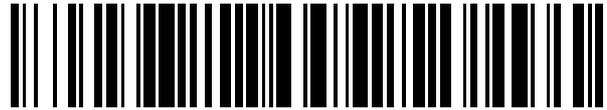


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 834**

51 Int. Cl.:

G01N 21/39 (2006.01)

G01J 3/433 (2006.01)

B82Y 20/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03715129 .7**

96 Fecha de presentación: **08.04.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1493017**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.01.2005**

54

Título: **Configuración de un espectrómetro diodo láser semiconductor y método**

30

Prioridad:

09.04.2002 GB 0208100

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:

14.12.2012

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:

14.12.2012

73

Titular/es:

**CASCADE TECHNOLOGIES LTD (100.0%)
141 St James Road
Glasgow G4 0LT, GB**

72

Inventor/es:

**LANGFORD, NIGEL;
DUXBURY, GEOFFREY y
NORMAND, ERWAN**

74

Agente/Representante:

BALLESTER CAÑIZARES , Rosalia

ES 2 392 834 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

CONFIGURACIÓN DE UN ESPECTRÓMETRO DIODO LÁSER SEMICONDUCTOR Y MÉTODO

5 **[0001]** La presente invención hace referencia a una configuración de espectrómetro de diodo láser semiconductor y en particular un espectrómetro de diodo láser infrarrojo semiconductor con una absorción con resolución temporal, en el que la calibración de escala del número de onda se basa en un tiempo para mapear el número de onda/cm-1.

10 **[0002]** Los espectrómetros de absorción infrarroja se utilizan para detectar y medir gases. Los diodo láseres infrarrojos semiconductores se utilizan en gran parte para proporcionar la luz que debe absorberse por la medición de especies, ya que estos láseres son relativamente pequeños, espectralmente bien definidos, brillantes y sintonizables. Existen otras ventajas de estos láseres sobre otros láseres, algunas de las cuales se pueden observar en monografías espectroscópicas.

15 **[0003]** En localizaciones remotas y entornos hostiles, uno de los métodos más efectivos y precisos de detectar trazas de gas utiliza espectrómetros basados en diodo láser semiconductor. Pese a que la detección de gas comenzó hace décadas, en muchos entornos todavía es difícil monitorizar de manera remota los componentes de trazas de gas. Muchos de los instrumentos anteriores tienen respuestas lentas, son

20 frecuentemente grandes, poco fiables, caros, y requieren un mantenimiento constante.

[0004] Con tal de recuperar información con la tecnología conocida, la detección de gases de manera remota normalmente se da en la región de infrarrojo cercano y medio del espectro electromagnético, donde se encuentran las huellas químicas de la mayoría de los compuestos químicos. Con la expresión infrarrojo cercano y medio, nos

25 referimos a la radiación con una longitud de onda en el intervalo de $1\mu\text{m}$ a $14\mu\text{m}$. Esta región espectral contiene ventanas de alta transmisión llamadas "ventanas atmosféricas", que deben su transparencia a la baja densidad de las líneas de fuerte absorción de CO_2 y H_2O . Estas ventanas atmosféricas son de gran interés para la espectroscopia ya que las líneas de absorción de trazas de moléculas de fuerte

30 absorción tienen una intensidad similar o mayor a la de las líneas débiles de CO_2 y H_2O .

[0005] Los diodo láseres de infrarrojo cercano producen luz en el intervalo de longitud de onda de los sobretonos de vibración de aproximadamente $1\mu\text{m}$ a $3,0\mu\text{m}$. Debido a que los coeficientes de absorción de los sobretonos de vibración son mucho menores

35 a aquellos de las bandas fundamentales, la sensibilidad de los espectrómetros que

utilizan dichos láseres se mantiene limitada. Por lo tanto, la sensibilidad de dicho aparato de detección de gas raramente consigue llegar al intervalo de subparte por mil millones (sub-ppb).

5 **[0006]** Los diodo láseres de infrarrojo medio producen luz en el intervalo de longitud de onda de las bandas de rotación-vibración fundamentales, aproximadamente de 3 μ m a 14 μ m. Estos láseres no han sido tan desarrollados de manera tecnológica como aquellos en la región del infrarrojo cercano, y por lo tanto tienen una baja potencia de salida de modo único. Los sistemas de detección de gas basados en diodos de infrarrojo medio son capaces de alcanzar una sensibilidad sub-ppb. El desarrollo de dichas fuentes de luz ha sido, por lo tanto, dedicado por completo a aplicaciones espectroscópicas. Se asocian diversas desventajas a los diodo láseres de infrarrojo medio convencionales, principalmente a los láseres de sal de plomo, como la baja potencia de salida, y su necesidad de ser criogénicamente refrigerados en sistemas operativos grandes y caros para mantener esta temperatura.

15 **[0007]** Recientemente, la temperatura ambiente y la alta potencia de salida se han alcanzado en el infrarrojo medio utilizando láseres de cascada cuántica (QC). A diferencia de los láseres anteriores, los láseres QC son láseres semiconductores unipolares que pueden diseñarse a cualquier longitud de onda deseada en el infrarrojo medio. El reemplazo de los láseres de sal de plomo por los láseres QC proporciona el potencial para mejorar tanto la sensibilidad de detección como la resolución espectral de los espectrómetros de absorción de infrarrojo medio.

20 **[0008]** El láser QC basado en espectrómetros desarrollado hasta ahora utiliza dos enfoques. El primero utiliza un láser QC de onda continua (CW) actuando como reemplazo "de paso" de un láser de sal de plomo. El segundo enfoque consiste en utilizar un láser QC pulsado de modo que imite el uso de un láser de funcionamiento continuo. En algunos experimentos conducidos por *Webster et al (Applied Optics LP 40, 321 (2001))*, el primer enfoque se utilizó con uno de los diodo láseres de sal de plomo en un espectrómetro *ALIAS II* reemplazado por un láser QC. Las mediciones de las pruebas elaboradas utilizando una plataforma de aeronave ER2 mostraron que el láser QC podría reemplazar con éxito un láser de sal de plomo y resultó menos afectado por la inestabilidad de la temperatura. Sin embargo, el láser necesitó ser activado a 77K para su funcionamiento CW. El segundo método fue descrito originalmente por Whittaker et al (*Optics Letters 23,219(1998)*). En este método un impulso de corriente muy corto se aplica al láser QC funcionando a una temperatura cercana a la temperatura ambiente para proporcionar un impulso de longitud de onda

30

35 reducida. En este modo de funcionamiento la resolución espectral se limita por la

longitud de la onda de frecuencia aumentada chirp. Por lo tanto, en este tipo de espectrómetro la longitud de la onda de frecuencia aumentada chirp se considera perjudicial para el funcionamiento del sistema.

[0009] La onda de frecuencia creciente chirp ("ancho de línea de emisión efectiva") se induce mediante la duración temporal de la corriente/voltaje del impulso de activación. La expresión "línea de emisión efectiva" se refiere al ancho espectral observable/medible (FWHM) de la emisión de un diodo láser semiconductor inducido mediante el impulso de corriente/voltaje aplicado a sus contactos eléctricos. Por ejemplo, si la duración del impulso aplicado al láser QC fuera del orden de 10 ns, el ancho de línea de la emisión efectivo sería del orden de 700 MHz (0.024 cm^{-1}) en el dominio espectral (*Optics Letters* 23,219(1998)).

[0010] Con tal de escanear muestras utilizando un espectrómetro de láser QC pulsado, el ancho de línea de emisión efectivo se sintoniza a través de una región espectral utilizando una rampa de corriente lenta DC superpuesta sobre el tren de impulsos. Esto significa que la sintonización espectral resultante es una función cuadrática de la rampa de corriente DC inyectada al láser [*Optics Letter* 23,219(1998); *Applied Optics* 39 6866 (2000); *Applied Optics* 41,573(2002)]. Un problema de este enfoque es que, sin embargo, se necesita un paso adicional en la fase de procesamiento de datos para corregir el efecto cuadrático. En algunos casos, para mejorar la relación señal-ruido (*Optics Letters* 23,219(1998)) se añade una pequeña señal de modulación de corriente AC a la rampa DC con tal de utilizar una detección de fase sensible de la señal óptica detectada. Pese a que añadir esta modulación puede aumentar la sensibilidad, también hace que requiera el uso de una demodulación en el sistema de detección, con lo que renderizar el sistema se vuelve más complicado. Otro problema es que el uso de una modulación reduce inherentemente la frecuencia de escaneo, ya que las señales detectadas de alta velocidad son demoduladas a señales de audio de baja frecuencia. Por lo tanto, las configuraciones de la técnica precedente de este tipo permiten frecuencias de escaneo sólo del orden de decenas de Hercios. Un sistema propuesto por Beyer et al (*Third International Conference on Tunable Diode Laser Spectroscopy July 8-12 2001, Zermatt Switzerland*) utiliza la variación de longitud de onda de la longitud intrínseca de onda chirp (de frecuencia modulada pulsada). Sin embargo, la configuración propuesta es de uso limitado para la impresión química.

[0011] Tanto el láser de función CW (primer método= descrito por Webster et al (*Applied Optics LP 40, 321 (2001)*)) como el de impulso corto (segundo método), descrito originalmente por Whittaker et al (*Optics Letters* 23,219 (1998)) para un gas

con un pequeño coeficiente de absorción, la manera más simple de conseguir un cambio observable en la señal transmitida es utilizar una amplia longitud de muestra. Esto se puede conseguir mediante el uso de células resonantes o no resonantes. Las combinaciones de células resonantes son complejas y requieren técnicas sofisticadas para minimizar los efectos de las señales reflejadas desde el espejo de entrada hasta la célula interrumpiendo el funcionamiento láser. Las células no resonantes, como las llamadas células Herriot o células Herriot astigmáticas, son atractivas ya que ofrecen largas longitudes de trayectoria, sin el castigo de las señales reflejadas. Además, la longitud de trayectoria es independiente a la concentración de gas en la célula. Un inconveniente importante asociado con las células no resonantes es la "deformación" debido a la superposición parcial de los haces de luz que se propagan por la célula. Esto disminuye significativamente el funcionamiento del sistema.

[0012] WERLE P ET AL: *"Near and mid-infrared laser optical sensors for gas analysis"* (OPT. LASERS ENG. (UK), OPTICS AND LASERS IN ENGINEERING, vol.37, no. 2-3, February 2002 (2002-02), - March 2002 (2002-03), páginas 101-114) describe un sensor de gas utilizando un espectrómetro de láser semiconductor y una medición de célula del tipo Herriott. La corriente DC de un láser DFB de temperatura estabilizada se ajusta a la línea de absorción seleccionada. El láser se escanea sobre esta línea con una rampa de 1 kHz y adicionalmente se modula con alta frecuencia. La publicación también indica que al utilizar espectroscopia de diodo láser, pueden identificarse características espectrales no deseadas debido a las franjas de interferencia y otros.

[0013] Como puede observarse, los espectrómetros conocidos que utilizan diodo láseres semiconductores, en particular láseres de cascada cuántica (QC), tienen fallos, que limitan su uso para la espectroscopia de absorción en el funcionamiento pulsado. Específicamente los espectrómetros de láser QC de la técnica anterior, donde las fuentes de luz deben ser activadas en el modo de funcionamiento pulsado para conseguir un funcionamiento a temperatura ambiente, tienen la resolución de su línea de emisión efectiva determinada por la duración temporal del impulso del voltaje/corriente de activación aplicado a sus contactos eléctricos.

[0014] US5636035 describe un método y aparato para conducir un láser de espectroscopia de absorción utilizando un láser de frecuencia sintonizable para atravesar un haz de láser a través de un volumen de muestra y hacia un detector óptico. La modulación de dos pasos se utiliza para generar componentes de frecuencia para bloquear el láser sintonizable con la señal de absorción, y generar una señal de salida proporcional a la señal de absorción. El láser tiene la frecuencia

modulada a una primera y a una segunda frecuencia. Una señal de control de retroalimentación se genera basada en una señal antisimétrica demodulada del detector óptico utilizando un primer armónico predeterminado de la segunda frecuencia. El láser sintonizable se bloquea con la señal de absorción con la señal de control de retroalimentación y una señal de salida proporcional a la señal de absorción se genera utilizando una señal simétrica demodulada utilizando un segundo armónico predeterminado de la segunda frecuencia o la frecuencia de onda triangular.

[0015] La invención se define en las reivindicaciones independientes. Algunas características preferibles se definen en las reivindicaciones independientes.

[0016] De acuerdo con un aspecto de la invención se proporciona un método libre de deformación para detectar gases utilizando un espectrómetro de diodo láser semiconductor. Esto incluye la introducción de una gas de muestra en una célula óptica no resonante con elementos reflectantes y la inyección de luz desde un láser semiconductor a la célula. La luz se genera aplicando un o una serie de impulsos eléctricos de función escalonada a un diodo láser semiconductor para provocar que el láser produzca una o más ondas chirp continuas, para inyectar en la célula óptica. Preferiblemente, cada impulso aplicado tiene una duración mayor a 150ns, en particular mayor a 200ns. Preferiblemente, cada impulso aplicado tiene una duración en el intervalo entre 150 y 300ns, preferiblemente entre 200 y 300ns. Esto puede proporcionar una gama de sintonización de aproximadamente 60GHz. La frecuencia de onda chirp se selecciona para que haya un tiempo de retardo entre los puntos de los elementos reflectantes de la célula no resonante suficiente como para evitar que ocurra una interferencia de luz, en la que los puntos definen localizaciones en las que la onda chirp inyectada se refleja en las paredes de la célula. La variación de longitud de onda proporcionada por la misma longitud de onda chirp se utiliza para proporcionar un escaneado de la longitud de onda. Por lo tanto, no existe necesidad de sintonizar el ancho de línea de emisión efectiva a través de la región espectral utilizando, por ejemplo, una rampa de corriente DC lenta sobrepuesta al tren de impulso. La luz de salida desde la célula óptica se detecta utilizando un detector apropiado.

[0017] Preferiblemente, cada impulso aplicado tiene una duración mayor a 150ns, en particular mayor a 200ns. Preferiblemente, cada impulso detectado tiene una duración en el intervalo entre 150 y 300ns, preferiblemente entre 200 y 300ns. Evitando que ocurra la interferencia de luz, se evitan los efectos de deformación. Esto quiere decir que la sensibilidad del método puede mejorarse significativamente.

[0018] Esta invención será descrita ahora como modo de ejemplo únicamente y con

referencias a los dibujos adjuntos, en los que:

de la figura 1a a la figura 1f se muestran gráficos simulados por ordenador de emisiones frente al número de ondas de varios modos de funcionamiento del láser QC;

5 la figura 1g muestra un gráfico simulado por ordenador de emisiones frente a tiempo para un láser QC en un modo de funcionamiento particular;

la figura 1h muestra un gráfico experimental de emisiones frente a tiempo para un láser QC que está siendo activado para generar una onda chirp;

10 la figura 2 es un diagrama esquemático de una configuración para caracterizar un láser semiconductor utilizando un espectrómetro de escaneo de transformada de Fourier (FTS);

la figura 3a muestra gráficos de número de onda frente a la duración del impulso en varias temperaturas diferentes;

15 la figura 3b muestra gráficos de número de ondas frente a duración del impulso en varias amplitudes de corriente diferentes; la figura 4b muestra un gráfico de obstrucción dinámica de un láser QC;

las figuras 4b y 4c muestran gráficos de energía disipada frente a la corriente de un láser QC a -10C;

20 la figura 5 es un gráfico de voltaje y energía como una función de corriente para un láser QC funcionando a una temperatura de -10C;

la figura 6a muestra un gráfico de número de ondas frente a la temperatura;

la figura 6b muestra un gráfico de número de ondas frente al ciclo de trabajo;

la figura 7 es un diagrama de bloques de un sistema para detectar gases que incluye un láser QC y un espectrómetro de transformada de Fourier;

25 la figura 8 muestra un espectro de absorción de 1,1 difluoroetileno, CF_2CH_2 , registrado utilizando el aparato de la figura 7;

la figura 9 es un diagrama de bloques de otro espectrómetro; la figura 10 muestra un diagrama esquemático de un método para detectar impulsos ópticos utilizando el espectrómetro de la figura 9, y, para comparar un método utilizado para un espectrómetro conocido;

30 la figura 11 es un diagrama de bloques del espectrómetro de la técnica precedente utilizado para mediciones comparativas mostrado en la figura 10;

la figura 12 muestra una referencia del espectro de transmisión de CF_2CH_2 y un láser de espectros con y sin absorción de CF_2CH_2 obtenido utilizando el

35 espectrómetro de la figura 9;

la figura 13 muestra un espectro de absorción de CF_2CH_2 registrado utilizando el espectrómetro de la figura 9 (trazo superior) y un registro de un esquema de una franja de interferencia del etalon de un etalon sólido Ge (trazo inferior);

la figura 14 muestra una comparación de la absorción de espectros de dos moléculas diferentes (trazo superior: CF_2CH_2 ; trazo inferior: COF_2) registrado utilizando la configuración de la figura 9;

la figura 15 muestra los espectros de absorción para unos gases atmosféricos de muestra, registrada utilizando la configuración de la figura 9;

la figura 16 es un diagrama de bloques de una versión modificada del espectrómetro de la figura 9;

la figura 17a muestra gráficos simulados de una parte de un espectro de transmisión de una molécula compleja sobre parte del intervalo espectral del láser semiconductor de modo multi-longitudinal, junto con el perfil del láser; la figura 17b muestra la producción del espectrómetro tras la absorción;

la figura 18 muestra gráficos simulados de parte del espectro de transmisión de una molécula compleja con un filtro espectral utilizado, y

la figura 19 muestra gráficos simulados de parte del espectro de transmisión de una molécula compleja con un filtro espectral utilizado y con una temperatura de sintonización.

[0019] El espectrómetro en el que la invención se basa utiliza de forma ventajosa la onda de frecuencia creciente chirp expuesta por el impulso QC y los láseres semiconductores para proporcionar un escáner de longitud de onda. Cada impulso de salida individual del láser proporciona una variación de longitud de onda, por ejemplo un escaneado de longitud de onda, en virtud de la longitud de onda de frecuencia creciente chirp. Esta onda de frecuencia creciente chirp se induce mediante un efecto de calentamiento que ocurre durante toda la duración del impulso de corriente/voltaje de activación aplicado. Para estos láseres QC, la onda de frecuencia creciente chirp se ha mostrado continua. Más específicamente, bajo condiciones particulares de la forma del impulso de activación eléctrico (*Optics Communications* 197,115 (2001)), el comportamiento espectral de los láseres pulsados QC se caracteriza por el hecho de que esta longitud de onda creciente chirp es casi lineal con respecto al tiempo. También se ha mostrado que en operaciones pulsadas del comportamiento espectral de los láseres QC pueden mapearse con la definición temporal del impulso de corriente/voltaje de activación aplicado a sus contactos eléctricos. Teniendo esto en cuenta, es posible mapear el comportamiento

temporal de la salida de luz de un láser QC y mostrarlo en el dominio temporal con un fotodetector.

[0020] Las figuras de la 1a a la 1g muestran gráficos simulados por ordenador de las respuestas temporales y espectrales para diodo láseres semiconductores de modo
5 único y multimodo cuando una señal de corriente/voltaje cuadrada se aplica a sus contactos eléctricos. Para los propósitos de esta descripción, la respuesta de término temporal se refiere al tiempo requerido para que el sistema de detección consiga una desviación en un ámbito proporcional a una señal eléctrica, con la forma de una función de escalonado perfecta, aplicada a su entrada. La respuesta temporal
10 se calcula utilizando la ecuación común para la relación entre el tiempo de aumento y el ancho de línea de un sistema, por ejemplo tiempo de respuesta = tiempo de aumento = $0,35/\text{ancho de línea}$.

[0021] Las figuras 1a y 1b muestran resultados simulados por ordenador para el comportamiento espectral en un momento fijo en el tiempo para que no se observe
15 ninguna onda de chirp en el dominio espectral y para que el ancho de línea de emisión representada sea el ancho de línea de emisión intrínseco. La expresión "ancho de línea de emisión intrínseco" se refiere al ancho espectral observable/medible instantáneo (FWHM) de la emisión. El ancho de línea intrínseco de la emisión de un diodo láser diodos semiconductor es normalmente mucho menor
20 al ancho de línea de emisión efectivo y puede ser difícil de cuantificar en la operación impulsada.

[0022] Las figuras 1c y 1d muestran resultados simulados por ordenador obtenidos tras la aplicación de un impulso de corriente/voltaje de activación rectangular bien
25 definido con una duración suficientemente larga como para que se observe la onda chirp hacia una mayor longitud de onda. Como se ha mencionado con anterioridad, esta onda chirp aparece de los efectos de calentamiento inducidos por el impulso de activación. El deterioro de amplitud que acompaña a esta onda chirp está provocado por la reducida eficiencia de la acción del láser a medida que aumenta el calentamiento. El efecto de la longitud de onda chirp puede comprobarse de manera
30 más clara en las figuras 1e y 1f. Una simulación por ordenador del comportamiento temporal de la emisión se muestra en la figura 1g. Ya que el deterioro de amplitud de la onda chirp disminuye con el tiempo, la respuesta temporal es una imagen de espejo de ese tipo en el dominio espectral. La figura 1h muestra resultados experimentales para un láser pulsado de tal manera que se genera la onda de chirp.
35 A partir de una comparación de las figuras 1g y 1h, puede comprobarse que existe una correlación entre los gráficos teóricos y los simulados.

[0023] La figura 2 muestra una configuración para caracterizar el comportamiento de salida espectral de los diodo láseres semiconductores utilizando un espectrómetro de transformada de Fourier de escaneo infrarrojo continuo. Los resultados de los experimentos utilizando esta configuración se muestran en las figuras de la 3 a la 6.

5 **[0024]** La figura 3a es un gráfico del número de ondas chirp como una función de la duración temporal del impulso de corriente aplicado (amplitud fija 4,2A) para el ámbito de las temperaturas de sustrato. Los resultados indican que la frecuencia de sintonización, por encima de rango de temperatura investigado, es insensible a la temperatura. En este gráfico la frecuencia de cambio de número de ondas como
10 función del tiempo, β , puede determinarse de manera empírica. Para variar β , la amplitud del impulso de corriente/voltaje debe estar alterada, como se muestra en la figura 3b. Desde aquí, puede comprobarse que independientemente de la corriente aplicada, sobre el intervalo de corrientes usadas, β es casi linear por naturaleza.

[0025] β se relaciona con la energía disipada en el interior del diodo láser y la
15 variación casi linear de β surge del hecho de que el láser QC muestra una disminución dinámica, como se muestra en la figura 4a, que resulta en una disipación de energía casi linear a lo largo del intervalo de corriente utilizado, ver figura 4b. Debería tenerse en cuenta que el valor de β está determinado sobre el intervalo temporal para el que la salida no muestra un comportamiento transitorio, ver figura 4c. Los valores restrictivos
20 de β se definen, en el extremo inferior, por la amplitud de corriente/voltaje necesaria para obtener una potencia de salida utilizable y en el extremo superior, mediante la amplitud de corriente/voltaje que induce una reducción de la potencia de salida, ver figura 5. El número de ondas inicial del número de ondas chirp está influenciado tanto
25 por la temperatura de sustrato del láser QC como por el ciclo de trabajo del impulso de corriente/voltaje aplicado, como se muestra en las figuras 6a y 6b. Por lo tanto, al variar la temperatura de sustrato y/o el ciclo de trabajo, el número de ondas inicial puede alterarse.

[0026] Como se apreciará, la efectividad de un gas espectrómetro que utiliza una
30 onda de chirp para proporcionar una variación de longitud de onda para escanear una muestra depende del intervalo real de las amplitudes de onda sobre las que se extiende la onda de chirp. Este intervalo de longitud de onda puede corresponderse con una variación de frecuencia de 60GHz. La figura 7 muestra una configuración para medir los límites superiores del ancho de línea efectiva de un láser QC. Esto se basa en el espectrómetro de transformada de Fourier, que está adaptado para
35 generar espectros representativos de la salida a partir de una célula simple en la que se inyecta la luz desde un láser QC. Los espectrómetros de transformada de

Fourier son bien conocidos y utilizan interferómetros Michelson. Para medir con precisión la corriente suministrada al láser QC, se proporciona una bobina Rogowski. Una típica medida de espectro utilizando la configuración de la figura 7 está ilustrada en la figura 8 que muestra una alta resolución del espectro de absorción de 1,1 difluoroetileno, CH_2CF_2 . En este caso, la resolución del espectrómetro es de 0.0015cm^{-1} . La duración del impulso eléctrico de activación aplicado al láser QC fue de 200ns, la frecuencia de repetición del impulso, 20 kHz y la corriente de activación 4,8A. La temperatura de sustrato fue de -1,5 OC. A partir de la figura 8 se deduce que el límite superior del ancho de línea del láser es aquel establecido por la resolución del instrumento, por ejemplo en este caso 45MHz. Además, también pueden distinguirse tres grupos en el intervalo del escáner de longitud de onda chirp del láser QC, por ejemplo (i), (ii), (iii), de las líneas CH_2CF_2 fácilmente identificables. Esto demuestra que la resolución efectiva de un espectrómetro láser QC pulsado es suficiente para detectar huellas químicas para al menos algunas sustancias químicas.

[0027] Debido a sus características controlables y predecibles, el número de ondas decrecientes chirp casi lineal puede aprovecharse para realizar mediciones espectrales. En particular, la casi linealidad del número de ondas chirp como una función del tiempo permite la construcción de un espectrómetro diodo láser de absorción semiconductor de alta velocidad de sub-microsegundo. La figura 9 muestra dos configuraciones de espectrómetro 1a y 1b para medir la radiación absorbida por una especie, por ejemplo una gas de muestra. En el límite de baja intensidad, el espectrómetro determina la absorción coeficiente de una especie midiendo el ratio de intensidad de la luz incidente en la célula de la gas de muestra, I_0 y que es transmitida a través de una célula de gas de muestra que contiene la especie de absorción, I_a . En el límite de baja intensidad, el cambio en intensidad de luz que pasa a través del gas se describe con la relación de la ley Beer-Lambert, $I_a = I_0 \exp(-\alpha L)$, con α siendo el coeficiente de absorción y L la longitud de la trayectoria óptica. Debería observarse que α es una función del número de ondas y que es independiente a la intensidad en intensidades bajas de la radiación incidente.

[0028] El espectrómetro de la figura 9 utiliza una configuración de célula óptica no resonante (gas confinado) y comprende una configuración de generador de impulso de corriente/voltaje de activación 19 que está conectado a la entrada de un láser 20. El generador de impulso 19 es operable para aplicar sustancialmente impulsos rectangulares al láser 20. En este caso, el láser 20 es un diodo láser semiconductor

de cascada cuántica (QLC) de modo único. El láser 20 se mantiene a temperatura controlada dentro de un módulo Peltier (no mostrado). El elemento Peltier está controlado por un controlador termoeléctrico 28. Conectado al módulo de láser existe un compresor y una unidad de bombeo 11, que se utiliza para enfriar/calentar y circular ese fluido dentro de la carcasa vacía del módulo de diodo láser 20. Esto permite que el elemento de láser funcione sobre un intervalo de temperatura mayor que el posible utilizando únicamente el elemento Peltier.

[0029] Sobre una trayectoria óptica desde la salida del láser 20 se encuentra un filtro espectral 15, por ejemplo un pequeño monocromador de rejilla, que puede utilizarse para proporcionar una salida de láser de modo único si se utiliza un láser de modo multilongitudinal. En una trayectoria óptica desde el filtro existen dos divisores de haces 21 y 29 respectivamente. Estos pueden ser, por ejemplo, haces de luz detectores de germanio para la radiación del láser en las longitudes de onda cercanas a $10\mu\text{m}$. Sin embargo, se apreciará que se pueden utilizar cualquier otro tipo de divisores de haces de luz. El primer divisor de haces 21 se posiciona para dirigir al menos algo de luz que incide sobre él hacia la primera célula de muestra óptica 17, que contiene la muestra a detectar o caracterizar, y transmitir el resto de la luz al segundo divisor de haces 29. El segundo divisor de haces se posiciona para dirigir al menos algo de la luz que incide sobre él a la segunda célula óptica 18 que se trata de una célula de referencia. La células 17 y 18 tienen las mismas características. Ambas son células ópticas no resonantes. Las células 17 y 18 pueden ser células Herriot, tanto células Herriot estándar como astigmáticas.

[0030] En la configuración de la figura 9 la radiación emitida por el láser QC puede atravesar dos trayectorias ópticas posibles, 16a y 16b, una a través de la célula de muestra 17 y una a través de la célula de referencia 18. Para detectar la radiación transmitida a través de cada una de estas células, los detectores 23 y 24 se proporcionan en las salidas respectivas. Conectado a cada uno de estos se encuentra un digitalizador 12 y 14 respectivamente, cada uno de los cuales a su vez está conectado a un sistema de control y adquisición 10, que proporciona un control total del espectrómetro. Además de a los digitalizadores, el sistema de control 10 está conectado a cada uno de los generadores de corriente/voltaje de impulso de activación 19, al filtro espectral 15, y a la bomba y al compresor 11. Como parte de su funcionalidad, el sistema de control 10 puede establecer la amplitud y duración del impulso aplicado a la entrada del láser y monitorizar las salidas resultantes detectadas desde las células de gas y de referencia 17 y 18 respectivamente. El sistema de control 10 también puede determinar el radio I_a/I_0 . Esto podría llevarse a cabo

utilizando, por ejemplo, la ley de Beer Lambert, que también puede representarse como $I_a/I_0 = \exp(-\alpha L)$. Por supuesto, cualquier persona especialista en la técnica apreciará que pueden utilizarse otras técnicas.

[0031] La configuración de la figura 9 puede adaptarse para su uso en dos modos separados: un modo de haz único (SBM) o un modo de haz doble (DBM). En el modo de haz único sólo la célula de muestra 17 se utiliza, para que la luz sólo siga una trayectoria 16a. En este caso el divisor de haces 21 podría reemplazarse por un espejo. Para el SBM tanto el I_0 como el I_a se miden utilizando una única célula de absorción óptica 17. Para determinar I_0 , se evacua la célula 17 y una serie de impulsos chirp del láser QC 20 pasan a través de ella. La salida de la célula evacuada 17 se digitaliza por el digitalizador 12 y se almacena por el sistema de control y adquisición 10. Para determinar I_a , la célula 17 se llena con una muestra del gas objeto de estudio 13, y se repite el proceso de muestreo. Para el método de haz dual (DBM), la medición de I_0 y I_a puede llevarse a cabo a la vez utilizando ambas trayectorias 16a y 16b. En este caso, el gas de muestra puede situarse en la célula de muestra 17 y la célula de referencia sería evacuada y sellada. La salida de haces desde las células de gas y de referencia 17 y 18 respectivamente se dirigen a los detectores 23 y 24. El detector 23 detecta la salida de impulso de luz absorbida desde la célula de gas 17 y el detector 24 detecta la salida de impulso de luz trasera desde la célula de referencia 18. Una ventaja del esquema DBM es que al tomar mediciones simultáneas, pueden minimizarse los efectos de deriva.

[0032] Para el SBM el impulso de luz de fondo con amplitud I_0 y el impulso de luz absorbida con amplitud I_a , cada uno tiene la misma distancia a recorrer hasta el sistema de detección. Siempre que las longitudes de las trayectorias ópticas asociadas a las trayectorias 16a y 16b sean idénticas, como también es el caso de DBM, ambos impulsos alcanzan los detectores 23 y 24 al mismo tiempo. En cualquier caso, la absorción puede detectarse directamente a través del uso del ratio I_a/I_0 .

[0033] Para ambos modos del espectrómetro de la figura 9, es decir el SBM y el DBM, el generador de impulso de corriente/voltaje de activación 19 genera una pluralidad de impulsos sustancialmente rectangulares que se aplican a la entrada del láser 20. Más específicamente, el generador 19 proporciona un tren de impulsos de corriente de activación rectangulares de duración de amplitud fija de sub-microsegundo. Esto provoca un efecto de calentamiento más rápido y por consiguiente una longitud de onda continua creciente chirp de la radiación emitida por el diodo láser semiconductor a un ritmo en el tiempo β . Como se ha debatido

anteriormente, el calentamiento acelerado del láser causado por los impulsos de corriente rectangular de sub-microsegundo es tal que para cada impulso emitido por el láser 20, la onda chirp es una variación espectral continua casi lineal de una longitud de onda de corta a larga. Esto se define como un escáner de longitud de ondas o espectral continuo.

[0034] Como se ha apuntado arriba, el espectrómetro de la figura 9 utiliza una célula óptica no resonante. Como se ha mencionado anteriormente, el uso de células no resonantes en espectrómetros convencionales provoca una "franja de interferencia", que disminuye significativamente la actuación del sistema. Con tal de evitar esto, de acuerdo con la invención, el espectrómetro de láser chirp de la figura 9 se adapta para controlar el diodo láser con una velocidad de onda chirp de manera que la longitud de onda del láser en los puntos de superposición en la célula no resonante, es lo suficientemente diferente como para evitar que ocurra una interferencia. Para algunos láseres QC, esto puede realizarse de manera dinámica variando la velocidad de onda chirp. Por el contrario, debe elegirse un láser con una velocidad de onda chirp apropiada. En la práctica, esto puede determinarse de manera empírica mediante ensayo y error. Con la palabra puntos, nos referimos a regiones de los elementos reflectantes de la célula, típicamente espejos curvados, de la célula óptica desde la que la luz en la cavidad se refleja a medida que rebota hacia atrás y hacia delante dentro de la cavidad. Estos puntos se distribuyen por las paredes laterales de las células. La variación en la localización del punto surge porque la luz es inyectada a la célula a diferentes ángulos, y los espejos de las células pueden causar ellos mismos una transformación de los ángulos de reflexión. Al asegurar que la longitud de onda de láser de los puntos superpuestos es suficientemente diferente, los efectos residuales de la franja de interferencia pueden suprimirse. El espectrómetro de la figura 9 es por lo tanto un sistema de detección de franjas de gas libre, con sensibilidades de absorción mejoradas. Como un ejemplo específico, asumiendo que los puntos cercanos se superponen y que los espejos están espaciados por 0,5m, y que el ancho de línea del láser es de 30 MHz, una velocidad de onda chirp excediendo los 10 MHz/ns sería suficiente para evitar la interferencia, y por lo tanto proporciona una actuación sustancialmente libre de franjas.

[0035] La figura 10 muestra un diagrama esquemático de un esquema de muestreo de datos utilizados en el espectrómetro de la figura 9. A partir de ahora le llamaremos Método 1. Para facilitar la comparación, se proporciona también un esquema de muestreo de datos para el espectrómetro láser QC convencional. A partir de ahora le llamaremos Método 2. La figura 11 muestra el espectrómetro de la técnica precedente

que se utilizó para implementar el Método 2. Para los propósitos de una comparación precisa, las simulaciones por ordenador de ambos sistemas se llevaron a cabo utilizando la misma frecuencia de repetición del impulso (PRF) igual a 20KHz. El PRF es la frecuencia a la que el diodo láser semiconductor tiene un impulso de corriente/voltaje aplicado a sus contactos eléctricos. El valor de 20KHz fue elegido, ya que es la máxima frecuencia a la que el espectrómetro de la figura 11 puede funcionar (ver: *Applied Optics 41, 573 (2002)*). También se asume que el espectrómetro de la figura 9 utiliza un impulso de duración de corriente/voltaje de 256ns para aprovechar la longitud de onda creciente chirp, y que el espectrómetro de la figura 11 utiliza un impulso de duración de corriente/voltaje de 5ns (ver: *Applied Optics 41, 573 (2002)*). Para el espectrómetro de la figura 11 el ancho de línea de emisión efectiva es de aproximadamente 0,02cm⁻¹. Para proporcionar un escáner de longitud de onda en este caso, el impulso debe estar sintonizado continuamente de una manera no lineal en un ámbito espectral de 0,75cm⁻¹ empezando por 992,3cm⁻¹. Para una amplitud de corriente similar a la utilizada para el espectrómetro de la figura 11, el espectrómetro de la figura 9 debería tener un parámetro β de aproximadamente - 5.9x10⁻³cm⁻¹/ns. Este aumentaría a un total de longitud de onda creciente chirp casi linear de 1,5cm⁻¹ en 256ns. Cada onda chirp puede por lo tanto proporcionar por sí misma un escaneado completo.

[0036] Como se puede comprobar en la figura 10, la utilización del método en el que la invención se basa, es decir el Método 1, permite que toda la región espectral se registre dentro de cada impulso individual o único. Como se muestra en la figura 10, este incluye el muestreo del impulso detectado así como su longitud total, para obtener así un rango de elementos espectrales desde ese impulso único. Por el contrario, en el Método 2 sólo un elemento espectral único puede registrarse durante un impulso único. Por lo tanto, si el mismo número de puntos de muestreo, n, se registra, por ejemplo n=512 que es el máximo número posible en el Método 2 (ver: *Applied Optics 41, 573 (2002)*), la mejora teórica en la señal-ruido alcanzable en el Método 1 debería ser \sqrt{n} , que para el punto 512 es un factor de aproximadamente 22. Una ventaja del Método 1 es que no sufre fluctuaciones de un impulso a otro impulso (tanto de amplitud como temporales) dentro de un escaneado registrado ya que sólo es necesario un impulso óptico. En el Método 2, se ha mostrado que el sistema sufre fluctuaciones de amplitud de la salida del diodo láser de un impulso a otro impulso (ver: *Applied Optics 41, 573 (2002)*).

[0037] Las figuras 12 y 13 muestran resultados experimentales tomados utilizando el espectrómetro de la figura 9. En la configuración del espectrómetro utilizado en las

figuras 12 y 13, un láser de modo único de retroalimentación distribuida se utilizó sin un filtro espectral y I_0 y I_a se registraron utilizando el método SBM. La figura 12 muestra mediciones para una muestra de 1,1 difluoroetileno (CF_2CH_2). El espectro CF_2CH_2 en el trazo superior fue tomado utilizando el espectrómetro de la figura 7 pero
5 adaptado para reemplazar el láser QC con una fuente de cuerpo negro. Los dos trazos inferiores tomados utilizando el espectrómetro de la figura 9 muestran tanto I_0 con la célula evacuada, como I_a con la muestra de 1,1 difluoroetileno (CF_2CH_2) dentro de la célula. La figura 13 muestra resultados para 1,1 difluoroetileno (CF_2CH_2) tomada utilizando el espectrómetro de la Figura 9. La señal absorbida I_a fue registrada
10 utilizando una media de 4096 escaneos. El trazo superior muestra I_a . El trazo inferior también es I_a pero con un Ge etalon sólido en lugar de una célula de gas de muestra 17. Este trazo inferior muestra el modelo de franja etalon demostrando una variación espectral casi lineal de una longitud de onda de corta a larga. Como se puede comprobar en una comparación de la transformada de Fourier y el diodo láser
15 espectral en la Figura 12 y el trazo superior de la Figura 13 con el espectro de transformada de Fourier de la Figura 8, existe una fuerte correlación entre las huellas químicas del difluoroetileno registrado utilizando los dos tipos de espectrómetro. Sin embargo, el espectro de transformada de Fourier en las Figuras 8 y 12 registrado utilizando el espectrómetro de la Figura 7 tardó más de cuatro horas en obtenerse,
20 mientras que el espectro de diodo láser en las Figuras 12 y 13 requirió menos de dos minutos.

[0038] El intervalo de longitud de onda sobre el que el escaneo inducido de la onda de chirp ocurre es suficiente para permitir una identificación de la huella química del gas a registrar, ver la Figura 14. La figura 14 fue registrada utilizando el método SBM
25 de la configuración de la Figura 9. El trazo superior en la Figura 14 es para 1,1, difluoroetileno (CH_2CF_2) y el trazo inferior, de la misma figura, es para el fluoruro de carbonilo (COF_2). La Figura 14 muestra la facilidad del reconocimiento de diseño (identificación de la huella química) dentro de una ventana temporal de 200ns utilizando el espectrómetro de la Figura 9. Para facilitar la claridad, el espectro de
30 transmisión ha sido contrarrestado. La calibración del número de ondas utilizando un etalon germanio (Ge) con un espaciado de franja de $0,0483\text{ cm}^{-1}$ y las líneas de referencia de 1,1, difluoroetileno tomado desde un espectro de transformada de Fourier de alta resolución utilizando la configuración mostrada en la Figura 7, excepto con una fuente de cuerpo negro.

35 **[0039]** En el espectrómetro de la figura 9, el producto de la duración de ancho de

línea de una señal no puede ser menor a un cierto valor mínimo encontrado en el "principio de incertidumbre". Esta relación la describe con detalle *Bracewell (The Fourier Transform and Its Applications, McGraw-Hill (1965))*, que ha probado que el producto de la duración equivalente Δt , y el ancho de línea equivalente $\Delta \nu$, debe exceder o ser igual a C, una constante que está determinada por la forma del impulso. Para una ventana temporal rectangular $\Delta t \Delta \nu \geq C = 0.886$, y para una ventana temporal Gaussiana $\Delta t \Delta \nu \geq C = 0.441$. En un método de espectrómetro de corto impulso, si la duración del impulso se acortara habría una limitación a la resolución de transformada de Fourier, mientras que si se alargara la longitud de onda de chirp sería excesiva. Un análisis similar puede llevarse a cabo para las limitaciones de la resolución temporal del sistema de detección en el que se basa la invención, como se describe abajo. En una ventana temporal τ la frecuencia de láser ($\lambda \nu = c$; λ es la longitud de onda, ν es la frecuencia, c es la velocidad de onda) será chirp con la cantidad $d\nu/dt \times \tau$, con lo que si una ventana temporal menor se utilizara con el intervalo de frecuencia limitada de Fourier $\Delta \nu$ aumentaría, mientras que el intervalo de la frecuencia limitada chirp disminuiría. La mejor apertura temporal, τ , será determinada así por $C/\tau = d\nu/dt \times \tau$. Si volvemos a escribir esta ecuación en términos de $\Delta \nu$ conseguimos $\Delta \nu = d\nu/dt \times C/\Delta \nu$, en el que $\Delta \nu = \sqrt{C \times d\nu/dt}$. En el caso restrictivo de $C=1$ y una velocidad de onda chirp $-0.0066 \text{ cm}^{-1}/\text{ns}$, o 0.015 cm^{-1} . Esto caería a 0.014 cm^{-1} si la función de ventana rectangular se utilizara, y a 0.01 cm^{-1} si la ventana temporal Gaussiana fuera adecuada.

[0040] La Figura 15 muestra los espectros de absorción registrados utilizando un método SBM de la Figura 9 para un gas atmosférico de muestra. Se utilizaron una media de 64 mil escaneos. El trazo (a) muestra los resultados para una presión celular de 6733 Pa (50.5 Torr). El trazo (b) muestra los resultados para una presión celular de 600 Pa (04.5 Torr). El trazo (b) muestra los resultados para una muestra a la que se le añade dióxido de carbono (CO_2). En este caso, la presión era de 13759 Pa (103.2 Torr). La línea coeficiente de muy baja absorción, que corresponde a H_2O , por ejemplo el pico en la parte izquierda de la figura 15, tiene casi el mismo porcentaje de absorción en los trazos (b) y (c). Sin embargo, es evidente que ha habido un gran aumento en el porcentaje de absorción debido al dióxido de carbono en el trazo (c) en comparación con el trazo (b). Las Figuras 14 y 15 muestran que es posible conseguir una medición de gas simultánea de las diferentes especies y que es posible identificarlas (identificación del compuesto).

[0041] Se pueden llevar a cabo varias modificaciones del espectrómetro de la Figura 9 dentro del alcance de las reivindicaciones. Por ejemplo, para el método

de haz doble, en lugar de tener una célula de referencia separada que se evacua, una señal de referencia puede pasar a través de la propia célula de muestra 17. Así se muestra en la Figura 16 como la configuración 1c. Aquí, la trayectoria de medición es 16a y la trayectoria de referencia es 16b. Para facilitar la claridad, las trayectorias 16a y 16b se muestran separadas en la Figura 16, pero se puede apreciar que ambas pasan a través de la célula de muestra 17. Si la longitud de trayectoria óptica de la trayectoria de señal, 16a es L_a , y aquella de la trayectoria de referencia 16b es L_b , entonces con tal de minimizar la absorción en la trayectoria de referencia 16b, L_a debe ser mayor que L_b ($L_a \gg L_b$). Esto puede configurarse, por ejemplo asegurando que el haz de medición pasa en repetidas ocasiones a través de la célula de muestra 17, mientras que el haz de referencia o pasa directo a través de la célula, y así sólo pasa una vez, o sólo realiza un número limitado de pases.

[0042] La expresión modificada Beer-Lambert requería que la configuración 1c derivara de la siguiente manera: para la trayectoria de señal $I_a = I_0 \exp(-\alpha L_a)$ y para la trayectoria de referencia $I_b = I_0 \exp(-\alpha L_b)$. Por lo tanto, $\ln(I_a/I_b) = -\alpha(L_a - L_b)$. En la configuración 1c, la diferencia de tránsito temporal entre ambos impulsos se elige menor al tiempo de longitud de onda creciente chirp o a la duración del impulso de corriente/voltaje de activación. Por tanto, el impulso de luz trasero alcanza el detector 24 antes de la llegada del impulso de señal al detector 23. Las salidas de los digitalizadores 12 y 14 se registran, para permitir al circuito de adquisición de control 10 relacionarlas para proporcionar I_a/I_b como se ha detallado previamente. Una ventaja del espectrómetro de la configuración 1c de la Figura 16 es que se utilizan menos elementos ópticos que en el primer modo de realización, la configuración 1b de la Figura 9, sin célula de referencia. Esto reduce el tamaño y peso totales de la configuración del espectrómetro.

[0043] La configuración 1d de la Figura 16 es una modificación de la configuración 1c. En este caso, sólo se utiliza un único detector. Con este propósito, en lugar de ser dirigido hacia el detector 24, el haz de referencia se dirige hacia el detector 23. La diferencia de trayectoria de absorción es idéntica a la de la configuración 1c, concretamente $\Delta L = (L_a - L_b)$. Cuando un tren de impulsos incide sobre el divisor de haces de la Figura 16, la acción del divisor de haces es dividir cada impulso individual en el tren de impulsos en dos componentes. Cualquier impulso del tren de impulsos que sigue la trayectoria óptica 16a tiene un impulso de acompañamiento que sigue la trayectoria óptica 16c. Esto tiene importantes consecuencias al considerar la

detección de I_b y I_a en la configuración de un único detector 1d. Para calcular la relación de I_b a I_a las señales correspondientes con I_b y I_a deben registrarse separadas y procesarse entonces de la manera descrita para el modo de funcionamiento SB en la Figura 9, modo de realización 1b. Esto significa que un impulso que corresponde con I_a no puede alcanzar el detector hasta que su impulso de acompañamiento correspondiente a I_b haya sido digitalizado por el digitalizador 12 y registrado por el sistema de control y adquisición 10. El siguiente impulso asociado con I_b , sin embargo, no puede alcanzar el detector, antes de que el impulso I_a anterior haya sido digitalizado por el digitalizador 12 y registrado por el sistema de control y adquisición 10. Por lo tanto, la diferencia de longitud de la trayectoria óptica y consecuentemente el tiempo de tránsito, entre la trayectoria óptica 16a y la trayectoria óptica 16c, debe ser mayor que la distancia definida por una duración de impulso temporal (velocidad de la luz $\times t_p$) pero menor a la distancia definida por el tiempo de repetición del impulso (velocidad de la luz $\times t_{rep}$).

[0044] Hasta ahora, los espectrómetros en los que la invención se basa, han sido descritos con referencia a un láser QC de modo único, así como a un láser QC de retroalimentación distribuida (DFB). Sin embargo, podrían ser reemplazados por un láser de modo multilongitudinal. Hacer esto trae tanto ventajas como desventajas. La principal ventaja es que amplía el intervalo efectivo de sintonización del espectrómetro. Debido a que los espectros de absorción de muchos gases interesantes para aplicaciones de detección consisten en grupos de características de absorción separados en intervalos regulares, las coincidencias entre las líneas de emisión y absorción ocurren a intervalos regulares pero frecuente y ampliamente separados (ver *Infrared Vibration-Rotation Spectroscopy*, Geoffrey Duxbury, Wiley 2000 Capítulos 5 y 9, para una consultar los detalles de dichas coincidencias). Esto puede comprobarse en las Figuras 17a y 17b. En la figura 17a, el trazo superior es un espectro de absorción para una gas de muestra. Como se puede apreciar, este espectro es relativamente complejo. El trazo inferior de la Figura 17a muestra la respuesta de emisión del láser QC multi-modo chirp, que se utiliza para detectar el gas de muestra. La Figura 17b muestra la señal detectada, desde la que se puede ver que existen varias coincidencias entre los datos de detección introducidos por el láser y las características de prueba.

[0045] En caso de ausencia de un filtro espectral 15 en el espectrómetro de las Figuras 9 y 16, todos los espectros de la Figura 17b se superpondrían. Sin embargo, el uso de dicho filtro permite tanto la separación de los espectros como también la

identificación del número de ondas/cm-1 en la región en la que ocurren, como se muestra de manera esquemática en la Figura 18. Sin embargo, si la sintonización de cada modo proporcionado por el número de ondas decrecientes chirp fuera mayor que el espaciado del modo longitudinal, entonces todavía ocurriría un solapamiento parcial de los espectros. Además, si el espectro del láser de modo multilongitudinal se contaminara con la ocurrencia de modos de parábola fuera del eje (OAP) del láser sería difícil de implementar el método de filtrado espectral descrito. Esto se debe al escaso espaciado de número de ondas/cm-1 entre los modos de parábola fuera del eje (transversal), lo que hace extremadamente difícil diseñar un filtro espectral de banda ancha apropiado y eficiente.

[0046] Además de ampliar el rango de sintonización efectiva del espectrómetro, otra ventaja de utilizar un láser multimodo es la posibilidad de utilizar una combinación de modo de sección y temperatura de sintonización de los modos individuales para conseguir una sintonización completa dentro de la intensidad utilizable de los modos bajos y altos del número de ondas (curva de ganancia) del láser. Esto se muestra de manera esquemática en la Figura 19.

[0047] El espectrómetro en el que la invención se basa explota la longitud de onda creciente chirp casi lineal del ancho de línea de la emisión intrínseca que ocurre en una escala temporal de sub-microsegundo y por lo tanto es capaz de escanear una frecuencia de repetición (PRF) tan alta como un 1MHz. Esta potencial ganancia de velocidad, que consiste en una mejora de diversas órdenes de magnitud comparadas con la técnica anterior, permitiría al presente sistema en el que la invención se basa explotar completamente las múltiples ventajas de las capacidades al, por ejemplo, alcanzar medidas a tiempo real para estudiar los procesos como las rápidas reacciones de las sustancias químicas (por ejemplo las de los Radicales Libres o las fluctuaciones atmosféricas a tiempo real).

[0048] La resolución de la resolución temporal del espectrómetro resuelto en el que se basa la invención no está determinada por el ancho de línea efectivo del láser inducido por el impulso de corriente, sino por la velocidad de la onda chirp del láser, que es el principio de incertidumbre, y la resolución temporal del sistema de detección. En términos de respuesta temporal del sistema de detección, esto sucede porque el número de píxeles (un píxel corresponde a un intervalo de tiempo dado) en el que el espectro puede registrarse dentro de la longitud de onda de chirp está limitado por esta respuesta. La velocidad de esta onda chirp está gobernada por el parámetro β . Los dos parámetros que afectan la resolución de número de ondas son la velocidad de sintonización β del ancho de línea intrínseco del láser 20 y la respuesta

temporal del sistema de detección. Ya que la velocidad del número de ondas chirp es relativamente insensible a la amplitud del impulso para este láser (ver Figura 3), el único método para conseguir una resolución espectral aumentada con el láser aquí utilizado es aumentar la detección del ancho de línea (hasta el límite del principio de incertidumbre). De este modo, la proporción de un sistema de detección con un amplio ancho de línea (500MHz) puede provocar una muy alta resolución espectral como se puede ver en la Figura 13.

[0049] Varias modificaciones pueden llevarse a cabo en cuanto a las configuraciones descritas dentro del alcance de las reivindicaciones. Por ejemplo, debería entenderse que la configuración del espectrómetro en la que se basa la invención es totalmente capaz de utilizar un sistema de detección incluso más rápido que el detallado o/y un diodo láser semiconductor exponiendo una velocidad de onda chirp menor, aumentando así la resolución disponible. En una variación adicional, la temperatura de sustrato del láser podría cambiar. Esto podría llevarse a cabo variando la frecuencia de repetición del impulso rectangular de corriente aplicado en sub-microsegundo. En una variación alternativa la temperatura de sustrato puede variar por el nivel de base de variación DC de la duración rectangular del impulso de corriente de activación en sub-microsegundos aplicada a los contactos eléctricos del láser de diodos semiconductor. Además, en los modos de realización detallados, el medio para dividir haces ópticos han sido descrito como un divisor de haces óptico, sin embargo, puede ser también un espejo dicróico o cualquier otro ensamblaje similar. Debe entenderse también que varios diodo láseres semiconductores podrían implementarse en la configuración del espectrómetro en el que esta invención se basa para conseguir mediciones simultáneas para diferentes especies.

REIVINDICACIONES

1. Un método para detectar gases utilizando un espectrómetro de diodo láser
5 semiconductor, comprendiendo el método:
la introducción de un gas de muestra (13) en una célula óptica no resonante
(17) con elementos reflectantes; aplicando un impulso eléctrico de función
escalonada al diodo láser semiconductor (20) para conseguir que el láser (20)
10 produzca una onda chirp (de frecuencia modulada pulsada) continua para
inyectarla en la célula óptica (17); inyectando la onda chirp utilizando la
variación de onda proporcionada por la onda chirp como un escáner de
longitud de ondas, y detectando la luz emitida desde la célula, **caracterizado
porque** el método también envuelve la utilización de una velocidad de onda
15 chirp para que exista un tiempo de retardo entre los puntos de los elementos
reflectantes en los que la onda chirp inyectada se refleja lo suficiente como
para evitar que se produzca una interferencia de luz en la célula óptica (17).
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la duración del impulso
20 aplicado al diodo láser semiconductor (20) es igual a o menor que un
microsegundo.
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la
duración del impulso es menor a la duración necesaria para que la energía óptica
producida sea cero después de que el impulso de activación se aplique.
4. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
25 incluyendo también la variación de la velocidad de cambio de longitud de onda
por unidad de tiempo.
5. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que variar la velocidad de
cambio de onda por unidad de tiempo implica variar la amplitud del impulso de
corriente/voltaje de activación.
- 30 6. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores
comprendiendo el ajuste de longitud del escáner de longitud de onda.
7. Un método de acuerdo con la reivindicación 6 en el que ajustar el escáner de
longitud de onda incluye variar la duración del impulso de corriente/voltaje de
activación.
- 35 8. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores
comprendiendo una variación de la temperatura del diodo láser semiconductor

9. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el diodo láser semiconductor (20) produce una radiación con longitudes de ondas en el intervalo de $1\mu\text{m}$ a $14,0\mu\text{m}$.
- 5 10. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el láser semiconductor (20) es un láser de cascada cuántica (20).
11. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la célula (17) es una célula Herriott.
- 10 12. Un método de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de radiación absorbida se determina utilizando una medición de amplitud de la radiación transmitida a través del gas de muestra (13) y una medición de amplitud de un impulso de referencia.
13. Un espectrómetro de diodo láser semiconductor, preferiblemente un espectrómetro de láser de cascada cuántica, para medir la absorción de radiación mediante un gas de muestra (13), el espectrómetro comprendiendo un diodo láser semiconductor (20); una célula óptica no resonante (17) para contener un gas de muestra (13) con elementos reflectantes a cada extremo de la misma, un generador de impulsos eléctricos (19) configurado para aplicar un impulso eléctrico de función escalonada al láser (20) para provocar que el láser (20) introduzca una onda chirp continua a la célula de muestra (17) y un detector (23) para detectar la luz de salida de la célula (17) y configurada para usar la variación de la longitud de onda de la longitud de la onda chirp como un escáner de longitud de onda, en el que la velocidad chirp utilizada es tal que existe un tiempo de retardo entre los puntos de los elementos reflectantes en los que la onda chirp inyectada se refleja lo suficiente como para evitar la interferencia de luz que se produce en la célula óptica (17).
- 15 20 25
14. Un espectrómetro de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la duración del impulso eléctrico es igual o menor a 1 microsegundo.
15. Un espectrómetro de acuerdo con la reivindicación 13 o la reivindicación 14, en el que se proporcionan los medios para variar la tasa de cambio de la longitud de onda por unidad de tiempo de la onda chirp.
- 30 16. Un espectrómetro de acuerdo con la reivindicación 15, en el que los medios para variar la tasa de cambio de la onda se utilizan para variar la amplitud del impulso de corriente/voltaje de activación.
17. Un espectrómetro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de la 13 a la 16, en el que los medios se proporcionan para ajustar la longitud del escáner de longitud de onda.
- 35

18. Un espectrómetro de acuerdo con la reivindicación 17, en el que los medios para ajustar el escáner de onda se utilizan para variar la duración del impulso eléctrico.
19. Un espectrómetro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de la 13 a la 18, en el que los medios se proporcionan para variar un punto de inicio de longitud de onda del escáner de longitud de onda.
- 5 20. Un espectrómetro de acuerdo con la reivindicación 19, en el que los medios para variar un punto de inicio de la longitud de onda del escáner de longitud de onda se utilizan para variar la temperatura base del diodo láser semiconductor.
21. Un espectrómetro de acuerdo con la reivindicación 20, en el que los medios para variar la temperatura del diodo láser semiconductor (20) comprende un calentador/refrigerador termoeléctrico o medios para ajustar el ciclo de trabajo o la frecuencia de repetición del impulso de los impulsos de activación de corriente/voltaje repetidos aplicados a los contactos eléctricos del diodo láser o medios para ajustar la amplitud del impulso de corriente/voltaje de activación o medios para ajustar el nivel de base DC de los impulsos de corriente/voltaje de activación aplicados a los contactos eléctricos del diodo láser.
- 10 22. Un espectrómetro de acuerdo con las reivindicaciones de la 13 a la 21, en el que un divisor de haz (21, 29) u otro elemento parecido se proporciona para dividir la radiación de salida del láser en dos componentes, el primer componente para que atraviese la muestra y un segundo componente que no atraviesa la muestra.
- 20 23. Un espectrómetro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de la 13 a la 22, en el que un diodo láser semiconductor (20) emite radiación con longitud de ondas en el intervalo entre $1\mu\text{m}$ y $14\mu\text{m}$.
24. Un espectrómetro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de la 13 a la 23, en el que la célula (17) es una célula Herriott.
- 25 25. Un espectrómetro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de la 13 a la 24, en el que la onda chirp tiene una frecuencia de variación de aproximadamente 60GHz.
26. Un espectrómetro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de la 13 a la 25 en el que la duración del impulso aplicado es mayor a 150ns, en particular mayor a 200ns.
- 30 27. Un espectrómetro de acuerdo con las reivindicaciones de la 13 a la 25, en el que el impulso aplicado tiene una duración que está en el intervalo entre 150 y 300ns, preferiblemente entre 200 y 300ns.

Diodo láser semiconductor de modo único (dominio espectral)

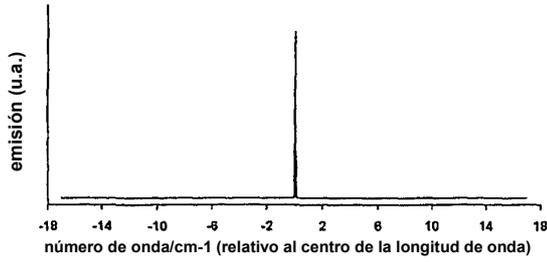


Fig.1a

Diodo láser semiconductor multi-modo (dominio espectral)

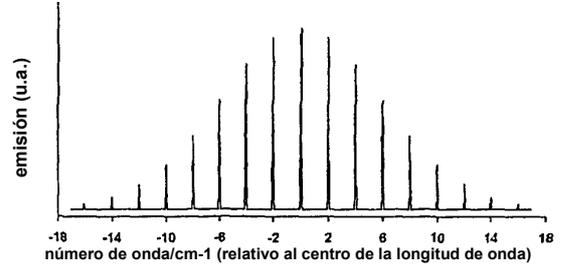


Fig.1b

Diodo láser semiconductor de modo único (dominio espectral)

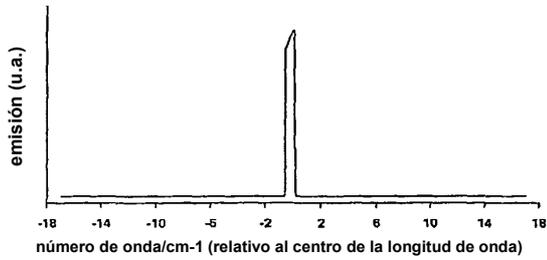


Fig.1c

Diodo láser semiconductor multi-modo (dominio espectral)

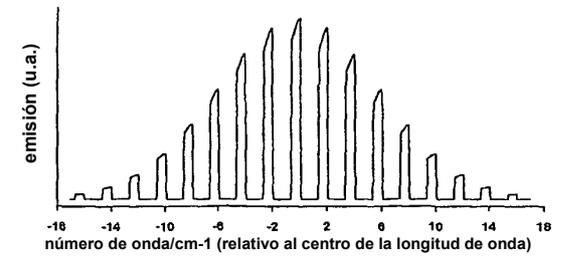


Fig.1d

Diodo láser semiconductor de modo único (dominio espectral)

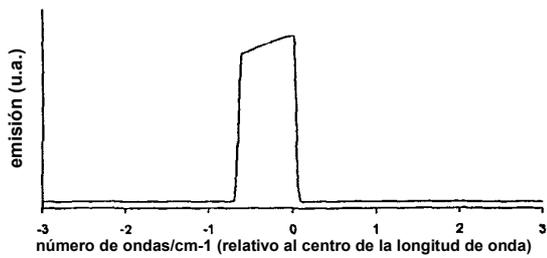


Fig.1e

Diodo láser semiconductor multi-modo (dominio espectral)

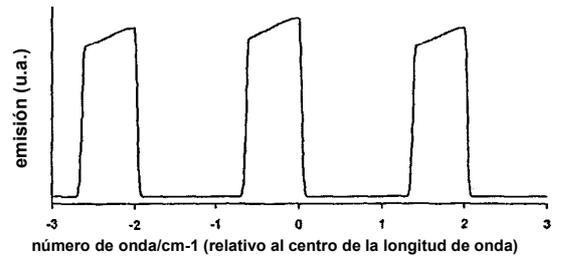


Fig.1f

Respuesta del foto detector (dominio temporal)

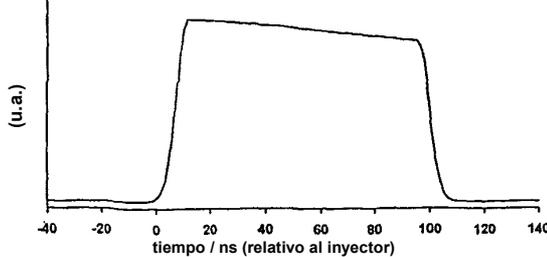


Fig.1g

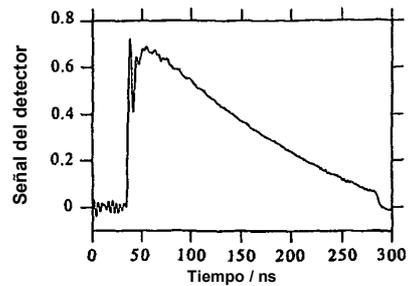


Fig.1h

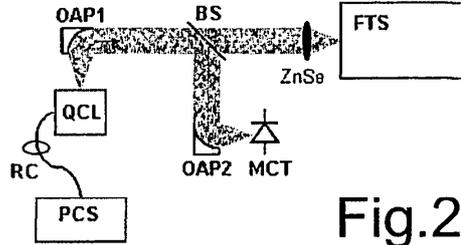


Fig.2

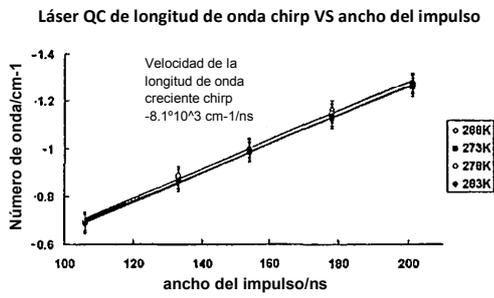


Fig.3a

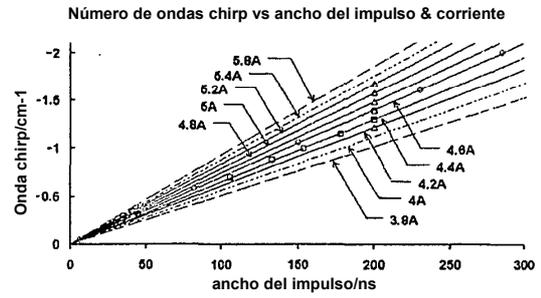


Fig.3b

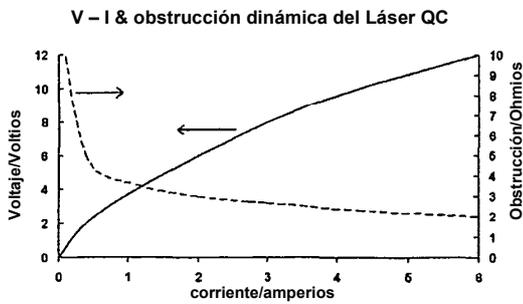


Fig4a

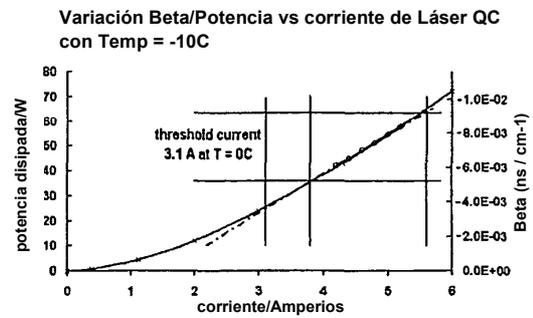


Fig4b

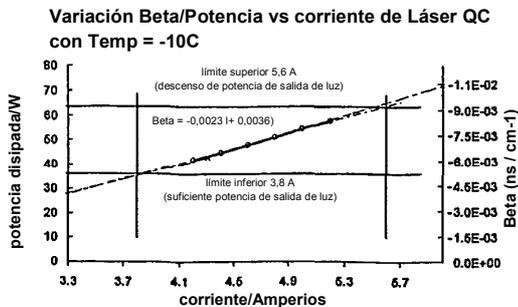


Fig.4c

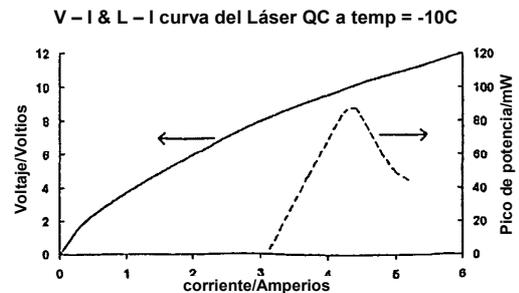


Fig.5

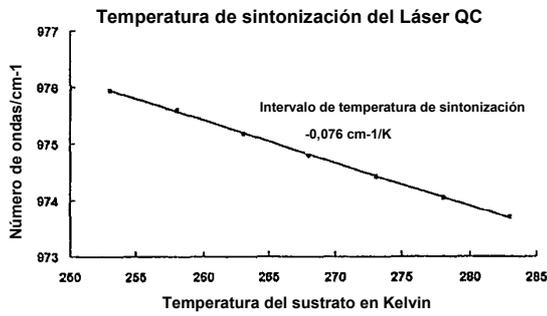


Fig.6a

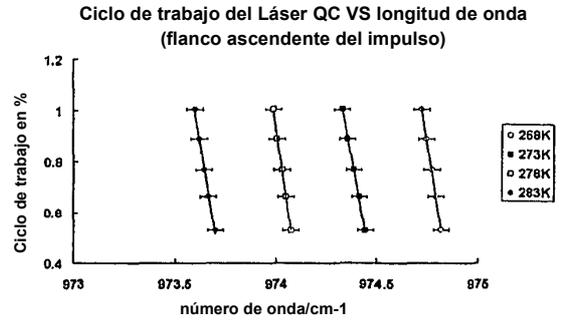


Fig.6b

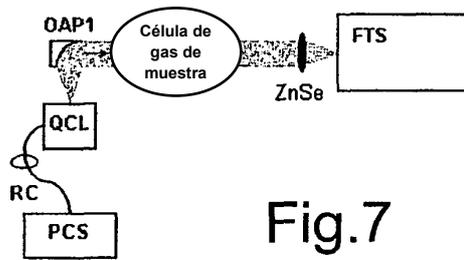


Fig.7

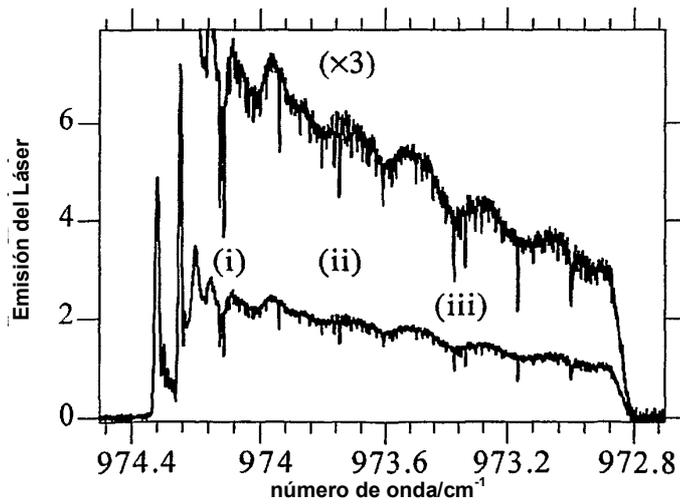


Fig.8

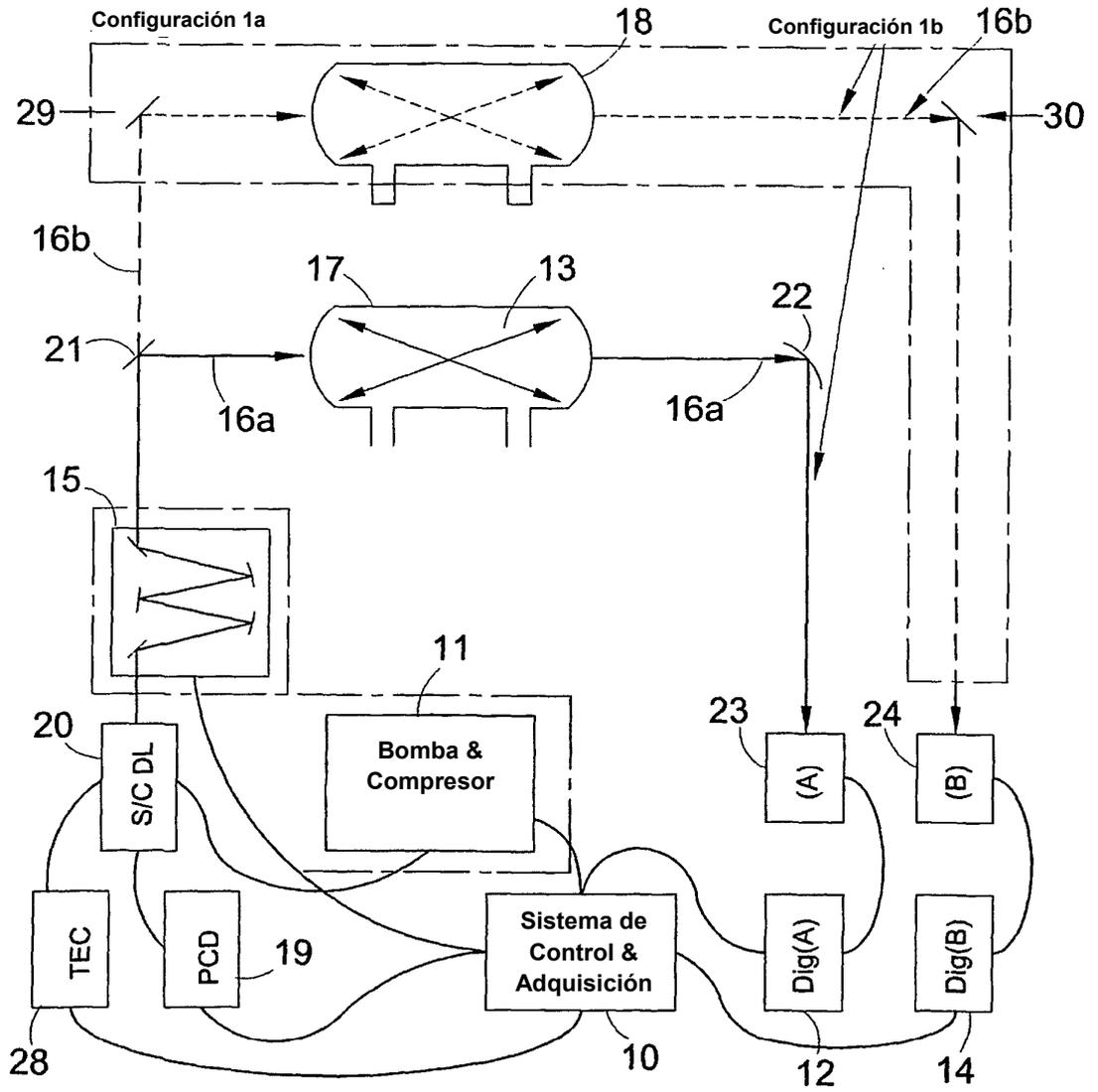
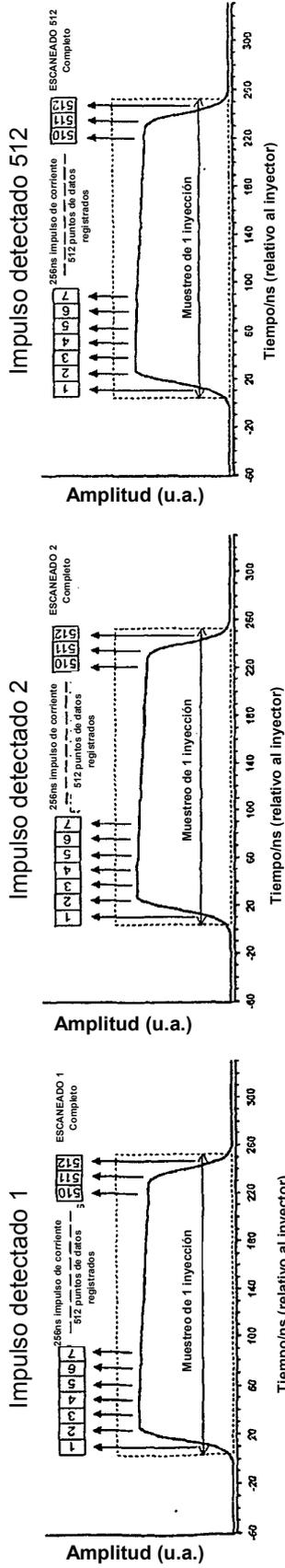
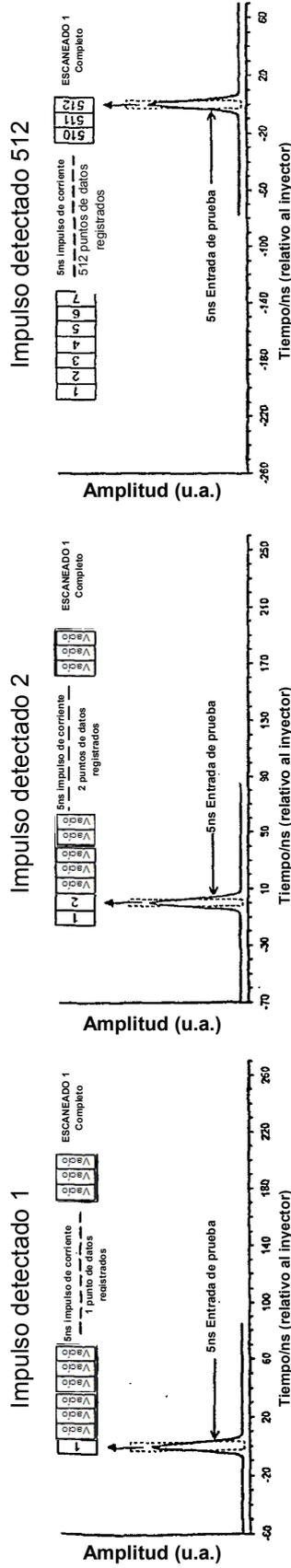


Fig.9

Method 1



Method 2



39,1 duración ms a 20KHz PRF

Fig.10

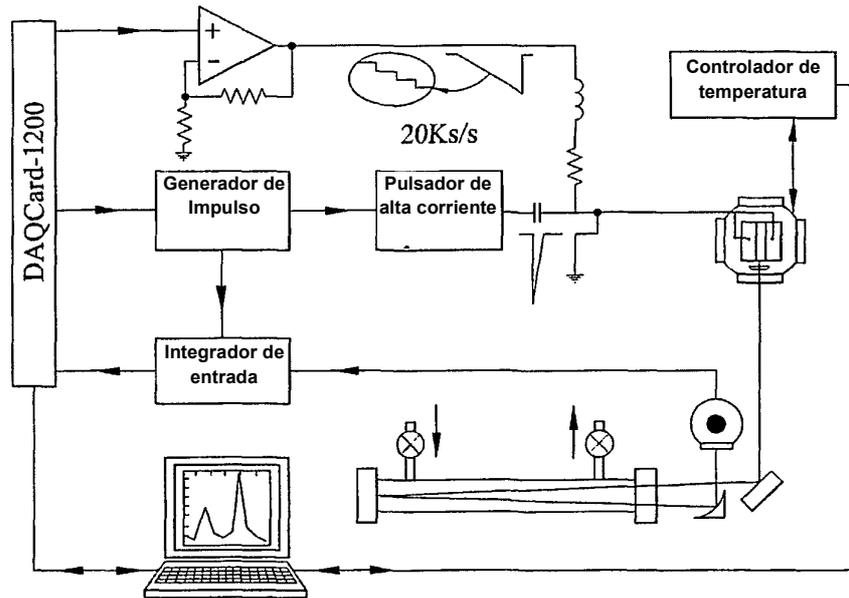


Fig11

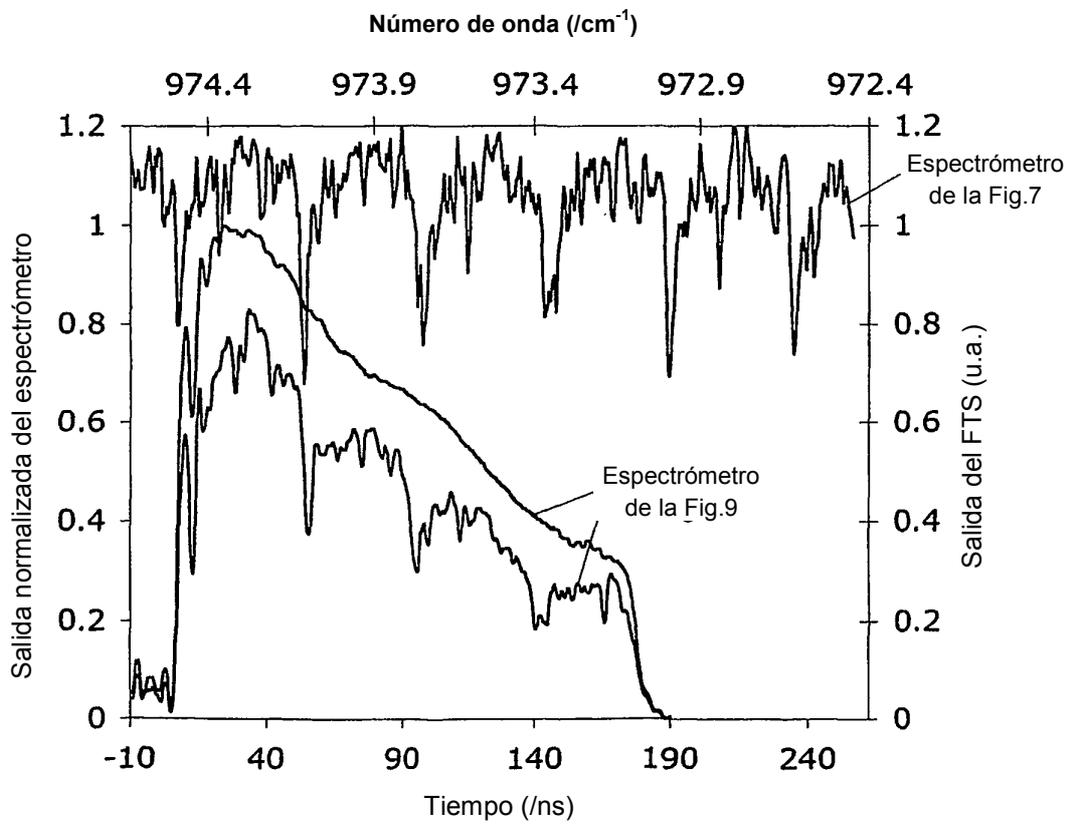


Fig.12

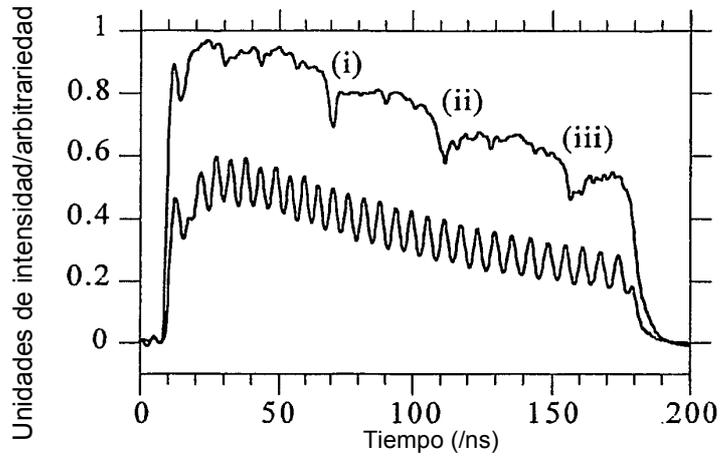


Fig.13

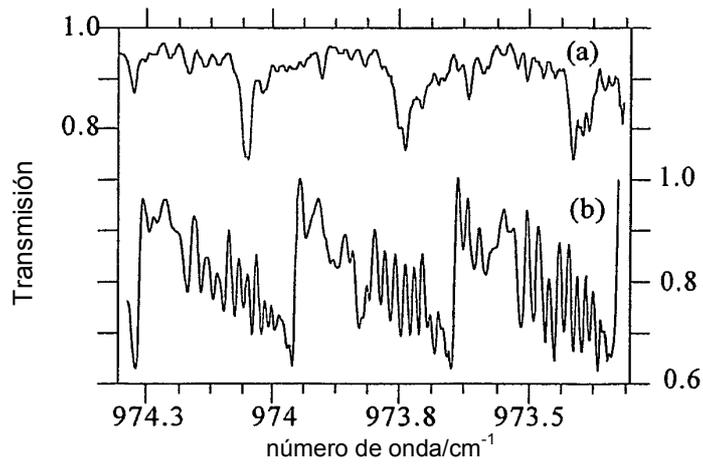


Fig.14

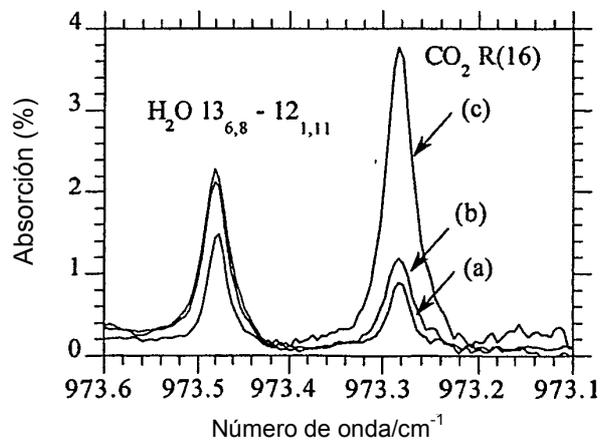


Fig.15

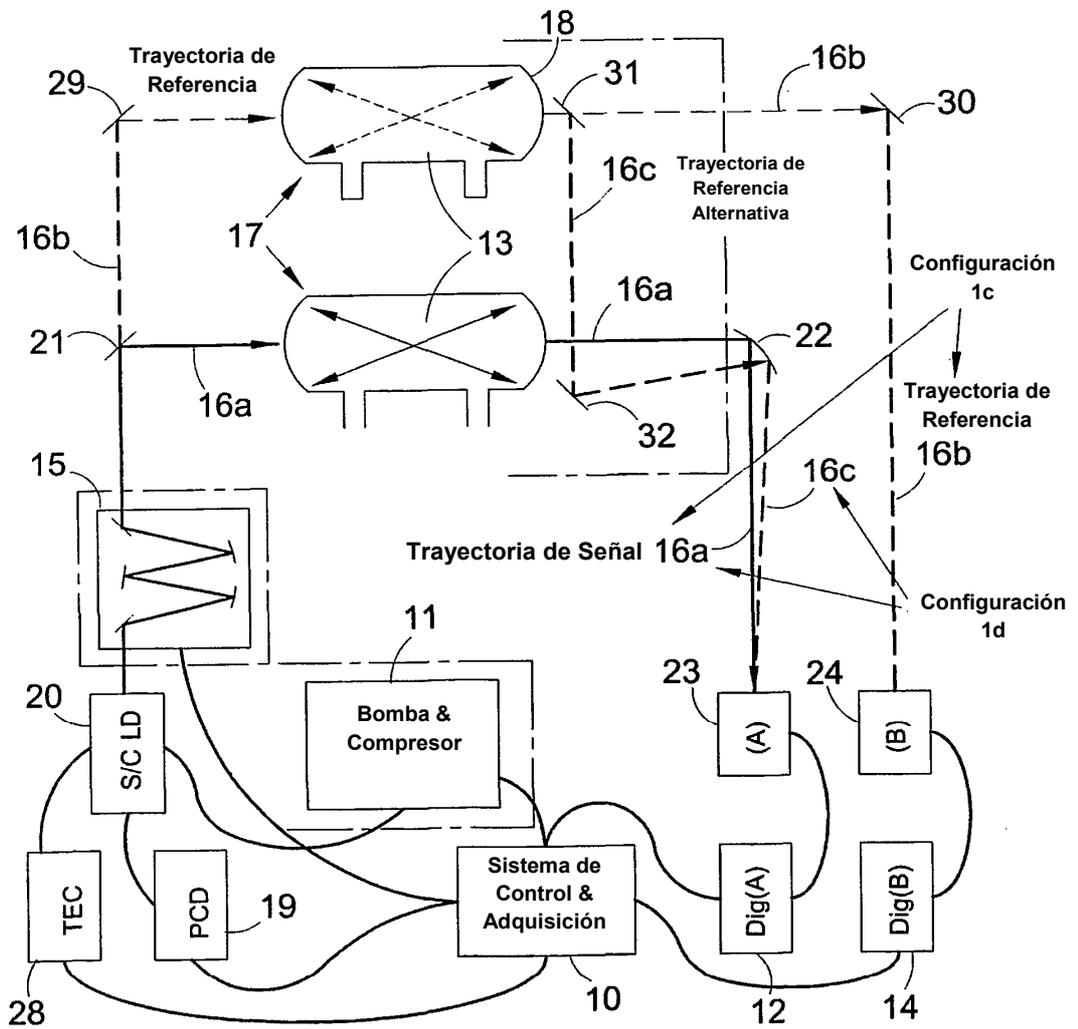


Fig.16

Diodo láser semiconductor multi-modo & Gas de muestra
(dominio espectral)

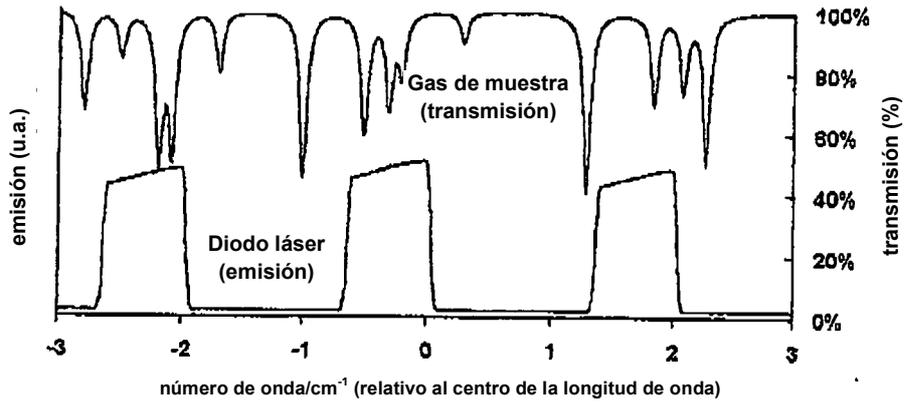


Fig. 17a

Diodo láser semiconductor multi-modo: absorbido
(dominio espectral)

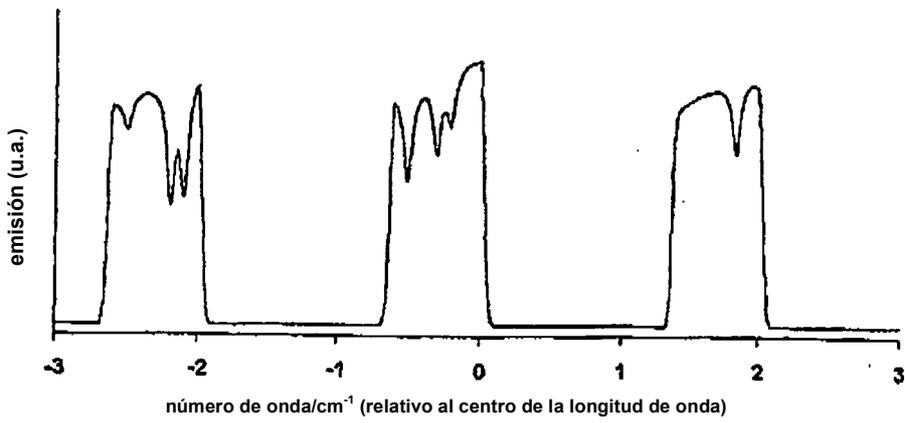


Fig. 17b

Diodo láser semiconductor multi-modo: absorbido
(dominio espectral)

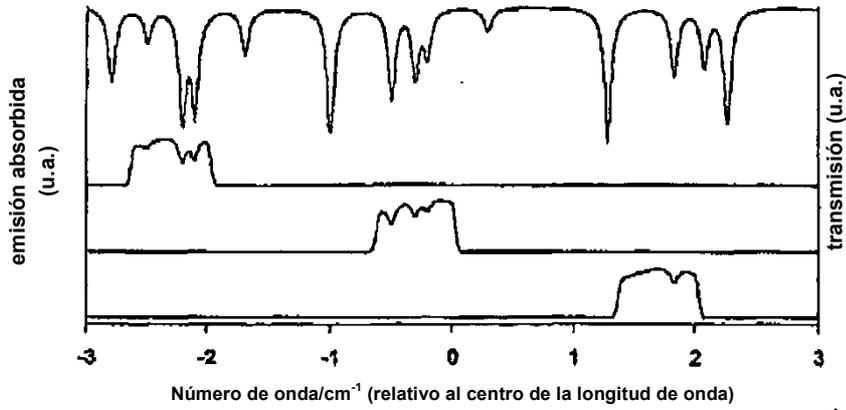


Fig. 18

Diodo láser semiconductor multi-modo & Gas de muestra +
temperatura de sintonización (dominio espectral)

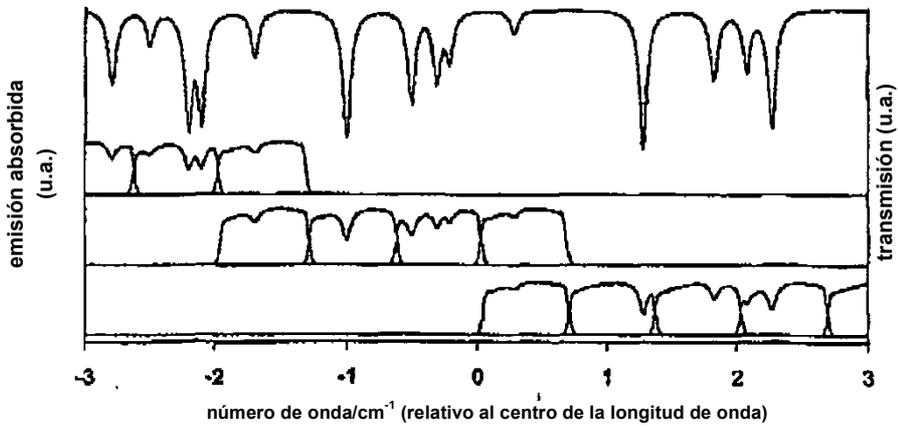


Fig. 19