

Изучение принципов работы лазера с помощью простого лазера на растворе красителя

Введение

К красителям относятся органические соединения, состоящие из нескольких десятков атомов и обладающие интенсивными полосами поглощения в видимой и ближней УФ областях спектра. Основу этих молекул составляют бензольные (C_6H_6), пиридиновые (C_6H_5N) и другие кольца. Красители с интенсивной люминесценцией подразделяются на классы, например: полиметиновые красители (максимум люминесценции при $\lambda \approx 0,7-1$ мкм), ксантеновые ($\lambda \approx 0,5-0,7$ мкм), кумариновые ($\lambda \approx 0,4-0,5$ мкм), сцинтилляторные ($\lambda \leq 0,4$ мкм) [1].

Среди большого количества красителей особо выделяется по эффективности лазерного излучения ксантеновый краситель родамин 6Ж (Р6Ж), молекула которого основана на бензольных кольцах.

В лазерах наиболее широко используют растворы красителей в таких растворителях как вода, спирты, глицерин, бензол, ацетон и др. Лазеры на растворах красителей обладают целым рядом достоинств: простота изготовления активной среды, ее замены и охлаждения; большой коэффициент усиления; широкая полоса усиления, позволяющая плавно перестраивать частоту генерации в пределах этой полосы (диапазон перестройки составляет несколько десятков нанометров).

Оптические переходы и вынужденное излучение в красителях

Для понимания процессов, приводящих к усилению излучения, рассмотрим типичный энергетический спектр молекул красителей (рис. 1), который состоит из синглетных S и триплетных T электронных состояний, содержащих колебательные и вращательные уровни (на рисунке показаны только колебательные уровни; вращательные заполняют промежутки между ними). Частотный интервал между колебательными уровнями ~ 1500 см⁻¹, а между вращательными на два порядка меньше. Уширение колебательных уровней молекул в жидких растворах обычно превышает интервал между ними. По этой причине колебательные уровни не разрешаются и электронные состояния представляют собой практически сплошные зоны разрешенных значений энергии.

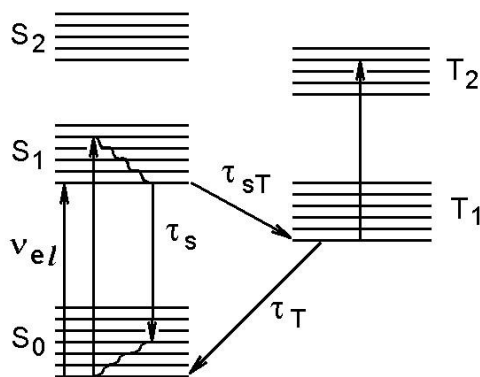


Рис. 1. Типичный энергетический спектр и квантовые переходы в растворах

красителей.

При поглощении света молекула совершает переход с нижних колебательных уровней полосы S_0 на возбужденные колебательные уровни полосы S_1 . Эти переходы определяют основную длинноволновую полосу поглощения красителя. Коротковолновое поглощение связано с переходами в более высокие электронные S -состояния. Внутри полосы S_1 имеют место быстрая тепловая релаксация молекул (время релаксации $\tau_r \sim 10^{-12}$ с) на нижние колебательные уровни и затем происходят спонтанные переходы в полосу S_0 , дающие флуоресценцию.

Большой размер молекул красителей определяет большую величину матричного элемента дипольного момента μ молекулы, так как электроны, ответственные за поглощение света, распределены по всему ее объему. Большие значения μ приводят и к большим значениям коэффициента поглощения k , так как $k \sim |\mu|^2$. Поэтому, даже в растворах малой концентрации наблюдается сильное поглощение света и раствор имеет интенсивную окраску, дополнительную к спектру поглощения. По этой же причине велика и интенсивность флуоресценции, связанной с разрешенными электродипольными переходами $S_1 \rightarrow S_0$.

В спектре люминесценции наблюдается обычно только одна полоса $S_1 \rightarrow S_0$. Если в результате поглощения света молекула попадает в состояния S_2, S_3 , то затем, как правило, происходят неоптические переходы $S_2 \rightarrow S_1, S_3 \rightarrow S_0$ и лишь после этого осуществляется акт свечения $S_1 \rightarrow S_0$. При очень низких температурах и в твердых матрицах в спектре свечения может наблюдаться слабая полоса фосфоресценции $T_1 \rightarrow S_0$. При комнатной температуре метастабильное состояние T_1 дезактивируется обычно через состояние S_1 — происходит переход $T_1 \rightarrow S_1$ и затем $S_1 \rightarrow S_0$.

Контуры полосы люминесценции $W_\lambda(\nu)$; и основной полосы поглощения $k(\nu)$ для многих красителей частично перекрываются и являются зеркально симметричными относительно частоты ν_{el} чисто электронного перехода (рис. 1). При этом спектр люминесценции $W_\lambda(\nu)$ и спектр поглощения $k(\nu)$ связаны между собой соотношением:

$$W(\nu) = C(T) \cdot k(\nu) \cdot \nu^3 \cdot \exp(-h\nu/kT)$$

где $C(T)$ — постоянная, зависящая от температуры T ; произведение ν^3 на экспоненту отвечает функции Вина для излучения черного тела. Это соотношение справедливо для молекул, у которых между актами поглощения и испускания света успевает установиться квазиравновесное распределение молекул по колебательным уровням.

Если под действием интенсивного облучения в канале $S_0 \rightarrow S_1$ значительная часть молекул сосредоточилась в метастабильном состоянии T_1 , то в спектре поглощения может возникнуть полоса поглощения, связанная с переходами $T_1 \rightarrow T_2$ (рис. 1). Как правило, она сдвинута в длинноволновую область относительно полосы $S_0 \rightarrow S_1$ и накладывается на спектр флуоресценции.

Из приведенного описания оптических переходов между синглетными состояниями следует, что в растворах красителей можно методом оптической

накачки получить инверсию населенностей для нижних колебательных состояний электронной полосы S_1 относительно верхних колебательных состояний полосы S_0 и, следовательно, наблюдать на частотах, отвечающих флюоресценции, усиление и генерацию света.

Однако, в растворах красителей имеют место процессы, ослабляющие люминесценцию. Кроме излучательных переходов $S_1 \rightarrow S_0$, имеются еще две возможности перехода в основное состояние: неоптический переход (внутренняя конверсия), $S_1 \rightarrow S_0$ с превращением выделенной энергии в тепло и неоптический переход при столкновении молекул в метастабильное состояние T_1 (синглет-триплетная конверсия) с последующим переходом $T_1 \rightarrow S_0$. Указанные переходы приводят к тушению люминесценции. Мету тушения можно характеризовать квантовым выходом γ :

$$\gamma = \frac{A_s}{A_s + D_s + D_{sT}}$$

где A_s , D_s , D_{sT} — вероятности спонтанного излучения и безизлучательных переходов $S_1 \rightarrow S_0$, $S_1 \rightarrow T_1$ соответственно. Оптический переход $T_1 \rightarrow S_0$ запрещен и поэтому время жизни молекул в триплетном состоянии $\tau_T = D_{T_1S_0}^{-1}$ велико по сравнению с временем жизни $\tau_s = A_s^{-1}$ флюоресценции (для растворов $\tau_T \approx 10^{-4} - 10^{-6}$ с, $\tau_s \approx 10^{-8} - 10^{-9}$ с), что способствует накоплению частиц в T_1 состоянии. В результате возникает еще один механизм тушения флюоресценции, связанный с поглощением этого излучения при оптически разрешенных переходах $T_1 \rightarrow T_2$. Частоты этих поглощательных переходов, как правило, совпадают с полосой флюоресценции. Обычно вероятность безизлучательного перехода D_s мала и тушение флюоресценции в основном определяется синглет-триплетной конверсией, т.е. величиной вероятности D_{sT} .

Интенсивная флюоресценция имеет место у молекул с $\gamma \approx 1$, т.е. с малой вероятностью D_{sT} . Такие молекулы наиболее пригодны для усиления света и позволяют, в отдельных случаях, реализовать генерацию в непрерывном режиме. В противном случае возбуждение следует производить с помощью коротких мощных импульсов накачки с длительностью $\tau < \tau_{sT} = D_{sT}^{-1} \sim 10^{-6} - 10^{-7}$ с. Тогда переходы $S_1 \rightarrow T_1$ не успевают произойти, молекулы в состоянии T_1 не накапливаются и создаются условия для кратковременного ($< \tau$) усиления в канале $S_1 \rightarrow S_0$.

На генерационные свойства растворов красителей влияют также тепловые неоднородности, возникающие при мощной накачке и приводящие к неоднородному изменению показателя преломления раствора, что равносильно увеличению коэффициента потерь для усиливаемого излучения. Важна также фотохимическая стойкость красителей к излучению накачки, так как продукты, образующиеся при фотохимическом разложении молекул, поглощают излучение накачки и генерации.

Генерацию в растворах красителей удастся получать прежде всего при мощной импульсной накачке излучением других лазеров (когерентная накачка). В этом случае для накачки часто используют излучение импульсного газового

азотного (N_2) лазера, излучающего в УФ области на длине волны $\lambda = 337$ нм.

Краткая характеристика азотного лазера

N_2 -лазер относится к газовым молекулярным лазерам, в которых для генерации используются электронно-колебательные переходы. Особенность этого лазера состоит в том, что усиление излучения происходит на так называемом самоограниченном электронно-колебательном переходе [1]. Самоограниченными называют разрешенные переходы, которые происходят с верхнего квантового уровня с коротким радиационным временем жизни на нижний, время жизни на котором больше. Для молекулы N_2 радиационное время жизни верхнего лазерного уровня составляет $\tau_2 = 40$ нс, а нижнего $\tau_1 = 10$ мкс. При $\tau_2 < \tau_1$ непрерывная генерация исключается. Однако можно получить генерацию в импульсном режиме, осуществляя накачку импульсами с длительностью $\tau < \tau_2$. Тогда на короткое время ($< \tau_2$) возникает инверсия населенностей. Самоограниченность переходов, таким образом, связана с ограничением времени, в течении которого может существовать инверсия населенностей, необходимая для усиления и генерации.

Лазеры на самоограниченных переходах отличаются высоким коэффициентом усиления, поскольку коэффициент усиления пропорционален вероятности спонтанного перехода с верхнего уровня, а вероятность эта, как уже отмечалось, велика. Большой коэффициент усиления позволяет получать когерентное усиленное спонтанное излучение в разрядных трубках без зеркал резонатора. Однако для получения высокой пиковой мощности излучения и высокой направленности пучка обычно применяют одно зеркало и поперечный электрический разряд для возбуждения газа. N_2 -лазеры такой конструкции позволяют получать лазерные импульсы с пиковой мощностью ~ 1 МВт при длительности излучаемых импульсов ~ 10 нс и частоте повторения импульсов до 100 Гц.

Для выполнения предлагаемого учебного эксперимента удобно использовать небольшой N_2 -лазер типа ЛГИ-21 (или ИЛГИ-503). Этот лазер имеет простую конструкцию на основе запаянной газоразрядной трубки. Трубка заполнена азотом при небольшом давлении и помещена в обычный двухзеркальный резонатор. Для возбуждения применяется продольный импульсный электрический разряд. Поэтому пиковая мощность такого лазера невелика (примерно 3 кВт).

Выполнение эксперимента

При указанной мощности излучения азотного лазера как источника накачки получение генерации в растворах красителей не всегда возможно. Однако, для эффективных с точки зрения генерации красителей, прежде всего для РБЖ, получить лазерное излучение удастся в очень простых условиях, удобных для учебного эксперимента [2,3,4].

Для реализации лазера используют стандартную цилиндрическую кювету, входящую в комплект кварцевых спектрофотометров для исследований спектров поглощения жидкостей. Такие кюветы имеют открытый диаметр окон 23 мм и комплектуются набором стеклянных и кварцевых окон и вкладышей, задающих толщину исследуемого раствора. Для данной работы выбирают кювету с

толщиной 4 мм и окнами из кварца и стекла.

Приготавливают раствор Р6Ж в этиловом спирте концентрации 10^{-3} моль·л $^{-1}$. Для этого растворяют 10 мг Р6Ж в 20 мл спирта и заполняют приготовленным раствором кювету.

Для проведения наблюдений за работой лазера используют спектроскоп или спектрограф средней дисперсии. На оптической скамье спектрального прибора собирают схему (рис. 2), которая состоит из азотного лазера 1, излучающего возбуждающий пучок E , кварцевой линзы 2 с фокусным расстоянием $F \approx 5$ см и кюветы 3 с раствором красителя. Линзу помещают вблизи выходного окна азотного лазера. Кювету располагают кварцевым окном навстречу пучку E азотного лазера. Необходимо также обеспечить возможность передвижения кюветы вдоль оптической скамьи. Все элементы схемы устанавливают на оптической оси входного коллиматора спектрографа. Пучок R , излучаемый красителем через стеклянное окно кюветы, попадает на входную щель 4 спектрографа. На рисунке показан случай, когда кювета наклонена к оси схемы, возбуждающий пучок сфокусирован в раствор красителя и краситель излучает направленные пучки генерации G и пучок усиленной люминесценции [1] вдоль R . Эксперимент выполняют при частоте повторения возбуждающих импульсов 50 имп·с $^{-1}$.

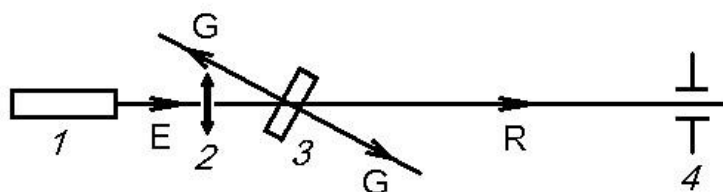


Рис. 2. Схема наблюдения люминесценции, усиленной люминесценции и генерации в растворе красителя.

В описанных условиях плоскопараллельный слой красителя толщины 4 мм находится между двумя плоскопараллельными окнами (кварц и стекло). Толщины стандартных окон равны 2 мм с точностью до сотых долей мм. Эти окна выполняют роль сложного резонатора лазера с четырьмя отражающими параллельными поверхностями. Соответствующий интерферометр Фабри-Перо с числом зеркал больше двух называют 203 мультиплексом. Коэффициенты отражения r_1 и r_2 при нормальном падении света на окна примерно одинаковы для стекла и кварца и не велики. На границе с воздухом коэффициент отражения примерно равен 0.04. Однако из-за высокого коэффициента усиления, а красителя условие генерации выполняется даже при небольших величинах коэффициентов r_1, r_2 :

$$\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = r_1 \cdot r_2 \cdot \exp[2 \cdot (\alpha(\nu) \cdot t^* - \alpha_n(\nu) \cdot t)] \geq 1 \quad (1)$$

где $I(\nu)$ — интенсивность генерации на частоте ν после однократного прохода излучения в резонаторе (однократный проход соответствует однократному

отражению излучения от каждого из двух окон резонатора); t^* — толщина активной области красителя, где достигнута инверсия населенности; t — толщина неинвертированной области красителя; $I_0(\nu)$ — интенсивность затравочного спонтанного излучения, из которого развивается вынужденное излучение; коэффициент потерь $\alpha_n(\nu)$ учитывает потери, связанные с поглощением и рассеянием излучения в растворе, а не полные потери в резонаторе, как в случае, показанном на рис. 1.

Если резонатор не участвует в формировании излучения, то активная среда будет просто усиливать спонтанное излучение интенсивности I_0 при его однократном проходе через активную область и условие генерации (1) переходит при этом в условие усиления:

$$\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = \exp[(\alpha(\nu) \cdot t^* - \alpha_n(\nu) \cdot t)] \geq 1 \quad (2)$$

Для понимания процессов, развивающихся в лазерах, методически важной является возможность наблюдения спонтанного люминесцентного излучения, усиленной люминесценции [1] и генерации. Для наблюдения спонтанной люминесценции кювету с красителем придвигают вплотную к щели спектрографа. В этом положении в раствор попадает расходящийся пучок от азотного лазера, который возбуждает обычное люминесцентное свечение. Люминесценция излучается по всем направлениям, часть излучения попадает в спектрограф и в его фокальной плоскости наблюдают широкий спектр с максимумом интенсивности в желто-зеленой области. Следует заметить, что истинный максимум полосы люминесценции находится в более коротковолновой, зеленой части спектра. Наблюдаемый спектр, при указанных выше концентрации и толщине раствора, искажается за счет реабсорбции. Реабсорбция люминесценции определяется перекрытием коротковолновой части спектра люминесценции с длинноволновой частью спектра поглощения. Спектр люминесценции, не искаженный реабсорбцией, можно получить от тонкого слоя раствора красителя $t \approx 0,4$ мм.

Затем кювету перемещают ближе к фокусу линзы, наклоняют ее на угол примерно 10° по отношению к оси возбуждающего пучка и продолжают двигать в сторону фокуса. Когда сфокусированный возбуждающий пучок попадет через кварцевое окно внутрь раствора, то характер излучения резко изменяется. Наряду с изотропным спонтанным излучением из кюветы выходят одновременно три направленных, интенсивных пучка (рис. 2). Наиболее яркими являются два пучка генерации (прямой и обратный). В их формировании, в соответствии с формулой (1), принимают участие отражения вынужденного излучения от окон кюветы. Эти пучки направлены вдоль оси кюветы (перпендикулярно к окнам). В связи с наклоном кюветы пучок генерации не попадает на щель спектрографа. При наклоне кюветы $> 15^\circ$ пучки генерации исчезают. Исчезновение генерации связано с тем, что инвертированная область красителя вытянута вдоль оси сфокусированного возбуждающего пучка и при увеличении наклона кюветы генерация срывается из-за уменьшения эффективной толщины t^* этой области в направлении оси кюветы.

Третий, более слабый, направленный пучок соответствует усиленной

люминесценции. Отражения от окон кюветы не участвуют в формировании этого пучка. Он распространяется вдоль оси возбуждающего пучка и попадает на щель спектрографа. Появление усиленной люминесценции приводит к качественным изменениям в наблюдаемом спектре: интенсивность спектра существенно увеличивается, его ширина уменьшается и максимум сдвигается в коротковолновую сторону. Эти изменения определяются переходом от спонтанного характера излучения к вынужденному в соответствии с условием (2). Коротковолновый сдвиг максимума спектра связан с тем, что максимум коэффициента усиления совпадает с истинным максимумом полосы люминесценции. Однако, инверсия населенности достигается в районе фокуса и существует в толщине t^* меньшей, чем вся толщина раствора. Поэтому влияние реабсорбции сохраняется в неинвертированной области толщины t и максимум спектра усиленной люминесценции все же не совпадает с истинным максимумом полосы люминесценции, расположенным при более короткой длине волны.

После наблюдений спектра усиленной люминесценции, кювету поворачивают так, чтобы ее ось совпала с осью возбуждающего пучка. При этом яркость пучков генерации существенно возрастает и они распространяются вдоль оптической оси схемы. Прямой пучок попадает в щель спектрографа. Спектр генерации резко отличается от спектра усиленной люминесценции (рис. 3). На рисунке показаны спектры усиленной люминесценции (b), генерации (c) и дуговой спектр сравнения *Fe* (a). Фотография сделана на спектрографе с большой дисперсией ($1 \text{ нм} \cdot \text{мм}^{-1}$) при толщине раствора красителя 10 мм. Видно, что спектр усиленной люминесценции имеет вид сплошной асимметричной полосы с более крутым коротковолновым крылом. Спектр генерации является дискретным и состоит из набора эквидистантных полос.

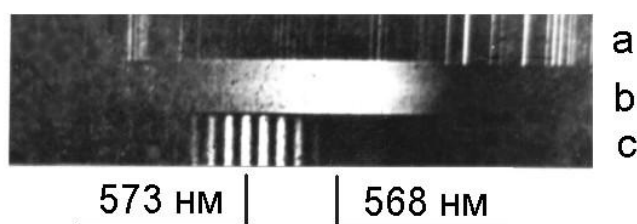


Рис. 3. Спектры усиленной люминесценции (b) и генерации (c); (a) — спектр сравнения (*Fe*).

Более подробно спектр генерации показан на рис. 4а. Видно, что каждая полоса состоит из ряда узких эквидистантных линий, число которых в пределах одной полосы зависит от ее положения относительно максимума спектра генерации. Такая структура спектра определяется генерацией продольных мод в резонаторе-мультиплексе, который образован двумя окнами кюветы. В эксперименте были использованы: кварцевое окно с показателем преломления $n_1 = 1,459$ и толщиной $t_1 = 2,002$ мм и стеклянное окно с $n_2 = 1,517$ и $t_2 = 2,037$ мм. Каждое окно можно рассматривать как самостоятельный резонатор. Этот же интервал, но выраженный в длинах волн $\Delta\lambda$, будет равен: $\Delta\lambda = \lambda^2 \cdot (2nt)^{-1}$, где $\lambda \approx 570$ нм средняя длина волны в спектре генерации. Данные для кварцевого окна

дают $\Delta\lambda = 0,055$ нм и для стеклянного окна 0,052 нм. Интервал между линиями тонкой структуры, найденный в спектре рис. 4а, равен 0,053 нм и хорошо согласуется с вычисленными значениями $\Delta\lambda$. Это значит, что линии тонкой структуры полос генерации соответствуют продольным модам окон кюветы.

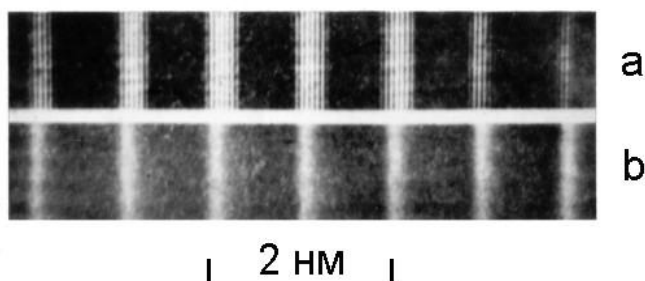


Рис. 4. Структура спектра генерации (а) в кювете с красителем и интерференционные линии в случае пустой кюветы (b).

Однако толщины окон кюветы различаются на 0,035 мм. Поэтому вместе два окна образуют интерферометр-мультиплекс, главные максимумы которого определяются разностной оптической толщиной окон. Интервал между этими максимумами определяется формулой $\Delta\lambda = [2 \cdot (n_2 t_2 - n_1 t_1)]^{-1}$ и равен 0,925 нм. Полученное значение $\Delta\lambda$, точно совпадает с интервалом между соседними полосами генерации на рис. 4а. Можно получить соответствующие интерференционные полосы пассивного интерферометра, не заполненного раствором красителя. Для этого, методом вакуумного напыления, окна покрывают частично прозрачными пленками серебра, помещают их в пустую кювету, пропускают через кювету параллельный пучок белого света и линзой, расположенной после кюветы, фокусируют ее изображение на входную щель спектрографа. В спектре будет наблюдаться система максимумов, показанных на рис. 4б. Обратим внимание на то, что тонкая структура полос в этом случае не наблюдается из-за недостаточно высокой разрешающей способности интерферометра. В то же время, несмотря на существенно более низкие коэффициенты отражения окон без серебряных зеркал, в режиме генерации эта структура видна отчетливо из-за резкого сужения компонент структуры при вынужденном характере излучения в резонаторе. Заметим, что при использовании для наблюдений спектрального прибора средней дисперсии (≈ 10 нм·мм⁻¹) тонкая структура в полосах генерации наблюдаться не будет.

На рис. 3 видно, что среднее положение спектра генерации сдвинуто в длинноволновую сторону относительно максимума полосы усиленной люминесценции. Это обстоятельство опять таки связано с влиянием реабсорбции на излучаемые спектры. В случае генерации излучение, как минимум, один раз отражается от каждого окна и дважды проходит через кювету. Увеличение пути t , в неактивной области раствора приводит к срыву генерации для коротковолнового излучения и к сдвигу спектра генерации в длинноволновую сторону.

Помимо наблюдений спектров, полезно обратить внимание на

пространственные характеристики пучков усиленной люминесценции и генерации. Вынужденное излучение выходит из небольшой возбужденной области красителя, находящейся в фокусе кварцевой линзы. По этой причине излучаемые пучки имеют довольно большую расходимость. Величина расходимости примерно совпадает с расходимостью возбуждающего пучка после фокуса. Однако, ввиду когерентности излучения, нетрудно получить пучки, близкие к параллельным. Для этого достаточно поставить после кюветы линзу в положение, конфокальное с кварцевой линзой, и после этой линзы пучок будет параллельным.

Наконец, как отмечалось при описании свойств красителей, на интенсивность вынужденного излучения существенно влияют тепловые и фотохимические процессы в области возбуждения. В лазерах на красителях влияние этих факторов устраняют путем быстрой прокачки раствора через кювету. В данном случае возбужденная область мала по сравнению с полным объемом раствора в кювете и неизбежное конвекционное перемешивание уменьшает негативное влияние указанных факторов на выполнимость условий усиления и генерации. Наш опыт показывает, что кювета, один раз заполненная раствором красителя, при условии хорошей ее герметичности, может очень долго (несколько месяцев) использоваться для проведения экспериментов. Однако, влияние указанных факторов на вынужденное излучение все же имеет место. В этом нетрудно убедиться, наблюдая резкое увеличение интенсивности генерации и сужение пучка при покачивании или вращении кюветы, что способствует перемешиванию и обновлению раствора в области возбуждения.

Заключение

Мы намеренно дали лишь качественное описание явлений, происходящих при возбуждении красителя. Наиболее важными методическими результатами являются: простое устройство кюветы, возможность самостоятельной ее подготовки для реализации лазера, работающего по схеме продольной когерентной накачки, наблюдения качественного преобразования люминесценции в вынужденное излучение, наглядная демонстрация роли оптического резонатора лазера. С другой стороны, при необходимости нетрудно провести и количественные измерения. Например, применив фотографическую или фотоэлектрическую методику для регистрации спектров, можно получить данные о коэффициенте усиления [3] и о влиянии реабсорбции на спектры вынужденного излучения [4].

Литература

1. Звелто О. Принципы лазеров. –М.: Мир, 1984. –С.276–280.
2. Агеев Л.А. Простой лазер на красителе для демонстраций // УФН. –1981. – 134, вып.3. –С.551–552.
3. Агеев Л.А., Милославский В.К., Шкляревский И.Н., Яровая Р.Г. Об использовании интерференционной структуры спектра генерации лазера на красителе для определения коэффициента усиления // Опт. и спектр. –1981. –51. – С.930–932.
4. Агеев Л.А., Милославский В.К. Влияние реабсорбции на спектр сверхизлучения и генерации лазера на красителе при продольном возбуждении // Опт. и спектр. –1983. –55, вып.5. –С.964–966.