

에너지 전환에 의한 동축 섬광관 펌핑 Rhodamine 6G 색소 레이저의 출력 증가*

장원권 · 이민희 · 박대운

인하대학교 물리학과

(1993년 5월 13일 받음)

Rh-6G(Rhodamine 6G)를 주색소로 하고 C-545(Coumarin 545)를 첨가색소로 하는 펄스형 혼합 색소 레이저의 출력을 조사하였다. 동축형의 섬광관을 펌핑 광원으로 이용하였으며 Rh-6G 단일 색소로 발진할 경우 전기 입력 에너지가 346 J일 때 침투 출력과 에너지는 각각 27 kW, 50 mJ이었다. Rh-6G의 흡수 스펙트럼과 일치하는 형광 스펙트럼을 갖는 C-545를 에너지 주개로 선택하였다. Rh-6G의 농도를 최적 농도인 1×10^{-4} mol/l로 고정하고 C-545의 농도를 1×10^{-7} mol/l로부터 변화시키면서 혼합 색소에 대한 레이저의 출력 특성을 조사하였다. C-545의 농도가 Rh-6G 농도의 0.4%일 때 출력 에너지는 약 70% 증가하였다.

I. 서 론

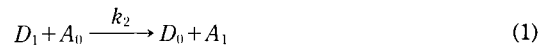
색소 혼합법에 의해 색소 레이저의 효율을 향상시키고 발진 파장 영역을 확장시키는 일은 1971년 C. E. Moller 등에 의해 처음으로 시작되었다.^[1] C. E. Moller 등은 질소 레이저를 펌핑 광원으로 하여 CV(Cresyl Violet)에 Rh-6G(Rhodamine 6G)를 첨가하여 CV 색소 레이저를 발진시켰다. C. E. Moller 등에 의하면 질소 레이저의 출력인 337.1 nm에서 흡수가 거의 없는 CV 색소는 질소 레이저에 의해 여기된 Rh-6G 분자에 의해 에너지를 전달받아 발진한다. 1976년 K. Nagashima 등은 Xe 섬광관을 이용하여 몇가지 혼합 색소 레이저를 발진시켰는데 받개(acceptor)인 Rh-B(Rhodamine B)나 AR(Acridin Red)등 단일 색소로 발진할 때보다 에너지 주개(donor)인 Rh-6G를 첨가하였을 경우 색소 레이저의 출력이 증가하며 문지방 에너지가 낮아짐을 보였다.^[2] 혼합 색소의 에너지 전달 방식에는 (1) 주개의 방출을 받개가 다시 흡수하므로 이루어지는 복사에 의한 에너지 전달, (2) 장거리 쌍극자-쌍극자 상호 작용에 의한 전달, (3) 단거리 전자 교환에 의한 전달과 (4) 충돌에 의한 전달 등이 있다. (1)의 전달 방식과는 달리 (2)-(4)에 의한 전달은

들뜬 주개 색소분자의 방출이 있기 전에 이루어지는 비복사 전달 과정이다.^{[3][1]}

본 연구에서는 알곤 기체를 사용한 동축 섬광관을 이용하여 Rh-6G 색소 레이저를 발진시키고 이에 대한 특성을 조사하였다. 이 색소의 흡수 파장대와 형광 스펙트럼이 겹치는 C-545 색소를 주개로 선택하여 에너지 전환 색소 레이저에 대한 출력 특성을 연구하였다.

II. 혼합 색소 레이저의 에너지 전달 과정

혼합 색소에서 에너지 주개를 D , 받개를 A 라 하면, 에너지 전달 과정은 다음과 같다.



0, 1은 각각 바닥 상태와 들뜬 상태를 나타내며 k_2 는 에너지 전달률로 에너지 전달 방식에 따라 다른 값을 갖는다. 에너지 전달률 k_2 중에서 Förster 이론에 의한 장거리 쌍극자-쌍극자 상호 작용에 의한 에너지 전달률 k_{11} 는 다음과 같다.^[2]

*본 연구는 1992년 교육부 기초 과학 육성 연구비(BSRI-92-229)와 1991년도 인하대학교 교내 연구비의 지원에 의한 것임.

$$k_{DA} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (2)$$

τ_D 는 반개가 없을 때 주개의 형광 수명이며 R 은 반개와 주개 분자 사이의 거리이다. R_0 는 $k_{DA}=1/\tau_D$ 일 때의 임계 천이 거리로서, 들뜬 상태의 주개 분자가 장거리 쌍극자-쌍극자 상호 작용에 의하여 천이할 확률이 다른 방식으로 천이할 확률과 같을 때의 반개와 주개 분자 사이의 거리이다. Förster에 의하면 장거리 쌍극자-쌍극자 상호 작용에 의한 에너지 전달은 주개의 형광 스펙트럼과 반개의 흡수 스펙트럼의 겹쳐진 정도에 의존하며 R_0 는 다음 식 (3)과 같이 표현된다.^[8,9]

$$R_0^6 = \frac{9000(\ln 10)\kappa^2\phi_D}{128\pi^5 n^4 N_0} \int \frac{F_D(\bar{\nu}) \epsilon_A(\bar{\nu})}{\bar{\nu}^4} d\bar{\nu} \quad (3)$$

$F_D(\bar{\nu})$ 는 형광 스펙트럼으로 $\int F_D(\bar{\nu})d\bar{\nu}=1$ 로부터 계산된 결과이다. ϕ_D 는 반개가 없을 때 주개의 형광 양자 수율이며, $\epsilon_A(\bar{\nu})$ 는 반개의 몰 흡수 계수이다. κ^2 는 주개 분자와 반개 분자 쌍극자의 방향 인자로 용액의 경우 대개 2/3이며, n 은 용액의 굴절률로 에탄올과 에틸렌 글리콜을 1:1로 섞었을 때 1.395이고 N_0 는 Avogadro수이다. 계산 결과에 의하면 R_0 는 $\phi_D=1$ 일 때 65 Å이며, 몰 농도 1×10^{-4} mol/l일 때 분자간의 평균 거리는 140 Å이므로 장거리 쌍극자-쌍극자 상호작용에 의한 에너지 전달율은 식 (2)에 의해 $2 \times 10^6/s$ 가 된다. Dexter의 이론에 의한 전자 교환에 의한 에너지 전달은^[13] 분자간의 거리가 6~20 Å일 경우에 일어나는 것으로 농도가 5×10^{-2} mol/l일 때 분자간의 거리는 약 20 Å이므로 본 실험과 같이 낮은 농도에서는 거의 무시된다. 변형된 Debye방정식에 의하면 분자들간의 충돌에 의한 에너지 전달률은 식 (4)와 같이 주어진다.^[14]

$$k_{et}' = 8RT/2000\eta \quad (4)$$

용매의 점성계수 η 는 상온에서 에탄올이 1.2 cp, 에틸렌 글리콜이 19.9 cp이므로 $k_{et}' = 1.25 \times 10^6$ l/mol·s가 된다. 농도가 1×10^{-4} mol/l일 때 충돌에 의한 에너지 전달률은 $1.25 \times 10^2/s$ 로 무시할 수 있다.

반개를 첨가함에 따라 주개의 형광 수명을 나타내는 Stern-Volmer관계식에 의하면^[15]

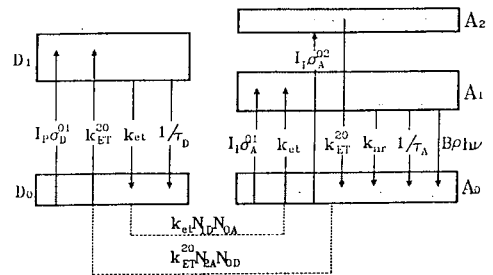
$$\frac{1}{\tau_D} = k_{et}[A] + \frac{1}{\tau_{D0}} \quad (5)$$

와 같이 표현된다. τ_{D0} 는 반개가 없을 때 주개의 형광 수명이며 τ_D 는 반개 첨가시의 주개의 형광 수명으로 반

개의 농도가 증가하면 주개의 수명이 감소한다. k_{et} 는 (1)-(4)의 에너지 전달 방식에 의한 에너지 전달률이며 $[A]$ 는 반개의 농도이다. 반개의 농도가 증가함에 따라 주개의 수명이 감소하며 이것은 수율 방정식에서 반개의 들뜬 상태에 있는 분자 수를 증가시킨다. Lin과 Dienes 등은 R 이 R_0 보다 작은 농도에서 에너지 전달 과정으로 장거리 쌍극자-쌍극자 상호 작용이 우세함을 보였다.^[4] 그러나 Katraro 등은 낮은 농도에서 주개의 수명을 측정할 결과 R_0 가 이론치보다 증가함을 보였으며,^[9] Kaplan과 Jortner는 이러한 결과의 원인을 $S_2^D + S_0^A \Rightarrow S_0^D + S_1^A$ 의 비복사 전달 과정으로 보고 이를 실험적으로 증명하였다. Kaplan과 Jortner는 Rh-6G와 BBOT의 혼합 색소에 모드 록킹된 Nd³⁺ glass 레이저의 1060 nm($S_1^D \Rightarrow S_2^D$)와 제 2 고조파 530 nm($S_0^D \Rightarrow S_1^D$)로 여기된 Rh-6G의 $S_2^D \Rightarrow S_0^D$ 의 방출 스펙트럼인 340~460 nm에 의해 BBOT로부터 429~431 nm의 형광을 얻었다.^[16] 그러므로 섬광관을 이용할 경우 $S_2^D + S_0^A \Rightarrow S_0^D + S_1^A$ 의 비복사 전달 과정을 무시할 수 없다.

에너지 전환 색소 레이저의 에너지 전달 과정을 그림으로 표시하면 그림 1과 같다. A 와 D 는 각각 반개와 주개를 나타내며 N_0 , N_1 과 N_2 는 각각 바닥 상태와 첫 번째, 두 번째 들뜬 상태의 분자수이다. σ_A 와 σ_D 는 각각 반개와 주개의 흡수 단면적이며 τ_D , τ_A 는 각각 주개와 반개의 형광 수명이다. k_{et} 와 k_{ET}^{20} 은 $N_D \Rightarrow N_{0D}$ 와 $N_{2A} \Rightarrow N_{0D}$ 의 에너지 전달 계수이며 k_{nr} 은 충돌에 의한 quenching계수이다. I_p 는 펌핑광의 출력 세기이며 B 는 Einstein상수이고 ρ 는 레이저 출력의 광양자 밀도이다. 펌핑에 의해 ρ 가 더이상 증가하지 않는 순간 ρ 는 정상 상태 근사에 의해

$$\rho = \frac{N_{1A}}{(1/t_c - BhvN_{1A})\tau_A} \quad (6)$$



C-545

Rh-6G

그림 1. Kinetic scheme of energy transfer dye laser.

와 같이 되며 $1/t_c$ 는 공진기 상수이다. (6)식에서 N_{1A} 는 그림 1에서와 같이 주개를 켜었을 때 $k_{el}N_{LD}N_{0A}$ 만큼 증가함에 따라 ρ 는 더 큰 쪽으로 증가하여 레이저의 출력이 증가하게 된다.

III. 동축 섬광관을 이용한 Rh-6G 색소 레이저의 출력 특성

여기 광원으로 이용한 동축 섬광관은 색소 셀의 둘레에 섬광관이 원형으로 감싸고 있는 것으로 단면도는 그림 2와 같다. 섬광관의 바깥을 둘러싸고 있는 알루미늄 박은 섬광관에서 나오는 빛을 색소 셀로 반사시키며, 또한 전류 회귀로를 제공하므로 선형 섬광관에 비해 인덕턴스를 적게하여 빠른 전류 상승시간을 얻을 수 있게 한다.

색소 셀의 내경은 4 mm이고, 이득 매질의 길이는 17 cm, 색소 셀의 길이는 22 cm이다. 공진기의 길이는 32 cm이고 방전 단면적은 66.8 mm²로 하였으며, 알곤 기체의 압력은 최대 레이저 출력을 주는 80 torr로 고정시켰다. 상온에서 작동시켰을 때 빔의 발산각은 2.5 mrad으로 이론치인 0.67 mrad 보다 컸으며 그 이유는 매질인 색소가 유체이기 때문이다.

실험실에서 제작된 동축 섬광관은 스파크 갭 스위치를 사용하여 방전하였으며, 트리거 펄스의 상승 시간이 섬광관의 광펄스보다 느릴 경우 섬광관이 일정한 시간에 방전을 할 수 없으므로 트리거 펄스의 상승 시간을 빠르게 할 필요가 있었다. 본 실험에서는 이를 위해 인덕턴스가 적은 고압 트랜스(ILC, T-105)를 사용하였으며 트리거 펄스의 상승시간은 0.3 μ s이다. Rogowski 코일을 이용하여 측정된 전체 회로의 전류 상승시간은 1.2 μ s로 전기용량 2.4 μ F을 고려하면 전체 회로의 인덕턴스는 600 nH이다.

그림 3은 섬광관의 광펄스와 레이저 출력의 파형을 광다이오드, Powermeter (Molelectron, P3-01)와 storage

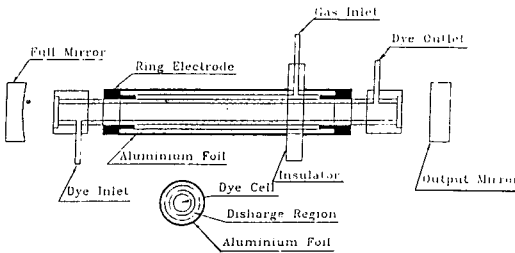


그림 2. Schematic diagram of coaxial flashlamp pumped dye laser.

oscilloscope (HP, 1744A)를 사용하여 측정된 것이다. 레이저 출력은 반치폭이 약 2 μ s 정도이며 섬광관의 광펄스가 최대에 도달하기 전에 감소하기 시작한다. 이것은 그림 2에서 색소 셀의 둘레에 있는 섬광관으로부터 방전시 발생하는 충격파가 색소에 전달되어 색소의 부분적인 굴절률을 변화시킴으로써 출력빔을 흐트리기 때문이다.^[17]

그림 4는 출력경의 반사율을 변화시켜 가며 Energy-meter(Molelectron, J3-05)를 이용하여 출력 에너지를 측정된 결과이다. 출력경의 반사율이 낮아질수록 출력 에너지와 기울기 효율이 증가하였다. Rh-6G 색소의 농도 1×10^{-4} mol/l, 출력경의 반사율이 60%, 전기 입력에너지가 346 J일 때 Rh-6G 단일 색소로부터 얻은 출력 에너지는 50 mJ, 첨두 출력은 27 kW이었다. 출력경의 반사율 변화에 따른 출력 펄스폭의 변화는 없었는데

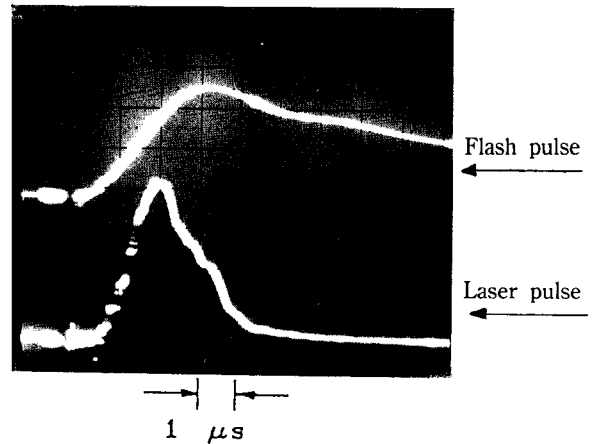


그림 3. The waveforms of flash pulse and laser output pulse.

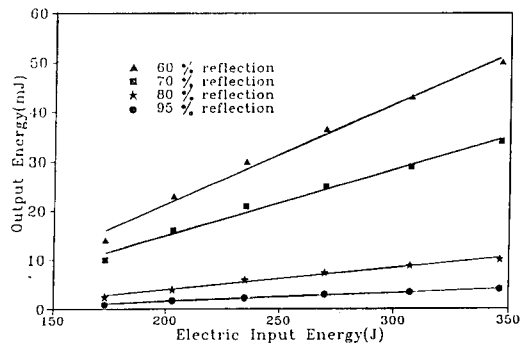


그림 4. Electrical input energy vs. laser output energy. Concentration of Rh-6G is 1×10^{-4} mol/l.

이것은 앞서 밝힌대로 충격파에 의해 트리거 후 약 4.5 μ s가 지난 후에는 출력이 사라지게 되기 때문이다.

IV. Rh-6G와 C-545 혼합 색소 레이저의 출력 특성

그림 5는 주개로 선택한 C-545와 받개인 Rh-6G의 형광 및 흡수 스펙트럼과 알곤 기체를 이용한 동축 섬광관의 방출 스펙트럼을 나타낸 것이다. 용매로는 Rh-6G의 경우 점성도가 큰 에틸렌글리콜이 좋으나 C-545가 녹지 않으므로 에틸알콜과 1:1로 혼합하여 사용하였다. 흡수 계수는 각각의 색소를 준비된 용매에 1×10^{-5} mol/l의 농도로 녹인 후 흡수 분광기(Perkin Elmer, UV 260)로 측정된 흡수율을 계산한 결과이고, 형광 스펙트럼은 각각 2×10^{-6} mol/l로 녹인 다음 형광 분광계(Hitachi, 650-60)로 측정된 형광 세기를 그린 것이다. 알곤 기체를 이용한 동축 섬광관의 방출 스펙트럼은 전기 입력 에너지가 346 J일 때 단색 분광기(Jobin Yvon)와 CCD imaging system (Princeton, TE/CCD-1152)을 이용하여 측정된 결과이다. 그림 5에서 알 수 있는 바와 같이 주개인 C-545의 형광 파장대는 Rh-6G의 흡수 파장대와 일치하기 때문에 에너지 전달이 용이하다. 알곤 섬광관으로부터의 방출 스펙트럼은 전류 밀도가 높아질수록 흑체 복사에 의해 짧은 파장에서 세기가 더 증가하므로 Rh-6G의 흡수 파장대가 미치지 못하는 500 nm 이하의 형광을 흡수하는데 C-545의 첨가는 효율적이다. 전기 입력 에너지가 346 J일 때의 최대 전류 밀도는 약 1.5×10^4 A/cm²이며 알곤 섬광관으로부터의 방출은 짧은 파장대에서 크게 나타난다. 그러므로 청록색 파장대에 흡수가 없는 Rh-6G 레이저에서 이 파장대에 흡수가 큰 C-545 색소를 첨가하여 더 많은 섬광을 흡수할 수 있다.

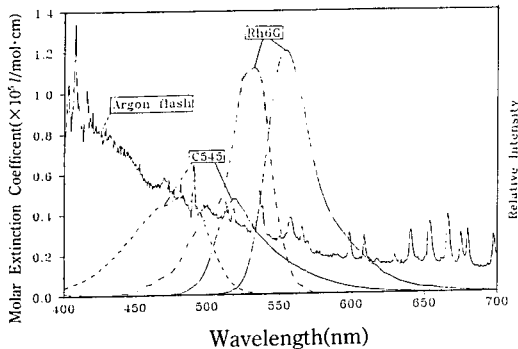


그림 5. The fluorescence and absorption spectra of C-545 and Rh-6G and the argon filled coaxial flashlamp spectra. (---: absorption, —: fluorescence).

그림 6은 Rh-6G의 농도를 1×10^{-4} mol/l로 고정하고 주개인 C-545의 농도를 1×10^{-7} mol/l부터 조금씩 첨가하면서 전기 입력 에너지에 대한 출력 에너지를 측정된 결과이다. 주개인 C-545의 농도가 4×10^{-7} mol/l까지는 출력 에너지가 계속 증가하나 그 이상의 농도에서는 비슷하거나 감소한다. 이것은 알곤 레이저를 이용한 연속 펄핑 방식에서도 비슷한 경향을 보였는데^[18] 주개인 C-545의 농도가 받개인 Rh-6G의 0.4% 수준의 농도에서 가장 높은 출력을 얻었다. 그림 7은 C-545의 농도가 Rh-6G의 0.4%일 때 전기 입력 에너지에 대한 출력 에너지를 Rh-6G 단일 색소의 경우와 비교한 것이다. 색소를 혼합하였을 때 기울기 효율이 0.020%에서 0.032%로 증가하였으며 문지방 에너지가 낮아진 것을 알 수 있다. 혼합 색소의 경우 출력 에너지는 Rh-6G 단일 색소일 때보다 약 70%가 증가하였는데 이것은 알곤 레이저를 이용한 연속 발진 방식에서 단일 파장인 488 nm로 펄핑했을 경우와 비슷하다.^[18]

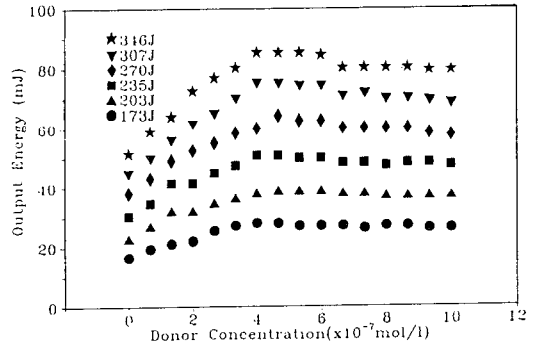


그림 6. Laser output energy in various donor concentration.

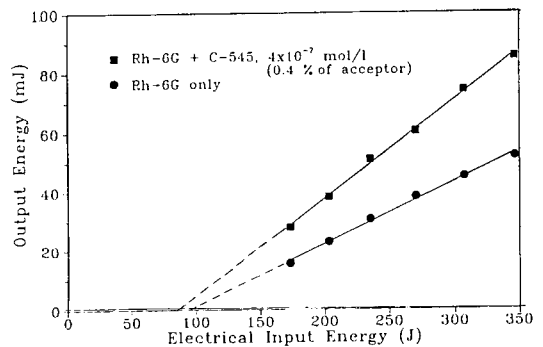


그림 7. Laser output energy vs. electrical input energy.

