

Gradu Amaierako Lana / Trabajo Fin de Grado
Kimikako Gradua / Grado en Química

GENERACIÓN EN AIRE DEL TERCER ARMÓNICO DE PULSOS DE FEMTOSEGUNDOS CENTRADOS EN 800 nm

Egilea/Autor:
Iker Lamas
Zuzendaria/Director/a:
Asier Longarte



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea



ZTF-FCT
Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología



TRABAJO FIN DE GRADO GRADO EN QUÍMICA

GENERACIÓN EN AIRE DEL TERCER ARMÓNICO DE PULSOS DE FEMTOSEGUNDOS CENTRADOS EN 800 nm

MEMORIA PRESENTADA POR IKER LAMAS FREJO

FECHA DE MATRICULACIÓN Y DEFENSA: 22/06/2015

DIRECTOR: ASIER LONGARTE

DEPARTAMENTO: QUÍMICA FÍSICA

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
2. LOS PULSOS DE LUZ ULTRACORTOS	4
2.1. PULSOS DE LUZ DE FEMTOSEGUNDOS.....	4
2.2. GENERACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PULSOS	8
2.3. PROPAGACIÓN DE PULSOS ULTRACORTOS	9
2.4. CONCEPTOS DE ÓPTICA NO LINEAL	12
2.4.1 Generación del tercer armónico (THG)	14
2.4.2 Efecto Kerr óptico.....	14
2.4.3 Efecto de automodulación de fase (SPM)	15
2.5. COINCIDENCIA DE FASE EN PROCESOS NO LINEALES	16
2.5.1. Coincidencia de fase en la generación de segundo armónico.....	17
2.5.2. Coincidencia de fase en la generación de tercer armónico.....	18
2.6. CAMBIO DE FASE EN EL FOCO DE HACES DE LUZ GAUSSIANOS	19
2.7. PROCESOS DE THG EN FILAMENTOS	20
3. SISTEMA EXPERIMENTAL	23
3.1. FUENTES DE PULSOS ULTRACORTOS EMPLEADAS.....	23
3.2. SISTEMA ÓPTICO PARA LA CARACTERIZACIÓN Y GENERACIÓN DE TERCER ARMÓNICO EN AIRE	23
3.2.1. Dependencia de la eficiencia del TH respecto de la distancia focal: Elección de la lente de enfoque.	27
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
4.1. CARACTERIZACIÓN DEL HAZ INCIDENTE.....	29

4.2. CONDICIONES DE FILAMENTACIÓN	32
4.3. GENERACIÓN DE TERCER ARMÓNICO EN AIRE	34
4.3.1. Caracterización espectral del tercer armónico generado en filamentos ...	34
4.3.2. Rendimiento del tercer armónico generado en filamentos	34
4.4. GENERACIÓN DE TH EN FILAMENTOS CONTENIDOS EN CANALES TALADRADOS SOBRE LÁMINAS DE ACERO	37
4.4.1. Eficiencia de generación de TH en canales taladrados en láminas de acero.....	38
4.4.2. Efecto de la posición de la lámina sobre la generación de tercer armónico.....	40
4.4.3. Comparación del modo espacial	41
4.5. ESTABILIDAD DEL TERCER ARMÓNICO GENERADO	42
4.6. APLICACIÓN DE LA RADIACIÓN TH GENERADA EN UN EXPERIMENTO DE IONIZACIÓN MULTIFOTÓNICA	43
5. CONCLUSIONES.....	46
6. BIBLIOGRAFÍA.....	47

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El desarrollo de fuentes de emisión láser desde los años 60 y la constante evolución de sus aplicaciones, ha sido uno de los grandes hitos tecnológicos de las últimas décadas, convirtiéndose a día de hoy el láser en un objeto imprescindible que ha revolucionado las comunicaciones, la industria, la biomedicina y otras muchas ramas de la ciencia y de la tecnología.

Esta revolución causada por la invención del láser ha sido especialmente relevante en el ámbito de la química física, donde el uso de láseres como fuentes de radiación ha dotado a los laboratorios de una herramienta muy versátil que sirve tanto para inducir reacciones químicas por medio de efectos fotoquímicos, como para medir distancias y tiempos con una gran precisión. Además, el láser ha sido clave para el desarrollo de nuevas técnicas espectroscópicas, que han permitido un conocimiento sin precedentes tanto de la estructura de la materia, como de los procesos dinámicos que en ella tienen lugar ^[1].

Hoy en día, existe una gran variedad de láseres, los cuales pueden clasificarse principalmente atendiendo al medio empleado para generar la radiación (de estado sólido, líquido o gaseoso) y a la región del espectro donde emiten, que abarca desde las microondas hasta los rayos X. La radiación láser, además de su alta intensidad, presenta dos propiedades fundamentales a la hora de su aplicación en el campo de la espectroscopía molecular: monocromaticidad y duración temporal. La primera de ellas permite sondear los niveles energéticos con una gran precisión, dando lugar a las espectroscopías de alta resolución, mientras que la segunda, a través de los láseres pulsados, posibilita el seguir procesos dinámicos en tiempo real.

Como se puede apreciar en la Figura 1.1, cada proceso de la naturaleza tiene un tiempo típico de evolución, que requiere de cierta resolución (tiempo mínimo de observación) para su seguimiento. Por ejemplo, dentro de la escala temporal en la que se sitúa nuestra vida diaria, podemos apreciar como el ojo humano es capaz de resolver temporalmente eventos hasta el rango de los milisegundos ($1\text{ms} = 10^{-3}\text{ s}$). Igualmente en la química, los procesos elementales se llevan a cabo en tiempos característicos que correlacionan y regulan los observados a nivel macroscópico.

La evolución de las fuentes láser pulsadas hacia duraciones cada vez más cortas, desde milisegundos hasta nanosegundos ($1\text{ns} = 10^{-9}\text{ s}$), ha permitido el seguimiento de fenómenos cada vez más rápidos, como la cinética química o los procesos de relajación vibracional y rotacional. La aparición de los pulsos ultracortos de picosegundos ($1\text{ps} = 10^{-12}\text{ s}$) y posteriormente, en los años 80, de fracciones de los mismos como lo son los femtosegundos ($1\text{fs} = 10^{-15}\text{ s}$), ha permitido la observación en tiempo real del proceso fundamental en química: el movimiento nuclear.

La escala temporal de femtosegundos es la escala en la que tiene lugar el movimiento nuclear y por tanto los eventos fundamentales de la química como son: la reorganización nuclear, la rotura y formación de enlaces y la transferencia de energía inter- e intramolecular ^[2]. Incluso más aún, además de la observación, los pulsos de luz de femtosegundos permiten manipular la dinámica de las moléculas, lo que supondría tener el control último sobre las reacciones que conforman la materia de nuestro entorno, incluyendo los seres vivos. Es por esto que la utilización de pulsos láser con duraciones cada vez más cortas está adquiriendo un creciente interés en la comunidad científica ^[3].

El trabajo llevado a cabo se enmarca en el campo de los pulsos de luz ultracortos, teniendo como objetivo la construcción de un sistema capaz de generar pulsos de femtosegundos con duraciones inferiores a 30 fs en la región del ultravioleta. La región del UV es clave para poder llevar a cabo experimentos fotoquímicos de tipo bombeo-sonda. En ellos, mientras que el pulso UV induce la fotoexcitación del sistema molecular, un segundo pulso (también en el UV o en otra región del espectro dependiendo del caso) introducido a un retraso variable permite el seguimiento de los mecanismos de relajación fotofísicos y fotoquímicos seguidos por el sistema ^[4,5].

A lo largo del proyecto se ha puesto a punto un sistema óptico que partiendo de pulsos provenientes de una fuente comercial, con una duración aproximada de 50 fs y centrados en 800 nm, ha permitido producir pulsos a 267 nm con duraciones inferiores a 30 fs. Para ello se ha usado un proceso no lineal de generación de tercer armónico (TH), empleando como medio activo un filamento generado en aire libre y en un canal taladrado en una lámina delgada de acero. La investigación realizada, basada en experimentos previos recogidos en la bibliografía ^[6-12], ha permitido

caracterizar la eficacia del proceso, así como la naturaleza de la radiación generada. Como resultado principal se puede destacar la consecución de una fuente de pulsos de femtosegundos en el UV con aplicación en experimentos de dinámica molecular.

Esta memoria está organizada de la forma siguiente: En el capítulo 2 se dan unos fundamentos teóricos que tratan de facilitar la comprensión de los fenómenos físicos en los que se basan las técnicas experimentales empleadas. Así, se tratará la naturaleza de los pulsos de luz ultracortos, así como los procesos que tienen lugar en los medios materiales a través de los que se propagan. En el capítulo 3 se describen los sistemas experimentales empleados en la generación del tercer armónico en diferentes condiciones y se dan las razones de la elección de ciertos elementos del sistema experimental. En el capítulo 4 se muestran los resultados obtenidos tras el procedimiento experimental y se discuten las principales implicaciones de los mismos. Por último, en el capítulo 5 se da fin al proyecto destacando las conclusiones más relevantes.

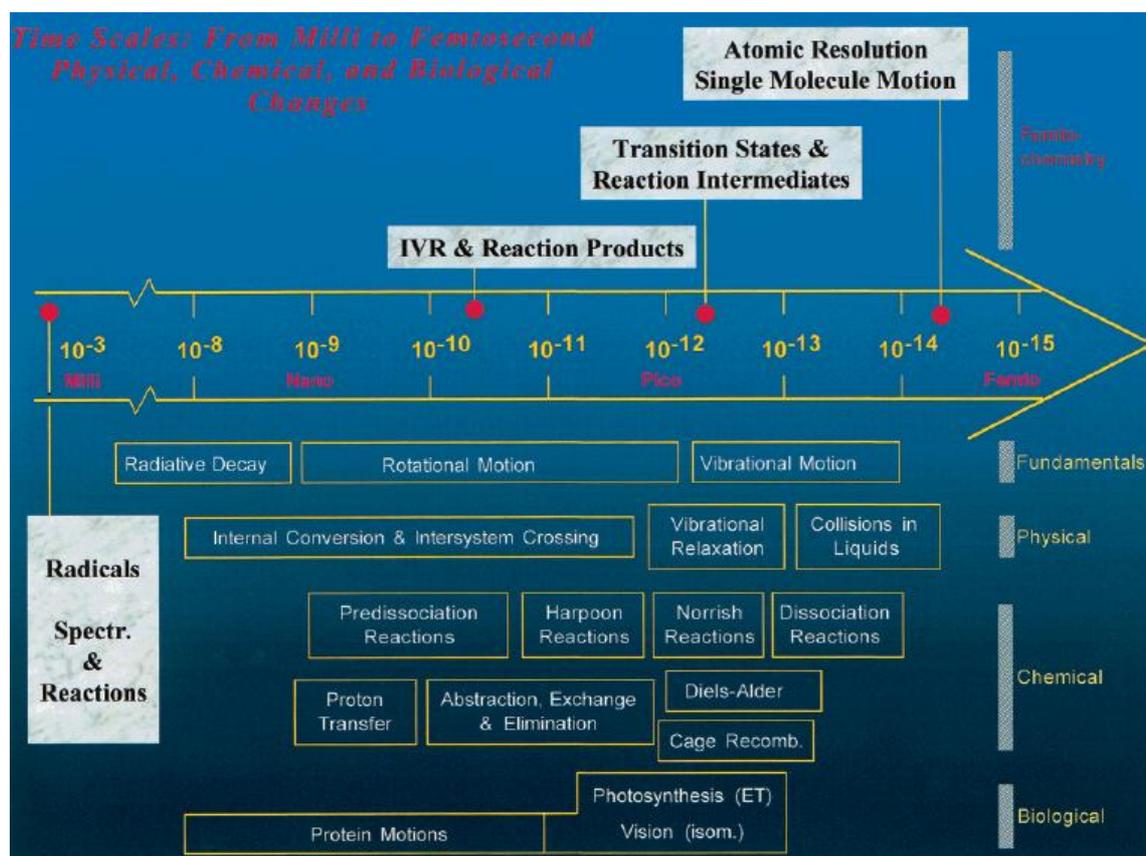


Figura 1.1.- Escala temporal de los procesos químicos, físicos y biológicos.

2. LOS PULSOS DE LUZ ULTRACORTOS

Antes de describir los métodos empleados para caracterizar y generar los pulsos ultracortos con la duración deseada, es necesario conocer exactamente qué es un pulso ultracorto y cómo se comportan cuando se propagan a través de un medio material. Precisamente con este objetivo se ha ideado este capítulo en el que en los primeros tres apartados se describirán las principales características de los pulsos ultracortos, los métodos de generarlos y los fenómenos que sufren cuando se propagan en un medio transparente. Así mismo, en estos apartados se introducirán conceptos sobre el fenómeno de ensanchamiento espectral como lo son: el pulso Limitado por Transformada de Fourier, el pulso con *chirp* y la dispersión del material. Por último, del cuarto al séptimo apartado se abordarán conceptos de óptica no lineal que describen el comportamiento particular que muestran los medios materiales cuando se hace incidir sobre ellos radiación con una intensidad tan alta como la que se alcanza en este tipo de pulsos. En este sentido es importante darse cuenta que debido a su corta duración, un pulso de 1 mJ de energía y 40 fs alcanza un increíble pico de potencia de 2.5×10^{10} W.

2.1. PULSOS DE LUZ DE FEMTOSEGUNDOS

A diferencia de lo que ocurre en el funcionamiento de un láser convencional, donde se tiene una onda de luz continua y en general casi monocromática, los láseres pulsados generan una secuencia de pulsos con una duración variable dependiendo del tipo de láser. De hecho, los primeros láseres emitían en forma de trenes de pulsos, algo que fue anecdótico en un principio pero que hoy en día ha adquirido una gran relevancia^[3].

Si se representa la forma más simple de la radiación, esta sería una onda plana monocromática que se propaga a lo largo de un eje tal y como se puede apreciar mediante la Figura 2.1. Las ondas electromagnéticas están compuestas por dos magnitudes físicas: un campo eléctrico (E) y otro magnético, que se propagan de forma coordinada. Cabe destacar que el campo magnético se suele obviar, y así se hará en adelante, ya que conociendo el campo eléctrico a partir de las ecuaciones de Maxwell se puede obtener el campo magnético. Además, se considera una onda plana aquella en la que todos los puntos con el mismo estado de oscilación están

situados en un plano^[13].

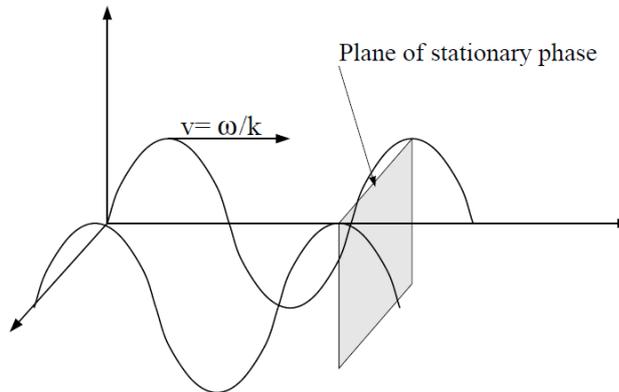


Figura 2.1.- Onda plana monocromática. El plano representa los puntos con la misma fase.

Teniendo esto en cuenta, el campo eléctrico de este tipo de onda se puede representar mediante la siguiente expresión:

$$E_y = \text{Re} (E_0 \cdot e^{i(\omega t - kx)}) \quad (2.1)$$

Donde k es el vector de onda ($|k| = \omega/c = 2\pi/\lambda$), ω la frecuencia angular, λ la longitud de onda y c la velocidad de propagación.

Si se representa únicamente la evolución temporal del campo eléctrico de una onda plana monocromática se obtiene la función periódica representada en la Figura 2.2 y cuya expresión es:

$$E_y = \text{Re} (E_0 \cdot e^{i\omega_0 t}) \quad (2.2)$$

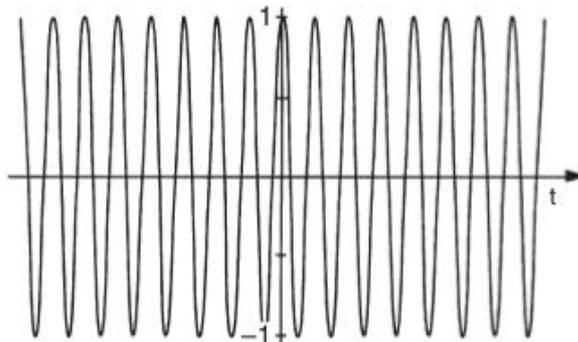


Figura 2.2.- Evolución esquemática del campo eléctrico de una onda monocromática.

Para pasar de una onda continua a un pulso de luz, se debe limitar su duración mediante una envolvente temporal, de tal forma que la amplitud de oscilación del campo varía conforme a la función *envolvente* que da forma al pulso.

Es decir, la construcción de un pulso láser implica localizar en el tiempo una función periódica de longitud infinita como lo es la onda monocromática definida mediante la Ecuación (2.1). Para ello, la función periódica se multiplica por una envolvente temporal como lo son las funciones con forma de campana. De esta forma, si se multiplica una onda monocromática por una función gaussiana se obtiene un pulso de luz gaussiano:

$$E_y = \text{Re} (E_0 \cdot e^{(-\Gamma t^2 + i\omega_0 t)}) \quad (2.3)$$

En el que Γ es el factor de la envolvente gaussiana, que es inversamente proporcional al cuadrado de la duración t_0 ($\Gamma \propto t_0^{-2}$). El argumento de la función periódica (ωt) es lo que se denomina fase del pulso.

La expresión (2.3) da lugar a un pulso gaussiano en el que el campo eléctrico oscila en la forma representada en la Figura 2.3.

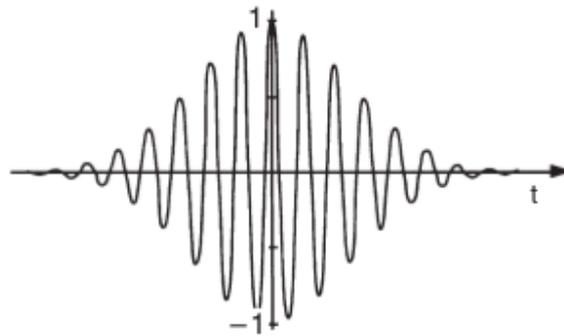


Figura 2.3.- Evolución temporal del campo eléctrico en un pulso gaussiano. Este pulso ha sido construido multiplicando una función cosinusoidal y una función envolvente gaussiana.

Por otro lado, es sabido que para toda función que depende del tiempo existe una relación entre la duración y el contenido espectral que viene dada por la transformada de Fourier, la cual permite relacionar el campo eléctrico en función del tiempo y la frecuencia a través de las siguientes expresiones:

$$\varepsilon(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} E(\omega) \cdot e^{-i\omega t} d\omega, \quad E(\omega) \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon(t) dt \quad (2.4)$$

Si se aplica la transformada de Fourier a una onda plana truncada en el tiempo que oscila a una frecuencia angular ω_0 , como la representada en la Figura 2.2, se obtiene la función representada en la Figura 2.4. Esto se debe a que si se extiende la duración de la onda ($t_0 \rightarrow \infty$) la distribución de ω_0 tenderá a una distribución de Dirac $\delta(\omega_0)$ de anchura cero. Es decir, cuanta más duración tenga la función cosinusoidal, más

estrecha será la distribución de ω_0 que se obtenga.

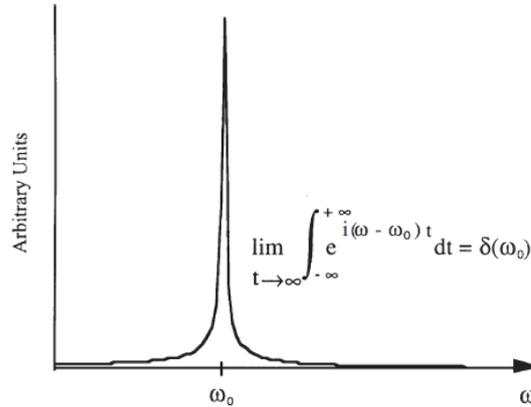


Figura 2.4.- Transformada de Fourier de la función cosinusoidal representada en la Figura 2.2.

Sin embargo, en el caso de un pulso cuya envolvente temporal viene dado por una función gaussiana, como el representado por la Ecuación (2.3), su transformada de Fourier nos devuelve otra función gaussiana tal y como se puede apreciar en Figura 2.5. En este caso la anchura de la distribución gaussiana que describe ω_0 es proporcional al factor de envolvente gaussiano Γ . Por lo tanto, se puede deducir que el contenido de frecuencia en un pulso de luz gaussiano será mayor, cuanto más corta sea su duración.

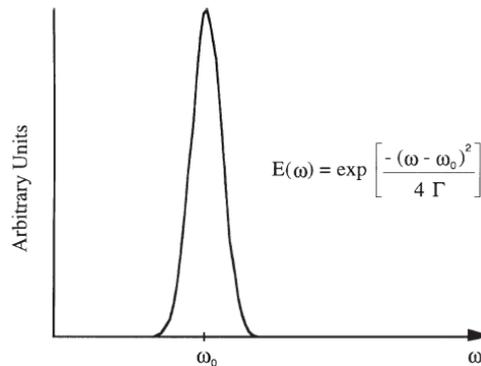


Figura 2.5.- Transformada de Fourier de un pulso gaussiano.

En general, se puede decir que la transformada de Fourier establece, por tanto, un límite en la precisión con la que se pueden determinar dos observables físicos relacionados por ella del que emana el principio de incertidumbre. En el caso de tiempo y frecuencia se puede demostrar que este límite viene dado por la siguiente expresión:

$$\Delta t \cdot \Delta \omega \geq \frac{1}{2} \quad (2.5)$$

Cuando en la Ecuación (2.5) se da la igualdad se dice que se tiene un pulso limitado por transformada de Fourier (FTL), ya que esta condición nos dará la duración mínima del pulso para un espectro dado.

Así, de acuerdo con esta expresión, a un pulso de una duración de 40 fs le corresponde un ancho de banda espectral mínimo de 12,5 THz ($\Delta\omega = 1,25 \cdot 10^{13}$ Hz). Si el pulso está centrado a una longitud de onda de 800nm ($\nu_0 = 3,75 \cdot 10^{14}$ Hz) entonces el ancho de banda relativo será $\Delta\nu/\nu_0 \approx 0,034$. Como la relación $\Delta\nu/\nu_0$ es equivalente a $|\Delta\lambda/\lambda_0|$ se puede determinar que la extensión de longitud de onda de este pulso es de 27,2 nm, lo que nos da la anchura espectral mínima necesaria para obtener un pulso de 40 fs ^[13, 14].

2.2. GENERACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PULSOS

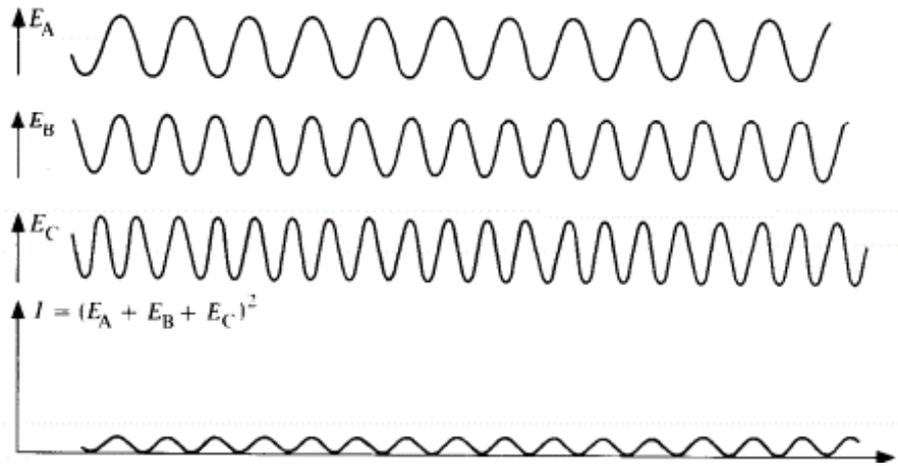
Como se ha explicado en el anterior apartado, para formar un pulso de femtosegundos hace falta conseguir una emisión de luz con un cierto ancho espectral. Además, tal y como se muestra gráficamente en la Figura 2.6 hay que conseguir que los distintos modos (frecuencias) que se encuentren en el pulso presenten una relación de fase fija.

Hoy en día la mayor parte de las fuentes de pulsos de luz ultracortos emplean la tecnología del Titanio:Zafiro. En este tipo de fuente láser los iones de Ti^{+3} sustituyen a los de Al^{+3} en la estructura del zafiro. Debido a esto, el láser tiene una banda de absorción en el verde de la luz visible y cuando se bombea este cristal emite con un ancho de banda de 200 nm centrado en torno a 800 nm. Por lo tanto, gracias a que el láser de Ti:Zafiro proporciona un espectro de emisión lo bastante ancho se pueden obtener pulsos con duraciones de femtosegundos ^[13].

Una vez que se dispone del ancho de banda suficiente, el punto clave es bloquear la fase relativa de los múltiples modos longitudinales, es decir, los modos longitudinales se acoplan o se relacionan entre sí para evolucionar en la fase como se puede apreciar en la Figura 2.6. Cabe destacar que cuantos más modos se encuentren bloqueados, los pulsos emitidos serán más cortos. Para fijar la relación de fase entre los modos se utilizan técnicas de anclado de modos (*mode locking*) basados en el

fenómeno de lente Kerr, el cual se explicará más adelante ^[15].

a) Los modos longitudinales no se han acoplado. Los modos no tienen una relación de fase definida.



b) Los modos longitudinales se han acoplado. Los modos están en fase.

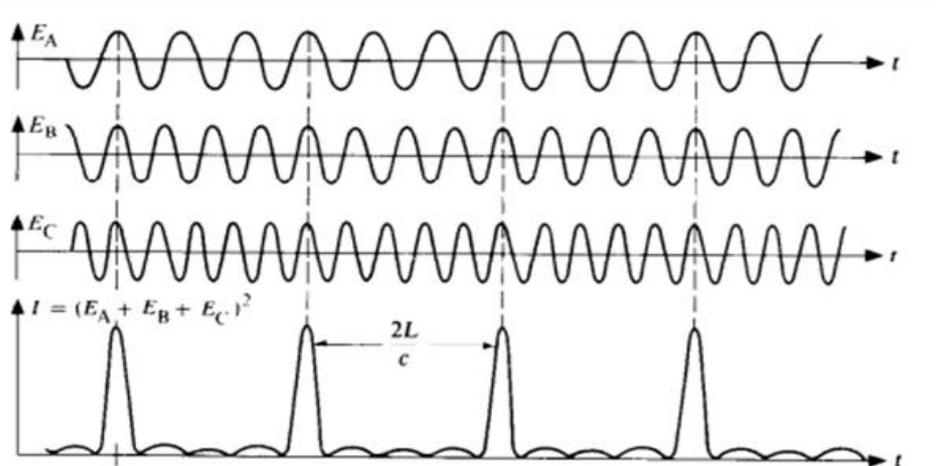


Figura 2.6.- Intensidad emitida en función del tiempo de un emisor láser en los que los modos no tienen una relación de fase definida (caso a, sin mode-locking) o se encuentran en fase (caso b). La frecuencia de repetición (separación temporal entre pulsos) viene dada por la longitud de la cavidad (L).

2.3. PROPAGACIÓN DE PULSOS ULTRACORTOS

Motivado principalmente por su amplio contenido espectral, durante su propagación a través de medios transparentes los pulsos de femtosegundos sufren modificaciones que es importante comentar.

Cuando un pulso de luz ultracorto se propaga en un medio transparente, debido a la diferente velocidad de propagación de las frecuencias que lo componen, este sufre una distorsión de su fase que conlleva un aumento de su duración temporal. Esta

separación temporal de las distintas frecuencias que componen el pulso se conoce como *chirp* o *trino*.

Para ilustrar la diferencia existente entre un pulso con y sin *chirp*, se tomará en primer lugar la ecuación que da cuenta de un pulso gaussiano limitado por la transformada de Fourier (FTL) y que ya se ha visto anteriormente:

$$E(t) = E_0 \cdot e^{(-\Gamma t^2)} \cdot e^{-i\omega_0 t} \quad (2.6)$$

En este caso, la frecuencia instantánea, definida como la derivada del término de fase respecto al tiempo, es una constante igual a ω_0 :

$$\frac{\partial \Phi(t)}{\partial t} = \omega_0 \quad (2.7)$$

En este tipo de pulsos, como el que se puede apreciar en la Figura 2.3, la frecuencia instantánea es constante y por ello se conocen, como se ha mencionado anteriormente, como pulsos FTL pues presentan la duración mínima alcanzable de un pulso.

Por el contrario, en los pulsos con *chirp* la dependencia de la fase con el tiempo es más compleja y la frecuencia instantánea no es constante. Este tipo de pulsos se pueden definir mediante la siguiente expresión:

$$E(t) = E_0 \cdot e^{(-\Gamma t^2)} \cdot e^{-(i\omega_0 t - \alpha t^2)} \quad (2.8)$$

Como se puede apreciar, en un pulso con *chirp* la frecuencia instantánea varía a lo largo de la duración del mismo de esta forma:

$$\frac{\partial \Phi(t)}{\partial t} = \omega_0 + \alpha t^2 \quad (2.9)$$

De esta manera, si $\alpha > 0$ la frecuencia aumentará a lo largo del pulso, y la oscilación del campo eléctrico a la que da lugar se puede representar como en la Figura 2.7.

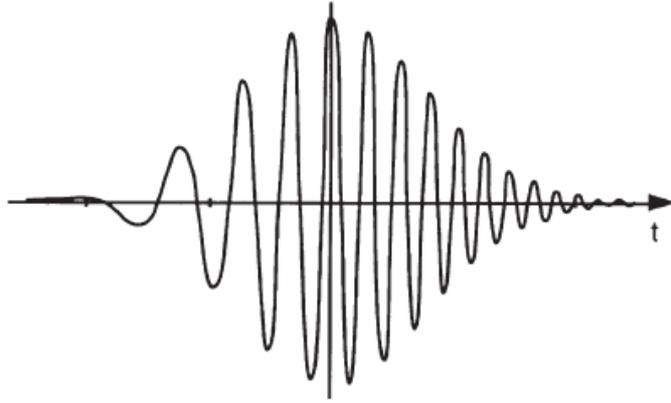


Figura 2.7.- Evolución temporal del campo eléctrico de un pulso gaussiano con chirp.

Cuando los pulsos ultracortos se propagan a través de medios materiales, debido a la diferente velocidad de propagación de las frecuencias que lo componen, estos adquieren un *chirp* que extiende su duración temporal. Este efecto se puede ilustrar de forma más sencilla empleando la representación en frecuencia de un pulso gaussiano para el pulso incidente, la cual como se ha visto anteriormente en la Figura 2.5 viene dada como:

$$E_0 = \exp\left(\frac{-(\omega - \omega_0)^2}{4\Gamma}\right) \quad (2.10)$$

Una vez que el pulso se propaga por un medio transparente de una longitud x se añade un término de fase, por lo que el pulso se transforma en:

$$E(\omega, x) = E_0 \cdot \exp(\pm ik(\omega)x), \quad k(\omega) = \frac{n\omega}{c} \quad (2.11)$$

Siendo $k(\omega)$ un factor de propagación dependiente de la frecuencia. Si empleamos una serie de Taylor para describir el factor de propagación $k(\omega)$ se obtiene esta expresión:

$$k(\omega) = k(\omega_0) + k'(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}k''(\omega - \omega_0)^2 + \dots \quad (2.12)$$

Los distintos términos de esta serie generan diferentes efectos sobre el pulso inicial. A continuación se explicará el significado de los tres primeros y su influencia sobre el pulso incidente:

1. $k(\omega_0) = \frac{n(\omega_0)\omega_0}{c} = \frac{\omega_0}{v_\Phi}$ donde v_Φ es lo que se denomina velocidad de fase. Este término añade un retardo a la fase de la frecuencia central, pero no tiene un efecto medible sobre el pulso.

2. $k'(\omega_0) = \left(\frac{dk(\omega)}{d\omega} \right)_{\omega_0} = \frac{1}{v_g}$ en el que v_g se conoce como velocidad de grupo. Este término no afecta a la envolvente gaussiana, simplemente introduce un retraso en la propagación del pulso.

3. $k''(\omega_0) = \left(\frac{d^2k(\omega)}{d\omega^2} \right)_{\omega_0} = \left(\frac{d(1/v_g)}{d\omega} \right)_{\omega_0}$. Este término se conoce como dispersión de la velocidad de grupo y es el que ocasiona una distorsión del perfil temporal del pulso a través de la introducción de un *chirp* ^[13, 14].

Para corregir la dispersión introducida en la propagación, se emplean diferentes instrumentos ópticos basados en elementos dispersivos (redes de difracción, prismas) que permiten introducir retrasos selectivos a las distintas componentes de frecuencia del pulso para compensar la distorsión sufrida en el medio. La Figura 2.8 muestra un compresor basado en prismas ^[14].

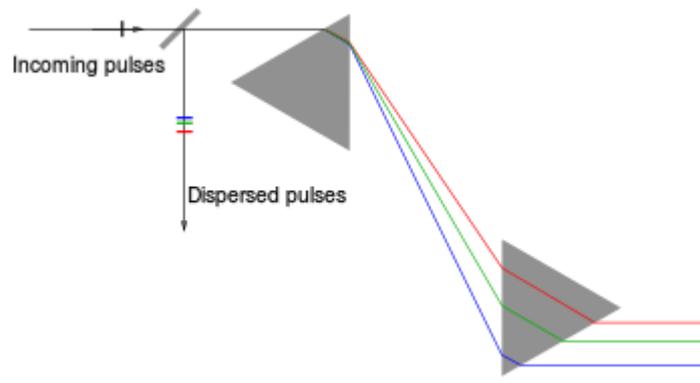


Figura 2.8.- Compresor de prismas. Las frecuencias azules recorren un camino mayor que las rojas y por tanto emergen retrasadas respecto de las últimas.

2.4. CONCEPTOS DE ÓPTICA NO LINEAL

Muchos de los fenómenos observados en el presente trabajo de investigación pertenecen al ámbito de la óptica no lineal, por lo que con el fin de facilitar al lector la interpretación de los datos se ha incluido este apartado donde se explican los conceptos fundamentales del campo.

En la óptica se puede distinguir entre el comportamiento lineal y el comportamiento no lineal de un medio material frente a la propagación de un campo eléctrico. Se dice que un medio se comporta de forma lineal cuando la polarización eléctrica del material (respuesta del medio) depende linealmente del campo eléctrico incidente.

Por el contrario, el comportamiento no lineal es aquel en el que la polarización eléctrica del medio adquiere una dependencia más compleja respecto del campo eléctrico aplicado. De una forma poca rigurosa se puede decir que el comportamiento no lineal se caracteriza por la aparición en el medio de frecuencias distintas a las del campo eléctrico incidente.

Cuando la luz que incide en un material es lo suficientemente intensa se empiezan a manifestar una serie de fenómenos no lineales que generan que la respuesta óptica del material deje de depender linealmente con el campo eléctrico aplicado. Debido a la altísima intensidad instantánea que conlleva su corta duración, este tipo de comportamiento se pone de manifiesto en los pulsos ultracortos.

Para modelar este tipo de fenómenos se empezará por expresar la polarización eléctrica del medio en función del campo eléctrico, la cual para campos no excesivamente grandes puede aproximarse por una serie de Taylor de la siguiente forma:

$$P(t) = \chi^{(1)}E(t) + \chi^{(2)}E^2(t) + \chi^{(3)}E^3(t) + \dots \quad (2.13)$$

Donde $\chi^{(1)}$ es la susceptibilidad lineal de primer orden, $\chi^{(2)}$ es la susceptibilidad no lineal de segundo orden, $\chi^{(3)}$ la de tercer orden, y así sucesivamente, mientras que E es el campo eléctrico aplicado. Cabe destacar que el valor de la susceptibilidad dependerá de la naturaleza del medio y que en general, solamente para campos lo suficientemente grandes, los términos superiores a uno deben de ser tomados en consideración.

La susceptibilidad no lineal de segundo orden es la responsable, entre otros muchos procesos, de la generación del segundo armónico (SHG). En este proceso, dos fotones con la misma frecuencia angular ω , cuando se propagan a través de un material adecuado (con el coeficiente $\chi^{(2)}$ muy grande), pueden dar lugar a un fotón de energía $2h\nu$ y por tanto con una frecuencia de 2ω . Se puede demostrar que el valor de la susceptibilidad de segundo orden para medios isotrópicos siempre es nulo. Debido a esto, para generar el segundo armónico se emplean medios birrefringentes, que son aquellos cuyo índice de refracción es distinto dependiendo de la dirección de propagación. En general estos son medios cristalinos con propiedades anisotrópicas siendo el cristal de bicarbonato de bario (BBO) uno de los más empleados ^[13].

Del mismo modo, la susceptibilidad de tercer orden $\chi^{(3)}$ es responsable de una serie de efectos no lineales de tercer orden, encontrándose entre ellos el de la generación de tercer armónico (THG), el efecto Kerr óptico o autofocalización y la automodulación de fase (SPM), los cuales son relevantes para el presente trabajo. Es importante remarcar que puesto que el coeficiente de segundo orden se anula para medios isotrópicos, los fenómenos de tercer orden serán los procesos no lineales predominantes en este tipo de medios. A continuación se explica brevemente la naturaleza de los procesos de tercer orden que tienen relación con el trabajo.

2.4.1 Generación del tercer armónico (THG)

De forma análoga al proceso de SHG, el coeficiente de tercer orden da lugar en este caso a la generación en el medio de una onda al triple de frecuencia de la onda incidente ^[13]. Este es el fenómeno en el que se basan los experimentos realizados en el presente trabajo. La generación de tercer armónico viene controlada por lo que se conoce como condición de coincidencia de fase (*phase matching*), la cual se explica en un apartado posterior.

2.4.2 Efecto Kerr óptico

Este efecto aparece como consecuencia de que el índice de refracción de todo medio tiene una parte no lineal, la cual en el caso de medios isotrópicos viene dada principalmente por el coeficiente de susceptibilidad eléctrica de tercer orden. Teniendo esto en cuenta, se puede expresar el índice de refracción como:

$$n(t, r) = n_0 + n_2 \cdot I(t, r) \quad (2.14)$$

Donde $I = |E|^2$ es la intensidad de la luz, n_0 el coeficiente de refracción lineal, r es el radio del haz incidente y n_2 es el coeficiente no lineal, el cual depende de las propiedades del material a través de la expresión siguiente:

$$n_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{8n_0} \quad (2.15)$$

Para intensidades suficientemente altas, la parte no lineal cobra importancia modificando el índice de refracción de la siguiente forma: si se supone que el perfil de intensidad del haz de luz es gaussiano y se observa la distribución de la intensidad a lo largo de la dirección radial, habrá mayor intensidad en la parte central del haz que en los extremos y por ende, la parte central del haz experimentará un índice de

refracción mayor. El resultado de este efecto no lineal será que el haz tenderá a enfocarse hacia donde haya mayor intensidad en forma de “cascada”, es decir, tenderá a enfocarse en la dirección transversal a medida que se propaga por el material (ver Figura 2.9), dando lugar al efecto de autofocalización ^[13, 14].

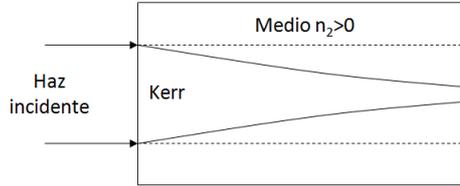


Figura 2.9.- Autofocalización de un haz láser tras propagarse por un medio con coeficiente Kerr positivo.

2.4.3 Efecto de automodulación de fase (SPM)

La parte no lineal del índice de refracción es también responsable del efecto SPM, el cual produce la aparición de nuevas frecuencias al rojo (menores) y al azul (mayores) de la frecuencia del campo incidente, ocasionando un ensanchamiento espectral del pulso. En este caso se ocasiona por la dependencia temporal que muestra el índice de refracción tal y como se ha expresado en la Ecuación (2.14). La variación temporal del índice de refracción a lo largo del pulso, asumiendo un pulso con envolvente gaussiana ($I(t) = I_0 e^{-t^2/\tau^2}$) vendrá dada por:

$$\frac{\partial n(I)}{\partial t} = n_2 \frac{\partial I}{\partial t} = n_2 \cdot I_0 \cdot \frac{-2t}{\tau^2} \cdot \exp\left(\frac{-t^2}{\tau^2}\right) \quad (2.16)$$

Siendo I_0 la intensidad máxima y τ la mitad de la duración del pulso.

Si se asume que el índice de refracción de un material cambia según la intensidad del pulso, la variación en el camino óptico da lugar a un cambio de fase. Tomando la fase del pulso incidente, se puede ver que esta dependerá de la intensidad a través del vector de onda k del siguiente modo:

$$\Phi(t) = \omega_0 t - kz = \omega_0 t - \frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot n(I)L \quad (2.17)$$

En esta expresión ω_0 y λ_0 son la frecuencia portadora y longitud de onda (en el vacío) del pulso respectivamente y L es la distancia que el pulso se ha propagado.

Por lo tanto, la frecuencia instantánea, que es la derivada en el tiempo de la fase (Ecuación 2.7), se puede escribir como:

$$\omega(t) = \frac{\partial}{\partial t} \Phi(t) = \omega_0 - \frac{2\pi L}{\lambda_0} \cdot \frac{\partial n(I)}{\partial t} \quad (2.18)$$

Del mismo modo, si se tiene en cuenta la Ecuación (2.16) entonces se puede escribir la frecuencia instantánea como:

$$\omega(t) = \omega_0 + \frac{4\pi L n_2 I_0}{\lambda_0 \tau^2} \cdot t \cdot \exp\left(\frac{-t^2}{\tau^2}\right) \quad (2.19)$$

Mediante la Ecuación (2.19) se puede apreciar como el cambio de fase producido por la variación de índice de refracción del material, da lugar a la aparición de nuevas frecuencias que ocasionan un ensanchamiento espectral del pulso. El incremento de la frecuencia instantánea, que es resultado de la SPM, se puede escribir como

$$\Delta\omega(t) = \omega(t) - \omega_0 = \frac{4\pi L n_2 I_0}{\lambda_0 \tau^2} \cdot t \cdot \exp\left(\frac{-t^2}{\tau^2}\right) \quad (2.20)$$

Debido al proceso de automodulación de fase, en el frente y en la cola del pulso se crearán nuevas frecuencias al rojo y al azul de las frecuencias iniciales, dando lugar a un ensanchamiento espectral de la radiación incidente. Este efecto conduce por tanto a la generación de pulsos con duraciones potenciales más cortas que las del pulso incidente, empleándose como fuente de pulsos de unos pocos femtosegundos^[13, 14].

2.5. COINCIDENCIA DE FASE EN PROCESOS NO LINEALES

La eficiencia en la generación de nuevas frecuencias en el medio a través de procesos no lineales, depende críticamente de lo que se conoce como condición de coincidencia de fase. Esta condición es la que va a determinar la generación de tercer armónico en los experimentos llevados a cabo, por lo que es necesario explicar los fundamentos físicos de la misma.

Para ver matemáticamente su origen tomamos la ecuación de Maxwell, ley que describe la propagación de un campo eléctrico a través de un medio material, la cual puede escribirse del siguiente modo si se cumplen una serie de condiciones:

$$\frac{\partial A}{\partial x} + \frac{1}{u} \frac{\partial A}{\partial t} = \frac{2\pi i \omega^2}{kc^2} P_{nl} \exp(i\Delta kx) \quad (2.21)$$

Donde x es la dirección de propagación, $A(x, t)$ es la envolvente del campo eléctrico, $u = \left(\frac{\partial k}{\partial \omega}\right)^{-1}$ es la velocidad de grupo, P_{nl} es la polarización no lineal y $\Delta k = k_p - k$

es la diferencia entre los vectores de fase de la polarización y del campo eléctrico.

Este último término, que hace referencia a la conservación del momento, da lugar a la condición de coincidencia de fase que modula la generación de nuevos campos eléctricos en el medio. Básicamente, este proceso viene a suponer que para poder alcanzar una intensidad apreciable, los nuevos campos generados en cada punto a lo largo de la dirección de propagación deben interferir de forma constructiva con el campo incidente. Este proceso no es una tarea sencilla, ya que debido al diferente índice de refracción que presentan los campos de distinta longitud de onda estos se propagan a distinta velocidad en el medio ^[16].

A continuación se verá la forma que toma esta condición de coincidencia y como la intensidad generada depende de ella, para algunos de los procesos no lineales.

2.5.1. Coincidencia de fase en la generación de segundo armónico

La intensidad del haz de segundo armónico generado viene dada por la siguiente expresión:

$$I(2\omega) = \frac{2^7 \pi^3 \omega^2 \chi_{SHG}^{(2)2} L^2}{n^3 c^3} I(\omega)^2 \left(\frac{\sin \frac{\Delta k L}{2}}{\frac{\Delta k L}{2}} \right)^2 \quad (2.22)$$

Donde L es la longitud de propagación.

Consecuentemente, para maximizar la intensidad de segundo armónico, la condición de coincidencia de fase Δk debe de tomar la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \vec{k}_{2\omega} &= \vec{k}_\omega + \vec{k}_\omega \\ \Delta k &= 2\vec{k}_\omega - \vec{k}_{2\omega} = 0 \end{aligned} \quad (2.23)$$

También se puede expresar la condición de coincidencia de fase en función del índice de refracción:

$$\Delta k = \frac{4\pi}{\lambda_{0\omega}} (n_{2\omega} - n_\omega) = 0 \quad (2.24)$$

En la que $\lambda_{0\omega}$ es la longitud de onda en el vacío. De esta expresión se deduce que se debe conseguir igualar los índices de refracción de ambas ondas para conseguir una correcta generación de segundo armónico ^[17]. Como se ha mencionado anteriormente, dada la dependencia del índice de refracción con la frecuencia, esta no es una tarea sencilla.

2.5.2. Coincidencia de fase en la generación de tercer armónico

Este es el caso que nos ocupa en los experimentos que se han llevado a cabo en el presente trabajo. De forma análoga a lo visto para el proceso de SHG, la intensidad de tercer armónico viene en este caso controlada por una relación de fase entre el haz incidente y el tercer armónico generado, que para el caso de una onda monocromática con frecuencia ω viene dada por:

$$\begin{aligned}\vec{k}_{3\omega} &= \vec{k}_\omega + \vec{k}_\omega + \vec{k}_\omega \\ \Delta k &= 3\vec{k}_\omega - \vec{k}_{3\omega} = \frac{6\pi}{\lambda_{0\omega}}(n_{3\omega} - n_\omega) = 0\end{aligned}\quad (2.25)$$

Empleando la Ecuación (2.14), donde se ha expresado el índice de refracción en función de sus contribuciones lineales y no lineales, la condición de coincidencia para la generación de tercer armónico se puede escribir como:

$$n_0(\omega) + n_2(\omega)I(\omega) = n_0(3\omega) + n_2I(3\omega) \quad (2.26)$$

Donde n_0 y n_2 son los índices de refracción lineal y no lineal, respectivamente ^[17].

Así mismo, hay que tener en cuenta que en el caso de pulsos ultracortos no se trabaja con ondas monocromáticas sino con un ancho espectral y como se ha explicado anteriormente, la propagación en el medio es distinta para las diferentes componentes espectrales del pulso. Además, debido al efecto SPM, se generan nuevas componentes de frecuencia en el medio, produciendo un pulso aún más ancho espectralmente que el incidente. Esto hace que la condición de coincidencia de fase adquiera una forma más compleja que la expresada en Ecuación (2.25), viniendo dada por:

$$\Delta k = \vec{k}_{3\omega} - 3\vec{k}_\omega \approx \Delta k_0 + \xi\Omega + 3\kappa_{SPM}P \quad (2.27)$$

Siendo $\Delta k_0 = k(3\omega_0) - 3k(\omega_0)$ la diferencia entre los números de onda de las frecuencias centrales del armónico y el haz de bombeo o incidente, $\xi = v_h^{-1} + v_p^{-1}$ es la diferencia entre las velocidades de grupo del armónico y el haz incidente y $\Omega = 3\omega - 3\omega_0$ es la diferencia en las frecuencias centrales de armónico y bombeo. Aunque en lo sucesivo no se va a emplear la Ecuación (2.26), sirve para darnos una idea de la complejidad de los fenómenos que rigen la condición de coincidencia de fase ^[16].

En el apartado 2.7. *Procesos THG en filamentos* se verá cómo los filamentos generados en aire son un medio en el que se puede llegar a cumplir de forma efectiva la condición de coincidencia de fase, y por tanto dan lugar a la generación efectiva de tercer armónico.

2.6. CAMBIO DE FASE EN EL FOCO DE HACES DE LUZ GAUSSIANOS

Otro de los efectos que afecta a la relación de fase entre el haz incidente y el armónico generado en el medio, y por lo tanto a la eficiencia del proceso, es lo que se conoce como cambio de fase de Gouy. Para ver este fenómeno, el cual se produce en el punto focal de haces gaussianos, es necesario introducir algunas nociones sobre óptica gaussiana.

Un haz gaussiano es un haz de radiación electromagnética cuya transversal de campo eléctrico y distribuciones de intensidad se pueden aproximar de manera precisa mediante funciones gaussianas. Si se describe matemáticamente la solución formal para la función de onda de un haz gaussiano se obtendría la siguiente ecuación:

$$\Psi(x, y, z, t) = A \frac{\omega_0}{\omega(z)} e^{-\frac{x^2+y^2}{\omega(z)^2}} e^{i(kz-\omega t)} e^{\frac{ik(x^2+y^2)}{2R(z)}} e^{-i\varphi(z)} \quad (2.28)$$

En esta expresión, los primeros tres términos hacen referencia a la amplitud de la onda, mientras que los tres restantes definen la fase de la onda en términos exponenciales^[18].

De este modo, cuando un haz gaussiano se propaga a lo largo de una dirección este sufre un cambio de fase que difiere con el de una onda plana con la misma frecuencia. Esta diferencia se denomina cambio de fase de Gouy y se puede describir mediante la siguiente expresión:

$$\varphi(z) = -\arctan\left(\frac{z}{z_R}\right) \quad (2.29)$$

Donde z_R es una constante denominada longitud de Rayleigh y z corresponde a la distancia axial desde el punto más estrecho del haz, es decir, desde su cintura. Debido a este efecto, a medida que un haz gaussiano pase a través de una zona focal se adquirirá un desplazamiento de fase adicional de valor π además del correspondiente valor e^{-ikz} que se esperaría en una onda plana^[19].

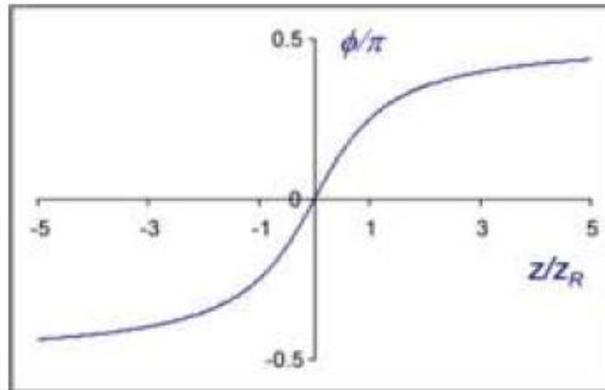


Figura 2.10.- Representación de la fase de Gouy. Para el valor de $z \rightarrow \pm\infty$ el valor de $\varphi(z) \rightarrow \pm\pi/2$. De este modo, desde $z = -\infty$ hasta $z = +\infty$ el desplazamiento de la fase sólo es π .

2.7. PROCESOS DE THG EN FILAMENTOS

El trabajo de fin de grado se ha centrado en el proceso de THG en el seno de filamentos creados a partir de pulsos de femtosegundos centrados en 800 nm. En este apartado se ofrecen unas nociones fundamentales sobre las características físicas de los medios filamentosos que se generan a partir de la focalización de pulsos ultracortos de alta intensidad.

Se conoce como filamento a la estructura que se forma al focalizar un pulso de radiación de alta intensidad ($I > 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$) a través de un medio dieléctrico, el cual se ioniza (hasta cierto grado) debido a la radiación que se propaga dando lugar a un plasma. Este efecto puede darse en todo tipo de medios materiales aunque en este trabajo solo se haya tratado el caso de la filamentación en el aire.

Explicándolo de forma sencilla, un filamento es una región del espacio con unas propiedades particulares debido a su alto contenido en cargas, a través del cual la radiación se propaga de forma focalizada ^[20]. Como ya ha sido explicado anteriormente, cuando un pulso ultracorto se propaga a través de un medio material se dan un gran número de fenómenos físicos de distinta naturaleza y de considerable complejidad. La propagación en forma de filamentos no es otra cosa que el resultado de la intervención simultánea de muchos de estos procesos, pero fundamentalmente se puede explicar en base al siguiente mecanismo:

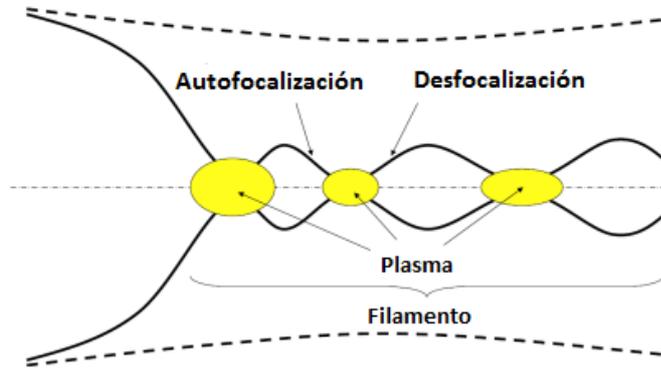


Figura 2.11.- Distintos fenómenos que ocurren a la hora de formar un filamento.

En primer lugar, el fenómeno de autofocalización por efecto Kerr produce una intensidad lo suficientemente alta para poder generar un plasma mediante la ionización del medio por absorción multifotónica. En el plasma generado se produce una reducción del índice de refracción de acuerdo con la siguiente expresión:

$$n \approx n_0 - \frac{\rho_e}{2\rho_c} \quad (2.30)$$

Donde ρ_e es la densidad de electrones y ρ_c es el valor límite de la densidad para la que el plasma se vuelva opaco y que viene dado en función de la frecuencia de la radiación y la carga y masa del electrón de esta manera:

$$\rho_c = \frac{\epsilon_0 m_e \omega_0^2}{e^2} \quad (2.31)$$

Debido a la reducción del índice de refracción se produce una desfocalización del haz que acaba con la generación de plasma. Sin embargo, al densificarse el medio de nuevo la parte central del haz aún conserva intensidad suficiente para autofocalizarse por efecto Kerr dando lugar a un nuevo ciclo. Este proceso se repite a la vez que la intensidad del haz se va atenuando por la absorción de fotones en los procesos de ionización multifotónica y por la absorción de los electrones del plasma (efecto Bremsstrahlung inverso). La pérdida de intensidad que sufre el haz pone fin finalmente al proceso.

La formación de filamentos permite por tanto la propagación de haces focalizados a lo largo de distancias considerables. En el fenómeno de filamentación tienen además lugar de forma simultánea otros procesos no lineales como la automodulación de fase, la cual da lugar a una modificación del espectro de la radiación incidente o la generación de ondas a frecuencias armónicas^[21].

Los filamentos resultan especialmente efectivos en la generación del tercer armónico de la radiación incidente, fenómeno que ha sido estudiado en el presente trabajo. Tal y como se ha explicado anteriormente el coeficiente no lineal de tercer orden presenta un valor no nulo en cualquier medio, por lo que para haces de la suficiente intensidad se podrían observar procesos de este orden. Sin embargo en medios isotrópicos (homogéneos) es muy difícil cumplir la condición de coincidencia de fase, ya que como se ha visto para el tercer armónico en la Ecuación (2.26)

$$n_0(\omega) + n_2(\omega)I(\omega) = n_0(3\omega) + n_2I(3\omega) \quad (2.26)$$

Se requiere que las frecuencias fundamentales y armónicas experimenten el mismo índice de refracción. Sin embargo, en las condiciones particulares de un filamento esta condición puede cumplirse. Se puede escribir la condición de coincidencia de fases como:

$$n_0(\omega) + n_2I(\omega) - \frac{n_e}{2n_c(\omega)} = n_0(3\omega) - \frac{n_e}{2n_c(3\omega)} \quad (2.32)$$

Donde se ha expresado el índice de refracción en el aire n_0 , corregido por la contribución del término no lineal debido a la alta intensidad del haz incidente (este término no aparece para el tercer armónico por su baja intensidad) y la contribución del plasma formado. Se demuestra que para intensidades de haz incidente del orden de 10^{13} - 10^{14} W/cm², las cuales dan lugar a filamentos, esta igualdad se cumple.

Por tanto, se puede expresar la intensidad de tercer armónico generado como una función que depende de la longitud del filamento formado, donde se cumplen las condiciones de coincidencia de fase de la forma siguiente:

$$I_{3\omega}(L) = \frac{3\omega^2}{n_{3\omega}n_{\omega}^3\varepsilon_0c^4}I_{\omega}^3L_{ef}^2 \quad (2.33)$$

Siendo $L_{ef} = \chi_{ef}^{(3)}L$ la longitud de propagación efectiva, aquella donde se cumple la condición de coincidencia de fase ^[6].

De esta expresión se deduce que la generación eficiente de tercer armónico dependerá de las condiciones del filamento formado. A partir de esta propiedad se podrán interpretar los resultados obtenidos en el presente estudio.

3. SISTEMA EXPERIMENTAL

Para la realización de los diferentes procedimientos experimentales se ha instalado en el laboratorio un dispositivo óptico cuyos principales elementos se describen a continuación.

3.1. FUENTES DE PULSOS ULTRACORTOS EMPLEADAS

Los pulsos de femtosegundos se generan en un oscilador de Ti:zafiro (Coherent Mira) con anclado de modos por lente Kerr ^[22, 23], bombeado por un láser continuo de Nd:YVO₄ (Coherent Verdi) con 5 W de potencia. Este oscilador proporciona un tren de pulsos a 80 MHz centrados en 800 nm y con un ancho de banda de unos 40 nm. Los pulsos del oscilador se inyectan en un amplificador regenerativo CPA (Chirped Pulse Amplification)^[24, 25] bombeado por un láser de Nd:YLF (Coherent Evolution) a 1 KHz y 20 W de potencia. La salida del amplificador es un tren de pulsos de 35-40 fs centrados en 800 nm y con una velocidad de repetición de 1 KHz. Aunque el sistema permite obtener pulsos limitados por transformada de Fourier, en la mayor parte de los experimentos se introduce un *chirp* negativo ($GDV \approx 500 \text{ fs}^2$) para compensar la dispersión en los elementos ópticos del sistema experimental ^[26]. En este sentido cabe destacar, que los pulsos generados en el amplificador atraviesan distintos elementos ópticos como espejos y divisores de haz antes de llegar al sistema óptico empleado para el presente trabajo, por lo que sus características espectrales y temporales pueden verse afectadas (véase la sección de la radiación incidente en el apartado 4.1 *Caracterización del haz incidente*).

3.2. SISTEMA ÓPTICO PARA LA CARACTERIZACIÓN Y GENERACIÓN DE TERCER ARMÓNICO EN AIRE

Las Figuras 3.1 y 3.2 recogen los sistemas ópticos empleados para la generación y caracterización de tercer armónico en aire, los cuales han sido puestos a punto por el autor del trabajo. El sistema experimental consta de una primera etapa para controlar con precisión la intensidad del haz incidente, una segunda etapa de enfoque y colimado, donde se genera el TH y se colima para su propagación, y una última etapa de caracterización.

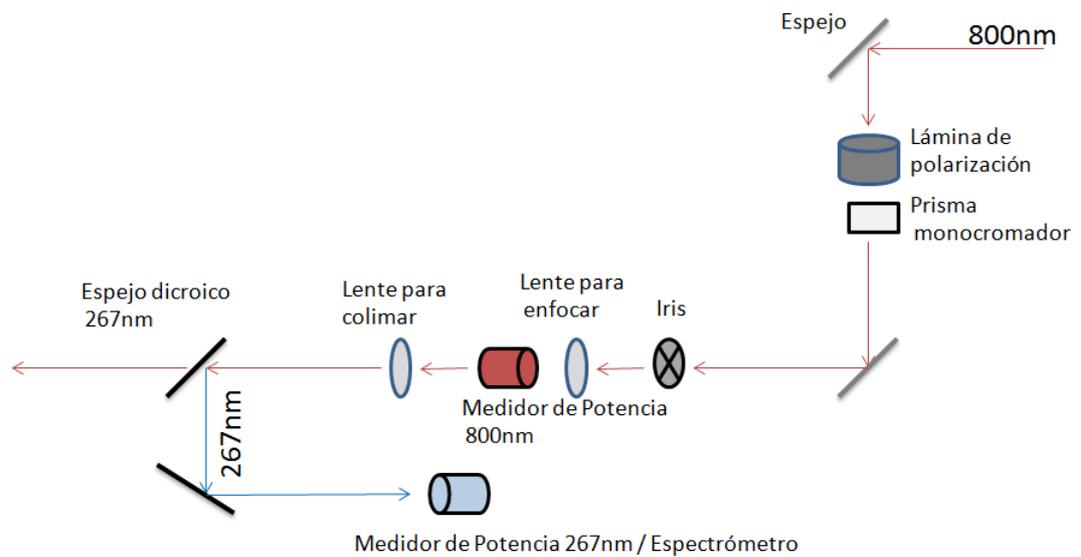


Figura 3.1.- Esquema del montaje experimental empleado en la generación de tercer armónico en aire.

Para controlar con precisión la intensidad del haz incidente se ha utilizado un sistema de atenuación que consta de una lámina de polarización de $\lambda/2$ de medios montada sobre un soporte rotatorio y un elemento reflectante que refleja la polarización horizontal y transmite la vertical. De este modo, el plano del haz incidente (inicialmente horizontal) se rota con la lámina lo suficiente para que el elemento reflectante transmita la intensidad deseada de luz horizontal polarizada.

La radiación transmitida ha sido medida con un medidor de potencia térmico modelo *Thorlabs S302C*, el cual ha sido colocado tras el Iris y la lente de enfoque como se puede apreciar en la Figura 3.3 (a). Este tipo de medidores determinan la energía del haz mediante el efecto térmico que produce al hacerlo incidir sobre un elemento calibrado.

En el sistema de focalización se han empleado distintas lentes simples de cuarzo ($f=10, 15$ y 20 cm de distancia focal) para enfocar el haz. Del mismo modo, se ha utilizado una segunda lente de focal de 20 cm, colocada a la distancia apropiada, para colimar el haz tras el punto focal. El haz de tercer armónico generado ha sido filtrado de la radiación incidente residual mediante dos espejos dicróicos que reflejan selectivamente la radiación con una longitud de onda de 267 nm.

Por último, la caracterización del haz de tercer armónico generado ha sido realizada

mediante un medidor de potencia *Thorlabs PM200/S302C* y un espectrómetro *Ocean Optics HR4000CG*, al cual se acopla la radiación mediante una fibra óptica (ver Figura 3.3b).



Figura 3.2.- Montaje experimental empleado en la generación del tercer armónico en aire.

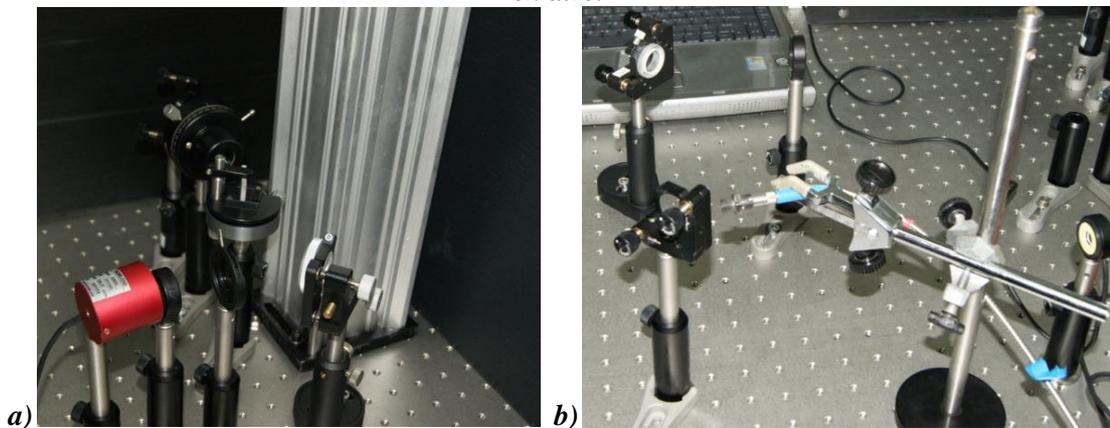


Figura 3.3.- a) Zona de atenuación del haz láser inicial. b) Zona de medición de energía y caracterización del haz de 267 nm.

Respecto a la generación de tercer armónico en filamentos contenidos en canales taladrados sobre láminas de acero, el esquema óptico anterior ha sido modificado para instalar un posicionador espacial de tres ejes, que permite situar la lámina de acero con un precisión de micras en las tres dimensiones del espacio (ver Figuras 3.4 3.5 y 3.6).

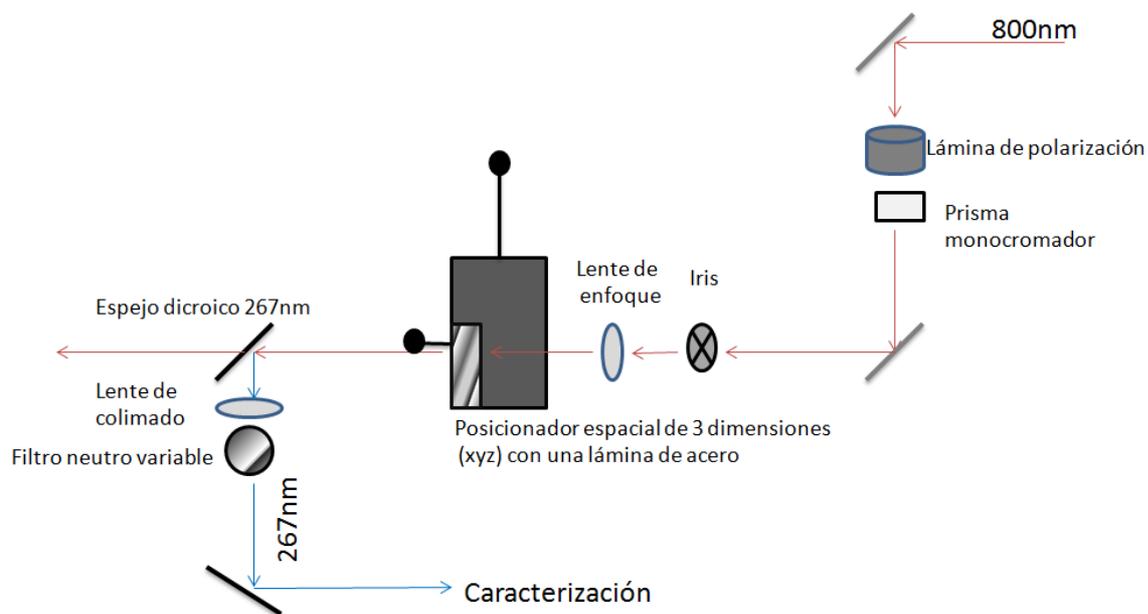


Figura 3.4.- Esquema del montaje experimental empleado en la generación del tercer armónico en una lámina de acero.

En este caso, para controlar de manera precisa la intensidad del haz incidente el montaje consta de una etapa de atenuación donde además de contar con la lámina de polarización de $\lambda/2$ se emplea también un filtro de densidad neutra variable colocado tras los espejos dicroicos.

La medición de la energía del haz de bombeo con una longitud de onda de 800 nm y la del TH generado, así como la caracterización espectral de ambos han sido llevadas a cabo con la instrumentación descrita anteriormente.

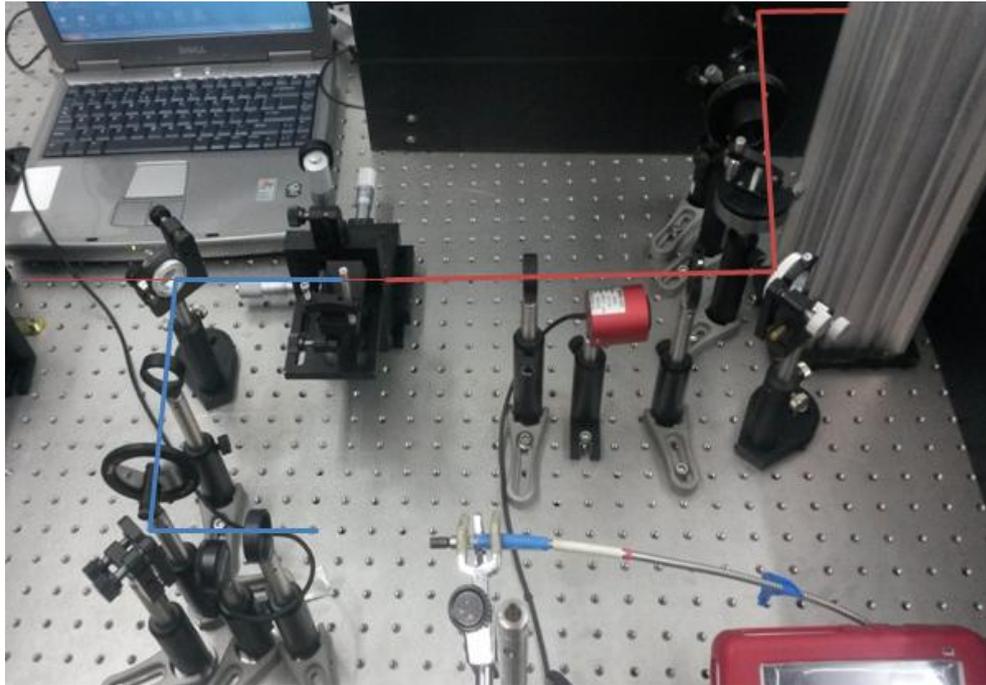


Figura 3.5.- Montaje experimental empleado en la generación del tercer armónico en una lámina de acero.

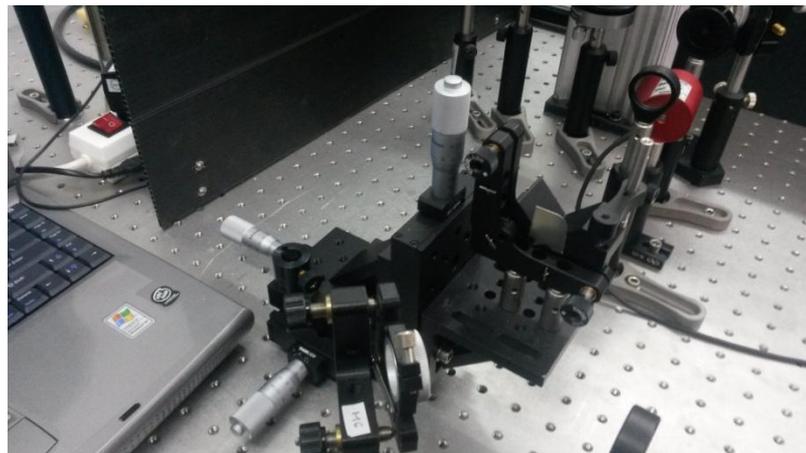


Figura 3.6.- Zona del posicionador espacial donde está la lámina de acero.

3.2.1. Dependencia de la eficiencia del TH respecto de la distancia focal: Elección de la lente de enfoque.

Uno de los problemas más frecuentes a la hora de generar el tercer armónico suele ser su falta de eficiencia. Si se atiende a la ya mencionada Ecuación (2.33), se puede apreciar que la generación de TH depende no solo de la intensidad de bombeo (I_ω), sino también de la longitud efectiva (L_{ef}), la cual está relacionada con la longitud del filamento.

$$I_{3\omega}(L) = \frac{3\omega^2}{n_{3\omega}n_\omega^3\varepsilon_0c^4}I_\omega^3L_{ef}^2 \quad (2.33)$$

Empleando relaciones fundamentales de óptica gaussiana se puede relacionar el radio del haz en el punto focal (ω_0) con la distancia de Rayleigh (z_R), que es la distancia entre el punto donde se alcanza el radio mínimo y el punto donde el área se hace el doble. Esta magnitud nos da por tanto una idea de la distancia en la que el haz permanece enfocado (ver Figura 3.7).

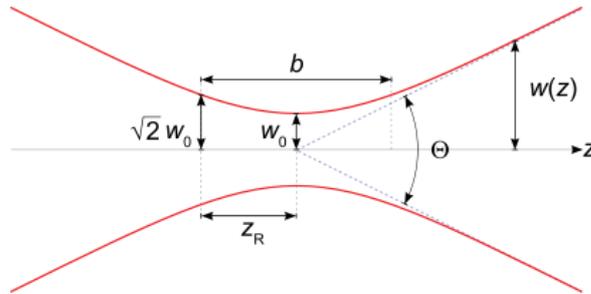


Figura 3.7.- Distintas longitudes que son relevantes en un haz gaussiano siendo w_0 el radio del haz en el punto focal, b la profundidad del foco, z_R la longitud de Rayleigh y Θ el valor de la divergencia angular.

Las expresiones que relacionan estas magnitudes para un haz gaussiano son las siguientes:

$$z_R = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \quad (3.1)$$

$$\omega_0 = \frac{2\lambda}{\pi \Theta_{\text{div}}} \quad (3.2)$$

Donde λ es la longitud de onda y Θ_{div} la divergencia angular ^[27].

A partir de estas expresiones, se puede deducir que distancias focales más cortas proporcionan intensidades mayores, pero a su vez distancias de Rayleigh menores, lo cual afecta a la longitud del filamento formado. Aunque la relación entre intensidad, distancia Rayleigh y longitud del filamento no es trivial, se ha comprobado que las lentes más efectivas son aquellas que, permitiendo alcanzar la intensidad umbral para la formación del medio filamentososo (10^{13} - 10^{14} W cm⁻²), tengan la distancia focal más larga posible.

Por ello, se han hecho diferentes ensayos generando el TH con distintas lentes de cuarzo disponibles en el laboratorio, con distancia focal de 200, 150 y 100 mm. A la hora de generarlo con la de 200mm de distancia focal, el TH obtenido tenía una

intensidad muy baja, sin llegar a la necesaria para la formación del filamento por lo que esta lente fue desechada del sistema experimental. No obstante, al emplear tanto la lente de 150 como de 100 mm de distancia focal sí que se obtuvo una intensidad suficiente para formar filamentos pero la longitud del obtenido por medio de la lente de 150 mm era mayor. Por esta razón todos los experimentos se han llevado a cabo utilizando este tamaño de lente de enfoque.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se darán a conocer los resultados obtenidos en los diversos experimentos realizados. Para ello, la descripción y discusión de los resultados para la generación del tercer armónico tanto en aire como en láminas de acero de distinto grosor se ha estructurado del siguiente modo:

Primero, se llevará a cabo una descripción del haz incidente o de bombeo empleado. Después, se describirán las condiciones de filamentación empleadas así como la caracterización espectral, espacial y en intensidad del tercer armónico generado para distintas energías del haz incidente. Posteriormente, se llevará a cabo un análisis del efecto de una apertura sobre la generación del tercer armónico teniendo en cuenta factores como el grosor de la lámina empleada o la posición de la misma respecto a la zona focal.

Finalmente, como muestra de la utilidad de la radiación de TH generada como objeto del trabajo, se muestran los datos de un experimento en el que fotones de 267 nm se emplean en la ionización de una molécula de etileno. Este experimento aunque emplea las herramientas desarrolladas a lo largo del trabajo no ha sido realizado por el autor.

4.1. CARACTERIZACIÓN DEL HAZ INCIDENTE

Para llevar a cabo una correcta caracterización del haz de bombeo de 800 nm empleado para generar el TH, se requiere conocer tanto la energía y su la distribución espacial como el perfil temporal del pulso.

La caracterización temporal se ha efectuado recogiendo trazas de autocorrelación tanto a la salida del amplificador como a la entrada del sistema óptico experimental instalado para generar el TH. En la Figura 4.1 se puede apreciar una de las trazas

recogida a la entrada del sistema óptico.

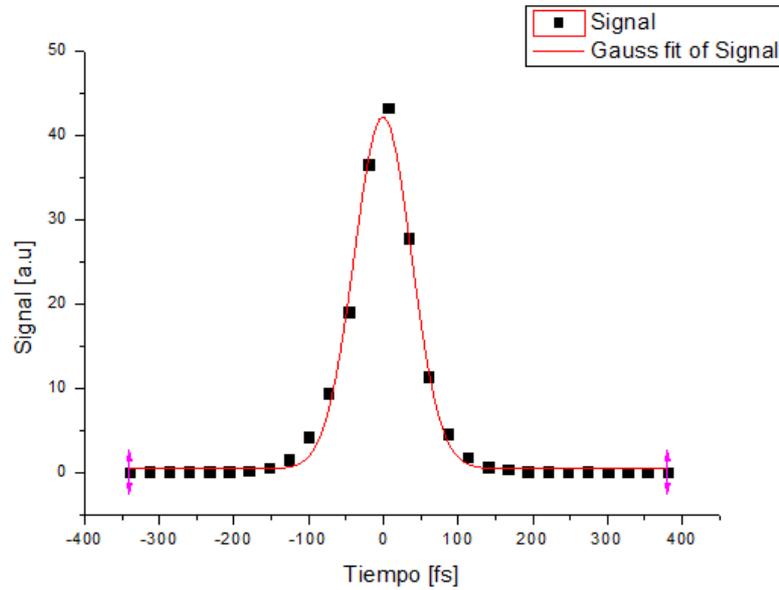


Figura 4.1.- Traza de autocorrelación recogida con un autocorrelador de segundo orden (puntos) junto con el ajuste a una función gaussiana (línea roja).

Para determinar la duración temporal de los pulsos a partir de las trazas de autocorrelación, se debe tener en cuenta que para pulsos gaussianos el valor de la duración se obtiene dividiendo el valor de la anchura a media altura entre $\sqrt{2}$ [13]. De este modo, se ha determinado que la duración del haz incidente es de 58 fs.

La caracterización espectral del haz se ha realizado mediante el espectrofotómetro (Ocean Optics) descrito en el anterior capítulo. El espectro del haz incidente se puede apreciar en la Figura 4.2, el cual tiene una anchura a media altura de 272 cm^{-1} , es decir, $8,12 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$.

Una vez se conoce el valor del ancho espectral, mediante la relación de incertidumbre ya vista anteriormente se puede determinar la duración potencial que podría alcanzar el pulso:

$$\Delta\nu \cdot \Delta t \geq K \quad (4.1)$$

Donde K es un factor dependiente del tipo de envoltura que tenga el pulso y que para el presente caso de pulsos gaussianos es 0,441 [13]. Teniendo esto en cuenta, se ha deducido que la duración potencial que podría llegar a tener el pulso es de 54 fs.

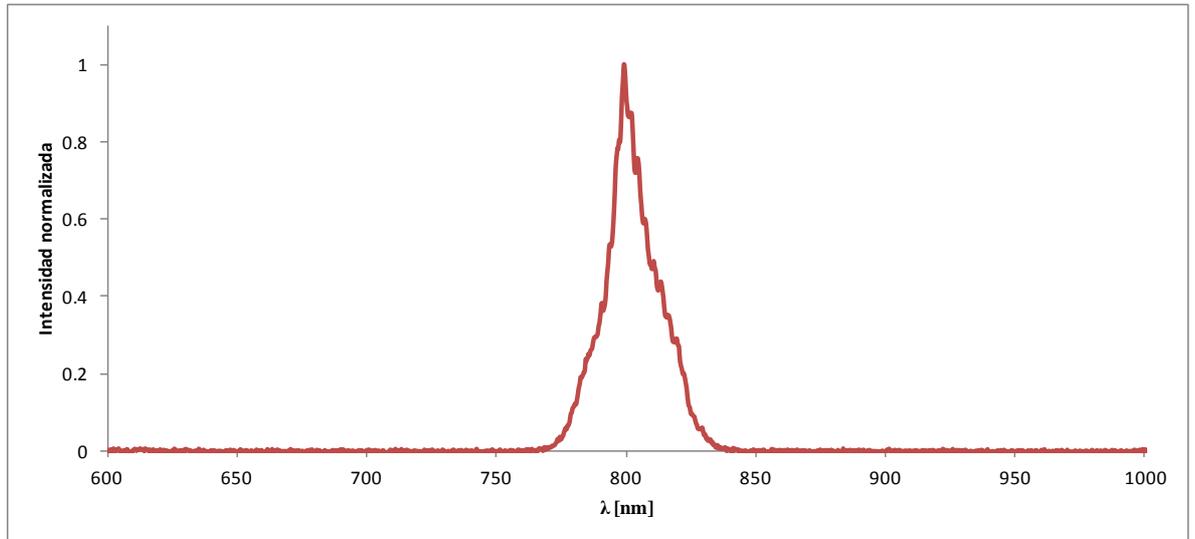


Figura 4.2.- Espectro del haz incidente.

Como se puede apreciar, el valor de la duración temporal del pulso derivado por medio del espectrómetro varía ligeramente respecto al valor obtenido a partir de las medidas de autocorrelación. La razón de este fenómeno se debe a que si bien el pulso de bombeo puede llegar a tener una duración potencial de 54 fs, el haz debe recorrer un camino óptico desde la fuente láser hasta el sistema experimental propagándose por distintos elementos ópticos como espejos y divisores de haz (*beam splitter*). Estos elementos ópticos han generado una distorsión de la fase del pulso causando que la duración temporal del mismo aumente ligeramente hasta los 58 fs, es decir, el pulso se ha *chirpeado*.

Por último, es importante caracterizar espacialmente el haz incidente en las condiciones de focalización empleadas en el experimento. Para ello, se ha utilizado un sensor CCD que permite obtener imágenes del haz en el punto focal. La Figura 4.3 recoge, para la lente de 150 mm de distancia focal empleada, los datos obtenidos en forma de superficie, junto con el ajuste a una curva gaussiana de dos cortes realizados a lo largo de los ejes X e Y. Como se puede apreciar el haz en el foco es altamente gaussiano y presenta un tamaño a media altura con diámetros de 42 y 38 μm en los ejes X e Y respectivamente, por lo que tiene un área de 1134 μm^2 . Esta información es clave para poder conocer la intensidad alcanzada en el punto focal.

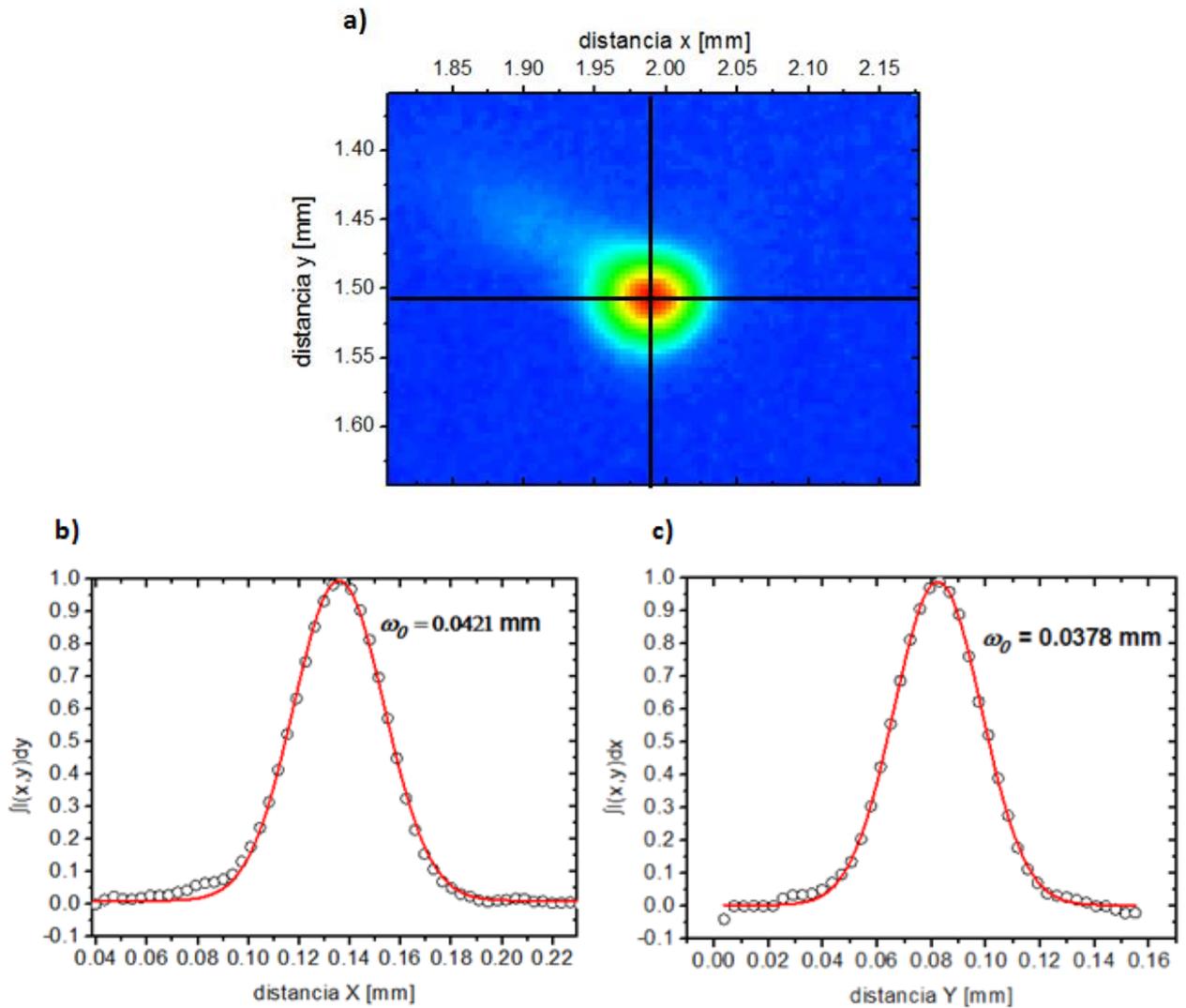


Figura 4.3.- a) Imagen del haz en el punto focal. b) Corte realizado a lo largo del eje X (puntos) junto con el ajuste a una función gaussiana (línea roja). c) Corte realizado a lo largo de eje Y junto con el ajuste a una función gaussiana.

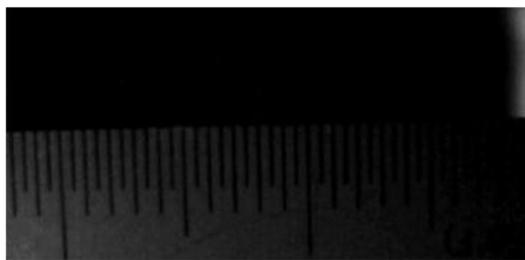
4.2. CONDICIONES DE FILAMENTACIÓN

Con el fin de determinar las condiciones de filamentación alcanzadas en el sistema experimental empleado, se llevó a cabo un estudio de la longitud del filamento formado en función de la energía del haz de bombeo. Para ello, se recogieron fotografías del filamento formado sobre un fondo negro utilizando una escala calibrada como referencia tal y como se puede apreciar en la Figura 4.4.

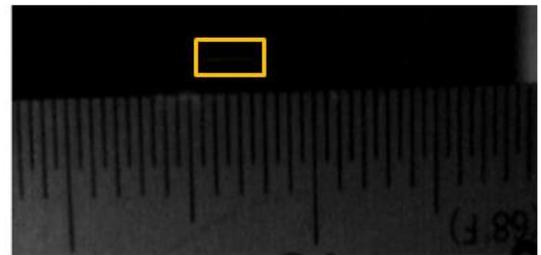
En las imágenes recogidas se observa que la energía umbral para la formación del filamento se encuentra entre 100 y 150 μJ . Teniendo en cuenta que la duración del

pulso se ha estimado en 58 fs y el área en el punto focal es de $1134 \mu\text{m}^2$, se puede determinar que la intensidad umbral para la formación de filamentos está entre $1,52 \cdot 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$ y $2,28 \cdot 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$. Los valores obtenidos están dentro del rango teórico estimado para la generación de filamentos en aire, el cual es de $10^{13} \sim 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$, que corresponde a las intensidades umbral para ionizar las moléculas o átomos del medio dando lugar a la formación del filamento.

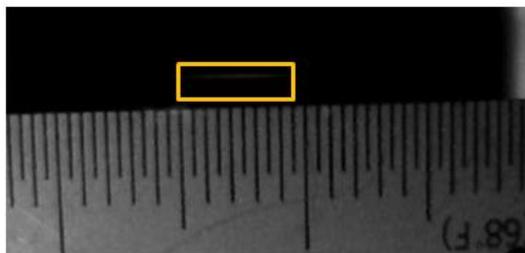
Además, cabe destacar que a medida que la energía del haz incidente es mayor la longitud del filamento aumenta, desplazándose el punto central de este hacia la lente de enfoque.



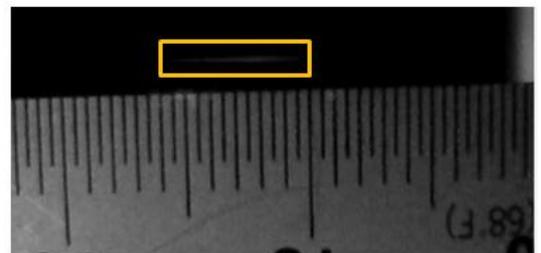
a) Longitud filamento: 0 mm



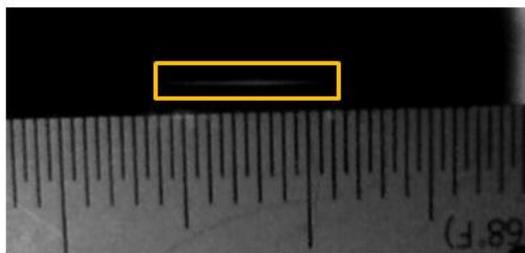
b) Longitud filamento: 2 mm



c) Longitud filamento: 4,5 mm



d) Longitud filamento: 5 mm



e) Longitud filamento: 6,5 mm

Figura 4.4.- Variación de la longitud del filamento según el valor de la energía del haz de bombeo: a) $100 \mu\text{J}$ b) $150 \mu\text{J}$ c) $200 \mu\text{J}$ d) $250 \mu\text{J}$ y e) $300 \mu\text{J}$.

4.3. GENERACIÓN DE TERCER ARMÓNICO EN AIRE

En este apartado se describen y analizan los resultados obtenidos para la generación de TH generado en filamentos formados en aire. Primeramente, se ha llevado a cabo una identificación espectral de la luz emitida por el filamento con el objetivo de identificar la presencia del TH. Seguidamente, se ha obtenido el rendimiento del proceso, desarrollando un método de medida que permite cuantificar el TH generado en función de la energía del haz de bombeo de 800 nm.

4.3.1. Caracterización espectral del tercer armónico generado en filamentos

La caracterización espectral del haz de TH generado se ha llevado a cabo mediante el espectrofotómetro *Ocean Optics HR4000CG*. El espectro del haz de TH generado se puede apreciar en la Figura 4.5, el cual tiene una anchura a media altura de 511 cm^{-1} , es decir, $1,52 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$. Teniendo en cuenta la relación mecanocuántica existente en los pulsos ultracortos se ha determinado que la duración temporal potencial del pulso sería de 29 fs.

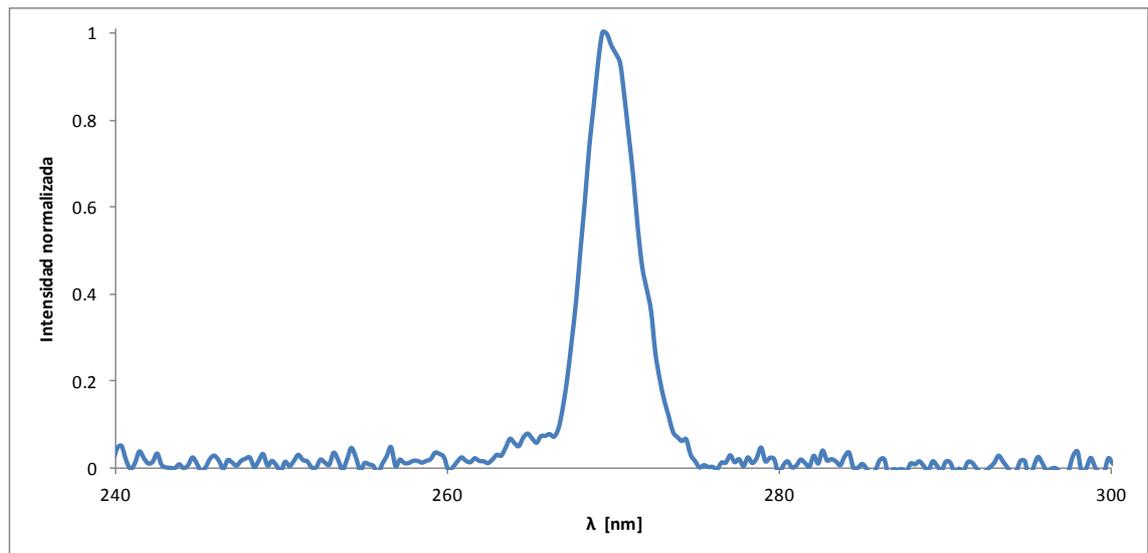


Figura 4.5.- Espectro del TH generado empleando una lente de enfoque con 150 mm de distancia focal.

4.3.2. Rendimiento del tercer armónico generado en filamentos

La determinación del rendimiento del TH generado se ha llevado a cabo midiendo la energía de este respecto a la del haz incidente. Para poder cuantificar el TH generado ha sido necesario desarrollar un protocolo de medida, ya que el medidor de potencia disponible carece de la sensibilidad necesaria para medir en el rango de energías más

bajas.

Para solucionar este inconveniente, el nuevo método se ha basado en el espectrofotómetro como instrumento de medida de energía, el cual ha sido necesario calibrar primero debido a que no ofrece un valor cuantitativo de la energía del pulso incidente. Para la calibración, se tomó como referencia el TH generado a partir de la energía más alta de bombeo empleado ya que este valor sí alcanza un valor detectable por el medidor de potencia. Sin embargo, el valor obtenido por el medidor de potencia no era el valor real del TH porque este medía también la luz infrarroja residual del haz de bombeo que no se había convertido a TH. Para determinar el valor de la cantidad de IR residual que alcanzaba al medidor se procedió a medir la respuesta del sensor tras alargar la duración del pulso de manera que no se genere TH, obteniéndose la cantidad de 476 nJ. Este valor se restó a los valores medidos en condiciones de formación de TH, obteniéndose la cantidad de 27,27 nJ de TH para una energía de 800 nm incidente de 325 μ J. Este valor se relacionó con la intensidad de TH detectada por el espectrofotómetro para ser usado como referencia de calibración.

En la Figura 4.6 se han representado los valores de energía de TH medidos mediante el procedimiento descrito, frente a la energía del haz de 800 nm incidente, junto con un ajuste a una función de la forma:

$$E_{267} = \alpha E_{800}^3 \quad (4.2)$$

Donde α es un factor de proporcionalidad.

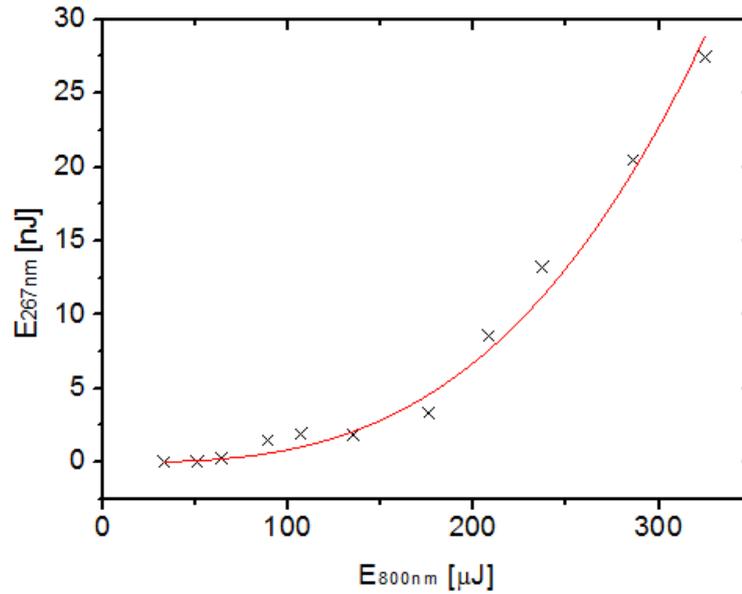


Figura 4.6.- Representación de la energía del TH generado respecto a diferentes energías del haz incidente (puntos) junto con el ajuste polinómico (línea roja).

Si bien en la Figura 4.6 un ajuste polinómico de tercer orden se amolda de manera apropiada a los valores obtenidos, de forma equivalente se puede tomar el logaritmo de la expresión (4.2) y llevar a cabo la regresión lineal mostrada en la Figura 4.7. Como resultado del ajuste obtenemos la siguiente función:

$$\log(E_{267nm}) = 3,000008 \log(E_{800nm}) - 6,074785 \quad (4.3)$$

Los datos obtenidos están de acuerdo con la Ecuación (2.33) que predice que la intensidad de TH depende de la intensidad del haz de bombeo al cubo. Este resultado confirma la validez tanto de la técnica empleada para la generación de TH en aire, como del método propuesto para la medida de su intensidad.

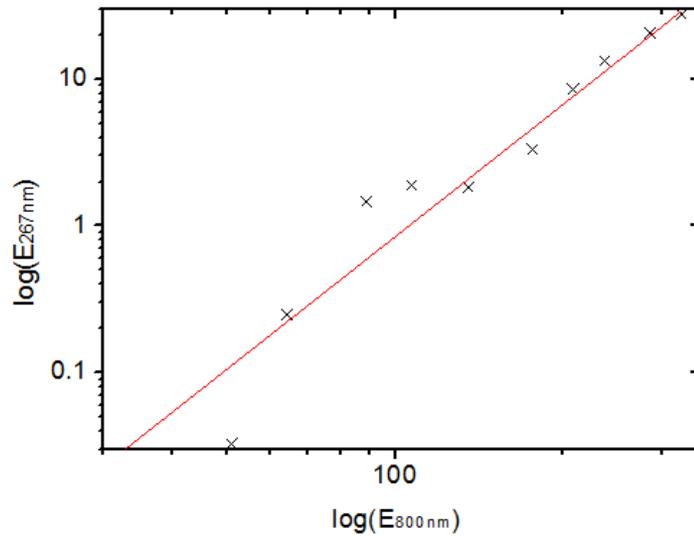


Figura 4.7.- Representación de la energía del TH generado respecto a diferentes energías del haz incidente en escala logarítmica.

4.4. GENERACIÓN DE TH EN FILAMENTOS CONTENIDOS EN CANALES TALADRADOS SOBRE LÁMINAS DE ACERO

Mejorar la eficiencia del tercer armónico generado, de tal forma que se consigan cantidades espectroscópicamente útiles, es uno de los grandes retos a la hora de obtener pulsos ultravioletas con duraciones de unos pocos femtosegundos. Estudios previos han demostrado un aumento en la eficiencia del proceso de generación de TH cuando se introducen obstáculos que interfieren en las proximidades del punto focal, con el filamento formado. Estos obstáculos pueden ser muy variados, encontrándonos desde fibras de cobre hasta un segundo haz de luz^[10-12].

El fundamento teórico de este incremento del TH generado es todavía objeto de debate, recogiendo la bibliografía distintas teorías para explicar su origen. Algunos estudios explican el proceso en base al cambio de fase de Gouy que se produce en el foco de un haz gaussiano. Sin embargo, de una forma sencilla aunque poco rigurosa, podemos racionalizarlo en base a las interferencias constructivas y destructivas introducidas por el obstáculo. Tal y como se ha mencionado en los fundamentos teóricos, la generación no lineal depende de las interferencias constructivas entre el haz fundamental y el generado. La introducción de un obstáculo parece que favorece las primeras, a la vez que minimiza las segundas^[11].

En este apartado se describirá y analizará la generación del TH en filamentos

contenidos en canales taladrados sobre láminas de acero. El canal es taladrado por los primeros pulsos del propio haz de 800 nm focalizado sobre la lámina, por lo que su diámetro se corresponde aproximadamente con el del haz en el punto focal. En el estudio realizado se han comparado los valores del TH generado mediante este método, respecto a los obtenidos en la generación del TH en aire. También se ha analizado, con el fin de optimizar el rendimiento, el efecto de variables como la posición de la lámina en la zona focal y el grosor de la misma para haces de bombeo de distinta energía.

4.4.1. Eficiencia de generación de TH en canales taladrados en láminas de acero.

En estos experimentos se ha medido la energía del haz de TH generado en un filamento confinado en un canal taladrado sobre una lámina de acero de 100 μm , mediante un haz incidente de 800 nm en el rango de energías de 50-400 μJ . El procedimiento empleado para determinar la energía es análogo al descrito para la generación de TH en aire.

En la Tabla 4.1 se recogen los valores de energía del TH generado sobre la lámina, en función del haz de bombeo, y se comparan con aquellos obtenidos en aire. Una representación gráfica del incremento de la energía por efecto de la lámina ($E_{\text{lámina}}/E_{\text{aire}}$) a las distintas energías de bombeo, puede verse en la Figura 4.8.

Tabla 4.1.- Energías obtenidas para el TH generado en aire y sobre una lámina de acero para distintas energías de haz incidente de 800 nm.

Energía haz de bombeo (μJ)	Energía TH en aire (nJ)	Energía TH lámina (nJ)
Muy baja: 49,15	0,10	3,70
Baja: 211,81	8,00	15,09
Media: 265,91	15,83	31,71
Alta: 407,60	57,01	62,50

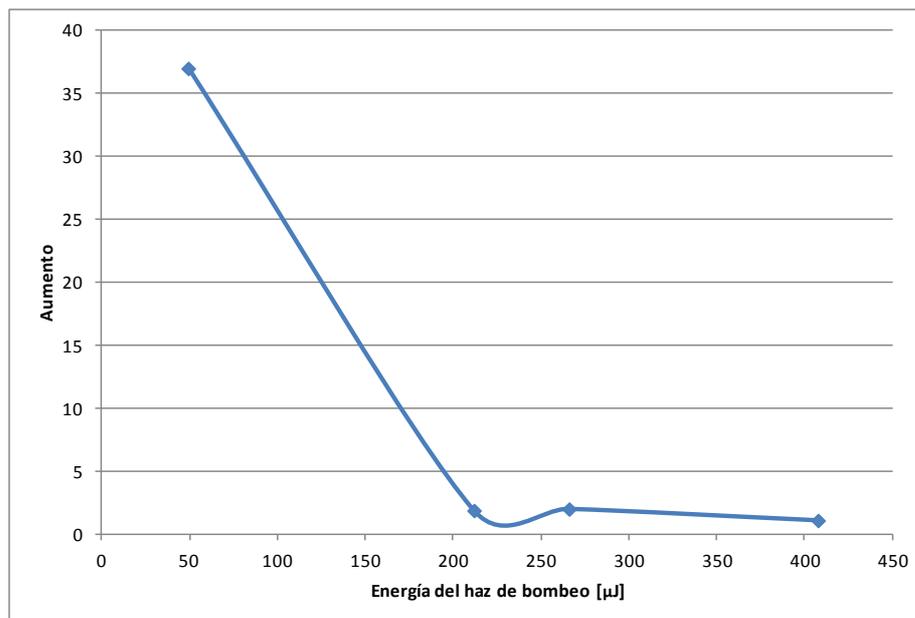


Figura 4.8.- Aumento de la energía del TH generado según la energía del haz de bombeo tras emplear una lámina de acero de 100 μm de grosor.

Los resultados obtenidos muestran un aumento en la energía del haz de TH generado cuando la lámina está presente, en todo el rango de energías de bombeo empleado. Mientras que para las energías más bajas se obtiene un aumento espectacular de 37 veces, el efecto se va volviendo más modesto a medida que aumenta la energía de bombeo.

Una vez cuantificado el efecto de la lámina en el rango de energías de bombeo, se ha estudiado el efecto del grosor de la lámina empleada sobre la eficiencia de generación de tercer armónico. Para ello, se han comparado los resultados obtenidos tras bombear la lámina de 100 μm de espesor con una energía de 130 μJ , con las medidas empleando una lámina de 400 μm disponible en el laboratorio. Los resultados, mostrados gráficamente en la Figura 4.9, indican que la lámina más delgada produce un mayor rendimiento.

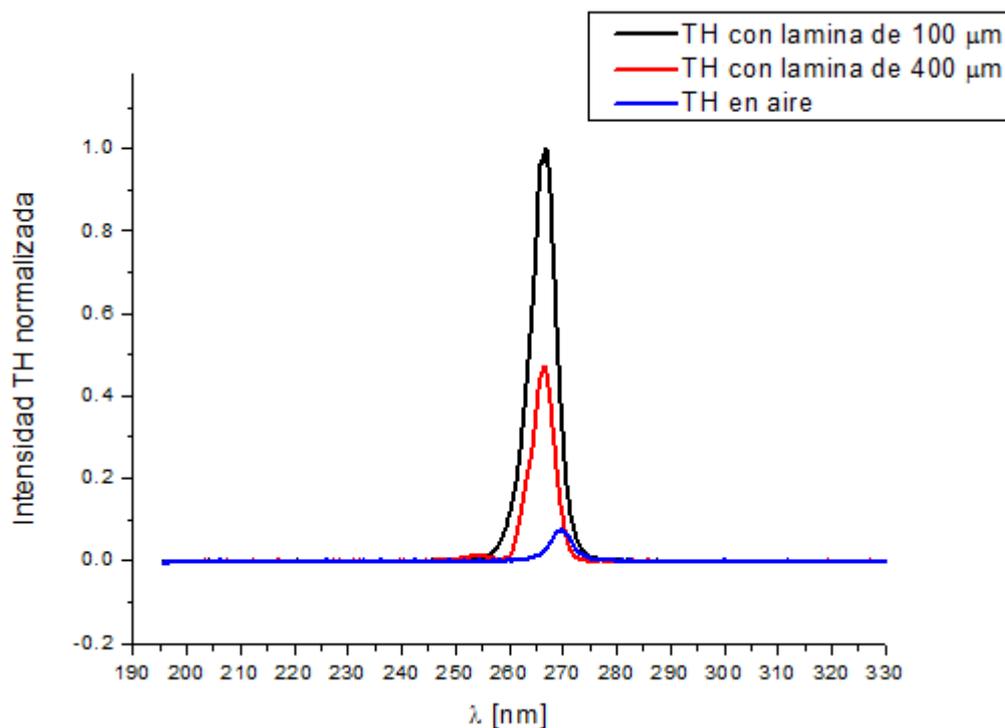


Figura 4.9.- Representación de la intensidad del TH generado en distintas condiciones para un haz de bombeo de 130 μ J.

4.4.2. Efecto de la posición de la lámina sobre la generación de tercer armónico

Una vez determinado que en la generación del TH en filamentos contenidos en canales taladrados sobre láminas de acero el efecto de la lámina es mucho más notorio a intensidades de bombeo bajas, otro factor estudiado ha sido la posición de la lámina respecto al punto central del filamento.

En este estudio, mediante el posicionador espacial, se ha desplazado la posición de la lámina respecto al punto central del filamento a la máxima energía de bombeo, a lo largo del eje del haz incidente. En cada una de las posiciones alcanzadas se han registrado espectros del TH generado que tras integrar la banda espectral correspondiente centrada en 267 nm, permiten conocer la energía relativa obtenida en las distintas posiciones. Los resultados recogidos se muestran en la Figura 4.10. Como se puede apreciar, aparece un máximo de intensidad muy marcado al posicionar la lámina 3,5 mm detrás del punto central del filamento.

Por lo tanto se puede afirmar que la posición de la lámina en la zona focal es un factor crítico a la hora de generar un TH eficiente pues solo a 3,5 mm de la zona

central del filamento se logra generar el TH más intenso. Esto se debe a que el filamento se forma antes de la zona focal, por lo que su punto central estará en una posición más cercana a la lente de enfoque. Por ello, al colocar la lámina en una posición más alejada del punto central del filamento y de la lente de enfoque, la lámina estará más cerca de la zona focal y por tanto, en esa posición la lámina favorecerá en mayor medida las interferencias constructivas entre el haz fundamental y el generado a la vez que minimiza las destructivas.

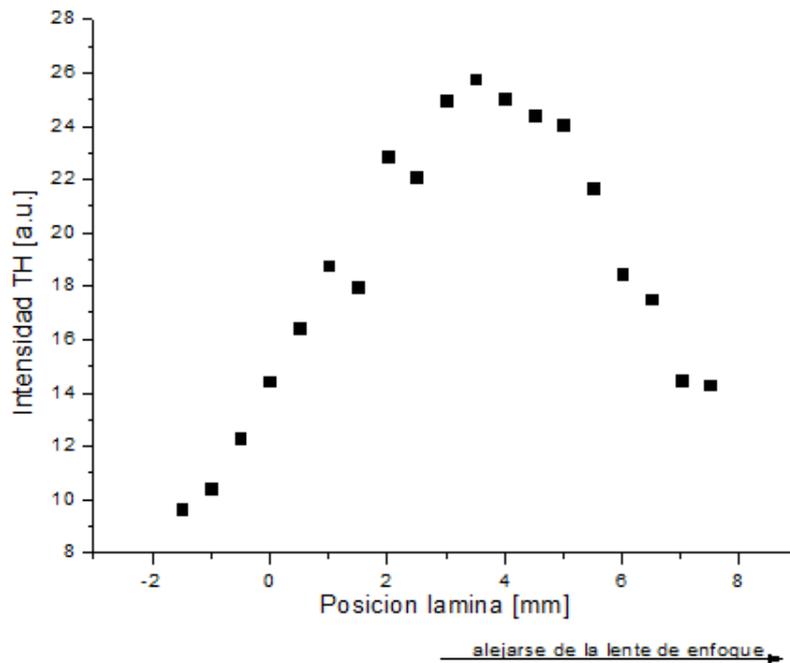


Figura 4.10.- Representación de la intensidad del TH generado según la posición de la lámina en la zona focal.

4.4.3. Comparación del modo espacial

Una vez determinadas las condiciones más favorables a la hora de generar el TH en filamentos sobre una apertura en una lámina de acero, se ha comparado el modo espacial del haz generado con el obtenido en aire. Para ello, se recogieron mediante una cámara fotográfica imágenes del haz de TH incidiendo sobre una lámina blanca situada a una distancia de 250 mm del punto focal.

La Figura 4.11 muestra una comparación entre los haces generados mediante ambos métodos. Los dos presentan un modo espacial de gran calidad, aunque se puede apreciar que el uso de la lámina ha mejorado la distribución espacial acercándose

más en este caso a un perfil circular. Este efecto se debe probablemente al papel de “máscara” espacial que juega la apertura de la lámina en el proceso.

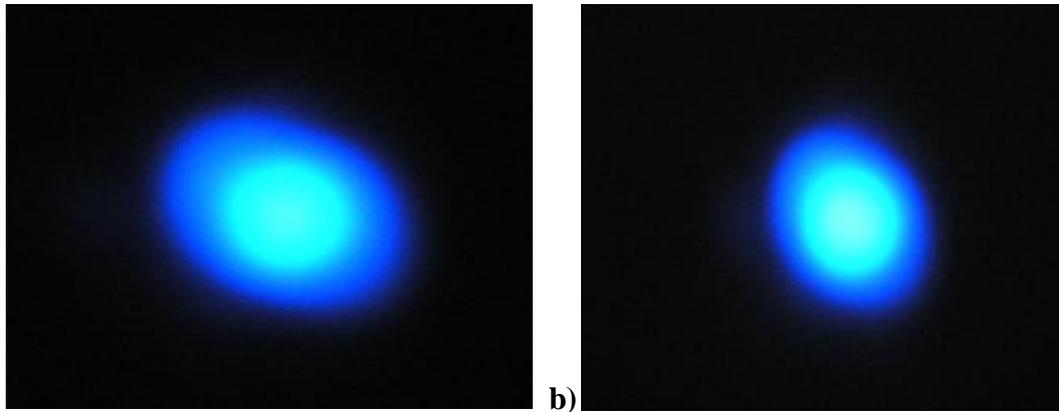


Figura 4.11.- a) Modo espacial del TH generado en aire. b) Modo espacial del TH generado tras emplear una lámina de acero.

4.5. ESTABILIDAD DEL TERCER ARMÓNICO GENERADO

La estabilidad temporal del haz de TH, es decir, la fluctuación de la energía en largos periodos de tiempo, es una característica de vital importancia a la hora de emplear la radiación generada en experimentos espectroscópicos. Para determinar este parámetro, se ha realizado una serie de medidas registrando la energía del TH generado sobre la lámina de acero con el medidor de potencia, durante periodos de 17 minutos. La Figura 4.12 muestra la energía medida en uno de estos experimentos. A partir de los datos recogidos, se ha cuantificado la fluctuación como la desviación estándar relativa de la intensidad del TH obteniéndose un valor del 4%. Teniendo en cuenta que para las fuentes comerciales empleadas para generar el haz de bombeo la fluctuación se estima entorno al 1 %, se puede afirmar que el TH presenta una estabilidad excelente que garantiza su aplicabilidad en experimentos de dinámica molecular.

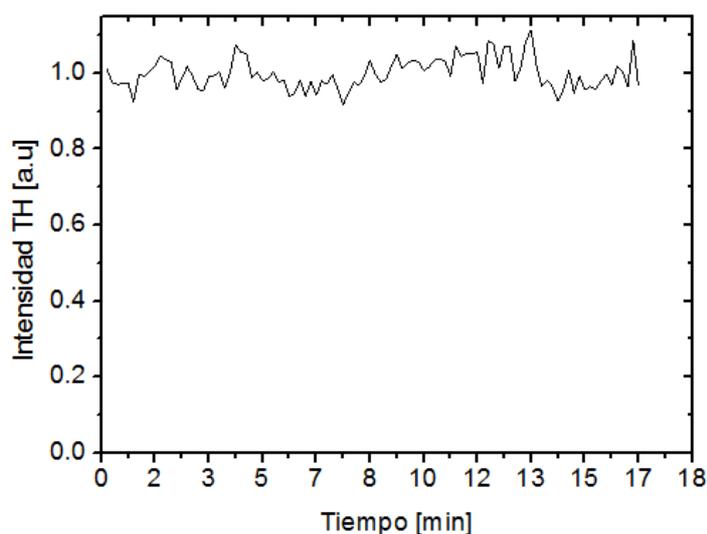


Figura 4.12.- Fluctuación de la señal de intensidad del TH generado tras 17 minutos.

4.6. APLICACIÓN DE LA RADIACIÓN TH GENERADA EN UN EXPERIMENTO DE IONIZACIÓN MULTIFOTÓNICA

Es preciso aclarar, tal y como se ha mencionado anteriormente, que las medidas descritas en este apartado han sido realizadas posteriormente a la finalización del trabajo experimental por parte del autor, y que su inclusión en esta memoria, tiene como objeto mostrar una aplicación en el campo de la química física de la radiación desarrollada.

Los pulsos de TH generados en un filamento producido en aire mediante un haz de bombeo centrado en 800 nm con una energía de 220 μJ y una duración de ~ 50 fs, fueron empleados en un experimento de ionización bombeo/sonda sobre la molécula de etileno ^[28]. En este tipo de experimentos la molécula se ioniza tras alcanzar el potencial de ionización ($10,51 \text{ eV} = 84774 \text{ cm}^{-1}$) por la absorción concertada de un fotón de 267 nm (bombeo) y cuatro fotones de 800 nm (sonda), en un proceso de ionización no resonante que representamos como $1+4'$. Este tipo de experimentos se llevan a cabo en un espectrómetro de masas en tiempo de vuelo (Figuras 4.13 y 4.14)^[29], el que las moléculas de etileno son introducidas sembradas en un haz de átomos de Ar. La interacción con los pulsos bombeo/sonda se produce en una región cargada con un campo eléctrico (región de ionización), de tal forma que los iones formados son repelidos hacia un detector de partículas cargadas (plato micro-canal), situado al final de un tubo de vuelo. Puesto que la aceleración que reciben los iones

en la región de campo depende de su masa, esta se puede estimar por el tiempo de llegada al detector.

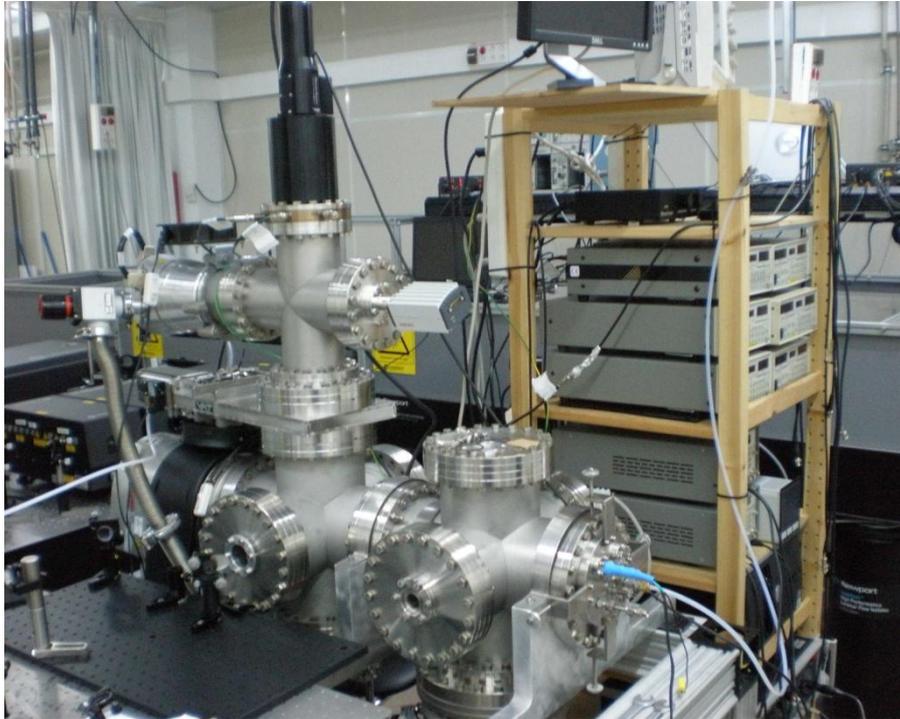


Figura 4.13.- Espectrómetro de masas en tiempo de vuelo empleado en las medidas de ionización resuelta en el tiempo de la molécula de etileno.

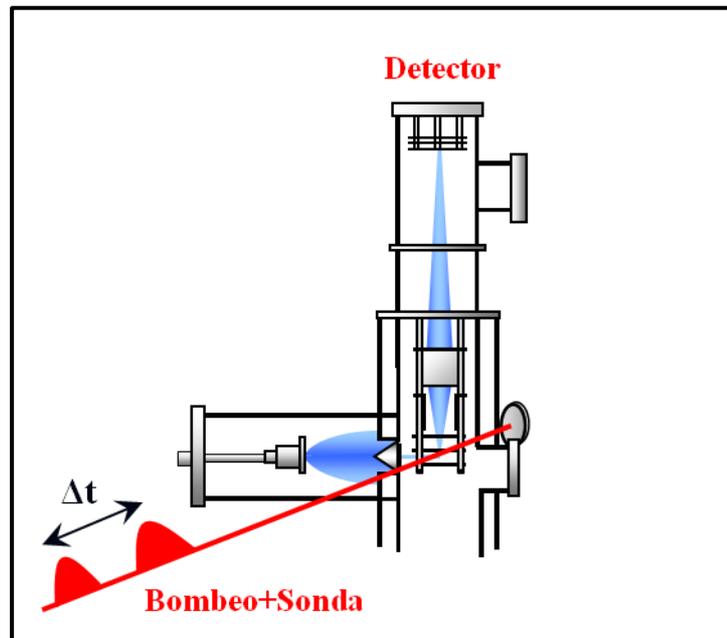


Figura 4.14.- Esquema del espectrómetro de masas en tiempo de vuelo empleado en las medidas.

Para medir la duración temporal del pulso de TH, se escanea la intensidad de la señal del ion $C_2H_2^+$ mientras se varía el retraso temporal entre los pulsos de bombeo y sonda. De esta forma, puesto que únicamente se produce la ionización cuando los pulsos de bombeo y sonda se solapan temporalmente, se obtiene la traza recogida en la Figura 4.15. A partir de ella, y conocida la duración del pulso sonda de 800 nm (la cual ha sido medida en un autocorrelador), se puede calcular la duración temporal del pulso de TH, que en este caso es de ~ 45 fs.

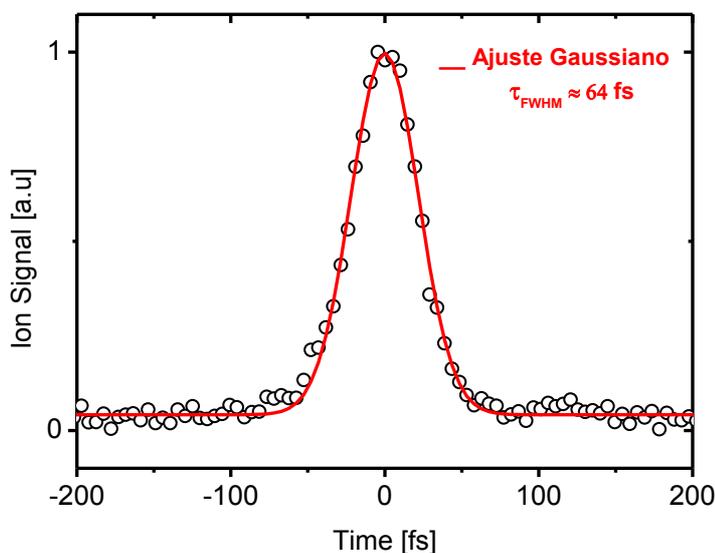


Figura 4.14.- Traza de ionización no-resonante medida para la molécula de $C_2H_2^+$ (puntos) en un proceso $1+4'$ ($267+800$), junto con el ajuste gaussiano obtenido (línea roja).

Si se compara la duración potencial estimada para el pulso a partir de su ancho espectral de 29 fs (ver apartado 4.3.1), con el valor medido experimentalmente de 45 fs, se puede concluir que el pulso contiene un chirp considerable cuando alcanza la región de interacción con las moléculas de etileno. Este chirp puede ser intrínseco a su generación, o bien haberse adquirido en los distintos elementos ópticos que se emplean en su propagación hasta la región de ionización. El uso de un compresor de prismas, como el descrito en el apartado 2.3, podría permitir compensar, al menos parcialmente, el chirp presente y reducir la duración del pulso. En cualquier caso la duración de 45 fs permite llevar a cabo experimentos de dinámica molecular con una muy alta resolución temporal.

5. CONCLUSIONES

Este proyecto pretendía explorar la generación de pulsos ultracortos (sub 30 fs) en la región UV para su uso en experimentos de dinámica molecular, objetivo que se ha logrado a partir de un montaje óptico sencillo y empleando un medio material tan simple como el aire.

El haz UV que se ha conseguido generar presenta una serie de propiedades que es preciso destacar. En primer lugar, la conversión del (0,0014-0,0088) % conseguida para un rango de bombeo de (100-325) μJ permite obtener intensidades de radiación de 267 nm espectroscópicamente útiles. Así mismo, los pulsos UV generados presentan anchuras espectrales compatibles con duraciones de hasta 29 fs, además de un modo espacial con distribución gaussiana de gran calidad, que permitirán un enfoque eficiente a la hora de emplearlos en futuros experimentos. Por último, se debe remarcar la gran estabilidad temporal que han presentado los pulsos generados, con fluctuaciones menores al 4% de intensidad en largos periodos de tiempo.

Adicionalmente, se ha demostrado el uso de canales taladrados en láminas delgadas de acero como medio para aumentar aún más la eficiencia del proceso. Se ha comprobado que colocar un obstáculo en la zona focal mejora la eficiencia del TH generado en hasta 37 veces, siendo el aumento mucho más notorio a energías de bombeo bajas. Este aspecto es particularmente interesante, puesto que proporciona una fuente de TH incluso en aquellos casos en los que se dispone de intensidades de bombeo elevadas. Igualmente, se ha determinado que tanto el grosor de la lámina como la posición de la misma en la zona focal son factores a tener en cuenta a la hora de generar haces de un modo más eficiente. Por último, se debe destacar que el modo espacial del haz mejora notablemente debido al filtrado espacial que genera la lámina.

Se puede concluir por tanto que el trabajo realizado ha permitido dotar al laboratorio de una herramienta nueva para llevar a cabo experimentos con pulsos UV con duraciones inferiores a 30 fs.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Demtröder, W. *Laser Spectroscopy: Vol.1 Basic Principles*; Springer-Verlag, 2008.
- [2] Zewail, A. H. *Journal of Physical Chemistry A* 2000, 104 (24), 5660-5694.
- [3] Alonso Fernández, B.; Borrego Varillas, R.; Hernández García, C.; Pérez Hernández, J.A.; Romero Vázquez, C. *El láser: La luz de nuestro tiempo*; Globalia Artes Gráficas, 2010.
- [4] Zewail, A. H. *Pure and Applied Chemistry* 2000, 72(12), 2219-2231.
- [5] Peon, J.; Zewail, A. H. *Chemical Physics Letters* 2001, 348, 255-262.
- [6] Yang, H.; Zhang, J.;(...); Yu, W.; Sheng, Z. M. *Physical Review E* 2003, 67, 015401(R), 154011-154014.
- [7] Akozbek, N.; Iwasaki, A.; Becker, A.; Scalora, M.; Chin, S. L.; Bowden, C. M. *Phys. Rev. Lett.* 2002, 89(14), 143901, 143901/1-143901/4.
- [8] Théberge, F.; Akozbek, N.; Liu, W.; Gravel, J-F.; Chin, S. L. *Opt. Commun.* 2004, 245, 399-405.
- [9] Backus, S.; Peatross, J.; Zeek, Z. *Optics Letters* 1996, 21(9), 665-667.
- [10] Liu, Y.; Durand, M.; Houard, A.; Forestier, B.; Couairon, A.; Mysyrowicz, A. *Opt. Commun.* 2011, 284(19), 4706-4713.
- [11] Liu, X. ; Lu, X.; Du, Z.; Ma, J.; Li, Y.; Zhang, J. *Chinese Phys. B.* 2015, 24(3), 034207.
- [12] Suntsov, S.; Abdollahpour, D.; Papazoglou, D. G.; Tzortzakis, S. *Phys. Rev. A* 2010, 81(3), 033817.
- [13] Rullière, C. *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments*; 2nd Ed. Springer-Verlag New York, 2005.
- [14] Diels, J.; Rudolph, W. *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*; 2nd Ed. Elsevier, 2006.

- [15] Ennejah, T.; Attia, R. Chap.15 Mode Locked Fiber Lasers. In Arof, H.; Wadi Harun, S. (Eds.) *Current Developments in Optical Fiber Technology*; InTech, 2013; pp 405-426.
- [16] Krausz, F.; L'Huillier, A.; Zheltikov, A. Nonlinear Optics. In Träger, F. (Ed.) *Handbook of Lasers and Optics*; 2nd Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012; pp 161-240.
- [17] Bahaa, E. A.; Malvin, C. T. *Fundamentals of Photonics*, Ed. John Wiley & Sons, 1991.
- [18] Galvez, E.J. *Gaussian Beams*; Colgate University, 2009.
- [19] Feng, S.; Winful, H. G. *Optics Letters* 2001, 26(8), 485-487.
- [20] Chin, S. L. *Femtosecond Laser Filamentation*; Ed. Springer-New York, 2010.
- [21] Couairon, A.; Mysyrowicz, A. *Phys. Rep.* 2007, 441(2-4), 47-189.
- [22] Spence, D. E.; Kean, P.N.; Sibbet, W. *Optics Lett.* 1991, 16, 42.
- [23] Asaki, M. T.; Huang, C. P.; Garvey, D.; Zhou, J.; Kapteyn, H.; Murnane, M. M. *Optics Lett.* 1993, 18, 977.
- [24] Strickland, D.; Mourou, G. *Optics Commun.* 1985, 56(3), 219-221.
- [25] Pessot, M.; Squier, J.; Mourou, G.; Vaillancourt, G. *Optics Lett.* 1989, 14, 797.
- [26] Montero, R. *Estudio de la dinámica electrónica ultrarrápida del naftaleno y sus derivados*. Ph.D. Thesis, Universidad del País Vasco, Leioa, 2010.
- [27] Lindlein, N.; Leuchs, G. Wave Optics. In Träger, F. (Ed.) *Handbook of Lasers and Optics*; 2nd Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012; pp 89-158.
- [28] Montero, R; Ovejas, V.; Fernández-Fernández, M.; Peralta Conde, A.; Longarte, A. *Chem. Phys.* 2014, 141, 014303.
- [29] Wiley, W. C.; McLaren, I. H. *Rev. Sci. Instrum.* 1955, 26, 1150.