

giftig sind: Von dem auf Sephadex fraktionierten Rohsekret zeigte eine Fraktion eine Blutdrucksenkung bis zu 30%<sup>[45]</sup>. Man kann hier einen Zusammenhang mit der Giftwirkung der Hauptkomponente des Ilybiusgiftes aus den Prothorakalwehrdrüsen des Schlammschwimmers *Ilybius fenestratus* sehen, das bei Mäusen klonische Krämpfe hervorruft<sup>[46]</sup>. Die giftige Substanz, ist der 8-Hydroxychinolin-2-carbonsäuremethylester (14).

*Bei einer hervorragend guten Zusammenarbeit mit meinen Doktoranden, Assistenten und Angestellten habe ich es besonders schätzen gelernt, daß sie die trotz*

[45] H. Tacheci, Dissertation, Universität Heidelberg, voraussichtlich 1970. Wir danken Prof. Bieckert, Dr. Steiole und Dr. Zimmermann, Ludwigshafen, für Hilfe bei der Ausführung der physiologischen Teste.

[46] Wir danken den Herren Dr. Schraufstetter und Dr. Weichhöfer, Elberfeld, für die Ausführung der entsprechenden Teste.

großer Begeisterung aufgetretenen Schwierigkeiten, sich gegenseitig helfend, immer wieder gemeistert haben. Anerkennung und Dank möchte ich deswegen folgenden Damen und Herren aussprechen: Fräulein Dr. D. Krauß, Frau E. Maschwitz, U. Jehle, B. Breidi, Fräulein R. Schumann und Frau H. Stern, den Herren Dr. R. Siewerdt, Dr. K. Maas, Dr. U. Maschwitz, Dr. W. Wenneis, Dr. H. Winkler, Dr. D. Hotz, Dr. W. Körnig, Dr. H. Birringer, Dr. D. Berger, Dipl.-Chem. H. Neu-maier, Dipl.-Chem. H. Tacheci und Herrn H. Spieß. Wir danken alle für die Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die es uns ermöglichen, auch zunächst aussichtslose Analysen erfolgreich durchzuführen, für die allgemeine Unterstützung des Fonds der Chemischen Industrie und dafür, daß uns manche Exkursion gegückt ist, der Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung.

Eingegangen am 12. September 1969 [A 730]

## Organische Farbstoffe in der Lasertechnik

Von F. P. Schäfer<sup>[\*]</sup>

*Die Lasertechnik hat seit 1960 einen außerordentlich hohen Stand erreicht; dabei sind bedeutende Fortschritte erst durch Verwendung organischer Farbstoffe möglich geworden. Seit 1964 werden organische Farbstoffe als optische Schalter zur Erzeugung von Riesenimpulsen benutzt. 1966 konnten erstmals ultrakurze Impulse im Pikosekundenbereich erzeugt werden; ihre Messung ließ sich durch Anwendung organischer Farbstoffe wesentlich vereinfachen. Der wohl wichtigste Fortschritt der letzten Zeit auf dem Lasergebiet dürften die 1966 zuerst beschriebenen Farbstofflaser sein, in denen Lösungen organischer Farbstoffe das aktive Medium des Lasers bilden.*

### 1. Organische Farbstoffe als optische Schalter

Um die Anwendung organischer Farbstoffe als optische Schalter zu verstehen, sei zunächst das allgemeine Laserprinzip am Beispiel eines einfachen Rubinlasers erörtert. Ein Rubinstab befindet sich, wie in Abbildung 1a dargestellt, zwischen zwei Spiegeln und werde von einer Blitzlampe gepumpt<sup>[\*\*]</sup>. Lichtquanten, die beispielsweise vom Punkt x ausgehend längs der optischen Achse des Laserresonators nach links fliegen, am Spiegel  $Sp_2$  reflektiert werden, wieder durch den Rubinstab fliegen, am Spiegel  $Sp_1$  reflektiert werden und schließlich wieder zum Punkt x zurückgelangen, erfahren auf diesem Weg durch den Laserresonator sowohl Verstärkungen als auch Abschwächungen. Die Verstärkung beim einmaligen Durchlaufen des Rubinstabs sei V; die Abschwächung bei der unvollständigen Reflexion an den Spiegeln  $Sp_1$  und  $Sp_2$  sei durch die Reflexionsfaktoren  $R_1$  bzw.  $R_2$ , und die sonstigen Ver-

luste, z.B. durch Streuung, Beugung, Absorption usw., seien durch einen Abschwächungsfaktor A zusammengefaßt. Damit ergibt sich bei einem Umlauf eine Gesamtverstärkung  $V^2 \cdot R_1 \cdot R_2 \cdot A^2$ .

Ist die Gesamtverstärkung kleiner als 1, so wird die Zahl der Quanten abnehmen. Ist sie gleich 1, so wird der Quantenstrom konstant bleiben; ist sie dagegen größer als 1, so wird die Zahl der Quanten zunehmen, die Intensität des Lichtstrahls wird sich immer mehr zu hohen Werten hin aufschaukeln, d.h. es setzt eine Laseremission ein. Bei hohen Werten des Verlustfaktors A ist das nur zu erreichen, wenn die Verstärkung V genügend groß ist, während bei kleinen Verlusten schon eine kleine Verstärkung zum Einsetzen der Oszillation ausreicht, wenn die Reflexionsfaktoren durch vollständige Verspiegelung nahe bei eins liegen.

Besonders interessant ist der Fall zeitabhängiger Verluste  $A(t)$ <sup>[1]</sup>. Dieser Fall läßt sich beispielsweise so realisieren, daß man eine Kerrzelle und einen Polarisator in den Laserresonator einfügt, wie in Abbil-

[\*] Prof. Dr. F. P. Schäfer  
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität  
355 Marburg, Biegenstraße 12

[\*\*] Es hat sich allgemein eingebürgert, den Vorgang der Anregung des Lasermediums als „Pumpen“ zu bezeichnen.

[1] R. W. Hellwarth: Control of Fluorescent Pulsations. Advances in Quantum Electronics. Columbia University Press, New York 1961, S. 334.

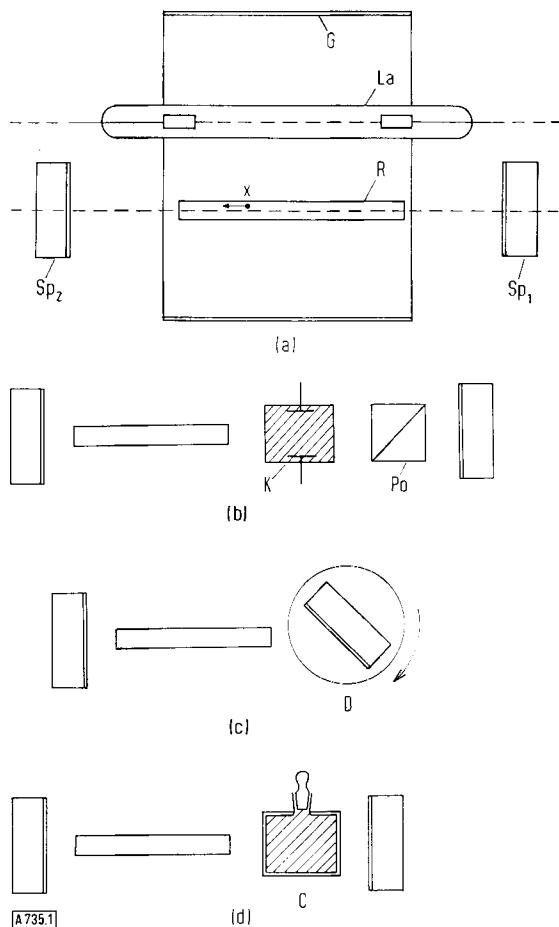


Abb. 1. Aufbau von Normalimpuls- und Riesenimpulslasern. Es bedeuten  $Sp_{1,2}$  Laserspiegel, R Rubinstab, La Blitzlampe, G Pumplichtreflektor, K Kerr- oder Pockelszelle, Po Polarisator, D Drehspiegel, C Küvette mit Farbstoff. In Abb. 1b–1d sind Blitzlampe und Pumplichtreflektor weggelassen.

dung 1b dargestellt<sup>[2]</sup>. Die gesperzte Kerrzelle entspricht hohen Verlusten im Laserresonator, die geöffnete Kerrzelle kleinen Verlusten. Im „Riesenimpulsbetrieb“ wird nun zunächst der Rubinstab durch einen besonders kräftigen Pumplichtblitz in einen Zustand hoher Verstärkung gebracht, während die Kerrzelle gesperrt ist, so daß keine Laseroszillation einsetzen kann, da selbst bei höchster Verstärkung die Verluste im Resonator nicht überwunden werden können. Kurz nach Erreichen der Maximalintensität des Pumplichtblitzes hat der Rubinstab seine größte Verstärkung, und jetzt wird die Kerrzelle durch einen plötzlichen Spannungssprung geöffnet. Durch die so plötzlich herabgesetzten Verluste wächst die Gesamtverstärkung auf weit über eins, so daß eine Laseroszillation einsetzen kann. Durch die hohe Gesamtverstärkung kann sich nun diese Oszillation in wenigen Umläufen im Resonator zu großer Intensität aufschaukeln, so daß ein sehr intensiver und kurzer Laserlichtblitz emittiert wird, ein „Riesenimpuls“. Die wesentliche Schwierigkeit dieses Verfahrens besteht in der exakten Synchronisation zwischen dem Pumplichtblitz und dem Spannungssprung an der Kerrzelle.

Ein anderes Verfahren zur Erzeugung von Riesenimpulsen besteht darin, daß einer der Spiegel des Laserresonators auf

[2] F. J. McClung u. R. W. Hellwarth, J. appl. Physics 33, 828 (1962).

die Achse eines schnell laufenden Motors gesetzt wird (Abb. 1c)<sup>[3,4]</sup>. Solange der rotierende Spiegel nicht genau parallel zum festen Spiegel steht, sind die Verluste im Laserresonator groß, da bei jedem Umlauf ein Teil des Lichtbündels ausgebendet wird. Durch genaue Synchronisation zwischen Pumplichtblitz und Rotation des Spiegels läßt sich die Parallelstellung gerade zur Zeit höchster Verstärkung im Rubin erreichen. Neben den Synchronisationsschwierigkeiten ergeben sich hier durch die benötigten hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten des Motors mechanische und optische Probleme, so daß dieses Verfahren heute nur noch in Sonderfällen angewendet wird.

Die Synchronisationsschwierigkeiten in beiden Verfahren beruhen darauf, daß die Verluste im Resonator genau zum Zeitpunkt der höchsten Verstärkung im Rubinstab aktiv ausgeschaltet werden müssen. Zweckmäßiger wäre ein Verfahren, bei dem die Verluste selbsttätig, passiv, zum richtigen Zeitpunkt ausgeschaltet werden. Ein solcher passiver optischer Schalter läßt sich durch eine Küvette realisieren, in der sich eine geeignete Farbstofflösung in passender Konzentration befindet (Abb. 1d)<sup>[5–8]</sup>.

Qualitativ läßt sich die Wirkung dieses optischen Schalters folgendermaßen erklären: Die Laseremission setzt ein, wenn die Verstärkung einen bestimmten, durch die Absorption in der Küvette festgelegten Wert erreicht hat. Da die Küvette durchsetzende, zunächst noch schwache Laserlicht bringt zu Beginn nur einen kleinen Teil der Farbstoffmoleküle in den angeregten Zustand. Da die Absorption der Konzentration der Moleküle im Grundzustand proportional ist, wird sie durch die Wirkung des Laserlichtes bereits geringfügig herabgesetzt. Dadurch werden die Gesamtverstärkung und die Lichtintensität im Laserresonator etwas erhöht, was mit einer weiteren Abnahme der Absorption des Farbstoffs verbunden ist, so daß schließlich in einem schnellen rückgekoppelten Vorgang durch die wachsende Lichtintensität die Absorption des Farbstoffs fast vollständig eliminiert und damit der optische Schalter geöffnet wird. Die Gesamtverstärkung hat nun wieder – wie in den vorher besprochenen Fällen – einen Wert, der weit über 1 liegt, so daß ein Riesenimpuls erzeugt wird.

Die Größenordnung der zum Verschwinden der Absorption nötigen Bestrahlungsstärke soll an einem vereinfachten Beispiel abgeschätzt werden: Pro  $\text{cm}^2$  und  $\text{sec}$  fallen  $n$  Photonen der Frequenz  $\nu_L$  auf eine Lösung von  $m$  Farbstoffmolekülen pro Volumeneinheit in einer Küvette der Länge  $L$ . Von den Molekülen wird angenommen, daß sie sich entweder im Grundzustand oder im ersten angeregten Singulettzustand befinden, dessen Abstand zum Grundzustand der Energie  $h\nu_L$  ( $h$  = Plancksches Wirkungsquantum) entspricht. Der Wirkungsquerschnitt der Moleküle für

[3] R. C. Benson u. M. R. Mirarchi, IEEE Trans. MIL 8, 13 (1964).

[4] F. T. Arecchi, G. Potenza u. A. Sona, Nuovo Cimento 34, 1458 (1964).

[5] F. P. Schäfer u. W. Schmidt, Z. Naturforsch. 19a, 1019 (1964).

[6] P. Kafalas, J. I. Masters u. E. M. E. Murray, J. appl. Physics 35, 2349 (1964).

[7] B. H. Soffer, J. appl. Physics 35, 2551 (1964).

[8] P. P. Sorokin, J. J. Luzzi, J. R. Lankard u. G. D. Pettit, IBM-J. Res. Developm. 8, 182 (1964).

Absorption und stimulierte Emission sei  $\sigma$  (bei Parallelstellung von Übergangsmoment und elektrischem Vektor des Anregungslichts). Der Zusammenhang zwischen  $\sigma$  und dem molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  ist gegeben durch

$$\sigma \text{ (in } \text{cm}^2\text{)} = 0.385 \cdot 10^{-20} \varepsilon \text{ (in } \text{cm}^2/\text{mmol})$$

Die Besetzungszahlen von Grund- und Anregungszustand seien  $m_0$  und  $m_1$ , die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustands  $\tau$ . Die Änderung der Besetzungszahlen beträgt dann für den Grundzustand durch Absorption

$$dm_0/dt = -n \sigma m_0,$$

für den angeregten Zustand durch spontane Emission

$$dm_1/dt = -m_1/\tau,$$

für den angeregten Zustand durch stimulierte Emission

$$dm_1/dt = -n \sigma m_1.$$

Für den stationären Zustand gilt dann

$$-dm_1/dt = dm_0/dt = -n \sigma (m_0 - m_1) + m_1/\tau = 0. \quad (1)$$

Aus Gl. (1) erhält man mit  $m = m_0 + m_1$

$$m_0 - m_1 = m/(2n \sigma \tau + 1). \quad (2)$$

Die Photonenstromdichte  $n$  wird unter diesen Voraussetzungen in einer dünnen Schicht der Dicke  $dl$  um

$$dn = -(m_0 - m_1) n \sigma dl \quad (3)$$

geschwächt.

Setzt man Gl. (2) in Gl. (3) ein, so folgt durch Integration über die Küvettenlänge das Absorptionsgesetz

$$\ln(n_0/n) = m\sigma L - 2\sigma\tau(n_0 - n). \quad (4)$$

Darin ist  $n_0$  die Dichte des einfallenden,  $n$  die Dichte des aus einer Küvette der Länge  $L$  austretenden Photonenstroms. Für kleines  $\tau$  oder kleines  $n_0$  wird aus Gl. (4) das bekannte Beersche Gesetz.

Gehen die Moleküle sehr schnell aus dem durch Absorption eines Photons erreichten Zustand in ein anderes Energieniveau über, aus dem sie dann nach der mittleren Lebensdauer  $\tau$  – durch spontane Emission oder strahlungslose Desaktivierung – in den Grundzustand zurückfallen, so ist eine merkliche stimuliertes Emission bei der gleichen Frequenz  $v_L$  nicht möglich. Dann ist

$$m_0 = m/(n \sigma \tau + 1). \quad (2a)$$

Durch Integration von

$$dn = -m_0 n \sigma dl \quad (3a)$$

erhält man das Absorptionsgesetz

$$\ln(n_0/n) = m \sigma L - \sigma \tau (n_0 - n). \quad (4a)$$

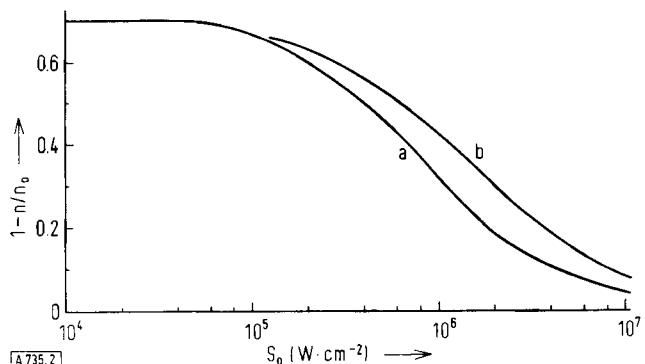


Abb. 2. Absorption  $1-n/n_0$  in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke  $S_0$  in einer Farbstofflösung der Konzentration  $m = 3.2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (entsprechend  $5.3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ), Wirkungsquerschnitt der Moleküle  $\sigma = 0.39 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$  (entsprechend  $\varepsilon = 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), Lebensdauer des angeregten Zustands  $\tau = 1 \text{ ns}$ , Küvettenlänge  $L = 1 \text{ cm}$ . Kurve a nach Gl. (4), Kurve b nach Gl. (4a) berechnet (nach [9]).

Abbildung 2 zeigt für ein typisches Beispiel [9] die nach Gl. (4) und Gl. (4a) berechnete Absorption  $1-n/n_0$  in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke  $S_0 = h\nu L \cdot n_0$ . Im betrachteten Beispiel wird die Absorption bei Bestrahlungsstärken von der Größenordnung  $10 \text{ MW}/\text{cm}^2$  weitgehend zum Verschwinden gebracht.

Die quantitative Behandlung der Erzeugung von Riesenimpulsen mit Farbstofflösungen als optischem Schalter gelingt mit drei gekoppelten Differentialgleichungen, von denen eine die zeitliche Änderung der Besetzungszahlen im Grund- und Anregungszustand der Farbstoffmoleküle beschreibt, eine zweite die zeitliche Änderung der Besetzungszahlen im Grund- und Anregungszustand der Chromionen im Rubinstab, die dritte schließlich die zeitliche Änderung der Photonenstromdichte im Laserresonator. Für ein typisches Beispiel [9] ist in Abbildung 3 die durch numerische In-

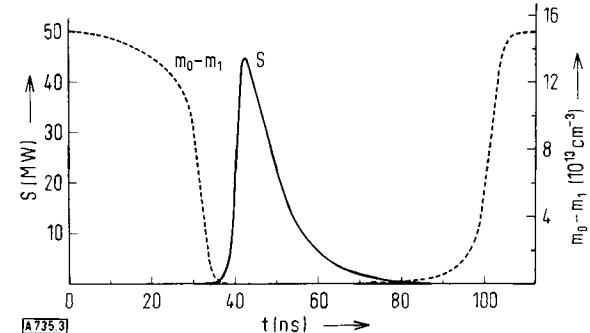


Abb. 3. Ausgekoppelte Strahlungsleistung  $S$  und Besetzungsdifferenz  $m_0 - m_1$  zwischen angeregtem und Grundzustand als Funktion der Zeit für ein typisches Beispiel (nach [9]).

tegration erhaltene Lösung dieser drei gekoppelten Differentialgleichungen dargestellt. Man erkennt den schnellen Anstieg der Photonenstromdichte im Resonator (abgebildet ist die dazu proportionale, ausgekoppelte Strahlungsleistung  $S(t)$ ) und den gleichzeitigen schnellen Abfall der Besetzungsdifferenz zwischen angeregtem und Grundzustand ( $\Delta m(t) = m_0 - m_1$ ) der Farbstoffmoleküle während des Riesenimpulses. Ähnliche Rechnungen sind auch in [10-13] zu finden.

Beim Cyaninfarbstoff (1a) (s. Tabelle 1) ergibt sich eine gute Übereinstimmung der berechneten und der

[9] W. Schmidt, Dissertation, Universität Marburg 1966.

[10] M. Hercher, Appl. Optics 6, 947 (1967).

[11] A. Szabo u. R. A. Stein, J. appl. Physics 36, 1562 (1965).

[12] V. V. Korobkin, A. M. Leontovich, M. N. Popova u. M. Ya. Shchelev, JETP Letters 3, 194 (1966).

[13] B. L. Borovich, V. S. Znev u. V. A. Shcheglov, Soviet Physics JETP 22, 717 (1966).

experimentell gefundenen Werte für Maximalintensität und Halbwertsbreite des emittierten Riesenimpulses. Aus der quantitativen Behandlung des Effektes ergibt sich, daß bei der Laserwellenlänge das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte von Farbstoffmolekülen und aktiven Zentren im Lasermaterial möglichst groß sein sollte. Das ist für die Kombination (Ia) – Rubin gut erfüllt, da der effektive Wirkungsquerschnitt des Farbstoffes (Ia) bei der Rubin-Wellenlänge  $\sigma_F$  (694 nm)  $\approx 0.46 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ , der der Chromionen im Rubin dagegen  $\sigma_R$  (694 nm)  $\approx 1.8 \cdot 10^{-20}$  beträgt, also das Verhältnis  $\sigma_F/\sigma_R = 2.5 \cdot 10^3$  ist.

Anschaulich bedeutet das, daß jedes in der Farbstofflösung absorbierte Lichtquant, das dort die Absorption erniedrigt, bei seiner Entstehung durch stimulierte Emission im Lasermaterial ein aktives Zentrum in den Grundzustand überführt und damit dort die Absorption erhöht hat. Sind im Extremfall die Wirkungsquerschnitte in der Farbstofflösung und im Lasermaterial gleich, so kompensieren sich die beiden Wirkungen, und es tritt kein Schaltreffekt auf. Ferner ergibt sich, daß es vorteilhaft ist, Farbstoffe zu verwenden, deren Lebensdauer im angeregten Zustand nicht zu klein ist. Auch das ist anschaulich sofort einzusehen, wenn man bedenkt, daß die Bestrahlungsstärke, die nötig ist, um einen erheblichen Teil der Farbstoffmoleküle gegen die desaktivierenden Vorgänge im angeregten Zustand zu halten, von der Größenordnung  $h\nu_L n^{1/2} =$

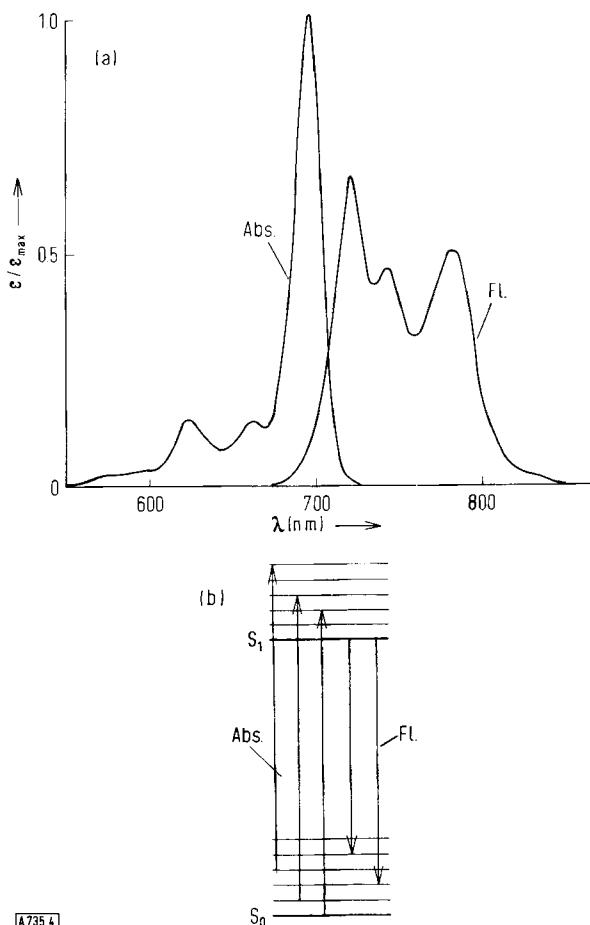


Abb. 4. a) Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Phthalocyaninderivats (5a) in  $\alpha$ -Chlornaphthalin (nach [8, 50]). b) Zugehöriges Termschema. Die Länge der Absorptionspfeile entspricht der Energie eines Rubinlichtquants.

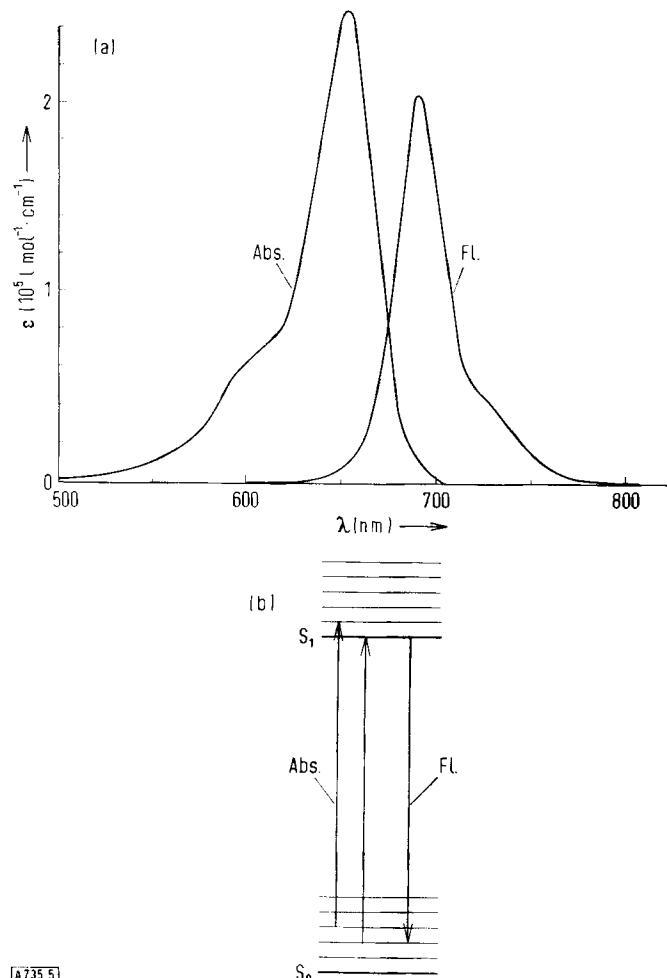


Abb. 5. a) Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Cyaninfarbstoffs (Ia) in Methanol. b) Zugehöriges Termschema. Die Länge der Absorptionspfeile entspricht der Energie eines Rubinlichtquants.

$h\nu_L/(\sigma\tau)$  ist und der dabei verbrauchte Teil der Lichtquanten im Laserresonator für die Ausgangsleistung des Lasers verloren ist. Diese Bedingung läuft praktisch darauf hinaus, daß die Fluoreszenzquantenausbeute  $\gamma$  dieser Farbstoffe nicht wesentlich unter  $10^{-3}$  liegen sollte, da  $\gamma$  und die Lebensdauer  $\tau$  der Moleküle im angeregten Zustand gemäß  $\tau = \gamma \cdot \tau_0$  verknüpft sind.  $\tau_0$  ist die natürliche Lebensdauer, die aus dem Absorptionspektrum des Farbstoffes gemäß

$$1/\tau_0 = 2.89 \cdot 10^{-9} \cdot n_B^2 \tilde{v}_{\max}^2 \int \epsilon(\tilde{v}) d\tilde{v}$$

längstwellige elektron. Absorptionsbande

ermittelt werden kann.  $\tilde{v}_{\max}$  bedeutet die Wellenzahl des Maximums der Bande und  $n_B$  den Brechungsindex der Farbstofflösung. Für den typischen Wert von  $\tau_0 = 5$  ns und eine Fluoreszenzquantenausbeute  $\gamma = 10^{-3}$  ergibt sich dann die sehr hohe Bestrahlungsstärke  $S_0$  von rund  $10^9 \text{ W/cm}^2$ , die genügt, um nach Gl. (2a) die Hälfte aller Moleküle in den angeregten Zustand zu bringen (bei der Wellenlänge des Rubinlasers entspricht ein Photonenstrom von  $3.48 \cdot 10^{18}$  Photonen/s einer Leistung von 1 W). Bei diesen Bestrahlungsstärken werden jedoch schon alle Festkörperlasermaterialien zerstört, und es treten neue störende Effekte auf, z.B. die weiter unten erläuterte Zweiquanten-Absorption.

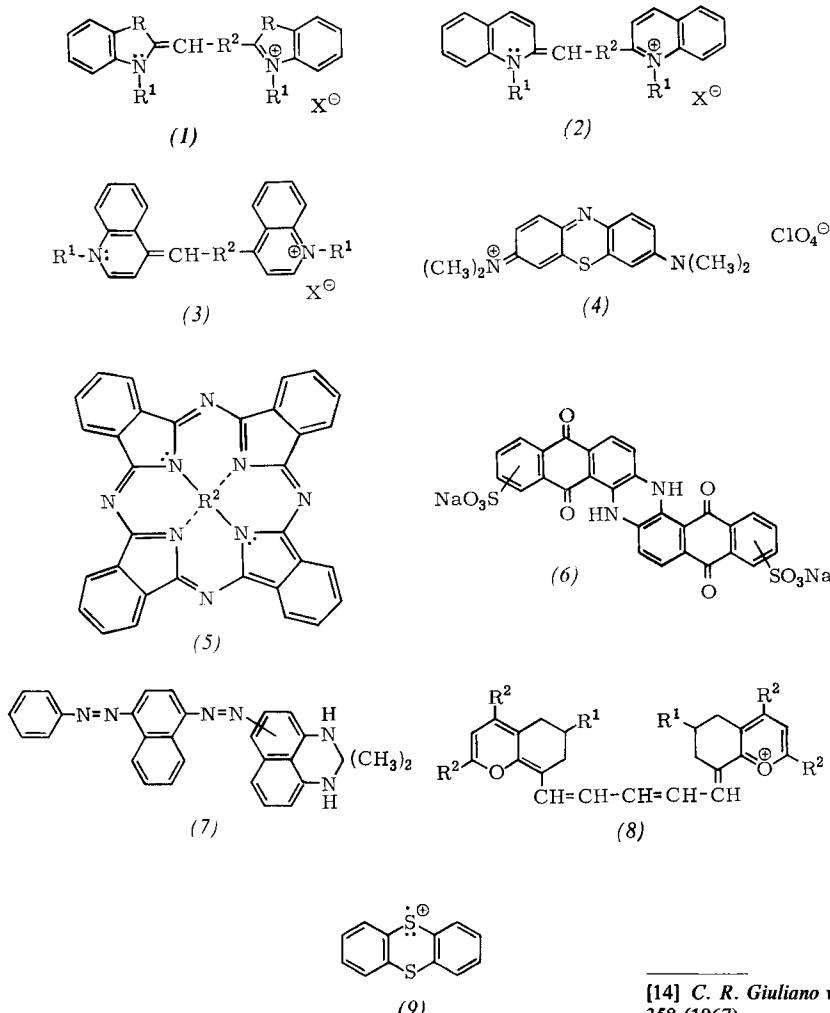
Die Zahl geeigneter Farbstoffe ist im Falle des Rubinlasers außerordentlich groß. Die ersten Farbstoffe, die als optische Schalter benutzt wurden, waren Phthalocyanine<sup>[8]</sup> und Cyanine<sup>[5-7]</sup>. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren, zusammen mit einem vereinfachten Termschema, sind für ein Phthalocyanin [Farbstoff (5a)] in Abbildung 4, für ein Cyanin [Farbstoff (1a)] in Abbildung 5 dargestellt.

Für das Phthalocyanin fällt die Rubinlaserwellenlänge praktisch mit dem Maximum der langwelligen Absorptionsbande zusammen. Die Absorption erfolgt hier in höhere Niveaus des ersten angeregten Singulettzustands, von wo aus in etwa  $10^{-12}$  s eine schnelle Relaxation in das Grundniveau dieses Zustands eintritt. Von hier aus ist eine stimuliertes Emission bei der Rubinlaserwellenlänge nicht mehr möglich; der Grundzustand wird vielmehr entweder strahlungslos, durch spontane Fluoreszenzemission, oder durch stimuliertes Emission bei einer anderen als der Rubinlaserwellenlänge desaktiviert. Es liegt also hier ein Fall vor, der sich gut in das Dreiniveauschema von Abbildung 4b einfügt.

Für den Farbstoff (1a) dagegen fällt die Rubinlaserwellenlänge praktisch mit dem Maximum der Fluoreszenzbande zusammen. Die Absorption erfolgt im langwirksamen Ausläufer der Absorptionsbande im wesentlichen aus thermisch angeregten Niveaus des Grundzustands in das Grundniveau des ersten angeregten

Singulettzustands, von wo aus die Rückkehr in den Grundzustand jetzt nicht mehr nur strahlungslos oder durch spontane Fluoreszenzemission, sondern auch durch stimuliertes Emission bei der Rubinlaserwellenlänge möglich ist. In diesem Fall ist also das Zweiniveauschema von Abbildung 5b ein passendes Modell. Solche „Zweiniveau-Farbstoffe“ sind unter sonst gleichen Bedingungen wirksamere optische Schalter als die „Dreiniveau-Farbstoffe“, da beim Dreiniveauschema, wie aus Abbildung 5b ersichtlich, eine höhere Bestrahlungsstärke als beim Zweiniveauschema nötig ist, um die Absorption auf einen bestimmten Betrag herabzusetzen. Dadurch werden die Verluste im Laserresonator entsprechend verringert, was vor allem für Hochleistungslaser von Bedeutung ist, bei denen man die Bestrahlungsstärke im Laserresonator bis an die Zerstörungsgrenze des Rubinkristalls steigert, um möglichst hohe ausgekoppelte Leistungen zu bekommen.

Starke Abweichungen von dem nach diesen Modellen zu erwartenden Verhalten zeigen einige Farbstoffe, bei denen die Absorption bei hohen Bestrahlungsstärken nicht oder nur geringfügig abnimmt<sup>[9]</sup>, oder in einigen Fällen sogar zunimmt<sup>[14]</sup>, obwohl nach Absorptionsspektrum und Lebensdauer ein Schaltereffekt zu erwarten wäre. Um diese Abweichungen zu verstehen, muß man berücksichtigen, daß einmal durch Übergänge aus dem ersten angeregten Singulettzustand in höhere Singulettzustände eine Absorption von Lichtquanten bei der Laserwellenlänge möglich ist, zum anderen bei vielen Molekülen, insbesondere halogensubstituierten,



[14] C. R. Giuliano u. L. D. Hess, IEEE J. Quant. Electr. QE-3 358 (1967).

der strahlungslose Übergang aus dem ersten angeregten Singulett- in den untersten Triplettzustand (intersystem crossing) genügend schnell ist, um in einigen Nanosekunden einen erheblichen Teil der Farbstoffmoleküle in den Triplettzustand zu überführen. Auch hier kann wieder eine zusätzliche Absorption durch Übergänge in höhere Triplett niveaus auftreten.

Die früher aus Abweichungen der Schalterfarbstoffe vom theoretisch geforderten Verhalten erschlossenen Übergänge vom ersten zum zweiten angeregten Singulettzustand konnten inzwischen auch direkt nachge-

Einen starken Einfluß hat das Lösungsmittel auch auf die photochemische Stabilität. So kann man z. B. eine  $10^{-4}$  M Lösung des Farbstoffs (1a) in Methanol im allgemeinen nur einige Tage benutzen, wenn man reproduzierbare Riesenimpulse erzeugen will. Dagegen bleibt eine solche Lösung in Dimethylsulfoxid wochenlang unverändert. Vorausgesetzt ist dabei, daß die Küvette mit der Lösung des Schalterfarbstoffs nur von der Laserstrahlung durchsetzt und vor dem UV-Licht des Pumplichtblitzes geschützt wird.

Tabelle 1. Organische Farbstoffe als optische Schalter für Laser. (1)–(3) sind Cyaninfarbstoffe, (4) ist Methylenblau, (5) sind Phthalocyanine, (6) ist sulfonierte Indanthron, (7) ist Sudanschwarz B, (9) ist das Thianthren-Radikalion.  $S_R/S_N$  – Höhe der Riesenimpulse/Höhe der Normalimpulse.

Verb.	R	$R^1$	$R^2$	X	Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ (nm)	$S_R/S_N$	Lit.
(1a)	S	$C_2H_5$	$-(CH=CH)_2-$	J	$CH_3OH$	652	100	[9]
(1b)	O	$C_2H_5$	$-(CH=CH)_3-$	J	$CH_3OH$	682	100	[9]
(1c)	S	$C_2H_5$	$-CH=CCl-CH=CH-$	J	$CH_3OH$	645	100	[9]
(1d)	S	$C_2H_5$	$-(CH=CH)_3-$	Br	$CH_3OH$	760	30	[9]
(1e)	$(CH_3)_2C$	$CH_3$	$-(CH=CH)_2-$	$ClO_4$	$CH_3OH$	637	30	[9]
(1f)	Se	$C_2H_5$	$-(CH=CH)_3-$	J	$CH_3OH$	770	10	[9]
(1g)	S	$C_2H_5$	1,3; 7,9-Bis(neopentenylen)decapentaenylens	J	$CH_3OH$	980		[9, 19]
(1h)	S	$C_2H_5$	1,3; 9,11-Bis(neopentenylen)dodecahexaenylens	Br	$CH_3OH$			[9]
(2a)		$C_2H_5$	$-CH=CBr-CH=CH-$	$BF_4$	$CH_3OH$	695	100	[9]
(2b)		$C_2H_5$	$-CH=C(4-Pyridinyl)-CH=CH-$	$BF_4$	$CH_3OH$	696	100	[9]
(2c)		$C_2H_5$	$-CH=CCl-CH=CH-$	$BF_4$	$CH_3OH$	700	100	[9]
(2d)		$C_2H_5$	$-CH=C(Benzolazo)CH=CH-$	$BF_4$	$CH_3OH$	688	10	[9]
(2e)		$C_2H_5$	$-(CH=CH)_2-$	J	$CH_3OH$	706		[27]
(3a)		$C_2H_5$	$-CH=CH-$	J	$CH_3OH$	702	100	[6, 7, 9]
(3b)		$C_2H_5$	$-CH=C(NO_2)-CH=CH-$	$BF_4$	$C_5H_5N$	698	30	[9]
(3c)		$C_2H_5$	$-CH=CH-CH-C(CH_3COO)-(CH_2-CH)_2-$	J	Aceton	680	10	[9]
(4)					$C_{10}H_7N$	1090		[20]
(5a)			$-Al(Cl)_2-$		$H_2O$	653	10	[9]
(5b)			$-H$ $H-$		$\alpha-C_{10}H_7Cl$	694		[8]
(5c)			$-V-$		$\alpha-C_{10}H_7Cl$			[8, 14, 14a]
(6)					$C_6H_5NO_2$	696		[8, 14, 14a]
(7)					$H_2O$			[14]
(8a)	H	$C_6H_5$		$ClO_4$	$CH_3COOH$			[14, 18]
(8b)		$CH_3$	$C_6H_5$	$ClO_4$	$CH_3CN$	1026		[21]
(8c)	H		$p-C_5H_4OC_6H_4$	$ClO_4$	$CH_3CN$	1026		[21]
(9)				$ClO_4$	$CF_3COOH$	1062		[32]
						1060		

wiesen werden. Es wurde eine anomale Fluoreszenzemission aus dem zweiten angeregten Singulettzustand zum Grundzustand beobachtet [15], wie sie bisher nur beim Azulen gefunden worden war. Ferner konnte kürzlich bei mehreren Farbstoffen das Absorptionspektrum des ersten angeregten Singulettzustands direkt gemessen werden [16, 17].

In Tabelle 1 sind einige Schalterfarbstoffe aufgeführt. Als Anhalt für die Wirksamkeit des Farbstoffs als optischer Schalter ist (soweit bekannt) angegeben, wievielmal höher die mit diesem Farbstoff erzeugten Riesenimpulse ( $S_R$ ) als die unter sonst gleichen Umständen erzeugten Normalimpulse ( $S_N$ ) sind. Es wurde bisher nicht untersucht, auf welche der obengenannten Ursachen die Unterschiede in der Wirksamkeit als Schalterfarbstoffe im Einzelfall zurückzuführen sind. Das Lösungsmittel beeinflußt die Wirksamkeit des Schalterfarbstoffes durch Solvatochromie-Effekte, stark z. B. beim Farbstoff (3b), ferner auch durch unterschiedliche Lebensdauer des angeregten Zustands.

[14a] M. L. Spaeth u. W. R. Sooy, J. chem. Physics 48, 2315, (1968).

[15] W. E. K. Gibbs, Appl. Physics Letters 11, 113 (1967).

[16] A. Müller, Z. Naturforsch. 23a, 946 (1968).

[17] A. Müller u. E. Pfleiderer, Chem. Physics Letters 2, 155 (1968).

In Abbildung 6 sind Messungen der Transmission einer Küvette mit Farbstofflösungen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke wiedergegeben. Die Farbstoffe (6) und (7) sind Beispiele dafür, daß die Absorption eines Farbstoffes im angeregten Zustand größer als im Grundzustand sein kann. Diese Farbstoffe sind selbstverständlich nicht als optische Schalter geeignet. Während man für die Wellenlänge des Rubinlasers, 694 nm, zahlreiche Cyaninfarbstoffe und eine Reihe anderer Farbstoffe mit günstigen Schalteigenschaften kennt, eignen sich für die Wellenlänge des Neodymglaslasers, 1064 nm, nur noch wenige Farbstoffe, da in diesem Wellenlängenbereich nur bei wenigen Substanzen noch Elektronenbanden vorhanden sind. Es sind dies insbesondere wieder Cyaninfarbstoffe [9, 19, 20] sowie Pyryliumsalze [21].

Die Struktur der Farbstoffe in den am meisten benutzten kommerziellen Schalterlösungen (Kodak Nr. 9860 und Kodak Nr. 9740) wird vom Produzenten nicht mitgeteilt.

[18] D. Röss, Z. Naturforsch. 20a, 696 (1965).

[19] B. H. Soffer u. R. H. Hoskins, Nature (London) 204, 276 (1964).

[20] O. L. Lebedev, V. N. Gavrilov, Yu. M. Gryaznov u. A. A. Chastov, JETP Letters 1, 47 (1965).

[21] J. L. R. Williams u. G. A. Reynolds, J. appl. Physics 39, 5327 [1968].

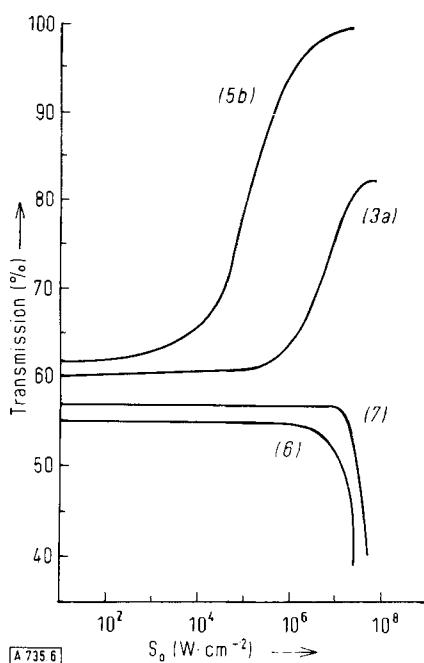


Abb. 6. Transmission einer Kuvette mit Farbstofflösungen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke. Die Zahlen an den Kurven geben die Nummer des Farbstoffs in Tabelle 1 an (nach [14]).

Alle diese Substanzen sind schon im Dunkeln weniger haltbar und photochemisch sehr empfindlich. Sie ergeben nur in Kvetten aus Rotfilterglas über einige Tage reproduzierbare Ergebnisse.

Als Ausweg wurde vorgeschlagen, die Triplet-Triplett-Absorption geeigneter Farbstofflösungen zum Schalten auszunutzen, indem man die Farbstofflösung gleichzeitig mit dem Neodymglasstab beblitzt und so einen großen Teil der Moleküle in den Triplettzustand überführt [22, 23]. Abgesehen von den technischen Schwierigkeiten ist diese Methode wegen der kurzen Lebensdauer der höheren Triplettzustände und der in flüssigen Lösungen (wegen der relativ kurzen Relaxationszeit des untersten Tripletniveaus zum Grundzustand) nur geringen stationären Besetzung des untersten Tripletniveaus wenig wirksam. Das wird von den bisher vorliegenden experimentellen Ergebnissen bestätigt [22, 23].

Eine gewisse Verbesserung ließe sich möglicherweise durch Verwendung fester Lösungen erzielen, z. B. in Polymethylmethacrylat einpolymerisierter Farbstoffe. Eine prinzipiell bessere Lösung dürfte die Verwendung stabiler Radikalionen sein, die mit der oxidierten und reduzierten Form im Gleichgewicht stehen [24, 25]. Wird ein Teil der Radikale photochemisch zerstört, so wird er nachgebildet, solange noch genügend reduzierte und oxidierte Form vorhanden ist. Wenn der Radikalgehalt der Lösung relativ klein ist, kann auf diese Weise die Absorption längere Zeit nahezu konstant gehalten werden. Als Beispiel dafür sei das Radikalion des Thianthrens angeführt [Farbstoff (9)],

[22] L. A. Cross u. C. K. King, J. appl. Physics 38, 2290 (1967).

[23] E. G. Berzing, S. V. Lopina, Yu. V. Naboikin u. Yu. A. Tin-nov, Optics and Spectroscopy 25, 227 (1968).

[24] S. Hünig in W. Foerst: Optische Anregung organischer Systeme. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1966.

[25] S. Hünig, Chem. Engng. News 44, Nr. 41, S. 102 (1966).

das in Trifluoressigsäure ein guter Schalter für Neodymglaslaser ist und über einige Wochen hin nahezu unverändert bleibt [32]. Eine weitere bewährte Maßnahme zur Erzielung reproduzierbarer Ergebnisse ist die Verwendung eines Umlaufsystems mit Durchflußküvette, Pumpe und größerem Vorratsbehälter mit Farbstofflösung, wodurch sich gleichzeitig die Kuvette temperieren und damit eine störende Schlierenbildung vermeiden lässt.

## 2. Erzeugung ultrakurzer Laserimpulse

Eine besonders interessante Weiterentwicklung des eben geschilderten Verfahrens führt zu einer Möglichkeit, ultrakurze, d.h. im Bereich einer Halbwertsbreite von einigen Pikosekunden liegende Impulse zu erzeugen, deren Spitzenleistung mehrere Gigawatt betragen kann. Dieses Verfahren lässt sich leicht anhand eines elektrischen Analogons (Abb. 7) erläutern [26].

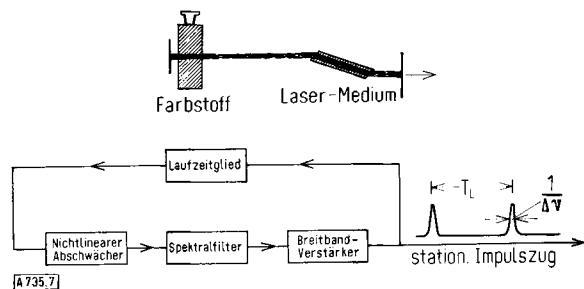


Abb. 7. Aufbau eines Lasers zur Erzeugung ultrakurzer Impulse und Blockschaltbild eines elektrischen Analogons dazu. Es bedeuten  $T_L$  Impuls-umlaufzeit und  $\Delta v$  spektrale Halbwertsbreite des Spektral filters.

Das am Eingang eines Breitbandverstärkers anliegende Signal wird in diesem verstärkt und gelangt vom Ausgang des Verstärkers über ein Laufzeitglied mit einer Laufzeit  $T_L$  über einen nichtlinearen Abschwächer und ein Spektralfilter wieder auf den Eingang des Breitbandverstärkers. Das Spektralfilter hat eine Durchlaßbandbreite von  $\Delta v$ , und der nichtlineare Abschwächer besitzt die Eigenschaft, hohe Signale weniger stark abzuschwächen als niedrige.

Man erkennt sofort, daß diese Anordnung ein Impulsgenerator ist, wenn man bedenkt, daß auch ohne ein externes Signal am Eingang des Breitbandverstärkers ja ständig Rauschen anliegt und eine hohe Rauschspitze, die statistisch auftritt, kräftiger als eine niedrige Rauschspitze verstärkt wird. Ist die Gesamtverstärkung für diese hohe Rauschspitze größer als 1, so wird sie ständig weiter verstärkt. Es entstehen am Ausgang des Breitbandverstärkers Impulse, die im Abstand der Laufzeit  $T_L$  auftreten und im stationären Zustand eine Halbwertsbreite  $\Delta v$  haben, die durch die Halbwertsbreite des Spektralfilters gegeben ist.

Alle diese Elemente lassen sich ihrer Wirkung nach auch in einem Riesenimpulslaser wiederfinden. Als

[26] A. J. de Maria, D. A. Stetser u. H. Heynau, Appl. Physics Letters 8, 174 (1966).

nichtlinearer Abschwächer dient eine Farbstofflösung, als Verstärker das aktive Lasermaterial, als Spektralfilter ebenfalls das Lasermaterial (das ja nur im Bereich seines Fluoreszenzbandes verstärkt, wodurch also eine Begrenzung der Bandbreite des Laserlichts vorgegeben ist), schließlich als Laufzeitglied die Zeit, die das Licht braucht, um einmal im Laserresonator hin und zurück zu laufen. Um einen einheitlichen Impulszug zu erhalten, ist eine einheitliche Laufzeit nötig, d. h., daß außer den Laserresonatorspiegeln keine weiteren reflektierenden Flächen wie Glas-Luft-Grenzflächen der Küvettenwand vorhanden sein dürfen. Lasermaterial und Farbstoffküvette werden deswegen entweder unter dem Brewster-Winkel aufgestellt oder mit einem Antireflexbelag überzogen. Ferner muß die Küvette mit Farbstofflösung möglichst nahe an einem der Spiegel liegen, weil sonst mehrere ineinander geschachtelte Impulszüge entstehen.

In einem solchen Aufbau konnten mit dem Farbstoff (2e) in Rubinlasern Impulse von minimal 2 bis 4 ps Halbwertsbreite und 5 GW Spitzenleistung erzeugt werden [27]. Um eine Vorstellung von diesen Größen zu bekommen, sei daran erinnert, daß das Licht in einer Pikosekunde nur 0.3 mm zurücklegt und daß die Erzeugung elektrischer Leistung z. Zt. auf der gesamten Erde bei etwa 700 GW liegt. Etwas geringere Leistungen ließen sich mit den Farbstoffen (3a) [27, 28] und (1a) [29] erzielen. Mit den kommerziellen Schalterfarbstofflösungen Kodak 9740 und 9860 wurden in Neodymglaslasern Impulse bis herab zu 0.4 ps Halbwertsbreite [30] und Leistungen von mehreren Hundert MW erzeugt [31].

Diese geringen Halbwertsbreiten können auch mit den schnellsten z. Zt. verfügbaren Photozellen und Oszillographen nicht mehr gemessen werden. Es wurden deshalb Verfahren vorgeschlagen und zum Teil auch erfolgreich erprobt, die auf der Anwendung nichtlinearer optischer Effekte in gewissen Kristallen beruhen [33–36]. Alle diese Verfahren verlangen eine anspruchsvolle experimentelle Technik. Es war deshalb ein wesentlicher Fortschritt, als es gelang, mit der Zweiquanten-Absorption in organischen Farbstoffen die zeitliche Information sehr einfach in eine räumliche umzuwandeln und damit die zeitliche Halbwertsbreite der Impulse als räumliche Halbwertsbreite direkt meßbar zu machen [37]. Zunächst soll ein anschauliches Modell für die Zweiquanten-Absorption in organischen Farbstoffen gegeben werden.

- [27] M. E. Mack, IEEE-J. Quant. Electr. QE-4, 1015 (1968).
- [28] H. W. Mocker u. R. J. Collins, Appl. Physics Letters 7, 270 (1965).
- [29] H. J. Cirkel, unveröffentlichte Messungen.
- [30] E. B. Treacy, Physics Letters 28A, 34 (1968).
- [31] A. J. De Maria, H. A. Heynau, A. W. Penney jr. u. G. Wisner, IEEE-J. Quant. Electr. 3, 247 (1967).
- [32] F. P. Schäfer u. L. Ringwelski, unveröffentlichte Messungen.
- [33] J. A. Armstrong, Appl. Physics Letters 10, 16 (1967).
- [34] M. Maier, W. Kaiser u. J. A. Giordmaine, Physics Rev. Letters 17, 1275 (1966).
- [35] W. H. Glenn u. M. J. Brienza, Appl. Physics Letters 10, 221 (1967).
- [36] H. P. Weber, J. Appl. Physics 38, 2231 (1967).

### 3. Zweiquanten-Absorption in organischen Farbstoffen

Eine allgemeine quantenmechanische Theorie der Mehrquantenprozesse gibt es schon seit 1931 [38]. Jedoch scheint eine Anwendung dieser Theorie auf organische Farbstoffe nach dem augenblicklichen Stand der Quantenchemie aussichtslos; eine grobe Abschätzung kann bestenfalls die Größenordnung der Absorption angeben [39]. Dagegen gelingt es, die Absorption quantitativ in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten zu berechnen [40], wenn man von dem Postulat ausgeht, daß zwei gleichzeitig auf das Molekül auftreffende Lichtquanten der Wellenlänge  $\lambda_0$  von diesem ebenso absorbiert werden wie ein Lichtquant der Wellenlänge  $\lambda_0/2$ . Dabei ist festzulegen, was unter „gleichzeitig“ zu verstehen ist. Die Durchflugszeit der korpuskular gedachten Lichtquanten, wenn sie mit Lichtgeschwindigkeit  $c$  durch die  $\pi$ -Elektronenwolke des Moleküls mit der Dicke  $w$  und dem größten Querschnitt  $\sigma_{\max}$  fliegen, beträgt  $T = w/c$ . Treffen innerhalb dieser Zeit zwei Lichtquanten auf die von der  $\pi$ -Elektronenwolke des Moleküls bedeckte Fläche, so kann das als gleichzeitiges Auftreffen bezeichnet werden. Fallen nun  $n$  Lichtquanten/cm<sup>2</sup>·sec (Wellenlänge  $\lambda_0$ ) auf eine dünne Schicht Farbstofflösung der Dicke  $dl$ , so ist zunächst die stationäre Zahl der Moleküle  $m^*$ , deren  $\pi$ -Elektronenwolke gerade von einem Lichtquant durchsetzt wird, gegeben durch

$$m^* = (m/3) \sigma_{\max} nw/c \quad (5)$$

wobei der Faktor 1/3 von der Mitteilung der statistischen Orientierung der Moleküle herrührt.  $\sigma_{\max}$  läßt sich, wie bereits erwähnt, aus dem Absorptionsspektrum des Farbstoffs ermitteln:  $\sigma_{\max} = 3 \sigma$ .

Nun ist nach dem oben angeführten Postulat der Wirkungsquerschnitt  $\sigma_1$  eines jeden dieser  $m^*$  Moleküle für ein zweites Lichtquant der Wellenlänge  $\lambda_0$  ebenso groß wie der Wirkungsquerschnitt des Moleküls für die Absorption eines einzelnen Lichtquants der Wellenlänge  $\lambda_0/2$ . Damit wird die Abschwächung des Laserlichts in dieser Schicht

$$-dn = 2 \sigma_1 m^* n dl$$

Der Faktor 2 berücksichtigt die Tatsache, daß bei jedem Absorptionsakt zwei Lichtquanten verschwinden. Integration über die Länge  $L$  der Küvette ergibt das Absorptionsgesetz für die Zweiquanten-Absorption:

$$\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n} = \frac{2}{3} m^* \frac{w}{c} \sigma_{\max} \sigma_1 L$$

wobei  $n_1$  die Photonenstromdichte am hinteren Ende der Küvette ist. Selbst bei höchsten Bestrahlungsstärken ist die Absorption so schwach, daß man  $n \cdot n_1 \approx n^2$

- [37] J. A. Giordmaine, P. M. Rentzepis, S. L. Shapiro u. K. A. Wecht, Appl. Physics Letters 11, 216 (1967).
- [38] M. Göppert-Mayer, Ann. Physik 9, 273 (1931).
- [39] D. A. Kleinmann, Physic. Rev. 125, 87 (1962).
- [40] F. P. Schäfer u. W. Schmidt, IEEE-J. Quant. Electr. QE-2, 357 (1966).

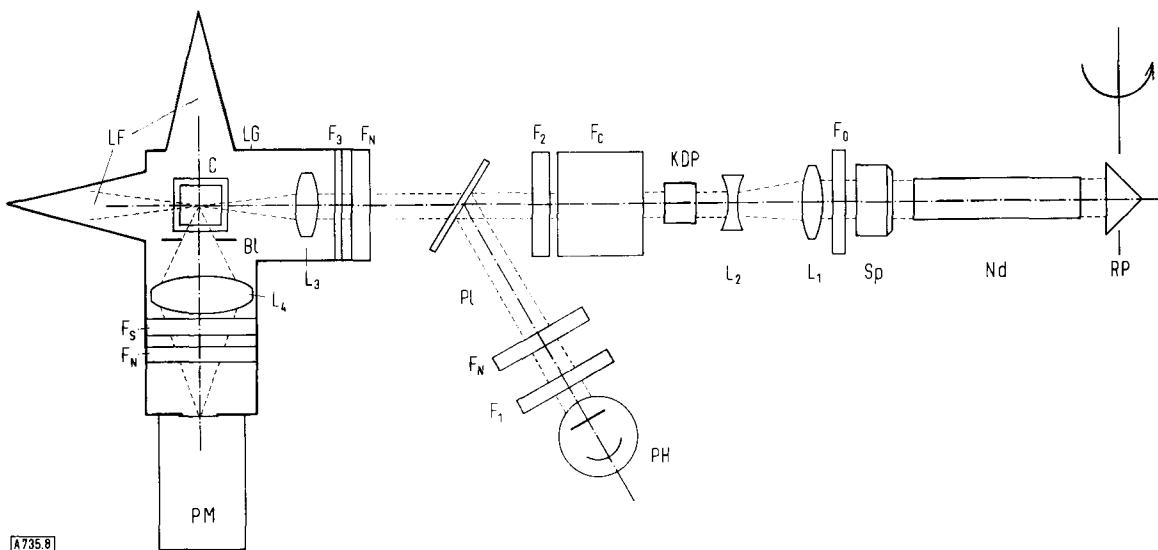


Abb. 8. Anordnung zur Messung der Zweiquanten-Absorption in Farbstofflösungen. Es bedeuten RP rotierendes Prisma, Nd Neodymglasserstab, Sp Laserspiegel,  $F_{0,1,2,3}$  Farbglasfilter,  $F_C$  Filter mit Kupfersulfatlösung,  $F_N$  Neutralgraufilter,  $F_g$  Interferenzfilter, Pl Glasplättchen, KDP Frequenzverdoppler-Kristall,  $L_{1,2,3,4}$  Linsen, PH Monitorphotozelle, PM Photovervielfacher, C Küvette mit Farbstofflösung, LG Lichtschutzgehäuse, LF Lichtfallen, Bl = Aperturblende (nach [40].)

setzen kann. Damit ergibt sich in guter Näherung, wenn man noch den Strahlquerschnitt  $F$  einführt, die Zahl  $m_{\text{abs}}$  der pro Zeiteinheit angeregten Moleküle und nach Multiplikation mit der Fluoreszenzquantenausbeute  $\eta$  die Zahl  $n_f$  der pro Zeiteinheit emittierten Fluoreszenzlichtquanten:

$$n_f = \eta \cdot m_{\text{abs}} = (2/3) \eta m (\text{w/c}) \sigma_{\text{max}} \sigma_1 F L n^2 \quad (6)$$

Wie aus Gl. (6) ersichtlich, ist  $n_f$  proportional dem Quadrat der Dichte  $n$  des anregenden Photonstroms. Ferner sollte sie proportional sein dem Produkt aus dem maximalen Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{\text{max}}$  und dem bei der Wellenlänge  $\lambda_0$  vorhandenen Querschnitt  $\sigma_1$ . Diese Relation wurde mit der in Abbildung 8 skizzierten Apparatur nachgeprüft.

Die aus dem Neodymglasser mit rotierendem Prisma austretenden Riesenimpulse wurden durch ein umgekehrtes galileisches Fernrohr geschickt, um den Strahlquerschnitt zu verkleinern und damit die Intensität zu erhöhen; die Riesenimpulse durchsetzen sodann einen Frequenzverdoppler-Kristall, in dem ein Teil des Neodymlaserlichts in Licht der halben Wellenlänge (532 nm) umgewandelt wurde. In den darauf folgenden Filtern konnte wahlweise entweder das Neodymlaserlicht oder das Licht der halben Wellenlänge ausgefiltert werden. Ein Teil des verbleibenden Lichtes wurde von einem Glasplättchen ausgespiegelt und auf eine Monitorphotozelle gegeben, die den Impulsverlauf des Lichts registriert. Der Hauptteil des Lichtes wurde dann durch eine Linse in eine Küvette mit Farbstofflösung fokussiert, die bei der halben Wellenlänge absorbiert. Ein Photovervielfacher registrierte das austretende Fluoreszenzlicht, das entweder vom Neodymlaserlicht bei 1064 nm durch Zweiquanten-Absorption angeregt wurde oder durch normale Absorption bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 532 nm.

Diese Anregung mit Licht der halben Wellenlänge lässt sich bei der durch die Monitorphotozelle gemessenen Intensität und dem bekannten Absorptionsspektrum des verwendeten Farbstoffs genau berechnen und kann damit zur Eichung der Fluoreszenz dienen, die durch Zweiquanten-Absorption angeregt wurde. Wegen der hohen Anregungsintensität und der niedrigen Fluoreszenzintensität mussten Streulicht und Staub sorgfältig vermieden werden.

Die gemessene Abhängigkeit der Fluoreszenzleistung  $n_f$  von der Anregungsleistung  $n$  für eine wäßrige Lösung von Rhodamin B [Farbstoff (10b)] ist in Abbildung 9 wiedergegeben. Die Steigung der Geraden bei Zweiquanten-Anregung beträgt  $2.05 \pm 0.1$ , bei Einquanten-Absorption  $0.98 \pm 0.03$  (doppelt logarithmische Darstellung).

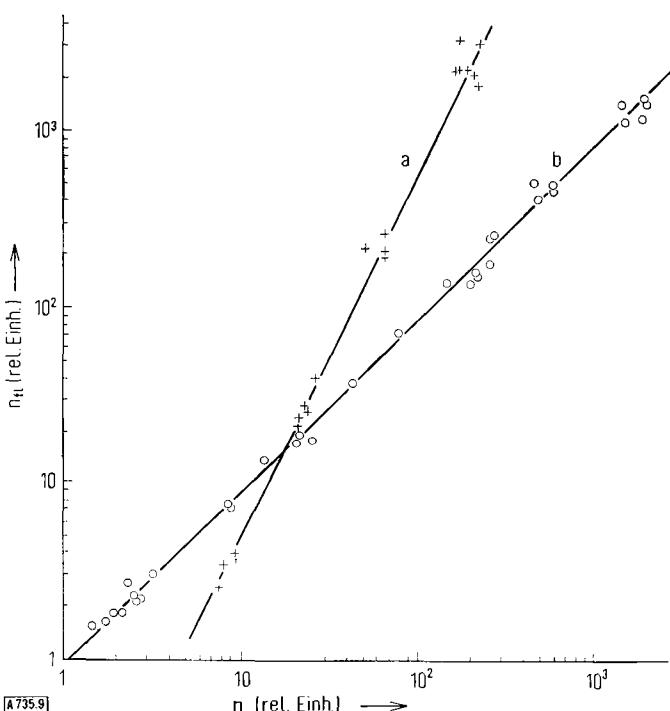


Abb. 9. Fluoreszenzleistung  $n_f$  als Funktion der Anregungsleistung  $n$  für eine wäßrige Lösung von Rhodamin B (10b), a) bei Zweiquanten-Anregung (1064 nm), b) bei Anregung durch Einquanten-Absorption (532 nm) (nach [40]).

Beim Nachprüfen der Abhängigkeit von  $n_f$  von  $\sigma_{\text{max}} \cdot \sigma_1$  ergibt sich eine größerenordnungsmäßige Übereinstimmung mit einer relativ großen Streuung. Die Betrachtung dieser Werte legte die Vermutung nahe,

daß als Durchfluszeit nicht  $w/c$ , sondern  $f \cdot w/c$  zu setzen ist, wobei  $f$  die Oszillatorenstärke der betreffenden Absorptionsbande bei Einquanten-Absorption ist. Die Oszillatorenstärke einer Bande ist allgemein ein Maß für das Mitschwingen der Elektronen im Feld der anregenden Lichtwelle. Verbessert man Gl. (6) zu Gl. (6a)

$$n_f = (2/3)\eta m f(w/c) \sigma_{\max} \sigma_1 F L n^2 \quad (6a)$$

und vergleicht die Meßergebnisse mit den nach Gl. (6a) berechneten Werten, so findet man nicht nur die geforderte lineare Abhängigkeit der Fluoreszenzleistung  $n_f$  von  $f \cdot \sigma_{\max} \cdot \sigma_1$  (Abb. 10), sondern auch eine aus-

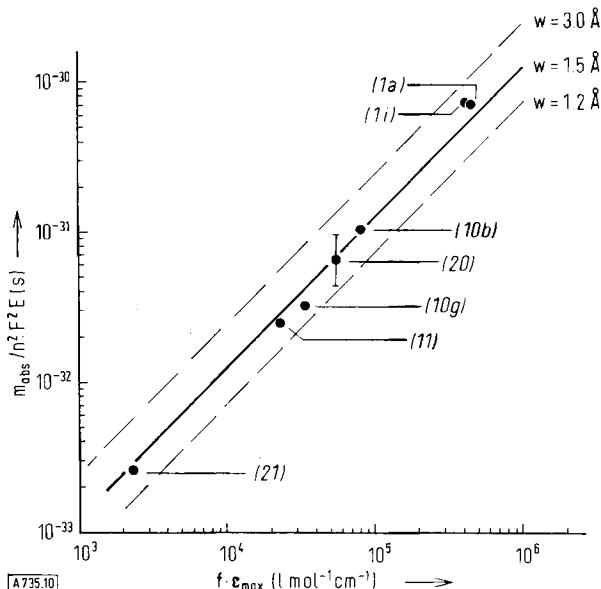
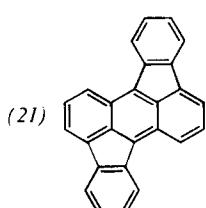
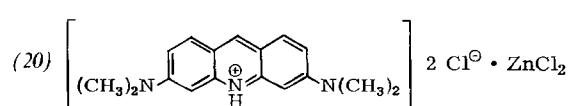


Abb. 10. Abhängigkeit des auf gleichen Photonenstrom  $n \cdot F$  des Anregungslichtes und gleiche Extinktion  $E$  der Lösung bezogenen Anteils an Zweiquanten-Absorption  $m_{\text{abs}}$  von  $f \cdot \epsilon_{\max}$  nach der Gleichung  $m_{\text{abs}}/n^2 F^2 E = 2.68 \cdot 10^{-38} \cdot f \cdot \epsilon_{\max}/F$

Der maximale Meßfehler ist beim Acridinorange-Dimeren (20) durch einen vertikalen Strich angedeutet (nach [9]).



gezeichnete Übereinstimmung mit den absoluten berechneten Werten, wenn man den einzigen noch freien Parameter  $w = 1.5 \text{ \AA}$  setzt. Dieser Wert entspricht ungefähr der Dicke der  $\pi$ -Elektronenwolke senkrecht zur Molekülebene.

Will man nun die durch Zweiquanten-Absorption angeregte Fluoreszenz zur Messung der Halbwertsbreite ultrakurzer Impulse benutzen, so läßt man, wie in Abbildung 11 skizziert, den Impulszug durch eine Kuvette C laufen, die am hinteren Ende verspiegelt ist

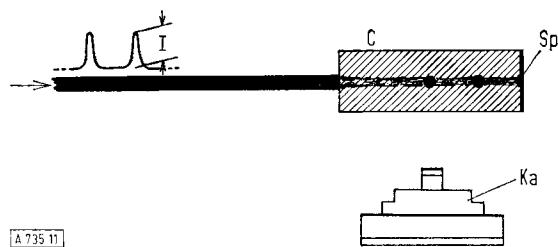


Abb. 11. Anordnung zur Messung der zeitlichen Halbwertsbreite ultra-kurzer Impulse mit Hilfe der Zweiquanten-Absorption. Erläuterung im Text.

(Sp) und den Strahl in sich selbst zurückführt. Es ist die von jedem einlaufenden Impuls mit der Spitzleistung  $I$  (die der Photonenstromdichte  $n$  proportional ist) erzeugte Fluoreszenz  $F_\rightarrow = \text{const.} \cdot I^2$ , die von jedem zurücklaufenden Impuls  $F_\leftarrow = \text{const.} \cdot I^2$ , also die von der Kamera Ka registrierte, aufsummierte Fluoreszenz

$$F_\rightarrow + F_\leftarrow = 2 \cdot \text{const.} I^2$$

Nur an den Stellen, an denen ein hin- und ein zurücklaufender Impuls zusammentreffen, ist die Fluoreszenzintensität  $F = \text{const.} (2I)^2$ , so daß sie hier doppelt so groß wie an den benachbarten Stellen ist. Die Breite dieser hellen Stellen dividiert durch die Lichtgeschwindigkeit in der Lösung ergibt dann direkt die zeitliche Halbwertsbreite der Impulse.

Zur Auswahl der Farbstoffe braucht man nur zu berücksichtigen, daß sie bei der Laserwellenlänge möglichst frei von jeder Absorption sind, bei der halben Wellenlänge eine starke Absorptionsbande haben und eine möglichst hohe Fluoreszenzquantenausbeute  $\eta$  aufweisen. So wird z.B. für Neodymglassaserimpulse allgemein eine Lösung von Rhodamin 6G [Farbstoff (10c)]<sup>[41]</sup> benutzt, für Rubinlaser z.B. 9,10-Diphenylanthracen in Benzol<sup>[42]</sup> oder 6-Acetylaminopyren-1,3,8-trisulfonsäure in Wasser<sup>[29]</sup> (ausführlichere Diskussion s.<sup>[43]</sup>).

#### 4. Farbstofflaser

Wie in Abschnitt 1 erläutert, gelingt es beim Bestrahlen von Farbstoffen mit einem Rubinriesenimpulslaser, einen erheblichen Teil der Moleküle in den ersten angeregten Singulettzustand zu überführen. Zunächst erfolgt spontane Fluoreszenz vom vibrationslosen Niveau des ersten angeregten Singulettzustandes in höhere Niveaus des elektronischen Grundzustandes, entsprechend einer größeren Wellenlänge als der des anregenden Lasers (vgl. Abb. 4b). Trifft eines dieser Fluoreszenzlichtquanten auf seinem Weg aus der Kuvette auf angeregte Moleküle, so wird es in diesen Molekülen die Aussendung weiterer Fluoreszenzlichtquanten induzieren und entsprechend verstärkt aus der Kuvette austreten. Stellt man die Kuvette in einen

[41] A. J. De Maria, W. H. Glenn u. M. J. Brienza (unveröffentlicht), zitiert in A. J. De Maria, Electronics 1968, 112.

[42] M. A. Duguay, S. L. Shapiro u. P. M. Rentzepis, Physic. Rev. Letters 19, 1014 (1967).

[43] A. J. De Maria, W. H. Glenn jr., M. J. Brienza u. M. E. Mack, Proc. IEEE 57, 2 (1969).

Laserresonator, dessen Spiegel stets einen Teil des aus der Küvette austretenden Lichtes wieder in diese zurückreflektieren, wo es weiter verstärkt wird, so kann sich dieser Vorgang zu einer Laseremission aufschaukeln, sobald die Gesamtverstärkung größer als 1 ist. Die Bedingung dafür, die „Schwellwertbedingung“, ergibt sich sofort, wenn man überlegt, daß die wesentliche Abschwächung durch die unvollkommene Reflexion an den Spiegeln des Resonators mit den Reflexionskoeffizienten  $R$  und durch die Reabsorption des Fluoreszenzlichtes der Wellenlänge  $\lambda$  im langwirksamen Ausläufer der Absorptionsbande des Farbstoffs um den Faktor  $e^{-\sigma_{abs}(\lambda)m_0L}$  erfolgt, die Verstärkung dagegen um den Faktor  $e^{+\sigma_{fl}(\lambda)m_1L}$ .

Darin ist  $L$  die Länge der Küvette und  $\sigma_{abs}$  der Wirkungsquerschnitt, den man (s.o.) aus dem Absorptionspektrum bei der Wellenlänge  $\lambda$  erhält, während sich der Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{fl}$  der stimulierten Fluoreszenzemission aus der Intensität der spontanen Fluoreszenz ergibt nach der Relation

$$\sigma_{fl} = \text{const.} \cdot \lambda^5 \cdot dI_{fl}/d\lambda$$

mit der Nebenbedingung  $\sigma_{fl,max} = \sigma_{abs,max}$ .  $dI_{fl}/d\lambda$  ist die spektrale Intensitätsverteilung der spontanen Fluoreszenz, wie sie üblicherweise in Fluoreszenz-Spektrophotometern registriert wird. Die Schwellwertbedingung ist somit

$$e^{-\sigma_{abs} \cdot m_0 \cdot L} \cdot R \cdot e^{+\sigma_{fl} \cdot m_1 \cdot L} \geq 1 \quad (7)$$

Nach Logarithmieren und Umformung erhält man mit  $m = m_0 + m_1$  daraus die übersichtlichere Form [44]

$$(\sigma_{fl} + \sigma_{abs}) (m_1/m) - \sigma_{abs} = S_L/m \quad (8)$$

$$\text{mit } S_L = \frac{1}{L} \ln \frac{1}{R}$$

In dieser Form enthält die Schwellwertbedingung auf der linken Seite nur spektroskopische Daten des Farbstoffs und als Parameter den Teil  $m_1/m$  an angeregten Molekülen, auf der rechten Seite dagegen die Daten des Laserresonators und die Konzentration der Farbstofflösung. Setzt man die Farbstoff- und Resonatordaten für einen speziellen Fall ein, so kann man für jede Wellenlänge den Teil  $m_1/m$  an Molekülen (und damit die benötigte Anregungsleistung) ausrechnen, die angeregt werden müssen, damit die Laseremission beginnt. Die Emission wird dann zuerst bei der Wellenlänge einsetzen, die den niedrigsten Wert für  $m_1/m$  und damit die geringste Pumpleistung benötigt. Diese Wellenlänge ist auch von der Konzentration abhängig, Gl. (8) zeigt, daß sich eine Erhöhung der Konzentration genauso auswirkt wie z.B. eine Verlängerung der Küvette.

Beim Cyaninfarbstoff (*1d*) ist die Konzentrationsabhängigkeit der Emissionswellenlänge aus den spektroskopischen Daten berechnet worden und mit dem Parameter  $S_L$  (s. o.) in Abbildung 12 dargestellt. Man

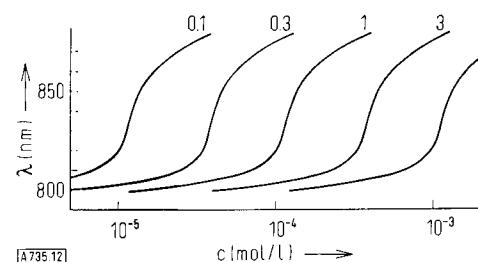


Abb. 12. Konzentrationsabhängigkeit der Laserwellenlänge für (*1d*) nach Gl. (8), aus Absorptions- und Fluoreszenzspektrum berechnet. Die Zahlen an den Kurven geben den Wert von  $S_L = \frac{1}{L} \cdot \ln \frac{1}{R}$  an.

erkennt, daß z.B.  $10^{-4}$  M Lösungen dieses Farbstoffs in einer Küvette der Länge  $L = 1$  cm und einer Verspiegelung mit aufgedampftem Silber (wobei einer der Spiegelbeläge so dünn ist, daß eine Transmission von einigen Prozent eine Auskopplung der Emission aus dem Laserresonator erlaubt) entsprechend einem Wert  $S_L \approx 0.3 \text{ cm}^{-1}$  bei  $\lambda = 875 \text{ nm}$  emittieren sollte, dagegen in einer unverspiegelten Küvette entsprechend  $S_L \approx 3 \text{ cm}^{-1}$  bei  $\lambda = 820 \text{ nm}$ .

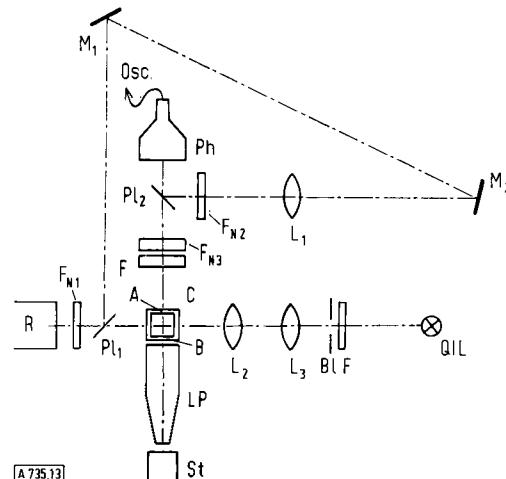


Abb. 13. Aufbau zur Untersuchung der stimulierten Fluoreszenzemission von Farbstofflösungen. Es bedeuten R Rubinlaser, C Kuvette mit Farbstofflösung, A,B Kuvettenfenster, durch die die stimulierte Fluoreszenz austritt. St Spektograph, LP Lichtleiter, Ph Photozähler, Pl<sub>1,2</sub> Gläspäckchen, M<sub>1,2</sub> Umlenkspiegel, F<sub>N1,2,3</sub> Neutralraumfilter, L<sub>1,2,3</sub> Linsen, Bl Aperturblende, QIL Quarz-Jod-Lampe, Osc. = Oszillator (nach [45]).

Zur experimentellen Nachprüfung diente die in Abbildung 13 skizzierte Apparatur [45]. Vom Rubinlaser wird die in der Kuvette befindliche Lösung angeregt. Mit Neutralraumglasfiltern kann die Anregungsleistung um einen definierten Faktor abgeschwächt werden. Ein Teil des anregenden Rubinlaserlichts wird als Referenzsignal durch eine Glasplatte ausgebündelt und läuft über einen Lichtumweg in die Photozelle. Das aus der Kuvette kommende — Fluoreszenzlicht fällt dagegen ohne Umweg durch ein Farbglasfilter, das Streulicht ausschaltet, und ein Neutralraumglasfilter (zur definierten Abschwächung) in die Photozelle. Ein Teil des Fluoreszenzlichts wird über einen Lichtleiter in den Spektrographen gegeben. Mit der geeichten Jod-Wolfram-Lampe kann über ein System von Linsen, Blenden und Interferenzfiltern die Fluoreszenz der Kuvette stationär in der gleichen Geometrie und spektralen Verteilung angeregt werden wie durch den Rubinlaser impulsäßig. Die Kuvette C bildet hier den Resonator, in dem die planparallelen Fenster A,B als Resonatorspiegel wirken, die einen Teil der Emission wieder in die Kuvette zurückreflektieren,

[44] F. P. Schäfer, Vortrag bei der International Quantum Electronics Conference, Miami 1968.

[45] J. Volze, Dissertation, Universität Marburg 1969.

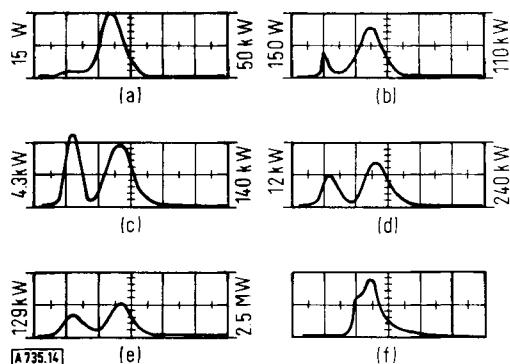


Abb. 14. Oszillogramme (nachgezeichnet), die in der Anordnung gemäß Abb. 13 aufgenommen wurden. Ablenkgeschwindigkeit: a) bis e): 10 ns/cm, b) bis f): 2 ns/cm; erster Impuls, Fluoreszenz, Spitzenleistung am linken Rand angegeben, zweiter Impuls, anregender Rubinlaser, Spitzenleistung am rechten Rand angegeben; 10<sup>-3</sup> M Lösung von (Id) in Methanol; f) Fluoreszenzimpuls gerade oberhalb der Laserschwelle, wie in b), jedoch mit 2 ns/cm Ablenkgeschwindigkeit (nach [46]).

wobei wegen der Reflexion an der Glas-Luft-Grenzfläche für die unverspiegelte Küvette  $R = 0.04$  zu setzen ist, während die Reflexion bei verspiegelten Küvetten durch die Dicke der aufgedampften Beläge in weiten Grenzen variiert werden kann (maximal etwa  $R = 0.95$ ).

Durch Auswertung der Oszillogramme erhält man die Leistung der Farbstoffemission in Abhängigkeit von der Anregungsleistung, in Abbildung 14 z.B. für den Farbstoff (Id) in 10<sup>-3</sup> M methanolischer Lösung in unverspiegelter Küvette<sup>[46]</sup>. Man erkennt, wie bei etwa 100 kW Anregungsleistung die Leistung der Farbstoffemission sprunghaft um mehrere Zehnerpotenzen steigt, wenn die Laserschwelle erreicht wird. Ebenso macht sich der Übergang von spontaner zu stimulierter Emission im Spektrum bemerkbar, wie in Abbildung 15 dargestellt, in der neben dem Absorp-

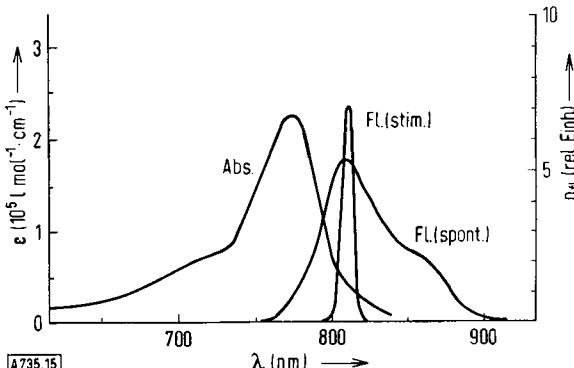


Abb. 15. Absorptionsspektrum sowie spontanes und stimuliertes Fluoreszenzspektrum für eine 10<sup>-4</sup> M Lösung von (Id) in Methanol in einer unverspiegelter 1-cm-Küvette (nach [45, 46]).

tionsspektrum des Farbstoffs (Id) das mit der kontinuierlichen Lichtquelle angeregte spontane Fluoreszenzspektrum und das mit einem Impuls des Riesenimpulslasers bei 5 MW Anregungsleistung aufgenommene Spektrum der stimulierten Fluoreszenzemission (für eine 10<sup>-4</sup> M Lösung) wiedergegeben ist.

Wiederholte man diese Versuche mit verschiedenen konzentrierten Lösungen, so findet man die in Abbildung 16 dargestellte Konzentrationsabhängigkeit, die recht gut mit der Erwartung übereinstimmt. Man

[46] F. P. Schäfer, W. Schmidt u. J. Volze, Appl. Physics Letters 9, 306 (1966).

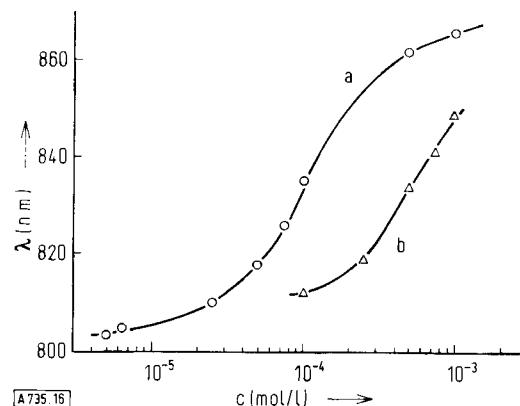


Abb. 16. Konzentrationsabhängigkeit der Laserwellenlänge von (Id) in methanolischer Lösung. Meßwerte der Wellenlänge des Emissionsmaximums a) für eine verspiegelte, b) für eine unverspiegelte Küvette (nach [46]).

kann das Diagramm von Abbildung 12 auch umrechnen in eine Abhängigkeit der Laserwellenlänge von der Länge der Küvette mit der Konzentration als Parameter und einem Reflexionskoeffizienten  $R = 0.98$ , wie er sich mit dielektrischen Spiegelbelägen leicht erreichen läßt. Abbildung 17 zeigt, daß man auch bei

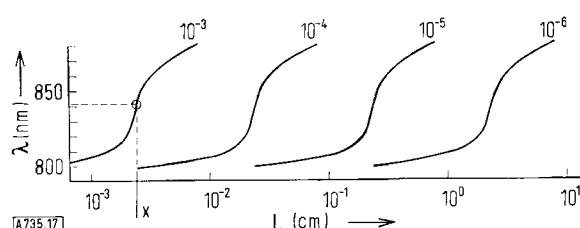


Abb. 17. Abhängigkeit der Laserwellenlänge  $\lambda$  von der Schichtdicke  $L$  bei einem Reflexionsfaktor der Laserspiegel  $R = 0.98$  für (Id) in Methanol. Die Zahlen an den Kurven geben die Konzentration (mol/l) an. x = 25-μm-Küvette.

Schichtdicken von nur wenigen Wellenlängen noch Laseremission bekommen sollte.

Diese Voraussage ließ sich experimentell dadurch bestätigen (Abb. 18), daß man die Farbstofflösung zwischen zwei aufeinandergelegten Spiegelplatten hielt,

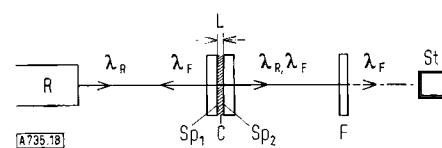


Abb. 18. Dünnschichtlaser-Anordnung. Es bedeuten Sp<sub>1,2</sub> Spiegelbeläge, C Küvette mit Farbstofflösung, F Farbfilterglas (zur Absorption des Rubinlaserlichts), St Spektrograph, R Rubinlaser,  $\lambda_R$ ,  $\lambda_F$  Wellenlänge der Rubin- bzw. Farbstofflaseremission (nach [45]).

deren Abstand durch Folienstückchen definiert wurde. Die Spiegelplatten waren mit dielektrischen Vielfachschichten versehen, die bei der Rubinwellenlänge nur einige Prozent Reflexion, bei Wellenlängen oberhalb 750 nm dagegen eine Reflexion von mehr als 98 % aufwiesen. Dadurch konnte die Anregung mit Rubinlaserimpulsen durch einen Spiegelbelag hindurch erfolgen. Die Emission wurde mit Photozelle und Spektrograph registriert.

In Abbildung 19 sind Densitometerkurven für einige Schichtdicken wiedergegeben. Man erkennt scharfe,

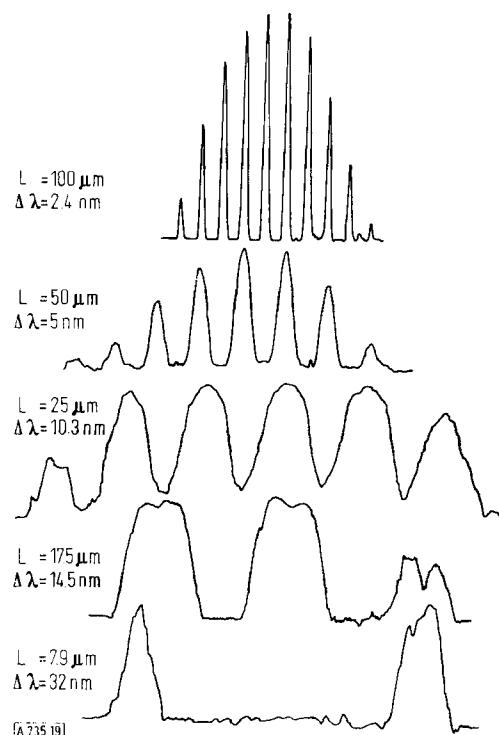


Abb. 19. Densitometerkurven der Emission des Dünnenschichtlasers nach Abb. 18 mit dem Farbstoff (1d). L ist die Schichtdicke der Farbstofflösung und  $\Delta\lambda$  der Abstand zweier benachbarter Maxima im Spektrum (nach [45]).

äquidistante Maxima. Der Abstand der Maxima läßt sich leicht aus der Dicke der Folienstücke und dem Brechungsindex berechnen, wenn man bedenkt, daß die hin- und herlaufenden Lichtwellen im Resonator sich nur dann zu stehenden Wellen überlagern können, wenn die Länge des Resonators gleich einem ganzen Vielfachen der halben Wellenlänge ist. Damit wird  $p \cdot \lambda/2 = n_B \cdot L$ , wobei  $p = 1, 2, 3, \dots$ ,  $\lambda$  die Wellenlänge der Laseremission in Luft und  $n_B$  der Brechungsindex der Lösung bei dieser Wellenlänge ist. Für den Abstand  $\Delta\lambda$  der Maxima im Spektrum ergibt sich dann  $\Delta\lambda = \lambda^2/2 n_B L$ .

Für Dicken von einigen  $\mu\text{m}$  liegen nur noch zwei Maxima innerhalb der Fluoreszenzbandbreite, für eine Dicke von ungefähr  $3 \mu\text{m}$  (in Abb. 19 nicht eingezeichnet) sogar nur noch eine einzige mögliche Emissionswellenlänge, deren Lage innerhalb der Fluoreszenzbande des Farbstoffs durch mehr oder minder starkes Zusammenpressen der Folienstückchen beliebig verschoben werden konnte. Die obigen Relationen gelten für Laseremission senkrecht zur Spiegeloberfläche. Auf die Emission unter anderen Richtungen wird in [45] näher eingegangen.

Mit Rubinlasern lassen sich sehr viele Farbstoffe – meistens Cyanine [46, 51, 52] – anregen, die Laseremission zwischen etwa 710 und 1300 nm ergeben. Es wurden z. B. 19 Cyaninfarbstoffe angegeben, mit denen dieser Wellenlängenbereich lückenlos überstrichen werden konnte [47]. Auch mit Neodymglasslasern lassen sich einige Cyaninfarbstoffe, die bei  $1.06 \mu\text{m}$  noch

[47] Y. Miyazoe u. M. Maeda, Appl. Physics Letters 12, 206 (1968).

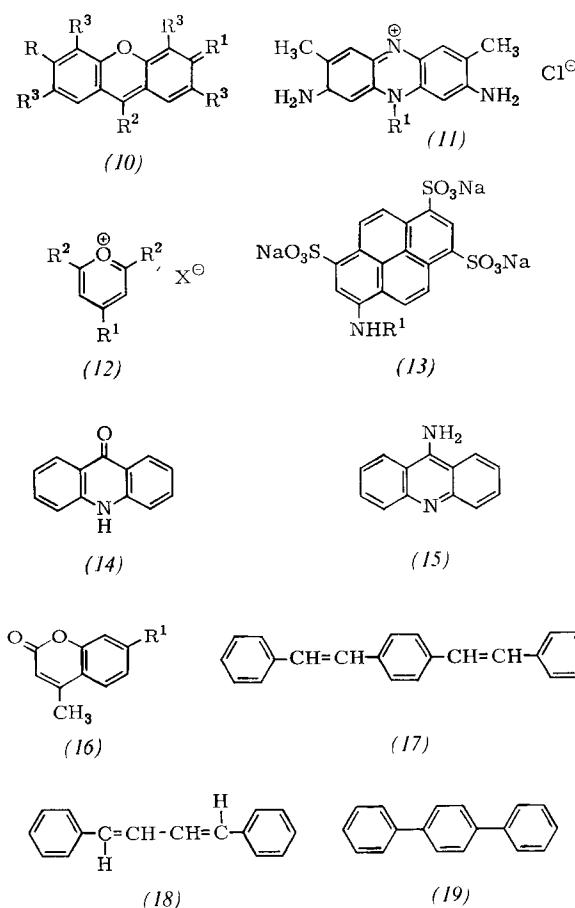
[48] L. D. Derkacheva, A. I. Krymova, V. I. Malyshev u. A. S. Markin, JETP Letters 7, 362 (1968).

[49] P. Varga, P. G. Krynnov, V. F. Kupriskov u. Yu. V. Senatskii, JETP Letters 8, 307 (1968).

[50] P. P. Sorokin u. J. R. Lankard, IBM J. Res. Developm. 10, 162 (1966).

ausreichend absorbieren, zur Laseremission anregen [48, 49]. Weitere Farbstoffe, die mit dem Rubinlaser angeregt werden können, sind die Phthalocyanine, an denen Farbstofflaseremission zuerst beobachtet wurde [50], sowie Methylenblau (in Schwefelsäure gelöst) [53]; jedoch ist die Auswahl dadurch stark eingeschränkt, daß die direkte Anregung der Farbstoffe mit Rubinlasern nur im langwelligsten Roten gelingt.

Die Zahl geeigneter Farbstoffe wird außerordentlich erhöht, wenn man z. B. in einem Ammonium-dihydrogenphosphatkristall einen Teil des vom Rubin- oder Neodymglasslaser emittierten Lichts in Licht der halben Wellenlänge umwandelt und dieses zur Anregung benutzt [54]. Darauf beruht eine einfache Methode zur visuellen Beobachtung der Laseremission: Man läßt das Anregungslicht in eine teilweise verspiegelte Küvette mit Farbstofflösung eintreten, und fängt den senkrecht zu den verspiegelten Flächen austretenden scharf gebündelten Farbstofflaserstrahl auf einem Schirm auf. Ein Teil des frequenzverdoppelten Neodymlaserlichts kann in einem weiteren Kristall in Licht der Wellenlänge 266 nm umgewandelt werden. Diese Wellenlänge ermöglicht eine erhebliche Zu-



[51] M. L. Spaeth u. D. P. Bortfeld, Appl. Physics Letters 9, 179 (1966).

[52] P. P. Sorokin, W. H. Culver, E. C. Hammond u. J. R. Lankard, IBM-J. Res. Developm. 10, 428 (1966).

[52a] P. P. Sorokin, J. R. Lankard, E. C. Hammond u. V. L. Moruzzi, IBM-J. Res. Developm. 11, 130 (1967).

[53] B. I. Stepanov, A. N. Rubinov u. V. A. Mostornikov, ZhETF Pis'ma 5, 144 (1967).

[54] F. P. Schäfer, W. Schmidt u. K. Marth, Physics Letters 24A, 280 (1967).

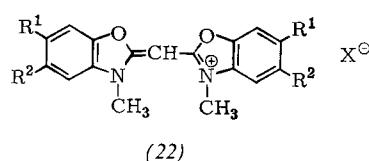
Tabelle 2. Laserfarbstoffe. (10a) ist Fluorescein-Natrium, (10b) ist Rhodamin B, (10c) ist Rhodamin 6 G, (10g) ist Eosin, (12) sind Pyrylium- und (13) Pyriderivate.

Verb.	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Lösungsmittel	λ (nm) der Anregung	λ (nm) des Farbstofflasers	Lit.
(1a)	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—(CH=CH) <sub>2</sub> —	J	CH <sub>3</sub> OH, Aceton u.a.	694	710—735	[46, 47]
(1d)	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—(CH=CH) <sub>3</sub> —	Br	CH <sub>3</sub> OH; DMSO u.a.	694	798—870	[46, 47, 52, 52a, 72]
(1g)	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,3; 7,9-Bis(neopentenylen)- decapentaenyl	J	CH <sub>3</sub> OH C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	694 1064	≈ 1100 1093	[56] [48]
(1i)	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—(CH=CH) <sub>2</sub> —	J	CH <sub>3</sub> OH	532	658	[54]
(2e)		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—(CH=CH) <sub>2</sub> —	J	Glycerin	694	750—790	[51]
(3a)		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—CH=CH—	J	Glycerin	694	745	[51]
(3b)		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—CH=C(NO <sub>2</sub> )—CH=CH—	BF <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH Aceton	694 694	796 814	[46] [46]
(3d)		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—(CH=CH) <sub>3</sub> —	J	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N Aceton	694	821	[46]
(5a)			—Al(Cl)—			694		
(10a)	NaO	O	o-NaOOCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	R <sup>3</sup> =H	CH <sub>3</sub> OH, H <sub>2</sub> O	532, 347 [*]	527—556	[54, 52a]
(10b)	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	N <sup>⊕</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	o-HOOCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	R <sup>3</sup> =H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	347 [*]	597—628	[54]
(10c)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> HN	N <sup>⊕</sup> HC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	o-H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> OOCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	R <sup>3</sup> =H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, CH <sub>3</sub> OH	347 [*]	567—610	[52a, 60, 61, 68, 70, 75]
(10d)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	N <sup>⊕</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	R <sup>3</sup> =H	CH <sub>3</sub> OH	532 [*]	575—618	[60, 73, 57]
(10e)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	N <sup>⊕</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H	R <sup>3</sup> =H	CH <sub>3</sub> OH	532 [*]	575—618	[60, 73, 57]
(10f)	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	N <sup>⊕</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H	R <sup>3</sup> =H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	347 [*]	600—630	[52a, 58]
(10g)	NaO	O	o-NaOOCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	R <sup>3</sup> =Br	CH <sub>3</sub> OH/ NaOH, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	347, 532	553—557	[52a, 60]
(11)		o-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>			CH <sub>3</sub> OH	532	621—625	[60]
(12a)		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	BF <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	347	485	[60]
(12b)		p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	347	492	[60]
(12c)		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	BF <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	347 [*]	566—573	[44, 60]
(13a)		CH <sub>3</sub> CO			H <sub>2</sub> O	347 [*]	441—453	[56, 54, 60]
(13b)		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			NaOH	347 [*]	566—574	[56, 60]
(14)					H <sub>2</sub> O	347 [*]	547—554	[56, 60]
(15)					C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	347 [*]	432—435	[52a, 60]
(16a)		OH			CH <sub>3</sub> OH	[*]	449—453	[60]
(16b)		N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>			H <sub>2</sub> O/NaOH	[*]	450—470	[59]
(17)					C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	[*]	blau	[74]
(18)					C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	353	411—417	[55]
(19)					C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	353	383	[55]
					C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	266	341	[55]

[\*] Anregung mit Blitzlampe.

nahme der Zahl der Farbstoffe, die zur Laseremission angeregt werden können [55]. Insbesondere lassen sich auf diese Art viele der in der Kerntechnik verwendeten Szintillatorfarbstoffe zur Farbstofflaseremission anregen. Dabei erhält man Laser auch im Ultravioletten bis herab zu 341 nm (*p*-Terphenyl in Cyclohexan). Eine Auswahl ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Es stellt sich jedoch heraus, daß einige Farbstoffe mit Fluoreszenzquantenausbeuten nahe 1 selbst mit hohen Anregungsleistungen keine Farbstofflaseremission zeigen. Beispiele hierfür sind Perylen in Benzol oder Cyclohexan sowie einige Cyanine der allgemeinen Formel (22) in Methanol oder Wasser als Lösungsmittel [56]. Diese Tatsache läßt sich verstehen, wenn



man annimmt, daß in diesen Farbstoffen ebenfalls eine Absorption aus dem ersten angeregten Singulettzustand in höhere Singulettzustände bei der Wellen-

[55] G. A. Abakumov, A. P. Simonov, V. V. Fadeev, L. A. Khari-tonov u. R. V. Khokhlov, JETP Letters 9, 9 (1969)

[56] W. Schmidt u. F. P. Schäfer, unveröffentlichte Messungen.

länge auftritt, bei der die Laseremission des Farbstoffs ohne diese Emission erscheinen würde. Die Triplett-Triplett-Absorption dürfte in diesen Fällen eine untergeordnete Rolle spielen, da wegen der hohen Quantenausbeute des Farbstoffs innerhalb der nur wenige Nanosekunden währenden Anstiegszeit des anregenden Lichtimpulses nur ein sehr geringer Teil der angeregten Moleküle in den Triplettzustand übergehen kann.

Der Einfluß der Triplett-Triplett-Absorption macht sich dagegen stark bemerkbar, wenn man Pumplichtquellen mit langsamem Anstieg benutzt. Verwendet man z. B. zur Anregung eines Farbstofflasers mit Farbstoff (1d) statt eines Riesenimpulslasers (Anstiegszeit etwa 8 ns) einen Rubinlaser im Normalimpulsbetrieb (Anstiegszeit etwa 150—500 ns), so erhält man selbst dann keine Emission, wenn die Anregungsleistung um einen Faktor 30 höher liegt als die mit Riesenimpulsen gemessene Schwelleistung [57].

Da die Lebensdauer des angeregten Zustands dieses Farbstoffs  $\tau = 2$  ns [46] und seine Quantenausbeute  $\eta = 0.65^{[*]}$  beträgt, geht ein sehr erheblicher Teil der angeregten Moleküle innerhalb der gegen die Lebens-

[57] W. Schmidt u. F. P. Schäfer, Z. Naturforsch. 22a, 1563 (1967).

[\*] Aus der Lebensdauer und der integrierten Absorption abgeschätzt.

dauer langen Anstiegszeit in den Triplettzustand über, in dem sie in flüssiger Lösung größtenteils eine Mikrosekunde verweilen können. Die damit verbundene Entleerung des Grundzustands und angeregten Singulettzustands genügt unter Umständen schon, um wegen der geringeren Verstärkung eine Laseremission unmöglich zu machen. Bei sehr vielen Molekülen dürfte die Erhöhung der Verluste durch die Triplett-Triplett-Absorption einen noch stärkeren Einfluß haben.

In Abbildung 20 ist für eine Konzentration von  $10^{-4}$  mol/l und eine Lebensdauer von 1 ns die zeitliche Änderung der Besetzungszahlen  $m_1$  für verschiedene

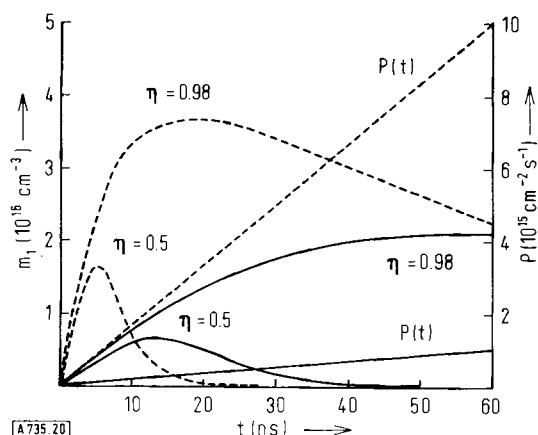


Abb. 20. Zeitlicher Verlauf der Besetzungszahlen im ersten angeregten Singulettzustand  $m_1(t)$  (linker Maßstab) für verschiedene zeitlichen Verläufe der Pumpleistung  $P(t)$  (rechter Maßstab) und verschiedene Quantenausbeuten  $\eta$ .

Gestrichelt: schnell ansteigende Pumpleistung;  
ausgezogen: langsam ansteigende Pumpleistung (nach [57]).

Fluoreszenzquantenausbeuten und Anstiegsgeschwindigkeiten der Anregungsleistung wiedergegeben. Zur Vereinfachung ist dabei angenommen, daß die strahlungslose Desaktivierung ausschließlich über das unterste Triplett niveau erfolgt und die Lebensdauer dieses Zustands sehr groß gegenüber der Lebensdauer  $\tau$  des angeregten Singulettzustands ist. Man sieht, wie die Besetzungszahl des ersten angeregten Singulettzustands ein Maximum durchläuft, das für gleiche Quantenausbeuten  $\eta$  für die schneller ansteigende Pumpleistung  $P$  den größeren Wert annimmt.

Will man nun einen Farbstofflaser mit einer Blitzlampe pumpen, so hat man darauf zu achten, daß ihre Impulse möglichst schnell ansteigen und daß die Farbstoffe möglichst hohe Fluoreszenzquantenausbeuten und möglichst niedrige Triplett-Triplett-Absorption im Laserwellenlängenbereich zeigen. Mit entsprechenden Blitzlampen konnten zahlreiche Farbstoffe zur Laseremission angeregt werden (s. Tabelle 2) [57–59].

Nach dem in Abbildung 20 dargestellten, unter vereinfachten Annahmen berechneten zeitlichen Verlauf der Laseremission bei langsam ansteigender Pumpleistung ist zu erwarten, daß bei den meisten Farb-

[58] P. P. Sorokin, J. R. Lankard, V. L. Moruzzi u. E. C. Hammon, J. chem. Physics 48, 4726 (1968).

[59] B. B. Snavely, O. G. Peterson u. R. F. Reithel, Appl. Physics Letters 11, 275 (1967).

stoffen die Laseremission nach kurzer Zeit schon wieder aufhört, auch wenn die Pumplichtleistung noch weiter zunimmt.

In Abbildung 21 ist ein solches Verhalten am Beispiel des Trinatrium-6-acetylaminopyren-1,3,8-trisulfonats (13a) in  $10^{-3}$  M wäßriger Lösung dargestellt [60]. Die

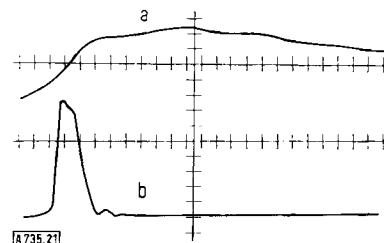


Abb. 21. Oszillogramm (nachgezeichnet) von a) Pumplichtimpuls und b) Farbstofflaserimpuls für eine  $10^{-3}$  M wäßrige Lösung von Trinatrium-6-acetylaminopyren-1,3,8-trisulfonat (13a), Ablenkgeschwindigkeit 100 ns/cm (nach [60]).

Laseremission dauert nur 100 ns, während die Pumplichtquelle länger als 1  $\mu$ s eine über dem Schwellwert liegende Leistung aufweist.

Nach Abbildung 21 scheint eine kontinuierliche Farbstofflaserausbeute unmöglich zu sein. Um sie dennoch zu erzielen, muß man die Relaxationszeit der Moleküle vom Triplett- zum Grundzustand soweit herabsetzen, daß die Entvölkerung des Grundzustands und die Erhöhung der Absorption bei der Laserwellenlänge durch die Triplett-Triplett-Absorption unbedeutend werden. Dies ließ sich in Lösungen von Rhodamin 6G (10c) in Methanol durch Sättigung mit Luftsauerstoff erreichen [61]. (Bekanntlich erniedrigt Sauerstoff stark die Lebensdauer von Triplettzuständen.)

Es läßt sich abschätzen, daß in einer mit Luftsauerstoff gesättigten Lösung die Lebensdauer  $\tau_T$  des Triplettzustands von Rhodamin 6G höchstens etwa 0.2  $\mu$ s betragen sollte. Damit ergibt sich eine geringe stationäre Konzentration von Molekülen im Triplettzustand und, wie das Oszillogramm in Abbildung 22

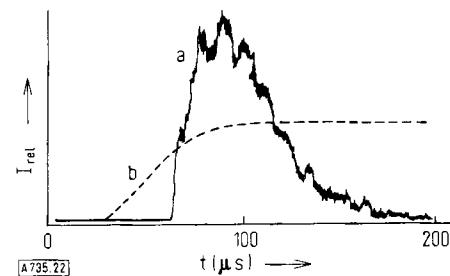


Abb. 22. Oszillogramm (nachgezeichnet) a) der Farbstofflaserausbeute  $I_{rel}$  einer luftgesättigten  $5 \cdot 10^{-5}$  M Lösung von Rhodamin 6G (10c) in Methanol. Zum Vergleich b) ist der (mit größerer Empfindlichkeit registrierte) zeitliche Verlauf des Pumplichtimpulses eingezeichnet (nach [61]).

zeigt, die Möglichkeit, in einem geeigneten Laserresonator auch bei langsam ansteigender Anregungsleistung während einer gegenüber  $\tau_T$  langen Zeit Laseremission zu bekommen.

[60] K. Marth, Diplomarbeit, Universität Marburg 1967.

[61] B. B. Snavely u. F. P. Schäfer, Physics Letters 28A, 728 (1969).

Nach Durchleiten von Stickstoff durch die methanolische Lösung war keine Laseremission zu beobachten, ebensowenig wie bei Verwendung von 96-proz. Äthanol, das Sauerstoff nur etwa halb so gut wie Methanol löst. Damit ist gezeigt, daß zumindest bei Rhodamin 6 G die Ansammlung der Moleküle im Triplettzustand nicht so groß ist, daß eine kontinuierliche Emission verhindert wird. Daß die Laseremission in Abbildung 22 nach ca. 150  $\mu$ s bereits aufhört, während die Anregungsleistung noch zeitlich konstant war, ist wahrscheinlich auf thermische und akustische Störungen des Laserresonators durch die Anregungslichtquelle zurückzuführen und dürfte kein prinzipielles Hindernis darstellen, sondern durch bessere technische Lösungen zu überwinden sein. Es ist zu hoffen, daß mit geeigneten kontinuierlichen Anregungslichtquellen auch eine kontinuierliche Farbstofflaseremission zu erzielen sein wird.

Eine erhebliche Erweiterung der Möglichkeiten des Farbstofflasers ergibt sich beim Arbeiten mit Verbindungen, die sich erst im angeregten Zustand bilden<sup>[44]</sup>. Drei Beispiele dafür sind in den Abbildungen 23–26 gezeigt.

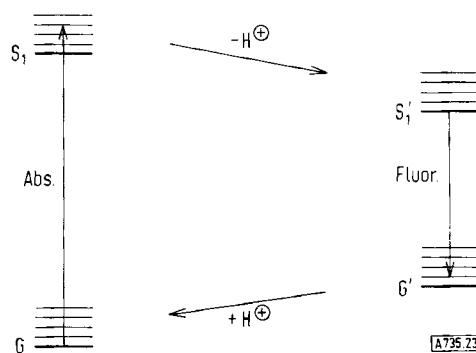
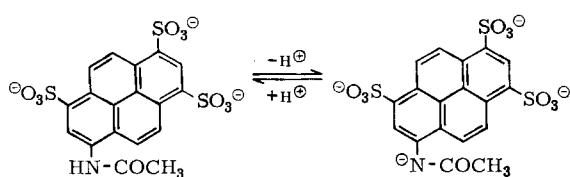


Abb. 23. Termschema für Absorption und Fluoreszenz von 6-Acetylaminopyren-1,3,8-trisulfonat in alkalischer Lösung.

Bekanntlich ist 6-Acetylaminopyren-1,3,8-trisulfonat im angeregten Zustand eine wesentlich stärkere Säure als im Grundzustand<sup>[62]</sup>. In alkalischer Lösung dissoziert das Tri-anion nach Übergang in den angeregten Zustand, und die



Fluoreszenz des Tetraanions überwiegt. Dementsprechend bekommt man eine längerwellige Farbstofflaseremission, wobei die Schwelleistung stark erniedrigt ist, wie aus Abbildung 24 zu ersehen ist, die unter den gleichen Bedingungen wie Abbildung 21, jedoch in alkalischer Lösung, aufgenommen ist. Durch den größeren Abstand zwischen Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum ergeben sich geringere Verluste; überdies wird durch die schnelle Rekombination des Anions im Grundzustand das untere Laserniveau dauernd entleert.

Ebenso ergab sich beim Pyryliumsalz (12c) eine bedeutende Erniedrigung der Schwelleistung und eine Verschiebung der Laserwellenlänge um etwa 10 nm, wenn man eine kleine Menge Dimethylanilin zusetzte, was offenbar auf der Bildung

[62] A. Weller, Z. physik. Chem. NF 18, 163 (1958).

[63] H. Knibbe, D. Rehm u. A. Weller, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 72, 257 (1968).

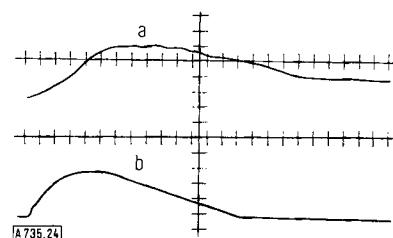


Abb. 24. Oszillogramme wie in Abb. 21, jedoch in alkalischer Lösung.

eines Charge-transfer-Komplexes im angeregten Zustand beruht (Abb. 25), die von anderen Systemen her bekannt ist<sup>[63]</sup>.

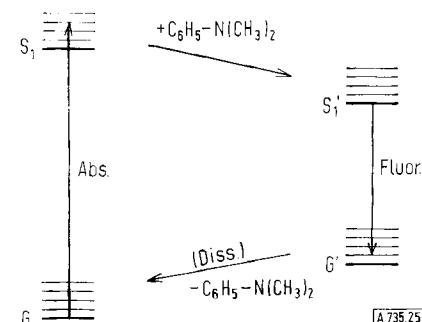


Abb. 25. Termschema für Absorption und Fluoreszenz einer Lösung von 2,6-Bis(*p*-methoxyphenyl)-4-phenylpyrylium-tetrafluoroborat (12c) in Methanol/Dimethylanilin.

Bei *p*-Dimethylaminonitrostilben handelt es sich nicht um eine eigentliche Reaktion im angeregten Zustand, sondern um eine Änderung des Solvationszustandes des Moleküls, das im angeregten Zustand ein anderes Dipolmoment als im Grundzustand hat<sup>[64]</sup>. Hier nimmt die Schwelleistung ab, wenn man von Benzol/Cyclohexan zum stärker polaren Essigester als Lösungsmittel übergeht (Abb. 26).

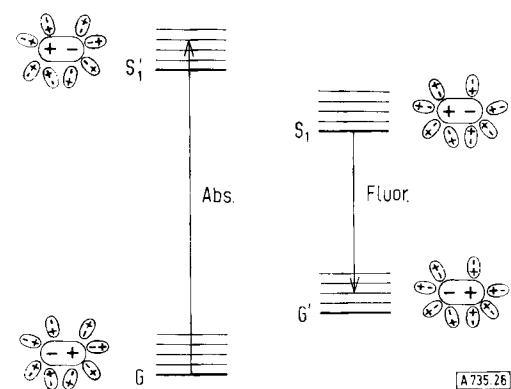


Abb. 26. Termschema für Adsorption und Fluoreszenz von *p*-Dimethylaminonitrostilben in einem polaren Lösungsmittel.

Wie bereits erwähnt, kann die Wellenlänge, bei der die Farbstofflaseremission zuerst einsetzt, durch Konzentration und Küvettenlänge sowie Reflexions- und sonstige Verluste für jeden Farbstoff innerhalb der Fluoreszenzbande beliebig eingestellt werden. Wenn sich während der Anregung die Verluste ändern, wie das insbesondere bei blitzlampengepumpten Farbstofflasern der Fall ist, bei denen z. B. die Triplett-Triplett-Absorption während der Anregung zunimmt, ändert sich auch die Laserwellenlänge während des Impuls-

[64] E. Lippert, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 962 (1957).

ses<sup>[65-67]</sup>. Für viele Anwendungsfälle ist es jedoch unbedingt erforderlich, daß die Laserwellenlänge einen eingestellten Wert beibehält, und überdies, daß die spektrale Bandbreite der Emission möglichst gering ist. Beides läßt sich erreichen, wenn man dispergierte Elemente in den Laserresonator einführt.

Am einfachsten ist es, einen Spiegel des Resonators durch ein Reflexionsgitter zu ersetzen<sup>[68]</sup> (Abb. 27).

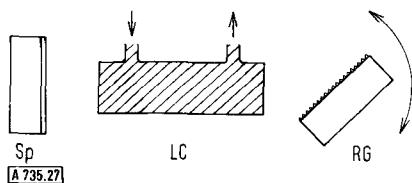


Abb. 27. Aufbau eines abstimmbaren Farbstofflasers. Es bedeuten Sp Laserspiegel, LC Laserküvette, RG Reflexionsgitter. Der gekrümmte Doppelpfeil gibt die Schwenkrichtung des Gitters zur Wellenlängeneinstellung an. [A 735.27]

Durch Drehen des Gitters um eine zu den Gitterfurchen parallele Achse läßt sich dann für jeweils einen engen Wellenlängenbereich eine hohe Reflexion erreichen, während der Reflexionskoeffizient für dicht danebenliegende Bereiche so abnimmt, daß die Laserschwelle nicht erreicht wird.

In Abbildung 28 ist die Laserausgangsleistung gegen die mit dem Gitterwinkel eingestellte Wellenlänge für

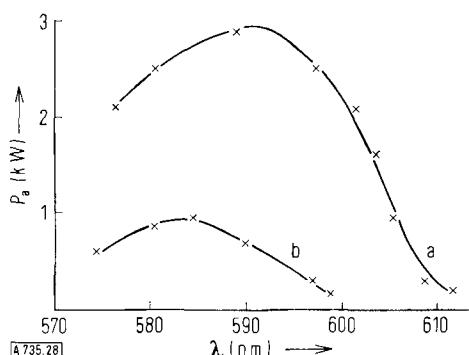


Abb. 28. Ausgangsleistung  $P_a$  eines abstimmbaren Farbstofflasers nach Abb. 27 mit  $10^{-4}$  M methanolischer Lösung von Rhodamin 6G (10c) und einem Gitter mit 610 Linien/mm, a) in der ersten, b) in der zweiten Ordnung (nach [60]).

- [65] M. Bass, T. F. Deutsch u. M. J. Weber, Appl. Physics Letters 13, 120 (1968).
- [66] H. Furumoto u. H. Cecon, Appl. Physics Letters 13, 335 (1968).
- [67] G. I. Farmer, B. G. Huth, L. M. Taylor u. M. R. Kagan, Appl. Physics Letters 12, 136 (1968).
- [68] B. H. Soffer u. B. B. McFarland, Appl. Physics Letters 10, 266 (1967).

ein Gitter von 610 Linien pro mm und einen Laser mit Rhodamin 6G (10c) aufgetragen, wobei die spektrale Bandbreite bei Benutzung des Gitters in der ersten Ordnung etwa 2 nm, in der zweiten Ordnung etwa 0.4 nm betrug<sup>[60]</sup>. Durch Einfügen von einem oder mehreren Fabry-Perot-Filtren in den Resonator läßt sich dieser Wellenlängenbereich noch sehr viel weiter einengen, ohne daß die Laserausgangsleistung wesentlich herabgesetzt wird. Mit einem genau auf die Natrium-Resonanzlinie (589.6 nm) abgestimmten Farbstofflaser, der eine Bandbreite von 1.5 Å aufwies<sup>[\*]</sup>, konnte kürzlich die Natriumkonzentration in der Ionosphäre bis etwa 100 km Höhe gemessen werden<sup>[70]</sup>.

Die photochemische Stabilität von Farbstoffen in blitzlampengepumpten Farbstofflasern ist wenig untersucht worden. Ein Hinweis ergibt sich daraus, daß ein solcher Laser mit einer Folgefrequenz von 30 Hz mehrere Stunden mit einigen Litern einer Rhodamin-6G-Lösung betrieben werden konnte<sup>[71]</sup>. Die zu erwartende technische Weiterentwicklung der Farbstofflaser dürfte auch neue Impulse zur eingehenderen Untersuchung der Photochemie der Laserfarbstoffe liefern.

*Die in diesem Aufsatz erwähnten Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe wurden vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft großzügig unterstützt. Ferner stellten viele Kollegen und Firmen der chemischen Industrie Farbstoffe zur Verfügung, insbesondere die Firmen Geigy AG, Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Farbenfabriken Bayer sowie Farbwerke Hoechst. Ihnen allen sei auch an dieser Stelle gedankt.*

Eingegangen am 18. August 1969 [A 735]

[\*] In einer verbesserten Ausführung dieses Lasers konnte die Bandbreite sogar auf 0.05 Å herabgedrückt werden [69].

[69] M. R. Bowman, A. J. Gibson u. M. C. Sandford, Vortrag auf der Joint Conference on Lasers and Opto-Electronics, Southampton 1969.

[70] M. R. Bowman, A. J. Gibson u. M. C. W. Sandford, Nature (London) 221, 456 (1969).

[71] B. B. Snavely, persönliche Mitteilung.

[72] L. D. Derkacheva u. A. I. Krymova, Soviet Physics-Doklady 13, 53 (1968).

[73] V. D. Kotsubanov, Ju. V. Naboikin, L. A. Ogurtsova, A. P. Podgornyi u. F. S. Pokrovskaya, Soviet Physics-Technical Physics 13, 923 (1969).

[74] P. Sorokin, Sci. American 220, Nr. 2, 30 (1969)

[75] B. B. McFarland, Appl. Physics Letters 10, 208 (1967).