

Espectroscopía molecular con láser UV pulsado

V.B.SLEZAK, O.RADULOVICH*, V.D'ACCURSO, F.A.MANZANO

CENTRO DE INVESTIGACIONES EN LÁSERES Y APLICACIONES (CEILAP)
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS Y TÉCNICAS DE LAS
FUERZAS ARMADAS (CITEFA) - CONICET
ZUFRIATEGUI 4380 (1603) VILLA MARTELLI, PCIA. DE BUENOS AIRES
e-mail:manzano@udceilap.edu.ar

La determinación de secciones eficaces diferenciales de absorción de moléculas pequeñas en fase gaseosa es de interés para la detección remota de contaminantes y/o componentes minoritarios de la atmósfera. Para ello se requieren fuentes UV-visibles a diferentes longitudes de onda y con características espectrales definidas para cada caso. Con este objetivo presentamos la construcción de un láser de colorantes pulsado con una etapa amplificadora y doblado en frecuencias por medio de un cristal β -BaB₂O₄ tipo I. Analizamos y optimizamos las propiedades de la emisión del mismo en la región de alrededor de 300 nm y caracterizamos su comportamiento para el uso espectroscópico mencionado mediante el registro del espectro de absorción de la molécula de SO₂.

The determination of differential absorption cross sections of small molecules in gas phase is important for laser remote sensing of pollutants or minor atmospheric constituents. These measurements require UV and visible light sources at different wavelengths with a well defined spectral performance. With this scope we present the construction of a pulsed grating-tuned dye laser consisting of an oscillator and one amplifier stage. The output is frequency doubled using a type I β -BaB₂O₄ crystal. We analyze and optimize the emission properties of the system in the range around 300 nm and characterize its behaviour for the spectroscopic measurements mentioned above, studying the low-pressure absorption spectrum of the SO₂ molecule.

Introducción

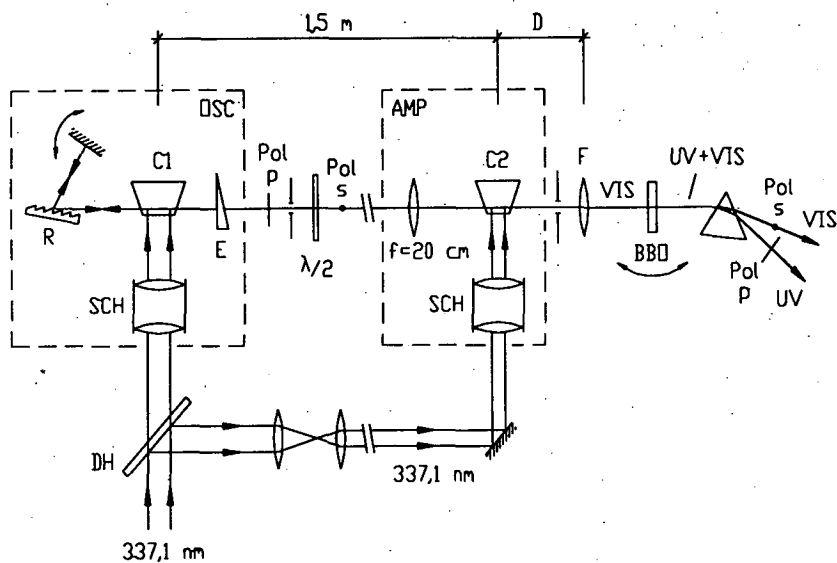
Los mejores resultados en la medición remota y espacialmente resuelta de concentraciones de contaminantes atmosféricos se logran con el empleo de láseres pulsados sintonizables y técnicas Lidar de absorción diferencial (Dial). Para que estas determinaciones sean precisas es necesario conocer en detalle el espectro de absorción del contaminante y evaluar las variaciones de las señales a detectar debido a cambios en las características del láser a emplear y la influencia de la presencia de otros gases.

Una potente herramienta para realizar los estudios espectroscópicos en moléculas se logra al extender el rango de sintonía de los láseres de colorantes a la región ultravioleta^{1,2}. La ausencia de colorantes estables y eficientes para obtener emisión láser en esta región junto al gran avance en el desarrollo de nuevos y más eficientes materiales no lineales hacen atractiva la

utilización de técnicas de duplicación de frecuencias de los bien conocidos láseres de colorantes visibles. Cuando éstos son de baja energía (~ 1 mJ) es necesario focalizar el haz porque se requieren altas densidades de potencia para obtener altas eficiencias de conversión. Además, si el haz no es de alta coherencia aparecen limitaciones experimentales no bien conocidas y dificultades de cálculo³. En estos casos el haz UV y la eficiencia con la que se realiza el proceso de generación son fuertemente dependientes de las particulares características del haz visible.

Por estas razones se estudió el comportamiento de un cristal BBO tipo I irradiado con un láser pulsado de baja energía para obtener la mayor potencia posible con baja divergencia del haz generado por segunda armónica a fin de determinar la sección eficaz de absorción del SO₂ a baja presión para una transición vibro-electrónica del sistema ¹B₁-¹A₁ (301,5 nm a 303,7 nm).

* Prof. Asistente CONICET.



- AMP : Etapa amplificadora
- BBO : Cristal β - BaB₂O₄
- C1 y C2 : Celdas de colorante
- DH : Divisor de haz
- E : Espejo de salida (4 %)
- F : Lente
- OSC : Etapa osciladora
- Pol : Pol. lineal horizontal (p) y vertical (s)
- R : Red de difracción (1.800 líneas/mm)
- SCH : Sistema conformador de haz
- UV : Haz ultravioleta
- VIS : Haz visible

Fig.1. Esquema del láser UV sintonizable.

Láser UV continuamente sintonizable

Para realizar estudios espectroscópicos sobre la molécula de SO₂, se construyó un láser UV sintonizable a partir del doblado en frecuencias de la emisión de un láser de colorante pulsado. Este último utiliza Rhodamina B y consta de una etapa osciladora en configuración de red rasante y una etapa amplificadora excitadas transversalmente por un láser de N₂ (500 kW, 10 Hz) todos construídos en el laboratorio (Fig.1). Los pulsos de radiación emitidos en $\lambda = 610$ nm tienen una potencia pico de 15 kW, una duración de 6 ns (ATAM), una divergencia de 2 mrad (ángulo mitad) y un ancho de línea de 0,02 nm. El área del haz es de 0,07 cm² a 10 cm con polarización lineal vertical (s). La radiación UV se obtiene por medio del doblado en frecuencias usando un cristal BBO tipo I (Castech, 4 x 6 x 7 mm³, ángulo de corte 41°) que se orienta para optimizar la concordancia de fase ("phase matching") rotando alrededor de la vertical.

Para obtener altas eficiencias de conversión se requieren densidades de potencia superiores a 100 MW/cm² por lo cual en nuestro caso es necesario focalizar el haz del láser sobre el cristal. La condición de concordancia de fase limita el ángulo entre el eje óptico y la dirección de propagación pero no hay límite

para el ángulo azimutal respecto del eje óptico. Por esta razón en condiciones de fuerte focalización, el haz UV tendrá muy diferente divergencia en direcciones perpendiculares⁴. Con el objetivo de conseguir máxima eficiencia y menor divergencia del haz generado por segunda armónica se estudió el comportamiento del cristal ante distintas condiciones de enfoque de la radiación visible sobre el mismo.

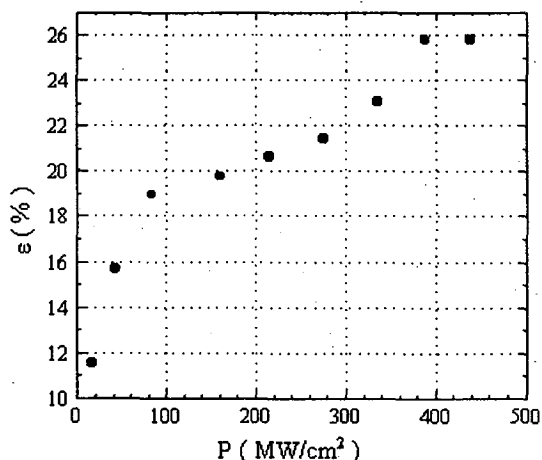


Fig.2. Eficiencia de conversión en función de la densidad de potencia obtenida variando la distancia láser-lente.

En la Fig.2 se muestra la variación de la eficiencia de conversión (ϵ) en función de la densidad de potencia (P) para $\lambda = 600$ nm. Los diferentes valores de P se logran alejando

la lente ($F = 18 \text{ cm}$) del láser lo cual incrementa el área del haz a la entrada de la misma y por ende disminuye el tamaño del haz focalizado. Este es medido utilizando iris calibrados. En la Fig.3 se presenta la variación de la divergencia vertical del haz UV en función de la distancia láser-lente (D).

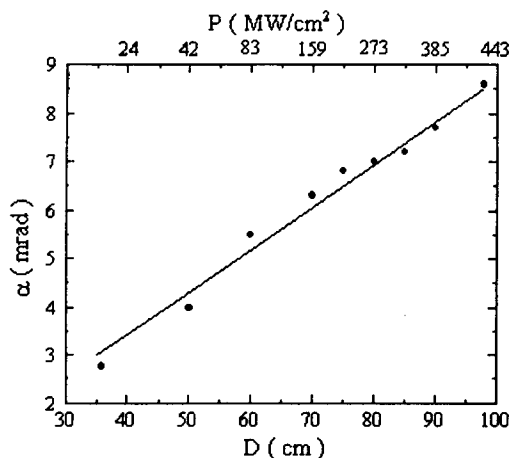


Fig.3. Divergencia vertical del haz UV en función de la distancia láser-lente y de la densidad de potencia.

En ellas se observan, como es esperado, que ϵ aumenta con P en forma similar a lo que se consigna en el trabajo de K. Miyazaki et al.⁵, aunque la divergencia vertical también se incrementa. Se concluye que existe un compromiso entre una buena eficiencia de conversión y la geometría del haz que se puede obtener. Efectivamente se observa que la emisión UV obtenida cuando es máxima la eficiencia de doblado aparece como una línea en campo lejano. La divergencia en el plano vertical es la misma que a la salida del foco de la lente y en la dirección horizontal está limitada por la tolerancia del ángulo de concordancia de fase que, para nuestras condiciones experimentales, es $\Delta\theta = 0,5 \text{ mrad}$. Debe tenerse en cuenta que a cada medida corresponden valores distintos de la longitud de Rayleigh y de la longitud de apertura ("aperture length") en la cual se interrumpe la generación de la segunda armónica debido a la separación entre el haz visible y el UV ("walk off"). Además para grandes valores del ángulo de convergencia existen direcciones en el plano horizontal mayores que la tolerancia del ángulo de concordancia de fase que reducen ϵ .

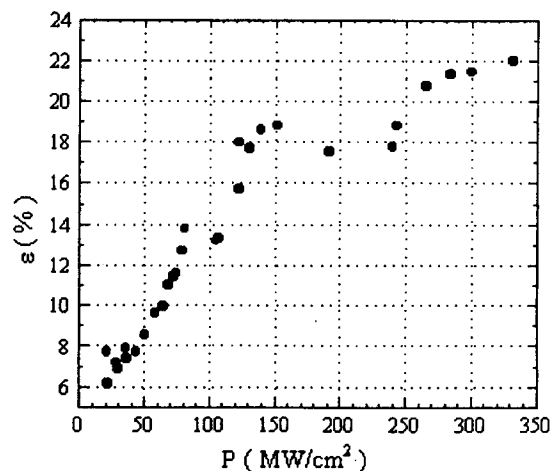


Fig.4. Eficiencia de conversión en función de la densidad de potencia obtenida manteniendo fija la distancia láser-lente.

Para estudiar la dependencia de ϵ con P , con longitud de Rayleigh y de apertura y ángulo de convergencia constante, se mantuvo una distancia láser-lente fija ($D = 98 \text{ cm}$) atenuando la intensidad mediante filtros. En la Fig.4 se observa que la eficiencia de conversión aumenta al incrementar P aunque no en la forma predicha por la teoría basada en óptica gaussiana. Una mejor coincidencia teórico-experimental podría ser lograda si se realizan los cálculos en base al modelo de interacción no colineal⁶ teniendo en cuenta que el haz visible es parcialmente coherente.

Espectro de absorción del SO_2

Se diseñó una celda de vidrio con una longitud adecuada para la medición del espectro de absorción del SO_2 (6 cm) sellada por ventanas de cuarzo, se evacuó a 10^{-5} Torr con una línea de vacío construida en el laboratorio y se controló su pérdida resultando menor que $2 \cdot 10^{-3}$ Torr/hora. El SO_2 utilizado proviene de L'Air Liquide con pureza mejor que 99.98%. Se realizó la carga de una muestra de 3 Torr controlada con un manómetro de capacitancia diferencial Baratron de MKS cuya precisión es de 1 mTorr.

Para las mediciones del espectro de absorción se adoptó una configuración del láser UV tal que se mantiene la sección del haz constante a lo largo de la celda. Se obtuvieron 2-3 μJ de energía en 306 nm con polarización lineal horizontal y un ancho de

línea de 0,007 nm estimado para una distribución gaussiana en frecuencias con $\Delta\nu(2\omega) = \sqrt{2} \cdot \Delta\nu(\omega)$ donde ω es la frecuencia del láser de colorante.

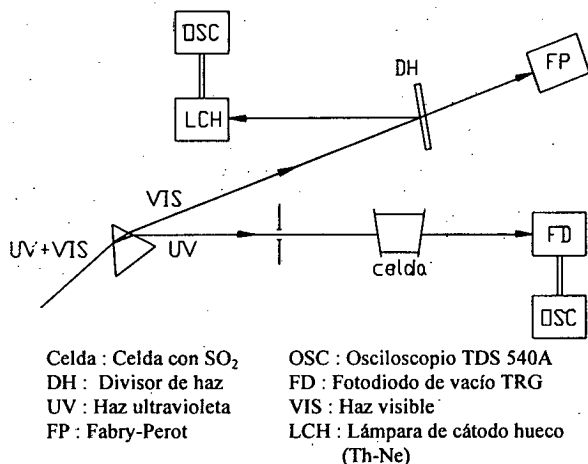


Fig.5. Dispositivo experimental.

Se obtuvo el espectro de absorción midiendo la energía transmitida por la muestra con un fotodiodo de vacío TRG (Fig.5) la cual se normalizó con respecto a la entrada y se corrigió teniendo en cuenta las pérdidas en las ventanas. El barrido en longitud de onda del láser visible se realizó a pasos de 0,12 nm controlándolo con un Fabry-Perot y optimizando la alineación del cristal BBO en cada caso. La calibración en longitud de onda del barrido se realizó detectando la señal optogalvánica obtenida en una lámpara de cátodo hueco de Neón en $\lambda_a = 603,0$ nm y $\lambda_b = 607,4$ nm.

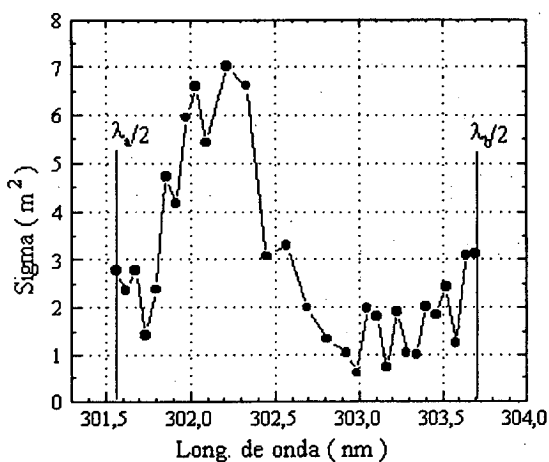


Fig.6. Espectro de absorción de SO₂.

En la Fig.6 se muestra el espectro obtenido que consiste de un pico subestructurado

asociado con una transición vibro-electrónica del sistema ${}^1B_1-{}^1A_1$. El coeficiente de absorción calculado a partir de nuestras mediciones concuerda satisfactoriamente con el valor obtenido por otros autores^{7,8}.

Conclusiones

El uso de láseres de baja potencia para el doblado en frecuencia con el requerimiento de buena calidad de la distribución espacial del haz generado no permite trabajar con altas eficiencias debido a que una fuerte focalización produce alta divergencia en una dirección dada.

La estructura del espectro obtenido pone en evidencia la importancia de realizar medidas espectroscópicas precisas para conocer la sección eficaz de absorción en el ancho de banda de emisión del láser a utilizar en un sistema Dial. Esto evitaría cometer errores de importancia en la determinación de concentración de SO₂ con una longitud de onda alrededor de 302 nm dado que la variación de la sección eficaz puede llegar a ser del orden del 30 %.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Sr. M. Seifert por la construcción en vidrio de la línea de vacío. Además agradecen al Sr. C.Morales por la confección de los dibujos y al Sr. J.Luque por la ejecución de piezas mecánicas.

Referencias

- [1] - I.J. Evans and C.E. Webb, Opt.Comm. 113 (1994) 72.
- [2] - H.J. Müschenborn, W. Theiß and W. Demtröder, Appl. Phys. B 50 (1990) 365.
- [3] - T.Omatsu, T. Takase and K. Kuroda, Opt. Comm. 97 (1993) 65.
- [4] - K. Kuroda, T. Omatsu, T. Shimura, M. Chihara and I. Ogura, Opt. Comm. 75 (1990) 42.
- [5] - K. Miyazaki, H. Sakai and T. Sato, Opt. Letters 11 (1986) 797.
- [6] - T. Omatsu, K. Kuroda, T. Shimura, M. Chihara, M. Itoh and I. Ogura, Opt. Comm. 79 (1990) 125.
- [7] - D.J. Brassington, Appl. Opt. 20 (1981) 3774.
- [8] - B.R. Marx, K.P. Birch, R.C. Felton, B.W. Jolliffe, W.R.C. Rowley and P.T. Woods Opt. Comm. 33 (1980) 287.