

Absorción de Pares de Fotones Correlacionados en Átomos y Moléculas

Michael Stiven Caracas Núñez^{*}
Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia.
(Dated: 2 de diciembre de 2023)

El proceso de absorción de dos fotones es actualmente de gran interés debido a su variedad de aplicaciones técnicas. Las transiciones de dos fotones pueden ser excitadas utilizando luz con diferentes propiedades estadísticas, como luz láser, luz pseudo-térmica y pares de fotones correlacionados. En particular, el proceso de ETPA tiene aplicaciones prometedoras en diferentes campos debido a su dependencia lineal con el flujo de fotones. Sin embargo, los resultados de diferentes experimentos de ETPA plantean muchas preguntas sobre la dificultad de distinguir una señal de ETPA en sistemas atómicos. En este caso, la posibilidad de excitar transiciones con anchos de línea delgados usando láseres con frecuencia sintonizable puede proporcionar una firma clara del proceso de ETPA. Con esto en mente, el objetivo del presente proyecto es medir la sección eficaz del proceso de ETPA en moléculas de Rodamina B con el fin de corroborar medidas realizadas en trabajos previos. También se plantea el experimento para medir la sección eficaz del ETPA en átomos de cesio.

I. INTRODUCCIÓN

La absorción de dos fotones (TPA por sus siglas en inglés) es el proceso mediante el cual un átomo o molécula absorbe un par de fotones cuya energía induce una transición de dos fotones de un estado inicial a un estado excitado [1]. Este proceso fue analizado teóricamente por primera vez en 1930 por Göppert-Mayer y demostrado experimentalmente en 1961 por W. Kaiser y C.G. Garrett. Desde entonces el proceso de TPA ha sido aplicado en múltiples campos, tales como la microscopía, micro y nanofabricación de componentes, almacenamiento tridimensional de información, limitación de potencia óptica, terapia fotodinámica, etc [1].

En los últimos años, el estudio del proceso de TPA utilizando luz con diferentes propiedades estadísticas, como la luz láser (luz coherente), luz pseudo-térmica y pares de fotones entrelazados (ETPA), ha despertado mucho interés debido a la posibilidad de mejorar este proceso [2, 3]. Para un proceso de TPA impulsado con fotones entrelazados, se ha predicho teóricamente una dependencia lineal de la señal de absorción de dos fotones con la intensidad de la luz [3, 4]. Dicha dependencia ha sido demostrada experimentalmente por algunos grupos [5-7]. La principal motivación para estudiar el proceso de ETPA radica en la capacidad de inducir absorción de dos fotones con un flujo de fotones bajo, lo que permite analizar, entre otras cosas, muestras biológicas con una probabilidad reducida de destruirlas en el proceso [8].

Los experimentos de ETPA desarrollados hasta la fecha plantean muchas preguntas sobre la dificultad

de aislar una señal de ETPA en moléculas orgánicas. Diferentes grupos han utilizado la relación lineal entre la intensidad y la tasa del ETPA como indicador de la señal de este proceso [6, 7], sin embargo, hay experimentos que no han podido reproducir esta señal [9], o atribuyen el escalamiento lineal a pérdidas de un fotón [10, 11]. Uno de los principales problemas en estos experimentos es la dificultad para estudiar de manera independiente todos los efectos sistemáticos debido a la estructura atómica compleja de las moléculas orgánicas.

La señal de ETPA se ha medido previamente en muestras atómicas de rubidio mediante la detección de la fluorescencia inducida por dos fotones [12]. Sin embargo, en este trabajo no se estudió la dependencia entre el flujo de fotones y la tasa de ETPA. En el presente proyecto se estudia el proceso de ETPA en moléculas de Rodamina B (RhB) cuantificando el efecto de pérdidas de fotones individuales. Específicamente, se mide la sección eficaz del ETPA en la RhB mediante un sistema de detección por coincidencias. La elección de esta molécula está motivada por sus fuertes propiedades absorbentes en la longitud de onda deseada (360-590 nm) [13]. Con estas medidas, se busca reproducir y corroborar las medidas de ETPA en estas moléculas obtenidas en trabajos anteriores [14]. Finalmente, se implementa un montaje experimental que permita estudiar el ETPA en sistemas atómicos, concretamente en átomos de Cesio (Cs).

II. MARCO TEÓRICO

La tasa de absorción de dos fotones de una muestra que interactúa con pares de fotones, \mathcal{R} , puede escribirse como función del flujo de fotones incidente en la muestra, ϕ , como [4]

$$\mathcal{R}(\phi) = \sigma_e^{(2)}\phi + \sigma^{(2)}\phi^2. \quad (1)$$

* Correo institucional: ms.caracas@uniandes.edu.co

El factor $\sigma^{(2)}$ corresponde a la sección eficaz del TPA "clásico", esto es, con luz coherente, mientras que $\sigma_e^{(2)}$ denota la sección eficaz del ETPA. En el régimen de bajo flujo de fotones, el comportamiento de $\mathcal{R}(\phi)$ es lineal, y la transición de dos fotones en la muestra es impulsada por los pares de fotones entrelazados [3]. En el caso de que la excitación se lleva a cabo con fuentes de luz no correlacionadas, como la luz láser, el término cuadrático en $\mathcal{R}(\phi)$ es el único presente [15].

Ahora, un experimento típico para medir la señal de absorción mediante un sistema de detección por coincidencias se muestra en la Fig. 1.

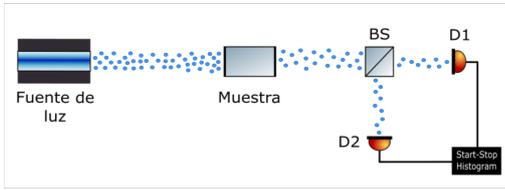


Figura 1. Esquema de un experimento de TPA basado en su sistema de detección por coincidencias. La luz proveniente de la fuente incide sobre la muestra, y la luz transmitida llega a un divisor de haz (BS), en ambos brazos, la luz llega a los detectores D1 y D2. Imagen adaptada de [16].

A partir de este experimento, se puede deducir la tasa de conteo de coincidencias, R_c , entre los dos detectores D1 y D2 como [16]

$$R_c \sim \int_0^{\tau_{coin}} d\tau S(\tau - t_0) G^{(2)}(\tau), \quad (2)$$

donde $G^{(2)}(\tau)$ denota la función de correlación temporal de segundo orden y $S(\tau - t_0)$ corresponde a la función de ventana de coincidencia centrada en t_0 y con ancho τ_{coin} .

Para cuantificar los efectos de pérdidas de fotones individuales (SPL), es importante entender el papel de las atenuaciones en medidas de tasas de coincidencia con fotones entrelazados. Para esto, se asumirá que los pares de fotones entrelazados, denominados *signal* y *idler*, se producen mediante el proceso de conversión espontánea paramétrica descendente (SPDC), y que este proceso ocurre cuando un haz de bombeo interactúa con un cristal no lineal. Con esto en mente, se toma en cuenta dos casos. En el primero se atenúa el haz de bombeo antes del cristal no lineal (ver Fig. 2a), y en el segundo se atenúan los pares de fotones después del cristal (ver Fig. 2b). En ambos casos, los atenuadores están caracterizados por η_{att} . Esta cantidad cuantifica la probabilidad de que los fotones sean transmitidos

por el atenuador.

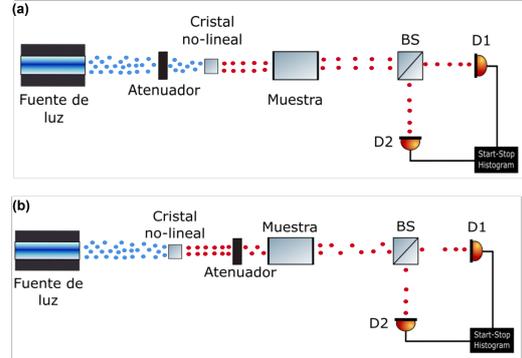


Figura 2. Esquema de un experimento de TPA basado en su sistema de detección por coincidencias bajo dos tipos de atenuación del haz de bombeo antes del cristal no lineal y b) atenuación de los pares de fotones entrelazados después del cristal. Imagen adaptada de [16].

Supongamos ahora que el flujo de fotones en el haz de bombeo es Φ_{pump} . Si se toma en cuenta las pérdidas ϵ_1 y ϵ_2 en los caminos de los detectores D1 y D2, respectivamente, la tasa de conteo de coincidencias estará dada por $R_c = \epsilon_1 \epsilon_2 \eta_{SPDC} \Phi_{pump}$ [16], con η_{SPDC} como la eficiencia de generación del proceso de SPDC. Para el esquema de filtrado del haz de bombeo,

$$R_c = \epsilon_1 \epsilon_2 \eta_{SPDC} \eta_{att} \Phi_{pump}. \quad (3)$$

En el caso en el que se filtran los pares de fotones,

$$R_c = \epsilon_1 \epsilon_2 \eta_{SPDC} \eta_{att}^2 \Phi_{pump}. \quad (4)$$

En este caso, el valor de η_{att} va al cuadrado, pues se considera la probabilidad de que los fotones *signal* y *idler* sean transmitidos por el atenuador.

Para entender el rol que juegan las SPL en los experimentos de absorción de dos fotones que implementan un esquema de detección por coincidencias, es necesario cuantificar los efectos que pueden producir estas pérdidas. En el caso en el que se usa una muestra de moléculas en solución, este efecto puede corresponder al *scattering* de los fotones en el solvente. Para considerar este efecto en el experimento, R_c se mide en dos casos, el primero en el que se considera únicamente el solvente, obteniendo la cantidad R_c^{sl} . El segundo caso corresponde a la situación en el que las moléculas de interés están disueltas en el solvente, obteniendo la cantidad R_c^m . Con esto, el decrecimiento en la tasa de coincidencias, R_{dec} , se puede escribir como

$$R_{dec} = R_c^{sl} - R_c^m. \quad (5)$$

En este problema, R_{dec} es afectado por las SPL en la molécula y por la probabilidad de que ocurra el proceso de TPA. Las pérdidas de fotones individuales se pueden cuantificar mediante la cantidad η_{spl} , la cual representa la probabilidad de que los fotones se transmitan aún cuando las moléculas estén presentes. El proceso de ETPA se puede cuantificar mediante la cantidad $\eta_{ETPA} = 1 - \delta_e$, donde δ_e es una cantidad proporcional a la sección eficaz del ETPA, $\sigma_e^{(2)}$. En el caso en que los pares de fotones correlacionados inciden en la muestra,

$$R_c^{sl} = \epsilon_1 \epsilon_2 \eta_{sol}^2 \eta_{SPDC} \Phi_{pump}, \quad (6)$$

con η_{sol} como la probabilidad de que un fotón se transmita a través del solvente. Además, se puede deducir que

$$R_c^m = \eta_{spl}^2 \eta_{ETPA} R_c^{sl}, \quad (7)$$

y así

$$R_{dec} = (1 - \eta_{spl}^2 \eta_{ETPA}) R_c^{sl}. \quad (8)$$

De esta ecuación, es claro que la pendiente de la relación lineal entre las tasas de coincidencia, R_{dec} y R_c^{sl} , contiene la información sobre η_{ETPA} y los efectos de SPL, η_{spl} . Este último se puede cuantificar usando una fuente de luz no correlacionada sobre la muestra. En este caso,

$$R_c^{sl} = \epsilon_1 \epsilon_2 \eta_{sol}^2 \Phi_{pump}^2. \quad (9)$$

con η_{sol} como la probabilidad de que un fotón se transmita a través del solvente. Además, se puede deducir que

$$R_c^m = \eta_{spl}^2 \eta_{TPA} R_c^{sl}, \quad (10)$$

con $\eta_{TPA} = 1 - \delta_r$ como una cantidad proporcional a la sección eficaz del TPA, $\sigma^{(2)}$. De esta forma,

$$R_{dec} = (1 - \eta_{spl}^2 \eta_{TPA}) R_c^{sl}. \quad (11)$$

Como la sección eficaz del TPA es un valor bastante pequeño para la Rodamina B, del orden de los 10^2 GM [17] ($1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{fotón}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$), se puede tomar la aproximación $\eta_{spl}^2 \eta_{TPA} \approx \eta_{spl}^2$. De esta forma, midiendo R_{dec} como función de R_c^{sl} para luz no correlacionada, es posible cuantificar η_{spl} . Una vez se conoce el valor de este parámetro, es posible determinar η_{ETPA} , y por ende el valor de $\sigma_e^{(2)}$, midiendo R_{dec} como función de R_c^{sl} para los pares de fotones correlacionados.

III. MONTAJE EXPERIMENTAL

Para medir el valor de $\sigma_e^{(2)}$ en moléculas de Rodamina B a partir de la relación (8) y cuantificar los

efectos de SPL de la relación (10), se implementa un sistema de detección por coincidencias. El montaje experimental completo se resume en la Fig. 3. Se utiliza un diodo láser (NVD4916) de cavidad extendida a 412 nm en configuración de Littrow para generar el haz de bombeo. Una lente de foco $f1 = 4$ mm colima el haz a lo largo de todo el montaje experimental. Dos espejos E02 y un espejo dicroico (MD1) dirigen el haz de bombeo hasta un sistema telescopio compuesto por dos lentes de focos $f2 = 200$ mm y $f3 = 50$ mm. Este sistema telescopio enfoca el haz de bombeo en un cristal no lineal (BBO) logrando una cintura de haz de $64 \mu\text{m}$.

El cristal BBO produce pares de fotones correlacionados en frecuencia mediante el proceso de SPDC tipo I, y son colimados después del cristal con una lente de foco $f4 = 40$ mm. Luego de esta lente, se coloca un espejo dicroico (MD2), el cual refleja el haz de bombeo hasta un medidor de potencia (PD) para monitorear la potencia del haz de bombeo. Los pares de fotones se transmiten por el espejo y llegan hasta un filtro de densidad neutra (NDF), y posteriormente a un filtro espectral FELH0750 (LPF), el cual filtra el haz de bombeo restante y transmite los pares de fotones correlacionados. Los pares de fotones inciden después sobre una lente de foco $f5 = 70$ mm, la cual enfoca los pares de fotones en la celda de Rodamina B. Antes de que los fotones lleguen a la muestra, nuevamente pasan por un filtro espectral FELH0750. Los fotones que emergen de la celda son nuevamente colimados por medio de una lente de foco $f6 = 50$ mm hasta el sistema de detección por coincidencias. El sistema de detección por coincidencias consiste de un interferómetro de Hanbury-Brown & Twiss, el cual se compone de un divisor de haz 50:50 (BS), y cuatro espejos E03, los cuales guían los fotones hasta dos acopladores de fibra monomodo (MMF). Estas fibras se conectan a módulos de conteo de fotones individuales (SPCM), y la correlación temporal entre los pares de fotones se analiza a partir de un convertidor tiempo-digital.

Para estudiar la sección eficaz del ETPA en las moléculas de RhB, se realizarán mediciones de la tasa de coincidencias para tres casos: cuando no hay muestra, cuando la muestra es únicamente el solvente, en este caso metanol, y cuando la muestra es la solución de RhB en metanol con una concentración de 50 mM. Las medidas únicamente con el metanol permitirán cuantificar los efectos de las SPL. El objetivo también es medir la tasa de coincidencias en función de la potencia del haz de bombeo, para lo cual se realizará un proceso de filtrado por medio de los filtros de densidad neutra, con densidades ópticas $ND = 0,0 - 1,0$. Este proceso de filtrado se realizará de dos formas: filtrando el haz de bombeo (colocando los filtros antes del cristal BBO) y

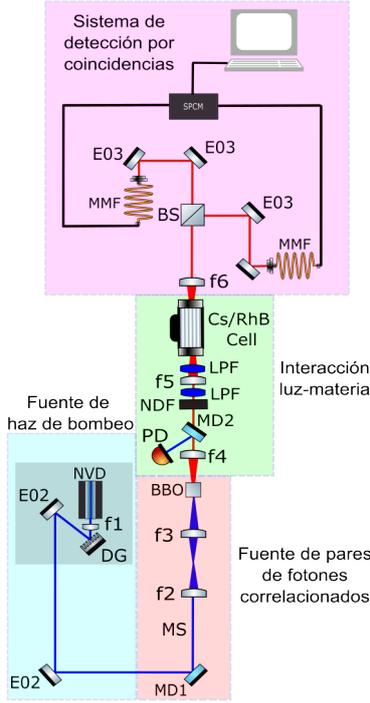


Figura 3. Esquema del montaje experimental para el estudio del proceso de ETPA en moléculas de Rodamina B.

filtrando los pares de fotones (colocando los filtros después del cristal BBO). Esto se hace con el objetivo de cuantificar nuevamente el efecto de las SPL.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se indicó en la sección anterior, la tasa de coincidencias se estudiará en función de la potencia del haz de bombeo bajo dos situaciones, cuando se filtra el haz de bombeo y cuando se filtran los pares de fotones. Para el primer caso, el comportamiento obtenido para los histogramas de start-stop en función de la potencia se muestra en la Fig. 4. Para el caso en el que se filtran los pares de fotones, los histogramas start-stop se muestran en la Fig. 5. A partir de estos histogramas, es fácil notar como disminuye la tasa de conteo de coincidencias a medida que el índice óptico de los filtros aumenta, esto es, a medida que la potencia del haz de bombeo disminuye. También se puede notar como esta reducción en la tasa de conteo de coincidencias es diferente para los casos en los que se filtra el haz de bombeo y cuando se filtran los pares de fotones. Para este último, el pico disminuye más a medida que la potencia del haz decrece, obediendo nuevamente lo establecido en las Ecs. (3) y (4).

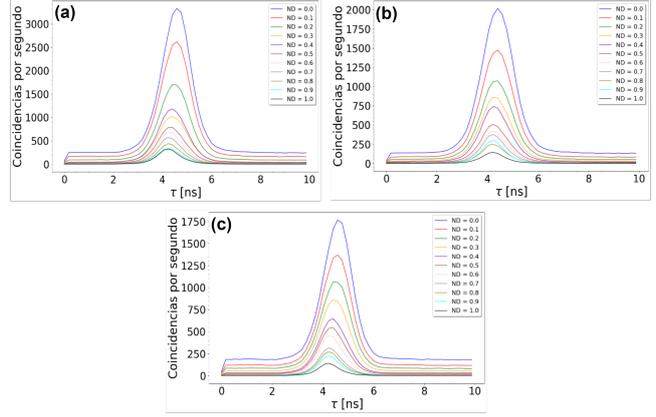


Figura 4. Histogramas start-stop generados a partir de la tasa de conteo de coincidencias por medio de la SPCM. Los histogramas se generan para diferentes valores de potencia del haz de bombeo filtrando dicho haz mediante los filtros de densidad neutra (ND). Los histogramas representan los casos cuando a) no hay muestra, b) la muestra es el metanol (solvente), y c) la muestra es la solución de Rodamina B.

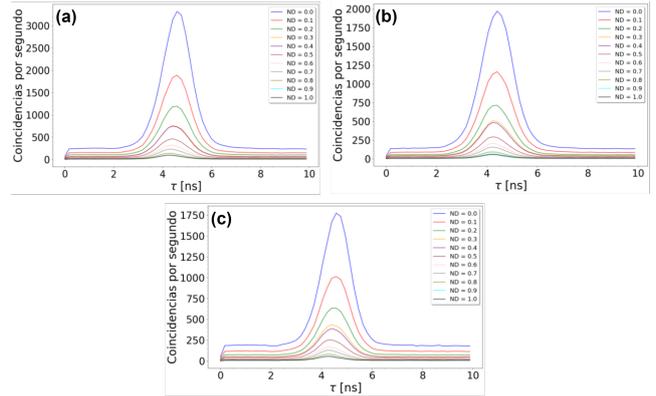


Figura 5. Histogramas start-stop generados a partir de la tasa de conteo de coincidencias por medio de la SPCM. Los histogramas se generan para diferentes valores de potencia del haz de bombeo filtrando los pares de fotones mediante los filtros de densidad neutra (ND). Los histogramas representan los casos cuando a) no hay muestra, b) la muestra es el metanol (solvente), y c) la muestra es la solución de Rodamina B.

A partir de estos histogramas de start-stop, se pueden determinar las coincidencias reales obtenidas integrando los histogramas en una ventana de tiempo correspondiente al bin temporal escogido para realizar las medidas. En este caso, el bin escogido corresponde a una ventana temporal de 1,76 ns. Seleccionando el máximo en el histograma e integrando alrededor de dicho máximo sobre esta ventana de 1,76 ns, se determinan las coincidencias reales. Además, se integran los histogramas fuera de esta ventana temporal para

determinar las coincidencias accidentales, esto es, las coincidencias que no están asociadas a los eventos de los pares de fotones llegando a los detectores. Una vez se obtienen las coincidencias reales y las accidentales, se grafican estas coincidencias en función las cuentas de fotones individuales, o *singles*, en uno de los detectores ($D1$ y $D2$). Estas gráficas se muestran en la Fig. 6.

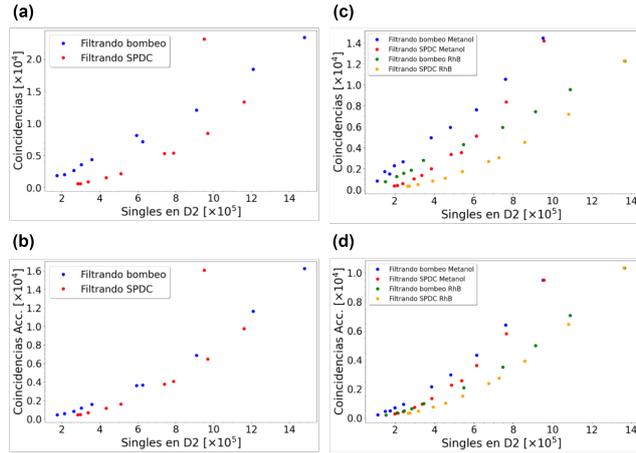


Figura 6. Comportamiento gráfico de las coincidencias reales y las coincidencias accidentales en función de los singles en el detector $D2$. a) y b) corresponden al caso en el que no hay muestra. c) y d) corresponden al caso en el que la muestra es el Metanol y la solución de Rodamina B.

De las gráficas en la Fig. 6 se evidencia el comportamiento lineal de las coincidencias cuando se filtra el haz de bombeo, tal y como predice la Ec. (3), mientras que las coincidencias en función de los singles siguen un comportamiento cuadrático cuando se filtran los pares de fotones, tal y como predice la Ec. (4). Para las coincidencias accidentales, se muestra que, independientemente del esquema de filtrado, siguen un comportamiento en cuadrático en función de los singles.

Finalmente, se calcula la cantidad R_{dec} definida por la Ec. (5) a partir de los datos experimentales, teniendo en cuenta únicamente el proceso de filtrado de los pares de fotones, con el fin de evidenciar la relación (8). Una vez calculado, se grafica R_{dec} en función de la tasa de coincidencias para el metanol y se realiza una regresión lineal. El comportamiento obtenido se muestra en la Fig. 7a. También se realiza el mismo procedimiento para las coincidencias accidentales, con el fin de cuantificar los efectos de las SPL, y el comportamiento de R_{dec} en función de la tasa de coincidencias accidentales en el solvente se muestra en la Fig. 7b.

Como se evidencia en la Fig. 7a, la curva de absorción

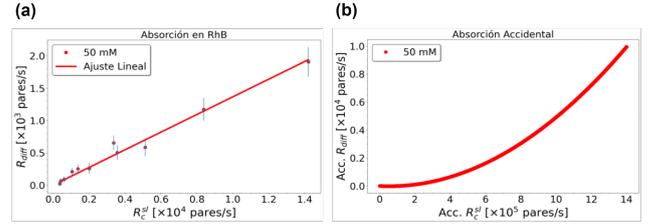


Figura 7. Comportamiento gráfico de R_{dec} para a) las coincidencias reales y b) las coincidencias accidentales en función de la tasa de coincidencias para el solvente (Metanol). Los puntos en la figura a) corresponden a los datos experimentales, mientras que la línea de tendencia corresponde al ajuste lineal realizado. En la figura b) la línea corresponde a la resta entre los ajustes cuadráticos obtenidos para los datos de coincidencias accidentales.

para la Rodamina B sigue un comportamiento lineal, tal y como predice la Ec. (7). Mientras que el comportamiento de las coincidencias accidentales en la Fig. 7b sigue un comportamiento cuadrático, lo cual puede estar relacionado con el carácter cuadrático del parámetro η_{spl} en la Ec. (7), y lo que motiva un estudio en mayor detalle de las colas en los histogramas de start-stop en la Fig. 5 para cuantificar los efectos de las SPL.

V. CONCLUSIONES

A partir de los resultados experimentales obtenidos, se puede realizar una estimación de la sección eficaz del ETPA en RhB para comparar el resultado con las medidas realizadas en trabajos anteriores [14]. A primeras observaciones, los comportamientos obtenidos para los parámetros medidos siguen el mismo comportamiento esperado como se analizó en la sección anterior. Sin embargo, es necesario examinar con más detalle los resultados experimentales obtenidos para el metanol en comparación con los resultados para la Rodamina B. Esto se debe al hecho de que el metanol en el experimento puede actuar como un lente, cambiando el punto focal en el que se realiza la colimación de los pares de fotones, y afectando a la tasa de coincidencias que se mide posteriormente. Además, como se comentó en la sección anterior, es necesario realizar un análisis detallado de las colas en los histogramas de start-stop para cuantificar con mayor detalle los efectos de las pérdidas de fotones individuales en la muestra. Por último, se puede realizar el análisis del experimento introduciendo una métrica independiente de las SPL [10], el cual se define como

$$\Gamma = 1 - \frac{R_1^{sl} R_2^{sl} / R_c^{sl}}{R_1^m R_2^m / R_c^m}, \quad (12)$$

donde R_1^j y R_2^j corresponden a las tasas de conteo de fotones individuales en los detectores $D1$ y $D2$, con $j = sl, m$. Sin embargo, es necesario entender teóricamente con exactitud a qué corresponde este parámetro, y como se puede relacionar con los datos que se obtie-

nen a partir del experimento. Por último, se establece como trabajo futuro la realización de este experimento para medir la sección eficaz del ETPA en átomos de cesio cuantificando también los efectos de las pérdidas de fotones individuales.

-
- [1] M. C. Rumi and J. W. Perry, *Advances in Optics and Photonics* **2**, 451 (2010).
- [2] M. G. Raymer, T. Landes, and A. H. Marcus, *The Journal of Chemical Physics* **155** (2021), 10.1063/5.0049338, 081501, https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/doi/10.1063/5.0049338/13871192/081501_1_online.pdf.
- [3] J. Javanainen and P. L. Gould, *Phys Rev A*, **41**, 5088 (1990).
- [4] H.-B. Fei, B. M. Jost, S. Popescu, B. E. Saleh, and M. C. Teich, *Physical review letters* **78**, 1679 (1997).
- [5] M. A. Viray, E. Paradis, and G. Raithel, *New Journal of Physics* **23**, 063022 (2021).
- [6] J. P. Villabona-Monsalve, O. Calderón-Losada, M. Núñez Portela, and A. Valencia, *The Journal of Physical Chemistry A* **121**, 7869–7875 (2017).
- [7] D. Tabakaev, M. Montagnese, G. Haack, L. Bonacina, J.-P. Wolf, H. Zbinden, and R. T. Thew, *Phys. Rev. A* **103**, 033701 (2021).
- [8] F. Schlawin, K. E. Dorfman, and S. Mukamel, *Accounts of Chemical Research* **51**, 2207 (2018).
- [9] M. D. Mazurek, K. M. Parzuchowski, A. Mikhaylov, S. W. Nam, C. H. Camp, T. Gerrits, R. Jimenez, and M. J. Stevens, in *Conference on Lasers and Electro-Optics* (Optica Publishing Group, 2021) p. FM3N.2.
- [10] S. Corona-Aquino, O. Calderón-Losada, M. Y. Li-Gómez, H. Cruz-Ramirez, V. Álvarez Venicio, M. d. P. Carreón-Castro, R. de J. León-Montiel, and A. B. U'Ren, *The Journal of Physical Chemistry A* **126**, 2185 (2022), pMID: 35383460, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c00720>.
- [11] B. P. Hickam, M. He, N. Harper, S. Szoke, and S. K. Cushing, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **13**, 4934 (2022).
- [12] B. Dayan, A. Pe'er, A. A. Friesem, and Y. Silberberg, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 023005 (2004).
- [13] T. Karstens and K. Kobs, *The journal of physical chemistry* **84**, 1871 (1980).
- [14] A. M. Torres Novoa *et al.*, (2021).
- [15] D.-I. Lee and T. Goodson, *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 25582 (2006).
- [16] A. V. A. Torres, J. Suarez and M. Núñez, To be submitted to *Frontiers*.
- [17] R. Ahmad, M. S. Rafique, A. Ajami, S. Bashir, W. Husinsky, and S. Iqbal, *Optik* **183**, 835 (2019).

