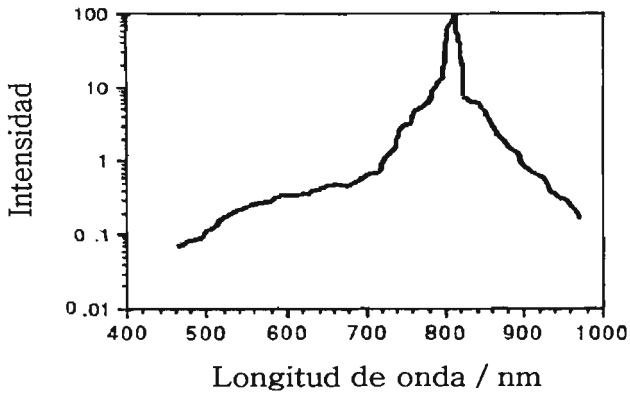


Figura 3.24 Ejemplo de un espectro típico del supercontinuo [59].

El fenómeno de generación del supercontinuo se puede explicar a partir de la no linealidad que presenta el índice refracción n de un material cuando la intensidad $I(t)$ de una onda electromagnética es muy alta. Como ya se mencionó anteriormente, el campo eléctrico neto del pulso esta dado por la siguiente ecuación:

$$E(t, x) = A(t, x) \exp \left[i(\omega_0 t - k_0 x) \right]$$

Ecuación 3.30

donde k es el número de onda angular²⁵ y ω_0 es la frecuencia central de la distribución espectral. Como ya se ha mencionado anteriormente, cuando una onda electromagnética cuya intensidad es muy grande, se propaga a través de un medio resulta que el índice de refracción n se modifica según la ecuación $n = n_0 + n_2(I)$ (ecuación 3.23). Entonces, se puede expresar el campo eléctrico en términos de la intensidad sustituyendo (3.23) en (3.30), tal que:

²⁵ $k(n) = \frac{\omega_0 n}{c}$

$$E(t, x) = A(t, x) \exp \left[i\omega_0 \left(t - \left(\frac{n_0 + n_2 I(t)}{c} \right) x \right) \right]$$

con lo que se ve que la fase temporal total ϕ es:

$$\phi = \omega_0 \left(t - \left(\frac{n_0 + n_2 I(t)}{c} \right) x \right)$$

se observa que la fase temporal del pulso es función del índice de refracción n y éste, a su vez, de la intensidad del campo eléctrico $I(t)$. Entonces, se puede calcular la frecuencia instantánea ω del pulso²⁶ como la derivada temporal de la fase según la siguiente ecuación:

$$\omega(t) = \frac{\partial \phi}{\partial t} = \omega_0 - \left[\frac{\omega_0 n_2 x}{c} \right] \frac{\partial I(t)}{\partial t}$$

En la figura 3.25, se muestran las gráficas de $\omega(t)$, $\lambda(t)$ e $I(t)$ para un pulso ultrarrápido. En éstas se observa que al aumentar la intensidad del pulso la frecuencia instantánea disminuye de tal forma que se genera luz de diferentes longitudes de onda a partir del pulso mismo y viceversa cuando la intensidad del pulso disminuye. Todo este fenómeno resulta en el ensanchamiento espectral del pulso que inicialmente era de 785 a 825 nm a un pulso de 400 a 1000 nm, esto como consecuencia de la no-linealidad del índice de refracción del medio por el que el pulso se propaga (ecuación (3.23)). Como este es un proceso en el que un pulso modifica su propia distribución espectral, se le conoce como *automodulación de la fase*.

²⁶ La frecuencia instantánea ω , es la rapidez de cambio de la fase temporal total ϕ .

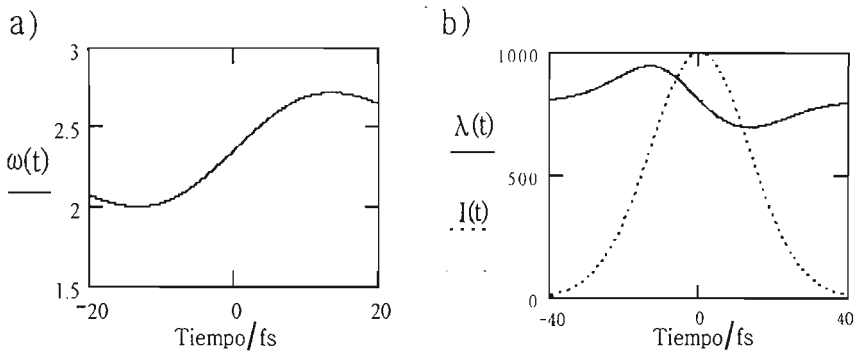


Figura 3.25 a) Gráfico de la frecuencia angular instantánea ω en función del tiempo, b) Gráfico de la longitud de onda instantánea $\lambda(t)$ (alrededor de 800 nm) y de la intensidad del pulso $I(t)$.

Técnicamente la forma de generar luz blanca en un laboratorio láser es relativamente simple, basta con enfocar un haz láser de muy alta intensidad (pulsos del orden de femtosegundos) en un medio transparente^{27,28} y obtener luz blanca por el efecto de *automodulación de la fase* del pulso. En la figura 3.26 se muestra esquemáticamente como se genera luz blanca de esta manera.

3.7 La técnica de Amplificación Óptica Paramétrica no colineal (NOPA).

El uso de esta técnica permite generar pulsos ultracortos cuyas longitudes de onda se pueden sintonizar desde el infrarrojo cercano hasta el UV-visible. Como se explica a continuación, la configuración no colineal de este dispositivo permite la amplificación de pulsos con un gran ancho de banda y por lo tanto de una duración extremadamente corta [60,61].

²⁷ Prácticamente cualquier material transparente obedece que $n = n_0 + n_2(I)$, algunos ejemplos de materiales de uso frecuente son: CaF_2 , sílice fundida y agua en fase líquida.

²⁸ El agua es uno de los medios transparentes más utilizados ya que el ancho de banda de la luz blanca generada en agua es uno de los más grandes.

En la figura 3.26 se muestra esquemáticamente el dispositivo NOPA. Primero, se divide el pulso de luz proveniente del amplificador en dos²⁹: un pulso que se utiliza en la generación de luz blanca (ver sección 3.5) y el segundo pulso que se hace pasar a través de un cristal de β -borato de bario (β -BBO)³⁰ para obtener el segundo armónico (400 nm) del rayo fundamental (800 nm). De esta manera, el rayo de luz blanca (haz de señal) generado en el cristal de Zafiro es amplificado parametricamente con el segundo armónico³¹ del rayo fundamental (haz de bombeo) en un segundo cristal de β -BBO.

En este segundo cristal de β -BBO, se efectúa la amplificación por *diferencia de frecuencias* ("difference wave mixing") entre el campo eléctrico de la luz blanca y el del segundo armónico del haz principal. Este proceso de amplificación dentro del cristal involucra la interacción no colineal de los campos eléctricos del haz de bombeo, del haz de señal y de un tercer haz generado llamado idler, cuyos vectores de propagación³² son: k_{bombeo} , $k_{\text{señal}}$ y k_{idler} respectivamente. Toda esta interacción resulta en la amplificación significativa del campo eléctrico de la luz blanca (haz de señal).

Dado que los planos de polarización de los campos eléctricos del haz de señal y del haz de bombeo son perpendiculares al eje óptico del cristal de β -BBO, la magnitud de sus vectores de propagación k será independiente de la orientación del cristal. A diferencia de los anteriores, el plano de polarización del campo del haz de bombeo es paralelo al eje óptico del cristal, por lo que la magnitud de su vector de propagación k_{bombeo} será función del ángulo θ que forma este vector k_{bombeo} con el eje óptico del cristal (figura 3.27), ya que el índice de refracción es máximo a lo largo de la dirección del eje óptico del cristal. Por esta razón se le llama rayo extraordinario al haz de bombeo (dependencia del índice de refracción en esta dirección) y rayos ordinarios a los haces de señal y de idler.

²⁹ El pulso se divide en dos por medio del uso de un separador de rayo (espejo parcialmente reflejante).

³⁰ β -BaB₂O₄

³¹ A 400 nm y 150 fs de duración.

³² El vector de propagación de cualquier onda electromagnética que se propaga a través de un medio o en el vacío está definido como el producto del número de onda angular k por el vector unitario \hat{k} cuya dirección es la de propagación de la onda electromagnética.

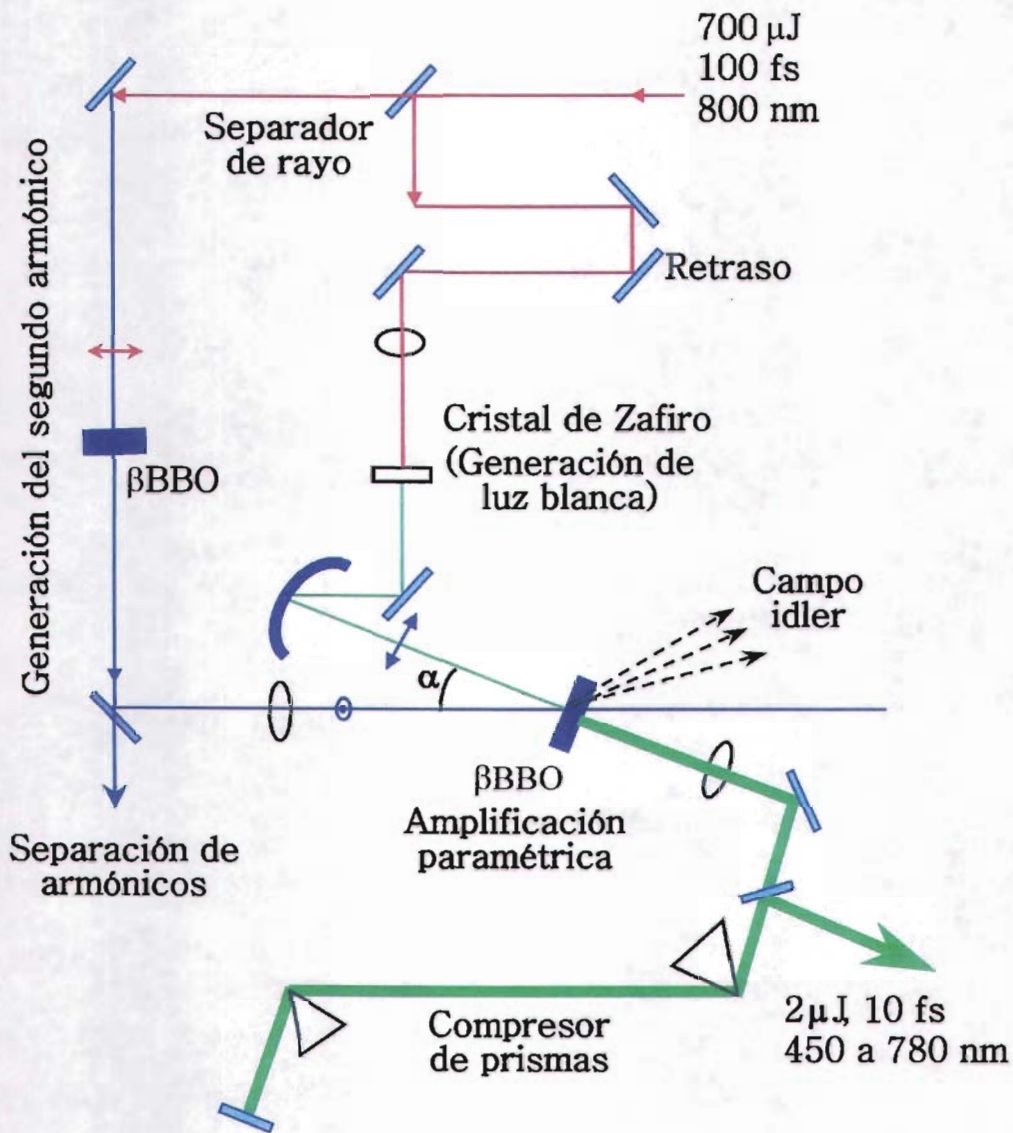


Figura 3.26 Amplificador Óptico Paramétrico

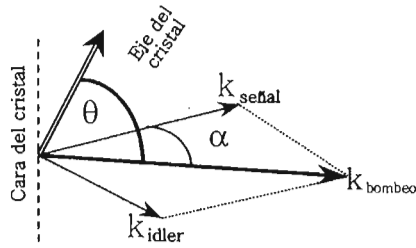


Figura 3.27 Esquema ilustrativo de la relación vectorial que sucede dentro del cristal de β -BBO durante la amplificación de luz blanca

Teniendo lo anterior en mente, es necesario que se cumpla, dentro del cristal de β -BBO, la condición de ajuste entre fases ("phase matching"): $k_{señal} = k_{bombeo} + k_{idler}$ a un ángulo θ fijo. En la figura 3.28 se muestra que esta condición de ajuste entre fases a un ángulo θ es función de α (ángulo que se forma entre el haz de señal y el haz de bombeo).

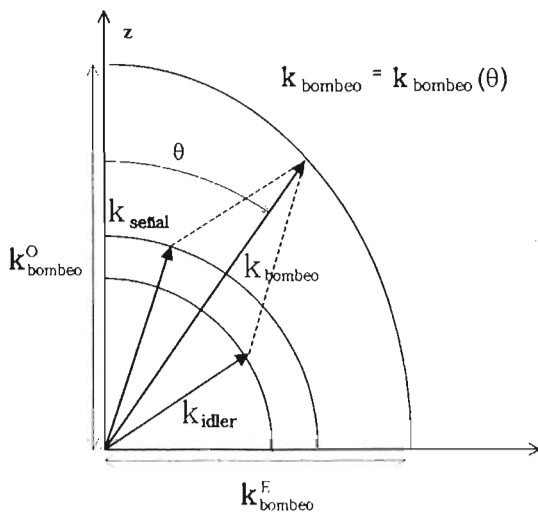


Figura 3.28 Esquema ilustrativo de la relación vectorial que se debe cumplir para que se de la condición de ajuste de fases dentro del cristal de β -BBO.

Dentro del segundo cristal de β -BBO sucede que a partir de un fotón con energía $h\nu_{\text{bombeo}}$ se genera dos fotones: uno con energía $h\nu_{\text{idler}}$ y otro con energía $h\nu_{\text{señal}}$ ³³, de tal manera que por balance de energía, la relación: $\nu_{\text{idler}} = \nu_{\text{bombeo}} - \nu_{\text{señal}}$ se cumple. Ahora, k_{idler} y $k_{\text{señal}}$ se calculan considerando el índice de refracción del cristal para rayos ordinarios (θ independientes) con la siguiente ecuación (ecuación de Sellmeyer $n(\lambda)$):

$$n_o = \left(2.7359 + \frac{0.01878}{\lambda^2 - 0.01822} - 0.01354\lambda^2 \right)^{1/2}$$

$$n_e = \left(2.3753 + \frac{0.01224}{\lambda^2 - 0.01667} - 0.01516\lambda^2 \right)^{1/2}$$

con λ en micrones [60]. Conociendo $k_{\text{señal}}$, k_{idler} y α , k_{bombeo} se puede calcular a partir de la ley de cosenos. A continuación, se calcula el ángulo θ por medio de la ecuación de la elipse que define k_b según la siguiente ecuación:

$$\theta = \frac{\pi}{2} - \cos^{-1} \left[\sqrt{\frac{k_b^2(\theta) - k_o^2}{k_e^2 - k_o^2}} \right]$$

donde k_o , k_e y k_b son las proyecciones del vector de propagación k_{bombeo} en el eje perpendicular al eje óptico del cristal, en el eje óptico del cristal y en el plano que forman $k_{\text{señal}}$ y k_{idler} respectivamente. En la figura 3.29 se muestra el ángulo de ajuste

³³ Este es un mecanismo que sucede en cascada, es decir, que a partir de un segundo fotón con energía $h\nu_{\text{bombeo}}$ se vuelve a generar otro fotón con energía $h\nu_{\text{señal}}$ y así sucesivamente, de tal forma que se induce la amplificación significativa del haz de señal.

de fases θ como función de la longitud de onda del haz de señal para diferentes ángulos α .

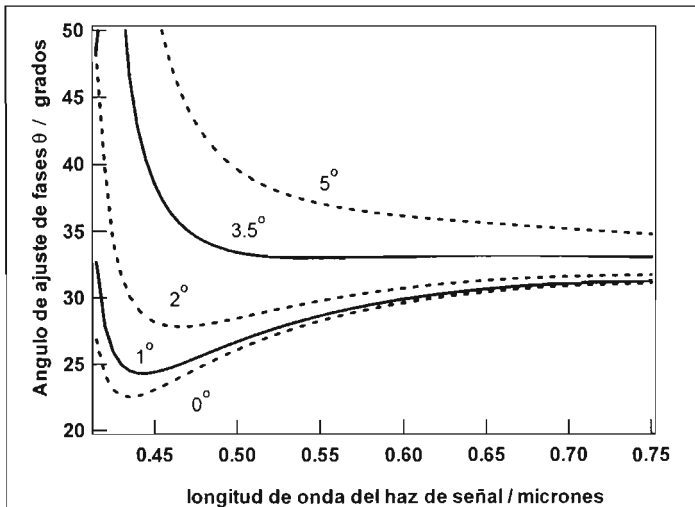


Figura 3.29 Cálculo del ángulo de fase θ en un Amplificador Paramétrico no colineal en función de la longitud de onda λ para algunos ángulos α .

Como se puede ver en la gráfica anterior, para un ángulo α de aproximadamente 3.5° , se cumple con la condición de *ajuste de fases*, de tal forma que a un valor fijo de θ ($\approx 31^\circ$) es posible amplificar al haz de señal en un amplio intervalo de longitudes de onda (de 480 a 750 nm aproximadamente). Siendo esta amplificación de luz blanca debido al arreglo no colineal entre rayos, es la característica principal del dispositivo NOPA.

Finalmente, se corrige la dispersión del haz resultante utilizando un par de prismas obteniéndose pulsos de 10 – 15 fs. Con el uso de esta técnica de amplificación, se pueden sintonizar pulsos en el visible cuya energía es de al rededor de los 2 μJ con pulsos de bombeo de 20 μJ .

4. IMPLEMENTACIÓN EXPERIMENTAL

4.1. La técnica de fluorescencia con resolución en femtosegundos

En capítulos anteriores presentamos la metodología para obtener radiación láser pulsada con duración de algunos femtosegundos (generación y amplificación), así como la transformación de su longitud de onda (NOPA). Es importante mencionar que la generación de pulsos ultracortos es la parte más elaborada y complicada de los experimentos que se planean ya que una vez que se cuenta con esta fuente, la instalación de los experimentos conlleva una dificultad relativamente menor. En esta sección se describe el empleo de estos pulsos para realizar mediciones de la intensidad de fluorescencia como función del tiempo con una resolución de femtosegundos.

El esquema básico de la técnica se presenta en la figura 4.1. El método consiste en usar un espejo parcialmente reflejante para separar la intensidad de un pulso amplificado produciendo dos réplicas idénticas de éste pero que se propagan en direcciones diferentes (paso 1). A continuación, se transforma la longitud de onda de una de estas réplicas en un amplificador paramétrico (NOPA, paso 2). Una vez que se cuenta con un pulso de luz de la longitud de onda apropiada (correspondiente a una banda de absorción), se le hace incidir en una celda óptica con la muestra. A este primer pulso se le conoce como de "inicio" (paso 3).

Las especies en estados electrónicamente excitados formados por la absorción de fotones en la muestra comenzarán a emitir inmediatamente con lo que su población decaerá exponencialmente en función del tiempo. Una parte de la fluorescencia emitida se colecta mediante un espejo parabólico colocado de tal manera que su punto focal coincida con la muestra (paso 4). A continuación se coloca un segundo espejo parabólico que re-enfoca la luz emitida por la muestra en un punto en el espacio donde se ha colocado un cristal de β -borato de bario (BBO). Según se describe a

continuación, en este cristal se inducirá un proceso de óptica no lineal que resulta en una señal proporcional a la intensidad de la fluorescencia emitida en función del tiempo (paso 5).

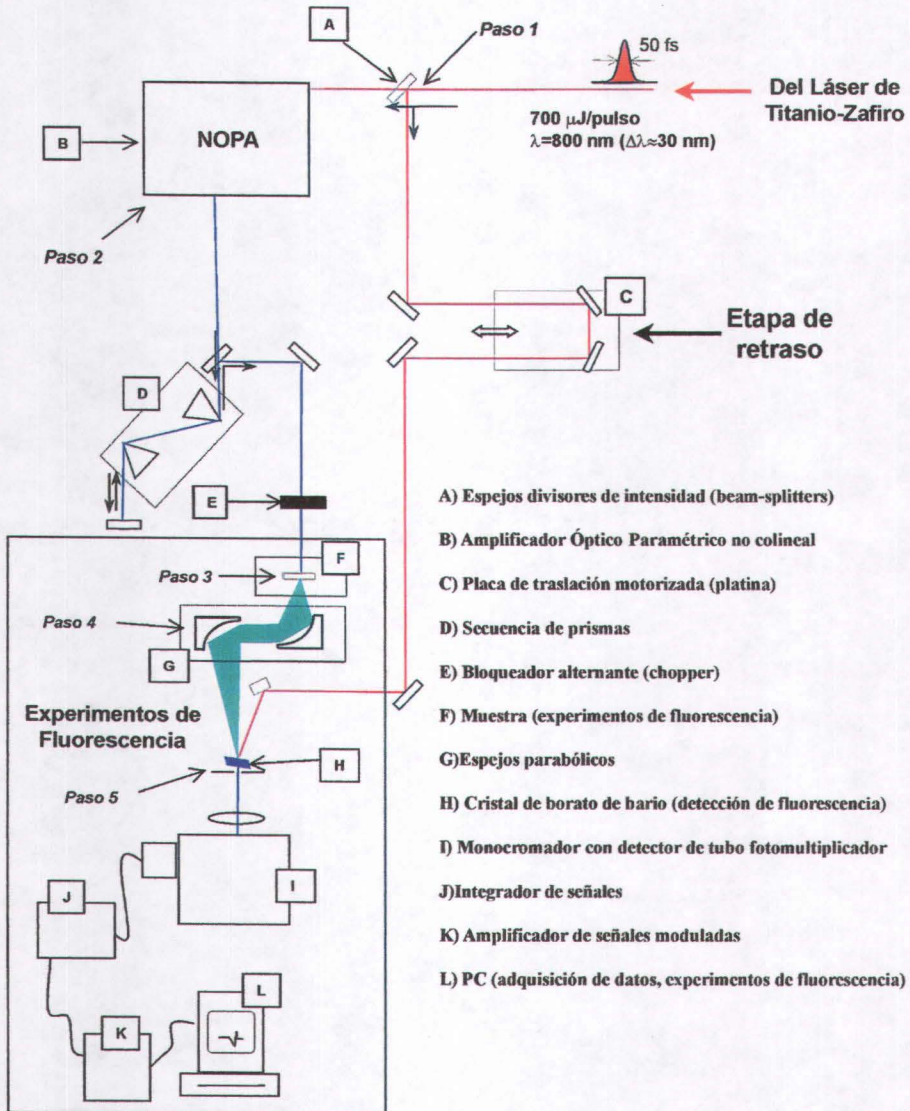


Figura 4.1 Esquema del experimento de fluorescencia con resolución temporal de femtosegundos.

A la segunda réplica del pulso (del paso 1), conocida como pulso de "prueba", también se le hace incidir en el cristal de BBO, pero anteriormente se le hace recorrer una distancia ligeramente mayor a la trayectoria total que recorre el pulso de "inicio" a partir del punto de separación. La diferencia en distancia recorrida entre el pulso de "inicio" y el pulso de "prueba" implica que existirá una diferencia de tiempo (retardo de grupo) entre el arribo del pulso de inicio a la muestra y el tiempo de arribo del pulso de prueba al cristal de BBO: $\Delta t = \Delta d / c$, donde Δd es la diferencia de distancia entre las dos trayectorias hasta el cristal de BBO. El valor de Δd puede ser ajustado finamente gracias al control de la posición de un par de espejos en el camino del pulso de prueba que se encuentran montados en un posicionador con resolución de 0.1 micra. En el diagrama esto se indica como "etapa de retraso".

Al encontrarse simultáneamente en el cristal de BBO, tanto la luz de fluorescencia de la muestra, como la del pulso de prueba, es posible inducir en este cristal un proceso de suma de frecuencias³⁴, donde se acopla la radiación emitida por la muestra a frecuencia ν_{fluor} , con radiación del pulso de prueba a ν_{prueba} para producir radiación a una frecuencia $\nu_{suma} = \nu_{fluor} + \nu_{prueba}$. Para que esto ocurra, también debe de satisfacerse que el vector de propagación de la frecuencia ν_{suma} sea la suma de los otros dos vectores de propagación: $k_{suma} = k_{fluor} + k_{prueba}$. Esta suma vectorial se puede satisfacer para diferentes valores de k_{fluor} ajustando el ángulo entre el eje (interno) del cristal de BBO con la dirección de k_{suma} . El esquema de suma de frecuencias se resume en la figura 4.2. Nótese que en este caso la polarización del pulso de prueba es vertical y que se acopla con las componentes de polarización vertical de la fluorescencia, resultando en un campo k_{suma} de polarización horizontal.

³⁴ Similar al proceso de optica no-lineal del NOPA donde se realiza una resta de frecuencias

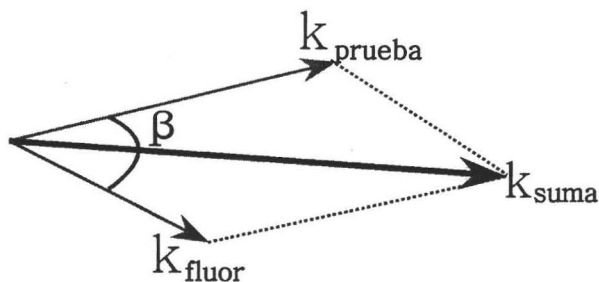


Figura 4.2 Esquema de suma de frecuencias.

El detalle más importante de esta técnica es que la magnitud de la señal luminosa resultante a v_{suma} depende de la intensidad de la fluorescencia emitida a un instante dado correspondiente a Δt el cual a su vez se controla con la etapa de retraso. De esta manera, tenemos una señal proporcional a la intensidad de fluorescencia emitida a un tiempo dado después del evento de excitación inducido por el pulso de inicio. En la figura 4.3 presentamos un resultado típico de uno de estos experimentos. Nótese que la cantidad graficada en función del tiempo es la intensidad a v_{suma} y que cada punto de la gráfica corresponde a un valor diferente de $\Delta t = \Delta d / c$ (es decir una posición de los espejos de la etapa de retraso).

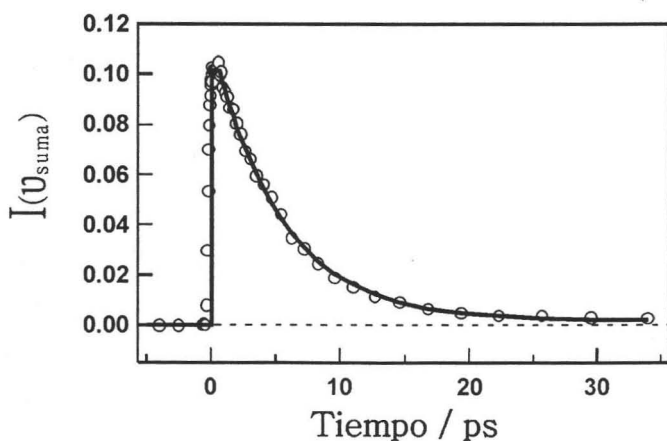


Figura 4.3 Ejemplo de un espectro de intensidad de fluorescencia en función del tiempo.

La medición de la magnitud de la señal resultante se puede realizar usando un tubo fotomultiplicador (ver la sección 4.2). Es importante mencionar que para detectar la señal a una longitud de onda dada (v_{suma} , que a su vez corresponde a una v_{fluor} particular), es necesario aislar dicha frecuencia con un monocromador que se coloca antes del detector (ver figura 4.1).

4.2 Implementación y equipo seleccionado.

A continuación se describen brevemente algunos de los componentes mecánicos, ópticos y electrónicos que se seleccionaron para implementar la técnica de fluorescencia con resolución de femtosegundos en el laboratorio de espectroscopia láser del Instituto de Química de la UNAM.

En particular, el láser de pulsos ultracortos que será la fuente de radiación de los experimentos (oscilador y amplificador de pulsos dispersos) será construido adquiriendo varias de sus partes individualmente y realizando una implementación en términos de la teoría descrita en esta tesis. Esto permitirá instalar un instrumento a un precio moderado y que mantenga un alto grado de adaptabilidad para experimentos futuros. La figura 4.4 incluye un diagrama del láser tal cual como se instalará en el laboratorio.

El instrumento en su totalidad estará constituido por más de 200 partes diferentes contando espejos, lentes, ajustadores de posición, etc. En esta sección solo se listan los componentes mayores.

Mesa de componentes ópticos: Mesa antivibración marca Newport, modelo RS1000-512-12. Con soportes aislantes modelo RL2000-423.5. Todos los dispositivos y partes ópticas mencionadas serán montadas en esta mesa que aísla al instrumento de las vibraciones del suelo. Las dimensiones de ésta son 1.5 por 3.6 metros y con 30 cm de

ancho (peso total: 2 toneladas). Los soportes de la mesa (patas) son aisladores neumáticos que operan a una presión ajustable.

Láser continuo de bombeo del oscilador: Láser Verdi V5, marca Coherent.

Este láser es empleado para inducir la inversión de población del oscilador de pulsos ultracortos (un láser bombeando otro láser). El Verdi V5 es un láser continuo de Neodimio:YVO³⁵ que opera a 523 nm, produciendo un modo transversal Gaussiano de alta calidad. La potencia óptica se puede ajustar de 1 a 5 watts y tiene una estabilidad de ± 0.2 %. Un detalle importante de este láser es que a diferencia de otras opciones, funciona con una fuente de voltaje normal (110 volts).

Oscilador de Titanio-Zafiro: Los principios y el diseño de este oscilador fueron presentados en la sección 3.2. Aquí cabe mencionar los siguientes detalles: 1) El cristal de titanio-zafiro (comprado a la compañía del Cleveland Crystals) tiene una longitud de 4 mm y contiene un dopaje de Titanio a 0.15 % en peso de Ti_2O_3 en Al_2O_3 . Sus caras corresponden al ángulo de Brewster (ángulo de incidencia con reflectancia igual a cero para luz con polarización horizontal). 2) Los prismas de la cavidad son de sílice fundida y también los ángulos de incidencia corresponden al ángulo de Brewster. 3) El acoplador de salida tiene una transmitancia de 5 %. Los demás espejos tienen un recubrimiento dieléctrico para reflectancias mayores a 99.5 %. Los demás detalles del diseño [46,50], se pueden apreciar en la figura 3.19.

Expansor de pulsos, amplificador multipasos y compresor: El diseño del expansor de pulsos que seleccionamos (ver figura 4.4), emplea en lugar de un par de lentes, una sola rejilla de difracción y un espejo cóncavo esférico (gracias a un espejo interno adicional, el efecto es idéntico al expansor de la sección 3.4 que ocupa dos lentes y dos rejillas. La rejilla de difracción tiene a un máximo de transmisión a 800 nm (“blaze-wavelength”) y tiene 1200 líneas por milímetro. Este dispositivo permite ajustar una dispersión del retardo grupal (GDD) que corresponde a expandir un pulso de alrededor de 30 fs de duración, a uno de alrededor de 100 ps.

³⁵ Es un cristal de vanadato de itrio dopado con átomos de neodimio.

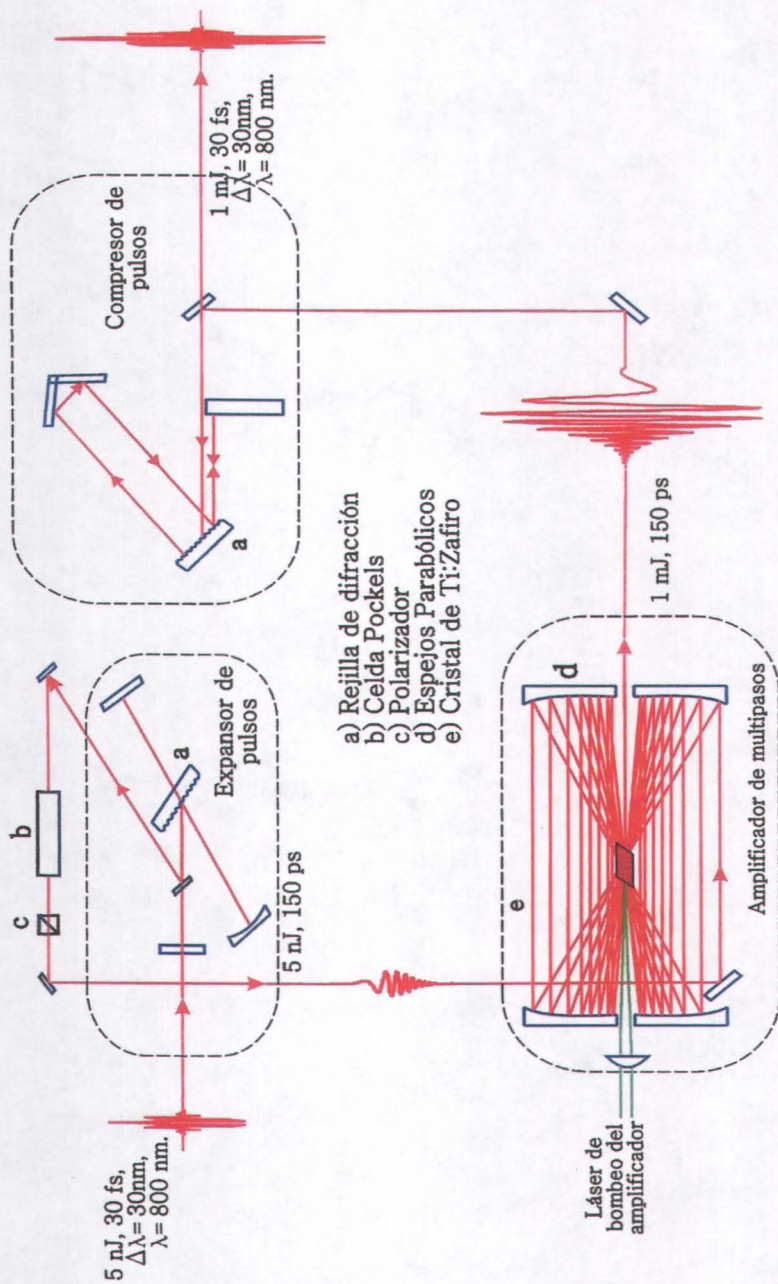


Figura 4.4 Secuencia de Amplificación de pulsos

ESTA TESIS NO SALI
DE LA BIBLIOTECA

El amplificador multipasos emplea dos espejos cóncavos esféricos de distancias focales diferentes (28 cm y 30 cm) para formar una cavidad confocal. El cristal de titanio-zafiro para la amplificación es parecido al del oscilador excepto que tiene un diámetro mayor (8 mm). El interruptor óptico para controlar la entrada de los pulsos previamente expandidos al amplificador consta de la combinación de un plato de ondas (rotor de la polarización), una celda pockels (switch óptico), y un polarizador.

El compresor de pulsos, consiste en el diseño descrito en la sección 3.4 aunque emplea también una sola rejilla y un espejo en "V". También emplea la rejilla de 1200 líneas/mm. El diseño y las partes del expansor, del amplificador y del compresor serán adquiridas a la compañía femtosecond systems.

Láser de bombeo del amplificador: Para inducir la inversión de la población en el cristal de Titatio-Zafiro del amplificador, éste se incidirá con la radiación pulsada de un láser de Neodimio:YLF (pulsos a 527 nm, 10 mJ/ pulso, frecuencia de repetición de 1 kHz). Se seleccionó el láser marca Quantronix, modelo Falcon gracias a que tiene una estabilidad óptima ($\pm 1\%$) y a que su costo inicial y de mantenimiento es mas bajo que el de otras opciones (este láser opera con una lámpara de arco para el bombeo óptico interno a diferencia de otros equipos que emplean diodos). Este láser requiere de un enfriador de agua-agua para enfriar el cristal de Neodimio:YLF durante su operación. Se seleccionó un enfriador con capacidad de 2 tons de refrigeración marca Holding, modelo ELH-5000-AI

Etapas de retraso: Este componente se usa para definir un retraso temporal entre el pulso de prueba y el pulso de inicio en un experimento de fluorescencia. La etapa de retraso está basada en un posicionador marca Newport, modelo M-IMS600CCHA que tiene una resolución de 0.1 micra, un desplazamiento total de 600 mm y una velocidad de desplazamiento de 200 mm/s. Para controlar al posicionador con una computadora personal se requiere un controlador electrónico modelo ESP6000-SYS-1.

Cristales para óptica no lineal: Tanto en el amplificador óptico paramétrico no conlineal (NOPA) como en la sección de suma de frecuencias de la técnica de resolución de la fluorescencia se emplearán cristales del material β -borato de bario (BBO). En el NOPA se usarán dos cristales, uno empleado para la generación del segundo armónico de 800nm, con un corte a un ángulo de 29° (ángulo entre el eje principal del cristal y la cara del cristal), y otro con un corte a 31° para la amplificación paramétrica (ver sección 3.5). Para la formación de la señal de suma de frecuencias se usará un cristal con un corte a 45°. Los tres cristales se compraran de las mismas dimensiones: 5 x 5 x 0.5 mm y con recubrimientos anti-reflejantes apropiados según las longitudes de onda involucradas. Estos cristales se adquirirán a la compañía Castech Inc (California, E.U.)

Espejos parabólicos: Este par de espejos se emplean para coleccionar y re-enfocar la fluorescencia de la muestra. Para atrapar la mayor cantidad posible de fluorescencia, el primero de los espejos debe ubicarse lo mas cercanamente posible a la muestra por lo que deberá tener una distancia focal lo mas pequeña disponible. El segundo espejo (que enfoca la fluorescencia en el cristal de BBO), deberá tener la distancia focal mas grande posible (para reducir la dispersión angular con la que se enfoca la fluorescencia). Se seleccionaron los siguientes espejos de la compañía Melles-Griot ("espejos paraboloides fuera de eje"): 1) Espejo 02POA11 (dist. focal: 10.2 mm) y 2) Espejo 02POA017 (dist. focal: 59.7 mm). Ambos espejos tienen un recubrimiento de rodio que tiene una buena reflectancia a las longitudes de onda de los experimentos planeados (UV a visible).

Monocromador y detector: Este instrumento es necesario para aislar la señal de suma de frecuencias (a ν_{suma}) de la técnica de fluorescencia. Debido a que la intensidad de esta señal es mínima (frecuentemente la intensidad corresponde a un solo fotón individual), y a que en el experimento existen muchas fuentes de radiación ("scatter") que pueden interferir con la medición, es necesario que este dispositivo minimice la cantidad de contaminación por luz que le llega al detector (un tubo fotomultiplicador ubicado a la salida del monocromador). Para realizar esta función de

manera óptima, seleccionamos un monocromador doble (dos monocromadores sencillos donde la ranura de entrada del segundo coincide con la ranura de salida del primero). Se optó por el modelo 77250 de la marca ORIEL, con rejillas de difracción de 1200 líneas/mm, transmisión óptima a 250 nm. El detector de la señal de suma de frecuencias será un tubo fotomultiplicador modelo 77341 (ORIEL), que funciona con una fuente de poder de 0 a 2000 volts modelo 70705.

Integrador de señales: Debido a que la señal eléctrica (corriente en un circuito que define un voltaje) que se obtiene del tubo fotomultiplicador tiene un comportamiento pulsado, antes del procesamiento subsecuente, es necesario muestrear este voltaje con un integrador de señales ("gated integrator and averager"). Este aparato toma el nivel de la señal del detector, la amplifica y la mantiene en un nivel constante hasta el siguiente ciclo del experimento. El integrador seleccionado es el modelo SR250 de la compañía Stanford Research Systems. Éste a su vez requiere de una fuente de poder modelo SR820 (módulo básico para integradores "NIM Mainframe and display") que también tiene indicadores digitales y analógicos del voltaje ya amplificado.

Amplificador de señales moduladas: Como hemos mencionado anteriormente, la intensidad de la señal de fluorescencia puede ser muy pequeña y existir en un entorno con mucha contaminación por luz de otras fuentes. Debido a esto, en ocasiones en que la señal sea muy pequeña, será necesario recurrir a la técnica de amplificación de señales moduladas [50]. En esta técnica, el tren de pulsos con la que se incide la muestra (recordar que la fuente de radiación produce un pulso cada milisegundo de forma continua), se bloquea periódicamente con un bloqueador alternante del haz ("optical chopper"). Refiriéndonos a un ejemplo: es posible bloquear uno de cada tres de los pulsos del tren, con lo que la señal de fluorescencia también tendrá un comportamiento modulado (en este ejemplo, la señal tendrá una modulación a 0.333 kHz). En el esquema de amplificación de señales moduladas, el amplificador (Lock-in amplifier), detectará únicamente la amplitud de la respuesta del detector que esté modulada precisamente a esta frecuencia y que tenga la misma fase del bloqueador alternante. Gracias a esta técnica, es posible medir señales que sean en magnitud

total, únicamente el 0.01 % de la respuesta total del detector. El amplificador seleccionado para esto es el SR830 de la compañía Stanford Research Systems. El bloqueador periódico será de la compañía New-Focus, modelo: 3501 (phase locked beam chopper).

Tarjeta de conversión analógico-digital: La señal obtenida de los amplificadores será digitalizada para su análisis en tiempo real. Esto se logrará con una tarjeta de la marca National Instruments, modelo 778627-01 (NI PCI 6014 Basic Multifunction I/O & NI-DAQ).

5. CONCLUSIONES

Con esta tesis se ha generado un documento que será de gran utilidad para futuros estudiantes y usuarios del espectrómetro láser de fluorescencia. Ya que en éste se encuentra descrito el funcionamiento y el diseño de dicho laboratorio.

Debido a que la femtoquímica es un área reciente de estudio, toda la teoría en la que se fundamenta el funcionamiento del espectrómetro no se encuentra, a la fecha, de manera conjunta en ningún libro de texto. En este sentido esta tesis también será útil como texto de consulta en cursos futuros de espectroscopia ultrarrápida.

6 APÉNDICE

6.1 Tratamiento de datos para las curvas de $I(t)$ vs. t .

Con el espectrómetro de fluorescencia se obtienen las curvas de decaimiento de la intensidad de emisión $I(\lambda, t)$ en función del tiempo a una longitud de onda, λ , dada. La velocidad de decaimiento de la intensidad de emisión es función de la longitud de onda a la que se está realizando la medición. Entonces, se observa que, a longitudes de onda pequeñas la velocidad de decaimiento es más rápida que a longitudes de onda más grandes. Esto se debe a que la intensidad de emisión a longitudes de onda pequeñas decae por fluorescencia de la muestra y por rearreglo de las moléculas del disolvente; y a longitudes de onda más grande sólo decae por fluorescencia ya que a esta longitud de onda las moléculas del disolvente ya se encuentran en un arreglo de mínima energía. Por lo anterior, es necesario normalizar las curvas de $I(t)$ vs. t . Éstas se pueden analizar en términos del siguiente modelo multiexponencial (6.1):

$$I(\lambda, t) = \sum_{i=1}^n \alpha_i(\lambda) \exp(-[t / \tau_i(\lambda)])$$

Ecuación 6.1

en donde, $\alpha_i(\lambda)$ son los coeficientes preexponenciales y $\tau_i(\lambda)$ son los tiempos de decaimiento, con $\sum \alpha_i(\lambda) = 1.0$. Utilizando el modelo multiexponencial (6.1), se logran parametrizar las curvas de $I(\lambda, t)$ vs t , a fin de reconstruir la variación del espectro de emisión de la muestra en función del tiempo (desplazamiento dinámico de Stokes).

Para reconstruir, entonces, esta variación temporal de la emisión de la muestra se realiza lo siguiente:

Suponiendo que $F(\lambda)$ es el espectro de emisión, se calcula la cantidad $H(\lambda)$ según la siguiente ecuación:

$$H(\lambda) = \frac{F(\lambda)}{\int_0^{\infty} I(\lambda, t) dt}$$

Ecuación 6.2

que sustituyendo (6.1) en (6.2), e integrando, se obtiene la siguiente ecuación (6.3)

$$H(\lambda) = \frac{F(\lambda)}{\sum_i \alpha_i(\lambda) \tau_i(\lambda)}$$

Ecuación 6.3

Entonces, las funciones de decaimiento de la intensidad normalizadas están definidas por la siguiente ecuación:

$$I'(\lambda, t) = H(\lambda) I(\lambda, t) = \sum_i \alpha'_i(\lambda) \exp(-[t/\tau_i(\lambda)])$$

Ecuación 6.4

en donde, $\alpha'_i(\lambda) = H(\lambda) \alpha_i(\lambda)$.

De esta manera, los decaimientos de intensidad están normalizados, de tal forma que la integral de la intensidad en todo el tiempo del experimento a una longitud de onda, es la misma que la intensidad de emisión a esta longitud de onda en el estado estacionario.

A partir de la función $I'(l,t)$ es posible construir el espectro de emisión desde un $t = 0$ a un $t = \infty$.

6.2 Función de Correlación Temporal $C(t)$.

Una vez obtenidos los puntos de los espectros de emisión a partir de las curvas I vs. t normalizadas, éstos se ajustan a una función de tal forma que se pueda obtener la curva correspondiente al espectro completo de emisión a cada tiempo.

La función de correlación $C(t)$ esta definida como:

$$C(t) = \frac{\nu(t) - \nu(\infty)}{\nu(0) - \nu(\infty)}$$

donde, $\nu(0)$, $\nu(t)$ y $\nu(\infty)$ son las frecuencias (ópticas) que corresponden a los máximos (estos máximos se obtienen a partir de las curvas de ajuste) de los espectros de emisión a $t=0$, $t=t$ y a $t=\infty$, y sólo toma valores entre 0 y 1. Esta función provee una medida del comportamiento dinámico del sistema ya que, el tiempo con el que esta función decae a cero depende, principalmente, de los mecanismos dinámicos de relajación por los cuales el sistema en estudio accede al estado estacionario (fluorescencia).

7. REFERENCIAS

- [1] Turro, J. N., *Modern Molecular spectroscopy*, Sausalito, CA: University Science Books, 1991, p.103.
- [2] Bernath, P. F., *Spectra of Atoms and Molecules*, Nueva York, NY, Oxford University Press, 1995.
- [3] Lackowicz J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Nueva York, NY, Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999, p.114.
- [4] Lackowicz J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Nueva York, NY, Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999, p.186.
- [5] Zewail, A. H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39** (2000) 2586.
- [6] Femtochemistry and femtobiology
- [7] **Challenges and Limitations on Generating Few Cycle Laser Pulses directly from Oscillators**, Kärtner, F. X., Morgner, U., Ell, R., Jirauschek, Ch., Metzler, G., Schibli, T.R., Chen, Y., Haus, H. A., Ippen, E. P., Fujimoto, J., Scheuer, V., Angelow, G, Tschudi, T., Eds. Elsaesser T., Mukamel, S., Murnane, M. M., Scherer, N. F., (Springer- Verlag, Berlin, **2000**, pp. 51).
- [8] Detector óptico con número de serie SV2-FC de THORLABS inc. volumen 16 año 2004.
- [9] Jimenez, R., Fleming, G.R., Kumar, P. V., Maroncelli, M., *Nature*, **369** (1994) 471.
- [10] Gardecki, J. A., Maroncelli, M, *J.Phys. Chem. A*, **103** (1999) 1187.
- [11] Glasbeek, M., Zhang, H., *Chem. Rev.*, **104** (2004) 1929.
- [12] Horng, M. L., Gardecki, J. A., Papazyan, A., M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 17311.
- [13] Gustavsson, T, Cassara, L., Gulbinas, V., Gurzadyan, G., Mialocq, J.-C., Pommeret, S., Sorgius, M., van der Meulen, P., *J. Phys. Chem. A*, **102** (1998) 4229.
- [14] Gregory, R. B., *Protein-Solvent Interactions*, New York, NY, Marcel Dekker, 1995
- [15] Colombo, M. F., Rau, D. C., Parseguian, V. A., *Science*, **256** (1992) 655.
- [16] Launnas, V., Pettit, B. M., *Proteins. Struct. Funct. Genet.*, **18** (1994) 148.

- [17] Pal, S. K., Peon, J., Zewail, A. H., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **99** (2002) 1763.
- [18] Peon, J., Pal, S. K., Zewail, A. H., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **99** (2002) 10964.
- [19] Pal, S. K., Zewail, A. H., *Chem. Rev.*, **104** (2004) 2099.
- [20] Bensasson, R. V., Land, E. J., Truscott, T. G., *Excited States and Free Radicals in Biology and Medicine*, Oxford, Oxford University Press, 1993, cap. 5.
- [21] Kohen, e., Santus, R., Hirschberg, J. G., *Photobiology*, San Diego CA, Academic Press, 1995.
- [22] Kang, H., Lee, K. T., Jung, B., Ko, Y. J., Kim, S. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 12958.
- [23] Pecourt, J-M. L., Peon, J., Kohler, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 10370.
- [24] Ismail, N., Blancafort, L., Olivucci, M., Kohler, B., Robb, M. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 6818.
- [25] Peon, J., Zewail, A. H., *Chem. Phys. Lett.*, **348** (2002) 255.
- [26] Pal, S. K., Peon, J., Zewail, A. H., *Chem. Phys. Lett.*, **363** (2002) 57.
- [27] Polívka, T., Sundström, V., *Chem. Rev.*, **104** (2004) 2021.
- [28] Krueger, B. P., Scholes, G. D., Jimenez, R., Fleming, G. R. J., *Phys Chem. B*, **102** (1998) 2284.
- [29] Schlicke, B., Belser, P., De Cola, L., Sabbioni, E., Balzani, V., *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999) 4207.
- [30] Wuerthner, F., Vollmer, M.S., Effenberg, F., Emele, P., Meyer, D. U., Port, H., Wolf, H. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) 8090.
- [31] Balzani, V., Scandola, F., *Photochemical and Photophysical Devices in Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Oxford, Pergamon Press, 1996, Vol. 10, p. 687 – 746.
- [32] Chong-Yang, L., Bard, A. J., *Acc. Chem. Res.*, **32** (1999) 235.
- [33] Barnett, N. D. R., Mulvey, R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 1573.
- [34] Nichols, M. A., Williard, P.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 1568.
- [35] Cuevas, G., Juaristi, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 7545.
- [36] Crespo-Hernández, C. E., Cohen, B., Hare, P. M., Kohler, B., *Chem. Rev.*, **104** (2004) 1977.
- [37] Schulka, M. K., Leszczynski, J., *J. Phys. Chem. A*, **107** (2003) 5538.

- [38] Siegman, A.E., *Lasers*, Sausalito, CA. University Science Books, 1986.
- [39] McQuarrie, D.A., Simon, J.D., *Physical Chemistry a Molecular Approach*, Sausalito, CA. University Science Books, 1997.
- [40] Svelto, O., *Principles of lasers*, 3rd ed., Plenum Press, Nueva York, NY, 1989.
- [41] Spence, D. E., Kean, P.N., Sibbett, W., *Opt. Lett.*, **16** (1991) 42.
- [42] Reid, G., D., Wynne, K., *Ultrafast Laser Technology in Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers Ed., John Wiley & Sons Ltd. Chichester, 2000, 13644.
- [43] Carter, R. L., *Molecular Symmetry and Group Theory*, Estados Unidos de Norteamérica, John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [44] Huheey, J. E., Keiter, E.A., Keiter, R.L., *Química Inorgánica Principios de Estructura y Reactividad*, México, Harla México, Oxford University Press, 1997.
- [45] Morgner, U., Kärtner, F. X., Cho, S. H., Chen, Y., Haus, H. A., Fujimoto, J. G., Ippen, E.P., Scheuer, V., Angelow, G., Tschudi, T., *Opt. Lett.*, **24** (1999) 411.
- [46] Christov, I. P., Stoev, V. D., Murnane, M. M., Kapteyn, H.C., *Opt. Lett.*, **21** (1996) 1493.
- [47] Backus, S., Durfee III, C. G., Murnane, M. M., Kapteyn, H. C., *Rev. Sci. Instrum.* **69** (1998) 1207.
- [48] Wynne, K., *Ultrafast Laser Technology in Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers Ed., John Wiley & Sons Ltd. Chichester, 2000, 13644.
- [49] Hecht, E., *Óptica*, 3^a ed., Addison Wesley Iberoamericana, Madrid, 2000.
- [50] Peón, J., Hess, G. C., Pecourt, J. L., Yuzawa, T., Kohler, B., *J. Phys. Chem. A*, **103** (1999) 2460.
- [51] Martinez, O.E., *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-23** (1987) 1385.
- [52] Martinez, O.E., *IEEE J. Quantum Electron.* **23** (1987) 59.
- [53] Treacy, E. B., *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-5** (1969) 454.
- [54] Martinez, O. E., *J. Opt. Soc. Am. B*, **3** (1986) 929.
- [55] Rudd, J. V., Korn, G., Kane, S., Squier, J., Mourou, G., Bado, P., *Opt. Lett.*, **18** (1993) 2044.
- [56] Yang, G., Shen, Y. R., *Opt. Lett.*, **9** (1984) 510.

- [57] Fork, R. L., Shank, C. V., Hirlimann, C., Yen, R., Tomlinson, W. J., *Opt. Lett.*, **8** (1983) 1.
- [58] Bordeur, A., Chin, S., L., *J. Opt. Soc. Am. B.*, **16** (1999) 637.
- [59] Reed, M. K., Steiner-Shepard, M. K., Negus, D.N., *Opt. Lett.*, **19** (1994) 1855,
- [60] Martinez, O. E., Gordon, J. P., Fork, R. L., *J. Opt. Soc. Am. A.*, **1** (1984) 1003.
- [61] Cerullo, G., Nisoli, M., Sandro, S., *Appl. Phys. Lett.*, **71** (1997) 3616.
- [62] Dimitriev, V. G., Gurzaydan, G. G., Mikogosyan, D. H., *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, 2a ed., Springer-Verlag, Berlin, 1997.