

LES

LASERS

LES LASERS LIQUIDES

AU cours de ces dernières années, on a découvert que certaines molécules organiques complexes, chacune contenant jusqu'à 12 atomes différents, peuvent émettre un faisceau lumineux cohérent lorsqu'elles sont excitées. De tels lasers, constitués essentiellement de substances classées parmi les « colorants », sont en général dissous dans de l'eau ou de l'alcool, ou encore « gelés » dans une matrice solide telle le méthacrylate polyméthyl (connu sous le nom « plexiglas »).

Les lasers à colorants présentent plus d'un intérêt : l'effet laser est spécifique à chaque colorant, qui émet sur une longueur d'onde particulière ; un grand nombre de colorants donne l'effet laser ; il est, en théorie, possible de trouver un laser à colorant organique capable de fournir un rayonnement à une longueur d'onde spécifique « sur mesure ». De plus, chacun des lasers organiques est accordable : sa longueur d'onde peut être modifiée (sur un petit domaine de longueur d'ondes, toutefois).

LA DECOUVERTE DATE DE 1966 !

La découverte de l'émission laser, par des molécules organiques est l'œuvre de John-R. Lankard et Peter Sorokin, en 1966, au centre de recherches Thomas-J. Watson d'I.B.M. Comme l'a souligné à plusieurs reprises P. Sorokin, la découverte fut accidentelle : les chercheurs cités désiraient alors observer l'effet optique connu sous la dénomination d'effet Raman stimulé dans des solutions de colorants organiques ; les molécules utilisées (« phthalocyanines métal ») absorbent les rayonnements optiques situés dans une plage de longueur d'ondes relativement étroite, située dans une région du spectre visible proche de celle où fonctionne le laser à rubis.

On savait, à l'époque, que l'intensité de lumière, émise par effet Raman stimulé, augmente de façon importante lorsque sa longueur d'onde est voisine de la bande principale d'absorption de la molécule excitée : c'est, en quelque sorte, une résonance. En

général, l'effet Raman se distingue par le fait que la longueur d'onde du faisceau lumineux émis ne coïncide pas avec la longueur d'onde du faisceau qui excite les molécules ; la différence entre ces deux longueurs d'onde est caractéristique de la molécule donnant naissance à l'effet Raman (Fig. 1).

Dès leurs premières expériences, Lankard et Sorokin observèrent une anomalie : le faisceau émis par les molécules avait une longueur d'onde de $0,7555 \mu\text{m}$, et il se situait en dehors du domaine possible pour l'effet Raman. Le premier laser à colorant venait d'être réalisé !

DE NOMBREUX COLORANTS DONNENT NAISSANCE À L'EFFET LASER

L'analyse du mécanisme de création de lumière cohérente dans les substances employées alors, démontrait qu'il devait être possible de recréer l'effet laser avec d'autres substances organiques. Toutes les molécules organiques possèdent au moins un état excité au-dessus de leur niveau fondamental : la transition de ces molécules entre leur niveau bas (fondamental) et leur niveau haut (excité) est à la base de l'effet laser.

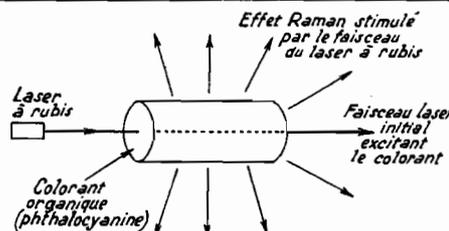


Fig. 1. — L'effet Raman stimulé de Sorokin.

Le spectre de rayonnement fluorescent d'un colorant organique présente plusieurs maxima ; il se trouve d'ailleurs étendu sur une large gamme de longueurs d'onde (0,2 à 0,3 μm de largeur) : cette large bande provient du fait que le niveau excité se subdivise en de nombreux sous-niveaux excités pouvant être occupés par les molécules organiques. Cela signifie qu'en excitant une molécule avec un quantum d'énergie E, on peut porter la molécule à un niveau suffisamment excité, pour qu'en revenant à l'état stable, non excité, elle libère cette énergie E sous la forme de rayonnement ; de plus, il existe une foule de valeurs de E proches les unes des autres pour lesquelles la molécule peut vibrer et émettre de la lumière en redevenant stable. Comme l'énergie libérée et la fréquence lumineuse émise sont proportionnelles (le coefficient de proportionnalité étant égal à la constante de Planck*), les molécules vont émettre une foule de longueurs d'onde, proches néanmoins les unes des autres.

Il faut remarquer que, dans une molécule organique, le niveau fondamental est, lui aussi, subdivisé en sous-niveaux élémentaires.

Peu après la découverte de l'effet laser dans les colorants, des émissions laser furent détectées dans de nombreux autres colorants, absorbant des rayonnements situés dans le rouge, et émettant dans le proche infrarouge. Parmi les chercheurs ayant travaillé dans ce domaine, citons : F.-P. Schäfer de l'université de Marburg (Allemagne), M.-L. Spaeth et D.-P. Bortfeld des laboratoires de recherches Hughes, Michael Bass et Thomas Deutsch de Raytheon. De nombreux produits de l'industrie photographique sont depuis apparus comme des générateurs d'effet laser : on couvre actuellement un domaine de longueurs d'onde très large, s'étendant de 0,4 μm à 1,17 μm (tableau I).

PLUSIEURS MONTAGES POSSIBLES

Un certain nombre de montages optiques ont été réalisés pour observer l'effet laser dans les colorants organiques. Un montage longitudinal produit généralement un faisceau laser moins divergent qu'un montage transversal. Tous les deux types de montage donnent des rendements de conversion relativement bons : par exemple, on est parvenu à convertir jusqu'aux 40 % de l'énergie contenue dans un faisceau de laser à rubis, dans un laser à colorant travaillant dans le proche infrarouge (Fig. 2).

* La constante fondamentale dite de Planck est égale à :
6,625 $\times 10^{-34}$ J/s

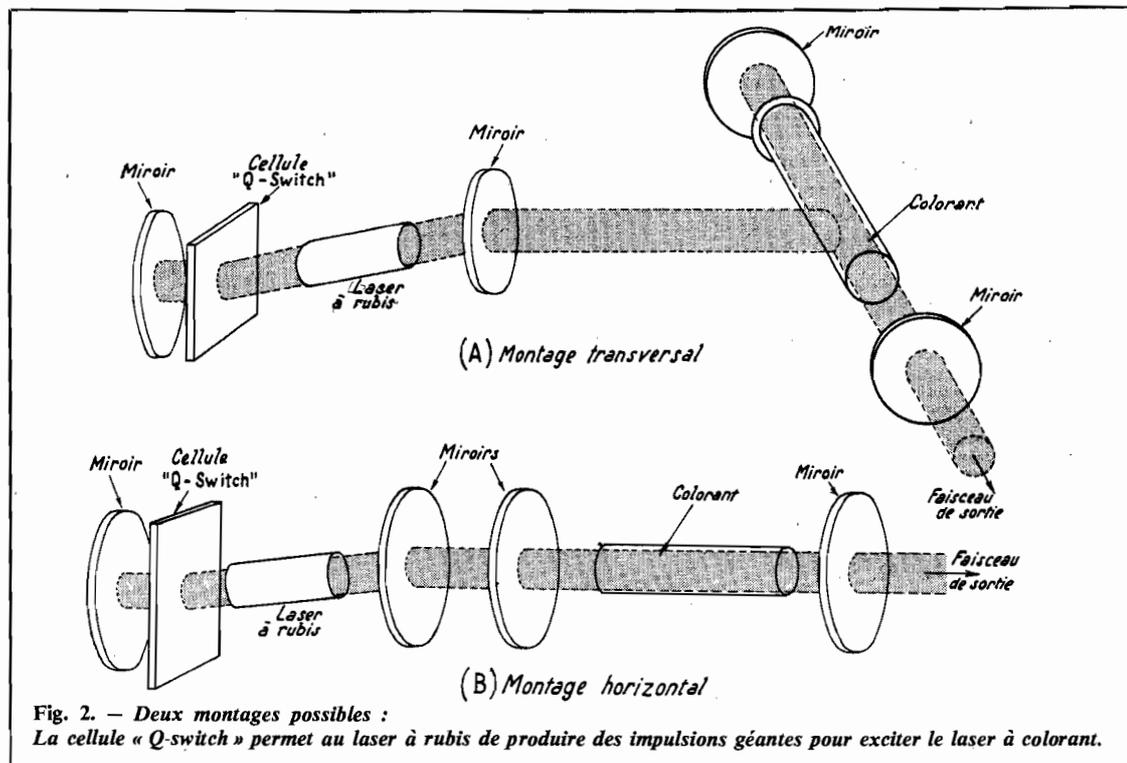
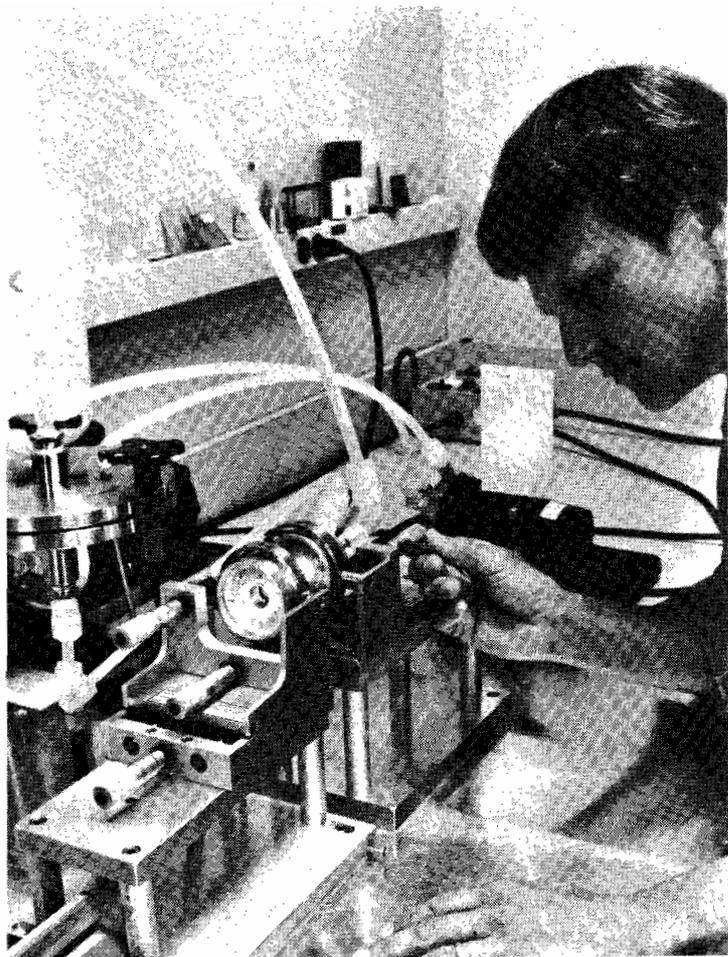


Fig. 2. — Deux montages possibles : La cellule « Q-switch » permet au laser à rubis de produire des impulsions géantes pour exciter le laser à colorant.

TABLEAU I — LASERS A COLORANTS

Substances	Longueur d'onde (nanomètre)*	Mode de pompage
Rouge acridine	602 nm.	lampe flash
	580 nm.	laser à rubis
Chlorure de phtalocyanine aluminium	754 nm.	laser à rubis
bis MSB [p, p' - Bis (O-méthylstyryl) benzène]	accordable entre 419 et 425 nm.	laser solide au néodyme
	424 nm.	lampe flash
7-diéthylamino-4-méthylcoumarin	accordable entre 438 et 490 nm.	laser à rubis, laser à azote
	accordable entre 440 et 497 nm.	lampe flash
Iodure 1, 1'-diéthyl-2, 2'-dicarbocyanine	accordable entre 761 et 789 nm.	laser à rubis
Iodure 3-3' diéthylloxodicarbocyanine	658 nm.	laser
Iodure 3-3'-diéthylthiatricarbocyanine	accordable entre 797 et 875 nm.	laser
Fluoroborate 1,2-dihydro-4-méthoxybenzo [C]-xanthylum	538 nm.	lampe flash
Diméthyl POPOP (2-2'-p-phénylène bis (4-méthyl-5-phényl) oxazole)	430 nm.	laser à rubis
	accordable entre 423 et 441 nm.	laser à azote
Iodure 3-ethyl-2-[5-(3-éthyl-2-benzothiazolinyldène)-1, 3-pentadienyl]-benzothiazolium (D.T.D.C.)	accordable entre 710 et 730 nm.	laser à rubis
Sel disodium fluorescéine	accordable entre 534 et 562 nm.	lampe flash
	accordable entre 520 et 600 nm.	laser à azote, laser à rubis
Sel trisodium acide 8-hydroxy-1, 3, 6-pyrenetrisulfonique	550 nm.	lampe flash
4-méthylumbelliféone [7-hydroxy-4-méthylcoumarin]	accordable entre 430 et 490 nm.	laser à rubis, laser à azote
		lampe flash
2-(1-naphtyl)-5-phényloxazole	400 nm.	lampe flash
	accordable entre 390 et 415 nm.	laser à azote, laser à rubis
POPOP	419 nm.	lampe flash
	420 à 446 nm.	laser à rubis
	390 à 455 nm.	laser à azote
Rhodamine 6G	accordable entre 569 et 627 nm.	lampe flash
	accordable entre 555 et 610 nm.	laser à rubis, laser à azote
Rhodamine B	accordable entre 590 et 643 nm.	lampe flash
	accordable entre 580 et 640 nm.	laser à rubis, laser solide au néodyme

* 1 nanomètre = 0,001 micromètre (1nm. = 10^{-3} μm = 10^{-9} m)



Un rayonnement laser continu, dans le jaune, a été obtenu par les chercheurs de Kodak, en excitant un colorant organique par un laser à argon ionisé.

Des chercheurs de l'Eastman-Kodak, O.-G. Peterson et Benjamin-B. Snavely ont montré que des barreaux de plexiglas, légèrement dopés par des colorants à base de rhodamine peuvent également être utilisés comme sources laser, excités par une lampe-flash.

Ces mêmes chercheurs sont parvenus à réaliser un laser à colorants, travaillant en continu, et non plus par impulsions. Pour parvenir à éviter toute variation de l'indice de réfraction au sein du laser, due à l'échauffement de la solution active, une fenêtre en saphir, revêtue d'une couche diélectrique est utilisée à l'une des extrémités de la cellule à colorants : la conductivité thermique du saphir est en effet assez élevée pour empêcher que les effets optiques induits par l'échauffement ne se développent à la surface du miroir. Le colorant circule à la vitesse de 370 cm/s, ce qui permet de le refroidir dans un réfrigérant externe. Dans ces conditions, l'émission laser, en continu, a été obtenue avec un laser à argon de 200 mW comme pompe optique.

DES LASERS ACCORDABLES

Tous les lasers à colorants organiques peuvent, en principe, être accordés de façon continue sur une plage de longueurs d'onde, en général peu étendue. Trois chercheurs des Bell Laboratories ont réalisé un laser spécial, dénommé « Exciplex » capable d'émettre sur des longueurs d'onde couvrant presque la moitié du spectre visible (0,385 à 0,574 μm) : Andrew Dienes, Charles-V. Shank, et Anthony-M. Trozzolo ont en effet utilisé une réaction chimique réversible pour accorder un laser organique. Travaillant à 0,5 μm , ce laser a délivré une puissante crête de 48 kW, avec une pompe optique de 120 kW. Le montage employé était du type transversal, et la pompe, un laser à azote pouvant délivrer 100 impulsions par seconde. Le colorant utilisé était du 4-méthylumbelliférone, en solution légèrement acide. Il se forme, selon les chercheurs américains, des complexes chimiques excités (« excited states complex », en abrégé : « Exciplex »), qui sont à la base des larges gammes de

longueurs d'onde émises. Pour séparer ces longueurs d'onde (donc pour accorder le laser sur une longueur d'onde déterminée) on utilise un réseau optique, sorte de filtre produit par holographie ; en faisant pivoter le réseau, on accorde le laser.

CES LASERS SONT DÉJÀ COMMERCIALISÉS !

La firme américaine General Laser Corp. annonçait, voici trois ans, le premier laser liquide commercial, dénommé DL-1000, coûtant alors moins de 5 000 \$. Le laser cité a été développé à partir d'études entreprises au Centre de recherches électroniques de la NASA, en particulier par Horace-W. Furomoto et H.-L. Ceccon.

La particularité du DL-1000 réside dans sa pompe optique : une lampe-flash coaxiale avec la cellule à colorants, et non plus linéaire.

ET LES LASERS INORGANIQUES ?

On a cherché à découvrir des lasers liquides non organiques : il était naturel de tenter d'imiter les processus présents dans les lasers solides ; des atomes actifs participent, dans les lasers solides, à l'émission de lumière ; ces atomes sont dispersés dans le réseau cristallin ou amorphe (verre).

On pourrait alors imaginer de réaliser un laser liquide, dans lequel ces mêmes atomes actifs seraient en solution.

Dans les lasers solides, les composants actifs sont des ions de « terres rares » (lanthane) ou certains ions métalliques. Les électrons responsables des propriétés optiques des ions de « terre rare » sont situés en « plein cœur » du nuage électronique constituant ces ions, et ils sont donc bien protégés des influences perturbatrices externes. Cette caractéristique explique le spectre très étroit du faisceau émis par les ions en question.

On a donc essayé de les introduire en solution sous forme d'ions « gelés » (par exemple, un halogénure de terre rare dissous dans l'eau) ; cependant, leur rendement d'émission est très faible : l'agitation des molécules du solvant est trop intense, même pour les électrons protégés, et l'énergie absorbée est dissipée en chaleur, au lieu d'être réémise sous forme de photons. On parvient à éliminer cette difficulté en enfermant un ion de terre rare dans une molécule formant une cage, ce qui fournit une protection supplé-

mentaire à cet ion. Une autre technique consiste à donner au solvant une structure spéciale.

De nombreuses « molécules-cages » sont connues des chimistes. Dans l'une d'elles, appelée « Chélate », l'ion de terre rare présente un spectre de fluorescence intense, mais étroit. Dans une telle molécule, l'ion de terre rare est entouré par des groupes organiques : le groupe des benzoylacétonates (de formule chimique $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5$) et le groupe des benzoyl-trifluoroacétonates ($\text{CF}_3 - \text{CO} - \text{CH} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5$), en particulier. Chaque groupe organique est lié à l'ion de terre rare par deux groupes carbonyle (CO).

Une architecture moléculaire particulièrement efficace contient quatre groupes organiques autour de l'ion de terre rare, formant ainsi une cage de huit atomes d'oxygène au voisinage de cet ion. Dans un tel complexe moléculaire, le nombre total d'atomes peut dépasser la centaine. Un aspect important de cette architecture, est la disposition des atomes d'oxygène, sur un polyèdre avec, au centre, l'ion à protéger : tout se passe comme si l'ion était en présence d'un réseau cristallin bien ordonné.

La présence des molécules organiques peut être très favorable à l'effet laser :

— Une molécule organique absorbe des rayonnements situés, en général, dans le spectre ultraviolet (ou bleu). Les électrons de la molécule sont portés à un niveau excité, dénommé « singlet » d'où ils retournent directement à l'état fondamental : c'est le phénomène de fluorescence.

— L'électron peut également atteindre un niveau excité métastable, appelé « triplet », et y rester un certain temps, avant de revenir à l'état fondamental : c'est le phénomène de phosphorescence.

— Dans la molécule de chélate, c'est le parcours vers les triplets qui est favorisé : mais l'électron, dans le triplet, ne revient pas directement à l'état fondamental ; il cède son énergie à l'ion de terre rare. Un tel transfert est extrêmement efficace puisqu'il participe à l'excitation de cet ion (Fig. 4).

Ainsi donc, les photons émis par la pompe optique servent à porter les électrons de la molécule organique à l'état « triplet », et les électrons retournent leur énergie à l'ion de terre rare. Quant aux photons non absorbés, ils viennent bombarder l'ion de terre rare et participent bien entendu à l'excitation de l'ion.

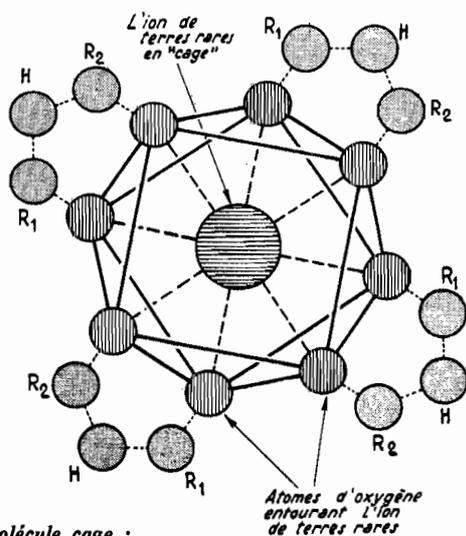


Fig. 3. — Molécule cage :

- R₁ : Composé organique du groupe du benzène (C₆H₅).
- R₂ : Composé organique du groupe du méthylène (CH₂), dans une molécule de benzoylacétate, ou du groupe du trifluorométhylène (CF₃), dans une molécule de benzoyltrifluoroacétate.
- H : Groupement de formule : CO-CH-CO.

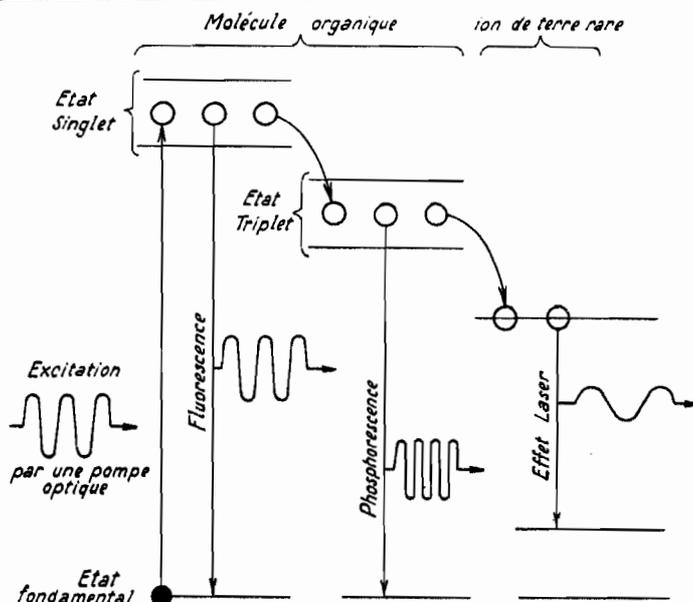


Fig. 4. — Dans une molécule de Chélate, les électrons ont tendance à se rassembler à l'état triplet, d'où ils cèdent leur énergie à l'ion de terre rare ; on assiste de la sorte à une inversion de population favorable à l'effet laser.

Le premier laser liquide à chélate fonctionnait dès 1963 aux laboratoires de la compagnie américaine General Telephone & Electronics. Le composant actif était l'ion europium, placé au centre d'une cage formée par des groupes de benzoylacétate. Le solvant était un mélange d'alcools éthylique et méthylique : ces solutions ont la propriété de devenir visqueuses quand leur température décroît ; à -160 °C, elles ont la viscosité du miel, et leur qualité optique est excellente. Excitée par une impulsion suffisamment interne, ces lasers cryogéniques à chélate ont émis sur la longueur d'onde de 0,6131 micromètre. On a trouvé des lasers à chélate travaillant à des températures moins basses, voire à température ambiante.

Cependant, un tel laser à chélate présente un défaut, à savoir, la possibilité d'absorption des singlets est si intense que le rayonnement excitant se trouve absorbé après un très faible parcours (quelques dixièmes de millimètre) au sein de la solution ; une faible proportion du matériau prend part à l'action laser. L'énergie du faisceau laser est, par conséquent, beaucoup plus faible que celle d'un laser solide conventionnel.

SOLUTION : LE LASER LIQUIDE AU NEODYME

D'autres terres rares sont susceptibles de donner naissance à l'effet laser, sans qu'il soit nécessaire d'effectuer des transferts d'énergie, comme cela est le cas pour les premiers lasers à chélate : le néodyme en est un exemple.

Adam Heller, travaillant également aux laboratoires des General Telephone & Electronics, a construit un laser à chélate au néodyme, mais dont les pertes par échauffement étaient importantes.

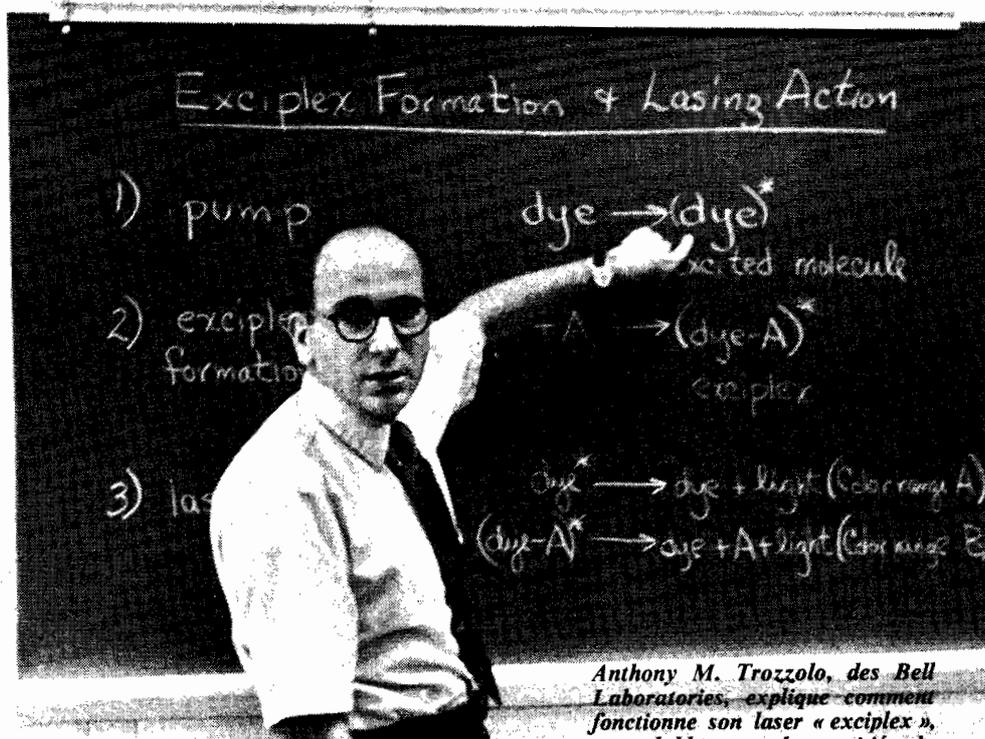
Une autre voie de recherches a été considérée, dans laquelle les solutions contiennent des ions « libres ». Dans une molécule de chélate, l'ion est « arrimé » de façon rigide aux molécules organiques ; en solution, les ions « libres » sont entourés de molécules de solvant qui forment une sorte d'enveloppe protectrice autour des ions (dénommée par

les Anglo-Saxons : « solvation shell »).

Les échanges d'énergie entre un ion et son solvant peuvent être décrits comme la dissipation d'un gros quantum d'énergie électronique localisé sur l'ion, et l'apparition simultanée de petits quanta d'énergie de vibration dans l'enveloppe protectrice de solvant. Le rendement de luminescence d'un tel milieu est d'autant meilleur que le nombre de quanta de vibration est grand : une molécule lourde vibrera moins facilement qu'une molécule légère, de sorte que le transfert de l'énergie électronique

d'un ion aux molécules ne se fera pas de la même manière selon que les molécules sont légères ou lourdes ; le quantum d'énergie de vibration dans de l'eau lourde sera, par exemple, plus faible que le quantum d'énergie de vibration dans de l'eau normale, de sorte qu'il y aura davantage de quanta à exciter dans de l'eau lourde, pour récupérer l'énergie d'un ion.

Pratiquement, on doit choisir un solvant dont la molécule ne contient pas d'atomes légers (hydrogène en particulier), pour créer de nombreux quanta d'énergie de vibration. Ce choix



Anthony M. Trozzolo, des Bell Laboratories, explique comment fonctionne son laser « exciplex », accordable sur la moitié du spectre visible.

élimine pratiquement tous les solvants organiques.

D'autres exigences diminuent encore davantage le choix du solvant :

— Il doit être transparent au rayonnement émis, et au rayonnement de pompage.

— Il doit posséder une constante diélectrique élevée.

L'oxychlorure de sélénium, de formule SeOCl_2 , répond à toutes ces exigences. C'est un liquide transparent, de densité comparable à celle du verre, d'indice de réfraction faible, et de grande constante diélectrique. Il ne peut dissoudre que des quantités limitées de substances actives (oxyde ou chlorure de néodyme) ; la solubilité de ces substances

peut être nettement accrue en ajoutant du tétrachlorure d'étain ou du pentachlorure d'antimoine ; ces substances, associées à l'oxychlorure de sélénium forment des acides ne contenant aucun ion hydrogène. Ces acides réagissent chimiquement avec les composés de néodyme : les molécules d'oxychlorure de sélénium forment probablement une enveloppe protectrice autour des ions trivalents de néodyme. Comme l'énergie de vibration est inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse, et que dans le cas présent, l'atome le plus léger est l'oxygène (16 fois plus léger que l'atome d'hydrogène), l'énergie de vibration est approximativement quatre fois

plus faible que dans les solvants contenant de l'hydrogène.

Le néodyme trivalent présente une fluorescence très intense. La principale raie d'émission de cet ion se situe dans l'infrarouge, à la longueur d'onde de 1,055 micromètre. Ce matériau a été incorporé dans un laser ; avec une lampe flash délivrant seulement 30 joules, on observe l'effet laser. Aucun miroir n'est vraiment nécessaire, car les réflexions internes, dues au fait que la solution a un indice de réfraction supérieur à celui du verre de l'enceinte, suffisent pour maintenir l'effet laser.

Il y a néanmoins des problèmes à surmonter ; entre autres, celui de la dilatation thermique, mille

fois plus forte que celle des solides. Une onde de choc thermique, engendrée par un éclair de lampe flash, peut avoir des conséquences désastreuses ; l'échauffement du liquide s'accompagne de modifications de l'indice de réfraction ; il en résulte des distorsions du parcours des rayonnements, et des pertes. On est amené à faire circuler le liquide et à le refroidir énergiquement.

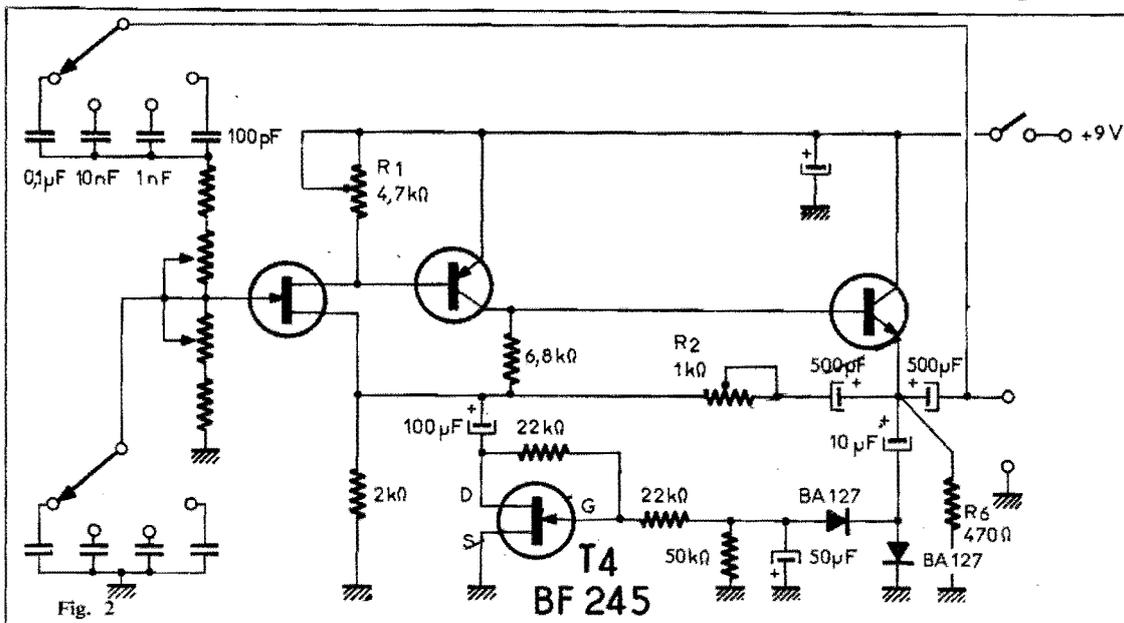
Comme l'oxychlorure de sélénium est très corrosif et toxique, d'autres solvants moins dangereux, sont étudiés, tels que l'oxychlorure de phosphore (Tableau II).

Marc FERRETTI

TABLEAU II. — QUELQUES ORDRES DE GRANDEURS SUR LES LASERS

	Milieu employé	Long. d'onde émise	Energie émise	Puissance lumineuse	Rendement
Laser solide	Verres ou cristaux dopés par des ions (Cr, Nd)	0,650 à 2,500 μm	Fraction de joule à 1 000 joules	Fraction de watts à 10^{14} watts	jusqu'à quelques %
Laser à gaz	Gaz atomique	0,6 à 5 μm	—	Jusqu'à 0,1 watt	0,1 à 1 %
	Gaz moléculaire	5 à 10 μm	Quelques joules	Du watt à 100 kW	10 à 30 %
	Gaz ionisé	0,26 à 0,63 μm	Quelques millijoules	Jusqu'à 20 W continu Quelques kW en impulsions	0,1 %
Laser à liquide	Solvants lourds dopés	1,06 μm	Quelques joules	Quelques mégawatts (en impulsions)	0,1 % à quelques %
Laser à colorants	Liquides organiques	Accordable entre 0,4 et 1 μm	Jusqu'à 1 joule	Quelques kW (en impulsions)	0,1 % à quelques %
Laser à semi-conducteur	Jonctions semi-conductrices (GaAs)	0,6 à 0,9 μm	—	De l'ordre du watt	Quelques % à 1,5 %

GÉNÉRATEUR SINUSOIDAL RC de 20 à 200 kHz (Suite de la page 140).



Le point de fonctionnement est réglé au moyen de R_1 et R_2 de manière à obtenir une tension continue de 4 V sur R_5 , et que les oscillations ne cessent pas. Au cours des essais on a obtenu un résultat satisfaisant avec $R_1 = 4,7 \text{ k}\Omega$ et $R_2 = 0,5 \text{ k}\Omega$.

Pour les deux potentiomètres de 100 k Ω , on peut utiliser les modèles prévus pour les circuits stéréo. Un commutateur à quatre positions permet d'obtenir les fréquences de 20 Hz à 200 kHz. Les variations d'amplitude dans les gammes 1, 2 et 3 se main-

tiennent autour de 1 dB ; dans la gamme 4, au contraire, l'amplitude tombe à environ 4 dB.

Pour T_4 , on peut utiliser n'importe quel type PNP qui puisse supporter un courant collecteur d'environ 9 mA. Sur le schéma de la figure 2, la lampe L_a a été

remplacée par un transistor FET (T_4) ; celui-ci est utilisé comme résistance variable. En effet, un FET, entre les électrodes drain et source, pour des petites tensions (environ $\pm 1 \text{ V}$) se comporte comme une résistance qui peut être contrôlée sans absorption de puissance, avec la polarisation du gate. Ceci est valable aussi bien pour les tensions positives que négatives. On peut donc appliquer la tension alternative directement aux électrodes drain et source sans qu'une tension continue soit nécessaire. Les deux résistances de 22 k Ω servent pour linéariser la caractéristique du FET.

Dans ce circuit, comme dans le précédent, le point de fonctionnement est réglé avec R_1 de manière à avoir une chute d'environ 4 V sur R_6 . R_2 pourvoit à la stabilisation et à la pureté des oscillations. La résistance d'entrée du redresseur est rendue élevée par la présence du FET.

La rapidité de régulation est plus rapide dans ce circuit que dans le précédent puisque celle-ci est obtenue par voie électronique et non thermique.

F. HURE.

Bibliographie Elettronica Oggi, août 72