

# DISEÑO DE UN LÁSER DE CO<sub>2</sub> INTRACAVIDAD APLICADO A SISTEMAS DE DISOCIACIÓN MULTIFOTÓNICA IR

## INTRACAVITY CO<sub>2</sub> LASER DESIGN APPLIED TO IR MULTIPLE PHOTON DISSOCIATION SYSTEMS

V. M. Freytes\*, J. Codnia\*, M. L. Azcárate\*\*†

\* Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones (CEILAP)  
 Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas de las Fuerzas Armadas (CITEFA – CONICET)  
 Juan Bautista de La Salle 4397(B 1603 ALO), Villa Martelli, Pcia. de Buenos Aires  
 † Carrera del Investigador CONICET  
*e-mail: mfreytes@citefa.gov.ar*

Se estudió el diseño de la cavidad de un láser de CO<sub>2</sub> TEA para la optimización de la disociación multifotónica IR (DMFIR) de CDCl<sub>3</sub>. Estudios previos de DMFIR muestran la importancia de la fluencia en la eficiencia del proceso por lo que se decidió diseñar un sistema con un fotorreactor intracavidad. En este trabajo se presenta el análisis teórico del diseño de una cavidad en V para operar con un fotorreactor intracavidad. El formalismo de matrices de rayos permitió definir la región de operación estable, el tamaño del modo y la posición del foco dentro de una rama de la cavidad. A partir del análisis de Ryrod se obtuvo la fluencia en las regiones de interés, en particular, sobre la red y en el foco de una de las ramas. Se presentan a su vez los resultados obtenidos en la DMFIR de cloroformo con esta configuración, para lo cual se utilizó una composición isotópica de 1% de CDCl<sub>3</sub> en CHCl<sub>3</sub>. El láser se sintonizó en la línea P(48) de la banda de 10,6 μm, resonante con el modo ν<sub>4</sub> de CDCl<sub>3</sub>. Se varió la presión total de la muestra entre el límite de detección y el umbral de operación del láser.

Palabras clave: Cavidad de láser de CO<sub>2</sub>, disociación multifotónica infrarroja

A TEA CO<sub>2</sub> laser cavity for the optimization of the infrared multiple photon dissociation (IRMPD) of CDCl<sub>3</sub> has been designed. Previous IRMPD studies have shown the importance of the laser fluence in the efficiency of the process. This led us to design a system with an intracavity photoreactor. In this work the theoretical analysis of a V cavity including an intracavity photoreactor is presented. The region of stable operation, the mode size and the location of the focus inside one of the cavity branches have been defined using the ray matrix formalism. The fluence in the regions of interest such as at the diffraction grating and at the focus of one of the cavity branches was obtained from a Ryrod analysis. The results of the IRMPD of chloroform with an isotopic composition of 1% CDCl<sub>3</sub> in CHCl<sub>3</sub> obtained in this configuration are presented as well. The laser was tuned to the P(48) line of the 10.6 μm emission band, resonant with the ν<sub>4</sub> vibrational mode of CDCl<sub>3</sub>. The total sample pressure was varied between the limit of detection and the laser operation threshold.

Keywords: CO<sub>2</sub> laser cavity, infrared multiple photon dissociation

### I. INTRODUCCIÓN

La Disociación Multifotónica IR (DMFIR) es una técnica utilizada en muchos campos. Algunos de ellos son: separación isotópica, purificación de materiales, producción de nanopartículas isotópicamente puras y generación de radicales para estudios de cinética de reacciones.

La DMFIR es un proceso de disociación selectivo basado en la absorción secuencial de fotones resonantes con una frecuencia de vibración molecular. Este método requiere la elección de una molécula que posea alguna banda de absorción IR coincidente con alguna línea vibro-rotacional de emisión de un láser IR pulsado de alta energía.

La eficiencia de la DMFIR depende potencialmente de la energía por unidad de área (fluencia) del láser. En el caso de moléculas con alto umbral de disociación resulta necesario enfocar el haz del láser y, en consecuencia, se obtienen volúmenes de disociación pequeños disminuyendo así la eficiencia del proceso.

Una manera de aumentar dicha eficiencia es incrementando la energía incidente en una geometría de irradiación menos enfocada. Esto puede lograrse introduciendo la celda de irradiación dentro de la cavidad del láser.

En este trabajo se presentan los resultados experimentales y teóricos del diseño de una cavidad plegada en forma de V para operar con un fotorreactor intracavidad, aplicados a la DMFIR de cloroformo.

### II. DISEÑO DEL SISTEMA INTRACAVIDAD

#### Análisis de estabilidad

A fin de analizar la estabilidad de la cavidad resonante de un láser, se puede realizar un modelo de la misma considerándola como un sistema de enfoque periódico. En estos sistemas la trayectoria de los haces dentro de la cavidad se calcula, a partir de la óptica geométrica, por medio del formalismo de matrices ABCD de propagación de rayos<sup>1</sup>.

En este caso trabajamos con una cavidad en V como la que se muestra en la Figura 1, donde el medio activo se ubica en la rama (a) de la cavidad y el fotorreactor en la rama (b).

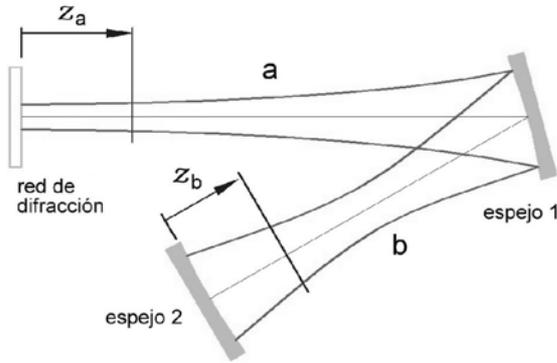


Figura 1. Esquema de una cavidad láser en V.

Situándonos en un punto  $z$  en la rama (a) de la cavidad, la matriz ABCD que representa la trayectoria de un haz dando una vuelta completa a la cavidad está dada por:

$$\begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & a+z \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f_1} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & b \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \cdots \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f_2} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & b \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f_1} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & a-z \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1)$$

donde  $a$  y  $b$  son las longitudes de las ramas y  $f_1$  y  $f_2$  las distancias focales de los espejos 1 y 2, respectivamente.

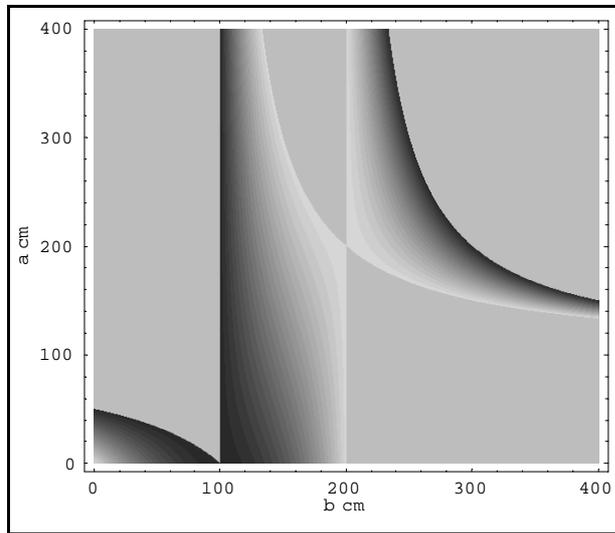


Figura 2. Diagrama de estabilidad para la cavidad de la Figura 1. En tonos de gris los valores de  $\eta$  en la región estable. En gris sólido la región inestable.  $f_1=50$  cm y  $f_2=100$  cm.

Redefiniendo estas magnitudes como  $a = f_1 + x$  y  $b = f_1 + f_2 + y$ , y a partir de la semi-traza de la matriz,  $\eta$ :

$$\eta = \frac{xf_2^2 + y(f_1^2 - xy)}{f_1^2 f_2} \quad (2)$$

se obtiene la condición de estabilidad dada por la relación:

$$1 > \eta > -1 \quad (3)$$

En la Figura 2 se observa el diagrama de estabilidad. En el mismo se grafican en tonos de grises los valores de  $\eta$  en la región estable como función de las longitudes  $a$  y  $b$ , la región en gris sólido corresponde a los valores de  $a$  y  $b$  para los cuales la cavidad es inestable, es decir  $|\eta| \geq 1$ .

### Cálculo de la posición de los focos y del tamaño del haz

El formalismo matricial también permite, en la aproximación paraxial, la propagación de ondas. Para cualquier cavidad resonante estable compuesta de múltiples elementos, existe una solución a la ecuación de ondas confinada y auto-consistente en forma de modos de Hermite-Gauss o Laguerre-Gauss<sup>1</sup>. En la solución confinada, tanto el radio de curvatura ( $R$ ) como el diámetro del haz ( $2w_g$ ) en cada punto, se relaciona con los parámetros de la matriz ABCD de la cavidad de la siguiente manera:

$$R = \frac{2B}{D-A} \quad (4)$$

y

$$w_g^2 = \frac{\lambda}{\pi} \frac{|B|}{\sqrt{1-\eta^2}} \quad (5)$$

con  $\lambda$ , la longitud de onda, y  $\eta$ , la semi-traza de la matriz ABCD de la cavidad.

Las ecuaciones (4) y (5) son válidas para el caso en que el láser opere en un modo particular, (monomodo). En general, el láser operará en una superposición incoherente de modos, (multimodo), y para este caso se define el factor de calidad del haz  $M^2 = (w/w_g)^2$ , donde  $2w$  es el diámetro del haz multimodo y  $2w_g$  es diámetro del haz monomodo. Para un láser multimodo, es necesario incluir el factor  $M^2$  en la propagación dada por las ecuaciones (4) y (5)<sup>2</sup>.

En el caso de la cavidad de la Figura 1, el diámetro del haz a cualquier distancia  $z_a$  de la red de difracción se describe a través de la ecuación (5) con una expresión de la forma:

$$w_a(z) = \sqrt{\frac{\lambda z_R^a}{\pi} M^2 \left( 1 + \left( \frac{z_a - z_{foco}^a}{Z_R^a} \right)^2 \right)} \quad (6)$$

con los parámetros:

$$z_{foco}^a = 0 \quad (7)$$

y

$$z_R^a = \sqrt{\frac{(f_1^2 - xy)^2 - x^2 f_2^2}{f_2^2 - y^2}} \quad (8)$$

donde  $z_{foco}^a$  es la posición del foco y  $z_R^a$  es el parámetro de Rayleigh del haz en la rama (a).

El diámetro del haz en la red de difracción resulta entonces:

$$d_{RED} = 2\sqrt{\frac{\lambda z_R^a}{\pi} M^2} \quad (9)$$

Para calcular los parámetros del haz en los espejos 1 y 2 y en el foco de la rama  $b$ , se calcula la matriz ABCD para un punto  $z$  en esta rama de la cavidad:

$$\begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & z \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f_2} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & b \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \cdots \\ \cdots \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f_1} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2a \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f_1} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & b-z \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (10)$$

Nuevamente se calcula el semi-diámetro del haz para cualquier distancia  $z^b$  al espejo 1:

$$w_b(z) = \sqrt{\frac{\lambda z_R^b}{\pi} M^2 \left( 1 + \left( \frac{z_b - z_{foco}^b}{Z_R^b} \right)^2 \right)} \quad (11)$$

y la posición del foco y el parámetro de Rayleigh, se expresan en esta rama como:

$$z_{foco}^b = \frac{(f_2 + y)(f_1^2 - xy - xf_2)}{f_1^2 - 2xy} \quad (12)$$

y

$$z_R^b = \frac{\sqrt{f_2^2 - y^2}}{f_1^2 - 2xy} \sqrt{(f_1^2 - xy)^2 - x^2 f_2^2} \quad (13)$$

Los valores de los diámetros del modo en el foco y en los espejos 1 y 2, respectivamente, son:

$$d_{foco} = 2\sqrt{\frac{\lambda z_R^b}{\pi} M^2} \quad (14)$$

$$d_1 = 2\sqrt{\frac{\lambda z_R^b}{\pi} M^2 \left( 1 + \left( \frac{f_1 + f_2 + y - z_{foco}^b}{Z_R^b} \right)^2 \right)} \quad (15)$$

$$d_2 = 2\sqrt{\frac{\lambda z_R^b}{\pi} M^2 \left( 1 + \left( \frac{z_{foco}^b}{Z_R^b} \right)^2 \right)} \quad (16)$$

En el diseño de la cavidad se busca que el foco esté relativamente centrado en la rama  $b$  donde se colocará el fotorreactor, con lo cual  $z_{foco}^b \approx b/2$ . Redefiniendo las distancias focales como  $f_1 = mf$  y  $f_2 = f$ , resulta:

$$y = f \frac{2x + m^2(m-1)f}{2x(m-1) + m^2 f} \quad (14)$$

La única forma de que esta condición se cumpla independientemente del valor de  $x$ , o del largo de la rama  $a$ , es que  $m = 2$ . En este caso se tiene  $y = f$  y, por lo tanto,  $b = 4f$ . Esta condición, sin embargo, lleva al sistema al borde de la estabilidad, ( $\eta = 1$ ). Trabajando

cerca de esta zona, pero dentro de la región de estabilidad, se logra el menor tamaño del foco en una posición relativamente centrada en la celda, y se obtienen modos grandes en los espejos. Sin embargo el tamaño del modo en el foco resulta poco predecible.

### Análisis de Rigrod para la energía intracavidad

A partir del análisis de Rigrod<sup>1,3,4</sup> se obtiene la variación de energía a lo largo de la cavidad. Este análisis es de utilidad cuando se quiere calcular la fluencia en las regiones de interés, en particular sobre la red y en el foco de una de las ramas.

En el caso de la cavidad en V se considera un sistema como el que se muestra en la Figura 3. Se analiza entonces la variación de las intensidades dentro de la cavidad, para lo cual las intensidades se numeran en cada trayecto como se indica en la Figura 3. El efecto de los espejos 1 y 2, de la red de difracción, de las ventanas del fotorreactor y del medio activo, y del separador de haz, BS, se tiene en cuenta a través de las respectivas transmitancias y reflectividades. El efecto del medio activo de longitud  $L_0$ , y del absorbente, representado en este caso por el fotorreactor de longitud  $L$ , se analiza mediante la ecuación diferencial asociada.

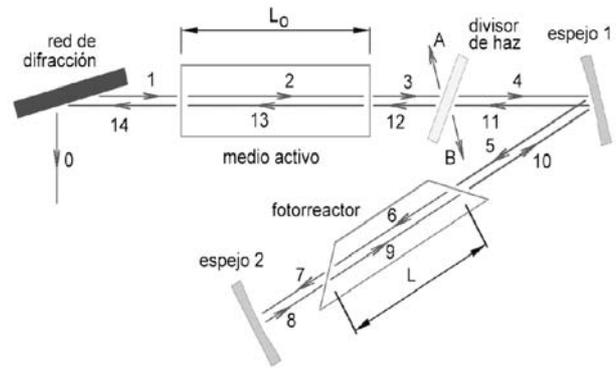


Figura 3. Esquema de intensidades en una cavidad láser en V

Por simplicidad se normalizan todas las intensidades a la intensidad de saturación del medio activo. La intensidad normalizada en cada trayecto  $i$  a lo largo de la cavidad se designa como  $\beta_i$ .

La variación de las intensidades  $\beta_2$  y  $\beta_{13}$  en el medio activo, se describe mediante la siguiente ecuación diferencial<sup>1</sup>:

$$\frac{1}{\beta_2} \frac{d\beta_2}{dz} = -\frac{1}{\beta_{13}} \frac{d\beta_{13}}{dz} = \frac{\alpha}{1 + \beta_2 + \beta_{13}} \quad (15)$$

donde  $\alpha$  es la ganancia de pequeña señal.

La variación de las intensidades en el medio absorbente está dada por:

$$\frac{1}{\beta_6} \frac{d\beta_6}{dz} = -\frac{1}{\beta_9} \frac{d\beta_9}{dz} = -\Gamma_{(\beta_6 + \beta_9, P)} \quad (16)$$

donde  $\Gamma$  es función de la fluencia en la celda, y por lo tanto de la posición, y de la presión de la muestra.

De la primera igualdad de la expresión (15) se deduce que el producto  $\beta_2 \beta_{13}$  es constante para

cualquier punto dentro del medio activo. Se tiene entonces, para la segunda igualdad:

$$\frac{1}{\beta_2} \frac{d\beta_2}{dz} = \frac{\alpha}{1 + \beta_2 + \frac{c}{\beta_2}} \quad (17)$$

Para resolver esta ecuación se tienen en cuenta las condiciones en los extremos:

$$\begin{aligned} \tau_v \beta_2(L_0) &= \beta_3 & \beta_2(0) &= \tau_v \beta_1 \\ \beta_{13}(L_0) &= \tau_v \beta_{12} & \tau_v \beta_{13}(0) &= \beta_{14} \end{aligned} \quad (18)$$

donde  $\tau_v$  es la transmitancia de las ventanas del medio activo. Se define además el parámetro  $q$ :

$$q = \frac{\beta_2(L_0)}{\beta_2(0)} = \frac{\beta_{13}(0)}{\beta_{13}(L_0)} \quad (19)$$

En una primera aproximación se considera que el medio absorbente es un absorbente lineal por lo que se puede definir la transmitancia de la celda,  $\gamma$ , de la siguiente manera:

$$\gamma = e^{-\Gamma L} \quad (20)$$

Con esta expresión y, relacionando  $\beta_{i+1}$  con  $\beta_i$  a través de las respectivas transmitancias,  $\tau_i$ , y reflectancias,  $r_i$ , es posible seguir la evolución de la intensidad en una vuelta completa y obtener la siguiente relación:

$$1 = q^2 \tau_v^8 \tau_{BS}^2 r_1^2 \gamma^2 r_2 r_R \quad (21)$$

de donde  $q$  resulta:

$$q = \frac{1}{\tau_v^4 \tau_{BS} r_1 \gamma \sqrt{r_2 r_R}} \quad (22)$$

Resolviendo la ec. (17), en términos de las condiciones dadas por las ecs. (18) – (20) y (22) se obtiene una expresión para  $\beta_2$ . Las expresiones para las otras  $\beta_i$  se obtienen utilizando un mecanismo análogo relacionando  $\beta_{i+1}$  con  $\beta_i$  en cada tramo del trayecto.

Los valores que se pueden medir son la intensidad a la salida del separador de haz,  $\beta_A$ , y la intensidad en el orden cero de la red de difracción,  $\beta_0$ . Definiendo  $\tau_R$  como la fracción de la intensidad incidente en la red de difracción que sale por el orden cero, el cociente entre  $\beta_0$  y  $\beta_A$  resulta:

$$\frac{\beta_0}{\beta_A} = \tau_R \frac{\tau_{BS}}{1 - \tau_{BS}} r_1 \tau_v^2 \gamma \sqrt{\frac{r_2}{r_R}} \quad (23)$$

Este cociente depende de  $\gamma$ , es decir de la presión y de la sección eficaz de absorción de la muestra en el fotorreactor.

Es importante evaluar la fluencia dentro del fotorreactor:

$$\beta_{fotorreactor} = \beta_6(z) + \beta_9(z) \quad (24)$$

la cual está dada por la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \beta_{fotorreactor} &= \frac{\alpha L_0 + Ln(r_1 \tau_{BS} \gamma \tau_v^4 \sqrt{r_2 r_R})}{1 - r_1 \tau_{BS} \tau_v^4 \gamma \sqrt{r_2 r_R}} \dots \quad (25) \\ &\dots \frac{r_1 \tau_{BS} \tau_v^2 \gamma \sqrt{r_R}}{r_1 \tau_{BS} \tau_v^2 \gamma \sqrt{r_2} + \sqrt{r_R}} \left( e^{-\Gamma(z-L)} + \tau_v^2 r_2 e^{\Gamma(z-L)} \right) \end{aligned}$$

### III. EXPERIENCIAS DE DMFIR DE $CDCl_3$ EN CONFIGURACIÓN INTRACAVIDAD

#### Disposición Experimental

Se utilizó en este trabajo un láser de  $CO_2$  TEA, configurando la cavidad como se muestra en la Figura 3. Se eligieron los espejos y la longitud de la rama  $b$  de tal forma de situarse en la región de operación estable del láser y tal que la condición dada por la ecuación (14) sea independiente de la longitud de la rama  $a$ . Para ello se utilizó una red de difracción (150 l/mm) que permite sintonizar el láser entre 9  $\mu m$  y 11  $\mu m$ , dos espejos cóncavos de 100% de reflectividad y de 50 cm y 100 cm de distancia focal y un divisor de haz intracavidad de ZnSe, que permite medir la energía dentro de la misma.

El fotorreactor intracavidad, se diseñó y construyó en forma de T lo cual permite registrar después de cada irradiación los productos en un espectrofotómetro FTIR. La celda en T de 92 cm de largo y 2 cm de diámetro con brazos del mismo diámetro y largo 7 cm c/u, se construyó en vidrio Pyrex con cabezales de acero inoxidable 316L que soportan ventanas de ZnSe en ángulo de Brewster

Se utilizó una composición isotópica de 1% de  $CDCl_3$  en  $CHCl_3$ . El láser se sintonizó en la línea P(48) de la banda de 10,6  $\mu m$ , resonante con el modo  $\nu_4$  de  $CDCl_3$ . Se varió la presión total de la muestra entre el límite de detección y el umbral de operación del láser.

#### Resultados

En la Figura 4 se muestra el gráfico de eficiencia del láser a energía intracavidad constante de 1 J en función de la presión total de la muestra. Se define como la eficiencia del láser al cociente entre la energía intracavidad obtenida y la energía entregada al láser, considerando a ésta última como la energía almacenada en el capacitor de carga del láser.

En el gráfico de la Figura 4 se observa que la eficiencia del láser disminuye al aumentar la presión del gas absorbente en concordancia con la ecuación (25).

En condiciones de baja absorción de la muestra en el fotorreactor  $\Gamma = n\sigma$ , donde  $\sigma$  es la sección eficaz de absorción de baja señal en  $cm^2 \text{ molec}^{-1}$  y  $n$  la concentración de la muestra en  $\text{molec cm}^{-3}$ . En estas condiciones  $\Gamma$  queda expresado en  $cm^{-1}$ . En la aproximación límite en que las únicas pérdidas fueran debidas al gas en el fotorreactor la expresión (25) queda:

$$\beta_{fotorreactor} = (\alpha L_0 - \xi) \left( \frac{1 + e^{-2\xi}}{1 - e^{-2\xi}} \right) \quad (26)$$

con  $\xi = n\sigma L$ .

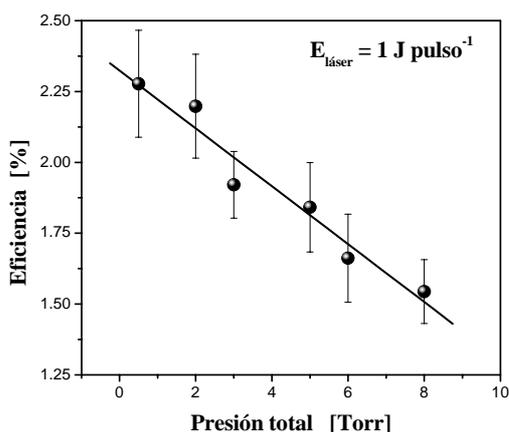


Figura 4. Eficiencia del láser en función de la presión total del gas absorbente, mezcla de 1% de  $\text{CDCl}_3$  en  $\text{CHCl}_3$ .

Considerando valores de  $\sigma$  en el rango  $10^{-21}$  -  $10^{-19}$   $\text{cm}^2 \text{molec}^{-1}$  y presiones totales menores que 10 Torr, con una composición isotópica de 1 % de  $\text{CDCl}_3$  en  $\text{CHCl}_3$ ,  $\xi \ll 1$ , por lo que la expresión anterior queda:

$$\beta_{\text{fotorreactor}} = \frac{\alpha L_0 - \xi}{\xi} \quad (27)$$

Esto implica que la presión de la muestra ejerce dos efectos sobre la energía en el fotorreactor: por un lado afecta a la intensidad del láser y por otro al umbral de operación del láser. Si el valor de  $\xi$  es mayor que  $\alpha L_0$  el láser no arranca. En el gráfico de la Figura 4 esto sucede para presiones totales mayores a 10 Torr.

A su vez,  $\sigma$  varía con la intensidad. Al comienzo del pulso la intensidad es lo suficientemente baja como para que el valor de  $\sigma$  sea el de baja señal. A alta intensidad, se establece el régimen de absorción multifotónica y el valor de  $\sigma$  disminuye más de un orden de magnitud y, en consecuencia, el valor de la energía intracavidad aumenta en aproximadamente el mismo factor.

#### IV. CONCLUSIONES

Se diseñó un láser de  $\text{CO}_2$  con una cavidad plegada en V para el estudio de la disociación multifotónica IR de cloroformo. Para ello se llevó a cabo, utilizando el formalismo matricial, el análisis de estabilidad de la cavidad y del diámetro del haz en las zonas de interés como el foco en cada rama de la cavidad, las ventanas del fotorreactor y los espejos de la cavidad. Se estudió simultáneamente la variación de estos parámetros con las longitudes de las ramas. Este análisis permitió predecir los valores de estas longitudes que permiten trabajar dentro del rango de estabilidad del láser.

El análisis tipo Rigrod de las intensidades en cada rama permite establecer relaciones funcionales entre la energía del láser, la geometría de la cavidad y la absorción de la molécula de trabajo. De este análisis surgen las expresiones (25), (26) y (27) que permiten explicar cualitativamente la limitación en el rango de presiones del gas absorbente fuera del cual el láser deja de funcionar. A partir de las mediciones experimentales

de la eficiencia del láser, se determinó una presión de 10 Torr como límite de funcionamiento del mismo.

#### Referencias

- 1 - Siegman, A. E. "Lasers". Ed. Univ. Science Books, Mill Valley (1986).
- 2 - Siegman, A.E. and Townsend, S.W. "Output beam propagation and beam quality from a multimode stable-cavity laser". IEEE J. of Quantum Electron., 29,1212-1217 (1993).
- 3 - Rigrod, W.W. "Saturation effects in high-gain lasers". J. Appl. Phys. 36, 2487-2490 (1965).
- 4 - Rigrod, W.W. "Homogeneously broadened CW lasers with uniform distributed loss". IEEE J. of Quantum Electron., QE-16, 546-549 (1980).