

Ein organischer Laser: Coronen in MCH/IP bei 100 °K

J. KOHLMANNSPERGER

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. 24 a, 1547—1554 [1969] ; eingegangen am 28. Juli 1969)

Laser emission has been obtained from coronene in methyl-cyclohexane/isopentane (MCH/IP) at 100 °K with a wavelength of 4439 Å (22 522 cm⁻¹). It is remarkable for its very low value of threshold energy (≤ 50 Ws) and its very short relaxation oscillations ($\tau_{1/2} \sim 10$ –20 ns). The theoretical considerations for a laser with aromatic hydrocarbons are compared with our practical results.

Die beträchtliche Anzahl fluoreszierender organischer Verbindungen bildet ein großes Reservoir für die Entwicklung von Lasern. Organische Laser wurden zwar oft vorgeschlagen, aber nur in wenigen Fällen realisiert^{1–7}.

Obwohl schon bald nach der Entdeckung des ersten (Rubin) Lasers auch organische Materialien in Betracht gezogen worden waren, wurde erst 1963 ein Laser gefunden, bei dem die Absorption von organischen Molekülen übernommen wurde; für die stimulierte Emission waren dagegen anorganische Ionen verantwortlich (Chelatlaser)^{1, 8, 9}. 1966 wurde der erste rein organische Laser betrieben, ein Farbstoffflüssigkeitslaser, der anfangs noch mit einem Riesenimpuls-Rubinlaser gepumpt werden mußte. Ein Jahr später gelang es, organische Farbstofflaser auch mit sehr leistungsfähigen Blitzlampen zu betreiben. Inzwischen gibt es mehr als ein halbes Dutzend organischer Farbstofflaser^{10–18}.

In dieser Arbeit wird der m. W. erste organische Laser mit aromatischen Kohlenwasserstoffen beschrieben, der sich durch einige interessante Eigenschaften auszeichnet.

1. Der experimentelle Aufbau

Als Lasermaterial wurde eine bei 100 °K glasig erstarrte Lösung von Coronen benutzt. Wegen der tiefen Temperatur mußten der elliptische Reflektor, der aktive Resonator (Laserküvette), die Blitzlampe und die dielektrischen Spiegel in einen evakuierbaren Behälter gesetzt werden, der im Arbeitsschema (Abb. 1)

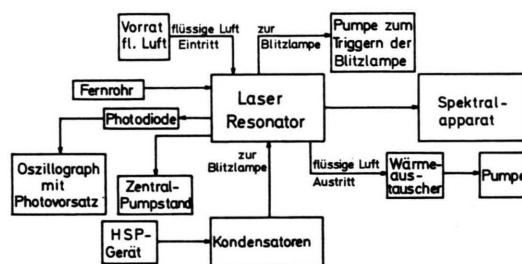


Abb. 1. Arbeitsschema.

pauschal mit „Laserresonator“ bezeichnet wird. Ein Schnittbild des Resonators zeigt Abb. 2. Um das laseraktive Material abzukühlen, wurde die flüssige Luft (Abb. 1 und Abb. 2) über Teflonschläuche mit einer Pumpe variabler Sauggeschwindigkeit durch die Küvette durchgepumpt.

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dr. J. KOHLMANNSPERGER, I. Physikalisches Institut der Universität Gießen, D-6300 Gießen, Leihgesterner Weg 104.

* Auszug aus D 26.

¹ A. LEMPICKI u. H. SAMELSON, in Lasers, Bd. 1 (Hrsg. ALBERT K. LEVINE), Marcel Dekker, Inc., New York 1966.

² E. G. BROCK, P. CZAVINSKY, E. HORMATS, H. C. NEDDERMAN, D. STIRPE u. F. UNTERLEITNER, J. Chem. Phys. 35, 759 [1961].

³ S. G. RAUTIAN u. I. I. SOBEL'MAN, Opt. Spectr. 10, 65 [1967].

⁴ D. J. MORANTZ, B. C. WHITE u. A. J. C. WRIGHT, Phys. Rev. Letters 8, 23 [1962]; J. Chem. Phys. 37, 2041 [1962].

⁵ D. L. STOCKMAN, W. R. MALLORY u. K. F. TITTEL, Proc. IEEE 52, 318 [1964].

⁶ D. J. MORANTZ, B. G. WHITE u. A. J. C. WRIGHT, Proc. Chem. Soc. London 1962, 26.

⁷ D. J. MORANTZ, Proc. Symposium on Optical Masers, Polytechnic Press, Brooklyn, New York 1963, p. 491.

⁸ A. LEMPICKI u. H. SAMELSON, Phys. Letters 4, 133 [1963].

⁹ A. LEMPICKI u. H. SAMELSON, Sci. Am. 216, 80 [1967].

¹⁰ P. P. SOROKIN u. J. R. LANKARD, IBM J. Res. Develop. 10, 162 [1966]; 11, 148 [1967].

¹¹ M. L. SPAETH u. D. P. BORTFELD, Appl. Phys. Letters 9, 179 [1966].

¹² F. P. SCHÄFER, W. SCHMIDT u. J. VOLZE, Appl. Phys. Letters 9, 306 [1966].

¹³ P. P. SOROKIN, W. H. CULVER, E. C. HAMMOND u. J. R. LANKARD, IBM J. Res. Develop. 10, 401 [1966].

¹⁴ B. I. STEPANOV, A. N. RUBINOV u. V. A. MOSTOVNIKOV, JETP Letters 5, 117 [1967].

¹⁵ F. P. SCHÄFER, W. SCHMIDT u. K. MARTH, Phys. Letters 24 A, 280 [1967].

¹⁶ P. P. SOROKIN, J. R. LANKARD, E. C. HAMMOND u. V. L. MORUZZI, IBM J. Res. Develop. 11, 130 [1967].

¹⁷ B. B. MCFARLAND, Appl. Phys. Letters 10, 208 [1967].

¹⁸ B. H. SOFFER u. B. B. MCFARLAND, Appl. Phys. Letters 10, 266 [1967].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

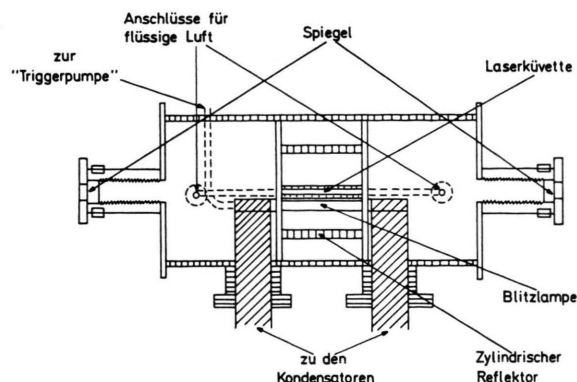


Abb. 2. Schnittbild durch den Laserresonator.

Mit einem Fernrohr wurde das Erstarren der Lösung beobachtet und die optische Qualität des aktiven Resonators kontrolliert. Die Laseremission wurde einmal mit einer Photodiode SD 100 und einem 85 MHz-Oszillographen mit Polaroidvorsatz registriert bzw. mit einem hochauflösenden Spektrographen photographiert.

1.1. Die Blitzlampe

Wegen der hohen Anforderung an Leistung, Anstiegszeit und Halbwertsbreite des Pumpimpulses konnte auf keine handelsübliche Blitzlampe zurückgegriffen werden. Auf Vorarbeiten von CLAESSON¹⁹⁻²² basierend wurde eine Höchstleistungsblitzlampe entwickelt (Abb. 3), bei der durch Wahl eines geeigneten Gasmischungs und durch veränderbaren Druck der Gasfüllung in der Blitzlampe das Emissionsspektrum in weiten Grenzen geändert werden kann. Die Zündung erfolgte durch schnelle Drucksenkung.

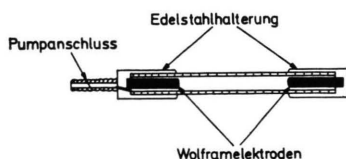


Abb. 3. Blitzlampe.

Um möglichst kurze Lichtimpulse zu erhalten, wurde der Aufbau so induktionsarm wie möglich gestaltet, wegen der hohen Impulsströme wurden (kurze) breite Zuführungen verwandt.

Als Füllgas wurde meist Luft gewählt, da dessen Emissionsspektrum ausreichend mit dem Absorptionsspektrum von Coronen übereinstimmt¹⁹⁻²¹ (Abb. 8).

Die Anstiegszeit des Pumpimpulses beträgt etwa 0,2 bis 0,5 μsec , seine Halbwertsbreite etwa 0,5–5 μsec , je nach Spektralbereich. Für den nützlichen Pumpbereich des Coronen im nahen UV zwischen 3400 und 4200 \AA betragen die Werte etwa 0,2 bzw. 0,5 μsec .

Nach Claesson werden im Bereich zwischen 2000 \AA und 4500 \AA bei diesem Blitzlampentyp 15% der elektrischen Leistung in Licht umgewandelt.

Der maximale Energieinhalt der Kondensatoren (Tobe Deutschmann, ESC 259) mit 2 μF und 25 kV (Eigeninduktivität $\sim 1 \text{ nH}$) betrug etwa 625 Wsec. Bei einer mittleren Impulshalbwertsbreite von 1 μsec ergibt sich eine maximale Leistung von 625 MW.

1.2. Die Laserküvette

Die Küvette (Abb. 4) bestand aus Quarz hoher optischer Qualität und war bis auf die Endfenster (wegen der Reflexionsverluste) doppelwandig ausgeführt. Die Gesamtlänge betrug 100 mm, der lichte Durchmesser des inneren Quarzrohres (= Durchmesser des laseraktiven Materials) war 2 mm. Wegen des hohen Ab-

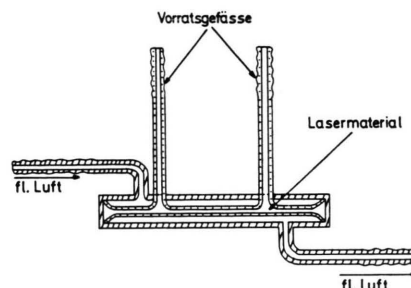


Abb. 4. Laserküvette aus Quarz.

sorptionskoeffizienten des Coronen mußte der Durchmesser des aktiven Materials möglichst klein gehalten werden. Das Anregungslicht (des nützlichen Pumpbereichs) hat bei einer Konzentration von etwa 10^{-4} Mol Coronen in einem Mol MCH/IP nur eine Eindringtiefe von höchstens 1 mm.

Der hohe lineare Ausdehnungskoeffizient des Lösungsmittels von etwa $10^{-3} \text{ Grad}^{-1}$ verursachte bei der Abkühlung des aktiven Resonators eine sehr starke Kontraktion, die gute optische Qualität in Frage stellte. Deshalb wurden an der Küvette zwei Vorratsgefäße (Abb. 4) so angebracht, daß bei Abkühlung nach beiden Seiten genügend Lösungsmittel in den Resonator nachfließen konnte. Dadurch wurde zugleich ein Bruch der Küvette beim Wiedererwärmen verhindert.

Die Temperatur von 100 °K wurde nicht wesentlich unterschritten, da bei tieferen Temperaturen Risse und Trübung im aktiven Resonator auftraten. Die Abkühlungsgeschwindigkeit wurde beim ersten Abkühlen und nahe am Erstarrungspunkt der Lösung auf 2–3 Grad/Minute begrenzt. Um die Qualität des aktiven Resonators weiter zu erhöhen, wurde periodisches Abkühlen und Wiedererwärmen mit variabler Abkühlgeschwindigkeit (bis zu fünf Zyklen) durchgeführt. Im günstigsten Fall war der aktive Resonator nach vierzig Minuten von guter Qualität.

¹⁹ S. CLAESSON u. L. LINDQUIST, Arkiv Kemi **11**, nr 60 [1957]; **12**, nr 1 [1957].

²⁰ G. WETTERMARK, Arkiv Kemi **18**, nr 1 [1961].

²¹ S. CLAESSON, L. LINDQUIST u. R. L. STRONG, Arkiv Kemi **22**, nr 21 [1964].

²² Laser Flash Lamp Conference Paper, Stanford Research Institute 1964.

2. Die optischen Eigenschaften der Coronen-lösungen

Die Fluoreszenzspektren der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Lösungen bei Zimmertemperatur zeigen im allgemeinen ein Reihe von relativ breiten Banden. Eine Abkühlung auf 77 °K führt aber unter ganz bestimmten Voraussetzungen zu relativ schmalen, linienartigen Fluoreszenzspektren, worauf erstmals SHPOLSKII²³ hinwies. Diese bei tiefen Temperaturen quasilinearen Fluoreszenzspektren werden vornehmlich in solchen kristallin erstarrenden Lösungen beobachtet, die auf Grund der Dimensionen und Struktur der Elementarzelle die Fluoreszenzmoleküle wohlgeordnet, wahrscheinlich echt substituiert, einbauen können.

Die benutzten Lösungen von Coronen in MCH/IP 1 : 2, CH/IP 1 : 2 bzw. in n-Heptan zeigen eine ähnliche quasilineare Struktur des Fluoreszenzspektrums. Besonders günstig für die Verwendung als Lasersubstanz ist dabei das Überwiegen einer schmalen Emissionsbande bei 4439 Å (22 522 cm⁻¹) (in MCH/IP, CH/IP), die alle anderen an Intensität weit überragt. Ihre Halbwertsbreite beträgt in

MCH/IP etwa 12 Å (77 °K), 15 Å (90 °K) bzw. 20 Å (100 °K) (Abb. 5, 6, 7). Stimulierte Emission wurde in MCH/IP und in CH/IP beobachtet, nicht

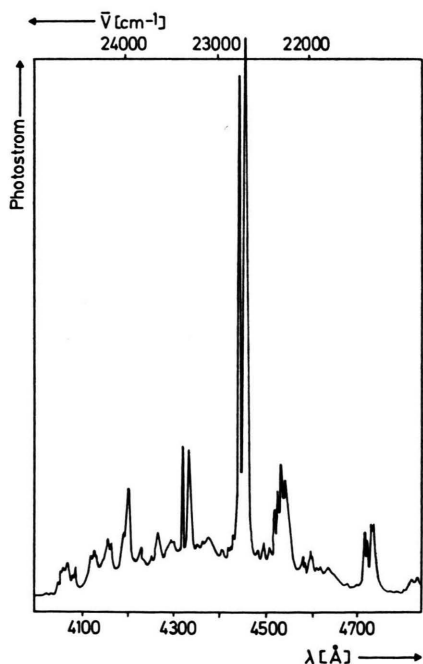


Abb. 5. Emissionsspektrum von Coronen in n-Heptan bei 77 °K, Konz. $\sim 10^{-4}$ Mol/Mol bei 20 °C, angeregt mit 3130 Å; Auflösungsvermögen des Spektralapparates 1 Å.

²³ E. V. SHPOLSKII, Soviet Phys.-Usp. **3**, 372 [1960]; **6**, 411 [1963].

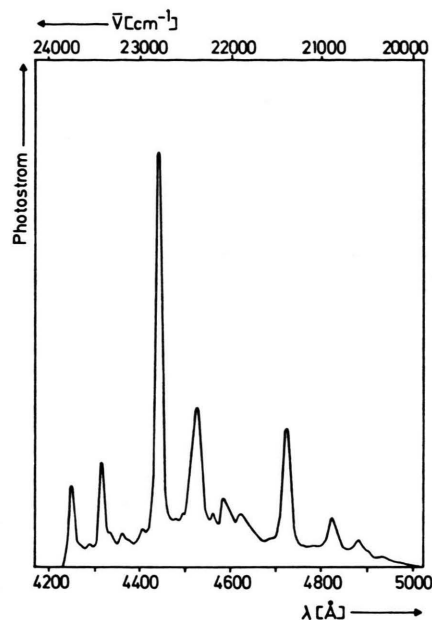


Abb. 6. Emissionsspektrum von Coronen in MCH/IP 2 : 1 bei 77 °K, Konz. $\sim 10^{-4}$ Mol/Mol bei 20 °C, angeregt mit 3130 Å; Auflösungsvermögen des Spektralapparates 1 Å.

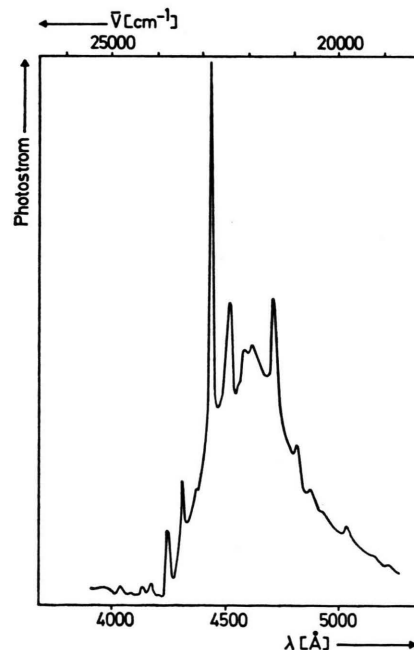


Abb. 7. Emissionsspektrum von Coronen in CH/IP bei 77 °K, Konz. $\sim 10^{-4}$ Mol/Mol bei 20 °C, angeregt mit 3130 Å; Auflösungsvermögen des Spektralapparates 1 Å.

dagegen in n-Heptan, da sich bei diesem Lösungsmittel kein optisch befriedigender Resonator erreichen ließ.

Die Quantenausbeute der Coronenfluoreszenz in den genannten Lösungen hat nach eigenen Messungen bei 100 °K einen Wert $\geq 90\%$. Nach den heutigen Vorstellungen geht die restliche Energie durch $S^* \rightarrow T^*$ -Übergänge für die Fluoreszenz verloren.

Die Coronenfluoreszenz unserer Lösungen klingt bei Abkühlung auf 100 °K nicht einfach exponentiell ab. Neben einer Hauptkomponente (mit einem Energieanteil von etwa 90%) mit $\tau = 0,3 \mu\text{sec}$ ²⁴ werden zwei schwächere Komponenten mit 240 nsec und 40 nsec beobachtet. Bei Abkühlung auf 77 °K verkürzt sich die Abklingzeit der Hauptkomponente um etwa 10% und die 240 nsec-Komponente verschwindet.

Bei 100 °K konnte keine Phosphoreszenz nachgewiesen werden, dagegen wurde bei 77 °K eine sehr schwache Phosphoreszenz mit einem Intensitätsmaximum bei etwa 5300 Å und einer Abklingzeit von 8 sec gemessen (siehe auch²⁵).

Günstig für die Anwendung im Laser ist auch die Lage und Struktur des Absorptionsspektrums (Abb. 8). Mit seinen längstwelligsten Absorptionsbanden relativ hoher Extinktion im Gebiet 4200 bis 3400 Å ist eine gute Absorption der spektral ähnlich gelagerten Pumpstrahlung gewährleistet.

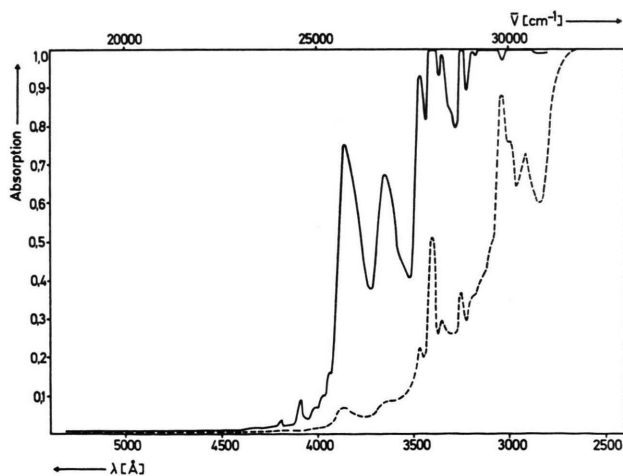


Abb. 8. Absorptionsspektrum von — Coronen in MCH/IP 2 : 1, Konz. $0,9 \cdot 10^{-4}$ Mol/Mol bei 20 °C; --- MCH/IP 2 : 1.

Die Lösungen erwiesen sich gegenüber dem Pumplicht chemisch stabil.

3. Überlegungen zum Lumineszenzmechanismus im Coronen

Die Spektren und die Absorptions- und Emissionsprozesse sind durch das in Abb. 9 wiedergegebene Term- und Übergangsschema bestimmt. Es beschränkt sich ausschließlich auf die innermolekularen Übergänge des Coronen. Wechselwirkungsprozesse zwischen dem Lösungsmittel und den gelösten Co-

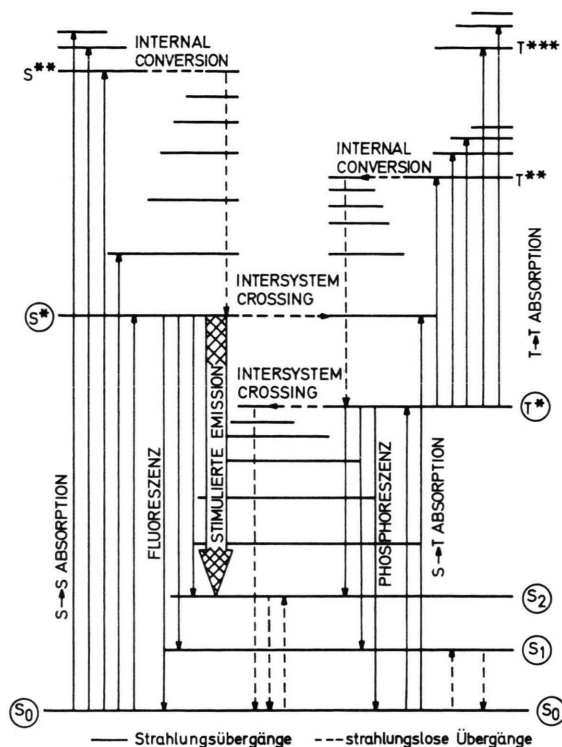


Abb. 9. Erweitertes Jablonski-Diagramm.

ronenmolekülen sowie zwischen letzteren und eventuell gelösten Verunreinigungen wurden mit Ausnahme der thermischen Wechselwirkung vernachlässigt. Diese ist in erster Linie für die rasche Einstellung des thermischen Gleichgewichts zwischen den zum gleichen Elektronenzustand gehörenden Schwingungsniveaus in etwa 10^{-12} sec verantwortlich. Die für die folgenden Überlegungen entscheidenden

²⁴ Nach Abschluß der Arbeit wurde mir eine Veröffentlichung bekannt, die diese Messungen bestätigt: E. C. LIM, Molecular Luminescence, Benjamin, New York 1969.

²⁵ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Neue Serie, Gruppe II, Band 3, Lumineszenz organischer Substanzen, Verlag Springer, Berlin 1967.

Übergänge sind die Absorptionsübergänge vom Grundzustand in die angeregten Zustände S^* , S^{**} , die Fluoreszenzübergänge von angeregten schwingungslosen Zustand S^* zu den tiefen Schwingungsniveaus des Grundzustandes S_0 , der Übergang vom angeregten Zustand S^* zum tiefsten Niveau des Tripletsystems T^* (Intersystem crossing-Prozeß) und die von diesem Niveau zum Grundzustand führenden Phosphoreszenzübergänge. Es wurde versucht eine Laseremission mit dem stärksten Fluoreszenzübergang $S^* \rightarrow S_2$ zu erreichen. Der Intersystem crossing-Prozeß und die ihm folgenden Übergänge sind demgegenüber zu Verlusten führende Konkurrenzprozesse, die einer Besetzungsinversion des S^* -Zustandes gegenüber dem Endzustand S_2 entgegenwirken. Vom Termschema eines 4 Niveau-Lasers unterscheidet sich das auf die wesentlichen Übergänge reduzierte Termschema Abb. 10 nur dadurch, daß das Endniveau S_2 thermisch bis zu einem zwar kleinen, aber nicht vernachlässigbaren Grade besetzt bleibt, und daß der Intersystem crossing-Prozeß als Konkurrenzprozeß zur stimulierten Emission wirkt.

Wir schätzen zunächst die Besetzungsdichten der angeregten Zustände für das vereinfachte Schema Abb. 10 bei einer absorbierten Pumpleistung P ab,

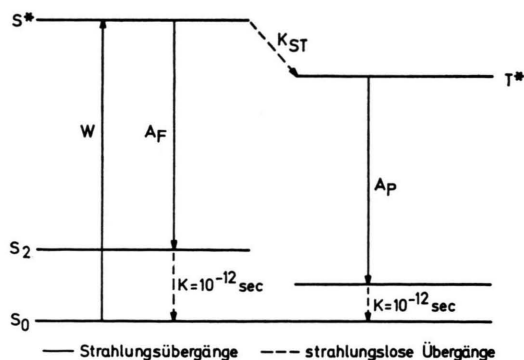


Abb. 10. Vereinfachtes Termschema.

die zur Zeit $t=0$ eingeschaltet wird. Dies führt zu Übergängen vom Grundzustand S_0 in den angeregten Zustand S^* (direkt oder über höher angeregte

Zustände) mit einer P proportionalen Wahrscheinlichkeit W . Mit den weiteren aus der Abbildung erkennbaren Prozessen und Übergangswahrscheinlichkeiten ergibt sich folgendes Differentialgleichungssystem für die Besetzungsdichten N_S , N_{S^*} , N_{T^*} :

$$\begin{aligned}\dot{N}_0 &= -W N_0 + A_F N_{S^*} + A_P N_{T^*}, \\ \dot{N}_{S^*} &= W N_0 - (A_F + K_{ST}) N_{S^*}, \\ \dot{N}_{T^*} &= K_{ST} N_{S^*} - A_P N_{T^*}, \\ N &= N_0 + N_{S^*} + N_{T^*}.\end{aligned}\quad (1)$$

Ein kleiner Bruchteil ε von N_0 bleibt durch die thermische Besetzungsdichte des Laserendzustandes S_2 (entsprechend dem Boltzmann-Faktor $N_{S_2} = N_0 e^{-\Delta E/kT} = \varepsilon N_0$) im Mittel aus dem System herausgezogen. Da stets $N_{S_2} \ll N_0$, kann er bei folgenden Betrachtungen vernachlässigt werden. Er spielt bei der Inversionsdichte $\Delta n = N_{S^*} - N_{S_2}$ eine Rolle.

Die nichtstationäre Lösung des Gleichungssystems ergibt für die die Laserfunktion bestimmende Besetzungsdichte $N_{S^*}(t)$ eine Differenz zweier Exponentialfunktionen plus ein konstantes Glied.

$$N_{S^*}(t) = N_{S^*}(\infty) + C_1 e^{-\gamma_2 t} - C_2 e^{-\gamma_3 t}.$$

$N_{S^*}(t)$ steigt von Null zu einem Maximalwert $N_{S^* \max}$ an und fällt dann auf den stationären Wert $N_{S^*}(\infty)$ ab. Der stationäre Wert ist mit $\dot{N}_0 = \dot{N}_{S^*} = \dot{N}_{T^*} = 0$ unmittelbar dem Gleichungssystem zu entnehmen.

$$\begin{aligned}N_{S^*}(\infty) &= \frac{N W}{W(1 + K_{ST}/A_P) + A_F + K_{ST}} \\ &= \frac{N W}{(W + A_F) \frac{1 + K_{ST}(W + A_P)/A_P(W + A_F)}{1}}.\end{aligned}\quad (2)$$

Die maximale Besetzungsdichte $N_{S^* \max}$ kann — ohne die Lösung im einzelnen exakt zu diskutieren — aus einer einfachen Überlegung abgeschätzt werden:

Vereinfacht man das Übergangsmodell durch die Annahme $K_{ST} = 0$ und damit auch $A_P = 0$ weiter, so reduziert sich das Differentialgleichungssystem auf die beiden ersten Gleichungen mit der Lösung

$$\begin{aligned}N_0(t) &= N_1(t) = N - \frac{W N}{A_F + W} (1 - e^{-(A_F + W)t}), \\ N_{S^*}(t) &= N_2(t) = \frac{W N}{A_F + W} (1 - e^{-(A_F + W)t}).\end{aligned}$$

* Die nichtstationäre Lösung von (1) lautet:

$$\begin{aligned}N_0(t) &= N_0(\infty) \left[\frac{A_F + K_{ST}}{W} + \frac{1}{W \cdot A_P} \frac{r_3}{r_2 - r_3} (A_F + K_{ST} + r_2) (A_P + r_2) e^{r_2 t} - \frac{r_2}{r_2 - r_3} (A_F + K_{ST} + r_3) (A_P + r_3) e^{r_3 t} \right], \\ N_{S^*}(t) &= N_{S^*}(\infty) \left[1 + \frac{r_3}{r_2 - r_3} \frac{A_P + r_2}{A_P} e^{r_2 t} - \frac{r_2}{r_2 - r_3} \frac{A_P + r_3}{A_P} e^{r_3 t} \right], \\ N_{T^*}(t) &= N_{T^*}(\infty) \frac{K_{ST}}{A_P} \left(1 + \frac{r_3}{r_2 - r_3} e^{r_2 t} - \frac{r_2}{r_2 - r_3} e^{r_3 t} \right),\end{aligned}$$

dabei ist: $r_{2/3} = -\frac{1}{2}(A_F + K_{ST} + A_P + W) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(A_F + K_{ST} + A_P + W)^2 - 4(K_{ST} W + A_P + K_{ST} + W)}.$

Mit der „quasistationären“ Lösung

$$N_{2q}(\infty) = \frac{N W}{A_F + W} \quad (3)$$

wird der „quasistationäre“ Wert von N_{S^*} in der Zeit der Größenordnung $1/(A_F + W)$ erreicht.

Die Mitwirkung des Intersystem crossing-Prozesses ($K_{ST} \neq 0$) hat zur Folge, daß allmählich (wenn $K_{ST} < A_F$) eine Besetzungszunahme des T-Zustandes auf Kosten von S_0 und S^* entsteht, d. h. die „quasistationäre“ Dichte $N_{2q}(\infty)$ (für $K_{ST} = 0$) sinkt auf den Wert für das vollständige Gleichungssystem $N_2(\infty) = N_{S^*}(\infty)$ ab. Für das Verhältnis der im Impulsbetrieb erreichbaren maximalen Besetzungsdichte $N_{2\max} \approx N_{2q}(\infty)$ zur stationären Dichte $N_2(\infty)$ ergibt sich aus (2) und (3)

$$\frac{N_{2\max}}{N_2(\infty)} = 1 + \frac{K_{ST}}{A_F} \frac{(W + A_F)}{(W + A_F)} \approx 1 + \frac{K_{ST}}{A_F} \frac{(W + A_F)}{A_F} \quad (4)$$

Es wird durch den im Falle des Coronen sehr großen Faktors $K_{ST}/A_F \approx 10^7/1$ und durch das Verhältnis W/A_F bestimmt. Für $W < A_F$ und mit $K_{ST}/A_F \approx 0,1$ wird $N_{2\max}/N_2(\infty) \approx 1$. Für $W \geq A_F$ nimmt das Verhältnis rasch zu und geht in die Beziehung

$$\frac{N_{2\max}}{N_2(\infty)} \longrightarrow \frac{K_{ST}}{A_F A_F} W \quad \text{über.}$$

Da auch bei sehr hohen Pumpleistungen $W \ll A_F$ bleibt, nimmt $N_{2\max}$ nach (3) mit $N_{2\max} \approx N(W/A_F)$ zu, während $N_2(\infty)$ beim Grenzwert $N(A_F/K_{ST})$ stehen bleibt.

Daraus ergibt sich die folgende praktisch bedeutende Konsequenz: Mit einer stationären Anregung läßt sich keine für einen Laser hinreichend hohe stationäre Besetzungsdichte des S^* -Zustandes erreichen. Dagegen kann man relativ leicht mit einem Anregungsimpuls kurzer Dauer (von der Größenordnung der Fluoreszenzabklingdauer) eine kurzzeitige hohe Besetzungsdichte erhalten. Eine unzulässige Verlängerung des Anregungsimpulses führt zu einer starken Reduktion der Besetzungsdichte des Laser-ausgangsniveaus S^* .

Für die Besetzungsinversion $\Delta n = N_{S^*} - N_{S_1}$ ist die thermische Besetzungsdichte von S_1 entsprechend dem Boltzmann-Faktor wichtig. Die Inversionsdichte im Impulsbetrieb beträgt, da $N_{0\max} = W N / (W + A_F)$

$$\Delta n_{\max} = \frac{W N}{A_F + W} (1 - \varepsilon) \approx \frac{(W - \varepsilon) N}{A_F + W}, \quad (5)$$

während man bei stationärer Anregung nur

$$\Delta n_{\max} = \frac{N (W - (A_F + K_{ST}) \varepsilon)}{A_F + W + W (K_{ST}/A_F) + K_{ST}}$$

erreichen würde.

Eine Inversion käme dann nur zustande, wenn

$$W > (A_F + K_{ST}) \varepsilon.$$

Mit den Werten $\varepsilon = 5 \cdot 10^{-7}$, $A_F \approx 3 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$ und $K_{ST} \approx 0,3 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$ erhält man für Coronen

$$W > 1,5 \text{ sec}^{-1};$$

die maximal erreichbare Inversion [für $W (K_{ST}/A_F) \gg A_F, K_{ST}$] beträgt dann

$$\Delta n/N \approx A/K_{ST} \approx 10^{-7}$$

und reicht zur Selbsterregung nicht mehr aus.

4. Bestimmung der Inversionsdichte und der Pumpleistung

Die Mindestinversionsdichte zur Selbsterregung ist durch die SCHAWLOW-TOWNESSsche Bedingung²⁶

$$\Delta n \geq p \cdot (1/t_H A_F)$$

gegeben, in der p die Dichte der Hohlraummoden innerhalb der Linienbreite $\Delta\nu$ bedeutet;

$$p = 4 \pi^2 \cdot \nu^2 / c^3 = 4 \pi^2 \Delta\lambda / \lambda^4.$$

Mit den Werten $\Delta\lambda = 20 \text{ Å}$, $\lambda = 4439 \text{ Å}$ für Coronen wird $p = 1,8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$.

Die Resonatorlebensdauer t_H errechnet sich bei Vernachlässigung aller Verluste außer den Spiegelreflexionsverlusten zu

$$t_H = \ln / [c(l - R)]$$

mit $l = 55 \text{ cm}$, $n = 1,43$ (Brechungsindex von MCH/IP bei 20°C), $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/sec}$ und $R = 99,7\%$ zu ungefähr $t_H = 6 \cdot 10^{-7} \text{ sec}$. Dieser Wert ist aber insofern unrealistisch, als die keineswegs unerheblichen Verluste durch Reflexion an den Küvettenfenstern, durch Streuverluste und Absorption in der Lösung vernachlässigt sind.

Trägt man den Reflexionsverlusten durch Einsetzen eines niedrigeren Reflexionsfaktors von 92% Rechnung und berücksichtigt man die Länge des aktiven Resonators, so erhält man eine Resonatorlebensdauer von etwa

$$t_H = 0,5 \cdot 10^{-9} \text{ sec.}$$

²⁶ A. L. SCHAWLOW u. C. H. TOWNES, Phys. Rev. **112**, 1940 [1958].

Diesen Wert legen wir den weiteren Abschätzungen zugrunde.

Die Übergangswahrscheinlichkeit A_F läßt sich aus der gemessenen Fluoreszenzabklingdauer $\tau_F = 0,3 \mu\text{sec}$, der Quantenausbeute $\eta \approx 90\%$ und dem relativen Anteil der Laseremissionslinie am Gesamtfluoreszenzspektrum abschätzen zu

$$A_F \approx 7 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}.$$

Somit erhält man eine Mindestinversionsdichte

$$\begin{aligned} \Delta n &\geq 1,8 \cdot 10^{12} \frac{1}{0,5 \cdot 10^{-9} \cdot 7 \cdot 10^5} \text{ cm}^{-3} \\ &\geq 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}. \end{aligned}$$

Das ist ein niedriger Wert verglichen mit anorganischen Festkörperlasern, für die die Mindestinversionsdichte bei $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ liegt. Sie ist auf die hohe Übergangswahrscheinlichkeit des Emissionsüberganges bei organischen Molekülen zurückzuführen.

Um diese Inversionsdichte zu erreichen, ist eine Leistung erforderlich, die sich unter Zugrundelegung eines rechteckigen Linienprofils und wegen (5) zu

$$P = W h \nu N = \frac{A_F \cdot \Delta n / N}{1 - \Delta n / N} N h \nu$$

errechnet. Mit der Schawlow-Townesschen Beziehung ergibt sich

$$\begin{aligned} P &= \frac{A_F p(1/t_H A_F) h \nu}{1 - (1/N) p(1/t_H A_F)} \\ &= \frac{4 \pi^2 h \nu^3}{t_H c^3 [1 - (1/N) (4 \pi^2 \nu^2 / c^3) \Delta \nu]} \cdot \end{aligned}$$

Die Mindestleistung, die aufgebracht werden muß, um bei Coronen stimulierte Emission zu erzielen, beträgt also $1,53 \text{ kW/cm}^3$ und bei einem laseraktiven Volumen von $0,5 \text{ cm}^3$ in unserer Anordnung $0,75 \text{ kW}$ oder als Mindestenergie: $0,75 \text{ mWsec}$ (bei einer Halbwertsbreite des Anregungsimpulses von $1 \mu\text{sec}$).

Nach Angaben von Claesson werden bei dem benutzten Blitzlampentyp 15% der elektrischen Leistung in Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 2000 \AA und 4500 \AA umgewandelt. Auf den nützlichen Pumpbereich des Coronen zwischen 3400 \AA und 4200 \AA entfallen davon etwa 30%. Weitere Verluste traten durch mangelhaftes Reflexionsvermögen des zylindrischen Ellipsoids, durch (halbseitig) fehlende Abschlußplatten des Reflektors, durch Öffnungen im Reflektor für flüssige Luft und die Vorratsbehälter, sowie durch die doppelwandige Küvette auf. Diese Verluste reduzierten die wirksame Strah-

lungsleistung der Blitzlampe nach sorgfältigen Schätzungen auf $1/300$, so daß insgesamt nur etwa $1,5 \cdot 10^{-4}$ der Gesamtleistung absorbiert wurden.

Es war also zu erwarten, daß die tatsächlich erforderliche Schwellenergie bei etwa 11 Wsec bzw. die Schwelleistung bei 11 MW liegen würde.

5. Ergebnisse und Eigenschaften des organischen Lasers.

Vergleich mit der theoretischen Abschätzung

In Abb. 11 ist der Pumplichtblitz oszillographisch registriert. Der Zeitmaßstab beträgt $0,5 \mu\text{sec/cm}$. Der Lichtblitz zeigt zwei Maxima, die vermutlich durch das Triggerverfahren entstehen.

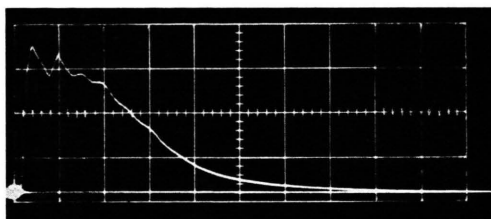


Abb. 11. Anregungsimpuls, Zeitmaßstab $0,5 \mu\text{s/cm}$.

Abbildung 12 zeigt nochmals den Pumplichtblitz, dieses Mal dicht unterhalb der Schwellenergie für Coronen. In Abb. 13 ist dem Pumplichtblitz die stimulierte Emission überlagert, die Aufnahme wurde etwa 20% über der Schwellenergie gemacht. Bei der Abb. 14 ist die Schwellenergie um etwa 60% überschritten. Die letzte Aufnahme Abb. 15 zeigt den

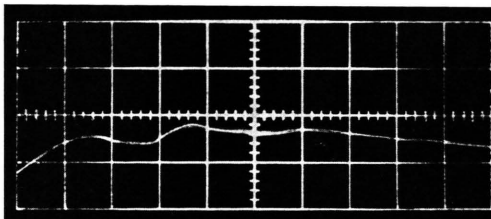


Abb. 12. Anregungsimpuls unter der Schwellenergie; Zeitmaßstab $0,2 \mu\text{s/cm}$.

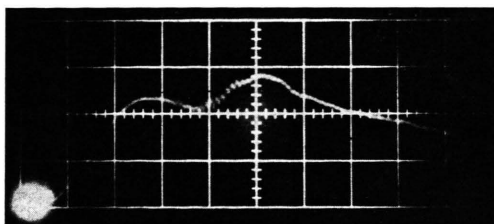


Abb. 13. Anregungsimpuls + stimulierte Emission $\sim 20\%$ über der Schwellenergie, Zeitmaßstab $0,3 \mu\text{s/cm}$.

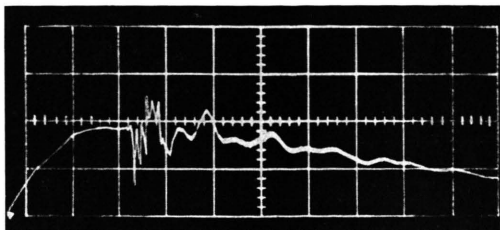


Abb. 14. Anregungsimpuls + stimulierte Emission $\sim 60\%$ über der Schwellenergie, Zeitmaßstab $0,2 \mu\text{s}/\text{cm}$.

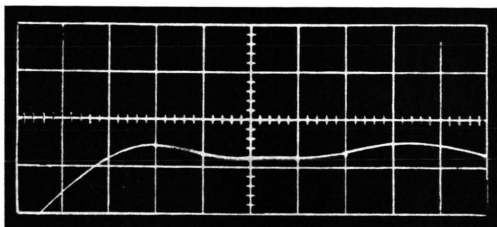


Abb. 15. Anregungsimpuls, Lösung geschmolzen, $\sim 60\%$ über der Schwellenergie, Zeitmaßstab $0,2 \mu\text{s}/\text{cm}$.

Pumpimpuls, nachdem die Lösung wieder geschmolzen war. Die stimulierte Emission trat nicht mehr auf (60% über der Schwellenergie). Der Zeitmaßstab beträgt $0,2 \mu\text{sec}/\text{cm}$ bei den Aufnahmen 12, 14 und 15, $0,3 \mu\text{sec}/\text{cm}$ bei Aufnahme 13. Die Ergebnisse gelten für Coronen in MCH/IP ebenso wie für CH/IP. Das erste Lösungsmittel ergibt einen (optisch) besseren aktiven Resonator, das zweite zeichnet sich durch eine etwas geringere Linienbreite aus. Allerdings ist die quasilineare Aufspaltung bei weitem nicht so gut wie bei MCH/IP.

Die stimulierte Emission setzte bei einer elektrischen Leistung der Blitzlampe $\leq 50 \text{ Wsec}$ ein, und zwar bei beiden Lösungsmitteln. Allerdings ist der Einsatzpunkt nur sehr ungenau zu ermitteln. Die Photodiode ist hauptsächlich rotempfindlich und hebt den Lichtblitz, dessen langwelliger Anteil fast ungeschwächt durch die Spiegel tritt, relativ zur stimulierten Emission an. Außerdem wird wegen des hohen Reflexionsgrades der Spiegel nur $3 \cdot 10^{-13}$ der Ausgangsleistung des Lasers ausgekoppelt. Die maximale Amplitude der stimulierten Emission in Abb. 14 ist bei einem $R_a \approx 500 \Omega$ der Photodiode 10 Volt hoch. Oszillographisch wurden Relaxationsschwingungen mit Halbwertsbreiten zwischen 10 und 20 nsec beobachtet (bei einer Gesamtanstiegszeit des Anzeigesystems von 11 nsec), so daß angenommen werden kann, daß die „wahren“ Relaxationsschwingungen noch kürzer sind. Ihre oszillographische Registrierung konnte wegen technischen Schwierigkeiten nicht durchgeführt werden.

Auf den Originalaufnahmen ist ferner zu sehen, daß entsprechend den beiden Maxima des Pumpimpulses die stimulierte Emission zweimal einsetzt, das zweite Mal allerdings mit erheblich geringerer Amplitude.

Die stimulierte Emission ist an den festen Zustand des organischen Materials gebunden bzw. beim Schmelzen der Lösung steigt die Schwellenergie so stark an, daß mit den Energien, die hier zur Verfügung standen, keine stimulierte Emission mehr festzustellen war.

Bei einer mittleren Dauer des Pumpimpulses von $1 \mu\text{sec}$ ergibt sich mit einer Schwellenergie von $\leq 50 \text{ Wsec}$ eine Schwellwertleistung von $\leq 50 \text{ MW}$. Dieser Wert differiert von dem Ende von Kap. 4 abgeschätzten Wert um den Faktor 4,5. Die Ursachen hierfür können neben einer Fehleinschätzung der Verluste im aktiven Resonator (Streuung) auch in möglichen Verunreinigungen (Energieübertragung an diese) und in der Unempfindlichkeit der Photodiode für den blauen Spektralbereich liegen. Hierüber können nur weitere Messungen und verbesserte und schnellere Anzeigesysteme Aufschluß geben.

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die apparativen und physikalischen Voraussetzungen für einen organischen Laser mit aromatischen Kohlenwasserstoffen dargestellt und diskutiert. Am Beispiel des Coronen wurde erstmals der Nachweis erbracht, daß es möglich ist, einen organischen Laser dieser Art in Gang zu setzen, und daß innerhalb einer Größenordnung die theoretischen Überlegungen mit den Experimenten übereinstimmen.

Eine bestechende Eigenschaft dieses organischen Lasers ist seine niedrige Schwellenergie, die sich durch verbesserten Aufbau (Spiegel direkt auf die Küvette aufbringen) wahrscheinlich auf $0,6 \text{ Wsec}/\text{cm}^3$ senken läßt. Weiter sind noch extrem kurze Relaxationsschwingungen interessant, die noch näher untersucht werden müssen.

Die vorliegende Arbeit wurde mit finanzieller Unterstützung durch das Bundesverteidigungsministerium durchgeführt, dem ich hierfür meinen aufrichtigen Dank ausspreche. — Herrn Professor W. HANLE danke ich für sein stets förderndes Interesse, Herrn Professor A. SCHMILLEN für zahlreiche anregende Diskussionen und wertvolle Ratschläge. — Die Firma Heraeus-Quarzschmelze GmbH übernahm die mühevolle und schwierige Herstellung der Quarzküvetten, die Firma E. Leitz GmbH besorgte die Belegung der Spiegel. Beiden Firmen bin ich zu Dank verpflichtet.