



CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN OPTICA, A.C.

“IMPLEMENTACIÓN Y AUTOMATIZACIÓN DE LA TÉCNICA BOMBEO - PRUEBA CON ALTA TAA DE REPETICIÓN PARA LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES LUMINISCENTES”



VERSION FINAL

Vo. Bo. del asesor

26 de agosto de 2024

Tesis que para obtener el grado de Maestro en Ciencias (Óptica)

Presenta: Rafael Treviño Mejía

Director de Tesis: Dr. Gabriel Ramos Ortiz

León · Guanajuato · México

Agosto del 2024

Dedicatoria

A la memoria de mi abuela Emilia quien siempre me brindó su cariño y apoyo incondicional y me guió para ser la persona que soy.

Agradecimientos

Agradezco a mis padres y hermanos por sus grandes esfuerzos, dedicación y apoyo para llevarme a conseguir lo que tengo.

A mi novia Elizabeth por animarme y darme su apoyo en los tiempos difíciles.

Al Dr. Gabriel Ramos Ortiz por su asesoramiento para realizar este trabajo de tesis, por su paciencia y por la confianza que siempre me tuvo para poder hacer uso de los equipos del laboratorio.

Al Dr. Sergio Romero Servín por todas las sugerencias que me dio para poder mejorar mis experimentos, así como el tiempo que dedicó en acompañarme durante las primeras etapas experimentales.

Al Maestro Diego Torres por permitirme asistir a sus clases que fueron un complemento importante para la realización de esta tesis.

Al Dr. Mikhail Zolotukhin por facilitar el polímero que se utilizó como molécula de prueba para esta tesis.

A mi compañera y amiga Sam Camarena por su apoyo en la preparación de las diversas muestras que utilicé.

A mi amigo Luis por su apoyo en la realización de los tapers de fibra óptica.

Al Dr. Oleksiy Shulika de la UG por facilitar el uso del equipo comercial FROG.

Al CONAHCYT por la beca que me otorgó para poder solventar mis gastos durante la duración de mi maestría

A Dios por todas las grandes oportunidades que me ha brindado.

Resumen

En el presente trabajo de tesis se aborda el diseño, montaje y automatización de un espectrómetro para la medición de absorción transiente y otras técnicas ultrarrápidas. Se presenta una exposición breve de la teoría para la generación de pulsos ultracortos y su uso, principalmente en la implementación de absorción transiente. El trabajo experimental del espectrómetro de absorción transiente se divide en dos etapas: una con un amplificador láser de fs de 1 kHz de tasa de repetición y alta energía por pulso (del orden de mili-Julios) y otra con un oscilador láser de fs de 80 MHz de tasa de repetición y baja energía por pulso (del orden de nano-Julios), consideradas como baja y alta tasa de repetición, respectivamente, en óptica ultrarrápida. Se analizan los desafíos, alcances y limitaciones al trabajar con alta tasa de repetición. Se desarrolló un software robusto para automatizar la adquisición y procesamiento de datos, logrando reproducibilidad de señal transiente con pulsos a una frecuencia de repetición de 80 MHz, utilizando como material modelo un polímero π -conjugado; el polímero propuesto está caracterizado por vidas cortas de estado excitado. Antes de la realización de esta tesis, la señal de esta molécula no se había reportado con alta tasa de repetición, lo cual representa un avance significativo en el grupo de investigación donde se realizó el trabajo, en la capacidad de caracterizar la absorción transiente con pulsos ultrarrápidos de alta frecuencia de repetición.

Índice general

Resumen	III
Lista de figuras	VI
1. Introducción	1
1.1. Objetivo general	2
1.2. Metas.	2
2. Marco teórico.	3
2.1. Espectroscopía estacionaria.	3
2.1.1. Diagrama de Jablonski.	3
2.1.2. Espectroscopía de absorción UV-VIS.	4
2.1.3. Espectroscopía de fluorescencia.	5
2.2. Óptica no lineal.	7
2.2.1. Generación de segundo armónico.	7
2.2.2. Absorción e índice de refracción no lineales.	11
2.3. Generación y caracterización de pulsos láser ultracortos.	13
2.3.1. Funcionamiento de un láser continuo.	13
2.3.2. Generación de pulsos láser ultracortos.	15
2.3.3. Caracterización de pulsos ultracortos.	18
2.3.4. Autocorrelación de intensidad.	18
2.3.5. FROG.	22
2.3.5.1. Dominio tiempo-frecuencia.	22
2.3.5.2. SHG-FROG.	24
2.3.6. Compresor de pulsos ultracortos.	25
2.4. Técnicas implementadas con láseres ultrarrápidos.	27
2.4.1. Técnica Z-scan.	27
2.4.2. Técnica TPEF.	31
2.4.3. Espectroscopía de absorción transiente tipo bombeo-prueba.	32

2.4.3.1.	Traslape temporal y espacial.	35
2.4.3.2.	Generación de supercontinuo.	37
2.5.	Desafíos al trabajar con alta tasa de repetición en experimentos bombeo-prueba.	39
2.5.1.	Tiempos de decaimiento.	39
2.5.2.	Efectos térmicos.	39
2.5.3.	Generación de supercontinuo a Altas tasas de repetición.	40
2.5.4.	Eficiencia de fenómenos no lineales.	40
2.5.5.	Señales promediadas.	40
3.	Metodología	41
3.1.	Arreglo experimental existente.	41
3.2.	Nuevo arreglo experimental.	42
3.2.1.	Configuraciones.	42
3.3.	Automatización.	47
3.4.	Diseño e impresión de componentes para el arreglo óptico	55
4.	Resultados y discusión.	60
4.1.	Estabilidad del haz de prueba.	60
4.1.1.	Estabilidad del supercontinuo en la posición y el tiempo usando un láser con baja frecuencia de repetición.	60
4.1.2.	Estabilidad del haz de prueba a 800 nm en la posición y el tiempo con un láser de alta tasa de frecuencia de repetición	62
4.2.	Caracterización del pulso ultracorto	63
4.2.1.	FROG	64
4.2.2.	Autocorrelador	64
4.2.3.	Compresor	65
4.3.	Mediciones de absorción transiente	66
4.3.1.	Mediciones con baja tasa de repetición	66
4.3.2.	Mediciones con alta tasa de repetición	69
4.4.	Discusión	71

5. Conclusión.	73
Referencias	78

Índice de figuras

2.1. Diagrama de Jablonski. Figura extraída de la referencia [8].	3
2.2. Esquema de un espectrómetro para espectroscopía estacionaria.	5
2.3. Diagrama de Jablonski simplificado que ilustra los procesos implicados en la creación de un estado de singulete electrónico excitado por absorción óptica y posterior emisión de fluorescencia, EX y EM son los procesos de excitación y emisión respectivamente. Figura extraída de la referencia [11].	6
2.4. El campo de la onda a la frecuencia fundamental se encuentra en la dirección z y se propaga en la dirección x, mientras que el segundo armónico puede encontrarse en la misma dirección z o en la y. El eje óptico está indicado como E.O	11
2.5. Emisión estimulada en un medio de estados excitados. Un fotón puede ser amplificado a muchos, produciendo una ganancia G igual a la relación entre la salida y la entrada de intensidades del haz (o número de fotones). Figura adaptada de [5].	14
2.6. Cavity láser: la cavity está compuesta por un medio de ganancia y dos espejos, la intensidad aumenta cada vez que el haz hace un viaje de ida y vuelta $I_3 > I_0$, produciendo un haz intenso a través del espejo de salida [5].	15
2.7. Esquema de una cavity láser para generar pulsos ultracortos mediante amarre de modos por efecto Kerr Óptico. Figura basada de la referencia [24].	16
2.8. Fenómeno de auto enfoque producido por el efecto de lente Kerr. Figura Basa de la referencia [24].	17
2.9. Esquema de autocorrelación de intensidad. Figura adaptada de la referencia [24]	19
2.10. Generación de segundo armónico mediante autocorrelación no colineal de intensidad [24].	20
2.11. Perfil $Sech^2$ y su $FWHM$ [26].	21
2.12. Perfil gaussiano y su $FWHM$ [26].	21

2.13. Descripción gráfica de un espectrograma. Una función compuerta muestrea una parte de la onda y el espectro de esa parte es medido o calculado. La función compuerta escanea después las siguientes porciones de la onda y el proceso se repite para todos los valores de la posición de la compuerta [29].	23
2.14. Esquema del experimento SHG-FROG. Figura adaptada de la referencia [29] .	24
2.15. Esquema del compresor de pulsos.	26
2.16. Esquema del experimento Z-scan.	28
2.17. Gráfica de Z-scan de apertura cerrada, donde se muestra la curva de transmisión normalizada para un efecto de lente negativa (representada por una línea punteada) y un efecto de lente positiva (representada por una línea sólida). Figura extraída de la referencia [49]	29
2.18. Curva de típica de transmisión normalizada de Z-scan a apertura abierta cuando está presente el efecto de absorción de dos fotones.Figura extraída de la referencia [49]	31
2.19. Esquema fluorescencia por excitación de dos fotones.	32
2.20. Esquema del experimento de absorción transiente tipo Bombeo-Prueba. Figura adaptada de la referencia [37].	33
2.21. Señal de absorción transiente y algunas de sus contribuciones. GSB:Ground-State Bleaching, ESA: Excited State Absorption, SE: Stimulated Emission [50].	35
2.22. Traslape temporal y espacial [41].	37
2.23. Generación de supercontinuo con pulsos de fs a 800 nm. Figura extraída de la referencia [44]	38
3.1. Esquema del espectrómetro de absorción transiente del LOU. Figura extraída de la referencia [50]	41
3.2. Esquema del nuevo arreglo experimental para la implementación de diversas técnicas ultrarrápidas, donde: M: espejo, L: lente, A: apertura, NDF: Filtro de densidad neutra, PM: espejo parabólico, BM: divisor de haz, FM: espejo abatible, NLC: cristal no lineal, CF: Acoplamiento de fibra, S: muestra, BP: filtro pasa bajas, BD: bloqueo de haz. O: obturador, PD: fotodiodo.	43

3.3. Brazos que conforman la configuración principal.	45
3.4. Esquema general que incluye el compresor de pulsos.	46
3.5. Ventana 1: esta ventana permite definir las configuraciones de la cámara CDD.	48
3.6. Ventana 2: obtención de espectros de absorción no lineal.	48
3.7. Ventana 3: trazos de absorción con la técnica Z-scan.	49
3.8. Ventana 4: método de autocorrelación.	50
3.9. Ventana 5: estabilidad del haz de prueba.	51
3.10. Ventana 6: espectros de absorción transiente.	52
3.11. Ventana 7: visualización de espectros de absorción transiente.	53
3.12. Ventana 8: configuraciones para exportar datos de los experimentos.	54
3.13. Diagrama de adquisición de datos para calcular la señal de TA.	55
3.14. Monturas magnéticas cinemáticas.	56
3.15. Fotografías de las monturas magnéticas cinemáticas empleadas en espejos abatibles y trampas de luz requeridas en el espectrómetro de TA.	57
3.16. Base trasladadora para el porta-muestras.	58
3.17. Fotografía de la base trasladadora para el porta-muestras.	58
3.18. Fotografía de los obturadores caseros diseñados y elaborados.	59
4.1. A la izquierda: estabilidad del supercontinuo en la posición de la línea de retardo (se presenta en milímetros). A la derecha: estabilidad del supercontinuo en el tiempo de adquisición (figura derecha).	61
4.2. Variaciones de intensidad del supercontinuo a 610 nm.	62
4.3. Izquierda: estabilidad del haz de 800 nm en tiempo. Derecha: estabilidad en la posición.	63
4.4. Variaciones de intensidad del haz de 800 nm.	63
4.5. Caracterización del pulso utilizando un equipo FROG comercial, el pulso más corto se logró con un valor de GDD de $5000 fs^2$ el cual fue de 176 fs.	64
4.6. Trazo de autocorrelación del pulso central. Para obtener el trazo se utilizó un valor de GDD de $5000 fs^2$, la duración del trazo a FWHM fue de 188 fs.	65
4.7. Medición del pulso ultracorto implementando un compresor de pulsos.	66

4.8. Espectro de absorción para el tertiofeno. Figura extraída de la referencia [51].	67
4.9. Medición de absorción transiente del tertiofeno.	68
4.10. Medición de absorción transiente del tertiofeno para las bandas de 580 nm y 650 nm.	68
4.11. Comparativa del trazo de absorción transiente para el tertiofeno. La figura de la izquierda se tomó de la referencia [51] y la figura de la derecha fue obtenida con el arreglo presentado en esta tesis.	69
4.12. Espectros de absorción y emisión de la molécula POH496.	70
4.13. Medición de absorción transiente de la molécula POH496 a una longitud de onda de 800 nm.	70
4.14. Comparativa del trazo de absorción transiente de la molécula POH496. La figura de la izquierda fue la obtenida con el equipo comercial y la figura de la derecha con el arreglo de esta tesis.	71
5.1. Diagrama de bloques (parte 1).	77
5.2. Diagrama de bloques (parte 2).	77
5.3. Diagrama de bloques (parte 3).	78

Capítulo 1

Introducción

La espectroscopía ultrarrápida es una rama de la óptica que estudia procesos que ocurren en el orden de unos pocos femtosegundos hasta picosegundos. En las diversas técnicas de espectroscopía ultrarrápida se suelen implementar láseres que generan pulsos de luz ultracortos, lo que permite estudiar la dinámica de procesos fotoinducidos en átomos, moléculas, nanoestructuras y sólidos. En los últimos años el estudio de la interacción radiación-materia con tiempos de resolución de femtosegundos o incluso menores ha experimentado un gran crecimiento debido al avance tecnológico en la generación de pulsos de luz ultracortos, aunado al desarrollo de técnicas espectroscópicas cada vez más sofisticadas [1, 2, 3].

Actualmente la espectroscopía bombeo-prueba (conocida en inglés como *pump-probe*) se ha utilizado para probar una amplia gama de fenómenos, incluida la dinámica de electrones y las propiedades ópticas de los materiales, y se ha establecido como una tecnología clave para conocer la fotodinámica de sistemas moleculares complejos [4, 5]. Una de las técnicas de espectroscopía de resolución temporal empleada comúnmente es la espectroscopía de absorción transiente (TAS). En esta técnica, la muestra es excitada por un pulso de femtosegundos, que se denomina *bombeo*, que genera una población alta de estados excitados en la muestra bajo estudio y por tanto un cambio en las propiedades espectroscópicas de la misma. Posteriormente, estos cambios se monitorean en muchas longitudes de onda simultáneamente mediante luz blanca pulsada (conocido como supercontinuo y que representa el *probe* o prueba) y se detectan mediante un espectrógrafo y una cámara o matriz de fotodiodos. Una de las limitaciones de la técnica de absorción transiente es que requiere de pulsos láseres amplificados de excitación con tasas de repetición del orden de unos cuantos KHz, lo que origina pulsos altamente energéticos (del orden de mJ), lo cual es una limitación debido a que los láseres con estas características son muy costosos. Algunas de las razones por las cuales la técnica bombeo-prueba no se implementa con láseres pulsados con alta tasa de repetición son: i) la alta frecuencia de repetición de MHz implica ciclos de excitación cortos que equivale a excitación cuasi-continua; ii) la energía

por pulso es relativamente pequeña y genera pequeñas poblaciones de estados excitados; iii) la baja energía de los pulsos no permite generar fácilmente supercontinuo; iv) la alta frecuencia de repetición genera efectos termo-ópticos que compiten con la señal TAS generada. [6, 2].

En este trabajo presentamos los alcances y limitaciones que se tienen en el estudio de absorción transiente en materiales orgánicos luminiscentes al implementar un láser con tasa de repetición de 80 MHz. El motivo por el cual se prefiere utilizar materiales luminiscentes, es para evitar relajaciones térmicas que den lugar a fenómenos de origen termo-óptico que compitan con la señal TAS, aunque de acuerdo a los resultados la técnica se puede extender a materiales orgánicos no luminiscentes.

1.1. Objetivo general

Realizar un arreglo experimental para la medición de absorción transiente mediante el uso de un láser pulsado de alta tasa de repetición. Este arreglo deberá ofrecer al usuario características similares a las que ofrecen los equipos comerciales como la automatización en la obtención de datos, facilidad en la alineación y la reproducibilidad de experimentos.

1.2. Metas.

- Obtener una formación robusta tanto teórica como experimental en el área de óptica ultrarrápida.
- Automatizar el espectrómetro de absorción transiente usando software de interfases apropiado de la cámara CCD PROM-EM 2014 BX3, por ejemplo, Light Field Up-grade.
- Realizar la espectroscopía resuelta en tiempo de un sistema molecular π -conjugado de interés fotónico, por ejemplo, con propiedades luminiscentes.

Capítulo 2

Marco teórico.

2.1. Espectroscopía estacionaria.

2.1.1. Diagrama de Jablonski.

Cuando una molécula absorbe un fotón, uno de sus electrones pasan a un estado excitado, es decir, tiene más energía que antes (más que en el estado no excitado, también conocido como el estado fundamental o basal). Eventualmente la molécula liberará esa energía extra para volver al estado fundamental. En el proceso de liberación de tal energía extra pueden tener lugar muchos mecanismos entre ellos la conversión interna (IC) y cruce entre sistemas (ISC) los cuales son procesos de transición no radiativas; además puede ocurrir fluorescencia, fosforescencia, entre otros. Una forma práctica de visualizar tales transiciones es por medio del diagrama de Jablonski presentado en la figura 2.1 [7].

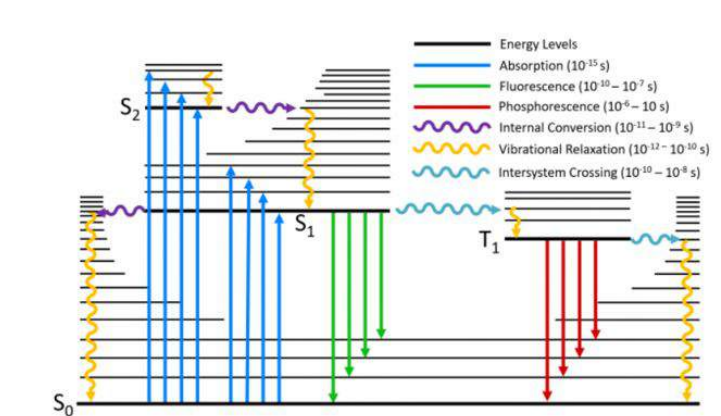


Figura 2.1: Diagrama de Jablonski. Figura extraída de la referencia [8].

En este diagrama los estados electrónicos de la molécula se encuentran agrupados verticalmente de acuerdo a su energía relativa y horizontalmente de acuerdo a la multiplicidad de espín. Las transiciones no-radiativas son indicadas por medio de flechas onduladas y las transiciones radiativas por medio de flechas rectas. Los estados vibracionales de más baja energía de cada

nivel electrónico se indican con líneas más gruesas, en tanto que los estados vibracionales más altos se indican con líneas delgadas [8]. Cada material de interés práctico (para celdas solares, materiales luminiscentes, biofotónicos, etc) tiene asociado un diagrama de Jablonski, con niveles de energía y tiempos característicos. Para conocer estos niveles energéticos y dinámicas se hace uso de las espectroscopías estacionaria y resuelta en tiempo. En las siguientes secciones se hace una breve descripción de estas técnicas.

2.1.2. Espectroscopía de absorción UV-VIS.

La espectroscopía UV-VIS es una técnica analítica que permite inferir las bandas más probables de transiciones electrónicas en la molécula mediante un proceso de absorción/transmisión de luz en función de la longitud de onda. La propiedad de absorción está influenciada por la composición de la muestra bajo estudio, por lo que proporciona información sobre qué hay en la muestra y en qué concentración. Con base en los espectros que se obtienen con la espectroscopía UV-VIS es posible deducir información sobre los estados electrónicos, los cuales están correlacionados con la estructura molecular y la geometría [9].

Para obtener un espectro de absorción en el régimen estacionario, comúnmente se suele implementar un espectrómetro que consta de una fuente de luz de amplio espectro, un elemento dispersivo y una rendija de entrada con el fin de seleccionar la longitud de onda de excitación (también conocido como monocromador) y un detector que mide la intensidad de la luz transmitida, como se muestra esquemáticamente en la figura 2.2. La absorción de la muestra, cuantificada como absorbancia, se obtiene a partir de la transmisión de la muestra a través de la siguiente expresión:

$$A = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \log_{10} \frac{1}{T} \quad (2.1)$$

Donde A representa la absorbancia de la molécula, I_0 e I la intensidad incidente y la intensidad transmitida respectivamente, mientras que T representa la transmisión de intensidad en la muestra, conocida como transmitancia. Esta espectroscopía se suele conocer como espectroscopía estacionaria ya que no proporciona información de cómo cambia la absorción en la molécula en función del tiempo. En la figura 2.2 se muestra un esquema con la configuración

típica de un espectrómetro UV-VIS.

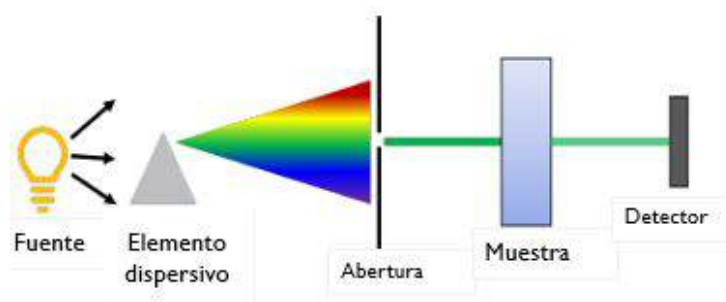


Figura 2.2: Esquema de un espectrómetro para espectroscopía estacionaria.

2.1.3. Espectroscopía de fluorescencia.

La fluorescencia es la propiedad que poseen algunos átomos y moléculas de absorber luz a una cierta longitud de onda y posteriormente emitir luz de mayor longitud de onda. El proceso de fluorescencia se rige por tres eventos importantes que ocurren en escalas de tiempo separadas por varios órdenes de magnitud, la excitación de una molécula por un fotón ocurre en femtosegundos (10^{-15} segundos), este proceso hace que una molécula pase de su estado basal a un estado excitado. Después de la excitación de la molécula se da el proceso de relajación vibratoria de las moléculas hacia niveles de energía más bajos, proceso que es mucho más lento que el proceso de excitación y puede medirse en el orden de 10^{-12} segundos. Una vez que sucede la relajación hasta el nivel vibracional más bajo del primer estado excitado (S1, como se muestra en el diagrama de Jablonsky de la figura 2.1), la molécula puede transferir energía al entorno en forma de calor o bien emitiendo radiación a una mayor longitud de onda (tiene menor energía que la longitud de onda de excitación), este proceso ocurre en un período de tiempo relativamente largo de nanosegundos (10^{-9} segundos) [10].

De acuerdo a lo anterior, las tres etapas que dan paso a la fluorescencia son la absorción, excitación y emisión. Las moléculas en las que la emisión de fluorescencia es eficiente son llamadas fluoróforos o colorantes fluorescentes. Estas tres etapas, como se comentó se pueden ilustrar mediante el diagrama de Jablonski simplificado de la figura 2.3 [11].

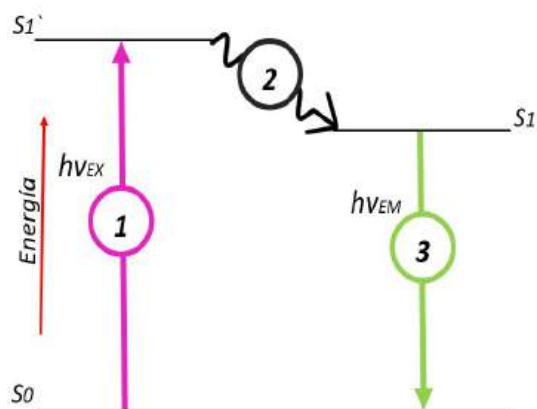


Figura 2.3: Diagrama de Jablonski simplificado que ilustra los procesos implicados en la creación de un estado de singulete electrónico excitado por absorción óptica y posterior emisión de fluorescencia, EX y EM son los procesos de excitación y emisión respectivamente. Figura extraída de la referencia [11].

Los procesos involucrados en el diagrama de Jablonski se explican a continuación.

1. Absorción: Un fotón de energía $h\nu_{EX}$ es suministrado por una fuente externa como una lámpara incandescente o un láser y absorbido por el fluoróforo, creando un estado de singulete electrónico excitado (S_1'). Este proceso distingue la fluorescencia de la quimio-luminiscencia, en la cual el estado de excitación está poblado por una reacción química.
2. Excitación: El estado excitado existe durante un tiempo finito (típicamente de 1 a 10 nanosegundos). Durante este tiempo, el fluoróforo experimenta cambios conformacionales y también está sujeto a una multitud de posibles interacciones con su entorno molecular. Estos procesos tienen dos consecuencias importantes. En primer lugar, la energía de S_1' se disipa parcialmente en un estado excitado singulete relajado (S_1) desde el que se origina la emisión de fluorescencia. Segundo, no todas las moléculas inicialmente excitadas por la absorción regresan al estado fundamental (S_0) por emisión de fluorescencia. Otros procesos como el enfriamiento colisional, la transferencia de energía resonante de fluorescencia y el cruce entre sistemas también pueden despoblar S_1 . El rendimiento cuántico de fluorescencia, que es la relación entre el número de fotones de fluorescencia emitidos y el número de fotones absorbidos, es una medida relativa en que ocurren estos procesos.

3. Emisión: Se emite un fotón de energía $h\nu_{EM}$ que devuelve el fluoróforo a su estado fundamental S_0 . Debido a la disipación de energía durante la vida del estado excitado, la energía de este fotón es menor, y por lo tanto de mayor longitud de onda, que la del fotón de excitación $h\nu_{EX}$. La diferencia en energía o longitud de onda representada por $h\nu_{EX} - h\nu_{EM}$ se denomina desplazamiento de Stokes y es fundamental para la sensibilidad de las técnicas de fluorescencia porque permite que los fotones de emisión se detecten contra un fondo bajo, aislados de los fotones de excitación.

2.2. Óptica no lineal.

La óptica no lineal se dedica al estudio de los fenómenos que surgen cuando campos electromagnéticos intensos interactúan con un medio material. En estas situaciones, la respuesta del medio no es proporcional a la intensidad del campo aplicado. Por ejemplo, la generación de segundo armónico se produce debido a la respuesta cuadrática de las oscilaciones atómicas en el material. Cuando una o más ondas electromagnéticas intensas inciden en el medio, los campos eléctricos interactúan con los electrones, induciendo oscilaciones en los mismos. Estas oscilaciones dan lugar a polarizaciones cambiantes que, a su vez, emiten otras ondas electromagnéticas. En principio, las frecuencias resultantes son todas las posibles combinaciones de sumas y diferencias de las frecuencias aplicadas y generadas en el material [14].

Para el estudio de los siguientes fenómenos no lineales suponemos por simplicidad, que la interacción no lineal se da lejos de resonancia, por lo que se puede ignorar la dependencia que existe de la susceptibilidad eléctrica en función de la frecuencia óptica y suponemos un modelo de la interacción radiación-materia instantánea (ya que estamos lejos de resonancia) [14].

2.2.1. Generación de segundo armónico.

Para intensidades bajas de la radiación incidente a la frecuencia ω , la polarización \mathbf{P}_ω es proporcional al campo eléctrico incidente \mathbf{E}_ω de la forma:

$$\mathbf{P}_\omega = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) \mathbf{E}_\omega \quad (2.2)$$

donde \mathbf{P}_ω , \mathbf{E}_ω y la susceptibilidad $\chi^{(1)}(\omega)$ son en general cantidades complejas. Más aún, si el medio es anisotrópico $\chi^{(1)}(\omega)$ no es simplemente un número, sino un tensor y los vectores

\mathbf{P}_ω y \mathbf{E}_ω no son necesariamente paralelos.

Para estudiar la interacción de la luz con un material anisotrópico, homogéneo, no magnético y no conductor partimos de la ecuación de onda [15]:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} \quad (2.3)$$

Aquí \mathbf{E} y \mathbf{P} representan a la totalidad de campos presentes que se obtienen sumando las contribuciones de todas las ondas y la ecuación está escrita en unidades MKS. En óptica no lineal, para la cual la intensidad del campo incidente es mayor que la de los campos interatómicos, la respuesta no lineal puede describirse expresando la polarización con contribución lineal y no lineal de la forma:

$$\mathbf{P}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(\omega; \omega) \mathbf{E}_\omega + \varepsilon_0 \chi^{(2)}(\omega, \omega_1, \omega_2) : \mathbf{E}_{\omega_1} \mathbf{E}_{\omega_2} + \varepsilon_0 \chi^{(3)}(\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) : \mathbf{E}_{\omega_1} \mathbf{E}_{\omega_2} \mathbf{E}_{\omega_3} + \dots \quad (2.4)$$

Las cantidades $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ son las susceptibilidades eléctricas no lineales de órdenes dos y tres, respectivamente, y tienen representación tensorial. La presencia de cada una de las χ en los tres términos escritos explícitamente en la ecuación 2.4 está asociada a varios fenómenos que a continuación se presentan [16]:

Susceptibilidad	Fenómeno asociado
$\chi^{(1)}$	Índice de refracción complejo.
$\chi^{(2)}$	Generación de segundo armónico, suma de frecuencias, diferencia de frecuencias, rectificación óptica, efecto electro-óptico lineal, mezclado de tres ondas.
$\chi^{(3)}$	Generación de tercer armónico, índice de refracción no lineal, autoenfocamiento, automodulación de fase, mezclado de cuatro ondas, esparcimiento Raman estimulado, esparcimiento Brillouin estimulado, absorción de dos fotones, efecto Stark óptico.

Cuadro 2.1: Susceptibilidades y sus fenómenos asociados.

En este trabajo de tesis la generación de segundo armónico es de especial interés, por ello, nos enfocaremos en describir en mayor detalle este efecto asociado a la susceptibilidad de segundo orden. Partiendo de la ecuación 2.3 y suponiendo que el campo eléctrico aplicado es

una onda plana con oscilación a la frecuencia ω y el campo generado oscila a la frecuencia 2ω , tenemos que el campo eléctrico total está dado por:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} [\mathbf{E}_\omega e^{i(\mathbf{k}_\omega \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \mathbf{E}_{2\omega} e^{i(\mathbf{k}_{2\omega} \cdot \mathbf{r} - 2\omega t)} + c.c.] \quad (2.5)$$

donde \mathbf{k}_ω y $\mathbf{k}_{2\omega}$ son los vectores de onda de la frecuencia fundamental y del segundo armónico, respectivamente. Se ha escrito además de manera explícita la dependencia de \mathbf{r} que antes estaba sólo implícita en E_ω .

El vector de polarización \mathbf{P} contiene las contribuciones tanto de los términos lineales como de los no lineales a las frecuencias ω y 2ω .

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^L(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}^{NL}(\mathbf{r}, t). \quad (2.6)$$

Las componentes de la parte lineal \mathbf{P}^L considerando la naturaleza tensorial de $\chi^{(2)}$ son:

$$\text{a) } P_i^L(\omega) = \varepsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)}(\omega) E_j^\omega \quad (2.7)$$

y

$$\text{b) } P_i^L(2\omega) = \varepsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)}(2\omega) E_j^{2\omega} \quad (2.8)$$

Y de la polarización no lineal \mathbf{P}^{NL} :

$$\text{c) } P_i^{NL}(\omega) = 2 \sum_{jk} d_{ijk}(\omega; 2\omega, -\omega) E_j^{2\omega} E_k^{-\omega} \quad (2.9)$$

y

$$\text{d) } P_i^{NL}(2\omega) = \sum_{ik} d_{ijk}(2\omega; \omega, \omega) E_j^\omega E_k^\omega \quad (2.10)$$

$E_j^{2\omega}$ tiene asociado un factor de fase $e^{i(\mathbf{k}_{2\omega} \cdot \mathbf{r} - 2\omega t)}$ y $E_k^{-\omega}$ el factor $e^{-i(\mathbf{k}_\omega \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$, de manera que el producto $E_j^{2\omega} E_k^{-\omega}$ tiene el factor de fase $e^{i[(\mathbf{k}_{2\omega} - \mathbf{k}_\omega) \cdot \mathbf{r} - \omega t]}$ y el producto $E_j^\omega E_k^\omega$ el factor $e^{i(2\mathbf{k}_\omega \cdot \mathbf{r} - 2\omega t)}$. Por lo tanto:

$$\mathbf{P}^L(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} [\mathbf{P}^L(\omega) e^{i(\mathbf{k}_\omega \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \mathbf{P}^L(2\omega) e^{i(\mathbf{k}_{2\omega} \cdot \mathbf{r} - 2\omega t)} + c.c.] \quad (2.11)$$

y

$$\mathbf{P}^{NL}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} [\mathbf{P}^{NL}(\omega) e^{i(\mathbf{k}_{2\omega} - \mathbf{k}_\omega) \cdot \mathbf{r} - \omega t} + \mathbf{P}^{NL}(2\omega) e^{i(\mathbf{k}_{2\omega} \cdot \mathbf{r} - 2\omega t)} + c.c.] \quad (2.12)$$

En realidad, el proceso de generación del segundo armónico no es el único fenómeno presente en el material; también pueden ocurrir procesos de generación de tercer armónico, así como de suma o diferencia de frecuencias, entre otros. Estos procesos adicionales introducen términos en las expresiones de polarización y en los campos eléctricos que no se han detallado explícitamente en esta sección [17].

Siguiendo el tratamiento matemático descrito en las referencias [16, 17], tomamos el laplaciano del campo eléctrico descrito en la ecuación 2.5, la segunda derivada temporal de éste y de la polarización \mathbf{P} de la ecuación 2.6, sustituyendo en la ecuación 2.3 y aplicando la aproximación de la variación lenta de la amplitud (SVAA):

$$\nabla^2 \mathbf{E}_{\omega} \ll (\mathbf{k}_\omega \cdot \nabla) \mathbf{E}_\omega \text{ y } \nabla^2 \mathbf{E}_{2\omega} \ll (\mathbf{k}_{2\omega} \cdot \nabla) \mathbf{E}_{2\omega} \quad (2.13)$$

Separando en dos ecuaciones, una conteniendo términos con frecuencias ω y la otra con frecuencias 2ω , obtenemos:

$$2i(\mathbf{k}_\omega \cdot \nabla) \mathbf{E}_\omega = -\mu_0 \omega^2 \mathbf{P}_{\omega}^{NL} e^{i[(\mathbf{k}_{2\omega} - 2\mathbf{k}_\omega) \cdot \mathbf{r}]} \quad (2.14)$$

y

$$2i(\mathbf{k}_{2\omega} \cdot \nabla) \mathbf{E}_{2\omega} = -\mu_0 (2\omega)^2 \mathbf{P}_{2\omega}^{NL} e^{-i(\mathbf{k}_{2\omega} - 2\mathbf{k}_\omega) \cdot \mathbf{r}} \quad (2.15)$$

Si consideramos una dirección de oscilación particular del haz a la frecuencia ω (suponemos que es z) y otra del haz a la frecuencia 2ω , las ecuaciones anteriores pueden reescribirse expresando el vector del campo eléctrico como el producto de un vector unitario $\hat{\mathbf{e}}$ y una envolvente escalar $E(z)$, de tal manera que la ecuación 2.5 se pueda reescribir como $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{e}}_\omega E_\omega e^{i(k_\omega z - \omega t)} + \hat{\mathbf{e}}_{2\omega} E_{2\omega} e^{i(k_{2\omega} z - 2\omega t)} + c.c.$ Las ecuaciones resultantes son:

$$\frac{dE_\omega}{dz} = i \frac{\omega}{cn_\omega} d_{cf} E_{2\omega} E_\omega^* e^{-\Delta k_{shg} z} \quad (2.16)$$

$$\frac{dE_{2\omega}}{dz} = i \frac{\omega}{cn_{2\omega}} d_{ef} E_\omega^2 e^{i\Delta k_{shg} z}, \quad (2.17)$$

que son conocidas como ecuaciones acopladas y describen la forma como crece o decrece la envolvente del campo correspondiente al segundo armónico en función del incremento o decremento del campo de la frecuencia fundamental. El término de desfase está dado por $\Delta k_{shg} = 2k_\omega - k_{2\omega}$, y el coeficiente no lineal efectivo d_{ef} está dado por:

$$d_{ef} = \hat{e}_{2\omega} \cdot d : \hat{e}_\omega \hat{e}_\omega. \quad (2.18)$$

Estas ecuaciones son fundamentales en el estudio de la generación de segundo armónico.

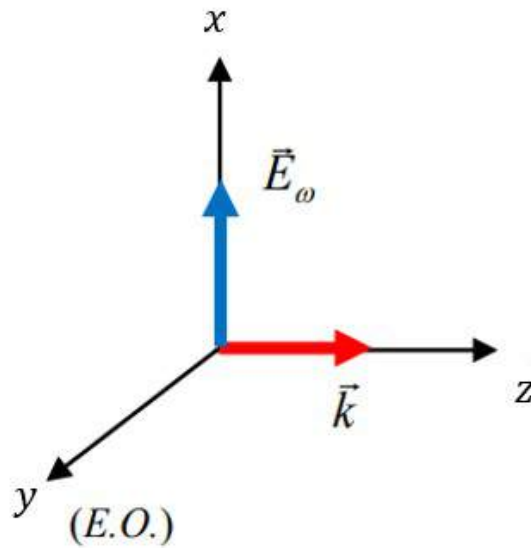


Figura 2.4: El campo de la onda a la frecuencia fundamental se encuentra en la dirección z y se propaga en la dirección x, mientras que el segundo armónico puede encontrarse en la misma dirección z o en la y. El eje óptico está indicado como E.O

2.2.2. Absorción e índice de refracción no lineales.

Los efectos de absorción no lineal y el índice de refracción no lineales vienen dados por la susceptibilidad no lineal de tercer orden $\chi^{(3)}$, para materiales centro simétricos $\chi^{(3)} \neq 0$. A par-

tir de las ecuaciones 2.3 y 2.4 se deducen expresiones para la absorción no lineal (β) y el índice de refracción no lineal (n_2). Considerando campos linealmente polarizados, la polarización no lineal de tercer orden viene dada por [18]:

$$P^{(3)}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3(\vec{r}, t) \quad (2.19)$$

Considerando solo campos con frecuencia ω la expresión para el campo eléctrico viene dada por 2.20:

$$E(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} E(\vec{r}, \omega) e^{j\omega t} + c.c \quad (2.20)$$

Sustituyendo la ecuación 2.19 en 2.4 y la resultante en 2.3, obtenemos para los términos con frecuencia ω :

$$\nabla^2 E(\vec{r}, \omega) + \frac{\omega^2}{c^2} E(\vec{r}, \omega) = -\frac{\omega^2}{c^2} \chi^{(1)} E(\vec{r}, \omega) - 3 \frac{\omega^2}{c^2} \chi^{(3)} E^2(\vec{r}, \omega) E(\vec{r}, \omega) \quad (2.21)$$

Agrupando términos:

$$\left[\nabla^2 + \frac{\omega^2}{c^2} (1 + \chi^{(1)}) \right] E(\vec{r}, \omega) = -3 \frac{\omega^2}{c^2} \chi^{(3)} E^2(\vec{r}, \omega) E(\vec{r}, \omega) \quad (2.22)$$

Retomando la consideración de que nuestro haz viaja a lo largo del eje z , la ecuación 2.22 se simplifica a:

$$\left[\frac{d^2}{dz^2} + k_L^2 \right] E(z, \omega) = -3 \frac{\omega^2}{c^2} \chi^{(3)} E^2(z, \omega) E(z, \omega); \quad (2.23)$$

con $k_L^2 = \frac{\omega^2}{c^2} [1 + \chi^{(1)}]$, el subíndice L especifica los términos lineales del material.

Asumiendo una solución para la ecuación 2.23 de la forma:

$$E(z, \omega) = E(z) e^{jk_L z} \quad (2.24)$$

y utilizando la aproximación de variación lenta (SVAA), la ecuación 2.23 se reescribe como:

$$\frac{d}{dz} E(z) = \frac{3ik_v^2 \chi^{(3)}}{2k_L} \langle E \rangle^2 E(z). \quad (2.25)$$

Donde k_v es el vector de onda en el vacío.

Aunque se ha seguido un procedimiento en donde se asumió que la interacción se da lejos de resonancia, se debe considerar que en algunas situaciones esta condición no se cumple. Finalmente para obtener β y n_2 , se considera la susceptibilidad de tercer orden como una cantidad compleja dependiente de la frecuencia [19], $\chi^{(3)}(\omega = \omega + \omega - \omega) = \chi_{\text{Re}}^{(3)}(\omega = \omega + \omega - \omega) + i\chi_{\text{Im}}^{(3)}(\omega = \omega + \omega - \omega)$.

Sustituyendo la susceptibilidad no lineal de tercer orden en la ecuación 2.25, obtenemos:

$$\frac{d}{dz}E(z) = \frac{3ik_v}{2n_L} \text{Re} [\chi^{(3)}] \langle E \rangle^2 E(z) - \frac{3k_v}{2n_L} \text{Im} [\chi^{(3)}] \langle E \rangle^2 E(z) \quad (2.26)$$

con n_L el índice de refracción lineal y $k_L^2 = \frac{\omega^2}{c^2}n_L^2$. Dado que $k = k_r + ik_{\text{Im}}$ y considerando la solución 2.5, obtenemos de la parte imaginaria una expresión para el coeficiente de absorción no lineal en función del campo. Recordando que la intensidad de una onda electromagnética está dada por $I = 2n_L\epsilon_0c\langle E \rangle^2$, el coeficiente de absorción no lineal viene dado por [19]:

$$\begin{aligned} \beta &= -\frac{3k_v}{2n_L} \text{Im} [\chi^{(3)}] \langle E \rangle^2; \\ \beta &= -\frac{3\pi}{2\epsilon_0n_L^2c\lambda} \text{Im} [\chi^{(3)}] I \end{aligned} \quad (2.27)$$

Y el índice de refracción no lineal queda como:

$$\begin{aligned} n_2 &= -\frac{3ck_v}{2\omega n_L} \text{Re} [\chi^{(3)}] \langle E \rangle^2; \\ n_2 &= -\frac{3\pi}{4\epsilon_0n_L^2c} \text{Im} [\chi^{(3)}] I \end{aligned} \quad (2.28)$$

2.3. Generación y caracterización de pulsos láser ultracortos.

2.3.1. Funcionamiento de un láser continuo.

Antes de explicar la generación de pulsos ultracortos, es conveniente conocer de forma general como funciona un láser continuo. A principios del siglo XX, era bien sabido que una molécula no excitada puede absorber un fotón y hacer una transición a un estado excitado. Tam-

bién era bien sabido que una molécula excitada (en el estado de mayor energía) podría emitir un fotón y hacer una transición al estado no excitado y de baja energía, un proceso llamado emisión espontánea [5].

En 1916, Albert Einstein postuló que una molécula excitada también puede ser estimulada por otro fotón para emitir un fotón y pasar al estado de baja energía, un proceso llamado emisión estimulada. De esta forma, en un medio con muchas moléculas en estados excitados, un fotón pueden convertirse en dos, y dos pueden convertirse en cuatro, etc. El primer fotón puede surgir de forma espontánea, si se tienen todos los estados excitados presentes la absorción puede atenuar el haz, pero, si hay más estados de mayor energía que de menor energía (una situación llamada inversión de población), un haz generará fotones y se intensificará significativamente cuando haya atravesado un medio (figura 2.5) [5].

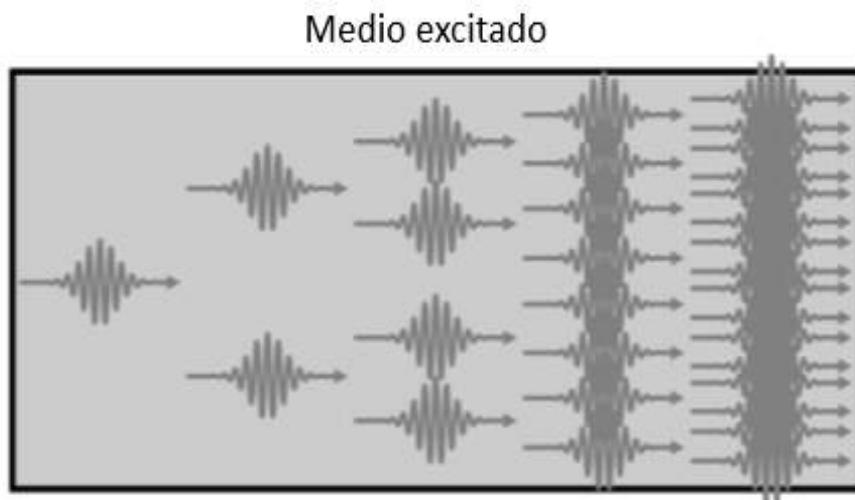


Figura 2.5: Emisión estimulada en un medio de estados excitados. Un fotón puede ser amplificado a muchos, produciendo una ganancia G igual a la relación entre la salida y la entrada de intensidades del haz (o número de fotones). Figura adaptada de [5].

La relación entre el número de fotones (o intensidad de la luz) que emergen de un medio excitado (figura 2.6) en relación a los de entrada se llama ganancia G , que es necesariamente mayor que uno en un láser. Si se coloca un espejo a cada lado del medio, la luz amplificada

puede reflejarse hacia adelante y hacia atrás a través del medio de ganancia y se amplifica muchas veces. Otros factores, tales como absorción, dispersión y reflexión en varias superficies que también pueden estar presentes en el láser, pueden atenuar el haz y se concederán pérdidas de la amplificación; pero si la ganancia es suficientemente grande, se puede usar uno de los espejos que transmita algo de esa luz (es decir, tienen una reflectividad $R < 100\%$), de modo que puede surgir un rayo de luz y convertirse en el rayo láser [5]. El diseño del láser puede ser tal que en vez de emitir radiación continua emita pulsos de radiación láser.

Matemáticamente, se produce un pulso láser si en la figura 2.6, $I_3 > I_0$, lo cual se denomina alcanzar el umbral de la cavidad. A medida que un pulso de luz se propaga hacia adelante y hacia atrás dentro del láser, algunos de sus fotones emergen cada vez que encuentra el espejo de salida, generando un haz. Si la ganancia cae por debajo de las pérdidas; se dice que la ganancia se satura. Como resultado, I_3 ya no es mayor que I_0 en un viaje de ida y vuelta determinado y el haz del láser deja de existir.



Figura 2.6: Cavidad láser: la cavidad está compuesta por un medio de ganancia y dos espejos, la intensidad aumenta cada vez que el haz hace un viaje de ida y vuelta $I_3 > I_0$, produciendo un haz intenso a través del espejo de salida [5].

2.3.2. Generación de pulsos láser ultracortos.

Para generar pulsos ultrarrápidos del orden de femtosegundos, se suele implementar la técnica de amarre de modos pasivo la cual consiste en la introducción de un medio absorbente saturable u otro mecanismo de pérdidas controlable dependiente de la intensidad en la cavidad láser. Para entender mejor el mecanismo de generación de pulsos de femtosegundos, se explica el caso en el que se usa un absorbente saturable. Los pulsos que logran saturar el absorbente

logran sobrevivir y aquellos pulsos que no lo hacen se pierden, por lo que solo sobreviven los pulsos con alta energía. Este medio absorbente tiende a eliminar las partes más débiles del pulso por lo que el pulso también se hace más estrecho. Muchos láseres de femtosegundos emplean como medio de ganancia un cristal de zafiro dopado con iones de titanio ($Ti^{3+} : Al_2O_3$), y típicamente se implementa la configuración mostrada en la figura 2.7. La elección de este material como medio activo se debe principalmente a su gran ancho de banda de emisión estimulada la cual es indispensable para generar un pulso láser ultracorto, que va desde los 650 nm hasta los 1100 nm [22].

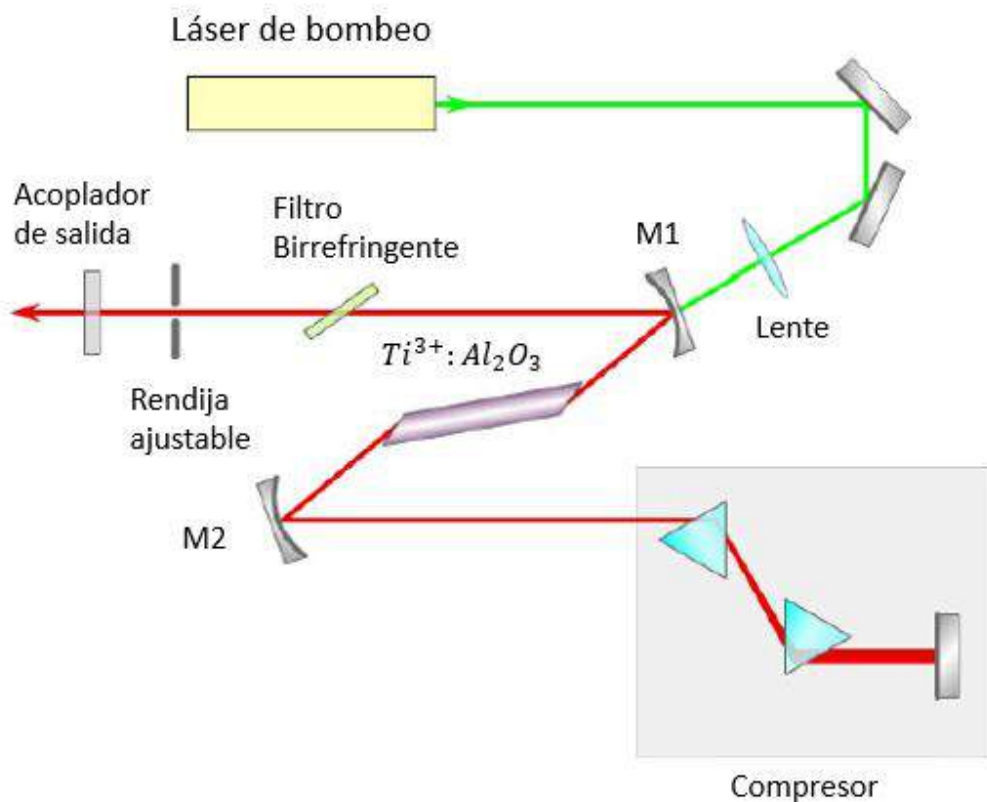


Figura 2.7: Esquema de una cavidad láser para generar pulsos ultracortos mediante amarre de modos por efecto Kerr Óptico. Figura basada de la referencia [24].

De acuerdo a la figura 2.7, un láser pulsado cuyo medio activo es un cristal de Ti:zafiro, funciona de la siguiente manera: el cristal es bombeado con un láser de emisión verde (típicamente a 532 nm) a través del espejo dicroico M1, que es transparente a la longitud de onda de de

bombeo pero altamente reflejante a las longitudes de onda de emisión del Ti:zafiro, alrededor de 800 nm. El compresor (compuesto en la figura de dos prismas y un espejo) tiene la función de compensar la dispersión de la cavidad la cual tiende a ensanchar el pulso cada que éste le da una vuelta completa. El filtro birrefringente determina la longitud de onda central de la oscilación y la luz láser sale a través de un acoplador de salida, que es un espejo parcialmente transparente.

Los modos longitudinales de la cavidad óptica de un láser Ti:zafiro pueden ser “amarrados” en el mismo cristal de forma pasiva mediante una técnica basada en el efecto Kerr no-lineal, llamada también amarre de modos por lente de Kerr [22]. Este efecto produce una dependencia del índice de refracción del medio de ganancia del láser con la intensidad de la radiación incidente. Por consiguiente, el haz gaussiano del láser no percibe un índice de refracción homogéneo al pasar a través del medio no lineal (cristal Ti:zafiro), sino un índice de refracción que es más grande a lo largo del eje del haz y más pequeño hacia los extremos. Como consecuencia, el medio se comporta como una lente convergente que enfoca el haz, este efecto se muestra en la figura 2.8

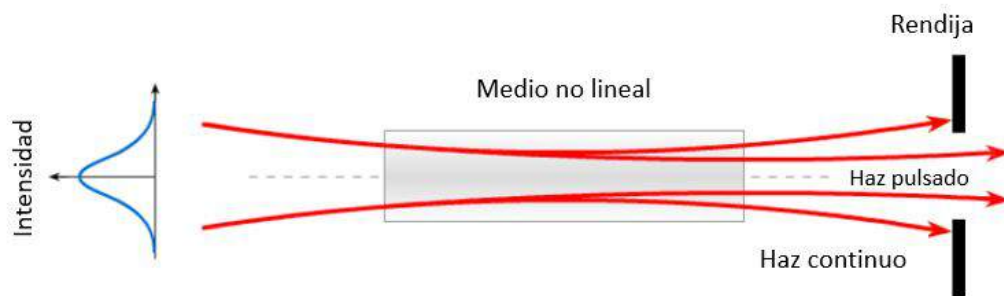


Figura 2.8: Fenómeno de auto enfoque producido por el efecto de lente Kerr. Figura Basa de la referencia [24].

Por lo tanto, los modos de la cavidad que interfieren de manera constructiva para formar pulsos ópticos de alta intensidad se enfocan más que los modos de la cavidad de onda continua. Aprovechando la diferencia en los diámetros de los haces, se introduce una rendija en la cavidad del láser para hacer que las pérdidas sean grandes para los modos de onda continua,

favoreciendo así la ganancia para el pulso de alta intensidad.

2.3.3. Caracterización de pulsos ultracortos.

Es fundamental conocer la duración del pulso ultracorto que se usa en experimentos bombeo-prueba, ya que este valor determinará la resolución temporal del experimento. La caracterización de un pulso ultracorto está dada por la intensidad y la fase de la envolvente del campo eléctrico en el dominio del tiempo o la frecuencia. Los detectores electrónicos convencionales son demasiado lentos para medir este tipo de eventos, por lo cual se ha tenido que optar por técnicas ópticas más complejas para lograrlo [24]. A continuación se presentan las principales técnicas implementadas en la caracterización de pulsos ultracortos.

2.3.4. Autocorrelación de intensidad.

La técnica de autocorrelación es la más utilizada para obtener una estimación de la duración del pulso en el dominio del tiempo. Esta técnica consiste básicamente en utilizar el pulso para medirse consigo mismo.

El esquema es un autocorrelador de intensidad (figura 2.9), donde el pulso se divide en dos, uno de los pulsos tiene un retardo temporal respecto del otro, ambos pulsos se superponen en un cristal no lineal para generar segundo armónico. La intensidad de este evento no lineal se mide en función del retraso temporal para generar el trazo de autocorrelación, este trazo nos permite tener un estimado de la duración del pulso [25].

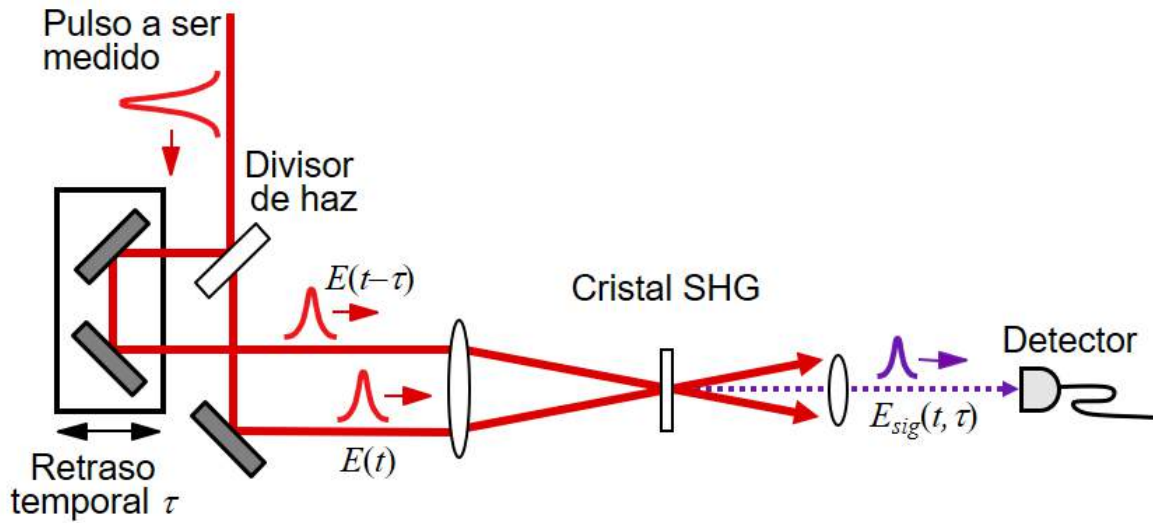


Figura 2.9: Esquema de autocorrelación de intensidad. Figura adaptada de la referencia [24]

Matemáticamente tenemos que a un campo complejo $E(t)$ le corresponde una intensidad $I(t) = |E(t)|^2$ y, por lo tanto, una función de autocorrelación de SHG está definida por la siguiente ecuación:

$$A(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} |I(t)I(t - \tau)|^2 dx \quad (2.29)$$

Dado que así se describe el caso de SHG no colineal, la expresión anterior indica que la señal de autocorrelación solo será diferente de cero si los pulsos se traslapan total o parcialmente en el espacio y en el tiempo.

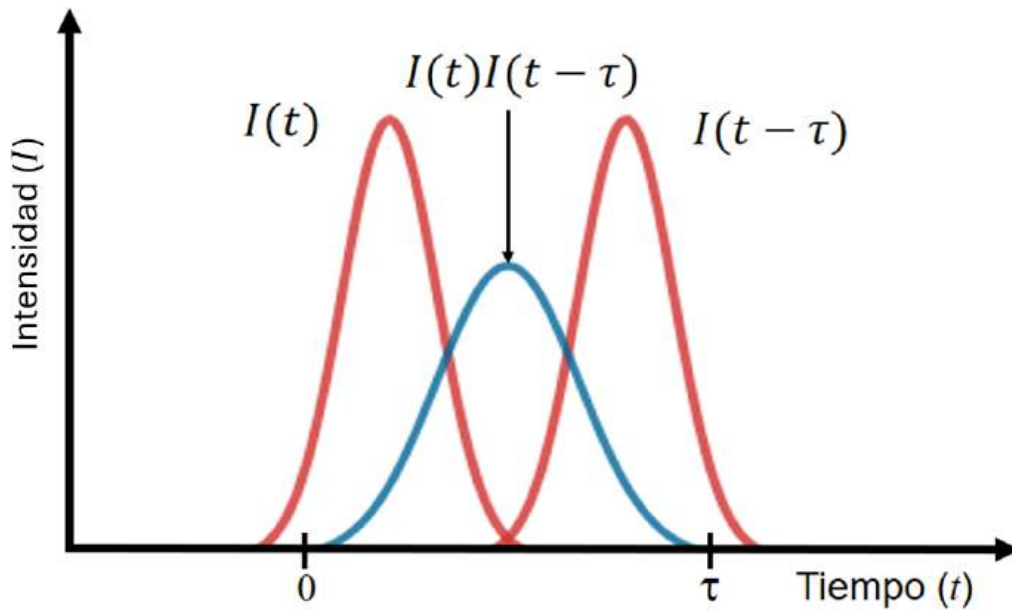


Figura 2.10: Generación de segundo armónico mediante autocorrelación no colineal de intensidad [24].

Es importante señalar que este método no nos proporciona información sobre la fase del pulso y para obtener la estimación de su duración se tienen que suponer la forma de éste, tampoco proporciona información de si el pulso tiene chirp o pulsos satélites. No obstante, la autocorrelación de intensidad proporciona una estimación de la duración del pulso y en la práctica se suele implementar el siguiente método [26]:

- Determinar el $FWHM$ del trazo de autocorrelación que denotamos como $\Delta\tau_A^{FWHM}$.
- Asumir que el pulso óptico tiene una forma determinada.
- Usar la relación entre el $FWHM$ del pulso asumido que denotamos como $\Delta\tau_p^{FWHM}$ y el $FWHM$ de autocorrelación para determinar la duración del pulso.

Los láseres ultrarrápidos comúnmente tienen un perfil gaussiano o de $Sech^2$ para los cuales se tienen las siguientes relaciones:

Para un pulso con perfil de $Sech^2$:

$$I(t) = \text{sech}^2 \left[\frac{1,7627t}{\Delta t_p^{FWHM}} \right] \quad (2.30)$$

$$A^{(2)}(\tau) = \frac{3}{\sinh^2 \left(\frac{2,7196\tau}{\Delta \tau_A^{FWHM}} \right)} \left[\frac{2,7196\tau}{\Delta \tau_A^{FWHM}} \coth \left(\frac{2,7196\tau}{\Delta \tau_A^{FWHM}} \right) \right] \quad (2.31)$$

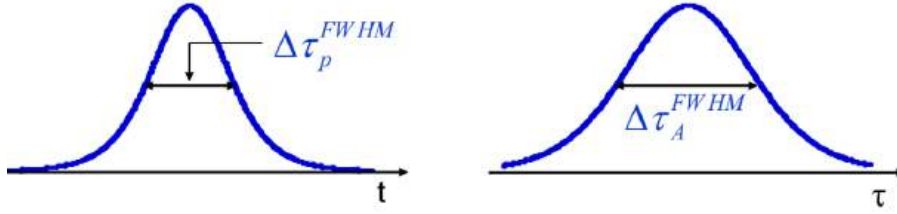


Figura 2.11: Perfil $Sech^2$ y su $FWHM$ [26].

$$1,54\Delta \tau_p^{FWHM} = \Delta \tau_A^{FWHM} \quad (2.32)$$

Para un pulso con perfil gaussiano:

$$I(t) = \exp \left[- \left(\frac{2\sqrt{\ln 2}t}{\Delta \tau_p^{FWHM}} \right)^2 \right] \quad (2.33)$$

$$A^{(2)}(\tau) = \exp \left[- \left(\frac{2\sqrt{\ln 2}\tau}{\Delta \tau_A^{FWHM}} \right)^2 \right] \quad (2.34)$$

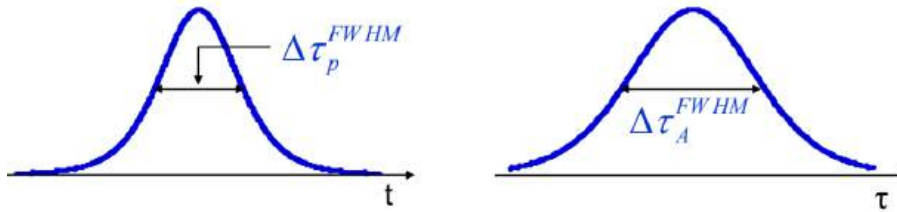


Figura 2.12: Perfil gaussiano y su $FWHM$ [26].

$$1,41\Delta \tau_p^{FWHM} = \Delta \tau_A^{FWHM} \quad (2.35)$$

2.3.5. FROG.

En 1993, Daniel J. Kane y Rick Trebino propusieron una nueva técnica que permitía determinar la intensidad y la fase de un pulso ultracorto llamada Muestreo Óptico Resuelto en Frecuencia (Frequency-Resolved Optical Gating o FROG). En esta sección se presenta brevemente esta técnica siguiendo los mismos principios descritos por su autor [27]. La técnica consta de dos partes principales:

1. Un dispositivo experimental (similar al usado en autocorrelación) en el que dos réplicas del pulso a medir son combinadas espacial y temporalmente en un medio óptico no lineal y la señal producida es resuelta espectralmente como función del retraso temporal entre las dos réplicas para crear un conjunto de datos experimentales a los que se les llama espectrograma o traza FROG.
2. Un algoritmo de recuperación de fase que extrae la intensidad y la fase como funciones del tiempo a partir de la traza FROG generada experimentalmente.

2.3.5.1. Dominio tiempo-frecuencia.

Un trazo de autocorrelación (que está dado en el dominio del tiempo), así como un espectro o contenido espectral del pulso (dominio de la frecuencia) no dan información suficiente por sí solos para caracterizar completamente a un pulso ultracorto. El enfoque en el que se basa FROG, y que resuelve el problema, involucra un dominio híbrido: el dominio tiempo-frecuencia [28].

Las mediciones en el dominio tiempo-frecuencia poseen resolución temporal y espectral, simultáneamente. Tal como lo plantea Trebino (1993), la partitura musical es un ejemplo de ese tipo de medición. Una partitura es una representación de una onda sonora que se separa en pequeños fragmentos cuyo espectro (eje vertical) se gráfica como función del tiempo (eje horizontal). Además, en las partituras hay información que indica la intensidad del sonido en su parte superior.

Un espectrograma, $S(\omega, \tau)$, es la versión matemática de una partitura musical [29]:

$$S_g(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} E(t)g(t - \tau)e^{-i\omega t} dt \right|^2 \quad (2.36)$$

donde $g(t - \tau)$ es una función compuerta (gate) y el subíndice en S indica que el espectrograma usa la función compuerta $g(t)$.

La figura 2.13 presenta una descripción gráfica de un espectrograma, que muestra a un pulso gaussiano linealmente chirpeado y a una función compuerta rectangular que muestrea una parte del pulso.

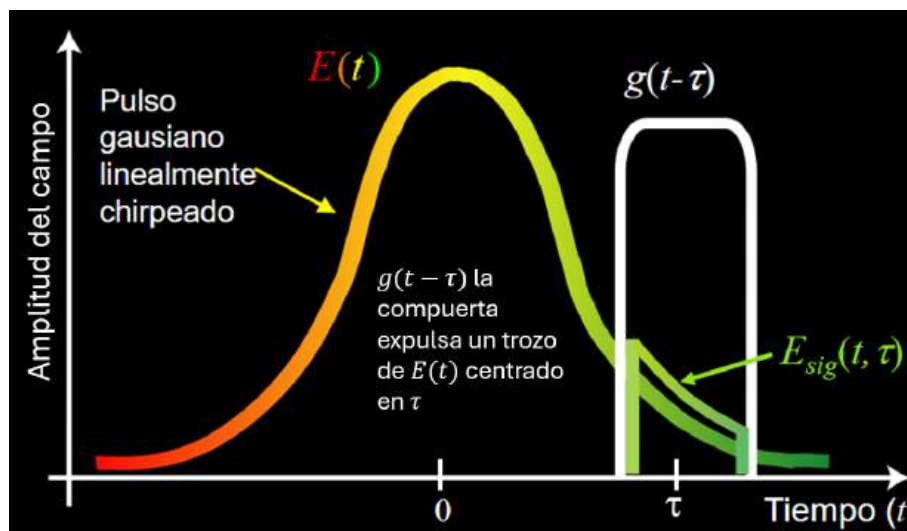


Figura 2.13: Descripción gráfica de un espectrograma. Una función compuerta muestrea una parte de la onda y el espectro de esa parte es medido o calculado. La función compuerta escanea después las siguientes porciones de la onda y el proceso se repite para todos los valores de la posición de la compuerta [29].

El espectrograma es el conjunto de espectros de todos los fragmentos muestreados de $E(t)$ al variar τ . El conocimiento del espectrograma de $E(t)$ es suficiente para determinar a $E(t)$.

La técnica FROG mide el espectrograma de un pulso. Pero, como no se cuenta con una función compuerta que sea más corta en duración que el pulso que se quiere medir, al igual que en la autocorrelación, se emplea al pulso para medirse a sí mismo (la función compuerta es el

mismo pulso) [30].

En su forma más simple, FROG es una autocorrelación en la que la señal de autocorrelación es resuelta espectralmente. Es al espectro de dicha correlación al que FROG mide como función del retraso temporal. Por ejemplo, para un autocorrelador en el que se emplea SHG como la interacción no lineal, el espectrograma obtenido estará dado por [30]:

$$I_{FROG}^{SHG}(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} E(t)E(t - \tau)e^{-i\omega t} dt \right|^2 \quad (2.37)$$

2.3.5.2. SHG-FROG.

Existen varias geometrías FROG, aquí nos centraremos en la geometría conocida como SHG-FROG, la cual es muy similar a la autocorrelación de SHG de intensidad. El arreglo consta de un divisor de haz (50 – 50), una línea de retraso que usa dos espejos sobre una plataforma de traslación, una lente para enfocar los pulsos en el cristal SHG (normalmente KDP o BBO) y un espectrómetro. Un filtro bloquea la frecuencia fundamental del haz [29].

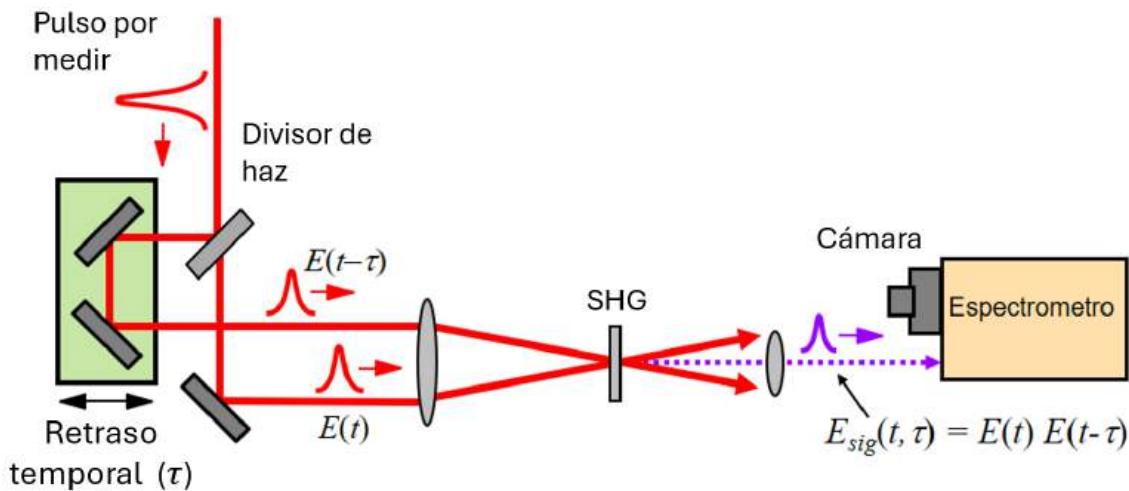


Figura 2.14: Esquema del experimento SHG-FROG. Figura adaptada de la referencia [29]

Cómo lo explica Trebino (1993), la principal desventaja de SHG-FROG es que sus trazas no son intuitivas y son simétricas con respecto al retraso temporal, lo que resulta en una ambigüedad en la dirección del tiempo. El pulso, $E(t)$ y su réplica compleja conjugada invertida

en el tiempo, $E^*(-t)$, producen la misma traza SHG-FROG. En términos de intensidad y fase, $E^*(-t)$ corresponde a $I(-t)$ y $-\phi(-t)$, respectivamente. Por consiguiente, cuando se ejecuta el algoritmo de recuperación de fase con una traza SHG-FROG, es posible que el pulso real sea la versión invertida en el tiempo del pulso recuperado. En caso de que fuera necesario, esa ambigüedad podría ser eliminada de varias maneras. Una de ellas consiste en hacer una segunda medición SHG-FROG del pulso después de haberlo distorsionado de una forma conocida. El método más común de hacerlo consiste en colocar un pedazo de vidrio en el haz (antes del divisor de haz), introduciendo así una dispersión positiva y chirpeando por consiguiente al pulso. Sólo uno de los dos pulsos es consistente con ambas mediciones [28].

2.3.6. Compresor de pulsos ultracortos.

La dispersión del retardo de grupo (GDD) ocurre cuando los pulsos ultracortos se propagan a través de medios dispersivos, esto ocasiona que el pulso se *chirpee* y origine una elongación temporal y espacial. Este efecto se puede compensar utilizando un compresor de pulso, que puede introducir GDD negativo [5].

El método más común para introducir GDD negativo es mediante dispersión angular. Se demostró en [24] que la dispersión angular, independientemente de su signo, produce valores de GDD negativos, por lo tanto, el propagar el pulso a través de un prisma produce GDD negativo, cuya magnitud depende de la distancia de propagación. El pulso de salida tiene dispersión angular y dispersión espacial, esto se puede corregir añadiendo un segundo prisma idéntico, antiparalelo al primero, que elimina la dispersión angular del haz de salida. Eliminar la dispersión espacial requiere propagación a través de un par adicional de prismas idénticos (figura 2.15) lo que origina una configuración de 4 prismas [31].

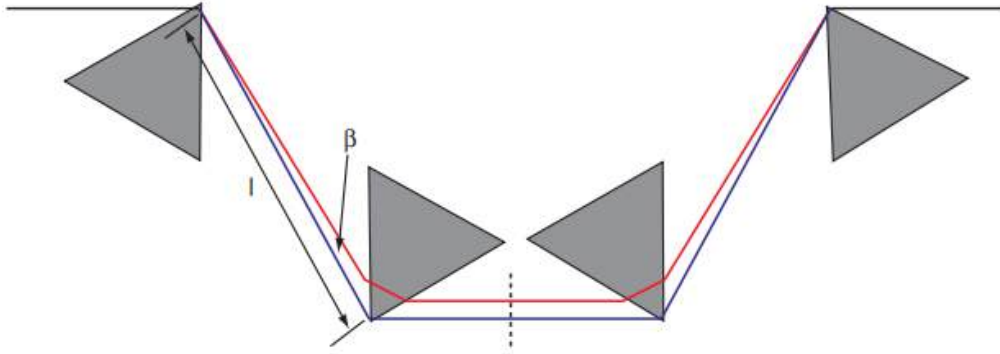


Figura 2.15: Esquema del compresor de pulsos.

El ángulo del vértice de cada prisma es igual al ángulo de Brewster para una longitud de onda dada y los prismas están dispuestos de tal forma que el haz entra y sale de cada prisma bajo ángulo de Brewster. Las pérdidas por reflexión en ese caso son minimizado para la polarización P. El primer prisma dispersa el haz, el segundo prisma colima el haz disperso, el tercer y cuarto prisma deshacen la acción de los dos primeros de modo que los haces que entran y salen del compresor son espacialmente idénticos. La línea discontinua en la figura 2.15 representa un espejo que se puede colocar después del segundo prisma y utilizar dos prismas en lugar de cuatro en geometría de doble paso. Puede demostrarse que una longitud de camino dependiente de la longitud de onda, $P(\lambda)$, debido a la dispersión está dado por [31]:

$$P = 2l \cos \beta \quad (2.38)$$

donde l es la distancia entre el vértice 1 y el vértice 2 de los dos primeros prismas y β es el ángulo del haz dispersado después del primer prisma. El GDD introducido por el prisma está dado por:

$$GDD_{PRISM} = \left(\frac{\lambda^3}{2\pi c^2} \right) \frac{d^2 P(\lambda)}{d\lambda^2} \quad (2.39)$$

donde λ es la longitud de onda de la luz y c es la velocidad de la luz. Utilizando el enfoque de Fork [31] la ecuación (2.39) se puede escribir como:

$$GDD_{PRISM} = \frac{\lambda^3}{2\pi c^2} \left[4l \left\{ \left[\frac{d^2 n}{d\lambda^2} + \left(2n - \frac{1}{n^3} \right) \left(\frac{dn}{d\lambda} \right)^2 \right] \sin \beta - 2 \left(\frac{dn}{d\lambda} \right)^2 \cos \beta \right\} + 4 \left(\frac{d^2 n}{d\lambda^2} \right) (2D_{1/e^2}) \right] \quad (2.40)$$

donde n es el índice de refracción y D_1/e es el diámetro del haz.

El índice de refracción así como las derivadas se pueden obtener fácilmente de las ecuaciones de Sellmeier para un material dado y β se puede estimar a partir de:

$$\beta \approx -2 \frac{dn}{d\lambda} \Delta\lambda. \quad (2.41)$$

Dado que β es relativamente pequeño y $\sin(\beta) \ll \cos(\beta)$ se puede simplificar la ecuación:

$$GDD_{PRISM} \approx \frac{\lambda^3}{2\pi c^2} \left[-4l \left\{ 2 \left(\frac{dn}{d\lambda} \right)^2 \right\} + 4 \left(\frac{d^2 n}{d\lambda^2} \right) (2D_{1/e^2}) \right] \quad (2.42)$$

El primer término siempre es negativo y depende de la separación entre prismas. El segundo término siempre es positivo y depende de la longitud del camino a través de los prismas. Variando la separación del prisma y la longitud del camino a través de los prismas se pueden controlar el signo y la cantidad de dispersión introducida [32].

2.4. Técnicas implementadas con láseres ultrarrápidos.

2.4.1. Técnica Z-scan.

Los pulsos láser ultracortos implican una intensidad pico de radiación muy grande. Esto favorece la generación de efectos no lineales cuando interacciona con diversos materiales. Existen diversas técnicas para caracterizar los coeficientes no lineales de un material. Debido a que el espectrómetro de absorción transiente implica en su configuración experimental una etapa trasladadora, ésta última puede ser aprovechada para la implementación de otras técnicas ultrarrápidas controladas con el mismo software. Una de estas técnicas es la de Z-scan, ampliamente usada en el grupo de trabajo en donde se realizó esta tesis. La técnica de Z-scan consiste en mover la muestra bajo estudio, en la cual se quieren medir sus coeficientes no lineales, a lo largo de un haz láser enfocado en el eje z . A medida que la muestra se desplaza en este eje, la intensidad de

la luz incidente en la muestra varía en función de la posición z . Esta variación en la intensidad a medida que cambia z provoca una modificación en el índice de refracción (n_2) de la muestra y/o absorción no lineal (β) [33].

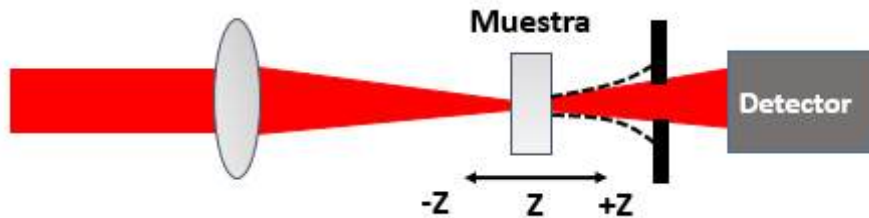


Figura 2.16: Esquema del experimento Z-scan.

Debido a que el haz láser presenta una sección transversal gaussiana, su región central es más intensa que sus extremos. Esta diferencia de intensidad induce un efecto de lente a través de la variación del índice de refracción (n_2), conocido como autoenfoque. La naturaleza de esta lente puede ser positiva o negativa, dependiendo del signo de (n_2) [34].

A medida que la muestra se acerca o se aleja del punto focal del haz, la intensidad de la luz cambia, lo que a su vez modifica la divergencia del haz. Este cambio en la intensidad y en la divergencia del haz impacta el tamaño del haz cuando llega a una apertura parcialmente cerrada. Este fenómeno afecta la transmisión del haz a medida que se escanea la muestra a lo largo del eje z , generando una curva similar a la que se muestra en la figura 2.17.

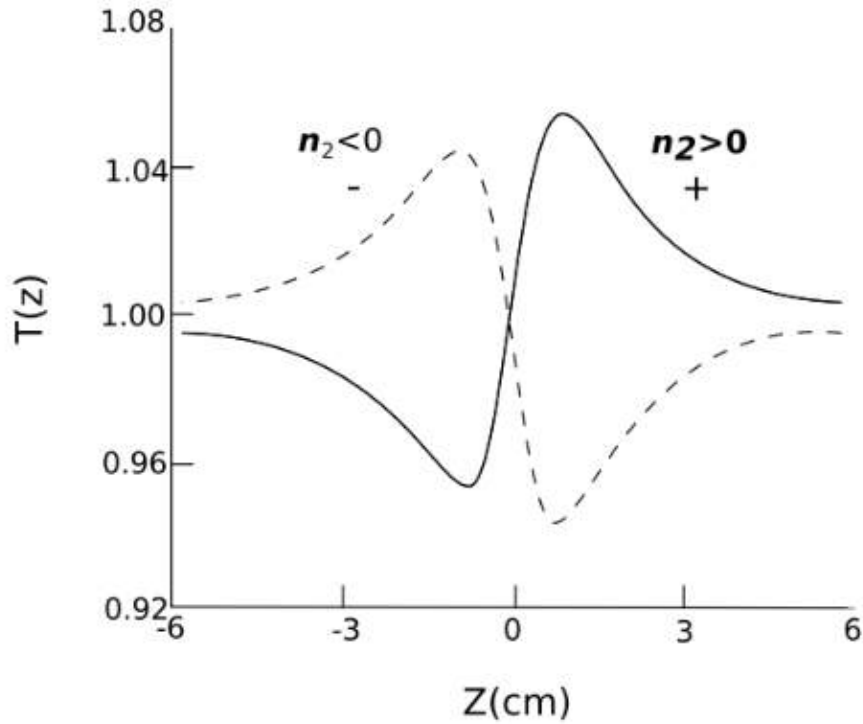


Figura 2.17: Gráfica de Z-scan de apertura cerrada, donde se muestra la curva de transmisión normalizada para un efecto de lente negativa (representada por una línea punteada) y un efecto de lente positiva (representada por una línea sólida). Figura extraída de la referencia [49]

Existe una relación empírica disponible que facilita la determinación del valor de n_2 mediante la adaptación de la curva experimental de transmisión. El fenómeno de lente inducido por el medio no lineal en el haz en propagación resulta en un cambio de fase $\Delta\Phi_0$ en el frente de onda. Esta alteración en la fase está directamente relacionada con la variación en la transmisión ΔT , la cual se define como la diferencia entre la transmitancia en el pico, T_p , y la transmitancia en el valle, T_v . La expresión que establece esta relación entre dichos parámetros y el índice de refracción no lineal n_2 es la siguiente: [34]:

$$\Delta T(z) \cong 0,406(1 - S)^{0,27} |\Delta\Phi_0| \quad (2.43)$$

$$\Delta\Phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 I_0 L_{eff} \quad (2.44)$$

L_{eff} es el espesor efectivo de la muestra, $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L}) / \alpha$, S es la transmisión de

la apertura sin la muestra, comúnmente para obtener una buena relación señal-ruido este valor es del 40 % o $S = 0,4$. Además en un sistema estándar de Z -scan, es decir con un haz gaussiano con cintura ω_0 y una apertura en campo lejano existe también una relación entre las distancias Z_P del pico y Z_V del valle de transmisión. La relación de distancia ΔZ_{PV} definida como $\Delta Z_{PV} = Z_P - Z_V$, para una respuesta únicamente refractiva es una medida directa de la difracción del haz incidente debido a la respuesta no lineal y está dada por la siguiente relación:

$$|\Delta Z_{PV}| = 1,7Z_0 \quad (2.45)$$

siendo Z_0 la distancia de Rayleigh del haz, definida a su vez como $Z_0 = \pi\omega_0^2/\lambda$.

Para apertura abierta tenemos $S = 1$, en este caso el detector no es sensible a los cambios refractivos que genera el haz sobre la muestra sino únicamente a los efectos de absorción. Cuando se tienen efectos de absorción no lineal, al incrementar la intensidad pico que incide sobre la muestra, observaremos una reducción de la transmisión, proporcional a la magnitud de β y representada en las curvas para apertura abierta como un valle (ver figura 2.18). Esto es válido para valores pequeños de la intensidad I , tales que $\Delta\alpha L = \beta I_0 L_{eff} \ll 1$. La energía normalizada transmitida por la apertura $S = 1$ estará dada por [34]:

$$\Delta T(z) = -\frac{q_0}{2\sqrt{2}} \frac{1}{[1 + Z^2/Z_0^2]} \quad (2.46)$$

donde $q_0 = \beta I_0 L_{eff}$, para valores de $|q_0| \ll 1$. Realizando un ajuste a los datos para obtener q_0 , es posible estimar β .

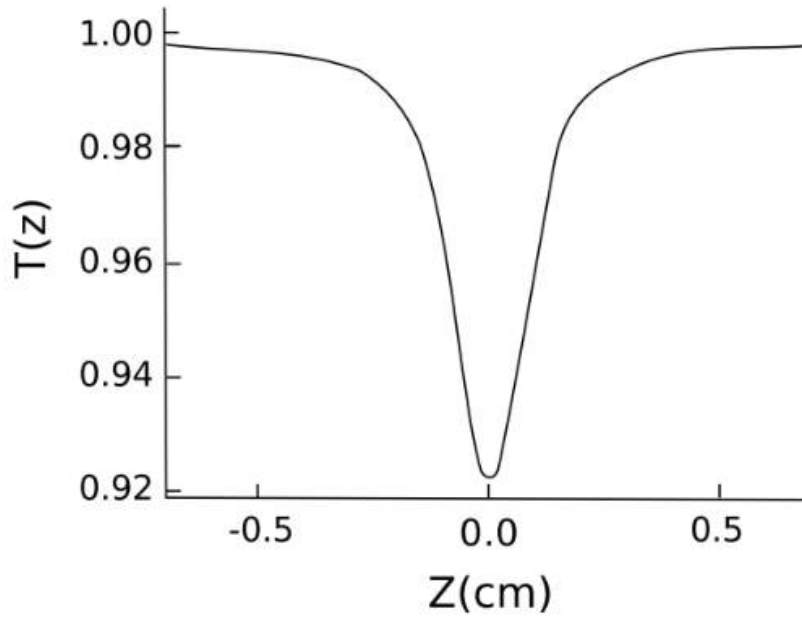


Figura 2.18: Curva de típica de transmisión normalizada de Z-scan a apertura abierta cuando está presente el efecto de absorción de dos fotones.Figura extraída de la referencia [49]

2.4.2. Técnica TPEF.

La técnica de fluorescencia por excitación de dos fotones o TPEF (por sus siglas en inglés) es una técnica que nos permite determinar las secciones transversales σ_{TPA} de la absorción no lineal de un material. Esta técnica presenta la desventaja de necesitar una muestra cuya fluorescencia sea notable de manera que por un proceso de comparación con una referencia conocida sea posible determinar σ_{TPA} por medio de la siguiente ecuación:

$$\sigma_{TPA} = \sigma_R \frac{F_S C_R \Phi_R \eta_R}{F_R C_S \Phi_S \eta_S} \quad (2.47)$$

Donde F es la integral del área bajo la curva del espectro de emisión generado por excitación de dos fotones, C es la concentración molar, Φ es el rendimiento cuántico de fluorescencia y η el índice de refracción del solvente, y donde los subíndices S y R denotan la muestra y la referencia respectivamente [35].

Esta técnica implica enfocar un haz láser pulsado sobre una muestra que exhiba fluores-

cencia. Luego, se recolecta la fluorescencia generada debido a la absorción de dos fotones en una dirección perpendicular al haz de excitación. Por último, esta fluorescencia se dirige hacia un espectrómetro, lo que permite registrar el espectro de emisión de la muestra, que varía en función de la longitud de onda y la intensidad de excitación [36].

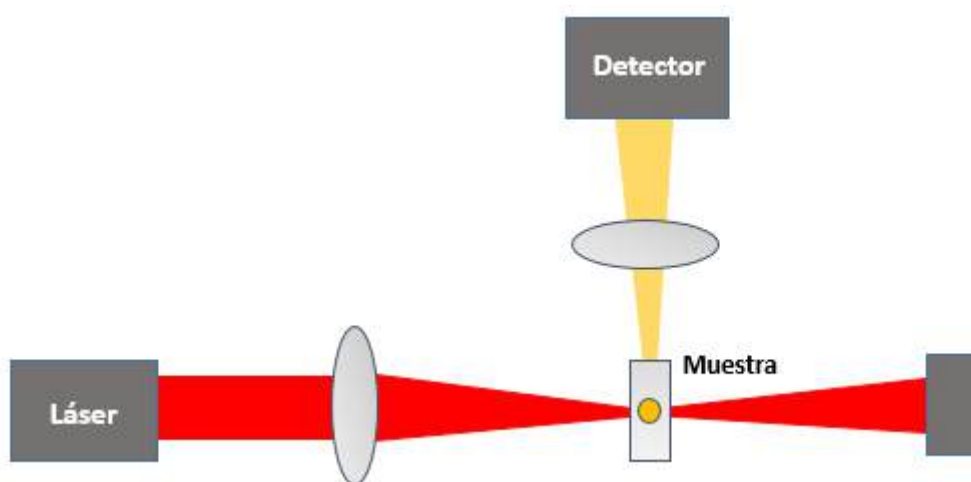


Figura 2.19: Esquema fluorescencia por excitación de dos fotones.

2.4.3. Espectroscopía de absorción transiente tipo bombeo-prueba.

La técnica de absorción transiente consiste en un pulso ultrarrápido el cual se divide en dos haces, típicamente uno es más energético que el otro en relación 100:1, el pulso más energético se conoce como bombeo y el de menor energía se conoce como pulso de prueba. La función del haz de bombeo es crear especies fotoexcitadas en el material de interés, mientras que el haz de prueba monitorea los cambios de absorbancia del mismo en función del retardo temporal $\Delta\tau$ [37]. Típicamente el retraso temporal se origina en el haz de prueba mediante una etapa trasladadora con resolución micrométrica y un retroreflector.

Es importante que el contenido espectral del haz de prueba abarque todo el espectro visible, algo de IR y de UV, de esta forma, la señal de absorción transiente abarcará el suficiente contenido espectral para conocer la fotodinámica del material. Otro punto importante es la duración del pulso, ya que este, aunado con la resolución de la etapa trasladadora, definen la resolución temporal del experimento [38]. Un esquema simplificado del experimento se presenta en la figura

2.20.

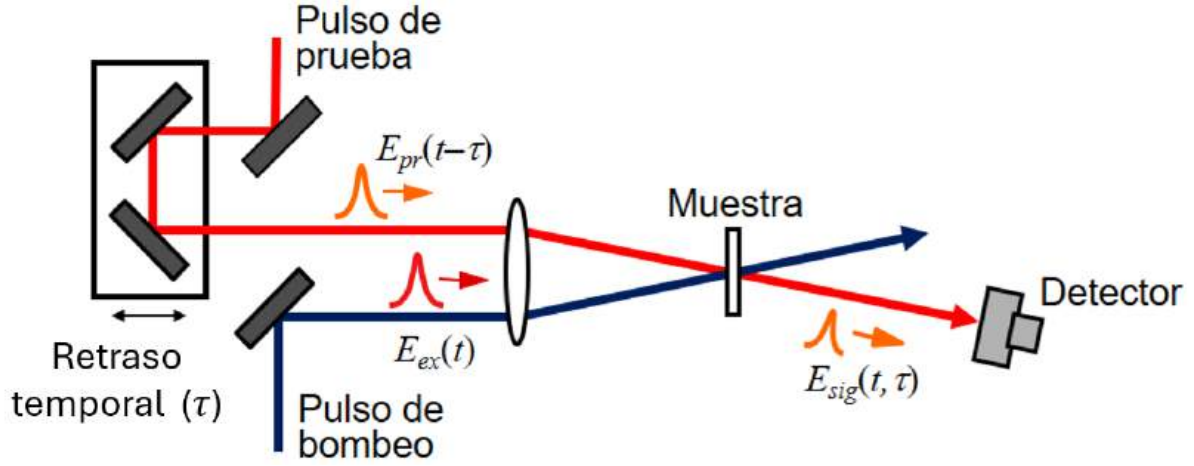


Figura 2.20: Esquema del experimento de absorción transiente tipo Bombeo-Prueba. Figura adaptada de la referencia [37].

A continuación, revisamos el procedimiento para la obtención de absorción transiente: antes de que el haz de bombeo llegue a la muestra, ésta se encuentra en el estado base, cuando llega el bombeo una fracción de las moléculas serán promovidas a un estado excitado de mayor energía, este proceso se repetirá una vez que incida en la muestra el haz de prueba como se muestra en la figura 2.20. La absorción del estado fundamental está dada por la ecuación 2.48, y diferirá de la absorción generada por los estados excitados. Estamos interesados en conocer el cambio de absorción o diferencia de absorción de la muestra bajo excitación y sin excitación óptica, la cual se conoce como ΔA [50]. Podemos determinar el valor de ΔA a partir de:

$$\begin{aligned}
 \Delta A &= A_{on} - A_{off} \\
 &= \log_{10} \frac{I_0}{I_{on}} - \log_{10} \frac{I_0}{I_{off}} \\
 &= \log_{10} \frac{I_0/I_{on}}{I_0/I_{off}} \\
 &= \log_{10} \frac{I_{off}}{I_{on}}
 \end{aligned}
 \tag{2.48}$$

Donde I_{on} e I_{off} son las intensidades transmitidas en la muestra con y sin bombeo mientras que I_0 es la intensidad del haz de prueba antes de llegar a la muestra. Los valores de las

intensidades transmitidas con y sin bombeo se obtienen de las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} I_{on} &= I_{on_{r,aw}} - I_{rem}, \\ I_{off} &= I_{off_{r,aw}} - I_{bckg}, \end{aligned} \quad (2.49)$$

donde $I_{on_{r,aw}}$ y $I_{off_{r,aw}}$ son las intensidades transmitidas del haz de prueba con y sin bombeo presente, I_{rem} es la luz dispersa y la fluorescencia de la muestra que origina el haz de bombeo en ausencia del haz de prueba y I_{bckg} es el ruido de fondo (luz del laboratorio, computadora, etcétera) en ausencia de ambos pulsos.

La ecuación 2.48 nos indica que no es necesario conocer la intensidad antes de llegar a la muestra; es suficiente conocer las intensidades transmitidas con y sin bombeo para calcular la señal de absorción transiente. Dado que la señal depende de la longitud de onda λ y el retraso temporal τ , tenemos:

$$\Delta A = \Delta A(\lambda, \tau) \quad (2.50)$$

A partir de la ecuación anterior, pueden ocurrir 3 diferentes transiciones [39]:

1. Blanqueo del estado fundamental (GSB por sus siglas en inglés): Una vez que el bombeo incide sobre la muestra, parte de las moléculas abandona el estado fundamental y pasan a un estado excitado. Estas moléculas ya no participarán en la absorción del estado fundamental, y por lo tanto, el proceso GSB será menor produciendo una contribución negativa a la señal TA (representada en verde en la figura 2.21).
2. Absorción de Estados Excitados (ESA por sus siglas en inglés): Esta contribución proviene de haber excitado moléculas (por el haz de bombeo) y una vez que llega el haz de prueba, las moléculas vuelven a absorber otro fotón por lo que ocurren transiciones a otro estado excitado. Esto significa que A_{on} es mayor que A_{off} y por lo tanto la señal ΔA es positiva (región azul). la figura 2.21 (izquierda) representa el proceso ESA entre estados singulete pero este proceso también puede ocurrir entre tripletes. Esta es una de

las ventajas de la espectroscopía TA tipo bombeo-prueba sobre otras técnicas resueltas en tiempo.

3. Emisión Estimulada (SE por sus siglas en inglés): Cuando el haz de prueba incide en la muestra, este puede estimular a los electrones que se encuentran en un estado excitado al estado fundamental mediante un proceso radiativo, como ocurre en un láser. Esto origina que se registren más fotones en el detector en comparación a cuando la muestra no ha sido bombeada, lo cual origina una señal de TA negativa ($A_{on} < A_{off}$). Este proceso está representado en color rojo en la figura 2.21.

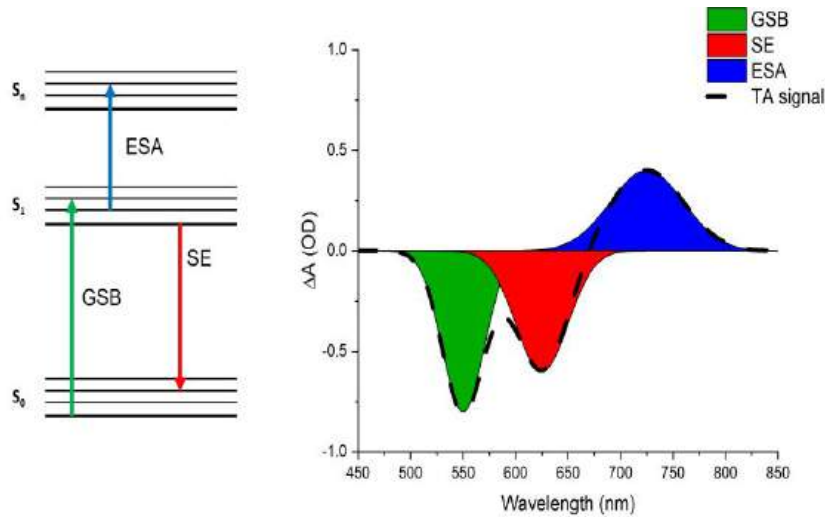


Figura 2.21: Señal de absorción transiente y algunas de sus contribuciones. GSB:Ground-State Bleaching, ESA: Excited State Absorption, SE: Stimulated Emission [50].

2.4.3.1. Traslape temporal y espacial.

Una parte fundamental en un arreglo experimental bombeo-prueba, es determinar la posición de la etapa trasladora en la que el haz de bombeo y de prueba están traslapados temporalmente, además, se debe garantizar mediante alineación el traslape espacial. A a estas dos condiciones se les conoce como posición cero del experimento. A continuación abordamos los procedimientos para obtener estas situaciones [40].

- Traslape temporal: Se logra igualando el camino óptico de ambos haces en la posición de la muestra. Debido a la duración del pulso (regularmente menor a 150 fs) la resolución de

la etapa trasladora debe de ser del orden de unas cuantas micras para garantizar el traslape y obtener una buena señal de TA [40].

Existen dos formas para verificar el traslape temporal, una de ellas es utilizar una molécula con respuesta conocida, medir ambos caminos ópticos, y realizar una serie de iteraciones con la etapa trasladora alrededor del cero medido, la señal de TA será máxima cuando los pulsos estén traslapados temporalmente.

La segunda forma y más precisa es utilizar el método de autocorrelación, en esta técnica se utiliza la generación de segundo armónico para garantizar el traslape temporal [41]. Se coloca un cristal no lineal en la posición de la muestra, si los haces no están traslapados no se generará el fenómeno no lineal, la máxima señal de intensidad se obtiene cuando ambos haces están completamente traslapados.

- **Traslape espacial:** El traslape espacial se cumple cuando ambos haces comparten un espacio físico en común. Para esto, es conveniente que el tamaño de spot del haz de bombeo sea mayor al correspondiente para el haz de prueba. Con este método se consigue una excitación uniforme sobre la muestra además de solventar algún posible movimiento en el spot del haz de bombeo derivado de la plataforma deslizante o de una mala alineación del sistema [41].

La figura 2.22 muestra un esquema de estas dos condiciones.

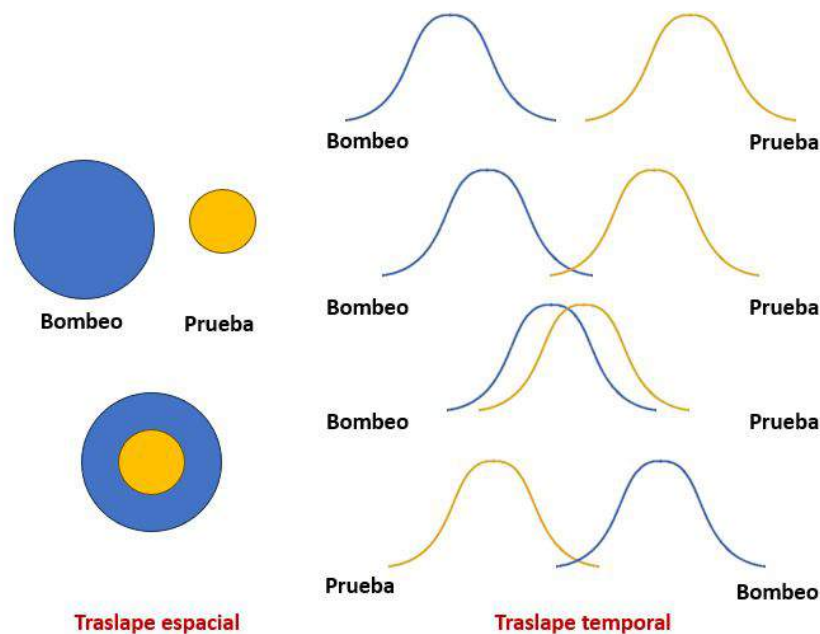


Figura 2.22: Traslape temporal y espacial [41].

2.4.3.2. Generación de supercontinuo.

La generación de luz blanca pulsada semi-coherente se conoce también como supercontinuo (SC), y ocurre cuando un material interactúa con pulsos ópticos cortos de alta intensidad, dando lugar a múltiples procesos no lineales. Este fenómeno resulta en una amplia gama de longitudes de onda en el espectro de salida, que dependen del material específico utilizado y se centran alrededor de la longitud de onda central del pulso de excitación. Es posible abarcar un rango que va desde el ultravioleta (UV) hasta el infrarrojo mediante el uso de diversos materiales, como cuarzo, zafiro, CaF₂, entre otros [42].

Varios procesos contribuyen a la generación de supercontinuo, como la mezcla de cuatro ondas, el esparcimiento Raman y la dispersión, pero el principal es la automodulación de fase (SPM, por sus siglas en inglés: Self Phase Modulation) [43]. Cuando un pulso ultracorto de alta intensidad se propaga a través de un medio, modifica el índice de refracción del material. Este cambio en el índice de refracción a su vez altera la fase temporal, la amplitud y la frecuencia del pulso incidente, lo que resulta en un barrido de frecuencia dentro de la envolvente del pulso. Este fenómeno se conoce como automodulación de fase (SPM) [44]. Dado que la frecuencia

instantánea de una onda se calcula mediante la derivada de la fase en relación con la frecuencia, la modulación de fase conduce a una modulación de la frecuencia, lo que finalmente da como resultado un amplio espectro de frecuencias en el pulso de salida. La figura 2.23 muestra la generación de supercontinuo con pulsos de fs a 800 nm. Este espectro se obtuvo mediante un láser Spectra Physics Hurricane el cual tiene una salida de longitud de onda fundamental de 800 nm, duración de pulso de 100 fs, potencia promedio de 230 mW y tasa de repetición de 500 Hz como cristal se implementó un cristal Ti:zafiro bombeado con 90 nJ.

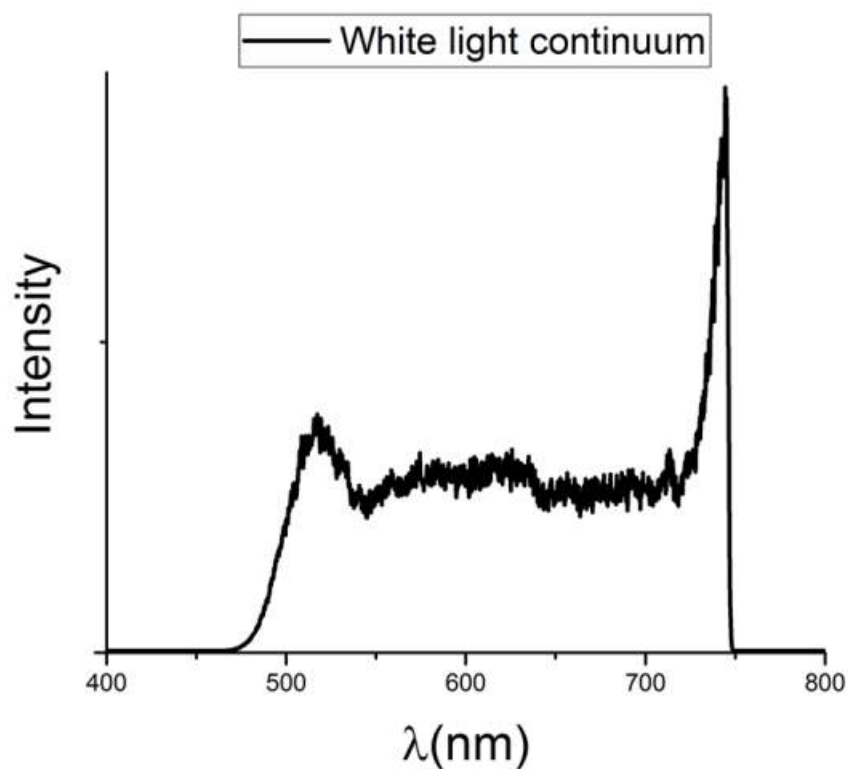


Figura 2.23: Generación de supercontinuo con pulsos de fs a 800 nm. Figura extraída de la referencia [44]

2.5. Desafíos al trabajar con alta tasa de repetición en experimentos bombeo-prueba.

Se enfrentan diversos desafíos al emplear láseres con alta frecuencia de repetición en espectroscopía ultrarrápida. A continuación, se exponen algunos de los principales obstáculos experimentados en el contexto de este trabajo.

2.5.1. Tiempos de decaimiento.

Se tiene limitantes importantes en las moléculas a estudiar, ya que típicamente en los materiales de interés la dinámica de estados excitados (como se describe con el diagrama de Jablonsky) es del orden de picosegundos a nanosegundos, por lo que una excitación con el pulso de bombeo a una alta frecuencia satura la señal de TA. Por ejemplo cuando se utiliza un láser ultrarrápido con una tasa de 80 Mhz se tiene un pulso cada 12.5 ns, lo cual es ciertamente mayor que los valores típicos de la dinámica de estados excitados. Sin embargo, la alta frecuencia de excitación equivale a una excitación cuasicontinua que muchas veces interfiere con la posibilidad de monitorear la evolución temporal de la molécula. Algunos artículos reportan diversas técnicas para solucionar este problema [45, 46] como reducción de la tasa de repetición con moduladores acusto-ópticos o modificaciones electrónicas; una desventaja que presentan estos métodos es que suelen ser muy costosos o difíciles de implementar.

2.5.2. Efectos térmicos.

Que incidan pulsos en la molécula cada 12 ns puede originar efectos térmicos en ésta, y por consiguiente, la dinámica se puede ver alterada y obtener discrepancia en cada medición. Para tener una comparativa, con una tasa de repetición de 1KHz inciden 1000 pulsos por segundo en la muestra, en cambio, con 80 MHz inciden alrededor de 80 millones de pulsos por segundo en la muestra. En este último caso, después de cada pulso de excitación muchas veces no existe el tiempo suficiente antes de la llegada del siguiente pulso de excitación para que la muestra se relaje térmicamente. La técnica de TAS no es de único pulso, sino que la señal se obtiene de promediar muchos pulsos. La excitación cuasicontinua entonces da lugar a un calentamiento local térmico. Estos efectos térmicos son difíciles de modelar. Para evitar el calentamiento de la molécula se puede optar por hacer circular soluciones de las mismas en una celda con un flujo

continuo.

2.5.3. Generación de supercontinuo a Altas tasas de repetición.

En los láseres con alta tasa de repetición, la energía por pulso es de apenas unas cuantas decenas de nano Julios, esto es una limitante importante ya que para generar supercontinuo en bulto se requieren de energías del orden de micro Julios. Se han reportado experimentos de la generación de supercontinuo en fibras ópticas estrechando una región de su núcleo [47]. Estas fibras son económicas pero muy difíciles de manipular y se requiere de equipos especiales para alcanzar los diámetros de estrechamiento requeridos [48].

2.5.4. Eficiencia de fenómenos no lineales.

Otra desventaja importante es la baja eficiencia al generar efectos no lineales, ya que estos son proporcionales a la intensidad por pulso y comúnmente los cristales no lineales usados funcionan mejor con energías en el orden de micro Julios. De igual forma, puede ser que la fluencia del haz de bombeo no sea lo suficientemente grande para generar una densidad de estados excitados suficientes en la molécula de interés que den lugar a una señal significativa de TA. Esto podría solucionarse reduciendo la concentración de la molécula, pero con esto se tendría una pérdida importante en la intensidad de la señal y podría ser menor que el nivel de señal a ruido, resultando imposible obtener mediciones de absorción transiente [47].

2.5.5. Señales promediadas.

En pulsos con tasas de repetición del orden de KHz, se pueden tener señales pulso a pulso, ya que se puede controlar mediante la implementación de choppers ópticos que incidan un pulso de prueba y uno de bombeo en cada medición, esto resulta imposible en equipos con tasas de repetición del orden de MHz, ya que un chopper no es capaz de modular pulso a pulso frecuencias tan altas, lo que origina que en cada medición se tengan trenes de pulsos para el haz de bombeo y el haz de prueba, estos trenes contienen alrededor de un millón de pulsos.

Capítulo 3

Metodología

3.1. Arreglo experimental existente.

En el Laboratorio de Óptica Ultrarrápida (LOU) del CIO se cuenta con un sistema de fs único por sus características: láser ultrarrápido de la marca Coherent modelo Libra, este láser consiste en un amplificador regenerativo de zafiro dopado con titanio; este láser opera a 1 KHz de frecuencia de repetición, 800 nm de longitud de onda central, 50 fs de duración de pulso y 3.4 W de potencia promedio, con el cual se había implementado un espectrómetro de absorción transiente semi-automatizado [49, 50]. El sistema contaba con un nivel de sensibilidad de aproximadamente $\Delta OD(\lambda, \tau) = 1mOD$ en la medición de absorción transiente en el rango de 430-750 nm, y con excitación a 800 nm o su segundo armónico a 400 nm. La resolución temporal estaba por debajo de 1 ps. La figura presenta un esquema del arreglo experimental de sistema TA que se había implementado en el LOU con anterioridad a este trabajo.

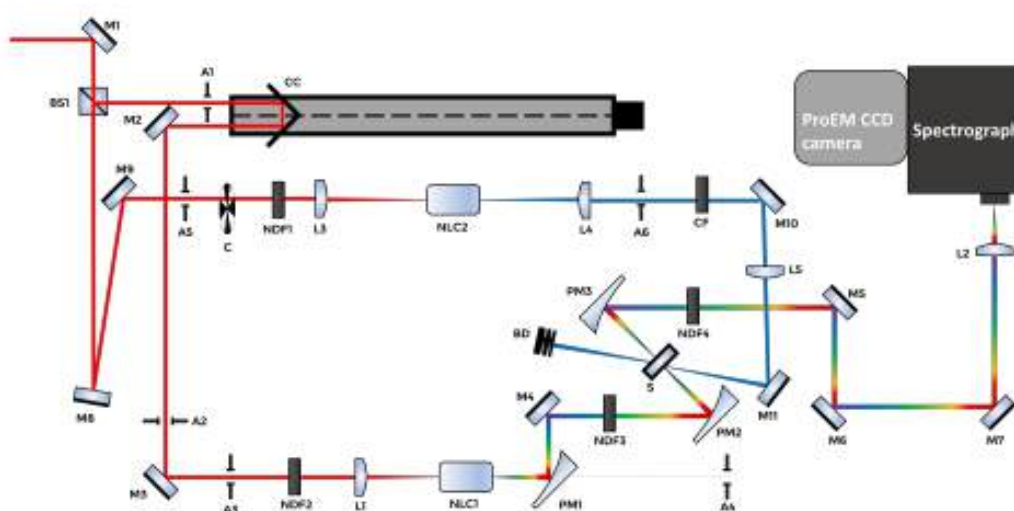


Figura 3.1: Esquema del espectrómetro de absorción transiente del LOU. Figura extraída de la referencia [50]

El objetivo original de la presente tesis era añadir las siguientes mejoras espectroscópicas al sistema mostrado en la figura 2.10:

- Un tren de pulso en el rango de 275-2700 nm proveniente de un amplificador óptico paramétrico sintonizable (TOPAS) el cual se pueda implementar cómo haz de bombeo o prueba.
- Introducir mejoras experimentales que permitan tener mayor número de referencias ópticas sobre la mesa óptica para mejorar la alineación.
- Implementar interfaces gráficas.

Lo anterior con la finalidad de automatizar la adquisición de datos, aumentar la señal a ruido y la resolución temporal. Desafortunadamente a inicios del año 2023, justo cuando se tenían ya avances experimentales de la presente tesis, el amplificador libra sufrió una avería en una de sus placas de control y se tuvo que optar por trabajar en otro láser pulsado disponible en el CIO.

3.2. Nuevo arreglo experimental.

El nuevo arreglo experimental está basado en un láser pulsado del tipo oscilador con una tasa de repetición de 80 Mhz, sintonizable en un rango de 620 a 1020 nm modelo Chameleon de la marca Coherent con longitud de onda central a 800 nm y una potencia máxima a esta longitud de 3.2 watts. A continuación, se presenta la disposición actual del experimento junto con sus diversas configuraciones.

3.2.1. Configuraciones.

El diseño experimental está pensado para ser de tipo modular, ya que éste permite obtener mediciones para diferentes técnicas ultrarrápidas. Para usar las diferentes modalidades basta con abatir ciertos elementos ópto-mecánicos o cambiarlos de posición. La figura 3.2 presenta el esquema general con el cual, sin abatir ningún elemento óptico salvo el espejo M1, se puede adquirir la señal de absorción transiente.

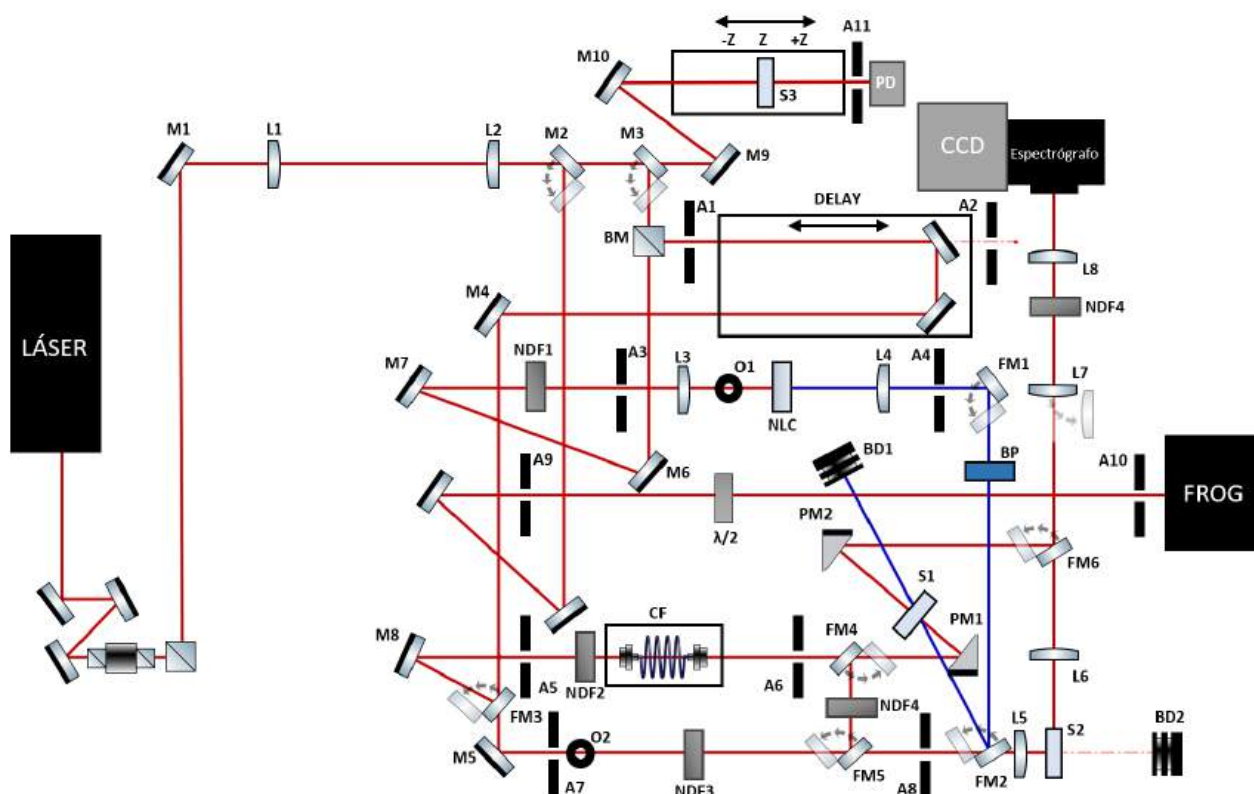


Figura 3.2: Esquema del nuevo arreglo experimental para la implementación de diversas técnicas ultrarrápidas, donde: M: espejo, L: lente, A: apertura, NDF: Filtro de densidad neutra, PM: espejo parabólico, BM: divisor de haz, FM: espejo abatible, NLC: cristal no lineal, CF: Acoplamiento de fibra, S: muestra, BP: filtro pasa bajas, BD: bloqueo de haz. O: obturador, PD: fotodiodo.

Las lentes L1 y L2 forman un telescopio para colimar el haz de Chameleon y evitar que este diverja y su área transversal crezca; para la configuración principal (espectrómetro de absorción transiente) se tiene el espejo M3 como espejo de entrada, esta configuración está conformada por 4 brazos, los cuales se describen a continuación:

- Brazo de retardo: Este brazo está conformado por una etapa trasladadora en la cual se tiene un retroreflector y tiene la función de generar retrasos temporales en el haz de prueba, este brazo se alinea mediante el espejo de entrada y el divisor de haz, la apertura A2 sirve como referencia de alineación. Este brazo está señalado de color azul en la figura 3.3.

- Brazo de bombeo: El objetivo de este brazo es generar el segundo armónico que servirá para excitar la muestra, los lentes L3 y L4 tienen la función de enfocar el haz en el cristal no lineal y colimar el segundo armónico, este brazo se alinea con los espejos M6 y M7 y se tienen de referencia las aperturas A3 y A4, el espejo FM1 es un espejo frío que tiene la función de filtrar el haz remanente de 800 nm. Este brazo se representa en color amarillo en la figura 3.3.
- Brazo para la generación de supercontinuo: El objetivo de este brazo era generar supercontinuo utilizando fibras ópticas estrechadas, pero no fue posible implementarlo por completo debido a los diámetros necesarios de estrechamiento. Este brazo se conserva para generar supercontinuo con fibras de cristal fotónico en el futuro, para la alineación se utilizan los espejos FM3 y M8, las aperturas A5 y A6 sirven de referencia para la correcta alineación. En la figura 3.3 está señalado de color morado.
- Brazo de prueba. Se implementa este brazo para el haz de prueba y para su alineación se utilizan los espejos M4 y M5 y de referencia las aperturas A7 y A8. Dicho brazo se señala en color verde en la figura 3.3

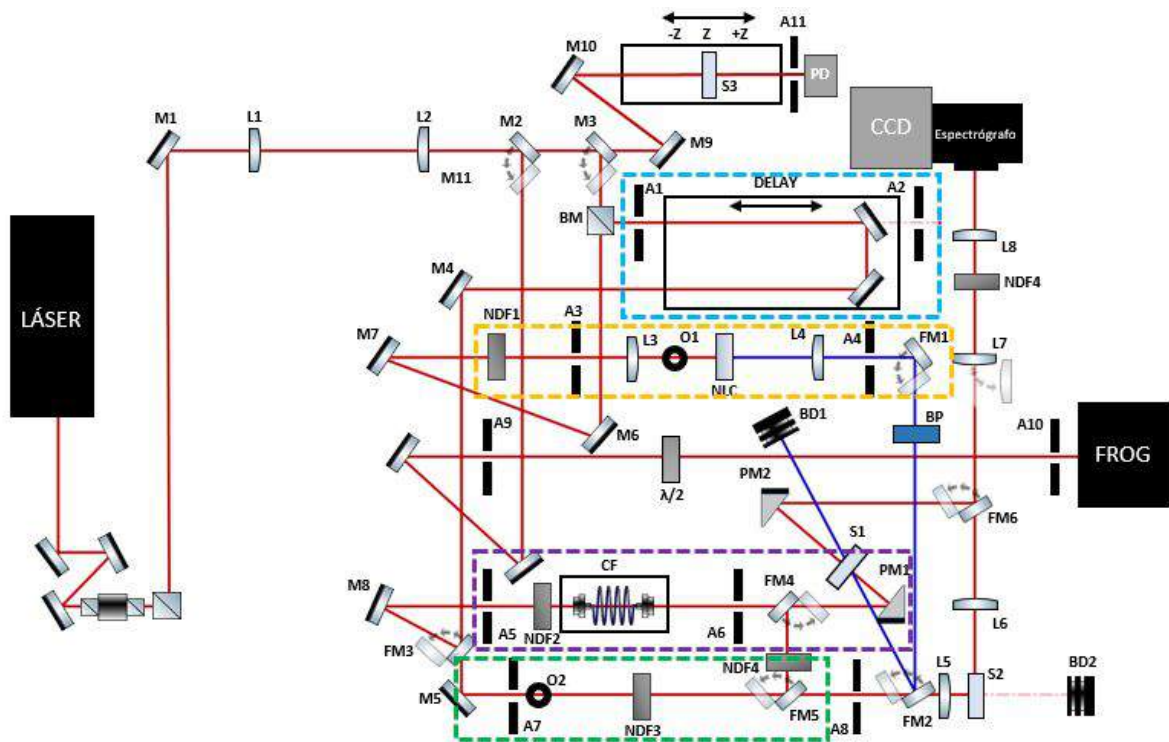


Figura 3.3: Brazos que conforman la configuración principal.

A continuación, se explican las configuraciones secundarias del arreglo óptico.

- Configuración 1: Compresor de pulsos.

Una variación importante del esquema general es el presentado en la figura 3.4 en donde se integra al espectrómetro de TA un compresor de pulsos, con la finalidad de incrementar la resolución temporal del experimento; este compresor se integró como opción futura de uso. Para usar esta modalidad basta con levantar el espejo M11.

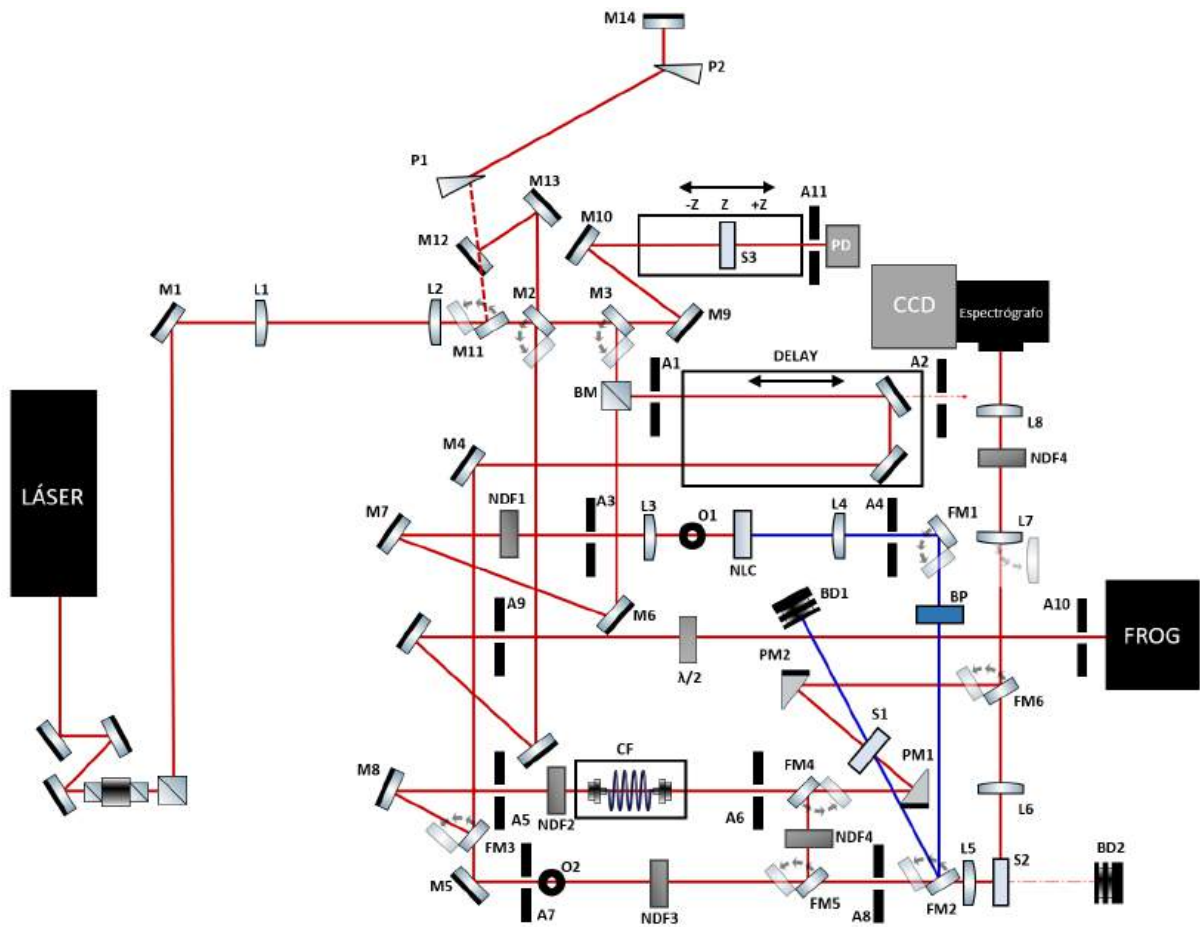


Figura 3.4: Esquema general que incluye el compresor de pulsos.

- Configuración 2: Autocorrelador.

Para conocer la duración del pulso y la posición cero del experimento se debe de colocar un cristal no lineal (NLC) en la posición de la muestra, quitar el filtro pasa bajas y re-alinear los espejos FM1 y FM2 para lograr la generación de segundo armónico no colineal.

- Configuración 3: Absorción no lineal.

Para utilizar esta técnica se debe de abatir el espejo FM2 y bloquear el haz del brazo de bombeo. Para alinear esta configuración contamos con los espejos M5 y M4.

- Configuración 4: Z-scan.

Si abatimos el espejo de entrada (M2) podemos obtener espectros mediante la técnica

Z-scan. Para su alineación se implementan los espejos M9 y M19.

- Configuración 5: FROG.

Si deseamos implementar el equipo FROG para la caracterización del pulso, basta con Levantar el espejo M2.

3.3. Automatización.

Para el proceso de automatización del nuevo arreglo de TAS así como las otras técnicas ultrarrápidas, se usó una cámara CCD modelo 1024 B y un espectrógrafo modelo SpectraPro 2150, ambos de la marca Princeton Instruments, dos obturadores caseros, una etapa trasladora de la marca Zaber modelo T-LA28A y el software LabVIEW con el cual se desarrolló una interfaz gráfica para realizar la comunicación entre estos equipos, la cual es presentada a continuación, describiendo la funcionalidad a la que se tiene acceso en cada una de las ventanas del ambiente gráfico:

- CÁMARA CONFIGURACIONES: La primer ventana permite al usuario cargar un archivo predefinido en el software de la cámara. El objetivo de esta ventana es definir las configuraciones del experimento (como tiempos de integración, promedios, longitud de onda central, etc.), hacer la conexión con la etapa trasladora, los obturadores caseros, el espectrógrafo y la cámara. Una vez que se han configurado estos valores se puede obtener la vista en tiempo real de los datos que adquiere la CCD.

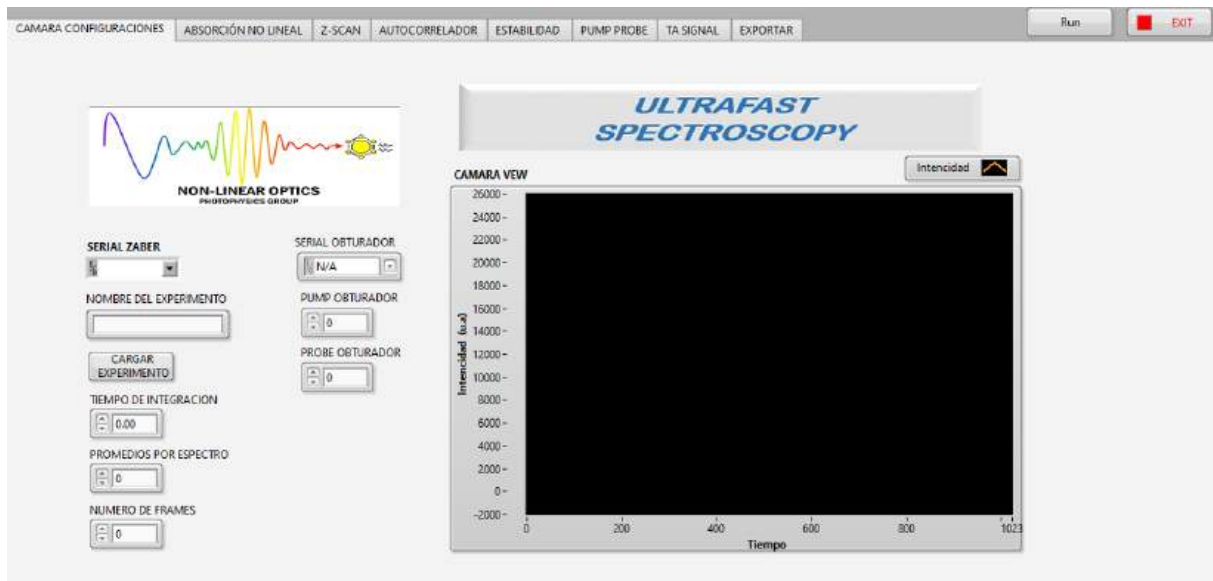


Figura 3.5: Ventana 1: esta ventana permite definir las configuraciones de la cámara CDD.

- **ABSORCIÓN NO LINEAL:** Aquí el usuario puede obtener espectros de TPEF, para esto, simplemente se utiliza la configuración 3 del arreglo experimental. En esta técnica se suele implementar un espectrómetro, en este trabajo se propone implementar el espectrógrafo y la cámara CCD en ambas técnicas con el fin de tener un sistema multifunción con la menor cantidad de elementos posibles.

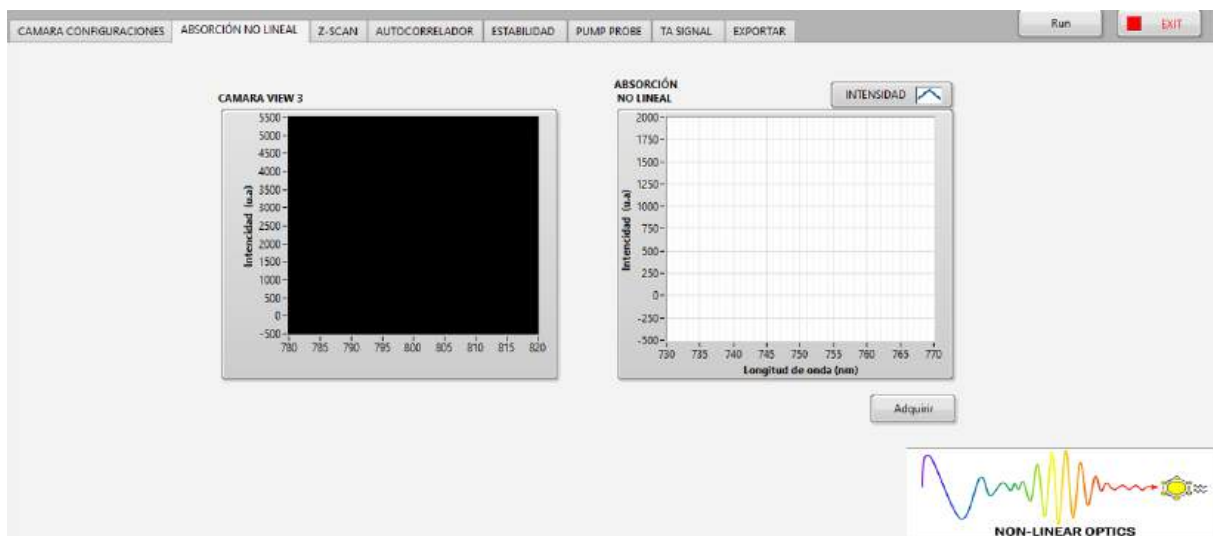


Figura 3.6: Ventana 2: obtención de espectros de absorción no lineal.

- Z-SCAN: En esta opción el usuario puede obtener trazos de Z-scan. Para esto, es necesario utilizar la configuración 4 del arreglo experimental.

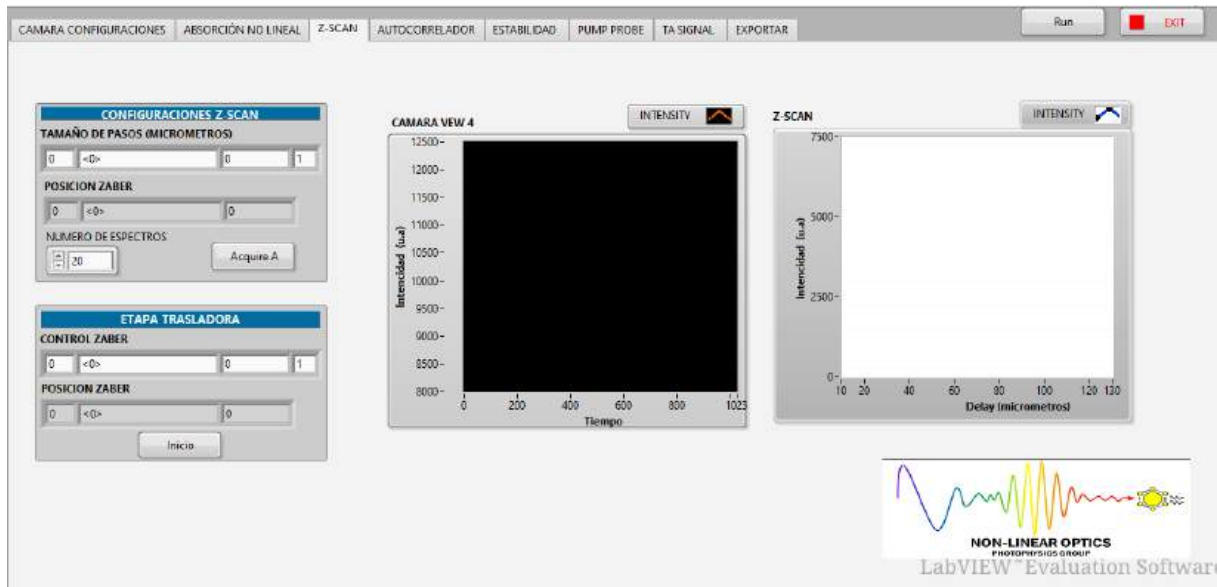


Figura 3.7: Ventana 3: trazos de absorción con la técnica Z-scan.

- AUTOCORRELACIÓN: Ésta ventana permite al usuario determinar el cero del experimento (en el cual el haz de prueba y el haz de bombeo se traslapan temporal y espacialmente) además de obtener una estimación de la duración del pulso mediante las técnicas de autocorrelación. Para trabajar con esta modalidad se debe utilizar la configuración 2 del arreglo experimental.

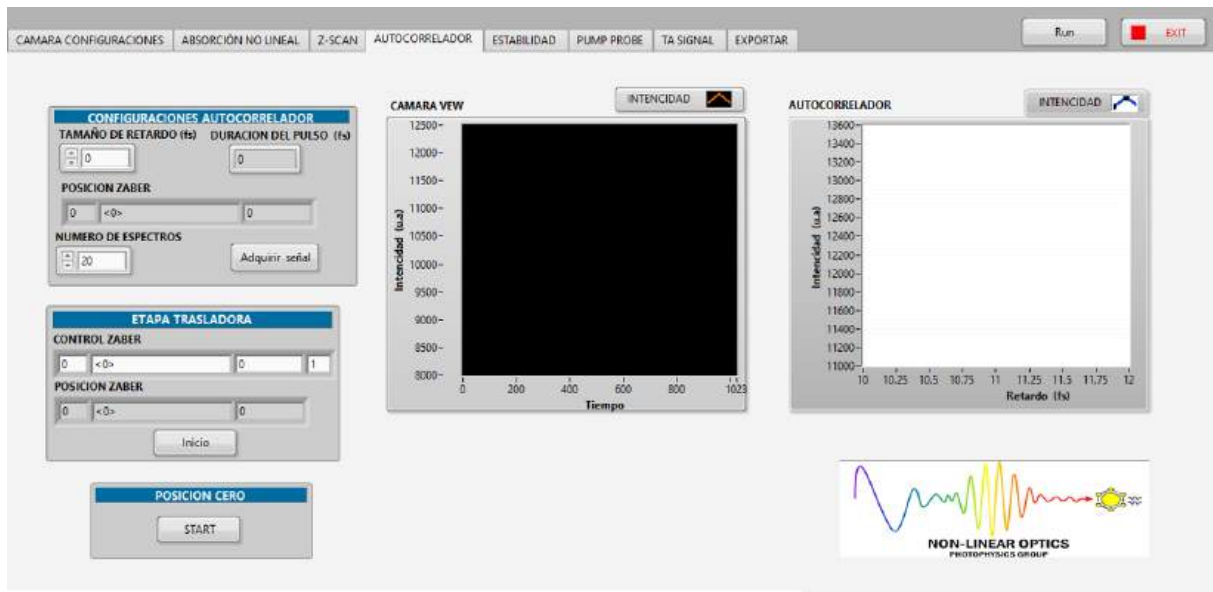


Figura 3.8: Ventana 4: método de autocorrelación.

- **ESTABILIDAD:** Un valor importante a determinar, es la estabilidad de la intensidad en el tiempo y la posición del haz de prueba, ya que ligeros desajustes de alineación pueden generar errores graves en la medición de absorción transiente. Esta ventana permite al usuario conocer el nivel de error del haz de prueba (fluctuaciones en intensidad) para diferentes posiciones en la etapa trasladadora, de tal forma que se pueda trabajar con este punto antes de comenzar con las mediciones. Para utilizar esta opción se debe de definir el tamaño de paso y el número de espectros, la ventana proporciona el valor del error porcentual. Un error porcentual de 1% es equivalente a una variación de $5mOD$, por lo tanto se debe procurar no exceder este valor ya que para señales pequeñas de absorción transiente el nivel de ruido podría ser mayor y con ello se dificultaría la adquisición de mediciones confiables.

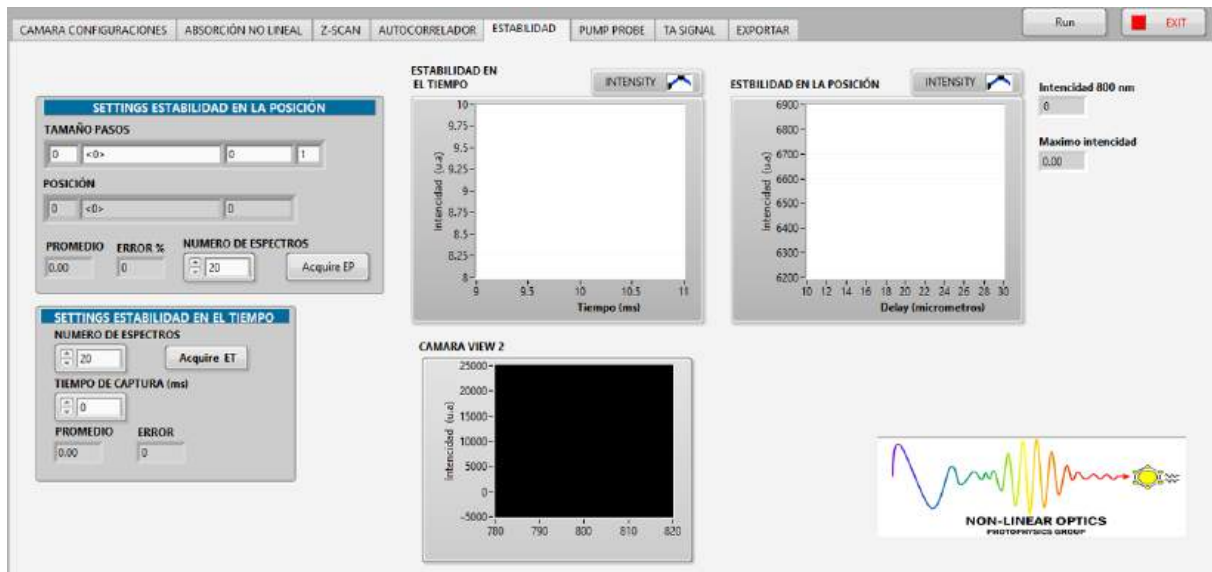


Figura 3.9: Ventana 5: estabilidad del haz de prueba.

- **PUMP PROBE:** En el software, esta ventana ocupa un lugar central, ya que permite a los usuarios obtener mediciones de absorción transiente. Para lograrlo, es necesario configurar los siguientes parámetros clave:
 1. Tamaño de paso: Este valor se refiere a la cantidad de ps de retraso temporal que se genera cuando se mueve la etapa trasladora en cada iteración (o adquisición de datos). El software solo acepta valores enteros, siendo la mínima cantidad de 1 ps.
 2. Número de espectros: Este parámetro se refiere a la cantidad de espectros que se promedian para adquirir los espectros I_{on} e I_{off} , conforme se incrementa este valor se puede tener una señal de TA más reproducible. En equipos comerciales se suele fijar este valor en 50 espectros.
 3. Longitud de onda de interés: el usuario puede fijar la longitud de onda en la que le interesa conocer los máximos de TA para cada iteración.
 4. Inicio del experimento: Este valor está predefinido en -20 ps, esto significa que la etapa trasladora comienza -20 ps antes de que se tenga el traslape temporal y del experimento. En el software se distinguen tiempos cortos y largos, lo que implica que el usuario debe definir estos parámetros en dos ocasiones. Esto con el fin de que

el usuario pueda tener un tamaño de paso menor para los primeros pico segundos en los que la dinámica de la molécula tiene mayor cambio y una vez que se empieza a establecer puede definir un tamaño de paso más grande.

De manera automatizada, el software calcula un espectro de fondo, denotado como I_{bckg} y representa la luz de fondo en el laboratorio como luz de las lámparas, computadora, y otras posibles fuentes de iluminación presentes en el laboratorio; también calcula el remanente del haz de bombeo, denotado como I_{rem} y representa parte de la luz del haz de bombeo o de la fluorescencia de la muestra que llega a la cámara CCD sin presencia del haz de prueba; el haz de muestra y el haz de bombeo denotados como $I_{off_{raw}}$ e $I_{on_{raw}}$ respectivamente para cada paso que realiza la etapa trasladora. Para el calculo de la señal de TA típicamente se promedian 100 espectros (el usuario puede cambiar este valor). Con estos espectros y a partir de las ecuaciones 2.48 y 2.49 se calcula la señal de absorción transiente. En las gráficas que aparecen en la figura 3.10 con títulos TA_{TC} y TA_{TL} se despliega la medición de TA ($\Delta A(\lambda, \tau)$) en tiempo real para cada paso y en la gráfica con título "800 nm" se presentan los valores máximos en cada iteración para la longitud de onda central o la longitud que al usuario le interese conocer.

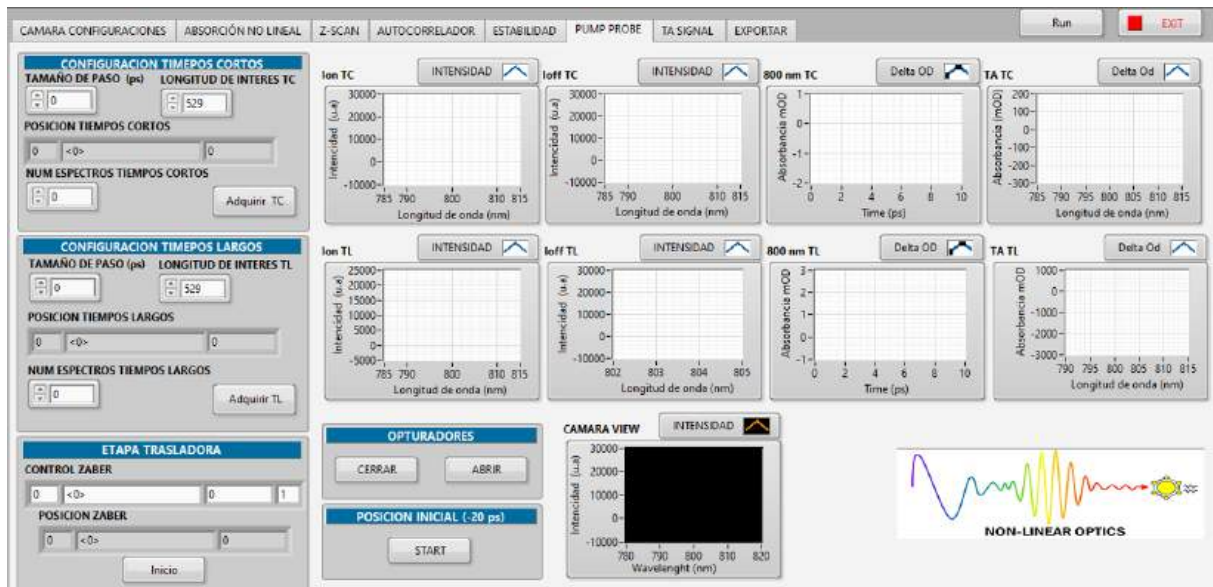


Figura 3.10: Ventana 6: espectros de absorción transiente.

- **TA SIGNAL:** Esta ventana muestra un historial de la señal TA del último experimento que se haya ejecutado. El gráfico de la izquierda permite visualizar la evolución temporal (ecuación 50) para una longitud de onda en específico. El gráfico de la derecha despliega la medición obtenida para cada iteración sin hacer distinción de tiempos cortos y tiempos largos.

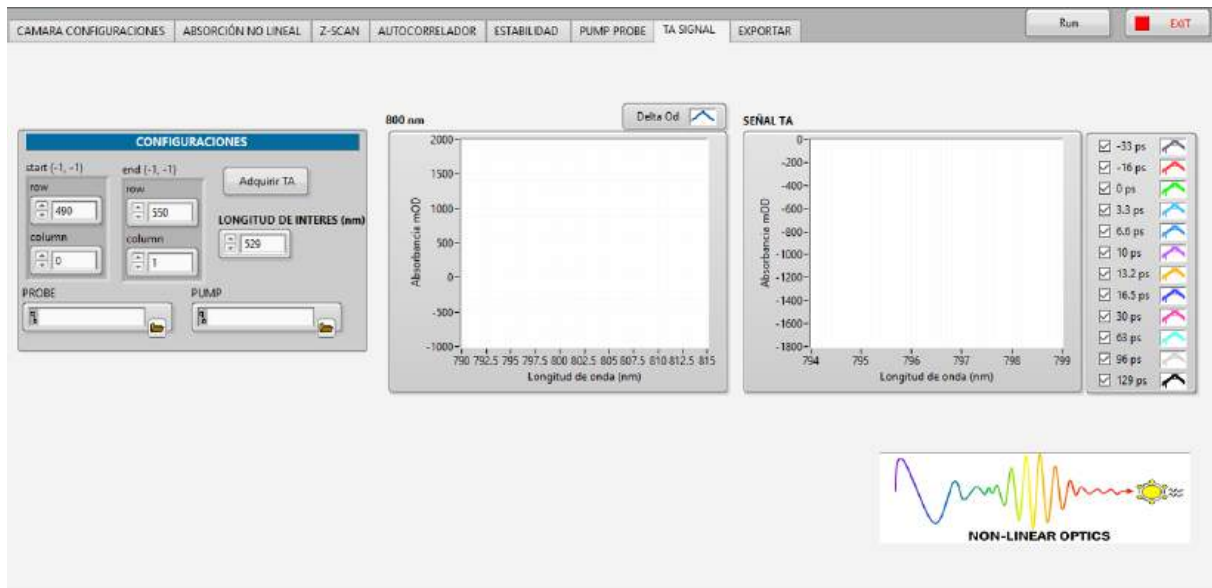


Figura 3.11: Ventana 7: visualización de espectros de absorción transiente.

- **EXPORTAR:** Por último, el software permite al usuario elegir si desea exportar los datos de los experimentos en curso, así como su ubicación.

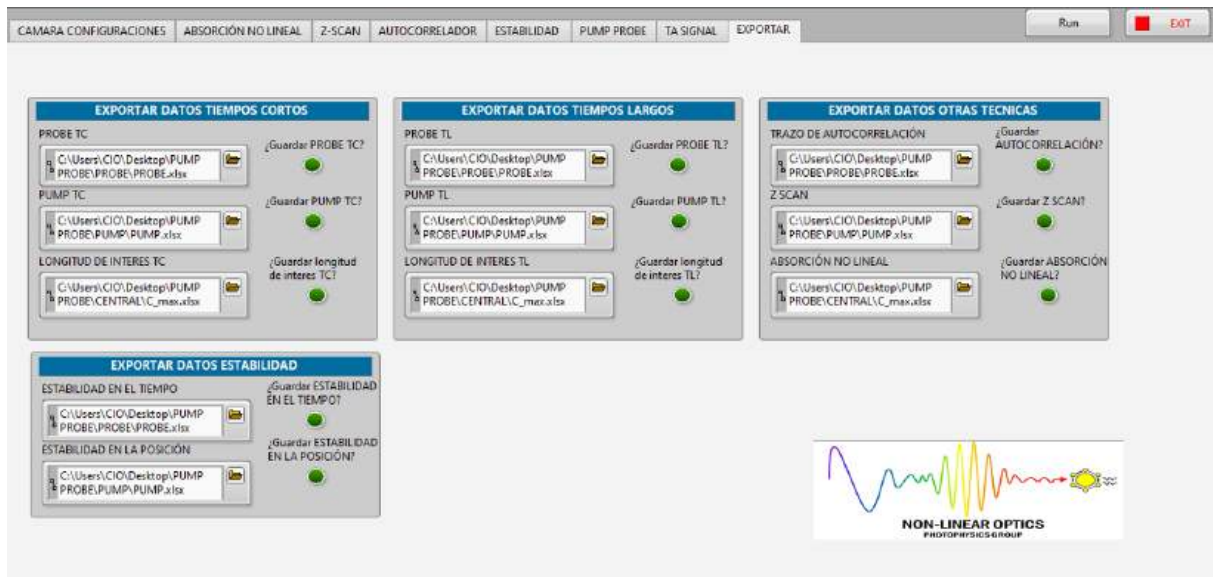


Figura 3.12: Ventana 8: configuraciones para exportar datos de los experimentos.

Es importante mencionar que todas las gráficas que se muestran en el software cuentan con la opción de exportar a excel, para esto solo es necesario no estar ejecutando ningún experimento, seleccionar la gráfica de interés y dar click en exportar.

La siguiente figura presenta el esquema generalizado para la adquisición de datos y el procesamiento para obtener la señal de TA.



Figura 3.13: Diagrama de adquisición de datos para calcular la señal de TA.

3.4. Diseño e impresión de componentes para el arreglo óptico

Debido a que el arreglo de la figura 3.3 requirió de varios espejos abatibles y no se contaba con la cantidad suficiente de monturas comerciales para dicho propósito, se optó por diseñar y fabricar en impresión 3D monturas magnéticas desmontables tipo cinemáticas, mismas que también se implementaron para bloquear y desbloquear el haz de entrada con trampas de luz desmontables. Los diseños y fotografías de estas se presentan en la siguientes figuras.

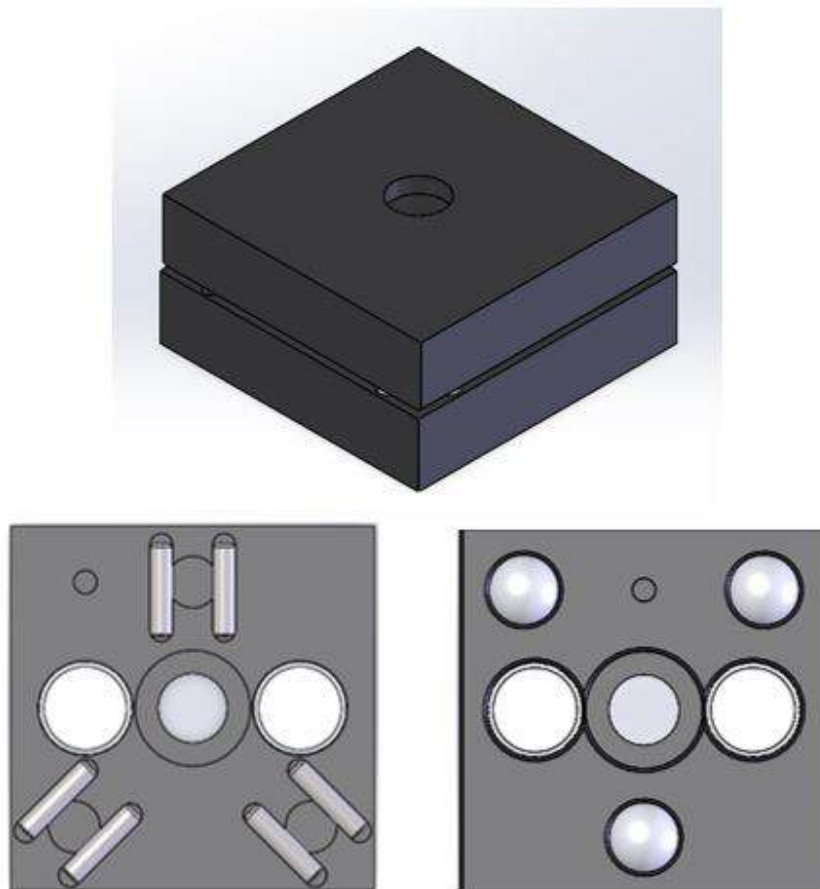


Figura 3.14: Monturas magnéticas cinemáticas.



Figura 3.15: Fotografías de las monturas magnéticas cinemáticas empleadas en espejos abatibles y trampas de luz requeridas en el espectrómetro de TA.

De igual forma, para poder realizar pequeños ajustes en la posición de la muestra, se diseñó e imprimió una base trasladadora presentada en la figura 3.16

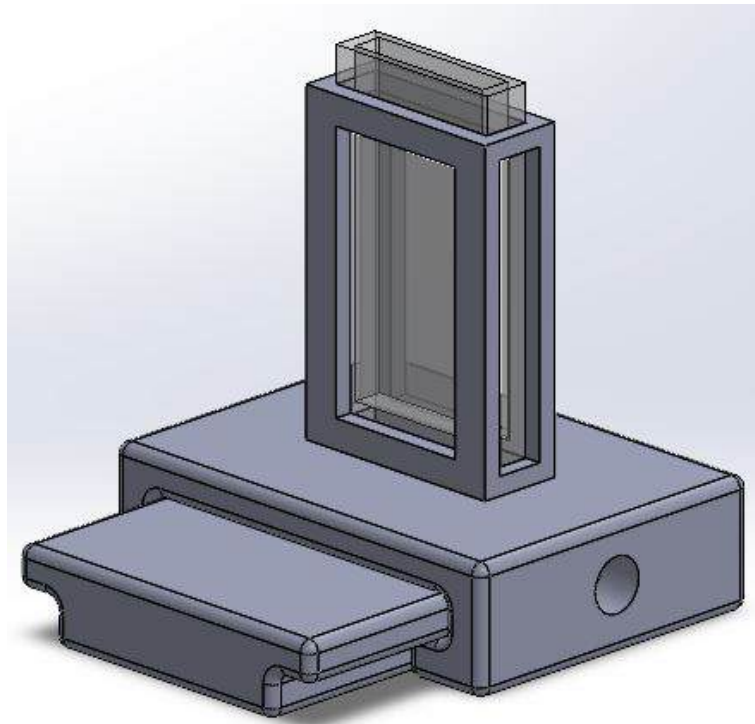


Figura 3.16: Base trasladora para el porta-muestras.



Figura 3.17: Fotografía de la base trasladora para el porta-muestras.

Para poder generar las señales de I_{off} e I_{on} , se diseñaron dos obturadores caseros, cada uno

está conformado por un servo-motor modelo DFROBOT SER0047 y un pequeño brazo metálico para obstruir el paso del pulso en cuestión, estos se programaron mediante la comunicación del software LabVIEW y un controlador Arduino 1. Ambos obturadores se encuentran al inicio de los brazos de bombeo y prueba mostrados en la figura 3.3. En la figura 3.18 se muestra una fotografía de los obturadores diseñados.

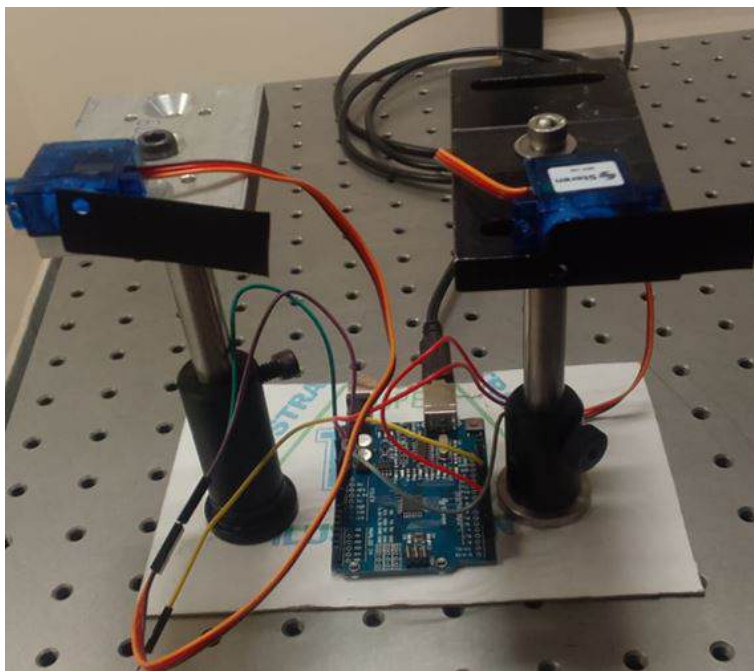


Figura 3.18: Fotografía de los obturadores caseros diseñados y elaborados.

Capítulo 4

Resultados y discusión.

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos para la caracterización del pulso ultracorto de 800 nm, la estabilidad espectral lograda en la posición y el tiempo para el haz de prueba, así como las mediciones de absorción transiente con baja y alta tasa de repetición.

4.1. Estabilidad del haz de prueba.

Como se mencionó anteriormente, garantizar la estabilidad del haz de prueba es fundamental en experimentos bombeo-prueba, ya que pequeñas variaciones de este pueden llevar a errores en las mediciones, antes de comenzar experimentos en baja y alta tasa de repetición, se trabajó en tener una estabilidad espectral así como variaciones de intensidad no mayores al 3 % del supercontinuo utilizado como haz de prueba.

Es importante recordar que en el experimento retrasamos temporalmente el haz de prueba respecto al haz de bombeo, esto se logra mediante una etapa de traslación la cual cuenta con un retro reflector y en el arreglo óptico lo llamamos *brazo para generar el retardo temporal*; si no se tiene una buena alineación en dicho brazo, se pueden tener variaciones espectrales o de intensidad importantes (para el caso del supercontinuo) cada vez que se modifique la posición del retroreflector, con lo cual no sería posible tener señales reproducibles. Reducir estas variaciones y garantizar que se tenga el mismo contenido espectral en cada medición lo llamamos *estabilidad en la posición*. Definir el tiempo de integración así como el número de promedios en la cámara CCD para los cuales el espectro del haz de prueba es estable (variaciones de intensidad menores al 3 %) lo nombramos *estabilidad en el tiempo*.

4.1.1. Estabilidad del supercontinuo en la posición y el tiempo usando un láser con baja frecuencia de repetición.

Antes de sufrir la avería el láser del Laboratorio de Óptica Ultrarrápida, se había optimizado el supercontinuo en el arreglo experimental mostrado en la figura 3.1, y con esto se garantizaba

la estabilidad tanto en la posición (cada paso realizado por la etapa trasladora) cómo en el tiempo, para lograr estas dos condiciones se trabajó en mejorar la alineación del haz de prueba así como garantizar una buena colimación del supercontinuo. Las siguientes figuras muestran los resultados para cada caso. Estos resultados se obtuvieron con un tiempo de integración de 100 ms y realizando 30 promedios para cada espectro, el supercontinuo se generó bombeando el cristal no lineal con 45 nJ.

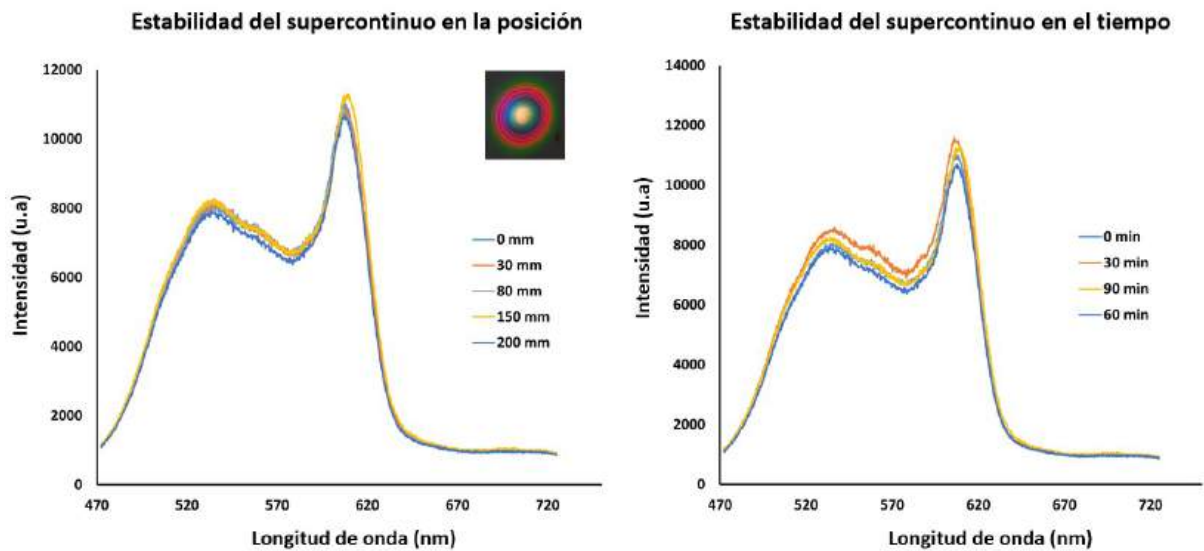


Figura 4.1: A la izquierda: estabilidad del supercontinuo en la posición de la línea de retardo (se presenta en milímetros). A la derecha: estabilidad del supercontinuo en el tiempo de adquisición (figura derecha).

La figura 4.2 muestra las variaciones a 610 nm (pico de intensidad en el supercontinuo) en función de la posición y el tiempo, en ninguno de los casos las variaciones superan el 3% en relación al promedio.

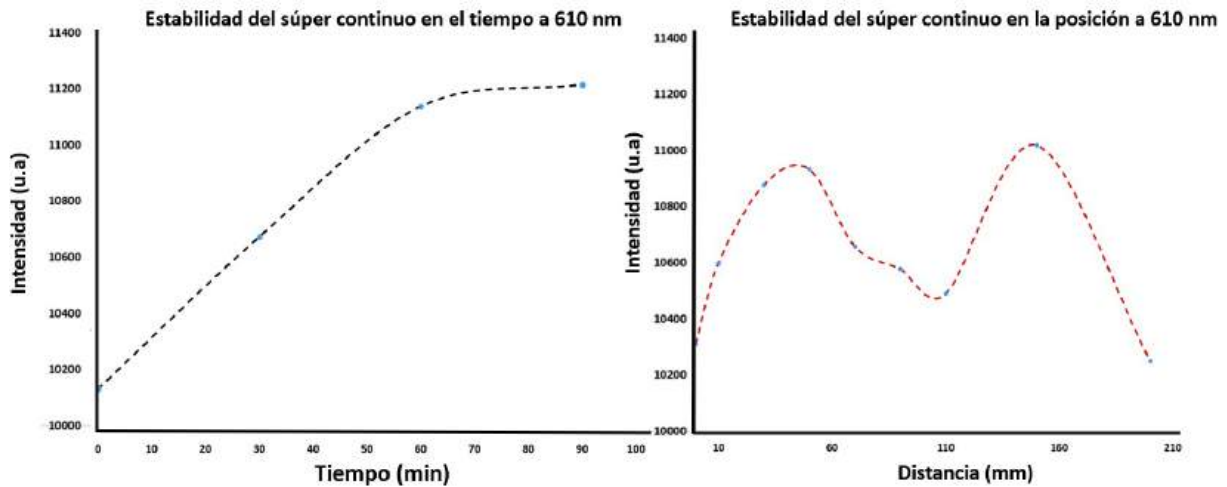


Figura 4.2: Variaciones de intensidad del supercontinuo a 610 nm.

4.1.2. Estabilidad del haz de prueba a 800 nm en la posición y el tiempo con un láser de alta tasa de frecuencia de repetición

Después de la avería del láser Libra, se tuvo que trabajar con el láser Chameleon el cual cuenta con alta tasa de repetición y con el arreglo experimental mostrado en la figura 3.2; con esto, fue necesario comenzar de nuevo el proceso de optimización para garantizar la estabilidad del haz de prueba, el cual en este caso, corresponde al haz de 800 nm ya que debido a la alta tasa de repetición, la energía por pulso no es la suficiente para generar supercontinuo en bulto.

A diferencia del supercontinuo, que presenta variaciones espectrales debido a que se produce mediante efectos no lineales, en el láser Chameleon las variaciones que se presentan en la intensidad son debidas a problemas de alineación en la etapa trasladadora o a parámetros de adquisición de la cámara CCD.

La figura 4.3 muestra las variaciones registradas en el haz de prueba a 800 nm. Estos espectros se obtuvieron para un tiempo de integración de 100 ms y promediando 100 espectros.

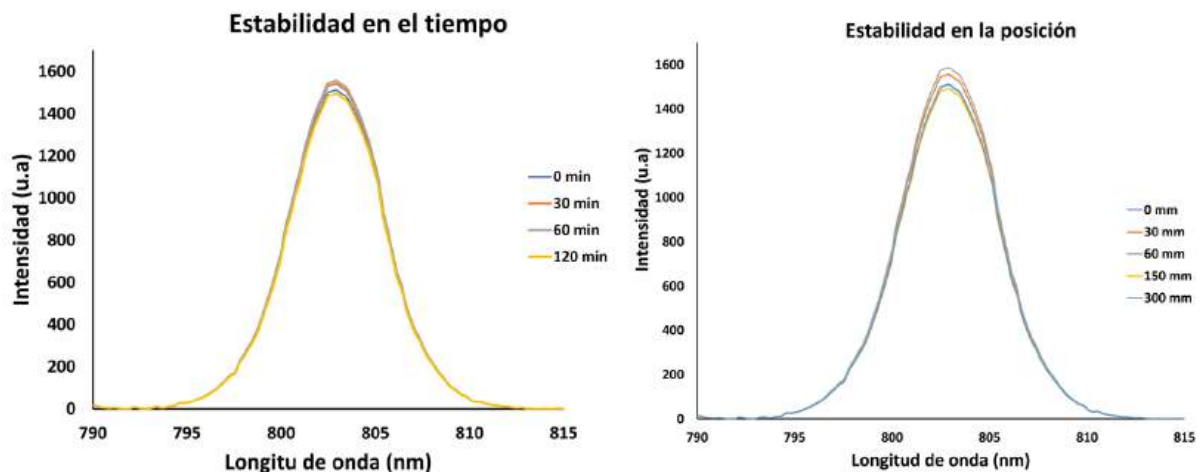


Figura 4.3: Izquierda: estabilidad del haz de 800 nm en tiempo. Derecha: estabilidad en la posición.

En este caso, las variaciones no superaron el 1.5 % en referencia al promedio. Las siguientes figuras presentan la variación de intensidad en función de la posición y el tiempo.

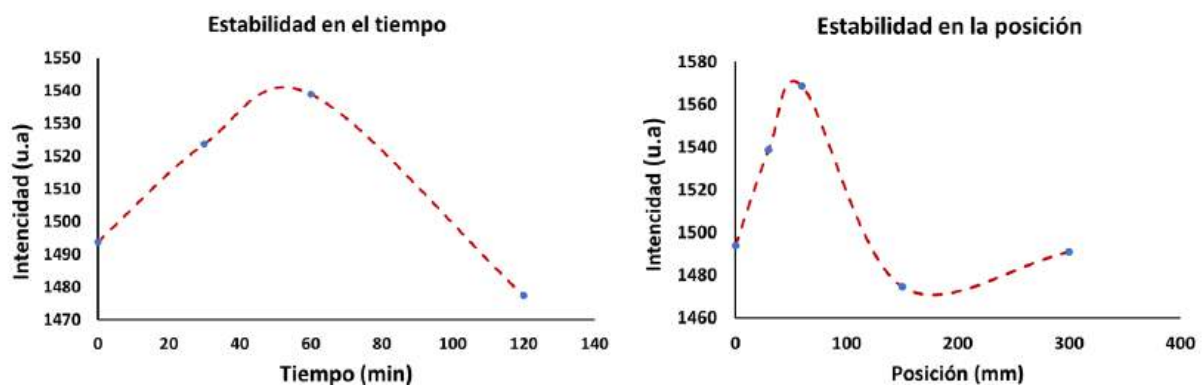


Figura 4.4: Variaciones de intensidad del haz de 800 nm.

4.2. Caracterización del pulso ultracorto

La caracterización del pulso se realizó únicamente para el láser Chameleon, el cual permite ajustar el retraso en la velocidad de grupo. La caracterización se realizó utilizando un equipo FROG comercial de segundo armónico y utilizando el arreglo óptico de la figura 3.2, los resultados se presentan en las siguientes subsecciones.

4.2.1. FROG

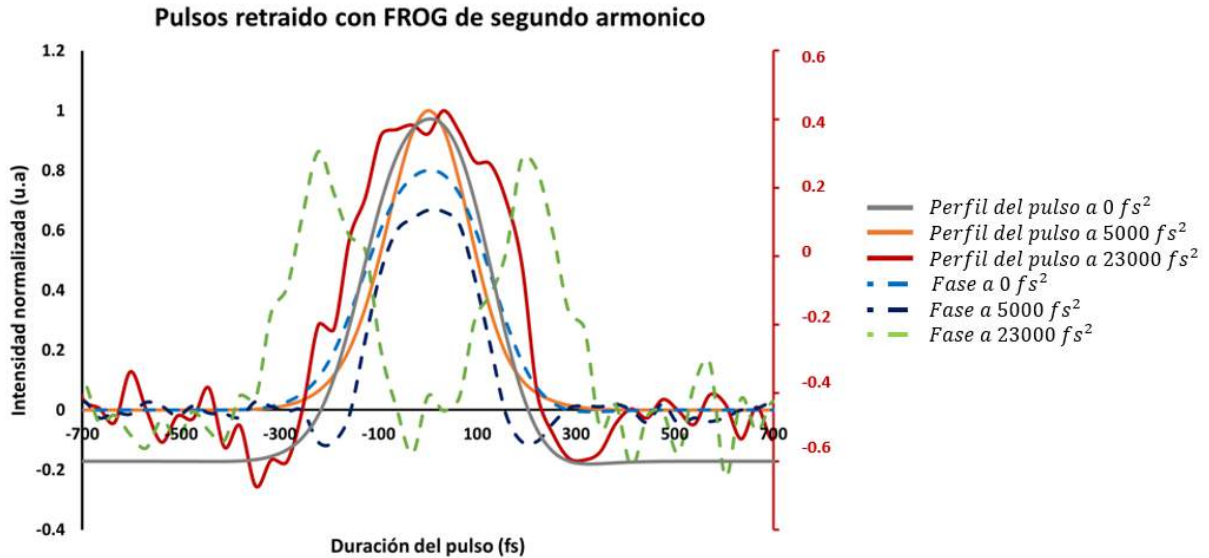


Figura 4.5: Caracterización del pulso utilizando un equipo FROG comercial, el pulso más corto se logró con un valor de GDD de 5000 fs^2 el cual fue de 176 fs.

Para las mediciones de absorción transiente con alta tasa de repetición se utilizó el valor de GDD de 5000 fs^2 ya que fue el valor que proporcionaba el pulso más corto, el cual fue de 176 fs.

4.2.2. Autocorrelador

Para definir el cero del experimento de absorción transiente, se implementó el método de autocorrelación de intensidad de segundo armónico descrito en el marco teórico. Con esta técnica también se obtuvo un estimado de la duración del pulso. El trazo de autocorrelación obtenido con el láser Chameleon sintonizado a 800 nm, se presenta en la figura 4.6 y para su adquisición se implementó un retardo temporal de 10 fs.

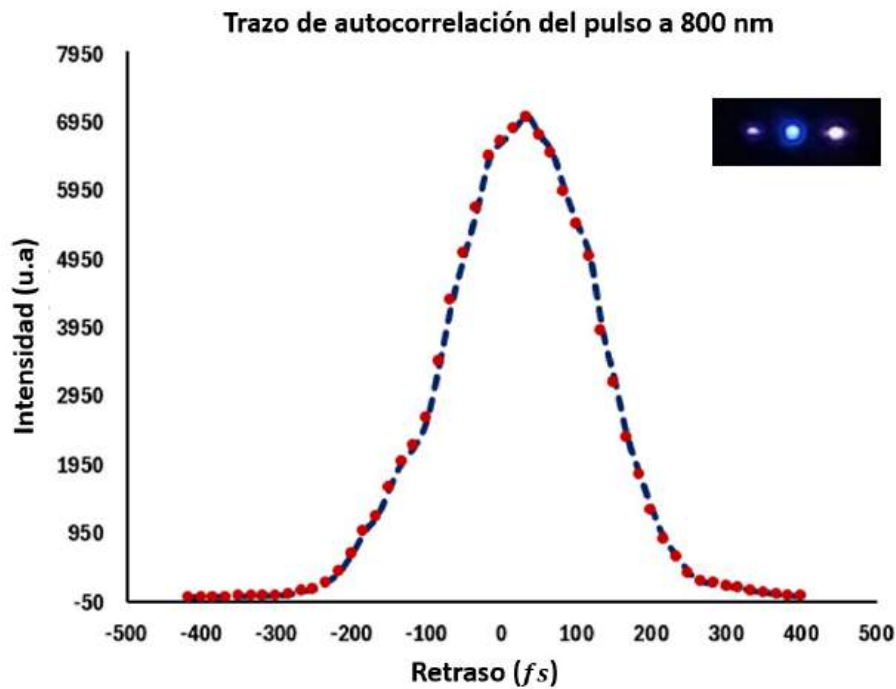


Figura 4.6: Trazo de autocorrelación del pulso central. Para obtener el trazo se utilizó un valor de GDD de 5000 fs^2 , la duración del trazo a FWHM fue de 188 fs.

4.2.3. Compresor

Con el objetivo de tener una mayor resolución temporal, se implementó un compresor para acortar la duración del pulso, aunque al final no fue posible utilizarlo en las mediciones de absorción transiente debido a limitaciones de tiempo para culminar este trabajo. Las mediciones se realizaron con el equipo FROG comercial e implementado en la configuración experimental 2. Los resultados se muestran en la figura 4.7.

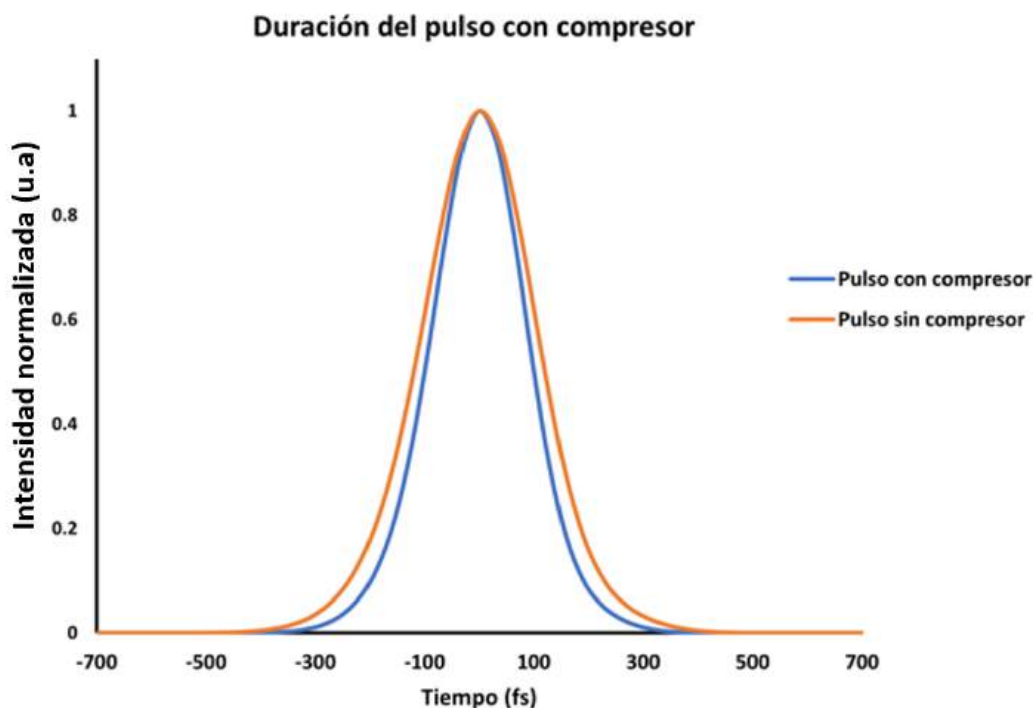


Figura 4.7: Medición del pulso ultracorto implementando un compresor de pulsos.

En la figura 4.7 el gráfico de color naranja tiene una duración de 176 fs (FWHM) y fue el utilizado para los experimentos de absorción transiente, el gráfico de color azul fue el obtenido con el compresor de pulsos, su duración fue de 157 fs (FWHM) y se utilizó una separación entre prismas de 1.4 metros.

4.3. Mediciones de absorción transiente

Se realizaron experimentos con alta y baja tasa de repetición utilizando tertiofeno y el polímero POH496 con la finalidad de calibrar el espectrómetro de absorción transiente y evaluar la reproducibilidad del aparato. Como referencia se presentan los espectros de absorción estacionaria del tertiofeno y el polímero POH496 así como su estructura molecular en las figuras 4.8 y 4.12 respectivamente. A continuación se presentan los resultados obtenidos para las mediciones de absorción transiente.

4.3.1. Mediciones con baja tasa de repetición

Una vez que se tuvo estabilidad en el supercontinuo, se comenzó la etapa experimental con Tertiofeno a una concentración de 1 mM, con energías de bombeo (haz de 400 nm) y

prueba (supercontinuo) de 300 nJ y 20 nJ respectivamente. Estas mediciones se realizaron de manera manual e implementando el arreglo de la figura 3.1. La figura 4.9 presenta el espectro del supercontinuo transmitido (figura izquierda) por la muestra de tertiofeno para diferentes tiempos de retardo, así como los trazos espectrales de absorción transiente a diferentes tiempo de retardo (figura derecha), el calculo de la absorción transiente ΔA obtenida a partir de la ecuación 2.48. En la figura 4.1o se presentan las gráficas de absorción del tertiofeno en función del tiempo para las bandas de 580 nm y 650 nm.

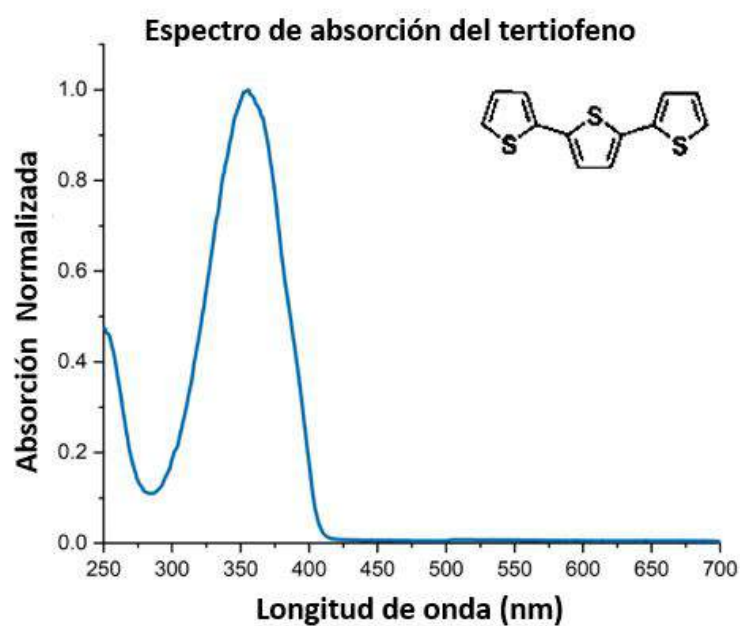


Figura 4.8: Espectro de absorción para el tertiofeno. Figura extraída de la referencia [51].

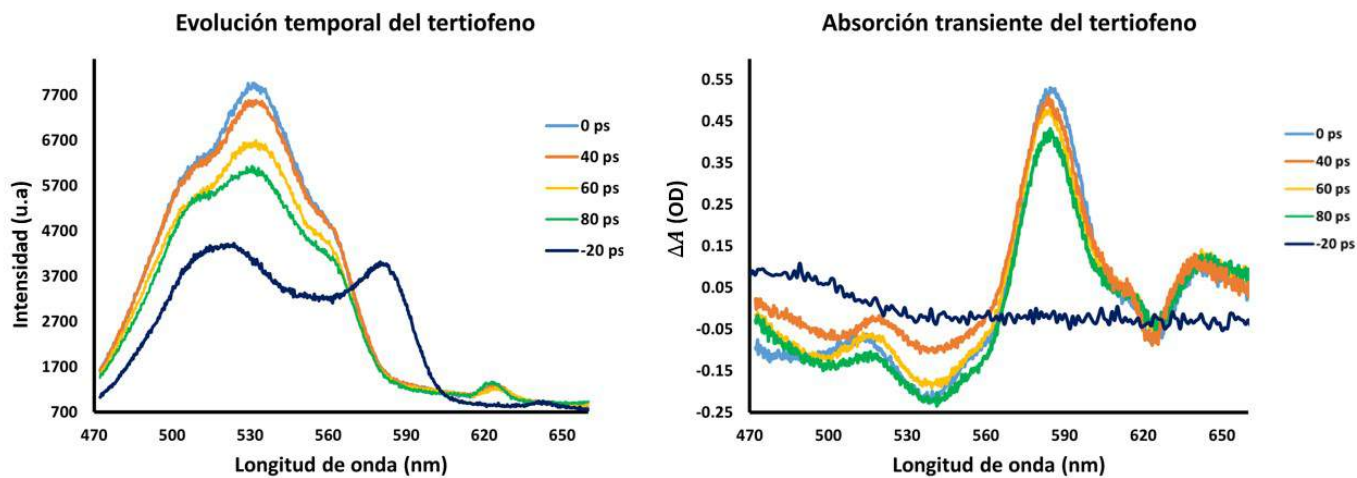


Figura 4.9: Medición de absorción transiente del tertiofeno.

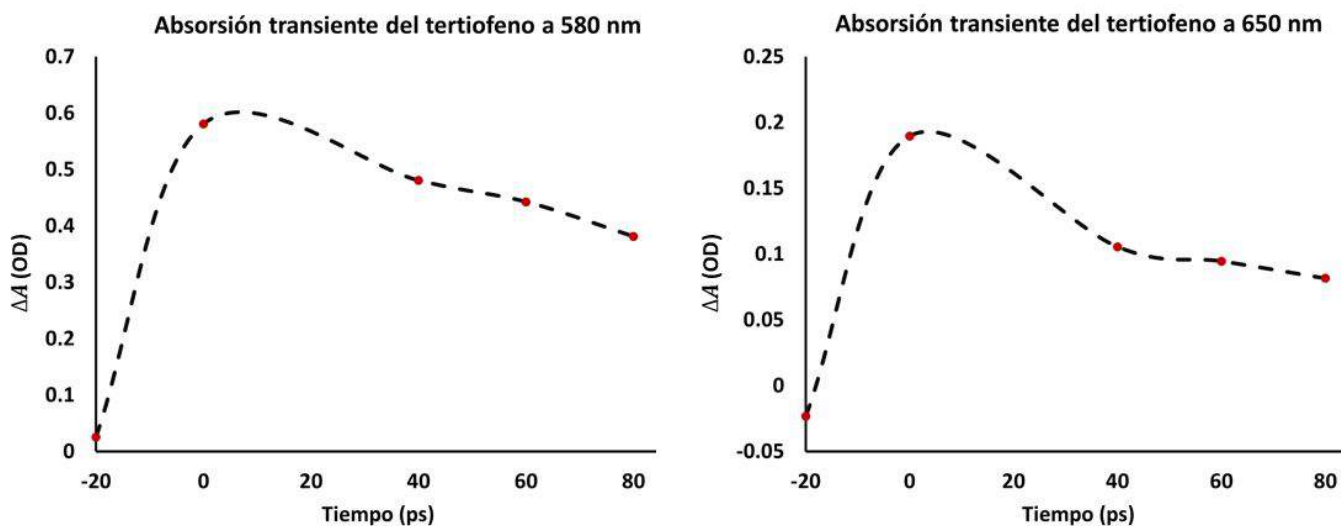


Figura 4.10: Medición de absorción transiente del tertiofeno para las bandas de 580 nm y 650 nm.

A continuación se presenta una comparativa de la absorción transiente del tertiofeno reportadas en la referencia [51] para los tiempos de 0 ps y 1 ns, la molécula se excitó con 400 nm con una energía de 12 μJ . En esta tesis no se realizó una medición para el tiempo de 1 ns.

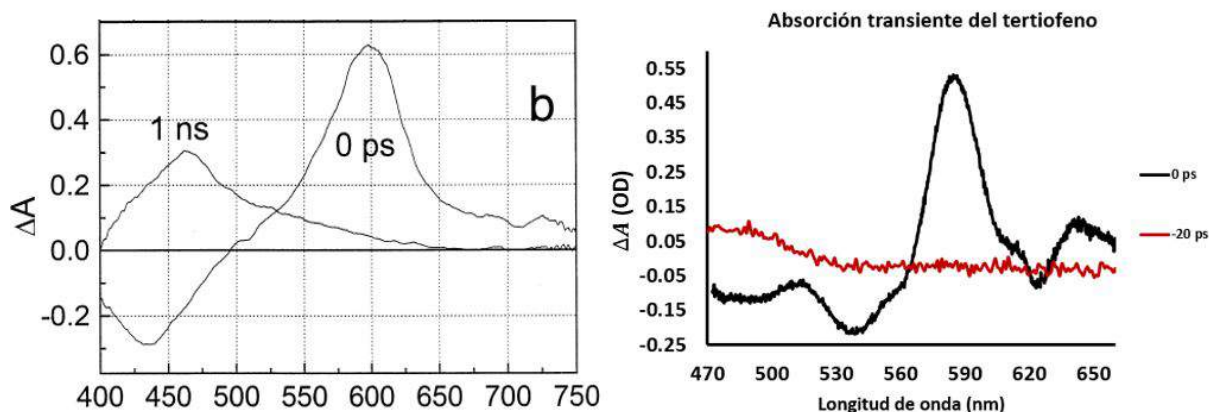


Figura 4.11: Comparativa del trazo de absorción transiente para el tertiofeno. La figura de la izquierda se tomó de la referencia [51] y la figura de la derecha fue obtenida con el arreglo presentado en esta tesis.

4.3.2. Mediciones con alta tasa de repetición

Para el caso del polímero POH496 se utilizó una concentración de 1mM en THF, una longitud de 400 nm para el haz de bombeo con energía de 1.25 nJ; para el pulso de prueba se utilizó la longitud de onda de 800 nm con una energía de 10 pJ, ambas energías medidas justo antes de incidir en la muestra. Estas mediciones se realizaron de forma automatizada e implementando el arreglo experimental de la figura 3.2. Podemos ver en la figura 4.12 que la molécula tiene un máximo de absorción cerca de los 400 nm y un máximo de emisión en 640 nm, se pueden esperar señales de TA alrededor de estas longitudes de onda. La figura 4.13 muestra el resultado de absorción transiente para una solución de POH496 en el solvente THF así como una comparativa de la señal obtenida usando solo solvente.

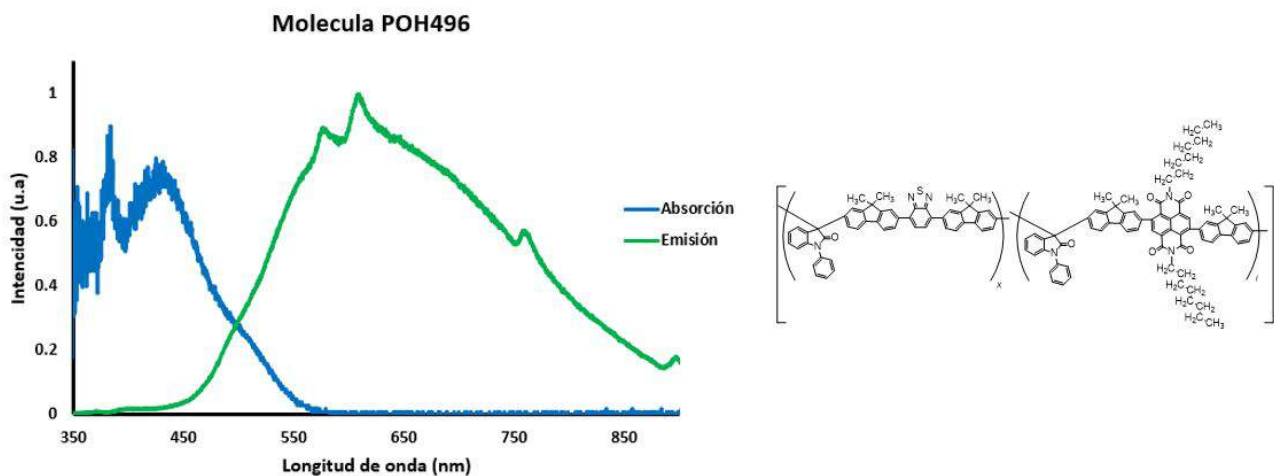


Figura 4.12: Espectros de absorción y emisión de la molécula POH496.

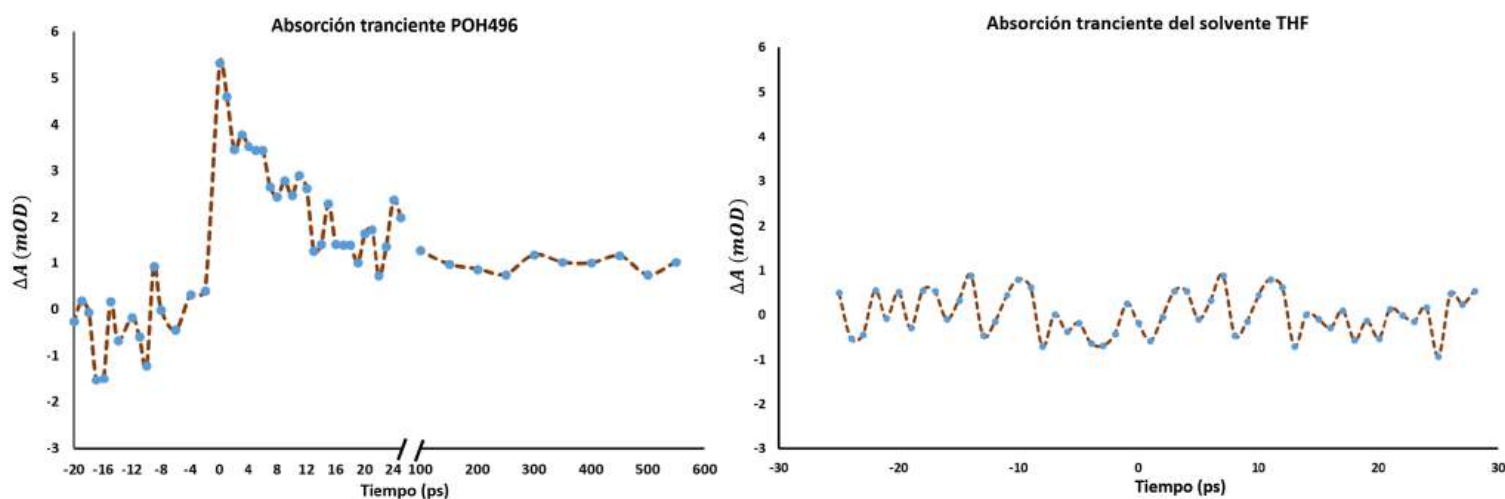


Figura 4.13: Medición de absorción transiente de la molécula POH496 a una longitud de onda de 800 nm.

La figura 4.14 muestra una comparativa entre los resultados de absorción transiente obtenidos en esta tesis para el polímero POH496 y los obtenidos con un espectrómetro de absorción transiente comercial (modelo Harpia, del fabricante Light Conversion). Este sistema está basado en el uso de pulsos de fs amplificadas a 100 KHz. Dichos datos fueron obtenidos por el Dr. Gabriel Ramos en estancia sabática en el Georgia Institute of Technology, EUA. Se usó la longitud onda de 423 nm como haz de bombeo y como haz de prueba se utilizó un supercontinuo.

En la figura se muestra el trazo de absorción transiente a 800 nm del supercontinuo.

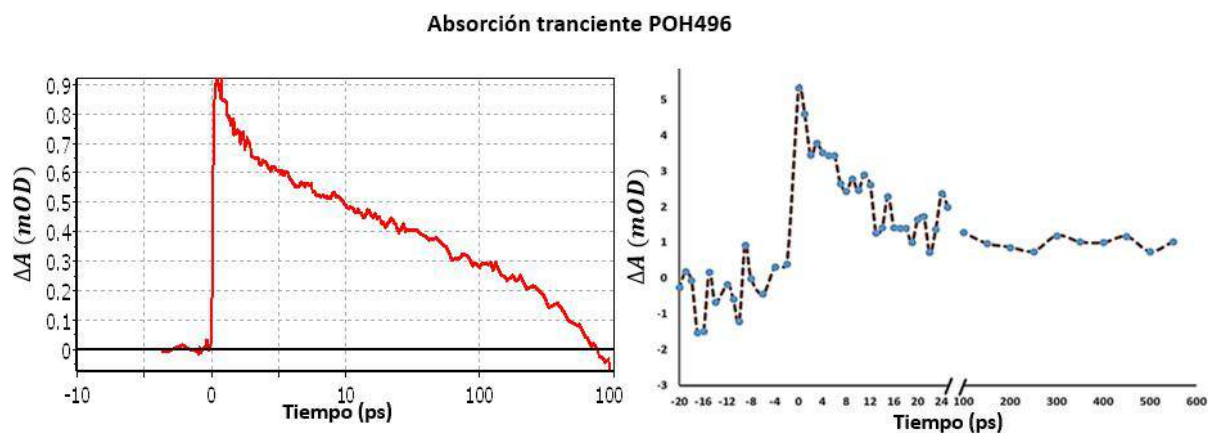


Figura 4.14: Comparativa del trazo de absorción transiente de la molécula POH496. La figura de la izquierda fue la obtenida con el equipo comercial y la figura de la derecha con el arreglo de esta tesis.

4.4. Discusión

Para las mediciones de absorción transiente con baja tasa de repetición, se realizaron mediciones para la molécula de tertiofeno, pero los resultados obtenidos (figura 4.9) presentan diferentes bandas de absorción para las longitudes de onda a partir de 620 nm, en comparación con las reportadas en la literatura [51]. Esto se puede deber a que el supercontinuo utilizado como haz de prueba no tenía el mismo contenido espectral que el utilizado en este trabajo, lo cual implica una sensibilidad diferenciada para las diferentes bandas y con esto, un espectro de TA distinto; además, la energía del haz de bombeo es mayor en los resultados reportados en la literatura. Sin embargo, se observa que a tiempos negativos la absorción es cero ya que no se tiene presencia del haz de bombeo, una vez que se llega a la condición cero del experimento se tiene un máximo de absorción debido a ocurren transiciones del estado basal a un estado excitado mediante el proceso ESA. La señal comienza a decaer rápidamente conforme aumenta el tiempo de retardo entre el haz de prueba y el haz de bombeo, esto demuestra que el espectrómetro estaba funcionando correctamente. No fue posible trabajar para mejorar esta señal debido a la avería que sufrió el láser.

Para el caso de la absorción transiente a alta tasa de repetición, se tiene que las mediciones para el polímero POH496 son consistentes con los reportados con un equipo comercial y presentados en otros trabajos de tesis de nuestro grupo de investigación, podemos ver en la figura 4.13 que para tiempos negativos la absorción es aproximadamente cero, mientras que en presencia del haz de bombeo se tiene un rápido crecimiento en la señal, debido al proceso de absorción de estados excitados se tiene un rápido decaimiento y la señal se mantiene constante a partir de 100 ps. La señal de absorción es pequeña en comparación con la obtenida con el equipo comercial, lo cual puede deberse a la energía de bombeo implementada, la cual está limitada por las características del láser Chameleon (alta tasa de repetición y baja energía por pulso).

Las señales de absorción transiente para el polímero POH496 se obtuvieron promediando 300 espectros sin bombeo y 300 espectros con bombeo, así como un tiempo de integración de la cámara CCD de 150 ms. Para valores menores a estos la señal de absorción transiente no era reproducible debido, principalmente, a que la señal es pequeña y al realizar menos promedios ésta podría estar por debajo del nivel de señal a ruido. Con estos parámetros cada experimento tardó al rededor de 4 horas. Al implementar el mismo software y arreglo óptico pero con un láser con baja tasa de repetición y alta energía por pulso se pueden tener señales sin la necesidad de realizar tantos promedios y por lo tanto, se puede reducir la duración por experimento gracias a que la energía por pulso de excitación será mucho mayor y esto permite generar mayor cantidad de especies fotoexcitadas en el material de interés, y con esto, una señal de absorción transiente mayor.

Capítulo 5

Conclusión.

En este trabajo de tesis se diseñó, montó y automatizó con éxito un espectrómetro de absorción transiente tipo modular con el cual se pueden realizar experimentos con alta tasa de repetición, así como las técnicas ultrarrápidas de autocorrelación de intensidad, absorción no lineal y Z-scan. El espectrómetro es fácil de alinear y una gran ventaja es que para usar las diferentes técnicas basta con abatir ciertos componentes ópticos.

Con este espectrómetro se demostró la reproducibilidad de la señal de absorción transiente del polímero POH496 usando un láser con alta tasa de repetición. Para este material se tienen mediciones realizadas con equipos comerciales, los cuales cuentan con bajas tasas de repetición, pero no se había estudiado antes su dinámica con tasas de repetición altas .

El software desarrollado en esta tesis es capaz de automatizar todo el proceso en la obtención de espectros de absorción transiente, así como trazos de autocorrelación de intensidad. Adicionalmente, permite al usuario evaluar la estabilidad del haz de prueba, visualizar el trazo de absorción a diferentes longitudes de onda y la posibilidad de implementar las técnicas ultrarrápidas de absorción no lineal y Z-scan. Gracias al Software LabVIEW se logró construir una interfaz intuitiva y fácil de usar. Dicho software se podría implementar en el Laboratorio de Óptica Ultrarrápida una vez que el láser Libra vuelva a funcionar.

Fue posible demostrar el uso de láseres con alta tasa de repetición (del orden de MHz) en espectroscopía ultrarrápida, sin embargo, se comprobó que presentan múltiples desventajas y retos a superar como los que se mencionaron anteriormente.

Durante la etapa experimental con baja tasa de repetición, se logró añadir mejoras en el espectrómetro de absorción transiente como mayor número de referencias (diafragmas de iris) en

la alineación y con esto se mejora la colimación del supercontinuo. Se logró la estabilidad del haz de prueba con alta y baja tasa de repetición, lo cual es un punto fundamental en experimentos tipo bombeo-prueba, en ambos casos las variaciones no superaron el 3% en comparación con el promedio de intensidad.

Se definió exitosamente la posición cero del experimento, en la cual se tiene la condición de traslape temporal y espacial mediante el método de autocorrelación de intensidad, de igual forma, se logró obtener una estimación del pulso con este método.

Se realizó una caracterización del pulso ultrarrápido para el láser Chameleon con alta tasa de repetición y se determinó el valor de GDD con el cual el pulso tiene una menor duración en la longitud de onda central, siendo el valor de 5000 fs^2 y la duración del pulso obtenida de 176 fs .

Durante la etapa experimental con alta tasa de repetición, se intentó tener señal de absorción transiente con las moléculas de Rodamina 6G, PMC300 y MEHPPV, pero no se logró tener reproducibilidad en los espectros de absorción, se piensa que la principal limitante fue tener como haz de prueba solo la longitud de onda de 800 nm en lugar de un supercontinuo como en el caso de baja tasa de repetición, aunado a la poca energía en el haz de bombeo así como una dinámica mucho más lenta en comparación al polímero POH496.

Se intentó generar supercontinuo con fibra óptica estrechada pero no fue posible debido a que se requiere un diámetro de estrechamiento de alrededor de 2 micras y con el equipo que se cuenta en el CIO solo se pueden obtener diámetros al rededor de 10 micras, adicionalmente la correcta manipulación para evitar daños en la fibra es una tarea delicada.

Debido a las diversas configuraciones que ofrece el espectrómetro, en el arreglo óptico se requirieron múltiples espejos abatibles. En un inicio esto fue un problema ya que no se tenían las monturas necesarias, pero fue solucionado diseñando e imprimiendo en 3D monturas tipo cinemáticas, las cuales presentaron alta estabilidad.

Aunque el montaje óptico y el software se desarrollaron para un láser con alta tasa de repetición, estos se pueden implementar para un equipo con baja tasa de repetición sin necesidad de realizar ningún cambio.

Debido al tiempo que implicó obtener una señal reproducible de absorción transiente, no fue posible obtener espectros mediante absorción no lineal y Z-scan. Quedará como trabajo futuro evaluar el rendimiento del espectrómetro y el software al implementar estas técnicas.

Un punto importante es que en el arreglo óptico se cuenta con un brazo para generación de supercontinuo con fibra estrechada, se puede aprovechar este brazo para implementar una fibra de cristal fotónico con la cual es más fácil generar el supercontinuo. Esta parte no se evaluó debido a que no se contaba con dicha fibra.

Aunque el láser Chameleon es sintonizable no se reportaron experimentos con longitudes de onda diferentes a la central debido a que la eficiencia del cristal BBO para doblar frecuencias diferentes a 800 nm es menor, aunado a que la potencia disminuye conforme nos alejamos de esta longitud y con ello la energía por pulso, así como la eficiencia de fenómenos no lineales.

No fue posible implementar un chopper, debido a que la señal era muy inestable, en su lugar se decidió utilizar dos obturadores caseros para tener pulsos con y sin bombeo, así como para poder medir la señal de fondo.

Anexo 1

Para la realización del software, se implementó el esquema de máquina de estados en LabVIEW el cual es una arquitectura de programación que permite gestionar el flujo de un programa en función de diferentes estados, donde cada estado representa una acción o un conjunto de acciones que el programa puede ejecutar.

El flujo generalizado de esta arquitectura, es el siguiente:

- Inicio: Configura el sistema y prepara los recursos.
- Adquisición de datos: Lee datos de sensores o equipos.
- Procesamiento: Realiza cálculos o transformaciones con los datos adquiridos.
- Esperar: Pausa o espera condiciones externas.
- Parada: Libera recursos y finaliza la ejecución.

A continuación, se presenta el diagramas de bloques utilizado para obtener señales de TA.

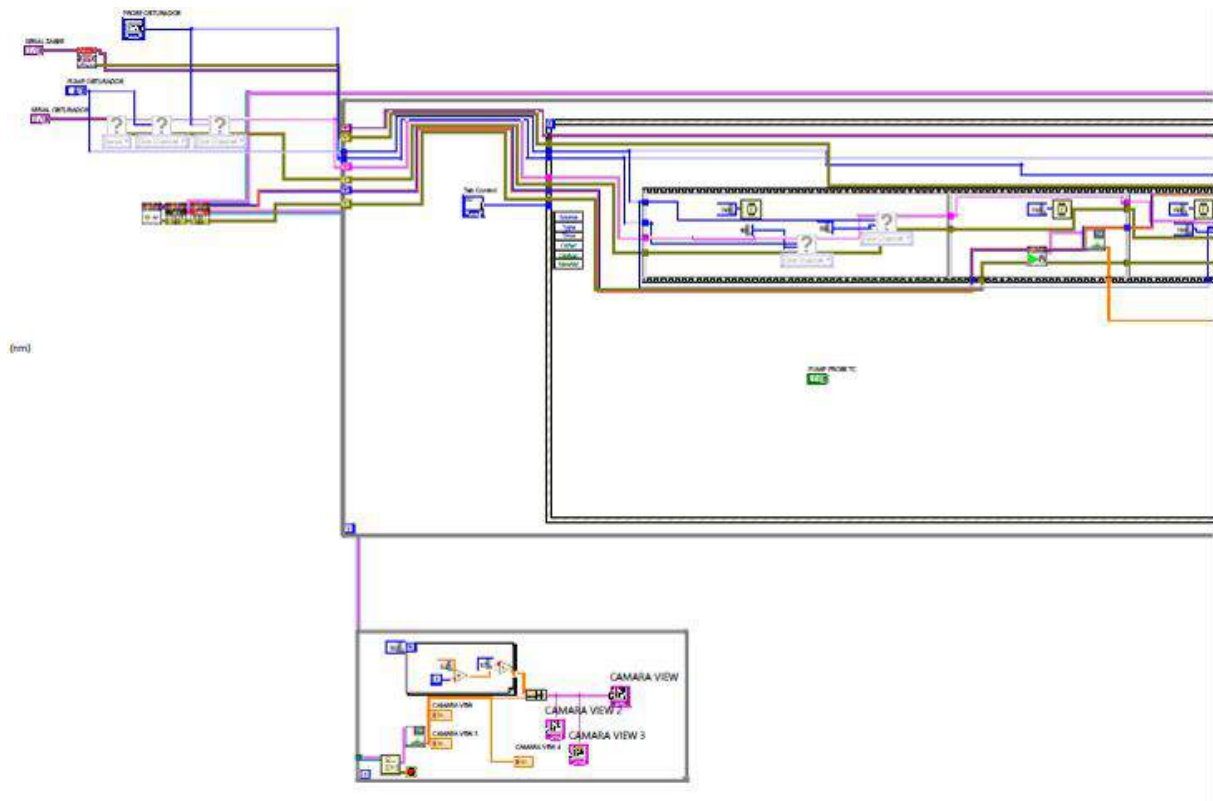


Figura 5.1: Diagrama de bloques (parte 1).

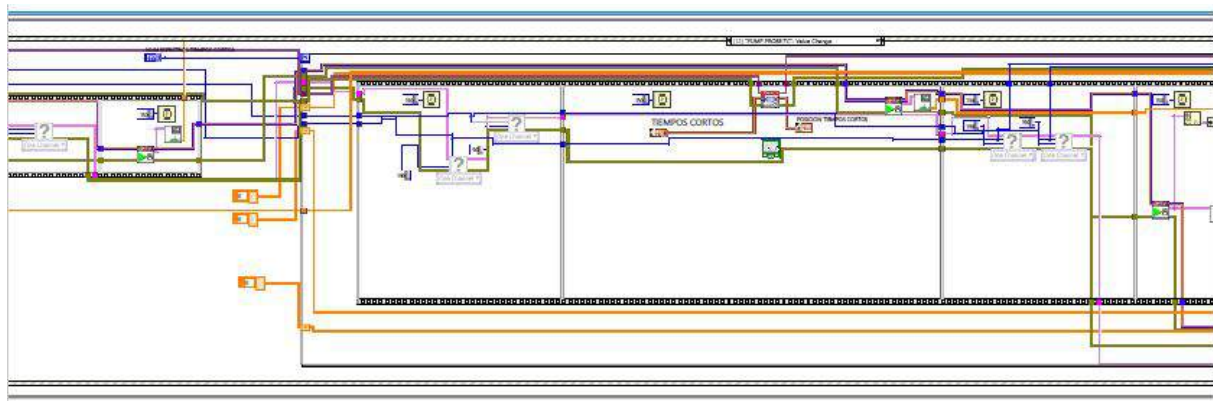


Figura 5.2: Diagrama de bloques (parte 2).

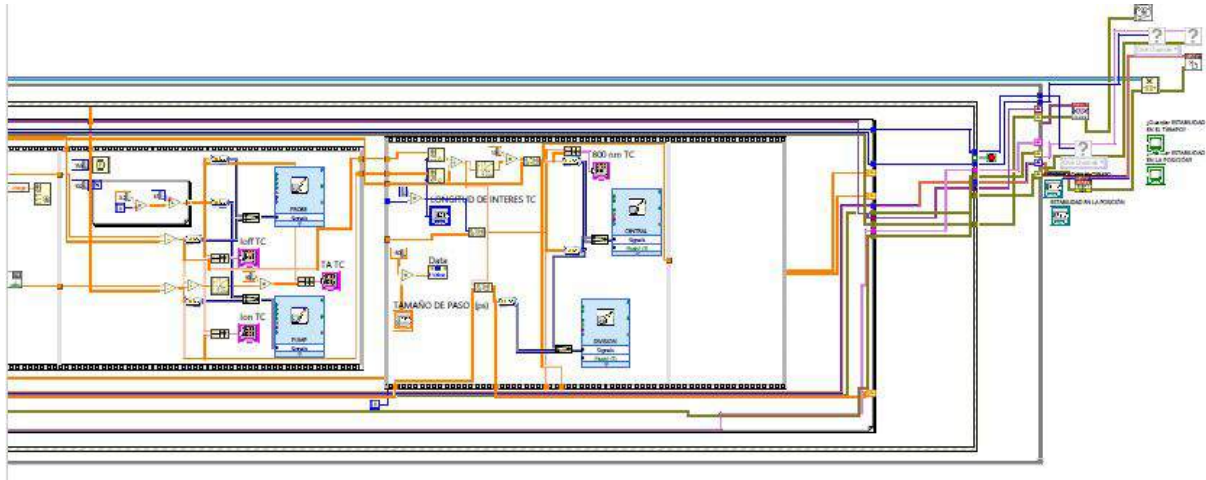


Figura 5.3: Diagrama de bloques (parte 3).

Referencias

- [1] C. Ruckebusch, M. Sliwa, P. Pernot, A. de Juan, y R. Tauler, “Comprehensive data analysis of femtosecond transient absorption spectra: A review”, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 13, núm. 1. Elsevier BV, pp. 1–27, mar. 2012. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2011.10.002
- [2] R. Berera, R. van Grondelle, y J. T. M. Kennis, “Ultrafast transient absorption spectroscopy: principles and application to photosynthetic systems”, *Photosynthesis Research*, vol. 101, núm. 2–3. Springer Science and Business Media LLC, pp. 105–118, jul. 04, 2009. doi: 10.1007/s11120-009-9454-y.
- [3] J. Cabanillas-Gonzalez, G. Grancini, y G. Lanzani, “Pump-Probe Spectroscopy in Organic Semiconductors: Monitoring Fundamental Processes of Relevance in Optoelectronics”, *Advanced Materials*, vol. 23, núm. 46. Wiley, pp. 5468–5485, oct. 24, 2011. doi: 10.1002/adma.201102015.
- [4] G. Cerullo y S. De Silvestri, “Ultrafast optical parametric amplifiers”, *Review of Scientific Instruments*, vol. 74, núm. 1. AIP Publishing, pp. 1–18, ene. 01, 2003. doi: 10.1063/1.1523642.
- [5] J.C. Diels and W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena, Fundamentals, Techniques, and Applications on a Femtosecond Time Scale*, 2nd ed. San Diego, CA: Academic Press, 2006.
- [6] A. Dubietis and A. Couairon, *Ultrafast supercontinuum generation in transparent solid-state media*, 1st ed. Cham, Switzerland: Springer Nature, 2019.
- [7] M. Gouterman, “Spectra of porphyrins”, *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 6. Elsevier BV, pp. 138–163, ene. 1961. doi: 10.1016/0022-2852(61)90236-3.
- [8] G. Waldman, *Introduction to Light: The physics of light, vision and color*, Mineola, NY: Dover Publications, 2002.

- [9] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, 3rd ed. New York, NY: Springer, 2006.
- [10] J.R. Lakowicz, *Fluorescence Microscopy*, Maryland: Springer, 2003.
- [11] D. Frackowiak, “The Jablonski diagram”, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, vol. 2, núm. 3. Elsevier BV, p. 399, nov. 1988. doi: 10.1016/1011-1344(88)85060-7.
- [12] GG. Stokes, “On the change of refrangibility of light”, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 142. The Royal Society, pp. 463–562, dic. 31, 1852. doi: 10.1098/rstl.1852.0022.
- [13] B. Valeur and M. N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, 2nd ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag, 2012.
- [14] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 3rd ed. San Diego, CA: Academic Press, 2008.
- [15] M. Houe y P. D. Townsend, “An introduction to methods of periodic poling for second-harmonic generation”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 28, núm. 9. IOP Publishing, pp. 1747–1763, sep. 14, 1995. doi: 10.1088/0022-3727/28/9/001.
- [16] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, y G. Weinreich, “Generation of Optical Harmonics”, *Physical Review Letters*, vol. 7, núm. 4. American Physical Society (APS), pp. 118–119, ago. 15, 1961. doi: 10.1103/physrevlett.7.118.
- [17] H. Moosmüller y J. D. Vance, “Sum-frequency generation of continuous-wave sodium D2 resonance radiation”, *Optics Letters*, vol. 22, núm. 15. Optica Publishing Group, p. 1135, ago. 01, 1997. doi: 10.1364/ol.22.001135.
- [18] R. A. Ganeev et al., “Nonlinear refraction in CS₂”, *Applied Physics B*, vol. 78, núm. 3–4. Springer Science and Business Media LLC, pp. 433–438, feb. 2004. doi: 10.1007/s00340-003-1389-y.
- [19] B. S. Mendoza y W. L. Mochán, “Exactly solvable model of surface second-harmonic generation”, *Physical Review B*, vol. 53, núm. 8. American Physical Society (APS), pp. 4999–5006, feb. 15, 1996. doi: 10.1103/physrevb.53.4999.

- [20] K. W. DeLong, R. Trebino, J. Hunter, y W. E. White, “Frequency-resolved optical gating with the use of second-harmonic generation”, *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 11, núm. 11. Optica Publishing Group, p. 2206, nov. 01, 1994. doi: 10.1364/josab.11.002206.
- [21] I. A. Walmsley y C. Dorrer, “Characterization of ultrashort electromagnetic pulses”, *Advances in Optics and Photonics*, vol. 1, núm. 2. Optica Publishing Group, p. 308, abr. 15, 2009. doi: 10.1364/aop.1.000308.
- [22] D. J. Kane y R. Trebino, “Characterization of arbitrary femtosecond pulses using frequency-resolved optical gating”, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 29, núm. 2. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), pp. 571–579, 1993. doi: 10.1109/3.199311.
- [23] C. Rulliere, Ed., *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments*, 2nd ed. New York, NY: Springer, 2004.
- [24] A. Campos, Implementación de la técnica de medición de pulsos ultra-cortos: SHG-FROG (Second Harmonic Generation Frequency Resolved Optical Gating), tesis de Maestría, Centro de Investigaciones en Óptica, A.C., 2010.
- [25] K. Sala, G. Kenney-Wallace, y G. Hall, “CW autocorrelation measurements of picosecond laser pulses”, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 16, núm. 9. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), pp. 990–996, sep. 1980. doi: 10.1109/jqe.1980.1070606.
- [26] E. J. Akutowicz, “On the determination of the phase of a Fourier integral. I”, *Transactions of the American Mathematical Society*, vol. 83, núm. 1. American Mathematical Society (AMS), pp. 179–192, 1956. doi: 10.1090/s0002-9947-1956-0080802-2.
- [27] K. W. DeLong, R. Trebino, y D. J. Kane, “Comparison of ultrashort-pulse frequency-resolved-optical-gating traces for three common beam geometries”, *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 11, núm. 9. Optica Publishing Group, p. 1595, sep. 01, 1994. doi: 10.1364/josab.11.001595.

- [28]] P. O’Shea, M. Kimmel, X. Gu, y R. Trebino, “Increased bandwidth in ultra-short pulse measurement using an angle-dithered nonlinear-optical crystal”, *Opt. Express* 7(10), 342-349, 2000.
- [29] L. Xu, E. Zeek, y R. Trebino, “Simulations of frequency-resolved optical gating for measuring very complex pulses”, *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 25, núm. 6. Optica Publishing Group, p. A70, may 06, 2008. doi: 10.1364/josab.25.000a70.
- [30] R. Trebino y D. J. Kane, “Using phase retrieval to measure the intensity and phase of ultrashort pulses: frequency-resolved optical gating”, *Journal of the Optical Society of America A*, vol. 10, núm. 5. Optica Publishing Group, p. 1101, may 01, 1993. doi: 10.1364/josaa.10.001101.
- [31] E. Oran Brigham, *The Fast Fourier Transform: An Introduction to Its Theory and Application*, New Jersey, Prentice Hall, 1973.
- [32] R. L. Fork, O. E. Martinez, y J. P. Gordon, “Negative dispersion using pairs of prisms”, *Optics Letters*, vol. 9, núm. 5. Optica Publishing Group, p. 150, may 01, 1984. doi: 10.1364/ol.9.000150.
- [33] J. Wang, M. Sheik-Bahae, A. A. Said, D. J. Hagan, y E. W. Van Stryland, “Time-resolved Z-scan measurements of optical nonlinearities”, *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 11, núm. 6. Optica Publishing Group, p. 1009, jun. 01, 1994. doi: 10.1364/josab.11.001009.
- [34] L. Mazur et al., “Spectral dependence of nonlinear absorption and refraction in terthiophene-based organic semiconductors”, *Optical Materials*, vol. 34, núm. 10. Elsevier BV, pp. 1682–1685, ago. 2012. doi: 10.1016/j.optmat.2012.02.041.
- [35] C. Würth, M. G. González, R. Niessner, U. Panne, C. Haisch, y U. R. Genger, “Determination of the absolute fluorescence quantum yield of rhodamine 6G with optical and photoacoustic methods – Providing the basis for fluorescence quantum yield standards”, *Talanta*, vol. 90. Elsevier BV, pp. 30–37, feb. 2012. doi: 10.1016/j.talanta.2011.12.051.

- [36] R. A. Ganeev et al., “Nonlinear refraction in CS₂”, *Applied Physics B*, vol. 78, núm. 3–4. Springer Science and Business Media LLC, pp. 433–438, feb. 2004. doi: 10.1007/s00340-003-1389-y.
- [37] M. R. Topp, P. M. Rentzepis, y R. P. Jones, “Time-Resolved Absorption Spectroscopy in the 10-12 -sec Range”, *Journal of Applied Physics*, vol. 42, núm. 9. AIP Publishing, pp. 3415-3419, ago. 01, 1971. doi: 10.1063/1.1660747.
- [38] J.-P. Yang, W. Paa, y S. Rentsch, ”Femtosecond investigations of photophysics of ultrafast intersystem crossing in terthiophene by wavelength dependent excitation”, *Chemical Physics Letters*, vol. 320, n.º 5-6. Elsevier BV, pp. 665-672, abr. 2000. doi: 10.1016/s0009-2614(00)00264-5
- [39] J. Cabanillas-Gonzalez, G. Grancini, y G. Lanzani, ”Pump-Probe Spectroscopy in Organic Semiconductors: Monitoring Fundamental Processes of Relevance in Optoelectronics”, *Advanced Materials*, vol. 23, n.º 46. Wiley, pp. 5468-5485, oct. 24, 2011. doi: 10.1002/adma.201102015.
- [40] A. C. Bhasikuttan, A. V. Sapre, y T. Okada, “Ultrafast Relaxation Dynamics from the S₂ State of Malachite Green Studied with Femtosecond Upconversion Spectroscopy”, *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 107, núm. 17. American Chemical Society (ACS), pp. 3030–3035, abr. 04, 2003. doi: 10.1021/jp034486s.
- [41] S. Servin, ”Study of the dynamics of excited species in organic semiconductors implemented in solar cells and lasers”, tesis doctoral, Centro de Investigaciones en Óptica, A.C., 2016.
- [42] R. R. Alfano y S. L. Shapiro, “Observation of Self-Phase Modulation and Small-Scale Filaments in Crystals and Glasses”, *Physical Review Letters*, vol. 24, núm. 11. American Physical Society (APS), pp. 592–594, mar. 16, 1970. doi: 10.1103/physrevlett.24.592
- [43] A. Labruyère, A. Tonello, V. Couderc, G. Huss, y P. Leproux, “Compact supercontinuum sources and their biomedical applications”, *Optical Fiber Technology*, vol. 18, núm. 5. Elsevier BV, pp. 375–378, sep. 2012. doi: 10.1016/j.yofte.2012.08.003

- [44] J. H. V. Price et al., “Mid-IR Supercontinuum Generation From Nonsilica Microstructured Optical Fibers”, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 13, núm. 3. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), pp. 738–749, 2007. doi: 10.1109/jst-qe.2007.896648
- [45] P. A. Elzinga, R. J. Kneisler, F. E. Lytle, Y. Jiang, G. B. King, y N. M. Laurendeau, “Pump/probe method for fast analysis of visible spectral signatures utilizing asynchronous optical sampling”, *Applied Optics*, vol. 26, núm. 19. Optica Publishing Group, p. 4303, oct. 01, 1987. doi: 10.1364/ao.26.004303.
- [46] G. R. Fleming, “Applications of Continuously Operating, Synchronously Mode-Locked Lasers”, *Advances in Chemical Physics*. Wiley, pp. 1–45, ene. 1982. doi: 10.1002/9780470142691.ch1.
- [47] J. M. Dudley, G. Genty, y S. Coen, “Supercontinuum generation in photonic crystal fiber”, *Reviews of Modern Physics*, vol. 78, núm. 4. American Physical Society (APS), pp. 1135–1184, oct. 04, 2006. doi: 10.1103/revmodphys.78.1135.
- [48] M. Punke, F. Hoos, C. Karnutsch, U. Lemmer, N. Linder, y K. Streubel, “High-repetition-rate white-light pump-probe spectroscopy with a tapered fiber”, *Optics Letters*, vol. 31, núm. 8. Optica Publishing Group, p. 1157, abr. 15, 2006. doi: 10.1364/ol.31.001157.
- [49] R. Barba-Barba, “Estrategias para la optimización de propiedades ópticas en tres familias de moléculas pi-conjugadas y su caracterización espectroscópica”, tesis doctoral, Centro de Investigaciones en Óptica, A.C., 2021.
- [50] O. Beltrán, “Excited states study through stationary and time-resolved spectroscopy”, tesis de Maestría, Centro de Investigaciones en Óptica, A.C., 2022.
- [51] J.-P. Yang, W. Paa, y S. Rentsch, “Femtosecond investigations of photophysics of ultrafast intersystem crossing in terthiophene by wavelength dependent excitation”, *Chemical Physics Letters*, vol. 320, núm. 5–6. Elsevier BV, pp. 665–672, abr. 2000. doi: 10.1016/s0009-2614(00)00264-5