UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA



FACULTAD DE CIENCIAS

FOTOACUSTICA APLICADA A LA CARACTERIZACION DE UN AMPLIFICADOR LASER DE COLORANTE







México, D.FACUEREND DE CONSCIAG SER CHON DECOLAR

1996

TESIS CON FALLA DE ORIGEN tesis con falla de origen



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



Vniveradad Nacional AvFn94a de Mexiço

> M. en C. Virginia Abrín Batule Jefe de la División de Estudios Profesionales de la Facultad de Ciencias Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: "Fotoacústica aplicada a la caracterización de un amplificador láser de colorante"

realizado por Ramos Ortíz Gabriel

con número de cuenta 9052277-8, pasante de la carrera de Física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

	Consejo Departamental de Física
Suplente	FIS. ESTEBAN AMANO TOYOMOTO
Suplente	DR. JOSE RUFINO OIAZ URIBE Philip
Propietario	DR. STEPHEN MUHL SAUNDERS
Propietario	DR. JORGE GARCIA MACEDO
Director de Tesis Propietario	DR. MAYO VILLAGRAN MUNIZ

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA Coordinador de Licenciatura

FACULTAD D. CIENCIAS DEPARTAMENTO DE FLSO.

Agradecimientos

Primeramente quisiera agradecer al Dr. Mayo Villagrán Muniz por todo su apoyo brindado el cual ha ido mucho más allá de la realización de esta tesis.

Por todas sus observaciones y sugerencias agradezco al comité revisor de este trabajo. Gracias al Dr. Rufino Díaz, al Físico Esteban Amano, al Dr. Stephen Muhi y al Dr. Jorge García.

Agradezco al Centro de instrumentos y muy especialmente al Laboratorio de Optica Aplicada por el acceso a sus instalaciones, así como a todos sus investigadores de quienes he aprendido algo nuevo.

De igual forma quiero agradecer a la Fundación UNAM por la beca que me otorgó para la realización de esta tesis.

Gracias a mis compañeros y amigos del Laboratorio de Optica Aplicada: Crescencio García, José Luis Sosa, Ricardo Velasco, Arturo Zaragoza, Armando González, María Orozco y Rosalba Castañeda, esta última quien me ayudó de manera importante al crear el *software* y la interfase para la interconexión de la computadora con el osciloscopio que use para todas las medidas.

Finalmente deseo mencionar a quienes a lo iargo de toda la carrera me dieron todo su apoyo y cariño. Gracias a María de los Angeies Ortiz, Lucio Ramos y Claudia González.

INDICE

Introducción

Capitulo I

Efecto fotoacústico

1.1	Introducción	3
1.2	Efecto fotoacústico como técnica experimental	4
1.3	Desarrollo de la técnica fotoacústica	5
1.4	Generación y detección de la señal fotoacústica	7
1.5	Conclusiones	9

Capitulo II

Láseres de colorante

11.1	Un poco de historia	10
11.2	Moléculas de colorantes orgánicos	11
II.2.1	Propiedades ópticas de los colorantes	13
11.3	Configuraciones de láseres de colorantes	17
11.4	Amplificadores	20
11.5	Conclusiones	23

Capitulo III

Montaje experimental

111.1	Efecto fotoacústico en colorantes orgánicos	24
111.1.1	Detección del efecto fotoacústico en colorantes	24
III.1.2	Respuesta de un piezoeléctrico	26
III.1.3	Diseño del micrófono que utiliza un plezoeléctrico PZT	27
111.1.4	Caracterización del micrófono	29
111.2	Caracterización fotoacústica de un amplificador óptico	30

III.3 Montaje experimental para la caracterización fotoacústica de ur		μn
	amplificador láser de colorante	31
111.3.1	Oscilador	32
111.3.2	Amplificador	34
111.3.3	Óptica intermedia entre oscilador y amplificador	34
111.3.3.1	Cintura del haz del oscilador dentro del amplificador	34
111.3.3.2	Región activa del amplificador	37
111.4	Conclusiones	38

Capituio IV

Resultados experimentales

IV.1	Introducción	39
IV.2	Concentración del colorante	40
IV.3	Posición de la lente cilíndrica	44
IV.4	Línea de retardo	46
IV.5	Sintonía del oscilador	48
IV.6	Ganancia del amplificador	49
IV.7	Mapeo de la región activa	54
IV.6	Disposición de energía en el amplificador	57
IV.9	Conclusiones	59

Capitulo V

Conclusiones Generales

V.1	Conclusiones Generales		60

Referencias

Introducción

Cuando un haz de luz modulado o pulsado es absorbido por un medio, parte del mismo es convertido en energía térmica. Esta producción de calor y las subsecuentes expansiones térmicas generan ondas acústicas llamadas también señales fotoacústicas (efecto fotoacústico), las cuales han sido usadas ampliamente para el estudio tanto de gases como de materia condensada.

El efecto fotoacústico recientemente se ha aplicado en la caracterización de la emisión estimulada así como en la alineación de la cavidad de un láser de colorante (1-2); el método se ha propuesto para láseres vibrónicos o cuya emisión está fuera de la región visible, donde los detectores son caros y sofisticados. Como un paso más que apunta en la dirección de esta propuesta, en la presente tesis se caracteriza acústicamente la etapa amplificadora de un láser de colorante.

La idea de detectar señales acústicas en el medio activo de un láser se basa en que, al no existir un láser 100% eficiente, parte de la energía consumida por el dispositivo es disipada en forma de calor. En términos generales, cabe esperar que un aumento de la eficiencia implique una disminución en la cantidad de energía térmica liberada. En el caso en que la energía consumida por el láser se suministre en forma modulada o pulsada, se genera una onda acústica en el medio activo, cuya amplitud, en princípio, varía en sentido inverso respecto a como lo hace la eficiencia.

El anterior principio de relacionar eficiencias con la detección de ondas acústicas ha sido aplicada a aígunos dispositivos; por ejemplo, Heinz-Gunter *et al.* (3) desarrollan una tècnica fotoacústica con la que calculan la alta reflectancia de un espejo a partir de considerar el calor generado por la luz no reflejada en la dirección de incidencia; en su dispositivo, una disminución de la reflectancia del espejo significa un aumento de calor que es detectado en forma de señal acústica. A su vez, Cahen D (4) mide la eficiencia fotovoltaica de una celda solar, al analizar la señal acústica formada en la celda, pues encuentra una proporcionalidad entre el aumento de la potencia de salida y la disminución de la señal acústica.

En cuanto a la aplicación de la detección de señales acústicas para el estudio de materiales utilizados como medios activos en láseres, lkuo Suemune et al. (5) estudian algunos

t

láseres de semiconductor. En este trabajo, los autores relacionan a la señal acústica detectada con las pérdidas ópticas internas y a partir de ellas sugieren que los umbrales de corriente, para los láseres estudiados, pueden estar por debajo de los valores *aparentes*. En este sentido, su estudio se centra sobre el comportamiento de la señal acústica para corrientes menores a la umbral, y dejan del lado la posibilidad de monitorear o caracterizar los láseres en la regiones en que se establece completamente el laseo. Por su parte, D. J. Dunstan (6), sugiere una técnica acústica para medir la eficiencia absoluta de las recombinaciones radiativas y no radiativas en un semiconductor láser; pero en este caso, sin estar implicada la actividad láser. Esto último es equivalente a lo que se ha realizado con los colorantes orgánicos, para los que es posible determinar sus eficiencias de fluorescencia aplicando técnicas acústicas. La detección de señales acústicas también ha sido utilizada para la fabricación de medidores de potencia, tal y como lo describen los trabajos de M. K. Satheeshkumar *et al.* (7) y de S. B. Peralta *et al.* (8), pero en ambos casos no se detecta la señal acústica producida en el medio activo, sino la producida en materiales absorbentes sobre los que se hace incidir la radiación de salida del láser.

En todos los trabajos antes citados lo que se busca es un apoyo en la técnica acústica para medir algunos parámetros o para estudiar fenómenos no observables ópticamente, y difieren del enfoque de Villagrán *et al.*, cuya finalidad es monitorear el funcionamiento de un láser detectando señales acústicas en el propio medio activo.

En este contexto, el sentido de esta tesis es continuar explorando el método propuesto por Villagrán *et al.* (1-2). La presente tesis, por lo tanto, es la continuación de ambos trabajos y consiste en aplicar el método para caracterizar la etapa amplificadora de un láser de colorante.

La organización de la tesis consta de cuatro capítulos. Los dos primeros capítulos son resúmenes breves sobre el efecto fotoacústico y sobre los láseres de colorante, respectivamente. En el tercer capítulo se presenta el arregio experimental de la etapa amplificadora de un láser de colorante y, finalmente, en el capítulo cuatro se discute su caracterización acústica.

Capítulo I

Efecto fotoacústico

1.1 Introducción

Cuando incide energía radiante sobre un medio no transparente a la misma, los electrones de los átomos o moléculas del medio son excitados, pasando de un estado fundamental a un estado excitado; a esta interacción radiación-materia se le conoce como absorción. Pasado un tiempo, los electrones en los estados excitados regresan a su estado original mediante decalmientos no radiativos (liberando energía térmica) o decalmientos radiativos, aunque otros procesos pueden existir, como las reacciones químicas y transferencias de energía entre moléculas o átomos. Considerando aquellos casos en que hay liberación de energía térmica, si la Incidencia de la radiación se da en forma pulsada o modulada sobre una substancia, las regiones localizadas sobre el área de incidencia sufrirán calentamiento, aumentando y disminuyendo su volumen en respuesta a la excitación no continua. Estas expansiones térmicas hacen que el calor se propague a través del medio en forma de ondas de presión (figura 1.1), a las cuales les denominamos ondas acústicas.

El efecto de generar ondas acústicas en un medio a partir de la absorción de luz fue observado por primera vez a finales del siglo pasado, cuando accidentalmente Alexander Graham Bell realizaba investigaciones acerca de su folófono, el cual consistía de un elemento transmisor y otro receptor. El transmisor modulaba un haz de luz reflejándolo con un espejo montado sobre una membrana que se activaba con la voz. El receptor enfocaba el haz modulado sobre una celda del selenio, que como se sabe, presenta una variación de resistencia eléctrica con la intensidad de la luz. Conectando la celda a un amplificador telefónico la modulación podía ser reproducida eléctricamente. Graham Bell observó el efecto fotoacústico cuando descubrió que no requería del selenio y del amplificador para poder detectar la modulación, pues incluso era posible detectar una señal audible proviníendo de un diafragma al hacerte incidir el haz modulado. También se percató de que esto era más notorio al utilizar medios absorbentes o de colores obscuros. Bell describió

con detalle sus investigaciones sobre el efecto fotoacústico, mostrando que era una consecuencia de que los medios absorbieran la luz, que en ese tiempo solía ser la luz del sol o la emitida por una lámpara de mercurio. Para detectar el efecto fotoacústico, se colocaba la muestra a analizar en una cámara que se conectaba con el oído por medio de un tubo abierto, funcionando así como un detector. En ese entonces las señales acústicas detectadas en gases eran mucho más intensas que en líquidos o sólidos, debido a la falta de técnicas de detección apropiadas. No obstante, hoy en día el efecto puede ser detectado fácilmente utilizando elementos disponibles en un laboratorio escolar (9).



Fig. 1.1 Generación del efecto fotoacústico. Las lineas continuas representan procesos radiativos y las punteadas procesos no radiativos.

1.2 Efecto fotoacústico como técnica experimental

Durante la época de Graham Bell, el efecto fotoacústico sólo pudo ser explicado completamente para el caso de los gases, y por consiguiente se logró explicarlo parcialmente para el caso de los sólidos, al considerar el hecho de que para incidencia de radiación sobre un sólido el efecto se producía al calentar la capa de gas adherida al mismo. Sin embargo, la falta de técnicas de detección del fenómeno que permitieran estudiario más profundamente, llevó a considerarlo casi como una simple curiosidad, sin ninguna utilidad práctica. No fue sino hasta que se dispuso de fuentes de luz potentes y de la electrónica necesaria, que se vislumbró la potencialidad del efecto. Hasta antes de que esto fuera posible, la información sobre las características internas de diferentes substancias había sido recabada utilizando varias técnicas, como la espectroscopía, tanto de absorción como de fluorescencia. La espectroscopía de absorción y de fluorescencia hacía tiempo que había demostrado ser una herramienta muy útil; sin embargo, ésta tenía limitaciones al analizar substancias opacas o con bajos coeficientes de absorción. En este contexto fue que se vislumbró una técnica basada en el efecto fotoacústico para eliminar las anteriores limitaciones. La técnica fotoacustica tiene la ventaja de que las señales detectadas (acústicas) son de naturaleza diferente a las de excitación (radiación), y que por otra parte, ambas pueden estar desacopladas en el tiempo, de manera que el fondo óptico generado por la radiación incidente puede ser eliminado.

1.3 Desarrollo de la técnica fotoacústica

Fue hasta la década de los treinta que al efecto fotoacústico se te encontró aplicación, como en el estudio de la absorción infrarroja en gases y en la medida de concentraciones de especies gaseosas en mezclas, ilegándose a perfeccionar la técnica y alcanzar sensibilidades de delección de partes por milión. Para finales de la década de los treinta y principios de los cuarenta aparecen analizadores gaseosos fotoacústicos y el efecto fotoacústico se comienza a emplear en el estudio de procesos de desexcitación y transferencia de energía en gases. La implementación de analizadores gaseosos fotoacústicos con fuentes convencionales de luz tuvo un importante desarrollo entre 1950 y 1970, dando lugar al más sensible cromatógrafo gaseoso y convirtiendo ai espectrófono en un versátil espectrofotómetro infrarrojo comercial. En este mismo periodo el efecto fotoacústico comenzó a ser aplicado como técnica habitual en estudios relacionados con tiempos de vida vibracionales de moléculas y procesos de desexcitación. Este vertiginoso desarrollo de las técnicas en gases a partir de los treinta, no tiene paralelo en el caso de líquídos y sólidos. Los estudios acústicos en materia condensada se mantienen inactivos casi hasta ia década de los setenta. En los setenta se emplea el efecto fotoacústico para el estudio de sólidos, además de que se emplezan a formular modelos para el efecto producido en medios condensados

cuando se utilizan fuentes de excitación continuas moduladas. Es en esta época en que la combinación de fáseres, la electrónica de amplificación y el desarrollo de los detectores acústicos dio lugar a una gran cantidad de trabajos; por su parte, la utilización de láseres pulsados y detectores piezoeléctricos permitió un salto cualitativo en el estudio de medios condensados que continúa hasta nuestros días.

De esta manera, y según la aplicación del efecto fotoacústico al estudio de diferentes problemas, es posible identificar cuatro áreas básicas de desarrollo, que son la espectroscopía fotoacústica, el estudio de procesos de desexcitación, el estudio de propiedades termoelásticas y la generación de movimientos mecánicos.

Las dos primeras áreas mencionadas son quizás las de mayor desarrollo, y han resultado ser un excelente complemento de las técnicas tradicionales de espectroscopia de absorción y de fluorescencia, dado que en este caso la técnica es esencialmente calorimétrica. En este sentido, la espectroscopía fotoacústica permite estudiar los espectros fotoacústicos de una muestra, es decir, las magnitudes de las señales acústicas producidas por la muestra al absorber diferentes longitudes de onda de excitación. Por su parte, los estudios de procesos de desexcitación se llevan al cabo midiendo los decaimientos térmicos de una muestra excitada. Esto es posible si se considera que cuando una muestra absorbe energía, existen tres caminos por los cuales puede liberar ésta para regresar a su estado base que son el calor, la luminiscencia y la fotoquímica. En el caso en que la fotoquímica no esta presente como medio de desexcitación, los decaimientos térmicos pueden aportar información sobre los procesos de relajación. Así, por ejemplo, en procesos en que hay competencia entre desexcitación lumínica y térmica, la medida de esta última permite conocer la eficiencía cuántica de fluorescencia de la muestra en forma absoluta. El éxito de estas dos áreas se debe, en parte, a que hay una relación señal/ruido grande, como consecuencia de la diferencia entre las señales de excitación (ópticas) y las detectadas (acústicas), además de estar desacopladas en el tiempo por su naturaleza intrínsecamente distinta (los procesos que dan paso a la generación de las señales acústicas son lentos en comparación con los procesos ópticos).

La tercera área de la fotoacústica es la dedicada al estudio de propiedades termoelásticas u otros parámetros físicos del medio. Dado que el efecto consiste básicamente en la generación de ondas en un medio, y que las características de las ondas dependen directamente de los parámetros del mismo, es posible medir algunos de ellos, como coeficientes de elasticidad, velocidades de difusión, temperatura, calor especifico, etc.

La cuarta área de la fotoacústica es la relacionada con el estudio de movimientos mecánicos en líquidos y la generación fotoacústica de vibraciones estructurales. Es esta quizá la que menor desarrollo cuantitativo presenta, entre las cuatro mencionadas, aunque entre sus logros se liene la medición de desplazamientos en superficies y volúmenes del orden de los nanómetros, como lo muestra el trabajo de D. P. Hand, *et al.* (10).

1.4 Generación y detección de la señal fotoacústica

Como ya se mencionó, el proceso de absorción de radiación por un medio sólido, líquido o gaseoso puede dar lugar a diversos fenómenos: lumíniscencia, reacciones químicas, procesos de transferencia de energía o generación directa del calor. La técnica fotoacústica permite censar todos aquellos procesos de desactivación de tipo térmico que ocurren por entrega de calor al medio. Existen diversas formas de generación de señales acústicas para estudiar estos procesos, pero la más común y adecuada es produciendo una expansión termoelástica del medio y con ese objeto pueden emplearse, o bien una fuente continua modulada, o bien láseres pulsados.

Existen diferencias importantes entre ambas formas de excitación, y determinar cuál de los métodos permite una mayor sensibilidad de detección depende esencialmente del tipo de experimento y de la magnitud del ruido. Ambas formas han sido empleadas en muchos trabajos, mostrando una atta sensibilidad.

En el caso de excitación con láseres pulsados, el pulso láser es generalmente menor que 1 µs y la distancia de propagación acústica durante el tiempo de excitación es típicamente mucho menor que las cimensiones de la muestra. De este modo la forma del pulso es, en muchos casos, independiente de las reflexiones en los contomos y la muestra puede ser tratada como de

dimensión infinita. En el caso de la fotoacústica convencional (la que no utiliza láseres pulsados), la frecuencia de modulación es típicamente de 10 Hz a 1 Khz y la distancia de propagación acústica durante un período es, en general, mucho mayor que el tamaño de la celda. En estos casos resulta importante determinar los modos de resonancia de la celda y relacionarlos correctamente con el haz de excitación, siendo conveniente en muchas aplicaciones emplear celdas resonantes.

En cuanto a la forma de detección, puede ser de dos tipos: directa o indirecta. En la forma indirecta, el calor difundido por la muestra es absorbido por un medio gaseoso adyacente a la misma, generándose ondas acústicas en dicho gas, que se propagan hasta un detector. El detector es en general un transductor, que para estos casos suele ser un micrófono.

En la detección directa, el transductor se encuentra en contacto con la muestra, sin ninguna interfase adicional. Habitualmente se emplean detectores piezoeléctricos cerámicos, o películas de fluoruro de polivinilo o de polímeros semejantes. La detección indirecta puede resultar adecuada para estudiar absorción en gases, donde la interfase gaseosa es la misma muestra, pero en medios condensados es sumamente ineficiente, debido a que la transmisión acústica entre la muestra y el transductor es muy baja (1E-5), por efecto del mal acoplamiento de impedancias acústicas entre los medios. En estos casos, la detección directa permite un mejor acoplamiento de impedancias, obteniéndose eficiencias de transmisión de hasta 0.9 en sólidos y del orden de 0.2 en líquidos.

Según las fuentes de excitación empleadas, podemos resumir las características de la fotoacústica, tanto de la convencional como la que utiliza láseres pulsados: la primera usa lámparas de arco o láseres continuos; la detección de la fotoacústica convencional implica transductores de baja frecuencia (micrófonos) y detección por amarre de fase (*lock-in*) a frecuencias menores de 1 KHz. A su vez, en la fotoacústica de láseres pulsados, los transductores son de alta frecuencia (piezoeléctricos) y la detección se lleva a cabo con promediadores *Boxcar* o registradores de transitorios, siendo baja la eficiencia en la generación de la señal acústica baja para el primer caso y alta para el segundo. En cuanto a los efectos de difusión térmica,

calentamiento de la muestra y condiciones de contorno acústicas, en la fotoacústica convencional suelen ser importantes, no así para el caso de la fotoacústica que utiliza láseres pulsados.

1.5 Conclusiones

En este capítulo se ha descrito el efecto fotoacústico y se ha repasado rápidamente su historia, así como su generación y detección para aprovecharlo como una técnica experimental.

Capitulo II Láseres de Colorante

II.1 Un poco de historia

Casi simultáneamente con la invención del láser, los científicos se plantearon la pregunta de si era posible contar con un iáser que pudiese ser sintonizado sobre un rango amplio de frecuencias. La aparición de los láseres de colorante ofreció, por primera vez, la oportunidad de tener emisión estimuiada en forma continua desde el cercano infrarrojo hasta el ultravioleta.

En 1966 se obtuvo por primera vez emisión estimulada en un compuesto orgánico. Poco después se descubriría que cambiando los solventes de los colorantes era posible sintonizar un láser sobre un rango de 26 nm (11). Un paso importante se dio cuando se introdujo una rejilla de difracción en el lugar de uno de los espejos en las cavidades, a fin de obtener anchos espectrales desde 6 hasta 0.06 nm y sintonía continua en un rango de 45 nm (12). El desarrollo de lámparas con la suficiente intensidad para excitar a los colorantes en forma conveniente permitió operarios en forma pulsada y con buenas cantidades de energía láser. Al principio existía la creencia de que los láseres de colorante no podían ser operados en forma continua debido a las pérdidas asociadas con la acumulación de electrones en estados tripletes (metaestables). Sin embargo, la utilización de oxígeno como un atenuante de estados (*triplet-quenching*) demostró que la operación continua de los láseres de colorante era posible, aí menos utilizando Rodamina 6G disuelta en metanol (13); otras técnicas de *quenching* y la excitación con láseres hicieron de los láseres de colorante continuos una realidad (14).

Por otra parte, el ancho espectro de fluorescencia de los colorantes permitió la producción de pulsos cortos. El primer intento por producir pulsos cortos se realizó excitando una solución de colorante con un tren de pulsos amarrados (*mode-locked pulse train*) producidos con un láser de estado sólido. El primer pulso con una duración menor a 1 ps se generó con un láser de colorante que usaba amarre pasivo de modos. Se han desarrollado además técnicas para producir pulsos de unos cuantos femtosegundos obteniéndose grandes potencias usando etapas amplificadoras.

Así, debido a sus características, los colorantes utilizados como medios activos en láseres han sido de gran interés desde su aparición a finales de los 60. Ellos pueden ser utilizados en su fase líquida, sólida o gaseosa; su concentración, y en consecuencia su absorción y ganancia, es fácilmente controlable, además de ser sintonizables sobre un amplio intervalo de longitudes de onda, cubriendo desde el infrarrojo hasta el ultravioleta con pulsos de gran magnitud. En su fase líquida son especialmente útiles dada la facilidad para hacerlos circular en las cavidades ópticas, evitando daños por excesos de calentamiento, sin contar con que son baratos sí se les compara con otros medios activos, se les puede utilizar en forma continua o pulsada, y por si esto fuera poco, con ellos es posible generar pulsos ultracortos.

II.2 Moléculas de colorantes orgánicos

Los colorantes orgánicos son substancias que tienen bandas anchas de absorción desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano. Estos compuestos tienen un sistema extendido de enlaces conjugados (alternando enlaces dobles y simples) y son demasiado complejos para derivar su absorción utilizando mecánica cuántica, aunque existen modelos simplificados los cuales han sido capaces de explicar muchas observaciones experimentales.





П

Los niveles energéticos de una molécula de colorante orgánico son mostrados en la figura 2.1. Las moléculas no excitadas residen en su eslado base, So. En el caso de que radiación, ya sea de un láser o la emitida por una lámpara, incida sobre las moléculas, éstas la absorberán y pasarán al primer estado excitado, el singulete S1, que térmicamente decae hasta el estado vibrónico más bajo del mismo nivel, en un tiempo del orden de los picosegundos; en este estado pueden ocurrir varios procesos. La radiación que originalmente excitó a las moléculas puede ser absorbida nuevamente y llevar a las moléculas a estados singuletes más altos, Sn, de donde decaen por relajaciones térmicas nuevamente hacia el estado S1, en unos cuantos picosegundos. La población de moléculas en S1 puede regresar a níveles vibrónicos de S0 mediante procesos radiativos, siendo los tiempos de vida media (lifelime) de uno a ocho nanosegundos, para después alcanzar el estado base con rápidos decaimientos térmicos. El proceso radiativo S1----S0 es el responsable de la emisión espontánea, conocida como fluorescencia, y de la emisión estimulada en los láseres de colorante, que debido a los largos tiempos de vida media pueden aportar ganancias mucho mayores que en el caso de moléculas de láseres en estado sólido; sin embargo, hay procesos no radiativos que compilen con los decalmientos radiativos reduciendo así la eficiencia de fluorescencia o de emisión estimulada. Uno de ellos es el que causa relajaciones directamente hasta el estado base, conocido como conversión interna (internal conversion), y otro, conocido como entrecruzamiento de estados (intersystem crossing), es el responsable de ilevar a las moléculas hasta estados tripletes. La población de moléculas en el primer estado triplete T_1 experimenta un decaimiento radiativo muy tento hacia el estado base con tiempos del orden de los microsegundos, que se conoce como fosforescencia.

De la anterior discusión de las propiedades espectroscópicas de los colorantes, parece lógico concluir que hay dos posibilidades para obtener ernisión taser utilizando tales substancias: una que aprovecha la emisión de fluorescencia y otra que lo hace con la fosforescencia. A primera vista los largos tiempos de vida media de los estados tripletes hacen muy atractiva a la fosforescencia. Sin embargo, debido a que las transiciones hacia estos estados son altamente

prohibidas, se requiere una gran concentración de ellos para obtener un factor de amplificación que compense las pérdidas en una cavidad óptica. De hecho, para muchos colorantes esta concentración de especies serla más alta que la solubilidad de los mismos en cualquier solvente. Por esta razón no se ha reportado emisión láser usando la fosforescencia de ios colorantes orgánicos.

Por otra parte, en la banda de fluorescencia son permitidas las transiciones desde el nivel vibrónico más bajo del primer singulete excitado, hacia niveles vibrónicos altos del estado base, lo cual da como resultado factores de amplificación grandes inclusive a bajas concentraciones. La principal complicación para este sistema es la existencia del primer estado triplete. Los decaimientos desde los estados singuletes hacia estados tripletes pueden ser suficientes para reducir la eficiencia cuántica de fluorescencia de la especie. Esto tiene dos consecuencias: por una parte reduce la población del estado singulete, y en consecuencia el factor de amplificación; y por otra, incrementa las pérdidas que se presentan por absorciones del tipo triplete-triplete. Esta población de estados tripletes es un inconveniente cuando se desea obtener inversión de población entre el primer estado singulete y el estado base; sin embargo, los tripletes pueden ser ignorados si los tiempos de excitación de las moléculas de colorante son rápidos comparados con los procesos involucrados en el poblamiento de los estados tripletes (15).

II.2.1 Propiedades ópticas de los colorantes

En los párrafos anteriores se ha mencionado que los niveles electrónicos de una molécula de colorante son en realidad un continuo de estados vibro-rotacionales. Para discutir las propiedades ópticas de estas bandas continuas de energía se sigue el tratamiento de C. V. Shank (16), que considera el caso en que la población de estados tripletes puede ser ignorada, así como la influencia de otros niveles diferentes al estado base y el primer estado singulete excitado. En la figura 2.2 se esquematizan los estados S₀ y S₁ los cuales tienen un ancho Δv y están separados por una energía hv_0 . Se considera el caso en que la radiación de excitación tiene una frecuencia v_p y ia emisión de los niveles excitados tiene una frecuencia v_p siendo la termalización mucho



Fig. 2.2 Esquema de los singuletes ensanchados que intervienen en la ganancia óptica de los colorantes orgánicos.

más rápida que los tiempos de vida media; en realidad, para los colorantes la primera es del orden de los picosegundos, mientras que los segundos son del orden de los nanosegundos. Así, una vez que se ha dado la excitación y que los niveles están termalizados con poblaciones N₀ y N₁, los electrones se distribuyen con energias ɛ, de acuerdo con la función de distribución $\eta_i(\varepsilon_i)$. Bajo la condición de una rápida termalización la función de distribución puede expresarse por una distribución de Boltzmann, dada por

$$\eta_i(\varepsilon_i) = C_{ig_i}(\varepsilon_i) \exp(-\varepsilon_i/kT)$$
(2.1)

siendo $g_i(e_i)$ las degeneraciones de los niveles y C_i el factor de normalización, de manera que la población de los niveles se puede expresar como

$$N_{i} = \left\{ \eta_{i}(\varepsilon_{i}) d\varepsilon \right.$$
(2.2)

Para un sistema de dos niveles energéticos discretos el coeficiente de absorción es:

$$k_{v} = \frac{-1}{I_{v}} \frac{dI_{v}}{dx} = \frac{hvn}{c} (B_{01}N_{0} - B_{10}N_{1})$$
(2.3)

donde I_{v} es la intensidad de radiación a la frecuencia v (propagándose en la dirección x), n es el índice de refracción, y B₀₁, B₁₀ son los coeficientes de Einstein para la emisión estimulada y la absorción. En tales sistemas no puede existir una absorción negativa (ganancia) o acción láser bajo la excitación en el estado estacionario, a menos de que se invierta la población por algún medio, de manera que N₁>N₀. Esto se logra utilizando niveles energéticos adicionales, como en el caso de tres niveles o cuatro. Sin embargo, para el caso de dos niveles no discretos, como lo son

los correspondientes a las moléculas de colorantes, se prueba cómo el mismo ancho de los niveles hace posible la existencia de ganancia. Para ver esto, la ecuación (2.3) se utiliza para el caso de dos niveles de una molécula de colorante, reescribiéndola en términos de ganancia a la frecuencia v

$$\alpha(v) = (N_1 \sigma_e(v) - N_0 \sigma_a(v)) = \sigma_e(v) (N_1 - (\sigma_e(v)/\sigma_e(v))N_0)$$
(2.4)

en donde se han definido las secciones transversales de emisión y absorción en términos de los coeficientes de Einstein:

$$\sigma_{e}(v) = (hvn/c)B_{10}(v)$$
 (2.5)

$$\sigma_a(v) = (hvn/c)B_{01}(v)$$
 (2.6)

De la relación (2.4) se deduce que la condición para que exista ganancia en el medio es

$$N_1/N_0 > \sigma_a(v)/\sigma_e(v) \tag{2.7}$$

Para expresar la última desigualdad en términos únicamente de frecuencia, recurrimos al hecho de que las secciones transversales de emisión y absorción se pueden escribir en términos de las funciones de distribución para los electrones (17), como sigue

$$\sigma_{\epsilon}(\mathbf{v}) = \int \sigma_{\epsilon}(\varepsilon_{1}, \mathbf{v}) \eta(\varepsilon_{1}) d\varepsilon_{1}$$
(2.8)

$$\sigma_{\star}(v) = \int \sigma_{\star}(\varepsilon_{0}, v) \eta(\varepsilon_{0}) d\varepsilon_{0}$$
(2.9)

En la ecuación (2.1) Co=C1; por otra parte, relacionando las transiciones en la forma

$$\sigma_{e}(\varepsilon_{1}, v)g_{1}(\varepsilon_{1}) = \sigma_{a}(\varepsilon_{0}, v)g_{0}(\varepsilon_{0})$$
(2.10)

en donde

 $\varepsilon_1 = \varepsilon_0 + h(v - v_0) \tag{2.11}$

y usando las ecuaciones (2.1), (2.10), (2.11) y (2.8) se tiene que

$$\sigma_{a}(v)/\sigma_{e}(v) = \exp(-h(v_{0} - v)/kT)$$
(2.12)

pero de la última relación y (2.7) se llega finalmente a que

$$N_0/N_1 > \exp(-h(v_0 - v)/kT)$$
 (2.13)

De lo anterior se observa que si v es mayor o igual que v_0 , la condición para que exista ganancia es de que haya una inversión neta de población entre los niveles 0 y 1. Sin embargo, para el caso en que $v < v_0$, la amplificación puede ocurrir inclusive si no existe una inversión neta de población. Esta es una característica que distingue a los sistemas de dos niveles energéticos ensanchados de aquellos que son discretos.

A fin de obtener la ganancia bajo la condición de una intensidad de bombeo I_p y una frecuencia v_p , se escribe una ecuación de la absorción y emisión de fotones entre dos niveles ensanchados

$$N_0 \sigma_a(v_p) |_p = N_1 (1/\tau + \sigma_e(v)) |_p$$
(2.14)

siendo N = N₀ + N₁ y τ la vida media de los estados que decaen por emisión espontánea. Resolviendo para N₁ se tiene que

$$\frac{N_{i}}{N} = \frac{l}{\left[1/\sigma_{a}(v_{p})\tau I_{p}\right] + 1 + \exp[h(v_{0} - v_{p})/kT]}$$
(2.15)

De la última relación se observa claramente que a fin de tener una población grande en el nivel 1, se requiere que $v_p > v_0$. Finalmente, al substituir (2.15) en (2.4) se llega a una expresión de la ganancia en función de la frecuencia

$$\alpha(\nu) = \sigma_{e}(\nu) N \left[\frac{1 + \exp[-h(\nu_{o} - \nu)/kT]}{\left\{ 1/\left[\sigma_{e}(\nu_{p})\tau I_{p}\right]\right\} + 1 + \exp[h(\nu_{o} - \nu_{p})/kT]} - \exp[-h(\nu_{u} - \nu)/kT] \right]$$
(2.16)

El ensanchamiento de los niveles es de suma importancia para el valor de la ganancia. Si por ejemplo, $h\Delta v \ll kT$, el sistema se reduce a un sistema de dos niveles discretos y por lo tanto no hay ganancia.

II.3 Configuraciones de láseres de colorantes

Una gran variedad de fuentes de excitación son posibles con los láseres de colorante en que las soluciones de los mismos facilitan el diseño para cumplir con requerimientos espaciales o geométricos de excitación. La coherencia espacial y alta potencia de algunos láseres los hacen ideales para ser utilizados como fuentes de excitación. Sin embargo, comparados con algunas lámparas de excitación, los láseres suelen ser caros, sin contar que una lámpara puede cubrir un amplio rango espectral de excitación, cosa que el láser sólo puede hacer en el rango de su emisión. La utilización de una lámpara o un láser en la configuración de un láser de colorante depende, en última instancia, de las necesidades que cubrirá. Así, por ejemplo, los láseres de colorante operados en forma continua generalmente usan un láser como fuente de excilación; en el caso de operarlo en forma pulsada se utilizan lámparas para producir pulsos largos, mientras que para producir pulsos cortos se usan láseres.

Por otra parte la gran ganancia que presentan algunos colorantes hace posible la acción láser con cavidades ópticas muy sencillas. En el caso de una cavidad óptica que produce emisión estimulada sobre muchas longitudes de onda, el proceso toma lugar desde el primer singulete excitado (en su estado vibrorrotacional más bajo) hasta a cualquiera de los niveles vibrorrotacionales en el estado base, uno de los cuales puede ser favorecido introduciendo en la cavidad un elemento discriminador de longitudes de onda.

En general, ias cavidades de los láseres de colorante se pueden dividir en dos categorías: aquellas que funcionan con cinturas de haz intrínsecas y aquellas que en intracavidad expanden el haz. Las correspondientes a la primera categoría son las más simples, pues consisten básicamente de los elementos espejo-rejilla de difracción, como el montaje Littrow, en que la rejilla de difracción sintoniza a la cavidad difractando la longitud de onda deseada sobre la misma cavidad, como se muestra en la figura 2.3a. Para este arreglo, la introducción de etalones disminuye el ancho de la línea emitida, y su ventaja radica en que es fácil de alinear, los elementos se disponen comercialmente y las eficiencias de conversión son mayores al 20%; una de sus desventajas es que dentro de la cavidad hay altas densidades de energía que pueden dañar a la rejilla o a los recubrimientos de los etalones; otra desventaja, en el caso en que la

cavidad contenga etalones, es de que estos introducen pérdidas. Una segunda posibilidad de montar a la rejilla en estas cavidades, es a incidencia rasante, que aprovecha la divergencia natural del haz para iluminar una área mayor de la misma, sintonizando la cavidad al rotar un espejo que refleja una de las longitudes de onda difractadas, como se ve en la figura 2.3b. Dado que en este tipo de arreglo el área iluminada sobre la rejilla es mayor, la línea emitida es más angosta. Para entenderlo, basta recordar la relación del poder de resolución cromático de una rejilla de difracción bajo la condición de autocolimación (en la cual los ángulos de incidencia y difractados están del mismo lado de la normal de la rejilla) que esta dada por (18):

$$R = (2Na/\lambda) sen \theta_i$$
 (2.17)

en donde N es el número de surcos, a su ancho y θ_l es el ángulo de incidencia. De ella se observa que el iluminar un área mayor de la rejilla de difracción equivale a un mayor número N de surcos, y por lo tanto, a una mayor resolución cromática. La ventaja de estos arregios consiste en que no es necesario utilizar elementos intracavidad para obtener líneas angostas (aunque se les puede usar si se desea disminuir aún más el ancho de las líneas), siendo su alineación muy soncilla; sin embargo, su eficiencia de conversión es pequeña, generalmente no mayor al 5%.



Fig. 2.3. Configuraciones básicas de cavidades para láseres de colorantes a) littrow, b) incidencia rasante, c) y d) expansión Intracavidad. R.D. rejilla de difracción; Et. etalones; C celda; E espejo; S.T. sistema telescópico.

Para la segunda categoría de cavidades se busca disminuir los anchos de las líneas emitidas haciendo incidir sobre la rejilla un haz expandido, como lo muestran las figuras 2.3c y 2.3d. Las expansiones en dos dimensiones se logran con la ayuda de telescopios transmisores o reflectores, evitando así dañar los elementos de la cavidad por altas concentraciones de energia. Los etalones pueden utilizarse incrustándolos entre los expansores y la rejilla. Entre las desventajas que presentan estas configuraciones se tiene que el tamaño de los elementos es grande, comparado con aquellos en que no se expande el haz, por lo cual el tamaño de las cavidades no es compacto, además de que la introducción de los expansores dificulta un poco la alineación. Otro método para expandir los haces consiste en utilizar prismas en vez de telescopios, que tienen la ventaja de ser más compactos que los telescopios, la expansión en una sola dirmensión facilita su alineación, pudiéndose usar uno o varios de ellos.

Para tos casos anteriores es útil anticipar el orden del ancho espectral del haz que sale de la cavidad. Para una rejilla en el caso de autocolimación su ecuación es

$$m\lambda = 2 \operatorname{asen} \theta_i$$
 (2.18)

en donde m es el orden. Si el haz tiene una divergencia de $\Delta \theta$, entonces de (2.18) se deduce que el ancho espectral sería del siguiente orden

$$\Delta \lambda = 2 cos \Theta \Delta \Theta / m$$
 (2.19)

Las anteriores configuraciones tienen la característica común de que los haces abandonan la cavidad vía un espejo de salida, el medio activo (colorante) está contenido dentro de una celda de longitud L y la radiación de excitación se presupone transversal al haz producido. Aunque estas no son las únicas cavidades que se pueden implementar, son las únicas que se tratan con una breve explicación por ser las de interés para la presente tesis. Baste decir que otros arregios existen, como aquellos que requieren excitación longitudinal, cavidades de anillo (ring dyes lasers) o las correspondientes a la generación de pulsos cortos.

II.4 Amplificadores

Muchas veces es deseable tener láseres con anchos de banda angostos. Como se ha visto en la sección anterior, algunos sistemas intracavidad (o extracavidad) pueden implementarse para lograr líneas angostas de emisión en un láser, los cuales siempre reducen la energía de salida. En otras ocasiones se busca enfocar un láser para obtener la máxima densidad de potencia posible en el foco, o propagar el haz sin distorsiones, de manera que un parámetro que limita estas posibilidades es la distribución espacial de irradiancia, por eso es costumbre operar los láseres en el modo transversal más bajo, lo cual implica el control sobre las aberturas, ya sea internas o externas, que va en detrimento de la energía de salida. Ya sea que los requerimientos en el diseño de un láser impliquen anchos de banda angostos; control sobre la distribución de la irradiancia o simplemente altas energías, la opción es un sistema oscilador-amplificador. En tal sistema, el control sobre el ancho de banda y modos de oscilación pueden llevarse a cabo en la cavidad del oscilador o en la región pasiva existente entre esta y la etapa del amplificador, de manera que cualquier reducción en la energía puede ser compensada al pasar el haz de salida del oscilador por la etapa amplificadora.

La idea básica de un amplificador es la de excitar un medio para que este presente una ganancia para una longitud de onda dada. En el caso de láseres de colorante, la radiación de excitación puede ser transversal o longitudinal (referida a la dirección de la radiación a ser amplificada). Existen algunas desventajas de la excitación transversal sobre la longitudinal, como lo son la mayor cantidad de emisión espontánea amplificada (ASE), la mayor divergencia del haz de salida (19) y la dificultad para empalmar espacialmente la radiación de excitación con la radiación a ser amplificada. No obstante este hecho, la siguiente descripción es sobre amplificadores de colorantes excitados transversalmente, por ser los de interés para el presente trabajo. Ver la figura 2.4.



Fig. 2.4 Sistema oscilador-amplificador de excitación transversal. losc y la son las intensidades de los haces de salida del oscilador y amplificador respectivamente.

La siguiente descripción para una etapa amplificadora de láser de colorante la presenta A. A. Hnilo et al (20-21) para el caso en que la excitación transversal pulsada crea una región activa cilíndrica con targo L y radio r (r<<L). Si l_s(x.t) es la intensidad del haz de salida del oscilador, entonces la amplificación está dada por

$$dI_{g}/dt = I_{g}(x,t) \left(\sigma_{e} N_{1}(x,t) - \sigma_{a} N_{0}(x,t) \right)$$
(2.20)

en donde $\sigma_e y \sigma_a$ son las secciones transversales de emisión y absorción para la longitud de onda del láser. N₀ y N₁ son las densidades de población de los estados S₀ y S₁ respectivamente. Se ha supuesto que los pulsos son del orden de los nanosegundos, pudiéndose despreciar los estados tripletes:

$$N_0(x,t) + N_1(x,t) = N$$
 (2.21)

siendo N la densidad de moléculas de colorante.

La energía que puede ser almacenada en un amplificador está limitada por el ASE generado, de manera que es necesario considerar tanto el ASE propagándose en la misma dirección de l_s como el que se propaga en sentido contrario, denotados por l*(x,t) e f-(x,t), respectivamente. El ASE propagándose en la dirección positiva está dada por

$$dI^{(x,t)}/dx = \sigma_{pt}N_{1}(x,t)I^{(x,t)} + N_{1}(x,t)\phi < g > T$$
(2.22)

en que σ_{pr} es la sección transversal de emisión promedio para las diferentes longitudes de onda. T es el tiempo de relajación de la fluorescencia, ϕ es la integral del espectro de fluorescencia sobre la región del espectro del ASE normalizada a la eficiencia cuántica de fluorescencia (20) y <g> es un parámetro de integración (20-21). En el lado derecho de la igualdad de (2.22) el primer término es la contribución de la emisión estimulada y el segundo puede ser interpretado como una fuente de emisión espontánea. La expresión correspondiente al ASE viajando en dirección negativa es totalmente simétrica a (2.22).

Por su parte, la evolución temporal de la inversión de población esta dada por

$$dN_1(x,t)/dt = w(t)N_0(x,t) - N_1(x,t)/T - N_1(x,t)\sigma_{pr}(l^+(x,t) + l^-(x,t)) - N_1(x,t)\sigma_{els}(x,t)$$
(2.23)

donde w(t) es la razón de excitación (22) definida como w(t)= $\sigma_{01}I_p$ siendo Ip el flujo de fotones de excitación (fotones/cm²s).

Las anteriores ecuaciones definen al amplificador. Para obtener una expresión para la amplificación de la procedemos de la siguiente forma: primero se integra (2.22):

$$\mathbf{I}^{*}(\mathbf{x},t) = \mathbf{I}_{o} \exp\left[\int_{0}^{x} \mathbf{N}_{t}(\mathbf{x}^{\prime},t)\sigma d\mathbf{x}^{\prime}\right] - \mathbf{I}_{o}$$
(2.24)

con lo=<g> ϕ/σ_{pr} T. Una expresión para N₁(x) puede obtenerse de (2.23) (se considera el estado estacionario, es decir, dN₁/dt = 0), que al ser substituída en (2.20) se llega a que

$$\frac{dI_{*}(x)}{dx} = \frac{I_{*}(x)\sigma_{*}wN}{w + I/T + c\sigma_{*}(I^{*} + I^{*}) + \sigma_{*}I_{*}}$$
(2.25)

tomando $c=\sigma_{of}/\sigma_e$. Por definición la ganancia es

$$G(x) = \frac{I_{1}(x)}{I_{1}(0)} = \exp\left[\int_{0}^{x} N_{1}(x')\sigma_{1}dx'\right]$$
(2.26)

en donde $I_s(0)$ es el láser a ser amplificado antes de entrar al amplificador. De (2.24) y (2.26) en (2.25) se llega a una expresión, que al ser integrada da como resultado la amplificación de I_s al abandonar el amplificador

$$la = l_s(L) = l_s(0) + wNL \cdot ((w+1/T)/\sigma_e) lnG - 2lo(G^c - clnG - 1)$$
(2.27)

La relación de ganancia de la ecuación (2.26) tiene una dependencia temporal, pues la excitación y el haz de entrada también lo hacen. El valor real de que se podrla medir serla

$$\mathbf{I} = \frac{\int \mathbf{I}_{*}(\mathbf{L}, t) dt}{\int \mathbf{I}_{*}(\mathbf{0}, t) dt}$$
(2.28)

que denota la ganancia en energía para diferenciarla de la ganancia instantánea G.

II.5 Conclusiones

En este capitulo se ha revisado muy brevemente las principales características de las moléculas de colorantes usados como medios activos en láseres y de estos últimos se han descrito sus configuraciones básicas. Se han escrito una serie de ecuaciones que determinan el funcionamiento de un amplificador láser de colorante, cuya solución numérica (realizada por los autores citados) sirve de base para la discusión de los resultados del capítulo cuatro.

Capitulo III

Montaje Experimental

En este capítulo se presenta la detección del efecto fotoacústico en colorantes orgánicos y cómo se aplica a la caracterización de la etapa amplificadora de un láser de colorante, cuyo método es básicamente el mismo que el utilizado por M. Villagrán-M. et al. (1-2) para la alineación y caracterización fotoacústica de una cavidad óptica.

III.1 Efecto fotoacústico en colorantes orgánicos

Se mencionó en el primer capítulo que la absorción de radiación pulsada o modulada por parte de un medio genera expansiones y compresiones, que al propagarse por el medio forman una onda mecánica, llamada onda acústica. Este efecto fotoacústico puede ocurrír al utilizar como medio absorbente un colorante orgánico. En el capítulo II se vio que las moléculas excitadas decaen a su estado base por procesos radiativos y no radiativos; dado que para los colorantes la eficiencia cuántica de fluorescencia nunca es del 100%, parte de la energía absorbida se libera en el medio en forma de procesos no radiativos, es decir, en forma de calor, lo cual hace posible el estudio de dichas substancias detectando la señal acústica generada, tal y como lo hace V.N. Raí (23) al obtener el espectro fotoacústico de los colorantes rodamina B y rodamina 6G.

III.1.1 Detección de efecto fotoacústico en colorantes

El esquema básico de la detección del efecto fotoacústico se presenta en la figura 3.1. Como se mencionó en el capítulo I, la fuente de excitación puede ser una lámpara o un láser, con la condición de que la radiación incida en la muestra en forma modulada o puisada.



Fig. 3.1 Esquema general de la detección fotoacústica.

Para detectar las señales acústicas generadas se usan transductores, los cuales se encargan de convertirlas en señales eléctricas para su procesamiento o visualización en equipo electrónico. En el caso de los colorantes, la detección del efecto fotoacústico puede ser de dos maneras: en la primera un micrófono detecta las señales acústicas generadas en un gas que rodea al colorante (23); en la segunda, un piezoeléctrico detecta directamente la señal acústica generada en el colorante (1-2). Cabe destacar que en primer caso, el esquema experimental para la detección se basa en el uso de una lámpara (como fuente de excitación) y un micrófono de electrete en una celda fotoacústica, en tanto que para el segundo caso las fuentes de excitación son láseres pulsados y los detectores son cristales piezoeléctricos. El contacto directo del piezoeléctrico con el medio posee un grado de mayor sensibilidad, optimizándose ta alta relación señal/ruido, lo cuai permite utilizar electrónica simple para el procesamiento de la señal, que en el caso de la combinación lámpara-micrófono hace indispensable el uso de electrónica más compleja, como las técnicas de lock-in. La razón de esto es el acoplamiento de impedancias acústicas entre los medios. La impedancia acústica, definida como el producto de la densidad y la velocidad de propagación para un medio (24), va desde 107 hasta 108 Kg m-2 s-1 para los sólidos, siendo para los líquidos un orden de magnitud menor y para ja mayoría de los gases del orden de 500 Kg m-2 s-1. De esta forma, para una onda acústica que incide normalmente en una Interfase de dos medios, el coeficiente de transmisión, definido como la razón de la amplitud de la onda acústica transmitida a la incidente, esta dado por (24):

$$\alpha_t = (4R_1R_2)/(R_1 + R_2)^2 \tag{3.1}$$

en donde R_i es la impedancia del medio i, teniendo por resultado que con detectores piezoeléctricos las eficiencias son de hasta 0.9 para sólidos y del orden de 0.2 para líquidos.

En la etapa amplificadora del láser de colorante que se desea estudiar fotoacústicamente en este trabajo, el colorante está en su fase líquida (disuelto en alcohol) por lo que es apropiado (debido al acoplamiento de Impedancias) detectar las ondas acústicas con la ayuda de un piezoeléctrico.

III.1.2 Respuesta de un piezoeléctrico

Para entender cómo se detectan las señales acústicas con un plezoeléctrico, es conveniente representario con un circuito eléctrico equivalente (25). En la figura 3.2 se representa a un plezoeléctrico sobre el cual incide una onda acústica σ_1 , la cual ejerce una fuerza $F=\pi d^2 \sigma_1$, apareciendo, por consecuencia, un voltaje Ve entre sus extremos. En la misma figura se muestra que el voltaje en el plezoeléctrico aparece a través de una impedancia Ze, y ambos están dados por:

$$Ve = (\pi d^2 \sigma N/Zoc_0 \omega) \log (L\omega/2v)$$
(3.2)

$$Ze = (1/ic_0\omega) (1 - (2N^2/Zoc_0\omega) tg (L\omega/2v))$$
(3.3)

en donde ω es la frecuencia angular de oscilación del piezoeléctrico; v es la velocidad del sonido en el medio ; d, es el radio del cilindro, L la longitud del mismo, en tanto que N, c₀ y Zo son constantes que dependen del material con el cual está hecho el piezoeléctrico.



Fig. 3.2 a) Transductor piezoeléctrico b) circuito eléctrico equivalente.

En la ecuación (3.2) se muestra que la tensión Ve se hace infinita (resonancia) cuando la tongitud del cristal L es un múltiplo impar de $\lambda/2$ en donde λ es la longitud de onda de la señal acústica. A su vez, la impedancia Ze también se hace infinita en la resonancia. En el caso de que un instrumento de medición, con impedancia Z_L, se conecte a los extremos del piezoeléctrico, el voltaje detectado será

$$V_{L} = (Z_{L} \vee e)/(Z_{L} + Ze)$$
(3.4)

en condiciones normales, mientras que cerca de la resonancia

$$\log (L\omega/2v) >> (Z_0/2N^2) (1 + \omega^2 c_0 (Z_1)^2)^{1/2}$$
(3.5)

y por lo tanto

$$V_{L} = (-i\pi\omega d^{2}\sigma_{1}c_{0}Z_{L})/2N$$
(3.6)

es decir, el voltaje de carga obtenido cerca de las condiciones de resonancia del cristal es el máximo posible para una carga finita Z_L .

III.1.3 Diseño del micrófono que utiliza un piezoeléctrico PZT

Para que el plezoeléctrico sea utilizado como detector, es necesario diseñar una estructura práctica para un montaje experimental. En el experimento que nos ocupa, un diseño apropiado es

el ideado por Patel y Tam (26). Sobre la base de este modelo se construyó el dispositivo de la figura 3.3, que de aquí en adelante llamaremos micrófono.



Fig. 3.3 Diseño del micrófono con un transductor PZT.

Este micrófono contiene un piezoeléctrico cilíndrico del tipo PZT (Pb-Zr-Tí) de 5 mm de diámetro por 4 mm de ancho, pulldo y aluminizado en ambas caras. El piezoeléctrico se encuentra firmemente montado dentro de un cuerpo de acero inoxidable; una de sus caras aluminizadas se acopla acústicamente con una fina capa de grasa a la cara Interior de la carcaza, en tanto que la otra cara se encuentra en contacto con un disco de plomo, que a su vez está en contacto con un disco de cobre sobre el cual un resorte ejerce fuerza. La finalidad del disco de plomo es reducir las reflexiones acústicas en el propio cristal. Para la polaridad del PZT se considera tierra a la cara que está en contacto con la carcaza, mientras que la otra cara es el vivo. Ambas polaridades están en contacto eléctrico con las terminales respectivas de un conector BNC, el cual permite enviar la señal eléctrica a un osciloscopio para su visualización. Este diseño de micrófono hace posible el contacto directo con la muestra, o bien pegándolo con grasa a la ceida o sustrato que contiene la muestra a estudiar. En cuanto las Impedancias, las del PZT y del acero inoxidable son

aproximadamente las mismas, de modo que las pérdidas por absorción son despreciables, teniéndose la ventaja de que la carcaza de acero aísla de ruidos eléctricos al PZT y sus conexiones. Quizá lo más importante de la propuesta de este micrófono para el tipo de aplicación que se busca en este trabajo, es su bajo costo, pues el PZT puede ser inclusive del tipo que contienen los *encendedores de cocina*, uno de los cuales fue probado con una carcaza en mal estado, obteniéndose señales no muy diferentes a las detectadas con un PZT fabricado para el propósito.

III.1.4 Caracterización del micrófono

Para saber cual es la amplitud de la señal eléctrica que entrega el micrófono para diferentes presiones ejercidas por una onda acústica, se hace incidir sobre el micrófono un haz láser enfocado. La lente que enfoca el haz es cilíndrica. La razón de la tente cilíndrica es que en la etapa amplificadora que se desea estudiar fotoacústicamente, la radiación de excitación se enfoca con una lente del mismo tipo, creando una región activa en forma de línea; en esta región activa se genera el calor que da paso a la onda acústica, y por lo tanto se trata de simular esta geometría de la fuente de calor.



Fig. 3.4 Respuesta del micrófono a diferentes energías de incidencia sobre su cara frontal. H representa la amplitud pico a pico de los dos primeros picos de la señal detectada con el micrófono.

Como respuesta del micrófono a la energía incidiendo sobre él, aparece entre sus terminales una señal eléctrica que se puede visualizar directamente en un osciloscopio, conectando un cable BNC entre la carcaza del micrófono y el osciloscopio. La forma de la señal detectada es la de un transitorio conformado por varios picos. En la figura 3.4 se presenta la respuesta del micrófono para diferentes energías de incidencia. Para la construcción de esta curva se sigue el criterio de medir la amplitud pico a pico correspondiente a los dos primeros picos detectados. Como se puede aprecíar, la respuesta del micrófono es lineal, lo cual, obviamente, es deseable.

III.2 Caracterización fotoacústica de un amplificador óptico

La idea de caracterizar fotoacústicamente un amplificador de láser de colorante se basa en el hecho de la coexistencia de procesos radiativos y no radiativos en el medio activo. Como amplificador óptico, el interés es el de optimizar la canlidad de procesos radiativos por medio de la emisión estimulada de radiación. Como se sabe, una de las fuentes de pérdidas para la eficiencia de un láser de colorante son los procesos de relajación no radiativos, de manera que la optimización de la eficiencia implica una reducción en la cantidad de procesos no radiativos; es decir, existe una competencia entre procesos de relajación radiativos y no radiativos. Ópticamente la optimización de la eficiencia se observa detectando un aumento en la radiación de salida del amplificador. En cambio, el método que aquí se propone (y que es el tema central de esta tesis) es el de detectar las disminuciones de procesos no radiativos en el propio medio activo, que equivale, por lo dicho antes, a un aumento de la eficiencia. Para detectar estas dismínuciones de procesos radiativos basta con observar reducciones en las amplitudes de las ondas acústicas generadas, lo cual es sencilto.

La anterior explicación para la caracterización fotoacústica del amplificador es sencilia, aunque los procesos que realmente ocurren molecularmente no son tan simples (M. Villagrán-M et al. (1). proponen un modelo teórico para el caso de las competencias radiativas-no radiativas en una cavidad osciladora). Sin embargo, una manera de visualizar el principio es por medio de la conservación de la energía. En la figura 3.5 se representa al amplificador con una caja negra; en el esquema de esta figura se Ignoran procesos radiativos como el ASE y la fluorescencia, además de algunos otros que puedan ocurrir en el medio activo, como por ejemplo, procesos fotoquímicos. El trabajo del amplificador es aumentar la energía del haz de entrada, Eosc, para lo cual se le proporciona una energía Eb, la cual tiene dos destinos: el de transformarse en calor dentro del amplificador o sallr de él con otra longitud de onda contribuyendo a la amplificación de Eosc (que

ς !

al salir del amplificador tiene una energía Ea). Por conservación de energía, si Eb y Eosc se mantienen constantes, y de alguna manera Ea comienza a aumentar, se requiere entonces que el calor dentro del amplificador disminuya.



Fig. 3.5 Esquema de energías de entrada y salida en un amplificador óptico. Se han ignorado procesos radiativos como el ASE y la fluorescencia.

En este sentido, el monitoreo del desempeño de un amplificador puede llevarse a cabo detectando las disminuciones de relajaciones no radiativas en el medio activo, valiéndose para ello del efecto fotoacústico. Este es el princípio fundamental sobre el cuál opera la idea de caracterizar acústicamente una etapa amplificadora de un láser de colorante.

III.3 Montaje experimental para la caracterización fotoacústica de un amplificador láser de colorante

En la figura 3.6 se presenta el arreglo experimental que es utilizado para la caracterización del amplificador láser de colorante. El arreglo puede ser dividido en dos etapas: la de la cavidad osciladora (oscilador)'y la del amplificador mismo. La primera etapa tiene la función de generar un haz láser, que es amplificado al pasar por la segunda etapa. De esta forma, el haz del oscilador hace las veces de un haz de prueba para la caracterización del amplificador.



Fig.3.6 Montaje experimental dal sistema oscilador-amplificador. D.H. Divisor de haz; Eb Energla de excitación; Eosc energía de salida del oscilador; Ea energía de salida del amplificador; R.D. rejila de difracción; C cuña de vidrio; L.C. lenta cilíndrica; L lente colimadora; D doblete acromático; PZT piezoeléctrico (micrófono); D di afragma; Sistema YZ sistema para desplazar el haz del oscilador sobre la región activa de la celda amplificadora.

Además de las dos etapas mencionadas, existe un conjunto de óptica cuya finalidad es la de colimar el haz del oscilador, enfocarlo sobre el amplificador e introducirlo en diferentes puntos de la región activa del mismo.

III.3.1 Oscilador

El oscilador está constituido por una rejilia de difracción del tipo holográfica de 2400 líneas/mm y una cuña de vidrio, en configuración Littrow, siendo la cuña el espejo de salida (la forma de cuña es para evitar refiexiones internas en el espejo de salida); la longitud de esta cavidad es aproximadamente 15 cm. Dentro del oscilador se encuentra una celda del tipo espectrofotómetro conteniendo Rodamína 6G (Rodamína 590, Exciton Inc.) disuelta en metanol a una concentración de 4.2x10-4 M; la ceida se inclina para evitar que sus paredes actúen como una cavidad. El colorante de la celda es excitado con el segundo armónico de un Nd-YAG (Continuum Surelite i λ =532nm) a 10 Hz previamente expandido y enfocado sobre la celda con una lente cilíndrica de f=10 cm. Los anchos temporales medios (FWHM) de los pulsos emitidos por el Nd-Yag y et oscilador son visualizados en un osciloscopio Tektronix TDS-540 de 500 Mhz y detectados con un fotodetector Thoriab's DET-SI, resultando un pulso de excitación de 4.88 ns que en el oscilador propicia la emisión de un pulso de 3.54 ns (figura 3.7). Por otra parte, al ancho espectral del pulso (FWHM) emitido por el oscilador es de 1.26 nm sintonizado en 585.5 nm, como se observa en el espectro de la figura 3.8, obtenido con un sistema monocromador-OMA y un monocromador (monocromador, Acton Research Co. Mod. SpectraPro 275; OMA, Mod. ST 120, Princeton Intrument inc.). En esta figura se observa ia ausencia de ASE.



Fig. 3.7 Ancho temporal del pulso del oscilador.



Fig. 3.8 Ancho espectral del pulso del oscilador.

III.3.2 Amplificador

La etapa del amplificador es básicamente una celda del tipo espectrofotómetro (idéntica a la del oscilador), con Rodamina disuelta en metanol. (La concentración se determina experimentalmente en el próximo capítulo), excitada transversalmente con la parte del segundo armónico del Nd-YAG que no es desviada por el divisor de haz de la etapa del oscilador, y que es enfocado con una lente cilíndrica de f=14 cm. Las energías de bombeo y de salida del amplificador, denotadas de aquí en adelante por Eb y Ea, son medidas por un radiómetro RjP-7620 Laser Precisión conectado a los detectores RjP-765 (de silicio) y RjP-735 (piroeléctrico). El divisor de haz que desvía parte de la radiación de excitación hacia uno de los detectores está debidamente calibrado, por lo que se conoce la cantidad de energía transmitida. De la misma forma, los filtros que se usan para atenuar las anteriores energías, están igualmente calibrados, conociéndose así sus factores de atenuación.

La detección de la señal acústica generada en el medio activo del amplificador la realiza el micrófono descrito en la sección III.1.3. El micrófono es adherido directamente a la celda con un poco de grasa, por lo que las impedancias que observa la señal acústica son las de la solución de la rodamina, del vidrio de la celda, de la película de grasa y la de la estructura del micrófono. El acoplamiento de estas impedancias permite observar la señal acústica directamente (sin ningún tipo de electrónica de por medio), con el mismo osciloscopio con el que se miden los anchos temporales de los pulsos.

III.3.3 Óptica intermedia entre oscilador y amplificador

III.3.3.1 Cintura del haz del oscilador dentro del amplificador

El haz que sale del oscilador tiene un ánguio de divergencia aproximado de 10 miliradianes; para reducir esta divergencia se coloca una lente plano-convexa de f=23 cm (y diámetro de 8 mm) a una distancia de la celda igual a la su distancia focal.

Por otra parte, debe existir un acoplamiento espacial entre las dimensiones geométricas de la región activa del amplificador y las del haz que entra a la misma. Esto conlleva exigencias

sobre el diámetro del haz del oscilador dentro del amplificador. En especial, para los propósitos de esta tesis, se desea mapear la variación de ganancia en la región activa; esto es, localizar regiones dentro de la misma para las cuales la amplificación del haz es más eficiente, motivo por el cual es deseable que el diámetro del haz, dentro del amplificador, sea menor a 100 micras (menor que el ancho de la región activa). Una opción es enfocar el haz sobre el amplificador, utilizando un doblete de distancia focal larga f= 80 cm para evitar divergencias de rayos muy pronunciadas dentro del amplificador. En realidad, para una lente de distancia focal f y abertura D, la mayor parte de la radiación se enfoca sobre un circulo de radio q, dado por

q = 1.22 fλ/D

(3.7)

de manera que f cortas producen puntos focales menores, pero para estos casos los rayos convergen y divergen muy pronunciadamente hacia dicho punto. El radio q puede disminuirse con lentes de abertura D mayor, por lo que, en principio, una lente de abertura grande y f larga (cuidando que f/D sea un número pequeño) daría por resultado un haz fino a la largo de todo el amplificador. Sin embargo, existen limitaciones prácticas impuestas por los elementos ópticos disponibles en el laboratorio, así, por ejemplo, aunque se tuviese la capacidad expandir el haz en cualquier magnitud deseada, quedaría por resolver el hecho de que a mayores aberturas las lentes producen mayor aberración esférica. Con estas condiciones (tanto teóricas como prácticas) lo que se utiliza es un expansor 25x que aumenta el diámetro del haz de aproximadamente 2 mm a 5 cm, en conjunto con el doblete citado. Para poder conocer el ancho de la cintura de haz enfocado con este sistema, un fotodetector (el mismo que se describió en la sección III.3.1) se desplaza transversalmente al eje del haz; un pinhole de 10 µm se coloca justo delante de la veniana del fotodetector, como se muestra en la figura 3.9.



Fig. 3.9 Dispositivo para medir el perfil de distribución de irradiancia del haz del oscilador. D doblete de distancia focal f. Pin-hole de 10 micras.

Para elimínar en la medida de lo posible las aberraciones, un diafragma controla la cantidad de rayos enfocados (este diafragma en la figura 3.6 es el que está en la dirección del haz hacia la entrada del amplificador). La figura 3.10 presenta los perfiles de intensidad del haz enfocado, en los casos en que el diafragma está totalmente abierto y en que el diafragma se cierra hasla encontrar un perfil mínimo; en la misma figura se presenta cómo es el ancho del haz enfocado para una posición diferente al punto focal del doblete.



Fig. 3.10 Perfiles normalizados del haz del oscilador enfocado. En la curva superior los perfiles son medidos en el punto focal (◊) y e una distancia de 5 mm del foco (O). En la curva inferior (◊) representa el perfil para el caso en que las aberraciones se controlan con un diafragma y (O) es el caso en que el diafragma se abre totalmente, ambos medidos en el punto focal.

III.3.3.2 Región activa del amplificador.

Con el haz de la figura 3.9 se busca encontrar una región del amplificador en donde su eficiencia de funcionamiento sea máxima; es decir, escoger un punto de la región activa del amplificador (por donde entre el haz enfocado) de eficiencia máxima. En la figura 3.11 se esquematiza la sección transversal de la región activa por donde incide (en la dirección X) el haz del oscilador enfocado.



Fig. 3.11 Región activa del colorante vista lateralmente.

El sistema YZ de la figura 3.6 despiaza en punto de entrada del haz enfocado a lo largo y ancho de la sección transversal de la región activa. Este sistema consta de cuatro espejos, dos fijos y dos móviles; el conjunto de un espejo fijo y uno móvil, en alineación horizontal, permite desplazar el haz horizontalmente (en el eje Y). Los otros dos espejos, alineados verticalmente, desplazan el haz en la misma dirección (en el eje Z). En la figura 3.12 se muestra como se puede desplazar el haz en una dirección con dos espejos.



Fig. 3.12 Sistema para desplazar un haz en una dirección perpendicular a su eja óptico.

III.4 Conclusiones

En este capítulo se ha descrito el principio por el cuál un amplificador de láser de colorante puede ser caracterizado fotoacústicamente. Se ha presentado el montaje de un sistema oscilador-amplificador para tal propósito, así como las características que debe tener el haz del oscilador para que éste haga las veces de haz de prueba para la caracterización acústica.

Capítulo IV

Resultados Experimentales

IV.1 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados experimentales de la caracterización fotoacústica de la etapa amplificadora del láser de colorante descrito en la sección III.3.2, variando para ello algunos de los parámeiros que determinan su desempeño. Como se mencionó en el capítulo anterior, la caracterización se lleva a cabo detectando las variaciones de la señal acústica cenerada en el medio activo. La manera de observar variaciones en la señal acústica es simple. pues basta con determinar la amplitud pico a pico de los dos primeros picos de la señal (la razón de medir sobre estos picos es que los subsecuentes picos de la señal se deben a reflexiones de la onda acústica dentro de la celda y en el propio plezoeléctrico, como se mencionó en la sección III.1.3); sin embargo, estas variaciones pueden tener su causa en otro fenómeno diferente al de la competencia de procesos radiativos y no radiativos; por ejemplo, variaciones en las amplitudes de la onda acústica pueden ser inducidas por fluctuaciones en la energía de excitación. Para evitar interpretar erróneamente estas variaciones, es necesario definir dos parámetros acústicos; el primero se denomina Hnl, que es la amplitud de la señal acústica generada en el amplificador para el caso en que se bioquea la incidencia del haz del oscilador; el segundo, denominado Hi, es la amplitud para el caso en que el haz del oscilador no es bloqueado. De esta forma, el cociente HI/HnI denota, al ser la normalización de la señal acústica, cambios debidos solo a la competencia entre procesos radiativos y no radiativos. El cociente Hi/Hnl se llamará de aquí en adelante factor acústico. El parámetro óptico que se toma como punto referencia en tal caracterización es la eficiencia de conversión de energía, definida como la razón entre las energías láser de salida Ea y de excitación en el amplificador Eb, esto es Ea/Eb; a esta razón se le llamará eficiencia del amplificador o simplemente eficiencia. Todas las curvas de este capítulo contienen puntos experimentales que son promedios de 200 pulsos para las señales acústicas y 100 para las energías. Estos promedios son hechos directamente por el osciloscopio y por el radiómetro del arregio de la figura 3.6.

Los errores de las medidas presentadas en este capítulo son del 5% para la parte acústica y del 1% para la parte óptica.

En la caracterización acústica que se presenta en este capítulo, los parámetros que se varían son la concentración de la solución de colorante, los solventes, la posición de la lente cilíndrica que enfoca Eb sobre la solución, la línea de retardo, la longitud de onda y las energías de los haces del oscilador y de bombeo. Finalmente se presenta un mapeo acústico de la región activa, desplazando el haz del oscilador (haz de prueba) a lo largo y ancho de la misma. Con la variación de los anteriores parámetros, se obtienen curvas del factor acústico en función de dichos parámetros y se les compara con las curvas óplicas correspondientes a la eficiencia óptica.

IV.2 Concentración del colorante

El primer parámetro a variar para caracterizar el amplificador es la concentración del colorante. En la figura 4.1 se presentan los valores del factor acústico HI/HnI y de la eficiencia del amplificador Ea/Eb en función de la concentración del colorante, disuelto tanto en etanol como metanol; las concentraciones van desde 7.5x10-5 M hasta 1x10-3 M con una energía de excitación de 4 mJ, en tanto que el haz del oscilador contiene 20 µJ de energía sintonizado en 570 nm.



Fig. 4.1 Eficiencia (Ea/Eb) y factor acústico (HI/HnI) en función de la concentración molar de rodamina 6G disuelta en etanol (Δ) y metanol (Ο). Eb=4 mJ y Eosc= 20 μJ.

Las curvas de la figura 4.1 pueden dividirse en dos segmentos, el primero que va desde la concentración más baja hasta la concentración 5.6x10-4 M, y el segundo conformado por los dos

puntos de más alta concentración. En el primer segmento sucede lo que se habia previsto en el capítulo III, que una disminución de HI/Hnt implica un aumento de Ea/Eb y un mínimo del factor acústico coincide con un máximo de eficiencia, pero en el segundo segmento la disminución de HI/Hnt parece sugerir un aumento de la eficiencia, lo cual no se verifica. Para explicar este fenómeno, hay que recordar que la profundidad de penetración L de la radiación está dada por L=1/(σ N) siendo σ la sección transversal de absorción (σ = 1E-20 m² para Rodamina 6G) y N el número de moléculas por metro cúbico (27). Para (as concentraciones de 0.13 E-3 y 0.42 E-3 Molar, las profundidades de penetración son de 1.3 mm y 0.4 mm respectivamente, por lo que las regiones en donde se generan las ondas acústicas tienen diferentes dimensiones. Esto hecho se traduce en perfiles de onda diferentes (ver figura 4.2), efecto que puede provocar que las variaciones de HI/Hnt para diferentes concentraciones no sean necesariamente correlacionables.



Fig. 4.2 Señales acústicas detectadas en rodamina 6G disuelta en metanol. C1=0.13 E-3 M y C2=0.42 E-3 M

Por otra parte, las curvas del factor acústico en función de la concentración muestran la faila de línealidad entre la magnitud de la señal acústica generada y la concentración; en principio, mayor concentración (mplicaría más absorción del colorante y por lo tanto la generación de una onda acústica de mayor amplitud. En la figura 4.3 se observa cómo varía la amplitud de la señal acústica en función de la concentración, para el caso en que se bloquea el haz del oscilador, en donde la señal acústica crece casi línealmente para concentraciones menores a 2x10-4 M, después decrece hasta 5.6x10-4 M para nuevamente volver a crecer. Reji Philip *et al.* (28) obtienen las

mismas curvas que las de la figura 4.3. Los autores señalan que el proceso de absorción de dos fotones (two-photon absorption) es el responsable de esta falta de linealidad. El razonamiento es que la señal acústica generada en un líquido como consecuencia de la absorción está dada por (29):

$$q(v) = k (I(v))^m \eta(v)$$
 (4.1)

stendo l(v) la energía absorbida por el medio, $\eta(v)$ la eficiencia cuántica de los procesos no radiativos, m el orden del proceso por el que se da la excitación de una molécula y k una constante. Para el caso de la absorción de un fotón (*one-photon absorption*) m es igual a la unidad, y por lo tanto el comportamiento es lineal. Pero la absorción también puede ser multifotón (*multi-photon absorption*) o absorción en pasos como lo es la absorción de un singulete excitado (excited singlet state absorption). Pongamos por caso m igual a 2, correspondiente, por ejemplo, a la absorción de dos fotones (two-photon absorption) en que los estados excitados decaen por medio de procesos no radiativos generando la dependencia cuadrática de la señal acústica. De 4.1 se deduce, en consecuencia, que el comportamiento de HnI en la figura 4.3 está relacionado con mecanismos no lineales que algunas concentraciones favorecen, y que encubren el sentido que se le ha dado al factor acústico, pero es importante señalar que a una concentración determinada los cambios en Hi/HnI son consistentes con la competencia de procesos radiativos y no radiativos, como se verá en otras secciones.



Fig. 4.3 Amplitud de la señal acústica en función de la concentración de rodamina 6G en etanol (Δ) y metanol (O). Eb=3.5 mJ.

En resumen, no obstante que en la figura 4.1 ha coincidido el mínimo del factor acústico con el máximo de la eficiencia del amplificador, hay que considerar que las variaciones en la señal acústica, para diferentes concentraciones, pueden tener un comportamiento no lineal originado por procesos diferentes a la competencia entre procesos radiativos y no radiativos.

Para el valor encontrado de concentración óptima, se pueden hacer algunas consideraciones. La decisión sobre la concentración del colorante en un amplificador debe tomar en cuenta la calidad del haz de salida, pues a altas concentraciones puede sufrir deformaciones por efectos de lente térmica. En nuestro caso, no se ha tomado en cuenta la calidad del haz de salida del amplificador sino únicamente la eficiencia de conversión. En ocasiones la concentración se determina tomando en cuenta la profundidad de penetración de la excitación; generalmente se busca que la penetración tenga las mismas dimensiones que el ancho de la región activa. Otro aspecto que influye sobre la elección de la concentración, es la cantidad de ASE que se puede generar en el amplificador. En general, altas concentraciones favorecen la generación de ASE, pero al mismo tiempo, debido a la alta concentración de moléculas y las subsecuentes colisiones, las moléculas pueden actuar como agentes atenuantes de los procesos radiativos. Para ver esto, en la figura 4.4 se gráfica el ASE en función de la concentración. Las unidades del ASE en dicha figura son arbitrarias, pues en realidad sólo se mide la cantidad de ASE recolectado por el detector sobre el cual incide Ea, además de que el haz del oscilador se bloquea para realizar esta medición.



Fig. 4.4 Energía ASE (emisión espontánea amplificada) emitido por el amplificador a diferentes concentraciones de rodamina 6G disuelta en etanol (Λ) y metanol (Ο) con Eosc=0 J.

Como puntos de referencia, se citan dos trabajos sobre amplificadores. En el primero de ellos, R. Wallenstein y H. Zacharias (30) construyen un sistema oscilador-4 etapas amplificadoras excitado por el segundo armónico de un Nd-YAG. Las primeras dos etapas amplificadoras de tal sistema, operan con una concentración de 5x10-4 M de Rodamina 6G disuelta en etanol, mientras la tercera opera con una concentración más baja, de 2x10-5 M. La energía de excitación, el ancho del pulso y su frecuencia de repetición, hacen que la primera etapa de su sistema sea comparable con la discutida en esta tesis, pues los autores trabajan con 6 mJ de excitación, con pulsos de 6 ns a una repetición de 10 Hz, sintonizando el sistema en 565 nm, es decir, condiciones equivalentes. Por su parte, K. Takehisa *et al.* (31) simulan numéricamente el comportamiento de un amplificador excitado simultáneamente por sus dos lados transversales, y obtienen una curva de eficiencia en función de la concentración idéntica a la de la figura 4.1, salvo que en su caso la curva está desplazada hacia mayores eficiencias. Con ancho de pulso de excitación de 10 ns, obtienen que la mayor eficiencia se logra con una concentración aproximada de 3x10-4 M de Rodamina 6G disuelta en etanol.

Los anteriores valores de concentración, así como el obtenido en esta tesis, son un orden de magnitud más grande que el sugerido por el fabricante del colorante utilizado en el desarrolio experimental de esta tesis. Para un amplificador excitado por el segundo armónico de un Nd-YAG el fabricante (32) sugiere una concentración de 3.2 y $3x10^{-5}$ M para metanol y etanol respectivamente, pero hay que tomar en cuenta los criterios antes mencionados para la elección de la concentración.

IV.3 Posición de la lente cilíndrica

Otro parámetro muy ligado al anterior, es la geometría de la región activa. Existe una relación estrecha entre la concentración y el punto en donde se sitúa el foco de la lente cilíndrica encargada de concentrar la energía de excitación Eb sobre el colorante, relación que determina la densidad de moléculas excitadas. Introduciendo el haz del oscilador en forma rasante sobre la

cara de la celda del amplificador y desplazando la lente cilíndrica se obtienen las curvas de la figura 4.5, graficadas en función de la distancia existente entre la lente y la cara de la celda.



Fig. 4.5 Eficiencia (L1) y factor acústico (O) en función de la distancia entre la cara frontal de la celda y la lente cilíndrica (f=14 cm).

Para distancias mayores a 14 cm, el foco de la lente (f=14 cm) se encuentra fuera de la celda y para distancias menores se encuentra dentro de ella. El punto en que el factor acústico HI/HnI tiene un mínimo y la eficiencia un máximo, corresponde a la posición de la lente cilindrica tal que su punto focal se localiza dentro de la celda. Sin embargo, es necesario tomar en cuenta que cuando la lente está a una distancia igual a su distancia focal, la eficiencia óptica sufre una pequeña disminución; la curva del factor acústico, por su parte, no es sensible a esa pequeña variación, que está dentro del rango de las variaciones que produce el ruido de la señal. Esta disminución de la eficiencia puede tener su origen en la saturación del amplificador, en el ASE producido o una combinación de ambos. El amplificador puede saturarse en esa posición de la lente cilíndrica, debido a la alta concentración de energia de excitación, que coincide con una alta concentración de energía del haz del oscilador (20 µJ con una cintura menor a las cien micras). En cuanto a la generación de ASE, se sabe que contribuye a la reducción de la eficiencia del amplificador, al despoblar estados excitados que el haz del oscilador pudo haber estimulado a radiar. Si bien parte del ASE se propaga y confunde con el haz dei oscilador amplificado, otra parie diverge rápidamente al salir de la celda; esta radiación, en consecuencia, induce una disminución en la eficiencia. En este sentido, para propósitos de anchos de banda es más

conveniente que el foco se localice fuera de la celda que en su interior. Esto puede ser entendido al analizar el ASE (con un contenido espectral amplio) medido al bloquear la entrada del haz del oscilador, como se hizo el la sección anterior. La gráfica 4.6 contiene las curvas de ASE en función de la posición de la lente cilíndrica; en ella, el ASE decae más rápidamente si el foco está fuera de la celda amplificadora. No obstante, Ea/Eb tiene un máximo y HI/HnI un mínimo si el foco se localiza dentro de la celda, pero hay que considerar que aquí la producción de ASE es mucho mayor, contribuyendo a una falsa eficiencia. Generalmente se trata de evitar el ASE, pues aumenta los anchos espectrales de emisión, además que es dificil separarlo de la línea de emisión del láser, pues parte del ASE lleva la misma dirección.



Fig. 4.6 Energia de ASE (emisión espontánea amplificada) en función de la distancia entre la cara frontal de la celda del amplificador y la lente cilíndrica (f=14 cm) con Eosc≃0 J.

IV.4 Línea de Retardo

Debido a que los pulsos de excitación y del oscilador son del orden de los nanosegundos (4.88 y 3.54 ns FWHM respectivamente) el tiempo de arribo relativo de ambos al amplificador influye en el funcionamiento del mismo. Como se observa en la figura 3.6, el haz del oscilador sale de la cavidad y sigue una trayectoria diferente a la seguida por el haz de excitación; la línea de retardo construida compensa esta diferencia de camino óptico, al igual que los tiempos de decalmiento de las moléculas excitadas. Desplazando el conjunto de espejos móviles interpuestos en la trayectoria del haz de excitación, a lo largo de 2.40 m., el tiempo de arribo del mismo a la celda amplificadora se puede variar en un rango aproximado de 8 ns. Los tiempos de arribo de los

haces a la celda amplificadora tienen ta siguiente convención: se considera una referencia de tiempo cero, identificado por el instante en que el pico del pulso del oscilador es detectado en ta celda amplificadora; los tiempos se miden entonces por et instante en que el pico del haz de excitación incide sobre la celda. De esta manera, si el pico del haz de excitación es detectado antes que el tiempo cero, los tiempos relativos son positivos, siendo negativos aquellos casos en



Fig. 4.7 Eficiencia (E) y factor acústico (O) en función de la línea de retardo. Tiempos positivos significan que Eb llega que Eosc primero a la celda amplificadora.

En la figura 4.7 se aprecian los valores del factor acústico y de la eficiencia en función de los tiempos relativos; en ella se tiene que cuando el tiempo relativo es de 800 ps., se da el mínimo de HI/HnI y el máximo de Ea/Eb. Según la anterior convención, la eficiencia máxima (factor acústico mínimo) se alcanza si la excitación adelanta en 800 picosegundos al haz del oscilador, como era de esperarse, pues el haz del oscilador debe encontrar la mayor cantidad posible de moléculas en su estado excitado, condición que se cumple si la excitación arriba primero. El ancho medio det pulso amplificado con este tiempo relativo es de 3.92 ns (FWHM) y las condiciones bajo las cuales se obtuvieron los datos de la figura 4.7 son: energía de excitación Eb=3.5 mJ; energía del haz del oscilador Eosc=20 µJ; concentración 3.1x10-4 M de R6G disuelta en metanol; posición del foco de la lente cilíndrica fuera de la celda del amplificador.

En realidad, el tiempo relativo óptimo es función de varios parámetros, como la concentración del colorante, las intensidades de los haces y la duración de los pulsos. A. A. Hnilo et al. (21) encuentran que, para un sistema oscilador-amplificador bombeado por un láser de nitrógeno (10 mJ, 8 ns FWHM y 337.1 nm), un tiempo relativo de 3 ns produce la máxima ganancia del sistema, mientras K. Takehisa *el al.* (31), obtienen de la simulación numérica de un amplificador excitado por sus dos lados transversales, que un tiempo relativo igual O implica la máxima eficiencia, con pulsos de 10 ns y perfiles temporales senoidales. Obviamente para pulsos cortos la línea de retardo se vuelve un factor critico. A. Wokaun. *el al.* (33), en su sistema oscilador-amplificador de picosegundos, observan que 100 picosegundos de tiempo relativo bastan para que la amplificación decalga por un factor de 2; que equivalen a un poco más de 3 cm en la línea de retardo.

Es importante notar que la curva acústica de la figura 4.7 monitorea de una manera satisfactoria el comportamiento de la eficiencia del amplificador. Por los anchos temporales de los pulsos de excitación y del oscilador, se observa que aún para tiempos relativos de -4 y 4 ns los perfiles temporales de los mismos se sobreponen y la amplificación tiene lugar, como lo indican las variaciones del factor acústico. La competencia existente entre procesos radiativos y no radiativos se inclina hacia los primeros con una tínea de retardo de 800 ps; ópticamente el hecho se refleja en el valor máximo de Ea/Eb, y acústicamente con el mínimo de Hi/Hni.

IV. 5 Sintonía del oscilador

La competencia entre procesos radiativos y no radiativos en el amplificador puede verificarse tamblén al sintonizar la cavidad del oscilador. En la figura 4.8 se presentan las curvas acústica y óptica, correspondientes al factor acústico y a la eficiencia del amplificador. La competencia de procesos dan paso a dos curvas de comportamiento simétrico, pero opuesto: un mínimo en la generación de calor en el medio activo está correspondido por una cantidad mayor de radiación amplificada, que sucede justo para la sintonía de 582 nm.



Fig. 4.8 Eficiencia ([]) y factor acústico (O) en función de la longitud de onda del oscilador.

Cabe señalar que en la figura 4.8 la curva óptica (o la acústica, que es el comportamiento inverso) no es el perfil de ganancia del amplificador en función de la longitud de onda, pues el mismo oscilador tiene diferentes eficiencias para cada longitud de onda. Para una curva de este tipo, se tendría que mantener constante la energía del haz del oscilador para cualquier sintonía.

IV.6 Ganancia del Amplificador

Cabría ahora preguntarse acerca del desenvolvímiento del amplificador en función del diámetro del haz de prueba. Para responder a esta pregunta, se mide el factor acústico y la eficiencia en las situaciones en que el haz no se enfoca sobre la celda del amplificador y aquella en que si se le enfoca. La segunda condición experimental es la implementada para la obtención de las curvas hasta ahora presentadas. La primera es una condición diferente, pues se elimina del arregio de la figura 3.6 la óptica de colimación; además, la celda del amplificador se acerca a la del oscilador, a una distancia de separación entre ambas de 40 cm. Con esto se aprovecha el diámetro natural del haz del oscilador, que a simple vista se observa que es mayor que la región activa en el amplificador. El amplificador se evalúa en las dos condiciones anteriores y Eb se toma como un tercer parámetro.



Fig. 4.9 Eficiencias (Ω) y factor acústico (O) en función de la energía de excitación Eb. a) gráfica superior: haz del oscilador enfocado con Eosc=20 μJ b) gráfica inferior: haz del oscilador no enfocado con Eosc=50 μJ

En la figura 4.9 aparecen las curvas del factor acústico y eficiencia en función de la energía de excitación, en las dos condiciones citadas. En estas curvas, la oblención de las mismas eficiencias implica Eosc diferentes: con el haz enfocado Eosc= 20 µJ y 50 µJ con el haz no enfocado. Hay que señalar también que los casos a) y b) de la figura 4.9 tienen tiempos relativos entre Eosc y Eb diferentes, pues en a) la línea de retardo es de 800 ps., mientras que en b) la distancia de 40 cm. entre celdas requiere de la eliminación de la línea de retardo, siendo por lo tanto el tiempo relativo igual a cero; esto, sin embargo, significa una variación mínima (ver figura 4.7). Las curvas de la figura 4.9 son similares para las dos condiciones experimentales, pero cuando el haz es enfocado, el valor mínimo de Hi/HnI (máximo de Ea/Eb) se alcanza para un valor menor de Eb. Así, a pesar de que las mismas eficiencias se pueden lograr con los dos arregios, uno requiere de mayor energía de excitación, sin contar con que también se requiere una energía

mayor de Eosc cuando el haz no está enfocado. Este comportamiento está relacionado con ganancias diferentes. Se puede anticipar que la ganancia del amplificador que utiliza un haz enfocado es mayor que su contraparte. En la sección II.4 se definió la ganancia del amplificador Γ , que en términos de energia podemos escribir como Γ = (Ea)/(Eosc), en donde Eosc y Ea son las energías correspondientes al haz del oscilador antes de entrar al amplificador y después de atravesarlo. Ya se ha visto en las secciones anteriores que la eficiencia del amplificador Ea/Eb sigue un comportamiento opuesto al factor acústico HI/Hni, por lo que en la condición Eb constante Ea varia inversamente a como lo hace HI; al ser Eb y Eosc constantes, las curvas de ganancia son similares a los perfiles de las curvas de eficiencia o a sus imágenes; las curvas del factor acústico. Sin embargo, para una caracterización en donde Eb es una variable, el comportamiento de Ea no es necesariamente el inverso de HI, pues, si por ejemplo Eb crece, Ea también lo hace, pero al mismo tiempo se libera más calor en el medio, aumentando la magnitud de HI. En estas condiciones, no se cuenta con las curvas de ganancia para la caracterización analizada, pero como se mencionó anteriormente, lo lógico es concluir que enfocar el haz lleva implícita una mayor ganancia. Para verificarlo, en la figura 4.10 se presentan los valores de la ganancia en función de Eb, para los casos de haz del oscilador enfocado y no enfocado en el amplificador. En ambos casos, la ganancia se comporta linealmente, siendo la recta de mayor pendiente la correspondiente al haz enfocado, que es lo que se había anticipado. En resumen, en términos de eficiencia es más conveniente trabajar con un haz enfocado, dada la mayor ganancia del sistema, pero hay que tomar en cuanta que no se puede hacer una generalización de este hecho; por ejemplo, con menor ganancia se tiene un amplificador menos eficiente, pero que en principio es capaz de entregar mayores potencias de salida (considérense los números implicados en las dos condiciones para eficiencias iguales). Aunque no se obtuvieron las curvas respectivas, es de esperarse que el arregio con mayor ganancia se sature primero que el de menor ganancia, por lo que a partir del anterior hecho se deduce que el de menor ganancia, a pesar de requerir excitaciones grandes, puede entregar mayores energias de salida. Las anteriores restricciones Impuestas a un amplificador, a veces se resuelven con varias etapas amplificadoras. Lo

importante para los propósitos de esta tesis, es que toda la argumentación es factible de hacerse a partir de las curvas del factor acústico.



Fig. 4.10 Ganancia en función de la energía de excitación Eb para los casos haz de oscilador enfocado (+) con Eosc=20 µJ y no enfocado (◊) con Eosc=50 µJ.

En la discusión sobre el diámetro del haz de prueba en el amplificador, existe otro detalle en la curva a) acústica de la figura 4.9. En ella, para valores grandes de Eb el factor acústico sigue disminuyendo a otro ritmo de como crece la eficiencia. La razón de esto se puede hallar en el ASE, que puede ser más importante en los casos en que las dimensiones del haz de prueba son menores que la región activa. Como el haz de prueba no cubre toda la región activa, parte de la energía de excitación sale del amplificador en forma de ASE, cuya dirección puede ser diferente a la del haz amplificado y por lo tanto no es registrada por el medidor de energía (parte de ASE diverge con un ángulo mayor que el haz amplificado o es emitido en dirección contraria a la dirección del haz del oscilador). Como consecuencia tenemos que la producción de ASE disminuye el valor del factor acústico, pero dicha radiación no se ve reflejada en la eficiencia al no ser detectada. La conclusión es que para haces mayores a la región activa la producción de ASE es menor que cuando son menores (31). Otra explicación podría hallarse en la posible distorsión del frente de onda acústico cuando hay amplificación. La distorsión del frente de onda, que se traduce en una deformación del perfii temporal de la onda registrada, puede afectar la relación HI/Hnl. La discusión de este fenómeno se pospone para la sección IV.8.

Regresando a la condición de Eb constante, ahora se evalúa la ganancia del amplificador en función de Eosc. La energía de excitación constante Implica nuevamente el comportamiento inverso de Ea con respecto a HI, pero tampoco en este caso las curvas de eficiencia (o su imagen, la del factor acústico) son las mismas que la ganancia, pues Eosc es una variable; no obstante, la información sobre la ganancia del amplificador se puede extraer de las curvas del factor acústico y eficiencia. Para ello, se evalúa la pendiente de la curva de eficiencia en la figura 4.11, que es proporcional al valor de la ganancia (Ea= Γ Eosc, por lo que localmente dEa/dEosc es proporcional a Γ). En la figura la pendiente de la curva de eficiencia comienza siendo grande para Eosc pequeñas, decrece hasta Eosc=8 µJ para ser prácticamente constante y de valor pequeño a partir de 10 µJ; por lo tanto Γ tendría un valor máximo para las Eosc más pequeñas, e iría disminuyendo paulatinamente hasta 10 µJ, en donde tendería a variar lentamente. La gráfica de Γ , por consiguiente, sería algo parecido a una hipérbola. El significado de la curva del factor acústico, radica en que es prácticamente la imagen de la curva de eficiencia, por lo que la información sobre la ganancia se puede obtener a partir de ella.



Fig 4.11 Eficiencia (II) y factor acústico (O) en función de la energía del oscilador cuando éste está enfocado. La energía de excitación es de Eb=3.5 mJ y el está oscilador sintonizado en 562 nm.

La solución numérica de las ecuaciones presentadas en el segundo capítulo (sección II.4), hechas por Hnilo *et al.* (21), llevan a curvas de ganancia similares a las de la figura 4.12, salvo que bajo sus condiciones, la ganancia es constante para los primeros valores de Eosc. U. Ganiel *et al.* (22), por su parte, encuentran curvas con el mismo comportamiento, y comentan que para Eosc pequeños la ganancia es constante, tendiendo su valor, por efectos de saturación, a

disminuir al aumentar Eosc. Pero agregan que a altos valores de Eb, la ganancia es aproximadamente proporcional a Eb e inversamente proporcional a Eosc.



Fig. 4.12 Ganancia del amplificador en función de la energla del oscilador cuando éste está enfocado y sintonizado en 562 nm con Eb=3.5 mJ.

IV.7 Mapeo de la región activa

Una vez caracterizados varios parámetros, se puede realizar un mapeo de la región activa. Se llama mapeo al desplazamiento del punto por donde el haz del oscilador incide sobre la celda amplificadora (ver figura 3.11) y que describe un plano perpendicular al mismo. El mapeo se divide en dos partes, llamadas mapeo horizontal y vertical respectivamente. La manera de mapear la región activa es la siguiente: primero con ayuda del sistema YZ de la figura 3.6, se desplaza el haz del oscilador hasta encontrar un máximo de eficiencia (un mínimo del factor acústico), posición denominada punto cero. A continuación se realiza el mapeo vertical, desplazando en la dirección Y el haz a través de la región activa. Hecho esto, el haz se desplaza a otras posiciones de X dentro de la región para repetir el procedimiento vertical.



Fig. 4.13 Mapeo vertical de la región activa. El cero es definido como el de máxima eficiencia. Los desplazamientos del haz de prueba enfocado sobre la región activa pesan por el punto cero (Ω), a 250 μm (Δ) y a 750 μm (Δ) del mismo punto.

La figura 4.13 muestra los mapeos verticales para tres regiones diferentes del medio activo, correspondientes a los desplazamientos que pasan a 0 µm, 250 µm y 750 µm del punto cero, respectivamente. En todos los casos el máximo de eficiencia tiende a coincidir con el mínimo del factor acústico, además de que las curvas ópticas y acústicas permiten conocer la geometría de la región de ganancia. Para la contraparte horizontal el mapeo es similar. La figura 4.14 contiene puntos de los mapeos horizontales que pasan por el punto cero, así como 500 µm y 1 mm amiba de dicho punto. En este caso las curvas acústicas están deformadas, y a excepción del mapeo a 1 mm del punto cero, el mínimo del factor acústico no coincide con el máximo de la eficiencia. En la siguiente sección se discute esta discrepancia.





En la sección III.3.3.1 se discutió el papel que juega el diafragma situado entre la salida del sistema YZ y la entrada del amplificador, que se sintetiza en la figura 3.10. Para apreciar lo Importante que es contar con un buen haz de prueba para el mapeo de la región activa, es decir, un haz de cintura angosta y sin aberraciones, se elimina el diafragma y se realiza un mapeo vertical y otro horizontal, ambos pasando por el punto cero. La aberración provocada por la eliminación del diafragma se refleja en los mapeos de las figuras 4.15 y 4.16, para los que el ensanchamiento de la cintura del haz de prueba conlleva un falso aumento de las dimensiones de



Fig. 4.15 Mapeo vertical con el haz de prueba no enfocado sobre la región activa. El punto cero se define como el punto de máxima eficiencia y el desplazamiento del haz pasa por este punto.



Fig. 4.16 Mapeo horizontal de la región activa con el haz de prueba no enfocado sobre la región activa. El punto cero se define como el de máxima eficiencia y el desplazamiento del haz pasa por este punto.

Obviamente, un haz de prueba ideal sería aquel de diámetro cero. Sin embargo, la finalidad del mapeo realizado es presentar al método fotoacústico como una técnica de monitoreo, más que conocer con exactitud las dimensiones de la región activa.

IV.8 Disposición de energía en el amplificador

En esta sección se hacen algunos comentarios sobre la forma en que la energía de excitación está dispuesta en el amplificador. El primero de ellos se refiere a que se observa a simple vista en la región activa del colorante contenido en la celda amplificadora. Cuando el haz del oscilador permanece bloqueado (se impide que llegue a la celda del amplificador), justo en el centro de la región activa aparece un punto brillante. La aparición de este punto no depende de las dimensiones de la región activa, pues si la energía de excitación se bloquea de manera que la longitud de la región se reduzca a la mitad, el punto aparece nuevamente, pero ahora en el centro de la nueva región activa; esto sucede sin importar si Eb se bloquea por la izquierda o por la derecha. Al desbloquear el haz del oscilador, el punto brillante se recorre hacia el lado del amplificador por donde entra el haz, y mientras mayor es la eficiencia, mayor distancia se desplaza el punto brillante. La aparición y localización del punto brillante seguramente está relacionada con la disposición de energía de excitación en el amplificador. En primera instancia, una excitación homogénea sobre la región activa produce una inversión de población igualmente homogénea a lo largo de la región activa, pero en realidad tal disposición de energía no se verifica, pues al considerar el ASE en la solución numérica de ecuaciones de la sección II.4, se encuentra que éste tiende a despoblar inhomogeneamente los niveles excitados a lo largo de la región (20,22), siendo el despoblamiento de mayor proporción hacia los extremos de la región activa que en el centro de la misma. El resultado es que al sufrir el centro de la región activa un despoblamiento menor, la cantidad de moléculas en su estado excitado es mayor que en sus extremos, y por lo tanto, al regresar a su estado base emiten en proporción una cantidad más grande de fluorescencia, que se traduce en el punto brillante observado. Hacia los extremos, la radiación emitida no es observada de frente a la celda del amplificador, pues tiene la misma

dirección que el ASE que la genera, es decir, hacia los lados. La anterior explicación y el desplazamiento del punto brillante al desbloquear el haz del oscilador también está de acuerdo con los resultados teóricos y experimentales de A. A. Hnilo *et al.* (20), en donde encuentran que el reflejo de ASE sobre uno de los extremos del amplificador modifica la distribución de los estados excitados, estando la mayor cantidad de estados excitados localizados hacia la región por donde entra el ASE reflejado.

En la sección IV.6 y IV.7 se dejó pendiente una discusión sobre la no correspondencia entre el comportamiento del factor acústico y la eficiencia. En las curvas en que no hay correspondencia entre Hi/Hnl y Ea/Eb, la onda acústica Hi detectada está seriamente deformada en su perfit al compararla con Hnl, provocando que su cociente no corresponda al de eficiencia. La hipótesis es que las deformaciones de la onda acústica tienen que ver con una deformación del frente de onda, propiciado por la diferentes disposiciones de energía sobre la región activa para ios casos HI y Hni. Una manera de visualizarlo es considerar la propagación del haz de prueba. Cuando éste está bloqueado, la generación del frente de onda acústico proviene de una disposición de energía simétrica a lo largo de la región activa, pero al permitir que el haz de prueba llegue al amplificador, las contribuciones a la generación del frente de onda acústico no son simétricas a lo largo y por ello el perfil temporal de la señal, que se detecta en el osciloscopio, aparece deformado. De hecho, hacia el extremo por donde sale el haz de prueba amplificado, los procesos radiativos (por emisión estimulada del haz de prueba o por ASE) deben predominar sobre los no radiativos en mayor proporción respecto al lado por donde entra el haz. El problema de la generación del frente de onda está más relacionado con los aspectos geométricos específicos del láser aqui tratado, y va más allá de los propósitos de esta tesis, pero la hipótesis planteada sobre la generación del frente de onda acústico queda como un problema abierto.

La deformación de la onda acústica no afecta a todas las mediciones en la misma manera, pues intervienen otros factores como lo son la posición del micrófono respecto a la región activa y el nivel de colorante en la celda. Estos factores, junto con la geometría de la celda, que puede

actuar como una cavidad acústica resonante, en ocasiones favorece la distorsión del frente de onda, perjudicando las mediciones del factor acústico.

IV.9 Conclusiones

En este capítulo se ha presentado la caracterización fotoacústica de una etapa amplificadora de un láser de colorante. Como consecuencia de la competencia entre procesos radiativos y no radiativos del factor acústico se ha obtenido información sobre el desempeño del amplificador, que ha sido corroborado con la eficiencia del amplificador. Parámetros tales como la concentración del colorante, la posición de la lente que forma la región activa, la línea de retardo, la longitud de onda, la energía de excitación y del haz del oscilador, las dimensiones del haz del oscilador y la región activa, son evaluadas a partir de datos acústicos, y complementadas con los datos ópticos. Se han discutido además las problemas surgidos al aplicar el método al caso especial de amplificador de un láser de colorante excitado transversalmente.

ESTA TESIS NO DE**ne** Salir de la mrlinteca

Capitulo V Conclusiones

La detección de señales fotoacústicas en el sistema láser estudiado ha permitido observar la competencia entre procesos radiativos (láser y ASE) y no radiativos (que generan señales acústicas) en el medio activo. La consecuencia más importante de esta competencia entre procesos, es que las señales acústicas detectadas han tenido un comportamiento opuesto al de la eficiencia del láser: un decremento en la amplitud de las primeras ha implicado un incremento de la segunda, e inversamente, un incremento de las primeras van acompañado de un decremento de la segunda. A partir de este hecho se ha implementado un método con el cual ha sido posible caracterizar acústicamente el sistema estudiado, al variar una serie de parámetros que determinan su funcionamiento, como lo son la concentración de colorante en la solución utilizada, el solvente de la solución, la posición de la lente cilíndrica encargada de enfocar la energía de excitación sobre el amplificador, la tínea de retardo, la sintonía del sistema oscilador-amplificador, las energías tanto de salida del oscilador como la de excitación del amplificador así como la posición del haz del oscilador respecto a la región activa.

De la comparación de las curvas acústicas y ópticas para cada uno de los parámetros mencionados anteriormente, se determina la utilidad del método acústico en la caracterización de un amplificador láser de colorante. Así, el empleo del método arroja jas siguientes conclusiones:

 a) La concentración óptima de la solución del colorante en el amplificador implementado debe ser airededor de 3.3 E-4 Molar, indistintamente de que el solvente usado sea metanol o etanol.

b) El foco de la lente cilindrica que crea la región activa en el amplificador no debe coincidir con la trayectoria del haz del oscilador dentro de la ceída amplificadora. La posición relativa de ambos, cuando el haz del oscilador entra rasante a la parte interior de la pared frontai de la ceida, debe ser tal que el foco quede desplazado fuera dei Interior de la ceida.

c) El pulso de excitación para el amplificador debe llegar 800 picosegundos antes que el pulso del oscilador.

d) La sintonia óptima para el sistema oscilador-amplificador es de 562 nm.

e) La ganancia del amplificador es mayor cuando el haz del oscilador se enfoca sobre la celda del amplificador.

f) En base a una curva acústica, con la energía del oscilador como variable, se puede obtener una curva relativa de la ganancia del amplificador.

g) Con el mélodo acústico es posible alinear el haz del oscilador con la región activa del amplificador, y al mismo tiempo conocer el perfil transversal de dicha región.

En los anteriores puntos el criterio para determinar los parámetros óptimos ha sido la eficiencia de conversión de energía óptica. Es importante volver a señalar que no se ha pretendido construir un sistema ocitador-amplificador que compita con los sistemas comerciaies, sino únicamente se le ha construido para implementar en este sistema el método acústico. Por ello, aunque los resultados de los parámetros óptimos pueden coincidir, o ser cercanos a los dados por algunas referencias, en realidad son los valores óptimos para este sistema en particular, tomándose los de las referencias solo como valores comparativos. Aquí lo importante es resaltar que el método acústico puede arrojar información sobre el desempeño de cada sistema en concreto, como se ha hecho en esta tesis, en donde la mayor parte de las curvas han sido tomadas con la condición muy particular de un haz de oscilador enfocado sobre la celda del amplificador. La importancia de este hecho radica en que el método puede ser aplicado para optimizar un sistema láser, sin la necesidad de equipo que detecte radiación; basta un elemento transductor que detecte las variaciones de señales acústicas generadas en el medio activo y la siguiente premisa: un minimo de señal acústica está asociada con un máximo de eficiencia. Esto también es aplicable a la alineación de un sistema, tal y como nos lo muestran las curvas de la posición de la lente cilindrica que enfoca el bombeo sobre el amplificador, y el mapeo de la región activa, pues un sistema bien alineado siempre producirá la menor señal acústica posible.

La motivación de este trabajo ha sido probar a la detección fotoacústica como una técnica para caracterizar y alinear sistemas láser. Sin embargo, otros aspectos pueden discutirse en base a datos acústicos, como lo son la no linealidad de la amplitud de la onda acústica generada en función de la concentración (que refleja diferentes procesos de absorción-emisión) y la generación de emisión espontánea amplificada (ASE).

Además de lo anterior, la experimentación ha abierto dos problemas a resolver. El primero de ellos se refiere a la cuantificación de los resultados, pues hasta ahora todos los datos acústicos han sido correlacionados con su contraparte óptica de manera puramente cualitativa; es decir, hemos correlacionado, solo cualitativamente, a los procesos radiativos con los no radiativos. Sería de gran utilidad correlacionar con números a las variaciones de las señales acústicas con las energías de selida, pues podrían así conocerse las magnitudes absolutas de eficiencia y ganancia.

Un segundo problema que esta abierto, es la determinación de la forma en que se genera y propaga la onda acústica en el medio activo, contrastando los casos en que hay amplificación y en el caso en que no lo hay (haz del oscilador bloqueado y no bloqueado) que se relaciona con la Inhomogeneidad existente en la población de estados excitados a lo largo de la región activa, discutida en la sección IV.8. El interés en este aspecto no sólo radica en que la solución a dicho problema aportaría información sobre la disposición de energía en el medio activo, sino en que para resolver el problema se requeriría desarrollar otra técnica capaz de resolver en el tiempo ia formación del frente de onda.

Finalmente, una vez que la técnica fotoacústica ha mostrado ser viable para el sistema oscilador-amplificador de un láser de colorante, quedaria por implementaria en otros sistemas. Como se mencionó en la introducción de este trabajo, la motivación de este trabajo es la aplicación de la técnica a sistemas para los cuales los métodos clásicos de detección de radiación pueden ser más caros o complicados que las técnicas acústicas.

Referencias

- M. Villagrán Muniz, C. García Segundo, C Gogorza, H. F. Ranea Sandoval, G. M. Bilmes, "Photoacoustic analysis of stimulated emission in pulsed day lasers," Appl. Phys. B 61 (1995) 361-366.
- M. Villagrán Muniz, C. García Segundo, H. F. Ranea Sandoval and G. M. Bilmes, "Photoacoustic methods for real-time measurement of laser beam diameter and position, and for laser cavity alignment," Rev. Sci. Instrum. 66 (1995) 3500-3506.
- Heinz Gunter Walter and Eberhard Welseh, "Accurate reflectance measurement of high performance laser mirrors using a photoacoustic technique," Appl. Opt. 28 (1989) 3275-3276.
- 4.- Cahen D., "Photoacoustic determination of photovoltaic energy conversion efficiency," Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 810-810.
- 5.- Ikuo Suemune, Masamichi Yamanishi and Nobuo Mikoshiba, "Investigation of 1.3-μm InGaAsP/InP laser by the measurement of current-injection-induced acoustic (CIA) signals," Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) L631-634.
- 6.- D. J. Dunstan, "On the measurement of absolute radiative and non-radiative recombination efficiencies in semiconductor laser," J Phys. D 25 (1992) 1825-1828.
- 7.- M. K. Satheeshkumar and C. P. G. Vallabhan, "Use of a photoacoustic cell as a sensitive laser power meter," J. Phys. E 18 (1985) 434-436.
- S. B. Peralta, H. H. Al-khafuji and A. W. Williams, "Photoacoustic optical power meter using piezoelectric detection," J. Phys. E 21 (1968) 195-196.
- William F. Rush and James E. Heubler, "Photoacoustic effect demonstration," Am. J. Phys. 50 (1982) 689.
- D. P. Hand, S. Freeborn, P. Hodgson, T. A. Carolan, K. M. Quan, H. A. MacKenzie, and J. D. C. Jones, "Optical fiber interferometry for photoacoustic spectroscopy in liquids," Opt. Lett. 20 (1995) 213-215.
- Schäfer, F. P., W. Schmidt and J. Volze, "Organic dye lasers," Appl. Phys. Lett. 9 (1966) 306-311.
- Solfer, B. H., B. B. McFarland, "Continuously tunable, narrow-band organic dye laser," Appl. Phys. Lett. 10 (1967) 266.
- B.B. Snavely and F. P. Schafer, "Feasibility of cw operation of dye laser," Phys. Lett. 28A (1969) 728-729.
- Peterson O. G., S. A. Tuccio and B. B. Snavely, "CW operation of an organic dye solution laser," Appl. Phys. Lett. 17 (1979) 245-247.
- Francisco J. Duarte, High Power Dye lasers, Springer series in optical sciences, Spring-Verlag, Verlin-Heidelberg 65 (1991) 51-53
- 16.- C. V. Shank, "Physics of dye lasers," Rev. Mod. Phys. 47 (1975) 649-657.

- Stepanov, B. I. and A. N. Rubinov, "Laser based on solutions of organic dyes," Sov. Phys. Uspeki 11 (1968) 304-319.
- 18.- E. Hecht, A. Zajac, Optica, Addison-Wesley Iberoamericana, México (1990) 383
- Tiwamu Takehisa, "New designs and simulations of a 10-KW average-power longitudinally pumped dye laser amplifier," Appl. Opt. 33 (1992) 6360-8367.
- A. A. Hnilo, O. E. Martinez and E. J. Quel, "Stored energy in pulsed dye laser amplifiers," IEEE J. Quant. Electron. Qe-22 (1986) 20-25.
- A. A. Hnilo, F. A. Manzano and O. E. Martinez, "Amplification of nanosecond pulses in dye-laser amplifiers," J. Opt. Soc. Am. B 4 (1987) 829-634.
- U. Ganiel, A. hardy, G. Neumann and D. Treves, "Amplified spontaneous emission and signal amplification in dye-laser systems," IEEE J. Quant. Electron. QE-11 (1975) 881-892.
- V. N. Rai, "Photoacoustic spectral characteristics of Rh6G and Rh8 dye solutions in mixtures and on Al₂O₃ surfaces," Appl. Opt. 27 (1988) 2776-2780.
- Michael M. Furrow, R. K. Burnham, M. Auzanneau, Steven L. Olsen, N. Purtie and E. M. Eyring, "Piezoelectric detection of photoacoustic signals," Appl. Opt. 17 (1978) 1093-1098.
- Y. Bae, J. J. Song and V. B. Kim, "Photoacoustic detection of nanosecond-pulsedinduced optical absorption in solids," Appl. Opt. 21 (1982) 35-40.
- C. N. K. Patel and A. C. Tam, "Pulsed optoacoustic spectroscopy of condensed matter," Rev. Mod. Phys. 53 (1981) 517-550.
- Manuel Fernández G, Raúl Rangel R., "Diseño y construcción de láseres de pigmento," Revista Mexicana de Física 36 (1990) 118-130.
- Reji Philip, P. Shathy, V. P. N. Nampoori, Jacob Philip and C. P. G. Vallabhan, "Characteristics of two-photon absorption in methanol solutions of Rhodamine 6G using laser induced pulsed photoacoustics," J. Phys. B 25 (1992) 155-161.
- P. Sathy, Reji Philip, V. P. N. Nampoori and C. P. G. Vallabhan, "Photoacoustic observation of excited singlet state absorption in the laser dye Rhodamine," J. Phys. D 27 (1994) 2019-2022.
- R. Wallenstein, H. Zacharias, "High power narrowband pulsed dye laser oscillator-amplifier-system," Opt. Comm. 32 (1980) 429-434.
- K. Takehisa, H. Nishmura and A. Miki, "Three-dimensional simulation of dye laser amplifiers," J. Appl. Phys. 71 (1992) 1109-1115.
- 32.- Laser Dyes Catalog, Exciton Inc. (1992).
- A. Wokaun, P. F. Liao, R. R. Freeman and R. H. Storz, "High-energy picosecond pulses: desing of a dye-laser-amplifier system," Opt. Lett. 17 (1982) 13-15.