

*М. И. ДЗЮБЕНКО, д-р физ.-мат. наук, А. С. ЗАМКОВОЙ, канд. тех. наук,
В. П. ПЕЛИПЕНКО, канд. физ.-мат. наук, В. В. ШЕВЧЕНКО, канд. физ.-мат. наук*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛАЗЕРА НА РАСТВОРЕ РОДАМИНА 6Ж В РЕЖИМЕ ГЕНЕРАЦИИ СУБМИЛЛИСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ ИЗЛУЧЕНИЯ

Взаимодействие излучения мощных лазеров с веществом в настоящее время широко применяется в ряде областей науки, техники и медицины. Для этих целей особый интерес представляют лазеры на красителях (ЛК) с ламповой накачкой (ЛН), которые обеспечивают плавную перестройку длины волны в пределах всего видимого диапазона спектра. Благодаря такой возможности, эти источники позволяют реализовать спектрально-селективное взаимодействие их излучения с веществом, что повышает эффективность и чувствительность применяемых методов.

Однако решение некоторых практических задач требует применения лазерных импульсов, параметры которых нетипичны для ЛК. Например, согласно результатам многочисленных медико-биологических исследований, лечение ряда дерматологических заболеваний человека лучше всего протекает при использовании относительно длинных импульсов излучения этих лазеров – от нескольких сотен до нескольких тысяч микросекунд, генерирующих в желто-оранжевом диапазоне спектра (длина волны $\lambda=580-600$ нм) [1,2]. При этом энергия излучения должна быть достаточной для того, чтобы обеспечивать лечебный эффект, но его пиковая мощность должна быть относительно невысокой, чтобы избежать заметных повреждений в здоровых тканях.

Практическая реализация прямоугольных импульсов большой длительности в ЛК с ЛН затруднена, т.к. их генерации препятствует несколько физических процессов, таких как синглет-триплетная конверсия, триплет-триплетное поглощение, обратимые и необратимые фотохимические превращения молекул красителей, тепловые aberrации активной среды и т.д. [3,4]. Изучению этих процессов в литературе уделялось достаточно много внимания, однако проблема генерации субмиллисекундных импульсов света ЛК с ЛН не была решена полностью, что затрудняет разработку и создание на их основе источников излучения с заданными параметрами.

Целью данной работы было изучение влияния наиболее важных факторов на эффективность генерации и длительность лазерных импульсов.

1. Расчет энергетических и временных параметров излучения ЛК с ЛН

Для решения поставленной задачи рассмотрим упрощенную диаграмму энергетических состояний молекулы красителя, состоящую из пяти нижних электронно-колебательных уровней, как показано на рис. 1: трех синглетных – S_0 , S_1 , S_2 и двух триплетных – T_1 , T_2 , и пронумеруем их в порядке возрастания энергии. Скоростные уравнения для ЛК, работающего в режиме генерации длинных импульсов, должны учитывать переходы между уширенными электронными уровнями молекулы красителя одинаковой мультиплетности (синглет-синглетные и триплет-триплетные переходы) и переходы между уровнями разной мультиплетности [5-8]. Обычно переход $S_1 \rightarrow S_0$ описывается постоянной времени τ , переход $S_1 \rightarrow T_1$ характеризуется вероятностью k_{ST} , а переход $T_1 \rightarrow S_0$ – постоянной времени τ_T .

Будем полагать, что внутри полосы, образованной колебательно-вращательной системой каждого электронного состояния, устанавливается термодинамическое равновесие, т.к. скорость релаксации в ней намного больше скоростей спонтанных и вынужденных переходов между уровнями из разных электронных состояний. Кроме того, примем, что скорость релаксации из высших электронных состояний также достаточно велика.

В принятом приближении, следуя работе [6], скоростные уравнения для ЛК можно записать в следующем виде:

$$\frac{dN_3}{dt} = W \cdot N_1 - N_3 \cdot (p_{32} + p_{31}) - \left[N_3 \cdot \sigma_{31}^e - N_1 \cdot \sigma_{13}^a \right] \times \frac{c \cdot q}{V_a}, \quad (1)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = p_{32} \cdot N_3 - p_{21} \cdot N_2, \quad (2)$$

$$\frac{dq}{dt} = \left[N_3 \cdot \sigma_{31}^e - N_1 \cdot \sigma_{13}^a - N_3 \cdot \sigma_{35}^a - N_2 \cdot \sigma_{24}^a - \frac{1}{\tau_c} \right] \times q, \quad (3)$$

$$N \approx N_1 + N_2 + N_3, \quad (4)$$

$$N_4 \approx N_5 \approx 0. \quad (5)$$

Здесь W – скорость накачки; c – скорость света в вакууме; q – число фотонов в резонаторе лазера; N – концентрация активных молекул; N_1, N_2, N_3, N_4 и N_5 – населенности уровней S_0, T_1, S_1, T_2 и S_2 соответственно; p_{31}, p_{32} и p_{21} – вероятности переходов $S_1 \rightarrow S_0, S_1 \rightarrow T_1$ и $T_1 \rightarrow S_0$ соответственно; σ_{31}^e – эффективное сечение излучения перехода $S_1 \rightarrow S_0$, а $\sigma_{35}^a, \sigma_{13}^a$ и σ_{24}^a – эффективные сечения поглощения переходов $S_1 \rightarrow S_2, S_0 \rightarrow S_1$ и $T_1 \rightarrow T_2$ на частоте генерации соответственно; V_a – объем, занимаемый модой резонатора в активной среде лазера [6]; τ_c – время, характеризующее потери резонатора за один замкнутый проход:

$$\tau_c = \frac{2 \cdot L}{c \cdot \ln \left(\frac{1}{R_1 \cdot R_2 \cdot (1 - \alpha)^2} \right)}, \quad (6)$$

где L – длина; α – безызлучательные потери за один замкнутый проход; R_1 и R_2 – коэффициенты отражения зеркал лазерного резонатора. Заметим, что в данных обозначениях $p_{32} = k_{ST}, \tau \cdot p_{31} = 1$, а $\tau_T \cdot p_{21} = 1$.

Учитывая высокие скорости релаксации верхних уровней T_2 и S_2 , мы положили, что их населенности N_4 и N_5 пренебрежимо малы. В рамках рассмотренной модели мгновенная выходная мощность ЛК P_{out} будет определяться выражением:

$$P_{out} = \frac{h \cdot c \cdot q}{\lambda \cdot \tau_{out}}, \quad (7)$$

где h – постоянная Планка, а τ_{out} – время, характеризующее полезные потери резонатора за один замкнутый проход резонатора:

$$\tau_{out} = \frac{2 \cdot L}{c \cdot \ln \left(\frac{1}{R_1 \cdot R_2} \right)}. \quad (8)$$

Приведенная выше система нелинейных дифференциальных уравнений решалась на компьютере численно методом Рунге-Куты. В качестве активной среды был выбран этанольный раствор родамина 6Ж, для которого в литературе наиболее полно представлены константы переходов и спектроскопические характеристики. Основные расчеты были проведены для $N = 10^{-16} \text{ см}^{-3}$, что соответствует концентрации родамина 6Ж около 10^{-4} М/л , типичной для ЛК с ЛН, который работает в режиме генерации субмиллисекундных импульсов [3]. Параметры расчетов были выбраны примерно равными тем величинам, которые применялись нами в экспериментальных исследованиях: $L=12 \text{ см}$; $V_a=2,4 \text{ см}^3$; $\alpha=0,05$; $R_1=1$; $R_2=0,9$.

Следует отметить, что в отношении спектроскопических характеристик и вероятностей переходов активных молекул существует некоторая неопределенность выбора. Она обусловлена тем, что в разных литературных источниках приводятся данные, которые иногда значительно отличаются друг от друга [4, 6-11]. Это объясняется существенным влиянием на них

как условий измерений, так и свойств окружающей среды, и по этой причине в расчетах для некоторых параметров мы были вынуждены использовать усредненные величины.

Для родамина 6Ж на длине волны 590 нм из литературных источников мы взяли следующие константы переходов: $\tau = 5 \cdot 10^{-9}$ с [6], $\sigma_{31}^e = 1 \cdot 10^{-16}$ см⁻² [9], $\sigma_{35}^a = 1,2 \cdot 10^{-18}$ см⁻² [10], $\sigma_{13}^a = 5 \cdot 10^{-19}$ см⁻² [9] и $\sigma_{24}^a = 4,9 \cdot 10^{-17}$ см⁻² [6]. Приведенные значения в разных работах отличаются не существенно. Больше проблем было с константами кросс-переходов между синглетными и триплетными состояниями. Анализ литературных данных показал, что произведение константы синглет-триплетного перехода на время жизни триплетного состояния практически одинаково в разных источниках: $\tau_T \cdot k_{ST} \approx 0,86 \pm 0,4$ [6,11]. Исходя из этого, для основных расчетов мы использовали значения величин, выбранные примерно посередине между данными, приведенными в разных работах: $k_{ST} = 1 \cdot 10^6$ с⁻¹; $\tau_T = 8,8 \cdot 10^{-7}$ с.

На первом этапе решение проводилось для плоской вершины импульса накачки заданной длительности. На рис. 2 представлены расчеты мгновенной мощности P от длительности импульса генерации t без учета триплетных потерь (а) и при их наличии (б), полученные для разных превышений над порогом: $W/W_0 = 1,05$ (1); 2 (2); 4 (3). Здесь же для сравнения приведены расчеты, выполненные без учета синглет-триплетной конверсии. Видно, что вершина импульса генерации ЛК с ЛН существенно отличается от плоской. В частности, при выбранных параметрах расчета начало этого импульса имеет характерный всплеск длительностью порядка микросекунды, причем его амплитуда примерно на порядок превышает уровень, который соответствует установившемуся режиму. Очевидно, что при иных значениях постоянных активной среды длительность всплеска может достигать десятков и сотен микросекунд.

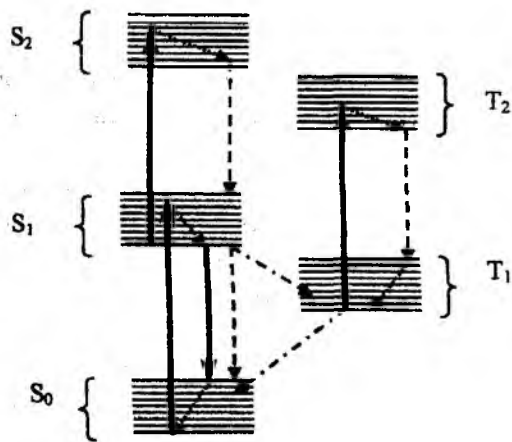


Рис. 1

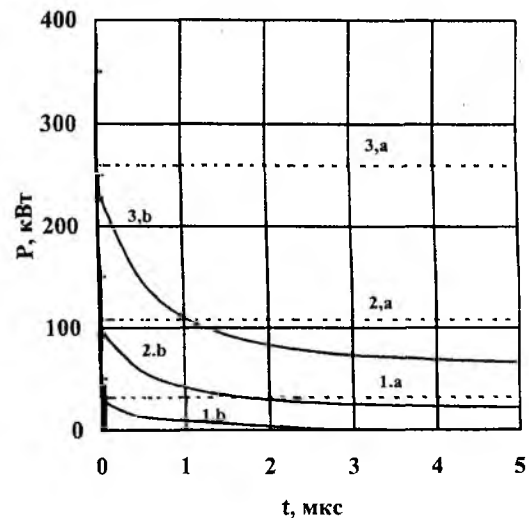


Рис. 2

На рис. 3 приведены расчетные зависимости эффективности генерации η ЛК от длительности импульса генерации t без учета триплетных потерь (а) и при их наличии (б), полученные для разных превышений над порогом: $W/W_0 = 1,05$ (1); 2 (2); 4 (3); 10 (4). Отсюда видно, что эффективность генерации монотонно возрастает при увеличении скорости накачки. Однако, когда кратность ее превышения над пороговым значением достигает величины порядка 4-5, крутизна нарастания эффективности становится уже небольшой, при этом $\eta \approx 12 \div 15\%$.

Приведенные результаты позволяют оценить полный КПД ЛК с ЛН, для чего следует величину η умножить на КПД ламповой системы накачки. Последняя, в зависимости от па-

раметров и особенностей системы, может составлять 1–2 % от уровня электрической энергии разряда. Эта величина учитывает как эффективность преобразования электрической энергии в световую, так и долю мощности излучения, которая приходится непосредственно на полюсу поглощения красителя. Таким образом, в режиме генерации субмиллисекундных импульсов полный КПД лазера на красителе с ламповой накачкой будет составлять доли процента.

Для практического применения, как уже отмечалось выше, желательно реализовать плоскую вершину импульса генерации. Очевидно, этого результата можно достичь, если импульс накачки сформировать так, чтобы его передний фронт имел заданную крутизну. Для количественных оценок этой величины мы выполнили серию расчетов, в которых импульс накачки моделировался функцией вида

$$W(t) = W_{\max} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right) \right], \quad (9)$$

где W_{\max} – амплитуда скорости накачки, а τ_f – время нарастания ее переднего фронта.

Выполненные расчеты показали, что форма импульса генерации становится близкой к прямоугольной, когда $\tau_f \approx 1,4$ мкс, при этом длительность переднего фронта была ~ 2 мкс.

2. Экспериментальные результаты

Экспериментальная установка была собрана на базе однолампового осветителя, имеющего эллиптический профиль и содержащего трубчатую импульсную лампу типа ИНП 7/120 и цилиндрическую кювету для раствора красителя, изготовленную из кварцевого или пирексового стекла. Лампа располагалась внутри кварцевой трубки, через которую прокачивался охлаждающий раствор. Плоские зеркала резонатора лазера размещались непосредственно на торцах кюветы.

Для формирования основного разряда заданной длительности в импульсной лампе применялась электрическая линия, составленная из набора LC-цепочек. При этом в разрядном промежутке этой лампы поддерживался дежурный разряд, который обеспечивал высокую долговечность ее работы и хорошую воспроизводимость результатов.

Циркуляция активного раствора и охлаждающей жидкости осуществлялась двумя независимыми системами прокачки. Измерение энергетических характеристик осуществлялось стандартным измерителем мощности и энергии лазерного излучения типа ИМО-2Н, а для контроля временных параметров импульсов применялись фотоэлектрические приемники типа ФК-20 и осциллограф типа С8-2.

Активной средой ЛК ЛН служили этанольные растворы красителя родамин 6Ж концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ М/л. В исследованиях мы применяли два вида охлаждающей жидкости: дистиллированную воду или этанольный раствор красителя G-283 [12]. Последний одновременно выполнял функцию спектрального трансформатора для коротковолнового излучения импульсной лампы. В наших исследованиях применялись также растворы известного тушителя триплетного состояния – циклооктатетраена (СОТ) [3].

Энергия, длительность и форма импульса генерации, как показали предварительные эксперименты, существенно зависели от параметров электрической линии, энергии разряда, пропускания зеркал резонатора, материала кюветы, наличия спектрального преобразователя и т.д. В частности, при использовании кюветы, изготовленной из кварцевого стекла, длительность импульса генерации не превышала 50–70 мкс, хотя длительность импульса накачки составляла несколько сотен микросекунд, а превышение накачки над порогом было более чем 5-и кратное. В то же время с кюветой, изготовленной из пирексового стекла, длительность импульсов генерации в ряде опытов была сравнимой с длительностью импульсов накачки. По-видимому, это связано с влиянием ультрафиолетовой составляющей излучения лампы, которая приводит к появлению фотохимических превращений активных молекул. Вышеупомянутые фотопроцессы в кварцевой кювете были частично обратимыми, так как каждый последующий импульс генерации практически воспроизводил предыдущий.

Для того, чтобы определить максимальную длительность импульсов генерации, которая может быть получена в данной системе без применения специальных мер, таких как тушители триплетного состояния и спектральные преобразователи излучения лампы, была проведена серия опытов с пирексовой кюветой. В этих экспериментах изменялось количество звеньев формирующей LC-цепи, а их параметры подбирались таким образом, чтобы форма импульсов генерации при каждой конфигурации была близкой к прямоугольной.

Зависимости длительностей Δt световых импульсов (1) и генерации (2), а также энергии излучения лазера W (3) от интегрального параметра формирующей цепи $\sqrt{L \cdot C}$ приведены на рис. 4. Результаты получены с зеркалами резонатора $r_1=99,6\%$ и $r_2=91\%$ при напряжении на конденсаторах $U=2,5$ кВ. Заметим, что в этих опытах электрическая энергия разрядов была разной, т.к. она определяется суммарной емкостью цепи.

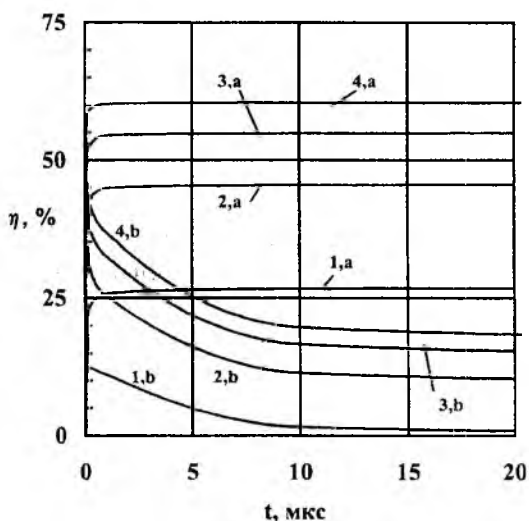


Рис. 3

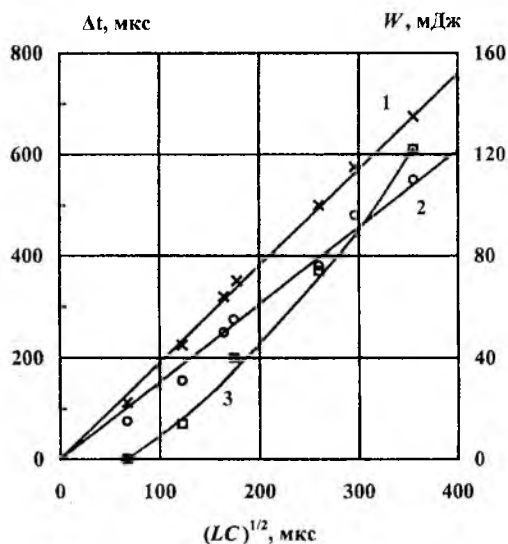


Рис. 4

Из рис. 4 видно, что данная система обеспечивает генерацию импульсов, длительность которых практически сравнима с длительностью световых импульсов накачки и может достигать 600 мкс. Однако попытки дальнейшего увеличения длительности импульсов в описанной системе путем увеличения интегрального параметра цепи $\sqrt{L \cdot C}$ периодически приводили к разрушению лампы. Это было связано с увеличением полной энергии разряда: суммарная емкость конденсаторов возрастала, а напряжение приходилось поддерживать неизменным, чтобы превышение над порогом оставалось примерно одинаковым. Именно этим и были ограничены предельные длительности импульсов генерации в данной серии опытов.

Наши исследования показали, что форма импульсов излучения существенно зависит как от формы светового импульса накачки, который определяется как параметрами всех звеньев LC-цепи, так и полной энергией разряда. При этом, как это следовало из проведенного выше расчета, для обеспечения плоской вершины импульса лазерной генерации необходимо было сформировать импульс света, вершина которого должна быть не плоской, а монотонно возрастающей во времени.

На рис. 5 приведены копии осциллограмм импульсов генерации (100 мкс/дел), полученных в системе с одинаковым набором звеньев LC-цепи при разных энергиях накачки: $W_H=541$ Дж (а), 661 Дж (б), 793 Дж (в) и 937 Дж (г). Эти результаты были получены с зеркалами $r_1=99,6\%$ и $r_2=95\%$ при разных напряжениях на накопительных конденсаторах для одного и того же набора звеньев LC-цепи ($C=300$ мкФ), параметры которой обеспечивали рост амплитуды импульса света к концу основной части на 25-40%, а в качестве охлаждающей

жидкости использовалась вода. Видно, что данная цепь обеспечивает практически прямоугольную форму импульсов только при максимальной энергии накачки. Небольшая модуляция вершины, очевидно, связана с акустическими колебаниями, инициированными ударной волной, возникающей при электрическом разряде.

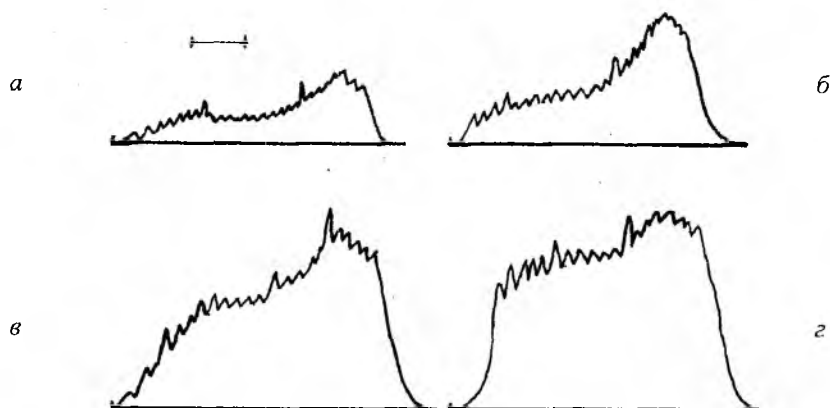


Рис. 5

Оптические свойства жидкости, которая применялась для охлаждения лампы, также оказывали существенное влияние на энергетические и временные характеристики лазерных импульсов. Например замена дистиллированной воды раствором красителя, который частично преобразовывал излучение лампы в основную полосу поглощения родамина 6Ж, обычно приводила к увеличению энергии генерации. На рис. 6 представлены зависимости длительностей импульсов Δt (1) и энергии генерации лазера W (2) от параметра формирующей цепи $\sqrt{L \cdot C}$ для разных хладагентов: а) – G-283 в этаноле; б) – вода. Приведенные результаты были получены для родамина 6Ж в этаноле с одинаковыми зеркалами $r_1=r_2=99,6\%$ при энергии разряда 937 Дж для нескольких наборов звеньев LC-цепи, которые имели разные индуктивности, но одинаковую полную емкость батареи $C=300$ мкФ. Необходимо отметить, что в описанных опытах необходимо было пропорционально изменять все индуктивности цепи, что обеспечивало требуемое нарастание вершины световых импульсов накачки.

Как видно из рис. 6, длительность импульсов генерации монотонно возрастала при увеличении параметра $\sqrt{L \cdot C}$, причем она была несколько больше в том случае, когда в качестве охлаждающей жидкости применялся раствор красителя G-283, который одновременно являлся спектральным трансформатором ее излучения.

Энергия импульса лазерного излучения, в отличие от его длительности, для разных хладагентов изменялась неодинаковым образом. Например с ростом параметра $\sqrt{L \cdot C}$ величина W монотонно снижалась для хладагента на основе раствора красителя G-283, однако для хладагента – воды она монотонно возрастала. При этом, когда длительность импульсов была относительно невелика ($\sqrt{L \cdot C} \approx 230$ мкс), наблюдалось более чем двукратное превышение энергии генерации в первом варианте по сравнению со вторым. Однако при $\sqrt{L \cdot C} \approx 300$ мкс эти величины были уже почти одинаковыми. Эти результаты, по-видимому, можно объяснить тем, что, с ростом длительности импульсов уменьшается мощность разряда, что сопровождается снижением его эффективной температуры. В результате доля излучения лампы, приходящаяся на полосу поглощения спектрального трансформатора, снижается, а доля излучения лампы, приходящаяся на полосу поглощения родамина 6 Ж, при этом возрастает.

Зависимости длительности импульсов Δt (1) и энергии генерации лазера W (2) от энергии накачки W_H показаны на рис. 7. Результаты были получены при $C=300$ мкФ и $\sqrt{L \cdot C} \approx 300$ мкс для родамина 6Ж в этаноле с зеркалами $r_1=99,6\%$ и $r_2=95\%$, хладагент – вода. Видно, что уже при небольшом превышении накачки над порогом длительность импульсов генерации в данной системе достигает сотен микросекунд, что достаточно для решения ряда практиче-

ских задач. Следует отметить, что в описанной системе мы не обнаружили заметного влияния циклооктатетраена на основные характеристики лазерного излучения.

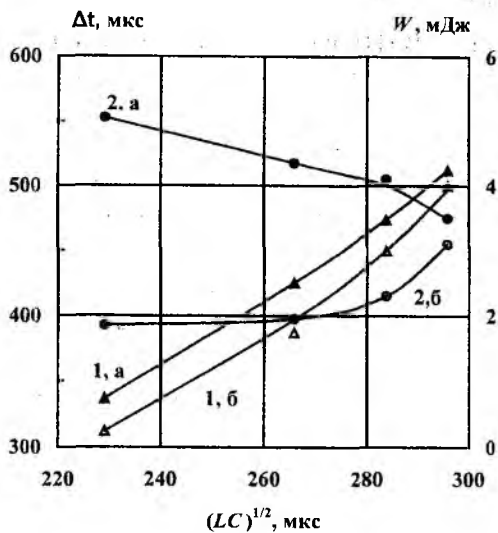


Рис. 6

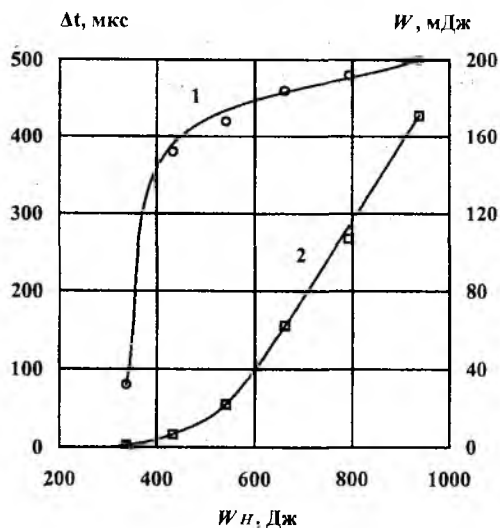


Рис. 7

Выводы

В результате проведенных исследований было получено следующее:

1. Изучено влияние основных параметров импульсов накачки на генерацию субмиллисекундных импульсов лазерами на красителях с ламповой накачкой.
2. Показано, что для реализации лазерных импульсов прямоугольной формы необходимо оптимизировать спектральный состав излучения ламп накачки и обеспечить заданную крутизну нарастания переднего фронта импульса накачки.
3. Установлено, что в том случае, когда спектр излучения лампы заметно сдвинут в коротковолновую сторону по отношению к полосе поглощения активной среды, применение спектрального трансформатора позволяет в несколько раз повысить эффективность генерации.
4. Создан источник излучения, генерирующий лазерные импульсы длительностью несколько сотен микросекунд в желто-оранжевой области спектра.

Список литературы: 1. Scherer K., Lorenz S., Wimmershoff M., Landthaler M., Hohenleutner U. Both the flashlamp-pumped dye laser and the long-pulsed tunable dye laser can improve results in port-wine stain therapy // Br. J. Dermatol. 2001. V. 145, № 1. P. 79-84. 2. Buscher B.A., McMeekin T.O., Goodwin D. Treatment of leg telangiectasia by using a long-pulse dye laser at 595 nm with and without dynamic cooling device // Lasers in Surgery and Medicine. 2000. V. 27, № 2. P. 171 – 175. 3. Pappalardo D. R., Samelson H., Lempicki A. Long-Pulse Laser Emission from Rhodamine 6G // IEEE J. of Quantum Electronics, 1970. V. QE-6, № 11. P. 716 – 725. 4. Marling J.B., Gregg D.W., Wood L. Chemical quenching of the triplet state in flashlamp-excited liquid organic lasers // Appl. Phys. Lett., 1970. V. 17, № 12. P. 527 – 530. 5. Степанов Б.И. Временная зависимость мощности генерации органических красителей // Дан СССР. 1970. Т. 190, № 5. С. 1080 – 1083. 6. Звельто О. Физика лазеров. М.: Мир, 1979. 373 с. 7. Рубинов А.Н. Длительность генерации растворов органических красителей // Журнал прикладной спектроскопии. 1970. Т. 12, № 1. С. 57 – 64. 8. Keller R.A. Effect of quenching of molecular triplet states in organic dye lasers // IEEE J. of Quantum Electronics, 1970. V. QE-6, № 7, P. 411 – 416. 9. Magde D., Gaffney S.T., Campbell B.F. Excited singlet absorption in blue laser dyes: measurement by picosecond flash photolysis // IEEE J. of Quantum Electronics, 1981. V. QE-17, № 4, P. 489 – 495. 10. Hammond P.H. Spectra of the lowest excited singlet states of rhodamine 6G and rhodamine B // IEEE J. of Quantum Electronics, 1979. V. QE-15, № 7, P. 624 – 632. 11. Webb J.P., McColgan W.C., Peterson O.G. Intersystem Crossing Rate and Triplet State Lifetime for Lasing Dye. // J. Chemical Physics, 1970, V.53, № 11. P. 4277 – 4299. 12. Дзюбенко М.И., Маслов В.В., Пелипенко В.П., Науменко И.Г. Эффективная генерация в зеленой области на растворах красителей нового класса // Оптика и спектроскопия. 1980. Т. 49, № 4. С. 764 – 767.