

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Física



**DINÁMICA DE PREDISOCIACIÓN Y CONTROL DE
LA FOTOIONIZACIÓN DE YODURO DE METILO
CON PULSOS LÁSER DE FEMTOSEGUNDOS**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

Grégory Gitzinger

Bajo la dirección de los doctores

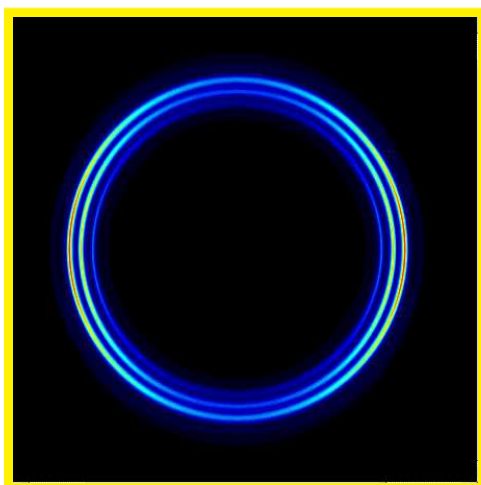
**Luis Bañares Morcillo
Rebeca de Nalda Mínguez**

Madrid, 2013



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA I



Dinámica de predisociación y control de la fotoionización de yoduro de metilo con pulsos láser de femtosegundos

Memoria presentada por
Grégory Gitzinger

Para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas

Directores:

Dr. Luis Bañares Morcillo
Dra. Rebeca de Nalda Mínguez

Madrid, Octubre 2012

Agradecimientos

El presente trabajo de investigación se ha realizado en el Departamento de Química Física I y en el CAI de Espectroscopia Multifotónica y de Femtosegundo de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la supervisión de la Dra. Rebeca de Nalda Mínguez (CSIC) y el Dr. Luis Bañares Morcillo (UCM).

Las primeras palabras de agradecimiento van destinadas a mis directores de Tesis, la Dra. Rebeca de Nalda y el Dr. Luis Bañares. En primer lugar, debo agradecer la oportunidad que me han brindado para poder profundizar mis conocimientos en el mundo de la femtoquímica. Su afán de conocimientos nuevos y su rigor científico han sido para mí un modelo a seguir en el desarrollo de mi trabajo. Las cualidades que habéis demostrado a lo largo de estos años, especialmente la paciencia para transmitir vuestros conocimientos y la autonomía que me habéis dado en el desarrollo experimental, han posibilitado mi crecimiento a nivel científico y humano. También he de mostrar mi gratitud por vuestro apoyo para realizar una estancia de dos meses en el sitio donde continuaré mi labor profesional en los próximos años.

La realización de este trabajo no hubiera sido posible sin la constante ayuda de mi compañera de experimento, María Eugenia Corrales. No sólo hemos intercambiado opiniones científicas sino que, además, a nivel personal, te has convertido en amiga y confidente. Lo que hemos compartido estos años quedará en mí como una experiencia inolvidable. Al Dr. Vincent Lorient por compartir conmigo sus conocimientos físicos e informáticos sobre los experimentos; el capítulo 4, en particular, hubiera resultado imposible sin el desarrollo experimental realizado y la inestimable ayuda prestada por Vincent. También he de agradecer la participación de Garikoitz Balerdi en los últimos experimentos del capítulo 3. Quiero dar las gracias al Dr. Jesús González Vázquez por la aportación teórica que ha ayudado a la comprensión de los mecanismos estudiados en el capítulo 3.

Mi formación inicial en los experimentos resueltos en tiempo se la debo a los compañeros con los que empecé este trabajo, y que se encuentran ahora en otros lugares. A Judith Durá, que se convirtió en la Dra. Judith Durá, y al Dr. Gabriel Amaral, que me han transmitido sus conocimientos en la técnica de cartografía de velocidades y los láseres de femtosegundos.

También me gustaría mencionar a los compañeros de laboratorio, los Drs. Jesús González, Luis Rubio-Lago y Andrés Arregui por los buenos momentos compartidos y, especialmente, a los “nanos”, Javier Rodríguez y Marta González: aunque no vivimos en la misma escala temporal, hemos podido coincidir en el tiempo en el lab. Siempre habéis estado dispuestos a prestarme

ayuda con la parte técnica cuando lo necesité y, por ello y por el buen ambiente creado en el laboratorio, muchas gracias.

Uno de los elementos clave de los experimentos presentados en este trabajo es el sistema láser de femtosegundos. En este sentido, todo el equipo de *LASING S.A.* y, en particular, Valentín Guadaño se merecen un especial agradecimiento, por hacer que el sistema láser de femtosegundos se encontrase siempre en perfectas condiciones de funcionamiento.

Al equipo de la empresa *FASTLITE* que me ha acogido durante dos meses en el ámbito del proyecto europeo FASTQUAST, me ha enseñado el funcionamiento del dispositivo *Dazzler* y me ha dado su confianza para el futuro, ofreciéndome la oportunidad de seguir trabajando en el mundo de la instrumentación para láseres de femtosegundos.

A mi familia que, aun estando lejos, me aporta su apoyo moral incondicional en los momentos difíciles. Muchas gracias por haber intentado entender a qué me dedicaba y por tener siempre una palabra amable que me da ánimo, incluso en los peores momentos. Tengo que dedicar una especial mención a la que ha compartido en primera persona esta aventura conmigo y sin cuya presencia y apoyo diario, no hubiera sido posible terminar esta Tesis. Solenne, muchas gracias por todo.

A todos mis amigos de la Facultad de Ciencias Químicas (Antonio, María, Andrea, Carlos, Fátima, Pedro, Vir, el equipo de fútbol de orgánica, . . .), que me acogieron con los brazos abiertos cuando apenas hablaba unas palabras de español.

Sería imposible citar a todas las personas que, de un modo u otro, han contribuido a la realización de este trabajo. A todas ellas, les pido que me disculpen por no mencionarlas.

Este trabajo ha sido financiado por el CSIC a través del proyecto europeo ITN FASTQUAST PITN-GA-2008-214962 y por el Ministerio de Ciencia e Innovación con los proyectos CTQ2008-02578/BQU y Consolider SAUUL CSD2007-00013.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Procesos fotoquímicos: fotodisociación y fotoionización moleculares	5
1.1.1. Superficies de energía potencial	5
1.1.2. Interacción luz-materia y reglas de selección	8
1.1.3. Intersecciones cónicas	10
1.1.4. Fotodisociación y fotoionización molecular como respuesta a la excitación	11
1.1.5. Formación de las esferas de Newton	16
1.1.6. Cinemática de la fotodisociación molecular	17
1.1.7. Distribución angular de los productos	19
1.1.8. Cartografía de velocidades	22
1.2. Femtoquímica	27
1.2.1. Cinética y dinámica del movimiento de los átomos en una reacción química	27
1.2.2. Cronometraje de la reacción química	31
1.2.3. Características de los pulsos láser de femtosegundos	33
1.3. Control de reacciones fotoquímicas	37
Bibliografía	43
2. Sistema experimental	50
2.1. Sistema láser de femtosegundos	50
2.1.1. Oscilador láser de femtosegundos de <i>Ti:zafiro</i>	51
2.1.2. El amplificador	56
2.1.3. Control de la fase mediante el generador acusto-óptico <i>Dazzler</i>	61
2.1.4. Caracterización de los pulsos láser de femtosegundos	68
2.1.5. Procesos no lineales y generación de nuevas longitudes de onda	78
2.1.6. Solapamiento espacial de los pulsos láser de bombeo y sonda	87

2.2.	Máquina de cartografía de velocidades	91
2.2.1.	Descripción de la máquina de vacío	91
2.2.2.	Válvula piezoeléctrica	94
2.2.3.	Sistema de detección de imágenes de partículas cargadas con cartografía de velocidades (<i>velocity mapping</i>)	95
2.2.4.	Sincronización del experimento y adquisición de datos	126
2.3.	Metodología de un experimento de bombeo y sonda	129
	Bibliografía	130
3.	Predisociación resuelta en tiempo del CH₃I a través de la banda <i>B</i>	134
3.1.	Introducción	134
3.1.1.	Fotoquímica del CH ₃ I	134
3.1.2.	Espectro de absorción de la banda <i>B</i> del CH ₃ I y resultados anteriores de predisociación	138
3.1.3.	Organización del estudio de la predisociación resuelta en tiempo del CH ₃ I en la banda <i>B</i>	142
3.2.	Metodología experimental	144
3.2.1.	Condiciones de expansión del gas	144
3.2.2.	Montajes ópticos	145
3.2.3.	Caracterización temporal de los pulsos láser de femtosegundos	147
3.3.	Detección del ión padre	150
3.3.1.	Detalles metodológicos	150
3.3.2.	Resultados con detección de iones CH ₃ I ⁺	155
3.3.3.	Resultados con detección de fotoelectrones en correlación con CH ₃ I ⁺	158
3.4.	Detección del fragmento yodo	170
3.4.1.	Metodología experimental	170
3.4.2.	Resultados con detección de iones	175
3.4.3.	Resultados con detección de fotoelectrones	191
3.5.	Detección del fragmento metilo	195
3.5.1.	Metodología experimental	195
3.5.2.	Resultados	199
3.6.	Discusión	217
3.7.	Conclusiones	224
	Bibliografía	225
4.	Control de la fotoionización del CH₃I con pulsos láser ultracortos moldeados	229
4.1.	Introducción	229

4.2.	Metodología	236
4.2.1.	Descripción matemática de las etapas de moldeado de pulsos láser ultracortos	236
4.2.2.	Descripción y alineamiento de la línea 4-f de dispersión nula	238
4.2.3.	Modulador espacial de luz SLM	243
4.2.4.	Caracterización temporal de pulsos láser moldeados	251
4.3.	Resultados y discusión	256
4.3.1.	Detalles metodológicos	256
4.3.2.	Espectro de fotoelectrones del CH ₃ I y su dependencia con la longitud de onda de excitación	258
4.3.3.	Resultados del efecto del moldeado de pulsos	263
4.4.	Conclusiones	281
	Bibliografía	281
5.	Conclusiones Generales	285
A.	Descripción del programa de adquisición	289
A.1.	Introducción	289
A.1.1.	Sincronización de los dispositivos	289
A.1.2.	Programas de adquisición anteriores	291
A.1.3.	Características del nuevo programa de adquisición	291
A.2.	Algoritmos de los experimentos automatizados	295
A.2.1.	Experimento resuelto en tiempo	295
A.2.2.	Caracterización del haz molecular	296
A.2.3.	Control de reacciones fotoquímicas	297
A.3.	Códigos fuente	297
A.3.1.	Interfaz de comunicación entre el programa Davis 6.2 y MATLAB	299
A.3.2.	Control de los dispositivos externos	302
A.3.3.	Ejemplos de experimentos automatizados: experimento resuelto en tiempo	303
A.4.	Conclusiones	306
B.	Descripción del programa de análisis	307
B.1.	Proceso de ajuste numérico	309
B.2.	Análisis bidimensional aplicado a la evolución de la energía cinética de los fragmentos en función del tiempo de retraso	311
B.3.	Análisis tridimensional aplicado a la evolución de la anisotropía en función del tiempo de retraso	313

B.4. Análisis global de varios conjuntos de datos experimentales en un solo proceso de ajuste	314
C. Alineamiento de la línea 4-f de dispersión nula	316
Lista de publicaciones	323
Contribuciones a Congresos relacionados con la Tesis Doctoral	325

Capítulo 1

Introducción

Uno de los principales problemas que se plantean los químicos a la hora de describir una reacción fotoquímica en detalle atañe a los mecanismos de redistribución de la energía depositada en el sistema y a la dinámica de los movimientos de los núcleos y electrones en el seno de la molécula que suelen ocurrir en escalas temporales ultracortas.

Los pulsos láser de femtosegundos son rayos de luz coherente de duración del orden del femtosegundo (10^{-15} s). Durante este tiempo tan breve los núcleos de los átomos aparecen virtualmente inmóviles. Esta extrema brevedad ofrece la oportunidad de iniciar y observar procesos que ocurren durante una reacción fotoquímica resueltos en el tiempo. Metafóricamente hablando, los experimentos realizados con pulsos láser ultracortos son análogos a las fotografías obtenidas con una cámara de alta velocidad donde el tiempo parece detenerse. Una fotografía muy conocida debida a Harold Edgerton [1] se muestra en la Figura 1.1, donde aparece un fotograma de una manzana que explota en el momento en que es atravesada por una bala. Obteniendo distintos fotogramas a distintos tiempos es posible construir la “película” de los acontecimientos que suceden antes, en el momento y después de la explosión. Esta “película” en “cámara lenta” nos proporcionaría todos los detalles dinámicos de la explosión resueltos en el tiempo.

Un experimento químico similar a la explosión de la manzana es la observación de una molécula que se está disociando; la Figura 1.2 es una ilustración de dicho experimento resuelto en tiempo con un pulso láser de bombeo (excitación) y otro de sonda (detección); esta medida fue realizada por primera vez por Dantus, Rosker y Zewail en 1987 cuando estudiaron la fotodisociación en fase gaseosa resuelta en tiempo de la molécula de ICN con pulsos láser de femtosegundos [2]. En este experimento, un pulso láser de longitud de onda en el ultravioleta juega el papel de la bala, excitando electrónicamente la molécula ICN a una superficie de energía potencial repulsiva y se usan pulsos láser de

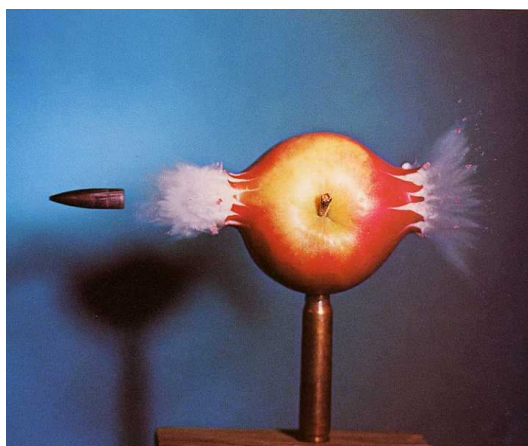


Figura 1.1: Fotografía tomada por el Dr. Harold Edgerton de una manzana en el momento de explotar justo después de haber sido atravesada por una bala.

sonda retrasados temporalmente para medir la formación del fragmento CN en función del tiempo. La relevancia de estos experimentos se vio recompensada una década después con el Premio Nobel de Química de 1999, otorgado a Ahmed H. Zewail “por sus estudios sobre los estados de transición de las reacciones químicas mediante la espectroscopia de femtosegundos” [3], dando lugar, a su vez, al nacimiento de la Femtoquímica como nueva disciplina científica dentro de la Química.

En paralelo a la caracterización de reacciones fotoquímicas con el cronometraje de la reacción y la detección de estados de transición, el control de dichas reacciones fotoquímicas ha sido un sueño para los químicos desde los primeros tiempos de la fotoquímica. En lugar de usar un simple pulso láser ultracorto para iniciar la reacción, se pueden utilizar pulsos láser moldeados, con estructuras temporales diversas y apropiadas para lograr un determinado objetivo, como cambiar el rendimiento de los productos finales favoreciendo a uno frente a otros o aumentar la probabilidad de un determinado proceso. Se han obtenido resultados impresionantes en varios experimentos, por ejemplo, prohibiendo totalmente ciertos procesos, como la absorción a dos fotones, empleando pulsos oscuros (en inglés *dark pulses*¹) [4], o por el contrario, aumentando la eficiencia de este proceso [5], o controlando los *ratios* de los procesos de fotoionización disociativa/fotoionización directa en más de un orden de magnitud [6]. Varios esquemas de control se han desarrollado en los últimos años, empleando, en la mayor parte de los casos, pulsos moldeados para controlar una gran variedad de sistemas, siendo uno de los métodos de referencia el denominado control

¹Es decir, pulsos láser moldeados de tal forma que una determinada transición se ve totalmente cancelada.

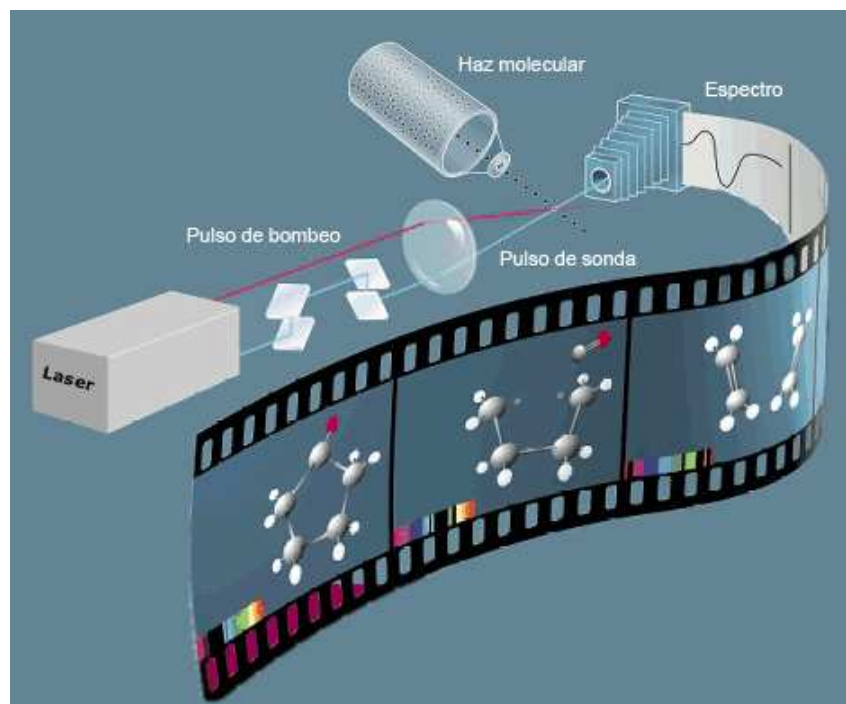


Figura 1.2: Fotogramas de una reacción fotoquímica, utilizando pulsos láser de bombeo (excitación) y sonda (detección) para resolver en tiempo los procesos involucrados. Tomado de la Ref. [7].

cuántico adaptativo con pulsos óptimos [6].

En esta Tesis Doctoral se han realizado experimentos de predisociación molecular resuelta en tiempo con pulsos láser de femtosegundos y técnicas de imágenes de iones y fotoelectrones y de control de la fotoionización molecular con pulsos láser de femtosegundos moldeados. La molécula elegida para ambos estudios ha sido el yoduro de metilo, CH_3I . Una breve introducción a esta molécula será presentada más adelante en el capítulo 3. Para la realización de los experimentos descritos, se han mejorado diferentes aspectos de la máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones existente en el laboratorio, implementando la detección de imágenes de fotoelectrones y mejorando los sistemas de adquisición de datos y se ha puesto a punto un montaje óptico para el moldeado de pulsos láser de femtosegundos (PS, del inglés, *pulse shaper*) basado en una línea 4-f de dispersión nula y un modulador espacial de luz (SLM, del inglés, *Spatial Light Modulator*).

La memoria está estructurada de la siguiente manera:

- **Capítulo 1, *Introducción General*:** Recoge una presentación de los aspectos más relevantes de los procesos fotoquímicos; en particular, las

características más importantes de la fotodisociación y fotoionización moleculares, los fundamentos de la Femtoquímica y del control de reacciones fotoquímicas y la descripción de las características de los pulsos láser de femtosegundos.

- **Capítulo 2, *Sistema experimental***: Se describe el sistema láser de pulsos ultracortos empleado en los experimentos de este trabajo, la máquina de haces moleculares con el sistema de detección de imágenes de iones y fotoelectrones mediante cartografía de velocidades y la metodología empleada para la realización de los experimentos.
- **Capítulo 3, *Predisociación resuelta en tiempo del CH_3I a través de la banda B***: Tras una introducción a la fotoquímica de la molécula de CH_3I , donde se describe la literatura previa, el capítulo se estructura en tres secciones donde se ha estudiado la predisociación de esta molécula empleando láseres de femtosegundos en combinación con cartografía de velocidades con imágenes de iones y fotoelectrones. En la primera de las secciones se ha estudiado la predisociación utilizando detección resuelta en tiempo de la molécula ión padre CH_3I^+ , mientras que en las secciones segunda y tercera se ha llevado a cabo la detección resonante de los fragmentos libres I y CH_3 , respectivamente, mediante el uso de esquemas de ionización multifotónica resonante (REMPI, del inglés, *Resonance Enhanced Multiphoton Ionization*), o no resonante de los fragmentos CH_3 con un láser centrado a ≈ 800 nm.
- **Capítulo 4, *Control de la fotoionización del CH_3I por medio de pulsos láser ultracortos moldeados***: Este capítulo se inicia con una descripción del dispositivo de moldeo de pulsos láser de femtosegundos puesto a punto en este trabajo. Se describe en detalle el alineamiento del dispositivo y la caracterización de los pulsos moldeados. A continuación se presentan los resultados obtenidos del control de la fotoionización de la molécula de CH_3I mediante el uso de pulsos láser moldeados centrados a 540 nm.
- **Capítulo 5, *Conclusiones generales***: En este capítulo se presentan de forma global las conclusiones más importantes de este trabajo de Tesis Doctoral.

1.1. Procesos fotoquímicos: fotodisociación y fotoionización moleculares

En esta primera sección se presentan conceptos básicos sobre fotodisociación y fotoionización molecular, con una descripción de las superficies de energía potencial del sistema molecular, las reglas de selección para las transiciones inducidas por absorción de uno o varios fotones y las esferas de Newton características de todo proceso de fotodisociación o fotoionización molecular. Se describirá también la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones y fotoelectrones, metodología experimental elegida en este trabajo para la caracterización de los procesos moleculares estudiados.

1.1.1. Superficies de energía potencial

Los sistemas moleculares se describen en el formalismo mecanocuántico por medio de una función de onda que contiene toda la información necesaria para la caracterización del sistema y obedece la ecuación de Schrödinger. El hamiltoniano completo de un sistema molecular compuesto por núcleos y electrones es

$$H(r, R) = T_N + T_e + V \quad (1.1)$$

y consiste en la suma de la energía cinética de los núcleos T_N y la de los electrones T_e y de un término de energía potencial

$$V = V_{eN} + V_e + V_N \quad (1.2)$$

correspondiente a las interacciones coulombianas entre los electrones y los núcleos (V_{eN}), entre los electrones (V_e) y entre los núcleos (V_N). En la ecuación (1.1), r y R hacen referencia a las coordenadas de los electrones y de los núcleos, respectivamente. En esta expresión se desprecian los términos del hamiltoniano relacionados con el espín y con la rotación.

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, utilizada para conocer los distintos estados posibles del sistema molecular,

$$H(r, R)\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (1.3)$$

donde E representa la energía del sistema, no tiene, en general, solución analítica a excepción del átomo H y de los átomos hidrogenoides.

En el caso de moléculas, la aproximación de Born-Oppenheimer permite una simplificación importante de la ecuación, lo cual conduce a una representación más intuitiva de la estructura. La principal suposición realizada en dicha aproximación se basa en que el movimiento de los núcleos es mucho más lento

que el movimiento de los electrones, debido a la gran diferencia de masa entre ellos (m_N/m_e es del orden de 2000 o mayor). Basándonos en esta aproximación, es posible plantear y resolver una ecuación de Schrödinger electrónica, considerando una configuración fija de los núcleos, lo que proporciona la energía electrónica de la molécula para esa configuración nuclear. En esta aproximación, la función de onda total del sistema se puede expresar como el producto de una función de onda electrónica $\Psi_e(r, R)$, que dependerá de las coordenadas r de los electrones y de los núcleos R , y una función de onda nuclear $\Psi_N(R)$, relacionada únicamente con las coordenadas nucleares. La ecuación de Schrödinger electrónica debe resolverse para distintas configuraciones de los núcleos R , para obtener la función $E_e(R)$. El conjunto de valores obtenidos $E_e(R)$ se denomina superficie de energía potencial (SEP). Una superficie de energía potencial constituye una representación matemática que relaciona la estructura molecular con la energía resultante. Es importante notar que para un sistema molecular de N núcleos, existen $3N-6$ grados de libertad ($3N-5$ para moléculas lineales), y, por tanto, la superficie de energía potencial será un espacio de $3N-6$ (o $3N-5$) dimensiones. El uso de SEPs proporciona un método especialmente útil para el tratamiento de muchos problemas de interés químico; por ejemplo, una reacción química puede visualizarse como el movimiento de los núcleos de un sistema molecular en una superficie de energía potencial.

Para el tratamiento de la función de onda de los núcleos, la suma de los potenciales nucleares V_N y $E_e(R)$ puede verse como un potencial efectivo dentro del cual se mueven los núcleos. La ecuación de Schrödinger para los núcleos viene dada entonces por

$$H(R)\Psi_N(R) = [T_N + E_e(R) + V_N(R)]\Psi_N(R) = E\Psi_N(R) \quad (1.4)$$

Este formalismo mecanocuántico conduce a la representación habitual que tenemos de un sistema molecular formado, por ejemplo, por dos átomos, ilustrado esquemáticamente en la Figura 1.3, donde pueden apreciarse distintas formas de curvas de energía potencial correspondientes al estado electrónico fundamental y varios estados electrónicos excitados con diferentes propiedades.

Como ya dijimos anteriormente, un sistema molecular con N núcleos posee $3N-6$ (o $3N-5$) grados de libertad nucleares. En el caso de la molécula de CH_3I , un trompo simétrico alargado que se ha estudiado en este trabajo, esto corresponde a 9 dimensiones. En general, los cálculos no pueden realizarse con un número tan elevado de grados de libertad, y se suele reducir el análisis a un número más bajo de grados de libertad, uno o dos, siendo estos los más adecuados para describir el proceso de interés (para la molécula de CH_3I ,

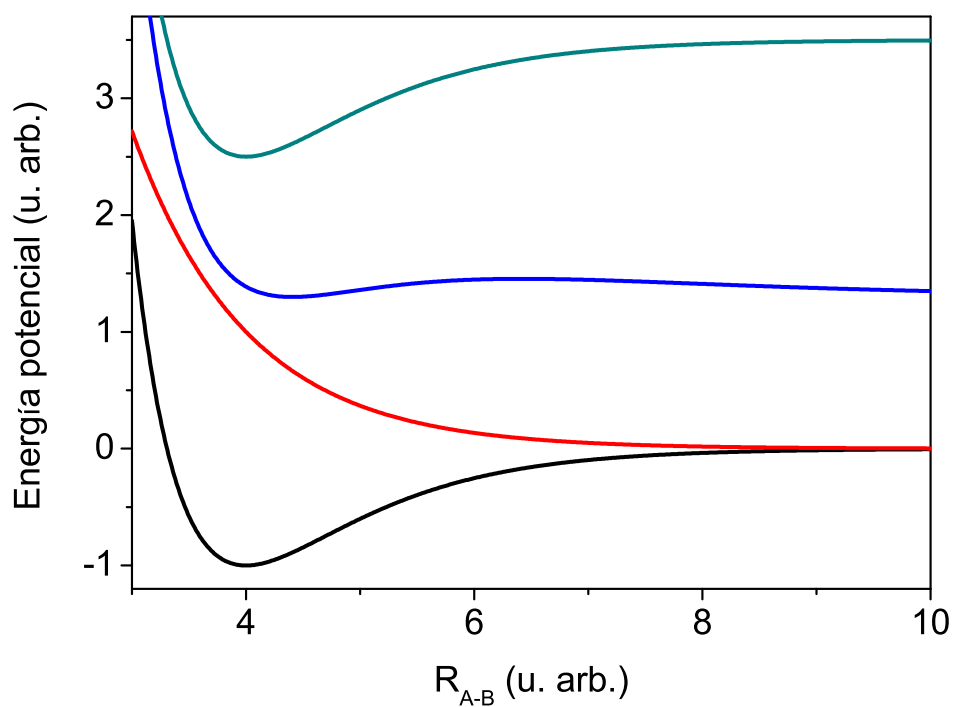


Figura 1.3: Ejemplos de curvas de energía potencial para una molécula diatómica AB . R_{AB} es la distancia internuclear de la molécula. Pueden observarse en el diagrama estados enlazantes (estado fundamental, de color rojo, y excitado, de color verde), repulsivos (estado excitado, de color rojo) y semi-ligados (excitado, de color azul).

se suele considerar la coordenada C-I como coordenada principal de reacción cuando se rompe la molécula a lo largo de este enlace).

Como se ha mencionado anteriormente, las superficies de energía potencial representan una herramienta muy útil a la hora de interpretar los mecanismos involucrados durante un proceso químico, y en particular, de disociación. En efecto, las moléculas se desplazan en estos “camino” multidimensionales, y la función que describe el sistema evoluciona siguiendo la curvatura de la superficie sobre la cual se encuentra.

El proceso de excitación de una molécula por uno o varios fotones, al contrario, provoca una ruptura en la evolución libre de la molécula: mediante la absorción de uno o varios fotones, generalmente en la región visible o ultravioleta, se produce una transición entre dos estados electrónicos. La transición resultante puede considerarse instantánea con respecto a la escala temporal del movimiento de los núcleos, y así la configuración nuclear queda “congelada” durante la absorción de luz. De esta manera, la transición se representa como una línea vertical en el diagrama de energía (Principio de Franck-Condon). La probabilidad de transición desde el estado inicial al estado final (excitado) está relacionada con una serie de factores. Dos de ellos (el momento dipolar de transición y el solapamiento de las funciones de onda nucleares de los estados inicial y final) tienen una importancia crucial en la intensidad de la transición.

1.1.2. Interacción luz-materia y reglas de selección

En este apartado presentamos algunas bases conceptuales importantes que serán útiles para tratar el problema de la interacción coherente entre un sistema molecular y un campo electromagnético. Un tratamiento riguroso del problema de una partícula material interactuando con la luz necesita una teoría donde tanto el sistema material como el campo electromagnético estén cuantizados. En general, puede utilizarse una versión simplificada de la teoría mecanocuántica, tratando el campo electromagnético de manera clásica; este modelo se denomina semiclásico. Estos modelos, cuántico o semiclásico, proporcionan una visión completa de la interacción luz-materia. Este apartado se limita a examinar los principios fenomenológicos necesarios para una descripción suficiente de la interacción, como la ley de Beer-Lambert, o las reglas de selección, lo cual permite una mejor comprensión de los resultados obtenidos en este trabajo.

Desde un punto de vista macroscópico, la interacción luz-materia suele caracterizarse según la ley de Beer-Lambert, que establece la disminución de la intensidad de una radiación incidente que atraviesa un determinado medio de espesor d y densidad ρ según,

$$I(z) = I_0 e^{-\sigma(\omega)\rho z} \quad (1.5)$$

donde z es el eje de propagación de la luz, I_0 es la intensidad en $z = 0$, ρ es la densidad del sistema material y $\sigma(\omega)$ la sección eficaz de absorción, que depende de las características del medio y de la frecuencia angular ω de la radiación, y es independiente de la intensidad de la misma.

El elemento clave de la ecuación (1.5) reside en el término de sección eficaz de absorción $\sigma(\omega)$: esta magnitud proporciona detalles sobre la interacción entre la luz y el sistema material. Su significado físico es la probabilidad de que suceda la transición desde un estado inicial a un estado final del sistema material, conocido también como acoplamiento óptico entre ambos estados. Ya centrandó el análisis en sistemas moleculares y de manera general, cuando un fotón se acerca a una molécula se produce una interacción entre el campo eléctrico asociado a la molécula y el campo eléctrico asociado a la radiación. Esta interacción puede conducir a un proceso en el que la molécula absorbe el fotón, el cual deja de existir y transfiere su energía a la molécula, produciendo una variación en su estructura. Si el cambio ocurre en la estructura electrónica, esta variación se ve reflejada en la modificación de la ocupación de los orbitales moleculares que conforman la configuración electrónica del sistema. Se dice que la molécula se polariza debido al campo eléctrico, generándose un momento dipolar de transición, siempre paralelo al campo externo. El momento dipolar de transición d_{fi} se puede calcular a partir de la integral del producto de las funciones de onda electrónicas Ψ_e de los estados inicial (i) y final (f) de la transición y del operador momento dipolar (D) de la radiación electromagnética

$$d_{fi} = \langle \Psi_e^f | D | \Psi_e^i \rangle \quad (1.6)$$

Por otra parte, la probabilidad de transición desde el estado inicial al estado final está directamente relacionada con el solapamiento de las funciones de onda nucleares: para caracterizar este efecto, se suele utilizar el principio de Franck-Condon [8]. Clásicamente, el principio de Franck-Condon indica que la transición electrónica más probable es aquella que tiene lugar sin cambios importantes en la posición de los núcleos de la entidad molecular donde la transición involucrada se denomina transición vertical. Esto es debido a que la transición electrónica provocada por la radiación electromagnética ocurre muy deprisa en comparación con el movimiento nuclear, como se ha mencionado anteriormente, por lo que los núcleos permanecen prácticamente congelados durante la transición. El principio de Franck-Condon se escribe matemáticamente según la siguiente ecuación:

$$\sigma(\omega) \propto \langle \Psi_N^f | \Psi_N^i \rangle \quad (1.7)$$

donde $\langle \Psi_N^f | \Psi_N^i \rangle$ se denomina factor de Franck-Condon y corresponde al solapamiento de las funciones de onda nucleares de los estados inicial y final.

Así, basándose en la aproximación de Born-Oppenheimer (los movimientos de los electrones son mucho más rápidos que los de los núcleos de los átomos), el principio de Franck-Condon establece que, durante la transición electrónica, un cambio de un nivel de cierta energía vibracional a otro es probable si las dos funciones de onda vibracionales solapan de manera significativa.

Existe una multitud de reglas de selección que vienen determinadas por la mecánica cuántica según la ecuación (1.6). Por ejemplo, una transición a un fotón está permitida por espín si no se modifican las orientaciones relativas de los espines del sistema. En otras palabras, el espín total S no puede sufrir variación ($\Delta S = 0$). Al contrario, cuando durante una transición el espín de la molécula cambia, se dice que dicha transición está prohibida por espín. Esta regla es muy rigurosa y las bandas correspondientes a transiciones que violan esta regla son, en general, muy débiles. La simetría de los estados inicial y final también juega un papel importante en la probabilidad de transición: en este caso, se dice que las transiciones están permitidas o prohibidas por simetría.

La absorción de radiación electromagnética que se produce en la excitación de un electrón desde un estado cuántico molecular inferior a otro superior es el primer paso de un largo camino hasta la obtención del producto fotoquímico final. Obviamente, la molécula electrónicamente excitada es inestable respecto al estado fundamental, por lo que buscará alguna forma de perder la energía de excitación para volver a un estado más estable (de menor energía). Para ello, pueden producirse una multitud de procesos que suelen clasificarse en dos grandes grupos: procesos fotofísicos y procesos fotoquímicos. Un proceso fotofísico se distingue de uno fotoquímico en que éste supone únicamente un cambio en el estado cuántico de la molécula, sin que se produzca ninguna modificación en su naturaleza química, mientras que en un proceso fotoquímico el producto es una especie química definida (un mínimo relativo o absoluto en una superficie de energía potencial), distinta de la especie química de partida.

En realidad, hay muchas vías posibles de desexcitación tanto fotoquímica como fotofísica. La más favorable dependerá del tipo de molécula, de la naturaleza de los estados excitados implicados y de las características de sus superficies de energía potencial. Estos caminos de desexcitación acostumbra a ser procesos muy rápidos. El trabajo presentado en esta Tesis Doctoral se centra en el estudio de procesos fotoquímicos de disociación.

1.1.3. Intersecciones cónicas

En el contexto de la aproximación de Born-Oppenheimer, la fotoquímica adiabática se define como un proceso que transcurre a través de una única superficie de energía potencial; por ejemplo, la disociación de una molécula excitada por luz ultravioleta puede realizarse sin cambio de superficie de energía

potencial. En contraposición, la fotoquímica no adiabática se define como un proceso que se inicia en la superficie de energía potencial de un estado excitado y finaliza, como resultado de una transición no radiativa, en la superficie de energía potencial de otro estado electrónico, pudiendo ser el estado fundamental u otro estado excitado.

Estos puntos de cruce entre estados son muy importantes para la comprensión de los fenómenos fotoquímicos en el sentido de que son los responsables de la posible formación de varios productos: una región de intersección entre dos estados electrónicos diferentes puede permitir conectar ambos estados de modo que se puedan seguir diversos caminos de reacción para conducir a diferentes fotoproductos. La descripción de las zonas de cruce entre diferentes superficies requiere métodos especiales, ya que la aproximación de Born-Oppenheimer deja de ser válida.

Teller [9] fue el primero que señaló que el lugar más probable para que ocurra una conversión interna es en los cruces entre superficies. Zimmerman [10] y Michl [11] fueron los primeros en sugerir, de forma independiente, que ciertos fotoproductos se originan gracias a la conversión interna en un cruce entre superficies. Este cruce toma la forma de una intersección cónica (del inglés, *conical intersection*), donde las dos superficies que interactúan forman un doble cono en la región en que sus energías están degeneradas. Tanto Zimmerman como Michl utilizaron el término embudo (*funnel*) o doble-embudo (*bi-funnel*) para describir esta característica. Para que se produzca esta intersección se deben cumplir dos condiciones: que la energía de los dos estados implicados, calculadas sin tener en cuenta la interacción entre ellos, sea la misma, y que la interacción entre ellos sea nula.

Las intersecciones cónicas no son, como se pensaba inicialmente, eventos exóticos en las superficies de energía potencial, sino que aparecen con mucha frecuencia y gobiernan, en general, el desarrollo de las reacciones fotoquímicas.

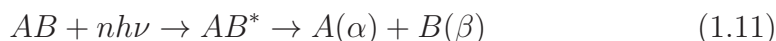
1.1.4. Fotodisociación y fotoionización molecular como respuesta a la excitación

Tras la excitación por medio de uno o varios fotones, el sistema molecular evoluciona con el tiempo desde un estado excitado inicial hacia el estado final. En este apartado, nos centramos en los mecanismos que dan lugar a la formación de varios fragmentos a partir de la molécula excitada; estos procesos se denominan fotodisociación, en el caso de ruptura en varios fragmentos atómicos o moleculares, y fotoionización, cuando conducen a la formación de un ión y un electrón. Una combinación de estas dos vías de evolución es posible y se conoce como ionización disociativa: consiste en un proceso de fotoionización

en una primera etapa seguido por la ruptura de enlace del ión resultante en un fragmento neutro y un fragmento iónico. Las reacciones correspondientes a los procesos mencionados son las siguientes:



Se pueden describir los procesos de fotoionización y fotodisociación de forma general como una ruptura en dos cuerpos



donde A y B son fragmentos moleculares, átomos o electrones, y α y β son los correspondientes estados (traslacional, electrónico, rotacional, vibracional) de las especies A y B, respectivamente. En el caso de que A o B sea un átomo, no existen estados rotacionales y vibracionales; cuando se trata de una fotoionización, A o B es un electrón y, por tanto, sólo puede tener excitación traslacional.

De manera general, un proceso de ruptura (fotodisociación y/o fotoionización) se inicia cuando la radiación electromagnética interacciona con la molécula. Si la energía absorbida supera la energía de alguno de los enlaces o el potencial de ionización de la molécula, entonces éstos son, a continuación, susceptibles de sufrir una ruptura, lo que da origen a una serie de fragmentos que se forman en estados cuánticos definidos y con una energía cinética determinada. Esta energía cinética es la resultante del reparto entre todos los fragmentos de la energía sobrante total, constituida por la energía interna de la molécula de partida y la energía aportada por la radiación, a la que hay que sustraer la energía necesaria para romper el enlace o para arrancar un electrón, y las energías internas de los fragmentos resultantes. A cada una de las combinaciones de estados de los fragmentos se le suele llamar *canal de disociación* o *canal de fotoionización*. Para cada canal, los fragmentos son desprendidos en todas las direcciones del espacio desde un origen común con un vector velocidad cuyo módulo es constante, formando lo que se conoce como *esferas de Newton*. Estos aspectos serán discutidos en detalle a lo largo de esta sección.

Cuando se estudia en particular la fotodisociación de una molécula, se debe dar respuesta a cuestiones como las siguientes: origen de la ruptura del enlace; naturaleza y tiempo de vida de los estados excitados implicados en la fotodisociación; naturaleza de los canales mayoritarios de la reacción, proporciones de formación entre ellos y reparto energético.

La ruptura de enlace en una fotodisociación se suele clasificar en dos grandes grupos conocidos como procesos directos e indirectos, dependiendo de la

presencia o ausencia de barrera de potencial antes de que se produzca la separación del sistema molecular excitado en fragmentos [12]:

- **Fotodisociación directa:** Los procesos de fotodisociación directos se caracterizan por la forma totalmente repulsiva de la superficie de energía potencial donde se ha excitado la molécula: tras la excitación por uno o varios fotones, la molécula se encuentra en un estado inestable, a partir del cual los fragmentos se separan de manera instantánea.

La Figura 1.4 muestra un ejemplo representativo de fotodisociación directa de una molécula AB a lo largo de la coordenada de reacción R_{AB} . En este caso, la molécula es excitada por un fotón, generalmente de longitud de onda en la región del UV, a un estado electrónico repulsivo. El sistema molecular evoluciona sobre la superficie de energía potencial, para dar lugar a la formación de los fragmentos A y B.

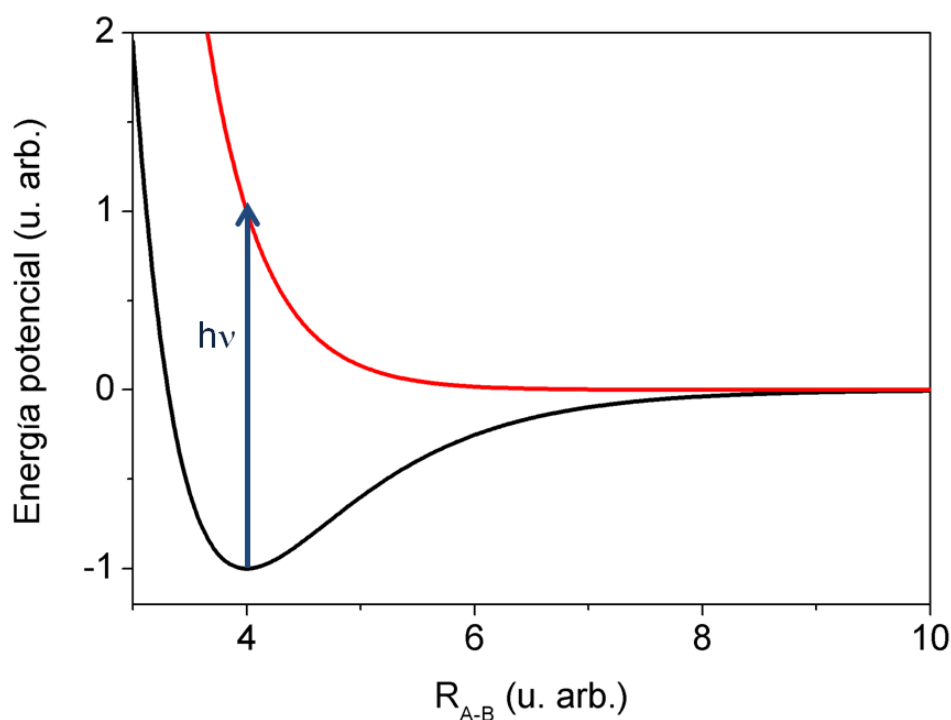


Figura 1.4: Curvas de energía potencial involucradas en un proceso de fotodisociación directa de una molécula genérica AB por absorción de un fotón de energía $h\nu$ desde el estado electrónico fundamental (curva negra) a un estado excitado repulsivo (curva roja). R_{AB} es la distancia internuclear de la molécula AB.

Otros procesos de fotodisociación directa pueden darse en el estado electrónico fundamental: empleando láseres intensos en la región IR, la absorción

de varios fotones produce la excitación de sobretonos vibracionales de la molécula en el estado electrónico fundamental, por encima del umbral de disociación, y eventualmente esto puede producir la ruptura del enlace.

Una de las características más relevantes de este tipo de fotodisociación es la rapidez del proceso: la fotodisociación directa sucede en un tiempo similar a un período de vibración de la molécula, es decir, unas decenas o centenares de femtosegundos. En el caso de procesos directos de ruptura de enlace, el espectro de absorción contiene información sobre la forma espacial del paquete de ondas del sistema molecular en el estado de partida. Por tanto, los mecanismos de fotodisociación directos se caracterizan por un ancho de banda importante, no resultando la absorción muy selectiva respecto de la longitud de onda de la radiación absorbida.

- **Fotodisociación indirecta:** Los procesos de ruptura de enlace indirectos se caracterizan por la presencia de una barrera de potencial que debe superar el sistema molecular para llegar a disociarse. La molécula excitada por uno o varios fotones se encuentra inicialmente en un estado metaestable; es decir, un mínimo local en la superficie de energía potencial a la que accede. Las moléculas pueden salir del pozo de potencial donde están atrapadas cruzando a una superficie de energía potencial repulsiva que conduce a la ruptura. La dinámica de la disociación está, por tanto, directamente relacionada con la probabilidad de transición desde el estado enlazante al estado repulsivo.

Uno de los procesos indirectos a considerar es el proceso que se conoce como *predisociación electrónica*. Cuando tras la absorción de radiación, la molécula es excitada a un estado electrónico excitado ligado, que se cruza con otro estado electrónico repulsivo, la molécula disocia a través del estado repulsivo, llevándose a cabo la disociación a través de un estado diferente al inicialmente excitado. Este proceso, que aparece representado en la Figura 1.5, tiene una duración superior al de fotodisociación directa y depende directamente del acoplamiento entre los distintos estados involucrados, que define la probabilidad de transición desde el estado enlazante al estado repulsivo. Este es el tipo de proceso fundamental que se ha estudiado en esta Tesis Doctoral.

Otra posibilidad de fotodisociación indirecta se da cuando la excitación se produce a un estado cuasi-ligado. El origen de la fotodisociación en este caso reside en una redistribución de la energía vibracional intramolecular entre los diferentes grados de libertad nucleares, *predisociación vibracional*, o por efecto túnel, *predisociación rotacional*. El tiempo de vida de este estado cuasi-ligado depende de la probabilidad de transfe-

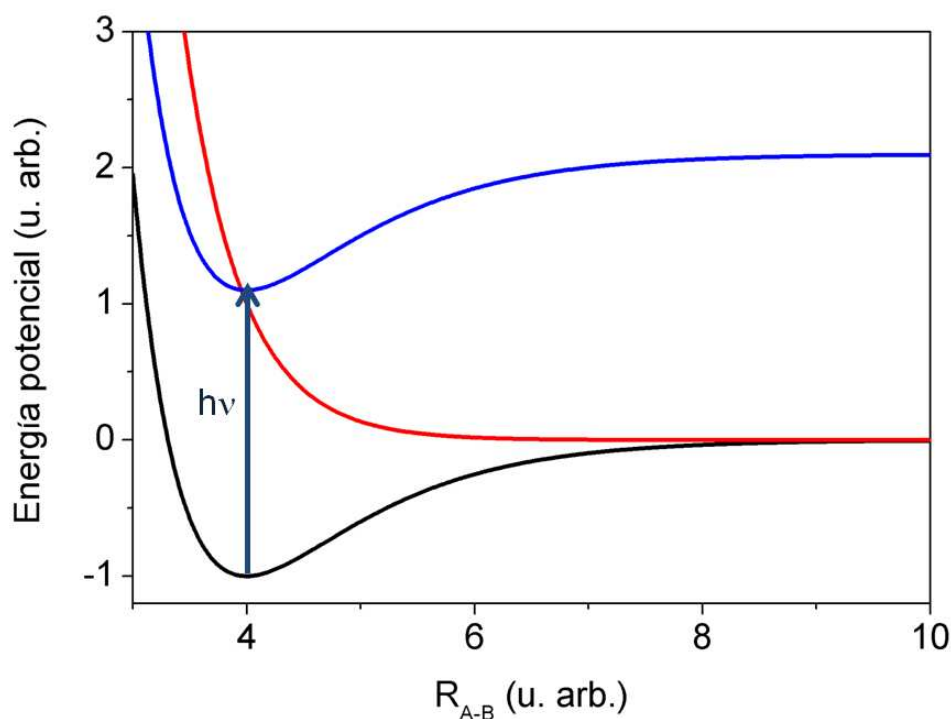


Figura 1.5: Ejemplo de excitación que da lugar a una fotodisociación indirecta; en este caso, se trata de una predisociación electrónica para una molécula tipo AB . Una vez excitada la molécula al estado enlazado (color azul) se produce una transición no radiativa al estado disociativo (color rojo) en el cual finalmente disocia.

rencia de la energía vibracional intramolecular o del efecto túnel.

Como último ejemplo, se considera el caso de la fotodisociación mediante *conversión interna*: la molécula AB es excitada hasta un estado electrónico excitado enlazado, desde el cual puede pasar al estado fundamental mediante *conversión interna*, desde el cual fotodisocia. La molécula tras la transición al estado fundamental posee una elevada energía interna, por encima del umbral de disociación en el estado fundamental, pudiendo por tanto disociarse de forma eficiente.

La fotoionización molecular suele ser un proceso directo. En este caso, uno de los fragmentos es un ión y el otro un electrón y la separación de ambos se produce en la escala temporal de los attosegundos ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$).

Sin embargo, se puede contemplar la fotoionización como un proceso indirecto cuando tras la excitación (generalmente con un fotón de ultravioleta de vacío o por absorción multifotónica), el sistema accede a un estado neutro por encima del potencial de ionización de la molécula; estos estados se denominan

estados Rydberg super-excitados. La transición a un estado repulsivo conduce a la formación del ión y el electrón en el proceso conocido como autoionización.

En todos los casos presentados, pueden definirse una serie de observables relacionados con el proceso de fotodisociación o fotoionización que sería necesario caracterizar para su descripción completa. La información relevante sobre el proceso de interés se suele expresar en términos de las denominadas esferas de Newton, que se introducen a continuación.

1.1.5. Formación de las esferas de Newton

Para poder obtener información sobre el proceso de fotodisociación en su totalidad, es necesario conocer tanto la dinámica como el estado final de los fragmentos formados a través de todos los posibles canales de fotodisociación. En este apartado nos centraremos en la descripción de las características cinemáticas de los fragmentos resultantes, descritos en términos de esferas de Newton.

La ruptura de un sistema molecular puede representarse según



Tras la absorción de n fotones de energía $h\nu$ se generan dos fragmentos que son eyectados en direcciones opuestas en el espacio con el mismo momento lineal. Recordemos que, en el caso de un proceso de fotodisociación, A y B representan dos fragmentos atómicos o moleculares, mientras que para la fotoionización, se consideran un electrón y un catión. La energía traslacional (o cinética) total es repartida entre los dos fragmentos de modo que se garantice la conservación de momento y energía, como se verá en el siguiente apartado. Para procesos de fotoionización, donde $m_{e^-} \ll m_{AB^+}$, el electrón recibe prácticamente la totalidad de la energía traslacional y, por tanto, el ión aparece con una cantidad despreciable de energía cinética.

Consideraremos la ruptura de enlace de un sistema molecular como un evento, y nuestro origen espacial será el centro de masas (CM) del mismo. Así, para un canal de ruptura dado, cada evento generará dos fragmentos con igual módulo del vector momento lineal pero sentidos opuestos. La suma de todos los eventos en el espacio da lugar a unas distribuciones esféricas en el espacio de velocidades denominadas *esferas de Newton*. En la Figura 1.6 se muestran, a modo de ejemplo, dos eventos para los cuales se ha considerado que la masa del fragmento A es superior a la masa del fragmento B, $m_A > m_B$ y, por tanto, la velocidad del fragmento B es superior a la del fragmento A, $v_B > v_A$.

De la medición de las *esferas de Newton* es posible obtener información acerca de la velocidad de los fragmentos como magnitud escalar, y sobre la

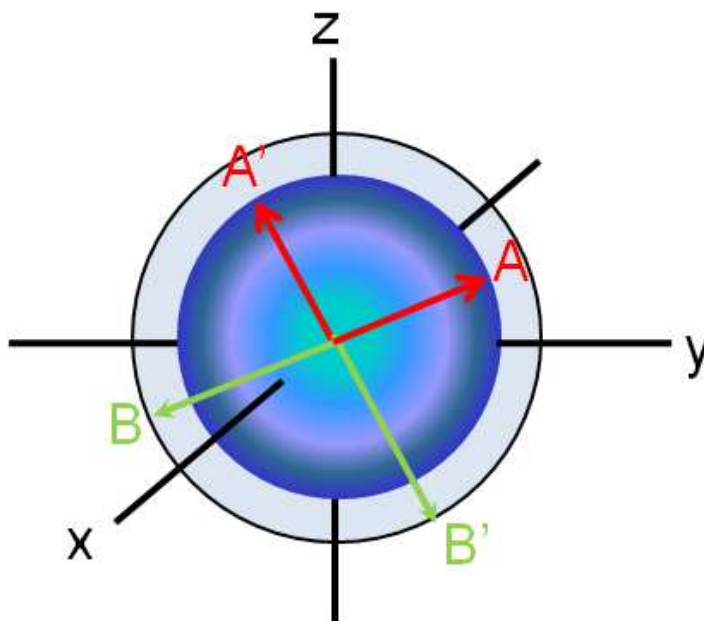


Figura 1.6: Esferas de Newton en el espacio de velocidades formadas por el conjunto de n eventos para la fotodisociación de la molécula AB . Se han representado de manera indicativa dos eventos, el evento $A-B$ y el evento $A'-B'$, donde A y A' tendrán el mismo radio, al igual que B y B' , dando origen los n eventos a dos esferas de distinto radio. Si el fragmento A tiene mayor masa que el fragmento B , la velocidad de B será mayor que la de A y, por tanto, el radio de la esfera que forman los fragmentos B será mayor (desde un mismo origen de coordenadas).

anisotropía de la fotodisociación, es decir, la probabilidad de encontrar los fragmentos eyectados preferentemente en ciertas regiones de la esfera. Estos dos parámetros, la velocidad o energía traslacional de los fragmentos y la anisotropía de la distribución, serán estudiados en detalle a continuación.

1.1.6. Cinemática de la fotodisociación molecular

Si consideramos un proceso en el que una molécula AB se rompe en dos fragmentos, y la energía mínima necesaria para romper el enlace $A-B$ (o energía de disociación) es D_0 , la ley de conservación de la energía permite escribir el balance energético para la fotodisociación de AB en $A+B$:

$$E_{int}(AB) + E_{cin}(AB) + nh\nu = E_{int}(A) + E_{int}(B) + E_{cin}(A) + E_{cin}(B) + D_0 \quad (1.13)$$

donde E_{int} es la energía interna de la molécula o fragmento correspondiente, E_{cin} es su energía cinética y $nh\nu$ es la energía aportada por los n fotones in-

volucrados en el proceso. Esta ecuación se simplifica en el caso de que pueda considerarse la $E_{int}(AB)$ despreciable, situación en la que nos encontramos cuando se usa un haz molecular, donde la expansión supersónica que lo produce enfría las moléculas de partida a sus estados internos (vibracionales y rotacionales) de menor energía. Además, escogiendo el sistema de coordenadas del centro de masas (CM) como referencia, $E_{cin}(AB)$ es cero. Así, es posible definir una energía disponible total del sistema E_{dis} como:

$$E_{dis} = nh\nu - D_0 = E_{int}(A) + E_{int}(B) + E_{cin}(A) + E_{cin}(B) \quad (1.14)$$

Del mismo modo, es posible definir una energía cinética total del sistema, KER (del inglés, *Kinetic Energy Release*):

$$KER = E_{cin}(A) + E_{cin}(B) = \frac{1}{2}m_A\|\vec{v}_A\|^2 + \frac{1}{2}m_B\|\vec{v}_B\|^2 \quad (1.15)$$

donde m_i es la masa del fragmento correspondiente y $\|\vec{v}_i\|$ es el módulo del vector velocidad de cada fragmento. En una reacción de fotodisociación, la distribución espacial de los fragmentos se puede representar mediante los vectores velocidad en el sistema de coordenadas del CM, \vec{v}_A y \vec{v}_B . La dirección de estos vectores de velocidad se mide respecto a la dirección del vector polarización de la radiación, $\vec{\epsilon}_p$, que forma un ángulo θ con ellos.

Por otra parte, la regla de conservación del momento lineal en el sistema de referencia del CM implica:

$$m_A\vec{v}_A + m_B\vec{v}_B = 0 \quad (1.16)$$

Así, combinando esta regla con la ecuación (1.14), se puede obtener la energía cinética de cada uno de los fragmentos como:

$$E_{cin}(A) = \frac{m_B}{m_A + m_B}KER \quad (1.17)$$

$$E_{cin}(B) = \frac{m_A}{m_A + m_B}KER \quad (1.18)$$

donde $m_B/(m_A + m_B)$ y $m_A/(m_A + m_B)$ son factores de masas.

Nótese que la energía cinética total (KER) está directamente relacionada con la energía disponible del sistema:

$$KER = E_{dis} - E_{int}(A) - E_{int}(B) = nh\nu - D_0 - E_{int}(A) - E_{int}(B) \quad (1.19)$$

Se deduce de la ecuación (1.19) que, a partir de la medida de la KER , y conocida la E_{int} de uno de los fragmentos, se puede determinar la E_{int} del otro.

De esta manera, una primera información importante sobre el proceso de disociación puede extraerse de las medidas de la magnitud de las velocidades de los fragmentos formados. Adicionalmente, la distribución espacial de los fragmentos facilita la descripción del mecanismo de absorción y posterior disociación, lo cual se discute a continuación.

1.1.7. Distribución angular de los productos

Además de la distribución de energía traslacional de los fragmentos que acabamos de estudiar, la distribución angular de los mismos proporciona una información muy valiosa sobre el mecanismo de fotodisociación. Esta distribución de partículas sobre las esferas de Newton es generalmente anisotrópica y viene dada, en parte, por la dirección del vector momento dipolar de transición respecto a las coordenadas propias del sistema molecular.

La transición electrónica entre dos estados, producida por la absorción de un fotón de luz linealmente polarizada, se realiza preferentemente cuando el vector polarización de la luz incidente, $\vec{\epsilon}_p$, está alineado según el eje del vector momento dipolar de transición de la molécula. La naturaleza de la transición dependerá de la simetría de los estados inicial y final. Así, para una molécula diatómica, pueden considerarse dos situaciones extremas: transiciones *paralelas*, donde el momento dipolar de transición, $\vec{\mu}$, es paralelo al eje internuclear de la molécula, o, al contrario, *perpendiculares*, donde el momento dipolar de transición, $\vec{\mu}$, es perpendicular al eje internuclear de la molécula.

Si tras la absorción, la disociación es suficientemente rápida, con un tiempo de reacción significativamente inferior a un período de rotación de la molécula, este alineamiento preferencial de las moléculas excitadas confiere un alineamiento espacial a las velocidades de salida de los fragmentos, \vec{v} , ya que esta velocidad está alineada en la dirección del eje internuclear de la molécula diatómica, estableciéndose, por tanto, una relación entre el vector velocidad de los fragmentos y el vector polarización de la radiación; se obtienen, en este caso, distribuciones angulares de los fragmentos anisotrópicas. Esta situación ocurre en los estudios de fotodisociaciones directas, donde el tiempo de disociación está en la escala de las decenas o centenares de femtosegundos, siendo el tiempo de rotación de las moléculas del orden de varios picosegundos.

Para fotodisociaciones indirectas, la rotación de las moléculas en el estado enlazante desarrolla un papel preponderante respecto a la distribución angular de los fragmentos obtenida. En efecto, cuando el tiempo de disociación es del mismo orden que el período rotacional de la molécula, el alineamiento espacial conseguido por la absorción de luz se pierde con el tiempo. En el caso de una predisociación electrónica como la estudiada en el presente trabajo, en el momento de la transición desde el estado ligado al estado repulsivo disocia-

tivo, las moléculas se encuentran en una situación de menor alineamiento, lo cual conduce a una distribución angular de los fragmentos más isotrópica.

En todos los casos, la distribución angular de los fragmentos procedentes de una fotodisociación tras la excitación con un solo fotón de luz linealmente polarizada y en ausencia de efectos de polarización en los fragmentos, como alineamiento del momento angular orbital (fragmento atómico) o rotacional (fragmento molecular), puede describirse por [13–15]:

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi}[1 + \beta P_2(\cos \theta)] \quad (1.20)$$

donde $I(\theta)$ es la distribución angular en función del ángulo θ que forman el vector polarización de la radiación ($\vec{\epsilon}_p$) y la velocidad de los fragmentos (\vec{v}), σ es la sección eficaz de absorción, el factor 4π se aplica para normalizar la función para todo el ángulo sólido, β es el parámetro de anisotropía, que caracteriza la forma de la distribución angular, y $P_2(\cos \theta)$ es el segundo polinomio de Legendre, que viene dado por $\frac{1}{2}[3 \cos^2 \theta - 1]$.

La Figura 1.7 muestra una representación de la ecuación (1.20) para unas supuestas *esferas de Newton* para los valores extremos del parámetro de anisotropía, $\beta = 2$ (transición paralela) y $\beta = -1$ (transición perpendicular) y para una distribución isotrópica con $\beta = 0$.

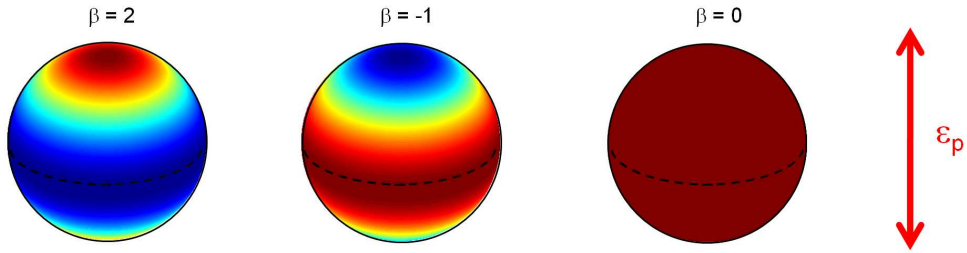


Figura 1.7: Representación de la ecuación (1.20) para unas supuestas esferas de Newton con los valores extremos del parámetro de anisotropía $\beta = 2$ y $\beta = -1$ y para $\beta = 0$. Se representa en rojo las zonas con mayor probabilidad de encontrar eventos, siendo $\beta = 2$ y $I(\theta) \propto \cos^2 \theta$ para una transición paralela pura, $\beta = -1$ y $I(\theta) \propto \sin^2 \theta$ para una transición perpendicular pura y finalmente $\beta = 0$ para una distribución isotrópica, teniendo en este caso la misma probabilidad de encontrar eventos en todas las direcciones del espacio. La flecha bidireccional a la derecha de las figuras representa la dirección de polarización del láser.

Para fotodisociaciones indirectas, donde la ruptura del enlace no es instantánea, sino que tiene un tiempo característico τ , el parámetro de anisotropía

final viene dado por la siguiente expresión [16]:

$$\beta(\tau) = \beta_{max} \frac{\omega^2 \tau^2 + 1}{4\omega^2 \tau^2 + 1} \quad (1.21)$$

donde β_{max} es 2 ó -1 para transiciones paralelas o perpendiculares, respectivamente, y ω es la velocidad angular de la molécula en el estado excitado. Nótese que mientras que la distribución sí tiende a hacerse más isotrópica, en ningún caso el parámetro β llega a un valor de cero. Los valores límite de β para predissociaciones serán de $\beta = 0.5$ para transiciones paralelas y $\beta = -0.25$ para transiciones perpendiculares.

En el caso de que haya efectos de alineamiento del momento angular orbital (fragmentos atómicos) o rotacional (fragmentos moleculares), realizándose la detección de los fragmentos por ionización multifotónica resonante REMPI (2+1) en un proceso de excitación con un fotón de luz linealmente polarizada, como es el caso en el presente trabajo, la ecuación (1.20) ya no es válida y hay que incluir términos adicionales; en particular, los términos pares de cuatro y sexto orden según:

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta_2 P_2(\cos \theta) + \beta_4 P_4(\cos \theta) + \beta_6 P_6(\cos \theta)] \quad (1.22)$$

donde β_2 , β_4 y β_6 representan los parámetros de anisotropía de segundo, cuarto y sexto orden, y $P_2(\cos \theta)$, $P_4(\cos \theta)$ y $P_6(\cos \theta)$ son los correspondientes polinomios de Legendre.

En el caso de un proceso de fotoionización producido por absorción de varios fotones de luz linealmente polarizada se miden las distribuciones angulares de los fotoelectrones resultantes. Las distribuciones angulares de fotoelectrones (PAD, del inglés, *Photoelectron Angular Distribution*) reflejan los momentos dipolares de transición del estado enlazado inicial al estado final del ión y la dinámica del electrón dispersado y contienen información sobre la distribución de carga inicial de la molécula en estudio. Por tanto, la PAD proporciona, en principio, información sobre las funciones de onda involucradas en el proceso de fotoionización, que pueden ser la de los estados inicial, intermedio y del continuo de ionización. Además, las PADs son fuertemente dependientes de la polarización del campo eléctrico del pulso láser.

En general, la PAD obtenida después de un proceso de fotoionización a n fotones puede expresarse como un desarrollo en serie de armónicos esféricos según:

$$I(\theta, \phi) = N_s [\beta_{00} Y_{00} + \sum_{L=2n}^L \sum_{M=-L}^L \beta_{LM} Y_{LM}(\theta, \phi)] \quad (1.23)$$

donde N_s es un factor de normalización, de tal forma que $\beta_{00}Y_{00}$ es igual a 1, y el conjunto de coeficientes β_{LM} proporcionan una descripción completa de la distribución angular en términos de armónicos esféricos.

Los armónicos esféricos están relacionados con los polinomios de Legendre por la siguiente relación:

$$Y_{LM}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2L+1)(L-M)!}{4\pi(L+M)!}} P_L(\cos\theta) e^{iM\phi} \quad (1.24)$$

En el caso de simetría cilíndrica, la distribución angular se simplifica y puede escribirse como

$$I(\theta, \phi) = N_s \left[1 + \sum_{L=2n} \beta_{L0} Y_{L0}(\theta, \phi) \right] \quad (1.25)$$

Por tanto, la expansión de la distribución angular puede describirse en términos de polinomios de Legendre:

$$I(\theta) = N_L \left[1 + \sum_{L=2n} \beta_L P_L(\cos\theta) \right] \quad (1.26)$$

Nótese que en la expresión (1.26), sólo aparece un subíndice para los parámetros β_L , en lugar de dos en la ecuación (1.25). Los parámetros β_L y β_{L0} no son idénticos y se diferencian por un factor multiplicativo $\sqrt{2L+1}$. En los procesos de fotoionización multifotónica, se utiliza la ecuación (1.26) de forma universal, eligiendo el número n de parámetros β_L en función del número de fotones involucrados en el proceso.

1.1.8. Cartografía de velocidades

Como acabamos de ver, el resultado de un proceso de fotodisociación o fotoionización puede caracterizarse totalmente por la medición de las esferas de Newton, que proporcionan información sobre los estados finales de los fragmentos y la distribución de los mismos en el espacio.

Una de las primeras técnicas que permitieron la medida de las velocidades de los fragmentos procedentes de la fotodisociación es la denominada KETOF (del inglés, *Kinetic Energy Time-Of-Flight*; véase, por ejemplo, la Ref. [17]), en la que se miden distribuciones sobre el tiempo de llegada al detector, que corresponden a distribuciones de velocidad de los fragmentos. No obstante, este método no permitía obtener una buena resolución.

Con el fin de mejorar la resolución, se han implementado técnicas de imágenes. En los experimentos pioneros de medida de velocidades de fragmentos con

imágenes, se empleaba la técnica de imágenes de iones introducida por Houston y Chandler [18,19]: las esferas de los fragmentos en expansión (ion y electrones en el caso de fotoionización o, para fotodisociación, fragmentos moleculares posteriormente ionizados por medio de un segundo láser de sonda) se proyectaban sobre el plano de un detector, tras expandirse a lo largo de un tubo de tiempo de vuelo; de esta forma, se consigue una imagen bidimensional que proporciona de manera directa la información deseada acerca de la distribución angular y de energía cinética de los fragmentos. Sin embargo, la resolución del método venía limitada por el importante volumen de interacción entre las moléculas y el haz láser, de modo que las esferas formadas en distintos puntos volaban hacia el detector produciendo una imagen borrosa que refleja la región extensa de formación de los fragmentos.

La cartografía de velocidades con imágenes de iones y fotoelectrones o VMI (del inglés, *Velocity Map Imaging*), desarrollada por Eppink y Parker [20], es un perfeccionamiento de la técnica de imágenes de iones introducida por Houston y Chandler. El método se basa en la utilización de un sistema de lentes electrostáticas sin malla (*gridless*) que genera un campo eléctrico inhomogéneo en la zona de ionización de los fragmentos, de tal modo que, independientemente del punto de formación de las esferas, las partículas cargadas con el mismo vector velocidad inicial, relacionado con el proceso de disociación, se enfocan en la misma posición del detector. Con esta técnica se mejoró en un factor 20 la resolución en energía cinética con respecto a la técnica de imágenes de iones, alcanzando resoluciones típicas del 2% al 10%. La técnica VMI se ha convertido desde entonces en una herramienta eficaz a la hora de desentrañar los mecanismos de reacciones químicas fotoiniciadas [21,22].

El fundamento de la técnica VMI se muestra esquemáticamente en la Figura 1.8. Un haz molecular colimado se propaga a lo largo de la dirección del eje y en la Figura, e interacciona con los pulsos láser de fotodisociación, cuya polarización debe ser paralela al plano del detector, plano xy , y, por tanto, en la configuración indicada en la que el láser se propaga en la dirección x , debe coincidir con el eje y . Los fragmentos neutros son ionizados mediante un pulso láser de ionización, que puede además ser selectivo respecto al estado cuántico del fragmento cuando se aplica la técnica REMPI. Estos iones, formados entre el sistema de lentes electrostáticas, son extraídos hacia la zona de vuelo libre (TOF, del inglés, *Time-Of-Flight*).

El sistema de lentes electrostáticas consta esencialmente de tres placas, como se ve en la Figura, en una configuración que sigue el diseño original de Wiley-McLaren [23], pero sin mallas (de abajo hacia arriba, placa *repulsora* (R), *extractora* (E) y *lente* (L)). Cuando se quieren detectar fragmentos iónicos, se les aplican a las placas *repulsora* y *extractora* voltajes positivos en

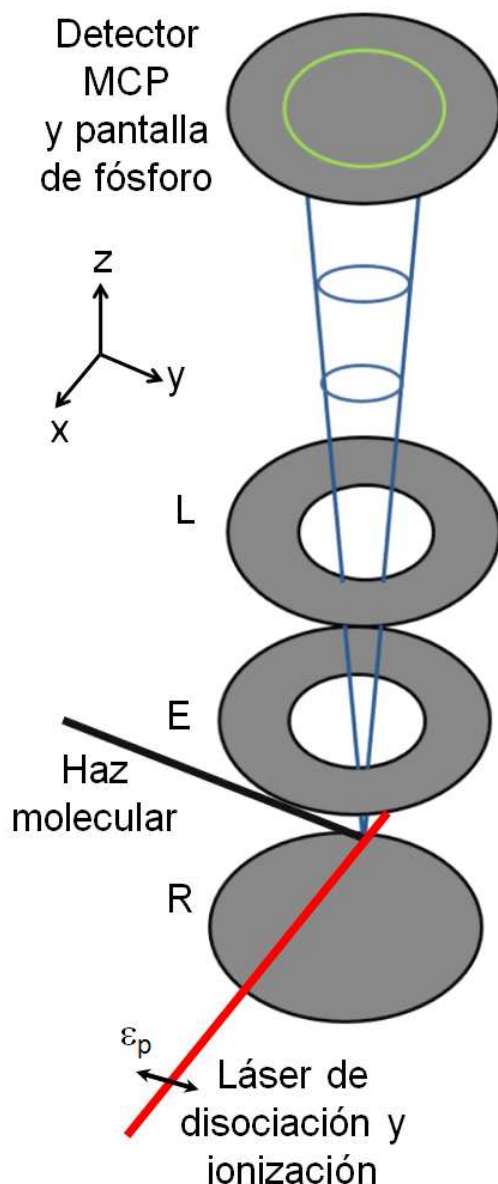


Figura 1.8: Esquema de un experimento de cartografía de velocidades con imágenes de iones y fotoelectrones. Tras la interacción de las moléculas de un haz molecular con el pulso láser de fotodisociación, los fragmentos adquieren sus velocidades finales y son posteriormente ionizados por un segundo pulso láser de sonda. La ionización apenas modifica su distribución de energía cinética, pues es el electrón, de masa muy inferior a la de los iones, el que se lleva la energía sobrante del proceso. Los iones son después acelerados por el campo eléctrico generado en el sistema de extracción (placas repulsora (R), extractora (E) y lente (L)). Finalmente, los iones recorren un tubo de vuelo y son detectados en un detector MCP con una pantalla de fósforo acoplada, que emite fosforescencia que es recogida por una cámara CCD (no mostrada en la Figura).

sentido decreciente, de tal modo que se genera un campo eléctrico en el eje z que extrae las esferas de partículas ionizadas. En el caso de detección de electrones, los voltajes se eligen negativos crecientes en el eje z . En todos los casos, la relación de voltajes entre estas dos placas (V_R/V_E) se debe elegir adecuadamente para que se cumpla la condición de cartografía de velocidades, de tal modo que para dichas condiciones de extracción el radio de la imagen sea una medida proporcional a la velocidad del fragmento, o lo que es lo mismo, que los vectores velocidad iguales asociados a fragmentos formados en distintos puntos de la zona de interacción sean enfocados en el mismo punto del detector. En el capítulo 2 se detalla con más profundidad cómo se consigue este objetivo en la práctica. La placa llamada *lente* está conectada a tierra, generando la aceleración de las esferas de Newton ionizadas o de fotoelectrones extraídas, y tras superarla, las especies cargadas vuelan y se expanden en una zona libre de campo, TOF, hasta alcanzar el detector, de tal modo que los iones más pesados (para la misma carga) llegarán más tarde al detector que los más ligeros. Este efecto puede utilizarse para hacer una detección selectiva respecto a la masa del ión, de tal modo que el detector se active únicamente en el intervalo temporal que corresponde a la llegada del ión de interés.

La detección de la distribución espacial de iones o fotoelectrones que alcanzan el detector constituye la proyección de un objeto tridimensional sobre un plano. Para extraer la información relevante sobre el proceso de fotodisociación o fotoionización, debemos aplicar métodos que permitan reconstruir la distribución tridimensional de velocidades de las partículas a partir de esta proyección medida. Para ello se aplican fundamentalmente dos tipos de métodos [24]: métodos de inversión y métodos de convolución directa (del inglés, *forward convolution*). Estos primeros son los que se han utilizado en este trabajo.

Los métodos de inversión están basados en que, si la distribución original tridimensional posee simetría cilíndrica, entonces su proyección bidimensional en un plano que contenga a este eje contiene información suficiente para reconstruir sin ambigüedades la distribución tridimensional original. En la práctica esto puede garantizarse, manteniendo la dirección de polarización de los láseres aplicados (fotodisociación y ionización) paralela al plano del detector; así, según la Figura 1.8, si el plano del detector es xy , y ya que la polarización de los láseres en esa geometría de propagación sólo puede ser perpendicular al eje z , será necesario polarizar la radiación en el eje y para garantizar la simetría cilíndrica y por tanto aplicar técnicas de inversión. En esas condiciones, las distribuciones de velocidad sobre los cortes de las esferas de Newton por planos que contengan el eje y son equivalentes, y los métodos de inversión estarán destinados a reconstruir estas distribuciones de velocidad “bidimensionales”.

Los métodos de inversión han sido los aplicados durante este trabajo, y por ello se presentarán en cierto detalle en el apartado 2.2.3.2.

1.2. Femtoquímica

En esta sección se realizará una breve revisión del área de la Química denominada Femtoquímica, que se centra en el estudio resuelto en tiempo de los movimientos atómicos involucrados en las reacciones químicas elementales.

1.2.1. Cinética y dinámica del movimiento de los átomos en una reacción química

A finales del siglo XIX comenzó el estudio de la cinética de reacciones químicas cuyo objetivo es resolver los mecanismos que ocurren durante un proceso químico y sus velocidades. En este sentido, Arrhenius [25] propuso un modelo para describir la dependencia de las velocidades de las reacciones químicas con la temperatura a través de la conocida ecuación empírica que lleva su nombre y que pone en evidencia la influencia de la temperatura sobre el coeficiente cinético (o constante cinética) de la reacción, $k(T)$:

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (1.27)$$

donde A se conoce como factor preexponencial, y es casi-independiente de la temperatura, k_B es la constante de Boltzmann y E_a es la que Arrhenius denominó energía de activación de la reacción química; suele considerarse como la barrera de energía potencial que debe superarse para que suceda la reacción química de las moléculas de partida a los productos.

Este modelo conduce al concepto de Estado de Transición: durante la evolución de reactivos a productos, los primeros deben pasar, durante un momento breve, por un cierto estado activado asociado precisamente con el máximo de una barrera de energía para que se produzca la ruptura y formación de enlaces dando origen a los productos. El nombre de Estado de Transición fue elegido para hacer énfasis en que las especies que se encuentran en esta región de la superficie son especies transitorias entre reactivos y productos.

El coeficiente cinético $k(T)$ es, sin embargo, un observable macroscópico, procedente del promedio de todos los mecanismos elementales estado a estado posibles que incluyen todas las posibles colisiones entre los reactivos, con distintas velocidades relativas, orientaciones, fases vibracionales y rotacionales y parámetros de impacto. En esta descripción la información sobre cada paso fundamental queda enmascarada y no puede obtenerse un conocimiento sobre lo que ha ocurrido durante la transformación a escala microscópica: ¿cómo las moléculas reactivas se aproximan, colisionan e intercambian energía para producir ruptura y formación de enlaces en el proceso de reactivos a productos?

La Dinámica Molecular de las Reacciones Químicas pretende dar respuestas a esta cuestión [26].

En este campo, la teoría solía adelantar a los experimentos. En 1931, Eyring y Polanyi calcularon, por primera vez, una superficie de energía potencial (SEP) semiempírica para la reacción $\text{H}+\text{H}_2$ [27]. En esta SEP se describe el movimiento de los núcleos desde los reactivos hasta los productos, pasando por un punto en forma de silla de montar, el denominado Estado de Transición. Este trabajo pionero supuso, de hecho, el nacimiento de la Dinámica Molecular de las Reacciones Químicas, permitiendo por primera vez representar la reacción química como una trayectoria sobre la superficie de energía potencial, en la que el Estado de Transición se define como la configuración en un máximo de energía potencial respecto de todas las coordenadas a excepción de una que se denomina coordenada de reacción y determina el camino de mínima energía para la reacción química.

Una posible representación de una SEP para un sistema triatómico ABA puede verse en la Figura 1.9 [28]. En este caso, los reactivos son excitados hasta las proximidades del punto **S** (punto silla) de la superficie V desde una superficie inferior. Las especies químicas generadas en torno al punto **S** son complejos activados $[\text{ABA}]^\ddagger$, que corresponden a todas las posibles configuraciones de ABA significativamente perturbadas con respecto a la energía potencial de los reactivos $\text{A}+\text{BA}$ o de los productos $\text{AB}+\text{A}$. Desde este punto de energía potencial máxima, el sistema puede evolucionar a lo largo de la coordenada de reacción para dar los productos $\text{AB}+\text{A}$ a lo largo de la trayectoria de mínima energía P_1 , para dar los productos $\text{A}+\text{BA}$ a lo largo de la trayectoria de mínima energía P_2 , o bien, seguir la trayectoria P_3 que conduce a la configuración de tres átomos separados $\text{A}+\text{B}+\text{A}$. La evolución de la estructura química dependerá del comportamiento del complejo activado $[\text{ABA}]^\ddagger$ en las proximidades del punto **S** que proporcionará la trayectoria seguida en la SEP.

En 1935, Eyring [29], e independientemente Evans y Polanyi [30], formularon la Teoría del Estado de Transición (TET), que precisa la formulación obtenida por Arrhenius, proporcionando una expresión más detallada para el coeficiente cinético, $k(T)$, y su dependencia con la temperatura,

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_{BA}} e^{-\frac{E_0}{k_B T}} \quad (1.28)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, h es la constante de Planck y Q_i son las funciones de partición de los reactivos ($\text{A}+\text{BA}$) y del Estado de Transición ($[\text{ABA}]^\ddagger$). La energía E_0 es la altura de la barrera de potencial clásica de la SEP, que se encuentra en el punto de silla **S**. El punto de silla constituye,

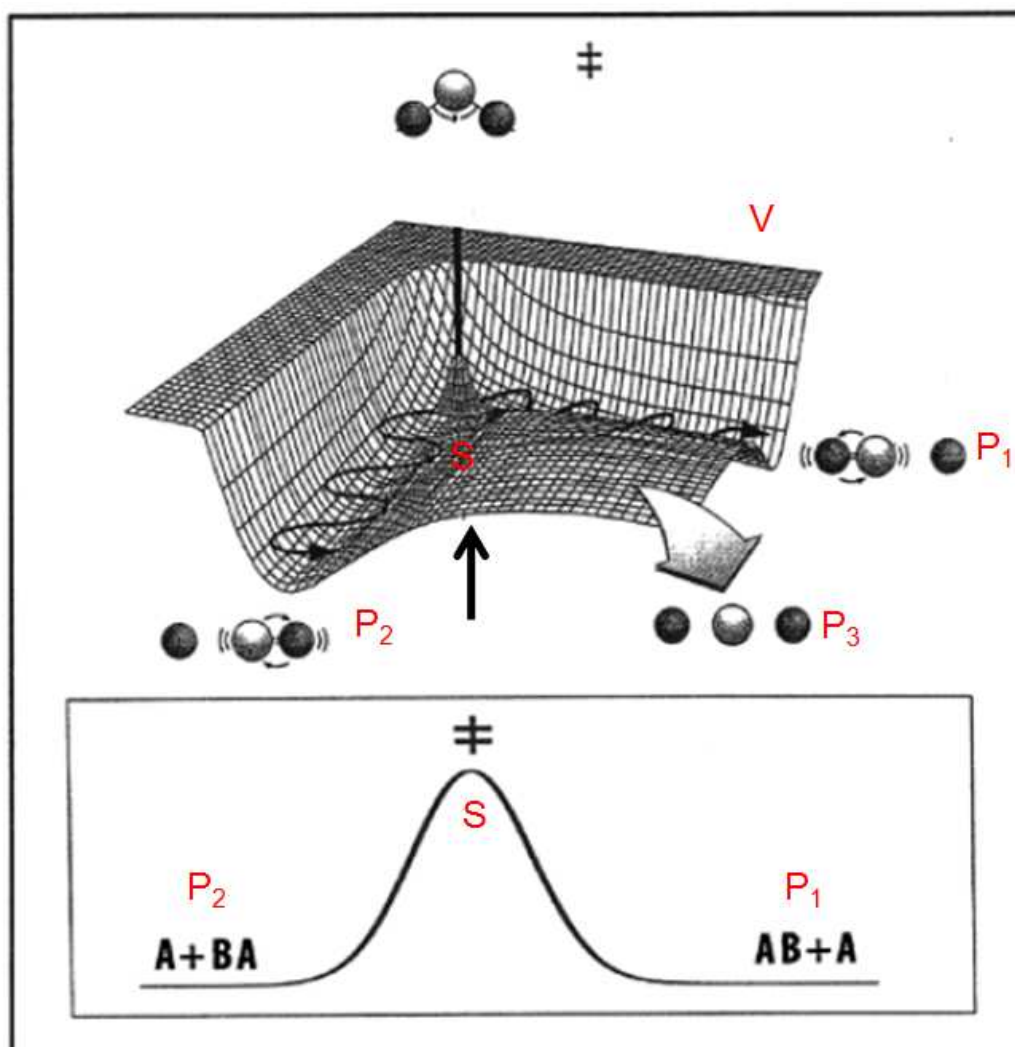


Figura 1.9: Representación en tres dimensiones (a) y en dos dimensiones (b) de una superficie de energía potencial para un sistema ABA, donde se distingue el punto de silla (S) en torno al cual se encuentran los complejos activados $[ABA]^{\ddagger}$ y tres posibles trayectorias desde el punto de silla que llevan a la formación de AB+A (P₁), de A+BA (P₂) y a la formación de A+B+A (P₃). Figura adaptada de la Ref [28].

por tanto, una barrera divisoria de la SEP de modo que todos los complejos activados que la atraviesan ineludiblemente dan lugar a productos.

Según la TET, el factor preexponencial puede entenderse como la frecuencia de paso por el estado de transición, y tiene un valor máximo cuando $k(T) = \frac{k_B T}{h}$. Considerando, por ejemplo, temperatura ambiente, el factor de frecuencia tiene un valor de $6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$, lo que equivale a $\approx 170 \text{ fs}$. Nótese que este valor se encuentra en la misma escala temporal que los periodos vibracionales moleculares, 10-100 fs; esta escala es la adecuada cuando quieren describirse los movimientos de átomos en una molécula o durante un proceso de ruptura y de formación de enlaces químicos.

Este resultado se confirmó cuando Hirschfelder, Eyring y Topley realizaron el primer cálculo de trayectorias clásicas para la reacción de intercambio de hidrógeno $\text{H} + \text{H}_2$ [31]: se demostró que la escala temporal necesaria para seguir la dinámica molecular de la ruptura y formación de enlaces químicos es la escala de los femtosegundos. Más adelante, Karplus, Bunker y otros estimaron que, en realidad, las escalas temporales podían variar desde los picosegundos hasta los femtosegundos en función del tipo de reacción estudiada.

Estos estudios teóricos pioneros indican cuál es la resolución temporal necesaria para detectar los complejos activados y seguir su evolución, obteniendo una película molecular en forma de fotogramas de la reacción química elemental. Los tiempos característicos de un proceso de disociación molecular o una reacción química están determinados por las distancias propias del mundo microscópico y sus energías características. Las energías cinéticas que adquieren los átomos en las transformaciones intramoleculares se sitúan en torno a 1 eV, de modo que sus velocidades típicas son del orden de 1 km/s. Si quisiéramos seguir con precisión el movimiento de los átomos, digamos con una resolución de 0.1 Å, deberíamos disponer de una “cámara” capaz de una resolución temporal de alrededor de 10^{-14} s , esto es, 10 fs. Esta es, por tanto, la escala temporal relevante en los procesos que involucran ruptura y formación de enlaces químicos. Con resolución temporal en la escala de los femtosegundos es posible “congelar” las estructuras atómicas durante las reacciones químicas en su paso desde reactivos a productos.

En los años 1930, cuando se desarrollaron estos modelos teóricos, era impensable diseñar un montaje experimental que pudiera aproximarse a esta resolución temporal. Hubo que esperar más de 50 años para que las técnicas experimentales aplicadas a la Dinámica Molecular de las Reacciones Químicas evolucionasen suficientemente como para abordar la observación resuelta en tiempo de los mecanismos de las reacciones químicas.

Desde el descubrimiento del láser en 1960 [32], diversos avances tecnológicos permitieron el acortamiento progresivo de los pulsos, hasta que, a través

de las técnicas de anclado de modos [33], entraron en el rango de las decenas o centenares de femtosegundos. Con esta herramienta, la Femtoquímica pretende proporcionar respuestas a una serie de preguntas acerca de la evolución durante un proceso químico resuelto en el tiempo que, hasta la fecha, no se habían podido plantear. Los temas que ambiciona abordar la Femtoquímica son estos: ¿Cómo se trasfiere la energía desde los reactivos a los productos, cómo se redistribuye entre los distintos grados de libertad de éstos y cuál es la escala temporal de estos sucesos? ¿Cuál es la velocidad de las transformaciones químicas que conectan los estados cuánticos de los reactivos con los de los productos? ¿Cuáles son las características de los movimientos de los átomos que llevan hasta la obtención de los productos y la escala temporal en la que éstos ocurren?

1.2.2. Cronometraje de la reacción química

La luz láser se convirtió rápidamente en una herramienta muy valiosa para el estudio de los procesos de disociación en moléculas o reacciones químicas fotoiniciadas por sus características especiales; la luz láser permite depositar energía en el sistema con un elevado control sobre varias de las propiedades cruciales: longitud de onda, esto es, energía del fotón; intensidad, que determina el régimen en el que se produce la interacción molecular con la radiación, y especialmente, la probabilidad de inducir procesos multifotónicos; polarización, esto es, dirección del vector de campo eléctrico, que determina la distribución de probabilidad de absorción en función de la orientación de la molécula en el espacio; y, singularmente, duración temporal. Esta última es de crucial importancia en este trabajo: el uso de un láser de pulsos ultracortos para inducir una reacción de fotodisociación implica la posibilidad de definir con alta resolución un instante temporal en el que se inicia el proceso, lo cual permite así su estudio en tiempo real.

Una de las metodologías empleadas para obtener las informaciones deseadas es la técnica de bombeo y sonda, denominada así para hacer referencia a los láseres de excitación (bombeo) y de detección (sonda). El láser que genera la excitación suele llamarse láser de bombeo. Junto con este primer paso, en el que la energía es depositada en el sistema molecular durante un tiempo muy corto, se requiere, para el seguimiento del proceso, una herramienta adicional capaz de interrogar sobre el estado del sistema a tiempos posteriores a la excitación. Puesto que debe proporcionar también una alta resolución temporal, los pulsos láser ultracortos constituyen la mejor alternativa. Se denomina láser de sonda a este segundo pulso láser que detecta los fragmentos generados.

Estos esquemas de *bombeo y sonda* constituyen el núcleo de la Femtoquímica, fundada con los experimentos de finales de la década de los 80 del siglo

pasado realizados por A. H. Zewail y sus colaboradores. En estos trabajos pioneros [2, 34], fue posible *cronometrar* por primera vez una reacción química, es decir, realizar la medida directa del tiempo transcurrido entre la excitación de la molécula y la formación de los productos de la reacción. Además de la medición de los productos finales y del cronometraje de la reacción, se puso de manifiesto la posibilidad adicional de la observación de las etapas intermedias de la reacción mediante la utilización de pulsos cortos; es decir, la posibilidad de investigar los que se habían venido denominando *complejos activados* desde tiempos de Arrhenius [25]. La relevancia de estos descubrimientos fue reconocida con el Premio Nobel de Química de 1999 concedido a A. H. Zewail “por sus estudios sobre los estados de transición de las reacciones químicas mediante la espectroscopia de femtosegundos” [3].

El desarrollo de fuentes láser de pulsos de femtosegundos ha sido, sin duda, el avance tecnológico clave que hizo posible el desarrollo de esta disciplina, no sólo por la resolución temporal, sino también por las elevadas potencias que se pueden conseguir. Debido a la extrema brevedad de los pulsos ultracortos, las intensidades alcanzadas por estos pueden ser varios órdenes de magnitud superiores a los láseres continuos o de duración mayor. Esta característica supone una importante ventaja a la hora de producir transiciones multifotónicas en las moléculas o los fragmentos para estudiar un determinado proceso, ya que la probabilidad de un fenómeno de absorción no lineal de orden N escala con la potencia N de la intensidad del láser. Sin embargo, esta aparente ventaja puede transformarse en un problema y hay que proceder con cautela en varios aspectos. Por una parte, si las intensidades alcanzan la región por encima de 10^{12} W/cm², la interacción entre el sistema molecular y la radiación ya no puede describirse con teoría de perturbaciones; es decir, los campos eléctricos asociados al láser pueden ser de magnitud comparable a las fuerzas intramoleculares. En esas circunstancias, las superficies de potencial quedan modificadas por la presencia del campo, y pueden generarse nuevos fenómenos, desde desplazamientos en los potenciales por efecto Stark [35], hasta la generación de armónicos elevados (HHG, del inglés, *High Harmonic Generation*) [36], o la emisión de electrones por encima del umbral (ATI, del inglés, *Above-Threshold Ionization*) [37]. Por tanto, en los casos en que se desee estudiar el sistema molecular con perturbaciones mínimas por parte de la radiación, es imprescindible limitar las intensidades. Resulta aún más imprescindible trabajar con intensidades muy moderadas cuando el proceso en estudio es de tipo lineal, es decir, implica una absorción monofotónica, como es el caso del estudio de la predisiociación de CH₃I a través de la banda B que se presenta en esta Tesis Doctoral. Como se dijo anteriormente, los pulsos cortos pueden inducir con facilidad procesos de absorción multifotónica. Esto puede abrir una gran

cantidad de canales en el sistema, de modo que el fragmento que se estudia puede proceder de una serie de procesos entre los que se establecerá una competición. El gran número de canales accesibles a los sistemas en experimentos con pulsos cortos ha implicado a menudo que exista una enorme dificultad para desentrañar los mecanismos operativos en cada caso, o incluso para estudiar un determinado proceso conocido, por la variedad de contribuciones a la observación de un determinado fragmento. Resulta, por tanto, esencial, no sólo trabajar en los regímenes de intensidad adecuados, sino disponer de técnicas que permitan identificar los canales de procedencia de cada fragmento observado sin ambigüedades.

Una de las técnicas que permiten una cierta discriminación entre canales es el uso de procesos resonantes, como la ionización multifotónica resonante, en el paso de sonda (ya que seleccionan el estado cuántico del fragmento estudiado) o la detección con resolución en velocidades del fragmento en alguna de sus versiones (espectrómetros de electrones, sistema KETOF -*Kinetic Energy Time-Of-Flight*- [17] para la detección de iones, en el que la distribución de energía cinética se refleja en una distribución de tiempos de llegada en un espectrómetro de masas convencional, o las imágenes de iones o fotoelectrones, especialmente en configuración de cartografía de velocidades [24]). Dos de estas técnicas, detección resonante por absorción multifotónica y cartografía de velocidades con imágenes de iones o fotoelectrones, se han utilizado en este trabajo y han sido de gran utilidad cuando se trata de comprender la dinámica resuelta en tiempo de los procesos en estudio.

Como se ha visto, los pulsos láser de femtosegundos constituyen un elemento esencial en los estudios de fotodisociación resueltos en tiempo. En el siguiente apartado se presenta una descripción de las principales características de estos pulsos láser.

1.2.3. Características de los pulsos láser de femtosegundos

En este apartado se consideran únicamente las propiedades lineales de los pulsos de luz ultracortos; es decir, no se examinan los efectos ópticos no lineales que, por ejemplo, pueden alterar el contenido espectral del pulso láser. Por claridad, no se tiene en cuenta el carácter vectorial del campo electromagnético. El campo eléctrico asociado a un pulso láser puede expresarse de manera equivalente en el dominio temporal ($E(t)$) o espectral ($E(\omega)$); estas dos representaciones están relacionadas por la transformada de Fourier:

$$E(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E(t)e^{-i\omega t} dt \quad (1.29)$$

La transformada inversa de Fourier permite reconstruir el campo en el dominio temporal $E(t)$ a partir de su descripción espectral $E(\omega)$:

$$E(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (1.30)$$

Como $E(t)$ tiene únicamente valores reales, la relación de simetría

$$E(\omega) = E^*(-\omega) \quad (1.31)$$

donde $E^*(\omega)$ es el complejo conjugado de $E(\omega)$, es válida para el campo eléctrico en el dominio de las frecuencias. Por tanto, una descripción simplificada, que tiene en cuenta únicamente las contribuciones de las frecuencias positivas, es suficiente para caracterizar totalmente el campo eléctrico [38]; así, la parte con frecuencias positivas, o $E^+(\omega)$, vendría dada por

$$E^+(\omega) = \begin{cases} E(\omega) & \text{para } \omega > 0, \\ 0 & \text{para } \omega < 0. \end{cases} \quad (1.32)$$

Este campo puede expresarse, a su vez, en términos de la amplitud espectral (valor real) $A(\omega)$ y de un término exponencial imaginario que contiene la fase espectral $\phi(\omega)$:

$$E^+(\omega) = A(\omega) e^{-i\phi(\omega)} \quad (1.33)$$

La representación $E^+(\omega)$, función compleja que contiene toda la información sobre el pulso láser, presenta ventajas desde un punto de vista práctico: por un lado, la amplitud $A(\omega)$ es fácilmente accesible experimentalmente, pudiendo medirse de manera directa el valor $A^2(\omega)$ por medio de un espectrómetro; por otro, existen dispositivos que permiten realizar una modulación de la fase espectral $\phi(\omega)$. No obstante, la medida de la fase espectral no es sencilla, ya que no existen dispositivos capaces de resolver las oscilaciones del campo eléctrico con frecuencias tan altas como 10^{15} Hz, y se requiere el uso de procesos no lineales (conversión de frecuencia o interferencias espectrales); varios ejemplos de métodos de caracterización de la fase espectral $\phi(\omega)$ se presentarán en el capítulo 2.

Generalmente, la amplitud $A(\omega)$ está localizada en torno a la frecuencia central del espectro ω_0 ; por tanto, una descripción conveniente consiste en el desarrollo en serie de Taylor de la fase espectral $\phi(\omega)$ [38, 39]:

$$\phi(\omega) = \sum \frac{\phi^{(n)}(\omega_0)}{n!} (\omega - \omega_0)^n \quad (1.34)$$

donde $\phi^{(n)}(\omega_0)$ es la derivada de orden n de $\phi(\omega)$ y se denomina orden n de la fase espectral.

La fase espectral juega un papel central en la forma temporal del pulso ultracorto. Para entender el significado físico de los primeros términos de la serie de Taylor, describiremos el efecto de los mismos sobre el perfil temporal de los pulsos láser de femtosegundos, asumiendo un espectro gaussiano. Cuando la fase espectral es nula ($\phi(\omega) = 0$), nos encontramos en la situación de un pulso limitado por transformada de Fourier (FTL, del inglés, *Fourier Transform Limited*); para un espectro $E(\omega)$ gaussiano, el pulso FTL es gaussiano en el dominio temporal y representa el pulso más corto posible; su duración es inversamente proporcional a su anchura espectral [38]:

$$E(t) = E_0 e^{-2 \ln 2 \left(\frac{t}{\Delta t}\right)^2} e^{i\omega_0 t} \quad (1.35)$$

donde $\Delta t = \frac{4 \ln 2}{\Delta \omega}$, siendo $\Delta \omega$ la anchura espectral de $E(\omega)$, y la intensidad del pulso láser viene dada por:

$$I(t) = E(t)E^*(t) = E_0 e^{-4 \ln 2 \left(\frac{t}{\Delta t}\right)^2} \quad (1.36)$$

En aquellas situaciones en las que la fase espectral no es nula, la duración del pulso es igual o mayor a la duración del pulso FTL, verificándose $\Delta \omega \Delta t \geq 2\pi \times 0.441$, para una amplitud espectral gaussiana [38].

La fase espectral de orden 0 o CEP (del inglés, *Carrier Envelope Phase*) describe la fase absoluta y representa la posición temporal del máximo del campo eléctrico con respecto al máximo de la envolvente del pulso. Sólo posee relevancia para pulsos de muy pocos ciclos. La fase de orden 1 corresponde a un desplazamiento temporal global del pulso láser y no resulta en una deformación de la intensidad del pulso. Los coeficientes de órdenes más elevados son los responsables de la deformación de la intensidad del pulso láser. Por ejemplo, para un espectro $E(\omega)$ gaussiano con un término cuadrático $\phi^{(2)}(\omega)$ o GVD (del inglés, *Group Velocity Dispersion*), el campo eléctrico sigue siendo una gaussiana, pero la anchura temporal es ahora mayor [38]:

$$I(t) = E(t)E^*(t) = E_0 e^{-4 \ln 2 \left(\frac{t}{\Delta t_{\phi^{(2)}}}\right)^2} \quad (1.37)$$

con:

$$\Delta t_{\phi^{(2)}} = \Delta t \sqrt{1 + \left(4 \ln 2 \frac{\phi^{(2)}}{\Delta t^2}\right)^2} \quad (1.38)$$

Añadiendo un término cúbico $\phi^{(3)}(\omega)$ o TOD (del inglés, *Third Order Dispersion*) a la fase espectral, el campo eléctrico se deforma de manera asimétrica y genera pre- y post-pulsos [38].

Esta representación matemática está muy adaptada a la descripción de procesos lineales y no lineales que pueden ocurrir cuando el pulso atraviesa un

determinado material y se producen cambios en las propiedades del mismo. Por ejemplo, la deformación de un pulso ultracorto al atravesar una ventana de sílice fundida se puede describir en términos de GVD y TOD añadidos a la fase espectral inicial.

Cuando se trabaja con pulsos láser ultracortos, es importante tener en cuenta y poder compensar la fase espectral del láser para obtener pulsos láser FTL. Por ejemplo, cuando se realiza un experimento de cronometraje de reacción en una configuración de bombeo y sonda, la mejor resolución temporal se consigue a partir de los pulsos más cortos posibles; por consiguiente, se procura utilizar pulsos limitados por transformada de Fourier. En el caso de experimentos de control de reacciones fotoquímicas por moldeado de pulso láser, donde se modifica la forma temporal de los pulsos láser para lograr un determinado objetivo, es necesario tener como referencia una fase espectral $\phi(\omega)$ plana para poder aplicar sobre ella las fases espectrales deseadas.

1.3. Control de reacciones fotoquímicas

Paralelamente a la exploración de la dinámica de procesos moleculares, los pulsos láser ultracortos han permitido controlar los procesos químicos que ocurren en una escala de tiempo de femtosegundos: esto se conoce como control coherente. El objetivo del control coherente es optimizar la eficiencia de un proceso de excitación de un sistema cuántico eligiendo de manera adecuada las características del pulso láser. Los primeros trabajos en esta dirección se realizaron empleando pulsos láser de nanosegundos [40, 41], pero la aparición de los pulsos láser de femtosegundos y de dispositivos que permiten su procesamiento (moldeado) ha multiplicado las posibilidades de ejercer control sobre las reacciones químicas [5, 6, 42–47].

El moldeado de pulsos láser de femtosegundos se ha utilizado en una gran variedad de aplicaciones: pueden citarse la manipulación de la interacción luz-materia para el control de una reacción fotoquímica [6, 35], o la compensación de la fase espectral de un pulso láser de femtosegundos [48], por poner sólo algunos ejemplos representativos.

El control de las reacciones químicas es un tema central en la química moderna. Las razones prácticas para ejercer tal control son variadas y van desde la necesidad de suprimir productos secundarios hasta la síntesis de nuevas estructuras moleculares y nuevos materiales. Tradicionalmente, las condiciones sobre las cuales pueden actuar los químicos para modificar el curso de un proceso han sido variables macroscópicas como la temperatura, la presión o la concentración: con ello, se lograba desplazar el equilibrio de la reacción en la dirección deseada. Otra posibilidad de control empleada de manera frecuente es el uso de catalizadores, generando así un control cinético, favoreciendo el camino de transformación deseado. No obstante, los detalles a nivel microscópico quedan enmascarados y fuera del alcance del experimentador, imposibilitando el control activo sobre el mecanismo de reacción.

En esta perspectiva, la luz puede considerarse también una herramienta muy valiosa. Desde un punto de vista termodinámico, los equilibrios de reacción en las superficies de energía potencial excitadas pueden ser muy diferentes a los obtenidos en el estado fundamental, donde ocurren las reacciones químicas sin ayuda de radiación luminosa; así, puede favorecerse un mecanismo de reacción en el estado excitado que sería imposible en el estado de más baja energía. Por otra parte, la energía aportada por los fotones puede utilizarse para rebasar determinadas barreras de reacción que nos lleven a unos productos de reacción de manera preferencial: de esta manera, se consigue un control cinético de la reacción química. Estos conceptos, por mucho que parezcan sencillos y eficientes, se enfrentan con la complejidad del hamiltoniano molecular que determina la posterior evolución de los sistemas moleculares tras la ex-

citación, y resulta, en general, muy difícil predecir el destino de los procesos involucrados. Existen multitud de ejemplos en los que aunque se utilicen variables fotoquímicas como parámetros de control (intensidad o longitud de onda de la radiación), es difícil predecir los productos a obtener y mucho menos controlar el proceso.

Con la aparición de las tecnologías láser se han generado nuevas perspectivas en el control de las reacciones químicas. En una primera etapa, los químicos esperaban obtener selectividad en los procesos fotoinducidos sintonizando la radiación de un láser espectralmente estrecha (monocromática) con una frecuencia que coincidiese con la frecuencia vibracional local de un enlace químico de la molécula y depositar suficiente energía para conseguir la disociación de dicho enlace de forma específica. Sin embargo, este concepto se ha podido demostrar únicamente en casos muy particulares, puesto que, en general, la energía de excitación localizada en un enlace de la molécula se redistribuye muy rápidamente a través de acoplamientos entre los distintos modos de vibración moleculares (redistribución de energía vibracional o IVR, del inglés, *Intramolecular Vibrational Redistribution*), y, por tanto, la selectividad esperada se pierde.

A pesar de estos experimentos previos que indicaron la extrema dificultad del control de reacciones químicas, se han producido avances significativos, tanto en los aspectos teóricos como experimentales, con los que se ha demostrado que adaptando las características espectro-temporales de la radiación láser coherente es posible ejercer control sobre el resultado de la interacción radiación-materia por medio de efectos cuánticos de interferencia. Este campo se denomina “control cuántico” o “control coherente”, puesto que se basa en las propiedades del hamiltoniano molecular en el marco de la interacción radiación-materia.

Aprovechando las propiedades de coherencia de los láseres, las características espectro-temporales de los campos eléctricos aplicados se modifican de manera que se selecciona, por interferencias constructivas y destructivas, aquella trayectoria, de entre las muchas posibles en la superficie de energía potencial, que conduce al producto final deseado. Las interferencias constructivas de los caminos de reacción se utilizan para favorecer los productos deseados, mientras que las interferencias destructivas reducen la contribución de aquellos canales no deseados. En los experimentos pioneros, se empleaba un sólo parámetro de control para controlar la forma espectro-temporal de la radiación láser; por ejemplo, la fase relativa entre dos láseres continuos o el tiempo de retardo entre dos pulsos láser ultracortos. Estos esquemas de control cuántico se denominan de un solo parámetro.

Los esquemas de control cuántico que utilizan un único parámetro de con-

1.3. CONTROL DE REACCIONES FOTOQUÍMICAS

control pueden clasificarse en tres categorías: control en el dominio de las frecuencias, control en el dominio temporal y control adiabático. Esta clasificación es, en cierto modo, artificial, pues todos ellos siguen los aspectos ya mencionados. Sin embargo, es instructivo discutir estos esquemas separadamente para ilustrar algunos de los conceptos fundamentales de los experimentos de control coherente.

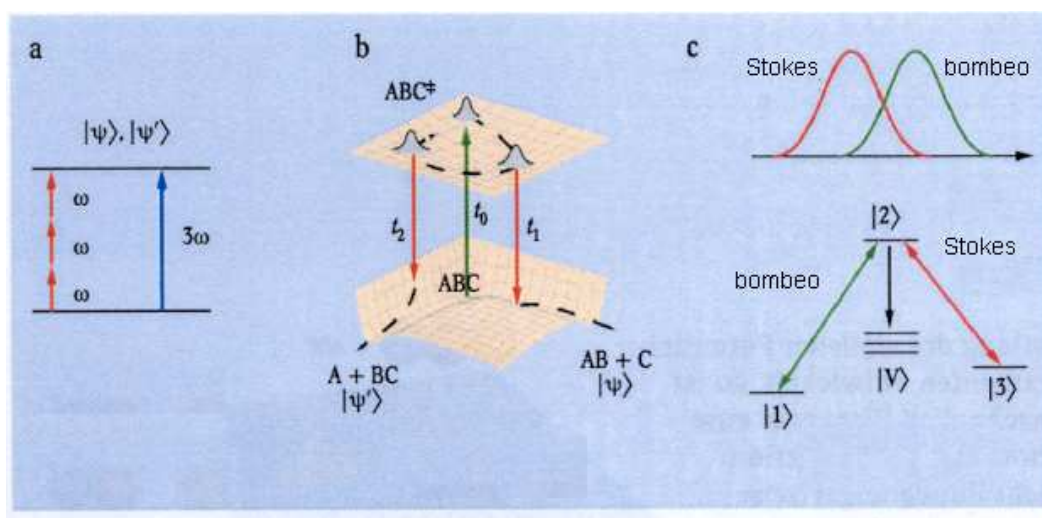


Figura 1.10: Esquemas de control de un parámetro. (a) El esquema de control en el dominio de las frecuencias de Brumer y Shapiro [40] se basa en las interferencias constructivas y destructivas de dos caminos de excitación diferentes a través de la absorción de uno o tres fotones. Es posible modular la población de dos estados finales energéticamente degenerados $|\Psi\rangle$ y $|\Psi'\rangle$, sintonizando la fase relativa entre los dos campos de radiación continuos. (b) El esquema de control en el dominio temporal por medio de la técnica de bombeo y sonda de Tannor-Kosloff-Rice [42, 43] emplea pulsos láser de femtosegundos para iniciar un movimiento coherente del paquete de ondas en una superficie de energía potencial excitada. Después de un cierto retraso t_1 o t_2 , la población es transportada de nuevo al estado fundamental, por medio del pulso láser de sonda, hacia el canal de disociación deseado. (c) El esquema STIRAP (del inglés, Stimulated Raman Adiabatic Passage) de Bergmann y colaboradores [41] emplea dos pulsos láser de nanosegundos retrasados en el tiempo y en una secuencia anti-intuitiva para inducir transferencia de población con una eficiencia cercana al 100 % desde el estado inicial $|1\rangle$ al estado final $|3\rangle$. Los dos niveles están acoplados a través de un estado intermedio $|2\rangle$ que permanece prácticamente des poblado a lo largo del proceso, evitándose así pérdidas disipativas. Tomada de la Ref. [7].

La técnica de control en el dominio de las frecuencias se basa en los aspectos de interferencias cuánticas constructivas y destructivas de los caminos de reacción competitivos. En este sentido, son análogos a los experimentos de Young,

donde se observan interferencias ópticas entre la luz monocromática difractada por una doble rendija. Tal y como fue propuesto originalmente por Brumer y Shapiro [40], la transición desde el estado inicial a los estados finales degenerados con una separación de $3\hbar\omega$ se consigue mediante campos láser continuos de frecuencias angulares ω y 3ω , como se representa en la Figura 1.10(a). Si se varía la fase relativa $\Delta\phi = \phi_\omega - \phi_{3\omega}$ entre los dos campos láser, la interferencia de las amplitudes de probabilidad de ambos caminos (absorción monofotónica de 3ω y absorción de tres fotones de ω) genera la modulación de la población de los estados finales $|\Psi\rangle$ y $|\Psi'\rangle$. Para poblar uno de los estados finales degenerados a costa del otro, las modulaciones de probabilidad inducidas por la variación de la fase relativa de los campos de luz tienen que estar fuera de fase, una respecto de la otra, en los estados finales. De ese modo, un cierto valor de $\Delta\phi_i$ conduce a una interferencia constructiva en un canal, y a una interferencia parcialmente destructiva en el otro. El método de control de Brumer-Shapiro ha sido verificado experimentalmente en átomos y moléculas pequeñas [49, 50].

La segunda vía de control, el control en el dominio temporal, fue propuesta por Tannor, Kosloff y Rice [42, 43]. La idea es interceptar un paquete de ondas por medio de un láser en un tiempo determinado, cuando la configuración del sistema molecular tras la evolución libre es la deseada. Experimentalmente, por medio de un pulso láser ultracorto, se genera un paquete de ondas vibracional a tiempo t_0 en una superficie de energía potencial electrónicamente excitada de la molécula en estudio (Figura 1.10(b)). Si transcurrido un tiempo t_1 o t_2 se alcanza una configuración asociada a un producto deseado, entonces un segundo pulso láser se dispara y éste transfiere la población hasta el canal de salida correspondiente en la superficie de energía potencial fundamental. En el ejemplo de la Figura 1.10(b), el paquete de ondas vibracional se inicia por medio de una transición Franck-Condon desde la configuración molecular de equilibrio ABC hasta el estado de transición ABC*. Durante la propagación, los enlaces B-C y A-B se alargan secuencialmente. Este método de bombeo-sonda se ha aplicado experimentalmente al control de procesos de fragmentación en sistemas moleculares pequeños [44].

Bergmann y colaboradores propusieron y demostraron experimentalmente un tercer esquema de control, la técnica adiabática, conocido como STIRAP (del inglés, *Stimulated Raman Adiabatic Passage*) [41]. En su formulación original, se utilizan dos láseres convenientemente disparados temporalmente para conseguir una transferencia completa de población en sistemas cuánticos de tres estados de tipo V (Figura 1.10(c)). El láser de bombeo acopla el estado inicial $|1\rangle$ y el estado intermedio $|2\rangle$, mientras que el láser Stokes acopla el estado intermedio $|2\rangle$ y el estado final $|3\rangle$. Los campos eléctricos asociados son suficientemente intensos para generar muchos ciclos de oscilaciones de Ra-

bi. Si el láser Stokes precede y solapa temporalmente con el pulso de bombeo, puede demostrarse que se consigue una transferencia completa de población desde el estado inicial al estado final. De manera sorprendente, en este método la población del estado intermedio $|2\rangle$ permanece nula, evitándose posibles pérdidas disipativas de población.

Más recientemente, se han ideado otras metodologías de control que hacen uso de las características espectrales de los pulsos láser de femtosegundos. Por ejemplo, se ha investigado el uso de pulsos láser ultracortos con frecuencias variables con el tiempo [51]. También se ha manejado la amplitud espectral de los pulsos láser con el fin de suprimir vías destructivas de excitación y así aumentar la probabilidad de transición de un proceso fotoinducido [5]. Otra posibilidad ofrecida por los láseres de femtosegundos es el control en régimen de campo fuerte. Por ejemplo, es posible el desplazamiento de las superficies de energía potencial en presencia de un campo eléctrico intenso: con ayuda de láseres ultracortos se alcanzan fácilmente campos eléctricos asociados a la radiación láser del mismo orden que los campos eléctricos asociados al sistema molecular, de tal forma que la presencia del pulso láser distorsiona las superficies de energía potencial. Puede emplearse este esquema para cambiar la probabilidad de transición de un estado a otro [35].

Para sistemas moleculares complejos, caracterizados por superficies de energía potencial multidimensionales, los esquemas de control presentados empleando un único parámetro pueden parecer demasiado sencillos y no conseguir resultados significativos. Para resolver teóricamente el problema del control cuántico usando múltiples parámetros, Rabitz y colaboradores [45, 46] propusieron la aplicación de la Teoría de Control óptimo. Sin embargo, la complejidad del hamiltoniano se refleja generalmente en los pulsos láser que se deben emplear para lograr el objetivo con la máxima eficiencia, que suelen ser inaccesibles al experimento. Una solución que se ha propuesto a este problema, desde el punto de vista práctico, es trabajar con pulsos láser para los que se puedan controlar con facilidad un número elevado de parámetros, y realizar un procedimiento iterativo. Con este método, la primera etapa consiste en la creación de N pulsos moldeados (arbitrarios o elegidos por el experimentador); a continuación, a partir de las N medidas de la interacción luz-materia, se evalúa y mejora la forma de los pulsos, y se eligen los mejores pulsos obtenidos para el resultado deseado; considerando estos pulsos, un algoritmo genera una nueva serie de N pulsos, en principio, más adaptados al problema de interés. Se repite el proceso hasta alcanzar el objetivo establecido. Se ilustran en la Figura 1.11 las diferentes etapas mencionadas: un moldeador de pulsos láser de femtosegundos (parte superior, SLM, del inglés, *Spatial Light Modulator*) se emplea para generar pulsos láser con modulación de fase que son enfocados en un haz

molecular en la zona de interacción con un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (parte inferior derecha); el análisis cuantitativo de la distribución de fotoproductos (detectados como iones) se utiliza como retroalimentación del algoritmo de optimización genética (parte inferior izquierda) que mejora en un proceso iterativo los voltajes aplicados al moldeador de pulsos láser hasta obtener el pulso óptimo que conduce al objetivo (producto) deseado.

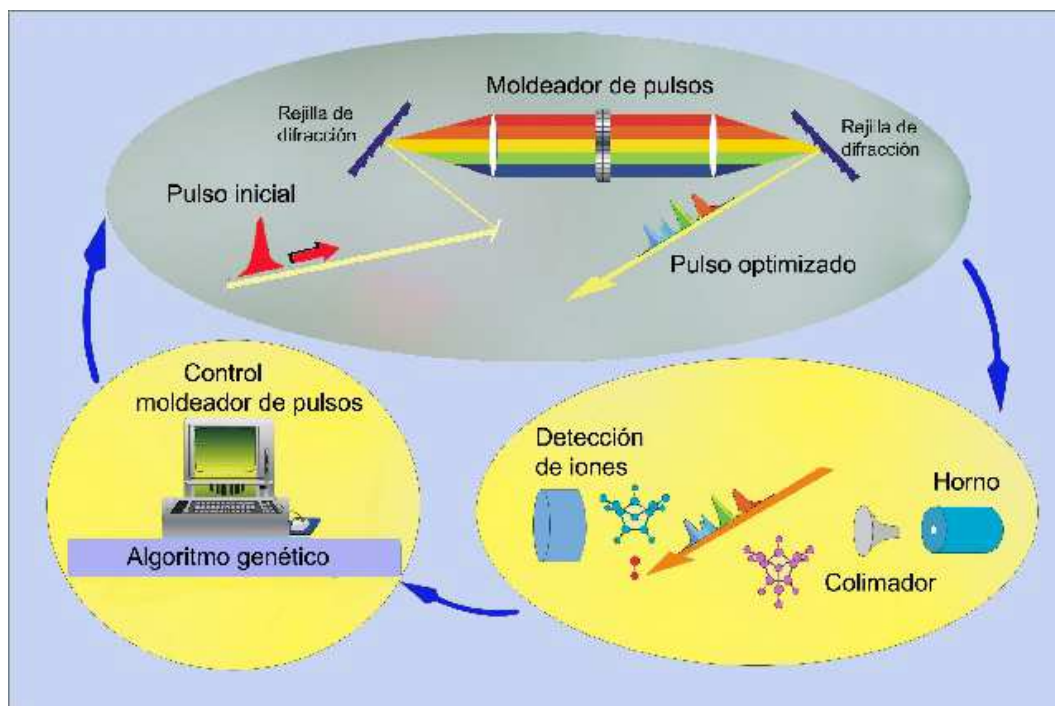


Figura 1.11: Esquema de control adaptativo. Un moldeador de pulsos láser de femtosegundos (parte superior, SLM, del inglés, Spatial Light Modulator) se emplea para generar pulsos láser con modulación de la fase que son enfocados en un haz molecular en la zona de interacción con un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (parte inferior derecha). El análisis cuantitativo de la distribución de fotoproductos (detectados como iones) se utiliza como retroalimentación del algoritmo de optimización genética (parte inferior izquierda) que mejora en un proceso iterativo las fases aplicadas por el moldeador de pulsos láser hasta obtener el pulso óptimo que conduce al objetivo (producto) deseado. Tomada de la Ref. [7]

El control adaptativo de múltiples parámetros representa el caso más general de manipulación coherente de la interacción radiación-materia y ha respondido satisfactoriamente al control de distintos sistemas moleculares reactivos. Pero además se ha empleado también, por ejemplo, en el control de transiciones de dos o tres fotones en átomos [5, 52], en el moldeo de paquetes de onda en estados Rydberg [53], en la optimización de la generación de armóni-

cos elevados [54] o en el control de fenómenos no lineales ultrarrápidos en semiconductores [55].

Si bien este método presenta el inconveniente de no procurar informaciones sobre la física del sistema (no es necesario conocer el hamiltoniano molecular) y de ser menos intuitivo que los esquemas de control de un parámetro, se ha revelado muy eficiente a la hora de controlar procesos cuyo comportamiento es difícil de modelizar, como, por ejemplo, la manipulación de los movimientos mecanocuánticos en sistemas moleculares cuando el conocimiento sobre el hamiltoniano resulta ser insuficiente o impreciso. La aplicación del moldeado de pulso de femtosegundos de control óptimo sobre sistemas moleculares ha sido demostrado por primera vez por Bardeen *et al.* en 1997 [47]; en este experimento, el objetivo de control era la maximización de la fluorescencia emitida por la molécula de colorante IR125. Más tarde, Gerber *et al.* [6] aplicaron en 1998 esta metodología para el control de los *ratios* de los productos finales $\frac{Fe(CO)_5^+}{Fe^+}$ del complejo $Fe(CO)_5$ sometido a un pulso láser de 80 fs centrado a 800 nm, con el resultado que puede verse en la Figura 1.12.

En este trabajo de Tesis Doctoral se presenta en el capítulo 4 una aplicación de control que constituye el primer experimento de nuestro laboratorio en este ámbito.

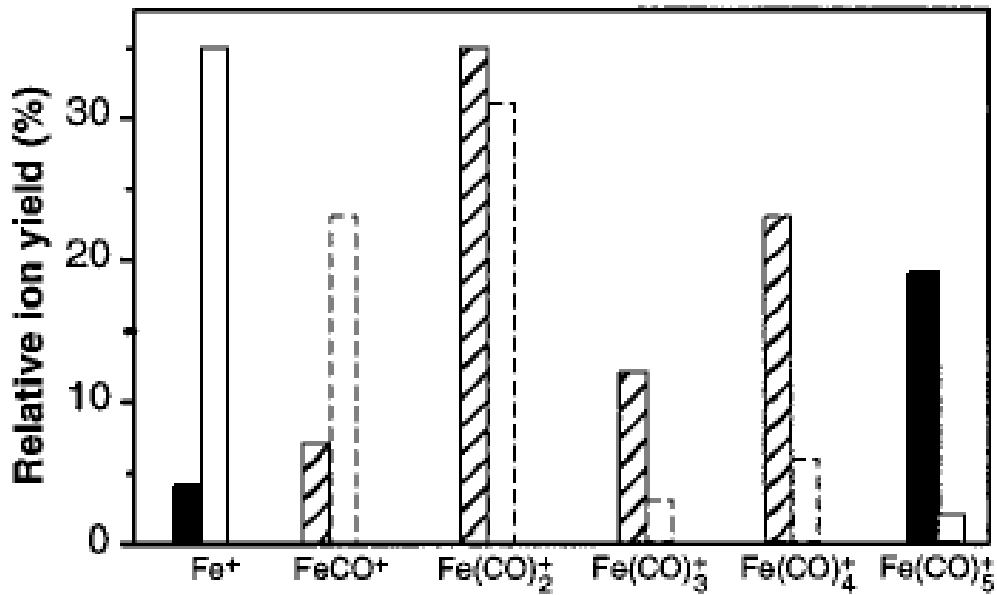


Figura 1.12: Ratio de los productos formados tras la fragmentación de $Fe(CO)_5$. El ratio $\frac{Fe(CO)_5^+}{Fe^+}$ puede ser maximizado o minimizado en función de la forma temporal del pulso láser de femtosegundos utilizando un algoritmo genético de optimización. La excitación por un pulso corto (bloques blancos, a la derecha) maximiza la proporción de $Fe(CO)_5^+$ frente a Fe^+ ; al contrario, el uso de un pulso largo (bloques negros, a la izquierda) minimiza el ratio $\frac{Fe(CO)_5^+}{Fe^+}$. La proporción de las otras masas se muestra como ejemplo, pero no se han elegido como objetivo. Figura tomada de la Ref. [6].

Bibliografía

- [1] H. Edgerton, *Seeing the Unseen, Twelve Photographs, Portafolio* (1977).
- [2] M. Dantus, M.J. Rosker, A.H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **4**, 2395 (1987).
- [3] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1999/zewail-lecture.html
- [4] P. Panek, A. Becker, *Phys. Rev. A* **74**, 023408 (2006).
- [5] N. Dudovich, B. Dayan, S.M.G. Faeder, Y. Silberberg, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 47 (2001).
- [6] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, G. Gerber, *Science* **282**, 919 (1998).
- [7] L. González, L. Bañares, *Anales de Química* **100**, 5 (2004).
- [8] J. Franck, *Trans. Far. Soc.* **21**, 536 (1926).
- [9] E. Teller, *J. Phys. Chem.* **41**, 109 (1937).
- [10] H.E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1566 (1966).
- [11] J. Michl, *J. Mol. Photochem.* **243** (1972).
- [12] R. Schinke, *Photodisociation Dynamics*, Ed. Cambridge University Press, Cambridge (1993).
- [13] R.N. Zare, D.R. Hershbach, *Procc. IEEE* **51**, 173 (1962).
- [14] R.N. Zare, *Mol. Photochem.* **55**, 1915 (1971).
- [15] R.N. Zare, *Angular Momentum*, Wiley, New York (1988).
- [16] C. Jonah, *J. Chem. Phys.* **55**, 1915 (1971).
- [17] T. Baumert, S. Pedersen, A.H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **97**, 12447 (1993).

- [18] D.W. Chandler, P.L. Houston, *J. Chem. Phys.* **87**, 1445 (1987).
- [19] A.J.R. Heck, D.W. Chandler, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **46**, 335 (1995).
- [20] A.T.J.B. Eppink, D.H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3477 (1997).
- [21] D.W. Chandler, D.H. Parker, *Adv. Photochem.* **25**, 56 (1999).
- [22] G. Suits, R. Continetti, *Imaging in Chemical Dynamics*, Chap. 1, ACS Symposium Series No. 770, A. Eds. Oxford University Press, Oxford (2000).
- [23] W.C. Wiley, I.H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1955).
- [24] A.T.J.B. Eppink, S.-M. Wu, B.J. Whitaker, *Reconstruction methods en Imaging in Molecular Dynamics*, Ed. Whitaker Ed. Cambridge University Press, Cambridge (2003).
- [25] S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.* **4**, 226 (1889).
- [26] R.D. Levine, R.B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*, Oxford University Press, Oxford (1987).
- [27] H. Eyring, M. Polanyi, *Z. Phys. Chem. B* **12**, 279 (1931).
- [28] A.H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* **104**, 5660 (2000).
- [29] H.J. Eyring, *J. Chem. Phys.* **3**, 107, (1935).
- [30] M.G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **31**, 875 (1935).
- [31] J. Hirschfelder, H. Eyring, B. Topley, *J. Chem. Phys.* **4**, 170 (1936).
- [32] T.H. Maiman, *Nature* **187**, 493 (1960).
- [33] C. Rullière, *Femtosecond Laser Pulses, Principles and experiments*, C. Rullière (Ed), *Springer*, Berlin (1998).
- [34] A.H. Zewail, *Science* **242**, 1645 (1988).
- [35] B.J. Sussman, D. Townsend, M.Y. Ivanov, A. Stolow, *Science* **314**, 278 (2006).
- [36] A. Baltu ka, Th. Udem, M. Uiberacker, M. Hentschel, E. Goulielmakis, Ch. Gohle, R. Holzwarth, V.S. Yakovlev, A. Scrinzi, T.W. Hänsch, F. Krausz, *Nature* **421**, 611 (2003).

-
- [37] P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfray, G. Petite, N.K. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1127 (1979).
- [38] M. Wollenhaupt, A. Assion, T. Baumert, *Femtosecond Laser Pulses : Linear Properties, Manipulation, Generation and Measurement*.
- [39] A. Monmayrant, S. Weber, B. Chatel, *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **43**, 10 (2010).
- [40] P. Brumer, M. Shapiro, *Chem. Phys. Lett.* **126**, 541 (1986).
- [41] U. Gaubatz, P. Rudecki, M. Becker, S. Schiemann, M. Külz, M. Bergmann, *Chem. Phys. Lett.* **149**, 463 (1988).
- [42] D. J. Tannor, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **83**, 5013 (1985).
- [43] D. J. Tannor, R. Kosloff, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **85**, 5805 (1986).
- [44] T. Baumert, T. Grosser, R. Thalweiser, G. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3753 (1991).
- [45] A. Shi, A. Woody, H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **88**, 6870 (1988).
- [46] A.P. Pierce, M. Dahleh, H. Rabitz, *Phys. Rev. A* **37**, 4950 (1988).
- [47] C.J. Bardeen, V.V. Yakovlev, K.R. Wilson, S.D. Carpenter, P.M. Weber, W.S. Warren, *Chem. Phys. Lett.* **280**, 151 (1997).
- [48] T. Baumert, T. Brixner, V. Seyfried, M. Strehle, G. Gerber, *Appl. Phys. B* **65**, 779 (1997).
- [49] C. Chen, Y. Yin, D. S. Elliott, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 507 (1990).
- [50] L. Zhu, V. D. Keliman, X. N. Li, S. P. Lu, K. Trentelman, R. J. Gordon, *Science* **270**, 77 (1995).
- [51] D. Irimia, M. H. Janssen, *J. Chem. Phys.* **132** 234302 (2010).
- [52] Z. Amitay ,A. Gandman, L. Chuntanov, L. Rybak, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 193002 (2008).
- [53] M. Wollenhaupt, D. Liese, A. Präkelt, C. Sarpe-Tudoran, T. Baumert, *Chem. Phys. Lett.* **419**, 184-190 (2006).
- [54] D. H. Reitze, S. Kazamias, F. Weihe, G. Mullot, D. Douillet, F. Aug, O. Aubert, V. Ramanathan, J.-P. Chambaret, D. Hulin, P. Balcou, *Opt. Lett.* **29**, 86-88 (2004).

BIBLIOGRAFÍA

- [55] J. Kunde, S. Arlt, F. Morier-Genoud, U. Siegner, U. Keller, *App. Phys. Lett.* **77**, 924 (2000).

Capítulo 2

Sistema experimental

El sistema experimental empleado en este trabajo consta esencialmente de un sistema láser de femtosegundos y una máquina de haces moleculares con cartografía de velocidades con imágenes de iones y fotoelectrones. Este sistema experimental se encuentra instalado en los laboratorios del Centro de Asistencia a la Investigación (CAI) de Espectroscopía Multifotónica y de Femtosegundos de la Universidad Complutense de Madrid. A continuación se describirán en detalle las partes de las que está constituido el sistema.

2.1. Sistema láser de femtosegundos

El sistema láser de femtosegundos (de la firma *Spectra Physics*) que emite radiación pulsada a 800 nm consta de un oscilador de Ti:zafiro y de un amplificador regenerativo. Para controlar la fase espectral del pulso láser, se ha introducido un generador acusto-óptico *Dazzler*, de la firma *Fastlite* [1], en el amplificador. El sistema láser está dotado además de módulos de generación de segundo, tercer y cuarto armónicos (400 nm, 266 nm y 200 nm, respectivamente) y de dos amplificadores ópticos paramétricos (OPA), de los cuales se puede obtener radiación láser sintonizable entre 235 nm y 3 μm con energías por pulso variables según la región espectral. Con el fin de caracterizar los pulsos láser, se dispone, por un lado, de un autocorrelador de segundo armónico para caracterizar la anchura temporal de los pulsos en la zona en torno a 800 nm y de un dispositivo *FROG Scan* de la firma *Mesaphotonics* [2], por otro, que permite la caracterización de pulsos cortos de longitudes de onda entre 450 y 1000 nm. Además, se ha desarrollado durante este trabajo un sistema de tipo *DazScope*, similar al de la firma *Fastlite* [1], para la caracterización temporal y espectral de los pulsos; estos dispositivos se describirán en las secciones siguientes. En la Figura 2.1 puede apreciarse de forma esquemática el oscilador

y el amplificador con sus respectivos láseres de bombeo, los OPA y los módulos de generación de segundo, tercer y cuarto armónicos.

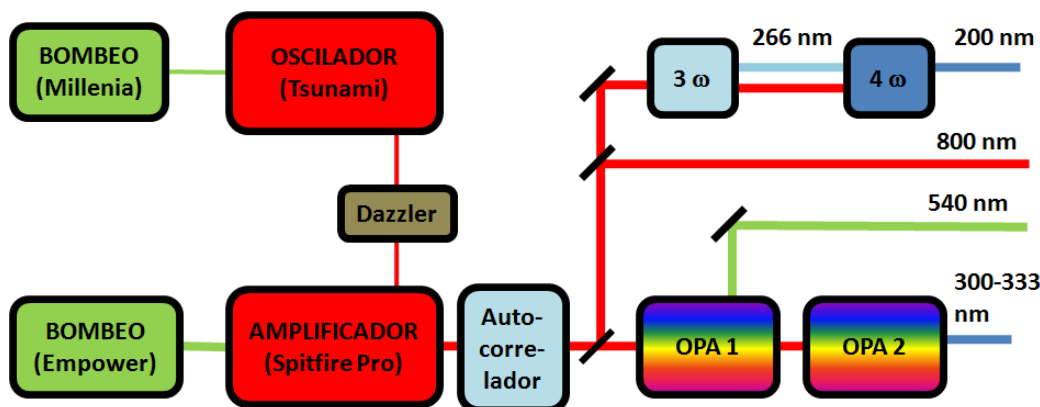


Figura 2.1: Esquema del sistema láser de femtosegundos con los diferentes módulos que lo componen. Los nombres propios hacen referencia a los nombres comerciales de los dispositivos de la compañía Spectra Physics. Millenia: Láser continuo de bombeo del oscilador láser de femtosegundos; Tsunami: Oscilador láser de femtosegundos; Empower: Láser pulsado de bombeo del amplificador. Spitfire Pro: Amplificador regenerativo; OPA: Amplificador óptico paramétrico. El autocorrelador permite la caracterización temporal de los pulsos de salida del amplificador. 3ω y 4ω corresponden a los módulos de generación de tercer y cuarto armónicos, respectivamente; Dazzler: generador acusto-óptico.

Se recogen en la Tabla 2.1 las principales características de los pulsos láser empleados durante este trabajo.

2.1.1. Oscilador láser de femtosegundos de *Ti:zafiro*

El oscilador de pulsos láser de femtosegundos consta de dos módulos: el oscilador propiamente dicho y el láser de bombeo.

El láser de bombeo es un láser continuo de estado sólido de $Nd:YVO_4$ bombeado por diodos. Emite radiación visible a 532 nm con una potencia típica de funcionamiento de 4.23 W. La salida de los láseres de diodo bombea iones Nd^{3+} que se encuentran dopando una matriz cristalina de ytrio vanadato (YVO_4) y que constituyen el medio activo del láser. Este proceso proporciona radiación láser a 1064 nm, que es posteriormente doblada en frecuencias en un cristal no lineal de triborato de litio (LBO) para generar radiación láser a 532 nm, la cual se emplea para bombear el oscilador de pulsos láser de femtosegundos.

El oscilador láser *Tsunami* aparece representado esquemáticamente en la Figura 2.2. Se trata de un láser de estado sólido en el que el medio activo es

λ (nm)	Dispositivo	Energía ($\mu\text{J}/\text{pulso}$)	Frecuencia de repetición (kHz)	$\Delta\omega$ (nm)	Δt (fs)
800	Oscilador	5×10^{-3}	75.94×10^3	40	17
800	Amplificador regenerativo	3.6×10^3	1	16	41
333	OPA	5	1	2.3	50
304	OPA	3	1	1.7	57
400	SHG	400	1	6	28
266	THG	120	1	1.6	46
200	FHG	5	1	0.3	140
540	OPA	30	1	10	30

Tabla 2.1: Características de los pulsos procedentes del oscilador *Tsunami*, del amplificador *Spitfire Pro*, de los OPAs y de los generadores de segundo (SHG), tercer (THG) y cuarto (FHG) armónicos. Los valores de Δt (FWHM; anchura a mitad de altura) corresponden a las duraciones de los pulsos si fuesen limitados por transformada de Fourier y forma gaussiana.

un cristal de zafiro (Al_2O_3) impurificado con iones de Ti^{3+} en una cantidad de alrededor del 0.1 %, responsable de la emisión láser (láser *Ti:zafiro*). Los láseres *Ti:zafiro* pertenecen al tipo de láseres conocidos como láseres vibrónicos [3]. En los láseres cuyo medio activo está dopado con iones de metales de transición (como es el caso de iones Ti^{3+}), existe un fuerte acoplamiento entre los estados electrónicos del ión y los modos vibracionales de la matriz sólida (fonones). Esta interacción da origen a un ensanchamiento homogéneo de la ganancia en el medio activo permitiendo, por tanto, sintonizaciones de longitud de onda en amplios rangos, así como la generación de pulsos ultracortos [4].

El sistema láser *Ti:zafiro*, desde que fuera introducido en 1986 [5], ha sido el sistema más empleado para la generación de pulsos cortos en la escala de los femtosegundos gracias a las propiedades excepcionales del medio activo *Ti:zafiro*:

- Los cristales de zafiro poseen una alta conductividad térmica, evitando efectos térmicos incluso para intensidades o potencias de láser altas.
- Debido a las características de absorción (banda de absorción centrada en torno a 500 nm), el medio activo es ideal para ser bombeado ópticamente por láseres de Argón, Nd:YAG, Nd:YLF, Nd:YVO₄ doblados en frecuencia y láseres de estado sólido bombeados por diodos de nueva generación.
- El gran ancho de banda de la ganancia de los iones Ti^{3+} en la matriz de

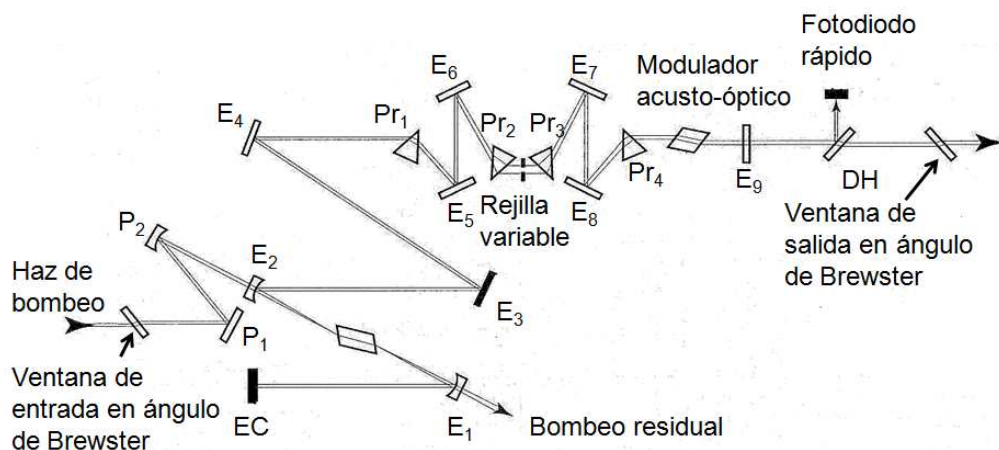


Figura 2.2: Esquema de los componentes que constituyen el oscilador láser de femtosegundos de *Ti:zafiro Tsunami* tomado del manual de usuario. *P*, polarizadores; *E*, espejos; *EC*, espejo chirpeado; *Pr*, prismas y *DH*, divisor de haz. El espejo de salida es *E*₉.

zafiro permite la generación de pulsos de femtosegundos, así como una amplia sintonía en longitud de onda. El espectro típico se extiende desde 650 nm hasta 1100 nm. El rango de sintonía específico de cada equipo láser de *Ti:zafiro* depende de los conjuntos de ópticas utilizados.

La producción de los pulsos láser de femtosegundos en el oscilador se consigue mediante el anclado de modos en la cavidad [6]. En un láser continuo, los diferentes modos longitudinales de la cavidad oscilan de manera independiente sin relación de fase entre ellos. Así, la salida de un láser continuo está constituida por modos con fases aleatorias. En un láser con anclado de modos, en cambio, los distintos modos deben tener una relación de fase fija entre ellos, de modo que interfieran de manera constructiva en un punto de la cavidad y destructiva en el resto, generándose un único pulso láser en la misma. El tren de pulsos de salida estará en ese caso constituido por un tren de pulsos con una separación temporal $\tau = \frac{2L}{c}$, siendo τ el tiempo que emplea la luz con velocidad c en ir y volver en la cavidad de longitud L . Para el oscilador de pulsos láser de femtosegundos *Tsunami*, este tiempo es de $\tau = 13.2$ ns, con una frecuencia de salida de los pulsos de 75.94 MHz. Este tiempo se relaciona con la frecuencia de espaciado entre los modos del láser según $\Delta\nu = \frac{1}{\tau}$. Para N modos anclados, el ancho de banda de anclaje será $N\Delta\nu$. El número de modos anclados determina la duración de los pulsos, de modo que cuanto mayor sea el ancho de banda del láser, menor puede ser la duración del pulso. Debido al

gran ancho de banda del cristal de *Ti:zafiro*, se pueden conseguir duraciones de pulso extraordinariamente cortas.

El anclado de modos empleado en el oscilador de pulsos láser de femtosegundos *Tsunami* (Figura 2.2) se realiza por medio de un método regenerativo. Al igual que en métodos activos de anclado de modos, se emplea un modulador acusto-óptico situado en la cavidad láser, que consta de un material de muy buena calidad óptica, como el cuarzo, con dos superficies perfectamente pulimentadas paralelas a la dirección de propagación de la luz. Sujeto a una de estas superficies se coloca un transductor piezoeléctrico, al que se le aplica una radiofrecuencia, obtenida directamente de la cavidad láser en lugar de proceder de una fuente externa de radiofrecuencias como sucede en los métodos activos de anclado de modos, con el fin de generar una onda acústica en el modulador. Esto induce la generación de una red de índice de refracción dependiente del tiempo a lo largo de un eje perpendicular a la propagación de la luz. Cuando la luz interacciona con esta red, una porción es difractada y desplazada en frecuencia una cantidad idéntica a la frecuencia acústica. El modulador, por tanto, difracta la luz fuera de la cavidad únicamente cuando está presente la red acústica, funcionando así como una pérdida dependiente del tiempo y comunicando de esta manera la fase entre los modos longitudinales de la cavidad.

Además de las características intrínsecas del cristal *Ti:zafiro* y la cavidad, la anchura temporal y espectral del pulso de salida del *Tsunami* vienen determinadas fundamentalmente por dos efectos:

- **La fase espectral acumulada por el láser al pasar a través de distintos materiales:** está relacionada con el hecho de que los pulsos ultracortos están caracterizados por una gran anchura espectral. De manera general, el índice de refracción lineal de cualquier material, como por ejemplo el cristal *Ti:zafiro*, depende de la frecuencia. Esta diferencia de índices de refracción se traduce en una diferente velocidad de grupo entre las distintas frecuencias, produciendo una separación temporal entre ellas. En primera aproximación, se puede considerar únicamente los dos primeros términos de la serie de Taylor que se conocen como dispersión de velocidad de grupo (GVD, del inglés *Group Velocity Dispersion*) y dispersión de tercer orden (TOD, del inglés *Third Order Dispersion*). Se definen GVD y TOD positivas cuando las frecuencias más bajas (rojo) viajan más rápido que las altas (azul); se dice entonces que el pulso tiene un trino (*chirp*) positivo y el frente del pulso es entonces rojo. De manera inversa se definen GVD y TOD negativas, que corresponden con pulsos con trino negativo y donde el frente del pulso es ahora azul. La GVD conduce a un ensanchamiento temporal simétrico, mientras la TOD es

responsable de la asimetría del pulso, generando pre- y post-pulsos.

- **La automodulación de fase (SPM, del inglés *Self Phase Modulation*)** [6]: el efecto SPM está relacionado con el índice de refracción no lineal del cristal *Ti:zafiro*; a medida que el pulso se propaga a través del cristal, el extremo del pulso que va en cabeza experimenta un índice de refracción creciente, produciéndose un retraso en las oscilaciones individuales del campo eléctrico. Esto genera un desplazamiento hacia el rojo del frente del pulso y hacia el azul del final del pulso. Por tanto, la SPM produce un ensanchamiento del espectro del pulso, produciendo un trino positivo adicional.

Con el fin de conseguir pulsos lo más cortos posibles (se les suele llamar pulsos “limitados por transformada de Fourier”, o FTL, del inglés *Fourier-Transform Limited*), es necesario compensar el ensanchamiento del pulso debido a la GVD positiva, a la TOD y a la SPM. En el oscilador láser de femtosegundos *Tsunami* esto se consigue utilizando un conjunto de prismas que proporcionan una GVD negativa lineal para un ancho de banda grande. Estos prismas tienen un ajuste micrométrico accesible desde el exterior del láser, lo que permite ajustar el control de la GVD. En el exterior del láser existe también un control micrométrico de una rendija móvil situada entre dos de estos prismas que permite seleccionar la longitud de onda central del pulso de salida. La TOD se compensa mediante un espejo “chirpeado” (indicado como EC en la Figura 2.2), esto es, un espejo diseñado para reflejar las diferentes longitudes de onda en distintos planos. De esta manera, unas longitudes de onda recorren más camino óptico que otras compensando así la TOD.

Los pulsos de salida del *Tsunami* están centrados en torno a 800 nm, pudiendo ser sintonizables entre 750 nm y 850 nm aproximadamente, con una anchura a mitad de altura ajustable entre 15 y 60 nm. La frecuencia de repetición es de 75.94 MHz, la potencia promedio de salida es superior a 450 mW (≈ 5 nJ/pulso). La Figura 2.3 muestra un espectro de salida del láser *Tsunami* recogido por un espectrómetro de fibra óptica. Como puede verse, el espectro está centrado a ≈ 800 nm (802 nm), con una anchura a mitad de altura (FWHM) de unos 39 nm, lo que corresponde a una anchura temporal de ≈ 17 fs si el pulso fuese FTL. Se presentará en el apartado 2.1.4.2 la traza FROG (del inglés, *Frequency Resolved Optical Gating*) del pulso láser; el resultado de esta medida muestra que el pulso láser procedente del oscilador *Tsunami* no está en condición FTL, sino que está caracterizado por una importante fase cuadrática y tiene una anchura a mitad de altura de ≈ 150 fs. Esta es la configuración suministrada por el fabricante *Spectra Physics* para el oscilador, que no repercute negativamente en los pulsos láser amplificados (apartado 2.1.2), puesto que la mayor parte de la fase espectral se puede compensar con el compresor

del amplificador. En nuestro caso, además, no se puede considerar un problema relevante, pues como se verá más adelante es posible compensar totalmente la fase espectral de los pulsos del oscilador con el dispositivo *Dazzler*, que se presentará en el apartado 2.1.3.

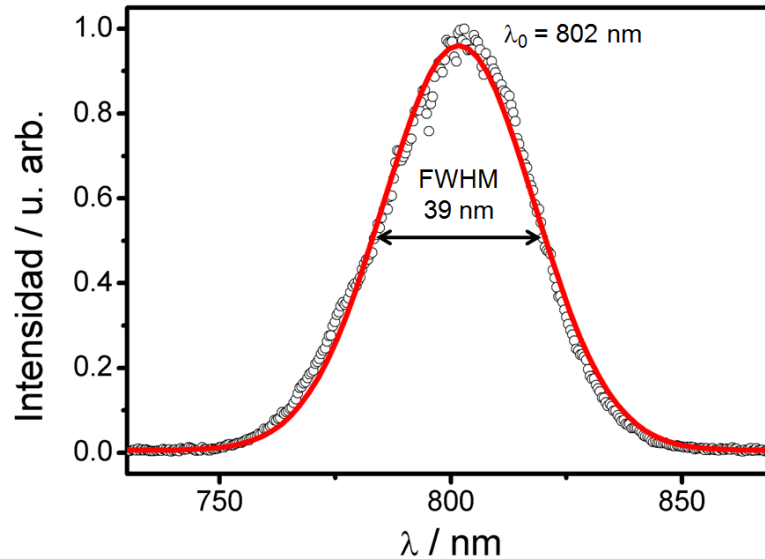


Figura 2.3: Espectro de salida del láser Tsunami tomado mediante un espectrómetro de fibra óptica. Los círculos son los datos experimentales y la curva sólida el ajuste a una gaussiana. El espectro está centrado a ≈ 802 nm y tiene una FWHM de ≈ 39 nm, lo que equivale a ≈ 17 fs para pulsos FTL.

2.1.2. El amplificador

El amplificador consta de dos módulos: el amplificador regenerativo propiamente dicho (*Spitfire Pro*) y su láser de bombeo (*Empower*).

El láser *Empower* es un láser pulsado de estado sólido cuyo medio activo es un cristal Nd:YVO₄ bombeado por diodos. La radiación fundamental obtenida de 1053 nm es enviada al *Q-Switch* acusto-óptico, obteniendo pulsos láser a 1 kHz de frecuencia de repetición y de duración en la escala de los nanosegundos. La radiación láser así generada pasa a través de un cristal LBO para duplicarse a 527 nm. Este cristal LBO se mantiene en un intervalo de temperaturas entre 157-171 °C mediante un sistema eléctrico de regulación, ya que este rango asegura una elevada eficiencia de conversión de la radiación fundamental. El haz de salida, con una potencia de ≈ 18 W, 527 nm, 1 kHz

de frecuencia de repetición y ≈ 100 ns de anchura de pulso es utilizado para bombear el amplificador regenerativo.

La principal dificultad encontrada a la hora de amplificar pulsos de femtosegundos es el riesgo de daño que puedan sufrir los elementos ópticos y principalmente el cristal de *Ti:zafiro* que actúa también como medio de ganancia en el amplificador. Los pulsos de femtosegundos son haces de elevada potencia, ya que concentran toda la energía en un tiempo muy corto. Un efecto adicional es el autoenfoco de dichos pulsos; al ir aumentando la energía de los pulsos ultracortos que se están amplificando, estos tienen tendencia a autoenfocarse en el medio activo, debido a la no linealidad de su índice de refracción, lo que aumenta todavía más su intensidad y, por tanto, la probabilidad de daño.

Este riesgo de daño se minimiza al utilizar la técnica de amplificación de pulsos con *trino*, CPA (del inglés, *Chirped Pulse Amplification*) [7], en la cual los pulsos que llegan del oscilador láser de femtosegundos son alargados en duración, reduciéndose así significativamente su intensidad o potencia de pico. Estos pulsos ópticos de menor potencia de pico son entonces amplificados en el medio activo (cristal *Ti:zafiro*), con lo que disminuye considerablemente la probabilidad de daño de los elementos ópticos. Una vez estirados los pulsos, se selecciona un pulso de cada ≈ 76000 para amplificar; este pulso entra en una cavidad donde se encuentra el medio activo (cristal *Ti:zafiro*) y el láser de bombeo es el láser *Empower* centrado en 527 nm. La técnica de amplificación regenerativa permite al pulso pasar varias veces por el medio activo, aumentando significativamente la energía de los pulsos. Tras la amplificación, los pulsos son recomprimidos de nuevo para conseguir finalmente una duración de ≈ 45 fs. Un esquema de este proceso puede verse en la Figura 2.4. Mediante

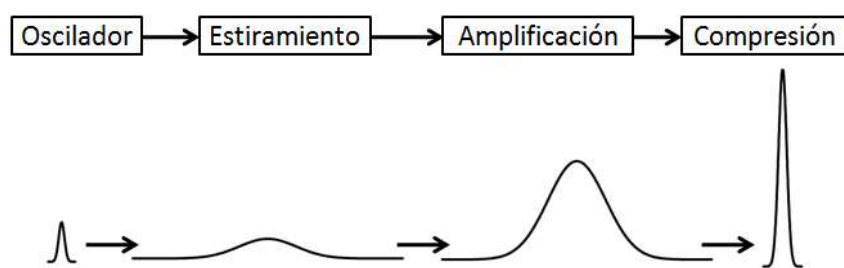


Figura 2.4: Esquema del proceso de funcionamiento de la técnica CPA. Un pulso de corta duración y baja intensidad es primero alargado temporalmente para su posterior amplificación. A la salida, el pulso se recomprime manteniendo la duración en el rango temporal de las decenas de femtosegundos y con una energía por pulso mucho mayor.

la técnica CPA, se consigue amplificar la energía de los pulsos láser de femtosegundos procedentes del oscilador *Tsunami* hasta seis ordenes de magnitud,

manteniéndose la duración de los pulsos obtenidos en el rango de las decenas de femtosegundos.

El amplificador *Spitfire Pro* consta de tres partes, que son el estirador (en inglés, *stretcher*), el amplificador regenerativo (en inglés, *regenerative amplifier*) y el compresor (en inglés, *compressor*). A continuación se describirán los tres esquemas ópticos que se emplean en cada paso:

1. **Alargamiento temporal de los pulsos ultracortos de baja potencia procedentes del oscilador *Tsunami*:** para alargar temporalmente un pulso corto es necesario un dispositivo que permita retrasar ciertas frecuencias frente a otras dentro del pulso. Esto puede conseguirse con un montaje que combina una red de difracción con una serie de espejos de modo que puede enviarse la luz de frecuencias más altas (azul) por un camino más largo que la luz de menor frecuencia (roja), alargando de este modo el pulso. En el *Spitfire Pro*, el pulso de baja energía y corta duración procedente del oscilador *Tsunami* se alarga hasta 10.000 veces, hasta aproximadamente 500 ps. La Figura 2.5 muestra de manera esquemática el sistema de estiramiento temporal de los pulsos láser del *Spitfire Pro*.
2. **Amplificación de los pulsos alargados en una cavidad** donde el medio activo es un cristal de *Ti:zafiro* de forma cilíndrica y cuyo bombeo son los pulsos láser de 527 nm a 1 kHz de frecuencia de repetición procedentes del *Empower*. La Figura 2.6 muestra un esquema del proceso de amplificación. El pulso alargado entra a la cavidad resonante, en forma de Z, al ser reflejado por una de las caras del cristal *Ti:zafiro*. En el interior de la cavidad se dispone de dos células de Pockels, CP1 y CP2, que son cristales controlados por un voltaje. En ausencia de voltaje, las células de Pockels no tienen ningún efecto sobre el pulso láser. Cuando se les aplica un voltaje, las células de Pockels se comportan como láminas $\lambda/4$. De esta manera, permiten controlar la entrada y la salida de los pulsos en la cavidad del amplificador a través del control de su polarización. Así, CP1 es la encargada de seleccionar uno de cada aproximadamente 76000 pulsos procedentes del oscilador para su posterior amplificación. Por su parte, CP2 se emplea para extraer el pulso de la cavidad una vez ha sido convenientemente amplificado. Las células de Pockels deben activarse de forma sincronizada respecto al tren de pulsos anclados en modos, procedentes del oscilador. Un error de tan solo dos o tres nanosegundos en la activación de las células de Pockels produciría la salida de múltiples pulsos. Para evitar esto se sincroniza el encendido de las células de Pockels con la señal de radiofrecuencia (RF) generada por la electrónica del anclado de modos activo del oscilador láser de femtosegundos *Tsunami*.

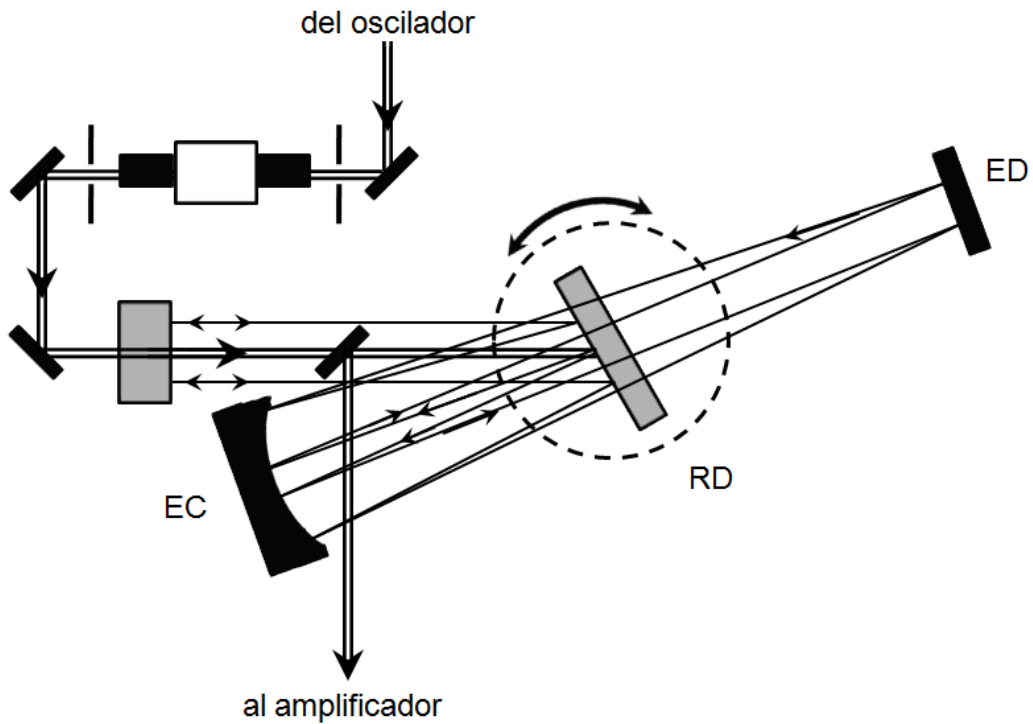


Figura 2.5: Esquema óptico empleado para producir el estiramiento temporal de los pulsos láser en el amplificador regenerativo Spitfire Pro. Esquema tomado del manual de usuario, donde EC es un espejo circular, ED, espejo dicróico y RD es la red de difracción montada sobre una plataforma giratoria como indica la flecha bidireccional.

La fase de activación, es decir, el tiempo de activación de las células de Pockels con respecto al tren de pulsos, debe poder modificarse en un rango amplio, de 0 a 200 ns. Debido a que el pulso es extraído de la cavidad al activar CP2, esto sólo puede ocurrir cuando el pulso ha atravesado la cavidad las veces necesarias (≈ 20), esto es, tras ≈ 200 ns después de activar CP1.

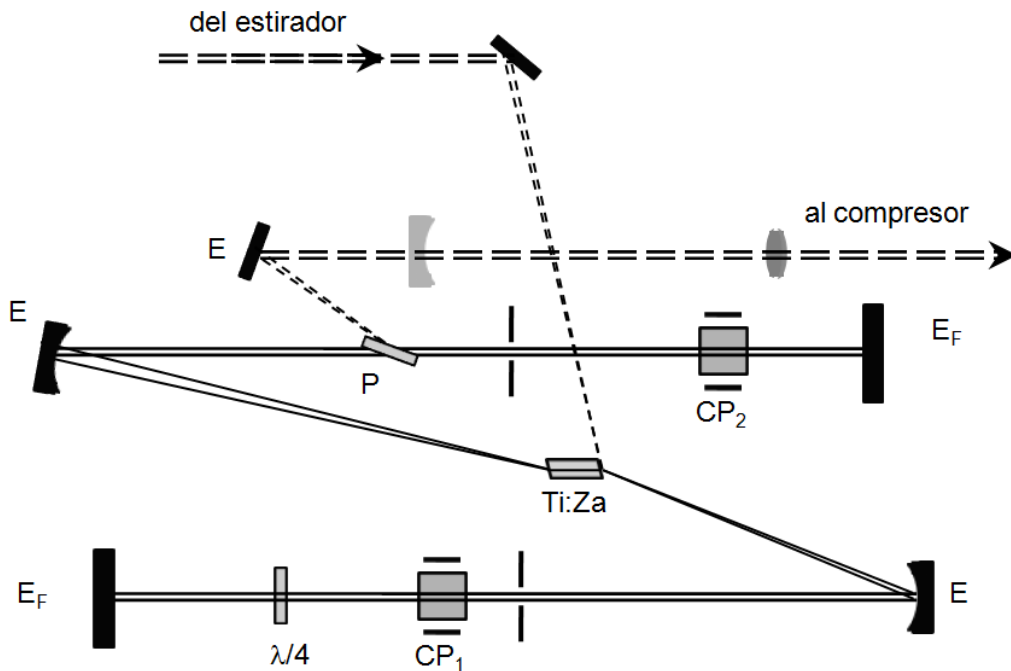


Figura 2.6: Esquema del amplificador regenerativo. Esquema tomado del manual de usuario, donde E son espejos; E_F , espejos finales de la cavidad; P, polarizador; Ti:Za, cristal de Ti:zafiro y CP son las células de Pockels.

3. **Compresión de los pulsos amplificados:** el proceso de compresión del pulso es esencialmente el inverso al proceso de estiramiento; en este caso, la red de difracción se sitúa de tal manera que las componentes de las frecuencias rojas recorren el camino más largo mientras que las frecuencias azules hacen el más corto. El grado de compresión puede ser controlado desde el exterior mediante el movimiento longitudinal de un par de espejos del compresor que se encuentran situados sobre sendos motores con controladores exteriores al *Spitfire Pro*. De esta manera se pueden optimizar u obtener pulsos de la duración deseada. La Figura 2.7 muestra el diseño de la zona de compresión de los pulsos láser en el *Spitfire Pro*.

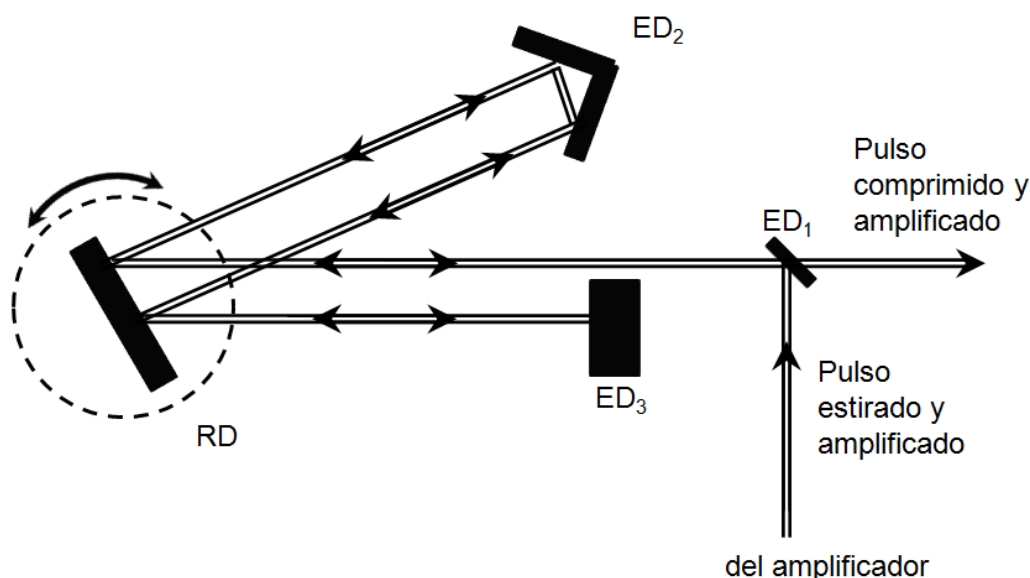


Figura 2.7: Esquema óptico empleado para producir la compresión temporal de los pulsos láser en el amplificador regenerativo *Spitfire Pro*. Esquema tomado del manual de usuario, siendo ED, espejos dichroicos y RD la red de difracción montada sobre una plataforma giratoria como indica la flecha bidireccional.

La Figura 2.8 es una fotografía del amplificador y muestra la disposición de los distintos elementos descritos anteriormente. Las características típicas de los pulsos de salida del amplificador regenerativo *Spitfire Pro* son 45 fs de anchura temporal centrados en torno a 802 nm y una anchura espectral FWHM de ≈ 16 nm, con 1 kHz de frecuencia de repetición y 3.6 mJ de energía por pulso. Los pulsos de salida finales del *Spitfire Pro* poseen polarización horizontal. La Figura 2.9 muestra el espectro típico de un pulso de salida del *Spitfire Pro*. Nótese que la anchura espectral obtenida a la salida del amplificador es mucho menor que la del oscilador. Esto se debe principalmente a que el amplificador no amplifica de manera homogénea todo el espectro de los pulsos procedentes del oscilador, sino que amplifica la energía de cada componente espectral proporcionalmente a su intensidad inicial.

2.1.3. Control de la fase mediante el generador acusto-óptico *Dazzler*

El *Dazzler* (HR-800, *Fastlite*) es un sistema compuesto por un generador acusto-óptico acoplado a un cristal de TeO_2 que permite controlar la amplitud y la fase espectral de los pulsos láser de femtosegundos. La idea básica es

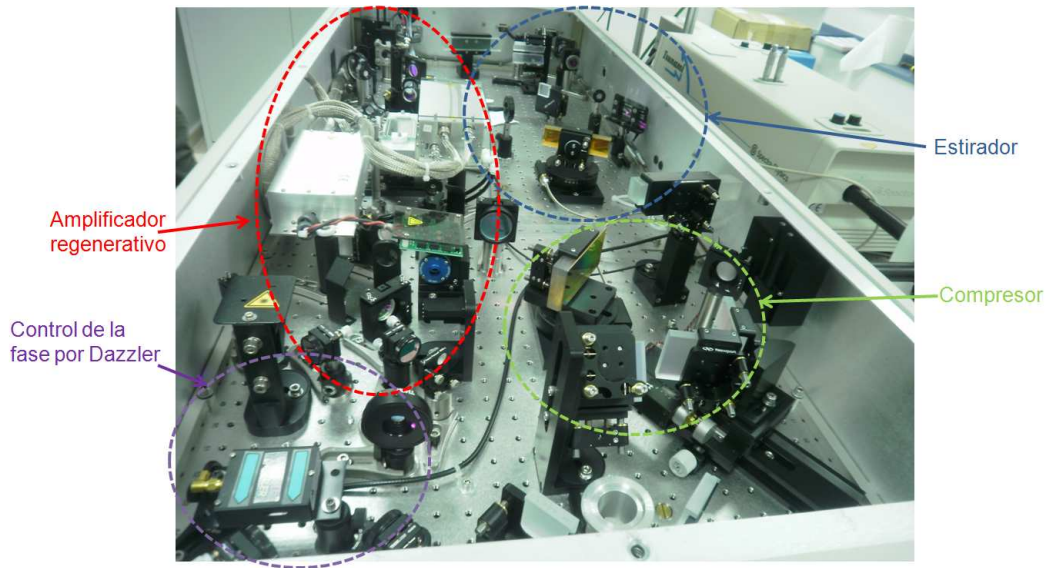


Figura 2.8: Fotografía del Spitfire Pro donde se pueden apreciar las tres partes componentes del sistema amplificador: estirador, amplificador regenerativo y compresor. Se puede ver también el sistema Dazzler que se utiliza para el control de la fase de los pulsos procedentes del oscilador Tsunami; esta parte se describirá más adelante.

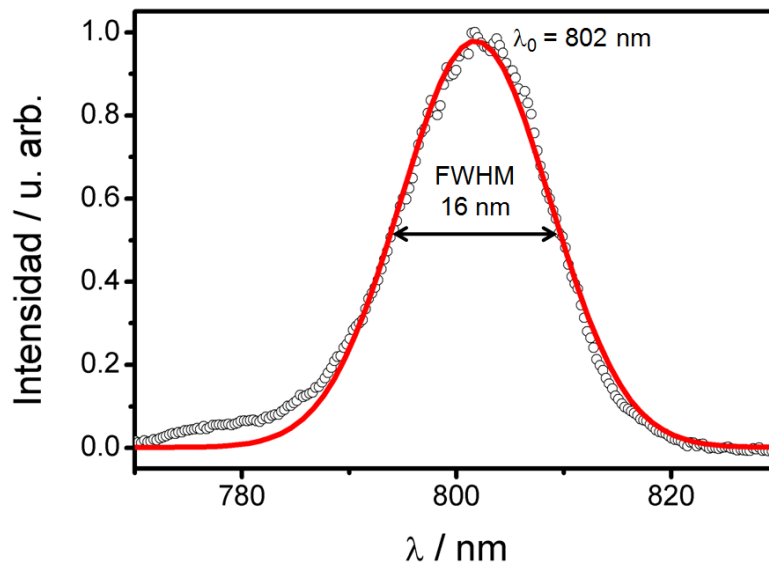


Figura 2.9: Espectro de salida del láser Spitfire Pro tomado mediante un espectrómetro de fibra óptica. La línea continua corresponde al ajuste a una gaussiana. El espectro está centrado a $\approx 802 \text{ nm}$ y tiene una FWHM de $\approx 16 \text{ nm}$, lo que equivale a $\approx 41 \text{ fs}$ para pulsos FTL.

fabricar una red de difracción tipo Bragg mediante el uso de una onda acústica programable [8,9]. La Figura 2.10 muestra un esquema de principio del generador acusto-óptico del *Dazzler*.

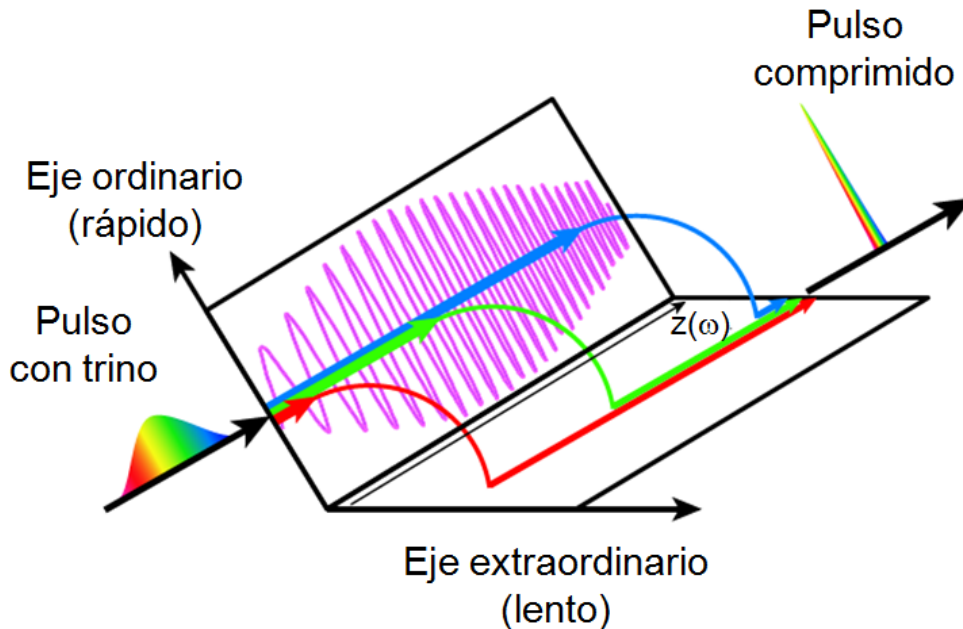


Figura 2.10: Esquema de principio del generador acusto-óptico. Adaptado de la ref. [10].

El cristal de TeO_2 se caracteriza por poseer una birrefringencia muy alta. En este medio, se genera una onda acústica por medio de un transductor pegado sobre el cristal excitado y un sintetizador de radiofrecuencias, como puede verse en la Figura 2.11. La onda acusto-óptica se propaga a la velocidad v a lo largo del eje ordinario x (eje rápido) del cristal. Sin embargo, como la luz viaja a una velocidad mucho mayor que la onda acústica, esta última parece inmóvil para el haz láser y, por tanto, el haz láser ve espacialmente una red de difracción que reproduce la forma temporal de la señal de radiofrecuencias; esta red de difracción se denomina red acústica. En el dispositivo AOPDF (del inglés, *Acousto-Optic Programmable Dispersive Filter*), el pulso incidente de femtosegundos es inicialmente polarizado según el eje ordinario del cristal birrefringente.

Dos modos ópticos pueden ser acoplados de manera eficiente por la interacción acusto-óptica en el caso de acuerdo de fase (en inglés, *phase matching*). Si sólo existe una frecuencia espacial en la red acústica, entonces, sólo una frecuencia óptica puede ser difractada en la posición z . En el caso de pulsos

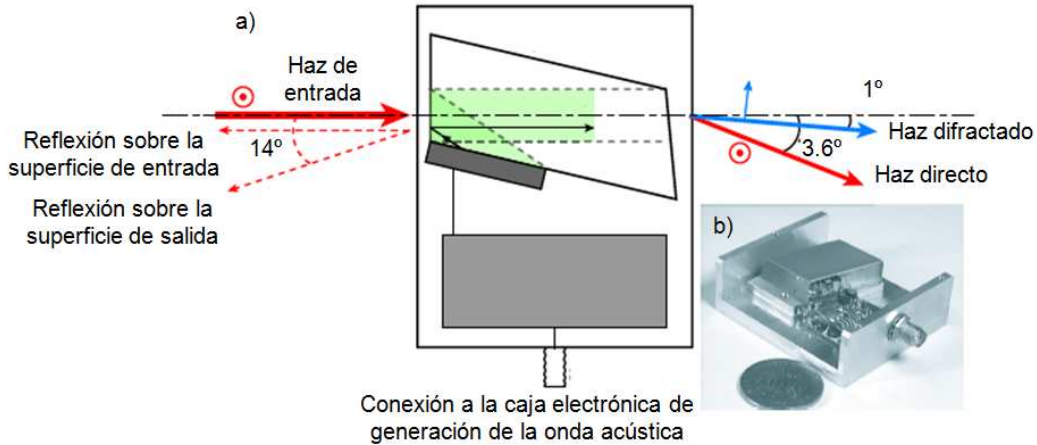


Figura 2.11: Representación esquemática (vista superior) de un dispositivo Dazzler donde se puede apreciar el generador de radiofrecuencias, la geometría del cristal y los haces de entrada y de salida. Adaptada de la ref [10].

ultracortos, caracterizados por una cierta anchura espectral, cada frecuencia óptica ω del pulso atraviesa una cierta distancia antes de encontrar la frecuencia espacial de acuerdo de fase en la red acústica. En esta posición $z(\omega)$, una parte de la energía es difractada sobre el eje extraordinario (eje lento), como puede verse en la Figura 2.10. El pulso de salida del Dazzler sobre el eje extraordinario se compone de todas las frecuencias ópticas que se han difractado en distintos puntos. Como las velocidades de las dos polarizaciones son distintas, cada frecuencia óptica va a ver diferentes tiempos de retraso $\tau(\omega)$, que vienen dados por la fórmula

$$\tau(\omega) = \frac{z(\omega)}{v_{g1}} + \frac{L - z(\omega)}{v_{g2}} \quad (2.1)$$

donde L es la longitud del cristal (≈ 25 mm), y v_{g1} y v_{g2} son las velocidades de grupo sobre los ejes ordinario y extraordinario, respectivamente.

La forma de la onda difractada depende entonces de la posición de cambio de eje de polarización y de la intensidad acústica local. Se puede escribir en el dominio de frecuencia:

$$E_{diff}(\omega) \propto E_{in}(\omega) \times f(\gamma\omega) \quad (2.2)$$

o de manera equivalente en el dominio temporal:

$$E_{diff}(t) \propto E_{in}(t) \otimes f\left(\frac{t}{\gamma}\right) \quad (2.3)$$

donde f es la función de transferencia deseada, y γ es un factor de escala:

$$\gamma = \omega_{ac}/\omega \approx (v_{ac}\delta n)/c \quad (2.4)$$

siendo ω_{ac} la frecuencia acústica empleada, v_{ac} la velocidad de la onda acústica en el cristal de TeO_2 y δn la diferencia de índice de refracción entre el eje ordinario y el eje extraordinario; γ es del orden de 10^{-7} en TeO_2 . Este factor de escala γ permite transmitir la forma de la onda acústica a la onda óptica. Teniendo en cuenta el factor de escala γ , la onda acústica está compuesta por frecuencias en el rango de las decenas de MHz para poder realizar el modelado de los pulsos láser con longitudes de onda en el visible o infrarrojo.

Las propiedades de modelado del pulso láser para los dispositivos AOPDF son:

- **Ventana temporal:** Como para otros dispositivos de moldeo de pulsos láser ultracortos, es posible definir una ventana temporal sobre la que moldear la forma de los pulsos láser. Esta ventana viene determinada principalmente por la longitud y la diferencia de índice de refracción del cristal. El tiempo de retraso mínimo programable se obtiene cuando el pulso láser se propaga únicamente sobre el eje ordinario; al contrario, el tiempo de retraso máximo procede de la propagación completa a lo largo del eje extraordinario. La diferencia entre ambos pulsos proporciona la ventana temporal máxima:

$$T_{max} = \delta n_g \cos^2 \theta_{in} \frac{L}{c} \quad (2.5)$$

donde L es la longitud del cristal, θ_{in} es el ángulo entre el vector de onda incidente y el eje cristalográfico de referencia y δn_g es la diferencia de índice de refracción; para un cristal de 25 mm de TeO_2 , $T_{max} \approx 7$ ps a 800 nm [9]. Generalmente una parte de la ventana temporal se usa para compensar la dispersión debida a la propagación acusto-óptica del propio cristal. Esto conduce a una ventana temporal accesible de varios picosegundos.

- **Resolución:** La resolución hace referencia al poder del dispositivo para controlar las distintas componentes espectrales del pulso láser ultracorto; para el AOPDF viene dada por [10]:

$$\delta\lambda = \frac{0.8}{\delta n \cos^2 \theta_{in}} \frac{\lambda^2}{L} \quad (2.6)$$

La resolución tiene un valor típico de 0.3 nm a 800 nm.

- **Número de parámetros de control:** El número de parámetros de control, N_{cp} , viene dado por el número de puntos de resolución en la anchura difractada programable. Para que se difracten todas las componentes ópticas con una amplitud constante, es suficiente considerar

experimentalmente como anchura espectral 3 veces la anchura $\Delta\lambda$ del haz láser incidente:

$$N_{cp} = \frac{\Delta\lambda}{\delta\lambda} = \frac{\delta n L \cos^2 \theta_{in}}{0.8} \frac{3\Delta\lambda}{\lambda^2} \quad (2.7)$$

- **Eficiencia:** La eficiencia depende del acuerdo de fase, de la longitud del cristal, de la longitud de onda y de la potencia acústica y del factor de mérito del cristal, parámetro que depende de las características del cristal (índice de refracción, densidad) y de la onda acústica (velocidad, dirección del vector) [10]. Para valores de densidad de potencia acústica débiles, se puede demostrar que la eficiencia es proporcional a la intensidad acústica.

El alineamiento del haz láser en el dispositivo *Dazzler* es sencillo; dos parámetros experimentales son importantes:

- **Condición de acuerdo de fase por ajuste angular:** El alineamiento del haz láser en el AOPDF tiene que realizarse de manera cuidadosa. Es necesario que el haz láser entre por el centro del cristal. Un alineamiento angular preciso del dispositivo se realiza empleando el propio *Dazzler* como filtro en amplitud, configurado para producir un agujero espectral en una longitud espectral dada. La posición real del agujero espectral se varía girando el dispositivo. Una vez situado el agujero espectral en la posición predeterminada, la condición de acuerdo de fase se cumple y el dispositivo *Dazzler* está alineado.
- **Posición temporal de la onda acústica:** Debido a la diferencia de velocidad en el cristal entre las ondas acústica y óptica, la onda acústica aparece inmóvil para el pulso láser. Sin embargo, la onda acústica tiene que estar sincronizada con precisión con el pulso láser y estar presente en el centro del cristal cuando pasa la onda láser.

A pesar de sus grandes ventajas (sencillez de alineamiento, posibilidad de moldeado programable de pulsos láser en fase y amplitud, ...), el AOPDF presenta una serie de limitaciones:

- **Frecuencia de repetición:** el tiempo que tarda la onda acústica en atravesar el cristal, del orden de $\approx 30 \mu s$, limita la frecuencia de repetición del láser a unas decenas de kHz.
- **Efectos no lineales:** se pueden producir efectos no lineales, tanto para las ondas acústicas, cuando se usa una intensidad elevada de onda acústica, como para las ondas ópticas, al usar pulsos láser de femtosegundos de alta potencia.

- **Acoplamiento espacio-temporal:** las distintas componentes espectrales están difractadas en diferentes posiciones del cristal, lo que introduce acoplamiento espacio-temporal. Sin embargo, al usar láseres de varios mm de diámetro, este efecto es en general despreciable.

En nuestro laboratorio, el AOPDF se ha introducido a la entrada del amplificador regenerativo para compensar órdenes superiores (> 2) en la fase espectral de los pulsos procedentes del oscilador. Se muestra en la Figura 2.12 la colocación del dispositivo *Dazzler* en el amplificador.

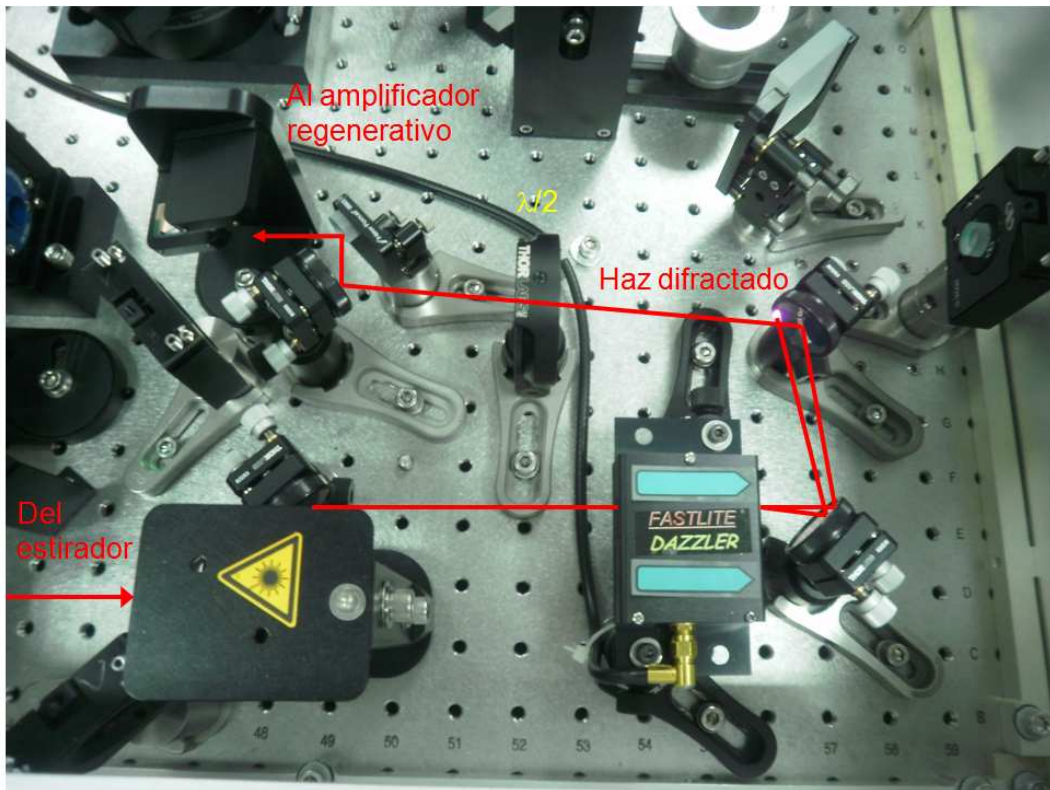


Figura 2.12: Fotografía del dispositivo *Dazzler* situado en el interior del amplificador.

La onda acústica se genera mediante una caja de electrónica que se muestra en la Figura 2.13; pueden apreciarse el cable del disparo procedente del láser (TRIGGER IN) y el cable que transmite el voltaje al transductor pegado al cristal de TeO_2 para generar la onda acústica (RF OUT). La electrónica se controla a través de un puerto USB por medio de un software; este software (véase la Figura 2.14) contiene varias opciones como el valor de la ganancia de la onda difractada, los primeros parámetros de la serie de Taylor de la fase espectral o la anchura espectral autorizada. Se puede especificar la amplitud

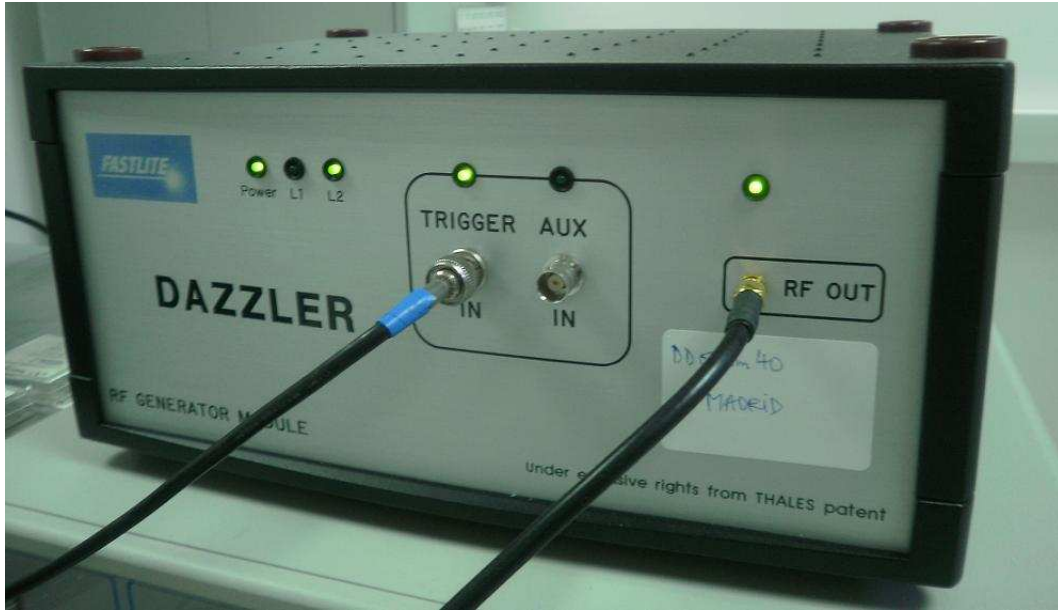


Figura 2.13: Fotografía de la caja de electrónica que genera la onda acústica en el cristal de TeO_2 ; pueden apreciarse el cable del disparo procedente del láser (TRIGGER IN) y el cable que transmite el voltaje al transductor pegado al cristal de TeO_2 para generar la onda acústica (RF OUT).

y/o la fase espectral deseadas a través de un fichero de datos; en dicho fichero se encuentran los valores de las frecuencias ópticas y los valores de amplitud y de fase espectrales en cada longitud de onda.

2.1.4. Caracterización de los pulsos láser de femtosegundos

La caracterización de los pulsos láser de femtosegundos resulta difícil, ya que no existen dispositivos electrónicos capaces de medir campos eléctricos en el rango de centenares de THz. Así, para poder caracterizar pulsos de femtosegundos, se usan habitualmente procesos de óptica no lineal. A continuación se describen los tres dispositivos que se han empleado en este trabajo para realizar la caracterización espectro-temporal de los pulsos láser procedentes del oscilador, del amplificador o de los amplificadores optico-paramétricos OPAs (del inglés, *Optical Parametric Amplifier*) que se describirán en el apartado 2.1.5.2.

2.1. SISTEMA LÁSER DE FEMTOSEGUNDOS

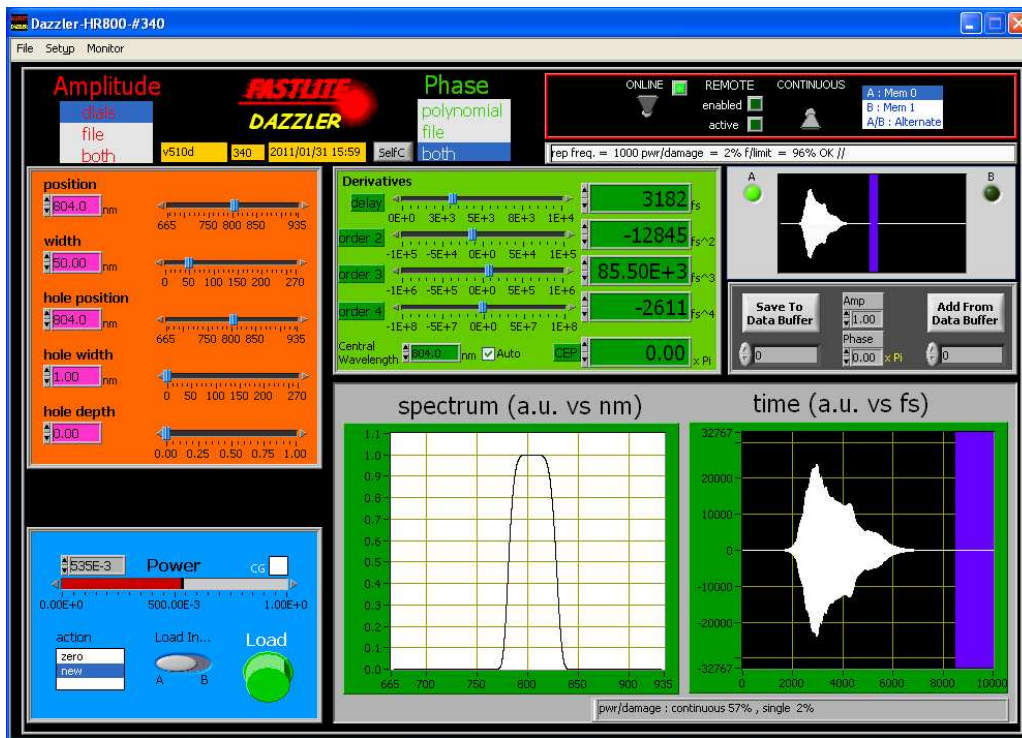


Figura 2.14: Software para el control del dispositivo Dazzler. Pueden apreciarse las distintas opciones de control (ganancia (Power), control en amplitud o en fase) como la forma acústica aplicada (ventana situada en la parte inferior derecha de la pantalla).

2.1.4.1. Autocorrelador de segundo armónico

La evaluación de la anchura temporal del pulso láser del amplificador regenerativo *Spitfire Pro* se realiza de forma rutinaria y con el fin de optimizar el compresor por medio de un autocorrelador de segundo armónico de disparo único de la firma *Positive Light SSA*, situado a la salida del *Spitfire Pro*. En este dispositivo, el proceso de obtención de la traza de autocorrelación se basa en la separación del haz en dos brazos, cuyo retardo relativo puede controlarse, para ser posteriormente recombinados en geometría no colineal en un cristal no lineal con la consecuente generación del segundo armónico del haz inicial. La Figura 2.15 muestra un diagrama del proceso de autocorrelación y una fotografía del dispositivo autocorrelador. Este autocorrelador es un sistema de disparo único SSA (del inglés, *Single-Shot Autocorrelator*). Al recombinar los haces en un cristal no lineal KDP con un cierto ángulo, cada punto de solapamiento genera una señal de segundo armónico proporcional al producto de la intensidad puntual de cada haz correspondiente a un cierto intervalo temporal en la bisectriz del ángulo que forman los haces recombinados (ϕ). Así, el conjunto de intensidades de segundo armónico emitido a lo largo de todas las líneas paralelas en la bisectriz del ángulo ϕ compone una distribución de intensidad espacial de la emisión de segundo armónico que puede medirse con una cámara CCD. Esta distribución espacial está relacionada con la duración de pulso (t_p) según $t_p = (k/c)\Delta x \cdot \text{sen } \phi$, donde Δx es la anchura a mitad de altura de la distribución espacial y k es un factor numérico relacionado con la forma del pulso ($k = 1.44$ para pulsos gaussianos). El sistema, finalmente, realiza un barrido sobre las líneas de la CCD y proporciona una señal observable en un osciloscopio en función de una escala temporal ficticia. La calibración del sistema permite relacionar linealmente este tiempo ficticio con la duración real del pulso. La Figura 2.16 muestra una traza de autocorrelación típica en este tiempo ficticio. La duración del pulso correspondiente es de 45 fs, siendo el factor de calibración 0.30 ± 0.02 fs/ μ s.

Sin embargo, el dispositivo autocorrelador presentado requiere ciertas hipótesis sobre la forma y fase temporal del pulso; en el caso de pulsos complejos, existen ambigüedades en la obtención de la forma temporal, y además se carece de detalles espectro-temporales. Para caracterizar completamente el pulso, es necesario el uso de dispositivos más sofisticados como el *FROG Scan* y el *DazScope*, que se presentan a continuación.

2.1.4.2. Dispositivo *FROG Scan*

El método FROG (del inglés, *Frequency-Resolved Optical Gating*) [11] permite la caracterización de pulsos láser ultracortos a través de una medida

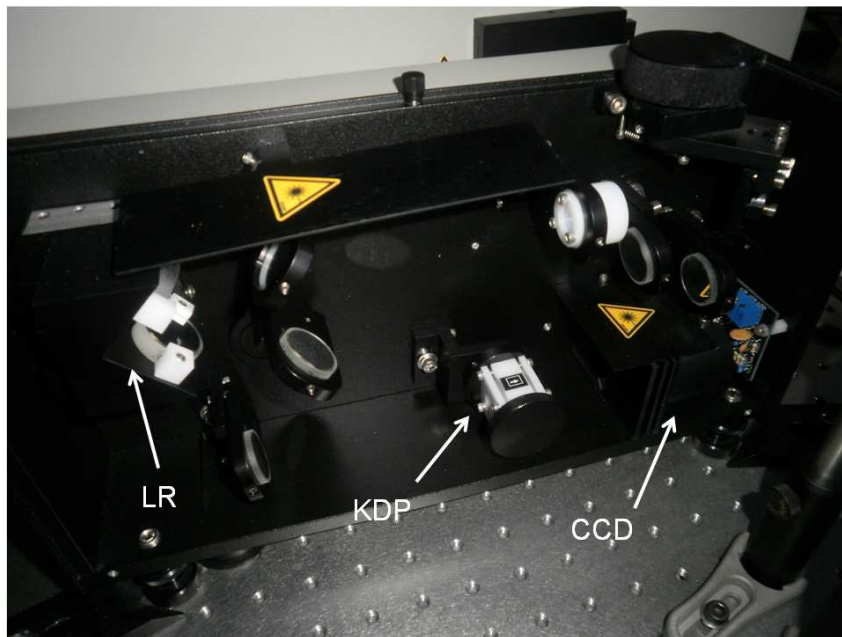
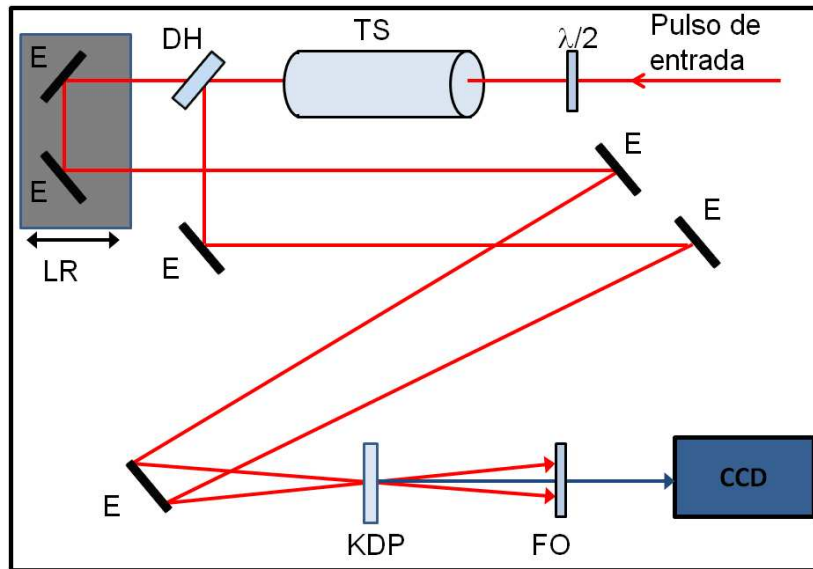


Figura 2.15: (a) Diagrama óptico del autocorrelador de segundo armónico de disparo único empleado en la caracterización de los pulsos de salida de amplificador regenerativo Spitfire Pro. $\lambda/2$, lámina $\lambda/2$; TS, telescopio; DH, divisor de haz; LR, línea de retardo óptico; KDP, cristal generador de segundo armónico; FO, filtro óptico para evitar la radiación láser no doblada residual y CCD, cámara CCD. (b) Fotografía del montaje óptico del autocorrelador de segundo armónico.

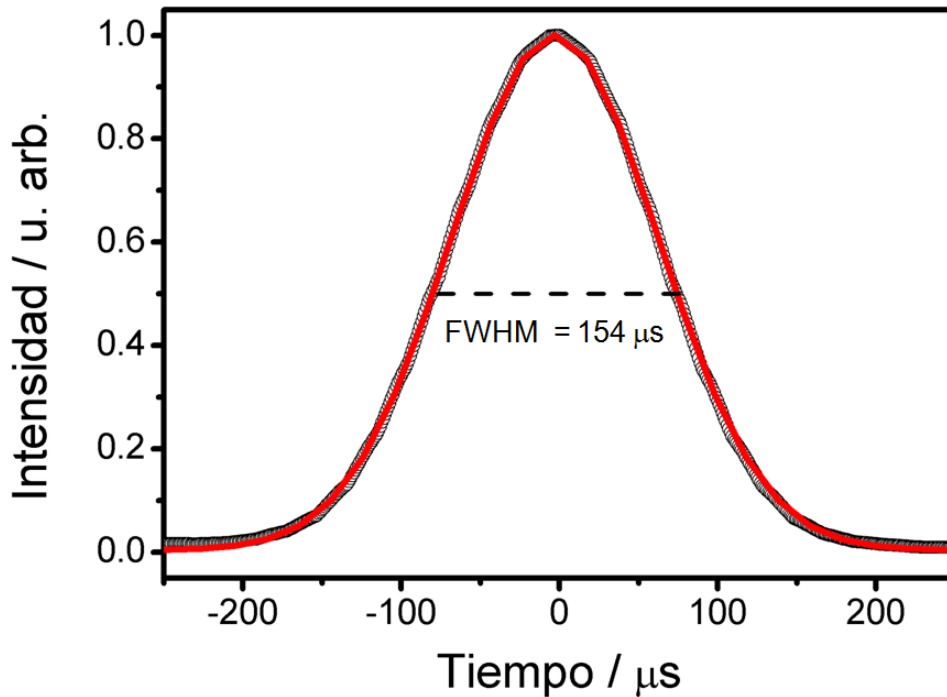


Figura 2.16: Traza de autocorrelación típica de los pulsos de salida del Spitfire Pro para pulsos de ≈ 45 fs.

espectro-temporal de una señal que se genera como consecuencia de la interacción de varios pulsos en un medio no lineal. La variante más utilizada, y la que se ha empleado en este trabajo, es SHG-FROG (del inglés, *Second Harmonic Generation Frequency-Resolved Optical Gating*); en este caso, el pulso láser que se quiere caracterizar se divide en dos brazos mediante el uso de un divisor de haz; los dos pulsos láser idénticos así creados se recombinan en un cristal doblador de frecuencia BBO que actúa como medio no lineal. La señal de segundo armónico obtenida se resuelve espectralmente en un espectrómetro y se graba en función del tiempo de retraso entre los dos pulsos láser, un parámetro controlado por medio de una línea de retardo motorizada. Se obtiene así un mapa 2D de intensidad de señal SHG en función del tiempo de retraso y de la frecuencia, que se conoce como espectrograma o traza FROG. El sistema experimental, que se muestra en la Figura 2.17, es muy similar al montaje óptico de un sistema autocorrelador.

La medida se puede describir matemáticamente según la fórmula siguiente:

$$S(\omega, \tau) = \left| \int E(t)E(\tau - t)e^{-i\omega t} dt \right|^2 \quad (2.8)$$

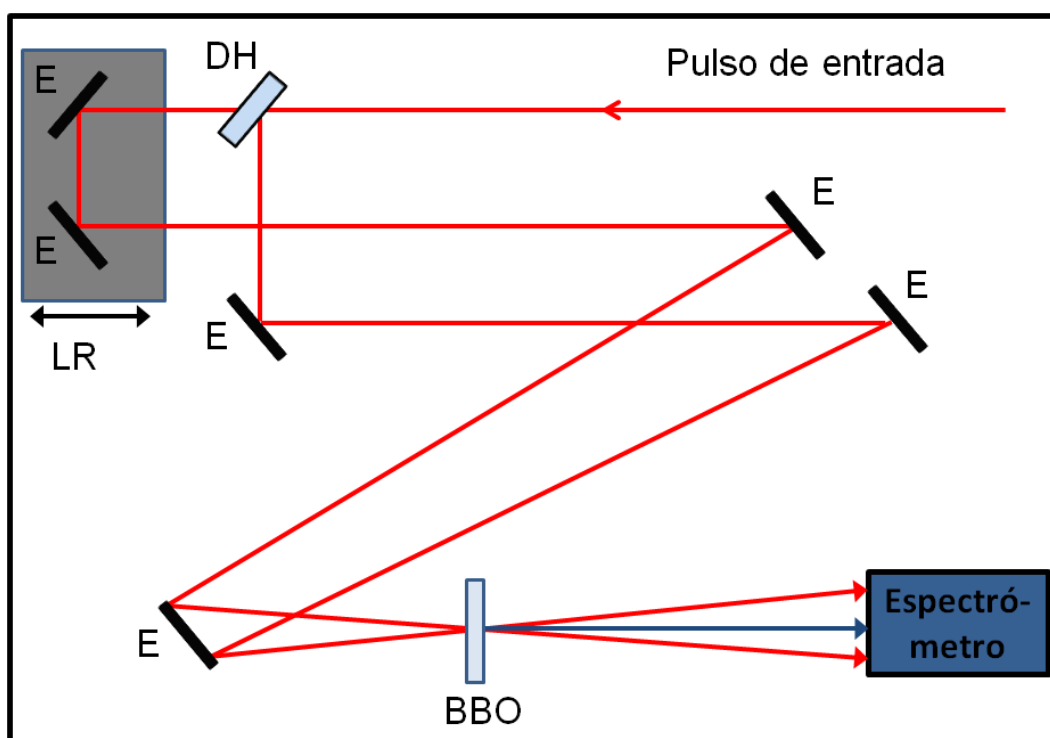


Figura 2.17: Diagrama óptico del sistema SHG-FROG. DH, divisor de haz; LR, línea de retardo óptica motorizada; BBO, cristal generador de segundo armónico; E, espejos.

donde ω es la frecuencia y τ es el tiempo de retraso entre los dos pulsos láser. El problema consiste en obtener la información de la fase y de la amplitud espectral a partir del mapa bidimensional de intensidad de la señal SHG. Desde un punto de vista matemático, se sabe que existe una solución única (sin tener en cuenta las ambigüedades relacionadas con el primer término de la serie de Taylor de la fase). Trebino y Kane [12] encontraron una solución elegante para la resolución de dicho problema, utilizando la descomposición en valores singulares de una matriz bidimensional; el algoritmo utilizado se conoce como algoritmo de proyección general de las componentes principales.

En este trabajo se ha empleado un dispositivo *FROG Scan* de la firma *Mesaphotonics* [2] para caracterizar los pulsos láser procedentes del oscilador *Tsunami*, del amplificador *Spitfire Pro* y de la salida en el visible de los OPAs. A modo de ejemplo, la Figura 2.18 muestra el mapa bidimensional (Figura 2.18a) y las características espectrales y temporales del pulso láser procedente del oscilador (Figura 2.18b y c). Como puede verse, el pulso no está en condición FTL: está caracterizado por una importante fase cuadrática

y tiene una anchura a mitad de altura de ≈ 150 fs. Como se indicó anteriormente, un pulso FTL con este ancho espectral correspondería a ≈ 17 fs. Sin embargo, el pulso no está bien compensado a la salida del oscilador, hecho que no repercute negativamente en la calidad del pulso a la salida del amplificador *Spitfire Pro*, que sí es prácticamente FTL. En nuestro caso, el uso del dispositivo *Dazzler* (véase el apartado 2.1.3) implica que la fase espectral del pulso del oscilador sea compensada adecuadamente para generar los mejores pulsos FTL a la salida del amplificador.

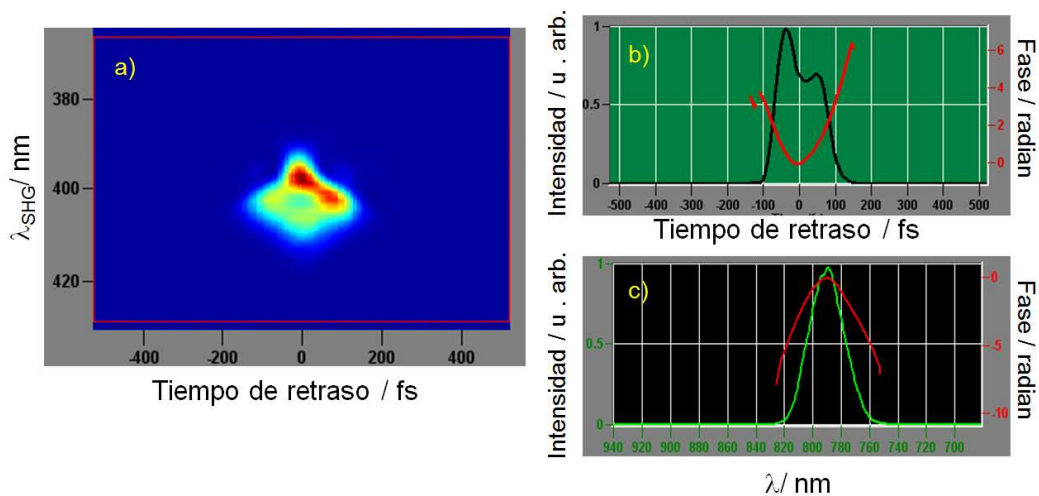


Figura 2.18: Caracterización del pulso láser procedente del oscilador Tsunami utilizando el dispositivo *FROG Scan*. (a) Mapa de intensidad de señal de segundo armónico en función de la longitud de onda y del tiempo de retraso. (b) Características temporales del pulso láser. (c) Características espectrales del pulso láser.

2.1.4.3. Dispositivo *DazScope*

Una técnica de caracterización de pulsos láser ultracortos que se ha implementado durante este trabajo de Tesis Doctoral es el método *DazScope*, idea original de la firma *Fastlite* [1]. En este caso, se realiza un barrido del coeficiente de orden 2 de la serie de Taylor de la función de la fase (fase cuadrática, ϕ_2) y se resuelve espectralmente la señal de segundo armónico generado por el pulso láser en un cristal doblador de frecuencia BBO. El sistema experimental se muestra en la Figura 2.19. Como puede verse, el montaje óptico es más sencillo que en el caso del *FROG Scan*, ya que no es necesaria la división y posterior recombinación de los pulsos láser. El generador de fase cuadrática puede ser un montaje a base de un modulador de fase programable, como un

modulador espacial de luz SLM o el generador acusto-óptico *Dazzler*, o un montaje diseñado con un par de redes de difracción análogo al compresor del amplificador. La medida se puede describir matemáticamente según la fórmula

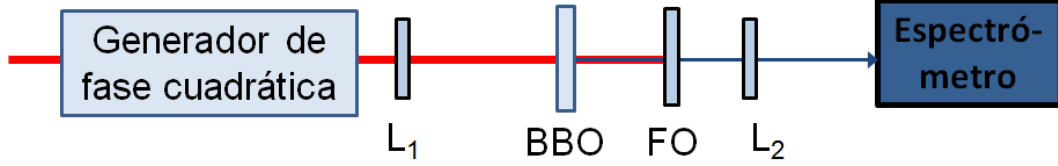


Figura 2.19: Diagrama óptico del sistema *DazScope*. *L*, lente; *BBO*, cristal generador de segundo armónico; *FO*, filtro óptico.

siguiente:

$$S(\omega, \phi_2) = \left| \int E_{\phi_2}(\omega') E_{\phi_2}(\omega' - \omega) d\omega \right|^2 \quad (2.9)$$

donde ω es la frecuencia y $E_{\phi_2}(\omega)$ es el campo eléctrico a la salida del generador de fase cuadrática ($E_{\phi_2}(\omega) = E(\omega) e^{i\frac{\phi_2}{2}(\omega - \omega_0)^2}$).

A continuación se muestran unas simulaciones de mapas con distintas fases espectrales para un pulso láser centrado a 800 nm y de anchura a mitad de altura de 40 nm. La Figura 2.20a es el resultado de la traza *DazScope* en el caso de un pulso FTL; es una traza con forma lorentziana centrada en $\phi_2 = 0 \text{ fs}^2$. A modo de comparación, la Figura 2.20b muestra la traza obtenida con un pulso con una fase cuadrática $\phi_2 = 1.6 \times 10^3 \text{ fs}^2$ (40^2 fs^2); la forma es idéntica a la anterior, siendo la única diferencia la traslación horizontal del centro de la traza. El mapa obtenido con un pulso con una fase cúbica $\phi_3 = 6.4 \times 10^4 \text{ fs}^3$ (40^3 fs^3) se muestra en la Figura 2.20c; se observa una forma lineal estirada, característica de la forma cúbica. Como último ejemplo, se ha realizado la simulación con un pulso con una fase de orden 4, $\phi_4 = 2.56 \times 10^6 \text{ fs}^4$ (40^4 fs^4); el resultado se muestra en la Figura 2.20d; la distorsión hacia la izquierda desde los extremos de la traza es una indicación de la forma de orden 4.

Como puede observarse en los mapas de la Figura 2.20, el método *DazScope* permite apreciar de manera intuitiva la existencia de órdenes superiores en el pulso láser. Para poder obtener la información de la fase y de la amplitud espectral a partir del mapa bidimensional, se ha empleado el algoritmo de ajuste descrito en el apéndice B con un funcional de acuerdo con la ecuación (2.9). La Figura 2.21 muestra la fase del láser de 800 nm procedente del amplificador *Spitfire Pro* obtenida con el método *DazScope* y por el método *Wizzler*, que es otro método de caracterización de la firma *Fastlite*, basado en las interferencias espectrales entre dos pulsos láser [13]. La fase del pulso láser amplificado fue medida *in situ* en el laboratorio por medio de un dispositivo *Wizzler*, proporcionado temporalmente por la firma *Fastlite* durante la instalación del *Dazzler*

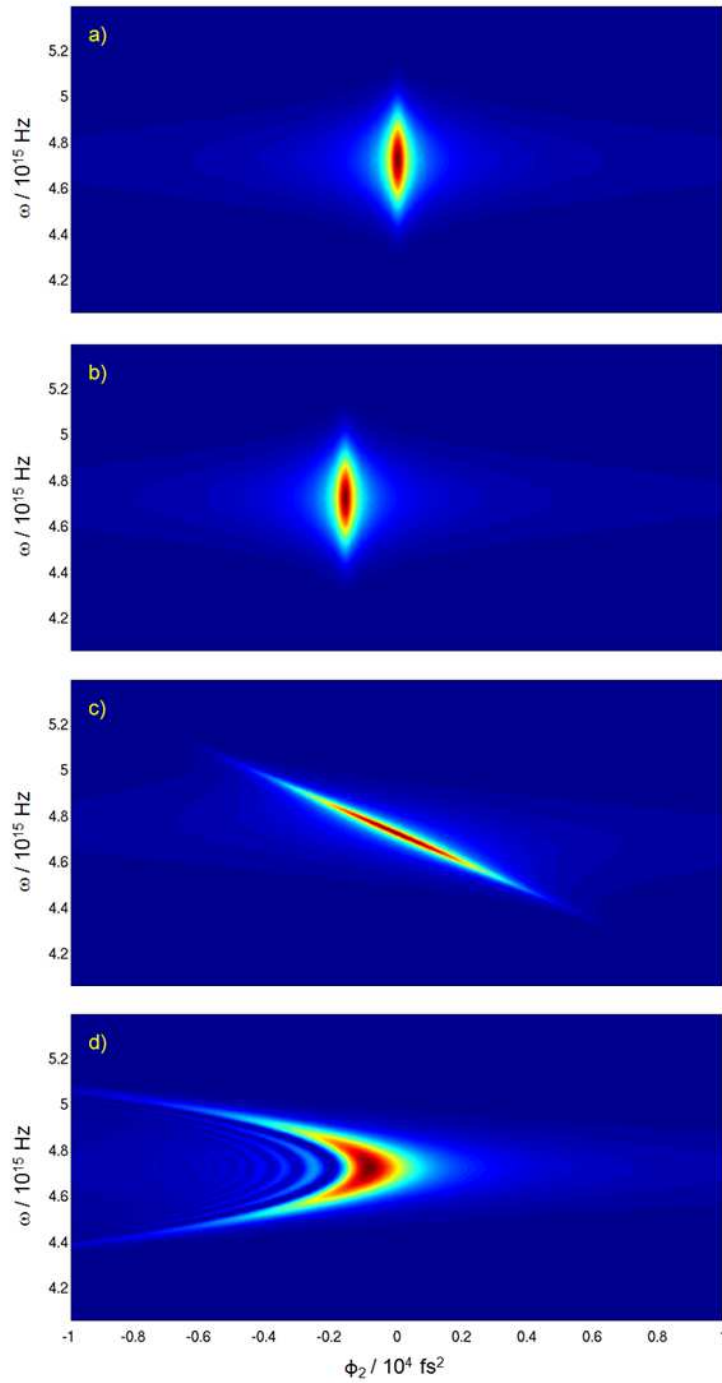


Figura 2.20: Simulación de mapas de intensidad de la señal de segundo armónico en función de la frecuencia y de la fase cuadrática aplicada. (a) Pulso FTL. (b) Pulso con una fase cuadrática $\phi_2 = 1.6 \times 10^3 \text{ fs}^2$. (c) Pulso con una fase cúbica $\phi_3 = 6.4 \times 10^4 \text{ fs}^3$. (d) Pulso con una fase de orden 4, $\phi_4 = 2.56 \times 10^6 \text{ fs}^4$.

en nuestro equipo. Como puede apreciarse, los dos métodos dan resultados similares; es destacable que el método *DazScope*, implementado en este trabajo, permite obtener resultados de la misma calidad que el método *Wizzler*, cuyas especificaciones dan 40 dB de rango dinámico.

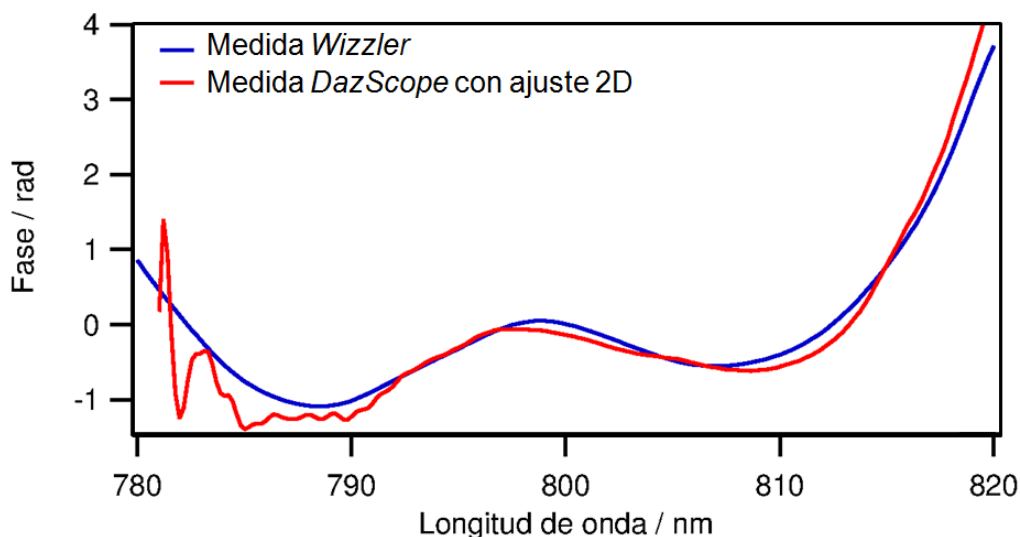


Figura 2.21: Medida de la fase espectral de los pulsos láser procedentes del amplificador sin corrección de la fase por el *Dazzler* con el método *DazScope* (línea roja) y con el método *Wizzler* (línea azul).

El espectro del pulso láser obtenido por medio del método *DazScope* es similar al medido mediante un espectrofotómetro de fibra y se muestra en la Figura 2.22.

En estas condiciones, el perfil temporal del pulso láser procedente del amplificador presenta un perfil prácticamente gaussiano, siendo visibles unos pequeños postpulsos, como puede apreciarse en la Figura 2.23. Este efecto puede corregirse, aplicando una fase espectral adecuada (opuesta a la que se muestra en la Figura 2.21) por medio del dispositivo *Dazzler*.

El método *DazScope*, empleando un modulador de luz espacial SLM o un dispositivo *Dazzler*, ha sido empleado durante este trabajo para la caracterización de los pulsos láser procedentes del amplificador y del OPA centrado a 540 nm. Estos últimos resultados se describirán en el capítulo 4.

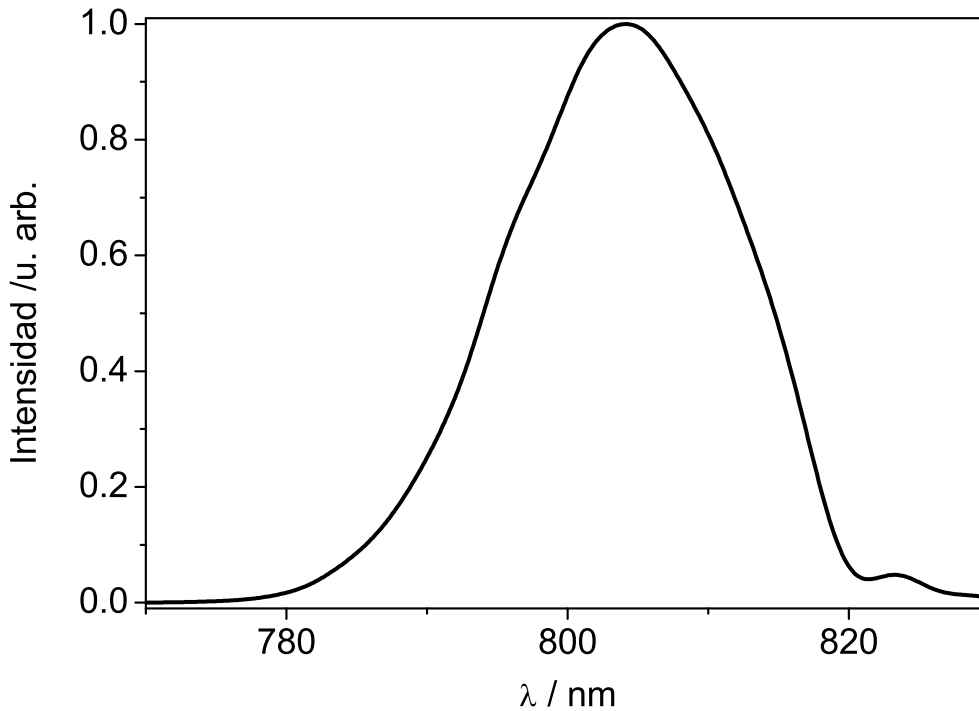


Figura 2.22: Espectro obtenido por medio del método DazScope. Su forma es análoga al espectro medido por un espectrofotómetro de fibra.

2.1.5. Procesos no lineales y generación de nuevas longitudes de onda

Los sistemas láser de estado sólido basados en la tecnología *Ti:zafiro* han sido sistemas de referencia para pulsos ultracortos desde principios de la década de los 1990. Estos sistemas láser permiten obtener radiación láser intensa en la escala de los femtosegundos sintonizable en el rango de 650-1080 nm. Sin embargo, numerosas aplicaciones precisan otras longitudes de onda no cubiertas por la salida del fundamental de un láser de *Ti:zafiro*, de tal forma que se requiere el uso de procesos no lineales para generar armónicos del haz fundamental o una longitud de onda sintonizable.

Los procesos ópticos no lineales se originan por la interacción del campo electromagnético intenso con los electrones enlazantes de un medio [14]. Basándonos en las ecuaciones de Maxwell, la interacción de la materia con el campo eléctrico de la radiación, $E(r, t)$, donde r es la posición espacial y t es el tiempo, puede describirse por la polarización $P(r, t)$, que en el caso de

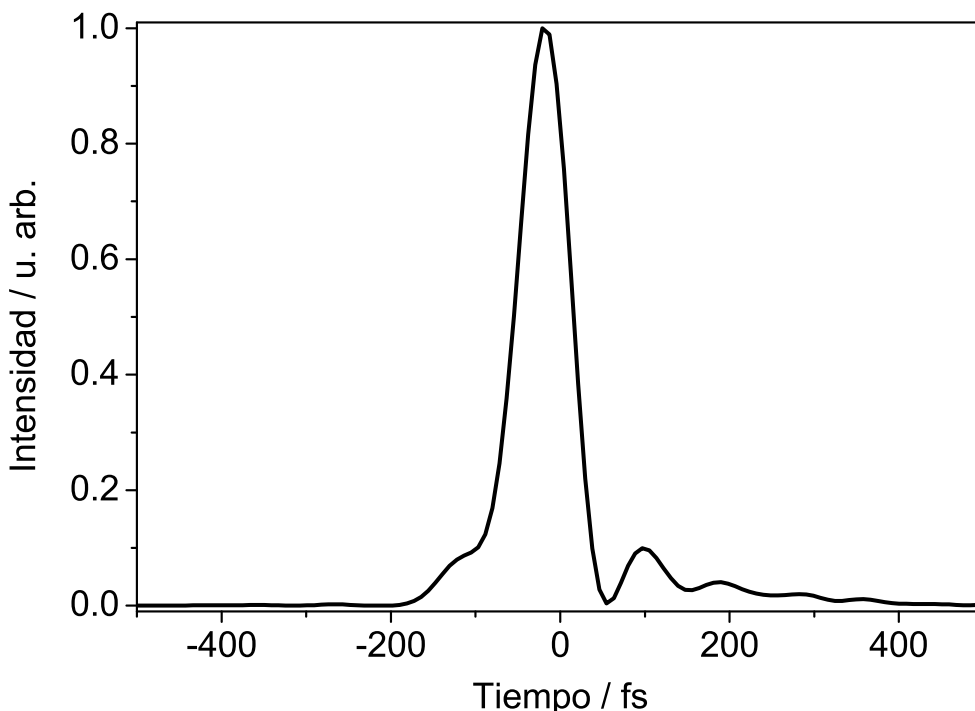


Figura 2.23: Intensidad temporal de los pulsos láser procedentes del amplificador sin corrección de fase. La existencia de pequeños postpulsos se debe a la forma de la fase espectral (véase la Figura 2.21) y puede corregirse aplicando una fase espectral adecuada.

interacción lineal viene dada por:

$$P(r, t) = \epsilon_0 \chi(r) E(r, t) \quad (2.10)$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío y χ es la susceptibilidad eléctrica.

Para campos eléctricos mayores de $10^4 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ (o intensidades de $\text{MW}\cdot\text{cm}^{-2}$), se producen efectos no lineales, de modo que la polarización incorpora términos adicionales según:

$$P(r, t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(r, t) + \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2(r, t) + \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3(r, t) + \dots \quad (2.11)$$

En la ecuación (2.11), el término $\chi^{(1)}$ está relacionado con el índice de refracción del material; $\chi^{(2)}$ es responsable de los procesos a dos fotones como el doblado de frecuencias ($\chi^{(2)}(\omega, \omega; 2\omega)$); $\chi^{(3)}$ produce efectos a tres fotones como el triplicado de frecuencias ($\chi^{(3)}(\omega, \omega, \omega; 3\omega)$) o el índice de refracción no lineal ($\chi^{(3)}(\omega, -\omega, \omega; \omega)$).

La polarización no lineal se escribe:

$$P_{nl}(r, t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2(r, t) + \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3(r, t) + \dots \quad (2.12)$$

y la ecuación para el campo eléctrico de la radiación queda:

$$\nabla^2 E - \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} \quad (2.13)$$

En el caso de la interacción de tres ondas con frecuencias ω_1 , ω_2 y ω_3 , según el esquema de la Figura 2.24, la polarización no lineal de segundo orden, $P^{(2)}$, tendrá tres componentes que vienen dadas por:

$$P^{(2)}(\omega_1) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_3, \omega_2; \omega_1) E(\omega_3) E(\omega_2) \quad (2.14)$$

$$P^{(2)}(\omega_2) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_3, \omega_1; \omega_2) E(\omega_3) E(\omega_1) \quad (2.15)$$

$$P^{(2)}(\omega_3) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2; \omega_3) E(\omega_1) E(\omega_2) \quad (2.16)$$

Usando la aproximación de la variación lenta de las amplitudes, la ecuación (2.13) se transforma en las tres ecuaciones de ondas acopladas siguientes:

$$\frac{\partial E_1}{\partial z} = i\kappa E_3 E_2 e^{i\Delta k z} \quad (2.17)$$

$$\frac{\partial E_2}{\partial z} = i\kappa E_3 E_1 e^{i\Delta k z} \quad (2.18)$$

$$\frac{\partial E_3}{\partial z} = i\kappa E_1 E_2 e^{i\Delta k z} \quad (2.19)$$

donde $\kappa = \frac{\omega \chi^{(2)}}{nc}$. $E_i(\omega)$ se escribe ahora como $E_i e^{i\kappa_i z}$ y $\Delta k = k_3 - k_1 - k_2$, donde i toma los valores 1, 2 y 3.

Estas tres ecuaciones describen la física básica implicada en la generación de segundo armónico, la suma y diferencia de frecuencias y la generación paramétrica. Las soluciones generales para estas ecuaciones indican que para tener una alta eficiencia en la conversión de una onda en otra se requiere disponer de (a) una onda de bombeo con elevada intensidad, (b) una elevada susceptibilidad de segundo orden $\chi^{(2)}$, y (c) un buen ajuste de fase (*phase matching*).

Si dos haces de frecuencias ω_1 y ω_2 se superponen en un material no lineal adecuado con una intensidad total que supera el régimen no lineal, se generan haces correspondientes a la frecuencia suma $\omega_{sum} = \omega_1 + \omega_2$ o diferencia $\omega_{dif} = \omega_1 - \omega_2$ (o ambas) con intensidades I_{sum} e I_{dif} . La Figura 2.24 muestra los procesos no lineales por los que se generan nuevas frecuencias en el medio no lineal. En el caso (a), se trata de una suma como consecuencia

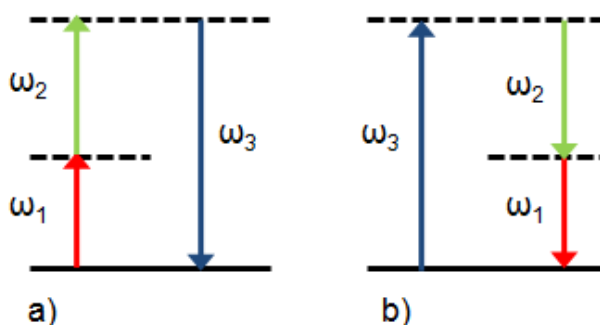


Figura 2.24: Representación esquemática de (a) un proceso de generación de suma de frecuencias y (b) amplificación óptica paramétrica (OPA) en un medio no lineal.

de la interacción de las frecuencias ω_1 y ω_2 , y en el caso (b), de la amplificación óptica paramétrica. En este trabajo se han utilizado procesos no lineales para la generación de longitud de onda a 400, 266 y 200 nm (armónicos del haz fundamental) y procesos paramétricos para generar pulsos en las regiones de 300-333 nm y en torno a 540 nm (OPA). Se describen a continuación los módulos donde se realizan estos procesos.

2.1.5.1. Generador de segundo, tercer y cuarto armónicos

Para la generación de radiación láser de femtosegundos a 400 nm, 266 nm y 200 nm (segundo, tercer y cuarto armónicos, respectivamente, del fundamental en torno a 800 nm) se han empleado los módulos doblador-triplicador y cuadruplicador de frecuencias, de la firma *Spectra Physics*.

La generación del segundo armónico (SHG, del inglés, *Second Harmonic Generation*) se basa en un proceso no lineal $\omega_1 + \omega_1 = \omega_2$, siendo ω_1 y ω_2 las frecuencias del fundamental y segundo armónico, respectivamente. Este proceso se realiza en un solo cristal no lineal.

A partir del láser generado a 400 nm, se consigue la generación del tercer armónico (THG, del inglés, *Third Harmonic Generation*) con un proceso no lineal de suma de frecuencias (SFG, del inglés, *Sum Frequency Generation*), $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$, siendo ω_1 , ω_2 y ω_3 las frecuencias del fundamental, segundo y tercer armónicos, respectivamente. La compensación temporal entre los pulsos de ≈ 400 nm y ≈ 800 nm se produce en una lámina de retardo temporal, TP (del inglés, *Time Plate*), que es un cristal birrefringente montado sobre un soporte giratorio, ya que la mayor o menor compensación temporal se produce en función del ángulo de incidencia de los haces.

Se repite este proceso para la generación del cuarto armónico, basado en

el proceso de suma de frecuencias del haz fundamental con el tercer armónico: $\omega_1 + \omega_3 = \omega_4$, siendo ω_1 , ω_3 y ω_4 las frecuencias del fundamental, tercer y cuarto armónicos, respectivamente. La compensación temporal entre los haces de ≈ 266 nm y ≈ 800 nm se realiza, en este caso, mediante una línea de retardo que permite retrasar los pulsos de 800 nm respecto de los de 266 nm.

Las Figuras 2.25 y 2.26 muestran esquemas y fotografías de los generadores de segundo, tercer y cuarto armónicos.

La Figura 2.27 muestra espectros típicos de los haces láser de ≈ 400 nm, ≈ 267 nm y ≈ 200 nm que se obtiene como salidas de los distintos módulos presentados, medidos con un espectrómetro de fibra óptica en el caso del segundo y tercer armónico y con un espectrómetro de alta resolución *McPherson* (Modelo 218; 0.3 m) para el cuarto armónico.

2.1.5.2. Amplificador óptico paramétrico (OPA)

Para la generación de longitudes de onda no cubiertas por la salida del fundamental de un láser de *Ti:zafiro* o sus armónicos, se suelen utilizar amplificadores ópticos paramétricos, que permiten disponer de radiación láser ultracorta en otras regiones del espectro.

Un amplificador óptico paramétrico se basa en un proceso no lineal que es en cierto modo el proceso inverso al de suma de frecuencias. De manera general, en un proceso de generación óptica paramétrica sobre un material no lineal, el fotón de un haz láser incidente es “dividido” en dos fotones cuya suma de energías es equivalente a la energía del fotón incidente, como se representó en la Figura 2.24(b). La Figura 2.28 representa este proceso, siendo ω_b la frecuencia del haz incidente en el medio no lineal, y ω_s y ω_i las frecuencias de los haces resultantes del proceso paramétrico, cumpliéndose $\omega_b = \omega_s + \omega_i$. Las condiciones de ajuste de fase en el cristal no lineal determinan ω_s y ω_i .

En el proceso de amplificación paramétrica óptica, el haz incidente o *bombeo*, de frecuencia ω_b , se hace coincidir sobre el material no lineal con un haz *semilla* de frecuencia ω_{sm} , con una intensidad total que supera el régimen lineal. Seleccionando adecuadamente las condiciones de ajuste de fase (*phase matching*) y el valor de ω_{sm} , se puede seleccionar cuál de los dos haces generados en el proceso paramétrico, o ambos, es amplificado. De manera general, se denomina haz *señal* con frecuencia ω_s , a aquel generado con la misma polarización que el haz incidente y haz *idler*, con frecuencia ω_i , a aquel generado con polarización perpendicular al haz de *bombeo*. Así, si $\omega_{sm} = \omega_i$, será amplificado el haz *idler*, y si $\omega_{sm} = \omega_s$ será amplificado el haz *señal*. La Figura 2.28 muestra un esquema del proceso de amplificación paramétrica óptica. La eficiencias de conversión pueden alcanzar valores mayores del 50%, lo que ha hecho que este método se convierta en el más utilizado para la generación de

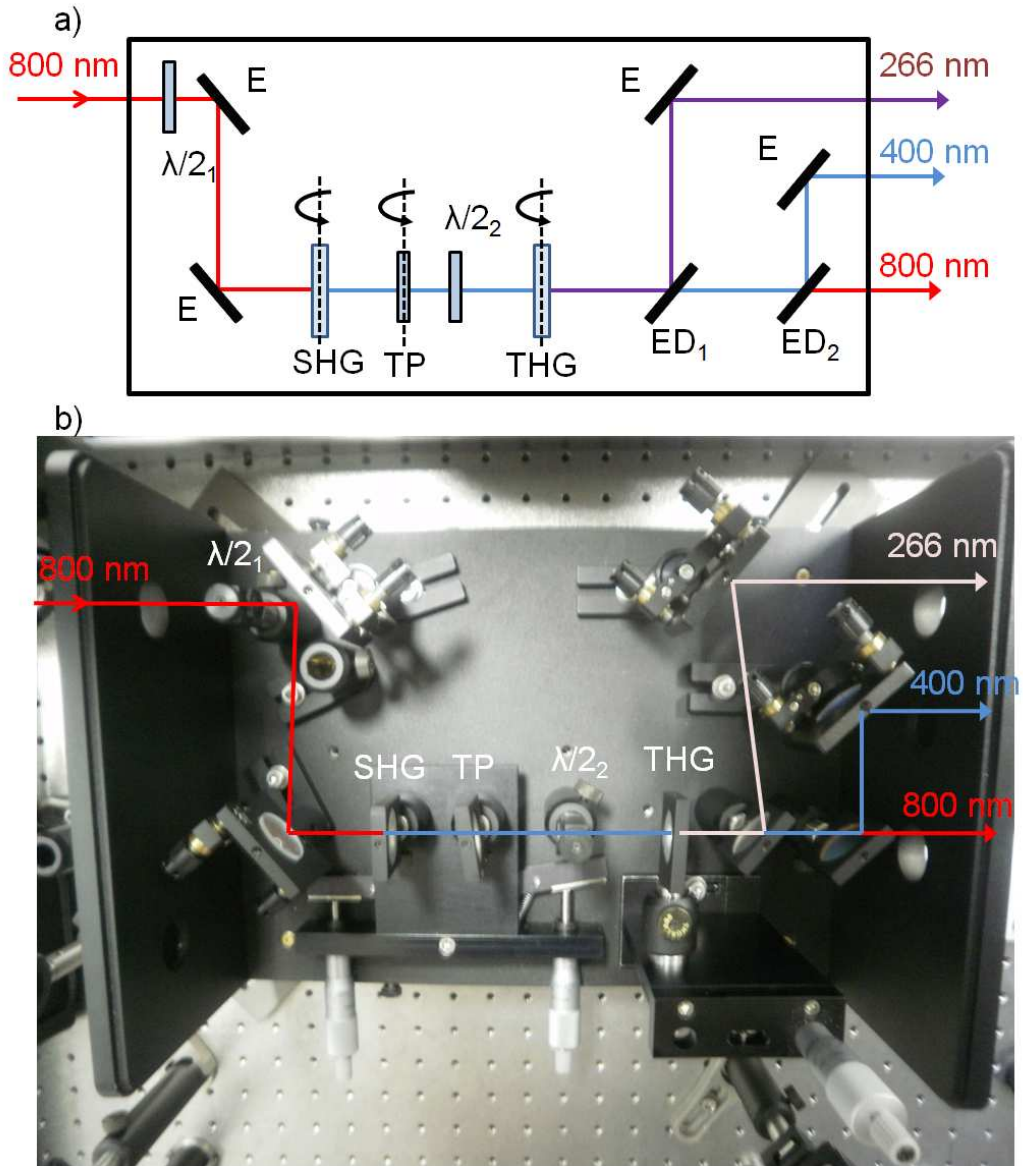


Figura 2.25: (a) Esquema óptico del módulo de generación de segundo y tercer armónicos. $\lambda/2$, láminas $\lambda/2$; SHG, cristal de generación de segundo armónico; TP, lámina de retardo temporal; THG, cristal generador de tercer armónico por suma de frecuencias; E, espejos, y ED, espejos dicróicos para la separación de los haces de salida. (b) Fotografía del módulo de generación de segundo y tercer armónicos.

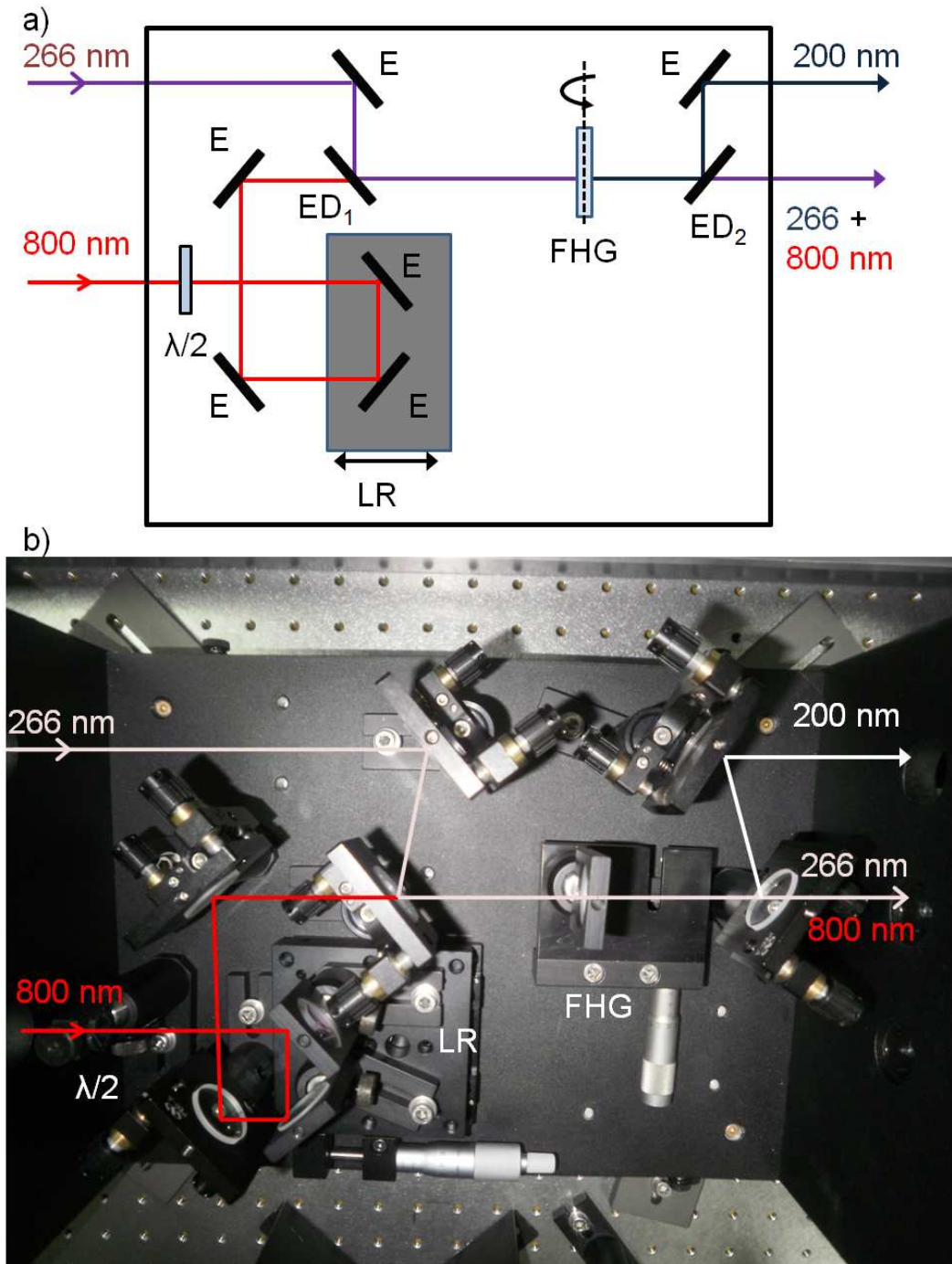


Figura 2.26: (a) Esquema óptico del módulo de generación de cuarto armónico. $\lambda/2$, lámina $\lambda/2$; LR, línea de retardo; FHG, cristal de generación de cuarto armónico por suma de frecuencias; E, espejos, y ED, espejos dicróicos para la separación de los haces de salida. (b) Fotografía del módulo de generación de cuarto armónico.

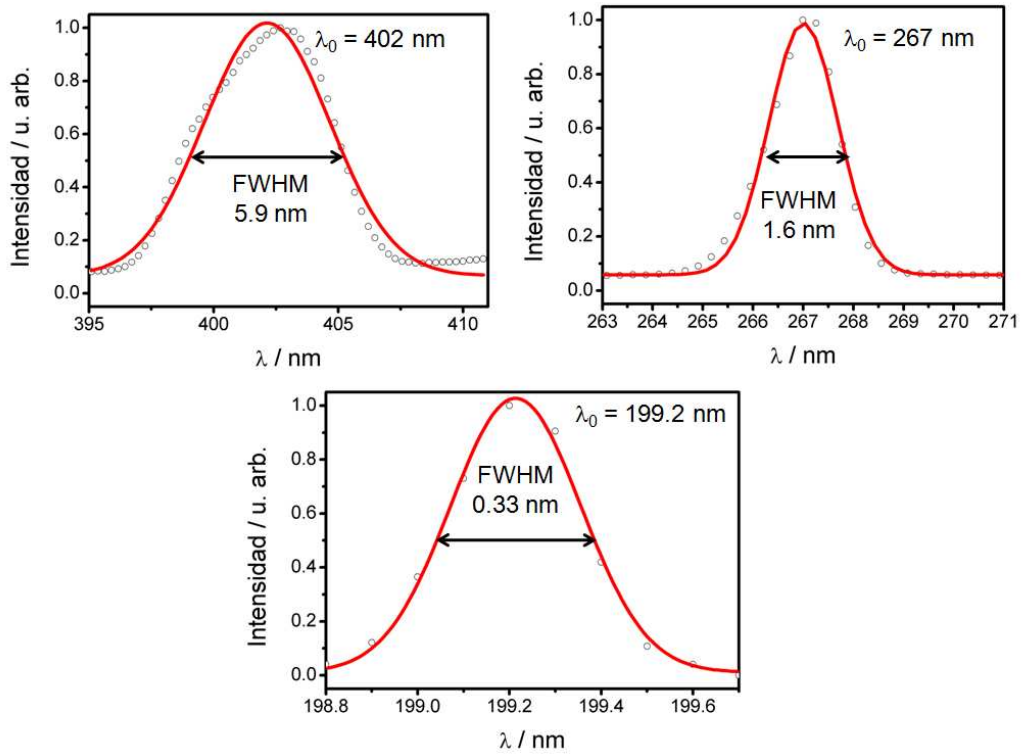


Figura 2.27: Espectros de los haces de ≈ 400 , ≈ 267 y $\approx 200 \text{ nm}$ generados en los módulos de generación de segundo, tercer y cuarto armónico. Los espectros del segundo y tercer armónicos se han tomado mediante un espectrómetro de fibra óptica; el espectro de cuarto armónico se ha tomado mediante un espectrómetro de alta resolución McPherson (Modelo 218; 0.3 m). Las líneas continuas corresponden a ajustes a gaussianas.

nuevas frecuencias, especialmente con láseres de femtosegundos.

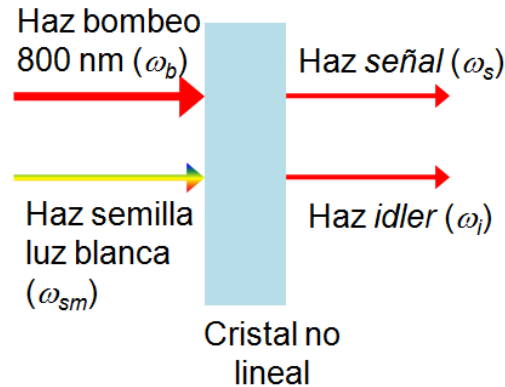


Figura 2.28: Esquema representativo del proceso de amplificación óptica paramétrica en un cristal no lineal. Se denominan: ω_b , haz de bombeo; ω_s , haz señal; ω_i haz idler y, finalmente, ω_{sm} haz semilla.

La Figura 2.29 muestra un esquema óptico del OPA de la firma *Spectra Physics* disponible en el laboratorio. El OPA dispone de un cristal BBO (*Beta Barium Borate*, tipo II) como medio paramétrico no lineal y cuyo ángulo se puede variar con precisión micrométrica. En los cristales de tipo II, para que se produzca ajuste de fase es necesario que los haces de *bombeo* y *semilla* tengan polarizaciones perpendiculares, lo que además permite la posterior separación de estos haces por medio de un polarizador. En el equipo OPA disponible en el laboratorio, el haz láser *semilla* es un haz de luz blanca que, por tanto, contiene tanto ω_s como ω_i , y así, ambos haces láser de salida son amplificados. Además, el OPA dispone de extensores de longitud de onda para el haz *señal* y el *idler*, consistentes en generadores de armónicos. En los experimentos que se han llevado a cabo en esta Tesis Doctoral, se ha utilizado la radiación de salida del OPA correspondiente al cuarto armónico del haz *señal*, cuya curva de sintonía puede verse en la Figura 2.30; se han obtenido, para el rango de longitudes de onda 304-333.5 nm, unas energías de 2-6 μJ /pulso con anchuras de ≈ 1.7 nm de anchura a mitad de altura (FWHM, del inglés, *Full Width at Half Maximum*) para la sintonización a 304.5 nm y ≈ 2.3 nm FWHM para la sintonización a 333.5 nm, como se muestra en la Figura 2.31. La duración mínima para dicha anchura suponiendo un perfil gaussiano es del orden de ≈ 50 fs (≈ 57 fs para la longitud de onda 304.5 nm y ≈ 50 fs para el láser centrado a 333.5 nm).

De un segundo OPA se ha generado radiación láser centrado a ≈ 540 nm que se describirá con detalle en el apartado 4.3.1.

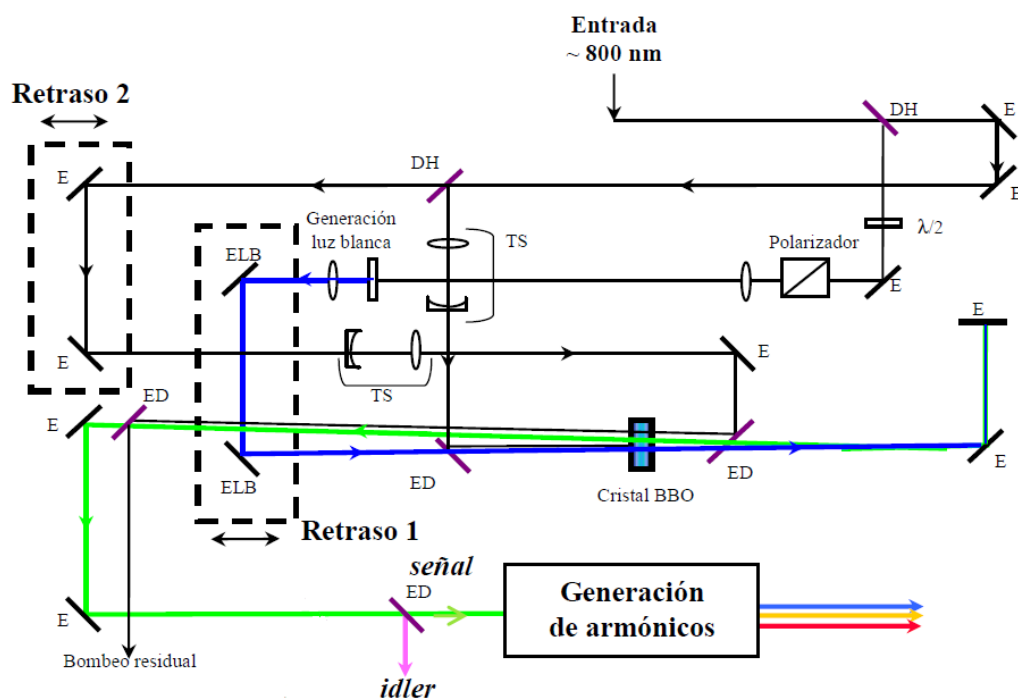


Figura 2.29: Esquema óptico del sistema de amplificación óptica paramétrica (OPA) utilizado en los experimentos de este trabajo. Diagrama tomado del manual de usuario y modificado. Se representan, DH, divisores de haz; E, espejos (líneas inclinadas negras); TS, telescopios; ELB, espejos para la luz blanca y ED, espejos dicróicos (líneas inclinadas moradas).

2.1.6. Solapamiento espacial de los pulsos láser de bombeo y sonda

En el caso de experimentos de bombeo y sonda, realizados con varios haces láser, se requiere que todos los haces se enfoquen en la misma región espacial. En este trabajo se han empleado ópticas refractivas; por tanto, se hace necesario precompensar las aberraciones cromáticas. La metodología de trabajo es esta: en principio, la posición de la lente se ajusta procurando maximizar la señal de ionización (usando el osciloscopio o en el caso de que haya poca señal, con la imagen del ión padre empleando la cámara CCD; véase la sección 2.2) con el láser de sonda (procedente del OPA). Como la distancia focal de la lente depende de la longitud de onda y, por tanto, la distancia de enfoque será distinta para el láser de bombeo, centrado, por ejemplo, a 200 nm en el caso del experimento del capítulo 3, se requiere el uso de un telescopio, constituido por un conjunto de dos lentes, para el haz de bombeo con el fin de compensar la

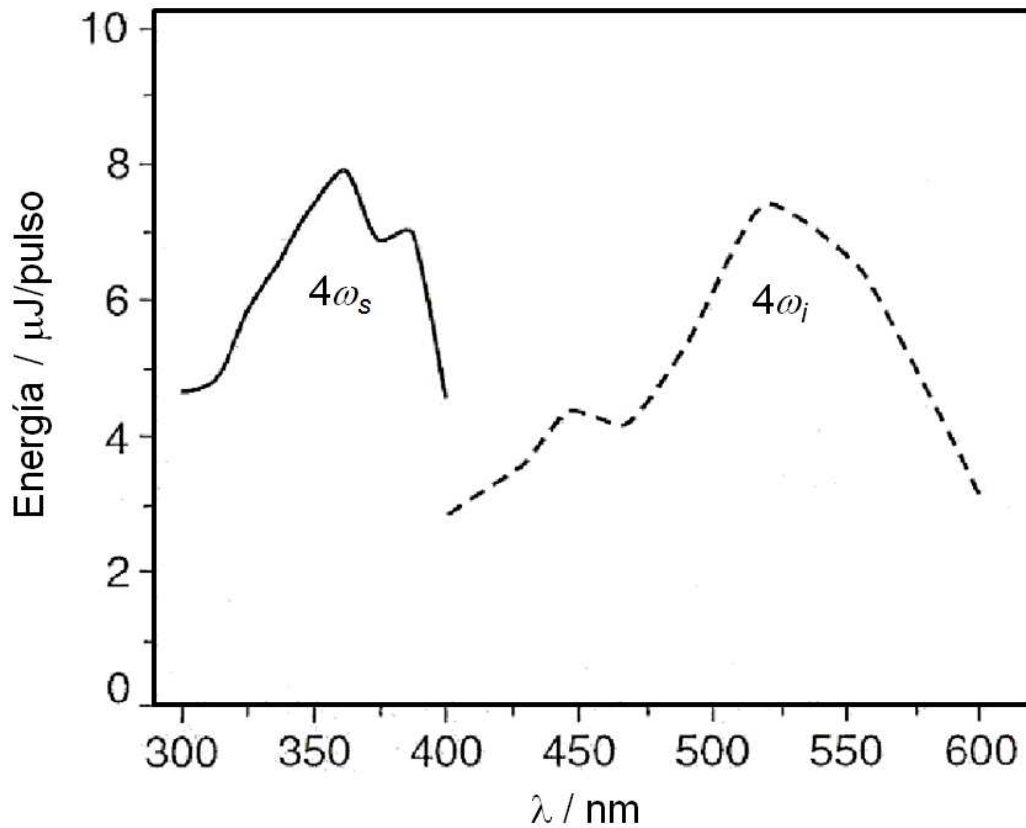


Figura 2.30: Curvas de sintonía del cuarto armónico del haz señal, utilizado en estos experimentos, y del haz idler, tomadas del manual de usuario del OPA.

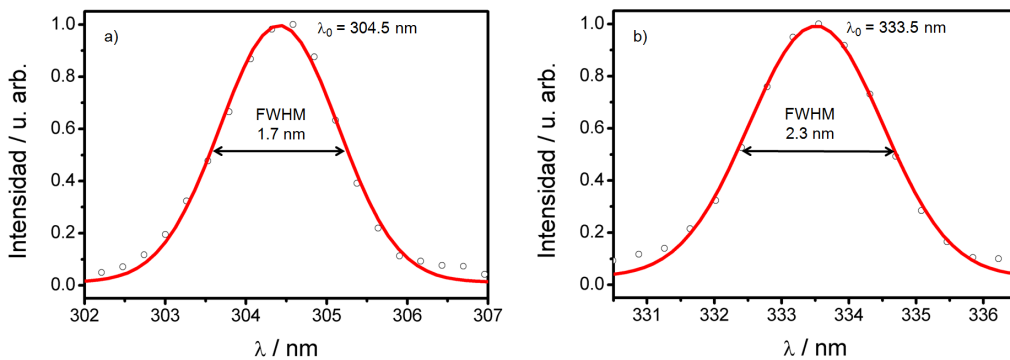


Figura 2.31: Espectro de salida experimental (círculos) del cuarto armónico del haz señal del OPA tomado mediante un espectrómetro de fibra óptica. (a) El pulso láser está centrado a ≈ 304.5 nm y posee una FWHM de ≈ 1.7 nm, (b) El pulso láser está centrado a ≈ 333.5 nm y posee una FWHM de ≈ 2.3 nm.

diferencia de distancia focal.

Para asegurar el solapamiento espacial (enfoque y posición en el plano focal) de los haces de bombeo y sonda en la zona de interacción, se coloca una cuña (o ventana de caras no paralelas) entre la lente final de entrada y la ventana de cuarzo de entrada a la cámara de ionización de la máquina de cartografía con imágenes de iones y fotoelectrones (sección 2.2), como se ilustra en la Figura 2.32. Los haces reflejados por la primera cara de la cuña se dirigen hacia una célula de cuarzo de 5 mm de espesor con disolución de Rodamina 610 en metanol situada a la distancia de enfoque de la lente (L), siendo esta situación una reproducción de la zona de interacción entre los pulsos láser y el haz molecular dentro de la cámara de ionización. El solapamiento espacial de los haces láser se realiza observando con unos prismáticos invertidos la fluorescencia inducida por ellos en la Rodamina 610 de la célula de cuarzo y ajustando, primero, la posición del telescopio (TS) y, en un segundo paso, la posición del haz de bombeo con la montura ajustable del espejo dicroico (ED). Una vez obtenido el solapamiento espacial de los láseres, la cuña se retira. El ajuste final del solapamiento espacial se realiza *in situ*, maximizando la señal de bombeo y sonda en el experimento correspondiente realizado en la máquina de cartografía de velocidades.

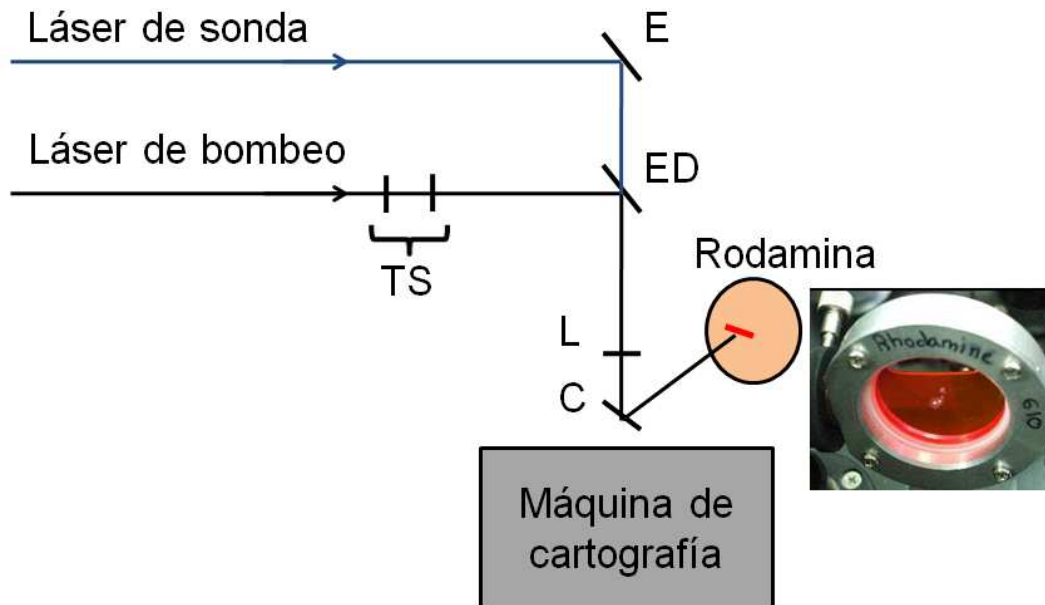


Figura 2.32: Esquema del dispositivo empleado para asegurar el solapamiento espacial de los haces láser de bombeo y sonda en la zona de interacción entre los láseres y el haz molecular de la máquina de cartografía de velocidades. El empleo de una ventana en cuña (C), situada tras la lente final (L), permite reproducir la geometría focal en un punto externo a la cámara de ionización, donde se sitúa una fina celda con disolución de Rodamina 610 en metanol. La observación de la fluorescencia producida en la Rodamina por los láseres permite el ajuste fino de la posición del telescopio (TS) para que el láser de bombeo se enfoque en el mismo plano que el láser de sonda, y del solapamiento espacial de ambos haces láser a través del control del espejo dicróico (ED).

2.2. Máquina de cartografía de velocidades

En este trabajo de Tesis Doctoral se ha empleado la máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones diseñada y puesta a punto por la Dra. Judith Durá Díez en su Tesis Doctoral [15]. Durante este trabajo, se ha implementado en esta misma máquina la técnica de imágenes de fotoelectrones. Se describen a continuación las diferentes partes de la máquina de haces moleculares con espectrómetro de masas por tiempo de vuelo y detección de imágenes de iones y fotoelectrones.

2.2.1. Descripción de la máquina de vacío

La Figura 2.33 muestra un esquema de la máquina de cartografía de velocidades con imágenes de partículas cargadas. El sistema completo consta de tres cámaras de alto vacío con bombeo diferencial entre la cámara de formación de haces moleculares (C1) y las de ionización (C2) y detección (C3). Para la evacuación de estas tres cámaras se emplean bombas turbomoleculares que también se aprecian en la Figura 2.33.

Un esquema no a escala del interior de la máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones y fotoelectrones puede verse en la Figura 2.34. La entrada de gases se realiza a través del extremo de la cámara C1, o cámara de expansión. Puede apreciarse en la Figura la colocación de los distintos dispositivos en el interior de la máquina de vacío: válvula piezoeléctrica y colimador troncocónico *skimmer*, que permiten la generación del haz molecular, el sistema de extracción de partículas cargadas, el detector MCP y pantalla de fósforo y la cámara CCD que permite realizar la adquisición de la señal.

A continuación se describen en detalle las tres cámaras de vacío que constituyen la máquina de haces moleculares:

- **Cámara de formación de haces moleculares (C1):** Construida en acero inoxidable, de forma cilíndrica, tiene una capacidad de aproximadamente 50 L. El vacío se realiza por medio de una bomba turbomolecular, con velocidad de bombeo nominal de 1250 L/s. El vacío previo está realizado por una bomba rotatoria, con velocidad nominal de bombeo de 70 m³/h. La presión sin carga es del orden de 1×10^{-6} mbar. En condiciones experimentales típicas durante la expansión de gas, la presión ha sido entre 5×10^{-5} y 1×10^{-5} mbar, en función de las condiciones de apertura de la válvula piezoeléctrica y las condiciones de presión en la tobera deseadas para los distintos tipos de experimentos realizados. Esta cámara se comunica con la siguiente (C2, cámara de ionización) a través de un colimador troncocónico de tipo aerodinámico *skimmer*, que tiene

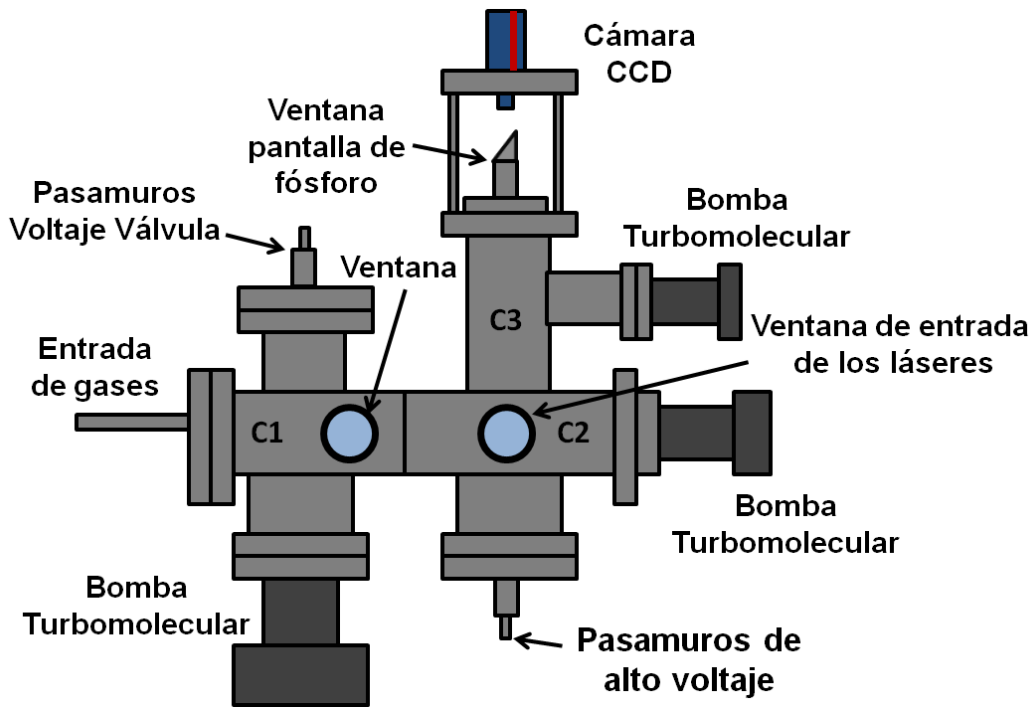


Figura 2.33: Esquema (no a escala) de la máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones y fotoelectrones, donde se aprecia la entrada de gas por la parte izquierda de la máquina, las tres bombas turbomoleculares y el sistema de detección en la parte superior de la misma. Se aprecian también las ventanas que permiten la entrada de los haces láser, que entran en el sistema por la ventana situada en la cámara C2.

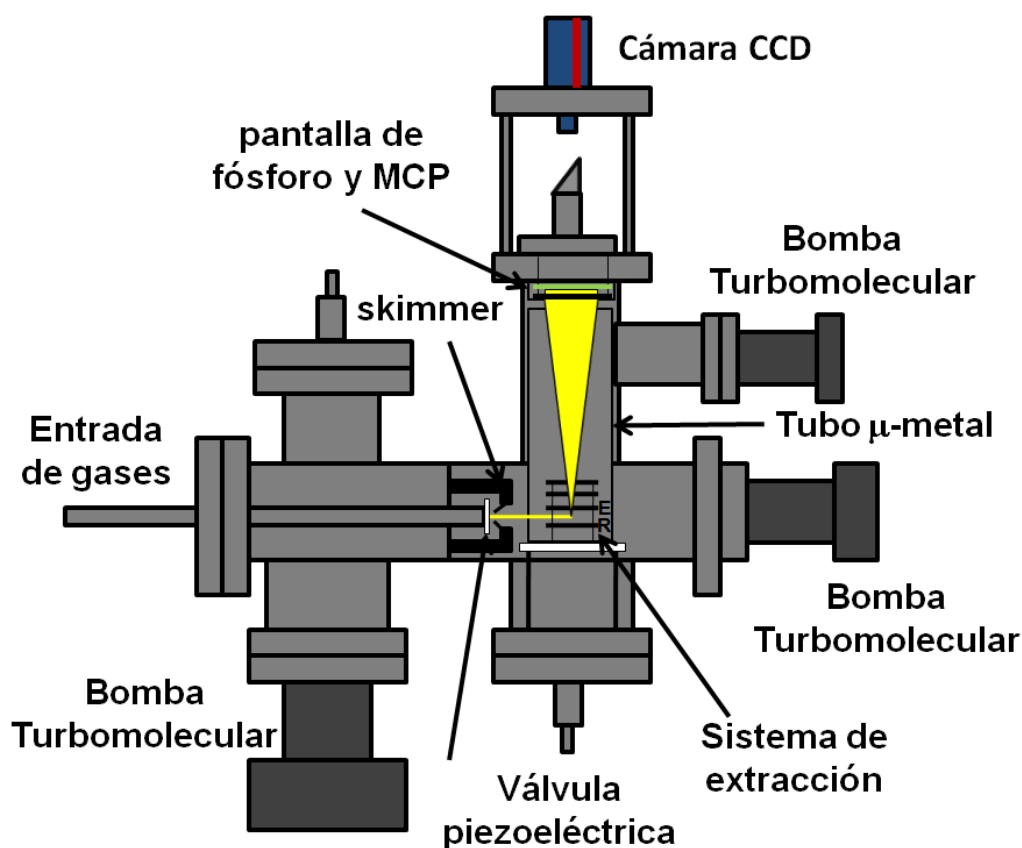


Figura 2.34: Esquema no a escala del interior de la máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones y de fotoelectrones junto con el sistema de inyección de la muestra en el sistema. En el interior de la máquina de cartografía se distinguen en la cámara de expansión (C1), la válvula piezoeléctrica y el colimador tronco-cónico (skimmer); en la cámara de ionización (C2), el haz molecular formado vuela entre las placas repulsora (R) y extractora (E). Los iones o fotoelectrones formados por la interacción con el láser son extraídos y acelerados para volar libremente en la cámara de detección (C3), donde son detectados mediante el dispositivo MCP acoplado a una pantalla de fósforo. Finalmente, en el exterior de la máquina y en su parte superior, se distingue la cámara CCD para registrar la fosforescencia emitida por la pantalla de fósforo en forma de imagen bidimensional.

un perfil aproximadamente hiperbólico y una pared muy fina ($\approx 100 \mu\text{m}$), para evitar interferencias con los pulsos de gas expandidos. El diámetro interno del orificio del *skimmer* es de 1 mm. En esta cámara se encuentra alojada la válvula pulsada piezoeléctrica que será descrita más adelante.

- **Cámara de ionización (C2):** Construida en acero inoxidable, de forma cilíndrica, tiene una capacidad de aproximadamente 40 L. El vacío se realiza por medio de una bomba turbomolecular con velocidad de bombeo nominal de 250 L/s. El vacío previo lo realiza una bomba rotatoria con velocidad nominal de bombeo de $5 \text{ m}^3/\text{h}$. La presión sin carga es del orden de 3×10^{-7} mbar. La presión de trabajo ha sido en torno a 5×10^{-6} mbar. En esta cámara se encuentra alojado el sistema de lentes electrostáticas para la extracción y aceleración de los iones o fotoelectrones.
- **Cámara de detección (C3):** Construida en acero inoxidable, de forma cilíndrica, tiene una capacidad de aproximadamente 25-30 L (en función de la longitud del tubo de vuelo). El vacío se realiza mediante una bomba turbomolecular con velocidad nominal de bombeo de 210 L/s. El vacío previo está realizado por una bomba rotatoria con velocidad nominal de bombeo de $10 \text{ m}^3/\text{h}$. No se mide la presión en esta cámara, ya que los medidores de tipo *Penning* con los cuales se realiza la medida de presión, generan un campo magnético, lo cual puede afectar la trayectoria de las especies cargadas, en particular cuando se trata de detección de fotoelectrones. Esta cámara se encuentra en orientación perpendicular a la entrada de gases, como se puede apreciar en la Figura 2.33. En el extremo final de la cámara C3 está el sistema de detección de especies cargadas constituido por el detector multicanal sensible a la posición MCP (del inglés, *MicroChannel Plates*) acoplado a una pantalla de fósforo rápido.

2.2.2. Válvula piezoeléctrica

Al final del tubo de introducción de gases en la cámara de expansión de gas (C1), se encuentra un pequeño contenedor de acero inoxidable con un orificio de salida que funciona con una válvula pulsada piezoeléctrica, realizada siguiendo un diseño original del Profesor Dieter Gerlich de la Universidad de Chemnitz, Alemania¹. Los detalles sobre la válvula y su construcción se encuentran en la referencia [16]. Su elemento central es una lámina piezoeléctrica bimorfa, que presenta un movimiento de flexión bajo la aplicación de un campo eléctrico.

¹Los detalles del diseño, así como los planos y la información técnica, pueden encontrarse en la página web:

http://www.tu-chemnitz.de/physik/ION/Technology/Piezo_Valve/index.html

El esquema de principio de funcionamiento de la válvula piezoeléctrica puede verse en la Figura 2.35. Las Figuras 2.36 y 2.37 muestran fotografías y esquemas del despiece de la válvula piezoeléctrica. La válvula pulsada piezoeléctrica

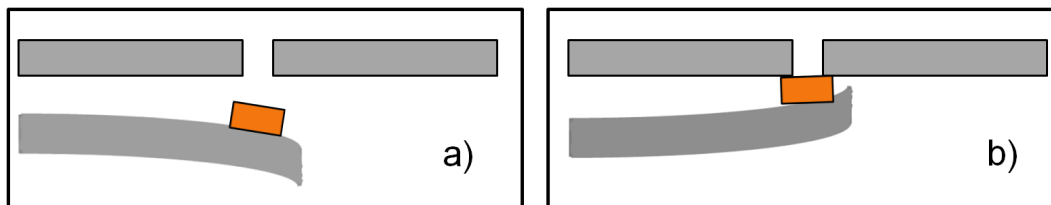


Figura 2.35: Esquema del principio de la válvula piezoeléctrica: (a) Se le aplica un voltaje positivo a la válvula; la pieza de vitón no obstruye la salida y el gas pasa a través del orificio. (b) Se le aplica un voltaje negativo al material piezoeléctrico; el material se deforma, lo cual produce el cierre de la válvula.

permite trabajar a la frecuencia del láser de 1 kHz, con tiempos de apertura del orden de decenas de μs . Con anterioridad a este trabajo [16] se comprobó el comportamiento de la válvula piezoeléctrica expandiendo 1 atm de Ar a 1 kHz a través de la misma en una cámara de expansión y detectando los átomos de Ar mediante un detector de ionización rápido, aplicando un voltaje de 300 V y una puerta de 50 μs a la válvula. Se pudo comprobar que la respuesta de material piezoeléctrico es muy buena, siendo el pulso de gas generado de similar anchura temporal al pulso eléctrico aplicado. Las aperturas típicas de la válvula piezoeléctrica que se han utilizado en los experimentos han sido entre 20 y 40 μs . Los voltajes aplicados al material piezoeléctrico han sido entre 200 y 300 V. La apertura de la válvula produce una expansión supersónica de gases a vacío sincronizada con la frecuencia de trabajo del láser de femtosegundos (1 kHz). El haz molecular, formado al colimar los pulsos de gas expandidos mediante un colimador troncocónico (*skimmer*) situado entre C1 y C2, viaja a lo largo de la cámara de ionización (C2), sin producirse colisiones moleculares. En la cámara de ionización, el haz molecular cruza perpendicularmente con los haces láser de bombeo (fotodisociación) y sonda (ionización).

2.2.3. Sistema de detección de imágenes de partículas cargadas con cartografía de velocidades (*velocity mapping*)

La técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones o de fotoelectrones permite obtener un mapa completo de vectores velocidad de los fragmentos procedentes de un proceso de disociación molecular. A continua-

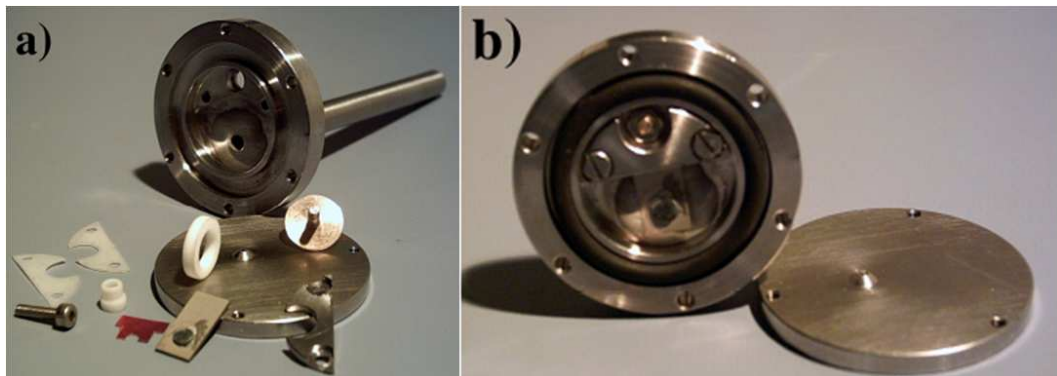


Figura 2.36: (a) Fotografía de todos los elementos de la válvula piezoeléctrica antes de su montaje. (b) Fotografía de la válvula piezoeléctrica montada, a falta de la tapa frontal, donde se encuentra el orificio de salida de gas de 0.5 mm de diámetro.

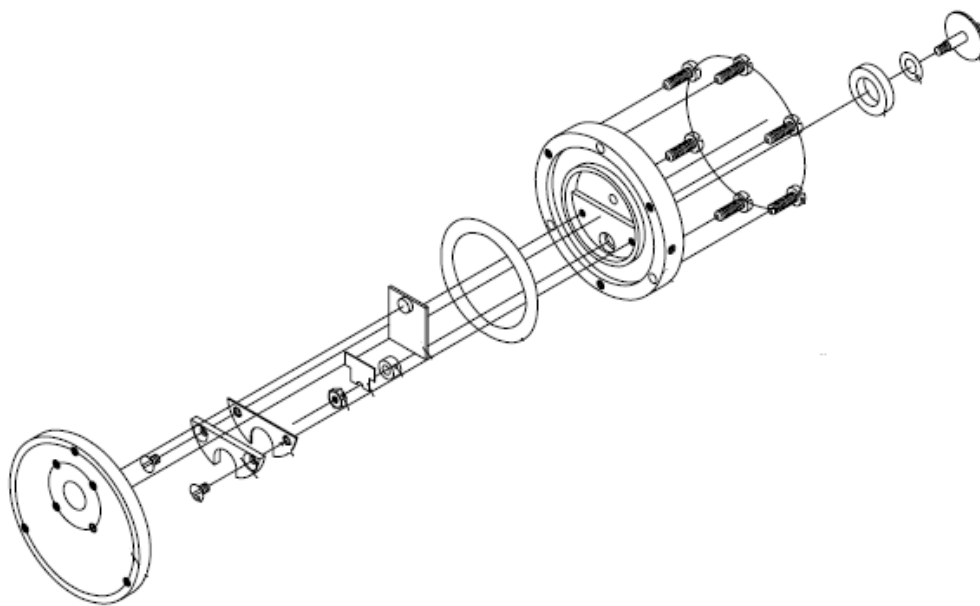


Figura 2.37: Piezas y esquema de montaje de la válvula piezoeléctrica según el diseño original del Prof. Dieter Gerlich, de la Universidad de Chemnitz, Alemania. Tomado de la página web http://www.tu-chemnitz.de/physik/ION/Technology/Piezo_Valve/index.html.

ción se describirán las características del sistema experimental empleado para aplicar esta metodología en el presente trabajo.

El sistema de cartografía de velocidades con imágenes de iones o fotoelectrones consta de tres elementos [15]: un conjunto de cuatro lentes electrostáticas para la extracción y aceleración de los iones formados en la cámara de ionización (C2), en la zona de interacción entre el haz molecular y los pulsos láser de femtosegundos, una región de vuelo libre de los iones o electrones, y un detector dual de placas microcanales (MCP), acoplado a una pantalla de fósforo. Los iones o electrones generados en el seno del campo eléctrico creado por las lentes electrostáticas son extraídos perpendicularmente a la dirección de propagación del haz molecular hasta alcanzar el detector MCP. En los experimentos de este trabajo de Tesis Doctoral se han utilizado dos distancias de vuelo libre (TOF, del inglés *Time-Of-Flight*) ligeramente diferentes: 40 y 50 cm.

La Figura 2.38a muestra en detalle las distintas placas que constituyen el sistema de extracción, así como la posición de la válvula piezoeléctrica y el *skimmer* situados en la cámara de formación de haces moleculares. Así mismo, puede verse en la Figura 2.38b una fotografía del sistema de extracción.

El sistema de lentes electrostáticas consta de cuatro placas circulares de acero inoxidable de 80 mm de diámetro: extractora, repulsora, lente (1) y lente (2). Las placas se encuentran aisladas eléctricamente entre sí y de la cámara mediante separadores de teflón. La distancia entre la placa repulsora y la placa extractora es de 15 mm; a su vez, esta última está a 25 mm de la lente (1) y la lente (1) está separada de la lente (2) una distancia de 15 mm. Tanto la lente (1) como la lente (2) se han mantenido con conexión a tierra durante todos los experimentos de este trabajo. La placa extractora posee un orificio circular centrado de 20 mm y cada una de las lentes posee otro de 30 mm de diámetro.

La Figura 2.39 muestra un esquema de las placas junto con una representación de las condiciones de cartografía de velocidades [17]; esto es, cuando se cumple que los iones o fotoelectrones producidos entre las placas repulsora y extractora con la misma velocidad son enfocados por el sistema de lentes, tras la zona de vuelo libre, en el mismo punto del detector. En nuestro caso, las condiciones encontradas en la máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones para las dos distancias de vuelo libre utilizadas han sido de $V_{extractora}/V_{repulsora} \approx 0.76$ (50 cm de distancia de vuelo libre) y 0.75 (40 cm de distancia de vuelo libre), con $V_{repulsora} = 5200$ V o 6000 V para la detección de iones y $V_{repulsora} = -5200$ V para la detección de fotoelectrones. Tanto los distintos voltajes empleados como el uso de dos distancias de vuelo libre, hace que varíe el tamaño final de la imagen en la pantalla de fósforo.

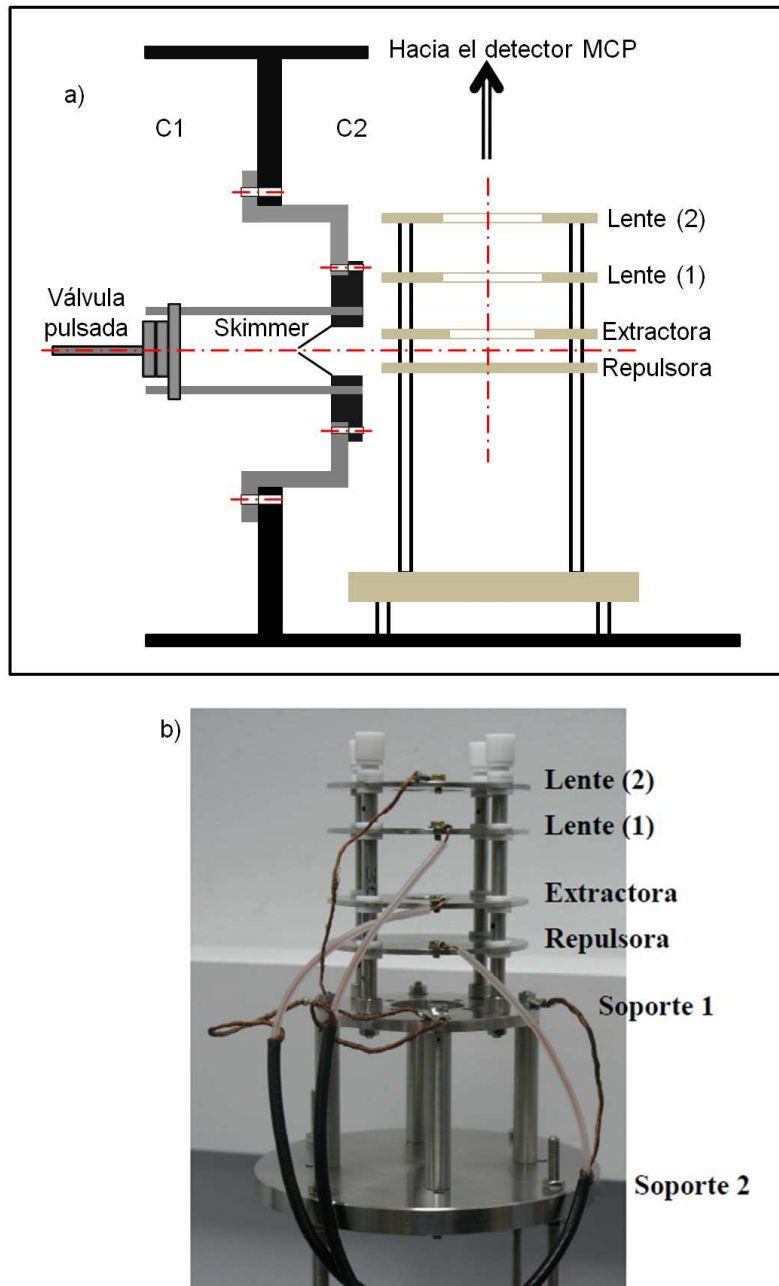


Figura 2.38: (a) Diseño del interior de la máquina de cartografía de velocidades, donde se muestra el sistema de formación del haz molecular mediante la válvula piezoeléctrica en el interior de la cámara C1 y el colimador troncocónico. En la cámara de ionización (C2) se puede ver la disposición de las lentes electrostáticas (repulsora, extractora, lente (1) y lente (2)). Todas las placas son circulares y la extractora y las lentes poseen un orificio central para permitir el paso de los iones. (b) Fotografía del sistema de extracción de iones o fotoelectrones. Se indica cada una de las placas que componen dicho sistema, así como los soportes de dichas placas.

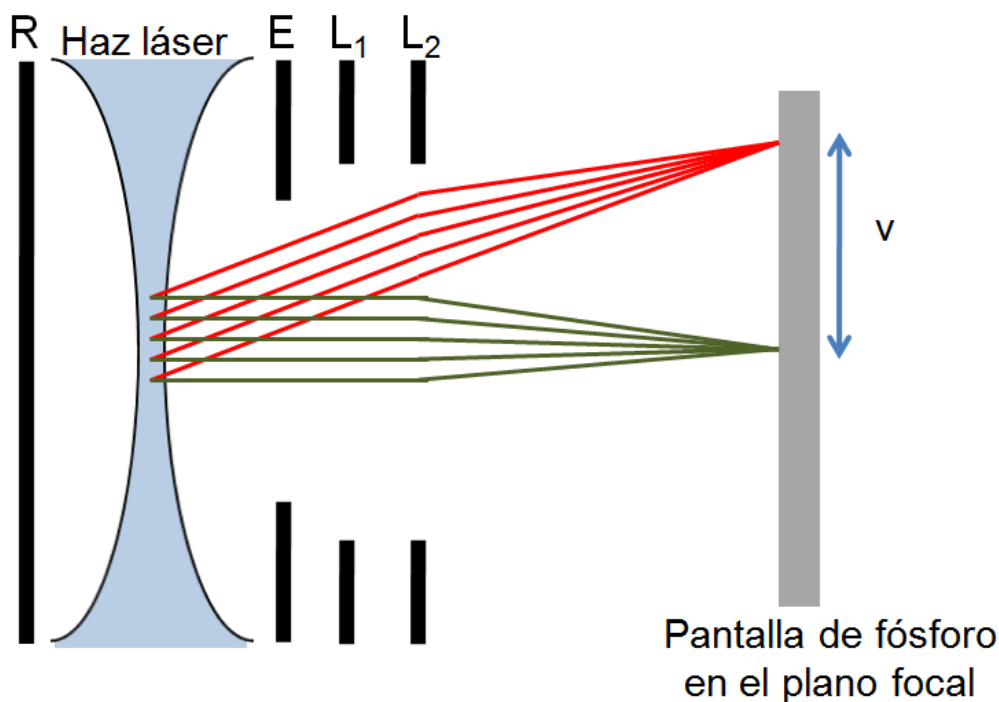


Figura 2.39: Esquema de las condiciones de cartografía de velocidades (*velocity mapping*) del sistema de extracción de iones y fotoelectrones. El haz molecular es perpendicular al plano de la Figura. En la Figura se aprecia el sistema de lentes electrostáticas, las trayectorias de las partículas cargadas y el plano focal donde se enfocan las moléculas con la misma velocidad inicial.

La Figura 2.40 muestra el resultado de simulaciones realizadas con el programa *SIMION* [18] para un sistema de extracción como el de la Figura 2.38 y para una distancia de vuelo libre de 50 cm. El resultado confirma los valores encontrados experimentalmente para esta distancia de vuelo libre. Nótese que al cambiar ligeramente la relación de voltajes, las partículas cargadas no se enfocan en el plano del detector, estando la zona de enfoque antes o después del mismo.

Es necesario mencionar que los fotoelectrones, siendo partículas cargadas de masa muy pequeña y, por tanto, capaces de alcanzar velocidades muy elevadas, están sujetos a alteraciones de sus trayectorias debido a la presencia de campos magnéticos, aunque sean débiles, tanto el campo magnético terrestre como los producidos por los aparatos y dispositivos electrónicos de su entorno. Por este motivo, es imprescindible usar un tubo aislante de μ -metal, capa de metal que protege la región donde vuelan los fotoelectrones de todo tipo de campos magnéticos [19].

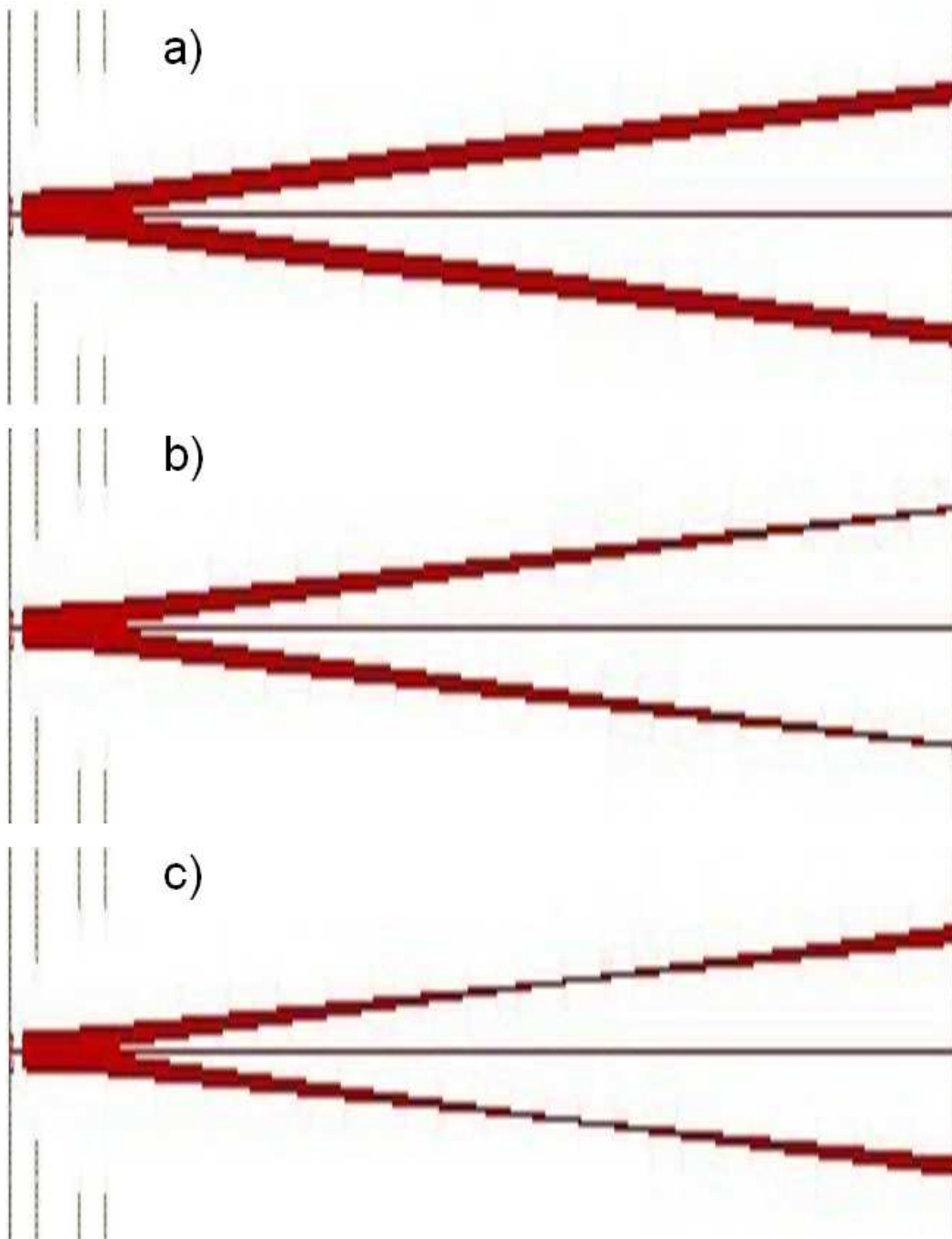


Figura 2.40: Simulación de las condiciones de cartografía de velocidades con detección de iones con el programa SIMION. Se ha mantenido $V_{repulsora} = 5200V$ y una energía cinética de los iones de $1 eV$. (a) $V_{extractora}/V_{repulsora} = 0.75$; (b) $V_{extractora}/V_{repulsora} = 0.76$; (c) $V_{extractora}/V_{repulsora} = 0.77$. Como puede verse, la condición de cartografía de velocidades con una distancia de vuelo libre de $50 cm$ (enfoco de las trayectorias de los iones en el plano del detector) se cumple exactamente para una relación $V_{extractora}/V_{repulsora} = 0.76$.

El material μ -metal es una aleación de metales compuesta mayoritariamente por níquel (75 %) y hierro (15 %). Debe su nombre a la propiedad de permeabilidad magnética μ_r muy alta; su permeabilidad relativa μ_r/μ_0 , donde μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío, es del orden de 80000-100000 (como punto de comparación, el acero tiene un valor por debajo de 1000 [20]) y, por tanto, se usa principalmente en aplicaciones donde se requiere una protección eficiente contra campos magnéticos continuos o de baja frecuencia. Para conseguir una buena permeabilidad, el material se somete a un tratamiento térmico para transformar su estructura cristalina, eliminando impurezas y alineando los granos cristalinos [19].

El tubo de μ -metal instalado en la máquina de cartografía de velocidades posee un espesor de 1.5 mm y varios orificios, que tienen que ser lo suficientemente grandes para dejar pasar los láseres y el haz molecular, pero lo suficientemente pequeños para impedir la propagación del campo magnético externo hasta la zona de vuelo de los fotoelectrones. Este tubo se ha realizado en la empresa inglesa *Magnetic Shields* bajo planos para este trabajo y se muestra en la Figura 2.41.

El detector de placas microcanales MCP (del inglés, *Microchannel Plate*) sensible a la posición de llegada de las partículas cargadas (iones o fotoelectrones) posee un diámetro de 40 mm y se encuentra montado en configuración *Chevron*: dos placas MCP situadas entre dos anillos cerámicos. El voltaje máximo que se le puede aplicar a cada una de las placas es de 1000 V (2000 V en total). El MCP está acoplado a una pantalla de fósforo P47 fabricada por *Positronix*, que emite radiación luminosa a 400 nm tras la excitación por un electrón y cuyo tiempo de fosforescencia es $\tau_f = 55$ ns. En la Figura 2.42 puede verse una fotografía del sistema de detección utilizado en estos experimentos, donde se puede apreciar el detector MCP acoplado a la pantalla de fósforo, así como las conexiones eléctricas.

El sistema de aceleración de partículas presentado en la Figura 2.38 se compone de tres electrodos, generando un campo eléctrico inhomogéneo en la zona de ionización de las partículas. Una vez las partículas han salido de la zona de campo eléctrico, vuelan sin sufrir fuerzas externas; sus velocidades son constantes. Las partículas se separan temporalmente debido a las diferencias de velocidades adquiridas en la zona de campo eléctrico. Puede medirse el tiempo que tardan las partículas al detector mediante un osciloscopio de modo que las partículas cargadas con distintas masas se discriminan por el distinto tiempo que tardan en llegar al detector. Si consideramos un fotofragmento, con una determinada energía cinética KER , con v_y perpendicular al eje de vuelo libre, los iones se dispondrán en una configuración circular de radio R , radio que dependerá del tiempo de vuelo (a mayor tiempo de vuelo, mayor radio) de

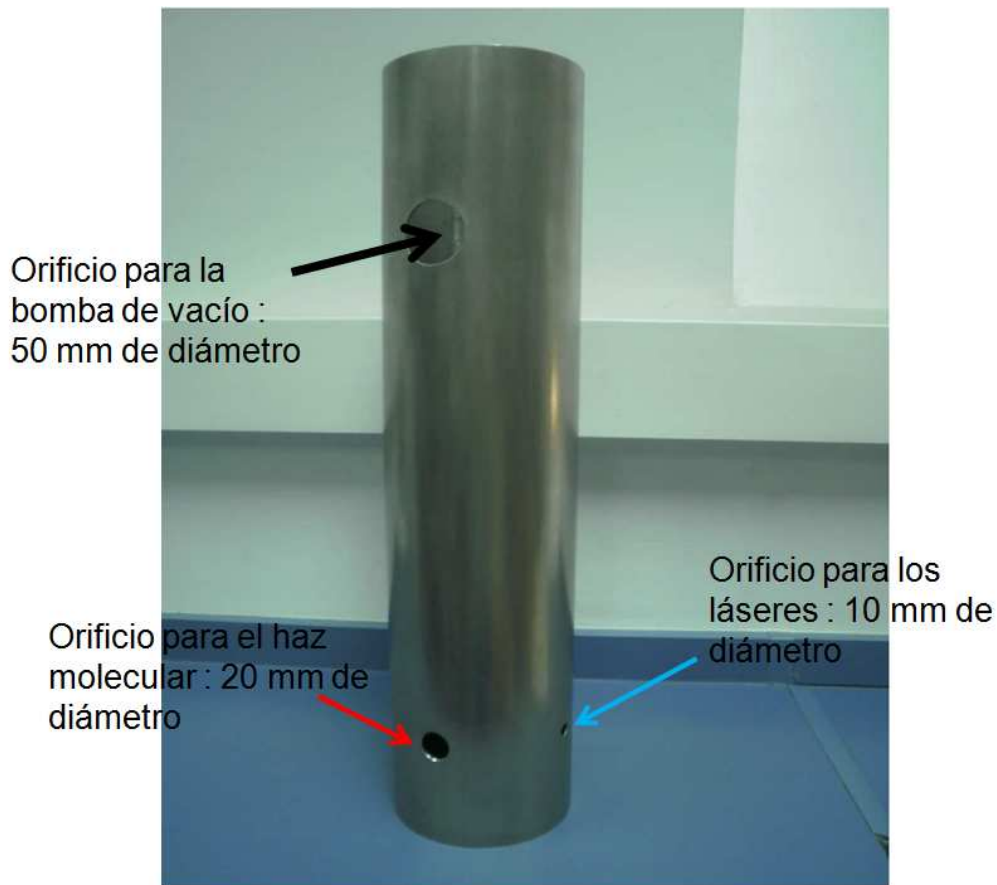


Figura 2.41: Fotografía del tubo de μ -metal instalado en el interior de las cámaras de ionización y detección de la máquina de cartografía de velocidades.



Figura 2.42: Fotografía del sistema de detección de partículas cargadas desde distintos ángulos. En las vistas superiores, en imágenes derecha e izquierda, podemos ver el multiplicador de electrones tipo MCP (en negro), que es la primera parte del sistema de detección, donde los iones o fotoelectrones inciden. A continuación de estos se encuentra el soporte de vidrio que contiene la película de material fósforo.

acuerdo con la siguiente ecuación:

$$R \approx Mv_y t \approx ML \left(\frac{KER}{qV} \right)^{1/2} \quad (2.20)$$

donde M se denomina factor de magnificación, constante que depende de las características geométricas de las lentes electrostáticas, L es la longitud de la zona de vuelo libre de los iones, q la carga de la partícula, V el potencial electrostático, v_y la velocidad de las partículas en la dirección perpendicular al eje de tiempo de vuelo y t el tiempo de vuelo de las partículas (del inglés, *Time-Of-Flight*). El tiempo de llegada del fragmento iónico al detector vendrá dado por:

$$t \approx M \frac{L}{v_z} \approx ML \left(\frac{m}{2qV} \right)^{1/2} \quad (2.21)$$

donde m es la masa de la partícula y v_z es la velocidad de las partículas según el eje de tiempo de vuelo z . De esta forma, el sistema se comporta como un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo. La Figura 2.43 muestra un espectro de masas por tiempo de vuelo típico para el CH_3I sujeto a la ionización por los láseres de bombeo y sonda centrados a 201.2 nm y 333.5 nm, respectivamente; la traza negra representa la señal de ionización producida por el láser de bombeo; la traza roja el espectro obtenido por el láser de sonda y la traza azul el espectro de masas obtenido cuando el pulso láser de bombeo llega ≈ 20 ps antes que el pulso láser de sonda; se produce en estas condiciones un aumento significativo de la señal de los fragmentos iónicos detectados. En estos espectros de masas, pueden identificarse claramente, por los tiempos de llegada, tres picos que corresponden a los iones CH_3^+ , I^+ y CH_3I^+ .

Para que el MCP detecte únicamente los iones de una determinada masa, por ejemplo, los iones CH_3^+ , es necesario que éste funcione en modo pulsado. De este modo, se detectan sólo los iones que llegan a un cierto tiempo al detector, manteniendo la ganancia prácticamente nula para aquellos iones que lleguen a otros tiempos. En modo pulsado, se aplica un voltaje de típicamente 800 V a la cara delantera de la primera placa MCP, de tal modo que la ganancia se reduce a un valor muy bajo. Durante la aplicación de este voltaje en la placa delantera no hay posibilidad de que los iones puedan ser detectados. Este voltaje se cambia a 0 V durante un cierto tiempo en la escala de los centenares de nanosegundos, a un retraso tal que coincida con la llegada del ión de interés al detector (su tiempo de vuelo característico). Estando este voltaje a cero, la ganancia del detector es alta y los iones son detectados. Esta *puerta temporal* (del inglés, *temporal gating*) de voltaje que se aplica a la cara frontal de la primera de las placas del MCP, se produce en forma de pulso TTL, con una cierta anchura y a un tiempo de retraso determinado, que se varía en

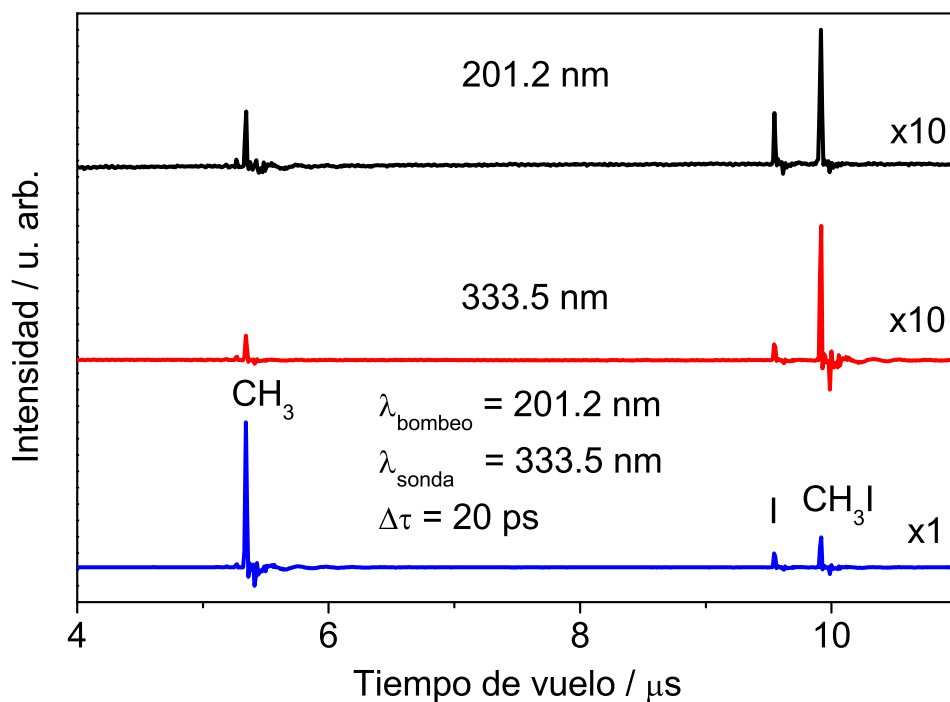


Figura 2.43: Espectros de masas de tiempo de vuelo del CH_3I típicos: la traza negra representa la señal de ionización producida por un láser centrado a 201.2 nm; la traza roja, la señal producida con un láser centrado a 333.5 nm, y la traza azul la señal de bombeo y sonda; es decir la señal obtenida cuando el láser de bombeo centrado a 201.2 nm llega $\approx 20 \text{ ps}$ antes que el láser de sonda (333.5 nm); se produce en estas condiciones un aumento de la señal de los fragmentos iónicos detectados.

función del ión que se desea estudiar. Los voltajes típicos que se han aplicado al detector en los experimentos de este trabajo han sido de 1800 V para la cara trasera de la segunda placa MCP y 800 V para la puerta temporal. Cada ión que impacta en el MCP produce una cascada de electrones que llega hasta la pantalla de fósforo acoplada, alimentada típicamente con 3.5 kV, generando una fosforescencia que es detectada por una cámara CCD como imagen en dos dimensiones.

La cámara CCD (de la firma *LaVision*) se sitúa a una distancia de ≈ 50 cm de la placa de fósforo y dispone de un objetivo de 50 mm para enfocar la imagen y tiene un rango dinámico de 12 bits, 12.5 MHz, 640×480 píxeles de resolución, un rango espectral de 300-880 nm y la posibilidad de usar una señal de disparo (*trigger*) interna o externa. Unas células Peltier permiten enfriarla a -15 °C con el fin de reducir el ruido térmico presente en este tipo de dispositivo.

2.2.3.1. Condiciones de cartografía de velocidades

En este apartado se describe la metodología empleada en este trabajo para conseguir las condiciones de cartografía de velocidades. Las condiciones de cartografía de velocidades (*velocity mapping*) [17] implican la elección de un campo eléctrico adecuado generado por las lentes electrostáticas, que sea capaz de enfocar los iones formados con una misma velocidad en una dirección determinada, en la misma posición del detector, independientemente del punto de partida de éstos. Para encontrar estas condiciones es necesario monitorizar la molécula ión padre, en este caso CH_3I^+ , ya que ésta muestra valores prácticamente despreciables de energía cinética. Sin embargo, debe hacerse una distinción atendiendo a la configuración del cartógrafo, que puede ser la que se denomina “en el eje” (del inglés, *on-axis*), cuando la detección de los iones es paralela a la dirección de propagación del haz molecular, o “fuera del eje” (del inglés, *off-axis*), cuando la detección de los iones es distinta (en este caso, perpendicular) a la dirección de propagación del haz molecular.

Para la configuración *on-axis*, la imagen de la molécula ión padre bajo condiciones de cartografía de velocidades será de forma circular y lo más pequeña posible (un punto en el caso ideal) como consecuencia de la ausencia de velocidad en la dirección perpendicular a la de propagación del haz molecular. Para la configuración *off-axis*, la imagen del ión padre debe ser idealmente una línea recta, que deberá ser lo más estrecha posible bajo condiciones de cartografía de velocidades. La imagen del ión padre en esta configuración es una línea debido a la distribución de la componente de la velocidad inicial de las moléculas en el haz molecular en la dirección de propagación de éste. Las condiciones de cartografía de velocidades se consiguen midiendo la imagen del ión padre reduciendo la ganancia del detector todo lo posible para evitar saturación y

modificando los voltajes de extracción y repulsión hasta conseguir la imagen con la forma deseada (circular, *on-axis*, o línea, *off-axis*).

Para los experimentos de este trabajo, como ya se ha visto en la descripción del cartógrafo en la sección 2.2.1, se posee una disposición *off-axis*. En general, se consiguen condiciones de cartografía de velocidades cuando la relación entre el voltaje de extracción y el de repulsión es $\frac{V_{extractora}}{V_{repulsora}} \approx 0.76$ V, siendo, por ejemplo, $V_{repulsora} = 5200$ V. No obstante, estos voltajes deben optimizarse de forma rutinaria para cada sesión de experimentos.

La Figura 2.44 muestra una imagen de la molécula ión padre obtenida en condiciones de cartografía de velocidades, con forma ovalada (optimizada para ocupar el menor número de píxeles posible en la dirección horizontal). Aparecen también los perfiles vertical y horizontal de la imagen, que poseen FWHM de ≈ 5.4 y ≈ 2 píxeles, respectivamente.

Una vez encontradas las condiciones de cartografía de velocidades con la molécula ión padre, éstas serán válidas para cualquier otro ión, siempre que no se modifiquen los voltajes aplicados a las placas extractora y repulsora. Utilizando la técnica de cartografía de velocidades se obtiene la proyección de las esferas de Newton sobre el plano del detector. A partir de esa proyección, el proceso para reconstruir la rodaja central de la distribución tridimensional de velocidades, con el fin de conseguir la información de velocidad (amplitud y distribución angular), se conoce como inversión de Abel. A continuación se describirán varios algoritmos de inversión de Abel.

2.2.3.2. Reconstrucción de las imágenes 2D: métodos de inversión

Describiremos aquí brevemente el fundamento de los métodos de inversión de Abel. Estos procedimientos requieren que exista simetría cilíndrica en la interacción. En términos prácticos, esto se consigue con haces láser linealmente polarizados, con el eje de polarización paralelo al plano del detector. Sea el eje z , como se muestra en la Figura 2.45, el eje de simetría cilíndrica; se denomina $I(x, y, z)$ a la distribución 3D de velocidades y $P(x, z)$ a la proyección 2D en el plano del detector (plano xz). La distribución 2D de partículas cargadas medida, $P(x, z)$, se puede escribir en función de la distribución 3D original, $I(x, y, z)$ como:

$$P(x, z) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x, y, z) dy \quad (2.22)$$

El perfil de intensidad en x que posee cada valor de z en la proyección 2D $P(x, z)$, esto es $P_z(x)$, es la proyección de una función bidimensional $I_z(x, y)$. Esto hace posible que el análisis de cada imagen se pueda hacer línea a línea (para cada valor de z). Así, si se considera únicamente una fila de la imagen a lo

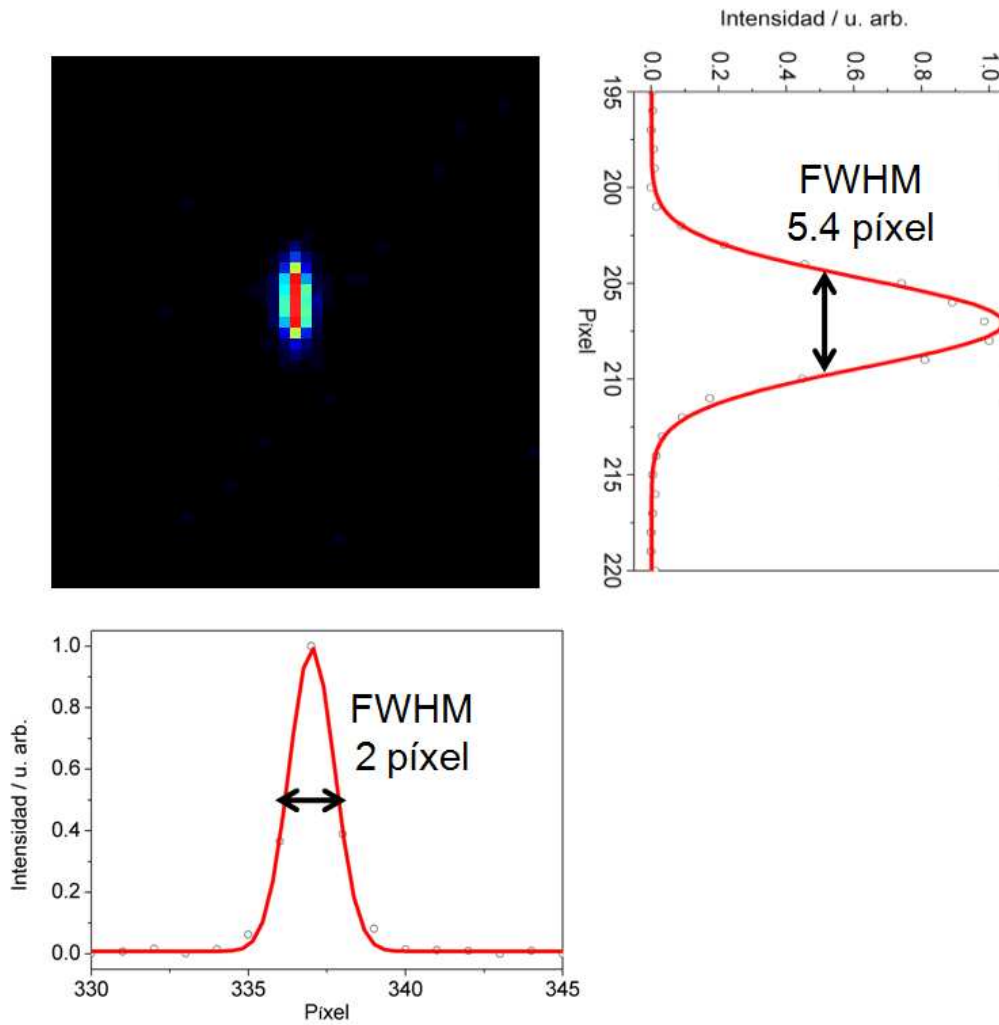


Figura 2.44: Imagen del ión padre CH_3I^+ . La forma de la imagen es alargada y fina por las razones que se explican en el texto, ocupando un número muy bajo de píxeles, lo cual indica que el sistema se encuentra en condiciones de cartografía de velocidades para los voltajes $V_{\text{repulsora}} = 5200 \text{ V}$ y $V_{\text{extractora}} = 3964 \text{ V}$. Se muestran los perfiles vertical y horizontal de la imagen en píxeles. Se indica la anchura en píxeles a media altura de cada uno de los perfiles.

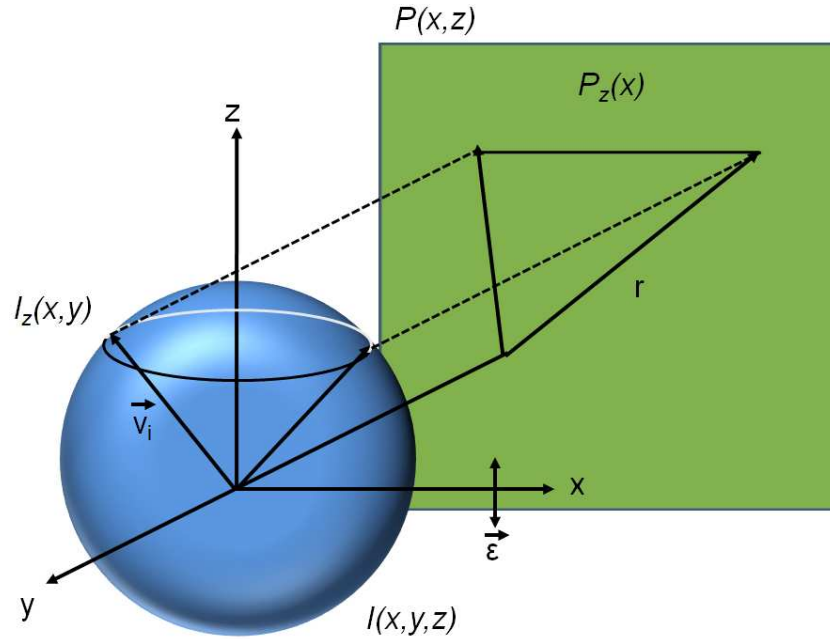


Figura 2.45: Representación esquemática de la distribución 3D de velocidades de los fragmentos con simetría cilíndrica en torno al eje z y su proyección en un plano. En un experimento de cartografía de velocidades, el detector está al final del eje y , y el láser se propaga a lo largo del eje x con polarización paralela al eje z .

largo del eje x para un valor dado de z , sea $z = z_0$, se puede definir una función que depende únicamente de x , $f(x)$, que sustituyendo en la ecuación (2.22) permite obtener:

$$f(x) = P(x, z_0) = \int_{-\infty}^{\infty} s(x, y) dy = 2 \int_0^{\infty} s(x, y) dy \quad (2.23)$$

donde $s(x, y) = I(x, y, z_0)$ y se corresponde con una rodaja de la distribución 3D perpendicular al eje de simetría cilíndrica.

A partir de este punto, hay varios procedimientos matemáticos para recuperar $s(x, y)$ a partir de $f(x)$, que es el conjunto de funciones medidas, para reconstruir la distribución de velocidades original:

- **Transformada inversa de Abel** [21]: Se trata de una transformación que se utiliza frecuentemente para el análisis de funciones esféricas o cilíndricamente simétricas. La transformada inversa de Abel de una función $s(r)$ viene dada por

$$s(r) = \frac{1}{\pi} \int_r^{\infty} \frac{df/dx}{\sqrt{x^2 - r^2}} dx \quad (2.24)$$

La ecuación (2.24) puede aplicarse directamente para la extracción de $s(r)$ a partir de la función medida $f(x)$. De este modo, es posible reconstruir la distribución 3D original. Sin embargo, la resolución de la ecuación (2.24) no es sencilla debido a la singularidad de la función en $r = x^2$ y al hecho de que la derivada en la integral magnifica el ruido de la imagen medida.

- **Transformada de Fourier-Hankel** [22]: Esta transformada está relacionada con los operadores integrales transformada de Fourier y transformada de Hankel. Si definimos \mathbf{A} como el operador transformada de Abel, \mathbf{F} como el operador transformada de Fourier y \mathbf{H} como el operador transformada de Hankel de orden cero, entonces, se puede establecer la relación siguiente:

$$\mathbf{A} = \mathbf{H} \mathbf{F}^{-1} \quad (2.25)$$

Los operadores \mathbf{H} , \mathbf{F} y \mathbf{A} son invertibles y obtenemos

$$\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{H}^{-1} \mathbf{F} \quad (2.26)$$

donde \mathbf{H}^{-1} es la transformada inversa de Hankel de orden cero:

$$\mathbf{H}^{-1}[f(x)] = 2\pi \int_0^\infty q J_0(2\pi r q) f(x) dq \quad (2.27)$$

En otras palabras, se trata de aplicar la transformada de Fourier a una función de una dimensión, y luego aplicar la transformada inversa de Hankel, lo que resulta ser lo mismo que aplicar la transformada inversa de Abel a esa función.

Con este algoritmo, propuesto por Smith y Keefer [22], se elimina gran parte del ruido introducido en la transformada de Abel. Sin embargo no se llega a reducir completamente, puesto que la función de Bessel J_0 oscila rápidamente en las proximidades del origen, de modo que el ruido es considerable a lo largo de una línea central de la imagen reconstruida.

- **Proyección hacia atrás o pelado de cebolla (del inglés, *onion peeling*)** [23]: En el método de proyección hacia atrás, se realiza la transformación de coordenadas del espacio de distribución de velocidades, (r, θ) , al plano de la imagen (x, z) . En general, esta función es muy complicada, aunque cuando se cumple que la energía electrostática adquirida por los iones en la región de aceleración es muy superior a su energía cinética inicial, puede simplificarse, pudiendo obtener una expresión analítica que se puede aplicar para proyectar los puntos de la imagen medida hacia atrás para recobrar sus orígenes en la distribución de velocidades que se quiere reconstruir.

- **Métodos iterativos** [24]: El método desarrollado por Vrakking es un método iterativo en el que, a través de la distribución angular y distribuciones de velocidades obtenidas de la imagen en 2D, se genera una distribución de velocidades 3D de prueba, a partir de la que se reconstruye una imagen 2D de prueba. Las distribuciones de velocidades obtenidas de las distribuciones 2D medidas y las 3D de prueba se comparan, para después aplicar correcciones a la distribución 3D de prueba, y comparar las dos distribuciones 2D. Estos pasos se repiten hasta que las distribuciones 2D medidas y calculadas sean iguales.

Este método posee algunas ventajas como eliminar el ruido acumulado en la línea horizontal en el caso del método de Fourier-Hankel o en la línea vertical en el caso del algoritmo BASEX (véase más abajo); con este algoritmo, el ruido numérico se proyecta en el centro de la imagen que no suele contener información relevante. Sin embargo, al ser un algoritmo iterativo, requiere mucho tiempo de cálculo y, en general, se prefieren métodos de reconstrucción directos.

- **BASEX** [25]: Reisler y colaboradores propusieron en 2002 un método en el que los datos de la proyección experimental se expanden sobre una base de funciones que son proyecciones analíticas de funciones similares a las gaussianas y sin singularidades. Los coeficientes de esta expansión proporcionan directamente la información que se requiere para la reconstrucción de la distribución tridimensional de velocidades. El método se conoce como BASEX (del inglés, *BA*sis *SE*t *EX*pansion).

Ya que tanto el método BASEX como el método pBASEX (véase más adelante) han sido los dos métodos aplicados en el tratamiento de las imágenes medidas en este trabajo, se describirán con cierto detalle.

La idea del método BASEX es hacer una descomposición de la función $I(r, z)$ en funciones de base $f_k(r, z)$ según

$$I(r, z) = \sum_{k=0}^{K-1} C_k f_k(r, z) \quad (2.28)$$

o bien, expresado en forma matricial, $\mathbf{I} = \mathbf{C} \mathbf{f}$.

Entonces, será posible describir la función distribución de velocidades en 3D, \mathbf{I} y su proyección \mathbf{P} , como expansiones del conjunto de funciones de base empleando los mismos coeficientes:

$$\mathbf{P} = \mathbf{C} \mathbf{G} \quad (2.29)$$

donde \mathbf{G} es la matriz cuyos coeficientes son las transformadas inversas de Abel de las funciones f_k :

$$G_k = A^{-1}f_k \quad (2.30)$$

Se eligen funciones de base de tal forma que la transformada inversa de Abel tiene una formulación analítica conocida [25].

Hay que hacer notar que, en general, el número de funciones de base puede ser menor o mayor que el número de píxeles, haciendo que el problema esté, o bien insuficientemente determinado, o bien contenga demasiadas ligaduras. En este último caso, no existe \mathbf{G}^{-1} , que es lo que en principio debería calcularse para obtener el vector de los coeficientes \mathbf{C} . Una solución a este problema se encuentra en el procedimiento de regularización de Tikhonov [26], según el cual

$$\mathbf{C} = \mathbf{P}\mathbf{G}^T(\mathbf{G}\mathbf{G}^T + q^2\mathbf{I})^{-1} \quad (2.31)$$

donde q es un parámetro de regularización e \mathbf{I} es la matriz identidad. Una vez la matriz \mathbf{C} es obtenida según la ecuación (2.31), se puede construir la imagen invertida según la ecuación (2.28).

El método BASEX supone una mejora con respecto a los anteriores métodos de inversión mencionados. Sin embargo, persiste el problema del ruido, que se concentra en el eje transversal de la imagen. Existe una versión del programa BASEX que trabaja bajo entorno Windows y que es distribuida por los autores, Reiser y colaboradores, de forma gratuita bajo petición. Esta ha sido la aplicación del programa BASEX utilizada en este trabajo.

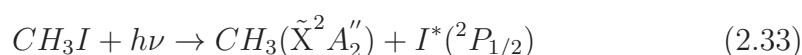
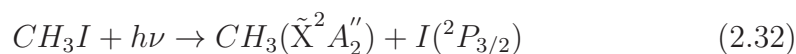
- **pBASEX** [27]: El método **pBASEX** [27], es similar al método BASEX, pero en un sistema de coordenadas polares; es decir, se elige una base de funciones polares sobre la cual se descompone la imagen medida. La aplicación de las coordenadas polares en la definición de las funciones de base hace que el ruido se acumule en la región central de la imagen, lo cual puede ser preferible en ciertas aplicaciones. No obstante, es necesario escoger una base lo suficiente grande para obtener distribuciones angulares, puesto que al ser una rutina de ajuste, el número de funciones de base tiene que ser adecuado para reproducir las características de la imagen. Cuando se conoce el número de fotones N involucrados en el proceso de estudio, se utilizan generalmente $N+1$ polinomios de Legendre. Existe una versión del programa pBASEX que trabaja en el sistema operativo Linux disponible bajo petición a los autores, García y colaboradores [27]. Durante este trabajo de Tesis doctoral, se ha realizado una interfaz del programa pBASEX que trabaja bajo entorno Windows.

2.2.3.3. Calibrado del cartógrafo de velocidades

En este apartado se describe la metodología empleada en este trabajo para realizar el calibrado del cartógrafo de velocidades; esto es, el procedimiento para hallar la relación entre la posición en la que aparecen los iones detectados (píxeles) y su velocidad o energía cinética. En este trabajo se han empleado dos métodos de calibración del cartógrafo de velocidades dependiendo de si se detectan iones o fotoelectrones. El primer procedimiento ha consistido en la detección de fragmentos iónicos de ruptura originados en un proceso de disociación bien conocido y caracterizado; en particular, la fotodisociación del CH_3I en la banda A .

El CH_3I ha sido una molécula ampliamente estudiada en experimentos previos de fotodisociación, siendo su energética de fotodisociación en la banda A bien conocida [15]. Cuando, en los experimentos de fotodisociación molecular de CH_3I en la banda A con pulsos láser de femtosegundos, se utilizan tiempos de retraso suficientemente largos entre el pulso láser de bombeo y el pulso láser de sonda (> 200 fs), emerge la distribución asintótica de los fragmentos CH_3 y I y, por tanto, nos encontramos en una situación comparable a la que se observa con pulsos láser de nanosegundos. Así, se han podido utilizar los experimentos de fotodisociación molecular de CH_3I en la banda A a ≈ 267 nm con detección resonante de fragmentos $\text{CH}_3(\nu = 0)$ a 333.5 nm mediante un esquema REMPI (2+1) a través del estado Rydberg $3p_z$ para llevar a cabo el calibrado del cartógrafo de velocidades con imágenes de iones (véase el esquema de la Figura 2.46).

La fotodisociación molecular de CH_3I en la banda A presenta dos canales finales de fotodisociación:



que difieren en la excitación espín-órbita del átomo de I resultante. Debido a la considerable separación energética entre los dos estados espín-órbita del yodo (0.943 eV [28]), los canales presentan energías disponibles y, por tanto, velocidades de los fragmentos, muy diferentes.

Una vez encontradas las condiciones de cartografía de velocidades con la molécula ión padre (véase el apartado 2.2.3.1 para la descripción del método de optimización de los voltajes), el paso siguiente es medir la imagen del fragmento ión $\text{CH}_3^+(\tilde{\text{X}}^2\text{A}_2'', \nu = 0)$ ($\text{CH}_3^+(\nu = 0)$ en lo sucesivo), procedente de la fotodisociación del CH_3I y posterior ionización del fragmento CH_3 , llevando a cabo el *gating* del detector a la masa de dicho fragmento. La Figura 2.47 muestra la imagen medida y la imagen invertida mediante el programa pBasex. Una

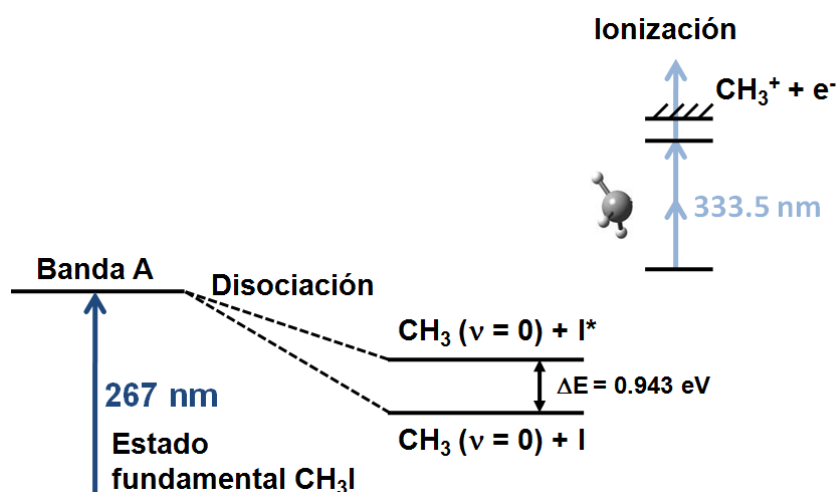


Figura 2.46: Representación esquemática de la disociación del CH_3I tras la excitación con un láser centrado a $\approx 267 \text{ nm}$. Los dos canales de fotodisociación posibles dan origen a fragmentos cuya separación en energía cinética está bien establecida, lo que permite calibrar la máquina de cartografía de velocidades.

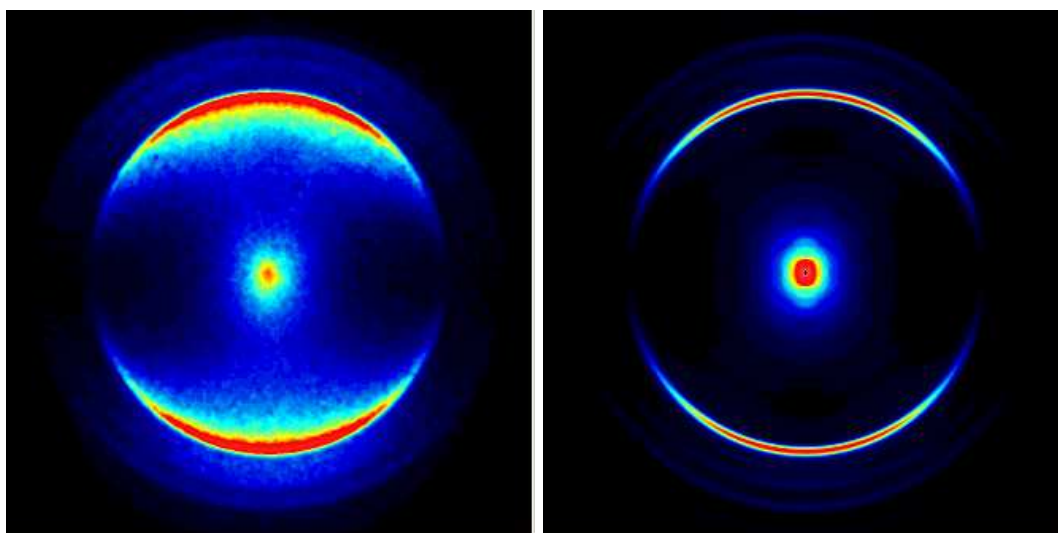


Figura 2.47: Imagen medida (izquierda) e invertida mediante el programa pBasex (derecha) del fragmento ión CH_3^+ correspondiente a la fotodisociación del CH_3I con un pulso láser de femtosegundos de $\approx 267 \text{ nm}$. Los fragmentos CH_3 formados se ionizan con un segundo pulso láser de femtosegundos a 333.5 nm , mediante un esquema REMPI (2+1) a través del estado Rydberg $3p_z$. Las imágenes se muestran en falso color. El tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda es de 1 ps . Este tiempo es suficientemente largo como para que pueda considerarse una situación asintótica, ya que el proceso de disociación es muy rápido ($\approx 100 \text{ fs}$)

primera inspección de las imágenes medida e invertida indica que se obtienen tres anillos fuertemente anisotrópicos correspondientes a transiciones paralelas, ya que estos anillos poseen una distribución de velocidades que es máxima en la parte superior e inferior de la imagen. Los anillos más externo y más interno corresponden a los fragmentos $\text{CH}_3(\nu = 0)$ procedentes de los canales de fotodisociación de la banda *A* indicados en las ecuaciones (2.32) y (2.33), respectivamente; es decir, correspondientes a los canales $\text{CH}_3(\nu = 0) + \text{I}({}^2P_{3/2})$ y $\text{CH}_3(\nu = 0) + \text{I}^*({}^2P_{1/2})$. El anillo intermedio de las imágenes corresponde al canal $\text{CH}_3(\nu_1 = 1) + \text{I}({}^2P_{3/2})$ [15] y no será empleado en la calibración.

Utilizando tanto el software de la cámara CCD, DaVis 6.2, como el programa Basex de inversión de imágenes mediante transformada de Abel, se puede llevar a cabo la integración angular de la imagen invertida, lo que permite obtener la distribución de fragmentos CH_3 en función de la distancia al centro de la imagen, en unidades de píxeles de la cámara. Esta distribución, obtenida mediante el programa Basex, se muestra en la Figura 2.48, donde se aprecian tres picos correspondientes a los tres anillos anteriormente descritos.

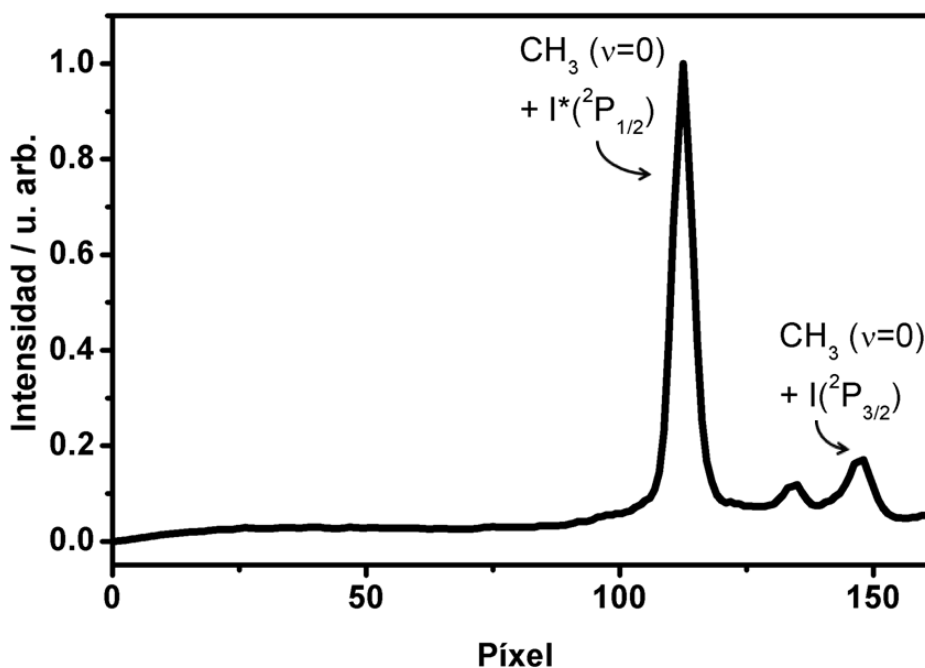


Figura 2.48: Distribución de fragmentos CH_3^+ obtenida por integración angular de la imagen invertida de la Figura 2.47. Los tres picos que aparecen en la distribución corresponden a los canales de fotodisociación indicados (véase el texto para más detalles).

Existe una dependencia cuadrática de la energía traslacional, $E_T^{CH_3}$, con la distancia al centro de la imagen en las condiciones de cartografía de velocidades; si llamamos R a la variable que describe el radio de un anillo, se verifica

$$E_T^{CH_3} = k \times R^2 \quad (2.34)$$

donde k es la constante de calibración, que es universal para especies con carga $q = 1$, es decir, independiente de la masa.

Para calcular la constante de calibración k se ha utilizado la diferencia de energía entre los dos canales de fotodisociación, que viene dada por la energía correspondiente al desdoblamiento espín-órbita del átomo de I, $E_{SO}^I = 0.943$ eV. La constante de calibración puede calcularse según la fórmula:

$$k = \frac{E_{SO}^I}{R_{CH_3(\nu=0)+I(^2P_{3/2})}^2 - R_{CH_3(\nu=0)+I(^2P_{1/2})}^2} \quad (2.35)$$

Nótese que esta calibración no depende de la longitud de onda de excitación sino únicamente de la constante E_{SO} ; por lo tanto, el método resulta más fiable, ya que no se introducen errores debido a un posible descalibrado del espectrofotómetro con el que se mide la longitud de onda del láser de excitación.

El segundo método de calibración utilizado en este trabajo ha sido la detección de los fotoelectrones procedentes de la ionización del átomo de Xe con un pulso láser de ≈ 267 nm. El ión Xe^+ tiene una diferencia de energía entre sus estados espín-órbita fundamental y excitado, $^2P_{3/2}^0$ y $^2P_{1/2}^0$, respectivamente, de 1.306 eV [29]. Estos dos estados del ion Xe^+ se representan en la Figura 2.49, con sus energías respectivas. Por absorción simultánea de 3 fotones de un láser de ≈ 267 nm, se ioniza el átomo, y el ión puede aparecer en ambos estados, liberando de este modo fotoelectrones cuya energía cinética es la energía sobrante en el proceso de fotoionización.

La Figura 2.50 muestra la imagen medida y la imagen invertida mediante el programa pBasex de fotoelectrones procedentes de la ionización del Xe por pulsos láser de femtosegundos de ≈ 267 nm ($2 \mu\text{J}$, que corresponde aproximadamente a 10^{12} W/cm²). En la imagen invertida, se observan dos anillos correspondientes a los canales de fotoionización mencionados; el anillo de menor radio corresponde a la ionización al estado espín-órbita excitado $^2P_{1/2}^0$ del ion Xe^+ , y el de mayor radio a la ionización al estado fundamental $^2P_{3/2}^0$ del ion Xe^+ .

Al igual que se hiciera anteriormente, se puede llevar a cabo la integración angular de la imagen invertida, lo que permite obtener la distribución de los fotoelectrones en función de la distancia al centro de la imagen, en unidades de píxeles de la cámara. Esta distribución, obtenida mediante el programa Basex,

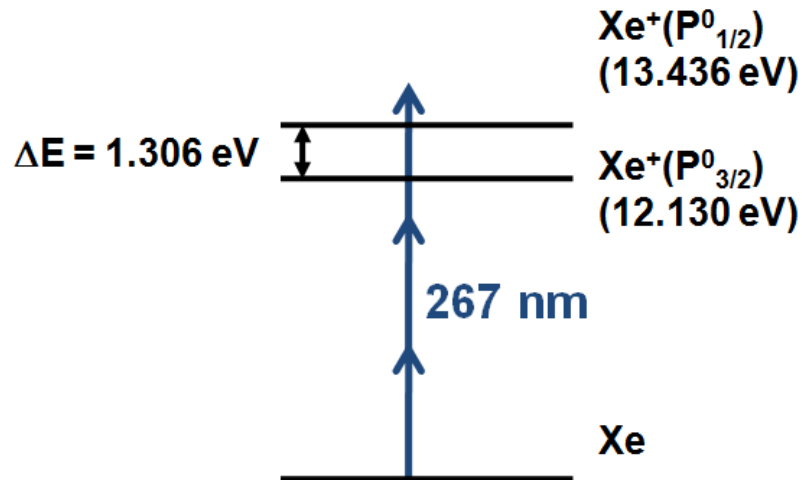


Figura 2.49: Representación esquemática de los niveles de energía del Xe y su fotoionización con un láser centrado a ≈ 267 nm. Los dos canales posibles de fotoionización dan origen a fotoelectrones cuya separación en energía cinética está bien establecida, lo que permite calibrar la máquina de cartografía de velocidades cuando se detectan fotoelectrones. Las energías de los niveles han sido tomadas de la ref. [29].

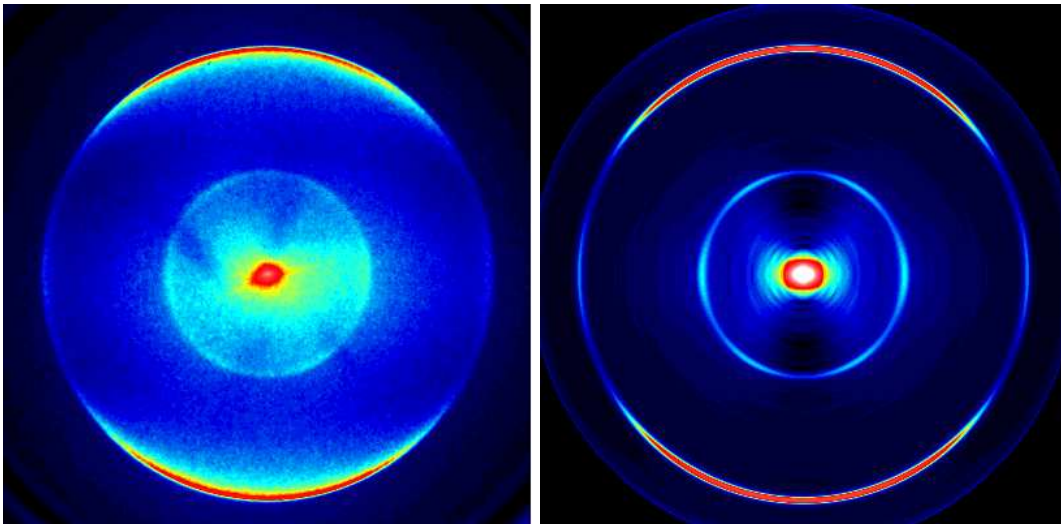


Figura 2.50: Imagen medida (izquierda) e invertida mediante el programa pBaseX (derecha) de los fotoelectrones correspondientes a la fotoionización de Xe con un pulso láser de femtosegundos de 267 nm. Las imágenes se muestran en falso color.

se muestra en la Figura 2.51, donde se aprecian dos picos correspondientes a los dos anillos anteriormente descritos.

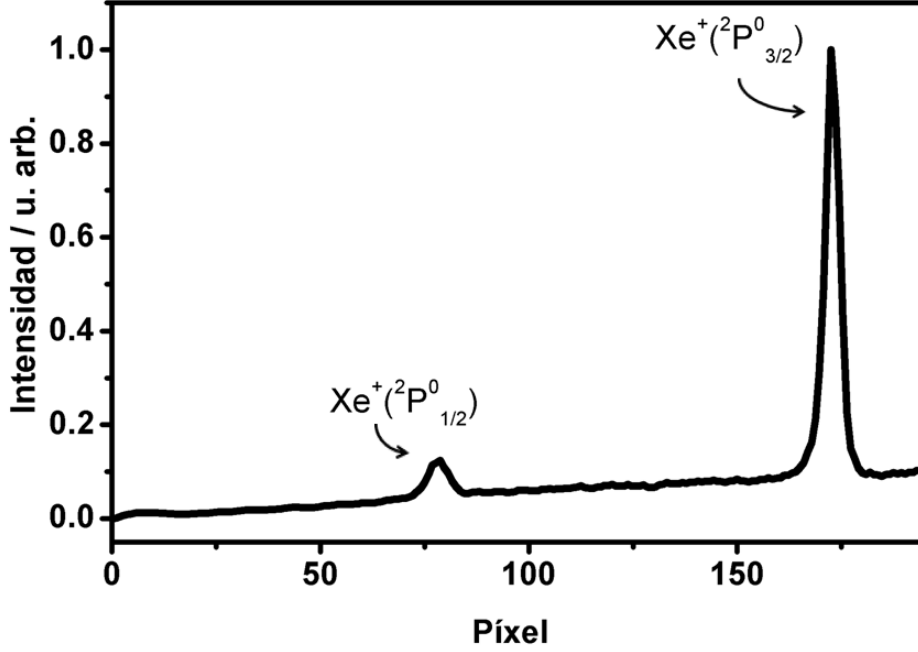


Figura 2.51: Distribución de los fotoelectrones obtenida por integración angular de la imagen invertida de la Figura 2.50. Los dos picos que aparecen en la distribución corresponden a los canales de fotoionización indicados en el texto.

Para calcular la constante de calibración k se ha utilizado la diferencia entre los estados espín-órbita del ion Xe^+ ($E_{SO}^{\text{Xe}} = 1.306 \text{ eV}$). La constante de calibración puede calcularse según la fórmula

$$k = \frac{E_{SO}^{\text{Xe}}}{R_{\text{Xe}^+(2P_{3/2}^0)}^2 - R_{\text{Xe}^+(2P_{1/2}^0)}^2} \quad (2.36)$$

Los métodos de calibración presentados para iones y para fotoelectrones dan resultados de constante k similares para los voltajes empleados en la extracción ($V_{\text{repulsora}} = -5200 \text{ V}$, $\frac{V_{\text{extractora}}}{V_{\text{repulsora}}} \approx 0.76 \text{ V}$); las constantes de calibración obtenidas tienen un valor de $5.55 \times 10^{-5} \text{ eV/pix}^2$ y $9.56 \times 10^{-5} \text{ eV/pix}^2$ para una distancia de vuelo libre de 50 y 40 cm, respectivamente. El error estimado sobre la constante de calibración es del 5%.

Así, una vez obtenida la constante de calibración, que no depende de la masa, el cartógrafo de velocidades queda calibrado para el estudio de la fo-

todisociación o fotoionización de otras moléculas; puede ser utilizada para fotoelectrones o cualquier ión de distinta masa pero igual carga que se quiera estudiar siempre que no se modifiquen las condiciones de extracción para las cuales se ha obtenido k . Una vez que disponemos de la constante de calibración, hay que tener en cuenta que al representar la distribución de los fragmentos en función de su energía cinética en el centro de masas se debe aplicar el Jacobiano de la transformación píxel-energía cinética. Existe una dependencia lineal de la variable R con la velocidad de los fragmentos en condiciones de cartografía de velocidades; es decir, $R \propto v$, siendo v la velocidad de los fragmentos. Por tanto, se utiliza la variable velocidad para establecer la transformación del Jacobiano píxel (o velocidades)-energía cinética. Para las distribuciones se debe verificar,

$$P(v)dv = P(E_T)dE_T \quad (2.37)$$

donde P se refiere a las correspondientes funciones que definen la distribución en cada caso.

Si de la ecuación se despeja $P(E_T)$,

$$P(E_T) = P(v) \frac{dv}{dE_T} \quad (2.38)$$

y

$$\frac{dE_T}{dv} = mv \quad (2.39)$$

siendo m la masa y, por tanto, una constante. Sustituyendo la ecuación (2.39) en la ecuación (2.38) se obtiene

$$P(E_T) = \frac{1}{m} \frac{P(v)}{v} \quad (2.40)$$

Por tanto, para realizar el cambio de la representación en velocidad (o píxeles) a la representación en energía cinética, hay que dividir el valor de las ordenadas de la distribución original por una función lineal de la velocidad (esto es, píxeles) para cada punto.

2.2.3.4. Resolución del cartografo de velocidades

Además de la calibración es esencial determinar la resolución del sistema de cartografía de velocidades, así como distinguir los distintos factores que la limitan. En el equipo de cartografía de velocidades los factores que limitan la resolución tienen variadas procedencias. Por una parte, hay que considerar aquellos procedentes de la propia máquina de cartografía. Procedente del sistema de excitación, el factor que limita la resolución es la utilización de pulsos

láser de femtosegundos, cuyas distribución de energía (anchuras espectrales) puede transferirse a las moléculas. Por último, la anchura de los picos puede verse incrementada por la energía interna de la molécula de partida y de los fragmentos resultantes en la disociación. Se describen a continuación cada una de las fuentes de ensanchamiento y su influencia.

- **Anchura de línea de los láseres de femtosegundos:** Los pulsos láser de femtosegundos están caracterizados por una anchura de banda espectral considerable. Cuando inducen en un sistema molecular un proceso asociado a un continuo de energía (excitación a un estado repulsivo, ionización), esta anchura espectral se transfiere a una distribución de energías disponibles que, por tanto, puede producir ensanchamiento en la distribución de velocidades. Sin embargo, en el caso de la banda *B* del CH₃I estudiada en esta Tesis Doctoral, las líneas de absorción estrechas (del orden de unas decenas de cm⁻¹) actúan como un filtro espectral y la anchura de banda del láser no es un factor importante sobre la resolución.
- **Energía inicial de las moléculas del haz molecular:** A pesar de utilizar un haz molecular para enfriar de manera importante las moléculas, estas presentan una distribución de velocidades. Para estimar las características de la distribución de velocidades, puede realizarse un estudio de la señal de ión padre observada por cartografía de velocidades con imágenes de iones.

Adicionalmente al enfriamiento causado por la expansión supersónica, la utilización de una válvula pulsada permite la selección de una parte de la distribución de velocidad, como se va a demostrar en lo que sigue. El orificio de la válvula piezoeléctrica se sitúa a ≈ 20 cm de la zona del interacción con los láseres. Teniendo en cuenta la relación entre la velocidad y la distancia entre el orificio y la zona de interacción:

$$v = \frac{d}{t} \quad (2.41)$$

donde v es la velocidad de las moléculas, d es la distancia entre el orificio de la válvula piezoeléctrica y la zona de interacción y t el tiempo que tardan las moléculas para recorrer la distancia d , podemos deducir que la parte de la distribución de velocidades seleccionada por el pulso láser viene dada por:

$$\partial v = d \frac{\partial t}{t^2} + \frac{\partial d}{t} \quad (2.42)$$

donde ∂d representa el diámetro del láser en la zona de interacción, es decir, $\approx 50 \mu\text{m}$, y ∂t la duración de apertura de la válvula piezoeléctrica ($\approx 30 \mu\text{s}$). Con esos valores, $d \frac{\partial t}{t^2} \approx 50 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \gg \frac{\partial d}{t} \approx 2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Por tanto, el pulso láser selecciona una parte de la distribución de velocidad traslacional en función de la duración de apertura de la válvula:

$$\partial v \approx d \frac{\partial t}{t^2} \quad (2.43)$$

Por tanto, se realiza una selección artificial con la duración del pulso eléctrico que se le aplica a la válvula piezoeléctrica. Puede verse en la Figura 2.52 cómo evoluciona la velocidad de las moléculas del haz molecular en función del tiempo de retraso entre el pulso de gas y el pulso láser.

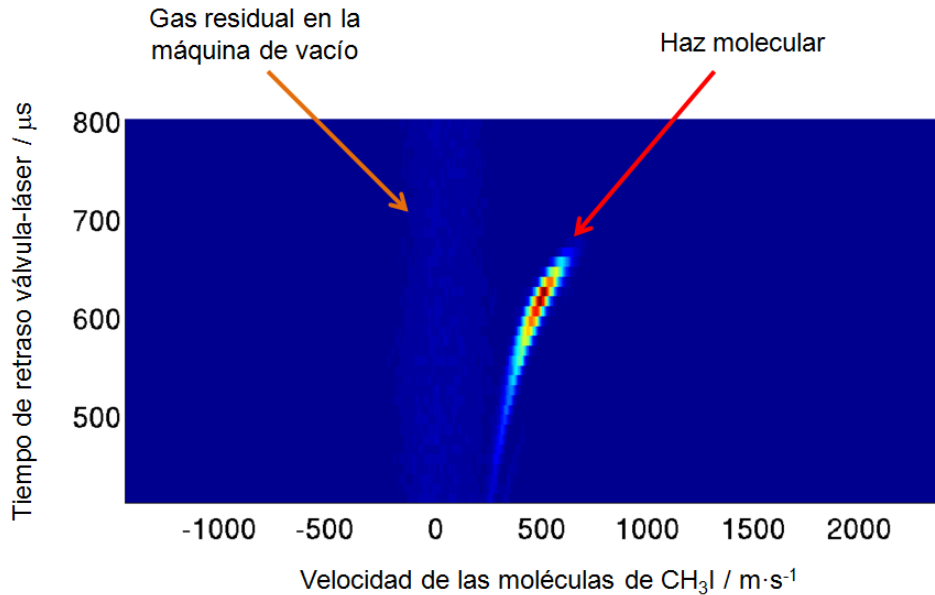


Figura 2.52: Mapa de las velocidades de las moléculas del haz molecular en función del tiempo de retraso entre el pulso de la válvula y el pulso láser. Puede verse que a tiempos mayores aparecen las moléculas más rápidas y a tiempos menores las moléculas más lentas. La duración de apertura de la válvula es de $\approx 30 \mu\text{s}$.

Una medida de la calidad del haz molecular puede realizarse por medio del valor del parámetro de razón de velocidad (*speed ratio*), S , definido por [30]

$$S = 1.665 \frac{v}{\Delta v} \quad (2.44)$$

donde v es la velocidad de las moléculas y Δv es la distribución de velocidades observada en la imagen de iones; cuanto más elevado sea S , mejor será el haz molecular. La Figura 2.53 muestra el perfil de velocidad correspondiente a un retraso entre el pulso de la válvula y el pulso láser de $620 \mu\text{s}$ (véase la Figura 2.52). La anchura ($FWHM$) de la distribución de velocidades de las moléculas del haz molecular es $73 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, que corresponde aproximadamente a la anchura obtenida considerando la geometría del experimento ($50 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), y las moléculas viajan a una velocidad de $625 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; el parámetro S tiene, por tanto, un valor de ≈ 14 . A modo de comparación, Janssen *et al.* han conseguido valores de S tan altos como 55 para una frecuencia de repetición de 1 kHz [30].

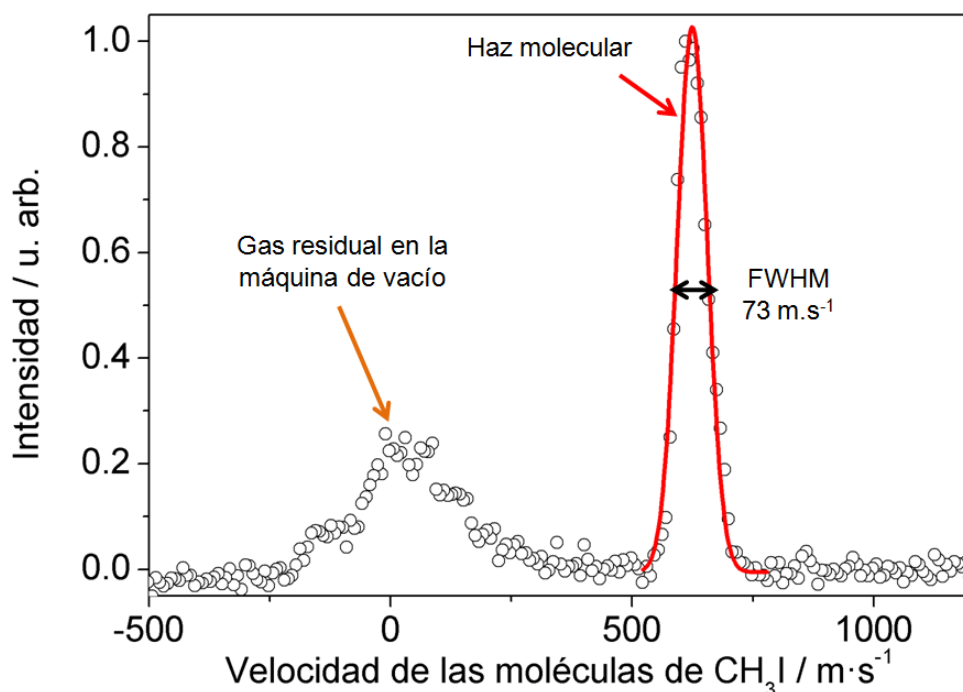


Figura 2.53: Distribución de velocidades de las moléculas del haz molecular. El parámetro de razón de velocidad S en nuestro experimento tiene un valor de ≈ 14 .

La distribución de velocidades de las moléculas del haz molecular no afecta a los distintos fragmentos por igual: efectivamente, va a ser transmitida a los fragmentos en función de un factor de masa; por tanto, cuanto mayor sea la masa del fragmento, mayor será su influencia. En el caso en estudio afectará especialmente cuando se detectan fragmentos I , y no será significativo para la detección del fragmento CH_3 o de

fotoelectrones.

- **Tamaño de un evento (llegada de un ión o de un electrón) en el detector:** Un ión o un electrón que llega al sistema detector MCP-pantalla de fósforo-cámara CCD produce una mancha de ≈ 3 píxeles, lo que provoca, por tanto, una pérdida de resolución. Esta pérdida de resolución será relativamente más importante cuando se trata de anillos de pequeño radio y, por tanto, tendrá más relevancia en la detección de los fragmentos I. Una manera elegante de solventar este problema es el uso de la técnica de conteo de eventos (del inglés, *Event Counting*). Un evento consiste en la llegada de una partícula cargada al detector. El procedimiento consiste en reducir el tiempo de adquisición de la cámara con el fin de que no solapen dos eventos. En estas condiciones, la imagen resultante es la suma de eventos individuales, cada uno de ellos generando una mancha de ≈ 3 píxeles en la imagen. A cada evento se le puede aplicar, en primer lugar, un tratamiento para eliminar el ruido: todos los valores de señal por debajo de un cierto umbral (generalmente $\approx 30-40$ cuentas) son considerados 0. Luego, se utiliza un tratamiento matemático de cada evento, sea este la determinación del máximo de la mancha o su ajuste a una gaussiana o lorentziana. De esta forma, se determina la posición exacta de llegada de la partícula cargada sobre el detector; a la mancha anterior se le sustituye un valor de 1 en la posición del evento y 0 en su entorno. Se consigue aumentar la resolución al tamaño del píxel (en el caso de la determinación de la posición del máximo) o incluso obtener una resolución sub-píxel (en el caso de ajuste a una gaussiana o lorentziana). Una ventaja de este procedimiento es que las inhomogeneidades del detector se eliminan de manera numérica. La Figura 2.54 muestra un ejemplo de mejora de resolución empleando el método de conteo de iones; corresponde a la distribución de velocidades en píxeles de los fragmentos CH_3 procedentes de la predisiociación de CH_3I a través de la banda *B*: la curva roja se ha tomado con el método tradicional, mientras que la curva negra es el resultado del método de conteo de iones. La curva roja muestra una anchura a mitad de altura mucho mayor que la curva negra. Sin embargo, el método presenta el inconveniente de disminuir la relación señal-ruido: al reducir el tiempo de adquisición de la imagen a unos pocos ms, el tiempo necesario de transmisión de datos de la cámara al ordenador y el tiempo de análisis de las imágenes son importantes. Como consecuencia, ya que el tiempo global, que representa el tiempo de adquisición de la imagen por la cámara, el tiempo de transmisión de los datos y el tiempo de análisis, no puede ser aumentado en el caso de experimentos de bombeo y sonda, se pierde mu-

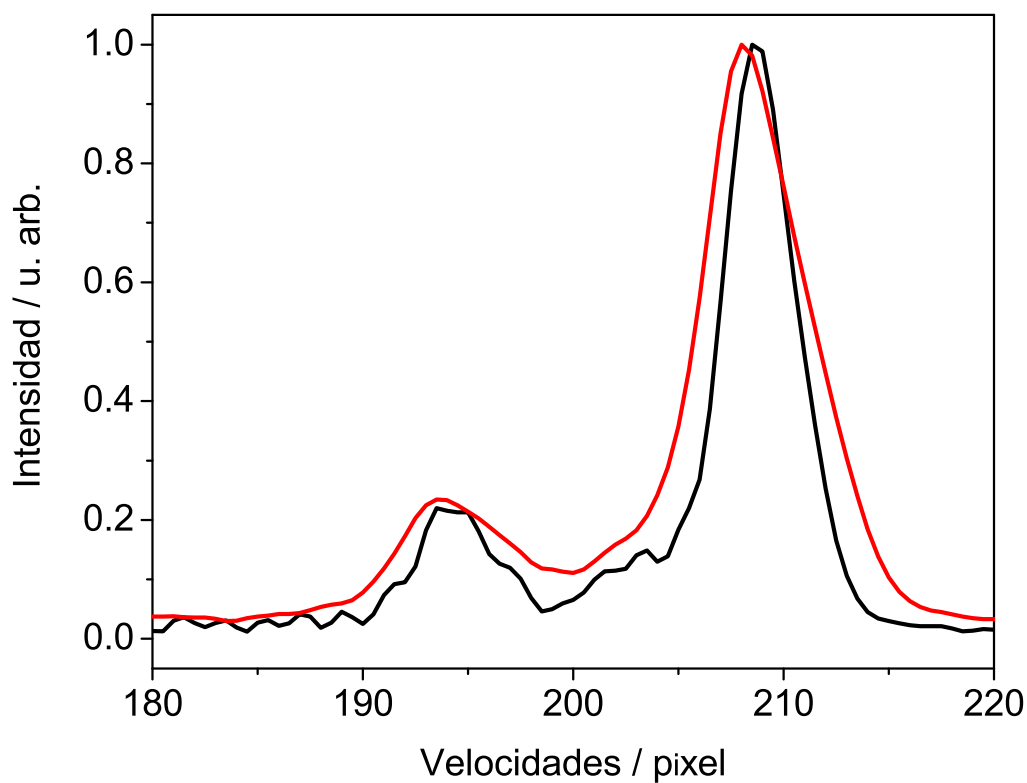


Figura 2.54: Ejemplo de conteo de iones. La señal observada corresponde a la distribución de velocidades de fragmentos CH_3 procedentes de la predisociación de CH_3I a través de la banda B. La curva roja se ha obtenido por el método tradicional, mientras que la curva negra es el resultado del método de conteo de iones. Puede apreciarse la mejora en la resolución obtenida con el método de conteo de iones.

cha señal y, por tanto, mucha sensibilidad. El ruido introducido puede verse en la Figura 2.54. En este trabajo no se ha empleado el método de conteo de iones por la necesidad de tener una relación señal-ruido aceptable para realizar el análisis de los transitorios.

- **Distorsión de la imagen:** El sistema de lentes electrostáticas genera un campo no uniforme en la zona de formación de los iones y fotoelectrones. En estas condiciones las partículas cargadas de igual carga y masa y con la misma velocidad inicial se enfocan en un mismo punto del detector. Existe una relación entre el radio del anillo así formado y la velocidad de dichas partículas. Sin embargo, la presencia de elementos en el campo eléctrico como, por ejemplo, los soportes de las placas electrostáticas, perturba el campo. Como consecuencia de ello, los anillos se pueden deformar ligeramente. En general, para anillos de radio grande, se ha podido observar una ligera distorsión de los anillos del orden del 2%. Este artefacto se hace notar especialmente para anillos de radio grande, como en el caso de fragmentos CH_3 o de fotoelectrones con energía cinética elevada. La Figura 2.55 muestra la distribución de velocidades en píxeles para la detección de fotoelectrones procedente de la ionización del átomo de Xe por un láser de 267 nm cuando se integran la zona ecuatorial o la parte de los polos de la imagen en comparación con la integración total de la imagen.
- **Excitación vibracional y rotacional de los fragmentos:** Los fragmentos moleculares de una fotodisociación poseen en general una distribución de energía vibracional y rotacional, lo que conduce a un ensanchamiento de los picos si no se selecciona de manera específica un estado vibrorrotacional. En nuestro caso, el uso de un esquema REMPI (2+1) para los fragmentos CH_3 permite seleccionar un nivel vibracional, reduciendo así el ensanchamiento observado. Cuando se emplea un láser de 800 nm, sin embargo, que produce la ionización no resonante de los fragmentos CH_3 , se ionizan todos los fragmentos sin selección en el estado vibracional, lo que provoca un ensanchamiento de los picos. En todos los casos, los picos van a verse afectados por la distribución rotacional de los fragmentos; para temperaturas rotacionales de los fragmentos CH_3 de ≈ 300 K y teniendo en cuenta el factor de masa, esto conduce a un ensanchamiento del orden de ≈ 22 meV para la detección de iones CH_3^+ en un determinado estado vibracional.

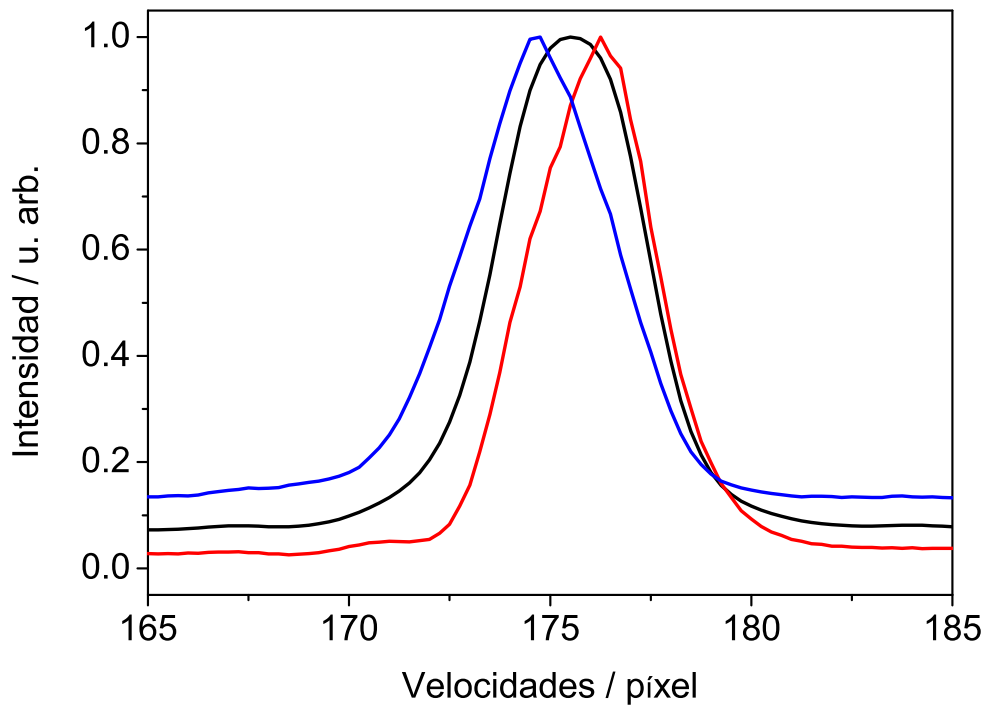


Figura 2.55: Ejemplo de distorsión de la imagen por inhomogeneidades indeseadas del campo eléctrico aplicado entre placas. La señal observada de fotoelectrones procedentes de la ionización de Xe por un láser de ≈ 267 nm corresponde a la integración angular de los anillos en la parte ecuatorial de la imagen (curva azul, entre 70° y 110°), en la parte de los polos de la imagen (curva roja, entre -20° y 20°) y la integración total de la imagen (curva negra). Puede apreciarse el cambio en la posición del máximo para los distintos ángulos. La integración total de la imagen da lugar a un ensanchamiento del anillo debido a la distorsión; en este caso la distorsión es del orden del 1%, lo cual representa 2 píxeles sobre 175 píxeles del anillo.

2.2.4. Sincronización del experimento y adquisición de datos

Un experimento de fotodisociación molecular con cartografía de velocidades con imágenes de iones o fotoelectrones con pulsos láser de femtosegundos requiere que los diferentes dispositivos (haz molecular, láser de bombeo, láser de sonda, sistema de detección) estén sincronizados, pudiéndose además establecer retrasos temporales adecuados entre ellos. La Figura 2.56 muestra un esquema de los distintos módulos utilizados en estos experimentos (fuentes de alto voltaje y controladores), así como las conexiones que se establecen entre ellos y los dispositivos experimentales (válvula pulsada, lentes electrostáticas, detector y adquisición de datos, que consta de un osciloscopio digital para la adquisición de la señal y un ordenador personal con el software DaVis 6.2 para la adquisición y almacenamiento de las imágenes).

El disparo principal del experimento (*master trigger*) lo proporciona el amplificador regenerativo del sistema láser, a 1 kHz de frecuencia de repetición, a través de pulsos TTL sincronizados con la salida de la radiación láser. Respecto a ellos, es necesario controlar dos tiempos de retraso electrónicamente: el retraso de los pulsos de gas de la válvula piezoeléctrica para la formación del haz molecular y el de la puerta temporal (*gating*) aplicada al detector MCP. La sincronización se realiza mediante un dispositivo generador de señales de retardo digital (DDG del inglés, *Digital Delay Generator*). Este DDG se dispara por medio de la señal de disparo de las células de Pockels del amplificador regenerativo *Spitfire Pro*, procedente de la electrónica de control de éste, que se genera a la frecuencia de repetición de 1 kHz. Tomando este pulso como origen de tiempos T , el DDG genera tres pulsos retrasados con respecto a T que denominaremos A, B y C.

Los pulsos A y B se utilizan combinados de forma $A \cap B$ para controlar tanto la posición como la anchura de la puerta temporal (*gating*) del detector MCP. Los valores para estos retrasos son del orden de: $A = T + (1-20 \mu\text{s})$ y $B = A + (100-200 \text{ ns})$; esto significa que los pulsos de *gating* para el MCP comienzan entre $1 \mu\text{s}$ y $20 \mu\text{s}$ después de T (tiempos de vuelo típicos de los iones), con una duración de entre 100 y 200 ns. La posición temporal inicial del *gating* (canal A), se elegirá en función de la partícula cargada que se desee estudiar para llevar a cabo la detección selectiva de los iones o de los fotoelectrones, tal como se explicó en el apartado 2.2.3 de este capítulo. Por ejemplo, para los voltajes típicos de extracción, $A = T + 2.7 \mu\text{s}$ selecciona los iones CH_3^+ . Este pulso $A \cap B$ es enviado desde el DDG al módulo controlador del MCP, el cual dispara la puerta temporal del detector MCP enviando al conmutador de alta tensión un pulso de disparo y un pulso de alto voltaje (800 V) cuya anchura temporal se controla con el canal B y comienza al tiempo seleccionado en el

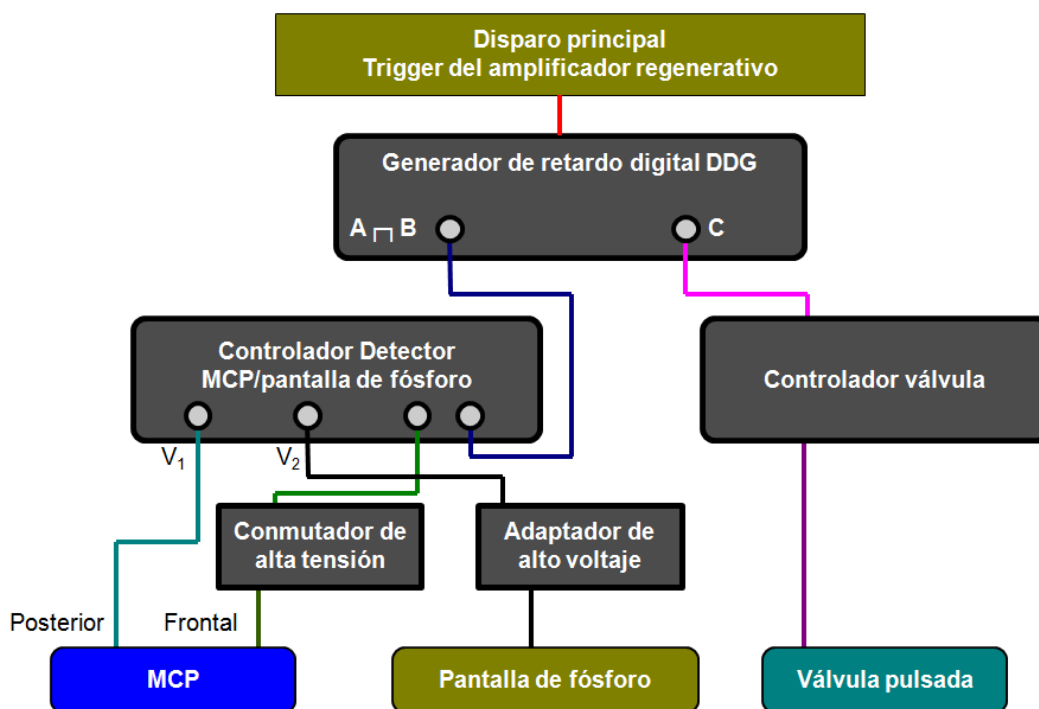


Figura 2.56: Esquema general de las conexiones entre los diferentes módulos empleados en la sincronización del experimento de cartografía de velocidades con pulsos láser de femtosegundos.

canal A. Este módulo controlador del detector MCP permite además aplicar un voltaje V_1 , como se aprecia en la Figura 2.56, a la placa posterior del detector MCP (-1800 V) y a la pantalla de fósforo ($V_2 = 0-3.5$ kV, valores típicos de $V_2 = 3450$ V), a través del módulo adaptador de alto voltaje (HV), que a su vez permite medir la señal de iones en el osciloscopio digital, simplemente midiendo la carga que le llega a la pantalla de fósforo desde el MCP.

El pulso C genera el tiempo de retraso entre los pulsos del láser y los pulsos de gas producidos por la válvula piezoeléctrica, de tal manera que el pulso láser intercepte al haz molecular pulsado en la zona de máxima señal. El retraso observado entre la aplicación del voltaje a la válvula piezoeléctrica y la llegada de dicho pulso de gas a la zona de interacción (≈ 350 μ s) hace imposible la sincronización con el mismo disparo del láser. Por tanto, se utiliza un disparo del láser para preparar el disparo de la válvula de manera que coincida el pulso de gas con el siguiente disparo del láser. Así, los valores típicos de los retrasos del canal C del DDG empleados para disparar la válvula son de $C = T + 630$ μ s, para aperturas típicas de la válvula de 20 a 40 μ s.

Un experimento típico de fotodisociación molecular resuelto en tiempo en

la escala de los femtosegundos consiste en la monitorización de los fragmentos del proceso de fotodisociación en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. Por tanto, en los experimentos de este trabajo, donde se ha empleado la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones o fotoelectrones, para cada tiempo de retraso entre los pulsos láser de fotodisociación (bombeo) y ionización (sonda), se miden imágenes de iones de un determinado fragmento. Para adquirir estas imágenes se utiliza la cámara CCD manteniendo el obturador de la misma abierto durante un cierto tiempo ajustable, que dependerá del nivel de señal disponible, de modo que se obtenga una buena relación señal/ruido y se evite la saturación; típicamente se utilizan tiempos de apertura de entre 20 y 80 s por imagen, correspondientes a entre 20000 y 80000 disparos del láser. Se utiliza el modo de adquisición de suma de imágenes, disponible en el software de control de la cámara CCD suministrado por el fabricante (DaVis 6.2), para promediar varias imágenes tomadas.

La adquisición de las imágenes en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda se ha automatizado con el fin de poder adquirir un número n de imágenes, cada una de ellas a un retraso fijo de τ femtosegundos entre los pulsos láser de bombeo y sonda, que corresponderán a una determinada posición del motor paso a paso que controla la plataforma lineal de la línea de retardo óptico. La sincronización necesaria entre el movimiento de la línea de retardo y la adquisición de las imágenes está controlada mediante un programa en lenguaje MATLAB, que controla el movimiento del motor paso a paso de la línea de retardo óptica y la adquisición y almacenamiento de las imágenes. El movimiento del motor paso a paso de la línea de retardo se realiza bajo programación MATLAB. Todos los programas de entorno Davis 6.2 y MATLAB utilizados en la adquisición de datos se describen en el apéndice B.

2.3. Metodología de un experimento de bombeo y sonda

En este apartado se van a describir las distintas etapas a realizar para llevar a cabo un experimento de bombeo y sonda. La discusión se basará en las secciones anteriores así como en los apéndices.

Una vez que el láser está en funcionamiento (oscilador y amplificador), se optimiza la duración del pulso láser mediante el compresor del amplificador regenerativo *Spitfire Pro* y se mide la anchura del pulso con el autocorrelador descrito en el apartado 2.1.4.1. Se selecciona la longitud adecuada del láser de sonda ajustando el sistema OPA y se optimizan las energías de los pulsos procedente de los módulos de segundo, tercer y cuarto armónico. En el caso de resonancias discretas, como en la banda *B* del CH_3I , la longitud de onda de excitación se ajusta tocando los ángulos de los cristales y midiendo con el espectrofotómetro de fibra óptica la longitud de onda. Se alinean los caminos ópticos de los láseres; para ello se dispone de diafragmas para que los alineamientos críticos (entrada en la línea de retardo o en la máquina de cartografía de velocidades) sean reproducibles.

Una vez realizados los ajustes ópticos, se encienden las cajas de electrónica que controlan la válvula piezoeléctrica, y se ajustan los voltajes de las placas de las lentes electrostáticas y del detector MCP y pantalla de fósforo. Se ajusta el voltaje de la válvula piezoeléctrica para que la presión en el cámara de expansión de la máquina de cartografía de velocidades se encuentre entre 1 y 5×10^{-5} mbar. Los voltajes de las placas electrostáticas se ajustan de manera grosera a 5200 V (placa repulsora) y 3950 V (placa extractora). Los voltajes típicos para los detectores son 1700 V (MCP) y 3500 V (pantalla de fósforo).

Se ajusta la posición de la lente situada a la entrada de la máquina de tal forma que se optimice la señal de ionización con el láser de sonda (304-333 nm) visualizada en el osciloscopio digital. En este momento, se pueden optimizar de manera fina los voltajes de las placas electrostáticas, tal y como se ha descrito en el apartado 2.2.3.

La siguiente etapa consiste en hacer solapar espacialmente el láser de sonda con el láser de bombeo; se ha descrito el principio de esta etapa en el apartado 2.1.6. Un ajuste final del solapamiento se realiza con la señal de bombeo y sonda medida con la imagen extraída de la cámara CCD. Se ajustan las potencias de los láseres de bombeo y sonda con el fin de maximizar la relación señal-ruido y evitar procesos no lineales no deseados.

Una vez obtenida la señal con una calidad suficiente, se puede realizar el estudio resuelto en tiempo de la reacción de interés. Para ello, se busca la posición de solapamiento temporal; esta se encuentra experimentalmente de forma

aproximada de dos maneras: puede considerarse el tiempo cero el momento en que desaparecen totalmente los anillos en la imagen correspondiente a la señal de bombeo y sonda u optimizar la señal de ionización disociativa o del ión padre. Para empezar la medida se retrasa el pulso de sonda un tiempo superior a la correlación cruzada de los láseres; en el caso de la banda B , este tiempo ha sido elegido a -1 ps. Las opciones para realizar la medida resuelta en tiempo se describen en el apartado A.3.3 del apéndice A.

El resultado de la medida es una serie de imágenes obtenidas a tiempos de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. Para realizar el análisis se promedian las imágenes de los distintos transitorios que se han realizado; en general, se realizan entre 10 y 20 transitorios.

Es necesario aplicar a las imágenes obtenidas la transformada de Abel para poder acceder a la información relevante del proceso de disociación estudiado. Se han empleado en este trabajo los métodos BASEX y pBASEX. El análisis de las distribuciones de energía cinética y de las distribuciones angulares se realiza por medio de un programa de ajuste multidimensional, puesto a punto por el Dr. Vincent Lorient y descrito en el apéndice B.

Bibliografía

- [1] <http://www.fastlite.com/en/>
- [2] <http://www.mesaphotonics.com/>
- [3] P. Schwendimann, *Phys. Rev. A*, **37**, 3018 (1988).
- [4] R. Paschotta, *Encyclopedia of Laser Physics and Technology*, 2008. XII. Ed: Wiley-VCH. Zurich, Suiza.
- [5] P. F. Moulton, *J. Opt. Soc. Am. B*, **3**, 125 (1986).
- [6] R. Mellish, N. P. Barry, S. C. W. Hyde, R. Jones, P. M. W. French, J. R. Taylor, C. J. van der Poel, A. Valster, *Opt. Lett.*, **20**, 2312 (1995).
- [7] D. Strickland, G. Mourou, *Opt. Commun.*, **56**, 219 (1985).
- [8] M. E. Fermann, V. da Silva, D. A. Smith, Y. Silberberg, A. M. Weiner, *Opt. Lett.*, **18**, 1505-7 (1993).
- [9] F. Verluise, V. Laude, Z. Cheng, C. Spielmann, P. Tournois, *Opt. Lett.*, **25**, 575 (2000).
- [10] D. Kaplan, P. Tournois, *J. Phys. IV*, **12**, 5-69 (2002).
- [11] R. Trebino, D. J. Kane, *J. Opt. Soc. Am. A.*, **10**, 1101 (1993).
- [12] D. J. Kane, *J. Opt. Soc. Am. B*, **25**, 6 (2008).
- [13] A. Moulet, S. Grabielle, C. Cornaggia, N. Forget, T. Oksenhendler, *Opt. Lett.*, **35**, 3856 (2010).
- [14] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics, Third Edition*, Academic Press, Boston (2008).
- [15] Judith Durá Díez. *Fotodisociación en tiempo real de moléculas y agregados con pulsos láser de femtosegundos y técnicas de imágenes de iones*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid (2010).

- [16] Jesús González Izquierdo. *Fotodisociación molecular con pulsos láser de nanosegundos y femtosegundos y cartografía de velocidades con imágenes de iones*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid (2007).
- [17] A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, *Rev. Sci. Instr.*, **68**, 3477 (1997).
- [18] <http://www.sisweb.com/simion.htm>
- [19] <http://www.magnetic-shield.com/faq/pma.html>
- [20] http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/2_6/2_6_6.html
- [21] B. J. Whitaker, *Image Reconstruction: The Abel Transform en Imaging in Chemical Dynamics*, American Chemical Society (2000).
- [22] L. M. Smith, D. R. Keefer, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **39**, 367 (1988).
- [23] A. T. J. B. Eppink, S.-M. Wu, B. J. Whitaker, *Reconstruction methods en Imaging in Molecular Dynamics*, Ed. Cambridge University Press, Cambridge (2003).
- [24] M. J. J. Vrakking, *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 4084 (2001).
- [25] V. Dribinski, A. Ossadtchi, V.A. Mandelshtam, H. Reisler, *Rev. Sci. Instrum.*, **73**, 2634 (2002).
- [26] A. N. Tikhonov, *Soviet. Math. Dokl.*, **4**, 1035 (1963).
- [27] G. A. García, L. Nahon, I. Powis, *Rev. Sci. Instrum.*, **75**, 4989 (2004).
- [28] A. T. J. B. Eppink, D.H. Parker, *J. Chem. Phys.*, **109**, 4758 (1998).
- [29] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/xenontable6.htm>
- [30] D. Irimia, R. Kortekaas, M. H. M. Janssen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 3958 (2009).

Capítulo 3

Predisociación resuelta en tiempo del CH₃I a través de la banda *B*

3.1. Introducción

En este capítulo se presentan los resultados más relevantes obtenidos en este trabajo de Tesis Doctoral sobre la dinámica de predisociación en tiempo real del yoduro de metilo (CH₃I) en fase gaseosa en la segunda banda de absorción, la banda *B*, centrada en torno a ≈ 200 nm. En este trabajo se ha combinado la utilización de láseres de femtosegundos, en esquemas de bombeo (excitación) y sonda (ionización) con la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones y de fotoelectrones. La dinámica de predisociación resuelta en tiempo se ha seguido por medio de la detección de los fragmentos libres CH₃ o I procedentes de la disociación por ionización multifotónica resonante REMPI (2+1), así como por ionización (1+1') de la molécula ión padre. Como se verá más adelante, la disociación del CH₃I tras absorción a la banda *B* depende esencialmente de la longitud de onda de excitación, y en este trabajo se presentarán medidas de los observables más relevantes del proceso de predisociación.

3.1.1. Fotoquímica del CH₃I

La molécula de CH₃I ha sido considerada desde hace décadas como un prototipo en estudios de procesos de fotodisociación de moléculas poliatómicas, ya que presenta un número relativamente bajo de átomos y su fotodisociación es aparentemente sencilla. Esta molécula se ha convertido, por tanto, en un

punto de referencia para contrastar experimento y teoría.

Los estudios de la molécula de CH_3I se remontan a 1964, con el descubrimiento del primer láser químico de yodo por Kasper y Pimentel [1], donde la emisión a $1.3 \mu\text{m}$ corresponde a la transición ${}^2P_{3/2} \leftarrow {}^2P_{1/2}$ del yodo atómico. En este láser, la inversión de población necesaria para la emisión de luz se logró por primera vez a través de una reacción de fotodisociación. Desde entonces, se han ido sucediendo a lo largo del tiempo estudios tanto experimentales como teóricos sobre la fotodisociación de la molécula de CH_3I , que han proporcionado un amplio conocimiento acerca de, por ejemplo, los mecanismos de redistribución de la energía interna para la formación de productos, los cruces entre las superficies de energía potencial involucradas o la naturaleza de las transiciones.

La mayoría de los trabajos hasta la fecha se han centrado en el estudio de la fotodisociación en la zona ultravioleta en torno a 266 nm que corresponde a la primera banda de absorción del CH_3I , conocida como banda *A*. En particular, se ha realizado un estudio muy amplio de la fotodisociación directa a través de la banda *A* en nuestro grupo de investigación [2], que ha permitido caracterizar tanto los productos finales como la dinámica resuelta en tiempo de los distintos canales de disociación. Esta banda consta de siete estados electrónicos que dan lugar a la formación del fragmento CH_3 y el fragmento I en su estado fundamental (${}^2P_{3/2}$) o en su estado espín-órbita excitado (${}^2P_{1/2}$) a través de una fotodisociación directa (superficies de energía potencial repulsivas). Los cinco estados de más baja energía de la banda *A* corresponden a una transición $\sigma^* \leftarrow n$ localizada sobre el enlace C-I, donde un electrón no enlazante $5p$ del yodo es promocionado al orbital molecular antienlazante disponible de más baja energía $5\sigma^*$. La configuración electrónica final da origen a dos estados electrónicos en el límite de acoplamiento espín-órbita débil: 3E y 1E . Sin embargo, debido al fuerte acoplamiento espín-órbita, en realidad la configuración electrónica del CH_3I da lugar a cinco estados: E , E , A_1 , A_1 y E para $\Omega = 2, 1, 0^+, 0^-$ y 1 , respectivamente [3]; o designado en notación de Mulliken [4]: 3Q_2 , 3Q_1 , ${}^3Q_{0+}$, ${}^3Q_{0-}$ y 1Q_1 . Los dos estados de mayor energía son los estados ${}^3A_1(A_2)$ y ${}^3A_1(E)$, que corresponden a la transición $\sigma^* \leftarrow \sigma$ localizada sobre el enlace C-I, donde un electrón enlazante 5σ del enlace C-I es promocionado al orbital molecular antienlazante disponible de más baja energía $5\sigma^*$; por eso, se espera una energía mayor para la excitación a estos estados. Las curvas de energía potencial a lo largo de la coordenada C-I de los estados de la banda *A* pueden verse en la Figura 3.1. La banda *A* se caracteriza por un espectro de absorción ancho, sin estructura y comprendido entre 200 nm y 350 nm , con el máximo a $\approx 260 \text{ nm}$, y la fotodisociación se produce en una escala temporal extraordinariamente rápida, del orden de unas decenas de fs [5].

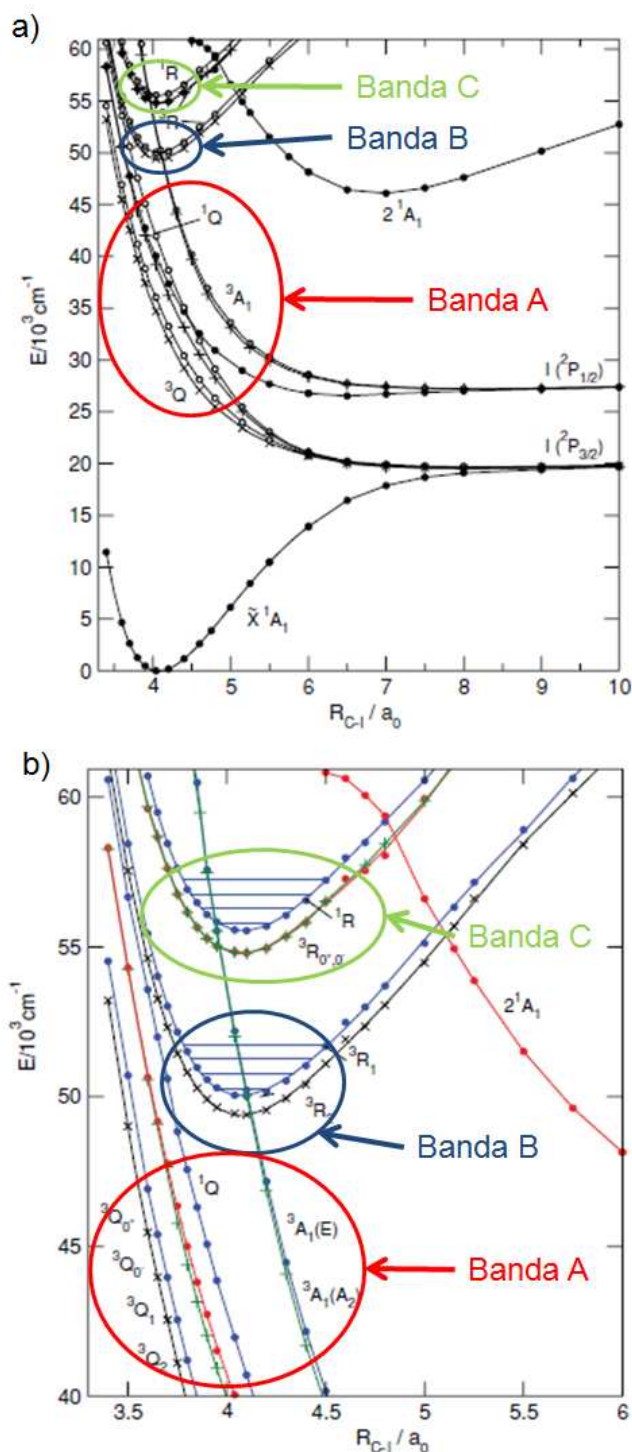


Figura 3.1: (a) Curvas de energía potencial calculadas a lo largo de la coordenada de reacción (distancia de enlace C-I) para los estados de más baja energía del CH₃I, donde pueden verse los estados correspondientes a las bandas A, B y C. (b) Ampliación de los estados de las bandas B y C. Tomado de la Ref [8].

La banda B del CH_3I es la segunda banda de absorción y corresponde a la excitación del sistema con una longitud de onda en torno a 200 nm. Nace de una transición localizada sobre el enlace C-I, donde un electrón no enlazante $5p$ del yodo es promocionado al orbital molecular enlazante disponible de más baja energía $6s$ de carácter Rydberg. Esta excitación produce los estados ${}^{3,1}E$ (${}^{3,1}\Pi$ en la notación de grupo $C_{\infty v}$), donde el estado triplete se separa fuertemente debido a la interacción espín-órbita (SO). Esta interacción es superior en este caso a la interacción de intercambio, lo que conduce a la formación de dos pares de “dobletes”: $\{E({}^3\Pi_2), E({}^3\Pi_1)\}$ y $\{A_1({}^3\Pi_0), E({}^1\Pi)\}$, en lugar de la combinación típica de estados triplete-singlete para un acoplamiento espín-órbita débil. La absorción a estos cuatro estados es artificialmente dividida en las bandas B y C , donde las transiciones a los dos estados de menor energía 3R_2 y 3R_1 se conocen como banda B (190-205 nm) y las transiciones a los dos estados de mayor energía ${}^3R_{0+,0-}$ y 1R , como banda C (170-185 nm).

Donaldson *et al.* [6] llevaron a cabo cálculos de la dinámica de predissociación para los primeros estados Rydberg de la molécula de CH_3I . Estos cálculos se basaron en curvas de energía potencial empíricas para los estados enlazantes, una combinación de datos teóricos y experimentales para las superficies disociativas y una serie de hipótesis para los valores de acoplamiento entre las distintas curvas. Su modelo condujo a la predicción de que al menos dos potenciales disociativos, de simetría A_1 y A_2 , juegan un papel relevante en el proceso de predissociación de los estados de la banda B . Los únicos cálculos *ab initio* sobre los estados Rydberg de la molécula de yoduro de metilo son los primeros cálculos de Tadjeddine *et al.* [7] y los más recientes de Alekseyev *et al.* [8]. La Figura 3.1 muestra las curvas de energía potencial calculadas por Alekseyev *et al.* [8] donde se pueden apreciar los estados de las bandas A , B y C . En estos cálculos se ha mostrado que el mayor momento de transición es al estado 3R_1 de la banda B ; la excitación al estado 3R_2 de la banda B resulta, aunque permitida, muy débil. En todos los casos, las transiciones son de carácter perpendicular. De sus cálculos, los autores concluyeron que la superficie disociativa involucrada principalmente en el proceso de ruptura de la molécula de CH_3I tras la absorción de un fotón a ≈ 200 nm es la curva 3A_1 . Uno de los aspectos más interesantes en la excitación a la banda B radica en el hecho de que los detalles de acoplamiento entre los niveles del estado Rydberg 3R_1 y los estados disociativos de la banda A deberían tener un gran efecto sobre el proceso de predissociación y proporcionarían, por tanto, diferencias significativas en la dinámica en función del nivel vibrónico al que se excita inicialmente la molécula de CH_3I .

3.1.2. Espectro de absorción de la banda B del CH₃I y resultados anteriores de predisiociación

La banda B del CH₃I resulta de la transición de un electrón no enlazante 5*p* del yodo a un orbital enlazante 6*s*. Por lo tanto, se espera un espectro donde puedan apreciarse líneas de absorción estrechas, características de un estado Rydberg con distintos niveles vibracionales. La Figura 3.2, tomada de la Ref. [9], muestra el espectro de absorción de CH₃I en la zona de 200 nm. Este espectro fue obtenido por primera vez por Felps *et al.* [10] y la asignación ha sido realizada por Gedanken *et al.* [11] y Dobber *et al.* [12]. En la notación X_Y^Z, el número principal X indica un modo vibracional de la molécula, y los números subíndice Y y superíndice Z proporcionan el número de cuantos de vibración en el modo X que posee la molécula en el estado fundamental y de Rydberg, respectivamente. Por ejemplo, 0₀⁰ se refiere a la transición desde el estado electrónico fundamental sin excitación vibracional hasta el estado de Rydberg, también sin vibración; 2₀¹ representa la excitación de la molécula del estado fundamental con $\nu = 0$ al estado de Rydberg con un cuanto de vibración en el modo paraguas ν_2 . Esta nomenclatura es específica para las transiciones vibrónicas; no obstante, en lo que sigue, la utilizaremos, por comodidad y de manera indiferenciada, para describir los niveles vibrónicos o las transiciones vibrónicas en estudio.

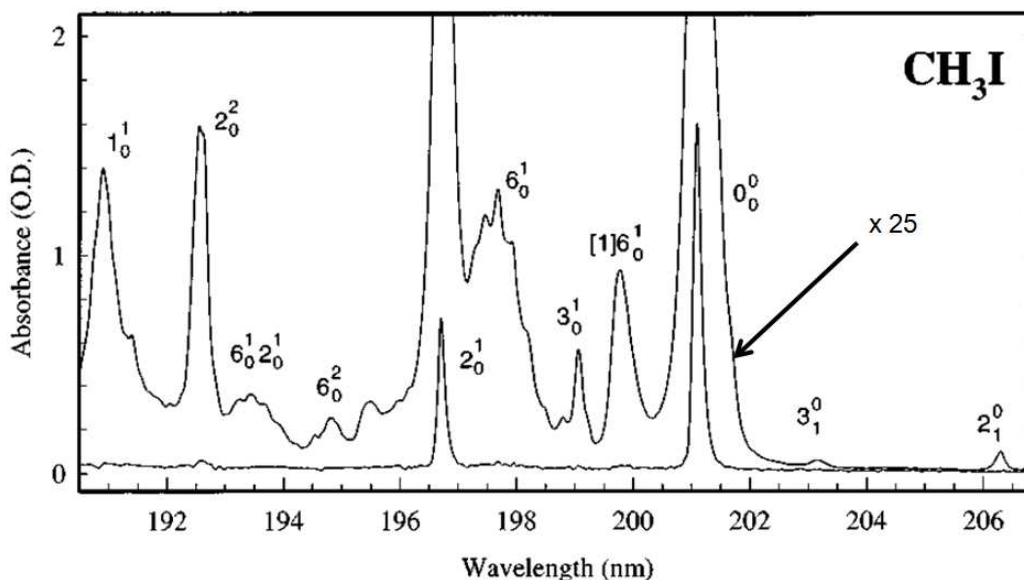


Figura 3.2: Espectro de absorción de la molécula CH₃I en la región de 200 nm, tomado de la Ref. [9].

El espectro presenta dos bandas de absorción muy intensas correspondientes a las transiciones 0_0^0 (a 201.2 nm) y 2_0^1 (a 196.7 nm) desde el estado fundamental hasta el estado 3R_1 , en su nivel vibracional fundamental (0_0^0) y el nivel con un cuanto de vibración en el modo “paraguas” $\nu_2 = 1$ (2_0^1). La señal correspondiente a los otros niveles vibrónicos del CH_3I en la banda B es muy débil; por ello, en la Figura 3.2 se ha multiplicado el espectro por un factor ≈ 25 para que las bandas de absorción más débiles sean visibles. Todas las bandas corresponden a la absorción al estado 3R_1 , a excepción de $[1]6_0^1$ que corresponde al estado 3R_2 . Este último resultado fue confirmado por los cálculos *ab initio* de Alekseyev *et al.* [8] con respecto a las fuerzas de línea de los estados 3R_1 y 3R_2 . En el caso de la transición $[1]6_0^1$, la presencia de otras bandas de absorción en su entorno espectral provoca la mezcla de los estados cuánticos y la probabilidad de absorción a este nivel se ve aumentada, lo cual se conoce como resonancia de Fermi [13].

Antes de la aparición de los láseres de femtosegundos, para estimar el tiempo de vida de estados excitados, se utilizaba el dominio de las frecuencias para poder acceder a la información temporal. Las líneas de absorción pueden ajustarse a una forma lorentziana cuya anchura es, en ausencia de otros factores de ensanchamiento, inversamente proporcional al tiempo de vida. De la anchura de las líneas de la banda B , se puede extraer una estimación de los tiempos de vida de los distintos estados vibracionales en dicha banda. Syage [14, 15] *et al.* estimaron el tiempo de vida de cada estado utilizando este método. Los resultados obtenidos no mostraron dependencias del tiempo de vida en función del nivel excitado; todos los tiempos de vida obtenidos están comprendidos entre 0.7 y 0.9 ps. Otra medida indirecta de tiempo de vida de la banda B ha sido el uso de la técnica de espectroscopia Raman e híper-Raman resonante y la medida de despolarización por resonancia Raman, por Ziegler *et al.* [16–19]. En estos estudios, pudieron observarse diferencias para la transición 3_0^1 , siendo la predisociación tres veces más lenta (1.5 ps) en este caso que para los niveles 0_0^0 y 2_0^1 (0.5 ps). Los resultados encontrados con estos métodos se recogen en la Tabla 3.1. Cabe señalar respecto a los métodos en el dominio de las frecuencias que los tiempos de vida estimados son un límite inferior del tiempo de vida, ya que puede haber otras causas de ensanchamiento de línea en los espectros.

A partir de los años 90 del siglo XX, se ha generalizado el uso de láseres de femtosegundos junto a la técnica de bombeo y sonda para la determinación de tiempos de reacción. Baronavski y Owrutsky [9, 20] usaron la técnica de bombeo y sonda con pulsos láser de femtosegundos con el fin de medir de manera directa en el dominio temporal las características temporales de la predisociación del CH_3I en la banda B . Para ello, midieron la evolución temporal del ión padre CH_3I^+ después de excitar la molécula con un primer pulso láser

Nivel de excitación	λ /nm	Tiempos de vida		
		Anchura de línea (Syage [15])	Espectroscopia Raman resonante (Ziegler <i>et al.</i> [18])	Espectroscopia de fotoionización en femtosegundos (Baronavski y Owrutsky [9])
0 ₀ ⁰	201.2	0.87	0.5 ± 0.1	1.38 ± 0.14
2 ₁ ⁰	206.3	–	–	1.38 ± 0.14
3 ₀ ¹	199.2	0.92	1.5 ± 0.5	4.1 ± 0.41
1 ₀ ¹	191.1	–	0.06 ± 0.01	–
2 ₀ ¹	196.7	0.83	0.5 ± 0.1	1.05 ± 0.10
2 ₀ ²	192.7	–	–	0.76 ± 0.08
6 ₀ ¹	197.8	0.67	0.5 ± 0.1	0.76 ± 0.08
6 ₀ ²	194.8	–	–	0.2 ± 0.1
2 ₀ 6 ₀ ¹	193.5	–	–	0.91 ± 0.09
[1]6 ₀ ¹	199.7	–	–	0.98 ± 0.10

Tabla 3.1: Tiempos de vida, en ps, de los niveles vibracionales de la banda B del CH₃I publicados en trabajos anteriores. Los métodos son la medida de anchuras de línea (Ref. [15]), métodos Raman (Ref. [18]) y, por último, medidas resueltas en tiempo de la probabilidad de ionización de la molécula padre (Ref. [9]).

de bombeo centrado en torno a 200 nm a distintos estados vibracionales de la banda B, seguido de la ionización de la molécula padre por medio de un pulso láser de sonda. Esto es equivalente a la realización de un experimento REMPI (1+1') resuelto en tiempo. Los transitorios del CH₃I⁺ obtenidos en función del tiempo de retraso entre los láseres de bombeo y sonda proporcionan los tiempos de vida de los distintos modos vibracionales excitados. Los tiempos de vida obtenidos se recogen en la Tabla 3.1. Como puede verse, los resultados con resolución temporal obtenidos por Baronavski y Owrutsky [9, 20] proporcionan tiempos de vida mayores que los obtenidos con métodos indirectos [14, 15, 17, 18]. De su estudio resuelto en tiempo de la predissociación a través de la banda B tras la excitación a distintos niveles vibrónicos, Baronavski y Owrutsky concluyeron que pueden observarse diferencias en los tiempos de vida tan extremas como 0.2 ps para el nivel 6₀¹ y 4.1 ps para el nivel 3₀¹. Los autores intuían que la geometría de los estados involucrados en el proceso de predissociación, es decir, el estado ³R₁ y los estados disociativos de la banda A, juegan un papel predominante en las diferencias observadas. Sin embargo, no pudieron explicar los cambios en tiempos medidos, puesto que no existían superficies de energía potencial disponibles para definir los acoplamientos entre la superficie del estado ³R₁ y los estados repulsivos disociativos de la banda A.

Propusieron considerar la importancia de los modos de flexión o de la ruptura de simetría para interpretar las diferencias de probabilidad de transición del estado excitado enlazante a los estados disociativos.

Los resultados teóricos de Alekseyev *et al.* [8] han sido un gran avance en la comprensión de la dinámica de la predisociación del CH₃I a través de la banda *B*, ya que han permitido justificar cualitativamente los mecanismos responsables de las distintas respuestas del sistema molecular en los niveles vibrónicos de la banda *B*. Sin proporcionar datos cuantitativos sobre los tiempos de vida, los cálculos *ab initio* realizados indican que el mecanismo que provoca la disociación es un cruce no adiabático que permite el paso de población a los estados de la banda *A*, en particular, el estado ³A₁, para longitudes de onda de excitación por encima de 182 nm, y este cruce está localizado en las proximidades de la distancia de equilibrio de CH₃I en el nivel vibracional fundamental de la banda *B*. Por consiguiente, la forma de las funciones de onda de los niveles 0₀⁰ y 2₀¹ facilitan el cruce a los estados de la banda *A*; en cambio, en esta interpretación, la probabilidad de transición para el nivel 3₀¹ es muy débil, dando lugar a una predisociación más lenta que los otros niveles. De este modo, los cálculos confirman la posibilidad de cambios importantes en el tiempo de vida dependiendo del nivel vibrónico inicialmente excitado.

Un parámetro importante de la reacción para determinar el mecanismo es el rendimiento cuántico del canal que produce I*(²P_{1/2}), definido como

$$\Phi^* = \frac{[I^*]}{[I] + [I^*]} \quad (3.1)$$

Los experimentos de Hess *et al.* [24] originaron controversia, ya que, tras la excitación del CH₃I a 193 nm, se observó la formación de I en su estado fundamental, siendo el rendimiento cuántico medido de 0.70 ± 0.04. Este resultado fue confirmado en un experimento realizado por Gilchrist *et al.* [25] con el mismo método de detección, aunque los autores lo explican por un artefacto experimental. Sin embargo, este hecho está en contradicción con los resultados de van Veen *et al.* [26] y Continetti *et al.* [27], donde se encontró que la excitación a la banda *B* conduce mayoritariamente a la formación de fragmentos metilo y I*(²P_{1/2}) en su estado espín-órbita excitado, siendo el rendimiento cuántico prácticamente la unidad. Los resultados de los cálculos de Alekseyev *et al.* [8] predecían un rendimiento cuántico igual a la unidad, ya que el único canal de disociación que da origen a fragmentos yodo en el estado espín-órbita fundamental es el cruce al estado ¹Q₁; la teoría desarrollada indica que dicho canal podría darse para transiciones correspondientes a longitudes de onda de excitación menores de 180 nm. De acuerdo con los cálculos teóricos, la banda *B* resultaría en la formación exclusiva de I*(²P_{1/2}). El mecanismo propuesto

fue entonces que la disociación se produjera únicamente a través del estado ${}^3A_1(E)$ que correlaciona con la formación de CH₃ + I*, como puede verse en la Figura 3.1.

Recientemente, Blanchet y colaboradores estudiaron la predisociación a través de la banda *B* tras la excitación al nivel fundamental (0_0^0) con cartografía de velocidades con imágenes de iones y fotoelectrones [22,23], empleando, por tanto, el mismo método de detección que el presentado en este trabajo. Los resultados encontrados en ambos casos, para la excitación al nivel 0_0^0 (201.2 nm), son similares en muchos aspectos, existiendo algunas diferencias en los transitorios de los fragmentos CH₃ y su posterior interpretación, que serán discutidas más adelante.

3.1.3. Organización del estudio de la predisociación resuelta en tiempo del CH₃I en la banda *B*

En este trabajo de Tesis Doctoral se ha estudiado la dinámica de predisociación del CH₃I a partir de distintos niveles vibrónicos de la banda *B* con resolución temporal de femtosegundos, monitorizando distintos canales de reacción, mediante cartografía de velocidades con imágenes de iones y de fotoelectrones combinada con pulsos láser de femtosegundos de bombeo y sonda sintonizados a las longitudes de onda adecuadas. Los pulsos láser de bombeo se han sintonizado con el fin de elegir ciertos niveles vibracionales de la banda *B*. Para los pulsos láser de sonda ha sido posible tener selectividad en la detección resonante de los diferentes productos de la fotodisociación (CH₃ en distintos estados vibracionales y I(${}^2P_{3/2}$) y I*(${}^2P_{1/2}$)).

En general, la predisociación se inicia con la absorción de un fotón en la región de ≈ 200 nm. Tras excitarse la molécula en el nivel vibracional elegido del estado de Rydberg 3R_1 , existe una cierta probabilidad de paso a un estado disociativo de la banda *A*; en particular el estado ${}^3A_1(E)$. El paquete de ondas que se propaga entonces en la superficie ${}^3A_1(E)$ conduce a la formación de CH₃($\tilde{X} A_2''$) + I*(${}^2P_{1/2}$), formándose el radical CH₃ en distintos estados vibracionales.

En este trabajo se han empleado tres métodos de detección :

- **Experimentos con detección de la molécula padre CH₃I** : El principal objetivo de estos experimentos es la determinación de los tiempos de vida de distintos estados vibrónicos del CH₃I en la banda *B* (0_0^0 , 2_0^1 y 3_0^1) de manera global a partir del decaimiento temporal de la población molecular excitada de CH₃I. Con esta finalidad se ha ionizado la molécula padre de CH₃I por absorción de dos fotones empleando precisamente

las resonancias de la banda B para el paso intermedio, es decir, un esquema REMPI (1+1') con un láser de bombeo en torno a 200 nm y un láser de sonda a 304.5 nm. Se han empleado dos técnicas de detección: la detección de iones, donde se realiza la integración total de la señal y que permite obtener una excelente relación señal-ruido, y la detección de fotoelectrones, cuyo fin es la caracterización del proceso de ionización.

- **Experimentos con detección del fragmento yodo** : En estos experimentos el principal objetivo es la determinación de las características temporales (tiempos de reacción, evolución temporal de la anisotropía) de los fragmentos yodo procedentes de la fotodisociación del CH_3I a partir de tres niveles vibracionales de la banda $B(0_0^0, 2_0^1 \text{ y } 3_0^1)$. Con esta finalidad se han detectado los átomos de $\text{I}(^2P_{3/2})$ o $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ de manera resonante por medio de un esquema REMPI (2+1), utilizando un láser de sonda sintonizado a 304.5 nm y empleando detección de imágenes de iones y de fotoelectrones. El ancho espectral del pulso láser de femtosegundos empleado permite acceder a varias transiciones a dos fotones, tanto para $\text{I}(^2P_{3/2})$ como para $\text{I}^*(^2P_{1/2})$, y, así, detectar resonantemente ambos estados de yodo en un único experimento.
- **Experimentos con detección del fragmento CH_3** : Estos experimentos se han realizado con el fin de caracterizar de manera específica cada uno de los canales de fotodisociación del CH_3I a partir de tres niveles vibracionales de la banda $B(0_0^0, 2_0^1 \text{ y } 3_0^1)$, que dan lugar a la formación de fragmentos CH_3 en su estado vibracional fundamental o con cierta excitación vibracional. Se han detectado los fragmentos CH_3 de manera resonante por medio de esquemas REMPI (2+1), utilizando la sintonización adecuada en cada caso del láser de sonda en la zona de ≈ 330 nm y de manera no resonante mediante pulsos láser centrados a ≈ 800 nm. Los resultados experimentales presentados permiten una descripción detallada de las características de los productos finales de reacción (energía cinética, distribución vibracional, relación entre los distintos canales de reacción).

La organización de este capítulo se divide en tres grandes secciones que corresponden a cada una de las especies detectadas, ya que permite realizar más directamente la comparación entre los distintos niveles analizados de la banda B . Las distintas secciones se subdividen a su vez en una primera parte con la descripción de los detalles experimentales específicos, seguida de la presentación de los resultados más relevantes y, finalmente, la discusión de los mismos.

3.2. Metodología experimental

En esta sección se presentan los detalles metodológicos del experimento correspondiente al estudio de la predisociación resuelta en tiempo del CH₃I en la banda B, utilizando pulsos láser de ionización (sonda) para la detección de la molécula padre o con transiciones resonantes (REMPI) de los fragmentos CH₃ o I. Este tipo de experimento permite la medida de los tiempos de reacción correspondientes a la ruptura del enlace C-I de manera global (ión padre CH₃I⁺) o a través de los diferentes canales en los que se producen I(²P_{3/2}) y I*(²P_{1/2}) en correlación con los fragmentos CH₃ en distintos estados vibracionales.

Las condiciones de extracción y detección de iones y fotoelectrones y el método de calibración del sistema de cartografía de velocidades, junto con la determinación de su resolución se han descrito con detalle en el capítulo 2. A continuación sólo se describirán las condiciones de expansión del gas, los montajes ópticos específicos empleados y el método de caracterización temporal de los pulsos láser empleados.

3.2.1. Condiciones de expansión del gas

La descripción de la formación del haz molecular se ha descrito en el apartado 2.2.2. Todos los experimentos de este trabajo se han realizado con un haz molecular formado expandiendo, a través de una válvula piezoeléctrica, CH₃I comercial con un gas portador, pudiendo ser éste He o Ar, en función de las condiciones de expansión deseadas. La presión de expansión se ha variado desde 1.5 atm hasta 2.5 atm. El CH₃I ha sido enfriado a 0°C ($P_v^{CH_3I} = 185$ mbar), aplicando un baño de hielo al recipiente contenedor. La mezcla utilizada consta, por tanto, de $\approx 5\%$ de CH₃I y $\approx 95\%$ de gas portador. Las aperturas típicas de la válvula piezoeléctrica que se han utilizado en los experimentos han sido entre 20 y 40 μ s. Los voltajes aplicados al material piezoeléctrico han sido entre 200 y 300 V. Con la válvula en funcionamiento se produce una expansión supersónica pulsada de gases a vacío sincronizada con la frecuencia de trabajo del láser de femtosegundos (1 kHz). La presión sin carga, es decir con la válvula cerrada, es del orden de 6×10^{-7} mbar en la cámara de expansión (C1) y de 3×10^{-7} mbar en la cámara (C2) de ionización. En condiciones experimentales típicas durante la expansión del gas, la presión en la cámara de formación de haces moleculares (C1) aumenta, situándose entre 1×10^{-5} y 5×10^{-5} mbar, en función de las condiciones de apertura de la válvula piezoeléctrica y las condiciones de presión en la tobera deseadas para los distintos tipos de experimentos realizados. Las presiones de trabajo en la cámara de ionización han sido en torno a 5×10^{-6} mbar.

3.2.2. Montajes ópticos

En los experimentos realizados en este trabajo de Tesis Doctoral se ha dispuesto de dos pulsos láser de femtosegundos (pulso de bombeo y pulso de sonda) y la posibilidad de control del retraso temporal entre ellos ha sido esencial, ya que el primero de los pulsos (bombeo) inicia el proceso de predisociación y el segundo de los pulsos (sonda) muestrea los productos durante y al final del proceso de disociación. La sincronización de dos pulsos con precisión en la escala de los femtosegundos exige que ambos procedan de una fuente láser común, y que los retrasos entre ellos sean de tipo óptico.

Se han utilizado dos montajes ópticos diferentes, aunque en ambos casos el pulso de bombeo ha sido un pulso centrado en torno a ≈ 200 nm. El primero de ellos implica el empleo de pulsos de sonda sintonizados entre 304 nm y 335 nm (detección de la molécula padre en el estado de Rydberg y detección resonante de los fragmentos de la fotodisociación) y el segundo, pulsos de sonda centrados a ≈ 800 nm (detección no resonante de los fragmentos). La Figura 3.3 muestra un esquema con las dos configuraciones. Como puede verse, la salida del amplificador regenerativo es dividida en dos brazos mediante un divisor de haz (DH_1) 50:50, y otro divisor de haz (DH_2) 60:40 se utiliza para obtener el pulso de ≈ 800 nm como sonda.

Una parte del haz de ≈ 800 nm entra en el generador de cuarto armónico (4ω) donde se genera el haz láser de ≈ 200 nm, y su salida es conducida hasta un espejo final (ED) situado en una mesa óptica adyacente a la máquina de cartografía de velocidades. Otra parte del haz láser de ≈ 800 nm entra en el amplificador óptico paramétrico OPA, y su salida, sintonizable entre 300 y 350 nm, es luego dirigida hasta la línea de retardo óptico LR_1 . El brazo de ≈ 800 nm empleado como sonda es dirigido hasta la línea de retardo LR_2 .

El movimiento de desplazamiento horizontal de las líneas de retardo, con resolución micrométrica, se lleva a cabo por medio de un motor paso a paso que se controla desde un ordenador personal mediante un programa desarrollado con el lenguaje de programación MATLAB a través de conexiones RS232. Estas plataformas pueden desplazarse un total de 20 cm y 30 cm para las líneas LR_1 y LR_2 , respectivamente. Teniendo en cuenta que el camino óptico que recorre la luz en la línea de retardo es de ida y vuelta, el desplazamiento total es de un máximo de 40 cm y 60 cm y, por tanto, el máximo tiempo de retraso que se puede conseguir es de 1.3 ns y 2 ns, respectivamente; el paso mínimo de los motores corresponde a $\approx 0.1 \mu\text{m}$, es decir, ≈ 0.5 fs. Los tiempos típicos en los que estamos interesados en este trabajo son del orden de los centenares de femtosegundos o del picosegundo, lo cual corresponde a desplazamientos típicos de decenas o centenares de micras ($150 \mu\text{m}$ de desplazamiento proporcionan un retraso de 1 ps). Se debe garantizar que los haces de entrada y de salida

de cada línea de retardo sean perfectamente paralelos entre sí, asegurando así que la posición del haz láser de salida no cambia con el desplazamiento de la plataforma que soporta los dos espejos; para ello se dispone de un conjunto de diafragmas y espejos situados de forma que el alineamiento de la línea de retardo sea sencillo y reproducible.

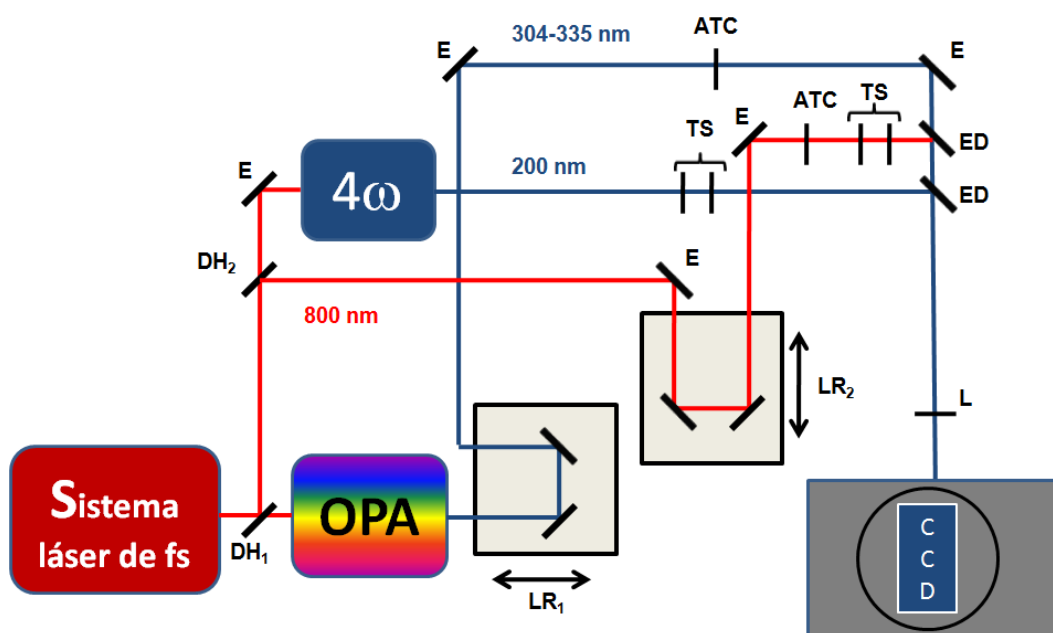


Figura 3.3: Vista superior esquemática de la preparación de los haces láser de bombeo (≈ 200 nm) y sonda (304-335 nm, empleado en los estudios de detección resonante, o ≈ 800 nm, empleado en los estudios con detección no resonante). Se aprecian los siguientes elementos: LR, línea de retardo óptico que controla las diferencias temporales entre los pulsos de bombeo y sonda; DH, divisor de haz; dos telescopios, TS, uno para cada haz láser, formado por un par de lentes adecuadas a la distancia apropiada para conseguir el enfoque final tras la lente final L; 4ω , módulo generador de cuarto armónico; ATC, atenuador variable circular; E, espejo y ED, espejo dicróico de recombinación de los pulsos láser de bombeo y sonda; CCD, cámara para la adquisición de las imágenes de iones y fotoelectrones.

Los láseres son enfocados por medio de una lente (L) de 25 cm de distancia focal en el interior de la cámara de ionización de la máquina de haces moleculares. Existen telescopios (TS) con el fin de que el punto de enfoque de cada uno de los haces láser sea el mismo tras la lente de 25 cm de distancia focal en el interior de la cámara de ionización; esto es, en el punto medio entre las placas extractora y repulsora del espectrómetro de masas por tiempo de vuelo de la máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones o fotoelectrones

donde llega el haz molecular. La polarización lineal de los láseres de bombeo y sonda es paralela al eje del detector, respetando la condición necesaria para poder aplicar la transformada inversa de Abel.

Las intensidades de los pulsos láser en la zona de interacción se han controlado mediante el uso de atenuadores variables en forma de filtro de densidad neutra variable circular por transmisión; la intensidad viene dada por

$$I = A \frac{E}{\pi \phi^2 \Delta t} \quad (3.2)$$

donde E es la energía por pulso, Δt es la duración del pulso láser, A es un coeficiente que depende de la forma temporal del pulso y tiene un valor de 0.94 para pulsos gaussianos, y ϕ es el radio del haz láser en el foco, que se ha estimado en $50 \mu\text{m}$; las potencias, según este cálculo, fueron típicamente del orden de $\approx 1.5 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$ para los pulsos de $\approx 200 \text{ nm}$, de $\approx 2 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ para los pulsos procedentes del amplificador óptico paramétrico (OPA) de $304\text{-}335 \text{ nm}$, y finalmente de $\approx 1.5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ para los pulsos centrados a $\approx 800 \text{ nm}$. Las condiciones de enfoque y de solapamiento espacial de los láseres se han descrito en la sección 2.1.6.

3.2.3. Caracterización temporal de los pulsos láser de femtosegundos

De manera general, en experimentos de bombeo y sonda donde se emplean pulsos láser de femtosegundos, se debe determinar el “tiempo cero”, o tiempo al que se produce la coincidencia temporal de los pulsos láser en la región de interacción, y la correlación cruzada de los mismos. Para la determinación de estas dos cantidades, se ha realizado la detección del ión padre Xe^+ a través de un esquema REMPI ($1+n'$) (1 fotón de $\approx 200 \text{ nm}$ y n' fotones del láser de sonda; en el caso de 304.5 nm , $n' = 2$) en función del tiempo de retraso entre los láseres de bombeo y sonda. La ionización del Xe es un proceso no resonante cuando se usan pulsos de 200 nm y 304.5 nm . De esta forma se garantiza que el transitorio observado corresponde únicamente a la correlación cruzada (*cross-correlation*) de los pulsos láser. La señal obtenida con este método tiene la formulación analítica siguiente:

$$S(t) = \int_{-\infty}^{\infty} |E_{\text{bombeo}}(\tau) E_{\text{sonda}}^2(t - \tau)|^2 d\tau \quad (3.3)$$

donde E_{bombeo} y E_{sonda} son los campos eléctricos de los pulsos láser de bombeo ($\approx 200 \text{ nm}$) y sonda (304.5 nm), y t es el tiempo de retraso entre los pulsos láser.

Suponiendo un perfil gaussiano para los dos pulsos láser, el transitorio puede modelizarse con una gaussiana de anchura τ_c que representa la correlación cruzada,

$$S(t) = Ae^{-4\ln 2\left(\frac{t-t_0}{\tau_c}\right)^2} \quad (3.4)$$

La correlación cruzada medida para un proceso (1+2') viene dada por

$$\tau_c = \sqrt{\Delta t_{\text{bombeo}}^2 + \frac{\Delta t_{\text{sonda}}^2}{2}} \quad (3.5)$$

donde Δt_{bombeo} y Δt_{sonda} son las duraciones de los pulsos de 200 nm y 304.5 nm, respectivamente. La Figura 3.4 muestra el transitorio obtenido experimentalmente, junto con el ajuste correspondiente.

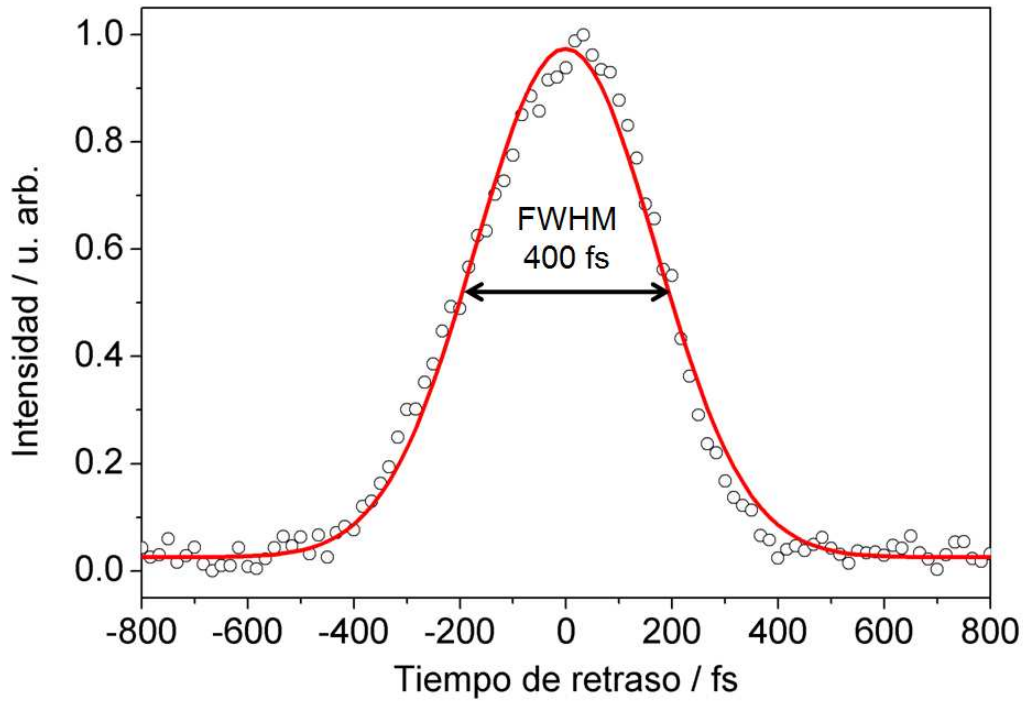


Figura 3.4: Transitorio correspondiente a la ionización del átomo Xe por medio de un fotón de 200 nm y 2 fotones de 304.5 nm que representa la correlación cruzada de los pulsos láser. Se ha medido una anchura a media altura de ≈ 400 fs, lo que implica que la duración de los pulsos láser de 200 nm es de ≈ 400 fs (ver texto).

Los pulsos láser procedentes del OPA fueron caracterizados en un trabajo anterior [2] y su duración es ≈ 100 fs. Se ha medido en este caso $\tau_c = 400 \pm 100$ fs, lo que implica que la duración de los pulsos de 200 nm es de ≈ 400 fs. Este

valor importante en comparación con la duración de los pulsos de radiación fundamental (≈ 800 nm, ≈ 50 fs) se explica por el grosor de los cristales no lineales utilizados para la generación de los armónicos.

3.3. Detección del ión padre

En este apartado se presentan los resultados del estudio de la predisiociación en tiempo real del CH₃I a través de la banda B con pulsos láser de sonda centrados a 304.5 nm con el fin de monitorizar la población de moléculas de CH₃I excitadas en la banda B en función del tiempo y de caracterizar el proceso de fotoionización.

3.3.1. Detalles metodológicos

Se describe a continuación la metodología específica para la realización y análisis de los experimentos relacionados con la formación y evolución temporal del ión padre CH₃I⁺.

3.3.1.1. Análisis de transitorios y respuesta temporal del sistema

La longitud de onda del láser de sonda empleada en este estudio (304.5 nm) se consigue a partir del cuarto armónico del haz señal del amplificador óptico paramétrico (OPA) sintonizado a 1218 nm.

Las moléculas de CH₃I excitadas a la banda B pueden absorber un fotón del láser de sonda centrado a 304.5 nm. De este modo, siendo el primer potencial de ionización de la molécula CH₃I de 9.54 ± 0.05 eV [28], se produce la ionización de las moléculas (la energía total de un fotón de 196.7-201.2 nm más un fotón de 304.5 nm es de 10.23-10.37 eV) por un proceso REMPI (1+1').

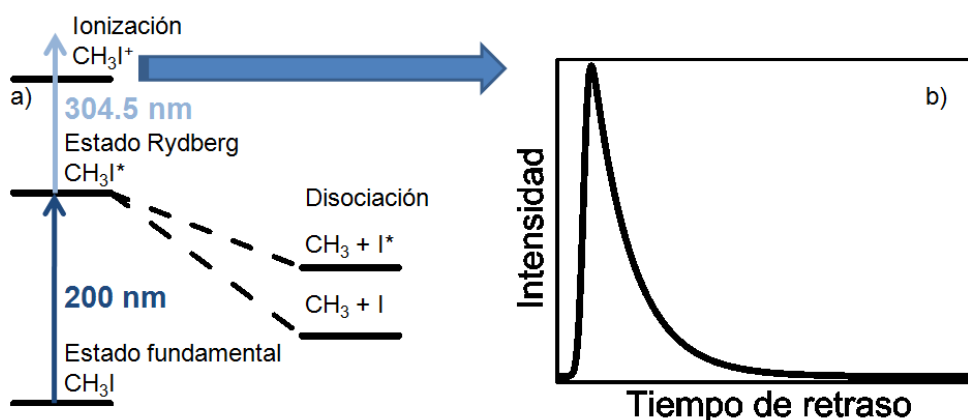


Figura 3.5: (a) Esquema de los niveles de CH₃I y del mecanismo empleado para la detección de las moléculas en la banda B. (b) Señal esperada en función del tiempo de retraso entre los dos pulsos láser.

La señal de ionización de CH_3I se ve aumentada por la presencia de un estado enlazante resonante con el fotón de 200 nm, correspondiente a la banda B . Este aumento disminuye a medida que las moléculas de CH_3I abandonan el estado de Rydberg; en este caso, el mecanismo para liberar el exceso de energía provocado por la absorción de un fotón de 200 nm es la disociación de la molécula en los fragmentos CH_3 y I . Puede apreciarse el mecanismo mencionado en la Figura 3.5. Medir la señal de CH_3I^+ en función del tiempo de retraso entre los dos pulsos láser permite conocer la variación con el tiempo de la concentración de moléculas de CH_3I en la banda B .

Las moléculas excitadas en la banda B tienen una cierta probabilidad $1/\tau$ de pasar a los estados de la banda A (siendo τ el tiempo de vida). La población en la banda B seguirá por tanto una cinética de primer orden :

$$[\text{CH}_3\text{I}]_{\text{Banda } B}(t) = [\text{CH}_3\text{I}]_{\text{Banda } B}^0 e^{-\frac{t}{\tau}} \times H(t) \quad (3.6)$$

donde $[\text{CH}_3\text{I}]_{\text{Banda } B}(t)$ es la concentración de moléculas en la banda B en el tiempo t , $[\text{CH}_3\text{I}]_{\text{Banda } B}^0$ es la concentración inicial, $1/\tau$ es la probabilidad de pasar el cruce no adiabático y $H(t)$ es la función escalón (*heaviside*). La respuesta sería, por tanto, de tipo exponencial decreciente si los láseres de bombeo y sonda tuvieran una duración nula. En el caso práctico de que los láseres tengan una duración finita, la señal medida es de tipo exponencial decreciente en convolución con la correlación cruzada de los pulsos láser, como se muestra en la Figura 3.5. El transitorio de la molécula ión padre CH_3I^+ se ajusta, por tanto, mediante una función de este tipo:

$$S(t) = A e^{-4 \ln 2 \left(\frac{t-t_0}{\tau_c}\right)^2} \otimes \left[e^{-\frac{t-t_0}{\tau}} \times H(t-t_0) \right] \quad (3.7)$$

donde τ es el tiempo de vida de las moléculas en la banda B , t_0 es el tiempo cero y τ_c es la anchura de la correlación cruzada de los pulsos láser. Sin embargo, a esta ecuación conviene añadirle un término que corresponde a la señal multifotónica procedente del solapamiento de los láseres, y en general otro que refleja la posible existencia de procesos rápidos, como por ejemplo la absorción directa a la banda A seguida por la disociación de la molécula; tanto el caso de la ionización multifotónica no resonante como el de una disociación rápida cuyo tiempo de reacción es significativamente inferior a la duración de los pulsos láser pueden modelizarse por una sola gaussiana que representa la correlación cruzada de los láseres. La ecuación utilizada para realizar los ajustes ha sido por tanto

$$S = A_1 e^{-4 \ln 2 \left(\frac{t-t_0}{\tau_c}\right)^2} + A_2 e^{-4 \ln 2 \left(\frac{t-t_0}{\tau_c}\right)^2} \otimes \left[e^{-\frac{t-t_0}{\tau}} \times H(t-t_0) \right] \quad (3.8)$$

Eligiendo adecuadamente la posición de la línea de retardo, el láser de ionización centrado en este experimento a 304.5 nm puede llegar a la zona de

interacción antes, durante o tras el proceso de excitación, de modo que este proceso pueda ser seguido en tiempo real. Experimentalmente, la medida consiste, en el caso de la medida con imágenes de iones, en seleccionar de manera adecuada la puerta temporal correspondiente a la llegada de los iones CH₃I⁺ (véase el apartado 2.2.3) y en integrar la señal de ionización de la molécula ión padre en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. En el caso de detección de fotoelectrones, se selecciona la puerta temporal correspondiente a la señal de los fotoelectrones y se graban las imágenes con la cámara CCD para diferentes tiempos de retraso. En todos los experimentos, los pasos se han elegido en función de la dinámica temporal de la fotodisociación y se han obtenido transitorios cuyo paso durante el solapamiento temporal de los pulsos láser y el primer picosegundo es pequeño, de 100 fs, y este se ha ido incrementado poco a poco hasta un valor de 1 ps para tiempos de retraso mayores.

En estos experimentos y en los expuestos en las siguientes secciones, se considera “señal” el aumento de detección de iones o fotoelectrones debido al proceso de bombeo y sonda, siendo irrelevantes para el estudio realizado los procesos de ionización directa o disociativa producidos por sólo uno de los dos láseres, constituyendo, además, fuente de contaminación para el análisis. Por consiguiente, a las imágenes medidas experimentalmente, se les resta la primera imagen del barrido, correspondiente a una situación donde el láser de sonda precede sin solapamiento al láser de bombeo (≈ -1 ps), y que representan las contribuciones por separado de los pulsos láser.

Se presentarán, en una primera parte, las medidas realizadas con imágenes de iones. En una segunda parte, se describen los resultados obtenidos con imágenes de fotoelectrones.

3.3.1.2. Análisis de las imágenes de fotoelectrones

La información relevante sobre el proceso de fotoionización se encuentra en las imágenes de fotoelectrones. La señal detectada se ve en forma de anillos cuyo radio está relacionado con la energía cinética de los fotoelectrones.

Se pueden estimar los valores esperados de energía disponible (E_{disp}), de energía traslacional total (E_T) y de energía cinética de los electrones procedentes de la ionización de la molécula padre (E_T^{e-}) a partir de las siguientes ecuaciones:

$$E_{disp} = h(\nu_{bombeo} + \nu_{sonda}) - PI \quad (3.9)$$

$$E_T = E_{disp} - E_{SO}^{CH_3I^+} - E_{int}^{CH_3I^+} \quad (3.10)$$

$$E_T^{e-} = \frac{m_{CH_3I^+}}{m_{CH_3I}} E_T \quad (3.11)$$

donde PI es el primer potencial de ionización del CH_3I ($PI = 9.54$ eV [28]), ν_{bombeo} y ν_{sonda} son las frecuencias del fotón de bombeo y sonda, $m_{\text{CH}_3\text{I}^+}$ es la masa del ión padre, $m_{\text{CH}_3\text{I}}$ es la masa de la molécula CH_3I , E_{SO} es la energía de desdoblamiento espín-órbita del ión padre en el caso de producirse $\text{CH}_3\text{I}^+(E_{1/2})$ ($E_{SO}^{\text{CH}_3\text{I}^+} = 0.60$ eV [29]) y $E_{\text{int}}^{\text{CH}_3\text{I}^+}$ es la energía interna del ión; esto es la energía rotacional y vibracional. Como $m_{\text{CH}_3\text{I}^+} \approx m_{\text{CH}_3\text{I}}$, obtenemos :

$$E_T^{e^-} \approx E_T \quad (3.12)$$

Existe una distribución de energías cinéticas de los fotoelectrones debida a los posibles diferentes estados vibracionales del ión padre; se recogen en la Tabla 3.2 los valores de energía de los distintos modos normales de vibración del CH_3I^+ .

Modo vibracional de CH_3I^+	Energía / meV
ν_1	363.9
ν_2	155.5
ν_3	59.3
ν_4	378.5
ν_5	174.2
ν_6	106.6

Tabla 3.2: Energía de los modos normales de vibración del ión padre CH_3I^+ . Tomado de la página web del NIST [30].

Como veremos, podremos asignar los anillos observados a estos modos de vibración o combinación de ellos.

En general, la energía de los fotoelectrones se expresa en términos de energía de enlace (del inglés, *binding energy*); esto es, la energía proporcionada por los fotones menos la energía cinética medida:

$$BI = nh\nu - E_T^{e^-} \quad (3.13)$$

donde BI es la energía de enlace, $nh\nu$ es la energía aportada por n fotones de frecuencia ν y $E_T^{e^-}$ es la energía cinética de los fotoelectrones procedentes del proceso de fotoionización. En la Figura 3.6 se ilustra la conversión realizada. Esta energía de enlace presenta la ventaja de ser independiente de la longitud de onda empleada para la ionización.

3.3.1.3. Resolución del aparato

En los experimentos de detección de ión padre, CH_3I^+ , se realiza la adquisición integrada espacialmente de todos los iones formados; por tanto, la

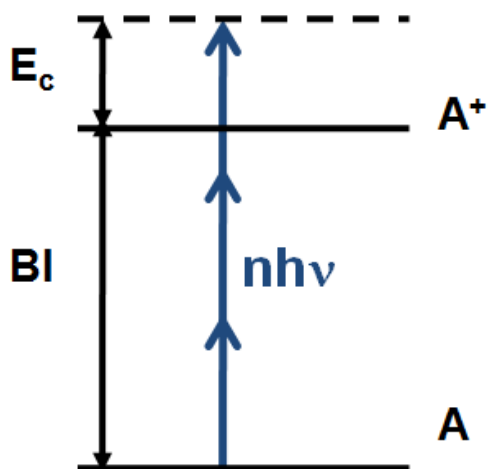


Figura 3.6: Relación entre la energía depositada en el sistema por los n fotones ($nh\nu$), la energía cinética $E_T^{e^-}$ de los fotoelectrones resultante del proceso de fotoionización y la energía de enlace de los fotoelectrones BI .

resolución del detector no juega un papel importante. En detección de fotoelectrones, sin embargo, es necesario tenerla en cuenta. Se puede estimar la contribución de cada parámetro (véase el apartado 2.2.3.3) para este caso:

- **Anchura de línea de los láseres de femtosegundos** : los pulsos láser de femtosegundos utilizados en este estudio tienen una cierta anchura espectral. En el caso de la banda B , las líneas de absorción estrechas (del orden de unas decenas de cm^{-1}) actúan como un filtro y la anchura de banda del láser de bombeo, por tanto, no influye. La anchura de los picos de fotoelectrones en la distribución de energía cinética está afectada, en cambio, por la anchura del láser de sonda, que es del orden de 180 cm^{-1} , esto es $\approx 22 \text{ meV}$.
- **Energía traslacional inicial de las moléculas del haz molecular** : la distribución de energía de las moléculas del haz molecular va a ser transmitida a los fragmentos en función del factor de masa; en el caso de los fotoelectrones, cuya masa es muy pequeña, este factor no tiene ninguna influencia ($\approx 10^{-2} \text{ meV}$).
- **Tamaño de un evento (llegada de un ión o de un electrón) en el detector** : Un ión o un electrón que llegue al detector MCP-pantalla de fósforo-cámara CCD produce una mancha de diámetro ≈ 3 píxeles, lo que provoca una pérdida de resolución. En el caso de los fotoelectrones, teniendo en cuenta que el radio de los anillos es ≈ 90 píxeles para una

energía cinética de ≈ 0.75 eV, este factor producirá un ensanchamiento de ≈ 50 meV.

- **Excitación vibracional y rotacional de los iones** : los iones procedentes de la fotoionización tienen una cierta energía rotacional y vibracional, lo que conduce a un ensanchamiento de los picos. Para temperaturas rotacionales de 300 K, esto conduce a un ensanchamiento de ≈ 25 meV.

Por tanto, la resolución viene limitada principalmente por el tamaño de un evento en el detector y tiene un valor de ≈ 50 meV.

3.3.2. Resultados con detección de iones CH_3I^+

Para determinar los tiempos de vida de las moléculas de CH_3I en la banda B , un primer método ha consistido en la medida de la población del CH_3I en dicha banda en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda.

Con este fin, se han realizado experimentos resueltos en tiempo con la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones detectando el ión CH_3I^+ para las bandas vibrónicas 0_0^0 (201.2 nm), 2_0^1 (196.7 nm) y 3_0^1 (199.2 nm). Según el método descrito, se han medido transitorios de la molécula ión padre en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. Cada experimento consiste en adquirir una secuencia de imágenes, obtenidas a distintos tiempos de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda, que consta de 70 imágenes tomadas desde un tiempo de -1 ps hasta 20 ps para las bandas 0_0^0 y 2_0^1 y de 38 imágenes tomadas desde un tiempo de -2 ps hasta 43 ps para la banda 3_0^1 . La diferencia de número de imágenes resulta de la diferencia de relación señal/ruido; las excitaciones a las bandas 0_0^0 y 2_0^1 proporcionan una señal intensa y, por tanto, se han podido adquirir 70 imágenes para describir de manera fina la dinámica temporal; en el caso de la banda 3_0^1 , la señal es mucho más débil y el tiempo de adquisición por imagen se ha incrementado, lo que a su vez provoca una disminución en el número de puntos de medidas temporales. Para obtener la intensidad de ionización del CH_3I^+ , se realiza la suma de la señal de todos los píxeles sobre la zona rectangular donde están concentrados los iones.

La Figura 3.7 muestra los resultados de los transitorios de la molécula ión padre para la excitación a 201.2 nm (0_0^0), 196.7 nm (2_0^1) y 199.2 nm (3_0^1), junto con sus ajustes a la ecuación 3.8. Para obtener una mayor precisión, los resultados para la excitación al nivel 3_0^1 se han ajustado de manera global según el método descrito en el apéndice B; los parámetros de duración de los pulsos láser y de amplitud de cada contribución se han considerado como parámetros

locales que pueden tener un valor distinto en cada experimento, mientras que el tiempo de vida es un parámetro global con el mismo valor en todos los casos. Los valores de tiempo de vida encontrados se recogen en la Tabla 3.3. Se indican a modo de comparación los resultados obtenidos por Baronavski y Owrustsky [9] y Blanchet y colaboradores [22], utilizando una técnica similar. El método de integración del ión padre es un método muy sensible con poco ruido experimental, debido a que se realiza la integración global de la señal. Por lo tanto, los errores sobre los tiempos de vida son fundamentalmente debidos a las correlaciones de los parámetros de ajuste que representan el tiempo de vida τ y la correlación cruzada de los láseres τ_c , siendo este valor de 400 ± 100 fs. Los valores encontrados están en buen acuerdo con los resultados de Baronavski y Owrustsky [9] y Blanchet y colaboradores [22].

Banda de excitación	τ /ps (este trabajo [31, 32])	τ /ps (Baronavski y Owrustsky [9])	τ /ps (Blanchet <i>et al.</i> [22])
0_0^0	1.50 \pm 0.10	1.38 \pm 0.14	1.31 \pm 0.07
2_0^1	0.80 \pm 0.10	1.1 \pm 0.11	–
3_0^1	4.33 \pm 0.20	4.10 \pm 0.41	–

Tabla 3.3: Tiempos de vida medidos empleando el método de detección de la molécula padre para las tres bandas vibrónicas 0_0^0 , 2_0^1 y 3_0^1 de la banda *B* de CH₃I.

Con este experimento, se ponen en evidencia los cambios importantes en los valores del tiempo de vida de las moléculas CH₃I excitadas en la banda *B* en función del nivel vibracional en el que se genera la excitación. Los tiempos de vida medidos se encuentran en el rango del picosegundo; este resultado es coherente con una excitación a un estado enlazante. Las moléculas no se disocian de manera inmediata, como el caso de una fotodisociación directa, sino que existe una cierta probabilidad de que crucen desde los estados enlazantes de la banda *B* a los estados disociativos de la banda *A* y, por tanto, la predissociación se produce de manera más lenta. Puede resultar contraintuitivo a primera vista que la excitación del modo $\nu_3 = 1$, modo de vibración correspondiente a la elongación de la distancia C-I, resulte en una predissociación más lenta que los otros dos modos de vibración, tal y como se había puesto de manifiesto en la bibliografía con anterioridad [9, 16–19]. Se confirmará este resultado con los dos otros métodos de detección de los fragmentos I y CH₃ y se discutirá este comportamiento en la sección 3.6.

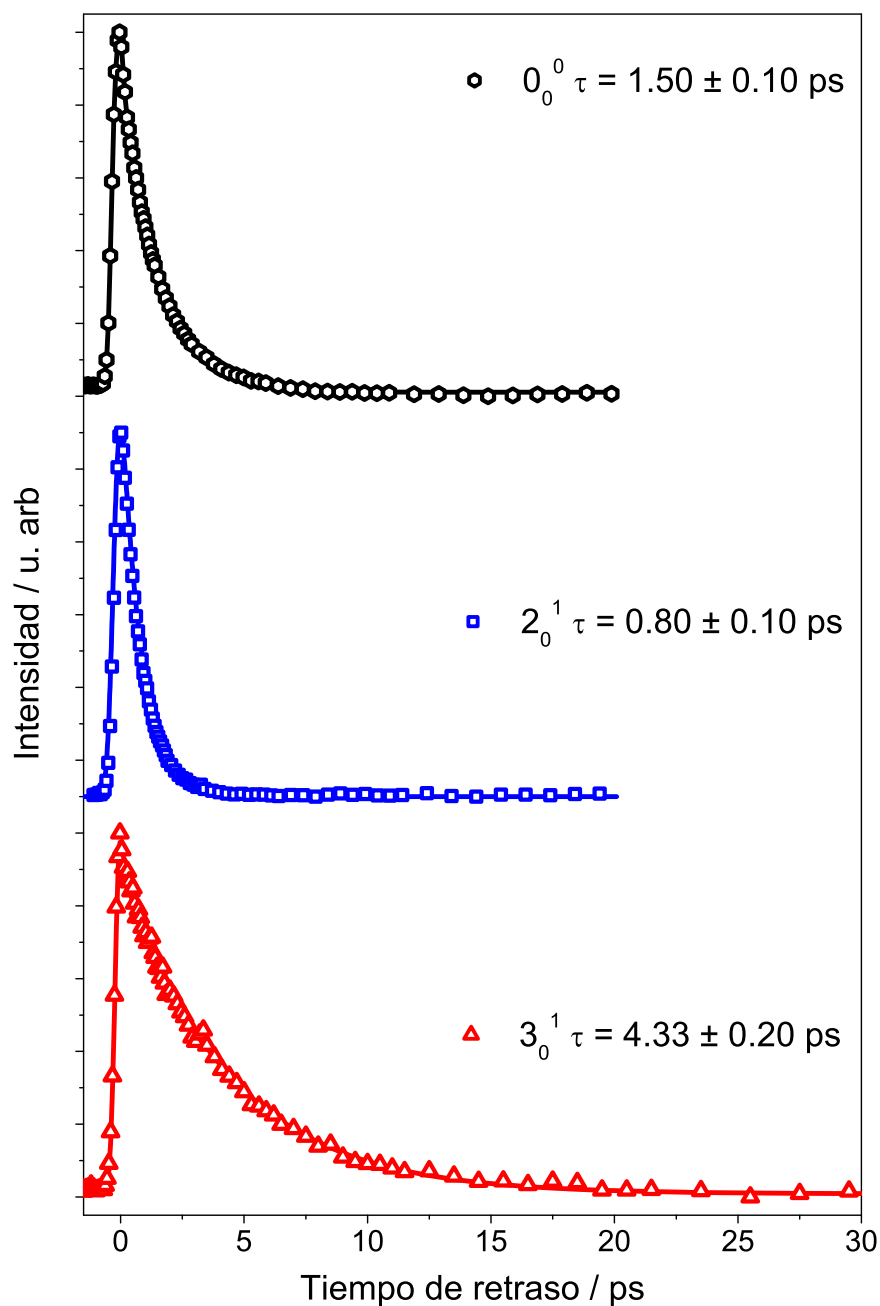


Figura 3.7: Transitorios de la molécula padre CH_3I^+ tras la excitación del CH_3I en la banda B a 201.2 nm (0_0^0 ; línea negra), 196.7 nm (2_0^1 ; línea azul) y 199.2 nm (3_0^1 ; línea roja) y ionización con un fotón de 304.5 nm. Los puntos son los valores experimentales y la línea los resultados de los ajustes empleando la ecuación (3.8). Los valores de tiempos de vida que aparecen en la figura corresponden a valores promedio de varios conjuntos de medidas, siendo el error la desviación estándar del conjunto.

3.3.3. Resultados con detección de fotoelectrones en correlación con CH₃I⁺

La medida en condición de detección de iones permite obtener los tiempos de vida de las moléculas excitadas en la banda *B*. Sin embargo, no proporciona información sobre el proceso de fotoionización. Con el fin de obtener información sobre dicho proceso, se han realizado experimentos resueltos en tiempo con la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de fotoelectrones para las bandas vibracionales 0_0^0 y 3_0^1 , usando un láser de bombeo centrado a 201.2 nm y 199.2 nm, respectivamente, y un láser de sonda centrado a 304.5 nm. Empezaremos por describir los resultados obtenidos tras la excitación a 201.2 nm (0_0^0).

En este experimento se ha observado un conjunto de anillos cuya intensidad es alta a tiempos cortos y decae con el tiempo. Estos se han asociado a la ionización de la molécula padre. Para tiempos largos, aparece otra serie de anillos, de intensidad creciente, que asignaremos a la ionización del fragmento yodo, como se verá en el apartado 3.4.3. En este apartado describiremos únicamente las contribuciones relacionadas con la formación de CH₃I⁺.

La Figura 3.8 muestra imágenes de fotoelectrones medidas a la longitud de onda de bombeo de 201.2 nm (0_0^0) con el láser de ionización centrado a 304.5 nm, siendo el tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda de 0 fs (condición de solapamiento temporal de los láseres, panel (a)) y 400 fs (después del solapamiento temporal de los láseres donde el pulso láser de bombeo precede al pulso láser de sonda, panel (b)). En las dos imágenes pueden verse varios anillos relacionados con diferentes estados vibracionales de la molécula ión padre. Sólo pueden apreciarse cambios en las amplitudes de los distintos anillos, manteniéndose constante la forma de las contribuciones.

La integración angular de las imágenes invertidas permite obtener la distribución de velocidades de los fotoelectrones, en unidades de píxeles de la cámara. El calibrado que permite obtener valores de energía cinética a partir de píxeles fue descrito en el apartado 2.2.3.3. Como se ha mencionado en el apartado 3.3.1.2, la energía cinética de los fotoelectrones se interpreta generalmente en función de la energía de enlace. La Figura 3.9 muestra la distribución sobre la energía de enlace de los fotoelectrones correspondiente a la imagen de la Figura 3.8(a).

A continuación se describe el origen de los distintos picos observados. La contribución más importante, centrada a 9.54 eV, está relacionada con el estado fundamental, tanto electrónico como vibracional, del ión CH₃I⁺($E_{3/2}; \nu = 0$). Los otros picos, situados entre 9.54 eV y 10.1 eV y de más baja intensidad, se han asignado a estados vibracionales del ión padre en el estado electrónico fundamental, CH₃I⁺($E_{3/2}; \nu$). Estos resultados están en buen acuerdo con los

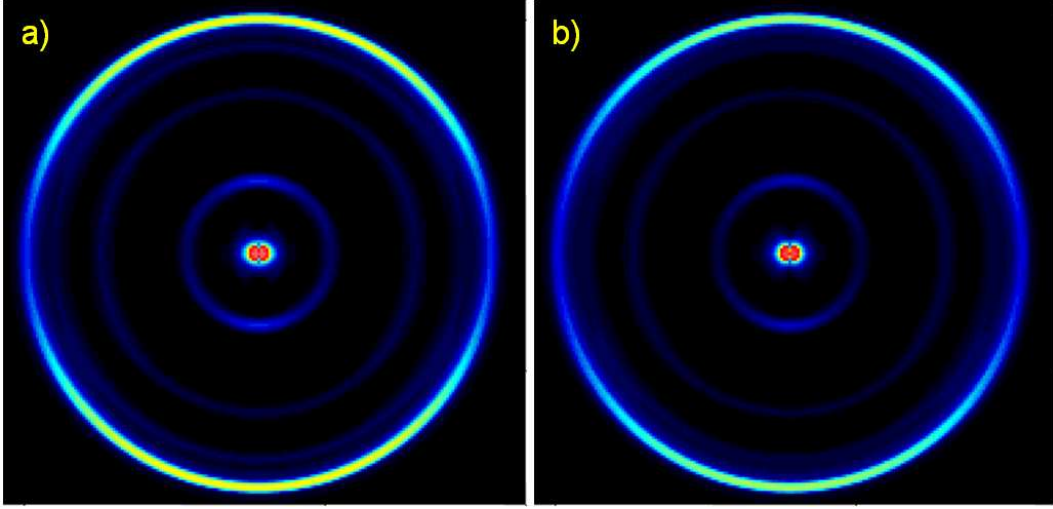


Figura 3.8: Imágenes invertidas mediante el método *pBasex* de los fotoelectrones formados en el proceso de fotoionización del CH_3I tras la excitación al nivel θ_0^0 de la banda *B* a 201.2 nm y detectados mediante un láser centrado a 304.5 nm. Las imágenes han sido tomadas a tiempos de retraso entre el láser de fotodisociación y el láser de ionización de 0 fs (a) y 400 fs (b).

obtenidos por Blanchet *et al.* [22]. Puede observarse otro pico débil, localizado a ≈ 10.14 eV; este último se ha asignado a la ionización de la molécula padre en la configuración $\text{CH}_3\text{I}^+(E_{1/2}; \nu = 0)$, es decir, el estado excitado espín-órbita del ión. En principio, durante un proceso de ionización desde estados Rydberg, se espera que la configuración del *core* electrónico (electrones internos) no cambie, y las moléculas que se ionizan mediante el láser de 304.5 nm están inicialmente en el estado de la banda *B* cuyo *core* electrónico corresponde al estado $E_{3/2}$ [12]. Por tanto, la ionización al estado $E_{1/2}$ es prohibida, lo cual explica su menor intensidad.

La integración radial de la imagen invertida de la Figura 3.8(a) permite obtener la distribución angular de cada anillo. La distribución angular correspondiente al pico principal de la Figura 3.9 se muestra en la Figura 3.10.

Para una transición multifotónica (en este caso, son dos los fotones necesarios para ionizar la molécula de CH_3I), la dependencia angular no puede expresarse con un único parámetro de anisotropía β_2 ; al contrario, hace falta ampliar la fórmula añadiendo componentes suplementarias según la ecuación (3.14) correspondiente a la ionización por medio de 2 fotones [34]:

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta_2 P_2(\cos \theta) + \beta_4 P_4(\cos \theta)] \quad (3.14)$$

donde β_2 , β_4 son los parámetros de anisotropía y P_2 , P_4 son los polinomios

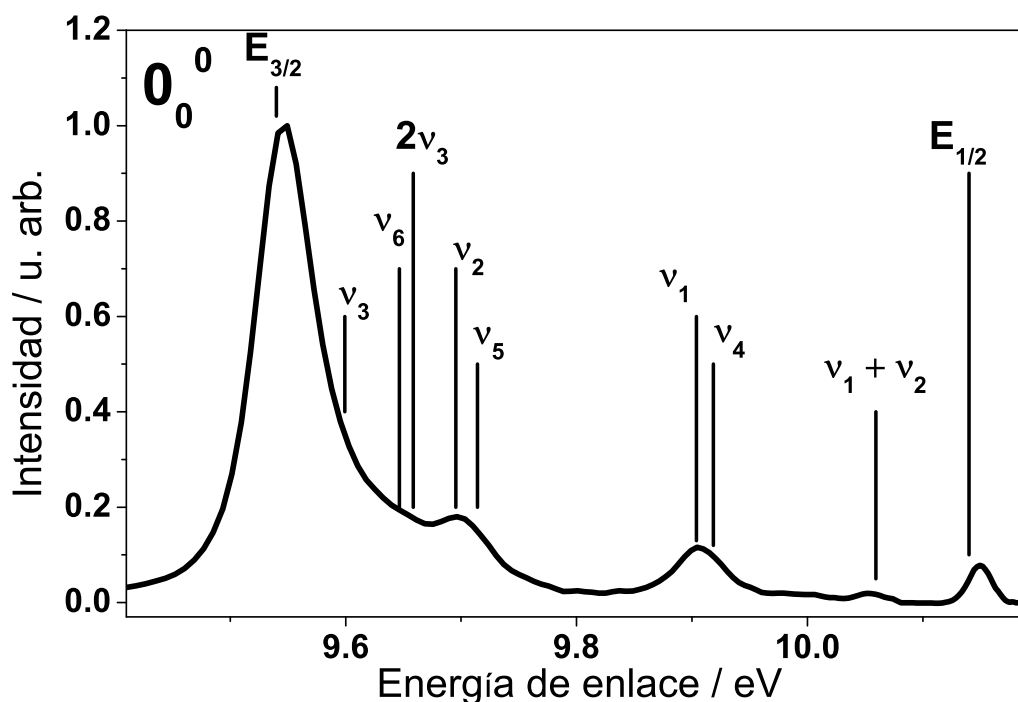


Figura 3.9: Energía de enlace (binding energy) de los fotoelectrones correspondiente a la fotoionización de CH₃I en la banda B a 201.2 nm (0_0^0) y ionización por un láser centrado a 304.5 nm. El tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda es de 0 fs (solapamiento temporal de los pulsos láser).

de Legendre de segundo y cuarto orden. Los círculos de la Figura 3.10 corresponden a la distribución angular experimental procedente de la inversión de Abel, realizada con pBasex, de la imagen experimental, y la línea continua al ajuste según la ecuación (3.14) para $I(\theta)$. Los valores para el parámetro de anisotropía en este ajuste para el canal de fotoionización principal, han sido $\beta_2 = 0.46 \pm 0.01$ y $\beta_4 = -0.31 \pm 0.01$.

El caso de la excitación 3_0^1 ($\lambda_{\text{bombeo}} = 199.2$ nm) y detección con un láser de sonda a 304.5 nm, es más interesante. La Figura 3.11 muestra imágenes invertidas de fotoelectrones medida a la longitud de onda de fotólisis de 199.2 nm (3_0^1) con el láser de ionización centrado a 304.5 nm, siendo el tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda de (a) 0 fs (condición de solapamiento temporal de los pulsos láser) y (b) 400 fs (después del solapamiento temporal de los pulsos láser). En el caso de solapamiento temporal (a), se observan una serie de contribuciones adicionales (indicadas con flechas rojas) que desaparecen después del solapamiento, como puede verse en la imagen a 400 fs.

La Figura 3.12 muestra la distribución en energías de enlace de los fotoelec-

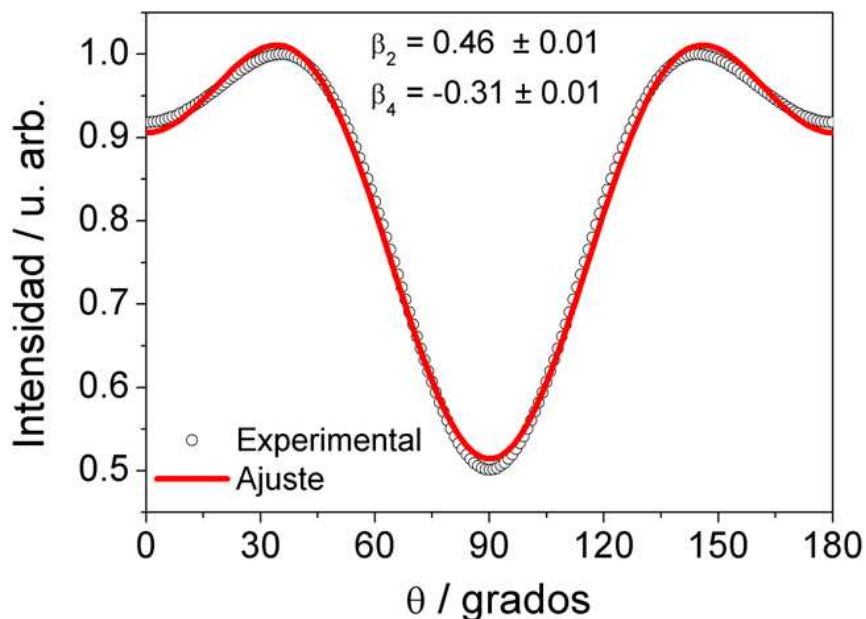


Figura 3.10: Distribución angular del pico principal de la distribución de energía de los fotoelectrones de la fotoionización del CH_3I en la banda B a 201.2 nm (θ_0^0) y detección mediante un láser centrado a 304.5 nm. El tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda es de 0 fs. Los círculos son los datos experimentales y la curva el ajuste realizado a la ecuación (3.14). Se incluyen los valores obtenidos para los parámetros de anisotropía β_2 y β_4 junto con sus errores.

trones correspondiente a las imágenes de las Figuras 3.11(a,b). En el caso de excitación a 199.2 nm, pueden apreciarse cambios entre 0 y 400 fs en el espectro de fotoelectrones. A tiempo cero, aparecen nuevos picos, el más importante localizado a 9.56 eV. Esta contribución se ha relacionado con el estado fundamental, tanto electrónico como vibracional, del ión $\text{CH}_3\text{I}^+(E_{3/2}; \nu = 0)$. Este pico desaparece rápidamente y no puede apreciarse a 400 fs. De este resultado se deduce que el mecanismo asociado a la aparición de este pico pudiera estar relacionado con ionización multifotónica debida al solapamiento temporal de los dos láseres o con una excitación directa a un estado disociativo de la banda A (superficie $^3A_1(\text{E})$; véase la Figura 3.1) seguido por la ionización, que desaparecería en poco tiempo por disociación rápida. En la zona de 200 nm, las moléculas pueden ser excitadas a ciertos estados disociativos de la banda A y la mayor o menor presencia de componente rápida será el resultado de la razón entre las amplitudes de absorción a las bandas A y B.

A 400 fs (después del solapamiento temporal de los láseres), se observan

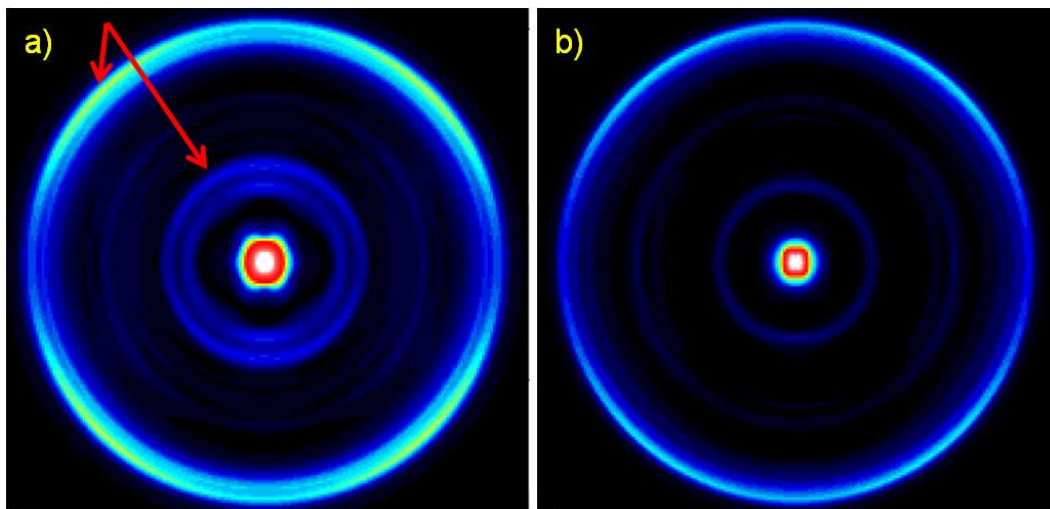


Figura 3.11: Imágenes invertidas mediante el método *pBaser* de los fotoelectrones formados en el proceso de fotoionización de CH₃I tras la excitación al nivel vibracional 3_0^1 de la banda B a 199.2 nm y ionizado mediante un láser centrado a 304.5 nm. Las imágenes han sido tomadas a tiempos de retraso entre el láser de fotodisociación y el láser de ionización de 0 fs (a) y 400 fs (b). Las flechas indican las contribuciones adicionales que desaparecen de manera rápida.

picos que asignamos a canales de fotoionización con las posibles excitaciones vibracionales $\nu_3 = 1$ y bandas de combinación, $(\nu_3 + \nu_i)$ del ión padre en el estado electrónico fundamental (CH₃I⁺($E_{3/2}$)). En esta medida a 199.2 nm (nivel 3_0^1), aparece también un pico débil a una energía de 10.20 eV, relacionado con el estado excitado del ión padre CH₃I⁺($E_{1/2}; \nu_3 = 1$). El hecho experimental de que la componente $\nu_3 = 1$ y las bandas de combinación con ν_3 en el espectro de fotoelectrones son las más importantes, sin casi contribución de los picos correspondientes a $\nu = 0$, es el resultado esperado debido a la excitación inicial al modo $\nu_3 = 1$ del estado Rydberg. Esto es debido a que la superficie del estado de Rydberg 3R_1 es muy similar a la superficie del estado fundamental del ión, de modo que se espera que predominen las transiciones con $\Delta\nu = 0$ [22, 33].

Si se realiza la integración radial de las imágenes invertidas de la Figura 3.11 se obtienen las distribuciones angulares para cada canal de fotoionización. Estas distribuciones angulares se muestran para el pico principal en la Figura 3.13 a los dos tiempos de retraso (0 y 400 fs). Al igual que se hiciera con la distribución angular medida para la excitación 0_0^0 , se ha empleado la ecuación (3.14) correspondiente a procesos de ionización a 2 fotones para ajustar las distribuciones angulares de la Figura 3.13. Los valores de los parámetros de anisotropía obtenidos para el canal de fotoionización principal han sido $\beta_2 = 0.39 \pm 0.01$

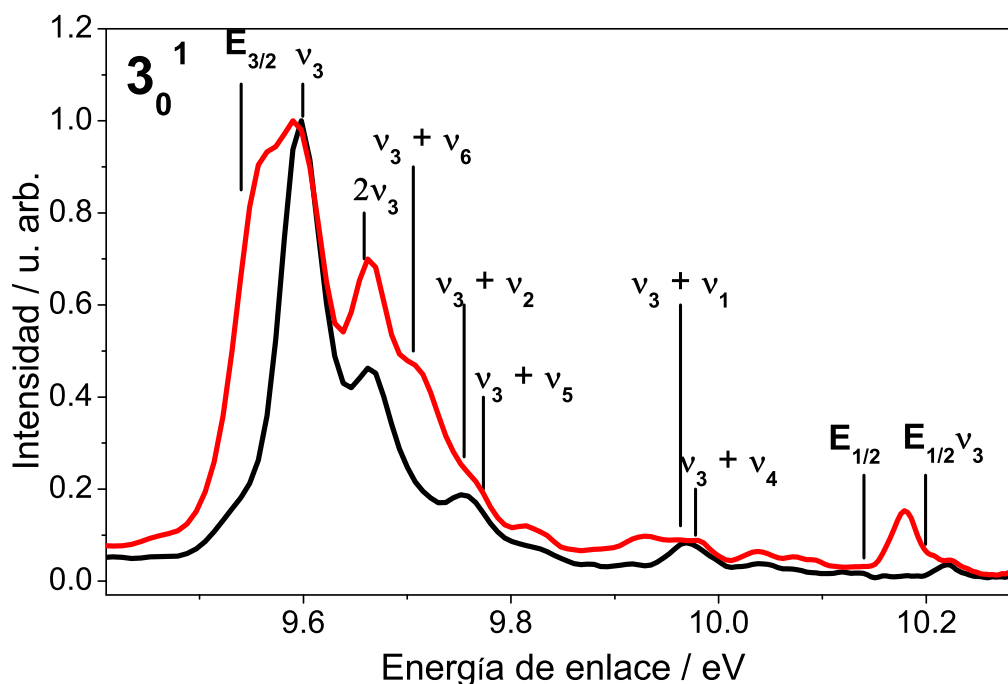


Figura 3.12: Energía de enlace de los fotoelectrones correspondientes a la excitación del CH_3I a la banda B a 199.2 nm (3_0^1) e ionización por un láser centrado a 304.5 nm. El tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda es de 0 fs (curva roja) y 400 fs (curva negra).

y $\beta_4 = -0.42 \pm 0.01$ a tiempo cero y $\beta_2 = 0.41 \pm 0.01$ y $\beta_4 = -0.22 \pm 0.01$ a 400 fs.

Para la determinación del tiempo de vida de predisociación del CH_3I en la banda B para las longitudes de onda de excitación de 201.2 nm (0_0^0) y 199.2 nm (3_0^1) se han adquirido imágenes a diferentes tiempos de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda, de tal manera que se pueda resolver temporalmente dicho proceso en la escala temporal de los femtosegundos. Las Figuras 3.14 y 3.15 muestran secuencias de imágenes invertidas por el método pBasex, obtenidas a distintos tiempos de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. Al igual que se hiciera en los experimentos con detección de iones, esta secuencia está extraída de un experimento típico que consta de 70 imágenes tomadas desde un tiempo de -1 ps hasta 20 ps para el nivel 0_0^0 y de 38 imágenes tomadas desde un tiempo de -2 ps hasta 43 ps para el nivel 3_0^1 .

Se va a describir en primer lugar la secuencia de imágenes que corresponde a la excitación con un láser de bombeo centrado a 201.2 nm (0_0^0). La imagen medida al tiempo de retraso 0 fs corresponde a una situación inmediatamente

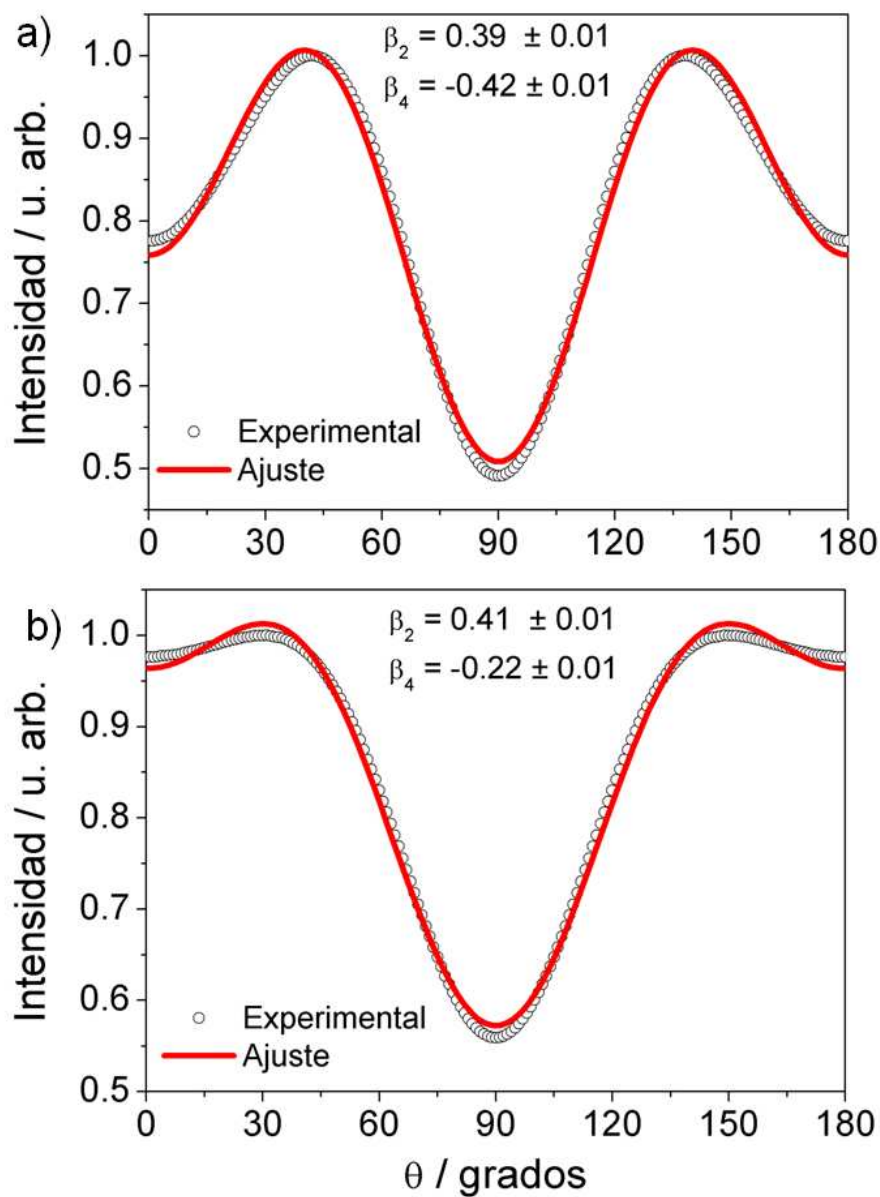


Figura 3.13: Distribución angular del pico principal, situado entre 9.3 eV y 9.65 eV y relacionado con la formación de los iones $\text{CH}_3\text{I}^+(\nu = 0)$ y $\text{CH}_3\text{I}^+(\nu_3 = 1)$, de la distribución de energía de los fotoelectrones de la fotoionización del CH_3I en la banda B a 199.2 nm (3_0^1) y detección mediante un láser centrado a 304.5 nm. El tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda es de 0 fs (a) y 400 fs (b). Los círculos son los datos experimentales y la curva el ajuste realizado a la ecuación (3.14). Se incluyen los valores obtenidos para los parámetros de anisotropía β_2 y β_4 con sus errores en cada caso.

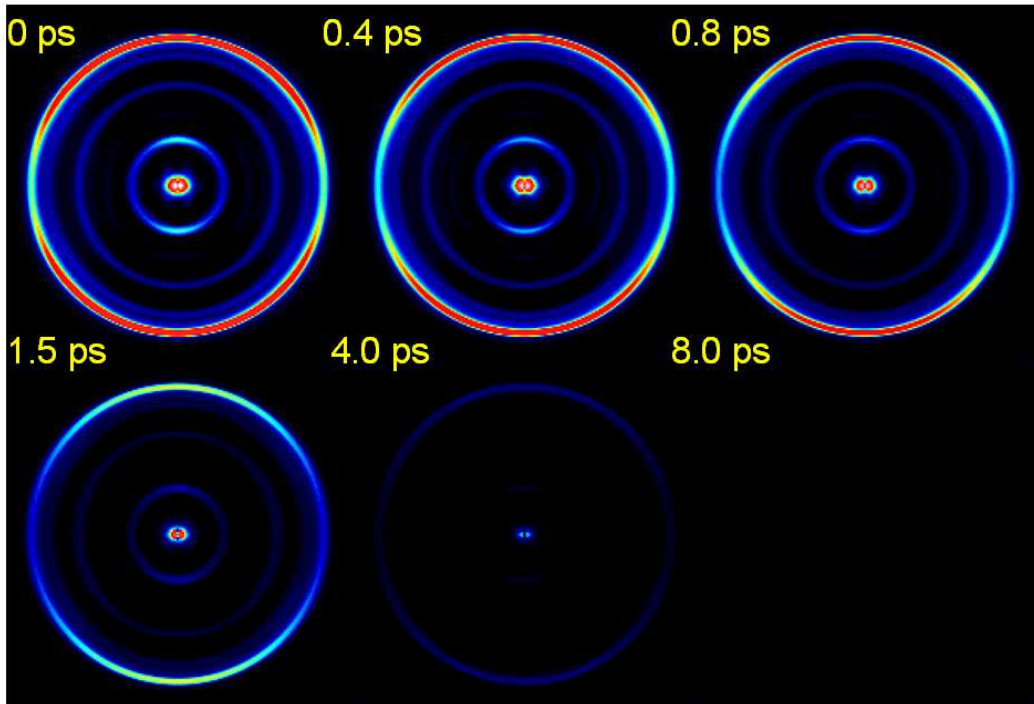


Figura 3.14: Secuencia de imágenes de fotoelectrones invertidas mediante el método *pBasex* en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de excitación (201.2 nm; 0_0^0) y ionización (304.5 nm). Como puede apreciarse, a medida que el tiempo de retraso se hace mayor van desapareciendo los anillos relacionados con la ionización del ión padre.

posterior a la excitación a la banda B ; por tanto, la población en la banda B es máxima y se observa una señal muy intensa formada por varios anillos. A medida que se retrasa la llegada del pulso láser de sonda respecto del pulso láser de bombeo, la señal de fotoelectrones disminuye, siguiendo un comportamiento temporal de tipo exponencial decreciente. A un tiempo de ≈ 5 ps, la reacción ya ha terminado. A tiempos largos las imágenes son débiles pero se aprecia la aparición de dos anillos más externos (no mostrados en la Figura 3.14), cuyo origen se discutirá en la sección 3.4.

La secuencia de imágenes correspondiente a la excitación a la banda 3_0^1 con un láser de bombeo centrado a 199.2 nm es similar en muchos aspectos a la correspondiente a la excitación a la banda 0_0^0 . Las mayores diferencias son la componente adicional que aparece en la zona temporal cercana al solapamiento y el tiempo de decaimiento; en este caso, los anillos tardan más tiempo en desaparecer y la situación asintótica se encuentra en torno a ≈ 15 ps.

La Figura 3.16 muestra una representación en forma de mapa bidimensional

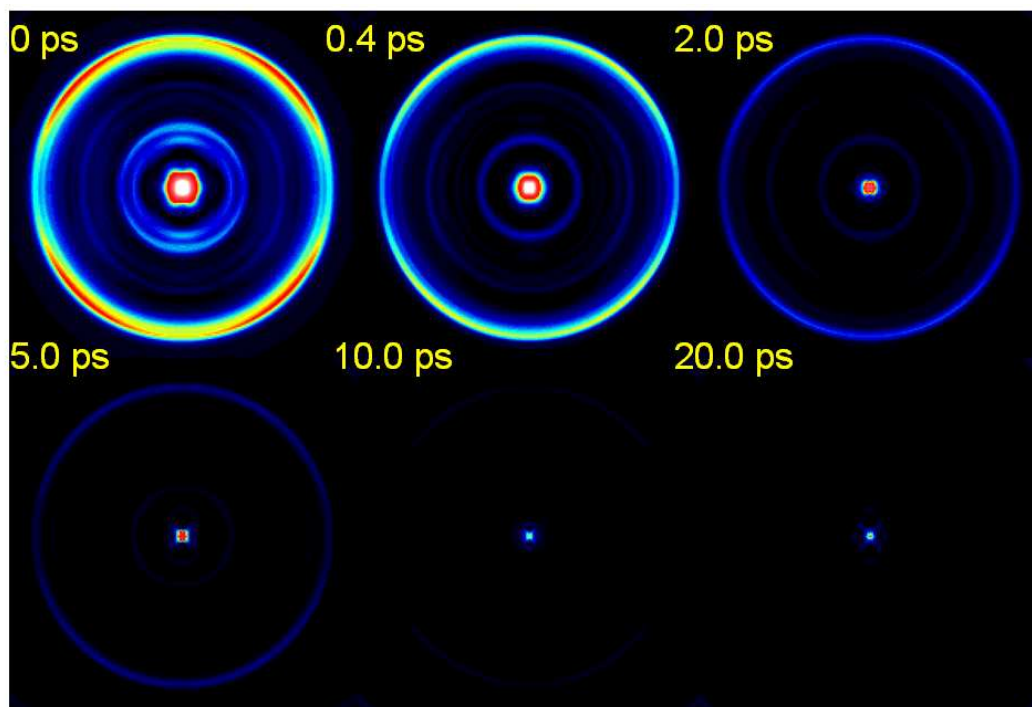


Figura 3.15: Secuencia de imágenes de fotoelectrones invertidas mediante el método *pBasex* en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de excitación (199.2 nm; 3_0^1) y ionización (304.5 nm). Como puede apreciarse, a medida que el tiempo de retraso se hace mayor van desapareciendo los anillos relacionados con la ionización del ión padre. En este caso se hacen visible anillos adicionales a tiempo cero.

de las distribuciones de energía de enlace en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda para la excitación a 201.2 nm (0_0^0). En esta representación se pueden apreciar las distintas componentes procedentes de la ionización de la molécula padre y cómo éstas evolucionan con el tiempo.

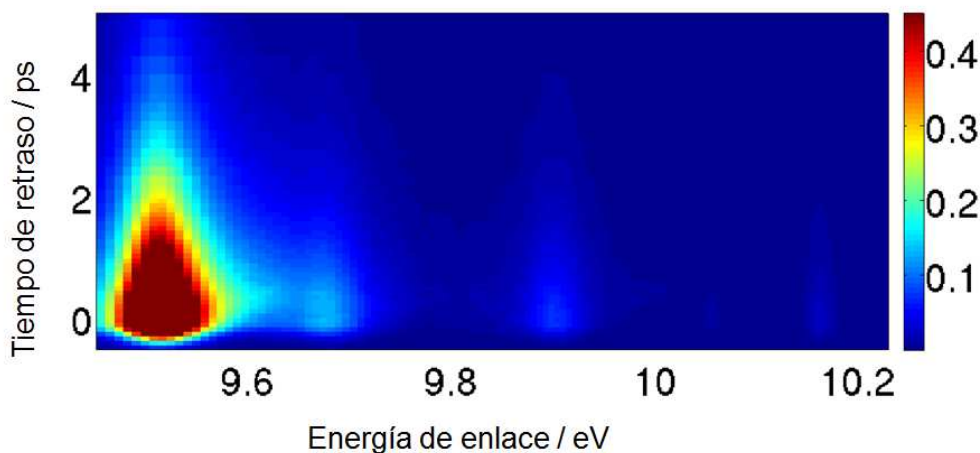


Figura 3.16: Mapa de contorno que representa la evolución con el tiempo de retraso de las distribuciones de energía de enlace de los fotoelectrones procedentes de la ionización del CH_3I obtenidas bombeando con pulsos láser centrados a 201.2 nm (0_0^0) y ionizando con pulsos láser centrados a 304.5 nm.

Como puede verse, a tiempos de retraso suficientemente negativos no se aprecia la existencia de señal en la Figura, lo cual es equivalente a la no existencia de anillos en las correspondientes imágenes. Cerca del solapamiento temporal, los picos relacionados con la ionización por el láser de sonda de las moléculas de CH_3I excitadas en la banda B aparecen muy intensos. A medida que aumenta el tiempo de retraso, los picos van desapareciendo, hasta volver a una situación sin anillos en las correspondientes imágenes; esta situación se alcanza después de ≈ 5 ps para la excitación al nivel 0_0^0 y tras ≈ 15 ps para la excitación al nivel 3_0^1 , tiempo al cual la disociación se ha completado.

Para la determinación de los tiempos de reacción del canal de fotodisociación es necesaria la integración de los picos de las distribuciones de energía de enlace de los fotoelectrones relacionados con el ión padre para cada tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. La Figura 3.17 muestra los transitorios obtenidos para los niveles 0_0^0 y 3_0^1 . Los transitorios de fotoelectrones han sido ajustados con una función exponencial decreciente convolucionada con una gaussiana que representa la anchura temporal de los láseres, según la ecuación (3.8). Los valores de tiempo de vida encontrados son 1.57 ± 0.20 ps y 4.30 ± 0.20 ps para los niveles 0_0^0 y 3_0^1 de la banda B , respectivamente,

confirmando los valores encontrados con detección de iones (1.50 ± 0.1 ps y 4.33 ± 0.2 ps).

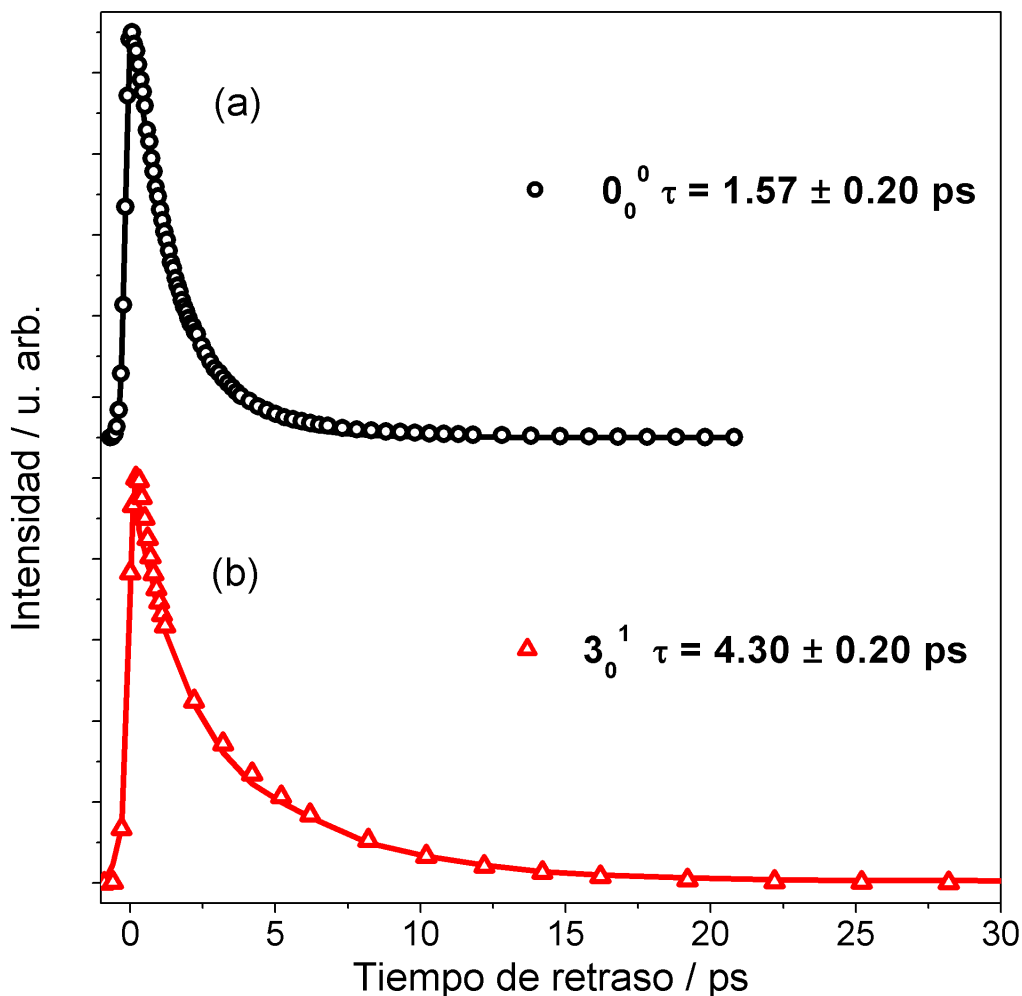


Figura 3.17: Transitorios de fotoelectrones relacionados con la molécula padre CH₃I⁺ tras la excitación del CH₃I en la banda B a 201.2 nm (0_0^0 , (a)) y 199.2 nm (3_0^1 , (b)) y detección a 304.5 nm. Los puntos son los datos experimentales y las curvas los ajustes obtenidos según la ecuación (3.8). Se indican los tiempos de vida con su error obtenidos en cada caso.

En resumen, en esta sección se han medido los valores del tiempo de vida para los niveles vibracionales de la banda B del CH₃I 0_0^0 (201.2 nm) y 3_0^1 (199.2 nm) y se han encontrado valores en el rango del picosegundo. Se ha analizado el proceso de ionización de las moléculas padre CH₃I; se ha mostra-

do cómo la excitación a un estado vibrónico de la banda B influye sobre los estados vibracionales del ión padre generado mediante un pulso láser centrado a 304.5 nm. Los tiempos obtenidos a través de la detección de CH_3I^+ y de fotoelectrones son compatibles, pero además se ha podido observar una componente rápida en el espectro de fotoelectrones en el caso de la excitación a 199.2 nm (3_0^1).

A continuación se presentarán los resultados más relevantes con respecto a la formación de los productos de la reacción, analizando, en primer lugar, los fragmentos libres I.

3.4. Detección del fragmento yodo

La segunda parte del estudio de la fotodisociación de CH₃I en la banda B ha consistido en la detección de los fragmentos libres I, tanto en su estado fundamental, I(²P_{3/2}), como en el estado espín-órbita excitado, I*(²P_{1/2}), mediante pulsos láser de ionización (sonda) centrados a 304.5 nm, a través de procesos de ionización multifotónica resonante (REMPI).

3.4.1. Metodología experimental

Se describe a continuación la metodología específica para la realización de los experimentos y el análisis de los mismos.

3.4.1.1. Detección de los fragmentos I y análisis de los transitorios

En la región cercana a 300 nm existe una serie de transiciones REMPI a dos fotones de los dos estados electrónicos del yodo I(²P_{3/2}) y I*(²P_{1/2}) [35]. La longitud de onda del láser de sonda empleada en este estudio (304.5 nm) se consigue a partir del cuarto armónico del haz señal del amplificador óptico paramétrico (OPA) sintonizado a 1218 nm. Centrando el láser de sonda a la longitud de onda de 304.5 nm (FWHM ≈ 1.7 nm) se detecta de manera resonante tanto el fragmento I(²P_{3/2}), por REMPI (2+1) a través de los tres estados intermedios 6p⁴P_{1/2}, 6p⁴D_{7/2} y 6p⁴D_{1/2}, como el fragmento I*(²P_{1/2}), por REMPI (2+1) a través de transiciones a los estados 6p⁴D_{1/2} y 6p⁴P_{3/2}. Se recogen en la Tabla 3.4 las transiciones que se han utilizado en este trabajo. La Figura 3.18 muestra el espectro REMPI de I(²P_{3/2}) y I*(²P_{1/2}) obtenido tras la fotodisociación del CH₃I a 266 nm, medido por Eppink y Parker [35].

Estado del Yodo	$\lambda_{sonda}/\text{nm}$	Estado intermedio	Fuerza de línea de dos fotones
I(² P _{3/2})	303.68	6p ⁴ P _{1/2}	4.37
I*(² P _{1/2})	304.02	6p ⁴ D _{1/2}	0.90
I(² P _{3/2})	304.55	6p ⁴ D _{7/2}	5.18
I(² P _{3/2})	304.67	6p ⁴ D _{1/2}	1.00
I*(² P _{1/2})	305.57	6p ⁴ P _{3/2}	2.00

Tabla 3.4: Líneas del espectro REMPI (2+1) para I(²P_{3/2}) y I*(²P_{1/2}). Los datos han sido tomados de la Ref [35].

En los experimentos realizados, un primer pulso de ≈ 200 nm excita el CH₃I desde su estado fundamental hasta el estado electrónico ligado de la banda B, desde el cual se produce el cruce no adiabático con los estados disociativos de

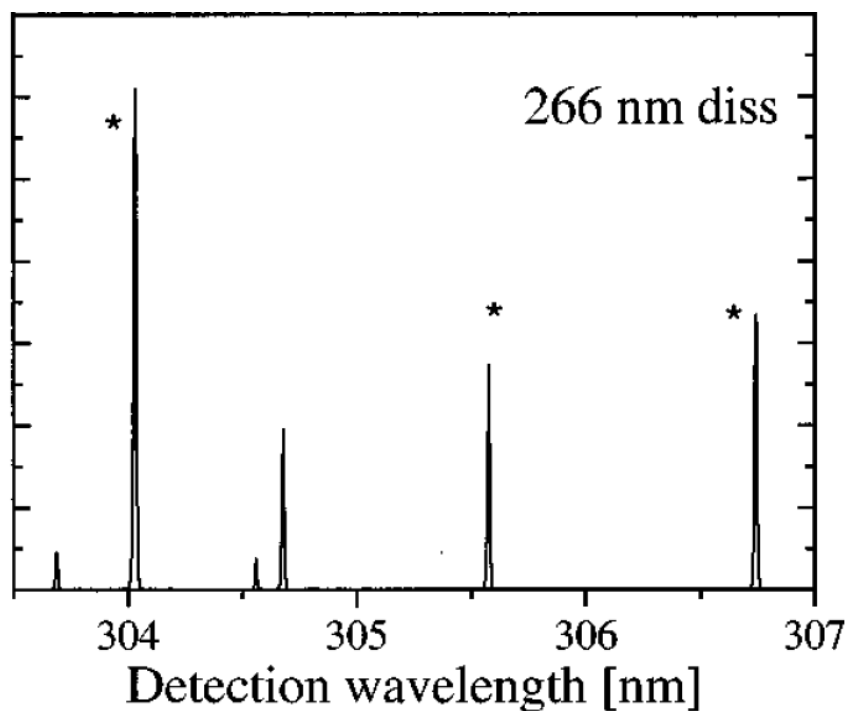


Figura 3.18: Espectro REMPI (2+1) para $I(^2P_{3/2})$ y $I^*(^2P_{1/2})$ (las líneas indicadas con un asterisco corresponden al $I^*(^2P_{1/2})$) procedente de la fotodisociación de CH_3I a 266 nm. Tomado de la Ref [35].

la banda A , dando lugar a los fragmentos libres CH_3 y I . Se puede resolver en tiempo la disociación de CH_3I , detectando de manera resonante los fragmentos $I(^2P_{3/2})$ y $I^*(^2P_{1/2})$ procedentes de la disociación con un láser de sonda sintonizado a 304.5 nm. Puede apreciarse el mecanismo mencionado en la Figura 3.19

Las moléculas excitadas en la banda B tienen una cierta probabilidad $1/\tau$ de pasar a la banda A . El cruce no adiabático de la banda B a los estados de la banda A sigue una cinética de primer orden. Considerando ahora que la dinámica de la disociación en los estados disociativos de la banda A no puede resolverse debido a su rapidez (tiempo de disociación del orden de decenas de fs), la concentración en fragmentos libres I viene dada por

$$[I](t) = [I]^f (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \times H(t) \quad (3.15)$$

donde $[I](t)$ es la concentración de fragmentos libres I procedentes de la pre-disociación a través de la banda B en el tiempo t , $[I]^f$ es la concentración final, $1/\tau$ es la probabilidad para las moléculas de CH_3I de pasar el cruce no adiabático y $H(t)$ es la función escalón (*heaviside*). La respuesta sería, en este

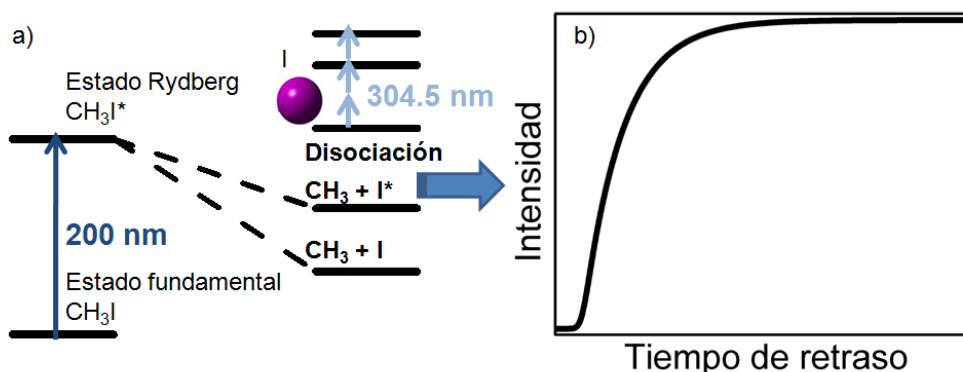


Figura 3.19: (a) Esquema de los niveles del CH₃I y del mecanismo de detección empleado para la medida de los fragmentos I(²P_{3/2}) y I*(²P_{1/2}). (b) Señal esperada en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo (≈200 nm) y sonda (304.5 nm).

caso, del tipo $1 - e^{-\frac{t-t_0}{\tau}}$, en lo sucesivo llamado “exponencial creciente”. Teniendo en cuenta la duración de los pulsos láser empleados, la señal medida es de tipo exponencial creciente en convolución con la correlación cruzada de los láseres, como se muestra en la Figura 3.19. El transitorio de los fragmentos libres I se ajusta mediante la convolución de una respuesta molecular, que se modela con una función exponencial creciente, con la señal de correlación cruzada de los pulsos láser, modelizada con una gaussiana de anchura temporal $\tau_c = 400$ fs según:

$$S = Ae^{-4 \ln 2 \left(\frac{t-t_0}{\tau_c}\right)^2} \otimes [(1 - e^{-\frac{t-t_0}{\tau}}) \times H(t - t_0)] \quad (3.16)$$

donde τ es el tiempo de vida de las moléculas en la banda B, t_0 es el tiempo cero y τ_c es la correlación cruzada de los pulsos láser.

Eligiendo adecuadamente la posición de la línea de retardo, el láser de ionización centrado en este experimento a 304.5 nm puede llegar a la zona de interacción antes, durante o tras el proceso de excitación, de modo que este proceso pueda ser seguido en función del tiempo. Experimentalmente, la medida consiste entonces en registrar la señal de ionización de I⁺ en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. Para ello, se selecciona de manera adecuada una puerta temporal en el detector MCP y se graban imágenes con la cámara CCD para diferentes tiempos de retraso. Los pasos se han elegido en función de la dinámica temporal de la fotodisociación y se han obtenido transitorios cuyo paso durante el solapamiento temporal y el primer picosegundo es pequeño, de 100 fs, y este se ha ido incrementado poco a poco hasta un valor de 1 ps a tiempos mayores.

3.4.1.2. Análisis de las imágenes de yodo y fotoelectrones

La información relevante sobre el proceso de fotodisociación se encontrará en la estructura de las imágenes. La señal detectada se ve en forma de anillos cuyo radio está relacionado con la energía cinética de los fragmentos y la distribución angular con el eje preferente de disociación de las moléculas excitadas. Supondremos despreciable en estas secciones la energía cinética que adquiere el átomo de I en el proceso de ionización.

Se pueden estimar los valores esperados de energía disponible (E_{disp}), de energía traslacional total (E_T) y de energía cinética de los fragmentos $I(^2P_{3/2})$ y $I(^2P_{1/2})$ (E_T^I) a partir de las siguientes ecuaciones:

$$E_{disp} = h\nu - D_0 \quad (3.17)$$

$$E_T = E_{disp} - E_{SO}^I - E_{int}^{CH_3} \quad (3.18)$$

$$E_T^I = \frac{m_{CH_3}}{m_{CH_3I}} E_T \quad (3.19)$$

donde m_{CH_3} es la masa del fragmento CH_3 , m_{CH_3I} es la masa de la molécula de CH_3I , E_{SO}^I es la energía de desdoblamiento espín-órbita del yodo, en el caso de producirse $I(^2P_{1/2})$ ($E_{SO}^I = 0.943$ eV [35, 36]) y $E_{int}^{CH_3}$ es la energía interna de los fragmentos metilo, esto es, la energía rotacional y vibracional. Se recogen en la Tabla 3.5 los valores de energía de excitación $h\nu$, E_T para $E_{int}^{CH_3} = 0$ eV (metilo en estado fundamental) y E_T^I .

Banda de excitación	$\lambda_{excitación}$ / nm	$h\nu$ / eV	E_T (canal I) / eV	E_T (canal I*) / eV	$E_T^{I(^2P_{3/2})}$ / eV	$E_T^{I(^2P_{1/2})}$ / eV
0_0^0	201.2	6.16	3.75	2.81	0.396	0.297
2_0^1	196.7	6.22	3.89	2.95	0.411	0.312
3_0^0	199.2	6.30	3.81	2.87	0.403	0.303

Tabla 3.5: Energía del fotón, cinética total y del fragmento I esperada para $I(^2P_{3/2})$ y $I(^2P_{1/2})$ a las distintas longitudes de onda de excitación.

La detección de átomos de yodo en ambos canales $I(^2P_{1/2}) + CH_3$ y $I(^2P_{3/2}) + CH_3$, implica la detección de fragmentos I cuyos co-fragmentos CH_3 se encuentran tanto en el estado vibracional fundamental como vibracional y rotacionalmente excitados. Esto implica que existe una distribución de energías cinéticas, de modo que los picos de I son más anchos que los correspondientes picos en las distribuciones de los fragmentos CH_3 seleccionados vibracionalmente. Se recogen en la Tabla 3.6 los valores de energía de los distintos modos normales de vibración del CH_3 .

Modo vibracional	Energía / meV	$\frac{m_{CH_3}}{m_{CH_3I}}$ Energía / meV
ν_1	372.5	39.3
ν_2	75.1	7.9
ν_3	391.8	41.4
ν_4	173.7	18.4

Tabla 3.6: Energía de los modos normales de vibración del co-fragmento CH₃ y pesada con el factor de masas. Tomado de la página web del NIST [37].

Con respecto a las imágenes de fotoelectrones procedentes de la ionización de átomos de yodo, el láser de sonda centrado a 304.5 nm produce mayoritariamente 3 tipos de fotoelectrones cuya energía es 1.00, 1.80 y 1.87 eV correspondiente a los canales de fotoionización $I(^2P_{3/2}) \rightarrow I^+(^3P_2)$, $I^*(^2P_{1/2}) \rightarrow I^+(^3P_1)$ y $I^*(^2P_{1/2}) \rightarrow I^+(^1D_2)$, respectivamente.

3.4.1.3. Resolución del aparato

Se analizan a continuación las distintas causas de pérdida de resolución:

- **Anchura de línea de los láseres de femtosegundos:** al igual que en el apartado 3.3.1.3, el ensanchamiento de los picos de fotoelectrones viene dado por la anchura del láser de sonda que es ≈ 22 meV. La distribución de energía cinética de los iones no se ve afectada por la anchura del láser de sonda, ya que toda la energía sobrante del proceso de ionización se canaliza en energía cinética de los electrones y la pérdida de resolución para los iones es nula.
- **Energía traslacional inicial de las moléculas del haz molecular:** la distribución de energía de las moléculas del haz molecular se transmite a los fragmentos en función del factor de masa; por tanto, cuanto mayor sea la masa del fragmento, mayor será la influencia de este parámetro. Es especialmente importante en el fragmento I (≈ 50 meV). Este ensanchamiento se producirá en la dirección del gradiente de velocidad del haz molecular, que, en nuestro caso, es la misma que la dirección del eje de polarización de los láseres.
- **Tamaño de un evento (llegada de un ión o de un electrón) en el detector:** Un ión o un electrón que llega sobre el sistema detector MCP-pantalla de fósforo-cámara CCD produce una mancha de ≈ 3 píxeles, lo que provoca una pérdida de resolución. En el caso de los fragmentos yodo, teniendo en cuenta que el radio de los anillos es ≈ 50 píxeles para una energía cinética de ≈ 0.30 eV, este factor producirá un ensanchamiento

del orden de ≈ 36 meV. Para la detección de los fotoelectrones, tendremos una pérdida de resolución del orden de ≈ 60 meV.

- **Excitación vibracional y rotacional de los cofragmentos:** de igual forma que en el apartado 3.3.1.3, para temperaturas rotacionales de los fragmentos metilo de 300 K y teniendo en cuenta el factor de masa, esto conduce a un ensanchamiento del orden de ≈ 2 meV para iones de yodo y nulo para fotoelectrones.

La resolución en este caso viene limitada por la energía traslacional inicial de las moléculas del haz molecular y el tamaño de un evento en el detector, y tiene un valor de ≈ 40 -50 meV para iones y ≈ 60 meV para fotoelectrones.

Si bien podría pensarse que, en los experimentos de detección de yodo, donde la resolución viene limitada por el tamaño de un evento en el detector, una solución posible para aumentar la resolución consistiría en bajar los voltajes de las lentes electrostáticas con el fin de aumentar el radio de los anillos, no se ha empleado esta metodología por dos inconvenientes resultantes de esta bajada de voltajes: en primer lugar, como las moléculas del haz molecular tienen una determinada velocidad, el centro de las imágenes se desplaza al bajar dichos voltajes y, en el caso de que se desee conseguir un anillo suficientemente grande para tener buena resolución, los iones se escapan de la zona donde se encuentra el detector; por otra parte, el hecho de expandir la señal de iones I^+ sobre un mayor número de píxeles de la cámara implica que la sensibilidad se reduzca, es decir, la relación señal-ruido disminuye, lo cual dificulta el análisis posterior de las imágenes. Por tanto, en estos experimentos, se han mantenido los voltajes a 5200 V y ≈ 3950 V para las placas repulsora y extractora, respectivamente.

Del valor estimado de la resolución, concluimos que, en las imágenes de iones de yodo, se podrán resolver modos vibracionales de CH_3 cuya energía relativa en el yodo es superior a este límite; esto es, los modos normales de vibración ν_1 (39.3 meV) y ν_3 (41.4 meV). Al contrario, los modos ν_2 (7.9 meV) y ν_4 (18.4 meV) van a contribuir a ensanchar los anillos de yodo sin que se pueda resolver la distribución vibracional en estos modos. En el caso de los fotoelectrones, los dos picos localizados en la zona de ≈ 1.8 eV (1.8 eV para la ionización del yodo en el estado fundamental y 1.87 eV para la ionización del yodo en el estado espín-órbita excitado) podrán difícilmente estar resueltos.

3.4.2. Resultados con detección de iones

En este apartado se presentan los resultados más relevantes obtenidos por cartografía de velocidades con imágenes de iones de yodo detectados por medio de pulsos láser de femtosegundos de sonda centrados a 304.5 nm.

La Figura 3.20 muestra imágenes invertidas del átomo de yodo medidas para un tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda de 5 ps y excitación a las bandas 0_0^0 ($\lambda_{\text{bombeo}} = 201.2 \text{ nm}$) y 2_0^1 ($\lambda_{\text{bombeo}} = 196.7 \text{ nm}$) y de 30 ps para la excitación a la banda 3_0^1 ($\lambda_{\text{bombeo}} = 199.2 \text{ nm}$) (condición asintótica).

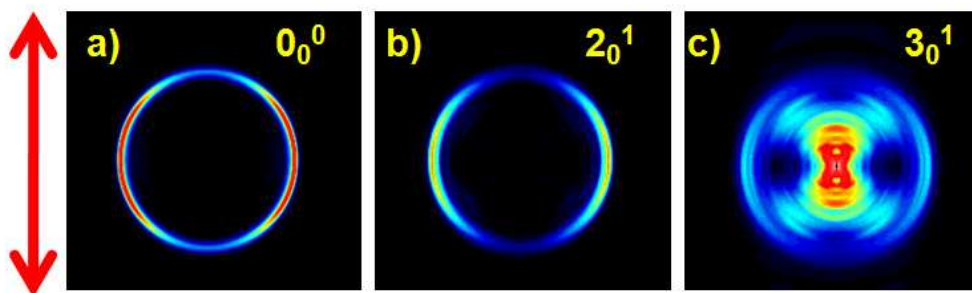


Figura 3.20: Imágenes invertidas mediante el método *pBasex* de los fragmentos *I* formados en el proceso de fotodisociación del CH₃I tras la excitación al nivel (a) 0_0^0 ($\lambda_{\text{bombeo}} = 201.2 \text{ nm}$), (b) 2_0^1 ($\lambda_{\text{bombeo}} = 196.7 \text{ nm}$) y (c) 3_0^1 ($\lambda_{\text{bombeo}} = 199.2 \text{ nm}$) de la banda B y detectados mediante REMPI (2+1) a 304.5 nm. Las imágenes han sido tomadas a un tiempo de retraso asintótico (véase el texto para más detalles). La doble flecha indica la dirección de polarización de los láseres de bombeo y sonda.

De las imágenes presentadas, cabe destacar las siguientes observaciones:

- En las tres imágenes se observa un anillo ancho e intenso que, como se verá más adelante, se puede asignar, por su energía cinética, al canal de fotodisociación $\text{CH}_3 + \text{I}^*(^2P_{1/2})$. Si bien no se puede rechazar de forma absoluta la presencia de una contribución relacionada con el canal de fotodisociación $\text{CH}_3 + \text{I}(^2P_{3/2})$, podemos concluir de las imágenes que el rendimiento cuántico Φ^* , definido en la ecuación 3.1, es cercano a la unidad.
- La señal de los fragmentos yodo aparece preferentemente en el eje perpendicular al eje de polarización del láser que se indica con la doble flecha roja; este resultado confirma el carácter perpendicular de la transición desde el estado fundamental al estado Rydberg 3R_1 de la banda B con un fotón de $\approx 200 \text{ nm}$.
- El nivel de señal obtenido para las transiciones 0_0^0 y 2_0^1 es muy superior al obtenido para la transición 3_0^1 . Esto está relacionado con la muy inferior probabilidad de absorción de esta última, como se deduce del espectro

mostrado en la Figura 3.2. Debido a ello, son detectables en la parte central de la imagen correspondiente a la transición 3_0^1 contribuciones adicionales relacionadas con ionización disociativa.

Empezaremos por asignar el anillo observado en las imágenes a un canal de fotodisociación. La integración angular de las imágenes invertidas permite obtener la distribución de velocidades de los fragmentos yodo, en unidades de píxeles de la cámara. El calibrado que permite obtener valores de energía cinética a partir de píxeles fue descrito en el apartado 2.2.3.3. La Figura 3.21 muestra las distribuciones de energía cinética del átomo I en el centro de masas (CM) ionizado resonantemente a 304.5 nm, correspondientes a las imágenes de las Figuras 3.20.

Los peines indican las energías esperadas para los diferentes niveles de excitación vibracional del co-fragmento CH_3 . La asignación realizada confirma la presencia mayoritaria de $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ y el rendimiento cuántico cercano a 1. En las distribuciones de energía cinética de los fragmentos I tras la excitación a 201.2 nm (0_0^0) y 196.7 nm (2_0^1), la parte derecha del pico que sobrepasa la energía disponible máxima puede explicarse por la resolución del aparato en estos experimentos (≈ 36 meV en el eje perpendicular al eje de polarización del láser). La distribución de energía cinética para la excitación a 199.2 nm (3_0^1), sin embargo, parece tener una cierta contribución del canal que da lugar a $\text{I}(^2P_{3/2})$ en correlación con co-fragmentos CH_3 en modos vibracionales excitados ($\nu_1 \geq 1$). No obstante, por falta de resolución en los experimentos donde se detectan los fragmentos yodo, no pueden apreciarse con claridad las posibles contribuciones debidas a $\text{I}(^2P_{3/2})$, puesto que los distintos picos procedentes de los canales $\text{CH}_3(\nu_1 \geq 2) + \text{I}(^2P_{3/2})$ solapan con las contribuciones de $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ en la distribución de energía cinética, como puede verse en la Figura 3.21(c). Por otra parte, en todas las medidas, los picos de yodo son relativamente anchos, lo cual evidencia que la distribución de población vibracional de los fragmentos CH_3 es bastante caliente. Se puede obtener información cualitativa sobre las distribuciones de población vibracional de los metilos para cada longitud de excitación: la distribución de energía cinética para la excitación a la banda 0_0^0 ($\lambda_{\text{bombeo}} = 201.2$ nm) está localizada de forma muy mayoritaria en la zona de los niveles $\nu = 0$ y $\nu_2 = 1-2$, mientras que para las excitaciones a las bandas 2_0^1 ($\lambda_{\text{bombeo}} = 196.7$ nm) y 3_0^1 ($\lambda_{\text{bombeo}} = 199.2$ nm), puede observarse una proporción importante de los fragmentos I cuyos co-fragmentos CH_3 se encuentran en los modos de vibración ν_1 y ν_2 y sus bandas de combinación $\nu_1\nu_2$. Se produce, por tanto, un cambio importante en el contenido de energía interna de los productos finales CH_3 en función de la longitud de onda de excitación. Todos estos resultados se confirmarán en los experimentos con detección resonante de los fragmentos metilo (sección 3.5).

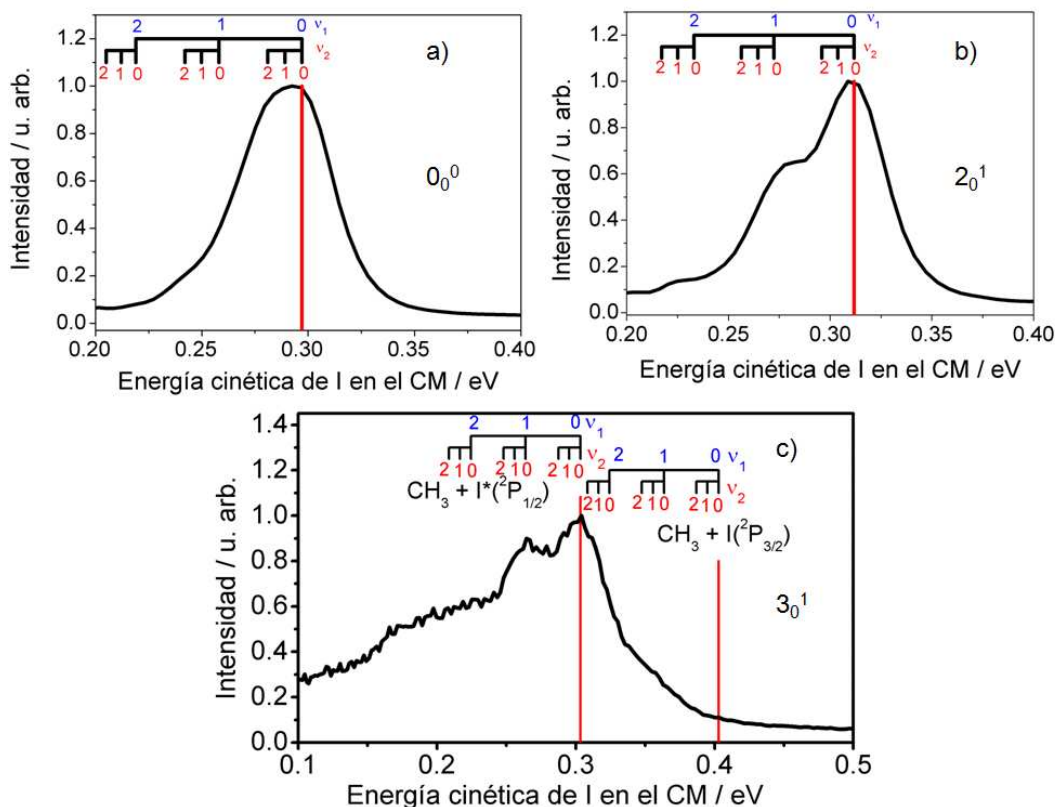


Figura 3.21: Distribución de energía cinética de I en el centro de masas correspondiente a la fotodisociación de CH₃I en la banda B a (a) 201.2 nm (0_0^0), (b) 196.7 nm (2_0^1) y (c) 199.2 nm (3_0^1) y detección por REMPI (2+1) a 304.5 nm. Se indica la asignación de los distintos picos observados en la distribución a los canales de fotodisociación correspondientes. Las líneas verticales indican la energía disponible máxima para los canales CH₃ + I(²P_{3/2}) y CH₃ + I*(²P_{1/2}). Los peines corresponden a los distintos estados vibracionales del co-fragmento CH₃ en los modos ν_1 y ν_2 . Nótese que en la distribución c) se han incluido los peines de los modos vibracionales del co-fragmento CH₃ para el canal CH₃ + I(²P_{3/2}).

Como segunda información extraíble de los datos experimentales, analizamos a continuación la distribución de fragmentos en función del ángulo para la situación temporalmente asintótica. La integración radial de las imágenes invertidas de la Figura 3.20 a lo largo del radio correspondiente al anillo permite obtener la distribución angular del fragmento I. Estas distribuciones angulares se muestran en la Figura 3.22. Para una transición de un fotón con luz linealmente polarizada, como sucede en este caso, la dependencia angular puede

expresarse según la ecuación [34]:

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \theta)] \quad (3.20)$$

donde β es el parámetro de anisotropía, que puede alcanzar un valor máximo de $\beta = 2$ para una transición puramente paralela y mínimo de $\beta = -1$ para una transición puramente perpendicular. En el caso de que el fragmento atómico apareciese alineado, habría que considerar términos adicionales en la ecuación (3.20); en concreto, los parámetros de anisotropía β_2 , β_4 y β_6 y los polinomios de Legendre de segundo, cuarto y sexto orden, P_2 , P_4 y P_6 si adicionalmente la detección es por REMPI (2+1) [38]. Sin embargo, en este caso estamos detectando $I^*(^2P_{1/2})$ con $M_J = \pm 1/2$ y este fragmento no puede estar alineado (ni orientado) con luz linealmente polarizada, puesto que las poblaciones de los niveles $M_J = +1/2$ y $M_J = -1/2$ deben ser iguales. En el caso de los fragmentos $I(^2P_{3/2})$ con $M_J = \pm 3/2$, sí podría haber alineamiento, pero en estos experimentos no se observa este fragmento, y si aparece en la transición 3_0^1 , es de forma minoritaria.

Los círculos de la Figura 3.22 corresponden a la distribución angular experimental y la línea continua al ajuste según la expresión para $I(\theta)$ de la ecuación (3.20). Los valores para el parámetro de anisotropía obtenidos del ajuste en cada caso han sido $\beta = -0.50 \pm 0.1$, $\beta = -0.60 \pm 0.1$ y $\beta = -0.62 \pm 0.1$ para las transiciones 0_0^0 (201.2 nm), 2_0^1 (196.7 nm) y 3_0^1 (199.2 nm), respectivamente. Los valores encontrados confirman que la transición a la banda B es de carácter perpendicular. Sin embargo, no corresponden al valor máximo esperado ($\beta = -1$) para una transición perpendicular pura.

Discutiremos ahora los valores asintóticos del parámetro de anisotropía β encontrados experimentalmente. En el caso de procesos predisociativos, la ruptura del enlace no es instantánea. En estos casos, si el tiempo de vida del estado excitado, τ , es similar al periodo rotacional de la molécula, τ_{rot} , se puede emplear un tratamiento clásico de la rotación de las moléculas y puede evaluarse el parámetro de anisotropía β [9]:

$$\beta(\omega, \tau) = \beta(0) \frac{1 + (\omega\tau)^2}{1 + 4(\omega\tau)^2} \quad (3.21)$$

donde $\beta(0) = -1$ en el caso de una transición perpendicular pura, τ es el tiempo de vida de las moléculas en el estado predisociativo y ω es la velocidad angular de la molécula excitada tal que $E_{rot} = \frac{I_b \omega^2}{2}$, siendo I_b el momento de inercia principal de rotación C-I ($I_b = 111.8 \times 10^{-47}$ kg.m²) [23] y E_{rot} la energía rotacional.

La distribución angular se escribe, por tanto:

$$I(\theta) = \int_0^\infty B(\omega, T_{rot}) \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta(\omega, \tau) P_2(\cos \theta)] d\omega \quad (3.22)$$

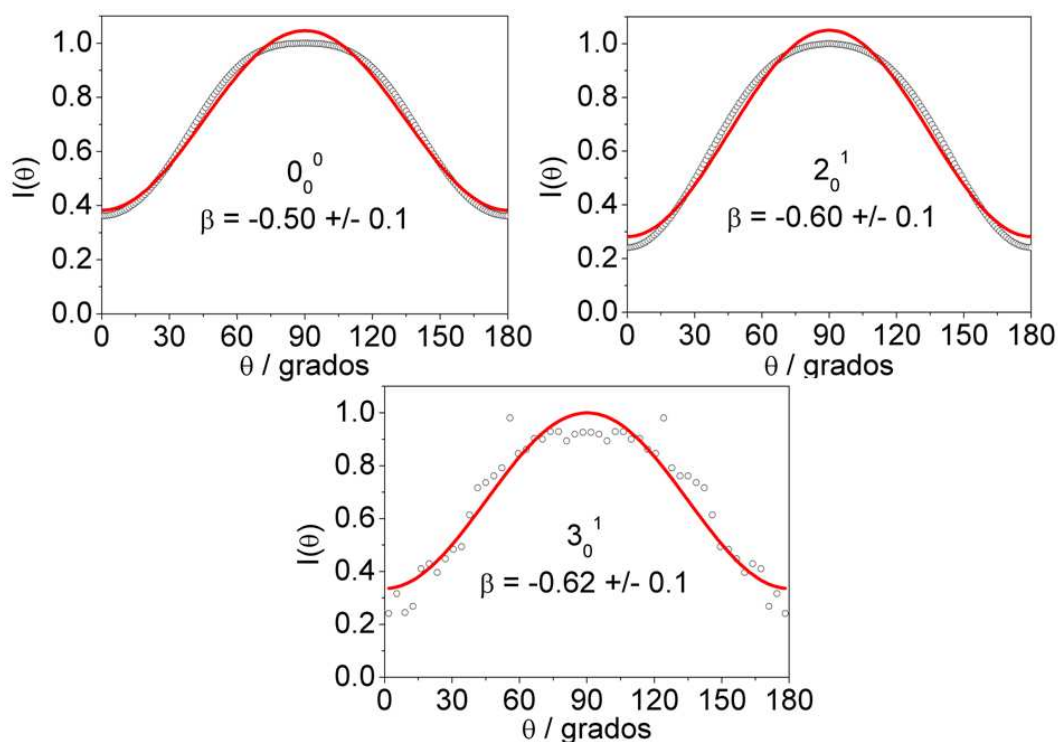


Figura 3.22: Distribución angular de I correspondiente a la fotodisociación de CH₃I en la banda B a (a) 201.2 nm (0_0^0), (b) 196.7 nm (2_0^1) y (c) 199.2 nm (3_0^1) y detección por REMPI ($2+1$) a 304.5 nm. El tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda ha sido elegido de tal forma que nos encontremos en la situación asintótica. Los círculos son los datos experimentales y las curvas los ajustes de los datos experimentales, obtenidos de acuerdo con la ecuación 3.20.

donde $B(\omega, T_{rot})$ es la distribución de Boltzmann, con el parámetro T_{rot} que corresponde a la temperatura rotacional asociada a las moléculas en la banda B. Como los valores de los tiempos de vida son conocidos, a partir de la medida de la anisotropía asintótica podemos obtener una estimación de la energía rotacional de la molécula excitada. Teniendo en cuenta este modelo, se han encontrado estimaciones de las temperaturas rotacionales de las moléculas de ≈ 60 K, ≈ 50 K y ≈ 1.4 K para la excitación a los niveles 0_0^0 ($\lambda_{bombeo} = 201.2$ nm), 2_0^1 ($\lambda_{bombeo} = 196.7$ nm) y 3_0^1 ($\lambda_{bombeo} = 199.2$ nm), respectivamente. Si bien los dos primeros valores de temperatura rotacional podrían entenderse como la temperatura rotacional del haz molecular (60 y 50 K), el valor encontrado para el nivel 3_0^1 (199.2 nm) está en total desacuerdo con esta interpretación. Los valores experimentales de β no pueden explicarse totalmente por el grado de excitación rotacional de las moléculas de partida. Analizaremos esta cuestión

en la sección de Discusión.

Describiremos ahora el estudio en función del tiempo. Para la determinación del tiempo de vida de predisociación del CH_3I en la banda B para las longitudes de onda de fotólisis de 201.2 nm (0_0^0), 196.7 nm (2_0^1) y 199.2 nm (3_0^1), se han adquirido imágenes del átomo de I a diferentes tiempos de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda, de tal manera que se pueda resolver temporalmente dicho proceso en la escala de los femtosegundos. Las Figuras 3.23, 3.24 y 3.25 muestran secuencias de imágenes invertidas por el método pBasex, obtenidas a distintos tiempos de retraso entre los pulsos láser de bombeo (201.2 nm, 196.7 nm y 199.2 nm, respectivamente) y sonda. Estas secuencias de imágenes están extraídas de experimentos típicos que constan de 70 imágenes tomadas desde un tiempo de -1 ps hasta 20 ps para los niveles 0_0^0 y 2_0^1 , y de 38 imágenes tomadas desde un tiempo de -2 ps hasta 43 ps para el nivel 3_0^1 .

Se va a describir en primer lugar la secuencia de imágenes que corresponde a la excitación con un láser de bombeo centrado a 201.2 nm (0_0^0 , Figura 3.23). La imagen correspondiente al tiempo de retraso de cerca de 200 fs corresponde a una situación donde las moléculas acaban de ser excitadas a la banda B ; por tanto, pocas moléculas han podido atravesar el cruce no adiabático para luego disociarse y la señal en el anillo de yodo es débil. Cabe destacar que la señal es muy anisotrópica y los fragmentos aparecen en el eje perpendicular al eje de polarización de láser de bombeo. Otra característica de esta imagen es la presencia de una señal de iones sin estructura a velocidades o energías cinéticas relativamente bajas, en el centro de la imagen; esta señal se asigna a procesos de ionización disociativa del ión CH_3I^+ en fragmentos CH_3 y I^+ por absorción de un fotón de 201.2 nm y dos fotones de 304.5 nm. Esta señal de iones I^+ que aparece en el centro de las imágenes no perturba el análisis del anillo externo relacionado con la predisociación del CH_3I en la banda B . A medida que se retrasa la llegada del pulso láser de sonda respecto del pulso láser de bombeo, la señal del anillo de yodo aumenta y su anisotropía cambia en función del tiempo, haciéndose este cada vez más isotrópico; por otra parte, la señal de ionización disociativa en el centro de las imágenes desaparece, siguiendo un comportamiento temporal de tipo exponencial decreciente idéntico a la señal del ión padre. A un tiempo de ≈ 5 ps, la reacción ya ha terminado y se puede observar la situación asintótica; esto es, la forma de la imagen no cambia al aumentar más el tiempo de retraso entre los dos láseres. La secuencia de imágenes correspondiente a la excitación con un láser de bombeo a 196.7 nm (banda 2_0^1) es similar a la anterior y se muestra en la Figura 3.24.

La secuencia de imágenes correspondiente a la excitación con un láser de bombeo a 199.2 nm (3_0^1), que se muestra en la Figura 3.25, presenta cambios

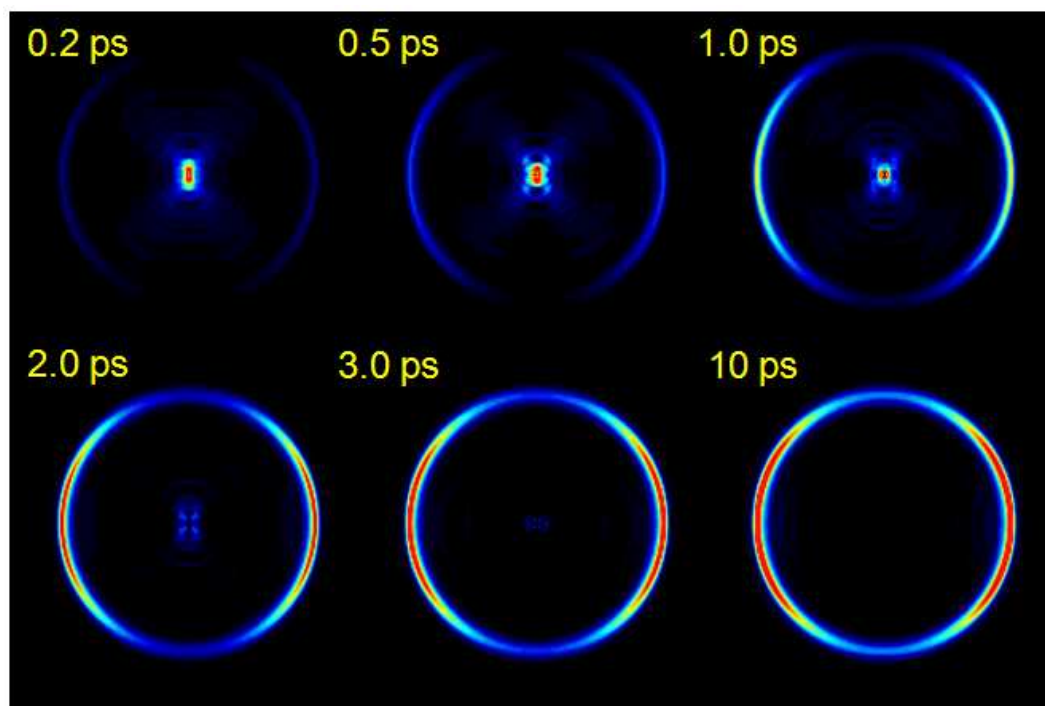


Figura 3.23: Secuencia de imágenes de los fragmentos I invertidas mediante el método p Basex en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de fotodisociación (201.2 nm; 0_0^0) y ionización (304.5 nm). Como puede apreciarse, a medida que el tiempo de retraso se hace mayor comienza a aparecer el anillo anisotrópico característico del proceso de predissociación del CH₃I en la banda B correspondiente al canal CH₃ + I*($^2P_{1/2}$).

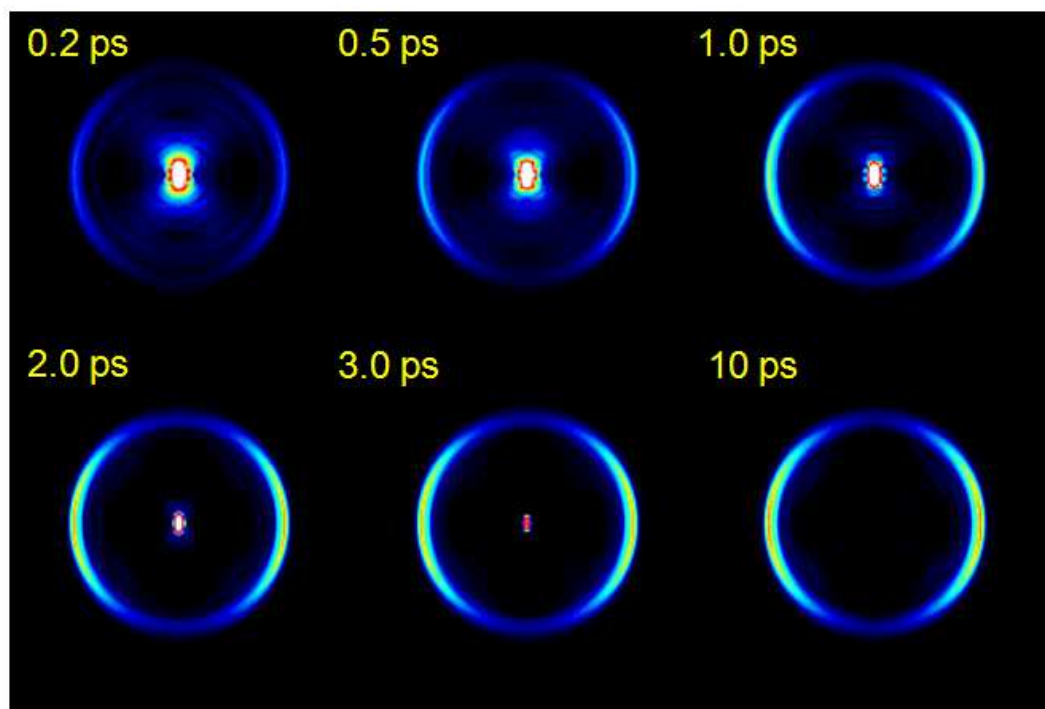


Figura 3.24: Secuencia de imágenes de los fragmentos I invertidas mediante el método p Basex en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de fotodisociación (196.7 nm ; 2_0^1) y ionización (304.5 nm). Como puede apreciarse, a medida que el tiempo de retraso se hace mayor comienza a aparecer el anillo anisotrópico característico del proceso de predisociación del CH_3I en la banda B correspondiente al canal $\text{CH}_3 + I^*(^2P_{1/2})$.

significativos con respecto a las de las transiciones 0_0^0 y 2_0^1 . Debe tenerse en cuenta que la transición 3_0^1 es muy débil en el espectro de absorción en comparación con las transiciones 0_0^0 y 2_0^1 y, por tanto, para obtener una relación señal-ruido aceptable en este caso hay que aumentar considerablemente la estadística. Se puede apreciar una señal de ionización disociativa en el centro mucho más intensa en comparación con las secuencias anteriores. En segundo lugar, el comportamiento de la contribución relacionada con la predisociación a través de la banda B presenta una subida más lenta en comparación con los dos primeros niveles vibrónicos estudiados; el tiempo asintótico es de ≈ 15 ps. Finalmente, otra señal con una anisotropía compleja aparece a energía cinética menor; esta señal no se ha podido asignar con seguridad y podría estar asociada con un proceso multifotónico debido a las potencias ligeramente más elevadas de los pulsos láser empleados en el estudio del nivel 3_0^1 .

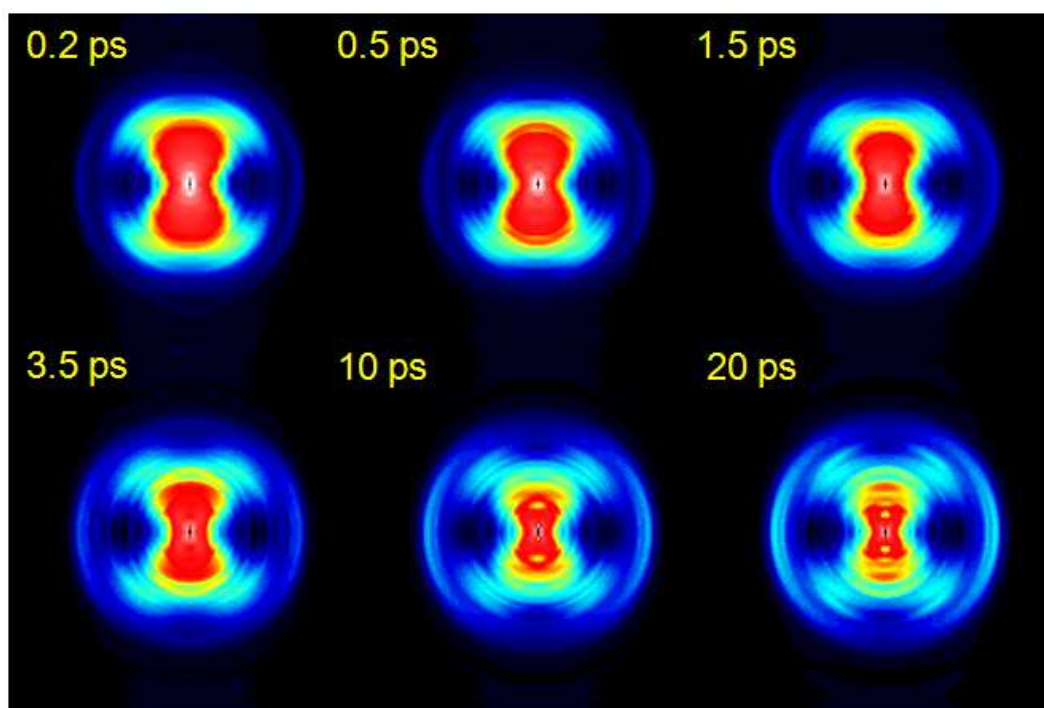


Figura 3.25: Secuencia de imágenes de los fragmentos I invertidas mediante el método pBasex en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de fotodisociación (199.2 nm; 3_0^1) y ionización (304.5 nm). Como puede apreciarse, a medida que el tiempo de retraso se hace mayor comienzan a aparecer el anillo, correspondiente a la predisociación a través de la banda B, y una señal con forma compleja, asociada a procesos de ionización disociativa.

A partir de estas secuencias de imágenes, es posible extraer tanto las dis-

tribuciones de energía cinética como las distribuciones angulares del átomo I en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. El análisis se ha realizado como se ha descrito en el apéndice B, es decir, realizando en primer lugar un ajuste global a los resultados obtenidos. Por razones de claridad, presentaremos por separado los distintos observables presentes en el experimento, analizando en primer lugar el comportamiento temporal de las distribuciones de energía cinética del átomo I en el CM. Se obtienen dichas distribuciones correspondientes a las secuencias de imágenes medidas mediante integración angular de las mismas.

La Figura 3.26 muestra el resultado, para las excitaciones a 201.2 nm (0_0^0) y 196.7 nm (2_0^1), como representaciones en forma de mapa bidimensional de la distribución de energía cinética del átomo de I en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. En esta representación se pueden apreciar las distintas componentes y su evolución con el tiempo. A tiempos de retraso suficientemente negativos no se observa ninguna señal en la Figura 3.26, lo cual es equivalente a la inexistencia de anillos en las correspondientes imágenes. A medida que aumenta el tiempo de retraso, la señal correspondiente al canal de fotodisociación comienza a aparecer paulatinamente en forma de una banda ancha, hasta alcanzar un valor máximo y constante de intensidad. No se observan cambios en la posición o anchura de la banda desde su comienzo hasta su formación final, lo cual sucede a ≈ 5 ps para las excitaciones 0_0^0 y 2_0^1 , tiempo al cual la reacción de fotodisociación se puede considerar finalizada.

La Figura 3.27 muestra el resultado análogo para la excitación al nivel vibracional 3_0^1 (199.2 nm). Una zona interesante se muestra en la Figura 3.27(b), que es una ampliación del mapa bidimensional de la Figura 3.27(a); para esta excitación se observa una contribución cuya energía cinética coincide con la del canal de disociación $\text{CH}_3 + \text{I}^*(^2P_{1/2})$, pero que presenta un comportamiento temporal rápido, similar a una fotodisociación directa en el rango temporal de las decenas de femtosegundos. Además la distribución de energía cinética tiene una anchura menor que la contribución lenta. Ésta está indicada en la Figura con una flecha amarilla.

Para la determinación de los tiempos de reacción de cada contribución es necesaria la integración de las distribuciones de energía cinética del fragmento I en el CM para todos los tiempos de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. En el caso de la excitación al nivel 3_0^1 , el uso del programa de ajuste multidimensional descrito en el apéndice B ha resultado imprescindible para separar las múltiples contribuciones que se observan en el mapa de la Figura 3.27; se han podido aislar, de esta forma, las contribuciones en función de su energía cinética, su distribución angular y su dinámica temporal. El análisis conjunto de todos los experimentos realizados aumenta además la

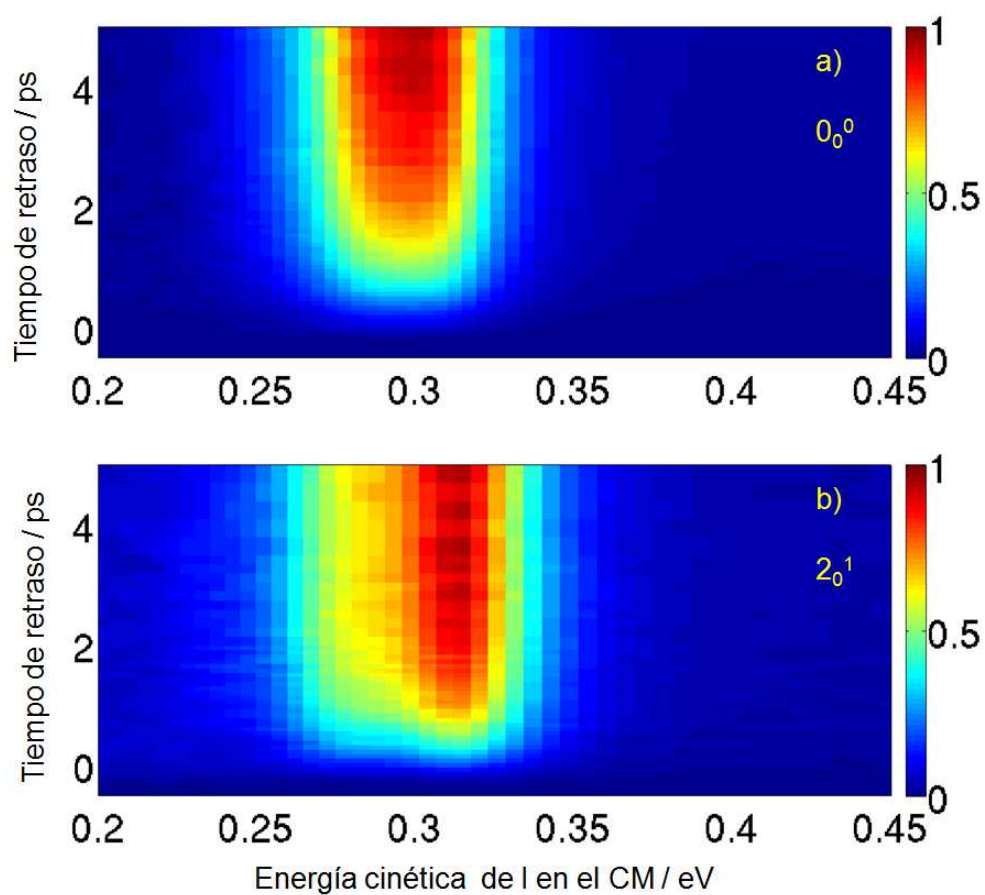


Figura 3.26: Mapa en falso color que representa la evolución con el tiempo de retraso de las distribuciones de energía cinética del átomo I obtenidas bombardeando con pulsos láser centrados a (a) 201.2 nm (0_0^0) y (b) 196.7 nm (2_0^1) y sondeando con pulsos láser centrados a 304.5 nm.

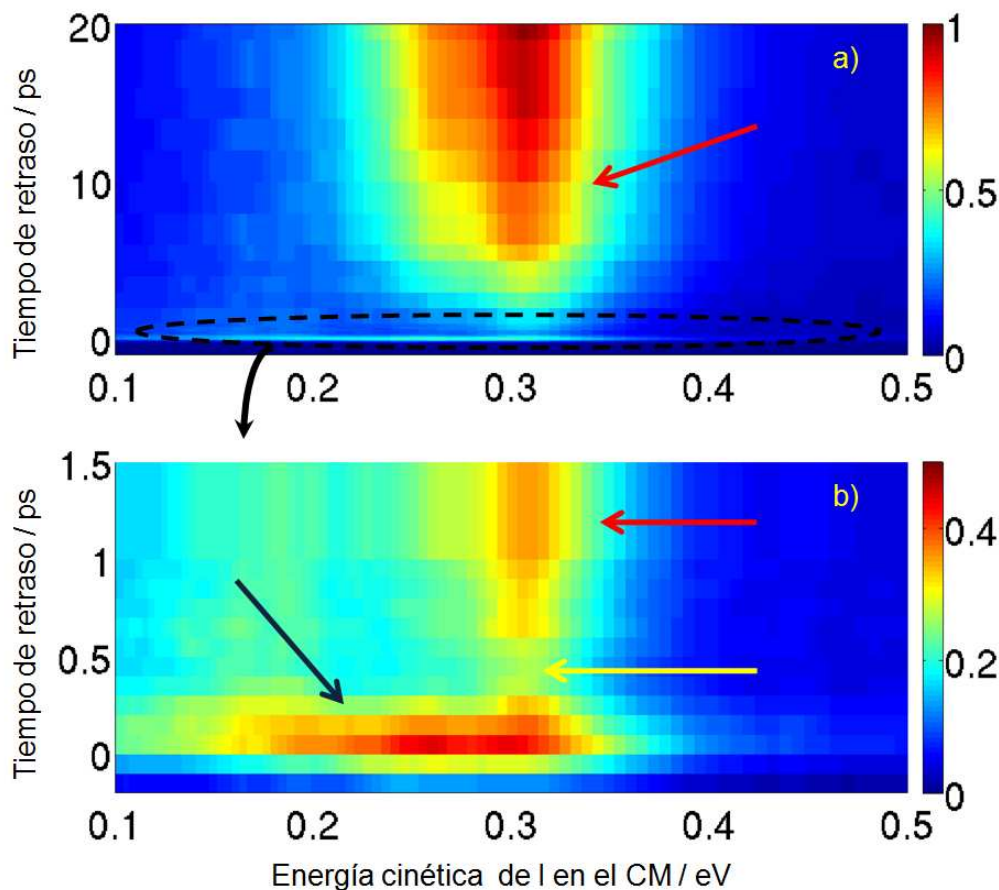


Figura 3.27: Mapa que representa la evolución con el tiempo de retraso de las distribuciones de energía cinética del átomo I obtenidas bombeando con pulsos láser centrados a 199.2 nm (3_0^1) y sondeando con pulsos láser centrados a 304.5 nm. (a) Tiempo de retraso de -1 a 20 ps. (b) Tiempo de retraso de -0.3 a 1.5 ps. Las flechas rojas corresponden a la contribución lenta, asociada a la predisiociación a través de la banda B. En el panel (b), la flecha amarilla indica la contribución rápida procedente de la disociación tras la excitación a un estado repulsivo de la banda A, y la flecha negra señala la presencia de procesos de ionización disociativa, que resultan de la posibilidad de procesos de absorción multifotónica en la zona de solapamiento temporal de los pulsos láser.

precisión de los valores obtenidos. La Figura 3.28 muestra los transitorios obtenidos para los niveles 0_0^0 (201.2 nm), 2_0^1 (196.7 nm) y 3_0^1 (199.2 nm). En este último caso se muestra también el canal rápido que aparece con excitación a 199.2 nm mencionado anteriormente. Los transitorios de I han sido ajustados con funciones exponenciales crecientes convolucionadas con una gaussiana que representa la anchura temporal de los láseres, tal y como se ha descrito en el apartado 3.4.1.3. Los valores de los tiempos de vida encontrados se recogen en la Tabla 3.7 y son compatibles, dentro del error de medida experimental, con los tiempos medidos con la detección del ión padre (sección 3.3).

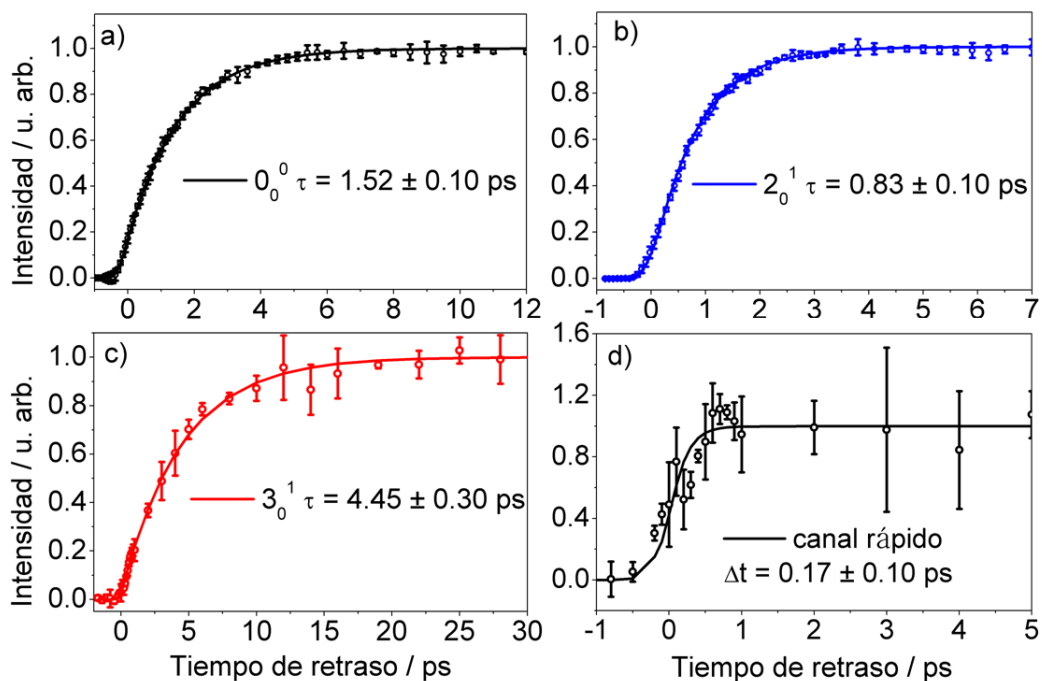


Figura 3.28: Transitorios del átomo de I procedente de la predisiociación del CH₃I a través de la banda B con detección REMPI (2+1) a 304.5 nm. (a) 201.2 nm (0_0^0). (b) 196.7 nm (2_0^1). (c) 199.2 nm (3_0^1). (d) Transitorio de la componente del átomo de I que muestra un comportamiento rápido a $\lambda_{\text{bombeo}} = 199.2$ nm (véase el texto para más detalles). Los círculos con las barras de error son los datos experimentales. Las curvas corresponden a los ajustes realizados a una función exponencial creciente (paneles a, b y c) o a una función sigmoideal (panel d) convolucionadas con la correlación cruzada de los pulsos láser.

Respecto a las anisotropías, los resultados obtenidos muestran que las distribuciones angulares del fragmento I varían con el tiempo de retraso. Recordemos que los valores asintóticos promedio son $\beta = -0.50 \pm 0.10$, $\beta = -0.60 \pm 0.10$, $\beta = -0.62 \pm 0.10$ para el parámetro de anisotropía para las transiciones 0_0^0

(201.2 nm), 2_0^1 (196.7 nm) y 3_0^1 (199.2 nm), respectivamente. A tiempos próximos al tiempo cero, la imagen aparece muy anisotrópica y el valor de β es ≈ -1 para los tres niveles vibrónicos estudiados. La Figura 3.29 ilustra este resultado, mostrando la distribución angular de los fragmentos $I^*(^2P_{1/2})$ a un tiempo de retraso de 0.2 ps entre el pulso láser de bombeo y el de sonda. Sin embargo, el valor de β va aumentando a medida que aumenta el tiempo de retraso, para llegar finalmente a un valor asintótico, como puede verse en la Figura 3.30.

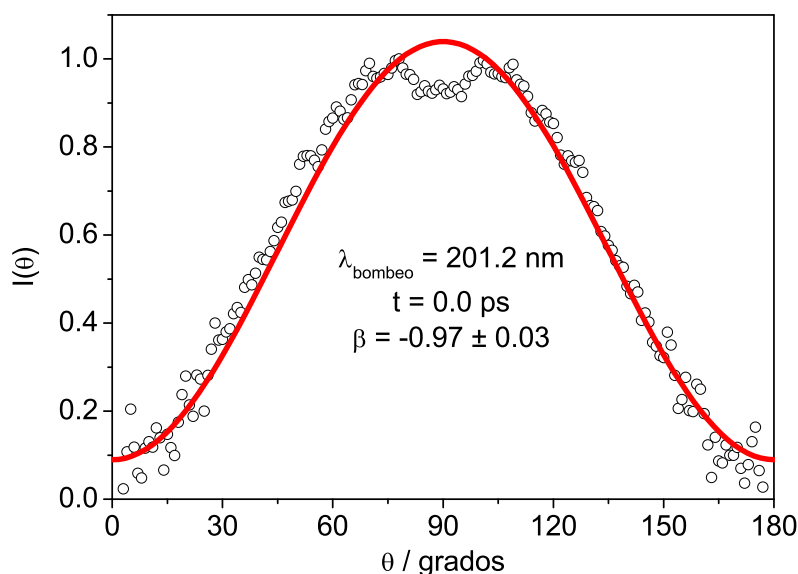


Figura 3.29: Distribución angular de I correspondiente a la fotodisociación de CH_3I en la banda B a 201.2 nm (0_0^0) y detección por REMPI ($2+1$) a 304.5 nm. El tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda es de 0.2 ps, correspondiente a la situación inmediatamente posterior al solapamiento temporal de los pulsos láser de bombeo y sonda. Los puntos son los datos experimentales y las curvas los ajustes de los datos experimentales, obtenidos de acuerdo con la ecuación 3.20. El parámetro β , a tiempos próximos al tiempo cero, es aproximadamente igual a -1 .

Estas curvas se han ajustado con una exponencial creciente convolucionada con una gaussiana que representa la correlación cruzada de los láseres. En la Figura 3.30 se muestra la dependencia temporal del parámetro β para los tres niveles vibrónicos estudiados. Los valores del tiempo de subida se recogen para cada caso en la Tabla 3.7. El canal rápido observado cuando se excita la molécula a 199.2 nm no cambia su anisotropía con el tiempo y su valor es $\beta = -1$.

Los resultados muestran que la constante de tiempo correspondiente al

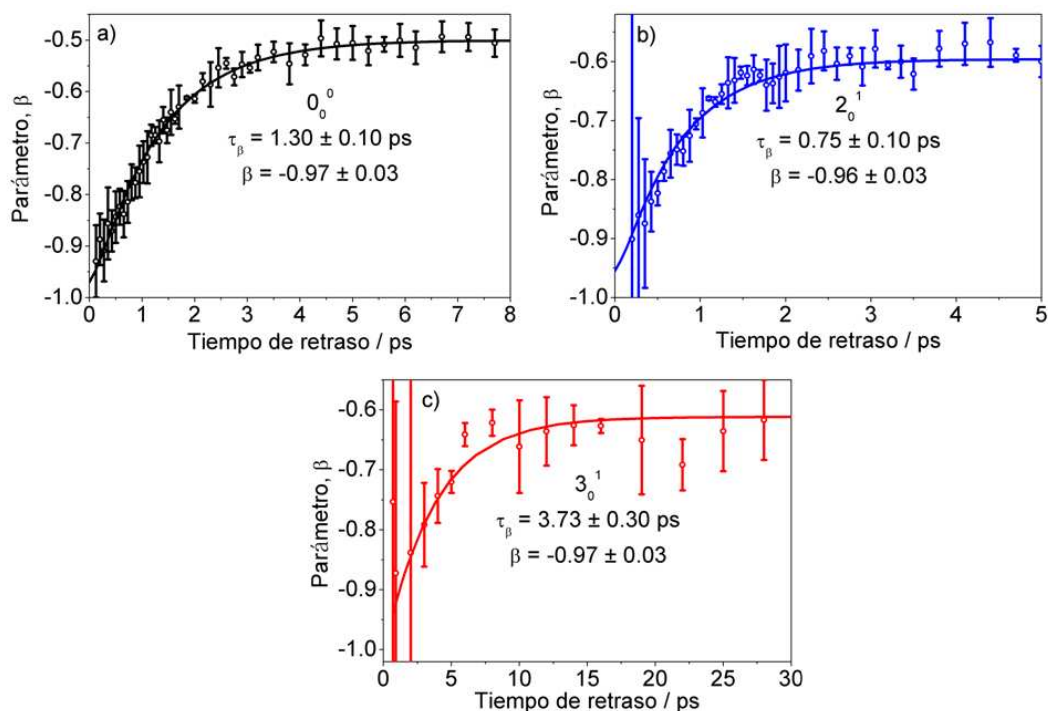


Figura 3.30: Evolución de la anisotropía del átomo de I detectado por REMPI (2+1) a 304.5 nm como uno de los productos de fotodisociación del CH₃I en la banda B a (a) 201.2 nm (0_0^0), (b) 196.7 nm (2_0^1) y (c) 199.2 nm (3_0^1). Los puntos con las barras de error son los datos experimentales y las curvas los ajustes a una función exponencial creciente convolucionada con la correlación cruzada de los láseres. Se incluyen los valores obtenidos para la constante de tiempo τ_β de la función exponencial y los parámetros de anisotropía β a tiempo de retraso cero.

Banda de excitación	τ /ps	τ_β /ps	valor inicial de β	valor asintótico de β
0_0^0	1.52 ± 0.10	1.30 ± 0.10	-0.97 ± 0.03	-0.50 ± 0.1
2_0^1	0.83 ± 0.10	0.75 ± 0.10	-0.96 ± 0.03	-0.60 ± 0.1
3_0^1	4.45 ± 0.30	3.73 ± 0.30	-0.97 ± 0.03	-0.62 ± 0.1

Tabla 3.7: Tiempos de vida obtenidos con el método de detección de los fragmentos I. Se indican también los valores inicial y asintótico del parámetro de anisotropía β , así como la constante de tiempo correspondiente a la variación de β con el tiempo de retraso τ_β . Los errores vienen dados por el procedimiento de ajuste multidimensional que se ha empleado.

cambio de la anisotropía con el tiempo es del mismo orden de magnitud y siempre menor que el tiempo de vida de cada nivel vibrónico. Como ya se ha

mencionado, el parámetro β posee al inicio un valor de ≈ -1 , valor consistente con una transición perpendicular pura, y aumenta hasta un valor que difiere en función de la longitud de onda de excitación. La anisotropía está relacionada con el tiempo de vida por la ecuación (3.22) y se espera, por tanto, que la señal procedente de la predisiociación tras la excitación al nivel vibrónico 3_0^1 , cuyo tiempo de vida es mayor, presentará un comportamiento más isotrópico. Sin embargo, de manera contraria a la intuición, se observa un valor mayor de β para la predisiociación más lenta (3_0^1). A este último resultado no se le ha encontrado una explicación satisfactoria en este trabajo, aunque apuntaremos algunas posibles hipótesis en la sección de Discusión.

3.4.3. Resultados con detección de fotoelectrones

La medida de imágenes de fotoelectrones procedentes de la ionización de los fragmentos I se realizó con el fin de confirmar los resultados encontrados con detección de iones. Adquiriendo la señal de fotoelectrones a un tiempo de retraso asintótico entre el pulso de bombeo y sonda y utilizando un esquema REMPI (2+1) a 304.5 nm, los fotoelectrones proceden de la ionización de los fragmentos $I(^2P_{3/2})$ y $I(^2P_{1/2})$. Hay que hacer notar que los fotoelectrones no permiten separar los distintos modos vibracionales del co-fragmento CH_3 , sino que todos adquieren la misma energía cinética, independientemente del estado vibracional del CH_3 .

Se han realizado experimentos resueltos en tiempo con la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de fotoelectrones para las transiciones 0_0^0 y 3_0^1 . La Figura 3.31 muestra las imágenes invertidas de fotoelectrones medidas a las longitudes de onda de fotólisis de 201.2 nm y 199.2 nm con el láser de ionización centrado a 304.5 nm, siendo el tiempo de retraso entre el pulso láser de bombeo y el pulso láser de sonda de 5 ps para la transición 0_0^0 y 20 ps para la transición 3_0^1 (condición asintótica).

La integración angular de las imágenes invertidas con el programa pBasex permite obtener la distribución de velocidades de los fotoelectrones, en unidades de píxeles de la cámara. El calibrado que permite obtener valores de energía cinética a partir de píxeles fue descrito en el apartado 2.2.3.3. La Figura 3.32 muestra las distribuciones de energía de enlace de los fotoelectrones correspondientes a las imágenes de la Figura 3.31. A tiempo asintótico, se observan dos picos relacionados con la ionización REMPI (2+1) del yodo. En principio podríamos observar fotoelectrones procedentes de la ionización de yodo tanto en el estado fundamental $^2P_{3/2}$ como en el estado espín-órbita excitado $^2P_{1/2}$. Como se vio en el apartado 3.4.1.2, las energías de enlace de los fotoelectrones relacionados con $I(^2P_{1/2})$ son 10.39 eV y 11.21 eV, mientras los fotoelectrones relacionados con $I(^2P_{3/2})$ se encontrarían localizados a 10.45 eV. Teniendo en

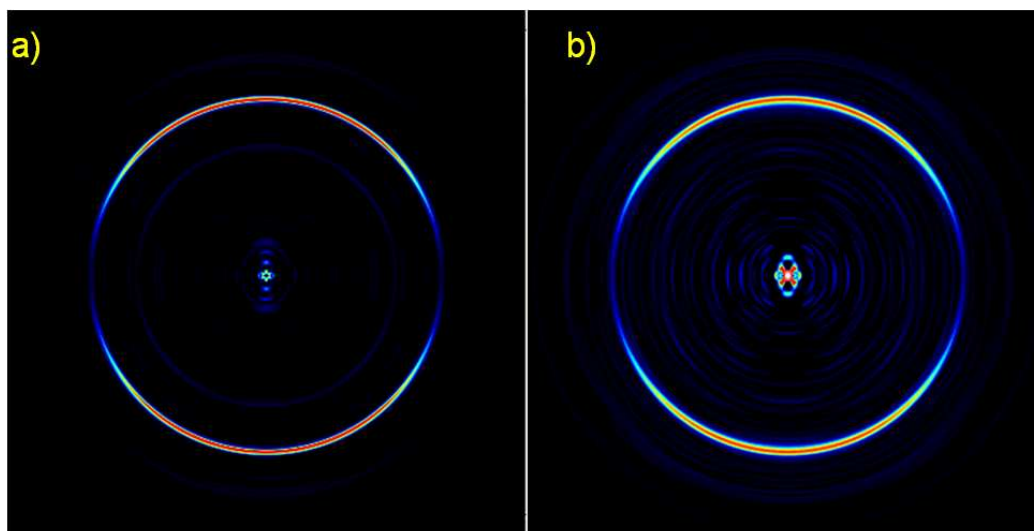


Figura 3.31: Imágenes invertidas de los fotoelectrones relacionados con el fragmento I formado en el proceso de fotodisociación de CH₃I tras la excitación al nivel (a) 0_0^0 (201.2 nm) y (b) 3_0^1 (199.2 nm) de la banda B y detectado mediante un láser centrado a 304.5 nm. Las imágenes han sido tomadas a un tiempo de retraso entre el láser de excitación y el láser de ionización de 5 ps para la transición 0_0^0 y 20 ps para la transición 3_0^1 .

cuenta la resolución del aparato en este tipo de experimento, no es posible separar con claridad las dos contribuciones a 10.39 y 10.45 eV. En cambio, el pico a 11.21 eV es una evidencia inequívoca de la formación de I*($^2P_{1/2}$).

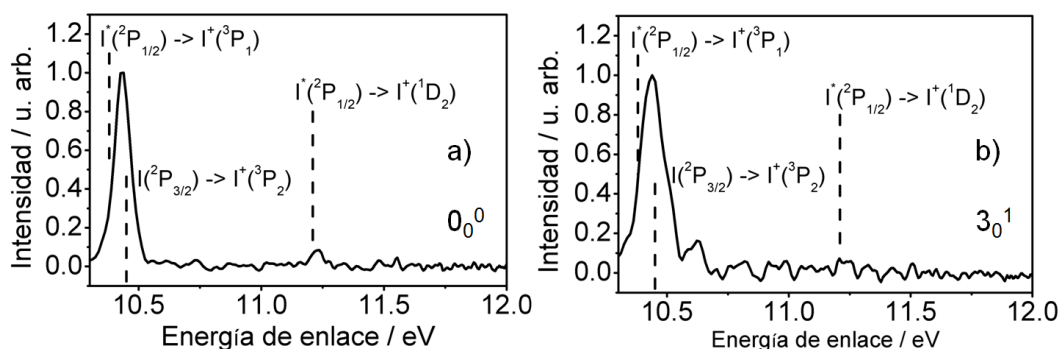


Figura 3.32: Energía de enlace de los fotoelectrones asociados a los fragmentos I ionizados por REMPI (2+1) a 304.5 nm procedentes de la fotodisociación del CH₃I en la banda B a (a) 201.2 nm (0_0^0) y (b) 199.2 nm (3_0^1). El tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda es de 5 ps para la excitación al nivel 0_0^0 y 20 ps para la excitación al nivel 3_0^1 .

De forma análoga a los experimentos resueltos en tiempo anteriores, se han realizado barridos en tiempo para determinar las características temporales de la reacción. La evolución de las imágenes es la siguiente: a tiempos negativos no se observa señal de anillos debido a que la excitación no se ha producido; a tiempos cercanos al solapamiento temporal, se produce la ionización de la molécula padre CH_3I , dando origen a una serie de anillos intensos, tal y como se ha descrito en el apartado 3.3.3; finalmente, la señal, resultante de la disociación de las moléculas en fragmentos y posterior ionización resonante del átomo I por el pulso láser de sonda, aparece paulatinamente para llegar a una situación donde las imágenes no cambian su forma con el tiempo.

Es importante precisar que la señal en los anillos correspondientes a los fotoelectrones correlacionados con el fragmento I es muy débil. Sin embargo, para realizar el análisis, el programa de ajuste utilizado puede considerar la totalidad de la señal, que consiste en la señal de los anillos relacionados con la ionización del ión padre, decreciente con el tiempo, y la de los anillos relacionados con el fragmento I, creciente con el tiempo. En este caso, se considera igual el tiempo de decaimiento de los anillos relacionados con el ión padre y el tiempo de subida para los anillos relacionados con I; los parámetros de posición y anchura de los distintos picos son variables independientes. De esta manera, se puede obtener la señal deseada que representa la formación de fotoelectrones relacionados con el fragmento I. A la señal experimental se le restan todas las contribuciones menos la de interés. La integración de la señal restante en la zona de 10.4 eV en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda puede verse en la Figura 3.33. Los tiempos de vida encontrados proceden del mismo análisis que los resultados del apartado 3.3.3 y son, por tanto, iguales, de 1.57 ± 0.2 ps y 4.30 ± 0.2 ps para la excitación a los niveles vibracionales de la banda B 0_0^0 (201.2 nm) y 3_0^1 (199.2 nm), respectivamente. Los ajustes presentados de las curvas experimentales son aceptables, teniendo en cuenta el ruido debido a la escasez de señal en estos experimentos, especialmente para el caso de la excitación al nivel 3_0^1 (199.2 nm).

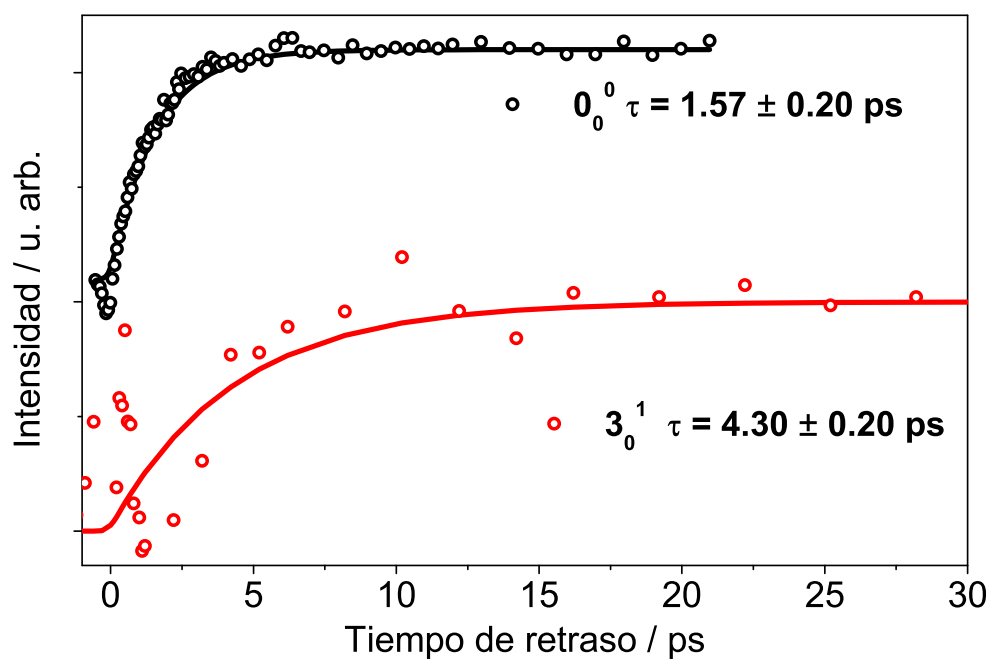


Figura 3.33: Transitorios de fotoelectrones relacionados con el fragmento I⁺ tras la excitación del CH₃I en la banda B a 201.2 nm (0_0^0) y 199.2 nm (3_0^1) y detección a 304.5 nm. Los círculos son los datos experimentales y las curvas los ajustes realizados con una función exponencial creciente convolucionada con la correlación cruzada entre ambos láseres.

3.5. Detección del fragmento metilo

La tercera y última parte del estudio de la fotodisociación de CH_3I en la banda B ha consistido en la detección directa del fragmento CH_3 , tanto en su estado fundamental, $\nu = 0$, como en sus estados vibracionales excitados, $\nu_1 = 1-2$, $\nu_2 = 1-2$ y sus bandas de combinación. Para ello se ha empleado un pulso láser, resonante o no, para ionizar el fragmento CH_3 , detectando así finalmente el ión molecular CH_3^+ . Estos experimentos se han realizado con el objetivo de caracterizar los distintos estados finales de los fragmentos CH_3 en el proceso de predisociación estado a estado.

3.5.1. Metodología experimental

Se describe a continuación la metodología específica para la realización y análisis de los experimentos relacionados con la formación de los fragmentos metilo.

3.5.1.1. Detección de los fragmentos CH_3 y análisis de los transitorios

El radical CH_3 en distintos estados vibracionales se ha detectado por REMPI (2+1) a través del estado Rydberg $3p_z$. La estructura vibracional de los espectros REMPI del radical metilo consiste en una serie de bandas de absorción localizadas según las frecuencias de los modos normales de vibración del radical, cuyas anchuras están directamente relacionadas con su estructura rotacional, la cual suele estar congestionada a causa de los valores reducidos de las constantes rotacionales del CH_3 . Las frecuencias de los modos normales de vibración correspondientes al estado electrónico fundamental $\text{CH}_3(\tilde{X}^2A_2'')$ y al estado Rydberg $\text{CH}_3(3p_z^2A_2'')$, así como las longitudes de onda necesarias para la detección REMPI (2+1) del radical CH_3 , aparecen en la Tabla 3.8.

	$\nu = 0$	$\nu_1(a_1')$	$\nu_2(a_2'')$	$\nu_3(e')$	$\nu_4(e')$
$\text{CH}_3(\tilde{X}^2A_2'')$ [39] / cm^{-1}	0	3004	607	3161	1398
$\text{CH}_3(3p_z^2A_2'')$ [40] / cm^{-1}	0	2931	1323	3114	1428
$\lambda_{\text{REMPI}} / \text{nm}$	$0_0^0: 333.5$	$1_1^1: 333.8$	$2_1^1: 329.6$	$3_1^1: 333.8$	$4_1^1: 333.3$
$\lambda_{\text{REMPI}} / \text{nm}$		$1_2^2: 334.3$	$2_2^2: 325.7$		

Tabla 3.8: Frecuencias vibracionales del radical CH_3 en el estado electrónico fundamental \tilde{X}^2A_2'' y en el estado Rydberg $3p_z^2A_2''$. Tomadas de las Refs [39, 40].

Teniendo en cuenta que la anchura espectral del láser de sonda es de 1.7 nm si centramos el láser a 333.5 nm, las únicas transiciones que quedan fuera de su rango son las relacionadas con el modo paraguas ν_2 del CH₃. Por ello, se han explorado estas transiciones específicamente sintonizando el láser de sonda a 329.5 nm (2_1^1) y 325.8 nm (2_2^2). La Figura 3.34 muestra el espectro REMPI del CH₃ a través de la transición $3p_z$ (${}^2A_2'' \leftarrow {}^2A_2''$) tras la fotodisociación del CH₃I a 266 nm medido por Loo *et al.* [41], donde aparecen las transiciones anteriormente mencionadas.

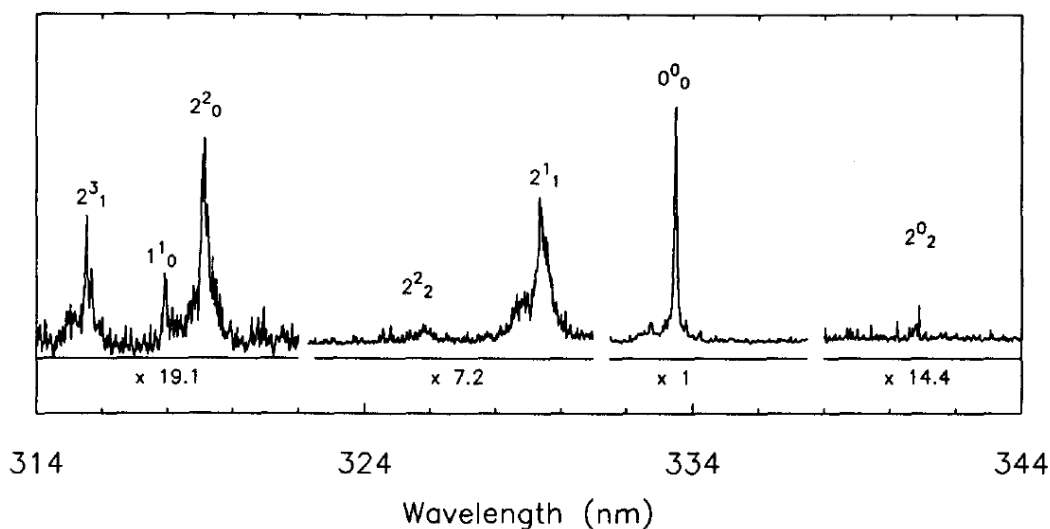


Figura 3.34: Espectro REMPI (2+1) del CH₃ a través de la transición $3p_z$ (${}^2A_2'' \leftarrow {}^2A_2''$) procedente de la fotodisociación de CH₃I a 266 nm. Tomado de la Ref [41].

Las longitudes de onda del láser de sonda empleadas en este estudio (333.5 nm, 329.5 nm y 325.8 nm) se consiguen a partir del cuarto armónico del haz señal del amplificador óptico paramétrico (OPA) sintonizado a 1334 nm, 1318 nm y 1303.2 nm, respectivamente. Cuando se emplean láseres de pulsos largos (nanosegundos) y muy monocromáticos, el uso de un esquema REMPI para la detección de los fragmentos permite la selección de un modo cuántico del fragmento. Sin embargo, en nuestro caso, debido al empleo de pulsos cortos, teniendo en cuenta la considerable anchura espectral del láser de sonda y la proximidad de la rama Q de las bandas 1_1^1 y 1_2^2 , centradas a 333.9 nm y 334.3 nm, el láser de sonda es capaz de ionizar resonantemente no sólo los fragmentos CH₃($\nu = 0$), CH₃($\nu_2 = 1$) o CH₃($\nu_2 = 2$) para $\lambda_{sonda} = 333.5$ nm, 329.5 nm o 325.8 nm respectivamente, sino además aquellos fragmentos que aparezcan como productos de la reacción con uno o dos cuantos de excitación en el modo ν_1 . Esto no constituye un inconveniente, puesto que la selección se realiza en el detector por el diferente contenido en energías cinéticas.

Por otra parte, la detección no resonante del radical metilo se ha realizado por medio de un pulso láser de femtosegundos centrado a ≈ 800 nm. De esta manera, la ionización se realiza de forma vertical por la absorción simultánea de al menos 7 fotones de láser. Al no ser la ionización selectiva a través de un estado intermedio específico, se consigue detectar todos los fragmentos metilo sin distinción entre los diferentes estados vibracionales. En este sentido, este método es similar a la detección resonante del fragmento yodo; sin embargo, como el anillo del fragmento metilo es de mayor radio que el del yodo, la resolución en energía cinética se ve aumentada. Se discutirá este punto más adelante.

Así, en los experimentos realizados, un primer pulso de ≈ 200 nm excita el CH_3I desde su estado fundamental hasta el estado electrónico ligado de la banda B , desde el cual se produce el cruce no adiabático con los estados de la banda A y da lugar a los fragmentos libres CH_3 y I ; el láser de sonda ioniza los fragmentos $\text{CH}_3(\nu)$ procedentes de la disociación.

La respuesta temporal del proceso que origina los fragmentos metilo es idéntica a la descrita para la formación del átomo de I ; es decir, es de tipo exponencial creciente. El modelo empleado para ajustar los datos experimentales y las condiciones de adquisición para la realización de transitorios resueltos en tiempo han sido idénticas a las del apartado 3.4.1.1, seleccionando en estos experimentos la puerta temporal del detector correspondiente a los tiempos de vuelo de los fragmentos CH_3 .

3.5.1.2. Análisis de las imágenes de metilo

Se pueden calcular los valores esperados de energía disponible (E_{disp}), de energía traslacional total (E_T) y de energía cinética de los fragmentos CH_3 ($E_T^{CH_3}$) que correlacionan con los fragmentos $\text{I}(^2P_{3/2})$ y $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ de acuerdo con las ecuaciones:

$$E_{disp} = h\nu - D_0 \quad (3.23)$$

$$E_T = E_{disp} - E_{SO}^I - E_{int}^{CH_3} \quad (3.24)$$

$$E_T^{CH_3} = \frac{m_I}{m_{CH_3I}} E_T \quad (3.25)$$

donde m_I es la masa del yodo, m_{CH_3I} es la masa de la molécula de CH_3I , E_{SO}^I es la energía de desdoblamiento espín-órbita del yodo en el caso de producirse $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ ($E_{SO}^I = 0.943$ eV [35, 36]) y $E_{int}^{CH_3}$ es la energía interna de los fragmentos metilo; esto es la energía rotacional y vibracional. Se recogen en la Tabla 3.9 los valores de energía de excitación $h\nu$, E_{disp} , E_T para $E_{int}^{CH_3I} = 0$ eV (metilo en estado fundamental) y $E_T^{CH_3}$ para la excitación del CH_3I a los tres niveles vibracionales 0_0^0 , 2_0^1 y 3_0^1 .

Banda de excitación	$\lambda_{excitacion}$ /nm	$h\nu$ /eV	E_T /eV	$E_T - E_{SO}^I$ /eV	E_{CH_3} /eV	$E_{CH_3^*}$ /eV
0_0^0	201.2	6.16	3.75	2.81	3.36	2.51
2_0^1	196.7	6.22	3.89	2.95	3.48	2.64
3_0^0	199.2	6.30	3.81	2.87	3.41	2.57

Tabla 3.9: Energía del fotón, cinética total y del fragmento CH₃ esperada para los canales $I(^2P_{3/2})$ y $I^*(^2P_{1/2})$ a las distintas longitudes de onda de excitación. Los valores de E_{CH_3} y $E_{CH_3^*}$ se refieren a las energías cinéticas del fragmento CH₃ que correlacionan con los fragmentos $I(^2P_{3/2})$ y $I^*(^2P_{1/2})$, respectivamente.

Se recogen en la Tabla 3.10 los valores de energía de los posibles modos normales de vibración del CH₃.

Modo vibracional	Energía / meV	$\frac{m_I}{m_{CH_3I}}$ Energía / meV
ν_1	372.5	333.2
ν_2	75.1	67.2
ν_3	391.8	350.4
ν_4	173.7	155.3

Tabla 3.10: Energía de los modos normales de vibración del fragmento CH₃ y energía pesada con el factor de masas correspondiente. Tomado de la página web del NIST [37].

3.5.1.3. Resolución del aparato

Los distintos procesos de pérdida de resolución son similares a los presentados en las secciones anteriores; se presentan en la Tabla 3.11 los valores típicos para cada contribución de ensanchamiento de los picos.

Como puede verse en la Tabla, la resolución viene limitada principalmente por el tamaño de un evento en el detector y tiene un valor de ≈ 80 meV para los iones CH₃. Por tanto, en las imágenes de iones se podrán resolver modos vibracionales de CH₃ cuya energía relativa en el metilo es superior a este límite; esto es, los modos normales de vibración ν_1 (333.2 meV), ν_3 (350.4 meV) y ν_4 (155.3 meV). Al contrario, el modo ν_2 (67.2 meV) va a contribuir a ensanchar los anillos de metilo, en el caso de la detección no resonante con un láser de sonda centrado a ≈ 800 nm, sin que se pueda resolver la distribución vibracional en estos modos. El uso de un esquema REMPI (2+1) permite resolver este problema de manera adecuada. La resolución con detección de fragmentos CH₃ es, por tanto, mejor que con la detección de fragmentos I.

Proceso de pérdida de resolución	Energía / meV para el fragmento CH ₃
Anchura de línea de los láseres de femtosegundos	≈0
Energía inicial de las moléculas del haz molecular	≈6
Tamaño de un evento en el detector	≈83
Excitación vibracional y rotacional de los fragmentos	≈22

Tabla 3.11: Valores típicos para los procesos de ensanchamiento de los picos en la distribución de energía cinética. La resolución del aparato, en los experimentos de detección del fragmento CH₃, viene dada por el tamaño de un evento en el detector.

3.5.2. Resultados

A continuación se presentan los resultados más relevantes obtenidos en el estudio de la fotodisociación resuelta en tiempo del CH₃I en la banda *B* por medio de la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones con pulsos láser de femtosegundos en un esquema de bombeo y sonda. El experimento se ha realizado con el fin de caracterizar la evolución de los fragmentos CH₃ procedentes de la fotodisociación en los distintos estados vibracionales. Se describirá la detección de los fragmentos libres CH₃ mediante un esquema REMPI (2+1) a 333.5 nm, 329.5 nm y 325.8 nm, es decir, la rama Q de las bandas 0₀⁰, 2₁¹ y 2₂², respectivamente de la transición 3*p_z* (²A₂^{''} ←²A₂^{''}), y con un láser centrado a ≈800 nm, produciendo la ionización de los fragmentos de manera no resonante.

La Figura 3.35 muestra imágenes del fragmento CH₃ medidas a las longitudes de onda de fotólisis de 201.2 nm (0₀⁰), 196.7 nm (2₀¹) y 199.2 nm (3₀¹) con el láser de ionización centrado a 333.5 nm ($\nu_2 = 0, \nu_1 = n$), 329.5 nm ($\nu_2 = 1, \nu_1 = n$) y 325.8 nm ($\nu_2 = 2, \nu_1 = n$), con $n = 0-2$, pudiendo considerarse el tiempo de retraso entre el pulso láser de bombeo y el pulso láser de sonda como asintótico. Se va a empezar por examinar las imágenes obtenidas a distintas longitudes de onda de bombeo, manteniéndose la longitud de onda del láser de sonda a 333.5 nm (primera columna de la Figura 3.35).

Sondeando con un láser de 333.5 nm, se detectan, en principio, los fragmentos CH₃($\nu = 0$). Sin embargo, debido al ancho de banda del láser de sonda y a la proximidad de las transiciones 1₁¹ y 1₂², se detectan simultáneamente los fragmentos CH₃($\nu_1 = 1$) y CH₃($\nu_1 = 2$). En las imágenes pueden verse dos anillos para la excitación a 201.2 nm (0₀⁰) y tres anillos para la excitación a 196.7 nm (2₀¹) y 199.2 nm (3₀¹). El radio del anillo principal en todas las imágenes conside-

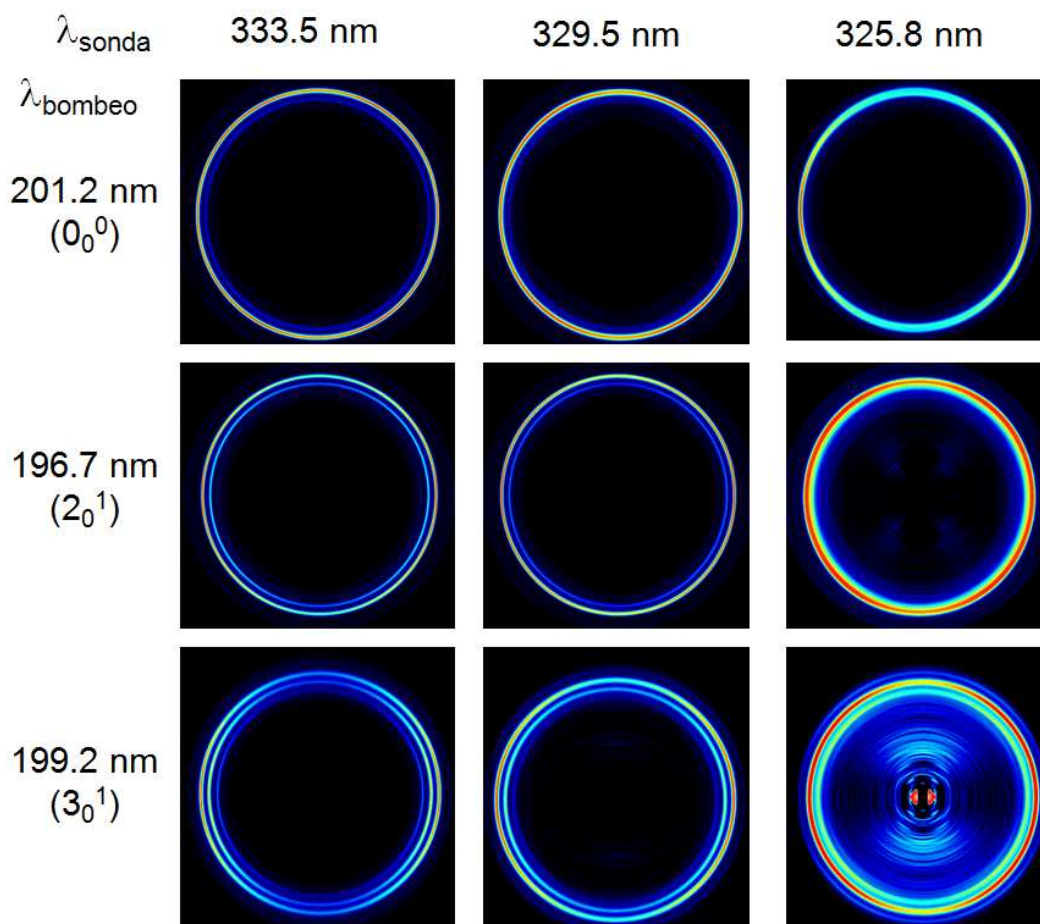


Figura 3.35: Imágenes invertidas mediante el método pBasex de los fragmentos CH₃ formados en el proceso de fotodisociación de CH₃I tras la excitación al nivel 0₀⁰ ($\lambda_{\text{bombeo}} = 201.2 \text{ nm}$), 2₀¹ ($\lambda_{\text{bombeo}} = 196.7 \text{ nm}$) y 3₀¹ ($\lambda_{\text{bombeo}} = 199.2 \text{ nm}$) de la banda B y detectados mediante REMPI (2+1) a 333.5 nm ($\nu_2 = 0, \nu_1 = n$), 329.5 nm ($\nu_2 = 1, \nu_1 = n$) y 325.8 nm ($\nu_2 = 2, \nu_1 = n$) con $n = 0-2$. Las imágenes han sido tomadas a un tiempo de retraso asintótico.

radar indica que corresponde al canal de disociación $\text{CH}_3(\nu = 0) + \text{I}^*(^2P_{1/2})$. Los anillos más internos resultan de la ionización de fragmentos metilo con cierta excitación vibracional. El anillo intermedio corresponde al canal de disociación $\text{CH}_3(\nu_1 = 1) + \text{I}^*(^2P_{1/2})$ y el anillo interno al canal de disociación $\text{CH}_3(\nu_1 = 2) + \text{I}^*(^2P_{1/2})$. Como puede verse, para la excitación al nivel 0_0^0 (201.2 nm), el anillo externo es muy predominante en comparación con el anillo interior, y no puede apreciarse claramente un tercer anillo. Sin embargo, para la excitación a los niveles 2_0^1 y 3_0^1 (196.7 nm y 199.2 nm, respectivamente), el anillo intermedio se hace más importante y se puede apreciar un tercer anillo más interno. En el caso de la excitación al nivel 3_0^1 , se observa también un anillo con un radio aún mayor que el principal, apenas visible en la imagen, que correspondería por energética al canal de disociación $\text{CH}_3(\nu_1 = 1) + \text{I}(^2P_{3/2})$. Es interesante indicar que la anisotropía de los anillos es distinta a la encontrada para el fragmento I; en este caso, los anillos parecen más isotrópicos, e incluso para la excitación al nivel 0_0^0 (201.2 nm), la señal máxima se encuentra más cerca de los polos que del ecuador. Sin embargo, como en el caso del fragmento I, las imágenes resultan ser más anisotrópicas para la excitación a 199.2 nm (3_0^1) que para las otras excitaciones (0_0^0 y 2_0^1).

La comparación de las imágenes obtenidas a distintas longitudes de onda del láser de sonda, manteniéndose idéntica la excitación de la molécula de partida, aporta información sobre distintos modos de vibración de los fragmentos metilo, incluyendo el modo paraguas ν_2 y bandas de combinación (ν_1, ν_2). Cuando la vibración en el modo ν_2 aumenta (misma fila, de izquierda a derecha en la Figura 3.35), la intensidad de los anillos internos se reduce en comparación con el anillo externo principal, cuya anchura aumenta hasta el punto que, sondeando con un láser de 325.8 nm (2_2^2), sólo se puede observar un anillo ancho en el caso de las transiciones 0_0^0 y 2_0^1 . En otras palabras, a medida que el número de cuantos de vibración en el modo ν_2 aumenta, la probabilidad de excitar el modo vibracional ν_1 , así como bandas de combinación ($\nu_2 = n, \nu_1 = m$), disminuye; en cambio, la temperatura rotacional de los fragmentos metilo, indicada por la anchura de los picos, aumenta fuertemente. Hay que destacar que en el caso del nivel 3_0^1 , el canal minoritario de disociación $\text{CH}_3 + \text{I}(^2P_{3/2})$ se hace más importante cuando detectamos metilos excitados vibracionalmente en el modo ν_2 .

La integración angular de las imágenes permite obtener una visión más clara de las distintas características que se han mencionado. La Figura 3.36 muestra las distribuciones de energía cinética de los fragmentos CH_3 en el centro de masas (CM), obtenidos tras la predisociación a 201.2 nm (0_0^0), 196.7 nm (2_0^1) y 199.2 nm (3_0^1), ionizados resonantemente a 333.5 nm, 329.5 nm y 325.8 nm, que corresponden a las imágenes de la Figura 3.35.

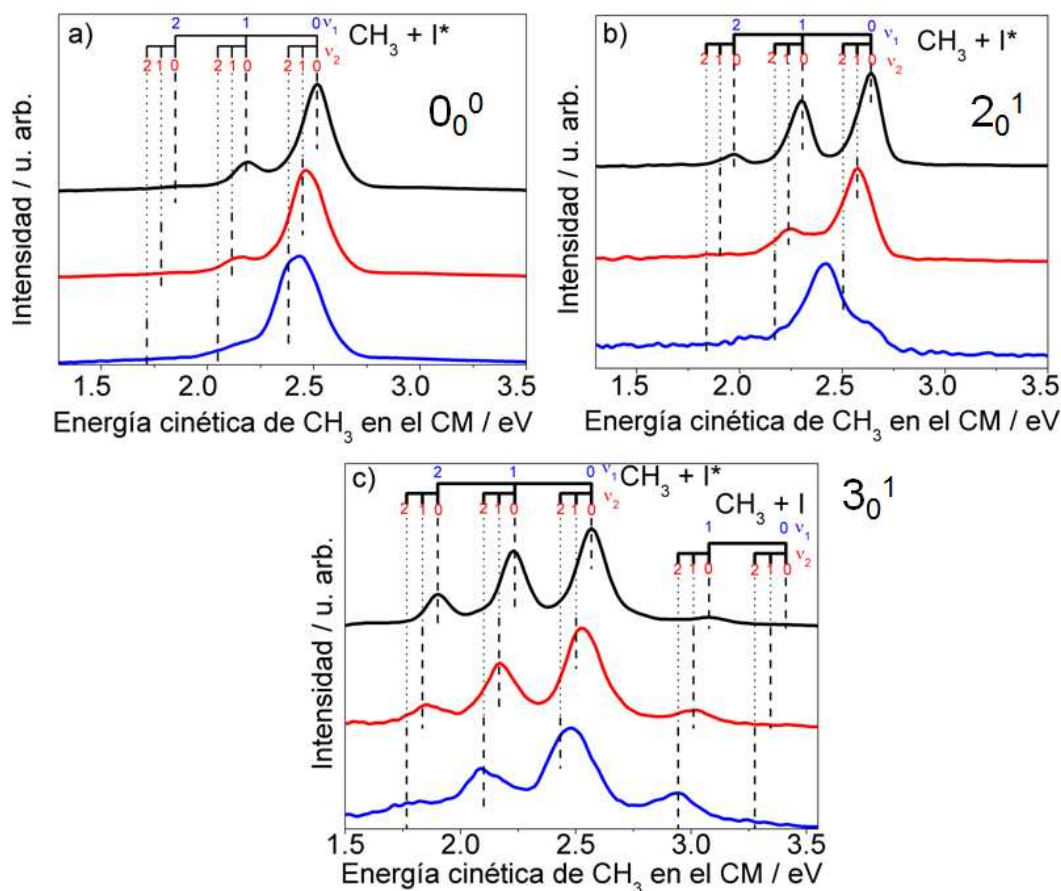


Figura 3.36: Distribuciones de energía cinética del CH₃ en el centro de masas correspondientes a la fotodisociación de CH₃I en la banda B a (a) 201.2 nm (0_0^0), (b) 196.7 nm (2_0^1) y (c) 199.2 nm (3_0^1) y detección por REMPI (2+1) a 333.5 nm (negro), 329.5 nm (rojo) y 325.8 nm (azul), correspondientes a las imágenes de las Figuras 3.35. Se indica la asignación de los distintos picos observados en la distribución a los canales de fotodisociación correspondientes.

Las medidas mostradas en la Figura 3.36 constituyen una prueba directa de la actividad vibracional en el modo de tensión simétrica de enlace ν_1 y de flexión de enlace tipo paraguas ν_2 de los fragmentos CH₃ nacientes de la disociación en la banda B. El pico principal a energía cinética alta corresponde al canal de disociación CH₃($\nu_2 = 0-2$) + I*($^2P_{1/2}$) en función de la longitud de onda del láser de sonda. Un segundo pico a energía cinética más baja se observa claramente para todas las longitudes de onda del láser de sonda, haciéndose menos visible para $\lambda_{probe} = 325.8$ nm. La posición de este pico es compatible con la excitación del modo de tensión simétrica de enlace (ν_1) o el modo ν_3 , ya que ambos tienen un cuanto del orden de 3000 cm⁻¹. Está claro

que no existe actividad en el modo ν_4 ($\approx 1400 \text{ cm}^{-1}$). Aunque la asignación a los modos ν_1 o ν_3 sería posible, de hecho los modos axiales están más sujetos a excitación que los modos transversales, de manera similar a la disociación del CH_3I en la banda *A*, por lo que hemos asignado los picos observados a CH_3 excitado vibracionalmente al modo ν_1 . Para los datos adquiridos a las longitudes de onda del láser de sonda centradas a 333.5 nm, 329.5 nm y 325.8 nm, se han asignado estos canales a la formación de $\text{CH}_3(\nu_2=0-2; \nu_1=1) + \text{I}^*(^2P_{1/2})$ y $\text{CH}_3(\nu_2=0-2; \nu_1=2) + \text{I}^*(^2P_{1/2})$. Para las excitaciones a $\lambda = 201.2 \text{ nm}$ (0_0^0) y $\lambda = 196.7 \text{ nm}$ (2_0^1), no se ha observado evidencia de picos en la zona compatible con la formación de $\text{CH}_3(\nu) + \text{I}(^2P_{3/2})$; por tanto, el rendimiento cuántico Φ^* para las excitaciones 0_0^0 y 2_0^1 del CH_3I es igual a 1. En cambio, para la excitación al nivel 3_0^1 con un láser de bombeo centrado a $\lambda = 199.2 \text{ nm}$, se pueden apreciar picos a $\approx 3 \text{ eV}$ que corresponden a la formación de $\text{CH}_3(\nu_2=0-2; \nu_1=1) + \text{I}(^2P_{3/2})$. La observación de fragmentos $\text{CH}_3 + \text{I}(^2P_{3/2})$ cuando se excita la molécula de CH_3I al nivel 3_0^1 de la banda *B* ha sido confirmada en experimentos realizados en nuestro grupo con láseres de nanosegundos [42]. Se discutirá en la sección 3.6 el valor del rendimiento cuántico y el posible mecanismo que genera dichos fragmentos.

Con el objetivo de obtener una estimación cuantitativa del grado de actividad vibracional en los fragmentos CH_3 procedentes de la fotodisociación en la banda *B* y del rendimiento cuántico para el nivel 3_0^1 (199.2 nm), se han adquirido imágenes de iones del fragmento CH_3 sondeando con un láser de femtosegundos centrado a $\approx 800 \text{ nm}$ (ionización multifotónica no resonante). Al ser la ionización de los fragmentos CH_3 no resonante, se detectarán con similar eficiencia los fragmentos generados en el estado vibracional fundamental o con distinta excitación vibracional en los modos ν_1 y ν_2 . Las distribuciones de energía cinética de CH_3 obtenidas a un tiempo de retraso entre el láser de bombeo y el de sonda ($\approx 800 \text{ nm}$) de 10 ps para las excitaciones a $\lambda_{\text{bombeo}} = 201.2 \text{ nm}$ (0_0^0) y 196.7 nm (2_0^1) y 30 ps para la excitación a $\lambda_{\text{bombeo}} = 199.2 \text{ nm}$ (2_0^1) se muestran en la Figura 3.37(a-c). Las distribuciones de energía cinética muestran una estructura similar a las obtenidas por detección resonante (Figura 3.36), con la diferencia de que los picos son más anchos, consecuencia de la falta de selectividad en el estado vibracional del fragmento CH_3 detectado. La resolución en este experimento se ha estimado en $\approx 80 \text{ meV}$; por tanto, no se pueden resolver los distintos modos de vibración ν_2 del fragmento CH_3 .

Suponiendo que la probabilidad de ionización con el láser de $\approx 800 \text{ nm}$ es prácticamente la misma independientemente del estado vibracional del fragmento CH_3 en el rango explorado y asumiendo también que todos los procesos REMPI tienen la misma eficiencia, de la comparación entre el resultado no resonante y los resultados resonantes (REMPI (2+1)), se puede obtener una

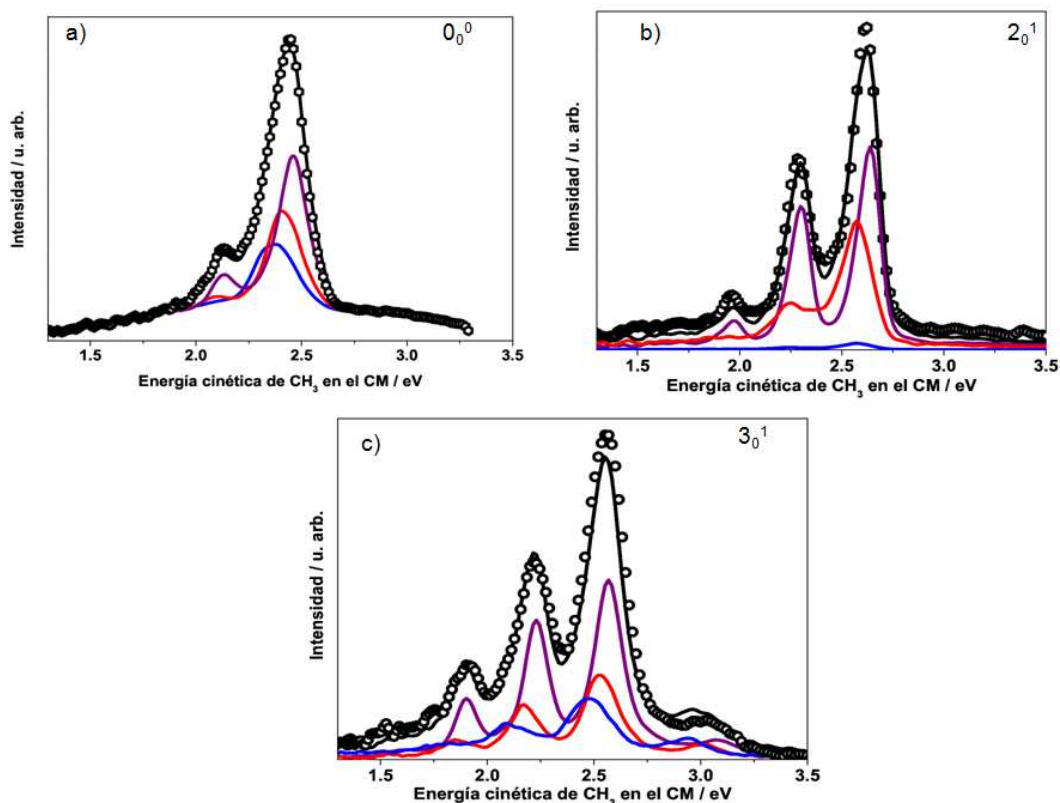


Figura 3.37: Distribuciones de energía cinética del CH₃ en el centro de masas correspondientes a la fotodisociación de CH₃I en la banda B a (a) 201.2 nm (0_0^0), (b) 196.7 nm (2_0^1) y (c) 199.2 nm (3_0^1) y detección mediante un láser centrado a ≈ 800 nm (círculos). Se muestran también, con línea negra, los ajustes realizados a partir de las tres curvas de distribución de energía cinética con detección resonante de la Figura 3.36 para cada nivel vibrónico excitado.

estimación de la población vibracional del CH₃ en los modos ν_1 y ν_2 para los distintos niveles vibrónicos excitados del CH₃I. Considerando que la imagen no resonante es una combinación de las tres imágenes resonantes, con unos pesos adecuados que dan información sobre la población vibracional relativa de los fragmentos CH₃, el método consiste en encontrar el mejor ajuste a la distribución de energía cinética no resonante por optimización de los pesos (factores multiplicativos).

Las curvas obtenidas de este proceso se muestran en la Figura 3.37 (línea negra). El excelente acuerdo encontrado entre el resultado experimental y el ajuste constituye una prueba de que la suposición es correcta; es decir, que la mayoría de la actividad vibracional del CH₃ procedente de la predissociación del CH₃I en la banda B está concentrada en el modo paraguas ν_2 y en el modo

de tensión simétrica de enlace ν_1 , esencialmente en los tres primeros cuantos de vibración, y constituye además una prueba indirecta de la validez de las hipótesis en que se han basado este análisis. La Tabla 3.12 muestra los estados vibracionales que han sido detectados junto con la estimación de su población relativa obtenida por medio de este método. La actividad vibracional del CH_3 , con una distribución bastante caliente en el modo paraguas ν_2 , es consecuencia de los cambios geométricos (de la configuración tetraédrica a la geometría plana) que sufre el CH_3 tras la ruptura del enlace C-I en la molécula de CH_3I .

$\text{CH}_3(\nu_1, \nu_2)$		Nivel vibracional banda B		
ν_2	ν_1	0_0^0	2_0^1	3_0^1
0	0	37	34	29
0	1	7	23	20
0	2	<1	4	7
1	0	28	25	15
1	1	4	9	8
1	2	<1	<1	2
2	0	24	5	12
2	1	<1	<1	6
2	2	<1	<1	1

Tabla 3.12: Poblaciones vibracionales estimadas (en %) de los fragmentos CH_3 en correlación con $I^*(^2P_{1/2})$ procedente de la predisiociación del CH_3I a través de los niveles 0_0^0 , 2_0^1 y 3_0^1 de la banda B.

Por otra parte, se puede calcular el rendimiento cuántico para la excitación a 199.2 nm (3_0^1) a partir de la distribución de energía cinética obtenida con una detección no resonante a ≈ 800 nm. Se ha encontrado un valor de $\Phi^* = 0.93 \pm 0.05$. Este resultado está en excelente acuerdo con los resultados obtenidos con láseres de nanosegundos realizados en nuestro grupo de investigación ($\Phi^* = 0.95 \pm 0.01$ [42]).

La integración radial de las imágenes invertidas de la Figura 3.35 permite obtener la distribución angular de los fragmentos CH_3 para cada canal de fotodisociación. Estas distribuciones angulares se muestran en la Figura 3.38. Para una transición de un fotón con luz linealmente polarizada, como sucede en este caso, la dependencia angular puede expresarse según la ecuación:

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \theta)] \quad (3.26)$$

donde β es el parámetro de anisotropía. En el caso de fragmentos moleculares, puede producirse alineamiento del momento angular rotacional, lo cual hace

aparecer términos adicionales en la ecuación anterior. En particular, para el caso de absorción de un fotón de luz linealmente polarizada y detección por medio de REMPI (2+1), la ecuación anterior debe extenderse con los términos de cuarto y sexto orden según:

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta_2 P_2(\cos \theta) + \beta_4 P_4(\cos \theta) + \beta_6 P_6(\cos \theta)] \quad (3.27)$$

En este caso, se han ajustado las distribuciones angulares a la ecuación (3.27), encontrándose en todos los casos que $\beta_6 \approx 0$, siendo significativamente distintos de cero los parámetros β_2 y β_4 . El hecho de que β_4 sea significativamente distinto de cero en todos los casos implica la existencia de un cierto grado de alineamiento rotacional del fragmento CH₃. Si unimos este hecho a la variación de la anisotropía con el tiempo de retraso, nos encontramos con un comportamiento complejo de la anisotropía del fragmento CH₃ procedente de la predisociación del CH₃I en la banda *B*. Los círculos de la Figura 3.38 corresponden a las distribuciones angulares experimentales, y las líneas continuas al ajuste según la expresión para $I(\theta)$ de la ecuación (3.27). Nótese que las distribuciones angulares obtenidas en el caso de la transición 3_0^1 (199.2 nm) demuestran un carácter más fuertemente perpendicular que las observadas para las otras excitaciones, confirmando así las medidas realizadas con detección de fragmentos I.

La distribución angular de los fragmentos metilo procedentes del canal CH₃($\nu_2 = 2, \nu_1 = 1$) + I($^2P_{3/2}$), es decir, cuyo cofragmento es yodo en el estado fundamental, observado para la excitación 3_0^1 (199.2 nm) y con detección a 325.8 nm, se muestra en la Figura 3.39; como puede verse, observamos un comportamiento muy diferente a los casos anteriores, exhibiendo este canal un carácter fundamentalmente paralelo. Se recogen en la Tabla 3.13 los valores de β_2 y β_4 asintóticos encontrados para todos los canales de disociación medidos.

Como se ha dicho anteriormente, los valores de β_4 indican la existencia de alineamiento rotacional de los fragmentos, similar a las observaciones realizadas en la fotodisociación de CH₃I en la banda *A* a ≈ 266 nm.

Tras la excitación a cada una de las bandas vibrónicas de CH₃I en la banda *B* (0_0^0 , 2_0^1 o 3_0^1), todos los metilos formados proceden de una misma población de moléculas en un estado dado. Por lo tanto, esperamos que todos los metilos observados presenten el mismo comportamiento temporal, es decir, estén asociados a una misma constante cinética. Para comprobar que esto es así, es decir, que los metilos con diferentes grados de excitación vibracional poseen un origen común, hemos registrado un conjunto de imágenes en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda, tal como se hizo en secciones anteriores. A modo de ejemplo, la Figura 3.40 muestra la secuencia

3.5. DETECCIÓN DEL FRAGMENTO METILO

CH ₃ (ν ₁ ,ν ₂) + I*(² P _{3/2})	Nivel vibracional banda B		
	0 ₀ ⁰	2 ₀ ¹	3 ₀ ¹
ν ₁ = 0,ν ₂ = 0 0 ₀ ⁰	β ₂ = 0.19 β ₄ = -0.10	β ₂ = -0.02 β ₄ = -0.08	β ₂ = -0.24 β ₄ = -0.05
ν ₂ = 1	β ₂ = 0.22 β ₄ = -0.10	β ₂ = 0.03 β ₄ = -0.09	β ₂ = -0.24 β ₄ = -0.05
ν ₂ = 2	β ₂ = 0.08 β ₄ = -0.11	β ₂ = 0.03 β ₄ = -0.07	β ₂ = -0.05 β ₄ = -0.09
ν ₁ = 1	β ₂ = -0.02 β ₄ = -0.23	β ₂ = -0.11 β ₄ = -0.13	β ₂ = -0.29 β ₄ = -0.06
ν ₁ = 1,ν ₂ = 1	β ₂ = -0.13 β ₄ = -0.16	β ₂ = -0.06 β ₄ = -0.12	β ₂ = -0.32 β ₄ = -0.05
ν ₁ = 1,ν ₂ = 2	β ₂ = -0.16 β ₄ = -0.04	– –	β ₂ = -0.02 β ₄ = -0.12
ν ₁ = 2	– –	β ₂ = -0.07 β ₄ = 0.11	β ₂ = -0.21 β ₄ = -0.09
ν ₁ = 2,ν ₂ = 1	– –	β ₂ = 0.05 β ₄ = -0.13	β ₂ = -0.22 β ₄ = -0.09
ν ₁ = 2-ν ₂ = 2	– –	– –	β ₂ = 0.20 β ₄ = -0.22
CH ₃ (ν ₁ ,ν ₂) + I(² P _{3/2})	0 ₀ ⁰	2 ₀ ¹	3 ₀ ¹
ν ₁ = 1	– –	– –	β ₂ = 0.17 β ₄ = -0.25
ν ₁ = 1,ν ₂ = 1	– –	– –	β ₂ = 0.17 β ₄ = -0.25
ν ₁ = 1;ν ₂ = 2	– –	– –	β ₂ = 0.60 β ₄ = -0.32

Tabla 3.13: Valores de β₂ y β₄ asintóticos medidos para cada canal de disociación en la detección de CH₃; los valores vienen dados con un error de ± 0.1

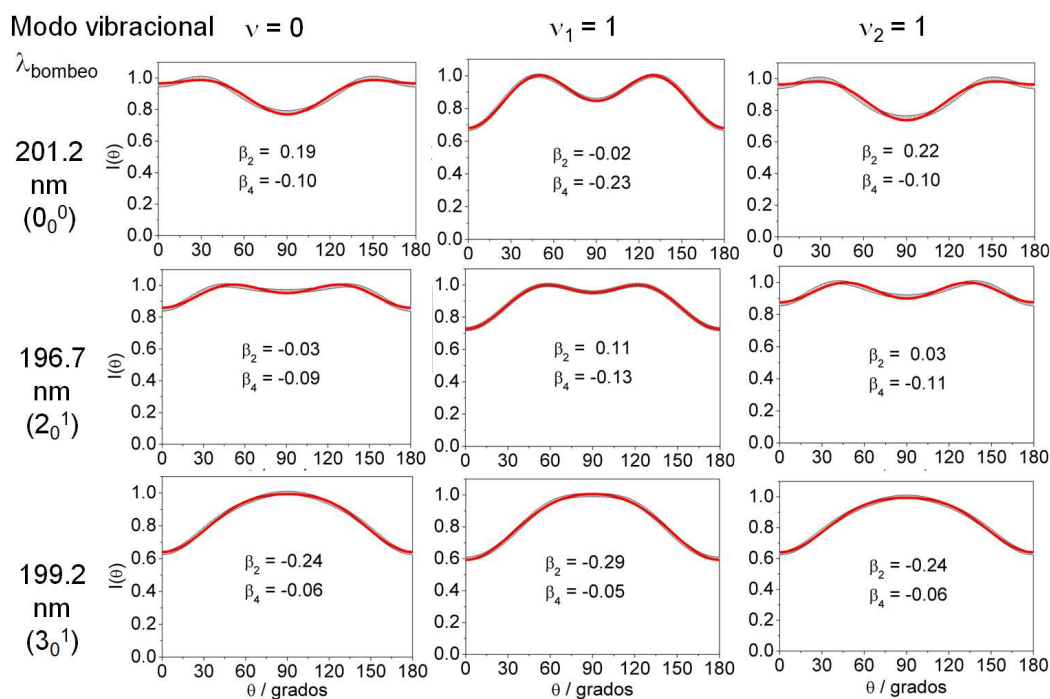


Figura 3.38: Distribuciones angulares experimentales (círculos) para los fragmentos CH₃ correspondientes a las excitaciones a 201.2 nm (0₀⁰), 196.7 nm (2₀¹) y 199.2 nm (3₀¹) y a los principales canales de fotodisociación produciendo fragmentos CH₃ (ν = 0), CH₃ (ν₁ = 1) y CH₃ (ν₂ = 1) junto con su ajustes (líneas continuas). El ajuste se ha realizado según la expresión $I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta_2 P_2(\cos \theta) + \beta_4 P_4(\cos \theta) + \beta_6 P_6(\cos \theta)]$. En todos los casos β₆ ≈ 0. Los valores de β₂ y β₄ vienen dados con un error de ± 0.1.

de imágenes invertidas por el método de pBasex obtenidas con el pulso láser de bombeo centrado a 196.7 nm (2₀¹) y el de sonda centrado a 333.5 nm, obtenidas a distintos tiempos de retraso entre los pulsos. Esta secuencia está extraída de un experimento típico que consta de 70 imágenes tomadas desde un tiempo de -1 ps hasta 6 ps.

Al igual que en las imágenes del yodo presentadas en la sección anterior, a tiempos cortos puede apreciarse la presencia de una señal iónica sin estructura a velocidades o energías cinéticas relativamente bajas, en el centro de la imagen; esta señal se atribuye a un proceso de ionización disociativa del CH₃I que da lugar a los fragmentos CH₃⁺ y I con dos fotones del láser de sonda. En cuanto a la señal de nuestro interés, reflejada en anillos de radio grande, la imagen correspondiente al tiempo de retraso de cerca de 200 fs corresponde a una situación donde las moléculas acaban de ser excitadas a la banda B; por lo tanto, pocas moléculas han podido atravesar el cruce no adiabático para luego

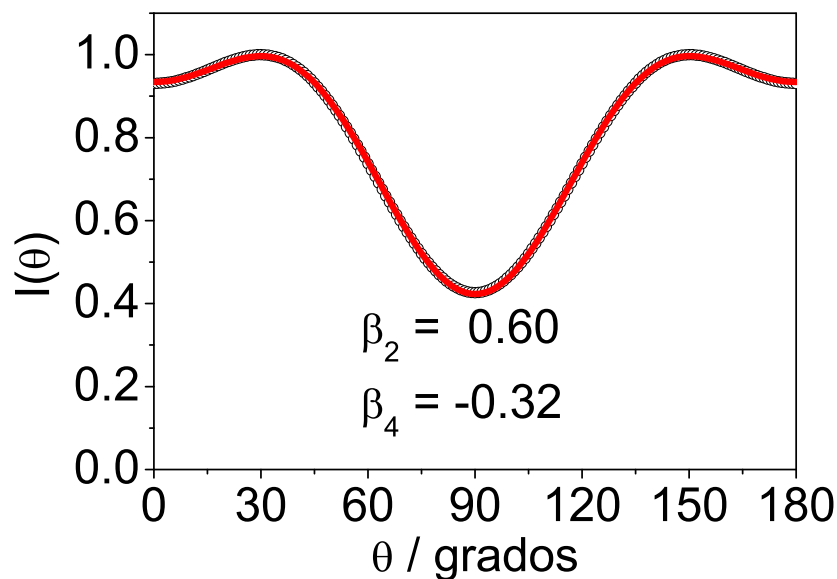


Figura 3.39: Distribución angular experimental (círculos) para el fragmento $\text{CH}_3(\nu_2 = 2, \nu_1 = 1)$ cuyo co-fragmento es $I^2P_{3/2}$ (canal minoritario que se observa únicamente en la transición 3_0^1) junto con su ajuste (línea continua). El ajuste se ha realizado según la expresión $I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi}[1 + \beta_2 P_2(\cos \theta) + \beta_4 P_4(\cos \theta) + \beta_6 P_6(\cos \theta)]$. En este caso también $\beta_6 \approx 0$. Los valores de β_2 y β_4 vienen dados con un error de ± 0.1 .

disociarse y la señal en los anillos de metilo es débil. Cabe destacar que, a este tiempo de retraso, la señal es fuertemente anisotrópica y los fragmentos aparecen en el eje perpendicular al eje de polarización de láser de bombeo. A medida que se retrasa la llegada del pulso láser de sonda respecto del pulso láser de bombeo, la señal de los anillos de metilo aumenta y su anisotropía cambia en función del tiempo, haciéndose cada vez más isotrópicos; por otra parte, la señal de ionización disociativa en el centro de la imagen desaparece siguiendo un comportamiento temporal de tipo exponencial decreciente idéntico a la señal del ión padre. A un tiempo de ≈ 5 ps, la reacción ya ha terminado y se puede observar la situación asintótica; esto es, la imagen no cambia al aumentar más el tiempo de retraso entre los dos láseres.

A partir de todas las secuencias de imágenes medidas, es posible extraer tanto las distribuciones de energía cinética como las distribuciones angulares del fragmento CH_3 en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. Se empezará por analizar el comportamiento temporal de las primeras.

La Figura 3.41 muestra un mapa bidimensional de la distribución de energía

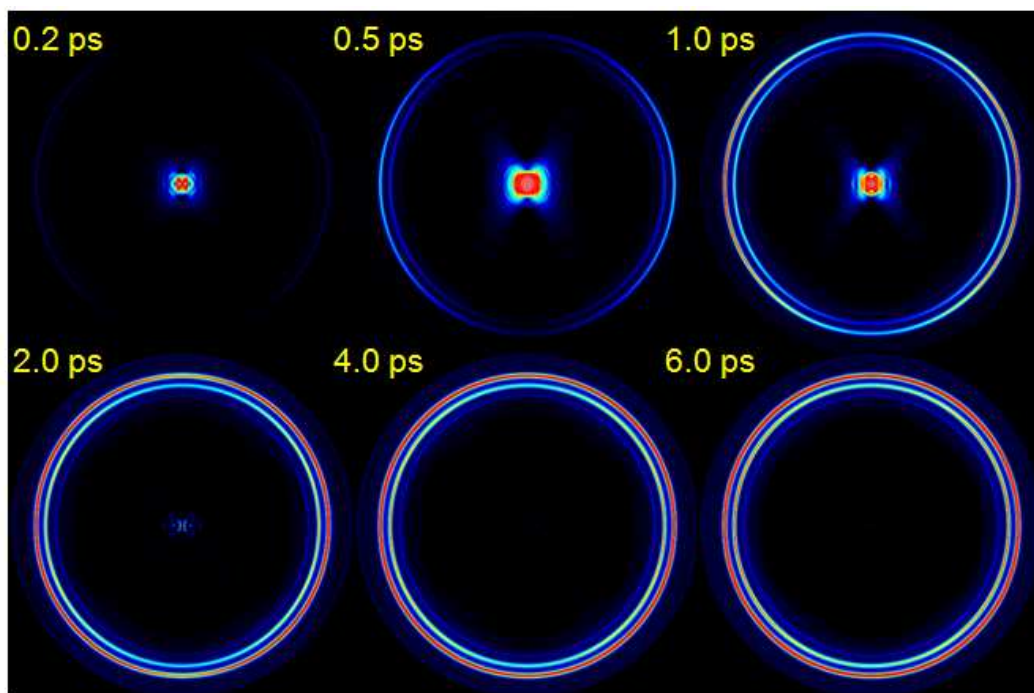


Figura 3.40: Secuencia de imágenes invertidas mediante el método $p\text{BaseX}$ del CH_3 en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de fotodisociación (196.7 nm ; 2_0^1) e ionización (333.5 nm). Como puede apreciarse, a medida que el tiempo de retraso se hace mayor comienzan a aparecer los anillos anisotrópicos característicos del proceso de fotodisociación de CH_3I a 196.7 nm .

cinética en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda, correspondiente a la secuencia de imágenes presentada en la Figura 3.40. En esta representación se pueden apreciar las distintas componentes y cómo éstas evolucionan con el tiempo. Como se puede apreciar en la Figura 3.41, a tiempos de retraso negativos no se aprecia la existencia de contribuciones en la Figura, lo cual es equivalente a la inexistencia de anillos en las correspondientes imágenes. A medida que aumenta el tiempo de retraso, las componentes correspondientes a los canales de fotodisociación comienzan a aparecer paulatinamente, hasta alcanzar un valor máximo y constante de intensidad. No se observan cambios en la posición o anchura de las contribuciones desde su comienzo hasta su formación final, lo cual sucede a $\approx 5\text{ ps}$, tiempo al cual la reacción de fotodisociación se ha completado.

Se han medido secuencias de imágenes similares a la Figura 3.40 para excitaciones a los niveles 0_0^0 y 3_0^1 y detección de los fragmentos CH_3 con pulsos láser de sonda centrados a 333.5 nm , 329.5 nm y 325.8 nm , en correlación con $\text{I}^*(^2P_{1/2})$, aunque no se muestran en esta Tesis por brevedad.

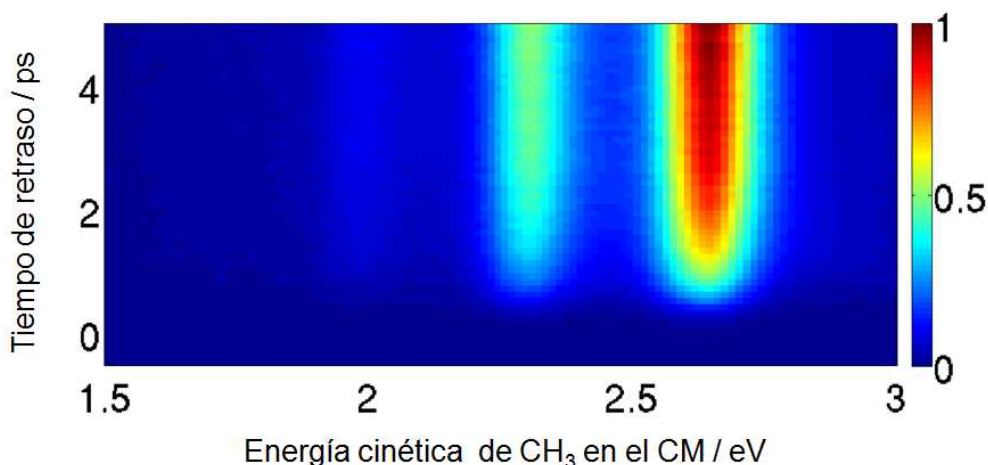


Figura 3.41: Mapa en falso color que representa la evolución con el tiempo de retraso de las distribuciones de energía cinética del fragmento CH_3 en correlación con $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ obtenidas bombeando con pulsos láser centrados a 196.7 nm (2_0^1) y sondeando con pulsos láser centrados a 333.5 nm. La contribución más intensa a ≈ 2.65 eV corresponde a $\text{CH}_3(\nu = 0)$, mientras que las contribuciones más débiles centradas a ≈ 2.3 eV y ≈ 1.95 eV corresponden a $\text{CH}_3(\nu_1 = 1)$ y $\text{CH}_3(\nu_1 = 2)$, respectivamente.

Para la determinación de los tiempos de reacción es necesaria la integración de cada uno de los picos de las distribuciones de energía cinética del fragmento CH_3 para todos los tiempos de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. Este proceso se ha realizado independientemente para cada uno de los canales observados. La Figura 3.42 muestra los transitorios de los distintos canales de disociación tras la excitación al nivel 2_0^1 ($\lambda_{\text{bombeo}} = 196.7$ nm). Transitorios similares se han obtenido para la excitación al nivel 0_0^0 y detección de $\text{CH}_3(\nu_1 = n, \nu_2)$ con $n = 0-2$ en correlación con $\text{I}^*(^2P_{1/2})$. En todos los experimentos, se ha observado que el tiempo de vida no depende del nivel vibracional con el cual sale el fragmento metilo, sino que depende únicamente de la longitud de onda de excitación. Todos los tiempos son compatibles entre sí y con los tiempos de vida encontrados con los otros métodos de detección. Este resultado es el esperado, y corrobora la hipótesis que para cada longitud de onda de excitación todos los canales tienen su origen en la población de un sólo estado vibrónico. A modo de resumen, la Tabla 3.14 muestra los tiempos de vida obtenidos en el estudio de la predisiociación de CH_3I con excitación a 201.2 nm (0_0^0), 196.7 nm (2_0^1) y 199.2 nm (3_0^1) con los tres métodos de detección empleados (detección de la molécula padre, del átomo I y del fragmento CH_3). Así mismo, se incluyen los valores promedio para cada canal vibrónico de la

banda B.

Metodo de detección	0 ₀ ⁰	2 ₀ ¹	3 ₀ ¹
Ión padre	1.52 ± 0.10	0.80 ± 0.10	4.33 ± 0.20
Yodo	1.50 ± 0.10	0.83 ± 0.10	4.45 ± 0.30
Fotoelectrones	1.57 ± 0.20	–	4.30 ± 0.20
Metilo ($\nu = 0$)	1.44 ± 0.14	0.85 ± 0.16	–
Metilo ($\nu_1 = 1$)	1.57 ± 0.18	0.78 ± 0.10	–
Metilo ($\nu_1 = 2$)	–	0.92 ± 0.24	–
Metilo ($\nu_2 = 2$)	1.57 ± 0.2	0.88 ± 0.10	–
Metilo ($\nu_2 = 1; \nu_1 = 1$)	1.76 ± 0.25	0.92 ± 0.10	–
Metilo ($\nu_2 = 1; \nu_1 = 2$)	–	0.88 ± 0.18	–
Metilo ($\nu_2 = 2$)	1.42 ± 0.20	0.85 ± 0.14	–
Metilo ($\nu_2 = 2; \nu_1 = 1$)	1.53 ± 0.20	0.90 ± 0.21	–
Promedio	1.52 ± 0.05	0.86 ± 0.04	4.34 ± 0.13

Tabla 3.14: Tiempos de vida medidos tras las excitaciones a 201.2 nm (0₀⁰), 196.7 nm (2₀¹) y 199.2 nm (3₀¹) utilizando detección del ión padre, de los átomos de yodo, de fotoelectrones y de los fragmentos CH₃. Se indican los tiempos promedio, que corresponden al valor más preciso obtenido para los tres niveles estudiados.

Los resultados han mostrado que las distribuciones angulares del fragmento CH₃ en los distintos canales de disociación varían con el tiempo de retraso. La Figura 3.43 muestra las distribuciones angulares del fragmento CH₃($\nu = 0$) obtenido en correlación con I*(²P_{1/2}) a varios tiempos de retraso cuando la excitación se produce al nivel 0₀⁰.

Los valores de β_2 y β_4 ($\beta_6 \approx 0$) obtenidos de los ajustes de las distribuciones angulares en función del tiempo de retraso se muestran en la Figura 3.44. Como puede verse, el parámetro β_2 varía desde -0.55 a 0.19 , siguiendo un comportamiento de tipo exponencial creciente. Al contrario, el parámetro β_4 es casi constante y tiene un valor de -0.10 .

De forma análoga las Figuras 3.45 y 3.46 muestran la variación de los parámetros β_2 y β_4 para las excitaciones a los niveles 2₀¹ (196.7 nm) y 3₀¹ (199.2 nm), respectivamente, detectando el metilo en su estado fundamental ($\nu = 0; \lambda_{sonda} = 333.5$ nm). Presentan un comportamiento similar a la intensidad de la señal en los anillos, de tipo exponencial creciente convolucionada con una gaussiana que representa la correlación cruzada de los láseres. Los valores iniciales de β son similares a los encontrados para el nivel 0₀⁰, en torno a -0.55 . Nótese que el valor final del parámetro β_2 sigue un comportamiento cualitativamente similar al parámetro β extraído de las medidas del átomo I: la transición 0₀⁰ exhibe los valores más altos de parámetros de anisotropía,

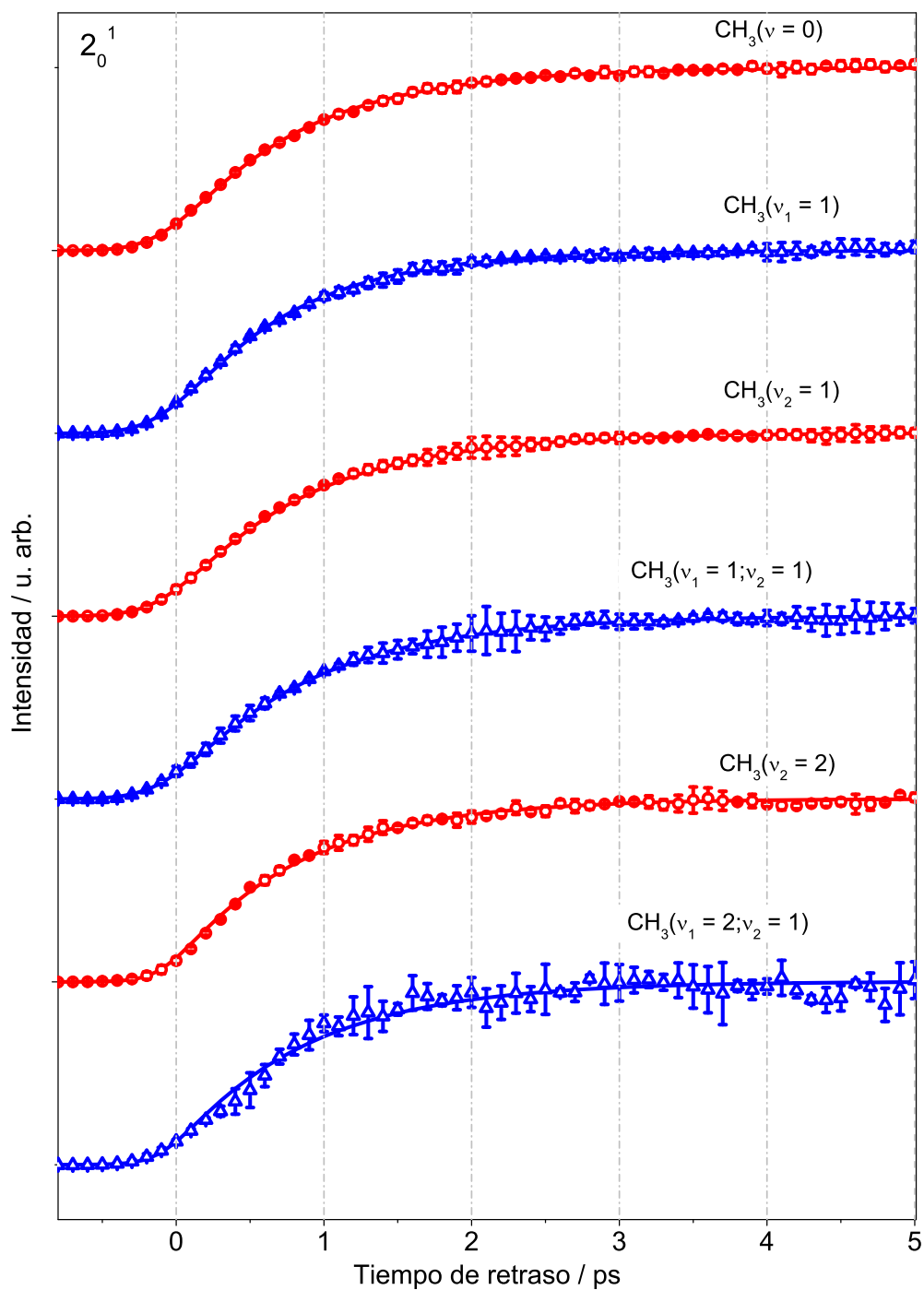


Figura 3.42: Transitorios del fragmento CH_3 en distintos estados vibracionales, procedentes de la predisiociación del CH_3I a través de la banda B tras la excitación a 196.7 nm (2_0^1). Los círculos con las barras de error son los datos experimentales. Las curvas corresponden a los ajustes realizados a una función exponencial creciente convolucionada con la correlación cruzada de los pulsos láser.

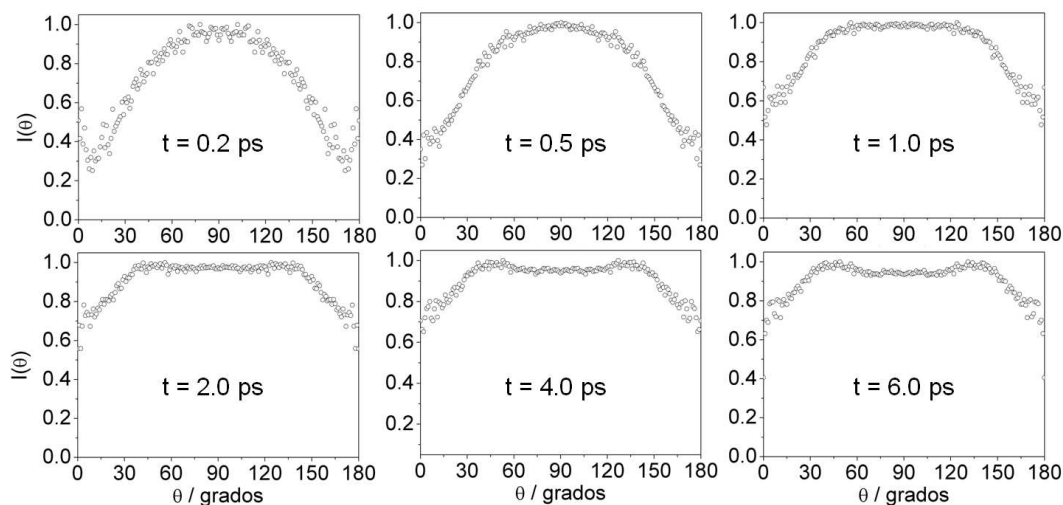


Figura 3.43: Secuencia de distribuciones angulares del fragmento $\text{CH}_3(\nu = 0)$ a tiempos de retraso del láser de sonda de 0.2 ps, 0.5 ps, 1.0 ps, 2.0 ps, 4.0 ps y 6.0 ps. Las distribuciones angulares se hacen más planas (imágenes más isotrópicas) a medida que aumenta el tiempo de retraso entre el láser de bombeo y el de sonda.

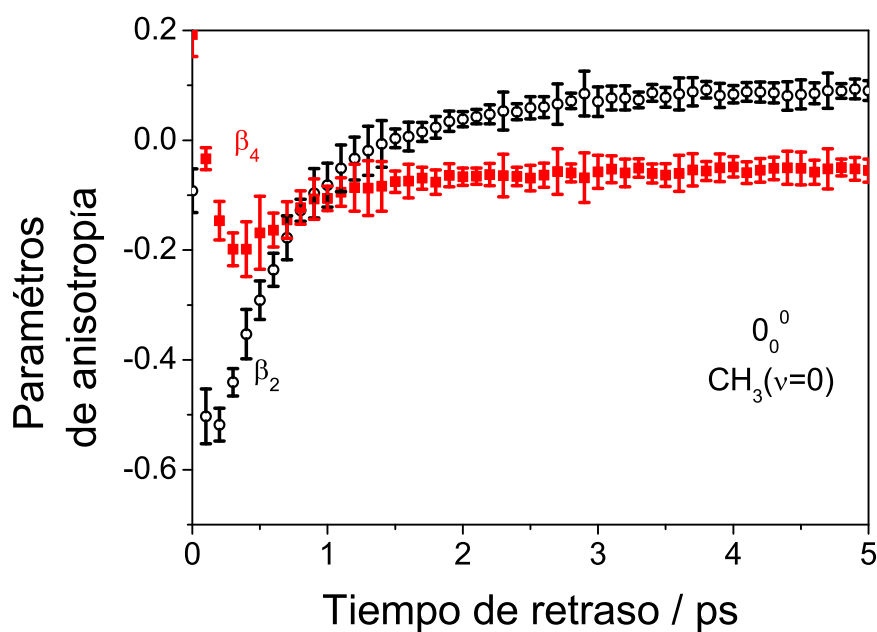


Figura 3.44: Evolución de la anisotropía del fragmento $\text{CH}_3(\nu = 0)$ mediante detección REMPI (2+1) a 333.5 nm como producto de fotodisociación del CH_3I en la banda B a 201.2 nm (0_0^0). β_2 (círculos negros); β_4 (círculos rojos).

mientras que la disociación tras la excitación al nivel 3_0^1 proporciona valores de β_2 más fuertemente negativos.

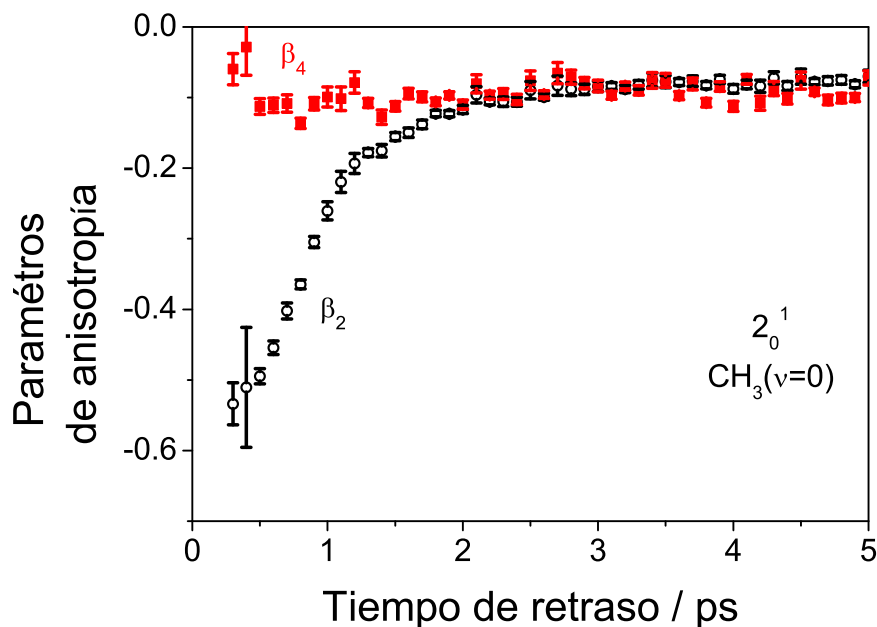


Figura 3.45: Evolución de la anisotropía del fragmento $\text{CH}_3(\nu = 0)$ mediante detección REMPI ($2+1$) a 333.5 nm como producto de fotodisociación del CH_3I en la banda B a 196.7 nm (2_0^1). β_2 (círculos negros); β_4 (círculos rojos).

La evolución de la anisotropía se explica cualitativamente de la misma manera que para los fragmentos I: justo después de la excitación, los fragmentos tienen una cierta anisotropía característica de la excitación influida por el posible alineamiento rotacional del fragmento CH_3 ; a medida que transcurre el tiempo, la rotación de las moléculas de CH_3I produce una pérdida de la información inicial y la anisotropía se relaja.

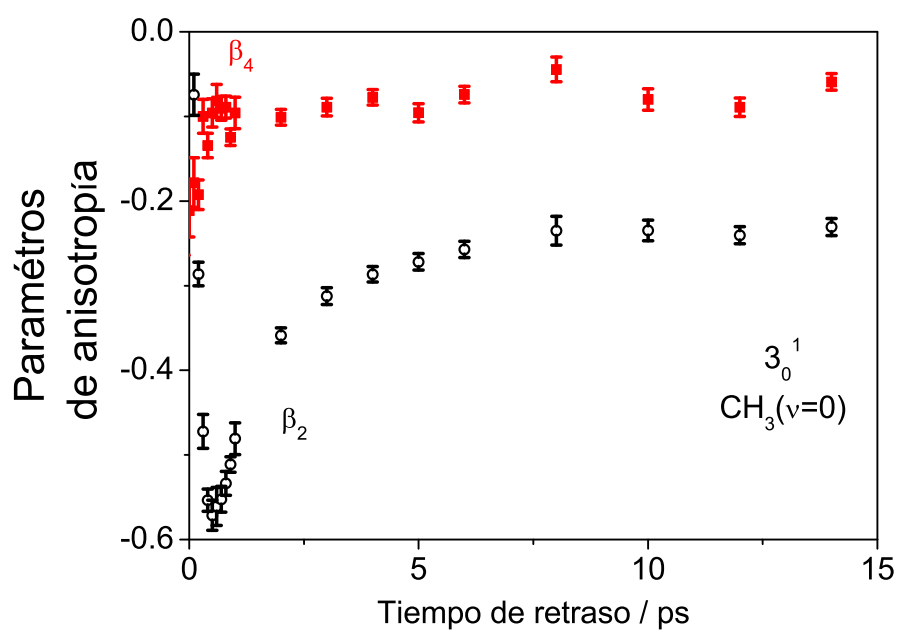


Figura 3.46: Evolución de la anisotropía del fragmento $\text{CH}_3(\nu = 0)$ mediante detección REMPI (2+1) a 333.5 nm como producto de fotodisociación del CH_3I en la banda B a 199.2 nm (3_0^1). β_2 (círculos negros); β_4 (círculos rojos).

3.6. Discusión

En este trabajo se han determinado las características de la predisiociación resuelta en tiempo del CH_3I a través de la banda B empleando varios métodos. Se ha visto que los parámetros de la predisiociación (tiempos de vida, anisotropía, rendimiento cuántico y actividad vibracional de los fragmentos CH_3) dependen fuertemente de la longitud de onda de excitación; es decir, del nivel vibracional al que se excita la molécula. En este sentido, el presente trabajo invalida los tiempos de vida estimados por determinación de las anchuras de líneas obtenidos por Syage [14,15], que no pudo observar cambios en la dinámica de la predisiociación a través de la banda B en función del nivel vibracional excitado. En cambio, confirma las observaciones realizadas por Baronavski y Owrutsky, ya que se han encontrado valores similares de tiempos de vida a los de las Refs. [9,20]. A continuación, se van a presentar explicaciones cualitativas a los fenómenos observados.

Se ha observado que para un estado vibracional dado de la molécula excitada, todos los métodos de detección proporcionan tiempos de vida similares, dentro del error experimental. Esto se explica por el hecho de que la dinámica no viene condicionada por la disociación en los estados disociativos de la banda A , sino por la probabilidad de cruce entre los estados de la banda B y de la banda A correspondientes. Así, el tiempo de vida y el rendimiento cuántico son una medida directa del acoplamiento entre los niveles de los estados involucrados. El tiempo de formación de los productos o de desaparición de las moléculas padre en la banda B siguen una cinética de primer orden; por lo tanto, todos los procesos dinámicos tienen el mismo tiempo de vida independientemente del estado final de los fragmentos resultantes del proceso.

Sin embargo, es interesante notar que un cambio en la longitud de onda de excitación cambia las características de la predisiociación de manera importante, al excitarse distintos estados vibracionales iniciales; como se ha observado, un cambio de 2 nm (de 201.2 nm a 199.2 nm) conduce a un aumento en el tiempo de vida en un factor 3 y un cambio del rendimiento cuántico, al pasar del origen de la banda (0_0^0) a la transición 3_0^1 . Para entender estos comportamientos, se requiere conocer las superficies de energía potencial de los estados de la banda B y de los estados disociativos de la banda A . La Figura 3.47 muestra el resultado de cálculos *ab initio* adiabáticos recientes realizados por Alekseyev *et al.* [8] y muestra los detalles de las curvas de energía potencial que intervienen en el proceso de excitación y disociación tras la irradiación con un láser centrado en la zona ultravioleta de 200 nm. Estas curvas corresponden a los caminos de mínima energía adiabáticos a lo largo de la coordenada C-I con respecto al ángulo de flexión de la molécula de CH_3I correspondiente al modo paraguas; es decir, la energía de cada estado se ha minimizado separadamente

variando el ángulo de flexión para cada distancia C-I. Las líneas verticales de puntos definen la región Franck-Condon para la excitación con la molécula de CH₃I en su estado vibracional fundamental. La sensibilidad extrema de los tiempos de vida de predissociación y otros observables a la excitación vibracional de las moléculas en la banda B está relacionada con los detalles del cruce no adiabático entre las superficies de energía potencial involucradas y las distribuciones espaciales de las funciones de onda para cada nivel vibracional del estado de Rydberg 3R_1 de la banda B.

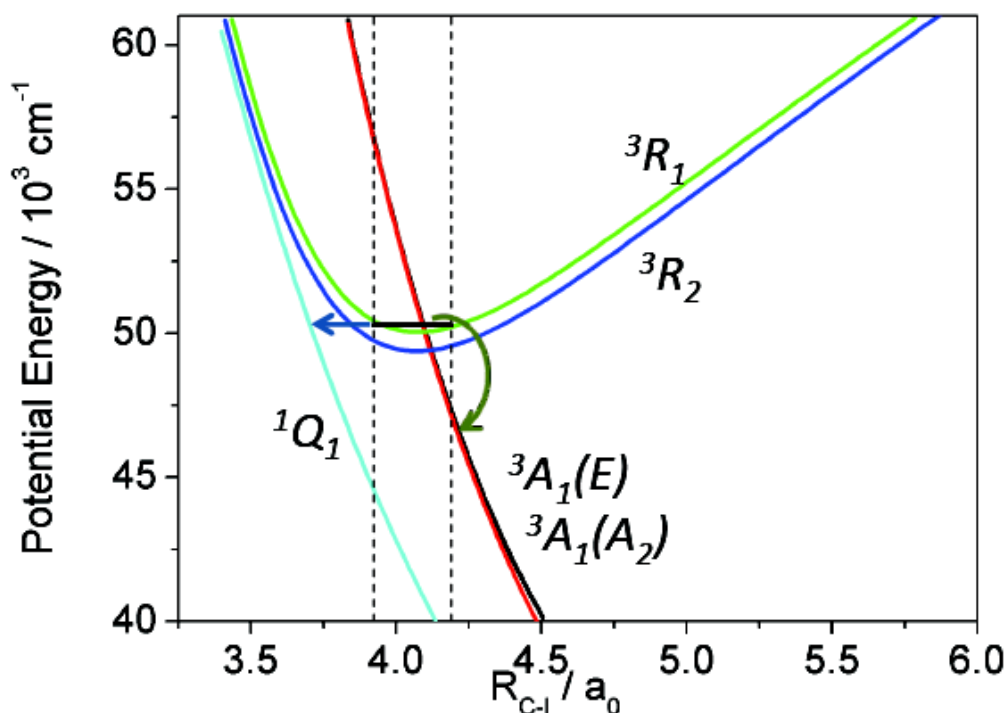


Figura 3.47: Curvas de energía potencial del CH₃I en la zona de 200 nm (50000 cm⁻¹) a lo largo de la coordenada C-I. El principal mecanismo de predissociación después de la excitación al estado Rydberg 3R_1 de la banda B es la interacción con la curva del estado $^3A_1(4E)$ de la banda A que correlaciona con CH₃ + I*(²P_{1/2}) (flecha curvada). Sin embargo, no puede descartarse un mecanismo de predissociación a través del estado 1Q_1 de la banda A (flecha horizontal), especialmente cuando se excita al nivel vibrónico $^3_0^1$ donde se ha observado el canal CH₃ + I(²P_{3/2}).

En primer lugar, nos vamos a centrar en la dependencia del tiempo de vida en función de la longitud de onda de excitación. De las tres bandas estudiadas, la excitación al nivel $\nu_2 = 1$ del estado 3R_1 conduce a la disociación más rápida ($\tau = 0.86 \pm 0.04$ ps), mientras que el nivel $\nu_3 = 1$ presenta la más

lenta ($\tau = 4.34 \pm 0.13$ ps). Este resultado es, en principio, sorprendente y contrario a la intuición. A primera vista, se podría pensar que la excitación al modo normal de tensión del enlace C-I (modo ν_3) favorecería la disociación. Sin embargo, tal y como ha sido indicado por Alekseyev *et al.* [8], los cálculos *ab initio* muestran que la superficie repulsiva 3A_1 de la banda *A* se cruza con el estado 3R_1 de la banda *B* a una distancia C-I muy similar a la distancia de equilibrio ($r_{eq} = 4.1 a_0$). En consecuencia, los estados vibracionales $\nu = 0$ y $\nu_2 = 1$ presentan un fuerte solapamiento con el continuo degenerado del estado disociativo, mientras que este solapamiento es sensiblemente menor para el estado $\nu_3 = 1$, pues la función de onda del nivel $\nu_3 = 1$ presenta un nodo en la dimensión C-I cerca de la posición del cruce con la superficie 3A_1 , lo que implica una menor probabilidad de transición y corresponde, por tanto, a una disociación más lenta. La medida de la respuesta temporal de las moléculas de CH_3I en la banda *B* dependiendo del estado vibracional excitado permite la caracterización de la calidad de los cálculos de estructura electrónica. El Dr. Jesús González-Vázquez, en colaboración con nuestro grupo, está realizando cálculos destinados a obtener información cuantitativa sobre los acoplamientos entre estados involucrados en el proceso de predisociación, siendo el parámetro clave la elección de las coordenadas adecuadas para la descripción del problema.

Con relación a los tiempos de vida medidos, es interesante comparar los resultados presentados en este trabajo de Tesis Doctoral con los publicados por Thiré *et al.* [23] para la transición 0_0^0 . En esta referencia, los autores afirman que el tiempo de vida obtenido con detección resonante de los fragmentos CH_3 depende del ángulo entre el vector polarización del pulso láser de sonda y el eje C_3 de los fragmentos procedentes de la disociación, o de otra manera, la orientación del fragmento CH_3 respecto al eje de polarización del pulso láser de sonda. No se ha podido observar tal efecto en nuestros experimentos: todos los tiempos de vida medidos para cada excitación de la molécula padre (0_0^0 , 2_0^1 y 3_0^1) y obtenidos a través de los distintos métodos de detección (decaimiento de la población de la banda *B*, detección de los fragmentos libres, yodo y metilo, y de fotoelectrones) son compatibles entre sí.

Como se comentó en el apartado 3.1.2, ha existido una cierta controversia en torno al valor del rendimiento cuántico de la reacción de predisociación a través de la banda *B* definido como

$$\Phi^* = \frac{[I^*]}{[I] + [I^*]} \quad (3.28)$$

Los experimentos de Hess *et al.* [24] excitando la molécula a 193 nm mostraban un rendimiento cuántico de 0.70 ± 0.04 , mientras que otros estudios realizados por van Veen *et al.* [26] y Continetti *et al.* [27] a la misma longi-

tud de onda de excitación indicaban un valor prácticamente igual a la unidad. Posteriormente, Hancock y colaboradores [25] reprodujeron un experimento idéntico al de Hess *et al.* y atribuyeron el valor de rendimiento inferior a 1 a un artefacto experimental. En el presente trabajo, se ha observado una sola componente correspondiente al canal I*(²P_{1/2}) para las excitaciones 0₀⁰ (201.2 nm) y 2₀¹ (196.7 nm), relacionada con la disociación a través del estado disociativo ³A₁(*E*) de la banda *A*, siendo, por tanto, el rendimiento cuántico Φ* igual a la unidad. Una diferencia significativa se ha podido observar en el caso de la excitación a 199.2 nm (3₀¹). En este caso, sí se ha observado la presencia de I(²P_{3/2}) que se ha identificado como producto de la disociación a través de la banda *B* (con un comportamiento temporal similar al resto de las contribuciones). La evidencia más clara en este sentido son las distribuciones de energía cinética del fragmento CH₃, que se presentaron en la Figura 3.36. También contienen indicaciones consistentes las distribuciones del átomo de yodo (Figura 3.21(c), con un ensanchamiento hacia energías cinéticas mayores para la excitación a 199.2 nm) y los fotoelectrones registrados a tiempo asintótico (Figura 3.32), que muestran un ensanchamiento para la excitación a 199.2 nm compatible con la presencia de I(²P_{3/2}). El rendimiento cuántico encontrado en este caso ha sido de Φ* = 0.93 ± 0.05. Alekseyev *et al.* [8] concluyeron en sus cálculos *ab initio* que la única posibilidad de formación de I(²P_{3/2}) es el cruce no adiabático al estado ¹Q₁ de la banda *A* (Figura 3.47) y que este camino sólo estaría abierto en el caso de energías de excitación superiores a 55000 cm⁻¹ (λ_{bombeo} < 182 nm). Los resultados presentados en este trabajo demuestran que, para un acoplamiento débil entre el estado Rydberg ³R₁ (banda *B*) y el estado ³A₁ (banda *A*), como el caso del nivel 3₀¹, las dos vías de disociación, a través del estado ³A₁ y a través del estado ¹Q₁, compiten y resultan en la formación minoritaria de I(²P_{3/2}), incluso a energías de excitación muy inferiores a la cota dada por Alekseyev *et al.* [8]. La presencia de I(²P_{3/2}) ha sido, además, confirmada por experimentos realizados en nuestro grupo de investigación con láseres de nanosegundos [42]. En este estudio, se han podido observar fragmentos metilo vibracionalmente excitados (ν₁ = 1) cuyo co-fragmento es el átomo I(²P_{3/2}) en su estado fundamental. Esta observación abre la posibilidad de un control de la razón $\frac{[I]}{[I^*]}$ si se consiguiera controlar la posición relativa de los estados enlazantes de la banda *B* y los repulsivos de la banda *A*; es decir, mediante el uso de pulsos láser intensos, podrían modificarse las energías de las superficies de energía potencial de la banda *B* de tal forma que el acoplamiento con el estado ³A₁ sea máximo y conduzca a la formación de I*(²P_{1/2}), o, al contrario, mínimo y produzca mayoritariamente el fragmento I(²P_{3/2}) producido a través de la superficie ¹Q₁; un estudio se está realizando en nuestro grupo de investigación en este sentido.

Este trabajo representa la primera medida de actividad vibracional de los fragmentos CH_3 procedentes de la predisociación a través de la banda B . En particular, se han puesto en evidencia las diferencias importantes en la distribución vibracional de los productos finales CH_3 de la predisociación dependiendo del estado vibracional inicialmente excitado del CH_3I (ver Tabla 3.12). Es interesante hacer notar que la excitación a 196.7 nm (2_0^1 ; modo ν_2 de flexión tipo paraguas en la molécula de CH_3I) no conduce a un aumento de la excitación del modo ν_2 de tipo paraguas de los fragmentos libres CH_3 , aunque estos modos son similares. Es posible que la excitación de la vibración en el modo ν_2 no sea transmitida de la molécula padre a los fragmentos debido al cambio de geometría del grupo CH_3 al pasar de la molécula padre (piramidal) al fragmento libre (plana), con valores de energía vibracional muy diferentes (1254 cm^{-1} en CH_3I frente a 606 cm^{-1} en CH_3). Sin embargo, el exceso de energía vibracional en la molécula padre sí parece que se canaliza eficientemente al modo ν_1 (tensión simétrica de enlace) del fragmento CH_3 , como se desprende de las observaciones realizadas tanto en las imágenes de I como del propio CH_3 . Se requerirían cálculos *ab initio* en dos dimensiones de las superficies de energía potencial involucradas para poder explicar en detalle las distribuciones vibracionales observadas de los productos de la reacción. Los resultados encontrados posteriormente por Thiré *et al.* [23] para la excitación a la banda 0_0^0 son compatibles con nuestras observaciones.

En este trabajo se han determinado las características de la anisotropía espacial de la distribución de productos, tanto a tiempos suficientemente largos como su evolución temporal. La detección de fragmentos yodo ha aportado informaciones valiosas sobre el proceso de excitación y de disociación. La distribución del fragmento $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ es particularmente adecuada en este caso, ya que no pueden existir efectos de alineamiento en este caso, lo cual reduce el ajuste de las distribuciones a un solo parámetro β y facilita la interpretación de los datos. Así, se ha observado que el parámetro de anisotropía β presenta un comportamiento temporal de tipo exponencial creciente, similar al propio proceso de predisociación, con un valor inicial de $\beta \approx -1$, consistente con el carácter perpendicular de la transición a la banda B . El parámetro de anisotropía β aumenta entonces paulatinamente con el tiempo hasta alcanzar un valor asintótico (tiempos largos) que depende suavemente del nivel vibrónico de partida para situarse en todos los casos alrededor de (-0.5) - (-0.6) . Aunque la constante de tiempo asociada a la anisotropía es siempre inferior al correspondiente tiempo de vida, ambas son del mismo orden, lo que indica que la evolución temporal de la anisotropía está relacionada con el tiempo de predisociación. Este comportamiento puede explicarse teniendo en cuenta la rotación de las moléculas de CH_3I en el estado excitado antes de la predisociación. En

este sentido, resulta contraintuitivo que el nivel que presenta la predisociación más lenta (3_0^1) dé lugar al valor asintótico más negativo de β . Este hecho no se ha entendido completamente, puesto que se espera que la anisotropía se pierda como consecuencia de la rotación de la molécula y, por tanto, a medida que aumenta el tiempo de vida de predisociación, se esperaría una distribución más isotrópica. Consideramos que existe la posibilidad de que este comportamiento anómalo de la anisotropía de este canal tras la excitación a 199.2 nm se deba a la presencia de un canal adicional rápido, conducente a $I^*(^2P_{1/2})$ con el mismo contenido en energía cinética pero resultante de la absorción directa a los estados disociativos de la banda A, en lugar de a través de la predisociación en la banda B. Este canal, minoritario, tendría naturaleza perpendicular, sin cambios temporales, y por tanto desvirtuaría las medidas de la dependencia angular. Se discutirá más abajo la contribución de este canal.

Con respecto a la anisotropía de los fragmentos CH₃, se han medido distribuciones angulares que necesitan al menos los parámetros de anisotropía β_2 y β_4 (en todos los casos, $\beta_6 \approx 0$). Esto sería indicativo de la existencia de alineamiento del momento angular rotacional de los fragmentos. La medida con polarización perpendicular del láser de sonda ha confirmado este efecto. Un análisis cuantitativo de la anisotropía del fragmento CH₃ está fuera del alcance de esta Tesis Doctoral. Existe una colaboración con el Prof. Oleg Vas-yuntinski (San Petersburgo, Rusia) para estudiar teóricamente el alineamiento rotacional del fragmento CH₃ procedente de la predisociación del CH₃I en la banda B y su dependencia temporal, con el fin de explicar los resultados experimentales.

Finalmente, se ha observado un efecto muy interesante cuando la excitación se realiza a 199.2 nm (nivel 3_0^1), consistente con la observación de un canal de disociación minoritario en el que aparecen fragmentos $I^*(^2P_{1/2})$ en una escala temporal inferior a 200 fs. Existen evidencias de este canal tanto en las distribuciones de energía cinética del fragmento de yodo (Figura 3.27(b), Figura 3.28(d)) como en los fotoelectrones registrados tras la excitación con 199.2 nm (Figura 3.11). Esta componente rápida está caracterizada por una distribución de energía cinética de los fragmentos I similar a la de la contribución (lenta) principal, pero con una anisotropía correspondiente a una transición perpendicular ($\beta \approx -1$) que no depende del tiempo. Esta componente rápida se ha asignado a disociación rápida del CH₃I después de la excitación directa al estado $^3A_1(E)$ en la zona de absorción del nivel 3_0^1 del estado de Rydberg 3R_1 . Dado que la absorción a este nivel del estado 3R_1 es muy débil, se establece una competición entre los dos estados $^3A_1(E)$ y 3R_1 que da como resultado un canal minoritario de disociación rápida a través del estado $^3A_1(E)$, y uno mayoritario de predisociación desde el estado 3R_1 al estado $^3A_1(E)$ y

posterior disociación en ${}^3A_1(E)$. No se puede descartar que este mecanismo de absorción directa al estado ${}^3A_1(E)$ no exista cuando la excitación se realiza a 201.2 nm (0_0^0) o 196.7 nm (2_0^1), pero en cualquier caso, para estas excitaciones la absorción al estado ligado de Rydberg 3R_1 resulta tan dominante que la vía de absorción al continuo de disociación es inobservable.

3.7. Conclusiones

- En este trabajo se ha estudiado el proceso de predisociación en tiempo real de CH₃I en la banda *B* (en la zona de ≈ 200 nm) mediante cartografía de velocidades con imágenes de iones y de fotoelectrones y con pulsos láser de femtosegundos, detectando la molécula padre y los fragmentos de la fotodisociación (CH₃ y I) mediante ionización multifotónica resonante y no resonante, y los fotoelectrones. El estudio ha permitido obtener información detallada sobre los tiempos de vida de predisociación para distintos niveles vibrónicos (0_0^0 , 2_0^1 y 3_0^1), las anisotropías y su evolución temporal, la razón entre canales de formación, y las distribuciones de energía cinética del fragmento I y de estados vibracionales del fragmento CH₃.
- Se ha podido determinar el tiempo de vida del estado inicialmente excitado de las moléculas en función de la longitud de onda de excitación; esto es, del nivel vibracional inicial. El tiempo de vida está dentro del rango de los picosegundos, variando desde 0.8 ± 0.1 ps hasta 4.3 ± 0.2 ps para los estados considerados. Se ha demostrado que se obtienen los mismos tiempos de reacción para todos los estados vibracionales de los radicales CH₃ generados en los dos canales de reacción posibles para cada transición vibrónica de la molécula de partida.
- Se ha medido la razón entre los distintos canales de reacción y se ha encontrado que la predisociación a través de la banda *B* conduce mayoritariamente a la formación del fragmento de yodo en su estado espín-órbita excitado $I^*(^2P_{1/2})$. En el caso de la excitación a 201.2 nm y 196.7 nm (niveles 0_0^0 y 2_0^1), no se ha observado la formación de yodo en el estado fundamental $I(^2P_{3/2})$, mientras que cuando se excita el CH₃I con una longitud de onda centrada a 199.2 nm (nivel 3_0^1), se ha podido medir la producción de $I(^2P_{3/2})$ de forma minoritaria, con un rendimiento cuántico $\Phi^* = 0.93 \pm 0.05$, y cuya distribución de población vibracional de los cofragmentos resulta caliente.
- Se ha observado una componente rápida cuando la excitación se produce a 199.2 nm. Las características de la disociación, tanto el tiempo muy corto de disociación (0.17 ± 0.10 ps) como la anisotropía muy pronunciada de los fragmentos yodo, indica que se trata de una fotodisociación directa tras la absorción a la banda *A*. Siendo la absorción a la banda *A* muy débil, este proceso se observa únicamente cuando la absorción a la banda *B* es del mismo orden de magnitud, lo cual ocurre para la excitación al nivel 3_0^1 .

- Se ha medido la actividad vibracional del fragmento CH₃ tras el proceso de predisociación en la banda *B*. Se ha comprobado que la actividad vibracional de la molécula de partida en el modo paraguas (ν_2) no se refleja en un aumento de la actividad en el modo análogo en el fragmento CH₃, pero en cambio, tanto la actividad molecular en ν_2 como en ν_3 produce un muy notable aumento de la actividad vibracional del fragmento CH₃ en el modo de tensión simétrica de enlace, ν_1 . Por otra parte, el canal minoritario conducente a yodo en el estado fundamental I(²P_{3/2}), por excitación a 199.2 nm y asociado al cruce con el estado ¹Q₁, se caracteriza por una distribución vibracional de CH₃ particularmente caliente, tanto en ν_1 como en ν_2 .
- Se han racionalizado de manera cualitativa los cambios de tiempos de vida y la observación de yodo en el estado fundamental a partir de los cálculos *ab initio* realizados por Alekseyev *et al* [8]. En particular, se ha podido entender el aumento del tiempo de vida para el nivel 3₀¹ por comparación con los resultados teóricos de superficies de energía potencial de los estados involucrados.

Bibliografía

- [1] J. V. V. Kasper, G. C. Pimentel, *Appl. Phys. Lett.* **5**, 231 (1964).
- [2] Judith Durá Díez. *Fotodisociación en tiempo real de moléculas y agregados con pulsos láser de femtosegundos y técnicas de imágenes de iones*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid (2009).
- [3] T. F. Hunter, K. S. Kirstjansson, *Chem. Phys. Lett.* **58**, 291 (1978).
- [4] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **8**, 382 (1940).
- [5] R. de Nalda, J. Durá, A. García-Vela, J. G. Izquierdo, J. González-Vázquez, L. Bañares, *J. Chem. Phys.* **128**, 244309 (2008).
- [6] D. J. Donaldson, M. S. Child, V. Vaida, *J. Chem. Phys.* **88** (12), 7410 (1988).
- [7] M. Tadjeddine, J. P. Flament, C. Teichteil, *Chem. Phys.* **118**, 45 (1987).
- [8] A. B. Alekseyev, H. P. Liebermann, R. J. Buenker, *J. Chem. Phys.* **134**, 044303 (2011).
- [9] A. P. Baronavski, J. C. Owrutsky, *J. Chem. Phys.* **108**, 3445 (1998).
- [10] S. Felps, P. Hochmann, P. Brint, S. P. McGlynn, *J. Mol. Spectrosc.* **59**, 355 (1976).
- [11] A. Gedanken, M. B. Robin, Y. Yafet, *J. Chem. Phys.* **76**, 4798 (1982).
- [12] M. R. Dobber, W. J. Buma, C. A. de Lange, *J. Chem. Phys.* **99**, 836 (1993).
- [13] P. Kondratyuk, *Spectrochimica Acta Part A* **61** 589 (2005).
- [14] J. A. Syage, J. Steadman, *J. Chem. Phys.* **94**, 7343 (1990).
- [15] J. A. Syage, *Chem. Phys. Lett.* **212**, 124 (1993).

- [16] P. G. Wang, L. D. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **90**, 4115 (1989).
- [17] P. G. Wang, Y. P. Zhang, C. J. Ruggles, L. D. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **92**, 2806 (1990).
- [18] P. G. Wang, L. D. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **95**, 288 (1991).
- [19] D. J. Campbell, L. D. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **98**, 150 (1993).
- [20] J. C. Owrutsky, A. P. Baronavski, *Chem. Phys. Lett.* **222**, 335 (1994).
- [21] Y. Wang, H. Shen, L. Hua, C. Hu, B. Zhang, *Opt. Exp.* **17**, 10506 (2009).
- [22] N. Thiré, R. Cireasa, V. Blanchet, S. Pratt, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 15644 (2010).
- [23] N. Thiré, R. Cireasa, V. Blanchet, S. Pratt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 18485 (2011).
- [24] W. P. Hess, R. Naaman, S. R. Leone, *J. Phys. Chem.* **91**, 6085 (1987).
- [25] A. Gilchrist, G. Hancock, R. Peverall, G. Richmond, G. A. D. Ritchie, S. Taylor, *J. Phys. Chem. A* **112**, 4531 (2008).
- [26] G. N. A. Van Veen, T. Baller, A. E. de Vries, *Chem. Phys.* **97**, 179 (1985).
- [27] R. E. Continetti, B. A. Balko, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **89** (5), 3383 (1988).
- [28] F. A. Grimm, *J. Chem. Phys.* **89**, 1464 (1988).
- [29] F. Brogli, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1423 (1971).
- [30] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C12538726&Units=SI&Mask=800#Electronic-Spec>
- [31] G. Gitzinger, M. E. Corrales, V. Lorient, G. A. Amaral, R. de Nalda, L. Bañares, *J. Chem. Phys.* **132**, 234313 (2010).
- [32] G. Gitzinger, M. E. Corrales, V. Lorient, R. de Nalda, L. Bañares, *J. Chem. Phys.* **136**, 074303 (2012).
- [33] S. Eden, P. Limão-Vieira, S. V. Hoffmann, N. J. Mason, *Chem. Phys.* **331**, 232 (2007).
- [34] R. N. Zare, *Angular Momentum*, Wiley, New York (1988).

- [35] A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, *J. Chem. Phys.* **109**, 4758 (1998).
- [36] M. L. Lipciuc, J. B. Buijs, M. H. M. Janssen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 219 (2006).
- [37] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C2229074&Units=SI&Mask=800#Electronic-Spec>
- [38] V. A. Shubert, M. Rednic, S. T. Pratt, *J. Chem. Phys.* **130**, 134306 (2009).
- [39] B. Zhang, J. Zhang, K. Liu, *J. Chem. Phys.* **122**, 104310 (2005).
- [40] M.E. Jacox, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **32**, 1 (2003).
- [41] R. O. Loo, G. E. Hall, H.-P. Haerri, P. L. Houston, *J. Phys. Chem.* **92**, 5 (1989).
- [42] M. G. González, J. D. Rodríguez, L. Rubio-Lago, L. Bañares, *J. Chem. Phys.* **135**, 021102 (2011).

Capítulo 4

Control de la fotoionización del CH_3I con pulsos láser ultracortos moldeados

En este capítulo se presentan los resultados más relevantes obtenidos en este trabajo de Tesis Doctoral sobre el control de la fotoionización del CH_3I por medio de pulsos ultracortos moldeados centrados a 540 nm. En estos experimentos se ha combinado la utilización de pulsos láser moldeados de femtosegundos con la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de fotoelectrones. Para ello, se ha puesto a punto un dispositivo para realizar el moldeado de los pulsos láser (*pulse shaper*) basado en una línea 4-f de dispersión nula y un modulador espacial de luz SLM (del inglés, *Spatial Light Modulator*) y así crear las formas temporales deseadas de los pulsos láser ultracortos. De esta manera, se ha estudiado el efecto de distintas formas de pulso en los procesos de fotoionización de la molécula, proporcionándose esquemas de control de la fotoionización del CH_3I .

4.1. Introducción

Conseguir romper y formar selectivamente enlaces químicos en una molécula ha sido uno de los sueños más largamente deseados por los químicos. La búsqueda de mecanismos de ruptura selectiva de enlaces en moléculas poliatómicas empezó a hacerse realidad con la aparición de los láseres, considerados como la herramienta idónea para controlar las reacciones químicas mediante la manipulación de la luz [1]. La excitación de una molécula por medio de un láser de onda continua de frecuencia fija produce, en condiciones de resonancia, un tránsito entre niveles definidos, bien sean vibracionales (excitación en IR)

o electrónicos (excitación en el visible o ultravioleta). Los intentos iniciales de control empleados se basaban en la selección de la frecuencia de un modo vibracional local asociado a un enlace; es decir, la estrategia consistía en excitar intensamente ese modo local con un láser sintonizado a la frecuencia característica de dicho modo, hasta que el enlace se rompa selectivamente, sin afectar al resto de la molécula. La principal dificultad encontrada al aplicar este método de control reside en el hecho de que por lo general la energía depositada localmente se redistribuye muy rápidamente en toda la molécula, a través de acoplamientos con otros modos, proceso conocido como redistribución vibracional intramolecular (IVR, del inglés *Intramolecular Vibrational Redistribution*), destruyéndose la selectividad del proceso y provocándose un “calentamiento” global de la molécula.

Más recientemente, con el empleo de láseres, junto con la posibilidad de controlar de manera muy precisa sus características espectrales y de fase, se han ideado varios esquemas de control que tratan de aprovechar el carácter cuántico de los procesos fotoquímicos y de la evolución de un sistema molecular [2–11]. Muchos de ellos se basan en el uso de láseres de femtosegundos, que han multiplicado las oportunidades de experimentos de control. Los procesos dinámicos cuánticos son fenómenos de ondas sometidos a interferencias constructivas y destructivas. Los pulsos láser ultracortos de femtosegundos contienen una distribución continua y coherente de componentes de Fourier de diferente longitud de onda, dentro de la anchura espectral del pulso. Cuando la molécula se excita por un pulso láser de femtosegundos, se crea un paquete de ondas que es una superposición de estados excitados. El objetivo de un proceso de control cuántico consiste en alterar esa superposición de estados, de forma que la interferencia constructiva máxima ocurra a lo largo del camino deseado, mientras que las interferencias destructivas lo hagan en el resto de caminos, consiguiéndose de ese modo el control selectivo.

En general, lo que se busca son esquemas para maximizar el rendimiento de la transferencia de población entre niveles vibracionales y electrónicos de las moléculas, a través de efectos de interferencias cuánticas, ajustando las características de modulación de amplitud, frecuencia y fase del pulso láser. El fundamento físico del control con láser de la transferencia de población entre niveles radica en los esquemas de transferencia coherente de población. En efecto, en la descripción incoherente, basada en los coeficientes de Einstein, la probabilidad de transición viene dada por:

$$P(t) = \frac{1}{2}[1 - e^{-BI(t)}] \quad (4.1)$$

donde B es el coeficiente de absorción o emisión estimulada e $I(t)$ es la intensidad de radiación. Puede verse que el valor de saturación es 0.5, que es la

mejor eficiencia de transferencia que se puede lograr. Es necesario trabajar en condiciones de excitación coherente próxima a la resonancia para lograr una transferencia total en fase de población, según:

$$P(t) = \frac{1}{2}[1 - \cos(\Omega t)] \quad (4.2)$$

donde Ω es la conocida frecuencia de Rabi, que corresponde a la frecuencia de oscilación de la población para una transición fotónica:

$$\Omega = \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + |V|^2} \quad (4.3)$$

donde ω es la frecuencia angular del campo eléctrico, ω_0 la frecuencia angular de resonancia y V un término proporcional al momento dipolar de transición y a la amplitud del campo eléctrico del láser.

Para obtener condiciones de control de los procesos dinámicos es imprescindible contar con el mayor grado de control posible sobre las características de los pulsos láser que se emplean. Es por ello que estos pulsos se llaman pulsos a medida o pulsos “moldeados”. De manera general, moldear un pulso láser ultracorto consiste en modificar los parámetros del campo eléctrico asociado a este impulso (duración, frecuencia central, intensidad temporal, fase espectral, ...) mediante el uso de un modulador. El moldeado puede realizarse con moduladores elementales, como son los medios dispersivos (dispersión en un material), los interferómetros (por ejemplo, de Michelson, que permite crear dos pulsos con un retraso ajustable entre ellos) o los medios no lineales, que inducen la generación de nuevas frecuencias. En los dispositivos mencionados, los parámetros de control de los moduladores son limitados (longitud del medio dispersivo, índice no lineal para la auto-modulación de fase, etc.), lo que genera moldeados de pulsos no demasiado complejos. Además, dichos parámetros no se pueden ajustar con facilidad; por ejemplo, para cambiar la dispersión de un material, hay que cambiar su longitud o controlar características como la temperatura.

Con el fin de aumentar la complejidad del pulso y crear formas temporales arbitrarias, se han propuesto dispositivos a base de un modulador espacial de luz SLM o un *Dazzler*, que presentan la ventaja de ser programables y, por tanto, permiten actuar sobre un número elevado de parámetros fácilmente controlables.

Una modulación directa en el dominio temporal no es posible, ya que no existen dispositivos electrónicos capaces de alcanzar velocidades tan elevadas como las variaciones del campo eléctrico de la luz. Una solución a este problema es el uso de técnicas de moldeado en el dominio de las frecuencias. Las técnicas de moldeado de pulsos láser de femtosegundos en el dominio espectral

han permitido grandes avances en el campo del control molecular usando luz coherente. Pueden separarse las técnicas de control en dos grandes categorías: el control en amplitud y el control en fase. El control en amplitud consiste en modificar la amplitud de cada longitud de onda, manteniéndose igual el valor de la fase espectral. Al contrario, el control en fase no cambia la amplitud de cada longitud de onda, sino que introduce una fase espectral distinta en cada una de ellas. Es posible combinar estos dos tipos de control; en ese caso, se requiere un modulador espacial de luz SLM con dos máscaras [12], la primera actuando como filtro en amplitud y la segunda como filtro en fase.

En la literatura existen ejemplos del empleo de pulsos láser ultracortos moldeados con el fin de manipular y controlar la formación de especies iónicas, sean los iones padre, generados en procesos de fotoionización, o los fragmentos iónicos, producidos por fotofragmentación de la molécula [13,14]. En estos estudios es importante distinguir los procesos en función de la potencia pico de los pulsos láser: a intensidad moderada, en general por debajo de $\approx 10^{14} \text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, los procesos de ionización disociativa que dan lugar a los fragmentos son predominantes, mientras que, cuando se aumenta la intensidad por encima de este valor, se hace más importante la doble ionización de la molécula y posterior disociación por repulsión entre las dos cargas positivas presente en la molécula; este último proceso se conoce como explosión coulombiana [15]. En este trabajo, se ha mantenido la intensidad en valores lo suficientemente bajos como para que sean los procesos de ionización disociativa los responsables de la formación de los fragmentos iónicos.

Otro aspecto importante en los experimentos de control es la posibilidad de transiciones resonantes. Por un lado, la principal ventaja de la presencia de procesos resonantes es el aumento considerable de la probabilidad del proceso; por otro, los pulsos FTL tienden a no ser los más óptimos en el caso de producirse transiciones resonantes intermedias [16]. Esto se debe al hecho de que los sistemas moleculares sometidos a una radiación cercana a una frecuencia de resonancia pueden excitarse, pero ello implica que el paquete de ondas formado tenga un desfase de $\pm\pi/2$ con respecto a la fase de la componente espectral del láser que genera la transición. Por tanto, los pulsos FTL generan interferencias destructivas con el paquete de ondas, desapareciendo el proceso multifotónico que se deseaba amplificar; al contrario, el moldeado de pulsos láser permite ajustar la fase de las distintas longitudes de onda y así aumentar la eficiencia del proceso por interferencias constructivas. Los procesos de ionización pueden así intensificarse por medio de las resonancias del sistema molecular y de la búsqueda de formas adecuadas de pulsos láser.

Adicionalmente, la selección de los fragmentos iónicos frente al ión padre puede realizarse utilizando transiciones resonantes a estados repulsivos: utili-

zando pulsos cortos, el proceso de ionización es favorecido; al contrario, para pulsos largos, de duración temporal superior al tiempo de disociación, la probabilidad de formación de fragmentos iónicos se ve aumentada debido a la disociación tras la excitación inicial al estado repulsivo. Irimia *et al.* utilizaron estos efectos en la molécula de CF_3I , empleando pulsos láser de femtosegundos centrados en la región de 530 nm [17]. Por consiguiente, el conocimiento del espectro de absorción y la posibilidad de sintonizar el pulso láser a ciertas longitudes de onda deseadas es un elemento clave en los experimentos de control de procesos multifotónicos.

En la región de 515-540 nm existe una serie de resonancias que pueden favorecer la fotoionización del CH_3I . La Figura 4.1 muestra las distintas bandas de absorción del CH_3I en función de la energía del fotón. El espectro de absorción presentado fue obtenido mediante radiación sincrotrón por Eden *et al.* [18]. En nuestro caso, la energía del fotón de los pulsos láser centrados a 515-540 nm es de 2.3-2.4 eV. Por tanto, las posibles resonancias que pueden producirse se sitúan a 4.6-4.8 eV, excitando la molécula de CH_3I a la banda *A* con dos fotones, que conduce a la disociación de CH_3I en los fragmentos CH_3 y *I*, a 6.9-7.2 eV, correspondiente a la transición a la banda *C* con tres fotones, y a los estados Rydberg de elevada energía (9.2-9.6 eV).

En este trabajo de Tesis Doctoral se ha desarrollado y puesto a punto un dispositivo de moldeado de pulsos láser de femtosegundos cuyo elemento central es un modulador espacial de luz SLM con una máscara simple, con el fin de realizar control en fase del pulso láser, y se ha aplicado al control de la fotoionización del CH_3I con un pulso láser centrado en la zona de 540 nm. La detección se ha realizado por medio de cartografía de velocidades con imágenes de fotoelectrones. Los pulsos láser se han sintonizado en longitud de onda con el fin de explorar el papel de ciertas transiciones resonantes a 3 fotones de los niveles vibracionales de la banda *C* (≈ 180 nm).

En general, la optimización de un proceso fotoquímico se realiza aprovechando tanto las resonancias propias del sistema atómico o molecular, como lo que se conoce como parte no resonante; esto es, las longitudes de onda próximas a las transiciones resonantes pero no coincidentes con ellas. La búsqueda de una solución óptima requiere probar, en primer lugar, varios tipos de formas básicas para encontrar las características de los mejores pulsos para conseguir un efecto deseado; se realiza así control con un único parámetro. Finalmente, a partir de ciertos pulsos “buenos”, se puede aplicar un algoritmo genético para finalizar la optimización [7, 13]; esto se conoce como control cuántico adaptativo. Este trabajo se ha limitado a probar formas básicas para observar cambios en los procesos de fotoionización del CH_3I .

A continuación se describen brevemente las partes principales de este estu-

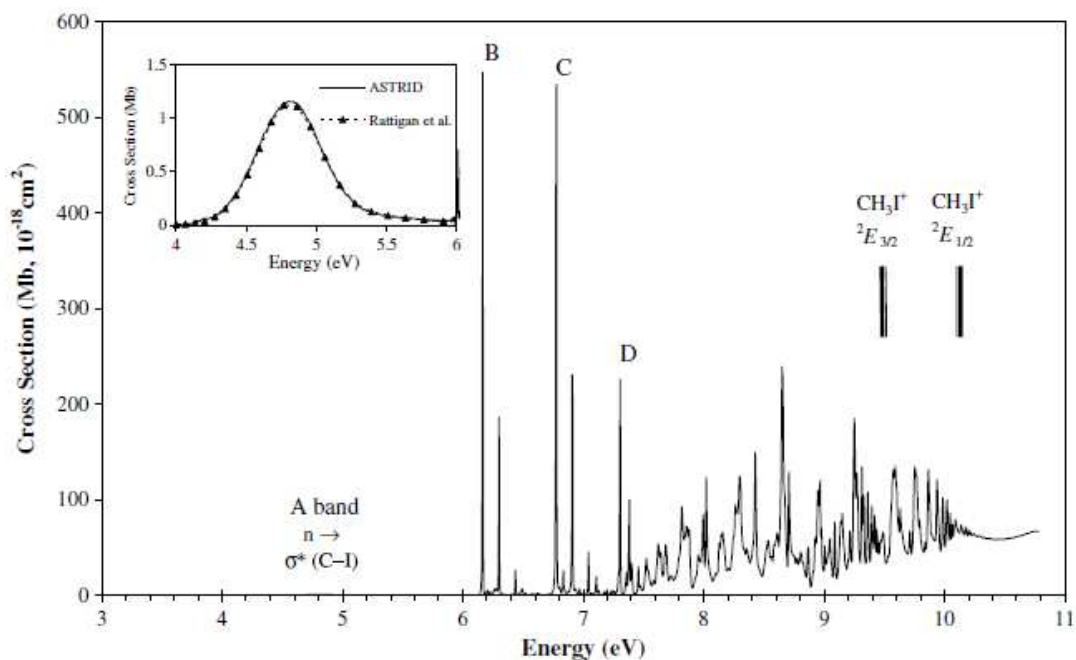


Figura 4.1: Espectro de absorción del CH₃I obtenido con radiación sincrotrón. Se observa la primera banda de absorción o banda A, muy débil, la banda B estudiada en el capítulo anterior, y la región de estados de Rydberg próximos al potencial de ionización. Tomado de la Ref [18].

dio:

- **Construcción, alineamiento y calibración del modulador 4-f SLM:**
El principal objetivo de esta parte es describir la construcción del dispositivo moldeador de pulsos y su alineamiento y calibración. Se ha descompuesto el proceso de alineamiento en varias etapas; para cada etapa, se ha encontrado y automatizado un método de validación del alineamiento de la línea 4-f y se ha caracterizado la respuesta del dispositivo SLM en función del voltaje aplicado a cada elemento de cristal líquido. Finalmente, se ha caracterizado el pulso láser de salida del dispositivo con el método *DazScope* y se ha compensado la fase residual del haz procedente del OPA que genera los pulsos láser centrados a 540 nm.
- **Experimentos de optimización de la fotoionización del CH₃I:**
se han utilizado varios tipos de formas básicas con el fin de generar formas de pulso típicas (pulso FTL, pulso temporalmente ancho, doble pulso, etc) y se ha medido la respuesta del sistema a estos pulsos. Se han comparado los resultados obtenidos con un modelo que se basa en

la presencia de una resonancia a 3 fotones a la banda C del CH_3I .

La organización de este capítulo se divide en dos secciones que corresponden a la descripción del sistema experimental y de las técnicas de alineamiento y calibración del dispositivo, y a la presentación de los resultados obtenidos en la fotoionización del CH_3I aplicando diversas formas de pulsos al sistema estudiado y a la discusión y modelización de los mismos.

4.2. Metodología

En esta sección se presentan los detalles del sistema experimental desarrollado y empleado en este trabajo junto con otros detalles metodológicos. El sistema OPA que permite generar pulsos láser de femtosegundos en la zona de 540 nm y el método de caracterización de pulsos *DazScope* se han descrito en el capítulo 2. En una primera parte, se describirá el formalismo de las distintas etapas de moldeo del pulso. En una segunda parte, se presentará la realización experimental de las etapas descritas, que culminan en la construcción de un moldeador de pulsos láser de femtosegundos 4-f SLM (a partir de ahora, PS, del inglés, *pulse shaper*). Finalmente se mostrará la caracterización temporal de los pulsos láser moldeados a 540 nm por el método *DazScope*.

4.2.1. Descripción matemática de las etapas de moldeo de pulsos láser ultracortos

El moldeo de pulsos láser ultracortos basado en el dispositivo SLM consta conceptualmente de tres etapas que se van a describir en este apartado. El moldeo se realiza en el dominio espectral, ya que como se ha mencionado anteriormente, no es posible la transformación directa en el dominio temporal.

La primera etapa consiste en convertir el pulso láser del dominio temporal al dominio espectral; esto es, realizar un cambio de base. La transformación matemática correspondiente a esta etapa es la transformada de Fourier:

$$E_{entrada}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} E_{entrada}(t)e^{-i\omega t} dt \quad (4.4)$$

Una vez realizado el cambio de base, se le aplica al pulso láser un filtro $H(\omega)$. El campo espectral complejo a la salida del filtro, $E_{salida}(\omega)$, es simplemente el producto del campo eléctrico de entrada $E_{entrada}(\omega)$ por la respuesta en frecuencias del filtro $H(\omega)$:

$$E_{salida}(\omega) = H(\omega)E_{entrada}(\omega) \quad (4.5)$$

La respuesta compleja del filtro puede escribirse en términos de amplitud $|H(\omega)|$ y de fase $\phi(\omega)$:

$$H(\omega) = |H(\omega)|e^{i\phi(\omega)} \quad (4.6)$$

Las dos técnicas de control mencionadas, que son el control en fase y el control en amplitud, consisten en modificar el valor de $|H(\omega)|$ (control en amplitud) o de $\phi(\omega)$ (control en fase). En este trabajo sólo se ha aplicado control en fase de los pulsos láser, de tal forma que, en lo que sigue, $|H(\omega)|$ es constante y se modula el valor de la fase $\phi(\omega)$.

Finalmente, para reconstruir el pulso ultracorto en el dominio temporal, es necesario realizar la transformación inversa a la efectuada en la primera etapa; eso es, la transformación de Fourier inversa:

$$E_{salida}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} E_{salida}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (4.7)$$

La Figura 4.2 ilustra esquemáticamente las diferentes etapas necesarias para el moldeado de pulsos ultracortos en el dominio espectral.

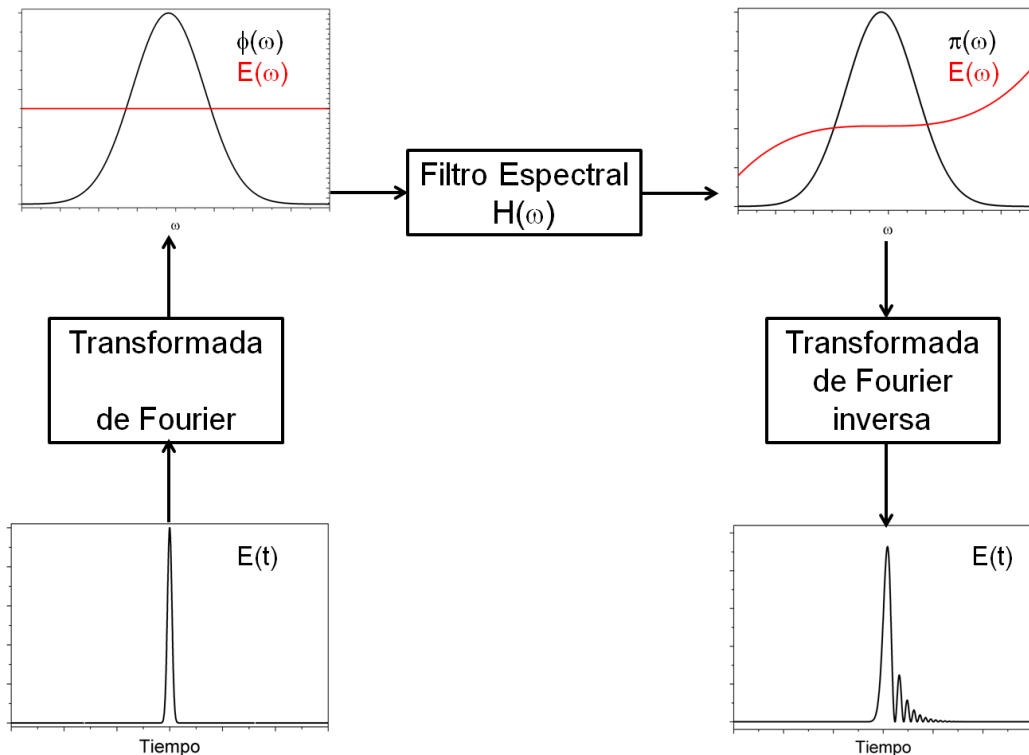


Figura 4.2: Etapas matemáticas del moldeado de un pulso láser ultracorto en el dominio espectral. La primera y última etapas son transformadas de Fourier, mientras que la segunda consiste en aplicar un filtro programable para modificar la fase espectral del láser.

Moldear el pulso láser en el dominio de las frecuencias implica cambios en la forma temporal de los pulsos láser, como puede verse en la Figura 4.2. En el dominio temporal, la transformación es equivalente a la convolución del pulso de entrada con la respuesta temporal del filtro:

$$E_{salida}(t) = E_{entrada}(t) \otimes H(t) \quad (4.8)$$

A partir de la Figura 4.2 se pueden describir los componentes necesarios para la realización experimental de las etapas mencionadas.

4.2.2. Descripción y alineamiento de la línea 4-f de dispersión nula

La transformación del pulso descrita en el apartado anterior se realiza experimentalmente con un montaje conocido como línea 4-f de dispersión nula, que consta de componentes ópticos simples (espejos cilíndricos y redes de difracción) y se representa esquemáticamente en la Figura 4.3. El moldeador de pulsos funciona como tal cuando en el plano de Fourier del dispositivo, o PF, se sitúa una máscara que permite manipular las componentes espectrales. Este se describirá en el siguiente apartado, limitándonos aquí a la línea 4-f de dispersión nula. A continuación, se describen los elementos que componen este montaje y su alineamiento óptico.

La primera parte de la línea 4-f de dispersión nula dispersa espacialmente las componentes espectrales de un pulso láser de femtosegundos, sin causar cambios en la fase o la amplitud del pulso original. Así se obtiene la distribución de frecuencias linealmente espaciadas. Tener el pulso separado espectralmente en el espacio permitirá acceder individualmente a cada una de las longitudes de onda. La segunda parte del dispositivo solapa de nuevo las frecuencias en el espacio y de esta forma reconstruye el pulso láser; la forma temporal del pulso a la salida del dispositivo es idéntica a la de entrada.

La línea 4-f de dispersión nula consta principalmente de dos elementos dispersivos (redes de difracción RD) y de dos elementos de enfoque (espejos cilíndricos EC). El conjunto RD₁, EC₁ permite la separación espacial de las componentes espectrales del pulso láser incidente. El pulso incidente es dispersado por la red de difracción RD₁, de tal forma que las distintas longitudes de ondas estén separadas angularmente a lo largo de una línea horizontal. El espejo cilíndrico EC₁, de distancia focal f , situado a una distancia f de la red de difracción RD₁ permite que las componentes espectrales se colimen todas sobre una línea. La línea resultante entre los dos espejos cilíndricos se conoce como plano de Fourier (PF); se trata del plano donde las componentes espectrales están enfocadas y solapan mínimamente y resulta ser la posición más adecuada donde colocar el dispositivo modulador espacial de luz SLM para obtener la máxima resolución. La reconstrucción del pulso original consiste en reagrupar espacialmente las componentes espectrales. Para ello se utiliza un segundo conjunto de ópticas compuesto de un espejo cilíndrico y una red de difracción, simétrico al primer conjunto. El espejo cilíndrico EC₂, situado a una distancia f del plano de Fourier enfoca las componentes espectrales. Finalmente, la red de difracción RD₂ situada a una distancia f del espejo EC₂ reconstruye el pulso láser. Las condiciones para que el montaje óptico no introduzca dispersión, es decir, para que el pulso de salida sea idéntico al pulso de entrada, se representan en la Figura 4.3 y el recorrido global es igual a $4f$.

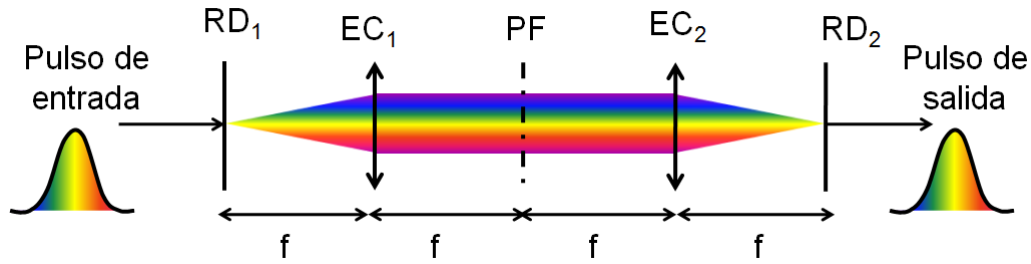


Figura 4.3: Representación esquemática de los componentes de la línea 4-f de dispersión nula y del recorrido del pulso láser. La primera red de difracción RD_1 dispersa las longitudes de onda angularmente. El espejo cilíndrico EC_1 las colima en el plano de Fourier PF situado a una distancia f . El segundo espejo cilíndrico EC_2 y la segunda red de difracción RD_2 juegan el papel contrario, reconstruyendo así el pulso láser de femtosegundos.

Así mismo, sin presencia de modulador espacial de luz en el camino óptico, la forma temporal del pulso a la salida de la línea 4-f de dispersión nula es idéntica a la inicial.

Además de estos componentes fundamentales, el dispositivo real tiene en nuestro caso dos espejos planos (EP_1 y EP_2) situados entre los dos espejos cilíndricos y cuyo papel es hacer el montaje óptico más compacto. La Figura 4.4 muestra el montaje completo de la línea 4-f de dispersión nula con el dispositivo SLM introducido en el plano de Fourier.

Las características principales de las redes de difracción y de los espejos cilíndricos de la línea 4-f de dispersión nula montada en el laboratorio son las siguientes:

- Las dos redes de difracción, de la firma *Thorlabs*, son holográficas y están recubiertas de un tratamiento a base de aluminio. Tienen 1800 líneas/mm, lo que corresponde a un paso d de 555 nm entre líneas. Se utiliza la configuración de Littrow [20] para evitar pérdidas en las redes de difracción, de tal forma que la energía a la salida de la línea 4-f es $\approx 70\%$ de la energía del pulso de entrada. El ángulo de difracción de la longitud de onda central del pulso láser es igual al ángulo de incidencia del mismo sobre la red de difracción.
- Los espejos cilíndricos tienen una longitud focal de 25 cm, son de la firma *Femtolasers*, y tienen un recubrimiento de plata, especialmente tratado contra la oxidación del aire (*enhanced silver*). La elección de utilizar ópticas de reflexión en lugar de ópticas refractivas reduce los problemas de aberraciones que pueden observarse cuando se usan lentes y que puede

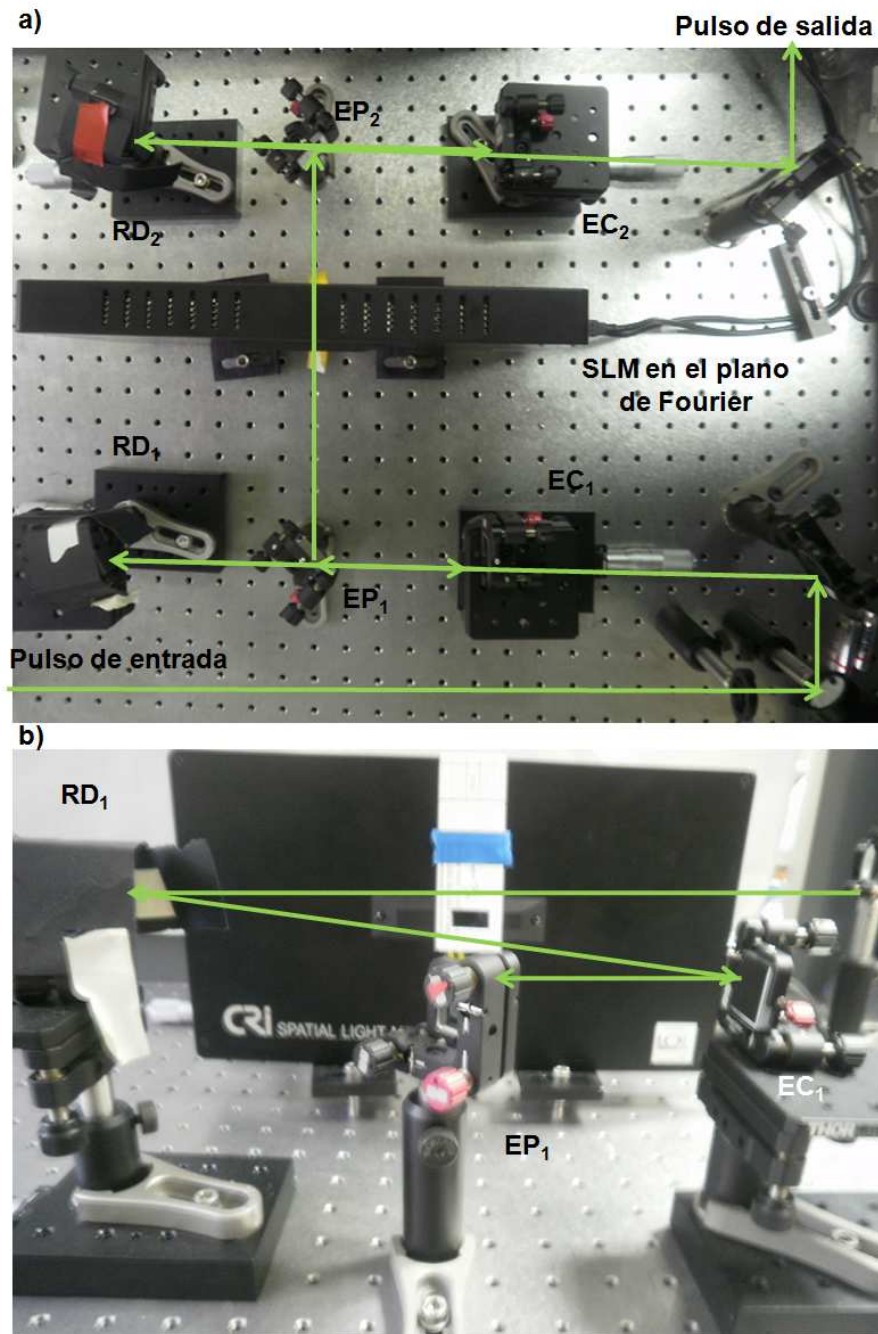


Figura 4.4: Fotografía del montaje de la línea 4-f con el dispositivo SLM introducido en el plano de Fourier. (a) Vista superior donde pueden verse los distintos componentes: redes de difracción RD, espejos cilíndricos EC y espejos planos EP. (b) Vista lateral; el pulso láser cambia su altura durante el recorrido en la línea 4-f. En la primera etapa antes del dispositivo SLM, el pulso láser baja, como puede verse en la Figura; después del SLM, el pulso láser sube para volver a su altura inicial. Las líneas verdes indican el camino óptico que recorre el láser en el montaje.

conducir a una distorsión del pulso. Además, el uso de espejos cilíndricos conduce a un sistema más compacto.

Estas redes de difracción y espejos cilíndricos son específicos para trabajar en la zona del visible (≈ 540 nm). Sin embargo, cambiando estos elementos ópticos es posible trabajar en otras regiones espectrales. En particular, utilizando redes de difracción de 1200 líneas/mm (de la firma *Edmund Optics*) y espejos cilíndricos de 12.5 cm de distancia focal (*Femtolasers*, con recubrimiento de plata) es posible trabajar con pulsos láser centrados a 800 nm (radiación fundamental del sistema láser de femtosegundos).

La Figura 4.5 muestra la dispersión de la longitudes de onda en el plano de Fourier. Con el fin de determinar con precisión la posición de cada componente

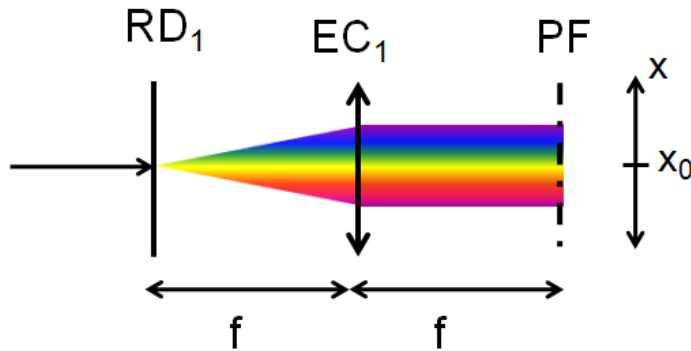


Figura 4.5: Representación esquemática de los componentes espectrales del láser dispersadas en el plano de Fourier. RD_1 : red de difracción situada a la entrada del PS; EC_1 : espejo cilíndrico situado a la entrada del PS; PF: plano de Fourier.

en dicho plano, se utilizan dos ecuaciones. La primera de ella es la relación asociada a la difracción de primer orden en una red de difracción:

$$\sin \theta_d + \sin \theta_i = \frac{\lambda}{d} \quad (4.9)$$

donde θ_i es el ángulo de incidencia, θ_d es el ángulo de difracción, λ la longitud de onda y d la periodicidad de la red de difracción. En nuestro montaje óptico, se utiliza la configuración de Littrow de tal forma que

$$\theta_d = \theta_i \text{ para } \lambda_0 \quad (4.10)$$

siendo λ_0 la longitud de onda central del pulso láser de femtosegundos. Así,

$$2 \sin \theta_i = \frac{\lambda_0}{d} \quad (4.11)$$

En este caso, $\theta_i \approx 30^\circ$ para $\lambda_0 = 540$ nm.

La segunda ecuación se deduce de consideraciones geométricas sencillas:

$$\tan(\theta_d - \theta_{d_0}) = \frac{x}{f} \quad (4.12)$$

donde θ_{d_0} es el ángulo de difracción de la longitud de onda central λ_0 , f es la distancia focal del espejo cilíndrico y x es la distancia lateral de una componente espectral particular frente al eje óptico (véase la Figura 4.5).

Combinando las dos ecuaciones anteriores y utilizando un desarrollo limitado al primer orden de la frecuencia alrededor de la posición x_0 , obtenemos la relación entre la frecuencia y la posición en el plano de Fourier:

$$\lambda(x) \approx \lambda_0 + \frac{\partial \lambda}{\partial x} x \quad (4.13)$$

donde $\frac{\partial \lambda}{\partial x}$ se conoce como factor de dispersión. Esta ecuación indica que las longitudes de onda están linealmente espaciadas como se ha mencionado anteriormente. Se mostrará la veracidad de esta ecuación cuando se trate la calibración del modulador espacial de luz (véase el apartado 4.2.3).

Para que la resolución sea óptima, es necesario que cada longitud de onda se focalice en un único píxel del *SLM*. Asumiendo un perfil gaussiano a la entrada del dispositivo de diámetro D , el tamaño de un pulso láser monocromático en el plano de Fourier viene dado por

$$\omega_0 = \frac{4}{\pi} \lambda \frac{f}{r} \quad (4.14)$$

donde ω_0 es el radio del pulso láser en el plano de Fourier, f es la distancia focal del espejo cilíndrico y r es el radio del pulso a la entrada del dispositivo. Para una longitud de onda en torno a 540 nm, un radio superior a 1 mm y una distancia focal de 12.5 cm, el pulso láser en el plano de Fourier será inferior al tamaño de un píxel (100 μ m), lo cual implica que la resolución en longitud de onda será limitada por el propio dispositivo. De manera general, cuando se construye este tipo de montaje moldeador de pulso, se elige la distancia focal en función de las dimensiones del pulso láser y del dispositivo *SLM* para que se cumpla esta condición.

El alineamiento de la línea 4-f de dispersión nula no es una tarea sencilla y se detalla en el apéndice C.

Una vez ajustada la línea 4-f según la metodología presentada en el apéndice C, se introduce en el plano de Fourier el modulador espacial de luz *SLM*.

4.2.3. Modulador espacial de luz SLM

El modulador espacial de luz SLM utilizado en este trabajo (SLM-128, de la firma CRI, Inc.) es un dispositivo de cristal líquido que se controla electrónicamente. Consta de 128 píxeles que se pueden controlar de manera independiente. Cada píxel tiene una altura de 5 mm y una anchura de 100 μm , siendo el espacio entre dos píxeles de 2 μm . La apertura total del modulador en horizontal es de 12.8 mm. La Figura 4.6 muestra una fotografía del SLM. Los voltajes aplicados a cada píxel alcanzan un valor máximo de 10 V; por medio de las funciones suministradas por el fabricante, es posible aplicar valores digitalizados sobre 12 bits, de tal forma que el voltaje aplicado viene dado por:

$$V = 10 \times \frac{D}{4095} \quad (4.15)$$

donde D es el valor, en número de cuentas, asignado por el programa de control del dispositivo SLM. El dispositivo SLM permite trabajar en un amplio rango



Figura 4.6: Fotografía del dispositivo SLM; la apertura en el centro del dispositivo corresponde a la zona donde se encuentran los píxeles de cristal líquido y, por tanto, por donde entra el pulso láser que se desea moldear.

de longitud de onda, pudiendo utilizarse pulsos láser con longitudes de onda comprendidas entre 400 nm y 1620 nm.

Se introduce el dispositivo SLM en el plano de Fourier de la línea 4-f; así se puede controlar cada componente espectral del pulso láser de manera individual a partir de los píxeles (células de cristal líquido del modulador). El esquema del principio de control en fase por medio del dispositivo SLM se

muestra en la Figura 4.7. Como puede verse, a cada longitud de onda se le impone una fase elegida para generar la forma temporal deseada.

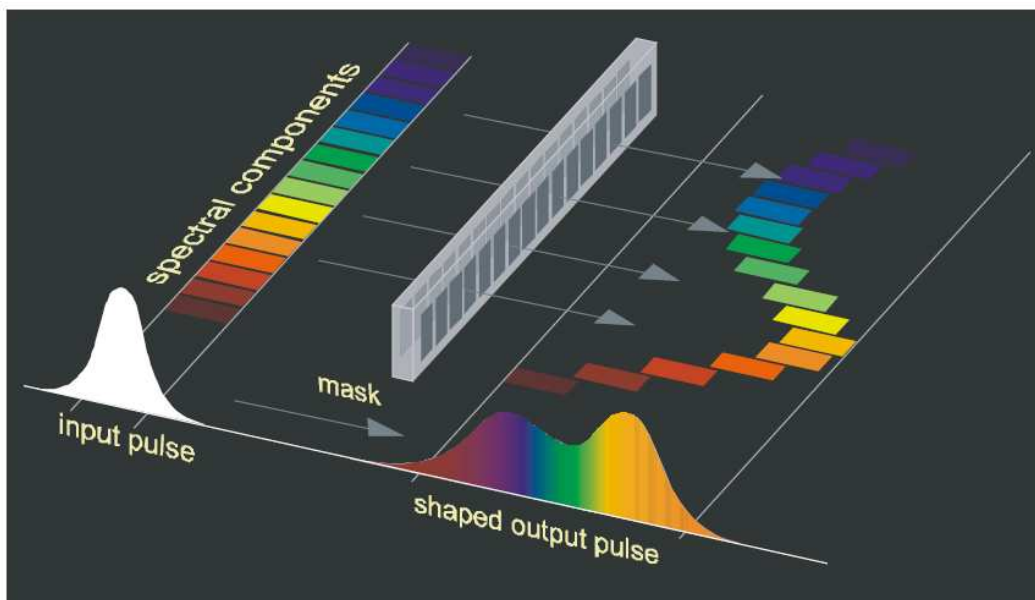


Figura 4.7: Esquema del principio de control en fase por medio del dispositivo SLM. La fase de cada componente espectral se controla mediante el retraso aplicado en cada píxel de cristal líquido del SLM. Tomada de la Ref [21].

Las células de cristal líquido están constituidas por una capa fina de cristal líquido nemático contenido entre dos sustratos de silicio. Los dos sustratos están recubiertos por una capa de óxido de indio y estaño (ITO), que es ópticamente transparente pero eléctricamente conductor. Si no se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos que constituyen los sustratos, las moléculas de cristal líquido están alineadas en el eje x (Figura 4.8). Cuando se aplica un voltaje, las moléculas tienden a alinearse en la dirección de las líneas de campo según el eje z (Figura 4.8).

Los cristales líquidos tienen la propiedad de ser fuertemente birrefringentes. Por tanto, el índice óptico visto por una onda polarizada según el eje y depende de la orientación de las moléculas de cristal líquido, y por consiguiente, de la diferencia de potencial aplicada. La fase acumulada por la onda al atravesar la célula depende de la tensión aplicada, según la fórmula:

$$\phi(V, \lambda, d) = \frac{2\pi n(\lambda, V)d}{\lambda} \quad (4.16)$$

donde d es el espesor de la célula, n el índice de refracción y λ la longitud de onda. Así mismo, la programación de la fase espectral deseada se realiza

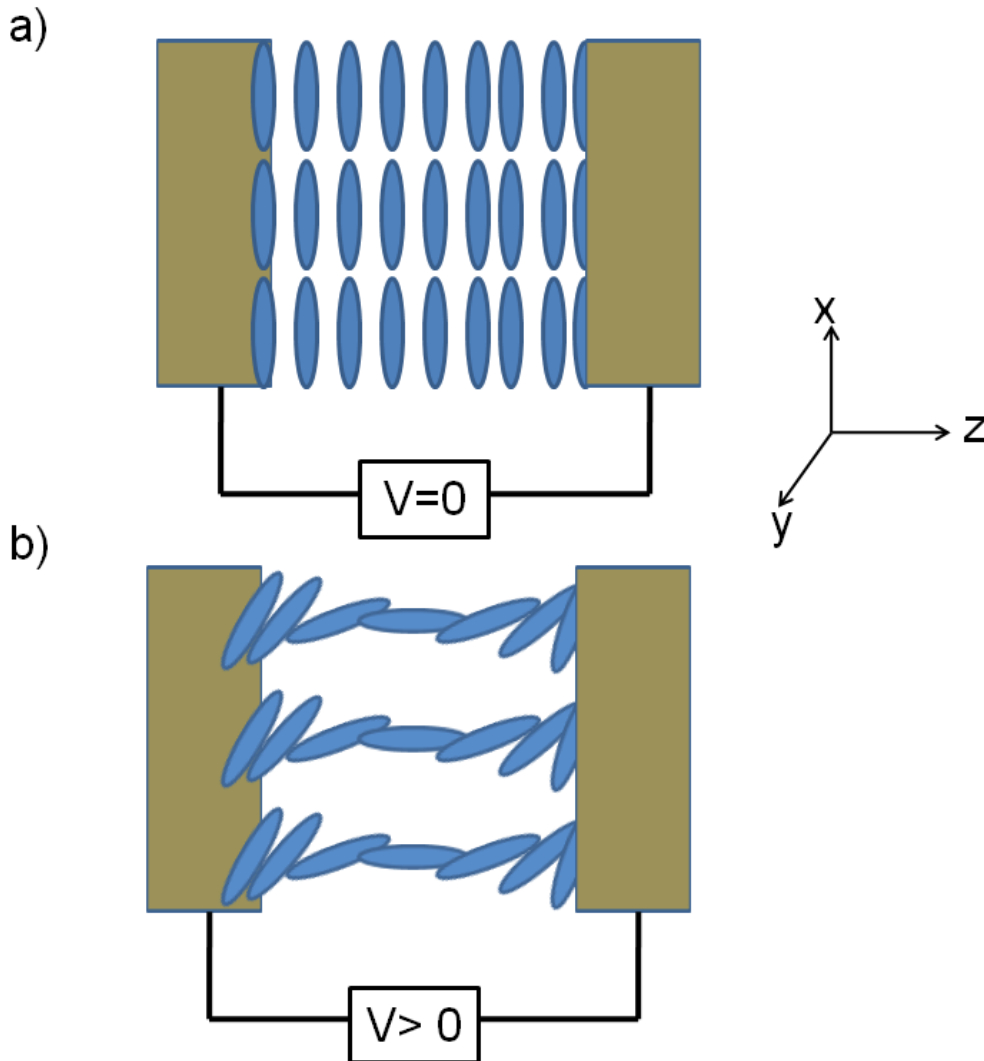


Figura 4.8: Esquema de los cristales líquidos de los píxeles del SLM: (a) sin voltaje, los cristales están alineados; (b) con voltaje, los cristales cambian sus orientaciones.

mediante voltajes aplicados a cada píxel. Para realizar un control preciso de la fase, es necesario calibrar la respuesta en fase del modulador en función del voltaje aplicado.

Describiremos a continuación el procedimiento que se ha seguido para realizar la calibración voltaje-fase del sistema. Para ello, emplearemos el modulador como modulador de amplitud. El dispositivo experimental utilizado para la calibración está representado en la Figura 4.9. Se basa en la medida de la transmisión del láser entre dos polarizadores cruzados en función del vol-

taje aplicado. A partir de la curva de transmisión, se puede calcular la fase introducida por el modulador.

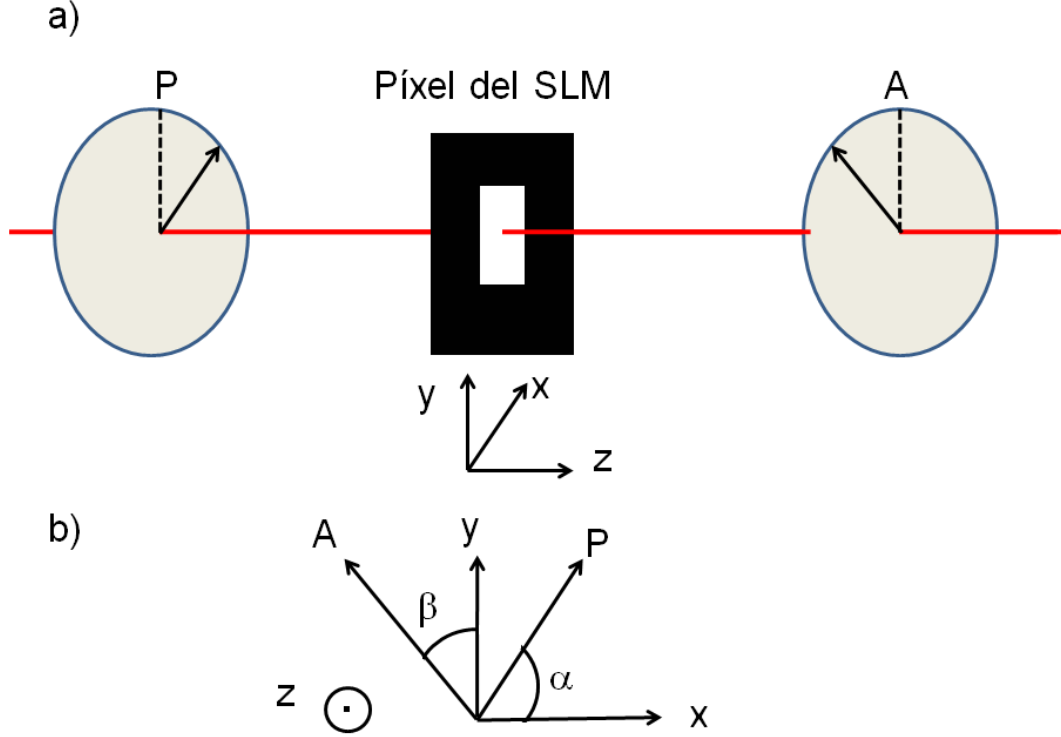


Figura 4.9: (a) Montaje experimental para la calibración de la respuesta en fase del modulador espacial de luz SLM, (b) Orientación respectiva de los ejes del polarizador P y del analizador A.

A continuación se describe el principio de la medida de la respuesta del dispositivo SLM en función del voltaje aplicado. Consideremos el campo complejo asociado a la componente espectral ω del láser justo después del polarizador P:

$$E = E_0 e^{i\omega t} \vec{e}_p \quad (4.17)$$

donde E_0 , ω y \vec{e}_p son, respectivamente, la amplitud máxima, la frecuencia angular y el vector unitario orientado según el eje del polarizador. Descompongamos este campo según la componente E_x en la dirección del eje x y la componente E_y en la dirección del y :

$$E = E_0 e^{i\omega t} (\cos \alpha \vec{e}_x + \sin \alpha \vec{e}_y) \quad (4.18)$$

Cuando el pulso láser atraviesa el modulador, la componente de polarización según el eje x sufre un desfase ϕ frente a la componente según el eje y . El

campo a la salida del modulador viene dado por

$$E = E_0(\cos \alpha e^{i\omega t - i\phi} \vec{e}_x + \sin \alpha e^{i\omega t} \vec{e}_y) \quad (4.19)$$

El campo eléctrico transmitido a través del analizador, que corresponde a la proyección del campo sobre el eje del analizador, viene dado por

$$E = E_0(\cos \beta \sin \alpha e^{i\omega t} - \sin \beta \cos \alpha e^{i\omega t - i\phi}) \vec{e}_a \quad (4.20)$$

Eligiendo $\alpha = \beta = 45^\circ$, el campo a la salida del analizador se escribe

$$E = \frac{E_0}{2}(e^{i\omega t} - e^{i\omega t - i\phi}) \vec{e}_a \quad (4.21)$$

La intensidad temporal asociada es entonces

$$I(t) \propto \frac{E_0^2}{2} [\cos^2(\omega t) + \cos^2(\omega t - \phi) - \cos(2\omega t - \phi) - \cos \phi] \quad (4.22)$$

El detector no resuelve las oscilaciones ópticas de la intensidad y su respuesta es proporcional a la intensidad temporal promedio:

$$I \propto \frac{E_0^2}{2} (1 - \cos \phi) \quad (4.23)$$

$$\propto \frac{E_0^2}{2} \cos^2(\phi/2) \quad (4.24)$$

La transmisión T , que es el cociente entre la intensidad transmitida I y la intensidad incidente $I_0 \propto E_0^2$, viene dada por

$$T = \cos^2(\phi/2) \quad (4.25)$$

Invirtiendo la ecuación precedente, se obtiene

$$\phi = 2 \cos^{-1}(\sqrt{T}) \quad (4.26)$$

Esta última ecuación pone en evidencia la relación entre transmisión y desfase.

Como el término ϕ depende de la longitud de onda, se realiza el experimento de calibración con un láser ancho espectralmente y se resuelve la señal con un espectrofotómetro de fibra. Las medidas de transmisión para todas las longitudes de onda y en una zona reducida de píxeles (aproximadamente seis) en el centro del dispositivo SLM se muestran en la Figura 4.10, en la que los colores indican intensidad transmitida a través del dispositivo descrito.

A modo de ejemplo, la Figura 4.11 muestra la curva de transmisión medida en función del voltaje por medio de un espectrofotómetro de fibra para la

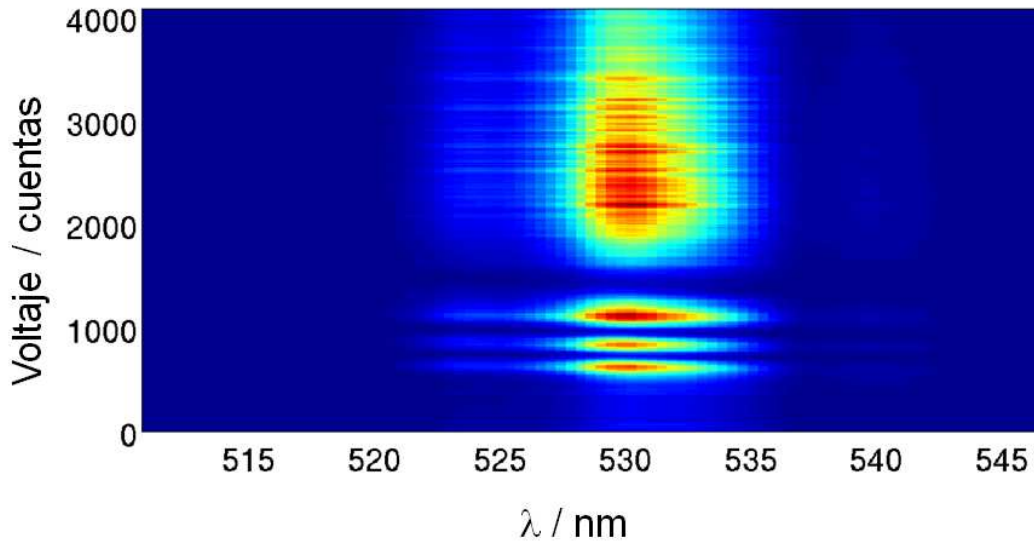


Figura 4.10: Mapa de la transmisión del láser en función del voltaje aplicado y de la longitud de onda. Las cuentas son unidades de voltaje; la relación entre el número de cuentas y el voltaje aplicado viene dada por la ecuación (4.15).

longitud de onda central del pulso láser de 529.8 nm procedente del OPA y una zona reducida de píxeles (aproximadamente seis) situada en el centro del dispositivo SLM. Como puede verse, la curva presenta mayores oscilaciones rápidas a voltajes bajos y estas oscilaciones se hacen más lentas a medida que aumenta el voltaje.

El valor de la fase introducida en función del voltaje se obtiene por inversión de los datos de la Figura 4.11, por medio de la ecuación (4.26); el resultado obtenido se muestra en la Figura 4.12.

La Figura 4.13a muestra las curvas de transmisión ajustadas para distintas longitudes de onda; como ϕ depende de λ , se observan diferencias en las curvas de transmisión en función de la longitud de onda.

Finalmente se ha realizado el calibrado en varias zonas del dispositivo SLM; precisamente, se ha repetido el experimento de calibración en aproximadamente seis píxeles a la izquierda, en el centro y la derecha del SLM. La Figura 4.13b muestra la transmisión del SLM a la longitud de onda central de 529.8 nm en la tres zonas: izquierda, centro y derecha. Se observa una curva de transmisión distinta en función de la posición donde se realiza la calibración. Esto se debe probablemente a una ligera distorsión de la pantalla de cristal líquido, ya que el término de fase ϕ depende del espesor de las células de cristal líquido según la ecuación (4.16). La señal medida puede modelizarse considerando un perfil

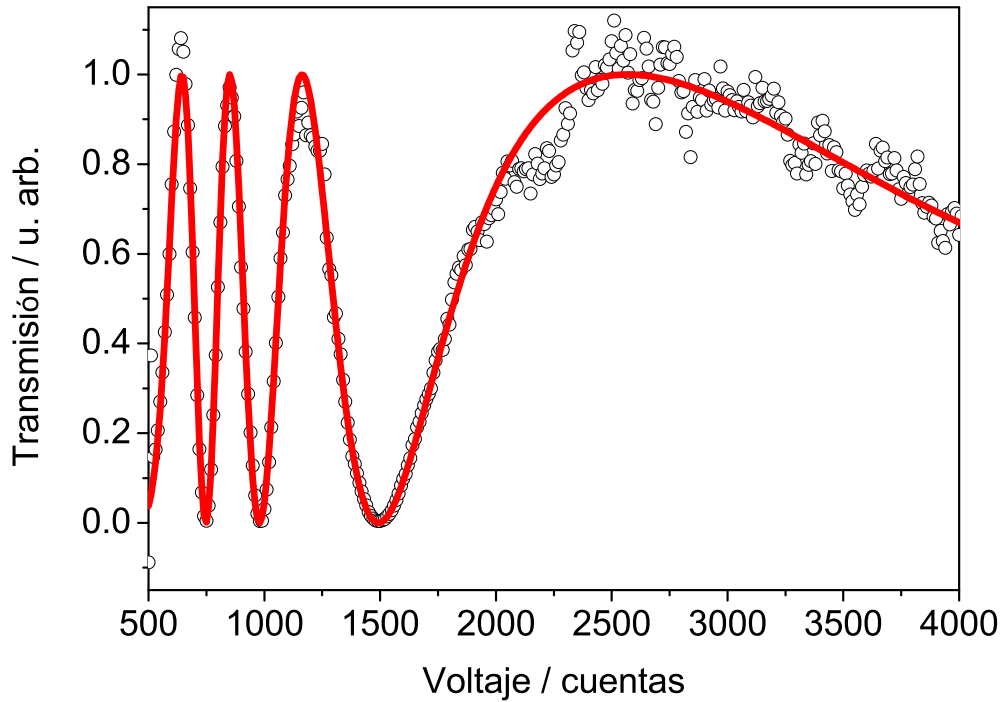


Figura 4.11: Curva de transmisión medida con el modulador de luz espacial SLM utilizado como modulador en amplitud para la longitud de onda central del pulso láser de 529.8 nm y una zona reducida de píxeles (aproximadamente seis) situada en el centro del dispositivo SLM. Se observan oscilaciones muy pronunciadas para valores de voltaje bajos; para voltajes más altos, las oscilaciones se suavizan. Círculos: datos experimentales. Curva roja: ajuste a la ecuación (4.25).

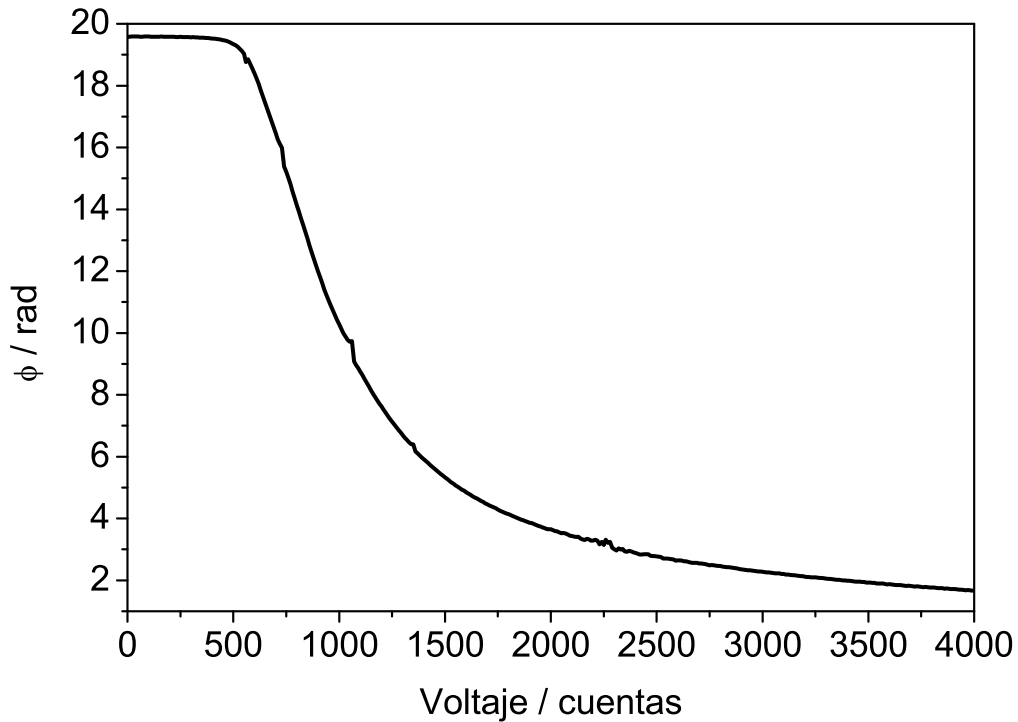


Figura 4.12: Curva de fase ϕ en función del voltaje aplicado obtenida por la inversión de la curva de ajuste de la Figura 4.11 según la ecuación (4.26), correspondiente a la longitud de onda central del pulso láser (529.8 nm).

espacial del dispositivo SLM de la forma (desarrollo en serie de Taylor de orden 3):

$$d = d_0 + A_1x + A_2x^2 + A_3x^3 \quad (4.27)$$

De esta forma, el dispositivo SLM queda totalmente calibrado. Para aplicar la fase deseada, se utilizan las medidas tridimensionales (voltaje V , longitud de onda λ y posición del píxel en el modulador x) para determinar los voltajes necesarios.

Otra caracterización importante del dispositivo SLM es el calibrado de la posición (píxel) en el cristal líquido de cada longitud de onda del haz láser dispersado por medio de RD₁ y EC₁ (véase la Figura 4.5). Para ello, se elige un voltaje de $V \approx 2500$ cuentas para que el pulso láser es transmitido (estado “on”) y otro voltaje de $V \approx 1600$ cuentas para el cual el dispositivo no trasmite el pulso láser (estado “off”). Se realiza un barrido de voltaje de 1600 a 2500 cuentas píxel a píxel, cambiando el estado de cada píxel, de “off” a “on”. El resultado se muestra en la Figura 4.14. La línea diagonal que separa las zonas de transmisión y no transmisión nos indica el píxel del cristal líquido

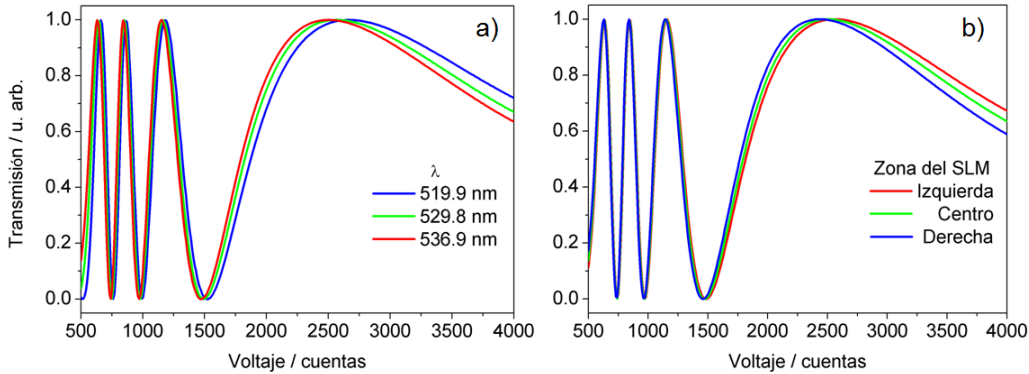


Figura 4.13: (a) Curvas de transmisión ajustadas a través del dispositivo SLM utilizado como modulador de amplitud para tres longitudes de onda del pulso láser. Pueden apreciarse diferencias en las curvas debido a la dependencia de ϕ con la longitud de onda λ . (b) Curvas de transmisión ajustadas a través del dispositivo SLM a la longitud de onda central de 529.8 nm para distintas zonas del dispositivo. Pueden observarse diferencias debidas a las características del perfil espacial del dispositivo SLM.

que corresponde a cada componente espectral del pulso. Se ha encontrado una pendiente de esta línea diagonal de 0.44 nm/píxel, que corresponde al factor de dispersión de la ecuación (4.13). Así, como puede verse en la Figura, el pulso láser dispersado se extiende sobre la máscara del dispositivo SLM aproximadamente desde el píxel 45 hasta el píxel 90, lo cual corresponde a 45 parámetros controlables de fase espectral.

Una vez caracterizada la respuesta del SLM, es posible generar cualquier forma temporal de pulso láser variando adecuadamente los voltajes aplicados a cada píxel. La metodología para calcular la máscara de voltaje a aplicar al dispositivo SLM consiste en calcular la fase deseada para cada longitud de onda y relacionar dicha longitud de onda con la posición en píxel del SLM. A partir de las curvas $\phi(V, \lambda, d)$, donde d es el espesor del píxel correspondiente a la longitud de onda λ , se busca el voltaje adecuado.

4.2.4. Caracterización temporal de pulsos láser moldeados

La caracterización temporal de los pulsos láser a la salida del moldeador de pulsos láser (PS, del inglés *pulse shaper*) se ha realizado empleando el método *DazScope* que se ha descrito en el apartado 2.1.4.3. Recordemos que la técnica *DazScope* consiste en barrer el parámetro ϕ_2 de la serie de Taylor (añadir un término de fase cuadrática) y resolver espectralmente la señal de segundo

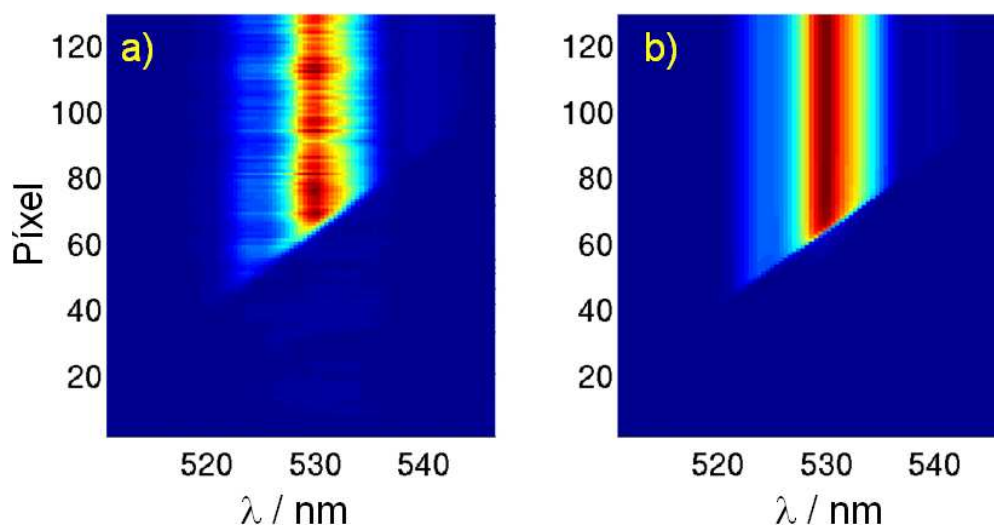


Figura 4.14: Mapa de transmisión en función del estado de los píxeles del modulador; la línea diagonal indica la relación entre la posición de un píxel y su longitud de onda asociada. a) Medidas experimentales; b) Resultado del ajuste.

armónico generada en un cristal no lineal BBO.

La Figura 4.15a muestra el mapa experimental obtenido por medio del método *DazScope* para un pulso procedente del OPA centrado a 532 nm y que se introduce en el PS sin aplicar voltajes al dispositivo SLM. La forma del mapa no es una mancha central de tipo lorentziano, lo cual significa que el pulso láser no es FTL y contiene órdenes superiores de la serie de Taylor; la forma del mapa indica la presencia de un término de fase cúbica importante en el pulso.

Las Figuras 4.15b y c muestran, respectivamente, la intensidad temporal correspondiente y las características espectrales del pulso láser. Como se intuía, la fase espectral puede aproximarse a un solo término de fase cúbica.

Para corregir la fase espectral, se usa el PS, aplicando una fase espectral opuesta a la medida. Así, se obtiene un pulso FTL. La Figura 4.16a muestra el mapa obtenido para el pulso corregido, que, como puede verse, tiene una forma prácticamente lorentziana.

Las Figuras 4.16b y c muestran, respectivamente, la intensidad temporal y las características espectrales del pulso láser con la corrección aplicada por el dispositivo SLM. Como puede apreciarse, se ha logrado compensar toda la fase original y conseguir una fase espectral prácticamente plana.

Una vez obtenido el pulso láser con fase espectral plana, se cumplen las condiciones para poder realizar control coherente de reacciones por modelado

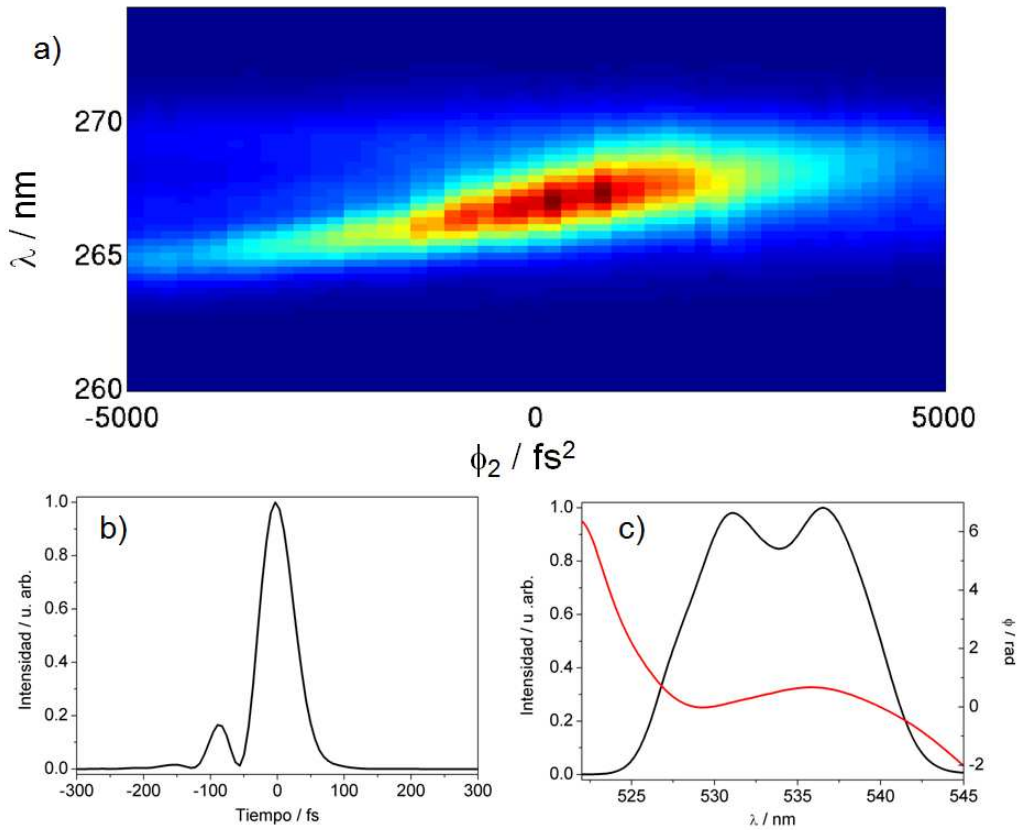


Figura 4.15: (a) Mapa de intensidad de la señal de segundo armónico del pulso en función de la longitud de onda y de la fase cuadrática aplicada. Como puede verse, la forma está distorsionada, lo cual indica órdenes superiores de la serie de Taylor en la fase espectral. (b) Intensidad temporal del pulso láser. (c) Intensidad y fase espectrales del pulso láser. La curva negra representa la intensidad espectral y la roja la fase espectral del pulso láser. Pueden observarse prepulsos en el perfil temporal; la fase espectral tiene una importante componente de fase cúbica.

de pulsos láser ultracortos.

Para comprobar el buen funcionamiento del dispositivo SLM, se han aplicado distintas máscaras de voltaje y se han medido los mapas obtenidos según el método *DazScope*. Los resultados se muestran en la Figura 4.17 y son consistentes con las fases espectrales aplicadas.

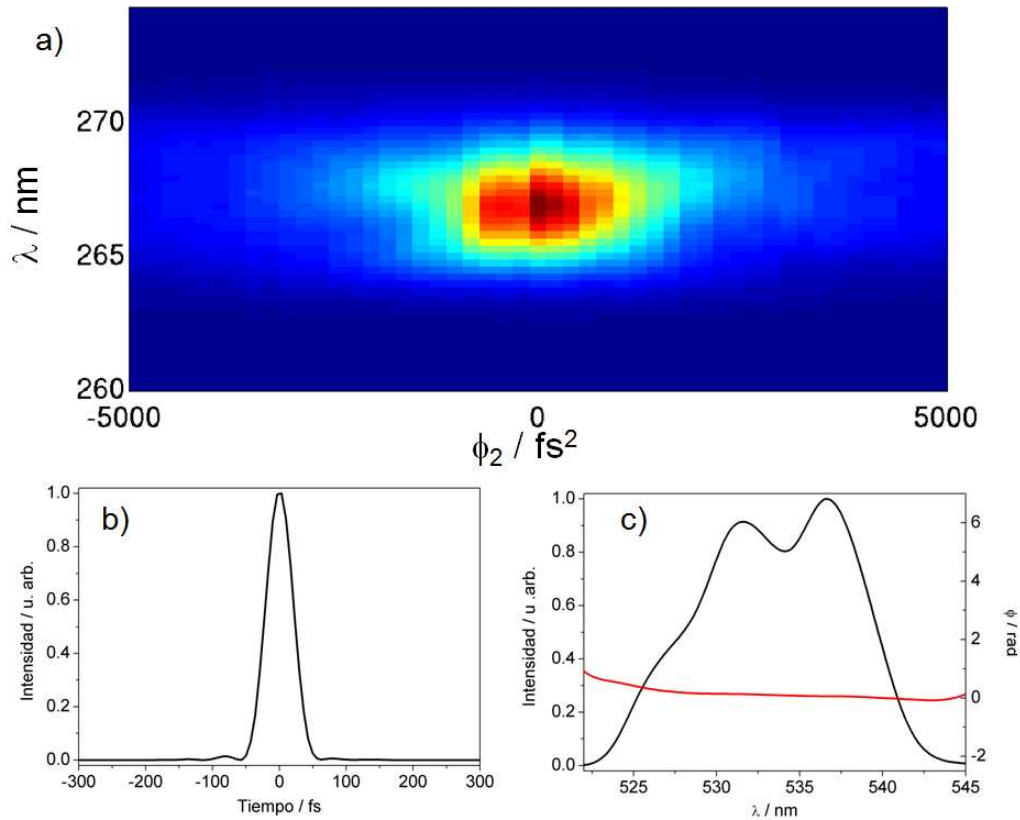


Figura 4.16: (a) Mapa de intensidad de la señal de segundo armónico del pulso en función de la longitud de onda y de la fase cuadrática aplicada. Se le ha aplicado al pulso láser una corrección de fase por medio del dispositivo SLM; en estas condiciones el mapa muestra un aspecto lorentziano, lo cual corresponde a una fase espectral plana. (b) Intensidad temporal del pulso láser. (c) Intensidad y fase espectrales del pulso láser. La curva negra representa la intensidad espectral y la roja la fase espectral del pulso láser. Como puede verse, la fase espectral es casi plana y han desaparecido los prepulsos en la intensidad temporal.

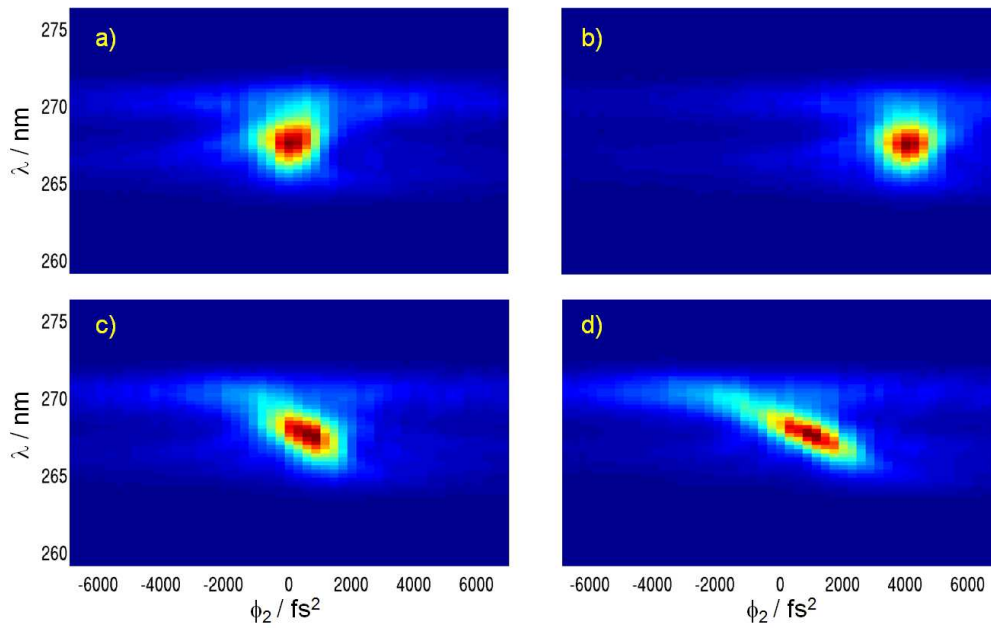


Figura 4.17: Mapa 2D obtenido según el método DazScope para distintos valores de fase espectral aplicada al pulso láser mediante el dispositivo SLM. (a) Pulso FTL. (b) Pulso con un término cuadrático añadido ($\phi_2 = -4000 \text{ fs}^2$). (c) Pulso con un término cúbico añadido ($\phi_3 = 10000 \text{ fs}^3$). (d) Pulso con un término cúbico añadido ($\phi_3 = 20000 \text{ fs}^3$). Puede apreciarse la diferencia en los mapas obtenidos en función de la fase espectral aplicada.

4.3. Resultados y discusión

En este apartado se presentan los resultados más relevantes del estudio del control de la fotoionización de la molécula de yoduro de metilo, CH₃I, por moldeado de pulsos láser de femtosegundos centrados a ≈ 540 nm empleando la técnica de imágenes de fotoelectrones. Se describirá, en primer lugar, la dependencia del espectro de fotoelectrones con la longitud de onda empleando pulsos FTL; más adelante, se presentarán los resultados del control de la fotoionización aplicando diferentes formas de pulso; finalmente, se discutirán los resultados obtenidos utilizando un modelo simple basado en los posibles procesos multifotónicos que participan en la fotoionización del CH₃I.

4.3.1. Detalles metodológicos

La formación del haz molecular de CH₃I se ha descrito en el apartado 2.2.2 y las condiciones típicas de voltaje aplicado a la válvula y de presión dentro de las cámaras de vacío, en el apartado 3.2.1.

En el montaje óptico utilizado en este estudio, una parte del haz de ≈ 800 nm procedente del amplificador entra en el amplificador óptico paramétrico OPA. El pulso láser obtenido es luego dirigido hasta el PS (*pulse shaper*) y, posteriormente, hasta la máquina de cartografía de velocidades, tal y como se muestra en la Figura 4.18. El control de la posición y del tamaño del foco se realiza por medio de un telescopio y de una lente situada a la entrada de la máquina.

La radiación láser de femtosegundos empleada en este estudio (en la región de 515-545 nm) se consigue por medio de suma de frecuencias entre el haz señal del amplificador óptico paramétrico (OPA) sintonizado a 1445-1710 nm y el haz residual de 800 nm que viaja por el OPA en un cristal BBO. El espectro del láser procedente del sistema OPA se muestra en la Figura 4.19; en este caso, el pulso está centrado a 540 nm y posee una media anchura a media altura de 7 nm a la izquierda y 3 nm a la derecha. La energía típica empleada en este estudio, ajustable mediante el uso de un atenuador variable en forma de filtro de densidad neutra variable circular por transmisión, ha sido de 6 μJ /pulso, correspondiente a un valor máximo de la potencia de $\approx 10^{13} \text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ para pulsos FTL.

La detección de las partículas cargadas (fotoelectrones) se ha realizado mediante la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de fotoelectrones; la metodología asociada a la búsqueda de las condiciones de VMI y el calibrado en energía cinética se ha descrito en el apartado 2.2.3.

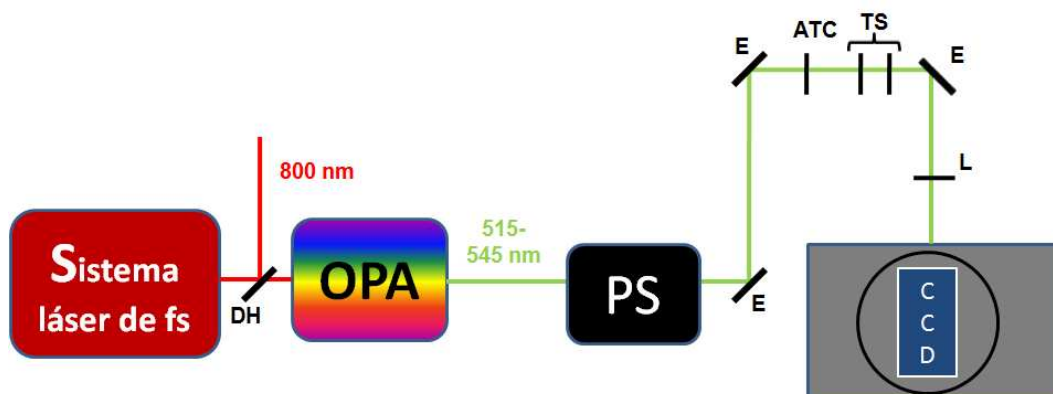


Figura 4.18: Montaje óptico empleado para realizar el estudio de control de la fotoionización del CH₃I mediante pulsos láser ultracortos centrados en la región de 515-545 nm. Se aprecian los siguientes elementos: OPA, amplificador óptico paramétrico; PS, pulse shaper; TS, telescopio para ajustar el tamaño del foco en el interior de la cámara; L, lente que permite controlar la posición del foco en la máquina; ATC, atenuador variable circular; DH, divisor de haz para la radiación fundamental; E, espejos.

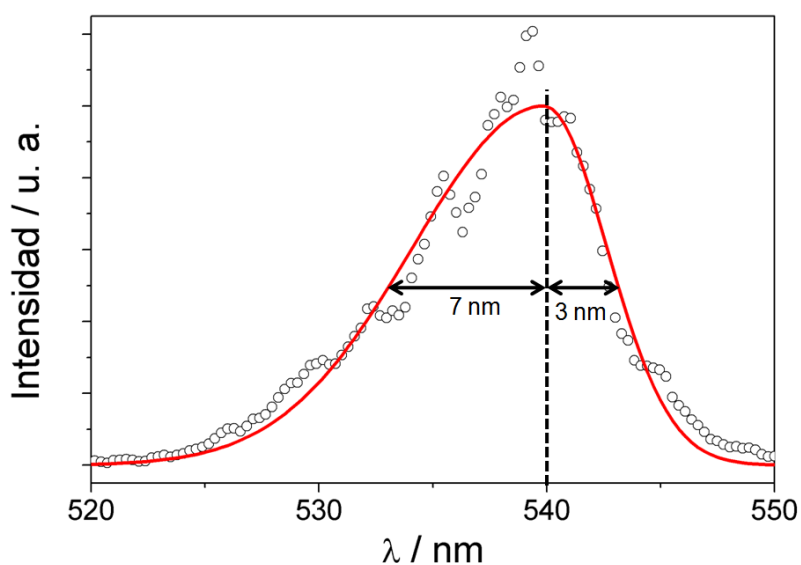


Figura 4.19: Espectro del pulso láser sintonizado a 540 nm procedente del OPA tomado mediante un espectrómetro de fibra óptica. Su perfil es asimétrico; $HWHM_{izquierda} = 7 \text{ nm}$; $HWHM_{derecha} = 3 \text{ nm}$.

4.3.2. Espectro de fotoelectrones del CH₃I y su dependencia con la longitud de onda de excitación

Con el fin de determinar la posibilidades de control de la fotoionización del CH₃I mediante el uso de pulsos láser de femtosegundos moldeados en la zona de longitudes de onda de ≈ 515 -540 nm, se ha realizado un estudio previo de los posibles canales de fotoionización y/o fotofragmentación y de la dependencia del espectro de fotoelectrones con la longitud de onda empleando pulsos FTL.

Para ello, se ha determinado, en primer lugar, la razón entre las señales de los distintos fragmentos iónicos y el ión padre, midiendo los espectros de masas para varias longitudes de onda. A modo de ejemplo, la Figura 4.20 presenta el espectro de masas obtenido tras la fotoionización por medio de un láser de femtosegundos FTL centrado a 540 nm. Se observan los tres picos correspondientes a las masas de los fragmentos CH₃⁺ y I⁺ y del ión padre CH₃I⁺.

Como puede verse, a esta longitud de onda y energía por pulso el ión predominante es el CH₃⁺ y el fragmento I⁺ y el ión padre se forman en prácticamente la misma proporción.

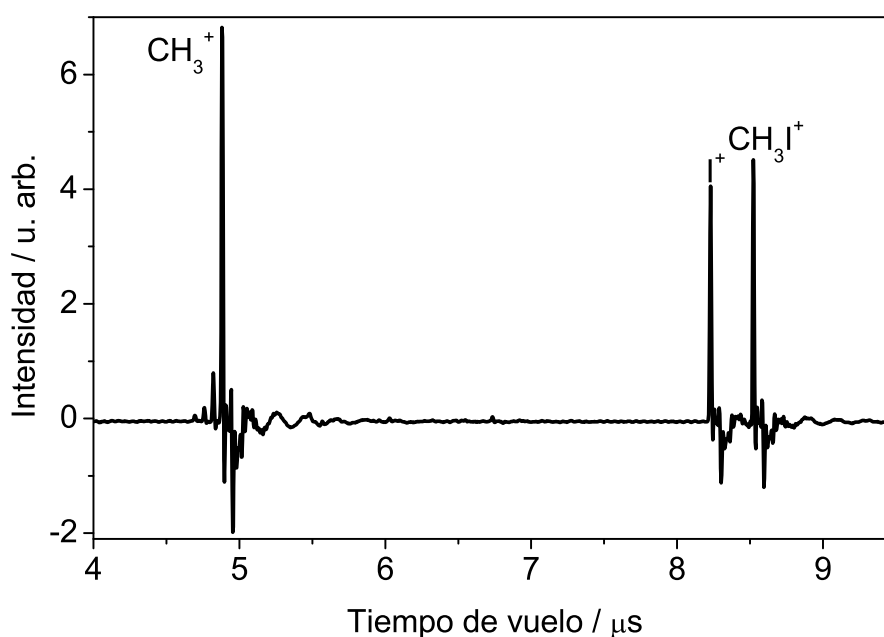


Figura 4.20: Espectro de masas de los fragmentos iónicos y del ión padre procedentes de la fotoionización y fotofragmentación del CH₃I por medio de pulsos láser FTL centrados a 540 nm con 6 μJ/pulso. Se observan tres picos relacionados con la formación de los iones CH₃⁺, I⁺ y CH₃I⁺.

Se ha observado que la fotofragmentación que genera iones I^+ es más eficiente a longitudes de onda más cortas, mientras que los canales que originan fragmentos CH_3^+ aumentan su eficiencia de manera importante a longitudes de onda más largas. La Figura 4.21 muestra la razón de las señales $[I^+]/[CH_3I^+]$ y $[CH_3^+]/[CH_3I^+]$ obtenidas en función de la longitud de onda manteniendo constante la energía por pulso a $6 \mu J$.

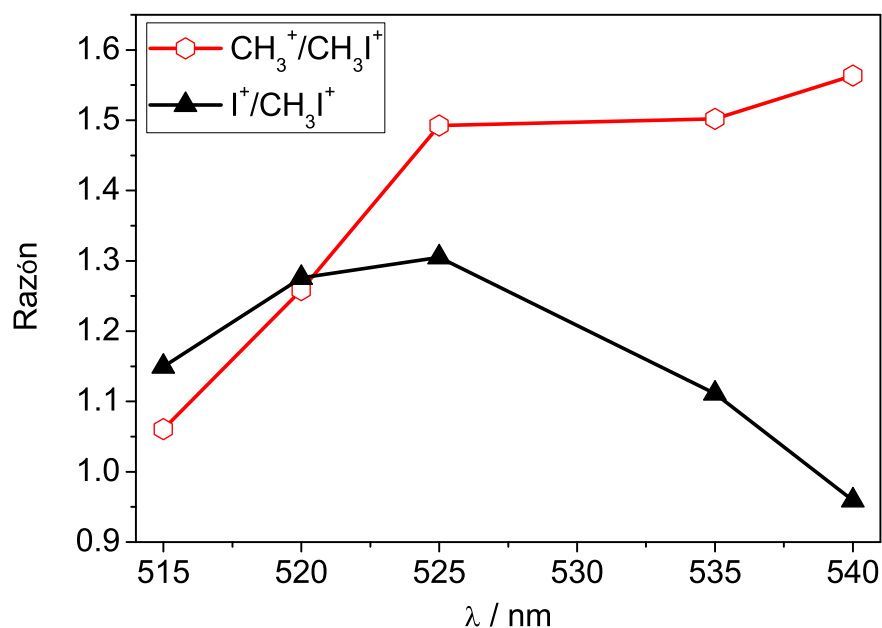


Figura 4.21: Razón de las señales $[I^+]/[CH_3I^+]$ (curva negra) y $[CH_3^+]/[CH_3I^+]$ (curva roja) para distintas longitudes de onda. La formación de iones I^+ se ve aumentada a longitudes de onda cortas; al contrario, la eficiencia de los procesos que conducen a la formación de CH_3^+ es mayor a longitudes de onda más largas.

De forma similar, se han medido las distribuciones de energía cinética de fotoelectrones en función de la longitud de onda empleada. La Figura 4.22 muestra las imágenes de fotoelectrones medidas a varias longitudes de onda comprendidas entre 515 nm y 540 nm y la Figura 4.23 las correspondientes distribuciones de energía cinética. En todas las medidas, la energía por pulso se ha mantenido constante en $\approx 6 \mu J$ /pulso.

Como puede apreciarse en las Figuras, la forma de las imágenes de fotoelectrones obtenidas por cartografía de velocidades y de los espectros fotoelectrónicos asociados depende fuertemente de la longitud de onda empleada para ionizar. Los resultados muestran que tanto la mayor señal de ionización, como el mayor número de contribuciones (mayor estructura en la distribución

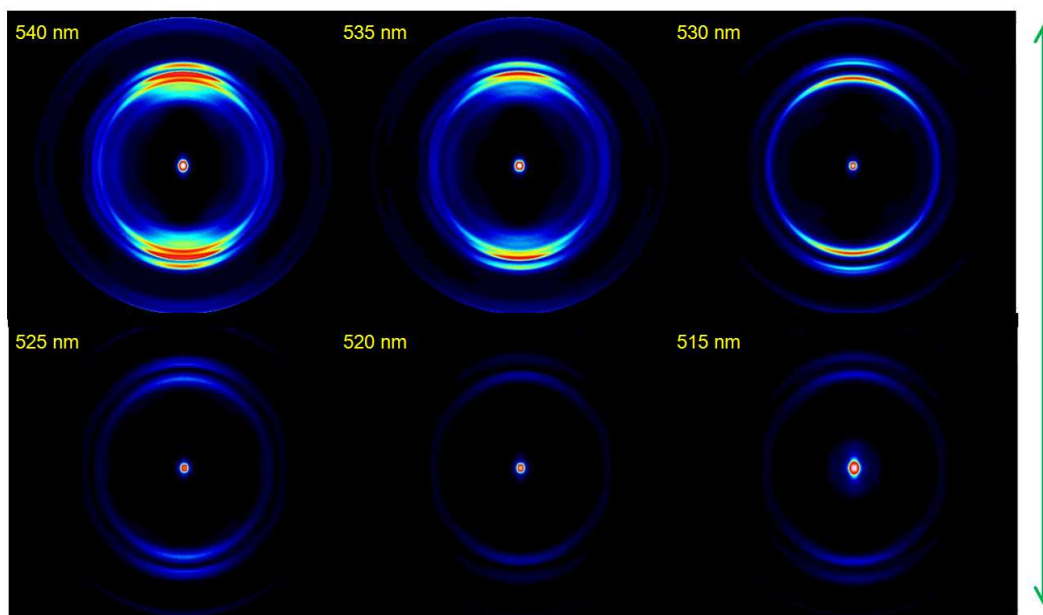


Figura 4.22: Imágenes de fotoelectrones correspondientes a la fotoionización del CH₃I por medio de pulsos láser FTL centrados a longitudes de onda comprendidas entre 515 y 540 nm con un valor constante de energía de 6 μ J/pulso. La flecha verde indica la polarización del láser. Se observa la máxima eficiencia de fotoionización para la longitud de onda de 540 nm.

de fotoelectrones) se consigue sintonizando el láser a la longitud de onda de 540 nm. Esta observación es coherente con los experimentos con radiación sincrotrón de Eden *et al.* [18]. Efectivamente, en el espectro de absorción medido por Eden *et al.*, la resonancia más importante que puede producirse, teniendo en cuenta la anchura de banda del láser, está localizada a 537.7 nm y correspondería a una transición de tres fotones al nivel ν_2 de la banda C de CH₃I (véase la Figura 4.24). La asignación de los picos de fotoelectrones muestra que la configuración electrónica y vibracional del CH₃I⁺ es el estado excitado $E_{1/2}(\nu_2 = 1)$. Este último se observó también en los experimentos de Lange *et al.* [23] y es una prueba adicional del papel que juega la resonancia a 3 fotones en el proceso de fotoionización del CH₃I.

La Figura 4.24 muestra las posibilidades de transiciones multifotónicas; considerando las características de longitud de onda y anchura de banda del láser empleado, es posible excitar las moléculas a la primera banda de absorción (banda A) mediante la absorción de dos fotones de 515-540 nm. Con tres fotones, se puede alcanzar la banda C. En particular, puede producirse la transición al nivel $\nu_2 = 1$ de manera intensa a $\lambda \approx 540$ nm. La fotoionización del CH₃I se produce por absorción de cinco fotones, mientras que la fotofragmen-

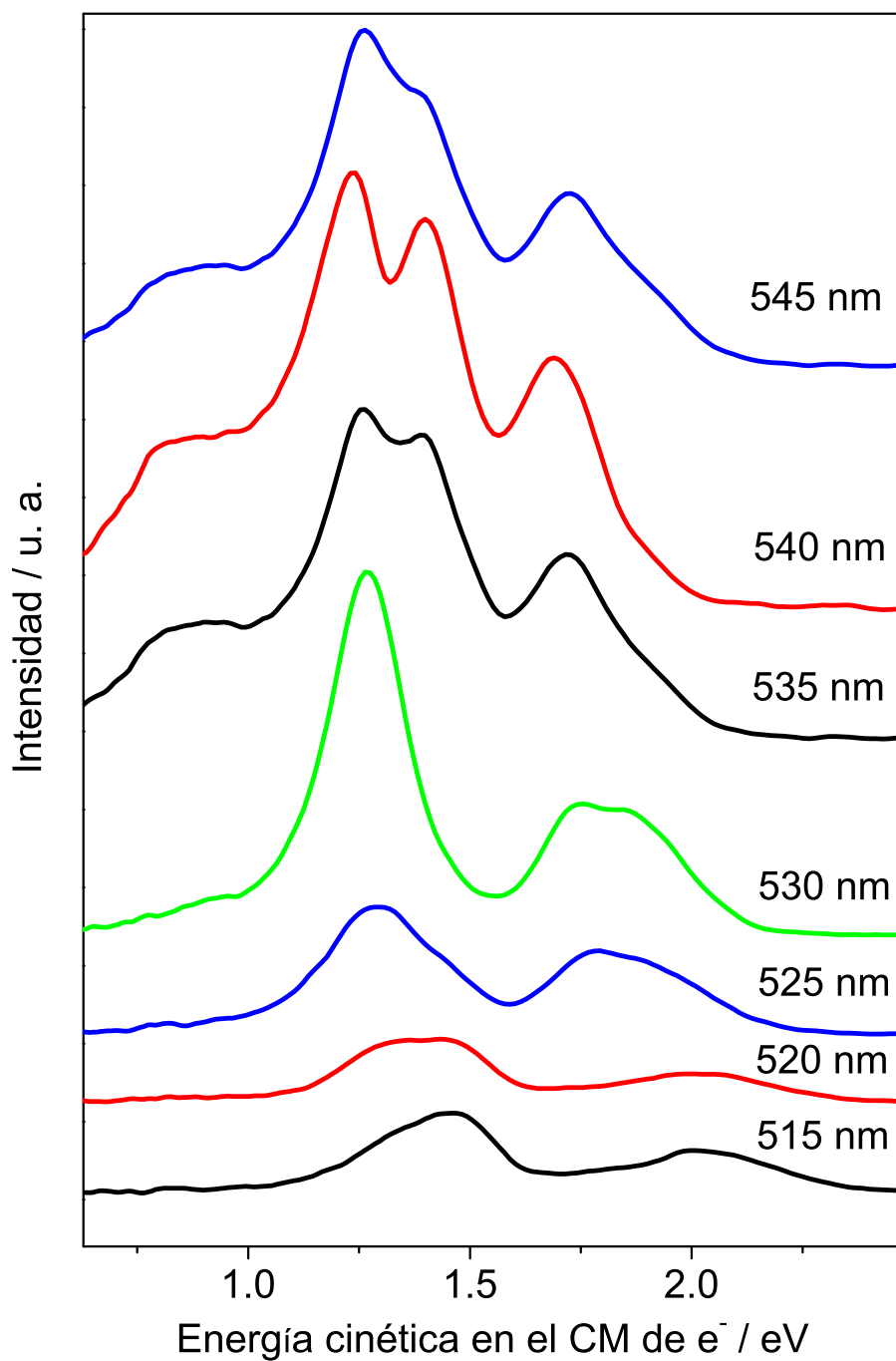


Figura 4.23: Distribuciones de energía cinética de los fotoelectrones en el centro de masas correspondientes a la fotoionización del CH₃I por medio de pulsos láser FTL centrados a longitudes de onda comprendidas entre 515 y 540 nm con un valor constante de energía de 6 μJ/pulso. Se observa la máxima eficiencia de fotoionización para la longitud de onda de 540 nm.

tación en iones CH₃⁺ o I⁺ necesita seis o siete fotones. La Figura 4.24 muestra las distintas resonancias y esquemas propuestos para explicar la aparición de las distintas contribuciones.

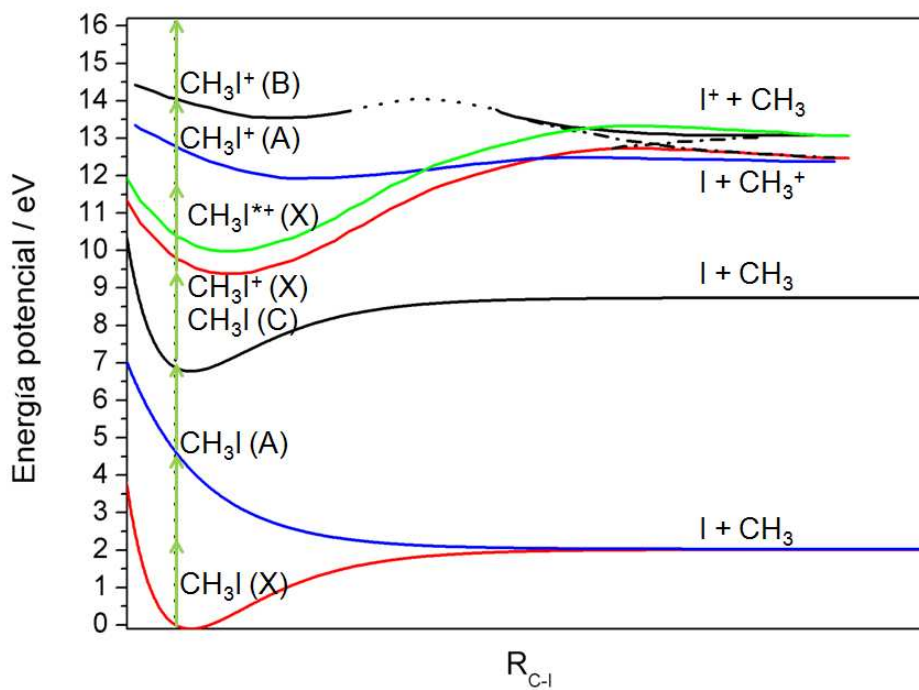


Figura 4.24: Esquema de las distintas resonancias del sistema molecular con la radiación láser cuya longitud de onda se sitúa en la zona de 520-540 nm, y de los mecanismos de ionización y fragmentación propuestos para la asignación de los anillos observados en el espectro fotoelectrónico. La resonancia a 3 fotones conocida como banda C juega un papel importante en el proceso en estudio, siendo una transición intensa y muy selectiva a la longitud de onda del láser.

El hecho de que a 540 nm se observe la aparición de nuevas contribuciones en la distribución de energía cinética de fotoelectrones con respecto a las longitudes de onda más cortas, además del mayor rendimiento global del proceso de fotoionización, nos ha llevado a elegir esta longitud de onda para llevar a cabo los experimentos de control con pulsos moldeados.

Analizaremos las contribuciones observadas en el espectro de fotoelectrones registrado a 540 nm. De la distribución de energía cinética de fotoelectrones se consideran las cuatro contribuciones que se indican con franjas de colores en la Figura 4.25. En lo que sigue se mantendrá el código de colores mostrado en dicha Figura: el color negro se refiere al pico con energía cinética por debajo

de 1 eV, asignado a la fotofragmentación tras la absorción de seis fotones que da lugar al ión CH₃⁺(ν₂ = 1), al átomo de yodo I(²P_{3/2}) y a un fotoelectrón (CH₃I + 6 hν → CH₃⁺(ν₂ = 1) + I(²P_{3/2}) + e⁻), el rojo al pico centrado a 1.2 eV, que procede de la fotoionización de CH₃I; en este canal, el ión asociado se encuentra en el estado espín-orbita excitado (E_{1/2}) y posee un cuanto de vibración en el modo paraguas ν₂ (CH₃I + 5 hν → CH₃I⁺(E_{1/2}; ν₂ = 1) + e⁻); el azul al pico centrado a 1.38 eV, asignado al canal de fotofragmentación CH₃I + 7 hν → CH₃(ν = 0) + I⁺(³P₀) + e⁻; y el verde al pico centrado a 1.81 eV que corresponde a la fotoionización del CH₃I para dar origen a un fotoelectrón y al ión CH₃I⁺(E_{3/2}; ν₂ = 1) (CH₃I + 5 hν → CH₃I⁺(E_{3/2}; ν₂ = 1) + e⁻). La energía cinética de los fotoelectrones obtenida experimentalmente y esperada teóricamente como el número de fotones involucrados en el proceso se recogen en la Tabla 4.1. Nótese que los potenciales de ionización son valores muy bien establecidos, y, por tanto, las energías calculadas para las contribuciones 2 y 4 tienen poco error, mientras que las energías de energía cinética de los fotoelectrones correspondientes a las contribuciones 1 y 3 proceden de un cálculo de superficies de energía potencial realizado por Leyh y colaboradores [19] y puede estar sujeto a un margen de error importante. Estas asignaciones son tentativas, pero resultan consistentes con el esquema energético de CH₃I y CH₃I⁺, y con los resultados que se presentarán a continuación en este capítulo.

Contribución	Asignación	Número de fotones involucrados	Energía cinética experimental (eV)	Energía cinética esperada (eV)
1	I(² P _{3/2}) + CH ₃ ⁺ (ν ₂ = 1)	6	0.75-0.90	0.95
2	CH ₃ I ⁺ (E _{1/2} ; ν ₂ = 1)	5	1.25	1.2
3	I ⁺ (³ P ₀) + CH ₃ (ν = 0)	7	1.38	1.3
4	CH ₃ I ⁺ (E _{3/2} ; ν ₂ = 1)	5	1.7	1.81

Tabla 4.1: Asignación de las distintas contribuciones al espectro de fotoelectrones observado en CH₃I en 540 nm, junto con sus parámetros asociados (número de fotones, energía cinética de los fotoelectrones experimental y esperada).

4.3.3. Resultados del efecto del moldeado de pulsos

A continuación se describen los resultados de control de la fotoionización del CH₃I. El principal objetivo de este apartado es observar la respuesta del sistema molecular a pulsos láser de femtosegundos centrados a 540 nm con distintas formas temporales. Para ello, se han aplicado distintas máscaras de

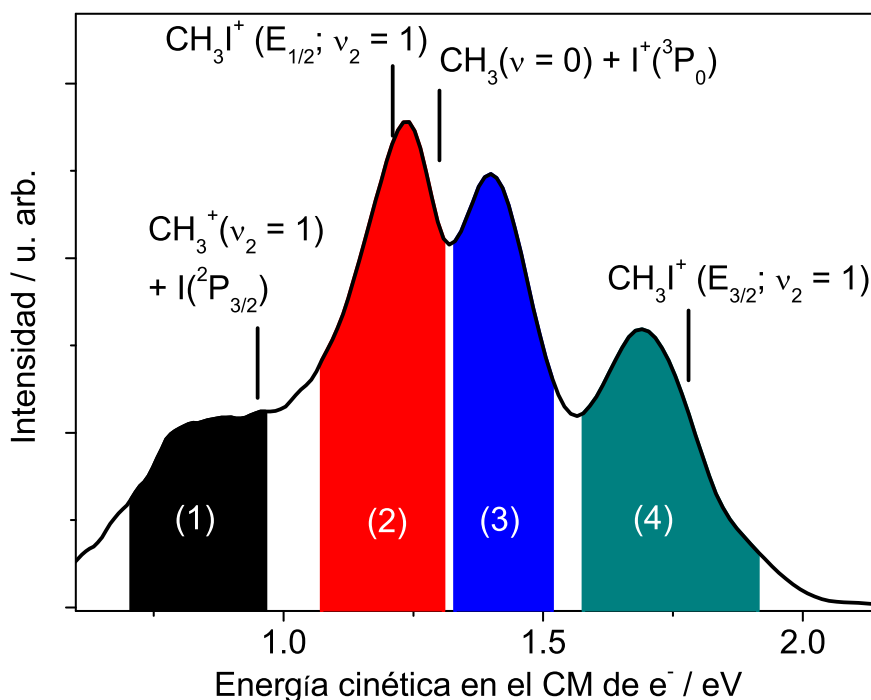


Figura 4.25: Contribuciones observadas en el espectro de fotoelectrones procedente de la fotoionización del CH₃I por medio de un láser centrado a 540 nm con 6 μJ/pulso. Color negro a 1 eV: CH₃I + 6 hν → CH₃⁺(ν₂ = 1) + I(²P_{3/2}) + e⁻; Color rojo a 1.2 eV: CH₃I + 5 hν → CH₃I⁺(E_{1/2}, ν₂ = 1) + e⁻; Color azul a 1.38 eV: CH₃I + 7 hν → CH₃(ν = 0) + I⁺(³P₀) + e⁻; Color verde a 1.81 eV: CH₃I⁺(E_{3/2}, ν₂ = 1) (CH₃I + 5 hν → CH₃I⁺(E_{3/2}, ν₂ = 1) + e⁻).

voltaje en el SLM del PS para moldear los pulsos láser. Las fases espectrales que se han empleado son términos de la serie de Taylor (cuadrático y cúbico), la forma π, muy empleada en sistemas en los que están involucradas resonancias en procesos multifotónicos, y formas en V, seno y coseno para la generación de pulsos múltiples.

En un primer experimento se ha aplicado una **fase cuadrática** al pulso láser:

$$\phi(\omega) = \frac{\phi_2}{2}(\omega - \omega_0)^2 \quad (4.28)$$

donde ϕ_2 es el parámetro variable. Recordemos que la fase cuadrática aplicada en este caso tiene como efecto global el ensanchamiento temporal del pulso, manteniéndose la forma gaussiana del mismo. Valores positivos de ϕ_2 implican que el frente del pulso láser contiene las frecuencias más bajas (rojo) y la cola contiene las frecuencias altas (azul) y, de manera inversa, valores negativos de

ϕ_2 implican que la parte azul del pulso llegue antes que la parte roja. Por tanto, valores de $\phi_2 > 0$ producen un *trino* positivo (*up chirp*), mientras que valores de $\phi_2 < 0$ producen un *trino* negativo (*down chirp*). El pulso láser obtenido, aplicando una fase cuadrática con un valor del parámetro de ϕ_2 de 7000 fs^2 , se presenta en la Figura 4.26. El hecho de que el pulso resultante no sea simétrico temporalmente se debe a que el pulso no es simétrico espectralmente.

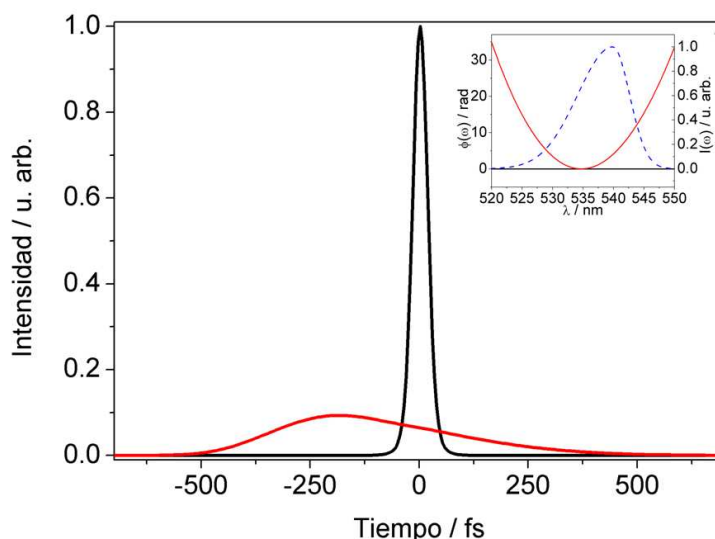


Figura 4.26: Forma temporal del pulso FTL (curva negra) y con un término de fase cuadrática $\phi_2 = 7000 \text{ fs}^2$ (curva roja). En la parte superior derecha se muestra el espectro del pulso (curva azul discontinua) y la fase aplicada (curva roja).

Se ha medido un conjunto de espectros fotoelectrónicos asociados a distintos valores de ϕ_2 . La Figura 4.27 muestra cinco de ellos para cinco valores de ϕ_2 . Pueden apreciarse en la Figura los cambios en términos absolutos y relativos en la amplitud de las distintas contribuciones mencionadas anteriormente. Los valores de ϕ_2 cercanos a 0 proporcionan una señal intensa para todas las contribuciones, mientras que para una fase cuadrática aplicada importante ($|\phi_2|$ grande), la eficiencia de los procesos de fotoionización y fotofragmentación disminuye.

Los resultados para todos los valores de ϕ_2 se muestran en forma de mapa bidimensional en la Figura 4.28a. Para determinar la eficiencia de fotoionización para los cuatro canales observados, se realiza la integración de las distintas contribuciones de la Figura 4.25. Como puede verse en la Figura 4.28b, la máxima señal en todos los casos se obtiene para un valor de ϕ_2 cercano a 0 fs^2 , que corresponde al pulso FTL. Las curvas son de tipo predominantemente lorentziano para los picos rojo y verde, y más de tipo gaussiano para los picos negro

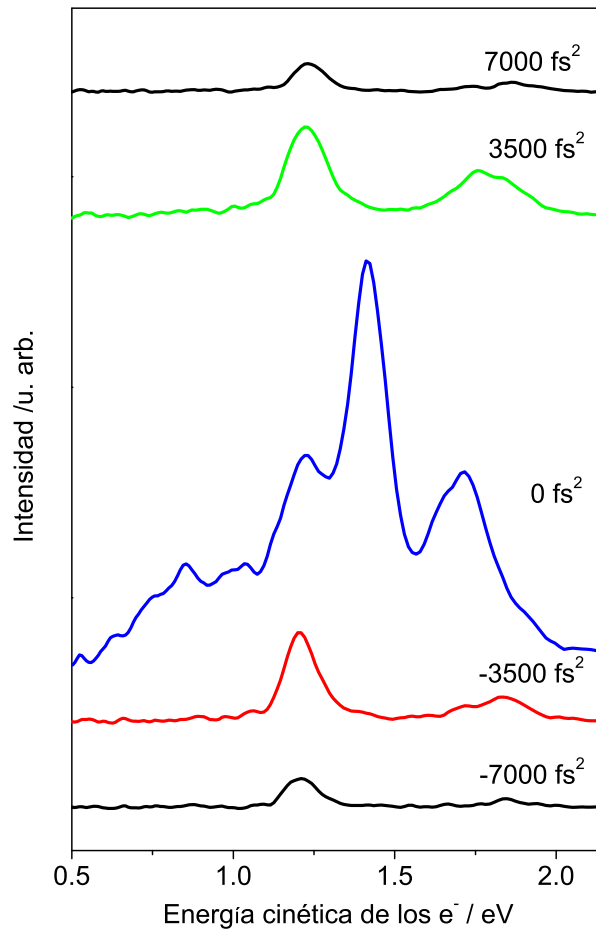


Figura 4.27: Distribuciones de energía cinética de los fotoelectrones para cinco valores de ϕ_2 . La señal de ionización y fragmentación se reduce cuando se aplica una fase cuadrática importante.

y azul. La anchura de las curvas depende del orden de no linealidad del proceso asociado a la aparición del pico, de modo que una menor anchura está asociada con un proceso con una no linealidad mayor.

En los términos de la serie de Taylor de la fase espectral, el siguiente orden es la dispersión de tercer orden TOD (del inglés, *Third Order Dispersion*). En este sentido, se ha aplicado al pulso láser un término de **fase cúbica**:

$$\phi(\omega) = \frac{\phi_3}{6}(\omega - \omega_0)^3 \quad (4.29)$$

donde ϕ_3 es el parámetro variable. En la Figura 4.29, se puede observar la distorsión de los pulsos láser inducida por la presencia del término cúbico añadido (para el caso $\phi_3 = 300000 \text{ fs}^3$).

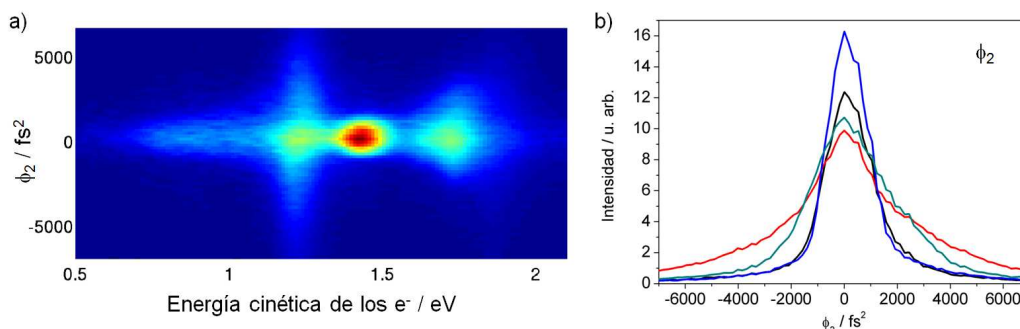


Figura 4.28: (a) Mapa de los espectros de fotoelectrones en función de la fase cuadrática aplicada (parámetro ϕ_2 de la ecuación (4.28)). (b) Integral de cada contribución en función de ϕ_2 . El código de colores es el mismo que en la Figura 4.25.

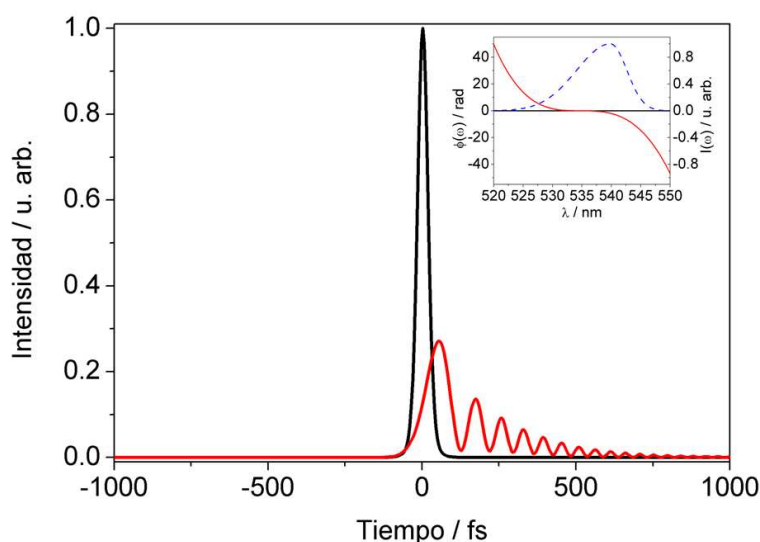


Figura 4.29: Forma temporal del pulso FTL (curva negra) y con un término de fase cúbica $\phi_3 = 300000 \text{ fs}^3$ (curva roja). En la parte superior derecha se muestra el espectro del pulso (curva azul discontinua) y la fase aplicada (curva roja).

En la Figura 4.30 pueden observarse las señales obtenida para cinco valores de ϕ_3 . La bajada de señal es notable cuando las fases espectrales asociadas con valores de $|\phi_3|$ grandes introducen cambios temporales importantes del pulso láser.

Se muestra en la Figura 4.31a el mapa bidimensional obtenido en este caso y la integral de las contribuciones en función de ϕ_3 se muestra en la Figura 4.31b. En este caso, la señal de fotoionización óptima para todas las contribuciones se obtiene también con el pulso FTL; es decir, con un valor $\phi_3 \approx 0 \text{ fs}^3$. Como

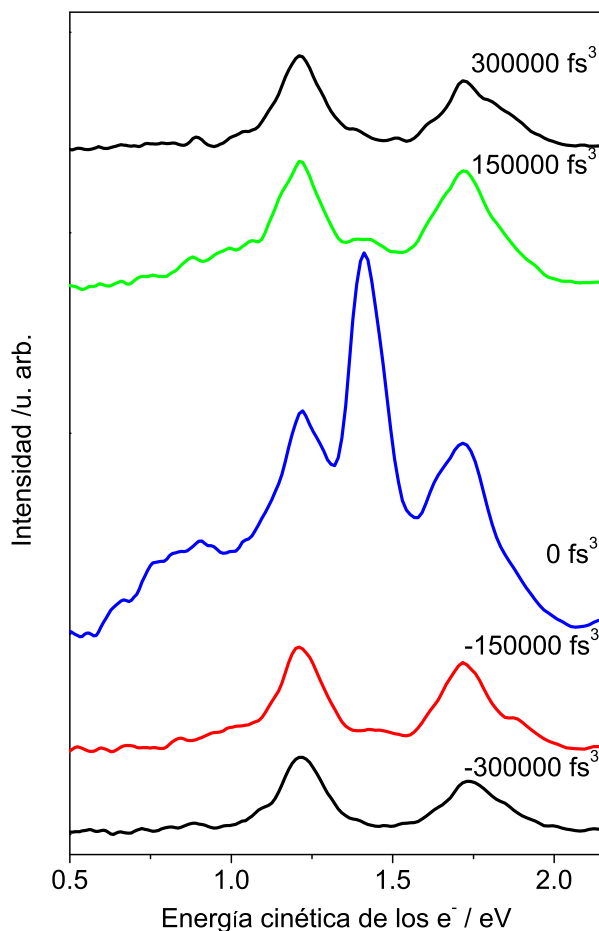


Figura 4.30: Distribuciones de energía cinética de los fotoelectrones en el centro de masa para cinco valores de ϕ_3 . Como puede verse, disminuye la probabilidad de procesos de fotoionización y fotofragmentación para valores altos de $|\phi_3|$.

puede verse en la Figura 4.31, la forma de las curvas obtenidas a medida que se distorsiona el pulso al aplicarle la fase espectral cúbica es de tipo lorentziano aunque se observa cierta asimetría.

Estos experimentos de variación de la fase cuadrática y cúbica del pulso han mostrado que en todos los casos las cuatro contribuciones al espectro fotoelectrónico se maximizan para los pulsos FTL. Adicionalmente, se ha podido observar un comportamiento diferenciado de las contribuciones 2 y 4, asociados a la formación del ión padre, frente a las contribuciones 1 y 3, relacionados con procesos de ionización disociativa. Estas últimas presentan una mayor sensibilidad a la intensidad de pico del pulso láser debido a la más alta no linealidad del proceso.

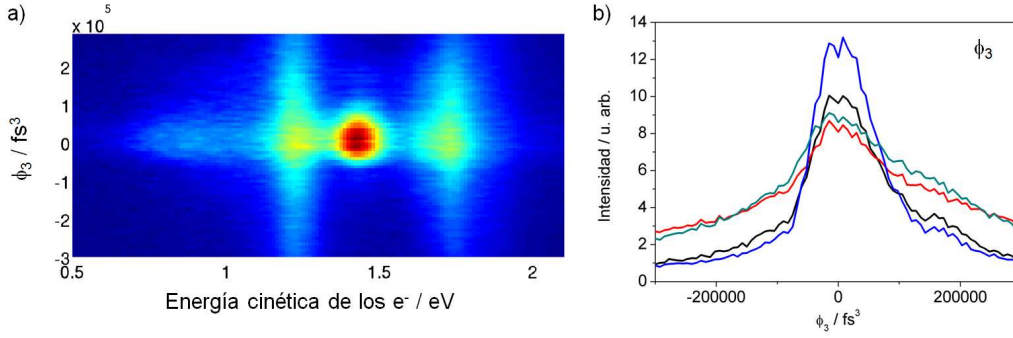


Figura 4.31: (a) Mapa de los espectros de fotoelectrones en función de la fase cúbica aplicada (parámetro ϕ_3 de la ecuación (4.29)). (b) Integral de cada contribución en función de ϕ_3 . El código de colores es el mismo que en la Figura 4.25.

A continuación, se han utilizado formas de pulso que intuitivamente puedan generar distintas respuestas a las diferentes contribuciones, de acuerdo con el carácter resonante del proceso de fotoionización. La primera de ellas ha sido una de **forma rectangular**:

$$\phi(\omega) = \pi \left[H\left(\omega - 2\pi c \frac{\Delta\lambda}{2\lambda_{ajs}} - \frac{2\pi c}{\lambda_{ajs}}\right) - H\left(\omega + 2\pi c \frac{\Delta\lambda}{2\lambda_{ajs}} - \frac{2\pi c}{\lambda_{ajs}}\right) \right] \quad (4.30)$$

donde H es una función escalón, λ_{ajs} es la posición del primer escalón, parámetro ajustable, y $\Delta\lambda$ es un parámetro fijo de anchura, que en estos experimentos se ha elegido $\Delta\lambda = 1$ nm. El salto de fase posee magnitud π en este caso. El pulso láser obtenido en este caso, por el hecho de añadir una fase rectangular con un valor del parámetro $\lambda_{ajs} = 529, 535$ y 541 nm, se muestra en la Figura 4.32a. Como puede verse, las interferencias producidas por el salto de fase en una ventana espectral dan lugar a una reducción de la intensidad de pico y a la aparición de pre- y postpulsos en las alas.

El conjunto de espectros fotoelectrónicos asociado a cinco distintos valores de λ_{ajs} se muestra en la Figura 4.33. Cuando la fase introducida produce cambios temporales significativos; es decir, cuando la ventana rectangular afecta a los componentes con más peso en el espectro del pulso láser, la señal de fotoionización y fragmentación disminuye drásticamente.

Los resultados de esta fase en la fotoionización del CH₃I para todos los valores de λ_{ajs} impuestos se muestran en la Figura 4.34.

De forma similar, se ha empleado una **forma rectangular**, pero con una **amplitud reducida** $\frac{\pi}{2}$:

$$\phi(\omega) = \frac{\pi}{2} \left[H\left(\omega - 2\pi c \frac{\Delta\lambda}{2\lambda_{ajs}} - \frac{2\pi c}{\lambda_{ajs}}\right) - H\left(\omega + 2\pi c \frac{\Delta\lambda}{2\lambda_{ajs}} - \frac{2\pi c}{\lambda_{ajs}}\right) \right] \quad (4.31)$$

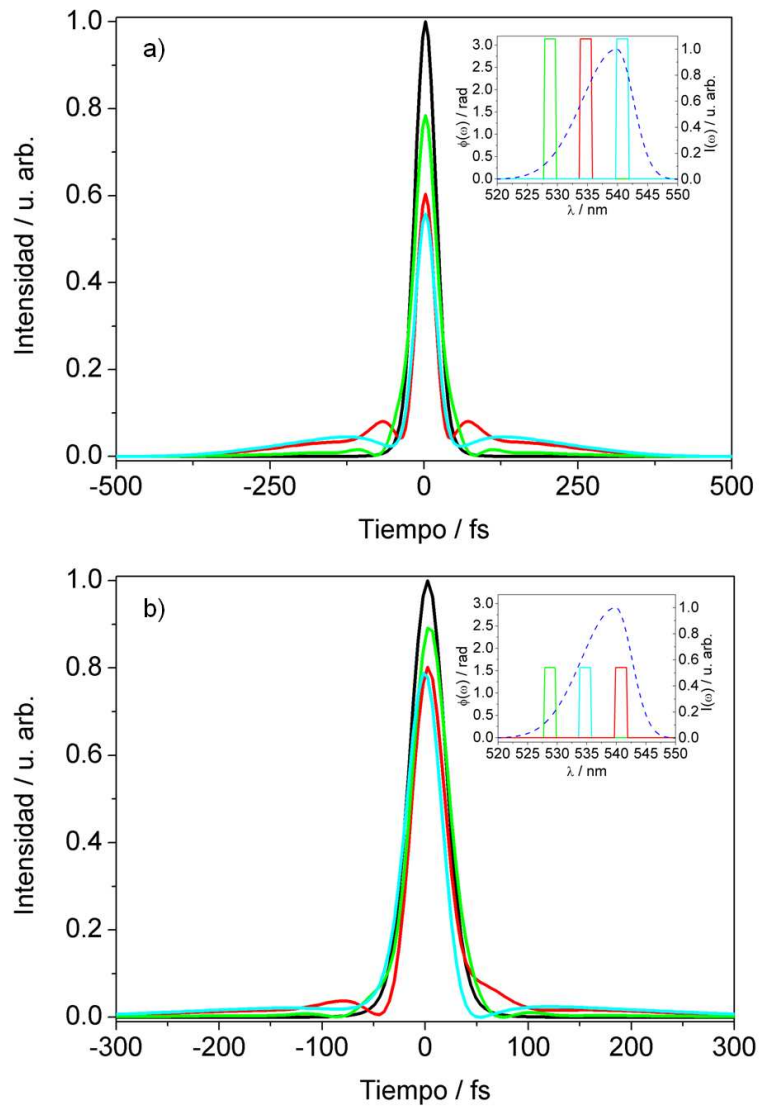


Figura 4.32: Forma temporal del pulso FTL (curva negra) y con un término de fase rectangular ($\lambda_{ajs} = 529$ nm, 535 nm y 541 nm para las curvas verde, azul y roja, respectivamente). La curva de arriba se obtiene para un valor de amplitud de π , según la ecuación (4.30) y la curva de abajo para $\pi/2$, según la ecuación (4.31). En la parte superior derecha de ambos paneles se muestra el espectro del pulso (curva azul discontinua) y la fase para los tres valores de λ_{ajs} indicados anteriormente (curva roja).

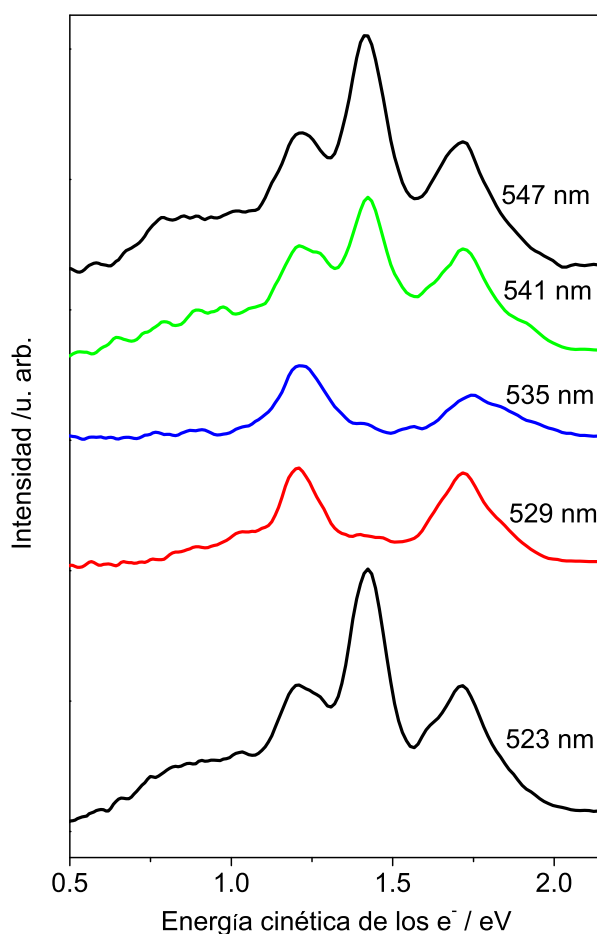


Figura 4.33: Distribuciones de energía cinética de los fotoelectrones en el centro de masa para cinco valores de λ_{ajs} en formas de pulso con fase rectangular. Disminuye la probabilidad de procesos de fotoionización y fotofragmentación cuando λ_{ajs} tiene valores cercanos al centro del espectro del pulso láser.

El perfil de intensidad temporal del pulso láser obtenido en este caso se representa en la Figura 4.32b. Nótese que el pulso láser se distorsiona menos que el caso anterior debido a la amplitud reducida del escalón aplicado.

Los resultados de aplicar estas fases se muestran en la Figura 4.34. Los resultados obtenidos en ambos casos con forma de fase rectangular son similares y reflejan aproximadamente la forma de la intensidad espectral del pulso. Una vez más, puede observarse con claridad en los mapas que las contribuciones 1 y 3 presentan mayor sensibilidad a los cambios de intensidad. La bajada de señal es menos pronunciada en el segundo caso (amplitud de $\pi/2$), puesto que, como se ha mencionado, la fase espectral impuesta distorsiona de manera

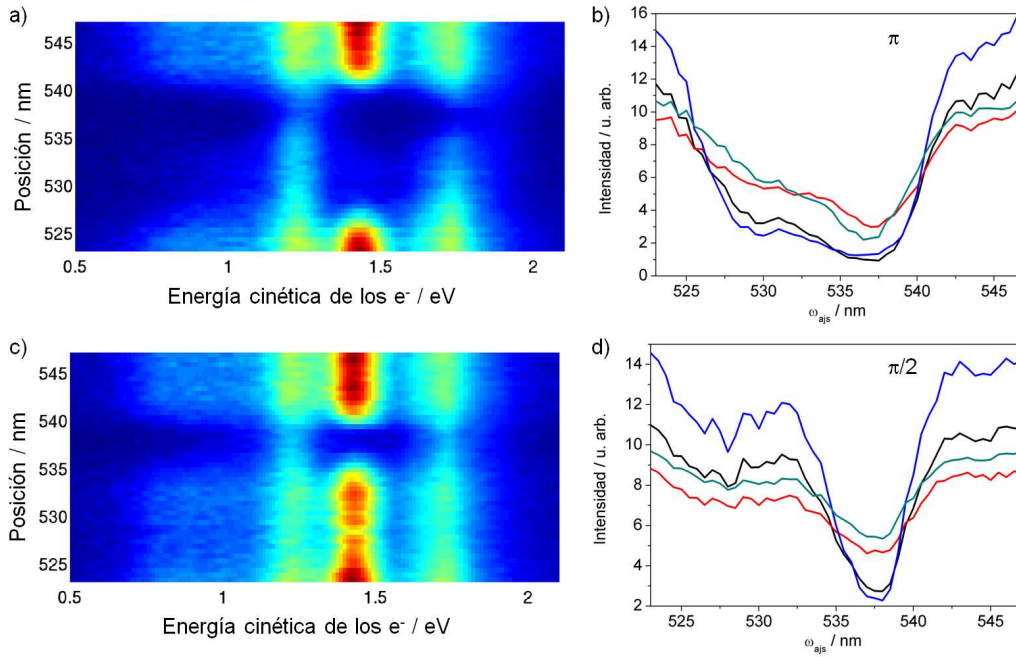


Figura 4.34: (a) Mapa de los espectros de fotoelectrones en función del parámetro λ_{ajs} de la ecuación (4.30) para formas de fase rectangulares. (b) Integral de cada contribución en función de λ_{ajs} . El código de colores es el mismo que en la Figura 4.25.

menos importante los pulsos láser.

Otra forma de la fase espectral muy frecuente en el ámbito del control con pulsos láser moldeados es la **forma en V** dada por

$$\phi(\omega) = P \left| \omega - \frac{2\pi c}{\lambda_{ajs}} \right| \quad (4.32)$$

donde P es la pendiente y λ_{ajs} es la posición, en nm, del cambio de pendiente. Esta última genera un perfil temporal en forma de doble pulso separados temporalmente en $2P$, como puede apreciarse en la Figura 4.35. Fijadas las pendientes, la intensidad relativa de los dos pulsos viene determinada por la posición espectral de λ_{ajs} .

El mapa obtenido con esta forma de fase espectral se muestra en la Figura 4.36a. Como puede apreciarse en la Figura 4.36b, la señal obtenida es similar a la forma del espectro del láser utilizado; no se produce aumento de la señal sino que el sistema parece reaccionar en función de la potencia pico del láser y el mejor pulso sigue siendo el pulso FTL, que corresponde a la parte izquierda y derecha de las curvas; es decir, cuando la fase introducida es

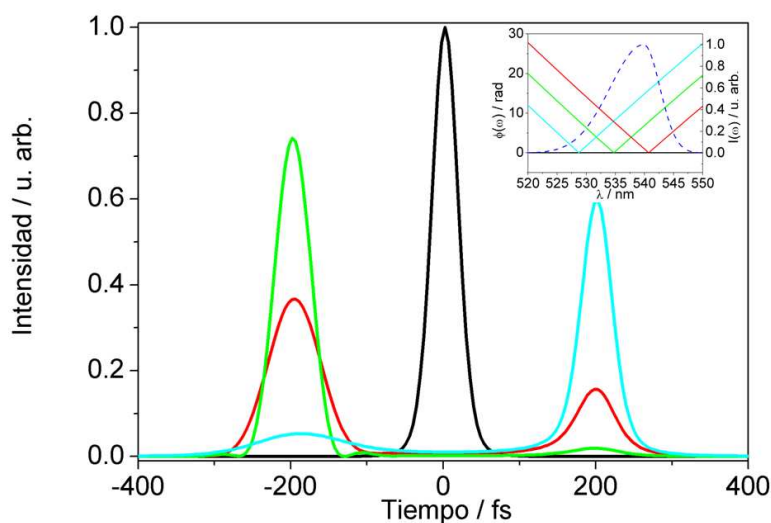


Figura 4.35: Forma temporal del pulso FTL (curva negra) y con un término de fase en forma V con un parámetro P de 200 fs y valores de λ_{ajs} de 529 nm (curva azul), 535 nm (curva verde) y 541 nm (curva roja). En la parte superior derecha se muestra el espectro del pulso (curva azul discontinua) y la fase para los tres valores de λ_{ajs} indicados.

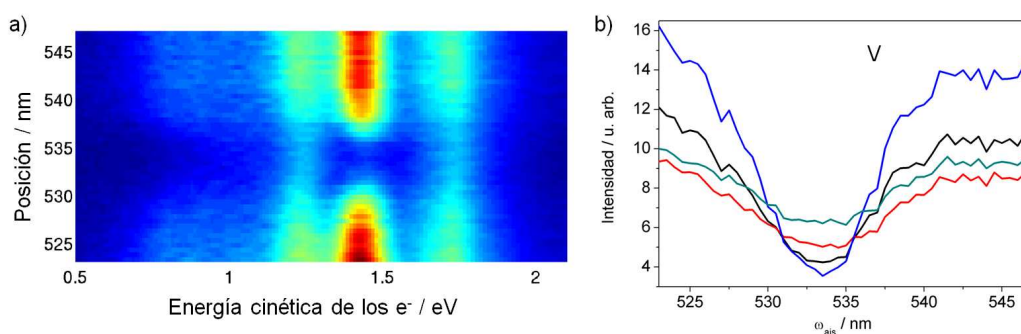


Figura 4.36: (a) Mapa bidimensional de los espectros de fotoelectrones en función del parámetro λ_{ajs} de la ecuación (4.32) para formas de fase en V. (b) Integral de cada contribución en función de P . El código de colores es el mismo que en la Figura 4.25.

equivalente a una sola pendiente, que únicamente produce un desplazamiento temporal absoluto del pulso.

Finalmente, se han utilizado filtros espectrales de **forma sinusoidal**. La primera fase probada ha sido de tipo seno:

$$\phi(\omega) = 0.5 \sin[P(\omega - \omega_0)] \quad (4.33)$$

donde P es la frecuencia de la senoide. La fase introducida provoca la generación de múltiples pulsos separados temporalmente en P , pero existen interferencias entre ellos. La intensidad temporal del pulso láser generado en este caso puede verse en la Figura 4.37a para valores de P de 70 fs y 200 fs.

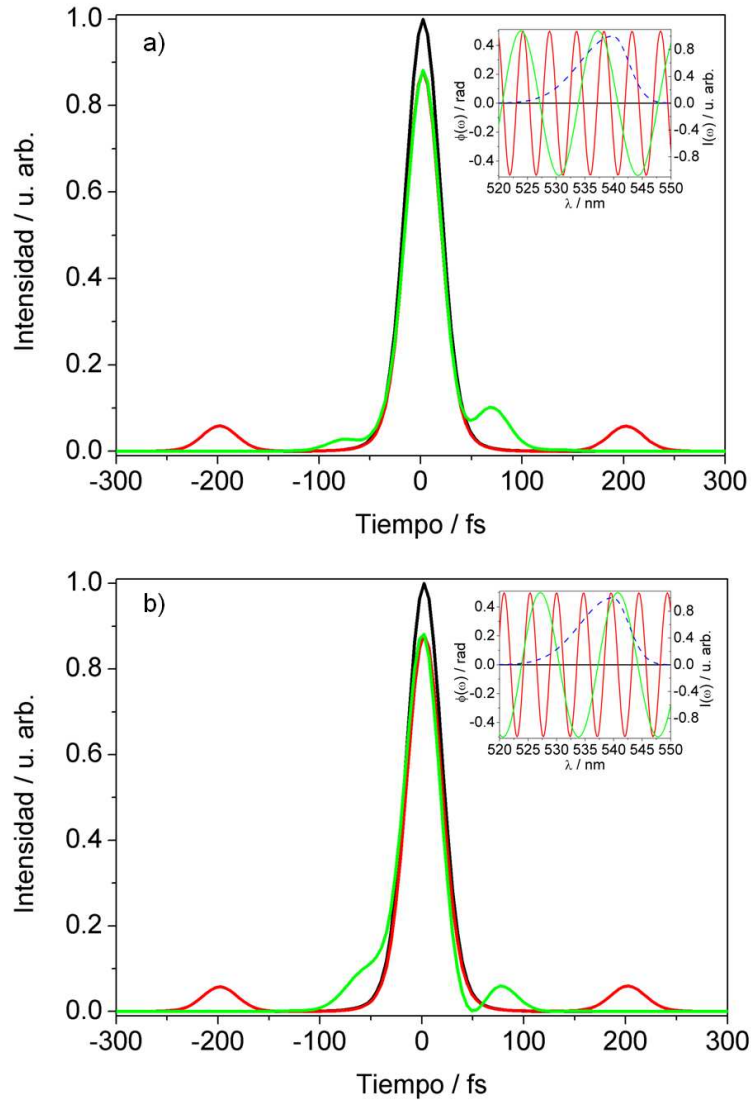


Figura 4.37: Forma temporal del pulso FTL (curva negra) y con un término de fase sinusoidal, de tipo seno según la ecuación (4.33) (arriba), y de tipo coseno según la ecuación (4.34) (abajo). El parámetro P es de 70 fs (curva verde) y 200 fs (curva roja). En la parte superior derecha de ambos paneles se muestra el espectro del pulso (curva azul discontinua) y la fase para los valores de P indicados.

Las distribuciones de fotoelectrones obtenidas se ilustran en a Figura 4.38

para cinco valores del parámetro P . Los resultados globales de aplicar esta fase

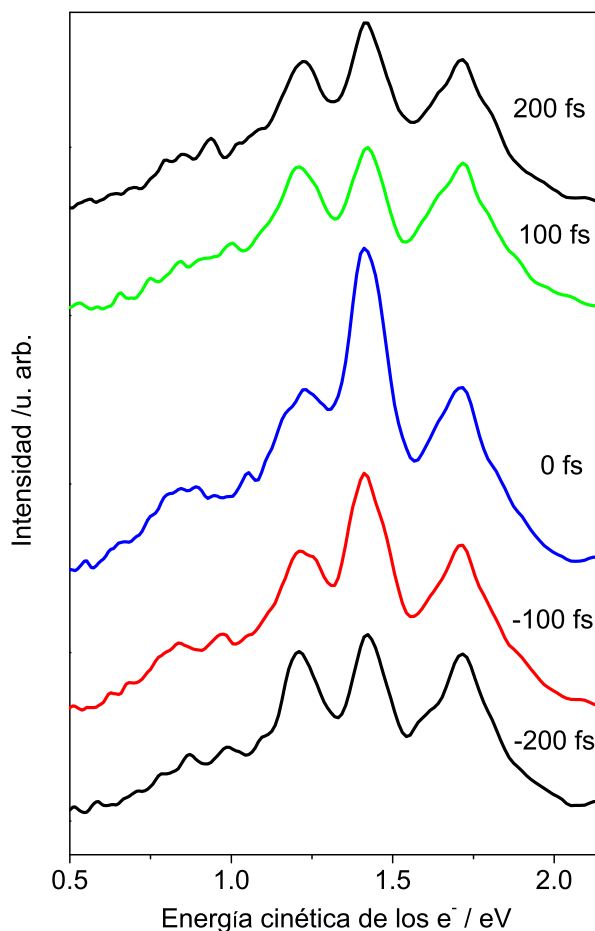


Figura 4.38: Distribuciones de energía cinética de los fotoelectrones en el centro de masa para cinco valores de P , obtenidos con la forma seno.

se muestran en la Figura 4.39(a-b).

Se le ha aplicado al pulso láser otra fase similar a la anterior, siendo esta vez la **forma coseno** la función utilizada:

$$\phi(\omega) = 0.5 \cos[P(\omega - \omega_0)] \quad (4.34)$$

La forma temporal de los pulsos obtenidos se muestra en la Figura 4.37b para un valor de P de 70 fs y 200 fs.

El mapa y la integración de las distintas contribuciones se presentan en la Figura 4.39(c-d). Los resultados obtenidos muestran la presencia de mínimos y máximos locales bien definidos, tanto cuando se utiliza la forma sinusoidal

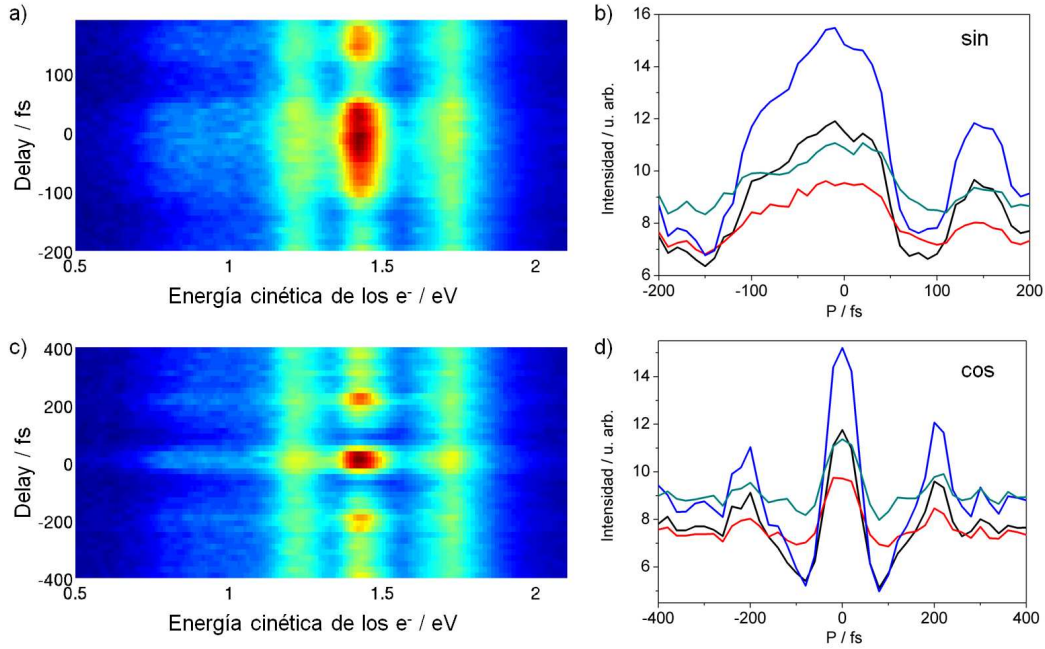


Figura 4.39: (a) Mapa bidimensional de los espectros de fotoelectrones en función del parámetro P de la ecuación (4.33) (forma seno). (b) Integral de cada contribución en función de P para la fase de tipo seno. (c) Mapa bidimensional de los espectros de fotoelectrones en función del parámetro P de la ecuación (4.34) (forma coseno). (d) Integral de cada contribución en función de P para la fase de tipo coseno. Nótese que los rangos de parámetros P son distintos para la fase de tipo seno y la fase de tipo coseno. El código de colores es el mismo que en la Figura 4.25.

de tipo seno como de tipo coseno, y los mínimos y máximos se encuentran localizados en torno a $\approx \pm 75$ fs y $\approx \pm 150$ fs, respectivamente, para la forma seno y $\approx \pm 80$ fs y $\approx \pm 200$ fs, respectivamente, para la forma coseno.

Se ha propuesto un modelo sencillo para intentar describir las observaciones realizadas. En este modelo, cada contribución se modeliza como un producto de una función dependiente de la forma temporal del pulso láser, $S_i(\phi, t)$, por una función que describe la forma de la contribución respecto a la energía cinética de los fotoelectrones, $R_i(E_c)$, independiente de la fase aplicada. Los funcionales $R_i(E_c)$ se caracterizan por una forma gaussiana asimétrica. Las funciones $S_i(\phi, t)$ se describirán por la ecuación:

$$S_i(\phi) = \int |I(\phi, t)|^{n_i} dt \quad (4.35)$$

donde $S_i(\phi)$ es la señal de fotoionización de la contribución correspondiente, $|I(\phi, t)|$ es la amplitud de la intensidad temporal de los pulsos láser moldeados, ϕ es la fase espectral aplicada y n_i es el orden de no linealidad de la contribución considerada, pudiendo ser este un número entero o decimal. Finalmente, la señal total se modeliza con la suma de las cuatro contribuciones.

Durante el proceso de ajuste global de todos los mapas, se han dejado libres no solo los órdenes de no linealidad de cada contribución, n_i , y las variables para modelizar las funciones radiales en energía cinética, $R_i(E_c)$, sino también 10 parámetros adicionales que describen el espectro del pulso láser. Esto último se ha realizado para poder modelizar el espectro efectivo en la región de interacción, que puede presentar ciertas diferencias con el que se mide en campo lejano con un espectrofotómetro.

En la Figura 4.40 se representan los mapas obtenidos experimentalmente y sus correspondientes ajustes obtenidos con el modelo propuesto. Como puede verse, el ajuste es bueno en la mayoría de los casos, lo cual indica que el efecto predominante está relacionado con la intensidad de pico que se alcanza con las diferentes formas de pulso y la respuesta no lineal del sistema.

Se recogen en la Tabla 4.2 los ordenes de no linealidad obtenidos de los ajustes para las distintas contribuciones del espectro fotoelectrónico, los valores esperados correspondientes al número de fotones involucrados en el proceso y la diferencia entre ambos, Δn .

Contribución	Orden de no linealidad encontrado	Número de fotones involucrados	Δn
1	2.78	6	3.12
2	1.85	5	3.15
3	3.73	7	3.27
4	2.13	5	2.87

Tabla 4.2: Orden de no linealidad y número de fotones involucrados para las distintas contribuciones observadas en el espectro fotoelectrónico. En todos los casos, la diferencia Δn es aproximadamente de 3.

Como puede verse, la diferencia, Δn , entre los órdenes de no linealidad obtenidos por el proceso de ajuste y el número esperado es en todos los casos muy cercano a 3. Recordemos que existen resonancias en el sistema molecular para las longitudes de onda empleadas en este trabajo, siendo la más importante la resonancia a tres fotones a 537.7 nm, correspondiente a la banda *C*. El valor de 3 para Δn nos hace pensar en un posible mecanismo en dos etapas para los procesos de fotoionización y fotofragmentación: en una primera etapa, la molécula de CH₃I absorbe tres fotones hasta llegar a la banda *C*, teniendo en

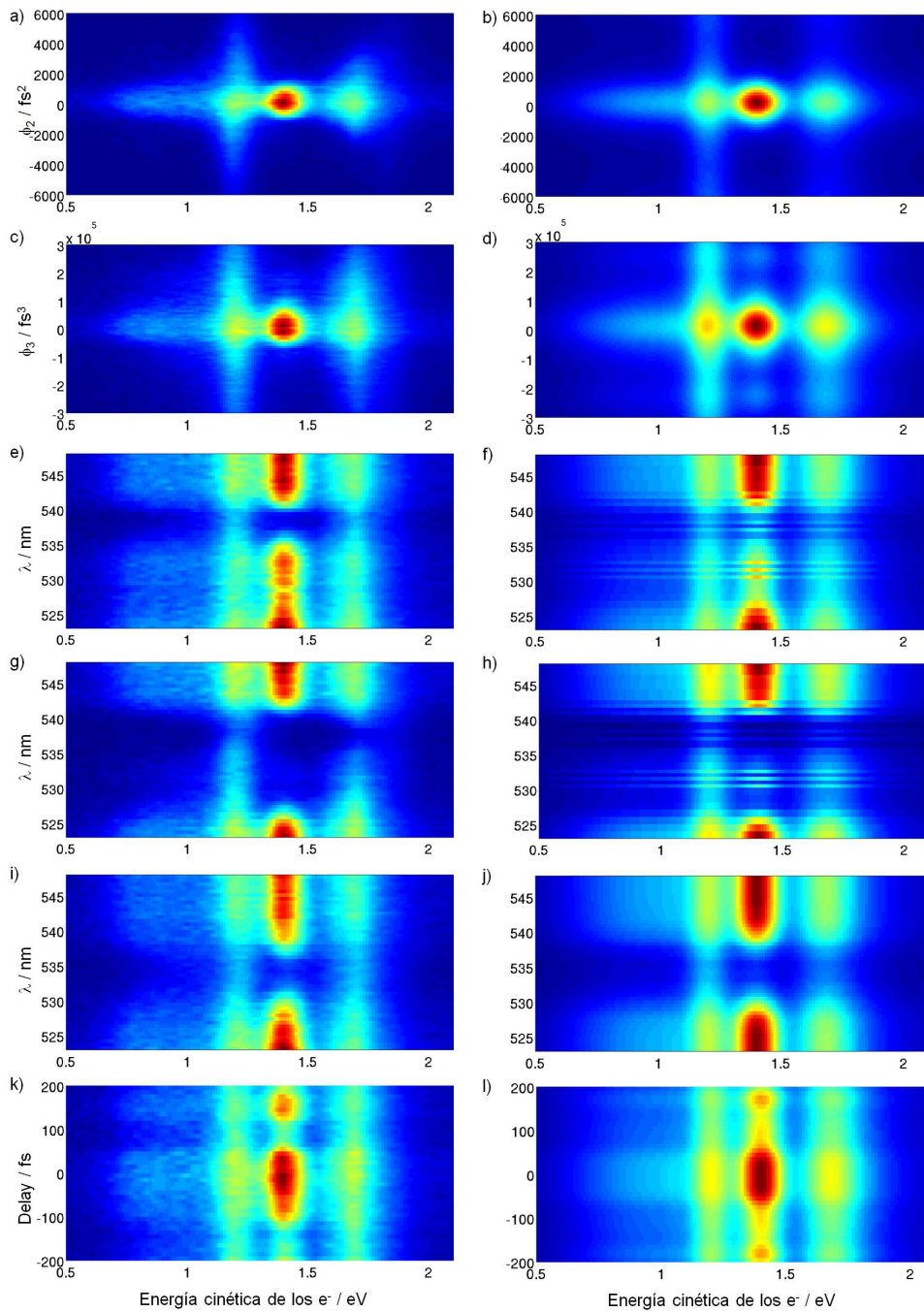


Figura 4.40: Columna izquierda: mapas experimentales obtenidos con un término cuadrático (a), cúbico (c), rectangular con amplitud $\frac{\pi}{2}$ (e) y π (g), la fase V (i) y la fase sinusoidal de tipo seno (k). Columna derecha: mapas resultantes de los ajustes según el modelo descrito en el texto para las formas de los pulsos correspondientes a la columna izquierda (b, d, f, h, j, l). El modelo permite reproducir correctamente la mayoría de las observaciones para las distintas fases espectrales utilizadas experimentalmente.

cuenta la elevada potencia de los pulsos láser empleados y la elevada eficiencia del proceso de absorción, la saturación de este proceso es muy probable; en una segunda etapa, la absorción de fotones adicionales produce la ionización o fragmentación de las moléculas excitadas. Con este análisis, la saturación que se produce en la primera etapa es responsable de la reducción del orden de no linealidad, puesto que la eficiencia de la primera etapa no depende de la intensidad del pulso láser en un amplio rango de intensidades.

De los ajustes realizados de acuerdo con el modelo propuesto (ecuación (4.35)) es posible extraer el espectro de intensidad de los pulsos láser empleados experimentalmente. Este espectro se representa en la Figura 4.41 junto con el espectro medido por medio de un espectrómetro de fibra. Como puede verse, el espectro del pulso láser obtenido mediante el ajuste de los mapas experimentales es bastante similar al espectro medido con el espectrofotómetro. La diferencia observada entre ambos puede explicarse por el astigmatismo del pulso láser a la salida del PS. Efectivamente, con el uso de espejos cilíndricos en el PS resulta difícil reconstruir espacialmente el pulso láser, puesto que una ligera asimetría en la línea 4-f de dispersión nula provoca un perfil espacial con un espectro distinto en cada punto. En nuestro caso, esto puede resultar en un aumento de la intensidad en la zona “azul” del espectro en el foco, donde se encuentra el punto de interacción entre el pulso láser y el haz molecular.

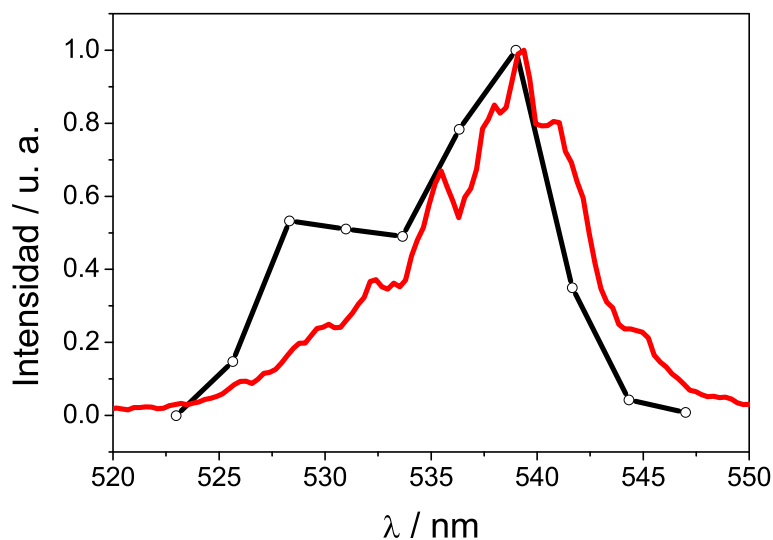


Figura 4.41: Intensidad espectral extraída de la simulación (curva negra) y obtenida experimentalmente con un espectrofotómetro situado a la salida del dispositivo PS (curva roja). Las diferencias en las formas de ambos espectros se atribuyen al astigmatismo del pulso láser procedente del PS (ver el texto para más detalles).

En general, no se han encontrado efectos excesivamente llamativos al aplicar distintas formas de pulsos sobre las distintas contribuciones asignadas a fotoionización directa o fotofragmentación en iones, observadas en el espectro fotoelectrónico. En todos los casos, parece que todos los canales son favorecidos por pulsos FTL y el sistema molecular responde en la mayoría de los casos en función de la potencia pico de los pulsos láser aplicados: se trata, para aquellos experimentos, fundamentalmente de efectos de intensidad tanto en la fotoionización directa como la fotofragmentación. Hay que hacer notar, sin embargo, que sí se han observado algunas diferencias en ciertos casos, especialmente en los casos con saltos de fase. No podemos descartar por tanto que exista algún efecto de control más allá de lo relacionado con la intensidad, aunque no ha sido posible su asignación a un fenómeno determinado.

4.4. Conclusiones

- En este trabajo se ha puesto a punto un dispositivo de moldeo de pulsos láser ultracortos PS (del inglés, *pulse shaper*). El sistema se basa en un modulador espacial de luz SLM que permite ajustar la fase de cada componente espectral. Para separar las componentes del pulso láser y luego reconstruir el mismo, se utiliza una línea 4-f de dispersión nula, que consta de dos redes de difracción y dos espejos cilíndricos. Se han encontrado métodos sencillos y cuantitativos para garantizar la calidad del alineamiento de la línea 4-f de dispersión nula y el calibrado del dispositivo (SLM). Se ha utilizado el método *DazScope* con el fin de caracterizar el pulso láser de salida del PS y compensar la fase espectral del pulso láser a la entrada del experimento, procedente de un amplificador óptico paramétrico (OPA) en la zona de ≈ 540 nm, de tal forma que el pulso sea limitado por transformada de Fourier. Para realizar los experimentos de control se han preparado y caracterizado distintas fases espectrales que dan lugar a pulsos con distintas formas temporales empleando el conjunto PS-*DazScope*.
- Se ha estudiado la optimización y el control de la fotoionización de la molécula CH_3I por moldeo de pulsos láser de femtosegundos. En una primera etapa, se ha buscado la longitud de onda en la región de 515-545 nm más adecuada para realizar el estudio y se ha encontrado que la fotoionización presenta un máximo de señal y la existencia de distintas contribuciones para pulsos centrados a 540 nm. En una segunda etapa, se han aplicado varias máscaras al PS para generar pulsos láser con distintas formas temporales y se ha medido la respuesta del sistema. Se ha mostrado que la resonancia a 3 fotones situada a 537.7 nm juega un papel importante en el proceso de fotoionización y fotofragmentación de la molécula. Se han explicado de manera cuantitativa los resultados experimentales a partir de un modelo sencillo de ionización/fragmentación no resonante.

Bibliografía

- [1] R. N. Zare, *Science*, **279**, 1875 (1998).
- [2] P. Brumer, M. Shapiro, *J. Chem. Phys.*, **84**, 540 (1986).
- [3] P. Brumer, M. Shapiro, *J. Chem. Phys.*, **84**, 4103 (1986).
- [4] D. J. Tannor, R. Kosloff, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, **85**, 5805 (1986).
- [5] J. R. Kuklinski, U. Gaubatz, F. T. Hioe, K. Bergmann, *Phys. Rev. A*, **40**, 6741 (1989).
- [6] N. F. Scherer, R. J. Carlson, M. Du, A. J. Ruggiero, A. Matro, V. R. Rochin, J.A. Cina, G.R. Fleming, S.A. Rice, *J. Chem. Phys.*, **95**, 1487 (1991).
- [7] R. S. Judson, H. Rabitz, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1500 (1992).
- [8] W. S. Warren, H. Rabitz, M. Dahleh, *Science*, **259**, 1581 (1993).
- [9] L. Zhu, V. Kleiman, X. Li, S. P. Lu, K. Trentelman, R.J. Gordon, *Science*, **270**, 77 (1995).
- [10] N. Dudovich, B. Dayan, S. M. G. Faeder, Y. Silberberg, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 47 (2001).
- [11] T. Brixner, N. H. Damrauer, B. Kiefer, G. Gerber, *J. Chem. Phys.*, **118**, 3692 (2003).
- [12] A.M. Weiner, *Rev. Sci. Instrum.*, **71**, 1929 (2000).
- [13] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, G. Gerber, *Science*, **282**, 919 (1998).
- [14] R. J. Levis, G. M. Menkir, H. Rabitz, *Science*, **292**, 709 (2001).
- [15] M. E. Corrales, G. Gitzinger, J. González-Vázquez, V. Loriot, R. de Nalda, L. Bañares, *J. Chem. Phys. A*, **116**, 2669 (2012).

- [16] N. Dudovich, B. Dayan, S.M.G. Faeder, Y. Silberberg, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 47 (2000).
- [17] D. Irimia, M. H. M. Janssen, *J. Chem. Phys.*, **132**, 234302 (2010).
- [18] S. Eden, P. Limão-Vieira, S. V. Hoffmann, N. J. Mason, *Chem. Phys.*, **331**, 232 (2007).
- [19] R. Locht, D. Dehareng, K. Hottmann, H. W. Jochims, H. Baumgärtel, B. Leyh, *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.*, **43**, 105101 (2010).
- [20] <http://www.newport.com/diffraction-gratings/365151/1033/catalog.aspx>
- [21] M. Wollenhaupt, A. Assion, T. Baumert, *Femtosecond Laser Pulses : Linear Properties, Manipulation, Generation and Measurement*.
- [22] A. Präkelt, M. Wollenhaupt, A. Assion, C. Horn, C. Sarpe-Tudoran, M. Winter, T. Baumert, *Rev. Scien. Instr.*, **74**, 4950 (2003).
- [23] M. R. Dobber, W. J. Buma, C. A. de Lange, *J. Chem. Phys.*, **99**, 836 (1993).

Capítulo 5

Conclusiones Generales

En esta Tesis Doctoral se ha utilizado y ampliado la técnica experimental de haces moleculares y cartografía de velocidades con imágenes de iones y fotoelectrones combinada con pulsos láser de femtosegundos y ésta se ha aplicado al estudio de la dinámica molecular ultrarrápida de reacciones químicas fotoiniciadas elementales de moléculas y al control de reacciones fotoquímicas por modelado de pulsos láser.

En lo referente a los desarrollos instrumentales:

- Se ha puesto a punto la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de fotoelectrones. Esto ha consistido en el diseño y la introducción de un tubo de μ -metal en la máquina de haces moleculares y en el diseño de nuevas piezas para adaptar la máquina de haces moleculares.
- Se ha empleado una técnica de calibración de la máquina de cartografía de velocidades con imágenes de fotoelectrones basada en la ionización del átomo Xenón. Además, se ha realizado un estudio detallado de la resolución del sistema y los factores que la determinan en cada caso.
- Se ha puesto a punto un dispositivo de modelado de pulsos láser de femtosegundos que consta de una línea 4-f de dispersión nula y un modulador espacial de luz *SLM*. Se ha calibrado el sistema; esto es, se han implementado métodos de alineamiento sencillos y se ha caracterizado la respuesta de cada píxel del *SLM* en función del voltaje aplicado.
- Se ha escrito un programa de adquisición con el entorno de programación del fabricante de la cámara Davis 6.2, permitiendo la adquisición de las imágenes y el control de los dispositivos externos. Se han encontrado estrategias de adquisición cuyo fin es la reducción del ruido experimental.

- Se han utilizado de manera intensiva métodos de ajuste multidimensional mediante *scripts* escritos en el entorno de programación MATLAB, lo cual ha permitido una mejora importante en la precisión de los parámetros.

La metodología desarrollada mediante esta instrumentación se ha aplicado al estudio de la dinámica en tiempo real de fotodisociación en la escala temporal de los femtosegundos y picosegundos de moléculas poliatómicas y al control de reacciones fotoquímicas en fase gaseosa.

Los resultados más importantes obtenidos son:

- Se ha estudiado la dinámica de predisociación en tiempo real del CH_3I en la banda B a 3 longitudes de onda de bombeo (201.2, 199.2 y 196.7 nm). Para ello se ha utilizado la técnica de bombeo y sonda con pulsos láser de femtosegundos y la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones y de fotoelectrones, llevándose a cabo la detección de la molécula ión padre CH_3I^+ por ionización multifotónica (1+1') y de los fragmentos de la fotodisociación (CH_3 y I) por ionización multifotónica resonante REMPI (2+1). El resultado más relevante obtenido ha consistido en la determinación de los tiempos de vida de las moléculas de CH_3I en tres niveles vibrónicos de la banda B . Así mismo, se ha observado que la predisociación a través de la banda B es del orden del picosegundo y varía en función del nivel vibracional excitado; por otro lado, se ha mostrado que el tiempo de aparición de los fragmentos libres CH_3 no depende de la excitación vibracional de dichos fragmentos. Se han medido la evolución de las anisotropías de los fragmentos libres producidos, las distribuciones de población vibracional de los fragmentos CH_3 y el ratio entre los fragmentos $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ y $\text{I}(^2P_{3/2})$, conocido como *branching ratio* tras la excitación a las tres longitudes de onda mencionadas. Con respecto a este último, se ha visto la presencia de $\text{I}(^2P_{3/2})$, de forma minoritaria, tras la excitación al nivel 3_0^1 . Se ha detectado además un canal adicional rápido que conduce a la formación de $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ por absorción directa a los estados disociativos. Todos estos efectos se han explicado, de manera cualitativa, en términos de acoplamientos entre la superficie de la banda B y la superficie 1Q_1 de la banda A , por la cual disocia la molécula tras el cruce no adiabático.
- Se han estudiado fenómenos de control sobre la ionización de la molécula CH_3I con un pulso láser centrado a 540 nm. Los resultados han mostrado que la resonancia a 3 fotones a la banda C juega un papel importante en el proceso de fotoionización. Se ha observado una distribución de fotoelectrones con cuatro contribuciones en energía, dos de ellas asignables a

la ionización de la molécula de CH_3I , y otras asignables a la ionización de ionización disociativa. Se ha medido la respuesta del sistema molecular sometido a pulsos láser con varias formas de fase espectral típicas. Las observaciones experimentales han podido reproducirse considerando un modelo donde la eficiencia de ionización es proporcional a una potencia de la intensidad de la intensidad instantánea. Se ha explicado el bajo orden de no linealidad obtenido en comparación con el número esperado por la saturación de la transición a la banda C con tres fotones 540 nm.

Apéndice A

Descripción del programa de adquisición

Todos los resultados presentados en los capítulos 3 y 4 de esta Tesis Doctoral se han obtenido en experimentos que utilizan programas de adquisición que han sido desarrollados en este trabajo. Estos experimentos de estudio o control de fotodisociación con pulsos láser de femtosegundos y cartografía de velocidades requieren la adquisición de imágenes con una cámara CCD y el control de equipos externos. Se presenta a continuación una breve descripción de los programas de adquisición utilizados hasta ahora en el laboratorio, las mejoras introducidas en los nuevos programas, los algoritmos de los experimentos automatizados y, finalmente, los códigos fuente.

A.1. Introducción

A.1.1. Sincronización de los dispositivos

En los experimentos presentados en esta memoria, ha resultado imprescindible controlar los diferentes dispositivos que forman parte del sistema experimental. La Figura A.1 muestra las conexiones que existen entre los distintos módulos utilizados: cámara CCD, láser, líneas de retardo, modulador espacial de luz *SLM* y generador de señales de retardo digital (DDG del inglés, *Digital Delay Generator*) para el control de la válvula pulsada y de la puerta temporal del detector MCP. Todos estos dispositivos están conectados a un ordenador personal por los puertos RS-232, GPIB, USB y una interfaz específica para la cámara CCD.

La adquisición de la señal por la cámara CCD se realiza de manera continua, abriendo durante unos segundos o decenas de segundos el obturador; por tanto,

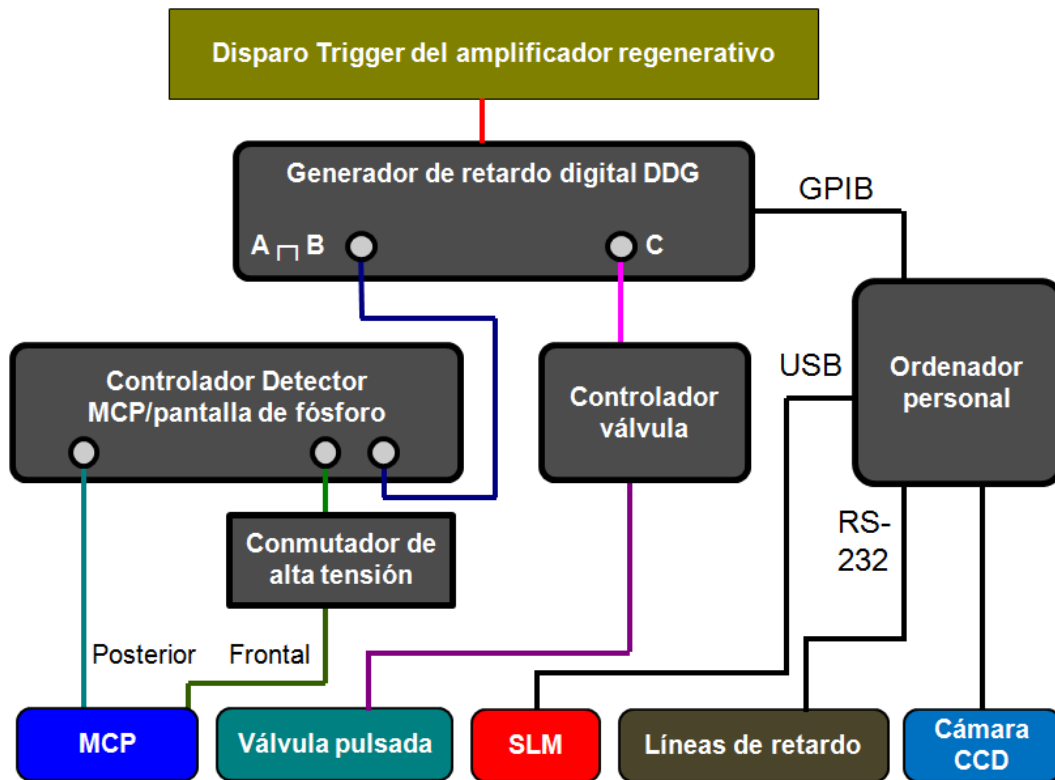


Figura A.1: Esquema de los distintos módulos utilizados en los experimentos. El control de los dispositivos se realiza por medio de un ordenador personal a través de los puertos RS-232, GPIB, USB y una interfaz específica para la cámara CCD.

no existe necesidad de sincronizarla con el láser de femtosegundos, que funciona a una frecuencia de 1 kHz, pero sí con la adquisición de datos y el movimiento de las líneas de retardo. Una vez se efectúa la adquisición, se desplazan las líneas de retardo o se cambia el valor de los voltajes del modulador espacial de luz (SLM); estas acciones tampoco tienen relación temporal con los pulsos láser. El control de las líneas de retardo, de la cámara y del modulador espacial de luz se realiza de manera asincrónica, independiente del disparo del láser.

Al contrario, el tiempo de apertura de la válvula y de la puerta temporal del detector MCP tienen que estar sincronizados y retrasados de manera muy precisa con el disparo procedente del amplificador. Estos tiempos se ajustan en general manualmente, con el interfaz del generador de señales de retardo digital (DDG). Sin embargo, en ciertos casos (experimento de caracterización de la válvula, detección de varios fragmentos de masa y carga distinta, ...), se pueden controlar estos tiempos de forma informática mediante conexión GPIB al generador de señales de retardo digital.

A.1.2. Programas de adquisición anteriores

Los programas utilizados hasta ahora en el laboratorio fueron desarrollados por el Dr. Jesús González Izquierdo [1] en lenguaje de programación LABVIEW; en esta configuración, para el control de las líneas de retardo se empleaban funciones predefinidas de LABVIEW, mientras que el control de la cámara CCD Imager3 del fabricante LaVision se realizaba mediante un *script* WSH (*Windows Script Hosting*), dado que no están disponibles *drivers* LABVIEW para el control de dicha cámara.

El *Windows Script Hosting* (WSH) es un lenguaje que permite controlar desde el *Símbolo de Sistema* de Windows cualquier *software* instalado en el ordenador y trabaja bajo DOS. El WSH permite abrir y cerrar un programa, navegar por los menús y ejecutar cualquiera de las opciones de dicho programa mediante la simulación de pulsar teclas.

El procedimiento de trabajo consistía entonces en adquirir imágenes a distintos tiempos de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda, de forma secuencial. Una vez adquirida la imagen por medio de la ejecución de un *script* WSH, el programa movía la línea de retardo en x fs, para a continuación volver a ejecutar el *script* WSH, y adquirir la nueva imagen. Este proceso se repetía n veces.

Sin embargo, este método presenta el inconveniente de que, tras cada instrucción, es necesario esperar un tiempo de “sincronización” para asegurarse de que el ordenador ha reaccionado y ejecutado las órdenes (activar las ventanas y los menús de un programa, adquirir y guardar las imágenes). El tiempo necesario por el programa de adquisición no es despreciable, del orden de unos 20 segundos por imagen; a modo de comparación, el tiempo de adquisición, tiempo que hay que mantener abierto el obturador de la cámara, suele ser de unos segundos a unas decenas de segundos. Teniendo en cuenta que el control de la cámara CCD representa el *cuello de botella*; es decir, que esta parte es el parámetro más importante de disminución de velocidad en el proceso de adquisición y control del experimento, un cambio en la estructura del programa es imprescindible. El programa de control de la cámara debe, por tanto, ser el elemento central del programa global de adquisición y las interfaces con los dispositivos externos deben utilizar el lenguaje de control de la cámara CCD.

A.1.3. Características del nuevo programa de adquisición

A continuación, se detallan las distintas funciones incorporadas al nuevo programa de adquisición. Las funcionalidades más importantes son:

- **Adquisición de las imágenes y copia en el disco duro:** Se realiza directamente dentro del programa suministrado por el fabricante (Da-Vis 6.2), que funciona bajo el sistema de explotación Windows, de la cámara CCD Imager3, utilizando las funciones disponibles de la *API* (del inglés, *Application Programming Interface*) del lenguaje de programación *CL* (*Command Language*).
- **Control de los dispositivos externos:** se sincroniza la adquisición de las imágenes con el movimiento de las líneas de retardo a través de motores paso a paso, el tiempo de disparo de la válvula piezoeléctrica a través del generador de señales de retardo digital DDG o el control de la fase espectral del láser a través del modulador espacial de luz *SLM*, en función del tipo de experimento realizado. Todos estos dispositivos externos se controlan a través de los puertos RS232, GPIB y USB del ordenador; el control de estos puertos requiere funciones genéricas específicas, incluyéndose los protocolos usados para cada dispositivo.
- **Posibilidad de realizar varios barridos consecutivamente:** En experimentos anteriores de medida de transitorios como promedio de varios barridos en tiempo de retraso por medio de la integración de picos en la traza del osciloscopio [1, 2], se puso de manifiesto que esta estrategia permite mejorar la relación señal/ruido sustancialmente. La Figura A.2 muestra a modo de ejemplo el resultado de barridos individuales, donde puede apreciarse el ruido debido a las fluctuaciones rápidas del láser y las fluctuaciones lentas (máximo distinto para cada curva); la estrategia de varios barridos permite aumentar de manera importante la relación señal/ruido, siendo el ruido experimental inferior al 5 % con este método. Debido al tiempo requerido entre la adquisición de dos imágenes con el programa utilizado inicialmente, sólo era posible la adquisición de un único barrido.
- **Posibilidad de pasos variables en los barridos:** los fenómenos implicados en los procesos fotoquímicos pueden tener distintas escalas temporales; por ejemplo, una predisociación desde un estado enlazante puede tardar varios picosegundos, mientras que una fotodisociación directa suele ser un proceso más rápido, del orden de decenas de femtosegundos; la señal de ionización multifotónica debida al solapamiento temporal de los pulsos láser es instantánea y corresponde a la medida de la correlación cruzada de los pulsos láser; esto es, unos centenares de femtosegundos.

Se muestra en la Figura A.3 una simulación de una señal (que, en este caso, corresponde a la formación de los fragmentos tras la predisociación

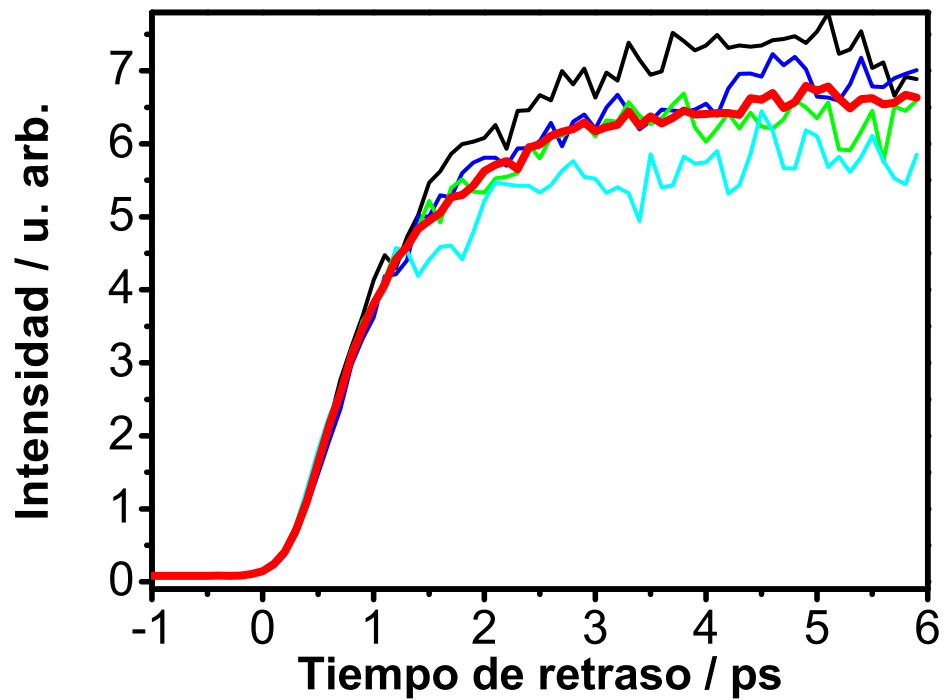


Figura A.2: Resultado de la integración de la imagen con la estrategia de varios barridos consecutivos. Las líneas negra, azul, verde y cian son el resultado de un barrido único donde se pueden apreciar fluctuaciones de los láseres, tanto rápidas (ruido de cada curva) como lentas (máximo distinto para cada curva); la línea roja es el resultado del promedio de 10 barridos, donde se aprecia la reducción de ruido experimental (inferior al 5%).

del CH_3I en la banda B); se indican los puntos temporales de adquisición de datos con las líneas rojas; la discretización variable permite definir de manera adecuada la subida rápida cercana al tiempo cero, donde influye la correlación cruzada de los pulsos láser; a medida que avanza el tiempo, los pasos se hacen mayores.

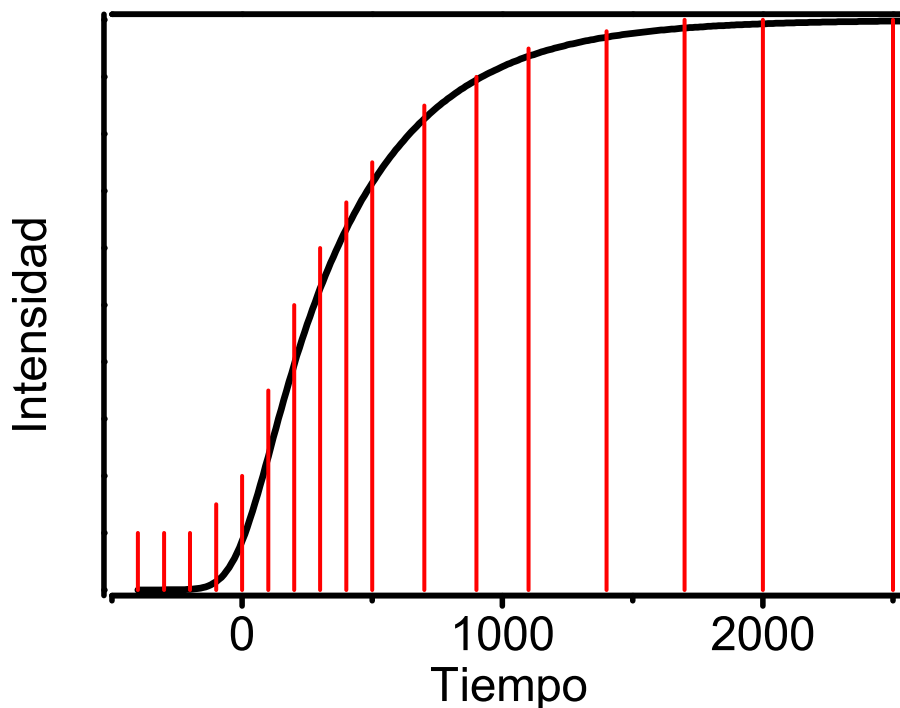


Figura A.3: Ejemplo de un experimento con pasos variables. La curva continua muestra la señal esperada y las líneas rojas indican los puntos temporales de adquisición de datos.

Por lo tanto, en el programa desarrollado se ha integrado la posibilidad de realizar varias etapas con un tiempo variable entre los pasos.

Se presentarán a continuación los distintos tipos de experimentos que se han automatizado.

A.2. Algoritmos de los experimentos automatizados

A.2.1. Experimento resuelto en tiempo

La mayor parte de este trabajo se centra en la detección resuelta en tiempo de imágenes de fragmentos de reacciones fotoquímicas. En este tipo de experimento, la adquisición de las imágenes se realiza para distintos tiempos de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda; se requiere la posibilidad de grabar y guardar las imágenes, mover la línea de retardo y esperar un tiempo de “sincronización” para el movimiento y estabilización del conjunto plataforma-espejos. La Figura A.4 muestra el esquema del experimento automatizado.

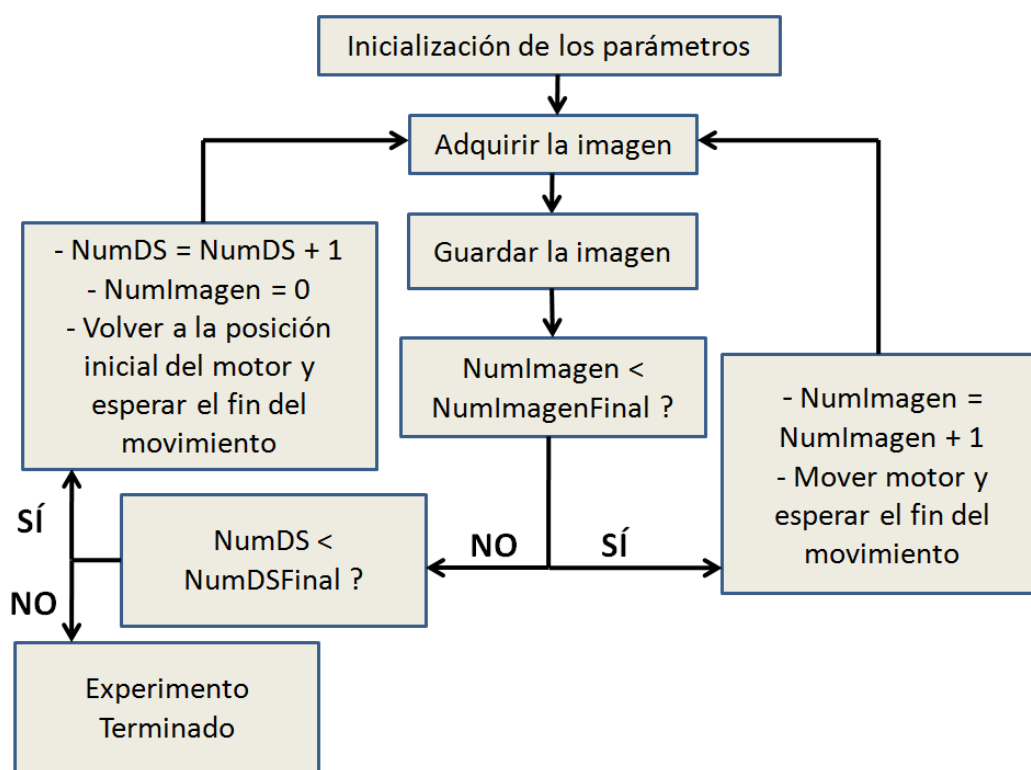


Figura A.4: Algoritmo del experimento resuelto en tiempo automatizado. *NumImagen*: número de imagen. *NumDS*: número de barrido.

El tiempo de espera en cada paso adecuado, calculado de manera empírica, viene dado por la siguiente ecuación:

$$t_{espera} = \frac{Num_{Fs}}{2500} + T_{estab} \quad (A.1)$$

donde t_{espera} es el tiempo de espera, en segundos, por el movimiento del motor y Num_{Fs} es el número de femtosegundos que se ha movido la línea de retardo. T_{estab} corresponde a un tiempo dado para la estabilización de la plataforma y de los espejos, que se ha fijado en $T_{estab} = 0.2$ s. El tiempo t_{espera} es del orden de centenares de ms para cada paso, y del orden del segundo para el regreso del motor a su posición inicial cuando se acaba un barrido.

Un experimento típico de estudio de predisociación a través del nivel vibrónico 0_0^0 de la banda B del yoduro de metilo consta de cinco etapas:

- Etapa 1: 75fs/paso, 40 pasos
- Etapa 2: 150fs/paso, 10 pasos
- Etapa 3: 300fs/paso, 10 pasos
- Etapa 4: 500fs/paso, 10 pasos
- Etapa 5: 1000fs/paso, 10 pasos

Se realizan entre 10 y 20 barridos consecutivos de la línea de retardo. Se promedian las condiciones del láser, permitiendo reducir drásticamente el ruido debido a las fluctuaciones lentas (de periodicidad del orden de 5 a 10 minutos) del láser de femtosegundos, de los módulos de segundo, tercer y cuarto armónicos y del amplificador óptico paramétrico en los experimentos resueltos en tiempo.

A.2.2. Caracterización del haz molecular

En este caso, se quiere estudiar las propiedades de distribución de velocidad del haz molecular con el fin de caracterizar la temperatura traslacional y/o comprobar un posible mal funcionamiento de la válvula. El experimento consiste en estudiar la posición del ión padre en la imagen de cartografía de velocidades en función del tiempo de retraso entre el láser de ionización y el tiempo de apertura de la válvula, controlado por el canal C del generador de señales de retardo digital (DDG).

La adquisición de las imágenes se realiza para distintos tiempos de retraso entre el láser de bombeo y el del canal C que controla la apertura de la válvula. Por tanto, se requiere la posibilidad de grabar y guardar las imágenes, cambiar el canal C y esperar un tiempo de “sincronización” para la válvula. De forma idéntica a los experimentos resueltos en tiempo, se realizan varios barridos del tiempo del canal C del generador de señales de retardo digital con el fin de reducir el ruido experimental. La Figura A.5 muestra el esquema del experimento automatizado.

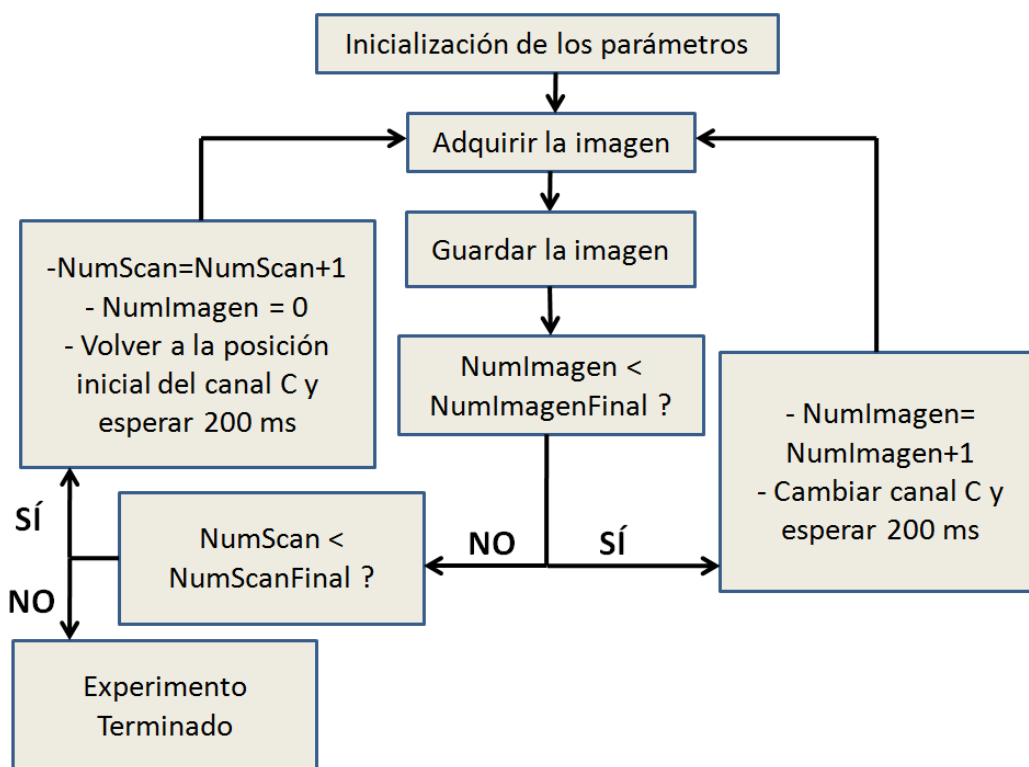


Figura A.5: Algoritmo del experimento de caracterización del haz molecular automatizado. NumImagen: número de imagen. NumScan: número de barrido.

A.2.3. Control de reacciones fotoquímicas

El control de reacciones fotoquímicas a través de la forma temporal y espectral del pulso láser de femtosegundos se ha descrito en el capítulo 4 de esta Tesis. Para este experimento, se requiere, además de la adquisición de las imágenes, el control del modulador espacial de luz *SLM*. El programa de control del modulador espacial de luz *SLM* ha sido realizado en el entorno de programación MATLAB por el Dr. Vincent Lorient. Mediante este dispositivo, se puede generar de manera arbitraria cualquier forma temporal del pulso láser, tal y como se ha descrito en el capítulo 4. La estrategia de varios barridos de los parámetros del modulador espacial de luz *SLM* se ha empleado también en este caso. La Figura A.6 muestra el esquema del experimento automatizado.

A.3. Códigos fuente

En los experimentos de fotodisociación en tiempo real, de caracterización del haz molecular y de control de reacciones con pulsos láser de femtosegundos

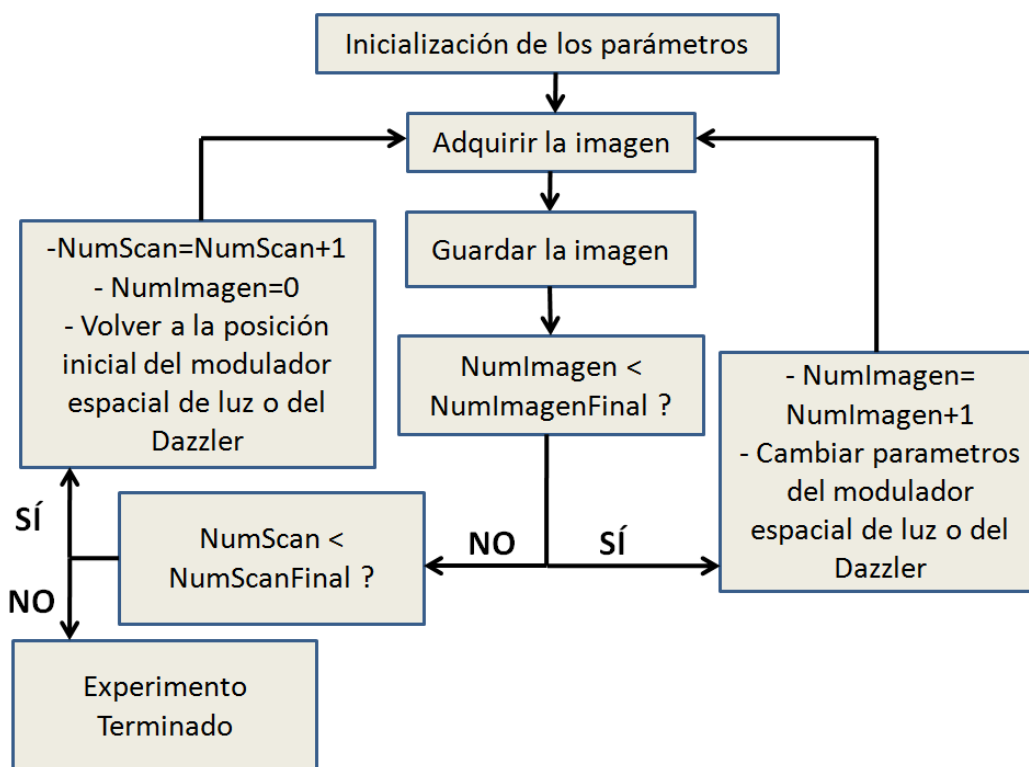


Figura A.6: Algoritmo del experimento de control de reacciones fotoquímicas automatizado. *NumImagen*: número de imagen. *NumScan*: número de barrido.

y cartografía de velocidades, la adquisición de imágenes y el control de los dispositivos externos se han automatizado utilizando las funciones disponibles en el *software* suministrado por el fabricante (DaVis 6.2) de la cámara CCD Imager3 que funciona bajo Windows [3].

La sintaxis del lenguaje de programación *CL* ofrecido para el control de la cámara es muy similar a la estructura de programas escritos en lenguaje de programación C. Consta de varios tipos de variables (números enteros *int*, números reales *float*, ...) así como de un conjunto de funciones (API) que permiten el control específico de la cámara (adquisición de imágenes, selección de región de interés, tiempo de adquisición, ...) y el tratamiento de las imágenes (transformada de Fourier rápida *FFT*, rotación de la imagen, integración de una zona de la imagen, perfil de una columna o de una fila, ...). Además, es posible integrar módulos externos mediante el uso de librerías cargadas dinámicamente (o DLL, *Dynamic Loaded Library*).

Las funciones se escriben en un fichero de extensión *.CL* con el “Bloc de Notas” y dichos ficheros se cargan en el programa Davis 6.2 mediante el menú Macro→Load Macro File. Como ejemplo, se presenta el código fuente de

una función “Hola_Mundo” escrito en lenguaje de programación *CL* del *software* Davis 6.2. La función *InfoText* permite escribir un texto en la ventana de Información (véase la Figura A.7).

```
1 // Script Davis "Hola Mundo" Primer ejemplo
2 void Hola_Mundo()
3 {
4     InfoText("Hola Mundo");
5 }
```



Figura A.7: Resultado de la función *Hola_Mundo* en el programa Davis 6.2.

A.3.1. Interfaz de comunicación entre el programa Davis 6.2 y MATLAB

Se describe a continuación el método de interfaz entre el programa Davis 6.2 y el servidor de MATLAB, los *scripts* MATLAB para el control de los motores y del generador de señales de retardo digital y, finalmente, la interfaz que permite la realización del experimento automatizado resuelto en tiempo.

El programa MATLAB se utiliza para controlar dispositivos externos como las líneas de retardo, el generador de señales de retardo digital y el modulador espacial de luz *SLM*, puesto que resulta sencillo el uso de todos los puertos de comunicación del ordenador (RS232, GPIB, USB) desde este entorno. Como se ha mencionado anteriormente, para poder usar módulos externos en el entorno de programación Davis 6.2, se requiere el uso de librerías cargadas dinámicamente *DLL*. Se ha escrito una *DLL* con el lenguaje de programación C para poder realizar la interfaz entre el *software* Davis 6.2 y el servidor de MATLAB; se basa en el uso de las funciones *engOpen*, *engEvalString* y *engClose* que forman parte de la librería *Engine* de MATLAB. Las tres funciones presentadas permiten abrir la comunicación con el servidor de MATLAB, pasar una orden en la sintaxis del programa MATLAB y cerrar la comunicación.

```

1 // Script C DLL control de MATLAB
2 #include <engine.h>
3 Engine * Ep;
4
5 // Abrir la comunicacion
6 extern "C" int EXPORT OpenCommMatLab( int* pars )
7 {
8     Ep = engOpen(NULL);
9     return 0;
10 }
11
12 // Pasar orden a MATLAB
13 extern "C" int EXPORT ExecMatLab( int* pars )
14 {
15     char * CommandMatLab=GetString("callCommandMatLab",0)
16     ; // la orden que se desea realizar
17     engEvalString(Ep, CommandMatLab); // Ejecutar orden
18     return 0;
19 }
20
21 // Cerrar la comunicacion
22 extern "C" int EXPORT CloseCommMatLab( int* pars )
23 {
24     engClose(Ep);
25     return 0;
26 }

```

De esta forma, el conjunto Davis 6.2-MATLAB se comporta como una máquina virtual; es decir que se puede controlar cualquier tipo de dispositivo dentro del programa Davis 6.2 mediante el uso de funciones básicas de MATLAB.

Una vez abierto el servidor de MATLAB mediante la orden “matlab /Automation” en el “Símbolo de Sistema”, se usan, dentro del programa Davis 6.2, las funciones descritas más abajo para el control del programa MATLAB: *MatLab_Connect* para realizar la conexión al servidor; *MatLab_Exec* permite pasar la orden escrita en lenguaje MATLAB y el parámetro “WaitForResponseMatLab” indica si el programa MATLAB reenvía una respuesta (WaitForResponseMatLab = 1); al cerrar el programa Davis 6.2, se cierra la comunicación con el servidor a través de la función *MatLab_DisConnect*.

```

1 // Script Davis Control de MATLAB
2 //-----

```

```
3 //          MATLAB Control
4 //-----
5 //Conectar a Matlab
6 void MatLab_Connect()
7 {
8     int pars[2]={1, 0};
9     // Llamada de la DLL y ejecucion de OpenCommMatLab
        definida en la DLL
10    CallDll("C:\Davis62\CL_UCM\MATLAB\DLL\MatLab_DavisDLL
        .dll", "OpenCommMatLab", pars);
11 }
12
13 //Pasar un linea de comando a Matlab
14 void MatLab_Exec(int WaitForResponseMatLab)
15 {
16     int pars[2]={WaitForResponseMatLab, 0}; //
        WaitForResponseMatLab = 1=> reenvia una respuesta
        en la ventana de Info
17     // Llamada de la DLL y ejecucion de ExecMatLab
        definida en la DLL
18    CallDll("C:\Davis62\CL_UCM\MATLAB\DLL\MatLab_DavisDLL
        .dll", "ExecMatLab", pars);
19 }
20
21 //Desconectar de Matlab
22 void MatLab_DisConnect()
23 {
24     int pars[2]={0, 0};
25     // Llamada de la DLL y ejecucion de CloseCommMatLab
        definida en la DLL
26    CallDll("C:\Davis62\CL_UCM\MATLAB\DLL\MatLab_DavisDLL
        .dll",
27    "CloseCommMatLab", pars);
28 }
```

Se muestra en la Figura A.8 la interfaz realizada para controlar el programa MATLAB desde el entorno Davis 6.2.

A partir de estas funciones de base, se puede controlar cualquier dispositivo. A continuación se detalla el control de los mismos.



Figura A.8: Interfaz de control del servidor de MATLAB desde el software Davis 6.2.

A.3.2. Control de los dispositivos externos

Los dispositivos externos, es decir, las líneas de retardo, el generador de señales de retardo digital y el modulador espacial de luz se controlan mediante *scripts* escritos en lenguaje de programación MATLAB. Para el control de los puertos RS232 y GPIB se han usado las funciones de MATLAB, mientras que para el dispositivo *SLM* se prefiere utilizar las funciones proporcionadas por el fabricante de dicho dispositivo.

Como ejemplo, se muestran los *scripts* MATLAB escritos para el control de la línea de retardo que afecta a los pulsos láser procedentes del *OPA*.

```

1  % Script MATLAB Conexion al motor OPA
2  function [s1] = MotorOPA_Connect()
3
4  % Configuracion del puerto RS-232
5  s1=serial('COM1');
6  s1.BaudRate=9600;
7  s1.DataBits=8;
8  s1.Parity='none';
9  s1.StopBits=1;
10 s1.Terminator='CR';
11 s1.FlowControl='none';

```

```

12 % Abrir el puerto RS-232
13 fopen(s1);
14 s1

```

```

1 % Script MATLAB Movimiento del motor OPA
2 function [Response] = MotorOPA_Move(s1, wait, Command)
3
4 Command_Serial=strcat('A0 V1 D',Command,' G'); %
   protocolo para mover la linea de retardo
5 fprintf(s1,Command_Serial); % ejecutar orden
6 pause(wait);

```

```

1 % Script MATLAB Desconexion al motor OPA
2 function MotorOPA_DisConnect(s1)
3
4 % cerrar el puerto RS-232
5 fclose(s1);
6 delete(s1);
7 clear all

```

Estos *scripts* se utilizan con las funciones anteriormente presentadas de control de MATLAB dentro del programa Davis 6.2. Se muestran en la Figura A.9 las interfaces realizadas para controlar el motor y el generador de señales de retardo digital desde el entorno Davis 6.2.

En lo siguiente, se describe la interfaz para la realización de experimentos resueltos en tiempo, que combinan todos los elementos presentados en los apartados anteriores.

A.3.3. Ejemplos de experimentos automatizados: experimento resuelto en tiempo

La Figura A.10 muestra la interfaz realizada para los experimentos resueltos en tiempo; en la parte derecha puede verse la ventana principal (ventana “Experiment Delay Scan”) donde se indican unos parámetros de información y donde pueden elegirse varias opciones como el análisis en tiempo real del ión padre (integración de una zona rectangular de la imagen), el análisis en tiempo real de un anillo definido en la imagen, el control de la válvula con la opción GPIB, lo cual permite realizar un conjunto de imágenes a distintas posiciones del tiempo de retraso del haz molecular (por ejemplo, con el fin de restar *a posteriori* la pequeña señal procedente del gas de fondo presente en la máquina

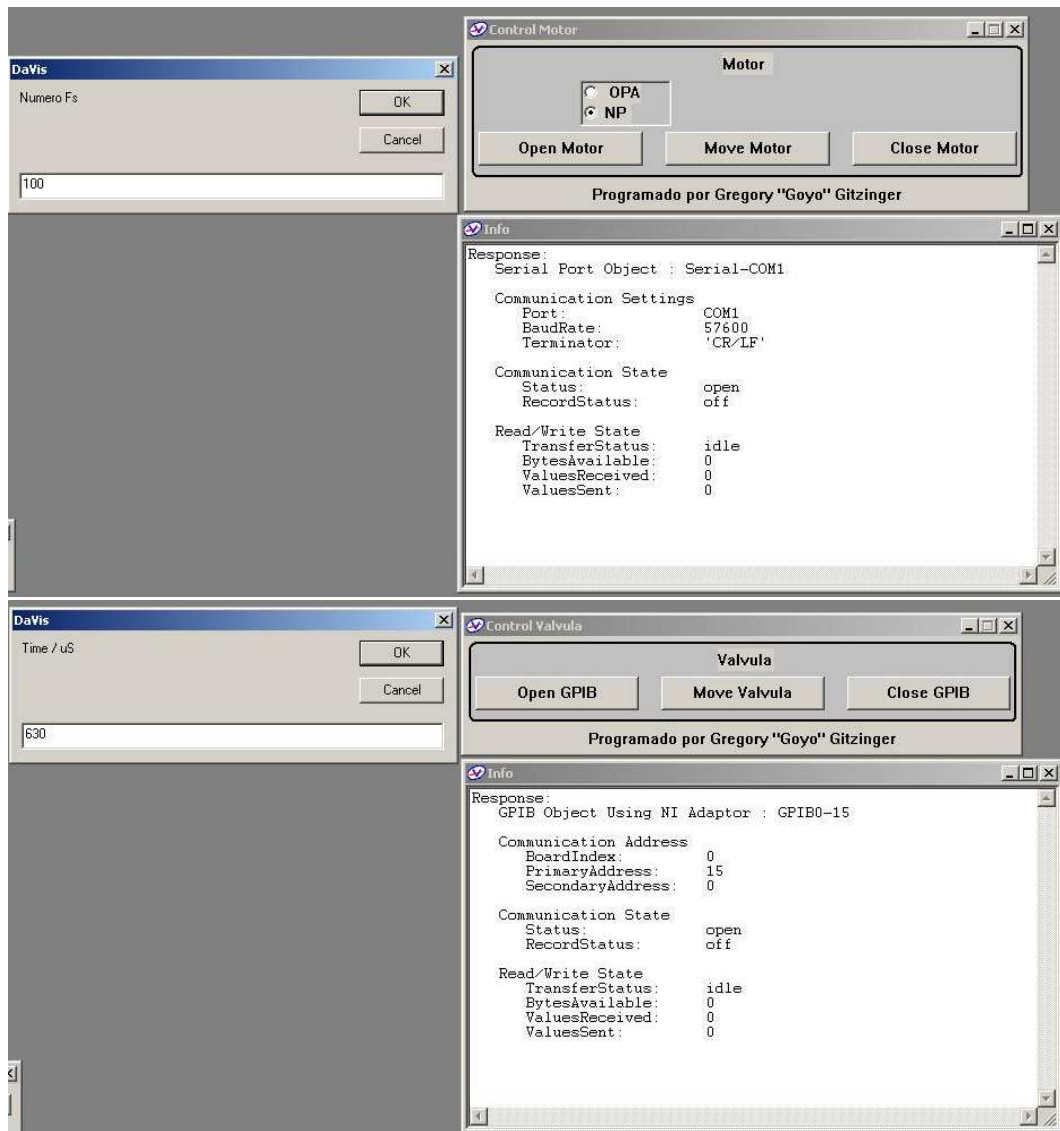


Figura A.9: Interfaz de control de la línea de retardo y del generador de señales de retardo digital desde el software Davis 6.2.

sin el haz molecular, lo que se denomina en inglés, *background*) o la posibilidad de guardar todas las imágenes o sólo la suma de ellas, en el caso de realizarse la adquisición de varias imágenes en cada retraso temporal entre ambos láseres. En la parte izquierda puede verse la ventana de parámetros (ventana “Defini-

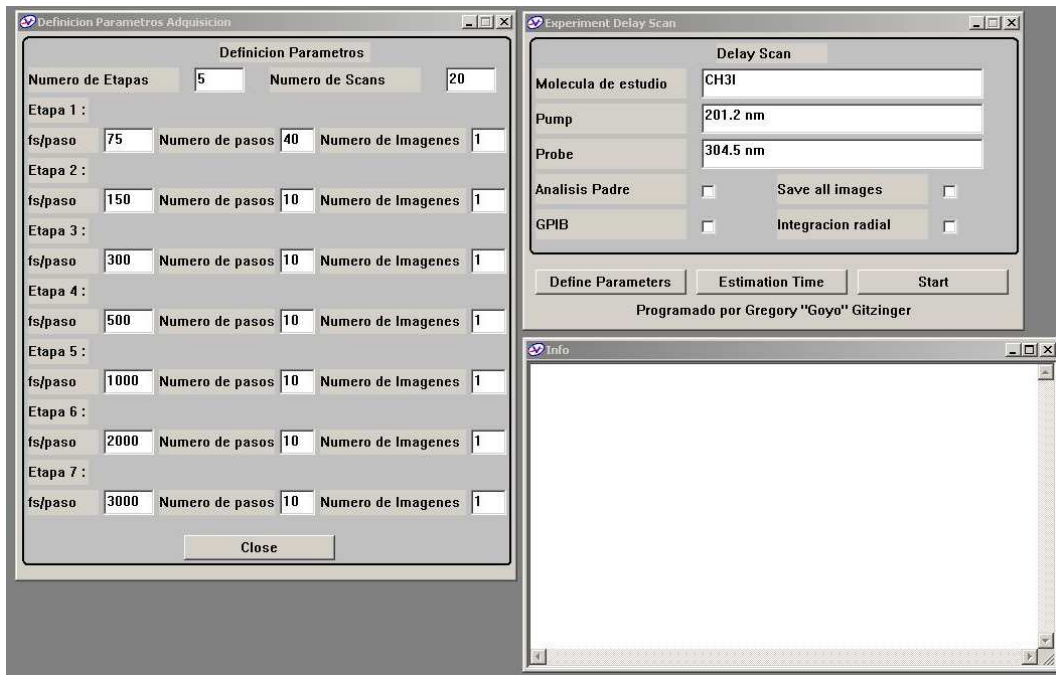


Figura A.10: Interfaz de control para la realización de un experimento resuelto en tiempo.

cion Parametros Adquisicion”) que se abre con el botón “Define Parameters” de la ventana principal. Puede estimarse el tiempo total del experimento con el botón “Estimation Time” de la ventana principal. Una vez encontradas las condiciones adecuadas, el botón “Start” empieza el experimento resuelto en tiempo.

Otro tipo de experimento automatizado es el experimento de control coherente por moldeado de pulsos láser. Para ello, se controla el dispositivo *SLM* mediante funciones escritas en MATLAB. La interfaz, que permite la realización de barridos de un único parámetro, por ejemplo, la fase cuadrática, se muestra en la Figura A.11. En la ventana se introducen los valores inicial y final del valor ϕ_2 , y el número de medidas.

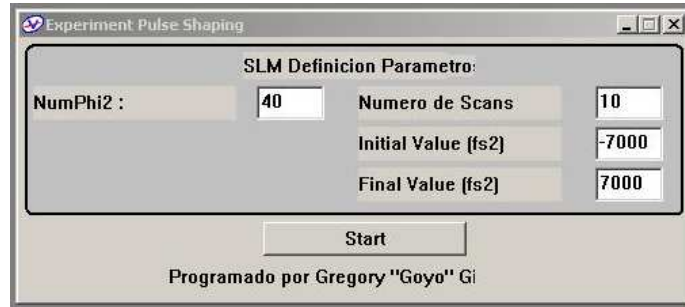


Figura A.11: Interfaz de control para la realización de un experimento de control coherente.

A.4. Conclusiones

En este trabajo de Tesis Doctoral, se ha desarrollado un nuevo programa de adquisición, usando el lenguaje de programación *CL* integrado al *software* de la cámara Davis 6.2 con las siguientes propiedades:

- Adquisición de las imágenes y copia en el disco duro
- Control de los dispositivos externos
- Realización de varios barridos seguidos
- Utilización de pasos variables en los experimentos resueltos en tiempo.

Además, se ha creado una interfaz para el control del programa MATLAB a partir de una DLL escrita en lenguaje C. Así, se puede usar el programa Davis 6.2 como una máquina virtual que permite el control de cualquier dispositivo y el tratamiento de datos mediante el uso de *scripts* MATLAB básicos. Empleando estrategias diversas como la de varios barridos seguidos o de pasos variables, se mejora de manera significativa la calidad de los resultados de los experimentos de cartografía de velocidades con imágenes de iones o de fotoelectrones, aumentando la relación señal/ruido significativamente y multiplicando las posibilidades de distintos experimentos.

Apéndice B

Descripción del programa de análisis

El análisis de los datos experimentales consistentes en secuencias de imágenes bidimensionales implica, en general, el uso de procedimientos matemáticos basados en cortes o integraciones parciales de los datos multidimensionales y en muchos casos, buena parte de la riqueza de la información que estos datos contienen no se extrae adecuadamente. Por eso, una tarea importante en este trabajo de Tesis Doctoral se ha centrado en el análisis de los datos experimentales obtenidos. Como se detallará a continuación se han empleado varios ajustes multidimensionales. El reto fundamental es el análisis de secuencias de imágenes bidimensionales, y la extracción de magnitudes relevantes a partir de ellas, a diferencia de otros experimentos donde el observable es el valor de una magnitud escalar. El método de ajuste presentado es universal en el sentido de que se puede aplicar a cualquier tipo de datos experimentales; en este trabajo, se ha aplicado a la determinación de todos los valores relevantes de los experimentos de los capítulos 3 y 4 como, por ejemplo, en el caso de los experimentos resueltos en tiempo de la predisiociación de CH_3I a través de la banda B , los valores de tiempo de decaimiento y la evolución de la distribución de energía cinética y la evolución de la anisotropía en función del tiempo de retraso de los láseres de bombeo y sonda.

La ventaja clave del método reside en la capacidad de separar distintas contribuciones solapadas presentes en un conjunto de imágenes correspondientes a distintos canales de reacción de interés, de otras señales secundarias procedentes de otros mecanismos. La Figura B.1 muestra una simulación de un experimento con dos contribuciones solapadas donde puede producirse contaminación y el resultado de la contaminación entre ambas contribuciones. Utilizando el método presentado a continuación, puede ser aislado el fenómeno de estudio de otros eventos no relevantes, sustrayendo sus contribuciones a la

señal experimental.

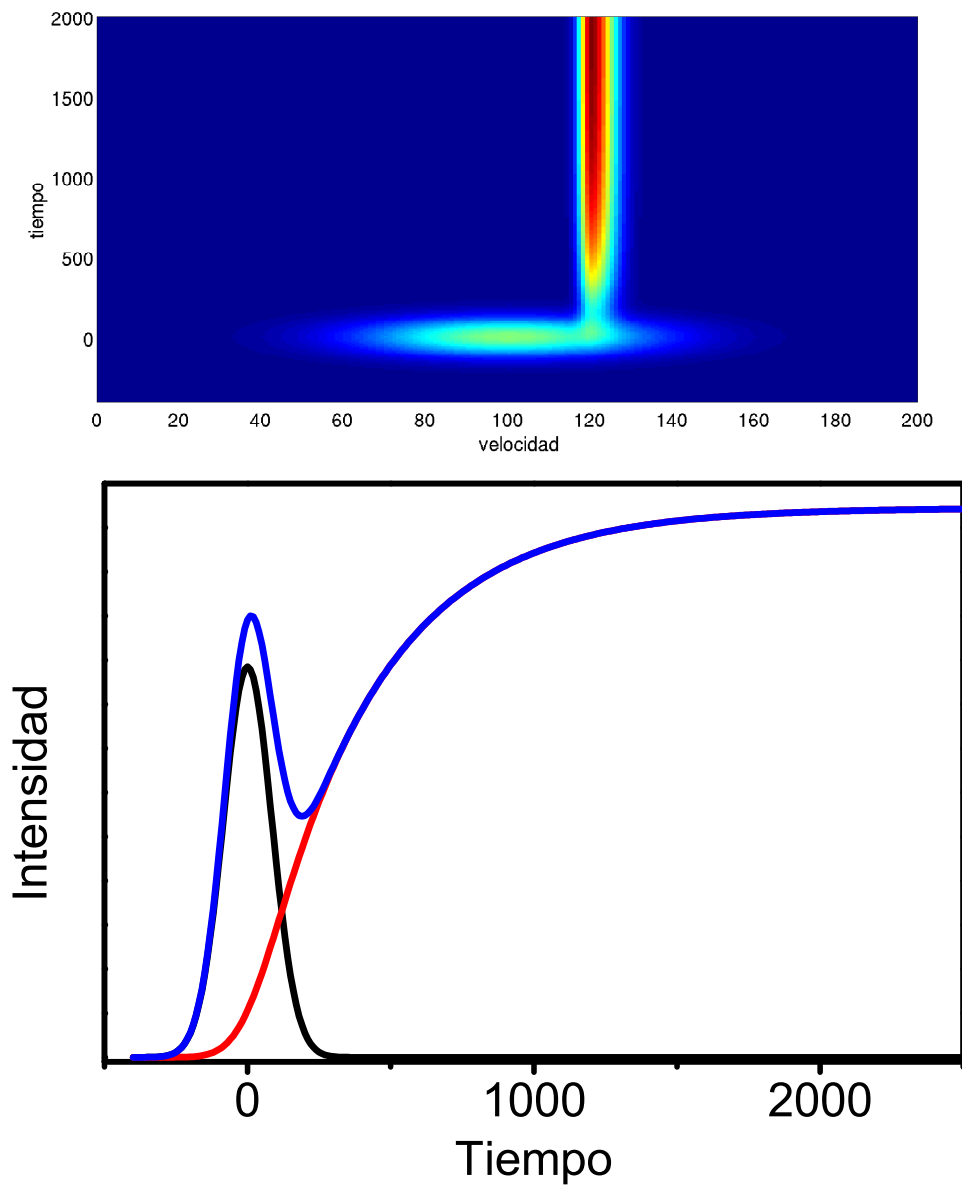


Figura B.1: Ejemplo de contaminación entre dos contribuciones: una contribución rápida correspondiente a una señal de correlación cruzada de los láseres (ionización multifotónica) y una contribución lenta correspondiente a una predisociación molecular. Las curvas de abajo representan la integración de las contribuciones (curvas roja y negra) y de la señal medida (curva azul) entre los píxeles 115 y 130, donde se encuentra la señal de interés.

Se describirá brevemente en una primera parte la estrategia general de ajuste de tipo Levenberg-Marquardt multidimensional [4–6]; a continuación, se presentará la aplicación de este método a los resultados de experimentos resueltos en tiempo de cartografía de velocidades con imágenes de iones en el caso de la predisociación de CH_3I a través de la banda B [7].

B.1. Proceso de ajuste numérico

En ámbitos científicos suelen utilizarse métodos matemáticos de ajuste unidimensionales, debido a la sencillez matemática y a la disponibilidad de muchos programas de tratamiento de datos; estos métodos se basan en minimizar la diferencia entre un vector, construido por una forma funcional definida previamente $F(x, p)$, donde x es la variable y p una lista de parámetros ajustables, y el vector de datos experimentales $y_{exp}(x)$. De esta forma, pueden extraerse con precisión los parámetros relevantes y sus incertidumbres experimentales. El algoritmo de ajuste intenta encontrar la lista de parámetros más adecuados de la forma funcional que mejor represente los datos experimentales.

Una de las rutinas de ajuste unidimensional más popular y universal se basa en el método de Levenberg-Marquardt. Este algoritmo ofrece una solución numérica a los problemas de minimización de una función, generalmente no lineal, de varios parámetros ajustables.

El método consiste en minimizar los residuos cuadrados definidos por la ecuación (B.1):

$$f(p) = \sum_{j=1}^m [y_{exp}(x_i) - F(x_i, p)]^2 \quad (\text{B.1})$$

donde y_{exp} es el vector de datos experimentales y $F(x, p)$ es el funcional elegido para realizar el ajuste.

Como otros procesos de optimización, el algoritmo de Levenberg-Marquardt es un proceso iterativo. Para empezar un proceso de minimización, el usuario proporciona unos parámetros iniciales p_j^0 . El proceso de actualización de los parámetros viene dado por la siguiente fórmula:

$$p_j^{n+1} = p_j^n - (H + \lambda \text{diag}[H])^{-1} J_f \quad (\text{B.2})$$

donde p_j^n y p_j^{n+1} son los parámetros j en la etapa n y $(n + 1)$, respectivamente, J es el Jacobiano, $J_{ij} = \frac{f(x_i, p_j + \delta p_j) - f(x_i, p_j)}{\|\delta p_j\|}$, H es el Hessiano ($H \approx J_f^T J_f$) y λ es un parámetro ajustable.

En el caso de datos multidimensionales, se puede realizar el mismo proceso, transformando, de manera reversible, el funcional y la matriz experimental multidimensional en un vector, tal y como se indica en la Figura B.2, y

aplicando un proceso idéntico al de minimización presentado para datos unidimensionales.

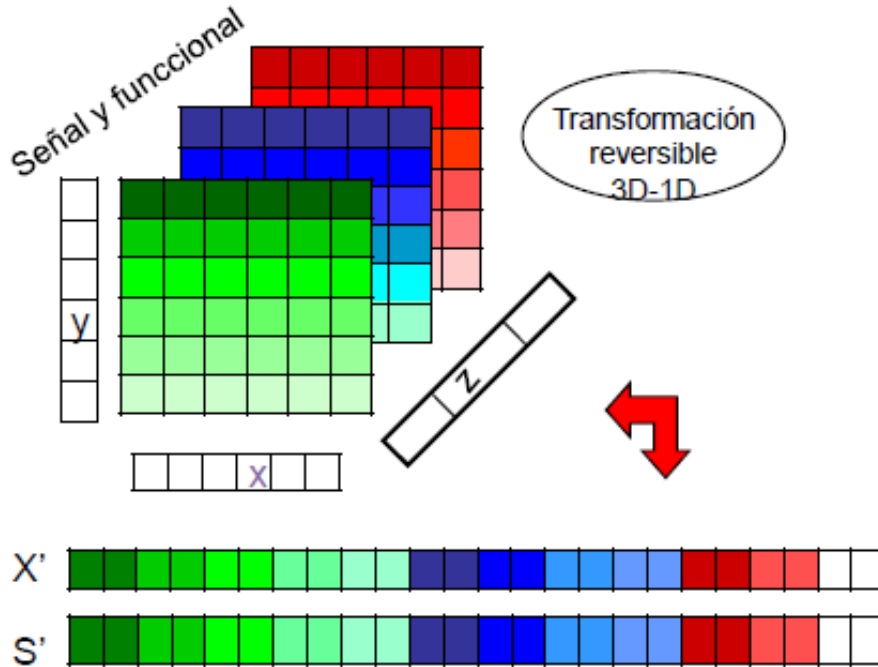


Figura B.2: Transformación de una matriz de datos experimentales tridimensionales en un vector unidimensional para poder aplicar el método de ajuste.

El método de ajuste consiste en encontrar un funcional adecuado que describa lo mejor posible el fenómeno estudiado. Una vez que el funcional está definido, se aplica el algoritmo de ajuste que se ha descrito anteriormente para obtener los parámetros de ajuste buscados.

La desviación estándar de los parámetros encontrados se puede calcular como

$$\sigma_p = \text{diag}(V) \quad (\text{B.3})$$

donde V es la matriz de covarianza definida por

$$V = (J^T J)^{-1} \quad (\text{B.4})$$

La incertidumbre de los parámetros, que representa el error real, se calcula según

$$\Delta p_i = \sigma_p + \sum_{j \neq i} \frac{V_{ij}}{\sigma_{p_j}} p_j \quad (\text{B.5})$$

B.2. Análisis bidimensional aplicado a la evolución de la energía cinética de los fragmentos en función del tiempo de retraso

En el caso de que la anisotropía de las distintas contribuciones a la señal de iones no nos interese, se puede reducir el análisis de los datos a una matriz bidimensional. La medida de los tiempos de vida τ correspondientes a la predisiociación del CH_3I en la banda B utilizando detección de iones se realiza considerando todas las distribuciones de velocidades de los fragmentos v en función del tiempo de retraso t entre los pulsos láser de bombeo y sonda. La señal puede descomponerse en una serie de contribuciones individuales $C_i(v, t)$ que tienen su propia forma temporal $\Gamma_i(t)$ y su propia forma respecto a la velocidad $R_i(v)$. Las distribuciones de velocidad se han modelado por medio de gaussianas asimétricas definidas como:

$$\begin{aligned} R(v) &= e^{-4 \ln 2 \left(\frac{v-v_0}{\sigma_r}\right)^2} H(v - v_0) \\ &+ e^{-4 \ln 2 \left(\frac{v-v_0}{\sigma_l}\right)^2} H(v_0 - v) \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

donde v_0 es la posición del pico, σ_r y σ_l las anchuras a la derecha y a la izquierda, respectivamente, de la contribución, y $H(v)$ la función escalón (*heaviside*). La diferencia de anchura de la contribución puede explicarse en términos de las distribuciones rotacionales de las moléculas del haz molecular que excitamos y de los fragmentos.

La Figura B.3 muestra el resultado de un funcional (círculos) que consta de 4 contribuciones de tipo gaussiana asimétrica representadas en color negro, rojo, azul y verde.

El comportamiento temporal puede aparecer de distintas formas dependiendo del tipo de mecanismo; en el caso de la formación de los fragmentos CH_3 y I tras la predisiociación, las contribuciones tienen una forma de exponencial creciente en convolución con la correlación cruzada de los pulsos láser:

$$\Gamma_i(t) = e^{-4 \ln 2 \left(\frac{t-t_0}{\tau_{ci}}\right)^2} \otimes \left[\left(1 - e^{-\frac{t-t_0}{\tau_i}}\right) \times H(t - t_0) \right] \quad (\text{B.7})$$

donde τ_{ci} es la correlación cruzada correspondiente al proceso multifotónico y τ_i es el tiempo de formación de los fragmentos. Otro ejemplo sería la señal de ionización multifotónica que tiene forma temporal de la correlación cruzada de los pulsos láser cuando se trata de un fenómeno puramente no resonante (debido únicamente al solapamiento temporal de los pulsos láser):

$$\Gamma_i(t) = e^{-4 \ln 2 \left(\frac{t-t_0}{\tau_{ci}}\right)^2} \quad (\text{B.8})$$

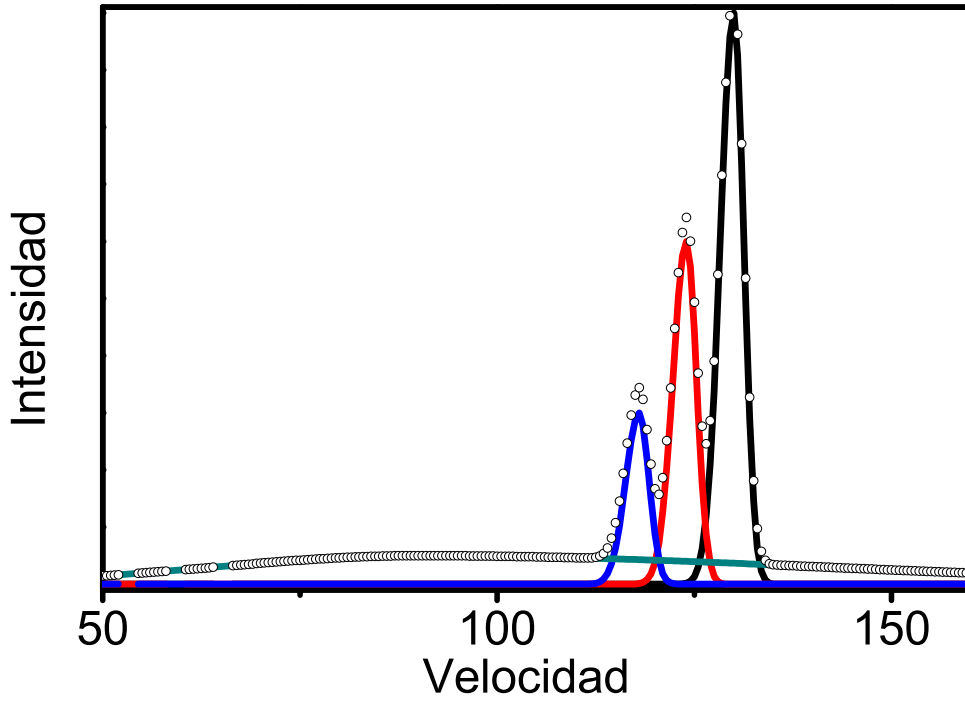


Figura B.3: Ejemplo de resultado de funcional (círculos) empleado en los ajustes de experimentos resueltos en tiempo, con 4 contribuciones gaussianas representadas en color negro, rojo, azul y verde.

donde τ_{ci} es la correlación cruzada correspondiente al proceso multifotónico.

En ausencia de fenómenos de *chirp* en las distribuciones de velocidad, cada contribución individual aparece como un producto:

$$C_i(v, t) = \Gamma_i(t) \times R_i(v) \quad (\text{B.9})$$

y el funcional para el ajuste viene dado por:

$$F(v, t) = \sum_i C_i(v, t) \quad (\text{B.10})$$

La Figura B.4 muestra la simulación de un mapa con 4 contribuciones gaussianas de tipo exponencial creciente que corresponderían a la formación de fragmentos y una contribución gaussiana de tipo correlación cruzada que correspondería a la ionización multifotónica en el intervalo de solapamiento de los láseres.

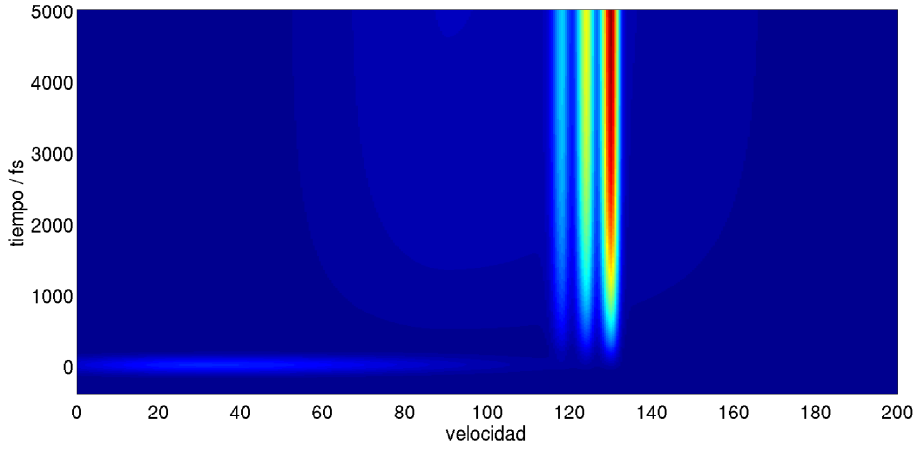


Figura B.4: Simulación de un mapa correspondiente a un funcional con 5 contribuciones: 4 contribuciones gaussianas de tipo exponencial creciente y una contribución gaussiana de tipo correlación cruzada.

B.3. Análisis tridimensional aplicado a la evolución de la anisotropía en función del tiempo de retraso

Para determinar además la evolución de la anisotropía de las contribuciones de las imágenes con el tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda, el método anterior es insuficiente; se requiere una dimensión angular adicional. La estrategia más simple que consiste en ajustar las imágenes invertidas requiere demasiados recursos del ordenador y de tiempo de computación debido al número importante de puntos experimentales, del orden de decenas de millones. En este trabajo de Tesis Doctoral, se ha evaluado la distribución de energía cinética por integración angular en intervalos de 10° ; teniendo en cuenta la simetría de la imagen, solo se extraen 9 distribuciones distintas de energía cinética para cada imagen para los ángulos de 0° a 90° . La modulación angular esperada puede simularse por integración local del polinomio de Legendre:

$$A(\theta_0, t) \propto \int_{\theta_0 - \frac{\Delta\theta}{2}}^{\theta_0 + \frac{\Delta\theta}{2}} [1 + \beta(t)P_2(\cos\theta)] d\theta, \quad (\text{B.11})$$

donde P_2 es el polinomio de Legendre de segundo orden. Los datos se guardan en una matriz 3D donde las dimensiones son la energía cinética, la anisotropía y el tiempo de retraso.

Se ha comprobado en este estudio que la dependencia temporal de la an-

isotropía puede ser adecuadamente modelizada en el caso estudiado por:

$$\beta(t) = \beta^0 + I_{pr}(t) \otimes \Delta\beta \times \left((1 - e^{-\left(\frac{t-t_0}{\tau_\beta}\right)}) H(t - t_0) \right) \quad (\text{B.12})$$

donde β^0 es el valor inicial del parámetro de anisotropía, τ_β el tiempo de relajación del parámetro de anisotropía, $\Delta\beta$ la amplitud de variación del valor β y $I_{pr}(t)$ la correlación cruzada de los pulsos láser.

Este método tridimensional permite separar contribuciones cuya forma energética y temporal son similares, pero que se diferencian por sus distribuciones angulares.

B.4. Análisis global de varios conjuntos de datos experimentales en un solo proceso de ajuste

Para medir un observable a través de un ajuste unidimensional o multidimensional de los datos experimentales, cada experimento ha sido repetido un cierto número de veces (entre 5 y 10 veces) con el objetivo de reducir su incertidumbre. Sin embargo, las condiciones experimentales, como el tiempo cero o la duración de los pulsos, pueden resultar ligeramente distintas entre los conjuntos de datos adquiridos en días diferentes. Por tanto, no se puede realizar un promedio global de todos los datos en estas condiciones.

Sin embargo, el análisis de cada medida individualmente presenta el inconveniente de proporcionar un conjunto de valores con una dispersión sobreestimada del observable debido las correlaciones matemáticas entre los parámetros.

Al contrario, la consideración de todas las medidas en un solo proceso de ajuste, utilizando variables globales iguales para todos los experimentos como el tiempo de vida y variables locales como la correlación cruzada de los pulsos láser, las posiciones y las anchuras de las contribuciones, permite reducir, de manera considerable, el error de ajuste. Se asocia así un índice a cada conjunto de datos, que aparece en este caso como una dimensión adicional en el proceso de ajuste.

Esta estrategia se ha empleado ampliamente para ajustar el tiempo de vida de predisociación de los estados vibrónicos del CH_3I en la banda B . Como ejemplo, para el transitorio de la molécula padre, se han utilizado un total de 3 a 5 conjuntos de experimentos. Todos los datos han sido almacenados en

una matriz 2D dependiente del tiempo de retraso y del índice mencionado. Todos los parámetros dependientes del láser tienen sus coeficientes libres propios para cada experimento, pero sólo el parámetro de tiempo de vida τ , siendo independiente de las condiciones experimentales, se ha ajustado a partir de todos los experimentos globalmente. Esta última estrategia se ha revelado como una manera muy eficiente para separar los valores τ de las otras propiedades del láser y aumentar la precisión de los valores de tiempos de vida obtenidos. Este método se ha empleado también para el análisis de las distribuciones de velocidad y angulares de los fragmentos correspondientes a las imágenes de cartografía de velocidades [7].

En resumen, el empleo de los métodos de análisis descritos, especialmente centrada en ajustes multidimensionales que permitan una descripción adecuada de los datos, ha resultado esencial para la obtención de información cuantitativa fiable en este trabajo de Tesis Doctoral.

Apéndice C

Alineamiento de la línea 4-f de dispersión nula

Se dedican las próximas páginas a la descripción detallada del procedimiento de alineamiento de la línea 4-f de dispersión nula que constituye el moldeador de pulsos láser en la sección 4.2.2. Dos etapas son necesarias para ello; empezaremos por describir la primera de ellas, pudiendo considerarse esta como ajuste previo o “geométrico”:

- **Posicionamiento de los espejos cilíndricos:** El primer paso consiste en la colocación de los dos espejos cilíndricos; para ello, una vez elegida la posición del plano de Fourier (donde se situará el dispositivo SLM), se fijan las posiciones de los espejos planos EP_1 y EP_2 a equidistancia del plano de Fourier. Se montan sobre una plataforma móvil los espejos cilíndricos EC_1 y EC_2 , de tal manera que se encuentren a una distancia aproximadamente igual a la distancia focal f y se utilizan espejos de plata E_1 y E_2 en lugar de las redes de difracción; estos espejos de plata se colocan a una distancia $2f$ del plano de Fourier para poder sustituirlos por las redes de difracción posteriormente. Se muestra el montaje óptico obtenido en la Figura C.1.

Con el fin de situar exactamente el plano de Fourier a la distancia elegida, se ajusta la posición z del primer espejo cilíndrico; la posición es la adecuada cuando se observa una línea horizontal en la posición determinada del plano de Fourier. El reglaje siguiente consiste en ajustar la altura del haz láser. En este dispositivo se requiere que la altura del haz entre los dos espejos cilíndricos sea constante; para ello, utilizando una cámara CCD, se mide la posición vertical del haz justo después del primer espejo plano y justo antes del segundo espejo plano; se utiliza el ajuste angular del espejo de plata para la posición justo después del pri-

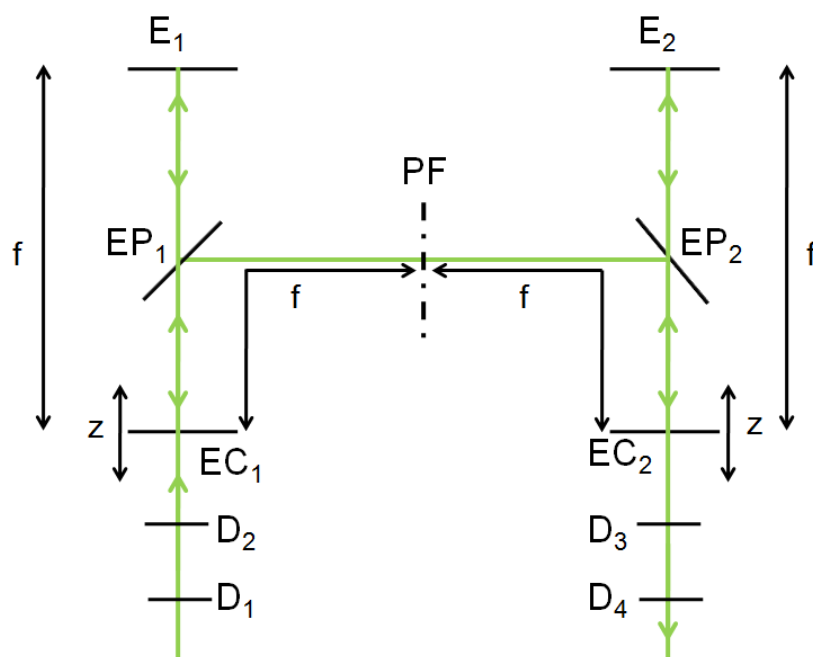


Figura C.1: Montaje óptico para el posicionamiento de los espejos cilíndricos. Las principales componentes son los dos espejos planos EP_1 y EP_2 , y los espejos cilíndricos EC_1 y EC_2 . D_1 y D_2 son diafragmas de entrada que permiten un alineamiento reproducible, y D_3 y D_4 son diafragmas de salida que se usan para el alineamiento de las redes de difracción (véanse los detalles en el texto más adelante). z indica el desplazamiento por medio de plataformas móviles de los espejos cilíndricos para situar el plano de Fourier PF a la distancia adecuada. Nótese que en esta fase se sustituyen las redes de difracción RD_1 y RD_2 por los espejos de plata E_1 y E_2 .

mer espejo plano y el ángulo del primer espejo cilíndrico para la posición justo antes del segundo espejo plano.

El segundo espejo cilíndrico tiene que estar situado a una distancia $2f$ del primer espejo, o de manera equivalente, a una distancia f del plano de Fourier y su ángulo tiene que ser el mismo que el ángulo del primer espejo cilíndrico. Para estos ajustes, se utiliza un diafragma a la entrada de la línea 4-f para reducir el tamaño del haz y se mide la forma espacial del pulso láser a la salida de la línea 4-f. Si el segundo espejo cilíndrico se encuentra a una distancia f del plano de Fourier, el perfil espacial del haz de salida es idéntico al perfil de entrada; es decir, se observan anillos de Newton perfectamente circulares debido al uso del diafragma. En caso contrario, se observa una forma elipsoidal; se corrige el ángulo de la elipse con los ajustes angulares del espejo cilíndrico (rotación sobre el eje con

los tornillos situados debajo de la plataforma que sostiene el espejo). Se consiguen anillos circulares cambiando la posición z del espejo cilíndrico. Finalmente, se usan dos diafragmas de salida que definen un eje óptico de salida horizontal paralelo al eje de la mesa óptica. Se alinea el haz con los diafragmas de salida ajustando los reglajes del espejo cilíndrico y del espejo de plata (tornillos situados sobre los soportes de los espejos cilíndricos). A partir de esta etapa, los espejos cilíndricos no se tocan más.

- **Posicionamiento de las redes de difracción:** Se monta, en primer lugar, la segunda red de difracción RD_2 sustituyendo el segundo espejo de plata E_2 . La longitud de onda central del pulso láser a la salida de la línea en esta configuración tiene que estar centrada en los diafragmas de salida, ya que ha sido el eje óptico elegido, como se muestra en la Figura C.2. Si no es el caso, se ajusta el ángulo de la red de difracción.

Cuando este ajuste se ha realizado, el último paso consiste en posicionar la primera red de difracción RD_1 en lugar del primer espejo de plata E_1 (véase la Figura C.3). De forma similar al ajuste anterior, se cambian los ángulos de la red de difracción RD_1 hasta que el haz de salida esté bien alineado con los diafragmas de salida.

Una vez terminada esta etapa, la línea 4-f puede considerarse alineada. Sin embargo, dos reglajes críticos de la segunda red de difracción RD_2 necesitan un ajuste fino:

- **Orientación de la segunda red de difracción:** La orientación de la segunda red de difracción necesita un diagnóstico muy preciso. Una mala orientación de esta red de difracción conduce a un mal solapamiento espacial de las diferentes componentes espectrales a la salida de la línea 4-f. Para evitar este “*chirp*” espacial, es necesario que el ángulo de incidencia sobre la segunda red de difracción sea igual al ángulo de difracción del haz a la salida de la primera red. Para caracterizar la calidad del ajuste, se introduce un bloqueador de haz en el plano de Fourier, dejando pasar únicamente las componentes azules y rojas extremas del pulso láser. Una cámara CCD permite visualizar el perfil espacial del haz. Si la orientación está mal elegida, se observan entonces dos puntos correspondientes a las dos partes del espectro que se deja pasar. Un ajuste fino de la orientación de la segunda red consiste en solapar los dos puntos, ajustando la orientación de la segunda red de difracción, y permite conseguir un buen solapamiento espacial de las componentes espectrales. Las condiciones de buen y mal alineamiento se muestran en la Figura C.4.

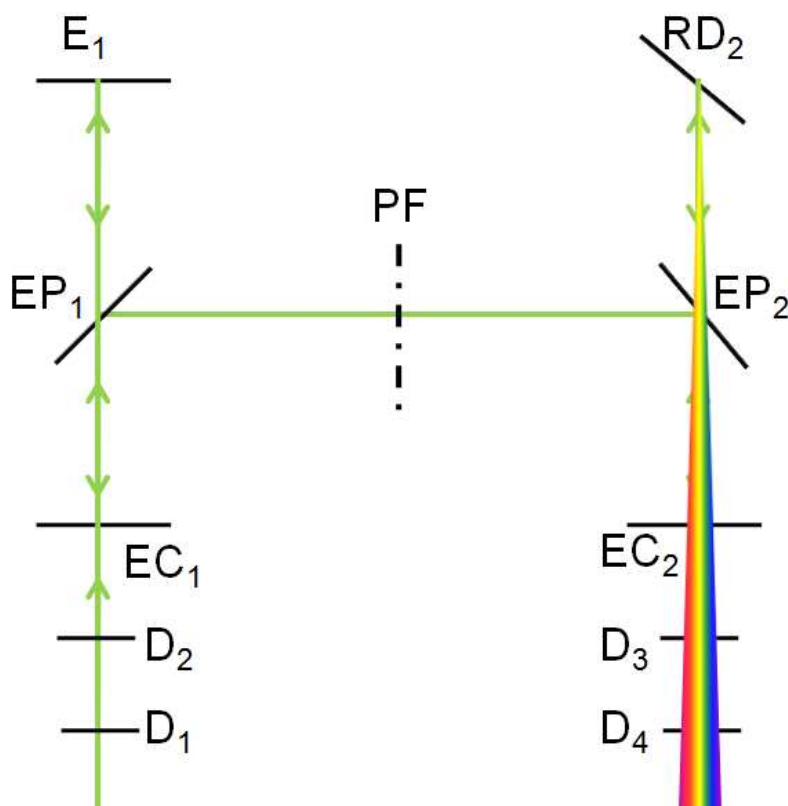


Figura C.2: Montaje óptico para el posicionamiento de la segunda red de difracción. Una vez posicionados los espejos cilíndricos, se sustituye el segundo espejo de plata E_2 por la red de difracción RD_2 . Para ajustar el posicionamiento, se utilizan los diafragmas de salida; la red de difracción RD_2 está correctamente colocada cuando la longitud de onda central del láser sale en el centro de los diafragmas D_3 y D_4 .

- Posicionamiento fino de la segunda red de difracción:** La posición z de la segunda red de difracción es también un ajuste crítico. La línea 4-f no introduce dispersión si y solo si la distancia entre el segundo espejo cilíndrico y la segunda red de difracción vale exactamente f . En el caso de no cumplirse esta condición, la fase espectral introducida por la línea para una distancia $(f + L)$ puede ser aproximada por una fase cuadrática:

$$\phi(\omega) = \frac{1}{2}\phi_2(\omega - \omega_0)^2 \quad (\text{C.1})$$

con:

$$\phi_2 = \lambda_0^3 \frac{L}{2\pi c^2 d^2 \cos^2 \theta_d} \quad (\text{C.2})$$

donde λ_0 es la longitud de onda central, d es el paso de la red de difracción

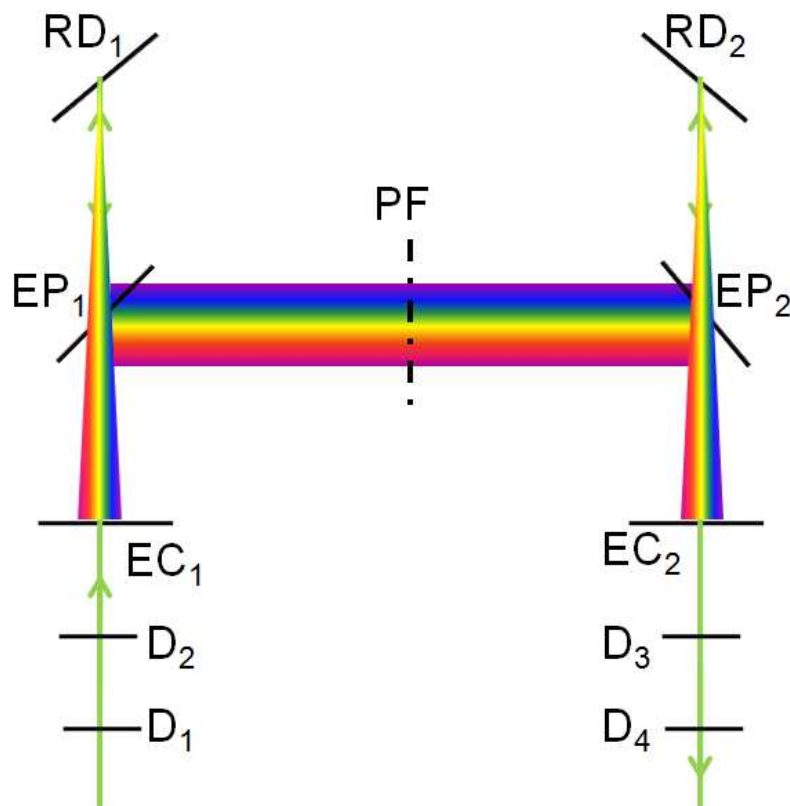


Figura C.3: Montaje óptico para el posicionamiento de la primera red de difracción. Se utilizan los diafragmas de salida D_3 y D_4 para realizar el ajuste de la posición.

y θ_{d_0} es el ángulo de difracción de la longitud de onda central. En primer lugar, se observa y se maximiza la potencia del doblado de frecuencia en un cristal BBO. Una vez encontrada una posición adecuada, se realiza una medida cuantitativa de la fase espectral del pulso a la salida de la línea $4f$ por el método *DazScope* o FROG Scan. Se puede optimizar la posición z de la segunda red de difracción con el fin de suprimir la fase cuadrática presente en los pulsos láser. Para compensar los órdenes superiores, será necesaria la introducción y la utilización del modulador espacial de luz SLM.

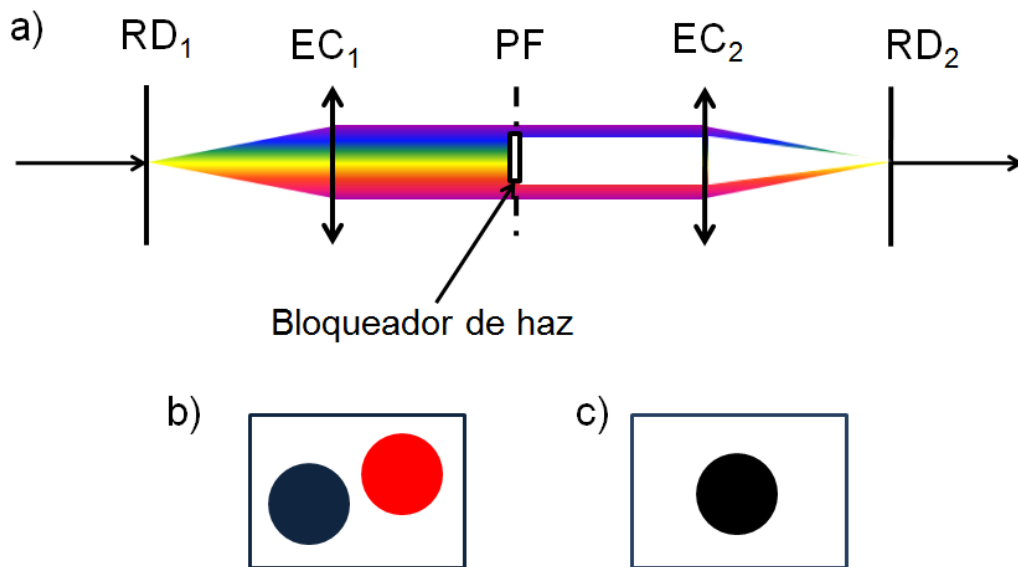


Figura C.4: Método para comprobar la orientación de la segunda red de difracción; se utiliza un bloqueador de haz situado en el plano de Fourier para dejar pasar únicamente la parte roja y azul del pulso láser como se muestra en (a). (b) Mal solapamiento de las longitudes de onda del pulso láser; se pueden observar dos puntos a la salida del dispositivo y conviene ajustar el ángulo de la segunda red de difracción para eliminar este efecto. (c) Solapamiento correcto de las longitudes de onda del pulso láser; en este caso, solo se observa un punto a la salida del dispositivo.

Bibliografía

- [1] Jesús González Izquierdo. *Fotodisociación molecular con pulsos láser de nanosegundos y femtosegundos y cartografía de velocidades con imágenes de iones*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid (2007).
- [2] Judith Durá Diez. *Fotodisociación en tiempo real de moléculas y agregados con pulsos láser de femtosegundos y técnicas de imágenes de iones*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid (2009).
- [3] LaVision, *Command Language Manual for Davis 6.2*. Manual de programación (2002).
- [4] D.W. Marquardt, *An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters*, *SIAM J. Appl. Math.*, **11**, 431 (1963).
- [5] K. Madsen, H.B. Nielsen, O. Tingleff, *Methods for non-linear least squares problems*, *IMM* (2004).
- [6] C.T. Kelley, *Iterative Methods for Optimization*, *SIAM* (1999).
- [7] G. Gitzinger, M.E. Corrales, V. Lorient, R. de Nalda, and L. Bañares, *J. Chem. Phys.*, **136** 074303 (2012).

Lista de publicaciones relacionadas con la Tesis Doctoral

- **G. Gitzinger**, M. E. Corrales, V. Lorient, G. A. Amaral, R. de Nalda, L. Bañares. *A femtosecond velocity map imaging study on B-band predissociation in CH₃I. I. The band origin.* Journal of Chemical Physics, **132**, 234313 (2010).
- M. E. Corrales, **G. Gitzinger**, J. González-Vázquez, V. Lorient, R. de Nalda, L. Bañares. *Velocity Map Imaging and Theoretical Study of the Coulomb Explosion of CH₃I under Intense Femtosecond IR Pulses.* The Journal of Physical Chemistry A , **116**, 2669 (2012).
- **G. Gitzinger**, M. E. Corrales, V. Lorient, R. de Nalda, L. Bañares. *A femtosecond velocity map imaging study on B-band predissociation in CH₃I. II. The \mathcal{Z}_0^1 and \mathcal{Z}_0^1 vibronic levels.* Journal of Chemical Physics, **136**, 074303 (2012).

Contribuciones a Congresos relacionados con la Tesis Doctoral

- **Autores:** G. Gitzinger, M.E. Corrales, V. Lorient, R. de Nalda, L. Bañares
Título: Study of the predissociation of CH₃I via the *B*-band
Tipo de Contribution: Oral
Congreso: Young European Physicists Meeting.
Lugar de celebración: Toulouse, Francia
Fecha: 10 - 15 Julio 2011
- **Autores:** G. Gitzinger, M.E. Corrales, V. Lorient, R. de Nalda, L. Bañares
Título: Predissociation of CH₃I via the B-band : dependence of the characteristics of the dissociation on the excitation wavelength
Tipo de Contribution: Poster
Congreso: FEMTO 10.
Lugar de celebración: Madrid, España
Fecha: 10 - 15 Julio 2011
- **Autores:** M.E. Corrales, J.G. Vázquez, G. Gitzinger, V. Lorient, R. de Nalda, L. Bañares
Título: An experimental and theoretical study of the femtosecond Coulomb Explosion of CH₃I by Velocity Map Imaging
Tipo de Contribution: Poster
Congreso: FEMTO 10.
Lugar de celebración: Madrid, España
Fecha: 10 - 15 Julio 2011
- **Autores:** M.E. Corrales, G. Gitzinger, V. Lorient, R. de Nalda, L. Bañares, A. Zewail
Título: Radical effects of the femtodynamics of several alkyl iodides
Tipo de Contribution: Poster

Congreso: FEMTO 10.

Lugar de celebración: Madrid, España

Fecha: 10 - 15 Julio 2011

- **Autores:** M.E. Corrales, **G. Gitzinger**, V. Lorient, R. de Nalda, L. Bañares
Título: Femtosecond clocking of photodissociation reactions by universal fragment non-resonant multiphoton ionization in velocity map imaging experiments

Tipo de Contribution: Poster

Congreso: FEMTO 10.

Lugar de celebración: Madrid, España

Fecha: 10 - 15 Julio 2011

- **Autores:** M.E. Corrales, **G. Gitzinger**, V. Lorient, R. de Nalda, L. Bañares, A. Zewail

Título: Full study of the predissociation of CH₃I in the B-band by time resolved velocity map imaging

Tipo de Contribution: Poster

Congreso: 11th Iberian Joint Meeting on Atomic and Molecular Physics.

Lugar de celebración: Coimbra, Portugal

Fecha: 19 - 22 Junio 2011

- **Autores:** M.E. Corrales, **G. Gitzinger**, V. Lorient, R. de Nalda, L. Bañares, A. Zewail

Título: Radical effects on the femtodynamics of several alkyl iodides

Tipo de Contribution: Poster

Congreso: 11th Iberian Joint Meeting on Atomic and Molecular Physics.

Lugar de celebración: Coimbra, Portugal

Fecha: 19 - 22 Junio 2011

- **Autores:** M.E. Corrales, **G. Gitzinger**, V. Lorient, R. de Nalda, L. Bañares
Título: A femtosecond velocity map imaging study on B-band predissociation in CH₃I

Tipo de Contribution: Oral

Congreso: III Jornada de Jóvenes Investigadores en Física Atómica y Molecular.

Lugar de celebración: Santiago de Compostela, España

Fecha: 2 - 4 Febrero 2011

- **Autores:** G. Gitzinger, M.E. Corrales, V. Loriot, G. A. Amaral, R. de Nalda, L. Bañares

Título: Femtosecond studies of the photodissociation of CH₃I via the *B*-band

Tipo de Contribution: Poster

Congreso: 3rd COST-"CUSPEL" meeting.

Lugar de celebración: Hersonissos, Creta, Grecia

Fecha: 20 - 22 Octubre 2010

- **Autores:** G. Gitzinger, M.E. Corrales, G.A. Amaral, R. de Nalda, L. Bañares

Título: Femtosecond studies of the photodissociation of CH₃I via the *B*-band

Tipo de Contribution: Poster

Congreso: 10th European Conference on Atoms, Molecules and Photons.

Lugar de celebración: Salamanca, España

Fecha: 4 - 9 Julio 2010

- **Autores:** M.E. Corrales, G. Gitzinger, F. Hummer, R. de Nalda, L. Bañares

Título: Femtosecond photodissociation of alkyl iodides via the *A*-band

Tipo de Contribution: Poster

Congreso: 10th European Conference on Atoms, Molecules and Photons.

Lugar de celebración: Salamanca, España

Fecha: 4 - 9 Julio 2010

- **Autores:** G. Gitzinger, M.E. Corrales, G.A. Amaral, R. de Nalda, L. Bañares

Título: Femtosecond studies of the photodissociation of CH₃I via the *B*-band

Tipo de Contribution: Oral

Congreso: II Jornada de Jóvenes Investigadores en Física Atómica y Molecular.

Lugar de celebración: Barcelona, España

Fecha: 21 - 22 Enero 2010

- **Autores:** G.A. Amaral, M.E. Corrales, J. Durá, **G. Gitzinger**, R. de Nalda, L. Bañares

Título: Femtosecond studies of the photodissociation of CH₃I via the *B*-band

Tipo de Contribution: Poster

Congreso: 30th International Symposium on Free Radicals.

Lugar de celebración: Savonlinna, Finlandia

Fecha: 25 - 30 Julio 2009

- **Autores:** M.E. Corrales, J. Durá, **G. Gitzinger**, G.A. Amaral, R. de Nalda, L. Bañares

Título: Femtosecond studies of the photodissociation of CH₃I via the *B*-band

Tipo de Contribution: Poster

Congreso: 10th Iberian Joint Meeting on Atomic and Molecular Physics.

Lugar de celebración: Santiago de Compostela, España

Fecha: 10 - 12 Julio 2009

- **Autores:** G. Gitzinger, M. E. Corrales, J. Durá, G. A. Amaral, R. de Nalda, L. Bañares.

Título: Femtosecond studies of the photodissociation of CH₃I via the *B*-band.

Tipo de Contribution: Poster

Congreso: Ultrafast dynamic imaging of matter II.

Lugar de celebración: Isla de Ischia, Nápoles, Italia.

Fecha: 30 Abril - 4 Mayo 2009

- **Autores:** G. Gitzinger, M. E. Corrales, J. Durá, G. A. Amaral, R. de Nalda, L. Bañares.

Título: Femtosecond studies of the photodissociation of CH₃I via the *B*-band.

Tipo de Contribution: Poster

Congreso: EPSRC CoCoChem Summer School and Symposium.

Lugar de celebración: Londres, Inglaterra.

Fecha: 20 - 23 Abril 2009