

Zum Frequenz-Zeit-Verhalten organischer Farbstofflaser

W. RAPP

Iwan N. Stranski-Institut,
II. Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Berlin, Germany

(Z. Naturforsch. 26 a, 1519—1523 [1971] ; received 28 July 1971)

The frequency time behaviour of a laser pumped Rhodamine 6 G laser has been calculated using the so called rate equation approach. Time integrated laser spectra are given. Theoretical results are compared with experimental facts.

In den letzten Jahren sind eine Reihe experimenteller Untersuchungen über den Zeitverlauf von Farbstofflaserpektren angestellt worden. Die bisher publizierten Ergebnisse legen eine Klassifikation hinsichtlich der Anregungsverhältnisse nahe.

Es stellte sich heraus, daß die Spektren Laser-gepumpter Farbstofflaser während des Pumplichtblitzes i. allg. eine Rotverschiebung um durchschnittlich 50 Å erfahren. Hierzu liegen Beobachtungen an den Systemen 3-3'-Diäthylthiatricarbocyaninjodid (DTTC) in Dimethylsulfoxyd (DMSO) ^{1,2} und Methanol ², Cryptocyanin in Glycerin ^{1,3} und Rhodamin B in Methanol ⁴ vor. Abweichend von diesem Verhalten zeigte das System Chlor-Aluminium-Phthalocyanin (CAP) in Äthanol ³ keine Verschiebung des Spektrums mit fortschreitender Zeit.

Bei Anregung der Farbstofflaser mittels Blitzlampen liegen die Verhältnisse nicht mehr so übersichtlich. Die bisher untersuchten Systeme Rhodamin 6 G in Äthanol ⁵, Rhodamin B in Methanol ⁶ und Äthanol ⁵, Acridin-Rot in Äthanol ⁵, Na-Fluorescein in Wasser ⁵ und Methyl-Umbelliferon in Wasser ⁵ zeigen je nach Substanz sowohl Rot- als Blauverschiebungen der Laserspektren mit fortschreitender Zeit. Abhängig von den jeweiligen Versuchsbedingungen sind auch kompliziertere Verhältnisse beobachtet worden.

Nach einer zunächst falschen Interpretation dieses sogen. „wavelength time effect“ hat sich schnell die naheliegende Auffassung durchgesetzt, daß zeit-

abhängige Verschiebungen der Verstärkungsprofile, bedingt durch Schwankungen der Besetzungsdichten in den Zuständen S_0 , S_1 und T_1 für diesen Effekt verantwortlich sind. Die bisher angestellten Rechnungen zur quantitativen Klärung dieses Effekts ^{7,8} können nicht voll befriedigen, da die dort verwendete Bilanzgleichung für die Besetzungsdichte in S_1 Prozesse der induzierten Emission und Reabsorption nicht enthält. Außerdem bedarf die dort gemachte Voraussetzung, daß das Maximum der Spektralverteilung des Farbstofflaserlichtes zu jedem Zeitpunkt mit dem Maximum des entsprechenden Verstärkungsprofils übereinstimmt, einer genaueren Prüfung.

Im Rahmen weitergehender Betrachtungen über das Verhalten eines Rhodamin 6 G-Lasers schien es angebracht, auch das Frequenz-Zeit-Verhalten dieses Lasers quantitativ zu berechnen. Die folgenden Betrachtungen beschränken sich auf den Fall der Laseranregung, um zusätzliche Komplikationen durch $T_1 \rightarrow T_n$ -Absorptionsprozesse zu vermeiden. Auf Grund der übersichtlichen Verhältnisse für diesen Anregungstyp sollten die gewonnenen Ergebnisse bis zu einem gewissen Grade repräsentativ für Farbstofflaser mit Kurzpulsanregung sein.

Ausgangspunkt ist ein in einer früheren Arbeit ⁹ näher untersuchtes Bilanzgleichungssystem für die spektrale Photonendichte und die Besetzungsdichten in S_1 und T_1 für räumlich unterschiedlich orientierte Moleküle. Es lautet:

¹ M. BASS u. J. I. STEINFELD, IEEE J. Quant. Electronics **QE-4**, 53 [1968].

² G. I. FARMER, G. B. HUTH, L. M. TAYLOR u. M. R. KAGAN, Appl. Phys. Letters **12**, 136 [1968].

³ W. E. K. GIBBS u. H. A. KELLOCK, IEEE J. Quant. Electronics **QE-4**, 293 [1968].

⁴ Q. H. F. VREHEN, Optics Communications **3**, 144 [1971].

⁵ H. FURUMOTO u. H. CECCON, Appl. Phys. Letters **13**, 335 [1968].

⁶ H. RÖHR, Z. Physik **228**, 465 [1968].

⁷ M. BASS, T. F. DEUTSCH u. M. H. WEBER, Appl. Phys. Letters **13**, 120 [1968].

⁸ M. J. WEBER u. M. BASS, IEEE J. Quant. Electronics **QE-5**, 175 [1969].

⁹ W. RAPP u. E. LIPPERT, Z. Phys. Chem. N.F. **69**, 153 [1970].



$$\dot{N}_1^S(t, \Omega) = n_a(t, \Omega) N_0^S(t, \Omega) - \left\{ \frac{n_s}{\eta} + n_i(t, \Omega) \right\} N_1^S(t, \Omega), \quad (1)$$

$$\dot{N}_1^T(t, \Omega) = n_{ST} N_1^S(t, \Omega) - n_{TS} N_1^T(t, \Omega), \quad (2)$$

$$\dot{Q}(\omega, t, \lambda) = -n_p Q(\omega, t, \lambda) + \int_{\Omega} \{ n_s(\omega, \Omega, \lambda) + n_i(\omega, t, \Omega, \lambda) \} N_1^S(t, \Omega) d\Omega - \int_{\Omega} n_a(\omega, t, \Omega, \lambda) N_0^S(t, \Omega) d\Omega; \quad (3)$$

$$\dot{} = d/dt; \quad N_0^S(t, \Omega) + N_1^S(t, \Omega) + N_1^T(t, \Omega) = N/4\pi \quad (4)$$

mit den Anfangsbedingungen:

$$N_0^S(0, \Omega) = N/4\pi; \quad N_1^{S,T}(0, \Omega) = Q(\omega, 0, \lambda) = 0. \quad (5)$$

$N_0^S(t, \Omega)$, $N_1^S(t, \Omega)$ und $N_1^T(t, \Omega)$ bezeichnen die Besetzungsdichten in S_0 , S_1 und T_1 . Hierbei ist von der Annahme ausgegangen worden, daß die Schwingungsrelaxation in diesen Zuständen in einem Zeitintervall vor sich geht, währenddessen Besetzungs- und Photonendichten keine wesentliche Änderung erfahren. Die angeführten Besetzungsdichten beziehen sich auf Moleküle, deren Übergangsmoment in das Raumwinkelement $d\Omega = 1$ fällt. Dabei ist einschränkend angenommen worden, daß die für Absorption und Emission wesentlichen Übergangsmomente dieselbe Richtung aufweisen, so daß eine Darstellung in sphärischen Polarkoordinaten möglich ist. In den Gln. (1) und (2) ist außerdem auf eine Berücksichtigung der Orientierungsrelaxation der Farbstoffmoleküle verzichtet worden. $Q(\omega, t, \lambda)$ bezeichnet die spektrale Photonendichte für zwei aufeinander senkrecht stehende Polarisationsrichtungen ($\lambda = 1, 2$). $n_s(\omega, \Omega, \lambda)$, $n_i(\omega, t, \Omega, \lambda)$ und $n_a(\omega, t, \Omega, \lambda)$ sind die spektral zerlegten Übergangshäufigkeiten für spontane Emission, induzierte Emission und Absorption. Präziser ausgedrückt, ist $n_s(\omega, \Omega, \lambda)$ die Wahrscheinlichkeit pro sec, daß ein Molekül, dessen relevantes Übergangsmoment in den Raumwinkel Ω zeigt, ein Quant der Frequenz ω und Polarisationsrichtung λ spontan emittiert. Für $n_{a,i}(\omega, t, \Omega, \lambda)$ gilt Entsprechendes. Die zusätzlich auftretenden Größen $n_i(t, \Omega)$ und $n_a(t, \Omega)$ sind wie folgt definiert:

$$n_{a,i}(t, \Omega) = \sum_{\lambda=1,2} \int_0^\infty n_{a,i}(\omega, t, \Omega, \lambda) d\omega. \quad (6)$$

Darüber hinaus bezeichnet n_s die integrale Übergangshäufigkeit für spontane Emission und η die Fluoreszenzquantenausbeute. n_{ST} und n_{TS} sind die Übergangshäufigkeiten für „intersystem crossing“ von $S_1 \rightarrow T_1$ und von $T_1 \rightarrow S_0$. n_p ist ein Maß für die Resonatorgüte. Sein Kehrwert beschreibt die mittlere Verweildauer der Photonen im Resonator.

Hinsichtlich weiterer Einzelheiten wird auf die Arbeit⁹ verwiesen. Es sei nur noch auf folgende Punkte aufmerksam gemacht. Die Photonendichtengleichung (3) müßte streng genommen noch durch Terme ergänzt werden, die Photonverluste durch $S_1 \rightarrow S_n$ -Absorption und $T_1 \rightarrow T_n$ -Absorption beschreiben. Verluste der ersten Art sind in gewissem Umfang immer vorhanden. Sie sind überdies unabhängig von der Dauer des Pumpvorganges bzw. der Farbstofflaseremission. Mit großer Wahrscheinlichkeit verhindern diese Prozesse Laserwirkung in sonst gut fluoreszierenden Verbindungen (z. B. Aromaten, mit Ausnahme des Coronens¹⁰ und Perylens¹¹). Die unbekannten Extinktionskoeffizienten für diese Prozesse erweisen sich immer wieder als beklagenswerter Mangel bei Rechnungen an Farbstofflasern. Im vorliegenden Falle des Rhodamin 6 G-Lasers sind von S_1 ausgehende Absorptionsprozesse zufolge eines extrem niedrigen „Schwellwertes“ sicher nicht von erheblicher Bedeutung. Darüber hinaus ist eine zeitliche Verschiebung des Laserspektrums allein auf der Basis solcher Übergänge prinzipiell nicht möglich. Ganz anders verhält es sich mit Absorptionsprozessen in der Tripletteleiter. Bei genügender Besetzung des Tripletzustandes T_1 ist je nach Lage des $T_1 \rightarrow T_n$ -Absorptionsspektrums eine Blau- oder Rotverschiebung des Laserspektrums mit fortschreitender Zeit zu erwarten. Die von Substanz zu Substanz variierende Richtung der spektralen Verschiebung des Spektrums im Falle Blitzlampen-gepumpter Farbstofflaser⁵ bestätigt diese Erwartung. Auf Grund der mäßig großen dekadischen Extinktionskoeffizienten [$\epsilon_{TT} \approx 10^4$ l Mol⁻¹ cm⁻¹ (s. ¹²)] für Rhodamin 6 G im relevanten Spektralbereich und auf Grund der sich in T_1 ausbildenden kleinen Besetzungsdichten bei Verwendung von Pumpimpulsen von ≈ 20 nsec Dauer können auch $T_1 \rightarrow T_n$ -Absorptionsprozesse im vorliegenden Falle vernachlässigt werden.

¹⁰ J. KOHLMANNSPERGER, Z. Naturforsch. **21a**, 1547 [1969].

¹¹ L. R. LIDHOLT u. W. W. WLADIMIROFF, Opto-Electronics **2**, 21 [1970].

¹² A. V. BUETTNER, B. B. SNAVELY u. O. G. PETERSON, Molecular Luminescence, Benjamin, New York 1969, S. 403.

Die Photonendichtegleichung (3) bedarf unter bestimmten Voraussetzungen einer weiteren Ergänzung. Eine genauere, nichtlokale Beschreibung des Zeitverlaufs der spektralen Photonendichte durch eine Integralgleichung zeigt, daß (3) die vorliegenden Verhältnisse nur dann gut beschreibt, wenn der Resonator vom aktiven Medium vollständig ausgefüllt wird¹³. Zur Beschreibung des häufig vorkommenden Falles großer Spiegelabstände und kleiner Küvettenlängen sind die drei letzten Terme auf der rechten Seite von (3) noch mit einem multiplikativen Faktor zu versehen.

Auf Einzelheiten der numerischen Lösung des Integrodifferentialgleichungssystems (1)–(3) soll hier nicht näher eingegangen werden. Die in den folgenden Figuren dargestellten Ergebnisse sind durch Verwendung folgender, teilweise experimentell ermittelter Daten erzielt worden:

$n_s = 1,64 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$	Übergangshäufigkeit für spontane Emission,
$\eta = 0,9$	Fluoreszenzquantenausbeute,
$n_{ST} = 1,82 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$	Übergangshäufigkeit für „inter-system crossing“ von S_1 nach T_1 ,
$n_{TS} = 10^7 \text{ sec}^{-1}$	Übergangshäufigkeit für „inter-system crossing“ von T_1 nach S_0 für eine O_2 -gesättigte Lösung ¹⁴ ,
$n_p = 10^{10}, 4 \cdot 10^9, 2 \cdot 10^9, 10^9 \text{ sec}^{-1}$	Reziproke Photonenverweilzeit im Resonator,
$n = 1,5$	Brechungsindex des Lösungsmittels,
$N = 6,02 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	Dichte der aktiven Moleküle,
$\varrho = 10^{-3} \text{ sterad}$	Raumwinkелеlement, unter dem die Farbstofflaserstrahlung austritt,
$I_a = 0,1 \text{ MW cm}^{-2}$	Intensität des Anregungslichtes,
$\omega_a = 3,56 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$	Kreisfrequenz des Anregungslichtes.

Darüber hinaus sind die gemessenen Fluoreszenz- und Absorptionsspektren eingegangen. Es wurde außerdem mit einem \sin^2 -förmigen Anregungsimpuls der Halbwertsbreite von 10 nsec gerechnet. Die Polarisationsrichtung des Anregungslichtes wurde senkrecht zur Farbstofflaserachse angenommen. Kreisfrequenzdifferenzen von $\sim 3 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ werden von der Rechnung im Zeitbereich der Farbstofflaseremission noch erfaßt.

In den Abb. 1 bis 4 sind eine Reihe von Rechenergebnissen graphisch dargestellt. Die Abb. 1 a bis 1 d geben den Zeitverlauf des Laserspektrums für verschiedene Resonatorgüten wieder. Abgesehen von Abb. 1 d (keine Laseremission) erfolgt in einem ersten Zeitintervall eine beträchtliche Rotverschiebung des überwiegend spontan emittierten Spektrums. Die Größe dieser durch Reabsorption verursachten Rotverschiebung nimmt, wie zu erwarten, mit steigendem n_p ab. Bis zum Zeitpunkt des Einsetzens der eigentlichen Laseremission (markiert durch die gestrichelte Gerade) erfahren die Spektren eine drastische Verschmälerung ihrer Halbwertsbreite auf Werte von 50 bis 100 Å. In Fällen höherer Resonatorgüte ist diese spektrale Verengung mit einer leichten Blauverschiebung des Maximums der spektralen Photonendichte verbunden. Die genannte Verringerung der Halbwertsbreite setzt sich auch während der Laseremission fort. Die absolute Breite der Laserspektren nimmt jedoch bis zum Zeitpunkt t_m , zu dem die Photonendichte ihr Maximum durchläuft, zu (vgl. Abb. 2), um dann wieder abzunehmen. Während der Laseremission erfolgt eine von n_p abhängige zeitliche Verschiebung der Spektren nach langen Wellen. Für $n_p = 10^9 \text{ sec}^{-1}$ beträgt diese Rotverschiebung ungefähr 40 Å, während für $n_p = 4 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1}$ nur noch eine Verschiebung von etwa 15 Å auftritt. Dieser sogen. „wavelength time effect“ hat seine Ursache in einer zeitlich zunehmenden Besetzung des Grundzustandes S_0 (vgl. Abb. 2) und der damit einhergehenden Verschiebung des Maximums der Verstärkung pro cm $g(\omega, t, \lambda)$ für eine bestimmte Polarisationsrichtung nach längeren Wellen.

$g(\omega, t, \lambda)$ gehorcht hierbei der folgenden Beziehung:

$$g(\omega, t, \lambda) = \frac{n}{c Q(\omega, t, \lambda)} \int_{\Omega} \{ n_i(\omega, t, \Omega, \lambda) N_1^S(t, \Omega) - n_a(\omega, t, \Omega, \lambda) N_0^S(t, \Omega) \} d\Omega, \lambda = 1, 2. \quad (7)$$

c bedeutet hier die Vakuumlichtgeschwindigkeit. Die jeweils eingezeichneten Kurven maximaler Verstärkung $\omega_{g \max}(t)$ für eine Polarisationsrichtung parallel zur Polarisationsrichtung des Anregungslichtes zeigen einen mit $N_1^S(t)$ ungefähr übereinstimmenden Zeitverlauf. Diese Übereinstimmung geht jedoch nicht so weit, daß $\omega_{g \max}(t_1) = \omega_{g \max}(t_2)$, wenn $N_1^S(t_1) = N_1^S(t_2)$, wobei t_1 einen Zeitpunkt vor,

¹³ W. RAPP, in Vorbereitung.

¹⁴ B. B. SNAVELY u. F. P. SCHÄFER, Phys. Letters **28 a**, 728 [1969].

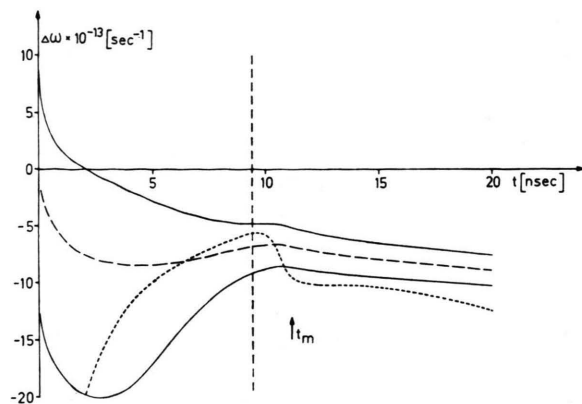


Abb. 1 a

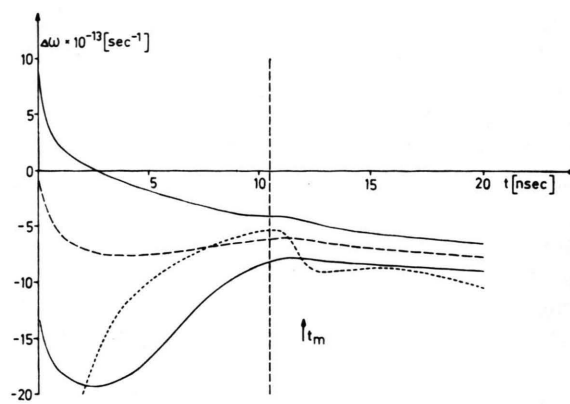


Abb. 1 b

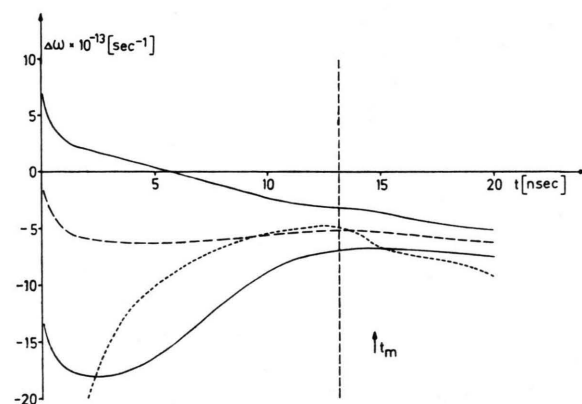


Abb. 1 c

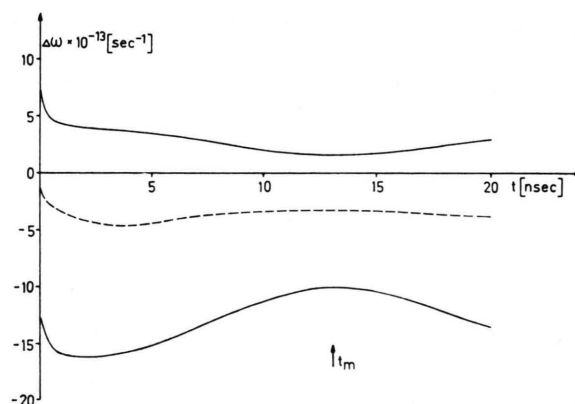


Abb. 1 d

Abb. 1. Berechnete zeitaufgelöste Spektren eines Rhodamin 6 G-Lasers. ——— Maximum der spektralen Photonendichte, ——— Halbwertsintensität, ——— Maximum der Verstärkung. 1 a) $n_p = 10^9 \text{ sec}^{-1}$, 1 b) $n_p = 2 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1}$, 1 c) $n_p = 4 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1}$, 1 d) $n_p = 10^{10} \text{ sec}^{-1}$. $\Delta\omega = 0$ entspricht dem Maximum der spontan emittierten Fluoreszenzbande.

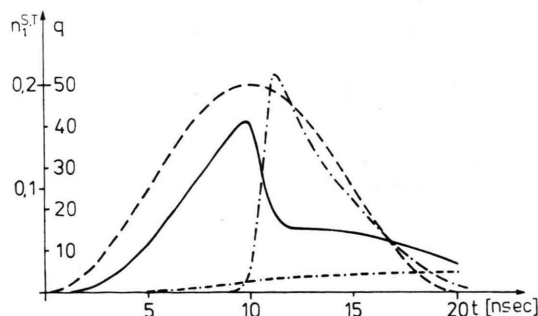


Abb. 2. Zeitverlauf der Besetzungsdichte n_1S und n_1T ($n_1S, T = N_1S, T/N$) für die Zustände S_1 und T_1 sowie der Photonendichte q ($q = Q/Q_a$, wobei Q_a die maximale Photonendichte des Anregungslichtes bedeutet) eines Rhodamin 6 G-Lasers für $n_p = 10^9 \text{ sec}^{-1}$. ——— Besetzungsdichte n_1S , ——— Besetzungsdichte n_1T , ——— Photonendichte q , ——— Zeitverlauf des Pumpimpulses.

t_2 einen Zeitpunkt während der Laseremission charakterisiert. Es stellt sich vielmehr heraus, daß

$\omega_{g \max}(t_1)$ stets etwas größer als $\omega_{g \max}(t_2)$ ist. Dieses Verhalten hat seinen Grund darin, daß die Vernachlässigung der Rotationsdepolarisation vor Einsetzen der Laseremission zu einer starken PhotoSelektion führt, wohingegen sich trotz dieser Vernachlässigung während der Emission des stark polarisierten Laserlichtes eine nahezu isotrope räumliche Verteilung der angeregten Moleküle ausbildet¹³.

Es erscheint bemerkenswert, daß die durchgeführten Rechnungen nicht auf eine zeitliche Koinzidenz der Maxima der Verstärkung und der spektralen Photonendichte führen. Dies um so mehr, als von BASS et al.^{7, 8} angestellte Betrachtungen zum Frequenz-Zeit-Verhalten organischer Farbstofflaser diese Koinzidenz als Voraussetzung benutzen. Beachtet man jedoch, daß sich die Verstärkungsprofile (Abb. 4), verglichen mit der spektralen Photonendichte im Bereich dieser Frequenzdifferenz, nur wenig ändern,

so wird dieser Sachverhalt verständlich. Der Spektralverlauf der Photonendichte kurzzeitig gepumpter Farbstofflaser vermag schnellen Spektralverschiebungen der Maximalverstärkung nicht zu folgen. Es steht zu erwarten, daß die Maximalwerte der spektralen Photonendichte und der Verstärkung bei Verlängerung des Pumpvorganges zusammenlaufen.

Aus den Abb. 1 kann überdies ersehen werden, daß Beginn und Dauer der Farbstofflaseremission stark von n_p abhängen. Bei größer werdendem n_p setzt die Emission später ein, ihre Dauer vermindert sich entsprechend. Es sei erwähnt, daß Beginn und Dauer der Farbstofflaseremission in noch stärkerem Maße von der Anregungsintensität abhängen.

Erwähnenswert ist außerdem, daß die spektrale Photonendichte des Farbstofflaserlichtes zu jedem Zeitpunkt einen nahezu symmetrischen Frequenzverlauf bezüglich des Maximums aufweist.

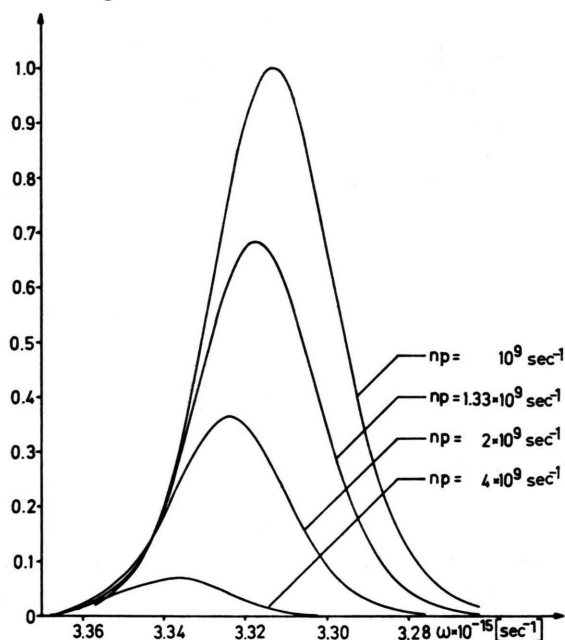


Abb. 3. Zeitintegrierte Spektren in willkürlichen Intensitätseinheiten.

Ein weiteres Ergebnis besteht darin, daß die Halbwertsbreite der Farbstofflaserpektren mit größer werdendem n_p abnimmt. Dieser Sachverhalt kommt in Abb. 3 noch deutlicher zum Ausdruck. Die dort aufgetragenen zeitintegrierten Farbstofflaserpektren lassen darüber hinaus noch zwei weitere Merkmale

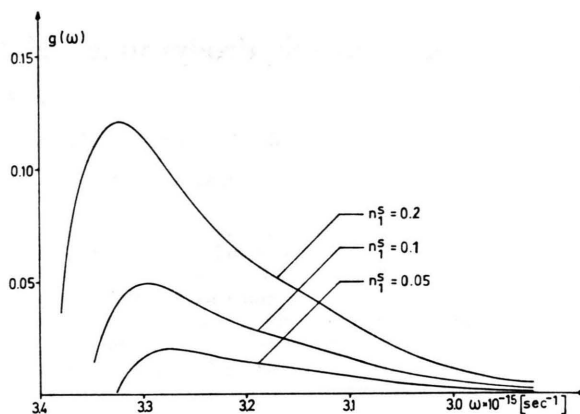


Abb. 4. Verstärkungsprofile eines Rhodamin 6 G-Lasers unter der Voraussetzung einer räumliche isotropen Verteilung der angeregten Moleküle.

erkennen. Zum einen weisen auch diese Spektren einen überraschend symmetrischen Verlauf auf. Sie können bis auf geringfügige Abweichungen durch Gauß-Funktionen dargestellt werden⁴. Zum anderen ist die experimentell seit langem bekannte Blauverschiebung mit steigendem n_p zu erkennen¹⁵.

Die hier aufgeführten theoretischen Ergebnisse zeigen weitgehende Übereinstimmung mit dem Experiment.

Eine Rotverschiebung des zeitaufgelösten Farbstofflaserpektrums von etwa 30 Å ist unter ähnlichen Bedingungen im Falle eines Rhodamin B-Lasers beobachtet worden⁴. In derselben Arbeit wird auf die Verminderung dieser Verschiebung mit steigendem n_p hingewiesen. Darüber hinaus lassen die dort veröffentlichten zeitaufgelösten Farbstofflaserpektren eine deutliche Verkürzung mit wachsendem n_p erkennen. Fast alle bisher publizierten zeitaufgelösten Farbstofflaserpektren zeigen einen den Abb. 1 entsprechenden Verlauf. In einem mehr oder weniger kurzen ersten Zeitintervall erfolgt eine Verbreiterung, anschließend eine Verschmälerung der Spektren. Die Halbwertsbreiten der zeitintegrierten Spektren von etwa 50 Å sind genauso in Einklang mit der experimentellen Erfahrung wie der Umstand, daß bei Verminderung der Resonatorgüte ($\sim 1/n_p$) eine Blauverschiebung der Farbstofflaserpektren resultiert.

¹⁵ F. P. SCHÄFER, W. SCHMIDT u. J. VOLZE, Appl. Phys. Letters 9, 306 [1966].