

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUÍMICA**

“IMPLEMENTACIÓN DE LA TÉCNICA DE ABSORCIÓN
TRANSITORIA CON PULSOS LÁSER
EN EL INSTITUTO DE QUÍMICA”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
Q U I M I C A
P R E S E N T A
M A R I A N A G O N Z Á L E Z V A R G A S

MEXICO, D. F.

2006



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. Silvia del Socorro Pérez Casas

Vocal: Prof. Carlos Amador Bedolla

Secretario: Prof. Jorge Peón Peralta

1er. Suplente: Prof. J. Jesús Hernández Trujillo

2º. Suplente: Prof. David Enrique Ruiz Trejo

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

Asesor

Dr. Jorge Peón Peralta

Sustentante

Mariana González Vargas

Agradecimientos

A mis papás

A mi hermana

A Jorge Peón

A CONACYT

A los suyos en la sopa

A los maestros

A Melkor

A mi Charalito

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	3
1.1 La espectroscopia ultrarrápida	3
1.2 Importancia de la absorción transitoria	4
1.3 Ejemplo de estudio que utiliza la técnica de Absorción Transitoria	5
1.4 Objetivos	7
2. EL LÁSER DE TITANIO:ZAFIRO PARA ESPECTROSCOPIA ULTRARRÁPIDA	8
2.1 Generación de pulsos ultracortos: Oscilador de Ti:Zafiro	8
2.1.1 Introducción	8
2.1.2 Medio de ganancia	9
2.1.3 La cavidad óptica del oscilador de Titanio: Zafiro	11
2.1.4 El efecto óptico Kerr	11
2.1.5 Funcionamiento en "modos acoplados" o "modos fijos" del láser de Titanio:Zafiro	14
2.1.6 Mecanismo de inicio	17
2.1.7 Salida del láser	18
2.1.8 Visión Global	19
2.2 Amplificación	23
2.2.1 Expansor	24
2.2.2 Amplificador	27
2.2.3 Compresor	30
2.3 Generación de luz blanca	32
3. MÉTODO DE INICIO-PRUEBA: ABSORCIÓN TRANSITORIA	36
3.1 Introducción	36

3.2 Dinámica de los Estados Excitados	38
3.3 Principios e Implementación de la Técnica	41
3.4 Análisis de Datos	46
3.4.1 Datos Espectrales	46
3.4.2 Corrección por la dispersión de Luz Blanca	49
4. MANEJO DE MUESTRAS	51
4.1 Nozzle	51
4.2 Celda de rotación y de flujo	52
5. TRATAMIENTO DE SEÑALES	55
5.1 Amplificador tipo lock-in	55
6. APLICACIÓN AL ESTUDIO DE LOS PROCESOS INTRAMOLECULARES	59
6.1 Transferencia intramolecular de protones	59
6.2 Estudio de derivados del ADN	61
7. CONCLUSIÓN	65
8. REFERENCIAS	66

1. INTRODUCCIÓN

1.1 La espectroscopia ultrarrápida

La espectroscopia ultrarrápida engloba el estudio de procesos moleculares en la escala temporal de 10^{-15} s a 10^{-9} s mediante el uso de pulsos de radiación láser. Ésta se ha convertido en una de las áreas de investigación más activas de la fisicoquímica. Durante las dos pasadas décadas el campo ha crecido de manera explosiva y nuevos subcampos, denominados como femtoquímica y femtobiología, han sido creados. La razón detrás de esta explosión es fundamental: la formación y ruptura de los enlaces químicos tiene lugar en la escala de tiempo de femtosegundos ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$), y con técnicas que resuelvan esta escala de tiempo, podemos congelar los estados de transición y otras configuraciones moleculares nunca antes vistas. Inclusive, aún si no hay una transformación de reactivos a productos (cambio físico), podemos observar hasta el más elemental de todos los procesos moleculares. En una escala de tiempo del orden de los periodos vibracional y rotacional, el conjunto de moléculas se comporta coherentemente como trayectoria de una sola molécula cuando el sistema se ha perturbado por la absorción de un pulso de luz. En otras palabras, los pulsos ultracortos de láser pueden ser usados hoy en día para observar e, inclusive, controlar el resultado de reacciones y fenómenos físicos en tiempo real.

Es por esto que el estudio de las reacciones y la dinámica molecular con resolución en femtosegundos ha encontrado un amplio y significativo campo de aplicaciones. En Química, el alcance de la investigación incluye aplicaciones en fase gaseosa, clusters, superficies, interfases y fases condensadas.

En la década de los noventa se descubrieron los láseres auto-modulados basados en un cristal de Zafiro dopado con cationes Ti^{3+} (capítulo 2). Estos osciladores Titanio:Zafiro hoy en día producen pulsos de 50 a 100 femtosegundos rutinariamente y 10-20 fs en configuraciones optimizadas. Con pulsos de esta duración, es posible estudiar la mayoría de la dinámica de los estados moleculares excitados electrónicamente como es la conversión interna y la relajación vibracional interna así como los procesos químicos subsecuentes.

1.2 La técnica de Absorción Transitoria

La absorción transitoria es una técnica espectroscópica del tipo "inicio-prueba", que emplea pulsos ultracortos. Permite monitorear la evolución con el tiempo de los procesos que siguen la fotoexcitación de una muestra. Con ella se obtiene información acerca de la población de moléculas en estados transitorios con tiempos de vida media de tan sólo unas decenas de femtosegundos.

En ésta técnica el pulso luminoso que se obtiene de un láser se divide en dos réplicas con diferente intensidad de acuerdo al tipo de experimento: el pulso de "inicio" y el de "prueba", típicamente el de *inicio* es más intenso. El pulso de *prueba* se retrasa respecto al pulso de inicio por medio de una *etapa de retraso* que corresponde a un par de espejos con los que se controla la distancia recorrida por este pulso, definiéndose así un retraso temporal respecto al pulso de *inicio*. El pulso de *inicio* provoca algún proceso de interés en la muestra y el pulso de *prueba*, que también incide en la muestra, se modifica por los cambios ocurridos en ella. En la mayoría de los casos, el pulso de *inicio* se absorbe llevando a las moléculas a un estado excitado desocupado a temperatura normal. El pulso de

prueba, que llega a la muestra poco tiempo después (del orden de femtosegundos), promueve a las moléculas residentes en este estado excitado transitorio a otro estado excitado. Así, la población del primer estado formado se sondea por la cantidad de luz absorbida del pulso de *prueba*. La función de correlación obtenida (absorbancia vs retraso) contiene información concerniente al decaimiento dependiente del tiempo de la población transitoria creada coherentemente por el pulso de *inicio* en la muestra.

Con esta metodología es posible detectar la presencia de especies de tiempo de vida corta que absorben entre el infrarrojo cercano y el ultravioleta cercano como son: estados de transición, intermediarios de reacción, especies electrónica y/o vibracionalmente excitadas, etc. Así, también se puede seguir su cinética y frecuentemente, también, obtener información sobre su estructura.

1.3 Ejemplo de estudio que utiliza la técnica de Absorción Transitoria

Con el objetivo de poner en perspectiva la técnica, y visualizar sus posibles aplicaciones, se presenta un ejemplo reciente de la literatura.

Transferencia de energía en dendrímeros que contienen un sistema donador-aceptor perileno-terrieno.

G. Schweitzer, S. Jordens, G. De Belder, M. Lor, E. Fron, K. Müllen y F. C. De Schryver.

VIth International Conference on Femtochemistry

Maison de la Chimie, Paris, France. 6-10 julio, 2003

Los dendrímeros son sistemas macromoleculares altamente ramificados cuya estructura puede definirse en un nivel molecular.

Recientes investigaciones dan evidencia de que existe una transferencia de energía entre un donador de perileneimida y un aceptor de terrilenodiimida dentro de dendrímeros rígidos que los contienen. En esta investigación se analizaron los compuestos que se muestran en la **figura 1.1**.

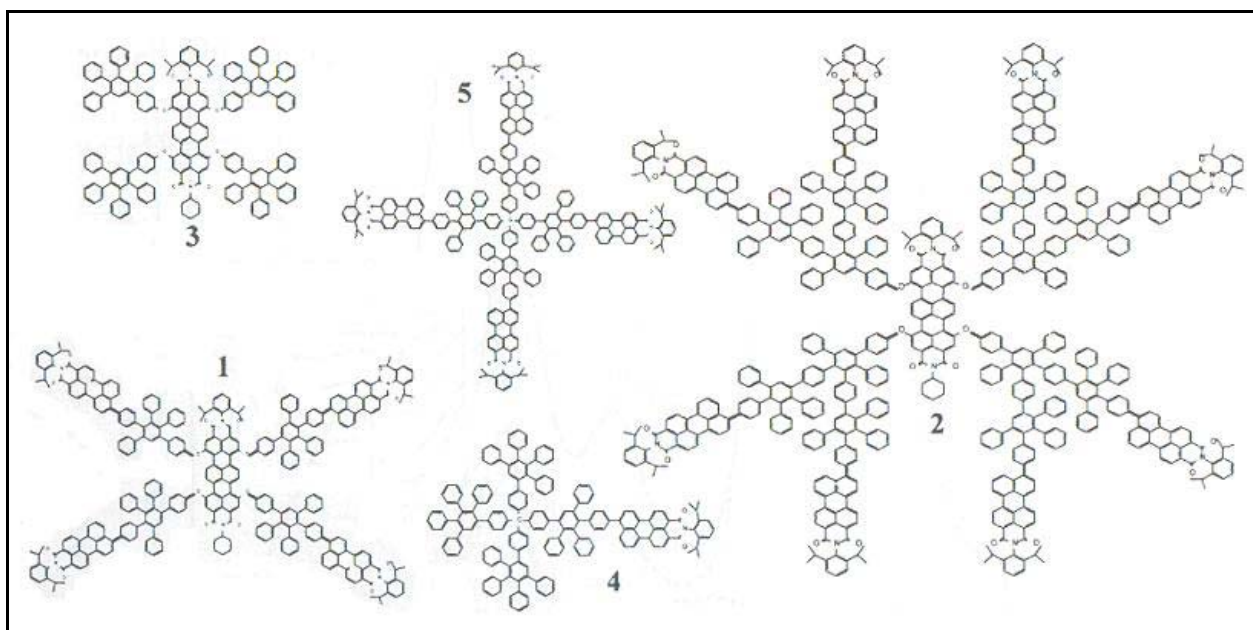


Figura 1.1. Estructura de los compuestos utilizados en esta investigación: 1 – primera generación del dendrímoro, 2 – segunda generación del dendrímoro, 3 – compuesto sólo con terrilendiimida, 4 – compuesto sólo con perileneimida, 5 – primera generación del dendrímoro con una coraza de tetracarboxil

Por medio de la técnica de absorción transitoria se compararon los espectros de absorción transitoria de los dendrímeros 1 y 2 con los compuestos modelo 3, 4 y 5. Se comprobó que al excitar con 495 nm la perileneimida en los dendrímeros pasa a un estado electrónicamente excitado S_1 localizado en este cromóforo de forma casi inmediata; dicha excitación electrónica rápidamente transfiere su energía al centro de terrilenodiimida. La perileneimida regresa al estado electrónico basal S_0 y la sección de terrilenodiimida queda en el estado electrónico excitado S_1 . Estos fenómenos no se hubieran podido conocer en detalle de no ser por el uso de las técnicas de

espectroscopia ultrarrápida, y en particular de la absorción transitoria.

1.4 Objetivos

Hasta ahora, la espectroscopia ultrarrápida con aplicaciones en Química no ha sido un área activa en la investigación científica en México, pero eso cambiará dentro de poco tiempo. Se encuentra en proceso el montaje de un laboratorio en el Instituto de Química con un láser Ti:Zafiro que provea de pulsos de alrededor de 20 fs con el cual se realicen estudios de espectroscopia ultrarrápida aplicada a la Química por primera vez en nuestro país. En esta tesis se describe el diseño de este laboratorio. En particular se abunda en la técnica de absorción transitoria por muestras en solución líquida.

El objetivo principal es crear un valioso documento de consulta y de apoyo para las futuras generaciones de alumnos que se integren al laboratorio.

Gracias a esta instrumentación, en un futuro muy cercano se estudiarán, por ejemplo, diversos aspectos de los procesos fotoinducidos en moléculas con grupos NO y NO₂ que resultan en la disociación del óxido nítrico. Las investigaciones se centrarán entre otros, en dos tipos de compuestos: Los compuestos poliaromáticos nitrados y los complejos de hierro y rutenio con ligantes nitrosilo.

2. EL LÁSER DE TITANIO:ZAFIRO PARA ESPECTROSCOPIA ULTRARRÁPIDA.

2.1 Generación de pulsos ultracortos: Oscilador de Titanio:Zafiro

2.1.1 Introducción

Un láser es un oscilador óptico el cual crea un rayo de luz altamente direccionado que puede tener una frecuencia o longitud de onda precisa o bien, como en este caso, generar pulsos de luz de alta intensidad. Existen tres componentes importantes para todos los láser:

Espejo(s) reflector(es) (High reflector)

El medio de ganancia (Gain medium)

Acoplador de salida/ reflector parcial (Output coupler/ partial reflector)

La región de espacio entre el espejo reflector y el acoplador de salida es denominada la cavidad del láser.

Si los átomos en el llamado medio de ganancia, ubicado dentro de la cavidad, están propiamente "preparados", la luz que pase a través de él será intensificada o amplificada. La preparación se refiere a que en el medio de ganancia tiene que existir una población electrónicamente excitada tal que la incidencia de luz de la longitud de onda induzca el decaimiento de estos estados mediante el proceso de emisión estimulada. Se tiene al espejo reflector en un extremo y en el otro el acoplador de salida, el cual como un reflector parcial sirve para llevar la luz amplificada de regreso al medio de ganancia para mayor amplificación. Sólo la luz, que viaje en trayectorias particulares respecto al espejo reflector y al acoplador de salida, hará los suficientes viajes a través del medio de ganancia sin zigzaguear

fuera de los espejos para ser amplificada significativamente. Este tratamiento preferencial de la luz, viajando en una precisa dirección, es lo que le da al láser la característica de generar un rayo altamente direccionado.

La salida del láser (output) es una muestra de la luz circulante en la cavidad proveída por el acoplador de salida. El acoplador de salida refleja la mayoría de la luz incidente pero permite a una pequeña fracción ser transmitida.

2.1.2 Medio de Ganancia

En la mayoría de los materiales, la luz es generalmente absorbida y no amplificada, pero esto último puede suceder por medio de la emisión estimulada. La explicación atómica de los dos fenómenos es similar, la diferencia radica en el estado inicial del átomo. Los átomos se encuentran a temperatura ambiente en su estado de energía basal y absorben la energía de la luz incidente. Al absorber esta energía el átomo o molécula del medio de ganancia pasa a un estado energético excitado y puede, con la estimulación adecuada, pasar a su estado original ahora emitiendo la energía en forma de luz. Si la luz que estimula es idéntica en longitud de onda a la luz emitida naturalmente por el átomo, entonces más luz de esa precisa longitud de onda será desprendida de la que llegó. Por lo tanto la luz será "amplificada".

Se necesita entonces llevar a los átomos a un estado excitado, ya que a temperaturas normales la mayoría se encuentra en su estado basal y absorberán la luz preferentemente en lugar de emitirla. Se requiere que haya una "inversión de la población", en otras palabras, que haya más átomos en el estado excitado que en el estado basal. El proceso

mediante el cual se logra esto, es referido como "bombeo". Hay muchas formas de lograr esto, en el caso del láser Ti:Zafiro, se utiliza otro láser. Esto es debido a que para lograr la densidad energética local que requiere el láser de Titanio:Zafiro, es necesario enfocar el proceso de bombeo a un volumen muy pequeño dentro del medio de ganancia. Esto solo puede lograrse empleando láser que opere a una longitud de onda donde el medio de ganancia tenga un alto coeficiente de absorción. En este caso, se utiliza un láser de onda continua (Verdi V5, Coherent) que opera a una longitud de onda de 527 nm (muy cercana al máximo de absorción) y que produce 5 W de potencia luminosa altamente coherente.

El material Titanio:Zafiro, es un cristal de óxido de aluminio cristalino (Al_2O_3 : Zafiro) dopado con cationes de Ti^{3+} a una concentración de 0.15% en peso de Ti_2O_3 . El cristal de Ti:Zafiro se ha convertido en el material más común para la generación de los pulsos ultracortos. Desarrollado en los años 90, la técnica que utiliza Ti:Zafiro tiene un "ancho de banda de amplificación" (gain bandwidth) de 680-1100 nm teniendo su máximo alrededor de los 800 nm. Dicho ancho de banda describe el intervalo de frecuencias donde es posible inducir los procesos de emisión estimulada en el material. Según se describe a continuación, este enorme ancho de banda es esencial para la generación de pulsos del orden de 10 femtosegundos.

2.1.3 La cavidad óptica del oscilador de Titanio-Zafiro

En una cavidad láser, sólo ciertas longitudes de onda serán amplificadas dependiendo de los detalles del medio de amplificación y

de los espejos; en nuestro caso, los espejos del láser restringen la longitud de onda aproximadamente a unos 75 nm centrados en 800 nm. Los llamados modos longitudinales de una cavidad láser, se refieren a ondas electromagnéticas estacionarias, de una frecuencia específica que pueden existir de manera estable en una cavidad. Para cualquier modo longitudinal, se debe satisfacer la condición de que un número entero de mitades de longitudes de onda correspondan precisamente a la distancia entre los espejos en los extremos de la cavidad. Como este entero no está especificado puede haber muchas longitudes de onda que satisfagan éste criterio (**figura 2.1**). En el láser de Titanio:Zafiro, es esencial hacer que en la cavidad existan simultáneamente del orden de cien mil modos longitudinales, y es de hecho un proceso de interferencia constructiva y destructiva entre los modos, lo que redundará en la generación de pulsos luminosos en la cavidad. Dicho proceso y el efecto óptico Kerr que lo induce se presentan en las secciones siguientes.

2.1.4 El efecto óptico Kerr

Las propiedades de un haz de luz que atraviesa cualquier material dependen, principalmente, del índice de refracción n del medio. Mientras mayor es n , la velocidad de fase de una onda electromagnética es menor. Si el índice de refracción de un haz láser es diferente para

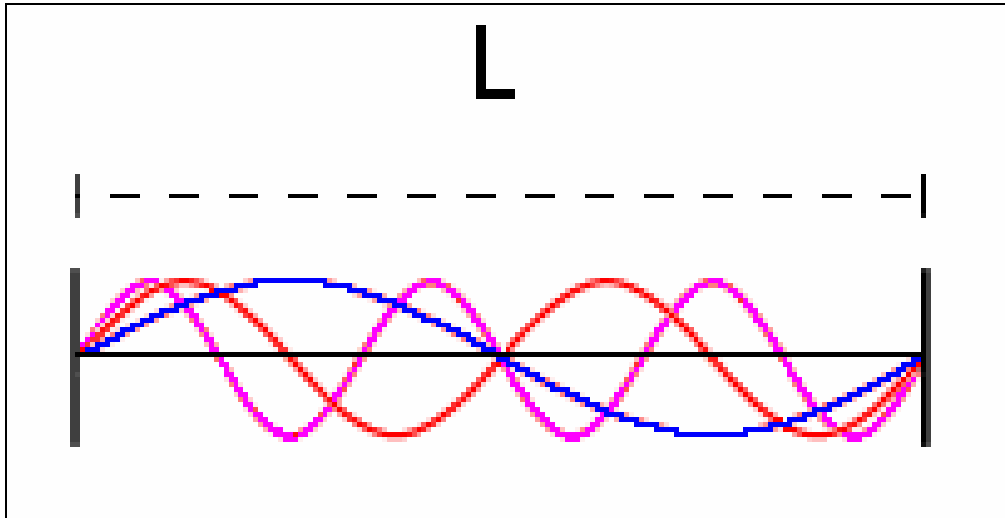


Figura 2.1. Diagrama en el que se muestran tres diferentes modos longitudinales contenidos en la distancia L. Se muestran tres modos diferentes en los colores verde, rojo y azul.

diferentes partes transversales del rayo de luz, el perfil de intensidad del rayo se curvará o de alguna manera se deformará, ya que las diferentes partes de éste estarán viajando a diferente velocidad. Esto se conoce como refracción. Un elemento refractivo común, por ejemplo, son los lentes biconvexos, los cuales son más gruesos en la parte media que en las orillas y así el rayo disminuye más su velocidad en el centro. Esto provoca que la luz se curve hacia el centro y se enfoque. En el caso de los lentes el índice de refracción es el mismo para todo el material, pero hay más vidrio en el centro que en los extremos. Un lente también puede formarse si el índice de refracción es mayor en el centro del material y menor en las orillas.

La manera más común de cambiar el índice de refracción de un material es cambiando su composición química. Sin embargo, el índice de refracción puede cambiar por acción de la misma luz que se está propagando por el material. A una intensidad suficiente, los campos eléctricos del haz de luz pueden distorsionar la nube electrónica de los átomos del material y alterar el índice de refracción del mismo. Este efecto es conocido como el **efecto óptico Kerr**, el cual puede ser descrito por la siguiente ecuación:

$$n(I) = n_0 + n_2 I + \dots$$

donde n_0 es el índice de refracción normal del medio y el término que contiene a n_2 es el índice de refracción no lineal, es decir que depende de la intensidad local. El coeficiente del índice de refracción no lineal es muy pequeño, por ejemplo, para la sílice fundida tiene el valor de $3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$. Así, para intensidades bajas el índice de refracción no lineal no es importante y puede despreciarse, pero para pulsos con energías en el orden de milijoules o mayores, el índice de refracción no lineal se vuelve significativo.

Como la distribución del rayo luminoso en la cavidad es menos intenso en las orillas que en el centro (suponiendo una forma gaussiana del perfil de intensidad de la luz), el índice de refracción neto en el centro será diferente, con lo cual se forma un lente autoinducido gracias al gradiente en el índice de refracción que se forma. El lente formado de esta manera se conoce como lente Kerr. Dicho lente se forma sólo cuando la intensidad de la luz sea extremadamente alta, y mientras ésta esté pasando a través del material. Este fenómeno se encuentra ilustrado en la **figura 2.2**. El efecto Kerr lleva a cabo un papel muy importante en la generación de pulsos de luz en el láser de Titanio:Zafiro según se describe a continuación.

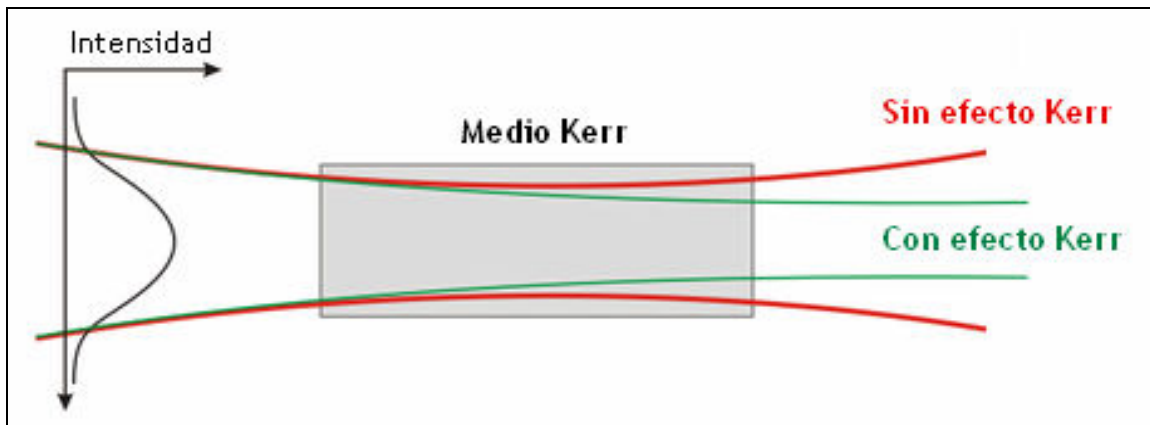


Figura 2.2. Diagrama que ilustra el efecto Kerr. El rayo se enfoca debido al lente instantáneo que se forma por la intensidad de luz con perfil gaussiano.

2.1.5 Funcionamiento en “modos acoplados” o “modos fijos” del láser de Titanio:Zafiro.

Los pulsos ultracortos son generados por láseres con “modos-fijos” (mode-locked), lo cual indica una relación muy precisa entre las fases de las ondas electromagnéticas (modos longitudinales) que existen en la cavidad láser.

Cuando varios modos longitudinales se encuentran coexistiendo dentro de la cavidad láser al mismo tiempo, el campo eléctrico neto corresponde a la suma de los campos asociados a cada modo. Cuando la fase de cada una de las ondas electromagnéticas de la cavidad es completamente aleatoria y no existe relación entre las fases de ningún par de modos, habrá momentos en los que el campo eléctrico de todos los modos se sume para dar una suma intensa y otros en los que la suma sea mucho menos intensa. Se puede demostrar que mientras mayor sea el número de modos la intensidad instantánea será mayor. La **figura 2.3** en su lado izquierdo, muestra la intensidad de la luz al variar el número de modos, manteniendo un valor aleatorio para las fases de cada modo. Por otro lado, si las fases de los modos longitudinales se mantienen en sincronía, es decir,

cuando la diferencia de fase entre cualquier par de modos de frecuencias contiguas es constante (modos fijos), se observa que el fenómeno de interferencia produce pulsos de intensidad mucho mayor, y que se mantiene prácticamente igual a cero a cualquier otro tiempo. A esto se refiere el "fijar" los modos y así referirse a la técnica de modo-fijo. Mientras más modos son fijados, mayor es la intensidad del pulso además de que su duración es mucho menor. Esto se ejemplifica en las gráficas del lado derecho de la **figura 2.3**. El período de repetición de los pulsos en fases fijas corresponde al tiempo de recorrido total de un pulso en la cavidad del láser de Titanio:Zafiro.

La condición de modos fijos o modos acoplados se alcanza con la acción del lente Kerr instantáneo en el cristal de Titanio:Zafiro en la cavidad del oscilador (ver figura 2.3). La intensidad del láser en estado de modos fijos puede alcanzar niveles de cerca de $10^{11} \text{ W cm}^{-2}$, que es suficiente para enfocar el rayo conforme éste viaja a través del medio de ganancia. Así, la intensidad instantánea de los pulsos de luz con modo-fijo es suficiente para formar éstos lentes, pero la débil intensidad del láser cuando opera con modos en fase aleatoria no lo es. Por lo tanto, este tipo de lente sólo se forma con la incidencia de un pulso en modo-fijo. El lente Kerr local, hace más angosto al perfil transversal del rayo, sólo para pulsos en modo-fijo. De hecho, los espejos de la cavidad son ajustados de tal manera que el efecto láser solo sea estable cuando el

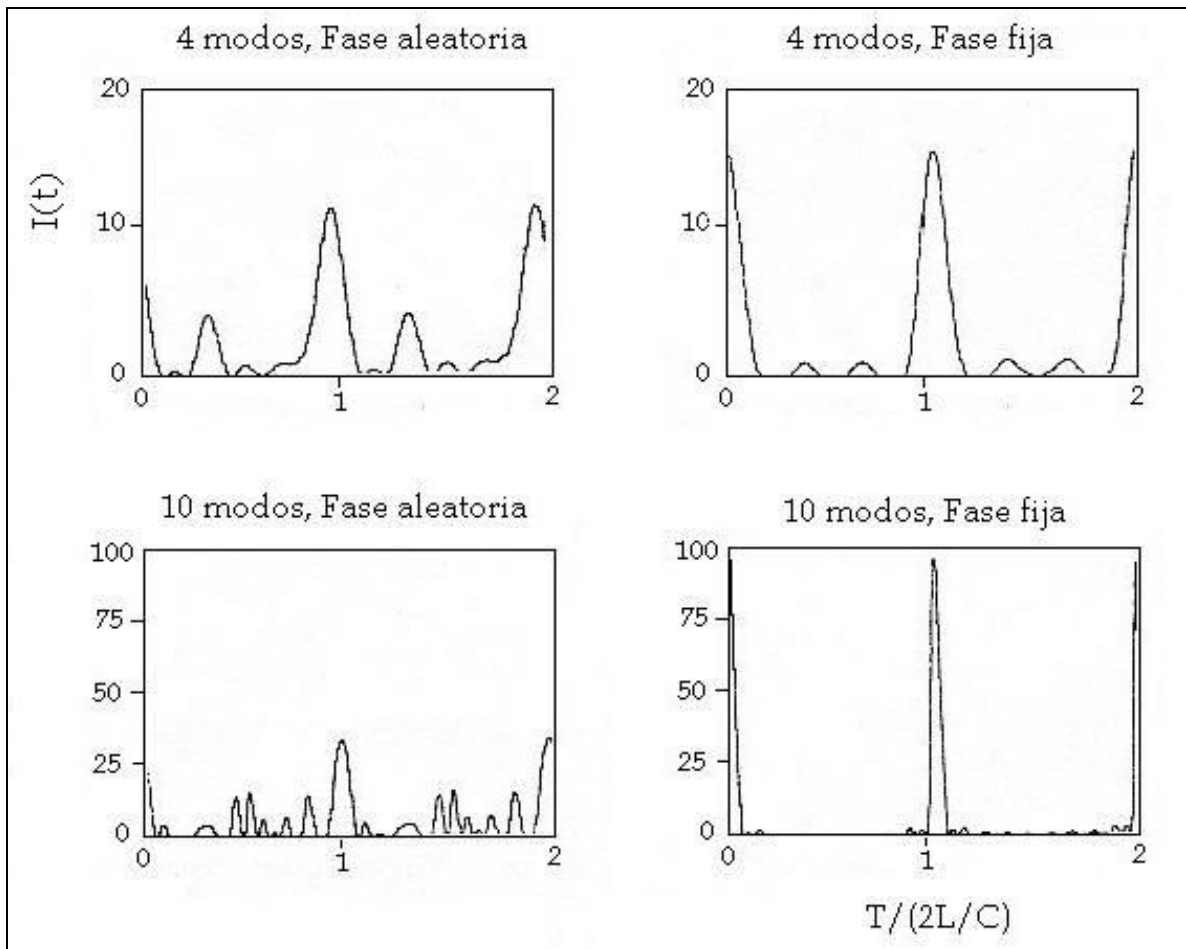


Figura 2.3. Intensidad de la luz con la variación en el número de modos longitudinales. Se grafica Intensidad luminosa en unidades arbitrarias, contra tiempo en unidades de "tiempo de recorrido de una cavidad de longitud L a la velocidad de la luz C ".

haz de luz sufre la distorsión inducida por el lente Kerr, gracias a lo cual la cavidad es forzada a operar en la condición de modos fijos. En otras palabras, el lente Kerr acopla temporalmente los modos espaciales y mantiene de esta manera la relación de fases que se desea (fases fijas). El proceso con el que se induce este funcionamiento se describe a continuación.

2.1.6 Mecanismo de inicio del modo de fases fijas

Normalmente, en un láser como el Ti:Zafiro, sólo uno o dos modos longitudinales operan simultáneamente. Como ya se analizó, la suma de tan sólo dos modos no será suficiente para tener una intensidad instantánea suficientemente alta. Un pre-requisito para tener pulsaciones de alta intensidad es que el láser sea obligado a operar con la mayor cantidad de modos longitudinales como sea posible. Para esto, se necesita un "mecanismo de inicio" para crear un pico de intensidad suficiente para iniciar el sistema.

De todos los modos longitudinales que se pueden tener, hay algunos que son más probables que otros. Los modos mismos pueden ser desplazados en longitud de onda cambiando la longitud de la cavidad, por lo que se tendrá un diferente "paquete" de longitudes de onda que satisfagan el criterio espacial de la cavidad. Si la longitud de la cavidad es modificada lo suficientemente rápido, los modos recientemente desfavorecidos (modos previos) dejarán átomos disponibles para nuevos modos y así habrá un periodo durante el cual ambos puedan existir simultáneamente. Entonces, se habrá creado una condición transitoria bajo la cual la salida del láser contiene más modos longitudinales de lo que es normalmente posible.

Una vez que una gran cantidad de modos longitudinales coexisten, las intensidades instantáneas producidas pueden iniciar la formación del lente Kerr y el proceso de modos-fijos comienza. Una vez que es iniciado el proceso, continuará sin la necesidad de un mecanismo de inicio, con lo que la rápida variación de la longitud de la cavidad puede ser detenida.

Un dato curioso, es que a veces para lograr que el láser cambie de modo continuo a modo pulsado se le da un pequeño golpe. El golpe

retumba, y esto altera por un momento la cavidad del láser, lo que puede inducir un pico aleatorio que empieza el proceso de modos-fijos.

2.1.7 Salida del láser

Dentro de la cavidad de un láser de modos-fijos (mode-locked), un pulso corto de luz viaja de ida y de regreso entre los espejos. En cada viaje una pequeña porción del pulso escapa por el espejo de salida para formar la salida (output) del láser. El tiempo entre pulsos es igual al tiempo que le toma a la luz hacer un viaje redondo entre el acoplador de salida y el espejo reflector, este tiempo es aproximadamente 13.2 ns. El inverso de este tiempo nos da el número de pulsos por segundo, comúnmente llamado el frecuencia de repetición (repetition rate) que usualmente es de cerca de 75 Megahertz.

Una vez que el pulso es formado en la cavidad. La mayoría de los átomos que se encontraban en el estado excitado, preparados para emitir, han sido estimulados para hacerlo por el paso del pulso a través del medio de ganancia. Por un periodo de tiempo después de esto, no hay suficientes átomos en el estado excitado para formar y amplificar otro pulso. Esto significa que sólo se forma un pulso a la vez, y la salida del láser consiste en una muestra de este pulso conforme incide periódicamente en el espejo de salida. Este tren de pulsos es fácilmente distinguible al conectar un diodo detector a un osciloscopio de alta velocidad.

2.1.8 Visión Global

La cavidad básica de un oscilador se muestra esquemáticamente en la **figura 2.4**. El láser es bombeado por aproximadamente 5 W de una fuente de láser de onda continua (CW) a ~ 527 nm (en nuestro caso, un láser Verdi V5, Coherent) . Esta luz se enfoca en la barra de Ti:Zafiro, colinealmente con el eje del láser, a través de la parte posterior de uno de los espejos. La cavidad consiste en la barra de Ti:Zafiro con un corte con el ángulo de Brewster, de 4 milímetros o menos de longitud, dopada para absorber cerca del 80% de la radiación bombeada incidente, dos espejos cóncavos colocados alrededor de ella, un espejo reflector y un acoplador de salida (ya mencionados). Un par de prismas de sílice fundida con corte de ángulo de Brewster se colocan en la cavidad para controlar la dispersión temporal de los pulsos (también conocido como chirpeo), introducida en el cristal de Titanio:Zafiro del láser. Dicha dispersión se presenta debido a la variación del índice de refracción del material como función de la frecuencia en el ancho de banda del láser; lo cual conduce a una dispersión de la fase de modos longitudinales, la cual debe corregirse para recobrar la condición de modos-fijos. Esta compensación de la dispersión temporal en cavidad, junto al efecto del lente de Kerr, del que ya se habló, es una parte intrínseca del proceso de la formación del pulso.

Esta configuración genera pulsos de 30 fs centrados en 800 nm con una energía de 5 nJ con una frecuencia de repetición de ~ 80 MHz. Usando una barra más corta, pulsos más cortos han sido obtenidos pues la dispersión se compensa mejor y los efectos de enfoque del espacio-tiempo son controlados.

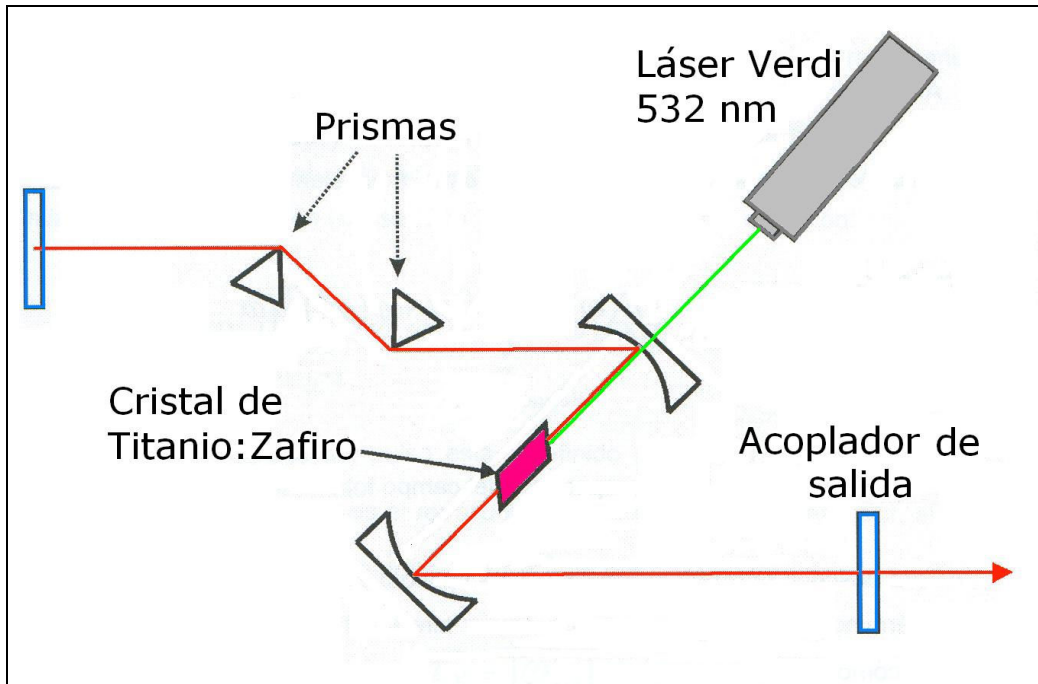


Figura 2.4 Diagrama de un oscilador de Ti:zafiro que muestra la disposición de la cavidad.

En la **figura 2.5** se muestra con mucho más detalle un diagrama del oscilador instalado recientemente en el Instituto de Química de la UNAM.

El ángulo de incidencia del láser generado por el cristal de Titanio:Zafiro con los espejos cóncavos es de $\sim 22^\circ$. Nótese que en esta implementación del oscilador los siguientes espejos c, e, g, h y l son únicamente usados para reducir el área ocupada por el dispositivo (es decir, se inducen algunos reflejos adicionales en la cavidad). Los espejos retro-reflector y el acoplador de salida son el a y el f respectivamente.

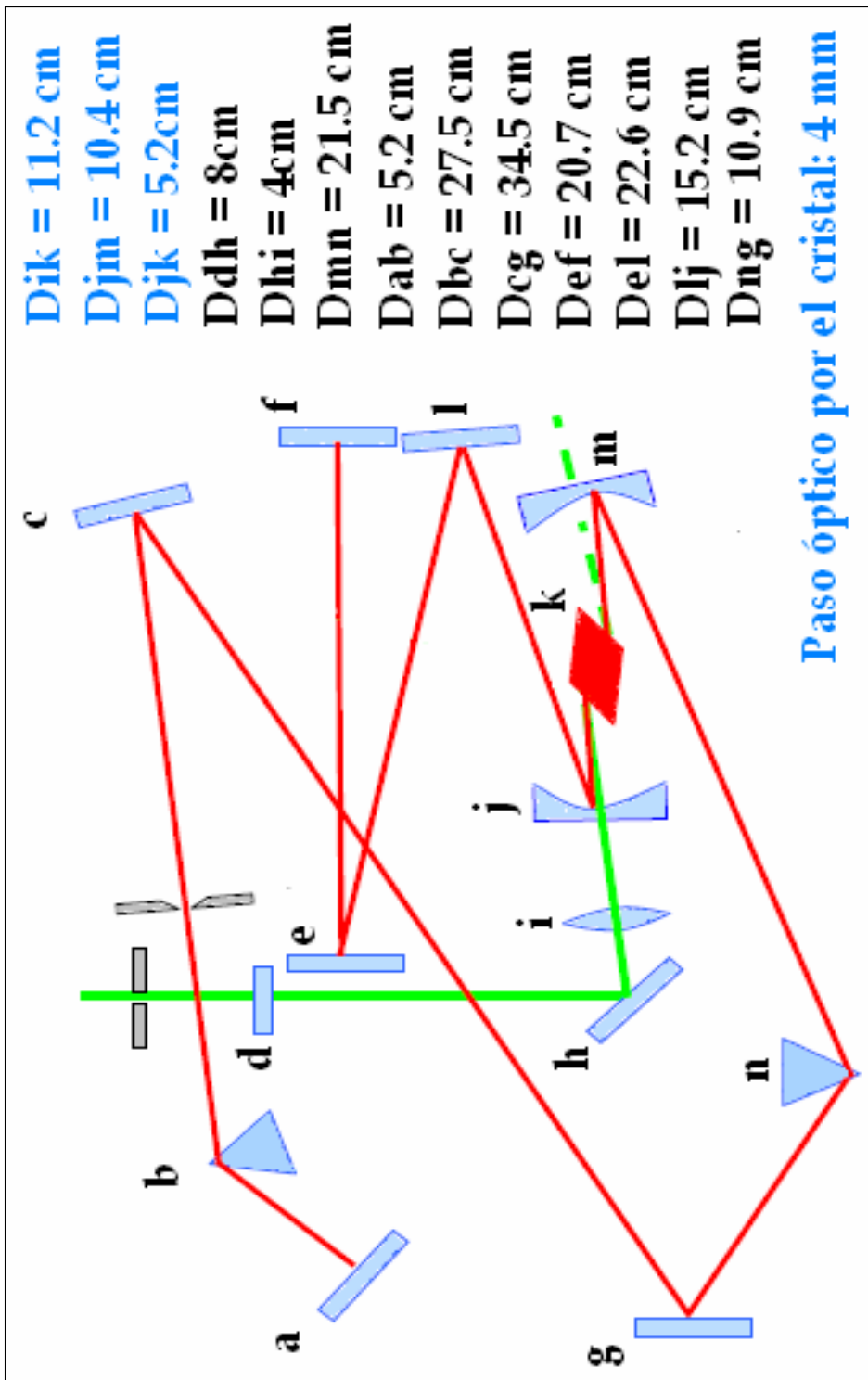


Figura 2.5. Diagrama del Oscilador de Titanio:Zafiro en el Instituto de Química. Los dispositivos son: a, c, e, g, h y l espejos; d plato de ondas ($\lambda/2$); j y m espejos cóncavos; b y n prismas; f el acoplador de salida; y k el cristal de Titanio:Zafiro. En rojo se muestra el recorrido del haz emitido por el cristal de Titanio:Zafiro, en verde se muestra el láser de bombeo.

En las siguientes figuras se muestran fotos del oscilador de Titanio:Zafiro instalado. (**Figuras 2.6 y 2.7**)

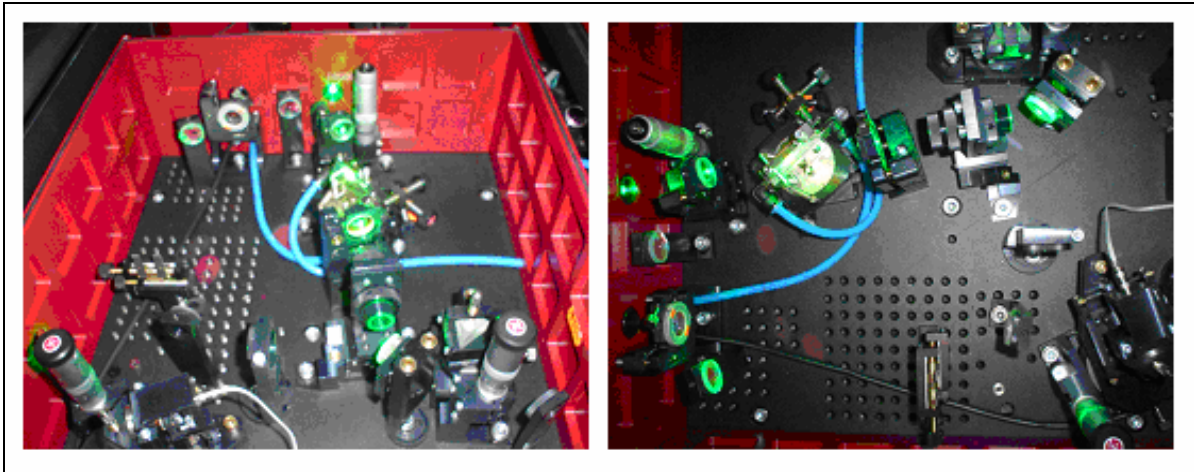


Figura 2.6. Dos vistas generales del compartimiento en el que se encuentra implementado el oscilador en el Instituto de Química.

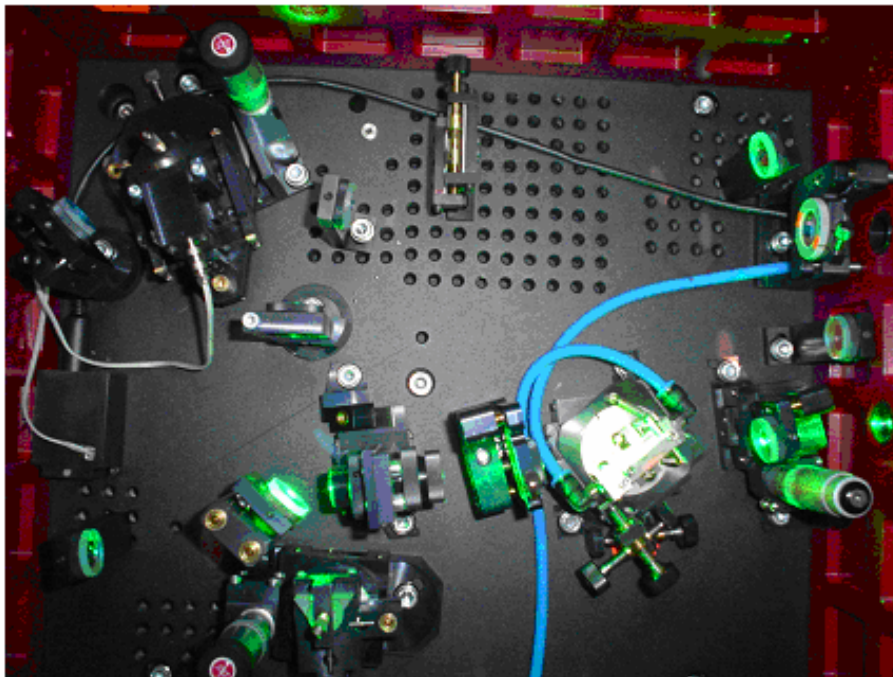


Figura 2.7. Vista del oscilador idéntica a el diagrama presentado en la figura 2.4.

En la **figura 2.7** podemos apreciar la distribución de los componentes del oscilador comparando con la **figura 2.5**. La parte más luminosa que se aprecia en la fotografía es donde se encuentra el cristal

Titanio:Zafiro, el cual está siendo bombeado por el láser Verdi (cuya longitud de onda es de 527 nm, por lo que se aprecia en color verde).

2.2 Amplificación

Los pulsos formados en el oscilador primario no poseen la intensidad suficiente como para realizar estudios de espectroscopia ultrarrápida; en esta etapa tan solo se han generado los pulsos ultracortos, por lo que éstos tienen que ser amplificados.

La amplificación de los pulsos del orden de nanojoules a milijoules es complicada debido a los máximos de energía implicados, los cuales resultan extremadamente altos. Un pulso de 1 mJ de 20 fs enfocado en punto con un tamaño de 100 μm tiene un flujo de energía de $5 \times 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$. El daño en materiales ópticos se da tan sólo a unos cuantos GW cm^{-2} , energía con una magnitud mil veces menor. Por lo tanto, se requiere reducir la energía instantánea del pulso durante la amplificación. El problema es superado con la técnica que tiene como nombre *Amplificación de pulsos dispersos* (cuyo nombre en inglés es: Chirped pulse amplification) (**figura 2.8**). Esta técnica también tiene la ventaja de eliminar efectos no-lineales en los materiales del amplificador, como son procesos de *autoenfoque* y *automodulación de la fase*, los cuales modifican de manera no deseable las propiedades temporales de los pulsos durante su amplificación.

Así pues, los pulsos que resultan del oscilador primario son enviados por un conjunto de componentes ópticos (expansor de pulsos), que los provee de una dispersión temporal muy grande, y necesaria para su posterior amplificación (precisamente el tipo de dispersión que se necesitó corregir en el oscilador mediante los prismas). A continuación, la intensidad de los pulsos es incrementada por un

factor de $\sim 1,000,000$ en un amplificador bombeado a su vez, por un láser pulsado de Nd-YLF, con una frecuencia de repetición de 1 kHz. Finalmente otra serie de componentes ópticos (compresor de pulsos) remueve la dispersión inducida en la segunda etapa para reconstruir las propiedades temporales de los pulsos después de su amplificación.

El resultado final son pulsos de duración de ~ 30 femtosegundos ($\sim 50 \times 10^{-15}$ segundos) y con intensidad en el orden de milijoules, suficiente para realizar estudios de espectroscopia ultrarrápida.

2.2.1 Expansor

El expansor es un dispositivo óptico que consta de un telescopio de magnificación, que mediante el uso adecuado de rejillas de difracción, logra la dispersión temporal del pulso necesaria para su amplificación (**figura 2.9**).

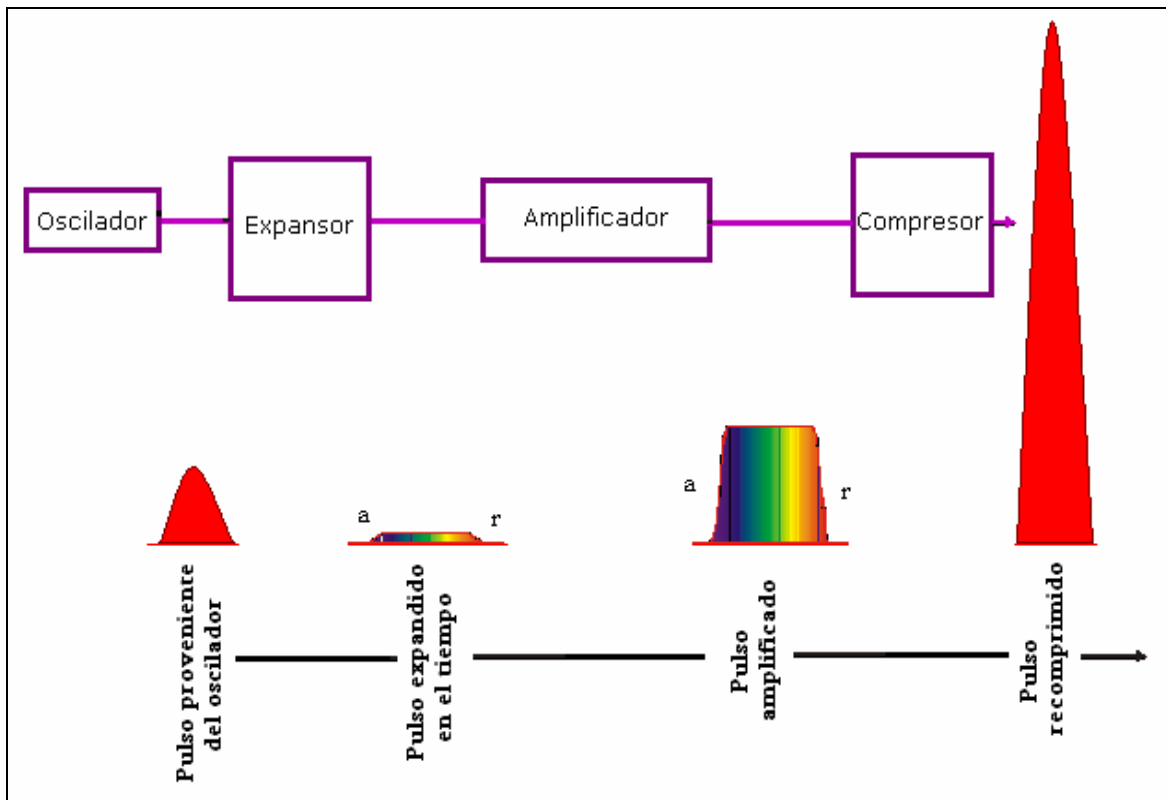


Figura 2.8. Diagrama mostrando el principio de la amplificación de pulsos dispersos (Chirped-pulse amplification (CPA)). El pulso de salida del oscilador es expandido en el expansor, de tal forma que los componentes de frecuencia "roja" (r) viajan adelantados de los azules (a). La intensidad del pulso se reduce en el proceso. El pulso expandido es amplificado en el amplificador antes de ser re-comprimido en el par de rejillas en el expansor.

El diseño es tal, que los diferentes componentes espectrales del pulso recorren diferentes distancias¹. Esto induce un desfase entre las diferentes frecuencias o componentes espectrales con lo que se dice que el pulso se dispersa. A esta dispersión se le da el nombre de *dispersión del retardo de grupo*, GDD por sus siglas en inglés. Las unidades de GDD son de tiempo sobre frecuencia (por ejemplo, $\text{fs}/\text{fs}^{-1} = \text{fs}^2$), y mide, la diferencia de tiempo de arribo al punto en el espacio, entre los extremos espectrales del pulso, por unidad de ancho de banda espectral.

¹ Los componentes espectrales son las diferentes longitudes de onda que viajan juntas formando el pulso.

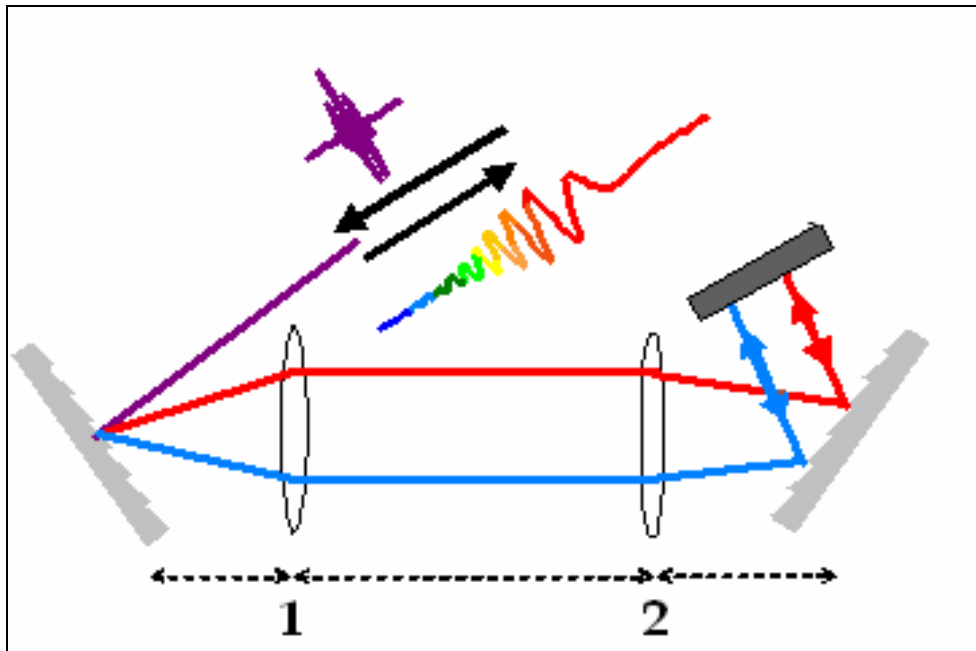


Figura 2.9. Diagrama del expansor de pulsos

La ecuación para el cálculo de la GDD de un expansor de pulsos es:

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

donde f es la distancia focal de los lentes, a es la distancia del lente 1 a la rejilla de difracción y b es la distancia del lente 2 a la segunda rejilla de difracción; ω_0 es la frecuencia central del pulso y d es la separación de las líneas de difracción de las rejillas. Típicamente, la duración del pulso se incrementa de 30 fs a 100 ps o más para una eficiente extracción de la energía acumulada. Nótese que en este caso, a GDD en este caso tiene signo positivo para $f > s_2 = s_1$.

En la **figura 2.10** se muestra un diagrama del expansor tal cual está instalado en el Instituto de Química. Se puede notar que se tiene una rejilla de difracción en lugar de dos, lo cual se compensa colocando

un espejo de duplicación. También, este esquema ocupa un espejo cóncavo en lugar del lente indicado en la figura 2.8.

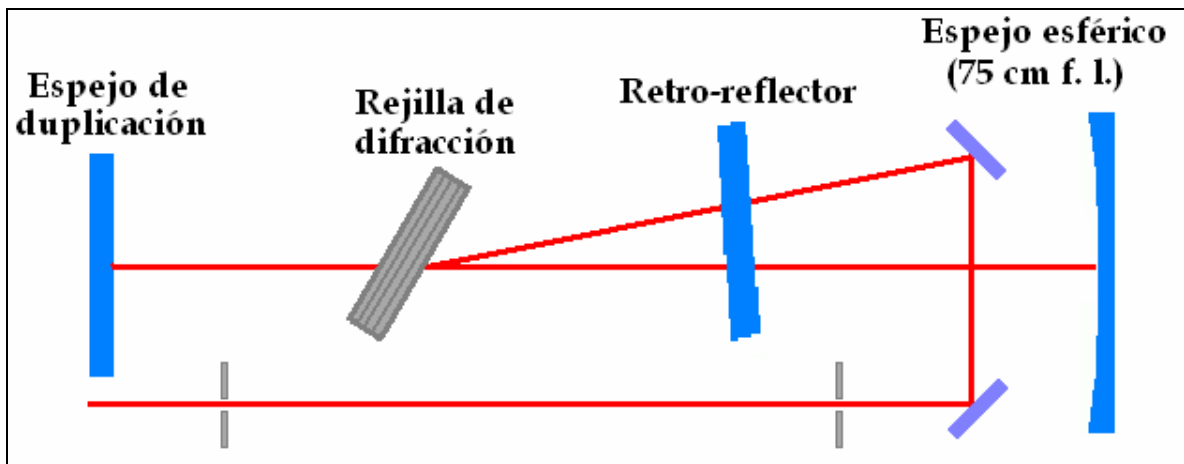


Figura 2.10. Esquema del Expansor de pulsos implementado en el Instituto de Química de la UNAM

Esto se debe a diferentes razones. Al disminuir el número de rejillas de dos a uno, se minimizan los efectos negativos de la aberración cromática causados por éstas mismas. También, es más sencilla la alineación del equipo, además de que se optimiza el espacio. La distancia entre el espejo cóncavo y la rejilla de difracción es de 54 cm.

2.2.2 Amplificador

El cristal de Ti:Zafiro es un medio de amplificación ideal debido a su largo tiempo de almacenamiento de energía ($3 \mu\text{s}$) y a su alto flujo de saturación (1 J/cm^2). Consideraremos dos esquemas de amplificación: el amplificador regenerativo y el amplificador de multipasos. Ambos operan a 1 kHz (es decir, se amplifica un pulso cada milisegundo), y son bombeados por un láser pulsado a la misma

frecuencia. Este láser de bombeo puede a su vez ser bombeado por una lámpara flash o bombeado por diodos.

En la **figura 2.11** se muestra un arreglo para la amplificación regenerativa. Un pulso expandido en tiempo a ~ 100 ps con una polarización vertical (dada por el oscilador), entra al amplificador utilizando una celda Pockels. Esto se lleva a cabo cambiando el voltaje en dos etapas, primero por un cuarto de onda, para atrapar el pulso en la cavidad del amplificador, y después a un medio de onda para su salida. Usualmente, el pulso viaja 12 veces a través del medio antes de que éste se sature. Un rotor de Faraday se utiliza para aislar el pulso de salida con el pulso de entrada.

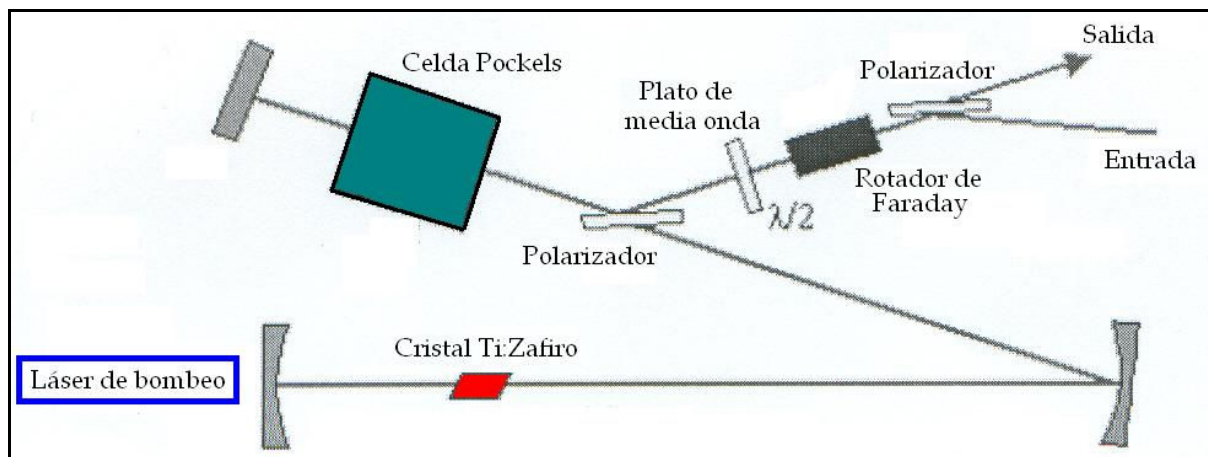


Figura 2.11. Amplificador Regenerativo

Otra alternativa es el esquema de amplificación en multipasos. En la **figura 2.12** se muestra un arreglo de este tipo de amplificador. Una celda Pockels se utiliza para inyectar un solo pulso del tren de pulsos a 80 MHz al amplificador haciendo ~ 8 pasos en un tramo muy estrecho en cada ciclo, antes de salir de la cavidad. El láser de bombeo tiene una frecuencia de repetición de 1 kHz, la celda Pockels lleva a cabo la sincronización para que se amplifique un pulso cada 10 ns. El cristal de Ti:Zafiro es bombeado por pulsos de un láser de

Neodimio:YLF (Quantronics). Los pulsos del láser de bombeo tienen una longitud de onda de 527 nm (en el máximo de absorción del cristal) y una energía de hasta 10 mJ, con una duración de decenas de nanosegundos. A cada paso del pulso de 800 nm por el cristal, la energía se incrementa rápidamente pues éste lo cruza en múltiples ocasiones. Esto se logra por medio de una *cavidad confocal inestable*, el cristal se coloca en medio de dos espejos esféricos de distancias focales un poco diferentes (30 y 28 cm aprox.). Ambos espejos cuentan con un orificio en el medio para permitir la entrada del pulso de bombeo y la salida del pulso amplificado. El pulso tiene menos pérdidas en este arreglo, ocurre mucho menos dispersión y sólo pasa una vez a través de la celda Pockels. Nótese que para esta técnica, no se necesita un rotor de Faraday.

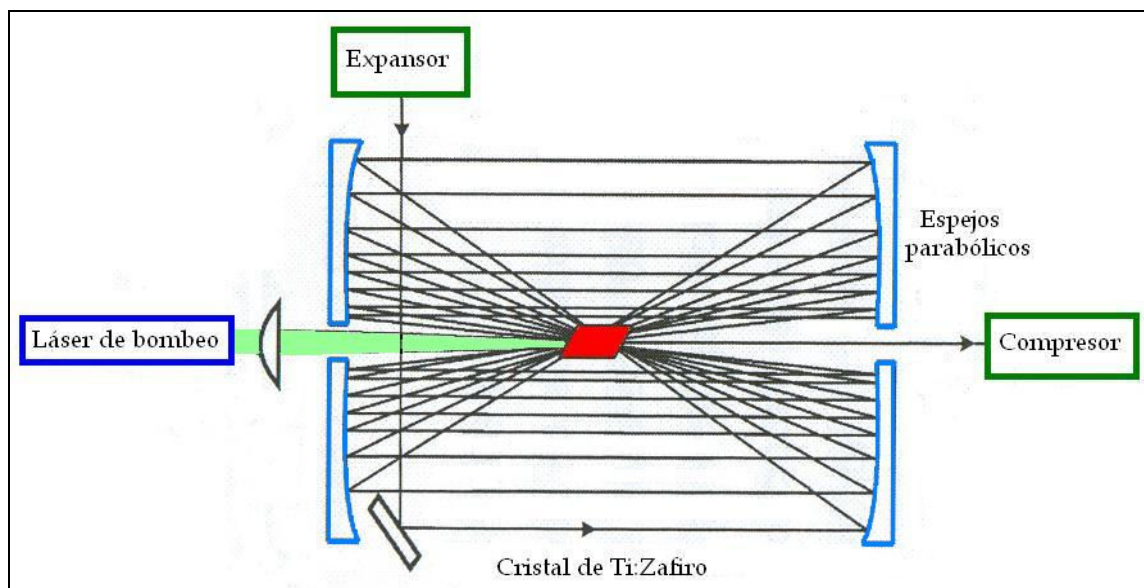


Figura 2.12. Amplificador multipasos

En la **figura 2.13** se muestra el compartimiento de amplificación instalado en el Instituto de Química.

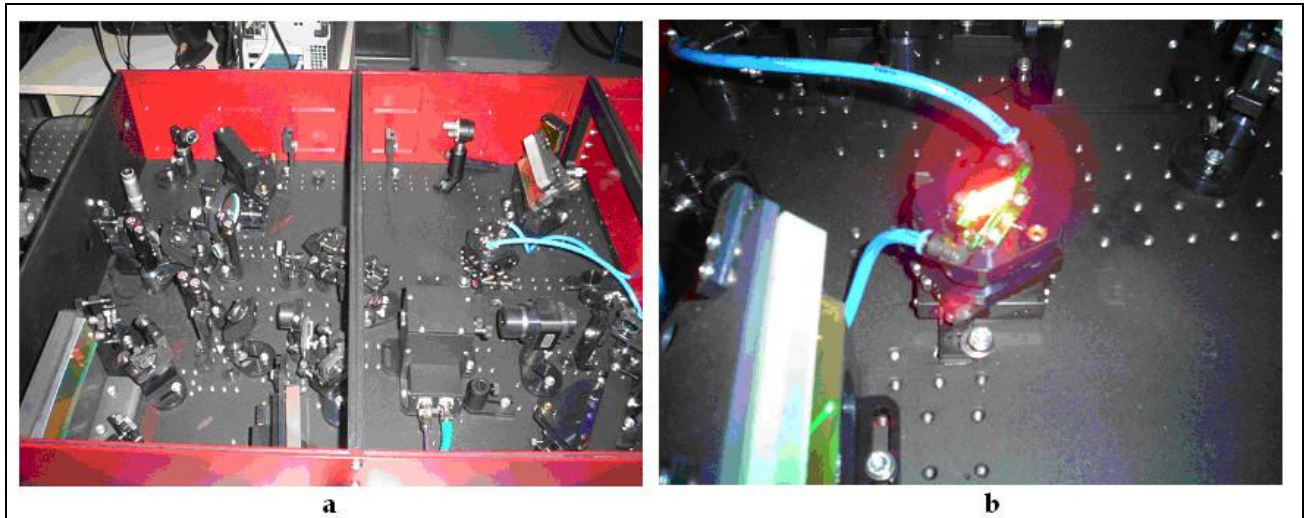


Figura 2.13. Fotos del Amplificador de pulsos dispersos que se encuentra en el Instituto de Química de la UNAM

En la imagen **a** se muestra en la parte inferior el expansor, en la parte media el amplificador multipasos, y en la parte superior, el expansor de pulsos. En la imagen **b** podemos apreciar el cristal de Titanio:Zafiro del amplificador siendo bombeado.

2.2.3 Compresor

El compresor elimina la dispersión inducida por el expansor y por el paso del pulso a través del amplificador. En la **figura 2.14** se muestra el dispositivo. Consta de dos rejillas de difracción y un espejo retro-reflector. Las distancias y los ángulos se pueden ajustar de tal forma que la GDD sea en magnitud idéntica a la GDD del expansor, pero con signo contrario, para así recobrar la estructura temporal original del pulso. La dispersión inducida se puede calcular con la siguiente ecuación:

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

donde ω_0 es la frecuencia central del pulso, λ_0 es la longitud central del pulso y d es la separación de las líneas de difracción de las rejillas. La GDD inducida por el compresor tiene signo negativo, así cancela la dispersión positiva inducida por el expansor y por el paso del pulso a través de los distintos materiales de los componentes ópticos.

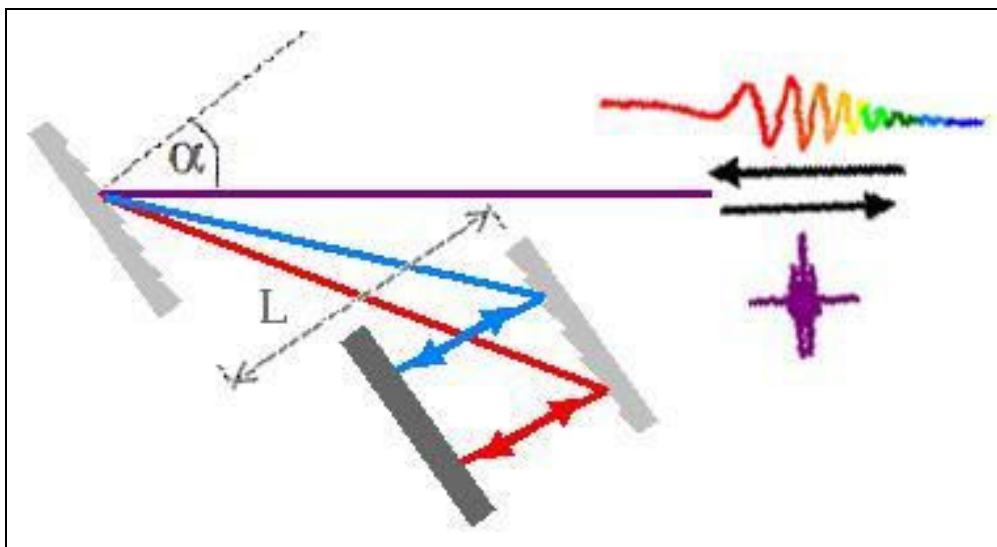


Figura 2.14. Esquema del funcionamiento del Compresor

En la **figura 2.15** se muestra el compresor de pulsos instalado. La distancia entre la primera y la segunda rejilla de difracción es de 56 cm.

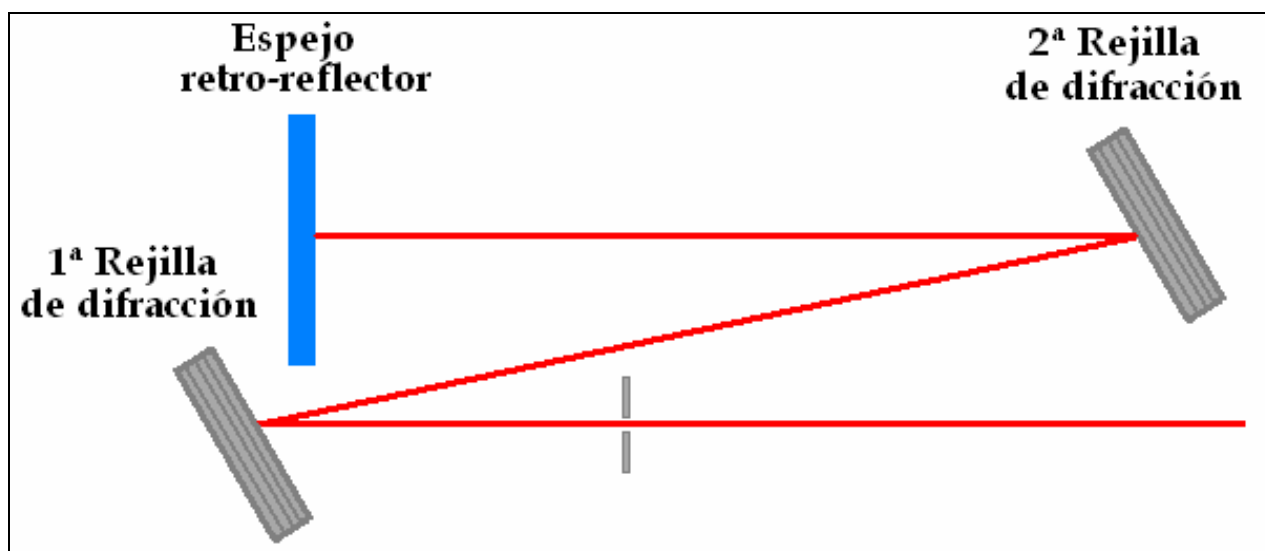


Figura 2.15. Compresor de Pulsos en el Instituto de Química de la UNAM.

2.3 Generación de luz blanca

Para hacer espectroscopia de absorción transitoria, es necesaria la generación de luz blanca para así poder trabajar con distintas longitudes de onda en el espectro visible. Esto se logra de la siguiente manera.

A altas intensidades, como las que se alcanzan con un pulso láser ultracorto amplificado ($\sim 10^{15} \text{ W cm}^{-2}$), el índice de refracción de cualquier medio se convierte en una función de la intensidad de la luz incidente. Este efecto, el cual tiene como nombre el **efecto óptico Kerr** (EOK), del que ya hemos hablado, se puede describir por medio de la siguiente ecuación

$$n(I) = n_0 + n_2 I(t) + \dots \quad (1)$$

donde n_0 es el índice de refracción normal del medio y n_2 es el índice de refracción no-lineal. Así, el valor instantáneo de n depende de la intensidad $I(t)$.

El EOK puede tener un efecto importante cuando un pulso con duración de decenas de femtosegundos viaja a través de un medio pues los valores de intensidad que se alcanzan cuando éste se enfoca son comparables al índice de refracción no-lineal .

Para entender cómo el EOK puede modificar las propiedades espectrales de un pulso ultracorto, tenemos que considerar cómo el índice de refracción no-lineal modifica la fase temporal del pulso. Describiremos el campo eléctrico de un pulso ultracorto viajando en la dirección x , con la siguiente ecuación

$$E(t,x) = A(t,x) \exp [j (\mathbf{w}_0 t - \kappa x)] \quad (2)$$

En este caso la fase temporal total de la onda es

$$\phi = \mathbf{w}_0 t - \kappa x \quad (3)$$

donde \mathbf{w}_0 es la frecuencia angular central de la distribución espectral. El término κ , llamado número de onda angular, se puede expresar en términos del índice de refracción, que a su vez depende de la intensidad, de la velocidad de la luz y de la frecuencia angular central de la onda.

$$\kappa (n(I)) = \mathbf{w}_0 n(I) c^{-1} \quad (4)$$

Así la ecuación (3) queda de la siguiente manera

$$\phi = \mathbf{w}_0 t - [\mathbf{w}_0 (n_0 + n_2 I) / c] x \quad (5)$$

La frecuencia angular instantánea de un pulso $\omega(t)$ de un pulso es la rapidez de cambio de la fase temporal total. Entonces, para conocer la frecuencia instantánea del pulso se tiene que derivar la fase en función del tiempo.

$$\omega(t) = \frac{\partial(\omega_0 t - \kappa x)}{\partial t} = \omega_0 - \left[\frac{\omega_0 n_2 x}{c} \right] \frac{\partial I}{\partial t} \quad (6)$$

Lo más importante que se tiene como resultado es que la frecuencia instantánea depende de la intensidad del pulso. En este caso el perfil de intensidad que se tiene para los pulsos generados por el oscilador es gaussiano. Con este perfil de intensidad, la derivada toma valores negativos y positivos (**figura 2.16**). Se obtiene un abanico de frecuencias alrededor de la frecuencia central original ω_0 . En otras palabras, el espectro del pulso se ha ensanchado debido a una interacción no-lineal. Si un solo pulso modifica sus propias características de esta manera, se dice que ha ocurrido un efecto de *automodulación de la fase*.

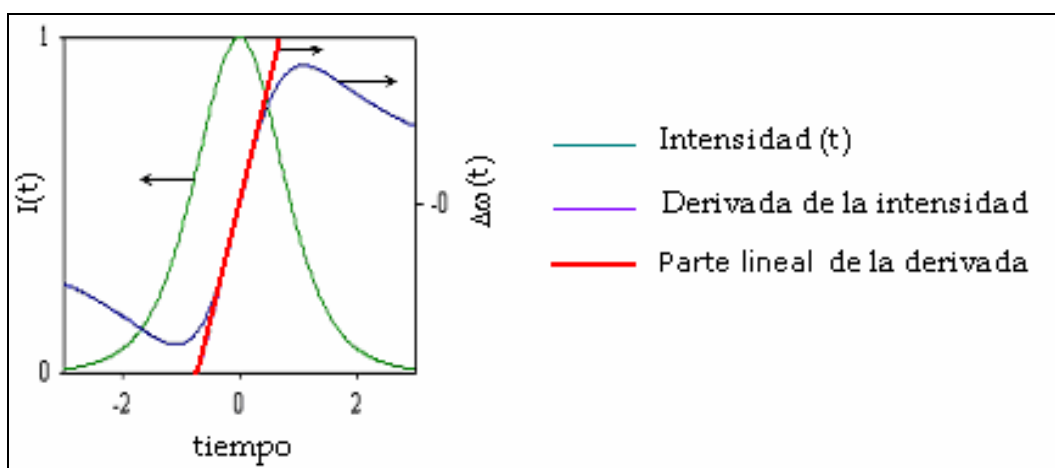


Figura 2.16. Perfil de intensidad de la luz

Así pues, el pulso que inicialmente contaba con una distribución espectral gaussiana de 785 a 825 nm (en el área del infrarrojo cercano), pasa a ser un pulso con una distribución espectral que va de 400 a 1000 nm (en el área de la luz visible). Por esta razón, este tipo de ensanchamiento del pulso se conoce como *generación de luz blanca*.

En la práctica aprovechar este fenómeno es sencillo. Se tiene que enfocar el haz láser amplificado que se desea ensanchar en un medio transparente como puede ser fluoruro de calcio, sílice fundida o agua líquida, por citar los materiales más comunes; y la luz blanca se generará. Tal vez el detalle más importante a cuidar, es que la potencia del pulso enfocado no sea tal que pueda llevar al daño de componentes ópticos o a la producción de múltiples rayos, lo cual haría al haz obtenido muy inestable.

3. MÉTODO DE INICIO-PRUEBA: ABSORCIÓN TRANSITORIA

3.1 Introducción

La técnica de absorción transitoria es un experimento del tipo inicio-prueba. En un experimento de inicio-prueba, los cambios en la transmisión inducida con un pulso de inicio relativamente intenso son monitoreados por un pulso más débil llamado pulso de prueba^{1,2}.

Es un método que permite monitorear la dinámica de eventos ultrarrápidos en tiempo real. El estudio de estos rápidos eventos es posible porque la resolución en tiempo del experimento está determinada por la duración del láser. Como ya se describió en el capítulo 2, cotidianamente pueden generarse pulsos de 30 fs aproximadamente, más adelante se darán ejemplos de su alcance.

El principio de la técnica se puede describir de forma simple. Se necesitan, como mínimo, dos pulsos del oscilador. Un pulso intenso, llamado el pulso de *inicio*, que perturba el sistema a estudiar. Esta perturbación puede llevar a una redistribución de energía o electrónica, o tal vez, puede iniciar una reacción de isomerización o disociación. El segundo pulso, llamado pulso de *prueba*, pasa por la muestra y la intensidad del pulso de prueba es monitoreada como función del tiempo de retraso respecto al pulso de inicio. El espectro de absorción de la muestra es la firma de las especies presentes en ella, así que las modificaciones en la absorción de la muestra después de la excitación con el pulso de inicio reflejan los cambios inducidos por ello. En este caso, el pulso de prueba se *absorbe* debido a la población transitoria en el primer estado excitado. Esta población transitoria es consecuencia de la absorción del pulso de inicio por la muestra en el estado basal.

La absorción de la muestra puede aumentar o puede decrecer, nuevas bandas de absorción pueden aparecer indicando la formación

de productos fotoquímicos. Cambiando el tiempo de retraso entre el pulso de prueba y el pulso de inicio es posible seguir el comportamiento temporal de estos cambios espectrales. El tiempo de diferencia entre los dos pulsos es generado variando la distancia en una etapa de retraso, que se verá a detalle más adelante.

3.2 Dinámica de estados electrónicamente excitados

La mayoría de las propiedades fotoquímicas y fotofísicas de las moléculas dependen de la cinética de los procesos de los estados electrónicamente excitados que ocurren después de la absorción de un fotón. Por lo tanto, es importante entender cómo los estados electrónicamente excitados se comportan como una función del tiempo.

Las moléculas pueden encontrarse en diferentes configuraciones electrónicas dependiendo de la energía del sistema, y cada una de estas configuraciones electrónicas puede, a su vez, encontrarse en diferentes estados vibracionales. Debido al principio de distribución de Boltzman la mayoría de las moléculas en una sustancia a temperatura ambiente, se encuentran en el estado basal tanto electrónica como vibracionalmente. Cuando la energía del sistema aumenta la configuración en el estado basal cambia y encontramos que la distribución de la población de moléculas es diferente; ya no tenemos a la mayoría de ellas en el estado basal. Ahora, hay un número significativo de moléculas que se encuentran en un estado electrónicamente excitado. Cuando una molécula se encuentra en un estado electrónicamente excitado, se relajará de alguna forma hacia el estado electrónico basal en ausencia de fenómenos fotoquímicos.

Existen diferentes mecanismos de relajación *radiativos* y *no-radiativos* (emiten radiación y no emiten radiación, respectivamente) hacia el estado excitado basal, y una molécula puede experimentar varios de ellos, como son: relajación vibracional, conversión interna, entrecruzamiento de sistemas, fluorescencia y fosforescencia. Éstos se ejemplifican en la **figura 3.2** para una molécula diatómica por simplicidad. Se asume que el estado electrónico basal es un estado singulete S_0 , y que hay dos estados electrónicamente excitados: un estado singulete S_1 y un estado triplete T_1 de energías similares.

Si una molécula absorbe la energía necesaria, pasará del estado electrónico basal S_0 a un estado electrónicamente excitado S_1 . Lo hará por medio de una transición "vertical", es decir, manteniendo la geometría de equilibrio del estado basal (como vemos en el esquema de la **figura 3.2**) que la lleve al estado vibracional en el cual el factor de Frank-Condon¹ sea el mayor para ese estado electrónicamente excitado en particular. La molécula puede intercambiar energía con el medio en el que se encuentra, teniendo como consecuencia que la energía vibracional disminuya, esto es *relajación vibracional*. Este proceso se lleva a cabo rápidamente, siendo así que después de la absorción de energía, las moléculas se encontrarán en el estado electrónicamente excitado con una distribución de Boltzman en la configuración vibracional para ése estado. En otras palabras, la mayoría de la población en el estado electrónicamente excitado se encontrará en el nivel vibracional de menor energía asociado a éste.

Después de que ocurre esta relajación vibracional hacia el menor nivel vibracional asociado al estado electrónicamente excitado S_1 ,

¹ El factor de Frank-Condon nos habla de la cantidad de traslape de las funciones de onda vibracionales en los estados basal y excitados. Un factor de Frank-Condon alto llevará a una intensidad de absorción alta, o en otras palabras, a una transición muy probable. Cuando el estado basal y el estado excitado se traslapan completamente, la transición de un electrón del estado basal a ese estado electrónicamente excitado es la más probable, la integral de Frank-Condon es igual a 1. Las transiciones a otros estados electrónicos ocurren, pero la intensidad de la absorción es reducida debido a la baja probabilidad de que ocurran.

pueden darse varios de los procesos ya mencionados. Todos dirigidos a que, después de cierto tiempo, se tenga la configuración inicial del sistema, siendo ésta la de menor energía: el estado basal. Este "cierto tiempo" es muy corto, del orden de cientos de picosegundos o menos.

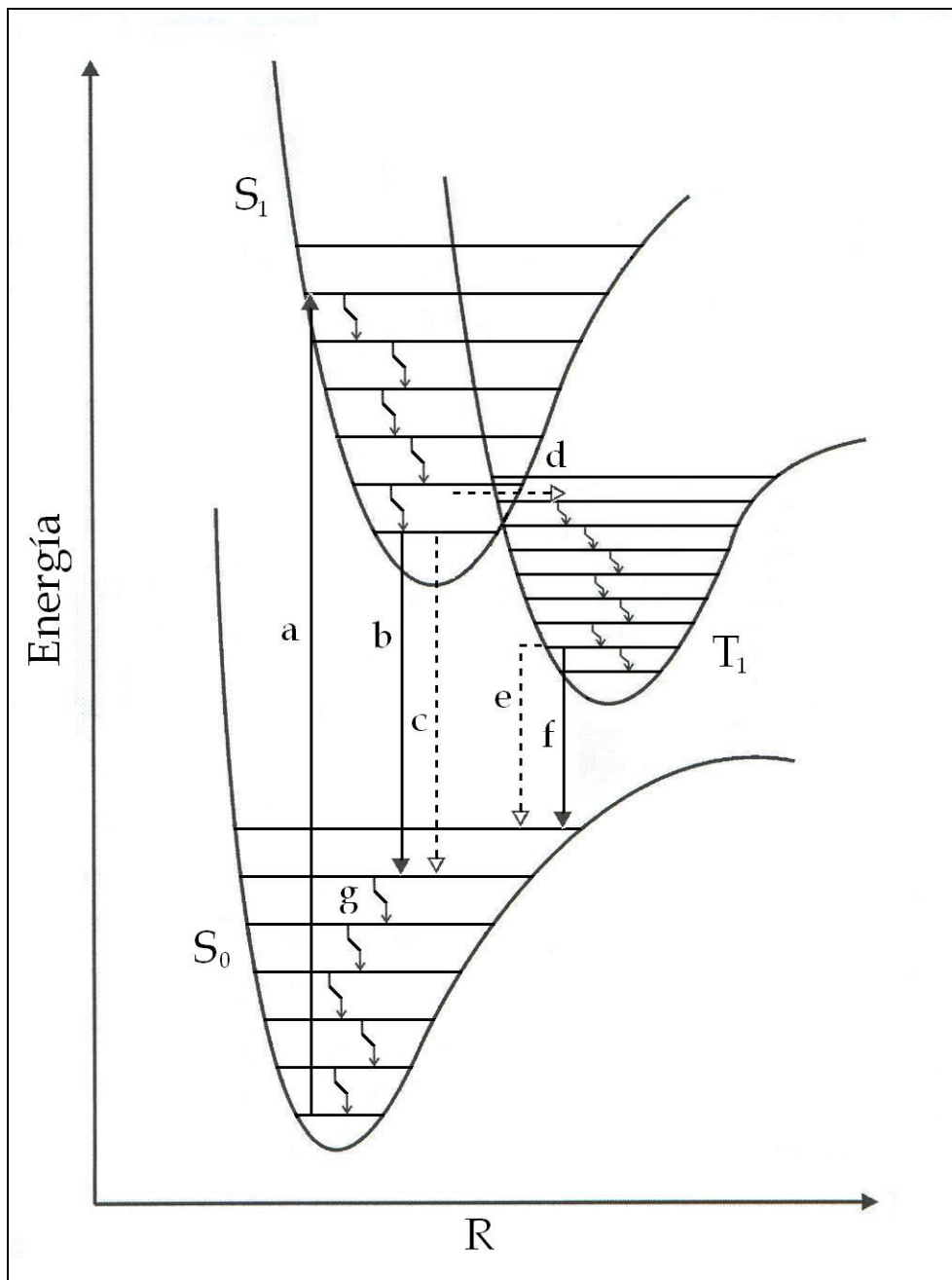


Figura 3.2. Diagrama de energía en el que se representan los diferentes mecanismos de relajación para una molécula diatómica: a, absorción de energía del estado S_0 al estado S_1 ; b, conversión interna; c, fluorescencia; d, entrecruzamiento de sistemas; e, entrecruzamiento de sistemas; f, fosforescencia; y g, relajamiento vibracional. Las flechas sólidas

representan procesos radiativos, las flechas punteadas procesos no-radiativos.

Si logramos de alguna manera detectar a lo largo de este tiempo muy corto a las moléculas antes de que el grueso de la población de moléculas excitadas se relaje totalmente del estado electrónicamente excitado S_1 al estado electrónico basal S_0 , podremos conocer la dinámica de la efímera población transitoria. Es aquí donde las técnicas de inicio-prueba con resolución temporal de femtosegundos tienen un papel vital.

Por ejemplo, por medio de esta técnica se midieron los tiempos de vida media de los estados excitados de los nucleótidos del ADN⁽³⁷⁾. El rango de los tiempos de vida media medidos va de 520 a 980 fs. En otras palabras, las especies electrónicamente excitadas, producto de la absorción de luz por las bases del ADN, existen muy poco tiempo antes de decaer al estado basal por medio de una conversión interna^(38,39). Este hecho tiene como consecuencia que las bases del ADN muestren una alta estabilidad fotoquímica, pues simplemente no les da tiempo de reaccionar. Esto es muy relevante como un indicio del posible paso evolutivo que escogió a las bases que forman nuestro ADN y no a otras. En la época en la que la capa de ozono no protegía al planeta de los rayos UV, ciertas moléculas perduraban y otras no. Las bases del ADN perduraron gracias a su alta fotoestabilidad.

3.3 Principios e Implementación de la técnica

Como vemos en la **figura 3.3**, al dividir el pulso inicial amplificado en dos, cada uno de los pulsos obtenidos se ven modificados de diferente forma por separado. El pulso de inicio es transformado en el

segundo armónico y si es necesario, posteriormente en el tercer armónico por medio de procesos de óptica no-lineal que se llevan a cabo en cristales con propiedades ópticas muy particulares. Así, la longitud de onda central del pulso de inicio se transforma primero de 800 nm a 400 nm, y luego de 400 nm a 266 nm. Las transformaciones de la luz de 800 nm son necesarias ya que la mayoría de las moléculas tienen bandas de absorción (transiciones electrónicas) en la región ultravioleta del espectro.

Por otro lado, la longitud de onda central del pulso de prueba se puede transformar en varias longitudes de onda por medio de un fenómeno llamado *generación de luz blanca*. Por medio de este proceso (que ya se explicó más a fondo) el espectro de longitudes de onda en el pulso de prueba se expande abarcando casi toda la región visible del espectro electromagnético. Por medio de un monocromador, se puede escoger un intervalo de unos cuantos nanómetros de todas éstas longitudes de onda para realizar el experimento.

Una vez que los pulsos están divididos, se define su retraso relativo (diferencia de tiempo de arribo a la muestra), por medio de una *etapa de retraso* (**figura 3.4**). La etapa de retraso consta de una platina movable con unos espejos en forma de "esquina de cubo" (corner cube).

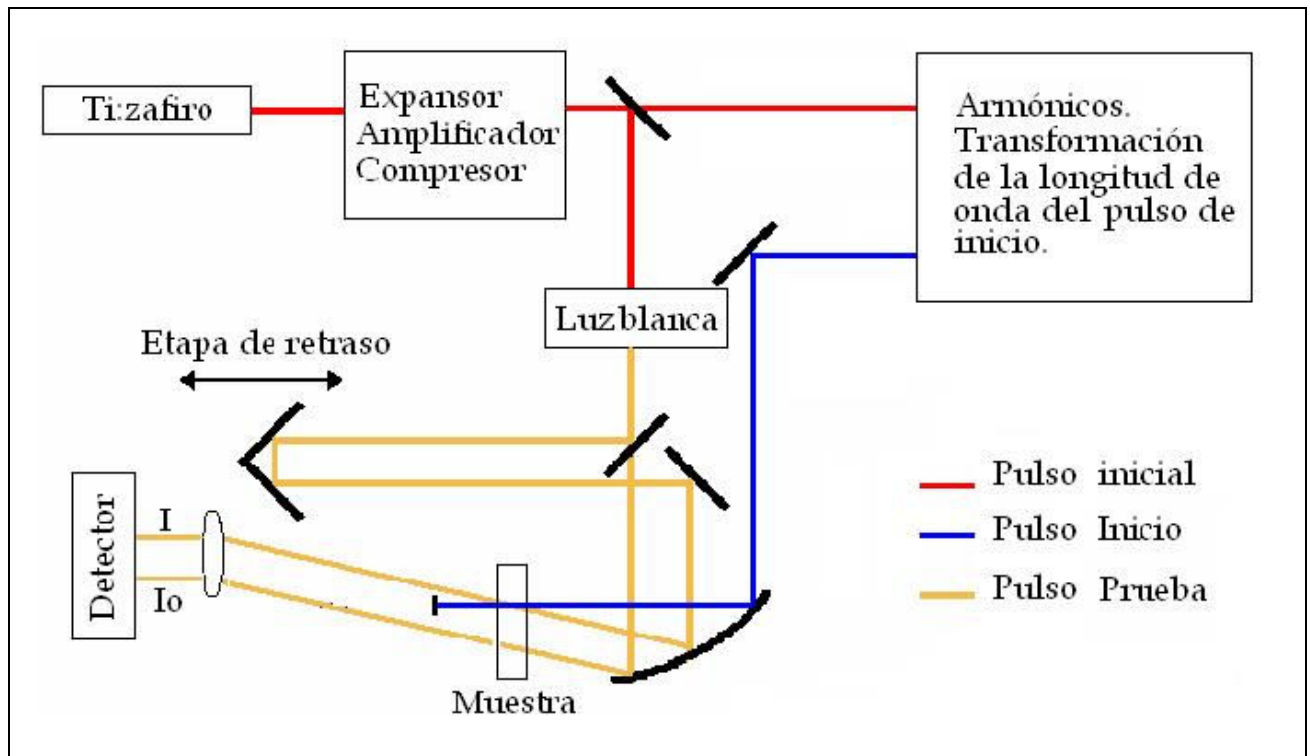


Figura 3.3. Diagrama general del experimento de inicio-prueba de absorción transitoria.

Esta esquina de cubo se necesita como reflector ya que cualquier rayo incidente de cualquier dirección se refleja a 180° , dado que los tres espejos son perpendiculares entre sí². La diferencia en distancia recorrida entre el pulso de inicio y el pulso de prueba implica que existirá una diferencia de tiempo entre el arribo del pulso de inicio y el tiempo de arribo del pulso de prueba a la muestra: $\Delta t = \Delta d / c$, donde Δd es la diferencia de distancia recorrida entre los pulsos y c es la velocidad de la luz. La precisión en el valor de Δd es muy importante, pues de esto depende la precisión del experimento. El posicionador con el que se cuenta, tiene una resolución de 0.1 micras. Un Δd de 1 micrómetro implica una diferencia de tiempo de 6.6 fs entre el pulso de inicio y el pulso de prueba, debido al recorrido de ida y de regreso del pulso de prueba en la etapa de retraso.

² Los astronautas del Apolo 11 (1969) dejaron un panel con reflectores de esquina de cubo en la superficie de la Luna. Desde entonces, éstos se han utilizado para medir la distancia Luna-Tierra con un láser. El láser viaja de la Tierra a la Luna y de regreso, el tiempo que tarda nos lleva a la distancia recorrida. La precisión de este método es de 3 cm.

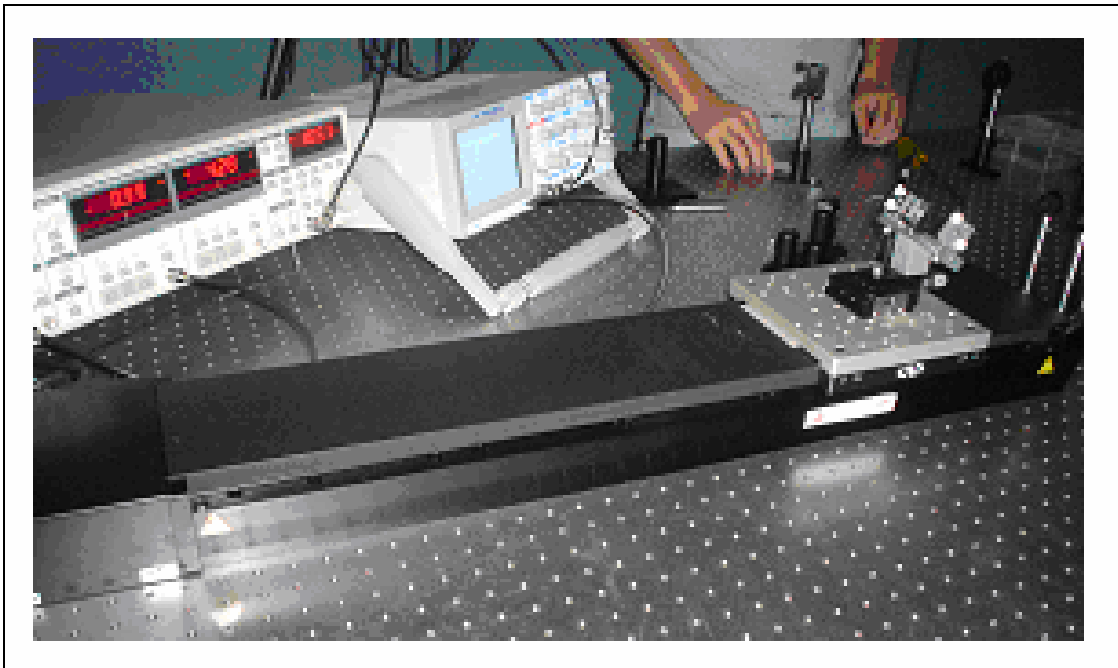


Figura 3.4. Foto de la Etapa de retraso instalada en el Instituto de Química de la UNAM

El pulso de inicio tiene una longitud de onda central tal, que la energía del pulso es absorbida llevando a las moléculas que se encuentran en el estado electrónico basal S_0 al estado electrónico excitado S_1 de la muestra. Después de cierto tiempo que esto sucede, definido por la etapa de retraso, el pulso de prueba arriba a la muestra. El tiempo de retraso puede ir desde unos cuantos femtosegundos hasta varios cientos de picosegundos, esto depende del experimento que se esté llevando a cabo.

El pulso de prueba es absorbido por las moléculas de la muestra que aún se encuentren en el estado electrónicamente excitado S_1 después de transcurrido el tiempo de retraso. Como se dijo antes, el pulso de prueba puede tener la longitud de onda central que se requiera para el experimento mientras que se encuentre en una región entre 400 y

700 nm (para este tipo de implementación de técnica de inicio-prueba). Así, uno puede variar la longitud de onda central del pulso de prueba para ir probando con diferentes longitudes de onda, ya que el coeficiente de absorción de las moléculas en el estado excitado será diferente para cada sustancia.

La absorción del pulso de prueba es proporcional a la población transitoria en el estado electrónicamente excitado S_1 . Variando el tiempo de retraso de cero a cientos de picosegundos, con resolución de femtosegundos, podemos llevar a cabo un seguimiento de la dinámica de ésta población al observar cómo cambia a través del tiempo. Este es el objetivo de la técnica.

Al detector que se encuentra después de la muestra llega la luz que no fue absorbida por la muestra del pulso de prueba. Se mide la intensidad de la luz I . Para hacer las mediciones de absorbancia, se requiere una medida de referencia I_0 . En este caso, la medida de referencia es el pulso de prueba sin traslape con el pulso de inicio. Para esto, el pulso de prueba se divide en dos antes de llegar a la muestra y la intensidad de ambas copias se mide por separado. Tanto la medida de referencia como la medida de la muestra se llevan a cabo al mismo tiempo.

3.4 Análisis de Datos

A continuación se describirá a grandes rasgos el tratamiento de datos para la técnica de absorción transitoria.

3.4.1 Datos Espectrales

Como se ha mencionado, para medir la variación de transmitancia en un volumen excitado son necesarios dos pulsos. Los pulsos deben tener la misma distribución espectral, y por lo tanto deben derivar de la misma fuente de luz blanca. Un pulso es traslapado temporal y espacialmente con el pulso de inicio, teniendo como función el monitoreo. El otro pasa a través de la muestra en una posición diferente, o bien, es traslapado espacialmente pero está temporalmente desfasado del pulso de inicio. Este pulso tiene la función de ser el de referencia.

La transmitancia temporal $T(\tau, \lambda)$ a cierta longitud de onda, se define como la relación $I(\tau, \lambda)/I_0(\tau, \lambda)$, donde I e I_0 son la intensidad del pulso de prueba medido con y sin pulso de inicio, respectivamente. Por lo tanto $T(\tau, \lambda)$ se obtiene de dos medidas subsecuentes. Con el propósito

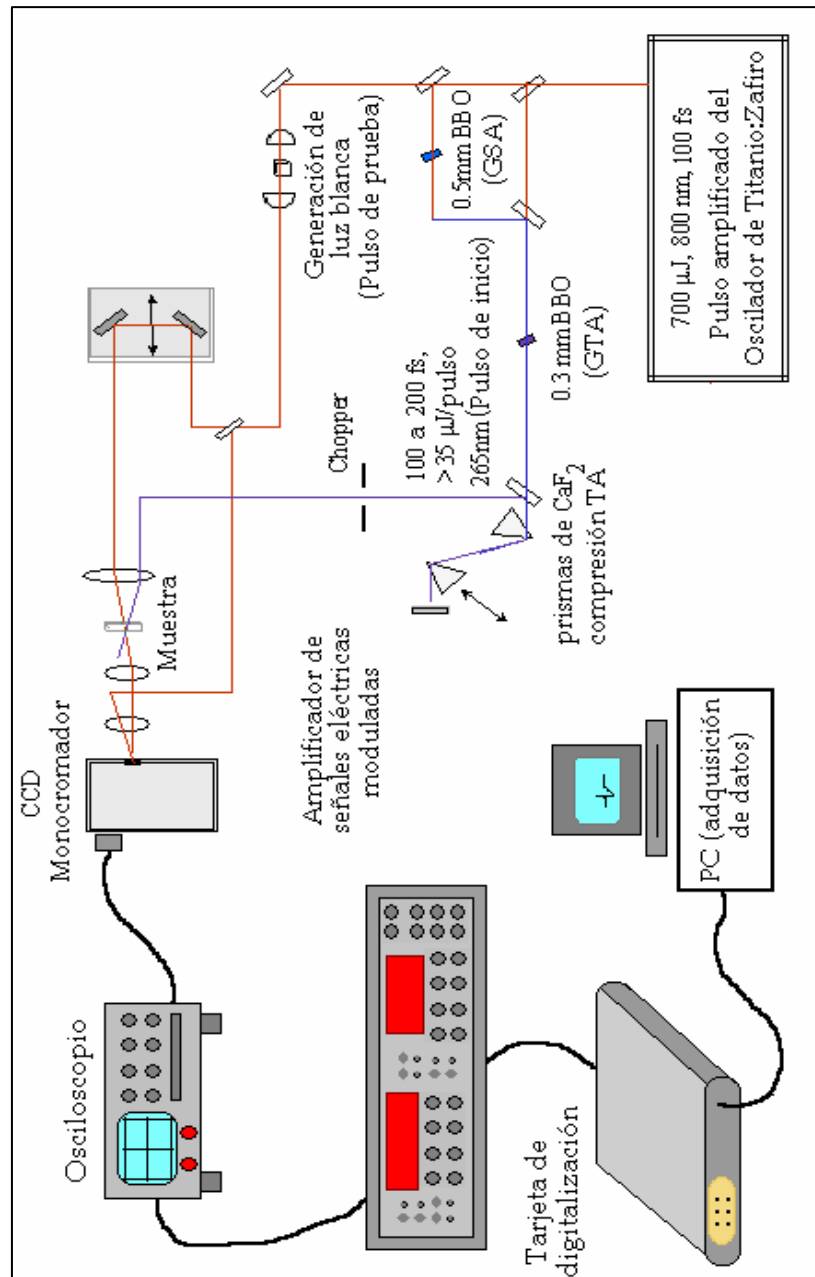


Figura 3.4. Esquema del experimento de Absorción Transitoria con resolución temporal en femtosegundos. Este diagrama muestra detalles adicionales al mostrado previamente. Se incluye la electrónica de la detección, la separación de armónicos con un par de prismas y un osciloscopio.

de disminuir los efectos de la fluctuación de distribución espectral, la intensidad del pulso de prueba es dividida por la intensidad de la referencia I_r .

$$T(\tau, \lambda) = \frac{I(\tau, \lambda)}{I(\lambda)_r} \cdot \frac{I(\lambda)_r}{I(\lambda)_0} \quad (1)$$

I_r nunca depende de la presencia del pulso de inicio y desaparece en la división dando lugar a $T(\tau, \lambda)$. La intensidad de luz total que llega al detector no se debe únicamente a $I(\tau, \lambda)$, $I_r(\lambda)$ e $I_0(\lambda)$, sino también a la luz contaminante del pulso de inicio y, en su caso, a la fluorescencia de la muestra excitada. Estas dos contribuciones se pueden reducir colocando ventanas por el paso óptico de los pulsos de prueba y de referencia. Sin embargo, aun así pueden ser significativas a comparación de la variación en la intensidad del pulso de prueba dado el proceso de absorción. Puede ser necesario sustraer esta contribución de la señal total. Denotaremos como F_p y F_r la cantidad de luz que se detecta debido al pulso de prueba y al pulso de referencia respectivamente. Así, tres adquisiciones consecutivas son hechas para la medición:

- 1) $I + F_p + F_r$ con el pulso de inicio y de prueba pasando por la muestra;
- 2) I_r, I_0 solo con el pulso de prueba;
- 3) F_p, F_r solo con el pulso de inicio.

I_r e I_0 se obtienen sustrayendo las intensidades que se detectan cuando el pulso de prueba está bloqueado, de aquellas que se detectan cuando tanto el pulso de inicio como el pulso de prueba están presentes

$$T(\tau, \lambda) = \frac{[I(\tau, \lambda) + F_p] - F_p}{[I_r(\lambda) + F_r] - F_r} \cdot \frac{I(\lambda)_r}{I(\lambda)_0} \quad (2)$$

La ecuación (2) es la fórmula general para graficar el espectro de absorción transitoria.

3.4.2 Corrección por la dispersión de Luz Blanca

Cuando se utiliza luz blanca, surge un problema aproximadamente en el primer picosegundo después de la excitación. La luz blanca es temporalmente dispersada cuando ésta cruza cualquier componente como lentes, celdas, etcétera. La dispersión que se induce ya se ha discutido anteriormente en el capítulo de amplificación. Un pulso disperso viaja con sus componentes espectrales desfasados en el tiempo, las longitudes de onda mayores viajan en el frente y las menores en su cola (dispersión positiva). Como resultado, una muestra que absorbe en un amplio intervalo de longitudes de onda muestra un espectro con bandas de absorción en el azul con menor retraso y en el rojo con mayor. Esto no tiene nada que ver con los procesos moleculares involucrados después de la excitación, sino con el hecho de que en el proceso el pulso de prueba arriba a la muestra con un retraso negativo para los componentes azules y un retraso positivo para los componentes rojos.

Una solución es corregir el espectro numéricamente, lo cual evita colocar más componentes ópticos que reviertan el desfase, dado que estos mismos introducen más aberraciones ópticas. Es necesario caracterizar la dispersión del pulso de luz blanca para poder entender la evolución espectral del experimento. Así es posible reconstruir el espectro. Una manera de lograr esto, es tomar mediciones del tiempo arribo a la muestra de los diferentes componentes espectrales del pulso por separado (o al menos de algunos de ellos). Al conocer estos tiempos de arribo de cada componente, es posible ajustar tiempo real para el valor de absorbancia o transmitancia de cada uno de los componentes espectrales.

4. MANEJO DE MUESTRAS

Para el apropiado manejo de muestras se han contemplado diferentes componentes que nos ayuden a un mejor manejo durante el experimento y el análisis de éste.

La mayoría de las muestras que se piensan trabajar en el laboratorio láser se encontrarán en disolución acuosa. Es importante tomar en cuenta que la muestra tiene que estar renovándose continuamente a lo largo del experimento, el cual puede durar varias horas, ya que la muestra puede desnaturalizarse o sufrir daños fotoquímicos que alteren nuestros resultados. Es por esto que se ha pensado en dispositivos que permitan circular muestra a través de ellos.

4.1 Nozzle

En la **figura 4.2** se muestra el dispositivo llamado *nozzle*, es un modelo original del grupo de investigación del Dr. Bern Kohler de la Universidad Estatal de Ohio. El dispositivo está hecho de acero inoxidable. Consta de 4 piezas fundamentales, las cuales se muestran en la **figura 4.1**. Éstas se juntan por medio de tornillos que las atraviesan. La tapa ha sido hecha para adaptarse a un conector de la bomba que bombea a la muestra a través del dispositivo.

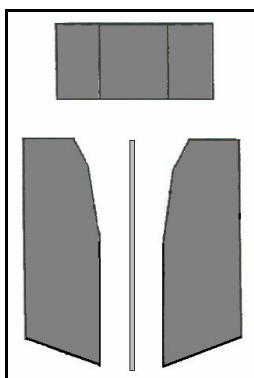


Figura 4.1. Partes del nozzle. Una tapa que enrosca con un adaptador para la manguera de la bomba y dos placas que aprisionan a un separador de teflón de 1 mm de espesor.

La función del nozzle es la de producir un flujo laminar para así someter a la muestra al experimento. En otras palabras, crea con la disolución acuosa a analizar una pared de flujo muy delgada. La idea es que tanto el pulso de inicio como el de prueba se traslapen en algún punto del plano de agua. Después de que la muestra pasa por los pulsos del experimento, se recolectará con un embudo que la llevará a un matraz. Posteriormente la bomba volverá a succionar muestra de este matraz para continuar con el proceso de recirculación.

4.2 Celda de rotación y de flujo

Se tienen dos tipos de celda. En la **figura 4.3** podemos observarlas.

La celda de flujo lleva conectadas un par de mangueras. El funcionamiento es el mismo que para producir el flujo laminar por el

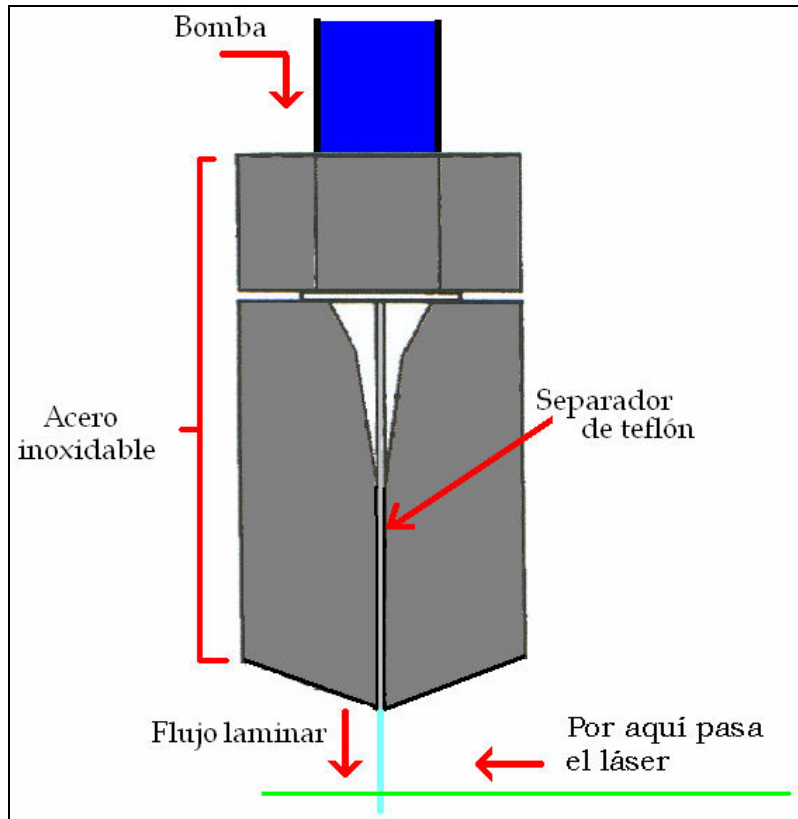


Figura 4.2. Dispositivo nozzle para producir un flujo

nozzle. La bomba introduce la muestra en disolución en la celda de flujo y ésta sale por el otro lado de forma continua. Las celdas de flujo tienen un paso óptico de 0.5 y 1.0 mm.

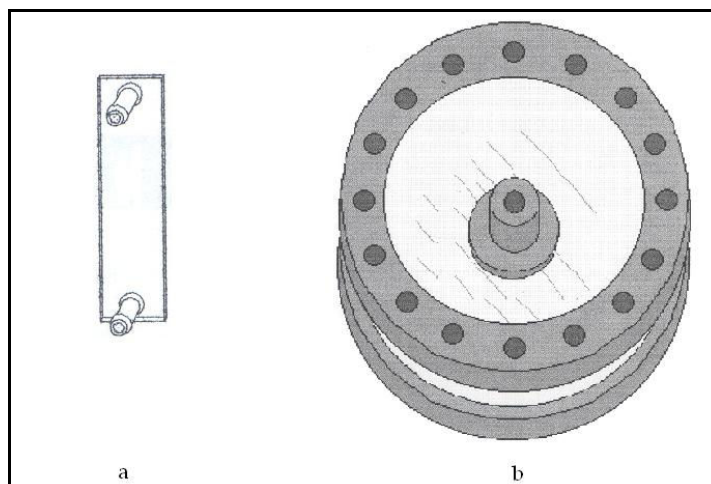


Figura 4.3. Celdas para los experimentos de absorción transitoria, a) Celda de flujo; b) Celda de rotación

La celda de rotación consta de dos anillos de aluminio que por medio de unos tornillos aprisionan a un par de placas de sílice fundida. Se escogió sílice fundida como material ya que es transparente en el intervalo de longitudes de onda que se planea trabajar en los experimentos (**figura 4.4**). En medio de estas dos placas de sílice fundida se coloca un separador de teflón de 1 mm de espesor. El diámetro de las placas es de 4 pulgadas. En medio de una de las placas de sílice fundida se encuentra pegado con resina un adaptador que se conecta, por medio de un eje, a un motor de velocidad variable. Este motor es el que hará girar a la celda de rotación con la muestra contenida entre las placas.

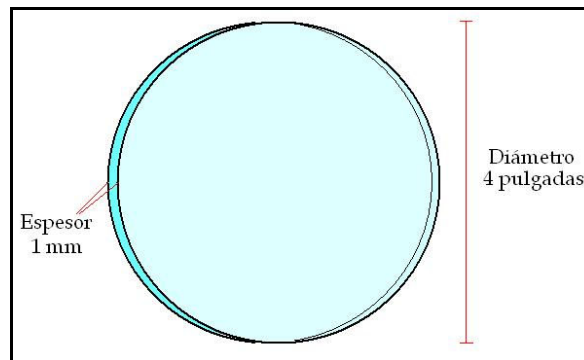


Figura 4.4. Dibujo de placas de sílice fundida

5. TRATAMIENTO DE SEÑALES

5.1 Amplificador tipo lock-in

El amplificador tipo lock-in se utiliza para detectar y medir señales de corriente alterna (CA) muy pequeñas, del orden de nanovolts. Permite hacer mediciones precisas aún cuando una pequeña señal es obstruida por fuentes de ruido mil veces más grandes. Utiliza una técnica conocida como detección sensible a la fase (phase-sensitive detection (PSD)), para resaltar una señal a una frecuencia de referencia y fase específicas. Señales ruidosas a frecuencias diferentes son omitidas y no afectan la medición.

La técnica de PSD se puede usar en las mediciones de absorción transitoria ya que es posible modular el tren de pulsos en la trayectoria del rayo de inicio a una frecuencia diferente a la frecuencia de repetición del láser amplificado (1 kHz). Esta modulación se logra con un bloqueador alternante del rayo (optical chopper) que tiene una frecuencia de bloqueo-desbloqueo ajustable. Dicha frecuencia se suele ajustar a un tercio de la frecuencia de repetición del láser amplificado (0.333 kHz), de tal manera que en el experimento, uno de cada tres pulsos no incida en la muestra. Debido a que se bloquea cada tercer pulso, la señal de absorción transitoria también se encontrará modulada precisamente a la frecuencia del chopper. Como se verá mas adelante, esta modulación se utiliza con la técnica de PSD para incrementar la sensibilidad del equipo en varios órdenes de magnitud.

A continuación se describe la técnica de PSD con un ejemplo: supongamos que la señal a medir es una onda del tipo seno de amplitud de 10 nV que oscila a 10 kHz de frecuencia. Las mediciones con el amplificador PDS requieren un voltaje alternante

(tipo TTL) de referencia a la misma frecuencia de la señal que se desea medir. En la **figura 5.3**, la señal de referencia se muestra con una onda cuadrada a una frecuencia ω_r . La señal es $V_{señal} \text{sen}(\omega_r t + \theta_{señal})$ donde $V_{señal}$ es la amplitud de la señal.

El amplificador lock-in usa la señal de referencia para generar su propia onda tipo seno, que se muestra en la figura en azul. Así, la señal de referencia es $V_L \text{sen}(\omega_L t + \theta_{ref})$.

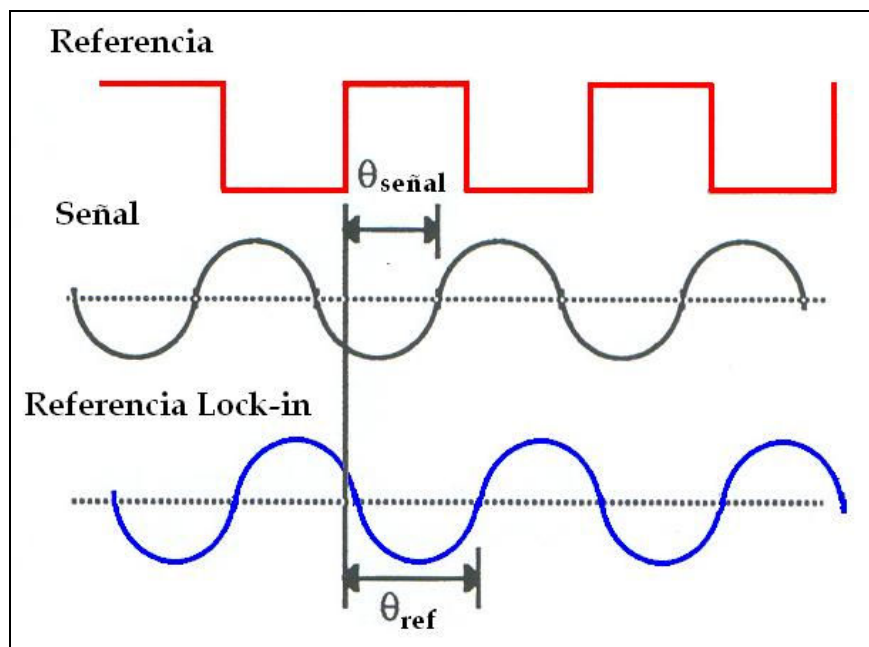


Figura 5.3. Diagrama que ilustra el funcionamiento de la técnica de detección sensible a la fase. La onda roja y cuadrada es la de referencia, la onda negra es la de la señal y la onda azul es la de referencia del amplificador (lock-in)

El amplificador lock-in digitaliza ambas señales y calcula el siguiente producto entre ellas:

$$\begin{aligned}
V_{psd} &= V_{señal} V_L \text{sen}(\omega_r t + \theta_{señal}) \text{sen}(\omega_L t + \theta_{ref}) \\
&= \frac{1}{2} V_{señal} V_L \cos([\omega_r - \omega_L]t + \theta_{señal} - \theta_{ref}) - \\
&\quad \frac{1}{2} V_{señal} V_L \cos([\omega_r + \omega_L]t + \theta_{señal} + \theta_{ref})
\end{aligned}$$

Después de calcularse el producto, la señal V_{psd} pasa a través de un filtro donde las señales AC son removidas. Si la frecuencia angular ω_r es igual a ω_L , la diferencia en la componente de frecuencia será una señal de corriente directa (DC). En este caso, la señal de salida filtrada del amplificador será

$$V_{psd} = \frac{1}{2} V_{señal} V_L \cos(\theta_{señal} - \theta_{ref})$$

Lo que es una señal DC proporcional a la amplitud de la señal, que es lo que medimos.

6. APLICACIÓN AL ESTUDIO DE LOS PROCESOS INTRAMOLECULARES

Sólo aquellos procesos que ocurren en moléculas aisladas se pueden definir como procesos intramoleculares. Cuando se trata de soluciones, se debe de considerar la interacción con las moléculas del disolvente que se encuentran alrededor. Sin embargo, casi siempre el intercambio de energía entre soluto y disolvente ocurre a muy bajas frecuencias y por lo tanto la dinámica tiene una constante de tiempo mayor a la de los procesos primarios. Es así, como estos procesos se pueden describir como si ocurrieran en moléculas aisladas, aunque se encuentren en solución. A continuación se discutirán dos ejemplos con el objetivo de esclarecer el uso de la técnica de absorción transitoria.

6.1 Transferencia intramolecular de protones¹⁷

Se analizará del ejemplo de la molécula [2,2`-bipiridil]-3,3`-diol. En esta molécula altamente simétrica la presencia de dos enlaces de hidrógeno intramoleculares abre la posibilidad de dos distintos mecanismos:

- a) Transferencia concertada de dos protones;
- b) Un mecanismo de dos pasos.

Se ha demostrado que la dinámica depende de la longitud de onda de prueba y tres señales se han identificado. La primera crece rápidamente y no pudo ser resuelta con la resolución temporal del experimento. Fue tan solo posible tener un límite superior de 50 fs para la formación de la especie transitoria. Se observa una segunda señal que se incrementa con una constante de tiempo de aproximadamente 10 ps. Finalmente, en una región particular del

espectro de absorción transitoria se observa un decaimiento de aproximadamente 20 ps (**figura 6.1**). El modelo que se acopla al comportamiento de la dinámica observada se resume de la siguiente manera. Después de la excitación del estado excitado S_1 de la molécula se tienen tres posibles decaimientos:

- 1) la rápida transferencia de uno o ambos protones;
- 2) la rápida formación de un estado que no lleva a cabo una transferencia intramolecular de protones;
- 3) la lenta transferencia del segundo protón.

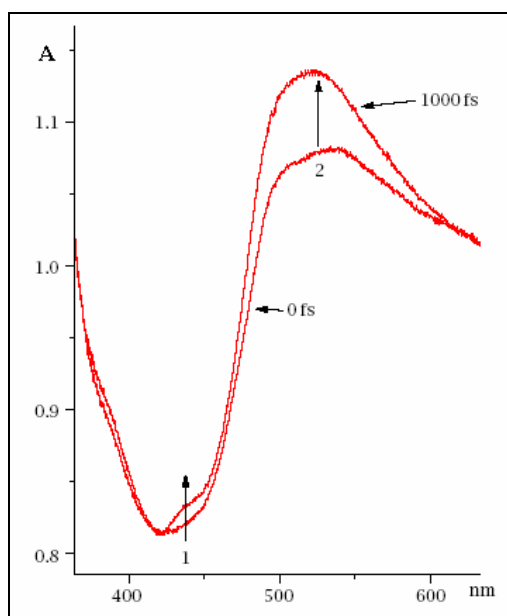


Figura 6.1. Espectro de absorción transitoria de [2,2'-bipiridil]-3,3'-diol tomado de la referencia 17. Después de 1 ps la absorción (flecha 1) se vuelve más estructurada. El decaimiento de la intensidad en la posición 1 tiene una constante de 20 ps. La emisión estimulada (flecha 2) se vuelve más intensa. Esto es debido a la transferencia del segundo protón. La intensidad aumenta con una constante de aproximadamente 10 ps.

El punto 1 se confirma por la formación instantánea de una señal de emisión estimulada. El punto 2 es consistente con la observación de un decaimiento sólo en la intensidad de la absorción transitoria. El punto 3 es consistente con el hecho de que la intensidad de la emisión estimulada crece en los subsiguientes 20-30 ps y se vuelve

más lenta en disolventes polares. La señal en el punto 2 se debe a un estado con carácter $n\pi^*$ con un tiempo de vida del orden de 20 ps.

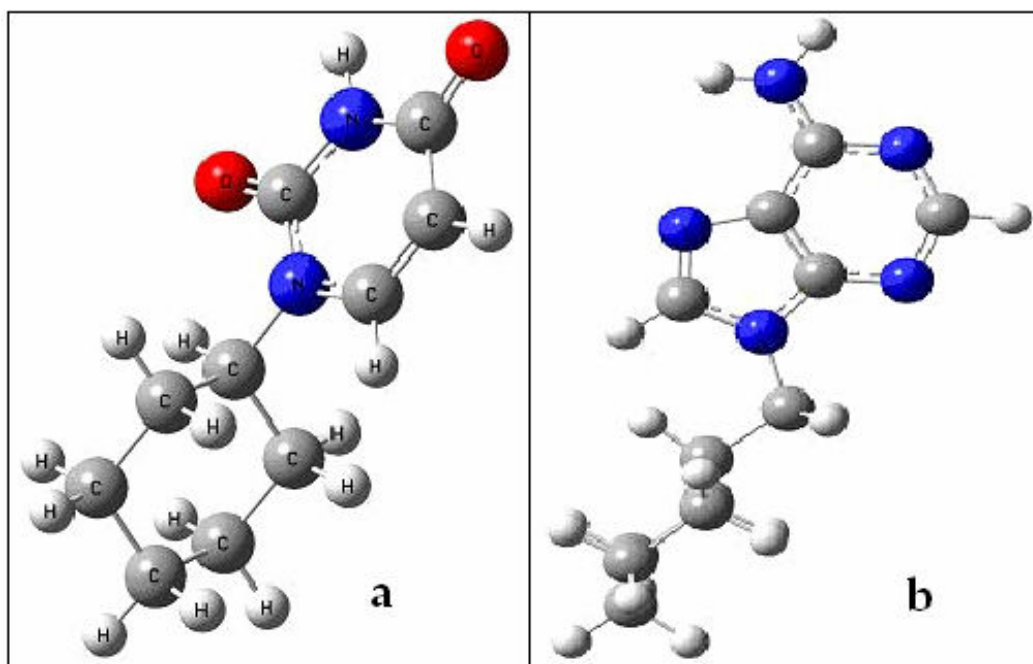
6.2 Estudio de derivados del ADN

Este trabajo fue realizado por mí en la Universidad Estatal de Ohio bajo la tutela del Dr. Bern Kohler en el verano del 2004, durante una estancia corta. Presentaré los resultados preliminares obtenidos con el fin de ejemplificar otra de las aplicaciones de la técnica.

El objetivo de este estudio fue medir el tiempo de vida media del estado excitado para los compuestos N(1)-ciclohexil-uracilo (1-CHU) y N(9)-ciclohexil-metiladenina (9-CHA), que son derivados de las bases del ADN uracilo y adenina, en disolventes no polares. Esto con la finalidad de aportar una prueba más a conocer si esto es una propiedad intrínseca de las bases o no (**revisar página 41 de esta tesis**).

Ambos compuestos tienen un ciclohexano en la posición donde en el ADN iría el azúcar (**figura 6.2**). Este grupo les permite ser solubles en disolventes no polares. El disolvente que se utilizó fue diclorometano.

El experimento se realizó en un equipo muy similar al instalado en el Instituto de Química. La longitud de onda central del pulso de inicio fue de 263 nm (longitud de onda a la que las bases del ADN tienen el mayor



**Figura 6.2. Compuestos derivados de las bases del ADN.
a: 1-CHU, b: 9-CHA)**

coeficiente de absorción molar), y la longitud de onda central del pulso de prueba fue 570 nm. Los derivados se disolvieron en diclorometano en una concentración 0.13 M.

En ambos casos podemos observar un decaimiento exponencial ultrarrápido hacia lo que parece el estado basal (**figura 6.3**). La meseta observada se debe al disolvente, como puede observarse en la línea roja de la gráfica. La señal del disolvente se debe a que éste se ioniza y los electrones libres absorben energía.

Los tiempos de vida media de cada derivado no se pueden obtener tan sólo con estos datos, ya que hace falta realizar el experimento con diferentes longitudes de onda para el pulso de prueba. Estos son resultados preliminares, pero nos permiten adelantar algunas conclusiones.

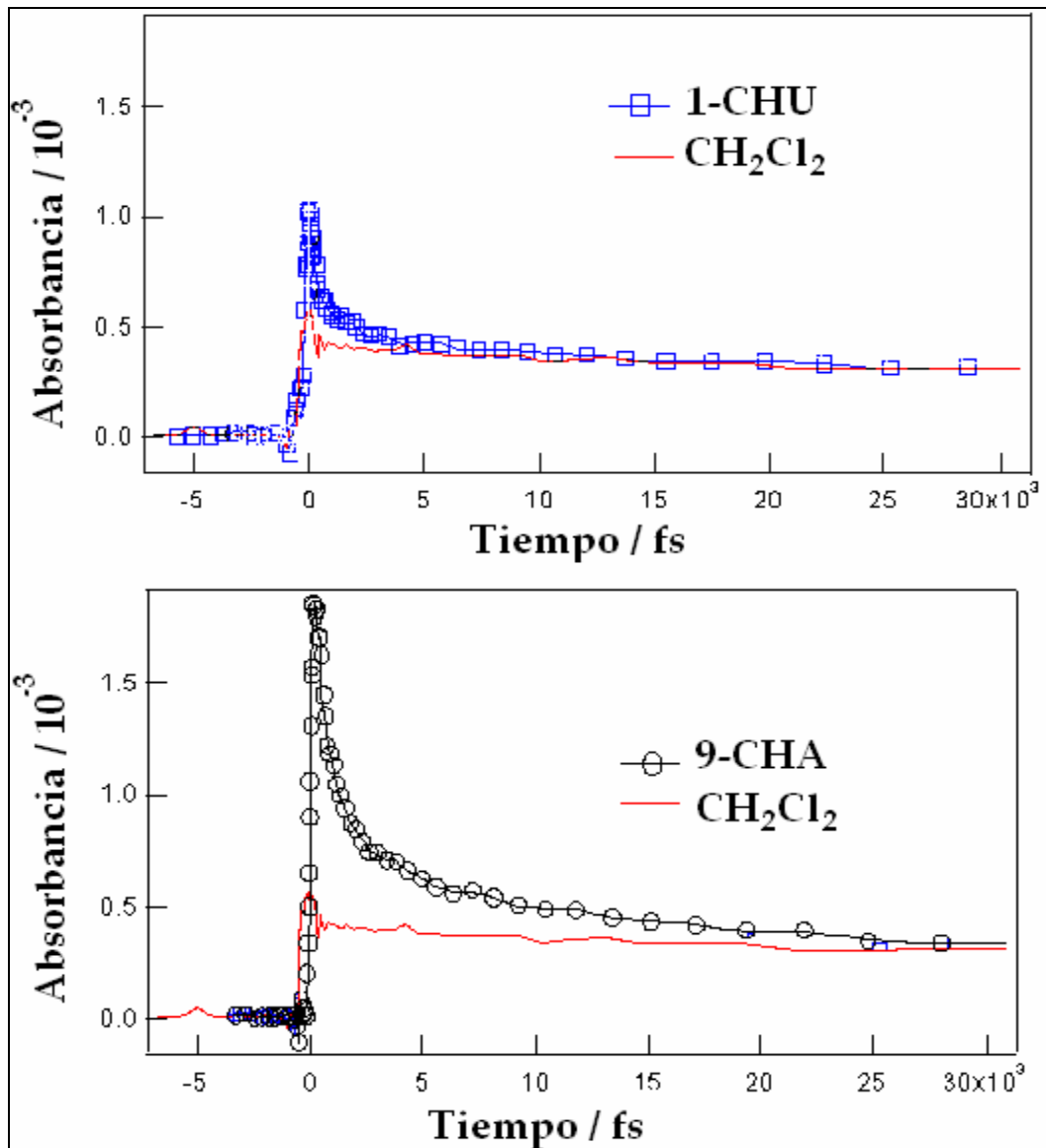


Figura 6.3. Resultados preliminares de la absorción transitoria de los derivados 1-CHU (arriba) y 9-CHA (abajo). La longitud de onda central del pulso de inicio y el de prueba son 263 nm y 570 nm respectivamente.

Se observaron decaimientos exponenciales en CH₂Cl₂ para ambos compuestos. Al parecer las bases conservan un tiempo de vida media del estado electrónico excitado por debajo del picosegundo, lo que nos hace pensar que éste probablemente sea intrínseco de la base. En otras palabras, según lo observado el disolvente no es un factor significativo en la fotofísica de las bases del ADN adenina y uracilo, ya que el tiempo de vida media permanece ultrarrápido en diclorometano, que es un disolvente no polar.

Así pues, este trabajo aporta evidencias para esclarecer el papel del disolvente en la dinámica del estado electrónico excitado de las bases del ADN, en particular, adenina y uracilo.

7. CONCLUSIÓN

Esta tesis cumple con el objetivo principal de ser apoyo bibliográfico para futuras y presentes generaciones que estudien y trabajen en el Laboratorio de Espectroscopia Ultrarrápida del Instituto de Química de la UNAM. Al leer el presente documento se tendrá un panorama general y una noción básica de la técnica de Absorción Transitoria, tanto en la teoría de su funcionamiento, como en el diseño y la implementación experimental. Su utilidad también se basa en el hecho de ser el primer documento en español generado en nuestro país acerca de esta técnica en particular.

Así mismo, esta tesis ofrece a cualquier lector una vía simplificada y compacta de introducirse en el tema. A lo largo del documento se describen brevemente diferentes ejemplos, que buscan que el lector se interesa y comprenda el alcance e importancia de las técnicas de espectroscopia con resolución temporal, en especial el caso de la Absorción Transitoria.

La espectroscopia ultrarrápida es un campo de creciente importancia que permite a los químicos soñar con un amplio campo de aplicación. Cada que se avanza más en él, se vislumbran posibilidades que la química nunca creyó realizables.

8. REFERENCIAS

Espectroscopia ultrarrápida

- [1] Zewail, A.; Dantus, M., B. *Chem. Rev.* **2004**, *104*(4), 1717-1718.
- [2] Ahmed H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12427-12446.
- [3] Bloembergen, N., *Rev. Mod. Phys.* **1999**, *71*(2), S283-S287.
- [4] Foggi, P.; Bussotti, L.; Neuwahl, F. V. R. *Int. J. Pho.* **2001**, *3*, 103-109.
- [5] Castleman, A. W. et al. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1999**, *96*, 4219-4220.

Oscilador Ti:Zafiro

- [6] A.E. Siegman, *Lasers*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1986**.
- [7] O. Svelto, *Principles of Lasers*, 3rd. ed. Plenum Press, New York, **1989**.
- [8] J.D. Simon, "Ultrashort light pulses," *Rev. Sci. Instrum.* **1989**, *60* (12), 3597-3624.
- [9] P. F. Moulton, "Spectroscopic and Laser Characteristics Of TiAl_2O_3 ," *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, **1986**, *3* (1), 125-133.
- [10] M. T. Asaki, C. P. Huang, D. Garvey et al., "Generation of 11-fs Pulses from a Self-Mode-Locked Ti-Sapphire Laser," *Optics Letters*, **1993**, *18* (12), 977-979.
- [11] I. P. Christov, V. D. Stoev, M. M. Murnane et al., "Sub-10-fs operation of Kerr-lens mode-locked lasers," *Optics Letters*, **1996**, *21* (18), 1493-1495 .
- [12] A. Stingl, C. Spielmann, F. Krausz et al., "Generation of 11-fs Pulses from a Ti-Sapphire Laser without the Use of Prisms," *Optics Letters*, **1994**, *19* (3), 204-206.

[13] U. Morgner, F. X. Kartner, S. H. Cho et al., "Sub-Two-Cycle Pulses from a Kerr-Lens Mode-Locked Ti:sapphire Laser," *Optics Letters*, **1999**, *24* (6), 411-413 .

[14] L. Dhar, J. A. Rogers, and K. A. Nelson, "Time-Resolved Vibrational Spectroscopy In The Impulsive Limit," *Chemical Reviews*, **1994**, *94* (1), 157-193.

Absorción transitoria

[15] P. Cong, H. Deuel, J. D. Simon, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *212*, 367

[16] D. C. Arnett, P. Vöhringer, N. F. Scherer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *112*, 12262,

[17] P. Foggi et al. *International Journal of Photoenergy*. **2001**, *3*, 103-109.

[18] F. V. R. Neuwhal, P. Foggi, and R. Brown, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 157.

[19] L. Bussotti, B. Danieli, M. D'Auria, P. Foggi, G. Lesma, and R. Righini, *Photochem. Photobiol.* **2000**, *71*, 29.

[20] Y.R. Shen, *The principles of nonlinear optics* (John Wiley, New York, **1984**).

[21] R.W. Boyd, *Nonlinear optics* (Academic Press, Boston, **1992**).

[22] A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **2000**, *104*, 5693

[23] G. Porter, *Femtosecond Chemistry*, J. Manz and L. Wöste (eds.), Vol. **1**, VCH Weinheim, **1995**.

[24] F. V. R. Neuwhal, L. Bussotti, and P. Foggi, *Research Advances in Photochemistry and Photobiology*, Vol. **1**, Global Research Network, Trivandrum, Kerala, India, **2000**.

[25] L. Bussotti, B. Danieli, M. D'Auria, P. Foggi, G. Lesma, and R. Righini, *Photochem. Photobiol.* **2000**, *71*, 29.

[26] F. V. R. Neuwhal, P. Foggi, and R. Brown, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 157.

- [27] I. M. Bayanov, R. Danielius, P. Heinz, and A. Seilmeier, *Opt. Commun.* **1994**, *113*, 99.
- [28] R. Danielius, A. Piskarskas, P. Di Trapani, A. Andreoni, C. Solcia, and P. Foggi, *Appl. Opt.* **1996**, *35*, 5336.
- [29] G. Fleming, *Chemical Application of Ultrafast Spectroscopy*, Oxford University Press, New York, **1986**.
- [30] W. T. Pollard and R. A. Mathies, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 497.
- [31] S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*, Oxford University Press, Oxford, **1995**.
- [32] M. Klessinger and J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH, New York, **1995**.
- [33] L. Ciano, P. Foggi, and P. R. Salvi, *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.* **1997**, *105*, 129.
- [34] F. V. R. Neuwhal and P. Foggi, *Laser Chem.* **1999**, *19*, 375.
- [35] S. J. Formosinho and L. G. Arnaut, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1993**, *75*, 21.
- [36] J. Peon, A. H. Zewail, *J. Chemical Physics Letters*, **2001**, *348* 255-262.
- [37] Jean-Marc L. Pecourt, Jorge Peon, and Bern Kohler, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9348-9349
- [38] Jean-Marc L. Pecourt, Jorge Peon, and Bern Kohler, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10370-10378
- [39] Peon, J.; Hess, G. C.; Pecourt, J.-M. L.; Yuzawa, T.; Kohler, B. J. *Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 2460.