

Koloratzaile-laserra, ezinbesteko argi iturria eguneroko bizitzan.

(Dye lasers, essential light source for daily life)

Edurne Avellanal-Zaballa, Jorge Bañuelos¹

Kimika Fisiko Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea (UPV/EHU), 644 PK, 48080 Bilbao

jorge.banuelos@ehu.es

Jasoa: 2018-05-02

Onartua: 2018-07-09

Laburpena: *Gure eguneroko bizitzan erabiltzen ditugun hainbat gailu elektronikoko laser igorpenean oinarritzen dira. Erradiazio mota honen ezaugarri bereziak, hots, monokromatizitatea, koherentzia eta norabide zuzena, aplikazio arrakastatsu eta eraginkorraren arrazoi nagusia dira. Lan honetan gure helburu nagusia laserren garrantzia agerian jartzea eta erradiazio mota honen agerpenaren zergatia azaltzea izan da. Horretarako, laserren oinarria azaldu da eta argiaren igorpen mota hau lortzeko beharrezkoak diren eskakizunak aipatu dira. Bukaeran, laser organiko izeneko gailuetan arreta ipini dugu, non ingurune aktibo bezala koloratzaile fluoreszenteak erabiltzen diren. Ildo honetatik, gure ikerkuntza taldean azken urteetan orokorrean egindako aurrerapausoak iruzkintzen dira. Egindako ikerkuntzaren helburua, laser seinalearen eraginkortasuna eta ponpaketaren aurrean egonkortasuna areagotzeaz gain, ultramore-ikusgai eremu espektral osoan zehar koloratzaile-laserrak egoera likidoan zein solidoan lortzea izan da.*

Hitz gakoak: laserra, koloratzaileak, fluoreszentzia.

Abstract: *Many of the electronic devices, which we manage usually in our daily life, are based on the laser emission. The key signatures of this kind of radiation, such as, monochromaticity, coherency and directionability, enable to apply then successfully and efficiently. In the herein reported work, the main goal has been to show the viability and key role of lasers, as well as to unravel the underlying processes to achieve this kind of radiation. Thus, we explain the fundamental basis of lasers and the guidelines and requirements, which rules the display of this sort of light emission. Finally, we have focused on organic lasers, where fluorescent dyes are placed in the active medium. In this regard, we highlight the main advances carried out during the last in our research group. The main aim of such research activity has been not only to improve the efficiency and tolerance to a strong pumping regime of the laser signal, but also to develop dye lasers in liquid and solid state across the whole ultraviolet-visible spectral region.*

Keywords: laser, dyes, fluorescence.

1. SARRERA

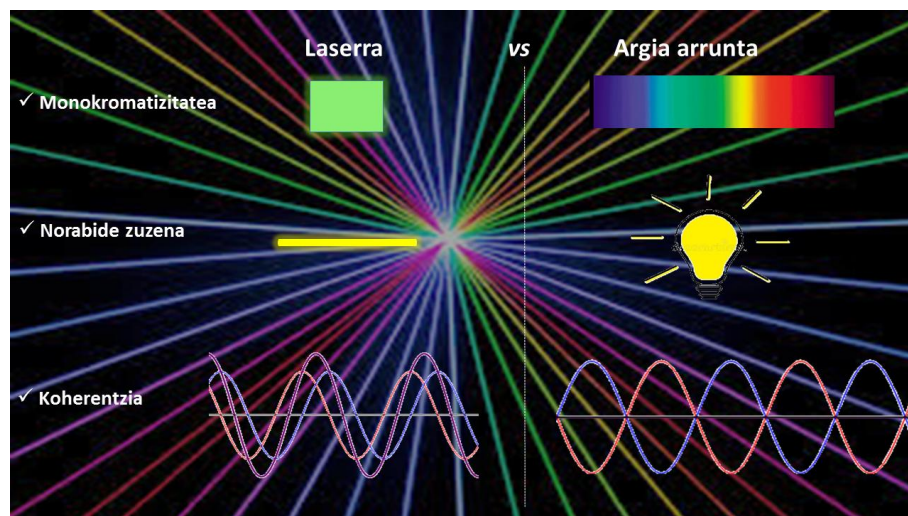
Laserra (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) erradiazio elektromagnetikoak suspertutako igorpenean oinarritzen den anplifikazio optiko prozesuari esker argia igortzen duen tresna da. 1960. urtean lehen aldiz suspertutako igorpenaren bitartez argi ikusgaia anplifikatzea lortu zen. Urte bat baino ez pasa ostean, erretinako ehunak gatzatzeko laserra erabili zen. 1964an laserraren erabilera odontologian ikertzen hasi zen eta 1969an Xerox enpresak kolorezko lehen laser inprimatzailea sortu zuen. 1971n, berriz, General Motors enpresan helio-neon laserrean oinarritutako lehen barra-kodeko eskannerra ezarri zen. Teknologiaren industrian ez ezik, ikerkuntza zientifikoan eta gure eguneroko bizitzan ere laserrak izan duen izugarritzko eragina dela eta, historia berriko aurkikuntzarik garrantzitsuenetarikotzat hartzen da [1].

Hain zuzen ere ikerkuntza zientifikoan laserrak izan duen garrantzia handia da. Izan ere, lehen aldiz sortu zenetik (1960) gaur egun arte (2018) hamar Nobel Sari era batean edo bestean laserrarekin lotuta daude [2]. Lehenengoa 1964. urtean izan zen Townes, Basov eta Prokhorov-ek maserrari buruz egin zuten ikerketan oinarrituz anplifikadore eta osziladoreen sorkuntzari esker Fisika Nobel Saria irabazi zutenean. Azken gertaera hau laserraren oinarria aurrera eramateko ezinbestekoa izan zen [3]. Honen ostean beste hainbat sari lortu ziren, esate baterako 1971n, 1981ean edo 1997an, azkena orain dela lau urte izanik. 2014ko Kimika Nobel Saria bioirudirako detekzio prozesuaren hobekuntzarekin lotuta dago, orain arte mikroskopia fluoreszentearen bereizmen espaziala difrakzio mugaren ($\lambda/2$) menpe baitzegoen. Horregatik, S. Hell irakasleak kitzikapen laser bi erabiliz STED mikroskopia (*Stimulated Emission Depletion*) garatu zuen [4] eta, aldi berean, E. Betzig eta W. Moerner irakasleek zonalde berean laser erradiazioarekin ondoz ondoko miaketei esker molekula bakar baten mikroskopia garatu zuten [5, 6]. Izan ere, ikerkuntza arloan laserrei esker bereizmen handiko hainbat teknika espektroskopiko berriak garatu dira maila molekularrean informazioa eskuratzeko (eskala nanometrikoan, 10^{-9} m) eta prozesuak ultra-azkarrak egoera kitzikatuan jarraitzeko (fentosegundu, 10^{-15} s, edo attosegundu, 10^{-18} s, eskalan, laser pultsu oso laburrak erabiliz).

Ikerketan egin diren aurrerapausoei esker, laserra hainbat aplikazioetan erabili ohi da gure eguneroko bizitzan ezinbestekoa den tresna bilakatuz. Bere garapenaren inguruan egin diren aurrerapenak gero eta harrigarriagoak dira. Bereziki, laserrak berehala gure bizitzako eguneroko eremurik sinpleenetan parte hartzen hasi ziren hainbat zeregin erraztuz [7]. Esate baterako inprimatzaileak edo etxeko gailu elektroniko asko (disko optikoen irakurgailu eta grabagailuak) laserretan oinarritzen dira. Beste adibide adierazgarri bat barra-kodeetako irakurgailua da. Gaur egun industria honek urtero milaka milioi euro mugitzen ditu [8], eta hau ez da harriztekoa gaur egun barra-kodea daramaten artikuluen kopurua kontuan hartzen badugu: jakiak, liburuak,

aldizkariak eta ospitaleak barne non gaixoak barra-kodea duen eskumuturreko baten bitartez identifikatzen diren. Mota honetako irakurgailuen funtzionamendua hurrengoa da: laserra barra-kodearen gainean kokatzen da, marra zuri eta beltzez osatuta dagoena. Marra beltzek laserraren erradiazioa absorbatzen duten bitartean, marra zuriek islatuko dute. Horrela, zonalde zuria edo beltz baten gainean kokatuz gero, islatutako seinalearen intentsitatea handiagoa edo baxuagoa izango da. Irakurgailura itzultzen den argia fotodetektore batera bidaltzen da, zeinak argi intentsitatea pulsu elektriko bihurtzen duen. Ekorketa aurrera eramateko lehenengoz laserraren argia kode osoa irakurtzeko biraka dabilen ispilu batera eramaten da, hain altua den abiadura batean, ezen gizakiaren begiak puntuak ikusi ordez marra bakar bat ikusten baitu. Hau da, argi seinale bat dena, seinale elektronik bihurtzen dute, ordenagailu baten bitartez produktuari buruzko informazio guztia zenbaki edo/eta hizki bihurtzen direlarik. Modu honetan, egin beharreko lan guztia errazten da, denbora aurreztuz.

Ohiko argia arruntarekin alderatuz laserrak aurkezten dituen ezaugarri paregabeetan oinarritzen da bere arrakasta (1. Irudia). Izan ere, erradiazio monokromatiko eta koherente mota honi esker puntu txiki batean kontzentratuta energia izugarri altuak lor daitezke, nahiz eta argiak distantzia oso luzeak bidaiatu.



1. irudia. Laserren propietate nagusienak ohiko argiarekin alderatuta.

Ondorioz, laserrak gogotik erabiltzen ditugu ez soilik gure eguneroko bizitza erosoago egin dezaten, baizik eta beste hainbat arloetan milaka aplikazio aurkezten dituztelako [9,10]. Industrian haien potentzia aprobetxatuz materialak prozesatzeko laserrak erabiltzen dira, hau da, materialak mozteko, soldatzeko, modelatzeko, lurruneztatzeko eta desegiteko besteak beste. Metrologian zehaztasun handiko neurketak egiteko ere erabiltzen da, laserraren norabidea zuzena baita. Kanpoko espazioko komunikazioetarako distantzia oso luzeak eta intentsitate galdu barik argia garraiatzeko laserra aproposa da, baita telefono eta konputagailuen zuntza

optikoak garatzeko, edota holografian 3D irudiak berregiteko. Medikuntzan laserrak ebakuntzetan sarritan erabiltzen dira, inguruneke ehunak kaltetu gabe ebaki garbiak egiteko (esate baterako kornearen kirurgian), eta kirurgia plastikoan orokorrean larruazaleko gaixotasunak sendatzeko. Esan beharra dago ikerkuntza zientifikoan laserren erabilpena ezinbestekoa dela. Goi-mailako teknika espektroskopikoak eta mikroskopikoak garatu ez ezik, goian aipatu den bezala, atmosferan dauden kutsatzaileak edo luraren lurrazaleko mugimenduak ere detektatzen ditu. Partikulak azeleratzea eta erreakzio kimikoak selektiboki sortaraztea beste aplikazio batzuk izango lirateke.

Ikusten denez, laserra historian zehar hainbat aplikaziotarako baliagarria izan da eta bere garrantzia ukazina da. Orduan, zerk egiten du laserra hain baliozko tresna izatea? Zer da laserra? Nola funtzionatzen du? Hurrengo lerroetan galdera hauei erantzuna emango zaie, laser-koloratzaileen kasu berezia eta hauen erabilera anizkoitza ere deskribatuz.

2. LASERRAREN FUNTZIONAMENDUA

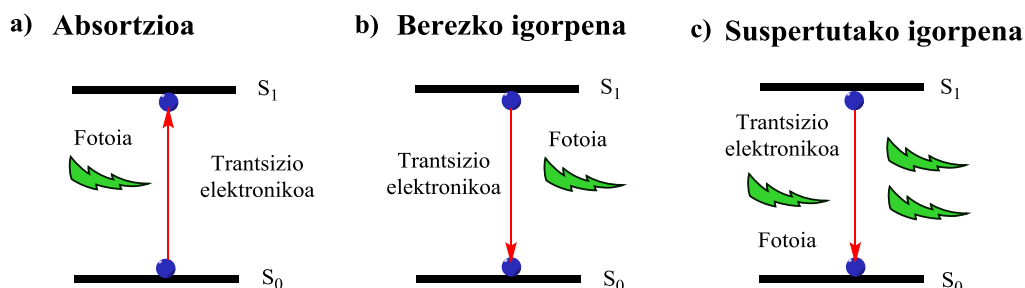
Esan bezala, laserra erradiazio elektromagnetikoaren sorta baten intentsitatea anplifikatzen duen gailua da. Beste era batean esanda, argiaren intentsitatea handitzen du, atomoek eta molekulek suspertutako erradiazioa igorri ahal izateko duten abantaila aprobetxatuz. Ondorioz, bere barruan ingurunea zeharkatzen duen erradiazioa areagotzen da. Erradiazioa anplifikatzeaz gain, erradiazio honek koherentzia, monokromatizitate eta norabide zuzeneko propietateak aurkeztzen ditu (1. Irudia). Baina hau guztia ulertu ahal izateko, aurretik oinarrizko kontzeptu batzuk azaldu behar ditugu.

2.1. Argiaren absortzioa eta igorpena

Ezaguna den bezala, atomoetan elektroiak euren inguruan biraka dabilta orbitak eratuz. Atomo hauek egonkorak dira, mugimenduan zehar orbita bakoitzean dagoen elektroiak energia konstante mantentzen du eta. Orbitaren inguruko aldaketa bakoitzak elektroia-energiaren aldaketa bat eragiten du, azken prozesu hau energia mailen arteko trantsizio elektronikoko moduan ezagutzen delarik. Baina Fisika Kuantikoaren arabera, atomo baten elektroiek ezin dute edozein orbita bete. Honen ondorioz, ezin dira edozein energia mailatan egon [11]. Elektroia energia maila baxuenean dagoenean oinarrizko egoeran (S_0) dagoela diote eta, energia maila gorenean, ordea, egoera kitzikatuan (S_1).

Argia (ultramore, ikusgai edo infragorri hurbila) atomoaren energia mailen arteko trantsizio elektronikokoak bultzatzeko gai da, absortzio eta igorpen prozesuen bitartez. Era berean, argia partikulez (fotoiez) osatuta dago eta hauen energia erradiazio maiztasunarekiko proportzionala da. Fotoien energiak eta bi energia mailen arteko diferentziak bat egiten dutenean, materialak

argia absorbatuko du eta elektroiak energia maila altuago batera salto egingo du (2a. irudia). Alderantzizko berezko prozesua ere existitzen da: elektroia egoera kitzikatutik oinarrizko egoerara itzultzen da fotoi bat igorritik, hots, berezko igorpena gertatzen da (2b. irudia). Azken prozesu hau ohiko argi iturrien oinarria da: bonbillak, LED, eta abar.



2. irudia. a) Fotoi baten absortzioa egoera kitzikatura pasatuz. b) Atomo batek fotoi bat berez igortzen du oinarrizko egoerara itzultzen denean. c) Suspertutako igorpena bi fotoi igortzen direlarik.

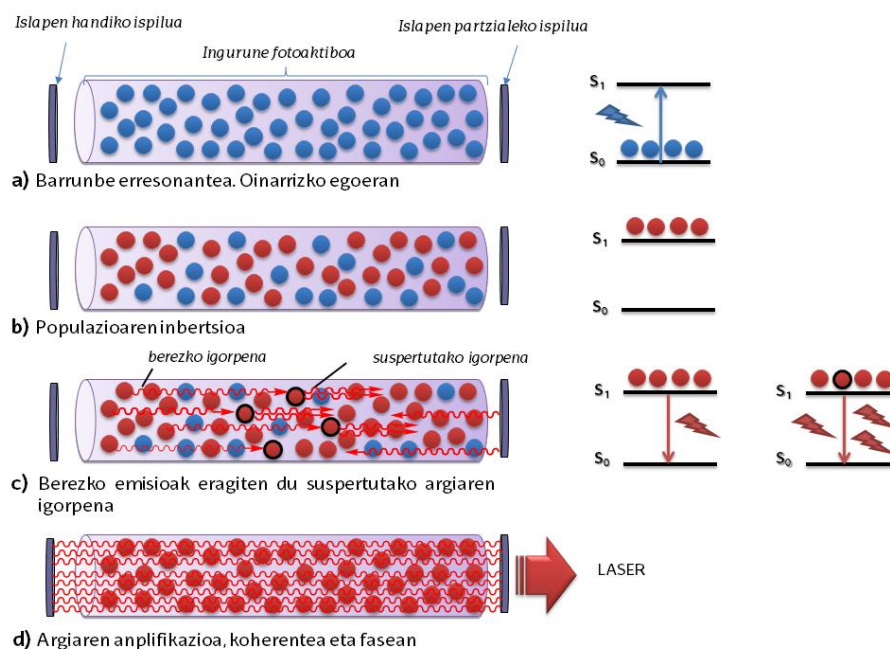
2.2. Laserraren gakoa: suspertutako igorpena

Aurreko atalean azaldu den moduan, gerta daiteke modu espontaneo batean energia maila altuago batean dagoen elektroia batek oinarrizko egoerara salto egitea prozesuan fotoi bat igorritik (berezko igorpena). Baina, zer gertatzen da egoera kitzikatu dagoen atomo berdina eremu elektromagnetiko baten aurrean badago? Fotoi batek eta aurretik kitzikatuta dagoen atomo batek elkarri eragiten badote, azken hau bere oinarrizko egoerara itzultzeko gai da fotoi berri bat igorritik. Beraz, suspertutako igorpenean, berezko igorpenean gertatzen ez den moduan, aurretik gutxienez fotoi bat beharrezkoa da. Horrela, trantsizioa berez sortzen duen fotoiaz gain beste bat edukiko dugu, suspertutako igorpenak, hain zuzen ere, sortzen duena (2c. irudia). Gainera, atomoak igortzen duen fotoiak hasierako fotoiaren propietate berdin berdinak aurkezten ditu. Fenomeno honek prozesu berbera behin eta berririo errepikatzea eragin dezake, baldin eta fotoien kopuruaren handipen horrek ingurunean dauden beste atomo kitzikatuaren igorpen prozesu berriak suspertzen baditu [12]. Beraz, esan daiteke suspertutako igorpenari esker argiaren amplifikazioa lortzen dela, laserra, hain zuzen ere, oinarrizko den printzipioan.

2.3. Populazioaren inbertsioa

Orokorrean, laserrak eduki dezakeen edozein ingurune aktibo (gasak, likidoak eta solidoak) oinarrizko egoeran eta egoera kitzikatu dagoen atomoen osatuta dago. Esan bezala, oinarrizko egoeran dauden atomoek argia absorbatzen dute eta egoera kitzikatu dagoenak, berriz, suspertutako igorpenaren bitartez argia amplifika dezakete. Bi prozesuek konstante berdinari jarraitzen diotenez, absortzio/anplifikazio osoaren balantzea oinarrizko egoeran eta egoera kitzikatu dagoen atomo kopuruaren arteko zatiki erlatiboaren menpe dago. Beraz, amplifikazio

garbi bat lortzeko, atomo kitzikatuen kopurua oinarritzko egoeran daudenena baino altuagoa izan behar da. Baldintza hau ingurune aktiboan aurrera eramaten den populazioaren inbertsioaren izenaz ezaguna da (3. irudia) eta egoera hau ezinbestekoa da laserraren funtzionamendurako. Populazioaren inbertsioaren prozesu hau ez da egoerarik ohikoena naturan, egoerarik egonkorrena eta, horregatik populatuena, oinarritzko egoera baita. Ondorioz, hau posible izateko beste laguntzarik beharrezkoa da, ponpaketarena, hain zuzen ere.



3. irudia. Barrunbe erresonantearen atalak eta bere barnean gertatzen diren ondok-ondoko prozesuak laser igorpena eskuratzeko (urduz elektroiak oinarritzko egoeran eta gorritz egoera kitzikatuan).

2.4. Ponpaketa

Ezohiko egoera baten aurrean gaudenez, ingurune aktiboan populazioaren inbertsioa posible egiteko kanpoko mekanismo baten beharra daukagu, hots, ponpaketa [13]. Ponpaketa optikoa (lanpararen deskarga baten bidez edo beste laser bat erabiliz) edo elektrikoa (korrante elektriko intentsua dela medio) ohikoenak dira. Baina materialaren atomoek erradiazioa igortzen duten heinean, atomo kitzikatuen zatikia txikitzen joango da eta oinarritzko egoeran dauden kopurua handituko da, denborarekin populazioaren inbertsioa desagertuz. Horrela, hasierako materiala anplifikadore moduan lan egin beharrean absorbatzaile moduan lan egingo luke. Beraz, ponpaketak atomo kitzikatuen galera orekatu eta denboran zehar populazioaren inbertsioa mantendu behar du, geroztik, anplifikazio prozesua ahalbidetzeko. Laserraren funtzionamendua mantentzeko ponpaketa etengabea izan behar da. Ponpaketa era konstante batean egiten bada, erradiazioaren irteera etengabea da eta laserrak uhin jarraituan (cw, *continuous wave*) lan egiten duela diogu. Ponpaketa, ordea, etena bada, lehenengoz

populazioaren inbertsioa egiten da eta ondoren goiko maila azkar husten da erradiazio pulsu bat igorritz (pultsuzko moduan lan eginez).

2.5. Laser-barrunbea

Laserrean parte hartzen duten osagairik nagusienak ikusi arren, ingurune aktibo (hots, material anplifikadorea) baten eta ponpaketa mekanismo baten arteko konbinazioa ez da nahikoa bere funtzionamendurako. Alde batetik, uhin-luzeraren kontrol zorrotza beharrezkoa da, eta bestalde, argi iturri distiratsua eskuragarri eduki behar dugu (ingurunea anplifikatuz lortuko genukeena baino intentsitate altuagokoa). Bi baldintzak modu erraz batean lortzen dira: ingurune aktiboa bi ispiluz osatutako barrunbe batean kokatuz (3. Irudia). Jakina, ispilu horietako bat partzialki islatzailea izan behar da, barrunbearen barruan erradiazioaren zati handiena hartuz, baina aldi berean horren frakzio txiki bat kanpora irteten utziz laser sorta eratzeko.

Laserretan, erresonantziarako kutxa aurrez aurre kokatutako bi ispiluz osatuta dagoen barrunbe itxi bati dagokio eta bertan eremu elektromagnetikoa ispilu perfektu batean deuseztatu behar da. Hori dela eta, barrunbean hormetan deuseztatzen diren eremu elektromagnetikoaren uhinak soilik egon daitezke, uhin-luzeraren hautaketa sistema ezarriz.

Bestalde, barrunbeak laser igorpenaren funtsezko eraginkortasuna ere hobetzen du. Barrunbeko ispiluek sistema berriro elikatzen dute, ingurune aktiboan anplifikatutako argia islatuz eta bertatik berriro pasatuz, argia gehiago anplifikatzen delarik. Honetarako fotoiak barrunbearen ardatzarekiko lerrokatuta egotea ezinbestekoa da, bestela azken hauek mugetan absorbatuak izango dira. Horregatik, barrunbeak ere fotoien norabideen hautaketan parte hartzen du, laser igorpenaren norabidea oso zehaztuta egonik. Azkenean, barrunbearen barruan energiaren irabaziek bertako galerak gainditzen dituztenean, islapen ispilu partzialaren zehar laser igorpena eskuratzen da.

2.6. Laser argiaren propietateak

Orain arte azaldu den laserraren funtzionamendu bitxi honek gailuak oso bereziak diren propietateak edukitzea bultzatzen du. Izan ere, anplifikazioa eta suspertutako igorpenaren berezko natura (3. Irudia) laser argiaren propietateen oinarritzko arrazoiak dira: koherentzia, monokromatizitate eta norabide zuzena (1. Irudia).

Uhin elektromagnetikoak bidean eta denboran zehar bere fasea zoriz aldatzen ez duenean koherentea dela diote. Naturan daukagun argi iturriek fase aldakorra duten uhinak igortzen dituzte, berezko igorpenaren izaera dela eta. Hortaz, ohiko argi iturriek koherentziarik ez

edukitzea normala da. Baina laser batean suspertutako igorpenari esker igortzen den fotoi berria aurretik igorritakoekin konparatuta berdin berdina denez, eremu elektromagnetikoaren faseari modu berebean eragiten diote, laserraren argia koherentea izanez. Propietate hau laserrak aurkezten dituenen artean bikainena da, hainbat aplikazioetan erabiltzen delarik.

Berriro ere suspertutako igorpenaren ondorioz, fotoiak berdinak direnez, uhin-luzera berdina aurkezten dute. Are gehiago, barrunbeak uhin-luzera konkretu baten erradiazioa hautatzeko aukera ematen digu. Beraz, laserrak igortzen duen argia monokromatikoa da, hots, uhin-luzera bakar batean lan egiteko gai da.

Barrunbearen ondorioz, soilik euren ispiluekiko perpendikularki mugitzen diren fotoiek argia anplifikatzen dute. Horrela, argiak norabide zuzen bat aurkezten duela diogu [14]. Azken hau, leku konkretu batean energia kontzentratzea beharrezkoa denenerako baliagarria da.

Ikus daitekeenez, hiru propietate hauek ez dira ohiko argi iturrietan agertzen (1. irudia). Hortaz, laserrari esker daukagun argia berezia da, hamaika aplikazioetarako premiazko bihurtuz eta gaur egungo bizimodua goitik behera aldatuz. Halere, biltzen dugun helburuaren arabera erabiltzen diren laserrak desberdinak dira. Hortaz, ikus ditzagun existitzen diren laser motak.

3. LASER MOTAK

Gaur egun existitzen diren laser desberdinen kopurua oso handia denez, zehaztasunez azaltzeko laser bakoitzeko entziklopedia bat beharko genuke. Laser motak sailkatu nahi baditugu, irizpide ezberdinak erabil daitezke: uhin-luzera, tamaina, potentzia ... Baina modurik egokiena eta baliagarriena ingurune aktiboaren arabera sailkatzea da, azken hau kitzikapen mekanismoarekin lotuta baitago. Horren arabera laserrak hiru familia handitan banatu ahal ditugu: gazezkoak, likidozkoak eta solidozkoak.

Lehenengoek ingurune aktibo moduan gas bat edo gas batzuen nahasketa erabiltzen dute. Abantaila moduan ingurune aktiboaren bolumena oso handia izan daitekeela aurkezten dute, laser solidoen kasuan ez bezala. Gainera, merkeak ere badira. Hauen artean gas neutrozko laserrak aurki ditzakegu. Helio-Neon (He-Ne) laserrak eremu gorrian lan egiten du, 632.8 nm-tan hain zuzen ere. Baina ionizatutako gazezko laserrak (Ar^+), laser molekularrak (CO_2) eta exzimeroko laserrak (1.Taula) ere badaude.

Egoera solidozko laserretan ingurune aktibo bezala erdieroaleak (adibidez GaAs edo AlGaAs) erabil daitezke. Bertan bi erdieroaleak lotzen direnean (p motatakoa n motatako erdieroale batekin) diodo esaten zaie (1.taula) eta erdieroale guztietan dagoen salto energetikoak (gap zabalera) lan egiteko uhin-luzera zehazten du. Aldiz, ingurune aktiboan ioi proportzio txiki

batekin (~ % 1) dopatuta dauden solidoak (kristala edo beira) ere erabiltzen dira. Ioi moduan batez ere trantsizio metalak (Cr, Ti ...) edo lur arraroak (Nd, Er, Yb ...) eta oinarri moduan, edo matrizea, kristal gogorra, beiraren bat edota material zeramiko bat erabiltzen dira. Egoera solidozko lehenengo laserra, sortu zen lehenengo laserra izan zena, errubizkoa izan zen. Halere, gaur egun Nd-YAG laserra da erabiliena (1.Taula). Talde honetan ohikoena eremu gorrian edo infragorrian lan egitea da, halere, ultramorean lan egiten duten laser diodo komertzialak gero eta gehiago ekoizten ari dira.

1. taula. Ohiko laserrak eta euren propietate nagusien laburpena ingurune aktiboaren arabera.

Mota	Laserra	Uhin-luzera (nm)	Lan egiteko modua	Potentzia	Pultsuaren iraupena
Gas	He-Ne	632.8	Jarraitua	0.5-5 mW	
	Ar ⁺	488, 514.5	Jarraitua	1 mW-1 W	
	CO ₂	9600, 10600	Jarraitua	1 W-10 KW	
			Pultsuzkoa	GW	µs-ns
	N ₂	337.1	Pultsuzkoa	250 KW	ns
Exzimerro (ArF [*])	193	Pultsuzkoa	MW	ns	
Likido	Koloratzaile	320-1200	Jarraitua	0.1-3 W	
			Pultsuzkoa	50 mJ-1J/pultsuko	µs-ns
Solido	Errubi	694.3	Pultsuzkoa	100 J/pultsuko	µs-ns
	Nd-YAG	1064.1	Jarraitua	1 W-100 KW	
			Pultsuzkoa	1 J/pultsuko	ns
	Ti-zafiro	660-1180	Jarraitua	2.5 W	
Pultsuzkoa			TW	ps-fs	
Diodo	IR-urdina	Jarraitua	10-1000 mW		

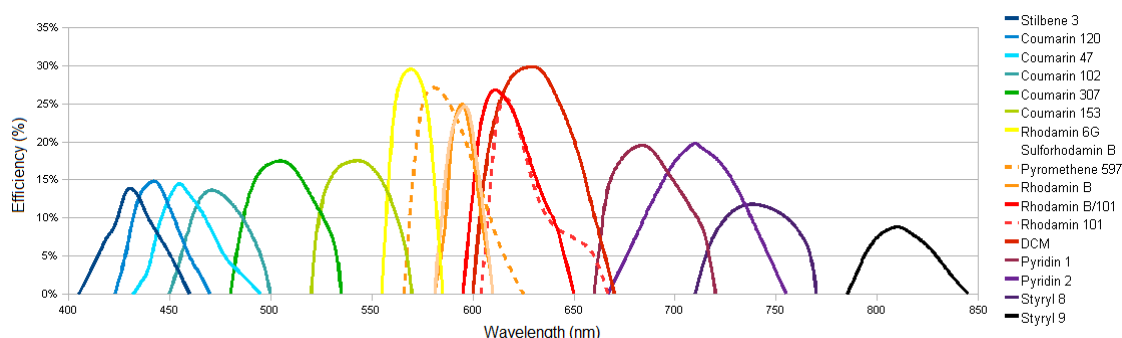
Egoera likidozko laserretan koloratzaile fluoreszenteak (normalean kromoforo organikoak) uretan edo disolbatzaile organikoetan disolbatzen dira. Laser hauei laser-koloratzaileak edo laser organikoak deitzen zaie. Hauen ezaugarri berezi eta moldagarriak direla eta, gure ikerkuntza taldean arreta suspertu dute. Hurrengo atalean laser mota honetan gehiago sakonduko da eta orokorrean egindako aurrerapausoak aipatuko dira.

3.1. Koloratzaile-laserrak

Orain arte azaldu ditugun laser hauek guztiek uhin-luzera konkretu batean lan egiteko aukera aurkezten dute. Nahiz eta zuzentasun eta monokromatizitate hori oso perfektua izan, era berean sintonizagarritasun eza honek aplikazioak mugatzen ditu. Izan ere, aplikazio bakoitzerako laser bat esleituta dago, baina laser hori ezin da erabili aplikazio desberdinetan, hau da, aplikazio kopuru baterako ezin da laser bakarra erabili. Egia da optika ez-lineala erabiliz, aurreko laserren igorpenaren harmonikoak ($\lambda/2$, $\lambda/3$) lortu ahal direla. Adibidez Nd:YAG laserraren ohiko igorpena 1064 nm-tan dago, baina bere laser seinalea 532 nm eta 355 nm-tan ere lor daiteke. Hala eta guztiz ere, sintonizatze hau ez da nahikoa aplikazio

guztien eskakizunak betetzeko. Hori lortzeko uhin-luzera tarte batean lan egiteko gai den laser bat beharrezkoa da eta azken hau fluoreszenteak diren koloratzaile organikoekin lortzen da. Horretarako, fotofisikaren ikuspuntutik, molekula organikoek baldintza batzuk bete behar dituzte laser koloratzailetzat hartzeko, laser-igorpenera lortzeko dentsitate optiko altuak behar baitira: (i) Absortzio eta igorpen banda sendoak izatea, ponpaketaren erradiazioa eraginkortasunez xurgatzeko eta suspertutako igorpenaren amplifikazio errazteko; (ii) Egonkortasun kimikoa, termoegonkortasun (barrunbean sortzen den tenperaturagatik gradientearen kontrako erresistentzia) eta fotoegonkortasun (jasan ahal diren ponpaketen pultsu jarraiak ingurune aktiboa hondatu gabe) altuak izatea onuragarria da, ingurune-aktiboa iraunkorra izan dadin.

Sistema organiko hauek uhin-luzera tarte batean lan egitea ahalbidetzen dute, hots, laser banda zabalak aurkezten dituztenez (4. Irudia), uhin-luzera batetik bestera mugi gaitzke eta horrela aplikazio desberdinetarako lan egin. Horregatik, laser sintonizagarrien ingurune aktibo modura jokatzen dute. Ezaugarri honek pultsu (ikus 2.4 atala) oso laburrak eskuratzea ere ahalbidetzen du, ezinbestekoa prozesu kimikoak aztertzeke non euren dinamika oso azkarra den. Gainera, eta kimika organikoan egindako aurrerapausoei esker, gaur egun ultramoretik (UV), infragorritarako (IR), ikusgaia (Vis) zeharkatuz, eremua osatzen duten koloratzaile laser familia desberdinak garatu dira (4. irudia). Hori dela eta, gaur egun koloratzaile fluoreszente berrien garapena sustatu da, bai molekulen egitura aldatuz, zein koloratzaile familia berriak diseinatuz ere. Laser-koloratzaile komertzialen familia desberdinen artean, ondorengoak azpimarratu behar dira (8. irudia): kumarinak (UV eta ikusgaiko alde urdinean), xantenoaren deribatuak (errodaminak edo fluoreszeina, Vis-ko eremu berdea-gorria osatuz) eta oxazinak (nilo urdina edo bioleta kresiloa) edo estiriloan oinarritutakoak (azken biak, ikusgaiko ertz gorrian eta IR-ko hurbilean).



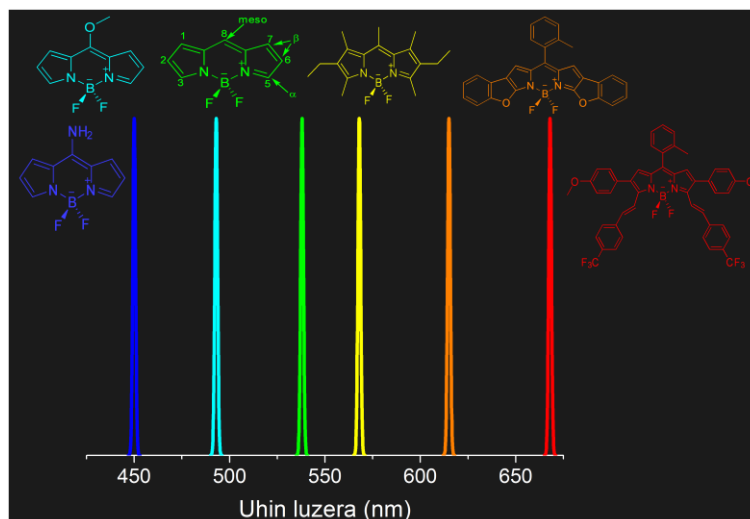
4. irudia. Hainbat laser-koloratzaileen bandak eremu ikusgaian zehar [15].

Goian adierazi den bezala, gure ikerkuntza taldean honako koloratzaile-laserrei (laser organikoak ere deitzen direnak [16, 17]) arreta handia eman diegu. Azken urteotan gure helburu nagusienetarikoa koloratzaile eta material berri hobeak (eraginkortasuna eta

egonkortasuna aldetik) garatzea izan da laser organiko sintonizagarrietan ingurune aktibo moduan erabil daitezzen. Hau da, denboran zehar laser seinalea are eta ahaltuagoa eta iraunkorrago izatea, hurrenez hurren, nahiz eta irradiazio intentsuak etengabe jasan. Horretarako hainbat estrategia jarraitu dira. Aztertutako jokabideak jarraian laburbiltzen dira.

3.1.1. *BODIPYan oinarritutako kloratzaile-laserrak ikusgai eremu osoan zehar*

Gaur egun eskuragarria dauden fluoroforoen artean, boro-dipirrometeno (BODIPY) izenekoek arrakasta itzela izan dute [18]. Eremu berde-horian ezaugarri fotofisiko ezin hobeak erakustez gain, haien abantaila nagusia dipirrina nukleoaren moldagarritasun sintetikoan datza. Hori dela eta, kromoforoa ordezkatzailerik ugariekin sakonki funtzionaliza daiteke. Era berean, ezarritako ordezkapenak kloratzailearen ezaugarri espektroskopikoak guztiz aldatzen ditu. Honetaz baliatuz, BODIPY-aren oinarritzko egitura eraldatu da ikusgai bi ertzetara euren absortzio/igorpen bandak kontrolpean lerrokatzeko, hau da, alde urdinera zein gorriara. Ondorioz, BODIPY urdinak garatzeko *meso* posizioan elektronegatibitate ezberdineko heteroatomoak txertatu dira, eta BODIPY gorriak lortzeko, ordea, π sistema hedatu da talde aromatikoak txertatuz (arilok fusionatuz edo interakzio erresonanteak areagotuz eraztun aromatikoak lotuz) (5. irudia). Lortutako laser seinaleak ia ikusgai eremu osoa betetzen du (5. irudia) eta bere jarrerak, seinalearen eraginkortasun aldetik eta batez ere fotoegonkortasun aldetik, eremu bakoitzean orain arte optimotzat jotzen ziren kloratzaile-laserrak (adibidez kumarinak urdinean, errodaminak laranja, eta oxazinak edo estiriloak gorrian) gaintzen ditu. Esate baterako, eremu urdinean laser eraginkortasuna (lortzen den energia eta sartzen denaren arteko erlazio) %30-%50 da eta, 40000 pultsu ostean, seinalearen %40-%70 mantentzen da; eremu berde-horian eraginkortasun %70-ra igotzen da, baldintza berdinetan seinalearen %90 mantenduz; eta eremu gorrian %45-%60-ko eraginkortasunak lortzen dira seinalea ia hondatu gabe (fotoegonkortasuna %100). Izan ere, BODIPYek erradiazio ahaltuak (ponpaketan gertatzen den bezala) eta luzeak jasan ahal dute ia hondatu gabe. Horrenbestez, laser seinalea tarte espektral zehatz batean intentsua eta sintonizagarria izateaz gain, seinaleak luzaro irauten du laserraren bizitza nabarmenki luzatuz.



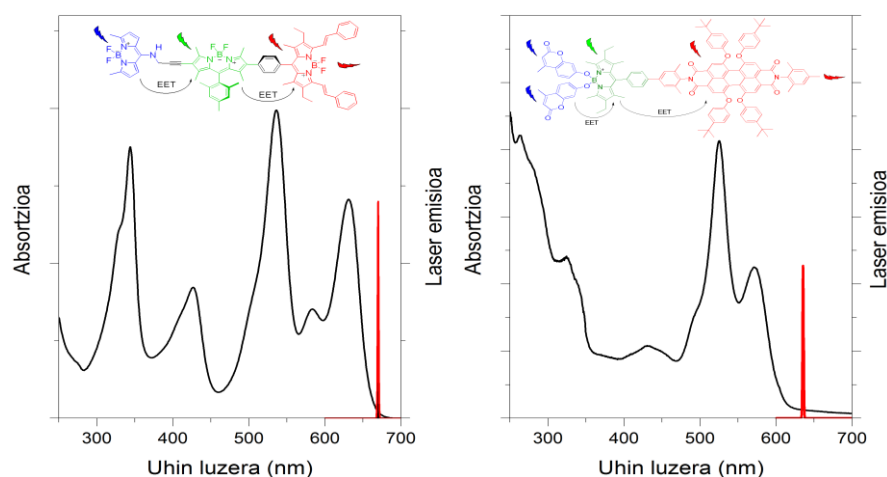
5. irudia. Hainbat BODIPY koloratzaileen laser igorpena ikusgai eremuan zehar.

3.1.2. Koloratzaile multikromoforikoak energia truke bidezko laserretarako

Kimika organikoaren baliabidez profitatuz, koloratzaile desberdinak kobalentekei lotu ahal dira egitura multikromoforikoa eratuz. Horretarako, arrazonatuz kromoforoak eta haien arteko lotura aukeratu behar dira. Alde batetik, lotura kobalentea eratu eta gero kromoforo bakoitzak bere izaera molekularra mantendu behar du. Interakzio erresonanteak gertatuz gero, entitate kromoforiko berri bat sortzen da. Beraz koloratzaile multikromoforikoetan subunitateen artean isolamendu elektronikoa bilatzen da. Modu honetan, unitate bakoitzak fluoroforo berriaren propietateetan eransgarri parte hartzea lortzen da. Beste alde batetik, koloratzaile bakoitzak gune espektral desberdinetan argia xurgatu eta igorri behar du. Modu honetan koloratzaile multikromoforikoaren xurgapena tarte espektral zabal batean izatea bermatzen da. Are gehiago, energia trukea (*Excitation Energy Transfer*, EET) ahalbidetzen bada lotuta dauden kromoforoen artean, nahiz eta ikusgaiko edozein eremu espektraletan xurgatu igorpen gorria eskusiboki lortzen da. Honetarako, emailearen fluoreszentzia bandaren eta hartzailearen absorzio bandaren arteko gainjarmen espektrala beharrezkoa da.

Eskakizun hauek guztiak kontuan hartuz absorzio zabaleko koloratzaile multikromoforikoak garatu ditugu, aurreko puntuko BODIPY koloratzaile aproposak erabiliz [19], edo komertzialki eskuragarria dauden koloratzaileak konbinatuz (adibidez, kumarina-BODIPY-perileno) [20]. Lotura kobalenteagatik energia emaile eta hartzailearen arteko distantzia oso txikia denez, energia truke intramolekularra oso eraginkorra da (ia %100). Ondorioz, sistema multikromoforiko hauek antena molekularizat hartu ahal dira. Hau da, absorzio bandak eremu ikusgai osoan zehar hedatzen dira eta edozein uhin-luzeratan kitzikatu ostean hartzailearen igorpen gorria beti berreskuratzen da (6. irudia). Laserretarako honako sistemak oso interesgarriak dira ponpaketa pila errazten baita, izan ere populazio

inbertsioa sortarazteko laser desberdinak erabil daitezke absortzio banda desberdinak daudelako. Gainera fotoegonkortasuna nabarmenki handitzen da, laser seinalea igortzen duen kromoforoak ez baita zertan zuzenean kitzikatu behar. Energia truke prozesuari esker, edozein energia emailea den unitatea kitzikatu ahal da igorlea den kromoforoa hondatu gabe. Hurbilketa hau oso aproposa da laser gorriak garatzeko. Azken hauek bioteknologian erabil daitezke erradiazio mota hau gorputzean sakontasun handiagoa aurkezten du eta. Baina eremu honetan lan egiten duten koloratzaileek orokorrean fotoegonkortasun baxua erakusten dute. Sistema multikromoforikoak erabiliz oztopo hau konpontzen da. Esate baterako, 10. irudiko koloratzaile multikromoforikoa erabiliz laser seinalea 630 nm eta 665 nm-tan lortzen da. Seinalearen eraginkortasuna %35 eta %50-koa da eta bi kasutan fotoegonkortasuna %100-koa da 100000 pultsu ostean.



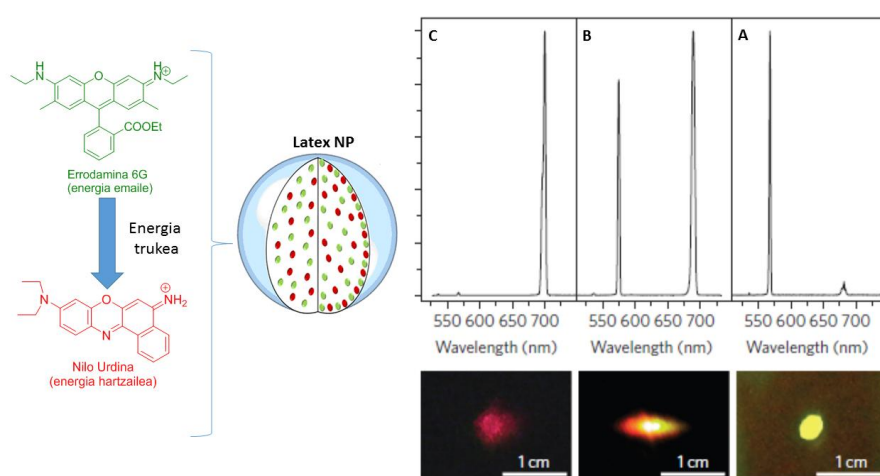
6. irudia. Koloratzaile multikromoforikoen absortzio eta laser espektrorak (ponpaketa 355 nm-tan).

Molekulen egitura ere erakusten da energia trukea (EET) aipatzeko.

3.1.3. Koloratzailez dopaturiko latex nanopartikuletan oinarritutako atzeraelikadurako laserrak

Goian aipatutako energia trukea era intermolekularrean ere gerta daiteke energia emailea eta hartzailea lotuta egon barik. Baina, energia trukearen probabilitatea distantziaren menpe dagoenez kontzentrazio altuak behar dira. Energia trukea areagotzeko konponbide aproposa energia emaile eta hartzailea nanopartikuletan (NP) konfinatzea da [21]. Modu honetan, biak hurbilago egotera behartzen dira. Hori dela eta, errodamina 6G (emaile moduan) eta nilo urdina (hartzaile moduan) tamaina txikiko (40-70 nm) latex nanopartikula esferikoetan konfinatu dira (7. irudia). Dopaturiko NP hauek ondo suspenditzen dira uretan koloide egonkorak sortuz. Ingurune honetan, energia trukea bideragarria da. Aurreko puntuarekin lotuta, egonkortasuna oso ona da ez baita beharrezkoa nilo urdina zuzenean ponpatzea, errodamina kitzika daiteke (koloratzaile honek oso ondo jasaten du ponpaketa),

eta energia trukearen bidez nilo urdinaren igorpen gorria lortzen da. Oxazina hau ez da batere egonkorra eta berehala hondatzen da disoluzioan, baina NP-etan barneratuz eta energia trukea sortaraziz, bere fotoegonkortasuna nabarmenki igotzen da. Are gehiago, energia trukearen eraginkortasuna emaille-hartzaile erlazioaren bidez ondo modula daiteke. Beraz, errodaminaz dopaturiko NP-etan laser horia behatzen da. NP-etan nilo urdina apur bat sartuz laser igorpen bikoitza lortzen da, energia trukea partziala delako. Koloratzaile honen kantitatea handituz laser gorria eskusiboki lortzen da nahiz eta errodamina kitzikatu, energia trukea erabatekoa delako. Ondorioz, laser igorpena 700 nm-tan lor daiteke, bere eraginkortasuna %20 izanik eta, 50000 pultsu ostean, seinalearen %90 mantentzen delarik (7. irudia).

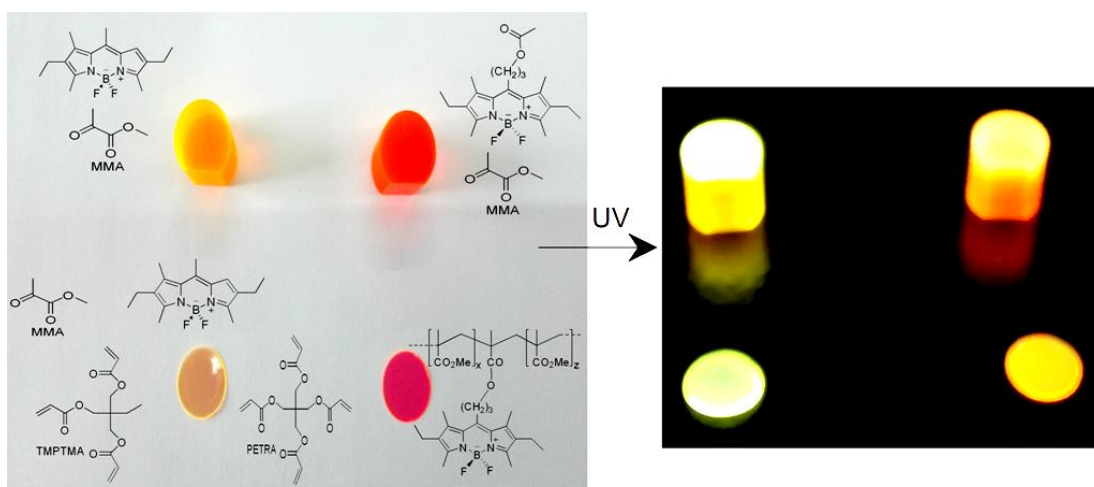


7. irudia. Energia trukea areagotzeko latex nanopartikuletan konfinatutako koloratzaileak. Laser igorpena errodaminaz dopaturiko NP-etan (A), nilo urdinarekin batera (B) eta azken koloratzaile honen kantitatea handituz (C).

Honetaz gain, latex NP txiki hauek sortutako argiaren dispersioagatik barrunbe erresonantean amplifikazio prozesua indartzen dute (ikusi 2.6 atala). Normalean dispersio hau oso handia denean (adibidez NP handiak erabiliz, tamaina > 100 nm) galerak handitzen dira barrunbean argia galtzen delako. Baina kasu honetan, NP tamaina txikia denez eta ondorioz eragindako argiaren dispersio altua ez denez, prozesu hori mesedegarria da, argiak lagina aldi gehiagotan zeharkatzen duelako igorpen estimulatua areagotuz eta honekin batera seinalearen amplifikazioa areagotuz. Nanopartikuletan gertatzen den atzeraelkadura prozesu honen bidez lortutako laser eraginkortasuna koloratzaileek disoluzioan erakusten dutena baino hobea da.

3.1.4. Laser organikoak egoera solidoan

Normalean koloratzaile laserrak disoluzioan erabili dira. Disolbatzaileen erabilerak eta ingurune aktiboan honen fluxua ezartzeak arazoak sortzen ditu tresneria korapilatzen delako eta gastatutako bolumenak oso handiak direlako, laser hauen mantentze-lanak garestia izanik. Gainera disolbatzaile organikoak kaltegarriak eta kutsakorak dira. Beraz, koloratzaile laserren erabilera errazteko teknologian ingurune aktiboak egoera solidoan eskatzen dira. Horretarako, koloratzaileak matrize solidoetan sartzen dira. Euren izaera organikoa kontuan hartuz eta bateragarritasun arazoak ekiditeko polimeroak erabili ohi dira, nahiz eta euskarri ez-organikoak ere erabil daitezke (hala nola, sol-gel materialak) [22]. Eskakizun hauei aurre egiteko, guk laserrak egoera solidoan garatu ditugu, 3.1 puntuko BODIPYak polimeroetan sartuz. Laserraren ezaugarriak hobetzeko aukera desberdinak frogatu ditugu [23]. Adibidez, inongo aldaketarik gabeko BODIPYak polimetilmetakrilatoan (PMMA) zuzenean sartu dira. Ingurunearen zurruntasuna areagotzeko kopolimeroak ere erabili dira non metil metakrilato (MMA) egoteaz gain polimerizazio prozesuan gurutzatutako monomeroak (hala nola, Trimetilolpropano trimetakrilatoa, TMPTMA, edo pentaeritritol tetrakrilatoa, PETRA) ere daude (8. irudia).



8. irudia. Lagin polimerikoak (homopolimeroak eta kopolimeroak) egoera solidoan non BODIPYa era desberdinetan (polimeroan barreiatuta edo kobalenteki lotuta katearekin) barneratu den. Lanpara ultramorearen azpian (UV) lortzen den fluoreszentiaren igorpena ere erakusten da.

Modu honetan, koloratzailearen inguruan dagoen bolumen askea murrizten da. Ingurune solidoak koloratzailea babesten du eta galera ez-erradiatzaileak murrizten dira. Ondorioz, egoera solidoan laser seinale distiratsuak (%25-%40 inguru) eta luzaro irauten dutenak (%70 mantenduz 50000 pulstu ostean) lortu dira. Fotoegonkortasuna areagotzeko kobalenteki BODIPY kromoforoan monomero bera (metakrilatoa, MMA) txertatu da (8.

irudia). Beraz, polimerizazio prozesuan BODIPY bera monomeroaren egituraren zati bat da kate polimerikora lotuta geratuz. Estrategia honek egonkortasun termikoa handitzen du. Izan ere, soberan sortzen den energia ponpaketa gertatzen den bitartean kate horren bidez barrea daiteke, %100 fotoegonkortasuna emanaz aurreko ponpaketa jasan eta gero. Ondorioz, material polimeriko organiko hauek laser solido sintonizagarrietan ingurune aktibo moduan jokatzeko aproposak dira.

4. ONDORIOAK

Laserraren eragina eguneroko bizitzan eta teknologian ukazina da, hainbat gailu eta teknika aurreratua aplikatutako eta suspertutako igorpen mota honetan oinarritzen dira eta. Laserren artean, ingurune aktiboan koloratzaile organikoak daramatzatenak arreta handia jasotzen ari dira, igorpena tarte zehatz batean sintoniza daitekeelako eta, molekula-egitura aldatuz, ultramore-ikusgai osoan zehar laser igorpena lortu ahal delako. Ildo honetatik, guk koloratzaile-laserren jokabidea hobetzeko egitasmo desberdinak garatu ditugu. Horretarako, ikuspuntu sintetiko molekula-egiturak moldatu ditugu, simulazio teorikoen laguntzaz, koloratzaile multikromoforikoak diseinatu ditugu, hauetako fluoroforo batzuk nanopartikuletan kapsulatu dira, eta egoera solidoko laserrak lortzekotan koloratzaileak polimeroetan ere barneratu dira. Eraginkortasun zein fotoegonkortasun aldetik lortutako laser seinalea oso ona izan da. Ondorioz, laser organikoetan gune espektral desberdinetan zehar igorpen sintonizagarria lortzeko ingurune aktibo aproposak eskuratu ditugu, orain arte existitzen ziren laserren propietateak hobetuz eta laserrari, gure garaiko argi bereziari, kontribuzio ezin hobea eginez.

ESKER ONAK

Artikulu hau Eusko Jaurlaritzak emandako diru laguntzari (IT912-16 proiektua) eta doktoregai bekari (E. A. Z.) esker gauzatu da.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] REQUENA, A., ZUÑIGA, J. 2004. *Espectroscopía*. Pearson, Madrid.
- [2] Nobel Sarien weborrialdea: <https://www.nobelprize.org> 2017-02-13.
- [3] HECHT, J. 2005. *Beam. The Race to Make the Laser*. Oxford University Press, New York.
- [4] HELL, S.W. 2015. «Nanoscopy with Focused Light». *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 8054-8066.
- [5] BETZIG, E. 2015. «Single Molecules, Cells, and Super-Resolution Optics». *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 8034-8053.

- [6] MOERNER, W. E. 2015. «Single-Molecule Spectroscopy, Imaging, and Photocontrol: Foundations for Super-Resolution Microscopy». *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 8067-8093.
- [7] BOULON, G. 2012. «Fifty years of advances in solid-state laser materials». *Optical Materials*, **34**, 499-512.
- [8] YOUSSEF, S.M. eta SALEM, R.M. 2007. «Automated barcode recognition for smart identification and inspection automation». *Expert Systems with Applications*, **33**, 968-977.
- [9] GUDOTTI, R., MERIGO, E., FORNAINI, C., ROCCA, J. P., MEDIONI, E. eta VESCOVI, P. 2014. «Er:YAG 2,940-nm laser fiber in edodontic treatment: a help in removing smear layer». *Lasers in Medical Science*, **29**, 69-75.
- [10] STORCHI, I.F., PARKER, S., BOVIS, F., BENEDICENTI, S. eta AMAROLI, A. 2018. «Outpatient erbium:YAG (2940 nm) laser treatment for snoring: a prospective study on 40 patients». *Lasers in Medical Science*, **33**, 399-406.
- [11] CSLE, M. 2004. *Fundamentals of Light Sources and Lasers*. John Wiley & Sons, New Jersey.
- [12] HECHT, J. eta TERESI, D. 1998. *Laser: light of million uses*. Dover Publications, New York.
- [13] FINDSEN, E. W. eta ONDRIAS, M. R. 1986. «Laser: a Valuable Tool for Chemists». *Journal of Chemical Education*, **63**, 479-484.
- [14] SCHAWLOW, A. L. 1968. «Laser Light». *Scientific American*, **219**, 120-139.
- [15] Radiant Dyes webgunea: <http://www.radiant-dyes.com/index.php/products/laser-dyes> 2018-18-03.
- [16] CHENAIS, S. eta FORGET, S. 2012. «Recent advances in solid state organic lasers». *Polymer International*, **61**, 390-406.
- [17] KUEHNE, A. J. C., GATHER, M. C. 2016. «Organic lasers: recent developments on materials, device geometries and fabrication techniques». *Chemical Reviews*, **116**, 12823-12864.
- [18] BAÑUELOS, J. 2016. «BODIPY dye, the most versatile fluorophore ever?». *Chemical Record*, **16**, 355-348.
- [19] DURAN-SAMPEDRO, G., AGARRABEITIA, A. R., GARCIA-MORENO, I., GARTZIA-RIVERO, L., DE LA MOYA, S., BAÑUELOS, J., LOPEZ-ARBELOA, I. eta ORTIZ, M.J. 2015. «An asymmetric BODIPY triad with panchromatic absorption for high-performance red-edge laser emission». *Chemical Communication*, **51**, 11382-11385.

[20] AVELLANAL-ZABALLA, E., DURAN-SAMPEDRO, G., PRIETO-CASTAÑEDA, A., AGARRABEITIA, A. R., GARCIA-MORENO, I., LOPEZ-ARBELOA, I., BAÑUELOS, J. eta ORTIZ, M. J. 2017. «Rational molecular design enhancing the photonic performance of red-emitting perylene bisimide dyes». *Physical Chemistry Chemical Physics*, **19**, 13210-13218.

[21] CERDAN, L., ENCISO, E., MARTIN, V., BAÑUELOS, J., LOPEZ-ARBELOA, I., COSTELA, A. eta GARCIA-MORENO, I. 2012. «FRET-assisted laser emission in colloidal suspensions of dye-doped latex nanoparticles». *Nature Photonics*, **6**, 621-626.

[22] COSTELA, A., GARCIA-MORENO, I. eta SASTRE, R. 2003. «Polymeric solid-state dye lasers: recent developments». *Physical Chemistry Chemical Physics*, **5**, 4745-4763.

[23] LOPEZ-ARBELOA, F., BAÑUELOS, J., MARTINEZ, V., ARBELOA, T. eta LOPEZ-ARBELOA, I. 2008. «A general overview on the photophysics of BODIPY dyes in liquid solutions and solid polymer matrices». *Trends in Physical Chemistry*, **13**, 101-122.