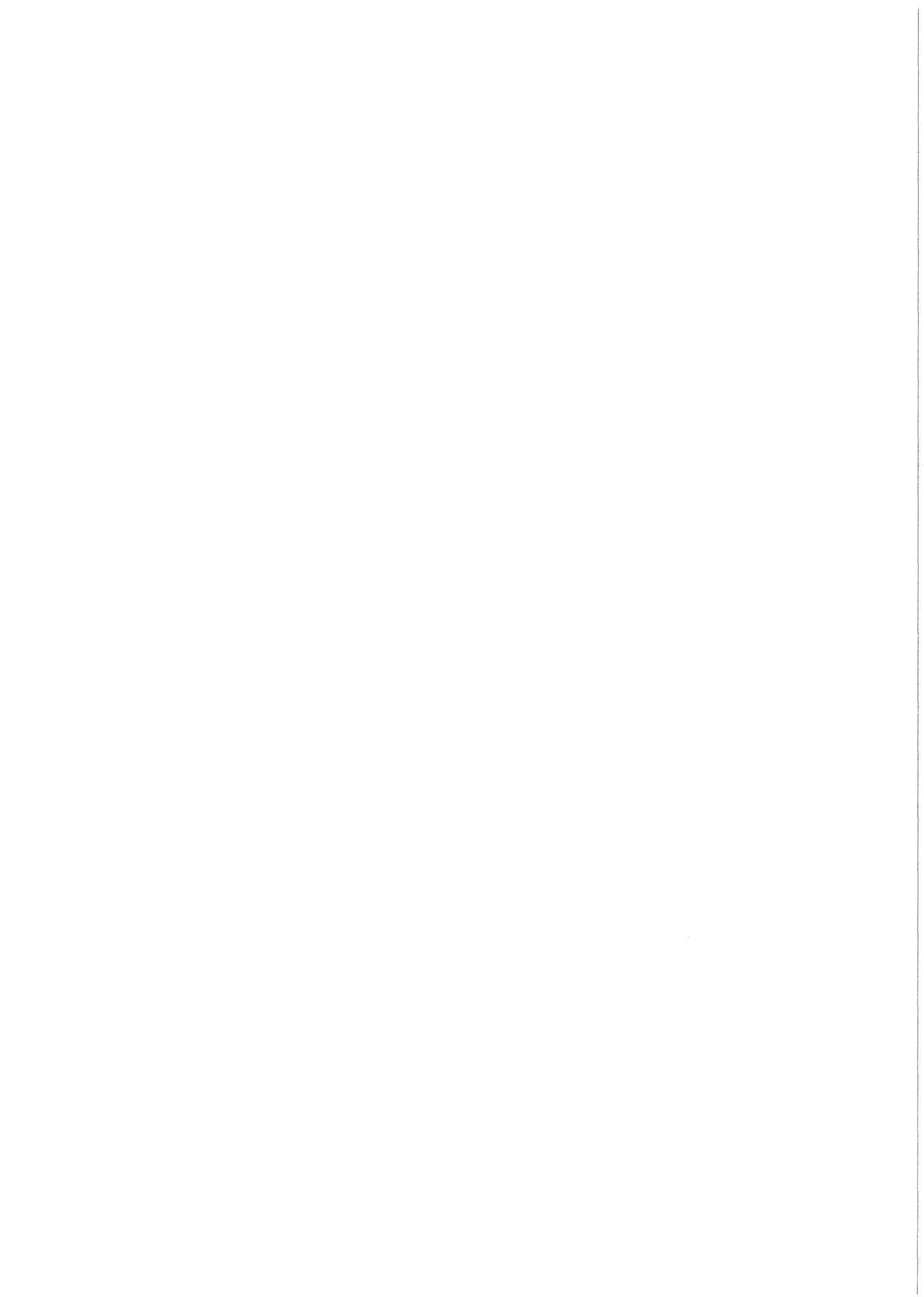


KfK 3810
September 1984

**Photophysikalische und
Lasereigenschaften von neuen
organischen Laserfarbstoffen im
blauen und ultravioletten
Spektralbereich**

M. Rinke
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 3810

Photophysikalische und Lasereigenschaften
von neuen organischen Laserfarbstoffen
im blauen und ultravioletten Spektralbereich *)

Monika Rinke

*) Von der Fakultät für Chemie der Universität (TH) Karlsruhe
genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

**Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003**

Zusammenfassung

Viele optische Aufheller und Szintillatoren zeigen bei geeigneter optischer Anregung Laseremission. Zur Selektion von potentiellen Laserfarbstoffen können die photophysikalischen Eigenschaften der organischen Farbstoffe wie Singlett- und Triplet-Absorptionsspektren, Fluoreszenzspektren, Fluoreszenzquantenausbeute und -abklingzeit benutzt werden.

Bei einer Reihe von optischen Aufhellern, substituierten p-Quaterphenylen und Oxazolverbindungen zeigt sich, daß Farbstoffe mit Fluoreszenzquantenausbeuten von größer als 0,5 und Fluoreszenzabklingzeiten bis ca. 2 ns in einer gegebenen XeCl-excimerlasergepumpten Anordnung Laseremission im blauen bzw. ultravioletten Spektralbereich aufweisen.

Anhand der Lasereigenschaften von 17 substituierten und ringüberbrückten p-Quaterphenylen kann gezeigt werden, daß eine lineare Beziehung zwischen dem differentiellen Quantenwirkungsgrad und dem Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission besteht. Da diese Größe im wesentlichen durch den Quotienten aus Fluoreszenzquantenausbeute und Fluoreszenzabklingzeit gegeben ist, kann Laseraktivität eines potentiellen Laserfarbstoffs anhand seiner photophysikalischen Eigenschaften vorausgesagt werden. Der Quantenwirkungsgrad eines Laserfarbstoffs wird umso größer, je größer die Fluoreszenzquantenausbeute und je kleiner die Fluoreszenzabklingzeit wird. Die Fluoreszenzquantenausbeute kann durch Erhöhung der Starrheit des Molekülgerüsts gesteigert werden, wie anhand der -O- und -CH₂- überbrückten p-Quaterphenyle gezeigt wird. Die Fluoreszenzabklingzeit wird kürzer, wenn die Längsausdehnung des konjugierten π -Elektronensystems zunimmt, wie am Beispiel der Oligophenylene-Oxazole gezeigt wird.

Zwischen der photochemischen Stabilität eines Laserfarbstoffs und seiner Molekülstruktur können außer allgemeinen Regeln keine Gesetzmäßigkeiten abgeleitet werden. Die photochemische Stabilität der Farbstofflösung ist außerdem vom Lösungsmittel und dessen Sauerstoffgehalt, von der Anregungswellenlänge und von der Energiedichte des Pumpasers abhängig. Die Lebensdauer einer Farbstofflösung ist geringer, als man anhand der Zahl der durch Photoreaktionen umgesetzten Farbstoffmoleküle erwarten kann. Photolyseprodukte verursachen Absorption der Pumpstrahlung oder der Farbstofflaserstrahlung und beenden so die Farbstofflaseremission, obwohl nur ein geringer Anteil des Farbstoffs zersetzt wurde.

Abstract

Photophysical and laser-properties of new organic laser dyes in the blue and ultraviolet spectral region

A number of optical brighteners and scintillators are laser emitters if optically excited in a suitable way. In selecting potential laser dyes the photophysical properties of the organic dyes, such as singlet and triplet absorption spectra, fluorescence spectra, fluorescence quantum yields, and fluorescence decay times, can be used.

It appears for several optical brighteners, substituted p-quinaterphenyls and oxazole compounds, that dyes with fluorescence quantum yields greater than 0.5 and fluorescence decay times up to 2 ns are laser emitters in the blue and ultraviolet spectral ranges, respectively, in a specific XeCl-excimer laser pumped array.

It can be shown by the laser properties of 17 substituted and ring bridged p-quinaterphenyls that a linear relation exists between the slope efficiency and the cross section of stimulated emission. As this variable is determined essentially by the quotient of fluorescence quantum yield and fluorescence decay time, the laser activity of a potential laser dye can be predicted from its photophysical properties. The laser quantum efficiency of a dye becomes the greater the greater the fluorescence quantum yield and the shorter the fluorescence decay time are. The fluorescence quantum yield can be enhanced by making more rigid the molecular structure which is shown by the example of the -O- and -CH₂- bridged p-quinaterphenyls. The fluorescence decay times get shorter if the longitudinal extension of the conjugated π -electron system grows, as can be shown by the example of the oligophenyl oxazoles.

Besides general rules, no laws can be derived which would apply between the photochemical stability of a laser dye and its molecular structure. Moreover, the photochemical stability of the dye solution depends on the solvent and its oxygen content, on the wavelength of excitation, and on the energy density of the pumping laser. The lifetime of a dye solution is shorter than could be expected from the number of dye molecules decomposed by photochemical reactions. Photolysis products cause the pumping radiation or the dye laser radiation to be absorbed and thus put an end to dye laser emission although only a minor fraction of the dye has been decomposed.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	4
2.1 Photophysik von Laserfarbstoffen	4
2.1.1 Absorption	6
2.1.2 Fluoreszenz	7
2.1.3 Absorption aus angeregten Zuständen	8
2.1.4 Spinumkehr (Intersystem Crossing)	9
2.2 Grundlagen des Laserprozesses	10
2.2.1 Stimulierte Emission	10
2.2.2 Verlustprozesse	11
2.2.3 Lasereigenschaften und photophysikalische Daten	12
3 Experimenteller Teil	17
3.1 Messung photophysikalischer Eigenschaften	17
3.1.1 Fluoreszenzspektren und Fluoreszenzquantenausbeute	17
3.1.1.1 Aufbau des Fluoreszenzspektrometers	19
3.1.1.2 Durchführung der Messung	21
3.1.1.3 Fehlerbetrachtung	21
3.1.2 Fluoreszenzabklingzeit	22
3.1.2.1 Aufbau des Impulsfluorimeters	22
3.1.2.2 Durchführung der Messung	24
3.1.2.3 Fehlerbetrachtung	25
3.1.3 Blitzlichtspektroskopie	25
3.1.3.1 Aufbau der Blitzlichtapparatur	26
3.1.3.2 Messung der Triplet-Absorption	28

3.2 Messung der Lasereigenschaften	29
3.2.1 Abstimmbereich	29
3.2.1.1 Aufbau des Lasersystems	30
3.2.1.2 Durchführung der Messung	32
3.2.1.3 Fehlerbetrachtung	33
3.2.2 Wirkungsgrad	34
3.2.2.1 Aufbau des Lasersystems	35
3.2.2.2 Durchführung der Messung	35
3.2.2.3 Fehlerbetrachtung	36
3.2.3 Photostabilität	36
3.2.3.1 Aufbau des Lasersystems	37
3.2.3.2 Durchführung der Messung	38
3.2.3.3 Fehlerbetrachtung	38
3.3 Organische Farbstoffe und Lösungsmittel	39
4 Ergebnisse	45
4.1 Optische Aufheller	45
4.2 p-Quaterphenyle	51
4.3 Oxazole	62
5 Diskussion	69
5.1 Laserfarbstoff "Stilben 3" als Vergleichssubstanz für UV-Laserfarbstoffe	69
5.2 Einfluß der Molekülstruktur auf die Absorptions- und Fluoreszenzspektren und damit auf den Laser-Abstimmbereich	71
5.2.1 Absorption, Fluoreszenz und Laseremission substituierter und ringüberbrückter p-Quaterphenyle	72
5.2.2 Absorption, Fluoreszenz und Laseremission von Oxazolen	77
5.2.3 Einfluß von Reabsorption und Triplett-Absorption auf den Laser-Abstimmbereich	78

5.3 Einfluß der Molekülstruktur auf die Fluoreszenzquantenausbeute und -abklingzeit und damit auf den Laser-Wirkungsgrad	81
5.3.1 Ausdehnung des konjugierten π -Elektronensystems	82
5.3.2 Molekülgeometrie und Starrheit des Molekülgerüsts	83
5.3.3 Intramolekulare Verlustprozesse	85
5.4 Voraussage von Laseraktivität eines potentiellen Laserfarbstoffs anhand seiner photophysikalischen Daten	88
5.5 Photostabilität der UV-Laserfarbstoffe	90
5.6 Optimierung von Laserfarbstoffen	98
6 Zusammenfassung	105
7 Literaturverzeichnis	108

Symbole und Einheiten der wichtigsten Größen

λ	(nm)	Wellenlänge	} Index 1 für Farbstofflaser p für Pumplaser
$\tilde{\nu}$	(cm^{-1})	Wellenzahl	
t	(s)	Zeit	
E	(J)	Energie	
E_{ps}	(J)	Pumplaserenergie an der Laserschwelle	
I_0	(Phot. $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)	eingestrahelte Lichtintensität	
I_t	(Phot. $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)	durchgelassene Lichtintensität	
I_a	(Phot. $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)	absorbierte Lichtintensität	
I_p	(Phot. $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)	Pumplaserintensität	
I_1	(Phot. $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)	Farbstofflaserintensität	
I_f	(Phot. $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)	Fluoreszenzintensität	} Index p für Probe s für Standard
$E(\tilde{\nu})(\text{cm})$		Fluoreszenzlinienprofil	
ϕ_f		Fluoreszenzquantenausbeute	
τ_f	(ns)	Fluoreszenzabklingzeit	
τ_0	(ns)	natürliche Fluoreszenzlebensdauer	
k_f	(s^{-1})	Geschwindigkeitskonstante für Fluoreszenzemission	
k_{ss}	(s^{-1})	Geschwindigkeitskonstante für Innere Umwandlung	
k_{st}	(s^{-1})	Geschwindigkeitskonstante für Intersystem Crossing	
k_q	($1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Geschwindigkeitskonstante für Fluoreszenzlöschung	
A		Extinktion	
α'	(cm^{-1})	Absorptionskoeffizient	
ϵ	($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	molarer dekadischer Absorptionskoeffizient	
σ_a^0	(cm^2)	Wirkungsquerschnitt für $S_0 \rightarrow S_n$ -Absorption	} Index 1 für λ_1 p für λ_p
σ_a^1	(cm^2)	Wirkungsquerschnitt für $S_1 \rightarrow S_n$ -Absorption	
σ_a^t	(cm^2)	Wirkungsquerschnitt für $T_1 \rightarrow T_n$ -Absorption	
σ_e	(cm^2)	Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission	
N	(cm^{-3})	Gesamtteilchendichte	
N_0	(cm^{-3})	Teilchendichte im (Singlett-) Grundzustand S_0	
N_1	(cm^{-3})	Teilchendichte im ersten angeregten Singlettzustand S_1	
N_t	(cm^{-3})	Teilchendichte in den Triplettzuständen T_n	
N_L	(mol^{-1})	Loschmidt-Konstante	
c	(mol l^{-1})	Konzentration	
d	(cm)	Schichtdicke	
n		Brechungsindex	
α	(cm^{-1})	Verstärkungskoeffizient	
c_0	(m s^{-1})	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	

1 Einleitung

Im Jahre 1966 entdeckten Sorokin und Lankard sowie Schäfer et al. unabhängig voneinander, daß fluoreszenzfähige organische Moleküle in geeigneten Lösungsmitteln nach optischer Anregung stimulierte Emission zeigen können. Dies hat im vergangenen Jahrzehnt zu der raschen Verbreitung von Farbstofflasern als monochromatischer und frequenzabstimmbarer Lichtquelle geführt.

Der große Vorteil der Farbstofflaser gegenüber anderen Lasersystemen wie z.B. Gas- und Festkörperlaser besteht darin, daß aus einem großen Bereich des Fluoreszenzspektrums des organischen Farbstoffs eine schmalbandige Emissionswellenlänge für vielfältige Anwendungen in der chemischen Analytik, der Photochemie, der Spektroskopie und in zahlreichen anderen Bereichen selektiert werden kann (Paugh, 1975). Bei Verwendung von verschiedenen Farbstoffen kann man so über eine monochromatische und frequenzabstimmbare Lichtquelle im gesamten Spektralbereich vom nahen UV bis zum nahen IR verfügen. Durch Frequenzvervielfachung kommt man sogar noch über die bis heute erreichte UV-Grenze von ca. 310 nm (Zhang und Schäfer, 1981), hinaus, wenn auch unter erheblichem Intensitätsverlust (Zapka et al., 1981).

Für die Mehrzahl der spektroskopischen oder analytischen Probleme müssen Laserfarbstoffe im blauen und ultravioletten Spektralbereich verwendet werden. So sind (mit Ausnahme der Alkali- und Erdalkalimetalle) die Anregungsenergien fast sämtlicher Elemente erst mit Wellenlängen unterhalb 400 nm optisch zu erreichen. Von den anorganischen und organischen Verbindungen sind mehr als 90 % farblos, d.h. deren elektronische Anregung erfordert Wellenlängen unter 400 nm.

Nun gibt es in diesem Spektralbereich nur wenige gute Laserfarbstoffe, die einen hohen Wirkungsgrad, breiten Emissionsbereich und zugleich große photochemische Stabilität aufweisen. Um Fluoreszenzemission im Spektralbereich unter 450 nm zu erreichen, müssen die Absorptionsbanden der organischen Farbstoffe unter ca. 350 bis 370 nm liegen. Die elektronische Anregung unter 350 nm, vor allem bei den hohen Energiedichten von gepulsten Anregungslasern, bewirkt, daß die eingestrahelten Energien in der Größen-

ordnung der Bindungsenergien organischer kovalenter Bindungen liegen. Daher konkurriert die photochemische Zersetzung der Laserfarbstoffe mit der Laseremission.

Für eine gezielte Suche nach guten Laserfarbstoffen ist die Kenntnis von Zusammenhängen zwischen Molekülstruktur und den photophysikalischen und laserspektroskopischen Eigenschaften eines organischen Farbstoffs von Bedeutung. Bislang wurden Laserfarbstoffe mehr empirisch durch versuchsweise Anregung von verschiedenen organischen Verbindungen in geeigneten optischen Anordnungen gefunden (Basting et al., 1974; Telle et al., 1981). Daher gibt es auch nur wenige Arbeiten, die sich mit den Zusammenhängen zwischen Molekülstruktur und den gemessenen Lasereigenschaften beschäftigen (Rulliere und Joussot-Dubien, 1978; Bazyl et al., 1980; Liphardt und Lüttke, 1981; Liphardt et al., 1981).

Eine Vorselektion von Laserfarbstoffen aus dem großen Arsenal der fluoreszierenden organischen Verbindungen kann jedoch anhand ihrer photophysikalischen Eigenschaften erfolgen. Die Abhängigkeit der Lasereigenschaften von Fluoreszenzquantenausbeute und Geschwindigkeit des Singlett-Triplett-Übergangs erkannten bereits Sorokin et al. (1968). Seitdem sind einige Aspekte ähnlicher Zusammenhänge von verschiedenen Autoren untersucht worden (Reynolds und Drexhage, 1975; Fuassier et al., 1977; Rulliere et al., 1978; Marowsky und Schomburg, 1980; Bolotko et al., 1982). Danach muß ein potentieller Laserfarbstoff mindestens zwei Anforderungen erfüllen, um Laseremission zu zeigen :

1. die Fluoreszenzquantenausbeute muß hoch sein, möglichst nahe dem Idealwert Eins,
2. die Fluoreszenzabklingzeit muß hinreichend kurz sein, möglichst unter fünf Nanosekunden.

Darüber hinaus sind folgende Einzelheiten für einen Laserfarbstoff von Bedeutung :

- breite Fluoreszenzbande,
- geringe Überlappung zwischen den Spektralbereichen von Absorption und Fluoreszenz,

- geringe Überlappung zwischen den Spektralbereichen von Fluoreszenz und Triplett-Absorption,
- geringe Wahrscheinlichkeit für Absorption aus dem angeregten Singlett-Zustand im Spektralbereich der Fluoreszenz,
- gute Löslichkeit (ca. 10^{-3} mol/l) in geeigneten Lösungsmitteln,
- große molare Absorptionskoeffizienten bei der Anregungswellenlänge,
- große photochemische Stabilität.

Ziel dieser Arbeit ist, neue potentielle Laserfarbstoffe im blauen und ultravioletten Spektralbereich anhand von Messung einer Reihe wichtiger photophysikalischer Eigenschaften zu selektieren. Durch anschließende Überprüfung der Lasereigenschaften wie Abstimmbereich, Wirkungsgrad und photochemischer Stabilität soll ermittelt werden, ob auch Zusammenhänge zwischen Molekülstruktur und Lasereigenschaften abzuleiten sind.

Potentielle Laserfarbstoffe mit Fluoreszenz unter 450 nm finden sich bei zwei Klassen von fluoreszierenden organischen Verbindungen, die technische Anwendung als optische Aufheller bzw. als organische Szintillatoren gefunden haben. Für diese beiden Klassen gelten z. T. die gleichen Auswahlkriterien in photophysikalischen Eigenschaften, nämlich eine große Fluoreszenzquantenausbeute und eine kurze Fluoreszenzabklingzeit (Berlman, 1970a).

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Photophysik von Laserfarbstoffen

Organische Verbindungen, die als aktives Medium eines Lasers in Betracht kommen, sind Moleküle mit konjugierten Doppelbindungen, oft aromatische Verbindungen, die Strahlungsabsorption langwelliger als 200 nm zeigen (F.P.Schäfer, 1977). Das Wort Farbstoff wird in diesem Zusammenhang also im weiteren Sinn gebraucht, nicht nur für Stoffe, deren Absorption im sichtbaren Teil des Spektrums liegt.

Lichtabsorptions- und Emissionsprozesse dieser organischen Moleküle sind verbunden mit Übergängen der locker gebundenen π -Elektronen zwischen den elektronischen Zuständen S_0 , S_n und T_n . S_0 bezeichnet den elektronischen Grundzustand, in dem die Elektronen die Orbitale paarweise besetzen. Daher ist die resultierende Spinquantenzahl für diesen Zustand, wie auch für die elektronisch angeregten Zustände S_1 , $S_2 \dots S_n$ Null. Bei den Triplettzuständen T_1 , $T_2 \dots T_n$ besitzen die beiden Elektronen in den energetisch höchsten Orbitalen parallele Spins, die resultierende Spinquantenzahl ist Eins.

In Abb.1 sind die energetischen Lagen der elektronischen Niveaus mit je einigen Schwingungszuständen eingezeichnet. Bei Molekülen von der Größe der organischen Farbstoffe sind viele Schwingungen verschiedener Frequenzen an den elektronischen Übergang gekoppelt. Den Schwingungszuständen überlagert sind außerdem noch zahlreiche Rotationszustände. Da die Farbstoffe hauptsächlich in Lösungen als Lasermedium Verwendung finden, sind die Energiezustände durch Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel noch zusätzlich verbreitert. Diese Verbreiterung ist größer als die Abstände der Rotationsniveaus, sodaß innerhalb der elektronischen Niveaus praktisch ein Quasikontinuum von Zuständen vorliegt.

Anhand des in Abb.1 angegebenen Termschemas, das zum ersten Mal in ähnlicher Form von Jablonski (1933) dargestellt wurde, läßt sich eine einfache

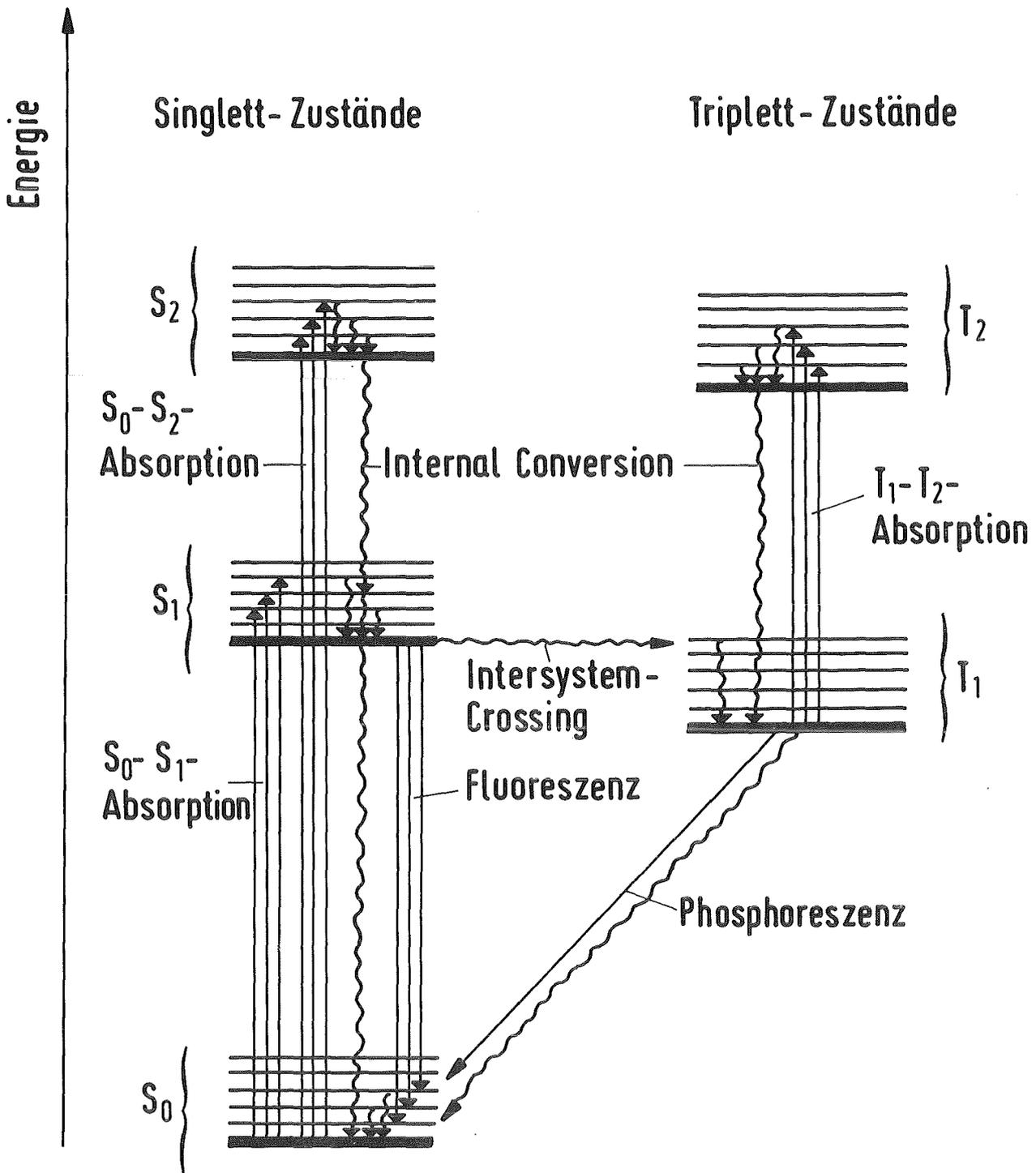


Abb. 1 Energetisches Termschema eines Farbstoffmoleküls
↓ mit elektromagnetischer Strahlung verbundene Desaktivierung
↯ strahlungslose Desaktivierung

qualitative Beschreibung der Vorgänge angeben, die sich in einem Farbstoffmolekül durch Einwirkung elektromagnetischer Strahlung abspielen.

2.1.1 Absorption

Der Absorptionsprozeß geht hauptsächlich vom Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundniveaus aus, in dem sich die meisten Moleküle bei Raumtemperatur aufgrund der Boltzmannverteilung aufhalten.

Die Extinktion A hängt außer von der Zahl der absorbierenden Teilchen N_0 von dem molekülabhängigen Absorptionswirkungsquerschnitt σ_a^0 ab. σ_a^0 hängt mit dem dekadischen molaren Absorptionskoeffizienten ϵ entsprechend dem Lambert-Beerschen Gesetz

$$I_t = I_0 * 10^{-A} = I_0 * 10^{-\epsilon cd} \quad \text{zusammen :} \quad (1)$$

$$\sigma_a^0 = \epsilon \frac{2,303 * 10^3}{N_L} \quad [\text{cm}^2] \quad (2)$$

wobei I_0 = eingestrahlte Lichtintensität

I_t = durchgelassene Lichtintensität

c = Konzentration der Farbstofflösung [mol/l]

d = Schichtdicke der Farbstofflösung [cm]

N_L = Loschmidt Konstante

N_0 = Anzahl der Moleküle im Zustand S_0 bedeuten.

Ein Molekül, das durch ein Lichtquant in einen höherliegenden Schwingungszustand eines angeregten Singlettzustands überführt wird, verliert schnell (ca. 10^{-12} s) seine überschüssige Schwingungsenergie durch Stöße mit umgebenden Lösungsmittelmolekülen (Birks, 1970). Außerdem unterliegen die angeregten Moleküle einem Prozeß, der als innere Umwandlung (internal conversion) bekannt ist. Dabei geht ein Teilchen von einem niedrigen Schwingungszustand eines angeregten Elektronenzustands in ein höheres Schwingungsniveau eines niedrigeren elektronischen Zustands über, der dieselbe

Gesamtenergie besitzt. Von dort aus führt wieder Schwingungsrelaxation in den Schwingungsgrundzustand dieses elektronischen Niveaus.

2.1.2 Fluoreszenz

Weitere Relaxationsprozesse vom Schwingungsgrundzustand des S_1 -Niveaus sind erschwert, da die Energiedifferenz zwischen S_1 und S_0 relativ groß ist. Die Lebensdauer dieses Zustands liegt in der Größenordnung von 10^{-9} s gegenüber 10^{-12} s für die höheren Singlett-Zustände, sodaß andere Desaktivierungsprozesse mit der Schwingungsrelaxation konkurrieren können, z.B. Fluoreszenz (Plotnikov und Dolgikh, 1977). Diese führt vom Schwingungsgrundzustand des S_1 -Niveaus in die verschiedenen Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands. Daher zeigt das Fluoreszenzspektrum relativ breite Banden, die gegenüber den ebenfalls breiten Absorptionsbanden wegen der Energieverluste durch Schwingungsrelaxation (Stokes Verluste) langwellig verschoben sind.

Kehren alle Moleküle, die ursprünglich Strahlung absorbierten, unter Emission von Fluoreszenzlicht in den Grundzustand S_0 zurück, so hat die Fluoreszenzquantenausbeute dieser Substanz den Wert Eins. Die Quantenausbeute der Fluoreszenz ϕ_f ist nämlich definiert als das Verhältnis der Zahl der emittierten Lichtquanten zur Zahl der absorbierten Quanten (Birks, 1970; Parker, 1968). In den meisten Fällen ist ϕ_f kleiner als 1, da andere Desaktivierungsprozesse neben der Fluoreszenz (mit der Geschwindigkeitskonstanten k_f) eine wichtige Rolle spielen können, nämlich :
Schwingungsrelaxation (Geschwindigkeitskonstante k_{ss}),
Übergang in den Triplett-Zustand (Intersystem Crossing, Geschwindigkeitskonstante k_{st}) und
Energieübertragung auf andere Teilchen Q (Teilchenzahl $[Q]$), (Fluoreszenzlöschung, Geschwindigkeitskonstante k_q).
Somit gibt die Fluoreszenzquantenausbeute den Anteil der Desaktivierung durch Strahlung gegenüber der Summe (strahlungsloser + strahlender Desaktivierung) an :

$$\phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{ss} + k_{st} + k_q [Q]} \quad (3)$$

Die Fluoreszenzintensität I_f ist proportional der Zahl der Moleküle N_1 im Zustand S_1 , die in der Zeiteinheit emittieren :

$$I_f(t) \sim -dN_1/dt \quad \text{bzw.} \quad I_f = I_f^0 \exp(-k_f t) \quad (4)$$

Die Fluoreszenzintensität klingt damit exponentiell ab, die natürliche Strahlungslebensdauer τ_0 , d.h. die Zeit, in der die Fluoreszenzintensität auf $1/e$ der Anfangsintensität I_f^0 abgefallen ist (in Abwesenheit anderer Desaktivierungsprozesse) ist definiert als $\tau_0 = 1/k_f$.

τ_0 ist mit einer Stoffkonstanten, nämlich dem Absorptionsquerschnitt σ_a^0 , eng verknüpft (Strickler und Berg, 1962), wobei τ_0 umso kleiner ist, je größer die Absorptionsquerschnitte für den $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang sind.

Da ein elektronisch angeregtes Molekül seine Energie nicht nur durch Fluoreszenz abgibt, ist die Geschwindigkeitskonstante k_f zu ersetzen durch die Summe aller Desaktivierungsgeschwindigkeitskonstanten. So ergibt sich die tatsächlich meßbare Fluoreszenzabklingzeit τ_f als

$$\tau_f = \tau_0 * \phi_f \quad (5)$$

2.1.3 Absorption aus angeregten Zuständen

Wegen der relativ langen Lebensdauer des schwingungsrelaxierten S_1 -Zustands ist von dort aus Absorption in höher angeregte Singlett-Energieniveaus möglich. Bei Verwendung von konventionellen Anregungslichtquellen hat dieser Prozeß keine große Bedeutung. Bei der hohen Photonendichte, die bei Anregung mit einem Laser auftreten kann, darf man diesen Prozeß nicht vernachlässigen, zumal der Absorptionsquerschnitt σ_a^1 für Absorption aus

dem angeregten S_1 -Zustand ähnlich hohe Werte annimmt wie σ_a^0 für Absorption aus dem Grundzustand (Marowsky und Schomburg, 1980; Sahar und Wieder, 1974). Diese Absorption kann im Spektralbereich der Fluoreszenz liegen (Madge et al., 1981) und dadurch das Fluoreszenzlicht schwächen.

2.1.4 Spinumkehr (Intersystem Crossing)

Diese Möglichkeit der Desaktivierung des S_1 -Zustands besteht im Übergang zu einem isoenergetischen Schwingungsniveau eines Tripletzustands. Obwohl Übergänge zwischen Zuständen verschiedener Multiplizität theoretisch verboten sind (Interkombinationsverbot), ist ein Singlett-Triplett-Übergang bei größeren Molekülen infolge starker Spin-Bahn-Wechselwirkung möglich. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Übergangs mit Spinumkehr (Geschwindigkeitskonstante für diesen strahlungslosen S_1-T_n -Übergang: k_{st}) ist gering im Vergleich zu einem Übergang zwischen Zuständen gleicher Multiplizität und stark abhängig von der Energiedifferenz zwischen dem betreffenden Singlett- und Tripletzustand.

Im Gegensatz dazu sind Übergänge innerhalb des Triplet-Systems erlaubt, und daher liegt der Absorptionsquerschnitt σ_a^t für Absorption von T_1 nach T_n (s. Abb. 1) in der gleichen Größenordnung wie σ_a^0 (Fuassier et al., 1977; Bebelaar, 1973).

Ein Molekül in einem höher angeregten Tripletzustand T_n kann durch innere Umwandlung und Schwingungsrelaxation bis in den niedrigsten Tripletzustand T_1 desaktiviert werden. Ein Übergang von T_1 in den Singlett-Grundzustand S_0 ist durch das Interkombinationsverbot erschwert. Dies hat eine relativ lange Lebensdauer des T_1 -Zustands von 10^{-4} s bis 10^2 s zur Folge, wenn keine Löschung auftritt. Die Desaktivierung erfolgt strahlend durch Phosphoreszenz oder strahlungslos (Sauerstoffmoleküle z.B. sind effiziente Triplettlöscher) oder auch über photochemische Prozesse (Birks, 1970; Parker, 1968; Korobov und Chibisov, 1983).

2.2 Grundlagen des Laserprozesses

2.2.1 Stimulierte Emission

Laseraktion bei organischen Farbstoffen beruht auf stimulierter Emission, die durch Fluoreszenzphotonen initiiert wird, wobei der schwingungsrelaxierte S_1 -Zustand das obere Laserniveau darstellt, die angeregten Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands das untere Laserniveau (s. Abb.1). Bei der stimulierten Emission erzwingt eingestrahktes Licht, dessen Wellenlänge innerhalb der Linienbreite des Fluoreszenzübergangs liegt, einen Übergang des Elektrons vom oberen ins untere Niveau. Das dabei emittierte Photon besitzt die gleiche Energie und die gleiche Richtung wie das stimulierende Photon.

Die Wahrscheinlichkeit für stimulierte Emission wird von dem molekülabhängigen Wirkungsquerschnitt σ_e bestimmt, wobei

$$\sigma_e = \frac{\lambda_e^4 E(\lambda)}{8 \pi \tau_0 c_0 n^2} = \frac{\lambda_e^4 E(\lambda)}{8 \pi c_0 n^2} \frac{\phi_f}{\tau_f} \quad (6)$$

ist (Peterson et al., 1971). Dabei bedeuten

λ_e = Emissionswellenlänge

n = Brechungsindex

c_0 = Lichtgeschwindigkeit

$E(\lambda)$ = Fluoreszenzlinienprofil (normiert, sodaß $\int E(\lambda) d\lambda = 1$).

Voraussetzung für das Entstehen von Laseremission ist eine Besetzungsinversion zwischen dem oberen und dem unteren Laserniveau. Bei Anregung mit einer geeigneten Lichtquelle (optisches Pumpen) ist es beim Farbstofflaser nicht schwierig, eine Teilchenzahl N_1 im oberen Laserniveau zu erzeugen, die größer als die Zahl der Teilchen in den schwingungsangeregten Zuständen von S_0 ist. Diese sind im thermischen Gleichgewicht kaum besetzt.

Um Verluste von stimulierenden Photonen in alle Raumwinkel zu verringern, stellt man zur praktischen Realisierung eines Farbstofflasers die Küvette mit der Farbstofflösung in einen optischen Resonator, der aus einem Spiegel mit möglichst 100 % Reflektivität und einem teildurchlässigen Spiegel zur Auskopplung des Laserlichts besteht. Will man nicht eine breitbandige Laseremission erzeugen, so ersetzt man den 100 % Spiegel durch ein frequenzselektives Element wie z.B. ein Reflektionsgitter, sodaß der Farbstofflaser nur bei einer bestimmten Wellenlänge emittiert.

2.2.2 Verlustprozesse

Außer den externen Verlusten durch den Resonator muß man zwei Arten von molekülabhängigen Verlustprozessen berücksichtigen :

1. Verluste, die durch die photophysikalischen Eigenschaften des Farbstoffmoleküls selbst bestimmt sind,
2. Verluste, die erst während des Laserbetriebs zunehmend in Erscheinung treten und durch photochemisch erzeugte Zersetzungsprodukte des Laserfarbstoffs hervorgerufen werden.

Molekülabhängige Eigenschaften, die zu Verlusten führen, sind Reabsorption emittierter Photonen, Absorption aus dem relaxierten S_1 -Zustand (s. Kap. 2.1.3) und Intersystem Crossing (s. Kap. 2.1.4). Sie setzen den Wirkungsgrad eines Farbstofflasers herab und führen u.U. sogar zum Ausbleiben von Laseraktivität. In manchen Fällen unterbleibt Laseraktion nur in den durch Absorptionsverluste betroffenen Spektralbereichen (Rulliere und Denariez-Roberge, 1973; Sorokin et al., 1968; Sahar und Treves, 1977 b; Speiser und Bromberg, 1975). Durch Reabsorption und Absorption aus dem elektronisch angeregten Zustand werden Farbstofflaserphotonen und z.T. auch Pumpphotonen weggefangen. Durch Intersystem Crossing gehen nicht nur Moleküle für die stimulierte Emission verloren, wegen der langen Lebensdauer des Triplettzustands werden diese Moleküle dem Laserprozeß für längere Zeit entzogen. Zusätzlich schwächt Absorption vom T_1 -Zustand aus in höhere T_n -Zustände (Triplett-Absorption, s. Abb. 1) das Pumplicht und / oder das Farbstofflaserlicht.

Diese molekülabhängigen Verluste wirken sich je nach Aufbau des Farbstofflasers (Pumpenordnung : longitudinal oder transversal, Aufbau des optischen Resonators etc.) unterschiedlich aus. Auch die Pumplichtquelle spielt eine große Rolle. So sind Verluste aufgrund von Besetzung der Triplet-Zustände bei den schnellen Anstiegszeiten eines Pumpasers nicht so wichtig wie bei blitzlampengepumpten Anordnungen oder sogar bei kontinuierlichen Lasern. Dort wiederum fällt Absorption durch angeregte Zustände weniger ins Gewicht als bei den hohen Energiedichten von pulslasergepumpten Anordnungen.

Zeitabhängige Verluste, die zu einer Abnahme der Ausgangsenergie des Farbstofflasers während der Betriebszeit führen, begrenzen die Lebensdauer einer Farbstofflösung oft drastisch. Durch Photolyse des Farbstoffs durch das Pumplicht kommt es zur Bildung von Photolyseprodukten. Abnahme der Farbstoffkonzentration, Absorption der Photolyseprodukte im Spektralbereich der elektronischen Anregung und der Farbstofflaseremission sowie Fluoreszenzlöschung durch die Photoprodukte führen zu Verlusten, die mit der Betriebszeit größer werden und schließlich Erlöschen der Laseremission bewirken.

2.2.3 Voraussage von Lasereigenschaften anhand photophysikalischer Daten

Die Voraussage, ob ein Farbstoff unter geeigneten Bedingungen Laseraktion zeigt oder nicht, ist nicht einfach. Das Zusammenwirken vieler molekularer Parameter (s. Kap. 2.1 und 2.2.2) entscheidet darüber. Mit Hilfe von kinetischen Gleichungen ist es möglich, den Einfluß dieser verschiedenen Parameter abzuschätzen. Dazu müssen jedoch Näherungen verwendet werden, die nur für die jeweiligen Bedingungen gelten (Peterson et al., 1971; Gassmann und Weber, 1971; Shank, 1975; Teschke et al., 1976; Heudorfer et al., 1978; Tugbaev, 1981).

Die folgenden Überlegungen beziehen sich auf das in dieser Arbeit verwendete Lasersystem, wobei die Farbstofflösung mit einem Excimerlaser (Emission bei 308 nm, Pulsdauer von ca. 11 ns Halbwertsbreite) transversal gepumpt wird (s. Kap. 3.2).

Die Gesamtteilchendichte N des aktiven Mediums setzt sich zusammen aus den Teilchendichten im Grundzustand (N_0), im angeregten S_1 -Zustand (N_1) und in den Triplettzuständen (N_t) :

$$N = N_0 + N_1 + N_t \quad (7)$$

Die Besetzungsdichte N_1 im oberen Laserniveau ändert sich mit der Zeit wie folgt :

$$\frac{dN_1}{dt} = N_0 \left[\sigma_{ap}^o I_p + \sigma_{al}^o I_1 \right] - N_1 \left[\sigma_e I_1 + 1/\tau_f \right] \quad (8)$$

N_1 nimmt durch Absorption von Pumplaserlicht (mit der Intensität I_p) und durch (Re-) Absorption von Farbstofflaserlicht (mit der Intensität I_1) zu. Abnahme von N_1 geschieht durch stimulierte Emission (mit dem Wirkungsquerschnitt σ_e) und durch spontane Emission, Intersystem Crossing und Internal Conversion ($1/\tau_f$). Durch Absorption aus dem S_1 -Zustand ändert sich N_1 praktisch nicht, da Relaxation von S_n zurück nach S_1 um ca. drei Größenordnungen schneller als der Anregungsprozeß ist (Teschke et al., 1976).

Näherungsweise wird die Pumplaserintensität als konstant längs der Farbstofflaserausbreitungsrichtung angenommen. Auch die Teilchendichten variieren bei geringen Laserintensitäten nicht in Laserausbreitungsrichtung, bei hohen Intensitäten wird mit dieser Vereinfachung ebenfalls kein großer Fehler gemacht (Ganiel et al., 1975).

Gleichung (8) kann mit der Näherung des stationären Zustands :

$dN_0/dt = dN_1/dt = 0$ gelöst werden. Sahar und Treves (1977 b), Dujardin und Flamant (1978) und Ganiel et al. (1975) geben an, daß diese Näherung auch für die kurzen Zeiten von pulslasergepumpten Anordnungen gilt, wenn die Pumpenergie hoch über der Schwelle liegt, oberhalb derer Farbstofflaseremission einsetzt. Die Zeit zum Einsetzen von Laseremission ist dann nämlich nur durch die Resonatorumlaufzeit begrenzt, die wiederum viel kürzer als die Pumpdauer ist.

Die Änderung der Triplett-Besetzungsdichte N_t hängt von der Übergangsrate von S_1 nach T_n (k_{st}) ab, ein Abfallen von N_t ist bei den kurzen Zeiten von pulslasergepumpten Systemen unwesentlich (Triplettlebensdauern von Farbstoffen in luftgesättigten Lösungen betragen ca. 1 μ s, Korobov und Chibisov, 1983).

$$dN_t / dt = N_1 k_{st} \quad (9)$$

Integration über die Dauer des Pumpulses t_p ergibt näherungsweise :

$$N_t = N_1 k_{st} t_p \quad (10)$$

Einsetzen von Gleichung (7) und (10) in Gleichung (8) führt zu :

$$\frac{N_1}{N} = \frac{\sigma_{ap}^o I_p + \sigma_{al}^o I_1}{\left[\sigma_{ap}^o (1 + k_{st} t_p) \right] I_p + \left[\sigma_{al}^o (1 + k_{st} t_p) + \sigma_e \right] I_1 + 1/\tau_f} \quad (11)$$

Bei einer bestimmten Besetzungsdichte N_1 des relaxierten S_1 -Zustands wird der Farbstofflaser anfangen zu emittieren, sobald die Lichtverstärkung G die Verluste von Photonen im Resonator gerade kompensiert. Die äußeren Verluste γ hängen von der Reflektivität der optischen Elemente des Resonators ab : $\gamma = \gamma_1 + \gamma_i$, wobei $\gamma_1 = -\ln R_1$ und $\gamma_i = -\ln (R_2 T_i)$ ist (R_1 = Reflektionskoeffizient des Auskoppelspiegels, R_2 = Reflektionskoeffizient des Gitters, T_i = Transmission der Farbstoffzelle und der übrigen optischen Elemente). Je größer der Wert für γ , desto größer sind die Verluste. Die Verstärkung G für einen Resonatorumlauf (Länge des Resonators = z) ist :

$$G = e^{2 \alpha z} \quad (12)$$

wobei der Verstärkungskoeffizient α wellenlängenabhängig ist :

$$\alpha(\lambda) = N_1 \sigma_e(\lambda) - N_0 \sigma_{al}^o(\lambda) - N_1 \sigma_{al}^l(\lambda) - N_t \sigma_{al}^t(\lambda) \quad (13)$$

Nur der erste Term in dieser Gleichung wirkt sich positiv auf die Lichtverstärkung aus, alle anderen Terme stellen innere Verluste dar, nämlich

Reabsorption von Laserlicht durch Moleküle aus dem Grundzustand, Absorption von Laserlicht durch Teilchen im S_1 -Zustand in höhere Singlett-Niveaus und Absorption innerhalb des Triplett-Systems. An der Laserschwelle wird die Verstärkung G gerade so groß wie die Verluste :

$$G * R_1 R_2 T_i = 1 \quad \text{bzw.} \quad 2 \alpha z = \gamma \quad (14)$$

Die Laserintensität an der Schwelle erhält man durch Einsetzen von Gleichung (11) und (13) in Gleichung (14). Für die Energie des Farbstofflasers ergibt sich dann :

$$E_l = \frac{1}{\tau_f} \frac{N \sigma_{al}^o 2 z + \gamma}{2z(\sigma_{al}^l + \sigma_{al}^t k_{st} t_p) + \gamma [\sigma_{al}^o (1 + k_{st} t_p)]} A_l \frac{hc_0}{\lambda_l} t_p \frac{\gamma_l}{2} \left[\frac{E_p}{E_{ps}} - 1 \right] \quad (15)$$

wobei A_l = Austrittsfläche des Farbstofflaserstrahls
 h = Plancksches Wirkungsquantum
 c_0 = Lichtgeschwindigkeit
 λ_l = Farbstofflaserwellenlänge
 t_p = Dauer des Pumplaserpulses
 E_p = Pumplaserenergie bedeuten.

Die Pumplaserenergie E_{ps} an der Schwelle ist dabei :

$$E_{ps} = \frac{1}{\tau_f} \frac{N \sigma_{al}^o 2 z + \gamma}{N \sigma_{ap}^o 2z(\sigma_e - \sigma_{al}^l - \sigma_{al}^t k_{st} t_p) - \gamma [\sigma_{ap}^o (1 + k_{st} t_p)]} A_p \frac{hc_0}{\lambda_p} t_p \quad (16)$$

wobei A_p = Fläche des Pumplaserstrahls
 λ_p = Pumplaserwellenlänge bezeichnet.

Wählt man die Konzentration der Farbstofflösung stets so, daß der Absorptionskoeffizient $N * \sigma_{ap}^o$ bei allen Lösungen gleich ist, und hält man die äußeren Verluste γ ebenfalls konstant, so zeigen numerische Rechnungen, daß der linke Term im Nenner von Gleichung (16) die Laserschwelle E_{ps} weitgehend bestimmt. Wenn Reabsorption bei der Laserwellenlänge gering ist

(gut erfüllt, wenn die Stokes-Verschiebung bei einem Molekül groß ist) und Triplet-Absorption ebenfalls nicht stark ist, so wird die Laserschwelle entscheidend durch die Fluoreszenzabklingzeit τ_f und den Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission σ_e bestimmt und somit letztlich durch die Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_f festgelegt (vergl. Gleichung (6)).

Diese molekularen Parameter bestimmen aber nicht nur, ob Laseraktion bei einem Farbstoff in einem gegebenen äußeren System überhaupt auftreten kann. Sie entscheiden in begrenztem Umfang auch, wie effizient die Pump-laserphotonen in Farbstofflaserphotonen überführt werden können. Der differentielle Quantenwirkungsgrad (slope efficiency) η eines Laserfarbstoffs ist bei den oben genannten Voraussetzungen abhängig vom Verhältnis von stimulierter Emission und dem Verlustprozeß der Absorption von Farbstofflaserphotonen durch Moleküle im S_1 -Zustand :

$$\eta = \frac{dE_1}{dE_p} \frac{\lambda_1}{\lambda_p} \approx 1 - \frac{\sigma_{a1}}{\sigma_e} \quad (17)$$

Je größer σ_e , d.h. je größer die Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_f und je kleiner die Fluoreszenzabklingzeit τ_f , desto weniger wird der Verlust durch Absorption aus dem relaxierten S_1 -Zustand den Quantenwirkungsgrad des Laserfarbstoffs herabsetzen.

3 Experimenteller Teil

3.1 Messung der photophysikalischen Eigenschaften

Wichtige Kenngrößen für das Auftreten von Laseremission sind die molekül-abhängigen Werte für die Fluoreszenzquantenausbeute und Fluoreszenzabklingzeit (s. Kap. 2.2). Daher stellen diese Meßgrößen ein vorrangiges Auswahlkriterium für Laserfarbstoffe dar. Darüber hinaus wurde die spektrale Lage der Triplett-Absorption bei einigen ausgewählten Molekülen untersucht. Die hierbei verwendeten Meßverfahren werden im folgenden beschrieben.

3.1.1 Fluoreszenzspektren und Fluoreszenzquantenausbeute

Da Absolutbestimmungen von Fluoreszenzquantenausbeuten sehr aufwendig sind (Demas und Crosby, 1971), wurden in dieser Arbeit die Quantenausbeuten nach dem Verfahren von Parker und Rees (1960) relativ zu einem Standard bestimmt.

Nach der bereits angegebenen Definition (s. Kap. 2.1.2) stellt die Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_f das Verhältnis von Fluoreszenzintensität I_f zur absorbierten Strahlungsintensität I_a dar (kontinuierliche Lichteinstrahlung). Bei optisch dünnen Lösungen gilt für die Intensität des absorbierten Lichts (vergl. Gleichung (1), Lambert-Beersches Gesetz) :

$$I_a = I_0 (1 - 10^{-A}) = I_0 (1 - 10^{-\epsilon cd}) \quad (18)$$

und für die Fluoreszenzintensität I_f :

$$I_f = \phi_f * I_a = \phi_f * I_0 (1 - 10^{-A}) \quad (19)$$

Der Fluoreszenzintensität proportional ist die Fläche $\int E(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ des über die Wellenzahl integrierten Fluoreszenzspektrums, wobei $E(\tilde{\nu})$ das Fluoreszenzlinienprofil darstellt. Mißt man zwei fluoreszierende Verbindungen, den Fluoreszenzstandard S und die zu bestimmende Probe P, unter gleichen apparativen Bedingungen (gleiche geometrische Anordnung, gleiche Anregungsintensität, gleiche Detektorempfindlichkeit etc.), dann gilt :

$$\frac{\int E_p(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int E_s(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}} = \frac{a \phi_{fp} I_0 (1 - 10^{-A_p})}{a \phi_{fs} I_0 (1 - 10^{-A_s})} \quad (20)$$

wobei a eine Proportionalitätskonstante ist. Werden Probelösung und Standardlösung auf gleiche Extinktion A eingestellt, so vereinfacht sich die Gleichung zu :

$$\frac{\phi_{fp}}{\phi_{fs}} = \frac{\int E_p(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int E_s(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}} \quad (21)$$

Mit der bekannten Fluoreszenzquantenausbeute des Standards läßt sich dann die der Probe aus dem Verhältnis der integrierten Fluoreszenzspektren berechnen. Da anders als bei Absolutbestimmungen die Gesamtzahl der Fluoreszenzphotonen nicht gemessen werden muß, genügt es, nur die in einen kleinen Raumwinkel ausgestrahlten Fluoreszenzintensitäten zu vergleichen. Sollen Fluoreszenzlösungen verschiedener Brechung verglichen werden, so sind die Fluoreszenzintensitäten mit den Quadraten der Brechungsindices n zu multiplizieren (Birks, 1970).

Als Standardsubstanz wird Chininsulfat in 1 N Schwefelsäure benutzt. Der große Vorteil dieser Verbindung liegt darin, daß ihre Fluoreszenz nicht durch Sauerstoff gelöscht wird. Außerdem ist der Überlappungsbereich von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum sehr klein (verschwindende Reabsorption), die Substanz ist auch photochemisch sehr stabil. Die Fluoreszenzquantenausbeute von Chininsulfat wurde von Melhuish (1961) zu $\phi_{fs} = 0,55 \pm 2\%$ bei 25 °C bestimmt und später mehrfach bestätigt (Gelernt et al., 1973; Olmsted, 1979; Meech und Phillips, 1983). Die Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_{fp} der Probe berechnet sich damit folgendermaßen :

$$\phi_{fp} = 0,55 \frac{n_p^2 \int E_p(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{n_s^2 \int E_s(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}} \quad (22)$$

3.1.1.1 Aufbau des Fluoreszenzspektrometers

Abb.2 zeigt die schematische Anordnung des für diese Messungen vereinfachten, von Heinrich (1972) gebauten Fluoreszenzspektrometers. Als Anregungslichtquelle dient eine Quecksilberhochdrucklampe (Hg 3, Osram), wobei je nach dem Absorptionsspektrum der Probe (gemessen mit einem Cary 15 Spektralphotometer) entweder die Quecksilberlinie bei 313 nm oder bei 365 nm mit einem entsprechenden Interferenzfilter ausgewählt wurde. Mit einer Quarzlinse wird das Anregungslicht in die Küvette mit der Fluoreszenzlösung abgebildet.

Senkrecht zum Lichteinfall wird ein Teil der Fluoreszenzstrahlung mit einer Linse auf den Eintrittsspalt eines Monochromators (D 285, Hilger & Watts) abgebildet. Das aus dem Monochromator austretende Licht fällt auf einen Photovervielfacher (9558 QB, EMI) mit einer S-20 Kathode. Das elektrische Signal am Ausgang des Photovervielfachers wird elektronisch verstärkt, gemittelt und mit einem wellenlängenabhängigen Faktor multipliziert, der eine Korrektur für die spektrale Empfindlichkeit des Photovervielfachers, wie auch für die des Monochromators, sowie für dessen Spaltbreite liefert.

Das korrigierte Signal wird mit einem XY-Schreiber und einem Vielkanalanalysator aufgezeichnet. Der Speicherinhalt der Kanäle kann am Ende der Messung über einen Lochstreifendrucker auf Lochstreifen übertragen werden und mit Hilfe eines Computerprogramms für die Aufzeichnung der absoluten Fluoreszenzspektren und die Berechnung der Fluoreszenzquantenausbeuten ausgewertet werden.

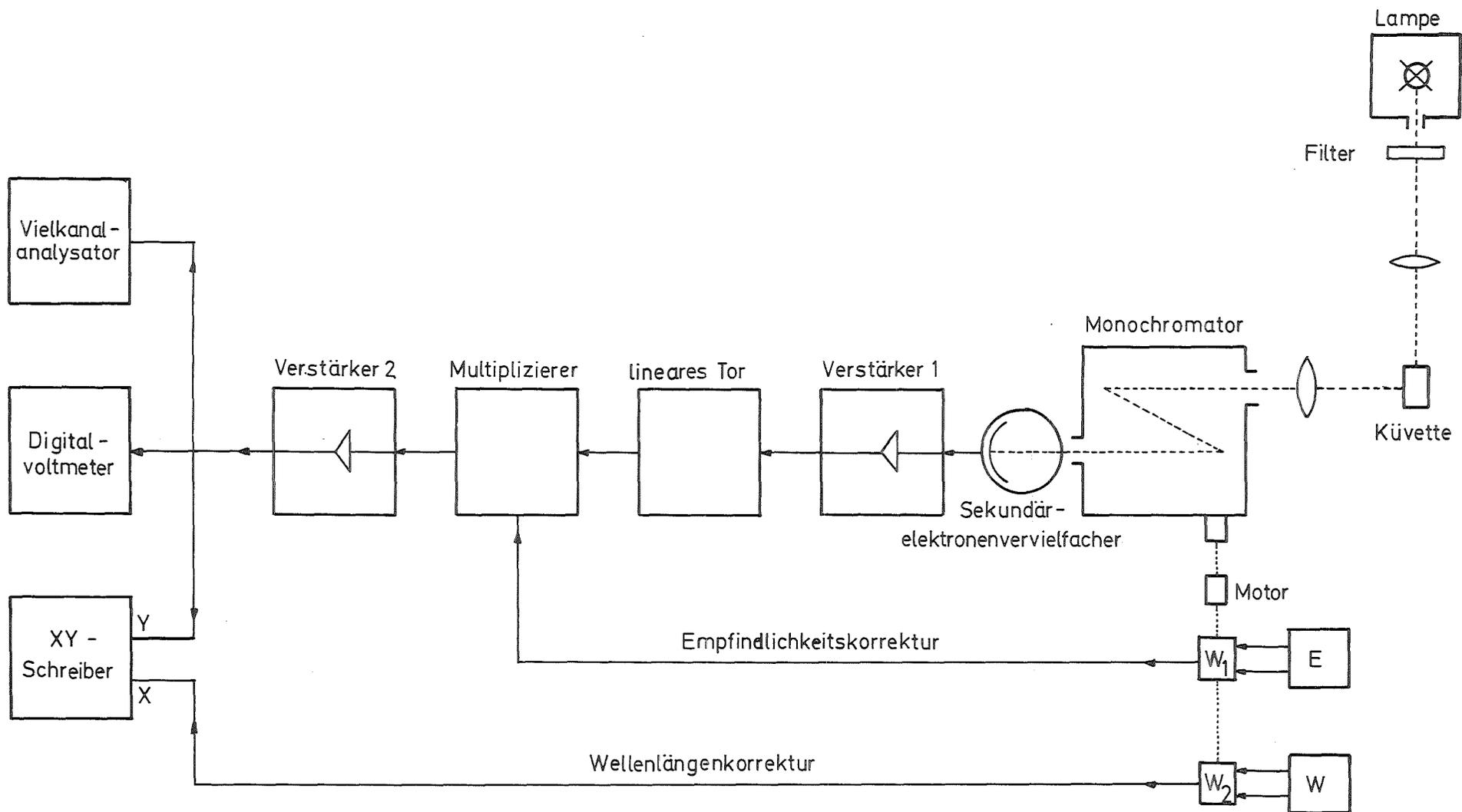


Abb. 2 Blockschaltbild des Fluoreszenzspektrometers

W_1, W_2 = Wendelpotentiometer, E = Empfindlichkeitspotentiometer, W = Wellenlängenpotentiometer

3.1.1.2 Durchführung der Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten

Die Bestimmung der Quantenausbeuten nach Gleichung (22) beruht auf der Voraussetzung, daß die Fluoreszenzprobe und der Fluoreszenzstandard Chininsulfat unter gleichen experimentellen Bedingungen und gleichen Absorptionen bei der Wellenlänge des Anregungslichts gemessen werden. Die Messung unter gleichen experimentellen Bedingungen ist bei kleinen Fluoreszenzquantenausbeuten sehr erschwert. Daher wurden alle Fluoreszenzspektren mit verdünnten Lösungen, bei denen Reabsorption keine Rolle spielt, und bei optimalen Gerätebedingungen aufgenommen und die Flächen unter den Fluoreszenzkurven auf den Wert Eins normiert. Der Absolutwert der Flächen wurde durch Messung der Fluoreszenzintensitäten im Maximum der Fluoreszenzbande bei gleichen apparativen Bedingungen für Probe und Standard aufgenommen. Gleichung (22) gilt dann in modifizierter Form :

$$\phi_{fp} = \phi_{fs} \frac{n_p^2 \int E'_p(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{n_s^2 \int E'_s(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}} \frac{I_{fp}^{max}}{I_{fs}^{max}} \quad (23)$$

Die Fläche des Chininsulfatspektrums wurde einmalig bestimmt und normiert im Computer gespeichert. Für jede Farbstoffprobe wurde die Fläche (stark verdünnte Lösungen) und das Verhältnis der maximalen Fluoreszenzintensitäten von Probe und Standard (gleiche Extinktionen für Probe und Standard) gemessen. Die Extinktion, bei der die Fluoreszenzintensität am größten ist, hängt von der Geometrie der Anordnung ab. Der optimale Wert, bei dem auch der Fehler am geringsten ist, liegt bei $A = 1,1$ (Schichtdicke 1 cm) (Schoof, 1973).

3.1.1.3 Fehlerbetrachtung

Fehlerquellen wie Streulicht, Selbstabsorption und photochemische Zersetzung können bei sorgfältigem Messen weitgehend vermieden werden und sollen hier nicht berücksichtigt werden. Als Fehlerquellen bei der Bestimmung der

Fluoreszenzquantenausbeute sind aber zu beachten :

- Ungenauigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute des Chininsulfats : $\pm 2 \%$ (Melhuish,1961),
- Fehler beim Abgleichen der Extinktionen : $\pm 1 \%$,
- Fehler bei der Flächenbestimmung,
- Ungenauigkeit der Brechungsindices der Lösungen im Wellenlängenbereich der Fluoreszenz.

Heinrich (1972) gab den Gesamtfehler der hier beschriebenen Relativmethode mit $\pm 5 \%$ an.

3.1.2 Fluoreszenzabklingzeit

Verschiedene Verfahren sind zur Messung von Fluoreszenzabklingzeiten entwickelt worden (Birks und Munroe,1967). Bei der hier verwendeten Impulsfluorimetrie wird die Fluoreszenz mit einem sehr kurzen Lichtblitz angeregt und ihre Intensitätsabnahme mit einem schnellen Detektor beobachtet. Bei Fluoreszenzabklingzeiten im Nanosekundenbereich mißt man wegen der endlichen Dauer der Anregungslichtimpulse und des begrenzten zeitlichen Auflösungsvermögens des Detektorsystems verzerrte Fluoreszenzabklingkurven (Binkert et al.,1972; Demas und Adamson,1971). Die Korrekturen zur Berechnung der wahren Abklingkurven wurden anhand der "Phase-Plane-Methode" nach Demas und Adamson (1971) mittels eines entsprechenden Computerprogramms durchgeführt (Schoof,1973).

3.1.2.1 Aufbau des Impulsfluorimeters

Abb.3 zeigt schematisch die Anordnung des Impulsfluorimeters. Die Lichtblitze einer Wasserstoffentladungslampe (Repetitionsrate ca. 1 kHz) werden gefiltert und mit einer Linse in die Fluoreszenzküvette (Standardküvette aus Quarz) abgebildet. Das Fluoreszenzlicht senkrecht zur Anregungslicht-

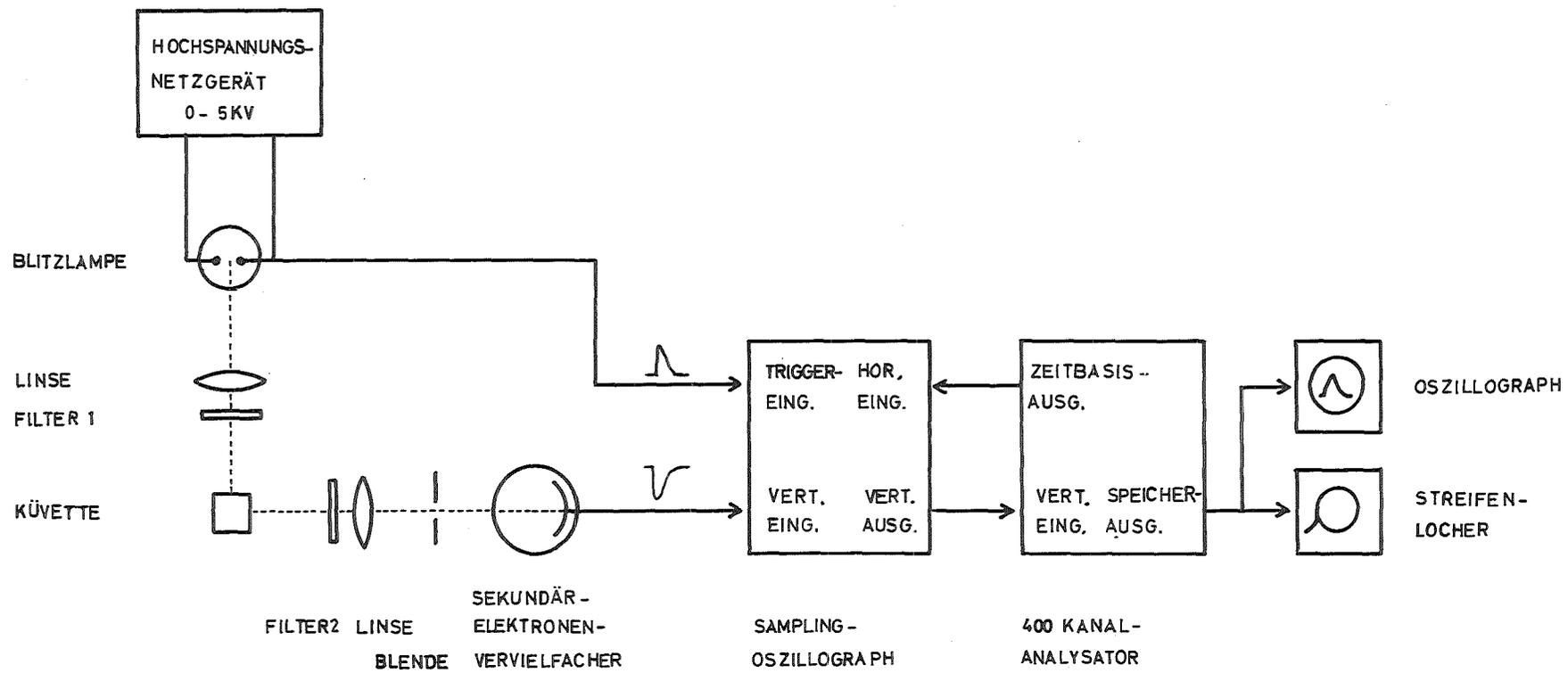


Abb. 3 Blockschaltbild des Impulsfluorimeters

richtung wird ebenfalls gefiltert und auf das Eintrittsfenster eines Photovervielfachers (XP 1023, Valvo) fokussiert. Dessen Ausgangssignal gelangt in einen Samplingoszillographen (Typ 1S1 Sampling-Unit in Verbindung mit einem Typ 545 A Oszilloskop, Tektronix).

Beim Sampling-Verfahren wird die Fluoreszenzabklingkurve sequentiell abgetastet und verstärkt. Mit einem Vielkanalanalysator (SA 40 b, Intertechnique) werden zahlreiche Abklingkurven aufsummiert, wodurch eine große Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses erzielt wird. Anschließend wird die Gesamtabklingkurve auf Lochstreifen übertragen und mittels Computer ausgewertet.

3.1.2.2 Durchführung der Messung von Fluoreszenzabklingzeiten

Die Konzentration der Fluoreszenzprobe wurde so eingestellt, daß der maximale Absorptionskoeffizient im Wellenlängenbereich 300 bis 400 nm etwa 0,9/cm betrug. Die Filter vor der Küvette bzw. vor dem Photovervielfacher wurden entsprechend dem spektralen Absorptionsbereich bzw. dem Fluoreszenzbereich der zu untersuchenden Farbstoffe gewählt. Die Photovervielfacherspannung wurde so geregelt, daß bei geöffneter Blende und Benutzung beider Filter das Signal am Eingang des Samplingoszillographen etwa 500 mV betrug. Die Fluoreszenzabklingkurven wurden je nach Fluoreszenzintensität 400 bis 600 mal im Speicher des Vielkanalanalysators aufsummiert und auf Lochstreifen übertragen.

Unmittelbar danach wurde jeweils der Anregungsimpuls der Blitzlampe gemessen und gespeichert. Dazu wurde die Fluoreszenzlösung durch eine Suspension aus D(+)-Glykogen (Fluka, Buchs) in Wasser ersetzt, die das Anregungslicht nur streut und so in der gleichen Geometrie auf den Photovervielfacher gelangen läßt. Diese Suspension zeigt keine Eigenfluoreszenz, ihr Streuvermögen ist über den benötigten Wellenlängenbereich nahezu konstant. Die sonstigen apparativen Bedingungen sind die gleichen wie bei der Messung der fluoreszierenden Probe. Das in den Photovervielfacher gestreute Licht wurde durch die Blende so dosiert, daß die gleiche Signalhöhe am

Oszillographen auftrat. Eine entsprechende Anzahl von Anregungsimpulsen wurde aufsummiert und auf Lochstreifen übertragen. Für jede Fluoreszenzprobe wurden drei bis vier solcher Messungen von Fluoreszenzabklingfunktion / Anregungsfunktion durchgeführt. Die rechnerische Entfaltung der beiden Kurven wurde anschließend mittels Computer erledigt.

3.1.2.3 Fehlerbetrachtung

Die absolute Genauigkeit der Fluoreszenzabklingzeitmessung läßt sich nur schwer angeben, da die Fehler vieler Einzelfaktoren, die bei der Messung eine Rolle spielen, nicht bekannt sind. Die Reproduzierbarkeit liegt bei $\pm 5\%$: die aus 10 Meßwerten ermittelte Abklingzeit für p-Quaterphenyl in luftgesättigter Cyclohexanlösung bei 22 °C beträgt $(0,68 \pm 0,03)$ ns. Berücksichtigt man die Fluoreszenzlöschung durch Sauerstoffmoleküle, so ergibt sich ein Wert von 0,72 ns gegenüber einem von Berlman (1971) angegebenen Wert von 0,8 ns.

Schoof (1973) gibt für die Messung von p-(Bis-4,5-diphenyl-thiazolyl-2)-benzol, das eine geringere Fluoreszenzquantenausbeute ($\phi_f = 0,34$) als p-Quaterphenyl und eine Fluoreszenzabklingzeit von ca. 0,5 ns hat, einen Gesamtfehler von $\pm 15\%$ an. Da der Fehler umso größer ist, je kleiner die Fluoreszenzquantenausbeute und je kürzer die Abklingzeit ist, beträgt der Fehler bei Substanzen wie dem oben angegebenen p-Quaterphenyl ($\phi_f = 0,89$, Berlman, 1971) ca. $\pm 10\%$.

3.1.3 Blitzlichtspektroskopie

Die Methode der Blitzlichtspektroskopie wurde erstmals von Norrish und Porter (1949) angewendet. Sie beruht darauf, daß mit einem sehr intensiven kurzen Lichtimpuls durch Anregung im Singlett-System und Übergang ins Triplet-System (Intersystem Crossing) eine meßbare Konzentration von Molekü-

len im niedrigsten Triplettzustand T_1 erzeugt wird. Nach dem Blitz können die Übergänge $T_1 \rightarrow T_2, T_3 \dots T_n$ durch Absorptionsspektroskopie im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich erfaßt werden. Eine Triplett-Absorption aus T_1 verschwindet nach dem Blitz gleichzeitig mit der Desaktivierung : $T_1 \rightarrow S_0$.

Wird die Triplett-Absorption nacheinander bei verschiedenen Absorptionswellenlängen jeweils direkt nach dem Ende des kurzen Blitzes gemessen, so erhält man Schritt für Schritt das Triplett-Absorptionsspektrum. Voraussetzung hierbei ist, daß die Blitzintensität, die geometrische Anordnung und alle anderen Versuchsgrößen während der Meßreihe konstant bleiben und photochemische Zersetzung der Farbstoffe zu vernachlässigen ist.

Die Bestimmung von molaren Absorptionskoeffizienten der $T_1 \rightarrow T_n$ -Absorption ist nicht ohne weiteres möglich, da die Konzentration der Moleküle im T_1 -Niveau nicht der direkten Messung zugänglich ist. Ermittlung von molaren Absorptionskoeffizienten relativ zu einem Standard (Herkstroeter, 1972) oder durch Abschätzung anhand kinetischer Gleichungen (Marowsky und Schomburg, 1980) ist stets mit einer großen Ungenauigkeit verbunden, daher soll hier darauf verzichtet werden.

3.1.3.1 Aufbau der Blitzlichtapparatur

Abb.4 zeigt eine schematische Darstellung der apparativen Anordnung bei der Blitzlichtspektroskopie, die von Heinrich (1972) aufgebaut wurde. Als Blitzlampe wird eine mit einem Wasserstoff/Xenon Gemisch (1:4 bei 30 Torr, Gräntzel, Karlsruhe) gefüllte, 10 cm lange Entladungslampe verwendet. Die nötige elektrische Energie liefern 8 induktionsarme Hochspannungskondensatoren ($0,5 \mu\text{F}$), die über ein Hochspannungsnetzgerät auf 10 kV aufgeladen werden und mit einem schnellen Schalter (Ignitron PL5551A, Valvo, Hamburg) über die Blitzlampe entladen werden (Halbwertszeit ca. $7 \mu\text{s}$). Das Blitzlicht gelangt durch ein Filter (UG 11, Schott, Mainz), das nur einen Spektralbereich zwischen ca. 240 und 400 nm durchläßt, in eine spezielle Quarzküvette mit der Farbstofflösung.

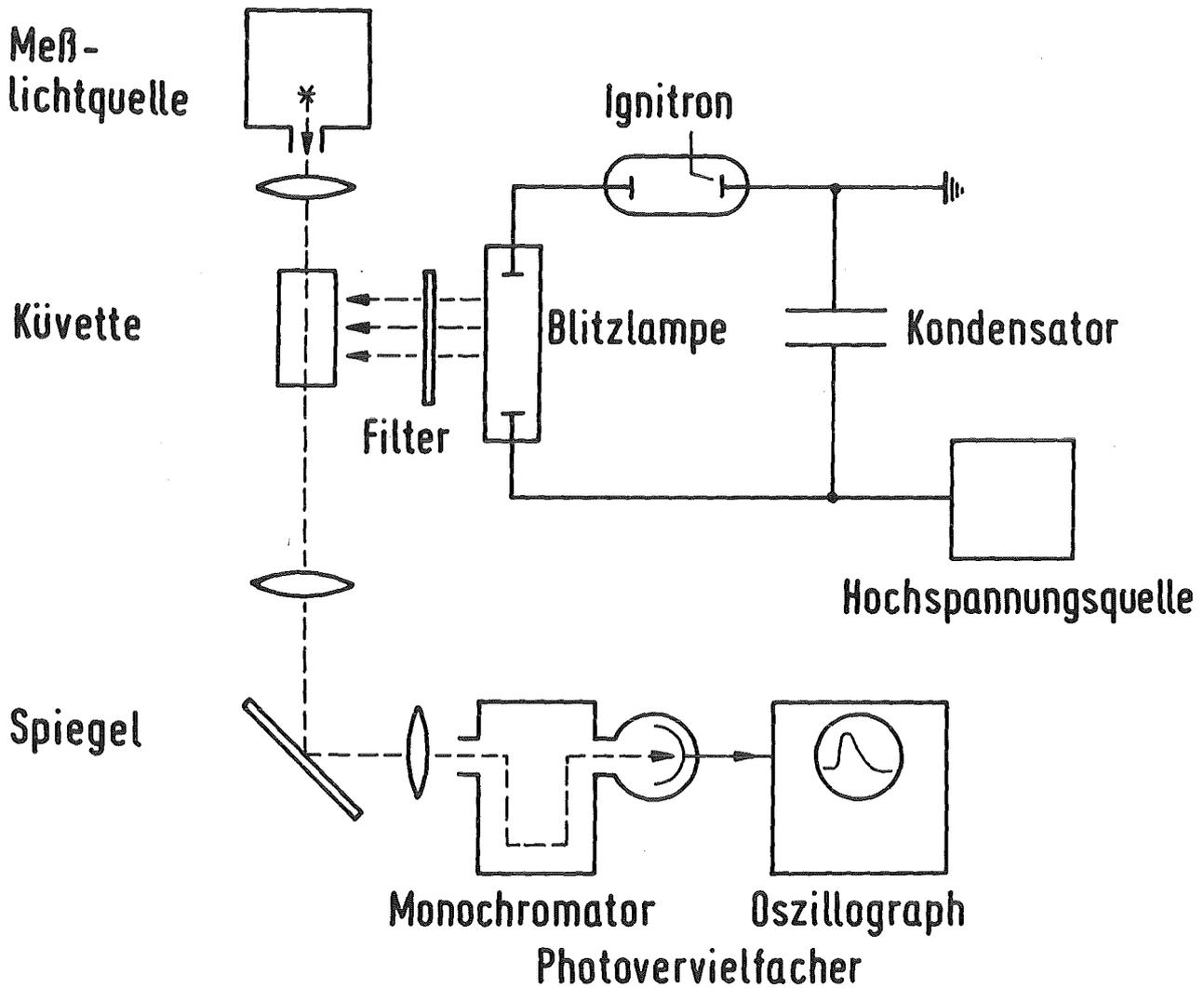


Abb. 4 Blockschaltbild der Blitzlichtspektroskopie-Apparatur

Die Messung der $T_1 \rightarrow T_n$ -Absorption geschieht mit dem Licht einer Xenon-Hochdrucklampe (XBO 75W/2, Osram, Berlin), die von einem stabilisierten, stromgeregelten Netzgerät (XBO 450, Heinzinger, Rosenheim) gespeist wird. Das Meßlicht gelangt durch die Farbstoffküvette über Linsen und Spiegel in einen Monochromator (M 20, Zeiss, Oberkochen). Das Licht der dort eingestellten Wellenlänge wird durch einen Photovervielfacher in ein elektrisches Signal umgewandelt, verstärkt und auf den Eingang eines Oszillographen (RM 547 / 1A5, Tektronix) gegeben. Das Oszillogramm wird mit einer Polaroidkamera aufgenommen.

3.1.3.2 Durchführung der Messung der Triplet-Absorption

Die Konzentration der Farbstofflösung wurde so gewählt, daß der maximale Absorptionskoeffizient der langwelligsten Singlett-Absorptionsbande ca. 0,6/cm betrug. Da Sauerstoff, dessen Konzentration in luftgesättigtem Methanol $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l beträgt (Marowsky, 1976), ein sehr effizienter Triplet-Löcher ist (Birks, 1970), wurde dieser durch das sog. Gefrierpumpverfahren weitgehend entfernt. Hierbei wird in einer speziellen Küvette zunächst der Gasraum über der mit flüssigem Stickstoff eingefrorenen Farbstofflösung evakuiert. Anschließend wird die Lösung in der von der Vakuumpumpe getrennten Küvette aufgetaut, wobei die gelösten Gase in das Vakuum diffundieren. Das Einfrieren, Evakuieren und Auftauen wird mehrmals wiederholt. Mit diesem Verfahren wurden die Lösungen so weit von Sauerstoff befreit, daß Triplet-Lebensdauern organischer Moleküle bis zu 1 ms gemessen werden konnten.

Für die eigentliche Absorptionsmessung wurde zunächst mit Hilfe der Spaltbreite des Monochromators oder der Empfindlichkeit der Vertikalablenkung des Oszillographen eine Auslenkung des Elektronenstrahls eingestellt, die einer Durchlässigkeit des Meßlichts von 100 % entspricht. Die obere Begrenzungslinie des Oszillographenschirms entspricht einer Transmission von 0 %, simuliert durch Ausschalten des Meßlichts.

Unmittelbar nach dem Blitz wurde dann die zeitliche Änderung der Triplet-

Absorption registriert und photographiert. Anschließend wurde die Wellenlänge des Monochromators um 2 bis 20 nm verschoben und erneut die transiente Absorption aufgezeichnet. Auf diese Weise wurde die Triplet - Absorption im Spektralbereich von ca. 700 nm bis zum langwelligen Ende der Singlett-Absorption aufgenommen, wobei stets der zeitliche Maximalwert der transienten Absorption als Funktion der Wellenzahl aufgezeichnet wurde. Für einige ausgewählte potentielle Laserfarbstoffe wurde so jeweils der Spektralbereich der Triplet-Absorption sowie die relative Absorptionsintensität gemessen.

3.2 Messung der Lasereigenschaften

Wichtige Charakteristika für die Güte eines Laserfarbstoffs sind sein Abstimmbereich (Farbstofflaserenergie als Funktion der Emissionswellenlänge), sein Quantenwirkungsgrad (Verhältnis der Zahl der emittierten Farbstofflaserphotonen zu der Zahl der absorbierten Pumplaserphotonen) und seine photochemische Stabilität.

Da besonders Abstimmbereich und Wirkungsgrad von den externen Verlusten des verwendeten Lasersystems abhängig sind, lassen sich die gemessenen Werte nur begrenzt auf andere Laseranordnungen übertragen. Daher wurde als Vergleichssubstanz der kommerzielle Laserfarbstoff "Stilben 3" ausgewählt, dessen Lasereigenschaften zusammen mit denen zahlreicher neuer potentieller Laserfarbstoffe hier ebenfalls gemessen wurden.

3.2.1 Abstimmbereich

Es gibt zwei Möglichkeiten, den Abstimmbereich eines Laserfarbstoffs anzugeben, je nachdem, ob der Farbstofflaser breitbandig emittieren soll oder ob ein schmaler Wellenlängenbereich ausselektiert wird (s. Kap. 2.2.1). In

der ersten Betriebsart wird das abgeschwächte Laserlicht mit einem Monochromator spektral zerlegt und mit einer Photodiode in Abhängigkeit von der Wellenlänge registriert (Bücher und Chow,1977; Rulliere et al.,1977; Zapka und Brackmann,1979; Uchino et al.,1979). Begrenzt man bei der zweiten Möglichkeit mit einem wellenlängenselektiven Element im optischen Resonator die Emission des Farbstofflasers auf einen sehr schmalen Wellenlängenbereich, so kann man durch verschiedene Einstellungen des selektierenden Elements die Laserwellenlänge variieren und jeweils die Energie des Laserpulses in Abhängigkeit von der Wellenlängeneinstellung messen (Ziegler und Hudson,1980; Guthals und Nibler,1979).

3.2.1.1 Aufbau des Lasersystems

Abb.5 zeigt schematisch die Anordnung von Pumplaser und Farbstofflaser zusammen mit dessen optischen Aufbau. Als Pumplaser dient ein Excimerlaser (EMG 102, Lambda Physik, Göttingen), der mit einer Xenon/Chlorwasserstoff/Helium Mischung Laserlicht bei 308 nm und einer Pulshalbwertsbreite von ca. 11 ns emittiert. 40 % des Excimerlaserlichts gelangt als Pumplicht in das Farbstofflasersystem (FL 2000, Lambda Physik, Göttingen); über einen Strahlteiler und eine Linse werden 60 % auf ein pyroelektrisches Energie-meßgerät (ED 200, Gen-Tec Inc.) leicht fokussiert.

Innerhalb des Farbstofflasersystems wird das Pumplicht mit einem Spiegel (95 % Reflektivität) in die Oszillatorstufe eingekoppelt. Die Verstärkerstufe wurde bei diesen Messungen nicht benutzt. Mit einer Zylinderlinse von 11,8 cm Brennweite wird das Pumplicht in die Farbstoffküvette fokussiert, wobei die Brennlinie mindestens 0,024 cm dick ist, begrenzt durch das Produkt von Brennweite * Divergenz des Excimerlasers ($2 \cdot 10^{-3}$ rad nach Herstellerangaben).

Die Farbstoffzelle besitzt eine Schichttiefe von 1,5 mm (in Ausbreitungsrichtung des Pumplichts) und eine Länge von 2 cm (in Farbstofflaserausbreitungsrichtung). Um das Entstehen von optischen Inhomogenitäten aufgrund von Temperaturgradienten in der Farbstofflösung zu verhindern, wird die

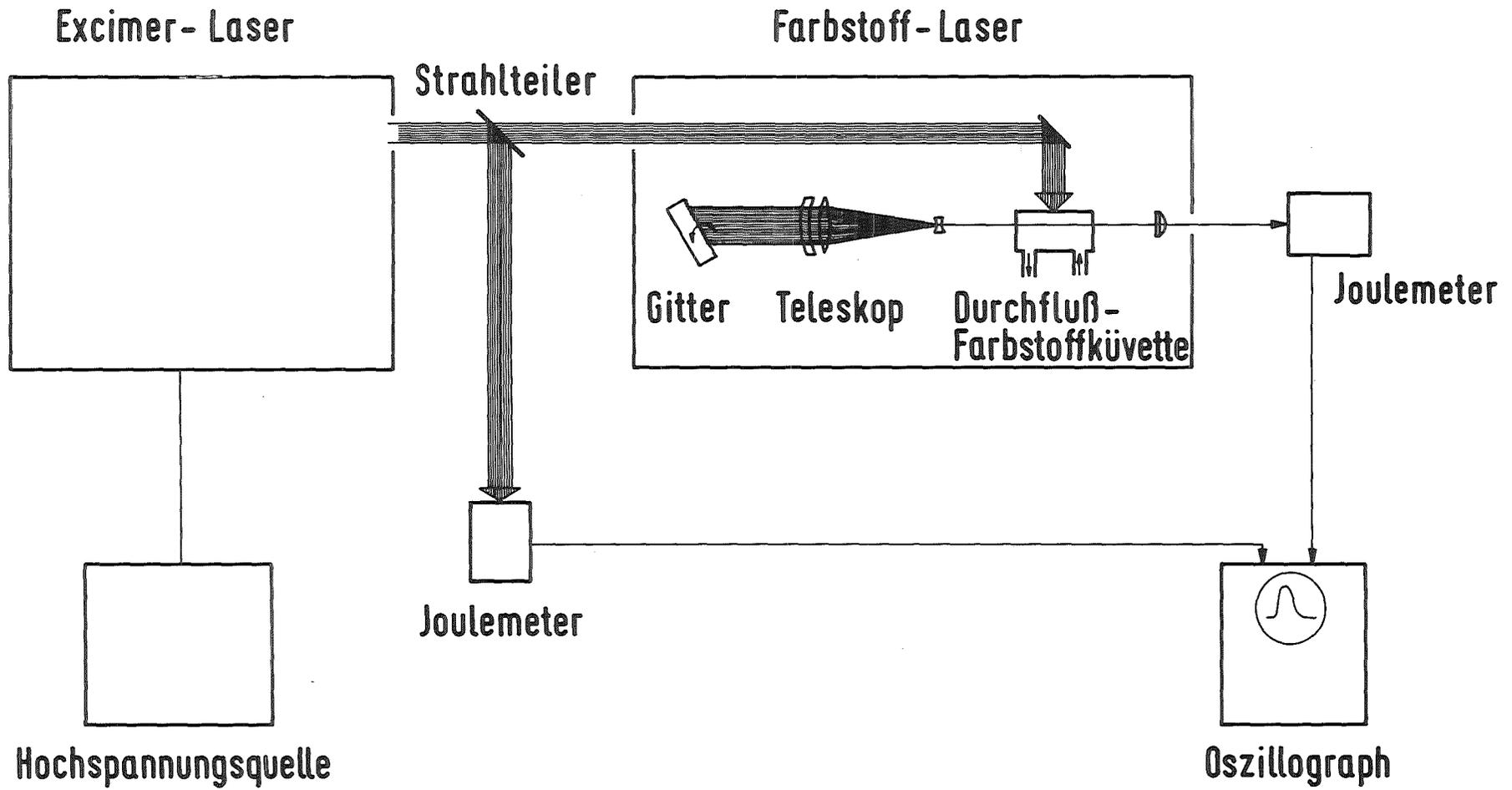


Abb. 5 Schematischer Aufbau des Lasersystems

Lösung ständig mit einem Durchfluß von 20 ml/s umgepumpt. Das dabei benötigte Vorratsvolumen von ca. 120 ml läßt auch die Auswirkungen von photochemischen Zersetzungen weniger schnell in Erscheinung treten.

Die gesamte Farbstoffküvette steht leicht geneigt im Strahlengang des Farbstofflasers, um Rückkopplung von Laserlicht bereits durch die Küvettenwände zu vermeiden. Der optische Resonator entspricht einer Anordnung nach Hänsch (1972). Wellenselektive Rückkopplung erfolgt über ein Reflektionsgitter (600 Striche pro mm, Bausch & Lomb), das meist in der 6. und 7. Ordnung betrieben wurde. Zur besseren Ausleuchtung dieses Gitters (höhere Auflösung, Vermeidung von Schäden durch die Laserstrahlung) wird das Farbstofflaserlicht durch ein Linsensystem (Teleskop) aufgeweitet. Die Bandbreite des so entstehenden Laserstrahls beträgt 0,02 nm nach Herstellerangaben. Die andere Seite des Resonators besteht aus einem Linsensystem, über das die Laserstrahlung ausgekoppelt wird. Nur 4 % wird in die Farbstofflösung zurückgekoppelt; dies genügt bei der hohen Verstärkung des Lasermediums zur Aufrechterhaltung von Laseremission.

Die Energie des austretenden Farbstofflaserstrahls wird mit einem pyroelektrischen Joulemeter (ED 100, Gen-Tec Inc.) in Verbindung mit einem Oszillographen (RM 547, Tektronix) gemessen.

3.2.1.2 Durchführung der Messung des Abstimmbereichs

Der Farbstofflaser wurde einmalig bei Verwendung der Vergleichssubstanz "Stilben 3" auf maximale Ausgangsenergie bei minimalem Rauschen durch verstärkte spontane Emission justiert. Die Einstellung wurde also nicht auf den jeweiligen Farbstoff optimiert. Auch die Konzentrationsabhängigkeit der Farbstofflaserenergie (McKee und James, 1979) wurde nur einmalig bestimmt. Die daraus abgeleitete optimale Konzentration entspricht einem Absorptionskoeffizienten von 20/cm bei der Pumpwellenlänge 308 nm, was unter den oben angegebenen Bedingungen einer Absorption des Anregungslichts von 99,90 % entspricht. Die Konzentrationen sämtlicher Farbstofflösungen wurden auf dieselbe Extinktion eingestellt; auf diese Weise ist ein Vergleich

der verschiedenen Farbstoffe möglich.

Die Repetitionsfrequenz der Laser betrug bei diesen Messungen ca. 1 Hz, die Pumpenergie maximal 20 mJ pro Puls. Gemessen wurde der schmalbandige Ausgangsimpuls des Farbstofflasers bei verschiedenen Wellenlängen. Bei einer bestimmten Gittereinstellung α , die nach der Gittergleichung $2d \sin \alpha = m\lambda$ einer Emissionswellenlänge λ entspricht (d = Gitterkonstante, α = Einfallswinkel des Strahls, m = Gitterordnung), wurde die Farbstofflaserenergie gemessen. Wegen der Schwankungen der Pumpenergie von Puls zu Puls von $\pm 5\%$ wurde ein Mittelwert von ca. 10 Energiewerten bestimmt. Durch Drehen des Reflektionsgitters um jeweils einen kleinen Winkel wurde in 20 bis 40 Meßpunkten der gesamte Spektralbereich abgetastet, in dem der Farbstoff Laseremission zeigt.

3.2.1.3 Fehlerbetrachtung

Beim Betrieb des Farbstofflasers nur mit der Oszillatorstufe fällt dessen Energie an den Rändern der Abstimmkurve fast auf Null ab, Rauschen durch verstärkte spontane Emission liegt bei der gewählten Justierung der Anordnung nur im Bereich der Nachweisempfindlichkeit. Bei Verwendung einer zusätzlichen Verstärkerstufe kann der Beitrag von verstärkter spontaner Emission (d.h. Untergrundemission über einen breiten Wellenlängenbereich), vor allem an den Rändern des Abstimmbereichs, größer sein als die Laseremission bei der gewünschten Wellenlänge (McKee et al., 1982; Dujardin und Flamant, 1978; Ganiel et al., 1975). Eigene Messungen mit zusätzlicher Verstärkerstufe zeigten, daß das Rauschen im Maximum der Abstimmkurve höchstens 2 % vom Gesamtsignal ausmacht, zu den Rändern hin aber stark zunimmt. Dort kann das Rauschen bis zu 30 % der Laserenergie im Maximum erreichen. Das eigentliche schmalbandige Lasersignal ist aber hier viel geringer. Da mit einer Energiemessung das gesamte Signal registriert wird, kommt es zur Angabe eines verzerrten spektralen Verlaufs der eigentlichen Laserenergie und eines zu breiten Abstimmbereichs. Daher wurden alle Messungen nur mit der Oszillatorstufe des Farbstofflasersystems, wie oben beschrieben, durchgeführt, sodaß die angegebenen Abstimmbereiche nicht

durch verstärkte spontane Emission verfälscht sind.

Das im Lasersystem verwendete Reflektionsgitter zeigt innerhalb der benutzten Wellenlängenbereiche unterschiedliches Reflektionsvermögen. Die dadurch bedingten Schwankungen der wellenlängenabhängigen Verluste (s.Kap. 2.2.3) betragen $\pm 7\%$. Numerische Rechnungen ergeben, daß dieser Effekt aber gering ist gegenüber den Auswirkungen der molekülspezifischen Verluste der Farbstoffe selbst.

3.2.2 Wirkungsgrad

In der Literatur wird dieser Begriff mit verschiedenen Bedeutungen verwendet. Es muß unterschieden werden zwischen dem System-Wirkungsgrad (Gesamt-Ausgangsenergie des Farbstofflasers, bezogen auf die gesamte Energie des Pumplasers, die in das Farbstofflasersystem hineingesteckt wird) und dem Quantenwirkungsgrad (Zahl der von der Farbstofflösung emittierten Photonen, bezogen auf die Zahl der von der Lösung absorbierten Pumpphotonen).

Die meisten dieser Wirkungsgradmessungen wurden nur mit einer Oszillatorstufe durchgeführt (Maeda und Miyazoe, 1974; Bücher und Chow, 1977; Telle et al., 1978; Uchino et al., 1979; Zapka und Brackmann, 1979). Trotz der hierbei auftretenden Schwierigkeiten sind die Abweichungen zu Wirkungsgraden, die in einer Verstärkerstufe gemessen wurden, nicht groß (Antonov et al., Lambda-Physik, 1982). Bei Messungen im Oszillator kommt man unter Verwendung eines Breitband-Resonators zu wesentlich höheren Wirkungsgraden als bei Messungen mit wellenlängenselektivem Resonator, da die externen Verluste im Resonator bei der zweiten Anordnung deutlich größer sind (Godard und de Witte, 1976; Tomin et al., 1979).

Der Wirkungsgrad ist auch abhängig von der Pumpenergiedichte. Während für kleine Energiedichten ein konstanter Wirkungsgrad gemessen wird, nimmt er bei höheren Pumpenergiedichten ab. Tomin et al. (1979) und Cassard et al. (1981 a) bringen dieses Verhalten in einen Zusammenhang mit transienten

Absorptionen. Eine eindeutigere Möglichkeit zur Beschreibung der Effizienz eines Farbstoffs ist die Angabe des differentiellen Wirkungsgrades (slope efficiency), der aus der Anfangssteigung der Auftragung der Farbstofflaserenergie gegen die Pumpenergie erhalten wird.

3.2.2.1 Aufbau des Lasersystems zur Bestimmung des Wirkungsgrades

Die Versuchsanordnung ist mit der für die Messung des Abstimmbereichs verwendeten identisch (s. Kap. 3.2.1.1 und Abb. 5). Zusätzlich wird zwischen Excimerlaser und Strahlteiler ein Abschwächungsfilter eingefügt.

3.2.2.2 Durchführung der Messung des differentiellen Quantenwirkungsgrades

Für die Justierung des Lasers und die Einstellung der Farbstoffkonzentrationen gilt das bereits für die Messung des Abstimmbereichs Beschriebene (s. Kap.3.2.1.2). Auch die Repetitionsfrequenz von 1 Hz und die Mittelwertbildung über 10 Energiewerte wurde beibehalten. Das Gitter wurde für jede Farbstofflösung individuell auf das Maximum der Abstimmkurve eingestellt.

Durch Auswechseln des Abschwächungsfilters (Transmissionen zwischen 92 % und 1 %) wurde die Pumplaserenergie variiert und die jeweilige Farbstofflaserenergie direkt mit Joulemeter und Oszillograph gemessen. Die wirklich absorbierte Pumpenergie ist proportional zu der in einem separaten Teststrahl gemessenen Energie. Mit einem Umrechnungsfaktor, der die Transmissionen und Reflektivitäten optischer Bauteile und die Empfindlichkeit des Energiemeßgeräts berücksichtigt, wurde aus dem im Teststrahl gemessenen Energiewert die tatsächlich in der Farbstofflösung absorbierte Pumpenergie bestimmt. Dieser Umrechnungsfaktor wurde durch separate Eichmessungen ermittelt und später mehrfach überprüft. Er stimmt mit einem aus Transmissions- und Reflektionsdaten berechneten Wert gut überein. Die Energiemeß-

geräte wurden gegeneinander kalibriert und von Zeit zu Zeit mit einem dritten Joulemeter verglichen.

Zur Bestimmung des differentiellen Quantenwirkungsgrades wurden die gemessenen Farbstofflaserenergiewerte gegen die entsprechenden Pumpenergiewerte aufgetragen. Die Anfangssteigung stellt den differentiellen Energie-Wirkungsgrad dar. Durch Multiplikation mit dem Verhältnis von Pumplaserwellenlänge zu Farbstofflaserwellenlänge (Maximum) ergibt sich daraus der differentielle Quantenwirkungsgrad.

3.2.2.3 Fehlerbetrachtung

Die Energiemessung ist mit einer Ungenauigkeit verbunden, die durch die Ableseungenauigkeit des Oszillographen und die Schwankungen der Pumplaserenergie von Puls zu Puls bestimmt ist. Dieser Fehler beträgt im Mittel $\pm 5 \%$, bei extrem kleinen Energiewerten oder bei sehr geringen Wirkungsgraden, wo die Laserschwelle gerade überschritten wird, können diese Schwankungen bis zu $\pm 20 \%$ ausmachen. Fehler bei der Bestimmung des Umrechnungsfaktors für die Pumpenergie führen bei allen Farbstoffen gleichmäßig zu einem zu hohen bzw. zu niedrigen Wert für den differentiellen Quantenwirkungsgrad. Der hierdurch bestimmte Fehler wird auf maximal $\pm 15 \%$ geschätzt. Da der Wirkungsgrad aber stets vom verwendeten optischen Aufbau des Farbstofflasers und dessen Justierung abhängt, ist ein Vergleich mit Literaturangaben nur über eine Referenzsubstanz sinnvoll.

3.2.3 Photostabilität

In der Literatur hat sich bisher keine einheitliche Definition zur Angabe der Photostabilität durchgesetzt. Die Reaktionsquantenausbeute, wie sie in Bestrahlungsversuchen mit Lampen gemessen wird, ist keine sinnvolle Größe

zur Beschreibung der Betriebsdauer einer Farbstofflösung im Laser (s.Kap. 2.2.2). Oft findet man die Angabe einer Anzahl von Pumpimpulsen, einer Gesamtpumpenergie bzw.-Leistung, bei der die Farbstofflaserenergie auf einen bestimmten Bruchteil des Anfangswertes abgefallen ist (Stappaerts,1977; McKee und James,1979; Hohla,1982). Manchmal wird auch die Intensitätsabnahme des Farbstofflasers nach einer festen Anzahl von Pumpimpulsen genannt (Telle et al.,1978).

In dieser Arbeit wird die gesamte in der Farbstofflösung absorbierte Pumpenergie gemessen, bei der die Farbstofflaserenergie auf die Hälfte des Anfangswertes abgenommen hat. Aus dieser Halbwertsenergie läßt sich einerseits die für Anwender wichtige Größe der Halbwertsenergie pro Liter eingesetzte Farbstofflösung ermitteln, andererseits unter Berücksichtigung der jeweiligen Farbstoffkonzentration und der gegebenen Pumpphotonenenergie eine mehr molekülabhängige Lebensdauer, nämlich die Zahl von Photonen, die pro Molekül im Durchschnitt absorbiert und wieder emittiert werden, bis die Energie des Farbstofflasers auf die Hälfte abgenommen hat (Antonov und Hohla,1983 a,b).

3.2.3.1 Aufbau des Lasersystems zur Bestimmung der Photostabilität

Die experimentelle Anordnung für die Photostabilitätsmessungen stimmt im wesentlichen mit dem in Kap. 3.2.1.1 Beschriebenen und der in Abb. 5 dargestellten Anordnung überein. Anstelle der Durchflußküvette mit 120 ml Vorratsvolumen wurde jedoch eine 2cm * 1cm Quarzküvette von 7 ml Gesamtvolumen verwendet, um die Meßzeit zu verkürzen. Die Geometrie wurde dabei nicht verändert. Ein Magnetrührer sorgte für eine gute Durchmischung der Lösung. Die Repetitionsfrequenz des PumpLasers wurde zwischen 1 und 10 Hz variiert, während der Energiemessungen betrug sie jedoch immer 1 Hz. Die Pumpenergie überschritt bei gewöhnlichen Messungen nicht 20 mJ pro Puls, dies entspricht einer maximalen Pumpenergie-dichte von $0,4 \text{ J/cm}^2$ in der Fokallinie des Pumpstrahls.

3.2.3.2 Durchführung der Photostabilitätsmessung

Die Konzentration der Farbstofflösung stimmt mit der schon bei der Wirkungsgrad- und Abstimmbereichsmessung verwendeten überein (s.Kap.3.2.1.2). Die Farbstofflaserenergie (gemessen mit Joulemeter / Oszillograph, Mittelwert aus 10 Meßwerten) wurde als Funktion der gesamten in der Farbstofflösung absorbierten Pumpenergie gemessen. Dazu wurde in Intervallen von 500 bis 20000 Pumpimpulsen (je nach der Farbstoffstabilität) die Farbstofflaserenergie und die entsprechende Pumpenergie bestimmt. Durch Multiplikation von momentaner Pumpenergie und Zahl der Laserpulse erhält man die in diesem Intervall absorbierte Pumpenergie. Da bei sehr stabilen Farbstoffmolekülen während dieser Messungen auch die Pumpenergie leicht schwankte bzw. abfiel, mußte die Farbstofflaserenergie auf die jeweils gleichzeitig gemessene Pumpenergie bezogen werden.

Durch exponentielle bzw. lineare Anpassung der normierten Farbstofflaserenergie als Funktion der absorbierten Pumpenergie erhält man (bei extrem stabilen Farbstoffen durch Extrapolation) die Halbwertsenergie in der 7 ml Küvette. Da die Halbwertsenergie proportional dem Probevolumen zunimmt (Weber, 1971), kann dieser gemessene Wert in die Halbwertsenergie mit der Einheit "Joule pro Liter Lösung" umgerechnet werden. Division durch die Farbstoffkonzentration und durch die Energie von 1 mol Pumpophotonen ergibt die Farbstofflebensdauer ausgedrückt in "Photonen pro Molekül".

Außer über die Abnahme der Farbstofflaserenergie kann die Photozersetzung des Farbstoffs auch über die Änderung seines Absorptionsspektrums beobachtet werden. Dazu wurde das Singlett-Absorptionsspektrum mit einem Cary 15 Spektralphotometer jeweils vor Beginn und nach Abschluß einer Photostabilitätsmessung aufgenommen, bei einigen Farbstoffen auch mehrfach zwischen-durch.

3.2.3.3 Fehlerbetrachtung

Für die Energiemessungen gilt das bereits in Kap. 3.2.2.3 für die Messung

des Wirkungsgrades Beschriebene. Danach ist die Bestimmung der Halbwertsenergie mit einem Fehler von ca. $\pm 20\%$ behaftet.

In gesonderten Meßreihen wurde anhand der Vergleichssubstanz "Stilben 3" der Einfluß vom Lösungsmittelvolumen im Bereich von 7 bis 150 ml und von der Repetitionsfrequenz untersucht. Dabei zeigte sich, daß die aus den Halbwertsenergien berechneten Betriebsdauern pro Liter Lösung wirklich vom Probenvolumen unabhängig sind und daß Variation der Repetitionsrate zwischen 1 und 10 Hz keine signifikanten Unterschiede ergibt. Eine hinreichende Durchmischung der Lösung ist somit gegeben.

Eine Änderung der Pumpenergiedichte zwischen 0,15 und 0,60 J/cm² führte ebenfalls nicht zu einer deutlichen Abweichung der Halbwertsenergie bei "Stilben 3". Faßt man alle diese Messungen bei doch sehr verschiedenen Bedingungen zusammen, so findet man keine Abweichung, die größer als $\pm 25\%$ ist.

Beim Vergleich mit Angaben aus der Literatur sollte man berücksichtigen, daß diese Halbwertsenergien vom gesamten Lasersystem abhängig sind. Besonders wichtig ist die Anregungslichtquelle (Photonenenergie, Pulsdauer, Photonendichte etc.). Messungen in kontinuierlich gepumpten oder in blitzlampengepumpten Systemen lassen sich kaum mit Messungen in pulslasergepumpten Anordnungen vergleichen. Auch die Wahl des Lösungsmittels, An- oder Abwesenheit von Sauerstoff und die Temperatur kann bei manchen Farbstoffen eine Rolle spielen.

3.3 Organische Farbstoffe und Lösungsmittel

Die untersuchten organischen Substanzen lassen sich in drei Gruppen unterteilen, nämlich :

- optische Aufheller
- p-Quaterphenyle
- Oxazole.

Proben der optischen Aufheller (s. Tab. 1) wurden freundlicherweise von der Firma Ciba-Geigy, Basel zur Verfügung gestellt. Die hier mit der Bezeichnung "L 111" aufgeführte Substanz ist identisch mit dem als Referenz verwendeten, kommerziell erhältlichen Laserfarbstoff "Stilben 3".

Die mit dem Sammelbegriff p-Quaterphenyle bezeichneten Substanzen (s. Tab. 2) sind :

Methyl-substituierte p-Quaterphenyle (Verbindung Nr. 2, 3, 8, 11),

tert.-Butyl-substituierte p-Quaterphenyle (Nr. 9),

Methoxy-substituierte p-Quaterphenyle (Nr. 4, 10, 12, 19),

Fluoren-Derivate (Nr. 1, 7),

Phenanthren-Derivate (Nr. 13),

Dihydrophenanthren-Derivate (Nr. 14, 15, 16) und

Dibenzofuran-Derivate (Nr. 6, 17, 18).

Sie wurden von Dr.H.O.Wirth synthetisiert (Wirth et al.,1963 a,b, 1965) und freundlicherweise überlassen.

Bei den Oxazolen (s.Tab. 3) wird unterschieden zwischen den Oligophenyl-oxazolen :

I 4,5,4',5'-Tetraphenylbioxazoly1(2,2'),

II 1,4-Bis-[4,5 diphenyl-oxazoly1-(2)]-benzol,

III 4,4'-Bis-[4,5 diphenyl-oxazoly1-(2)]-biphenyl,

IV 4,4''-Bis-[4,5 diphenyl-oxazoly1-(2)]-p-terphenyl,

die von Heinze und Baumgärtel (1970) dargestellt und zur Verfügung gestellt wurden und

Benzo-bis-Oxazolen :

Ia 2,6-Diphenyl-benzo-[1,2d;4,5d']-bisoxazol,

Ib 2,6-(p-tert.-Butyl-phenyl)-benzo-[1,2d;4,5d']-bisoxazol,

IIa 2,6-Diphenyl-benzo-[1,2d;5,4d']-bisoxazol,

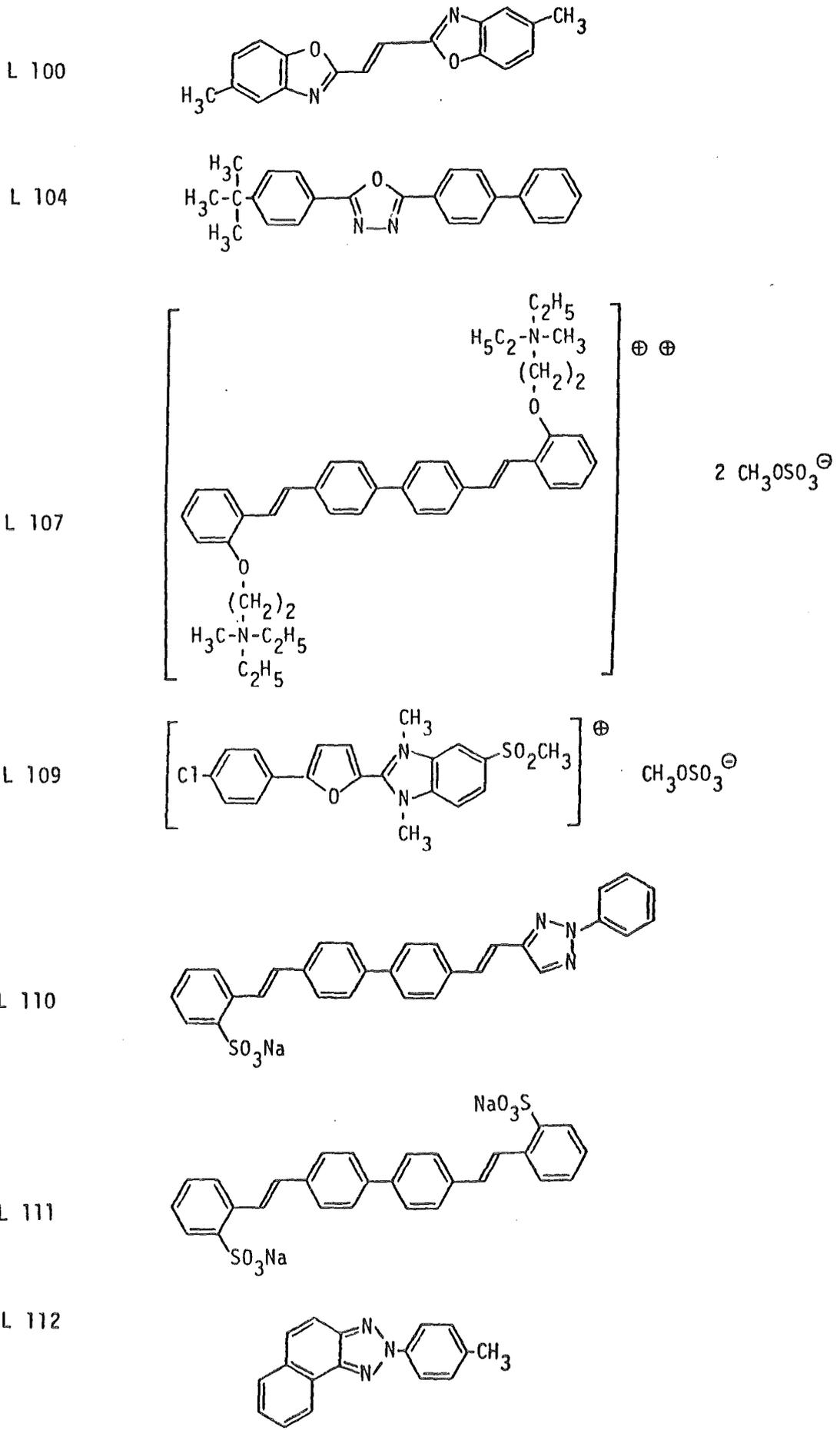
IIb 2,6-(p-tert.-Butyl-phenyl)-benzo-[1,2d;5,4d']-bisoxazol,

die von Prof.Dr.Kao Chen-heng, Nankai Universität in Tianjin liebenswürdigerweise überlassen wurden.

Die Reinheit all dieser Farbstoffe wurde durch Dünnschicht-Chromatographie überprüft.

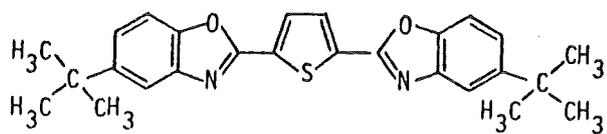
Als Lösungsmittel wurden Ethanol (absolut,DAB 8, Roth KG, Karlsruhe) und 1,4-Dioxan (p.a., Merck, Darmstadt) verwendet.

Tab. 1 Bezeichnung und Strukturen der optischen Aufheller (1. Teil)

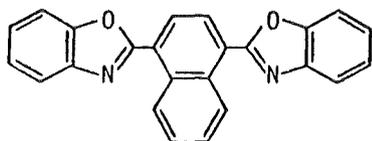


Tab. 1 (Fortsetz.) Bezeichnung und Strukturen der optischen Aufheller

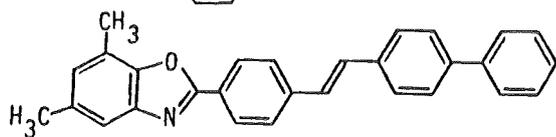
L 101



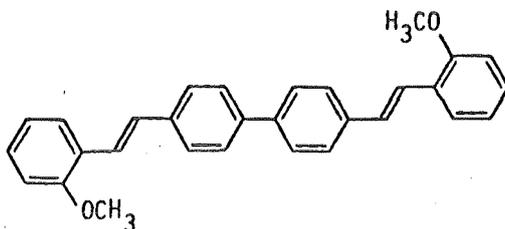
L 102



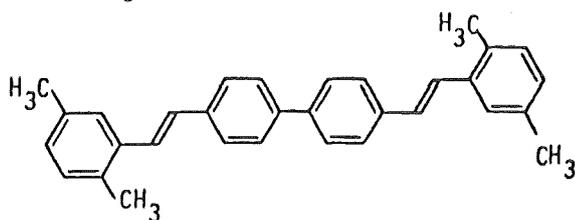
L 103



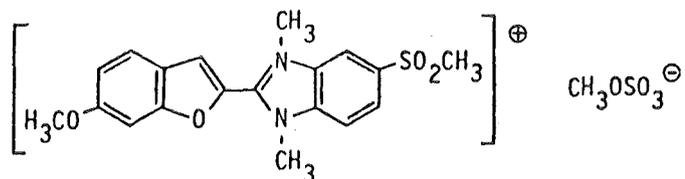
L 105



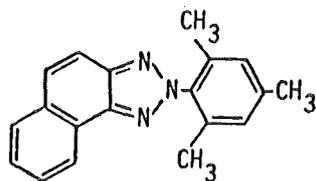
L 106



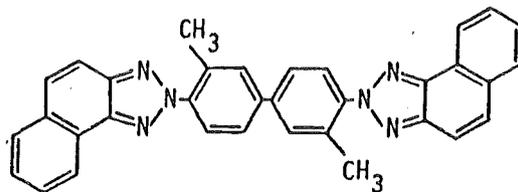
L 108



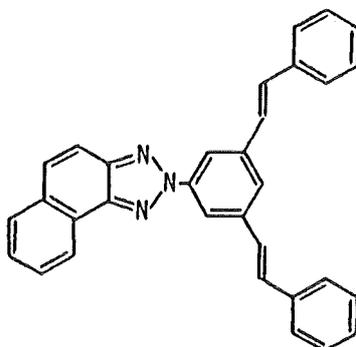
L 113



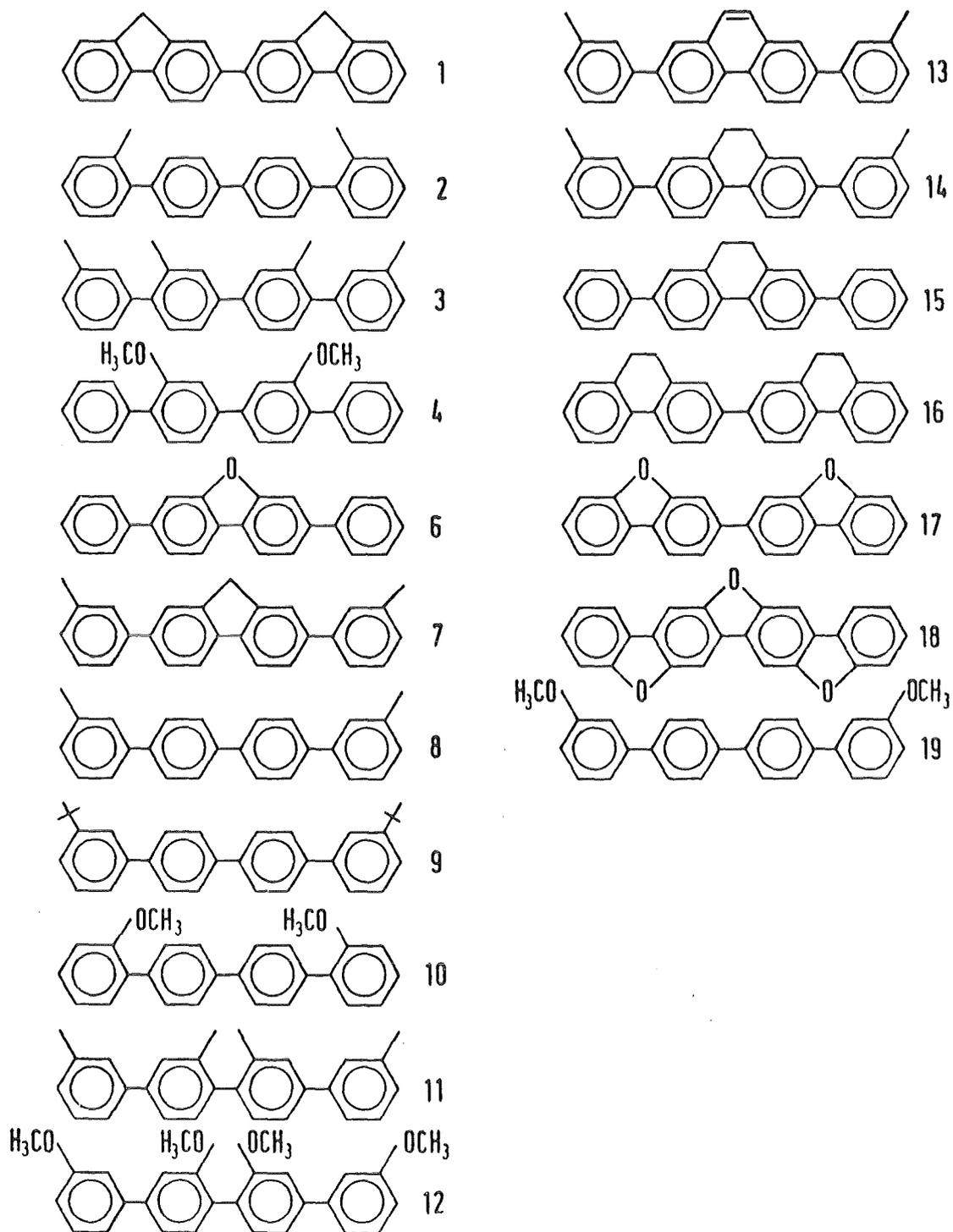
L 114



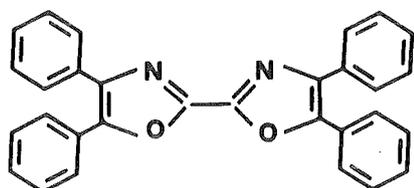
L 115



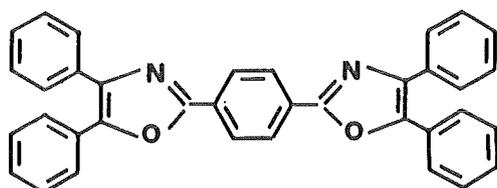
Tab. 2 Strukturen und Bezeichnung der p-Quaterphenyle



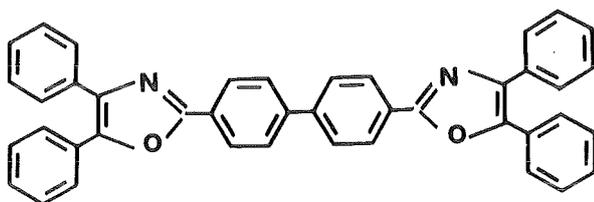
Tab. 3 Strukturen und Bezeichnungen der Oligophenylen-Oxazole und der Benzo-bis-Oxazole



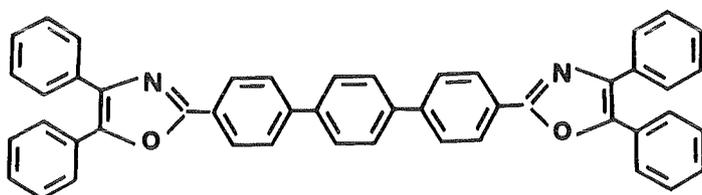
I



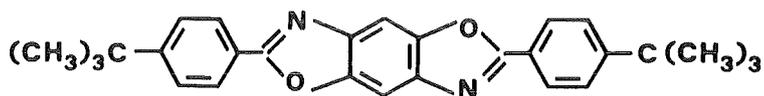
II



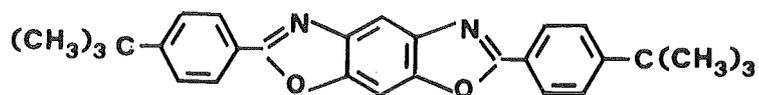
III



IV



Ib



IIb

4 Ergebnisse

4.1 Optische Aufheller

Optische Aufheller haben schon gelegentlich Einsatz als Laserfarbstoffe gefunden (Majewski und Krasinski, 1976; Itagi et al., 1980). Sie besitzen im allgemeinen relativ hohe Fluoreszenzquantenausbeuten. Ihre Absorptionsbanden liegen im nahen ultravioletten und ihre Fluoreszenz im blauvioletten Spektralbereich.

Dies gilt auch für die hier untersuchten verschiedenartigen optischen Aufheller (s. Tab. 1). Tab. 4 enthält eine Übersicht über ihre Absorptionsparameter, Tab. 5 ihre Fluoreszenzparameter. In Ethanol zeigen diese Verbindungen wenig strukturierte bis völlig unstrukturierte, breite Absorptions- und Fluoreszenzbanden. Abb. 6 zeigt Absorptions- und Fluoreszenzspektrum zusammen mit dem Abstimmbereich der Referenzsubstanz "Stilben 3", eines typischen Vertreters dieser optischen Aufheller. Aufgrund der großen Stokes-Verschiebung ist der Überlappungsbereich von $S_0 \rightarrow S_1$ -Absorption und Fluoreszenz nur gering. Dies ist von großer Bedeutung für die Breite des Laser-Abstimmbereichs: in den Wellenlängenbereichen, wo merkliche Reabsorption auftritt, wird Laseremission nicht oder nur sehr schwach zu beobachten sein. Bei starker Überlappung wird sogar das Maximum der stimulierten Emission langwellig gegenüber dem Fluoreszenzmaximum verschoben sein (Dienes, 1975; Schäfer, 1977).

Das Absorptionsmaximum liegt bei den meisten der aufgeführten Verbindungen (außer L 104 und L 115) weit langwelliger als die Wellenlänge des Pumplasers, 308 nm (s. Tab. 4). Da die molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten bei 308 nm nur zwischen 7000 und 25000 $l/mol\ cm$ liegen (s. Tab. 4), muß die Konzentration der Farbstoffe relativ hoch gewählt werden, damit ein Absorptionskoeffizient von 20/cm erreicht wird. So ist sie bei L 111 ("Stilben 3") ca. 10^{-3} mol/l. Substanzen mit kleineren molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten bei 308 nm als "Stilben 3" müssen in einer entsprechend höheren Konzentration vorliegen, damit vollständige Absorption des

Tab. 4 Absorptionsparameter von optischen Aufhellern in Ethanol

Farbstoff	Singlett-Absorptions-Maximum (nm)	Halbwertsbreite (nm)	dek.mol.Abs.- koeffizient (1 mol ⁻¹ cm ⁻¹) λ_{\max} 308 nm		Triplet-Absorptions-Halbwertsbreite (nm)
L 100	362	301-393	43000	13100	
L 104	305	265-333	40200	39800	396-643
L 107	353	313-384	67700	21600	
L 109	362	317-396	41000	5900	481-617
L 110	349	311-380	71000	24400	
L 111	349	312-378	62000	20000	580-613
L 112	337	303-358	24160	7780	466-597
L 101	373	322-404	52000	7200	
L 102	371	292-402	36900	11000	
L 103	362	310-392	67400	15700	
L 105	356	308-390			
L 106	348	306-381	68400	26000	557-621
L 108	359	316-393			
L 113	329	297-336			
L 114	342	310-365			
L 115	311	257-359			

Pumplaserlichts innerhalb einer kleinen Schicht in der Farbstoffzelle gewährleistet ist.

Wegen der geringen Löslichkeit der Substanzen L 101, L 102, L 103, L 105, L 106, L 108, L 113, L 114 und L 115 in Ethanol konnten deren Lasereigenschaften nicht bestimmt werden, obwohl die Fluoreszenzquantenausbeuten und Fluoreszenzabklingzeiten (mit Ausnahme von L 108) Laseremission erwarten lassen (s. Tab. 5). Durch Einfügen von Sulfonsäuregruppen bzw. Alkylgruppen kann die Löslichkeit in Wasser bzw. Ethanol erhöht werden. Diese beiden Lösungsmittel sind aufgrund ihrer optischen Eigenschaften besonders als Lösungsmittel für Laserfarbstoffe geeignet (kleiner Brechungsindex, hohe Transparenz bis in den UV-Spektralbereich), außerdem sind sie in der Handhabung relativ ungefährlich.

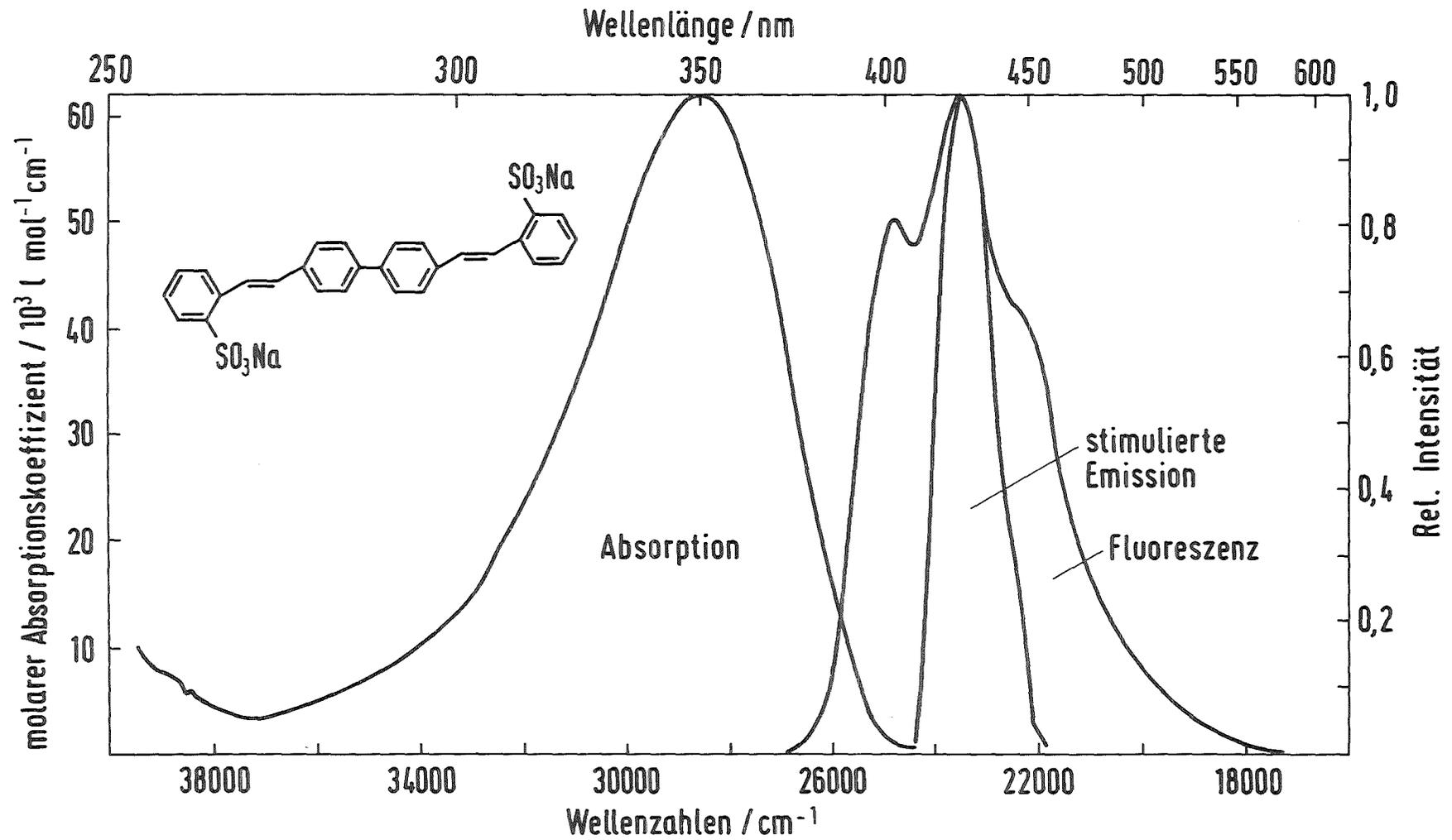


Abb. 6 Absorptions- und Fluoreszenzspektrum sowie Laserabstimmbereich des Vergleichsfarbstoffs "Stilben 3" in Ethanol ($c=2 \cdot 10^{-5}$ mol/l für Absorptions- und Fluoreszenzmessung, $c=1 \cdot 10^{-3}$ mol/l für Messung stimulierter Emission)

Tab. 5 Fluoreszenzparameter von optischen Aufhellern in Ethanol

Farbstoff	Fluoreszenz- maximum (nm)	Halbwerts- breite (nm)	Fluoreszenz- quantenausbeute	Fluoreszenz- abklingzeit (ns)
L 100	426	400-468	0,78	1,50
L 104	364	342-403	0,75	0,94
L 107	427	398-463	0,76	
L 109	432	403-465	0,76	1,40
L 110	424	396-463	0,76	1,15
L 111	424	393-457	0,76	0,82
L 112	375	356-408	0,67	2,15
L 101	431	403-474	0,70	
L 102	429	399-466	0,70	
L 103	430	402-474	0,62	
L 105	429	398-464	0,79	0,77
L 106	424	395-459	0,81	0,85
L 108	446	419-489	0,07	
L 113	358	339-385	0,37	
L 114	410	382-443	0,74	0,79
L 115	404	375-456	0,17	

Die in Ethanol bzw. in Ethanol/Wasser (96%/4%) hinreichend löslichen Aufheller zeigen alle Laseremission, wie auch aus den photophysikalischen Daten (s. Tab. 5) zu erwarten war. Tab. 6 faßt ihre Lasereigenschaften zusammen. Der Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission im Maximum des Abstimmbereichs wurde nach Gleichung (6) mit den gemessenen Daten für die Fluoreszenzquantenausbeute, die Fluoreszenzabklingzeit und das Linienprofil berechnet.

Abb. 7 zeigt die Abstimmbereiche der optischen Aufheller. Die Höhe des Maximums jeder Abstimmkurve entspricht dem differentiellen Quantenwirkungsgrad (in %) des jeweiligen Farbstoffs. Bis auf zwei Ausnahmen liegt das Maximum der Laseremission dieser Aufheller zwischen 425 und 430 nm (s. Tab. 6). L 107 und L 110, die auch strukturähnlich zu L 111 sind (s. Tab. 1), zeigen einen ähnlich hohen Quantenwirkungsgrad wie die Vergleichssub-

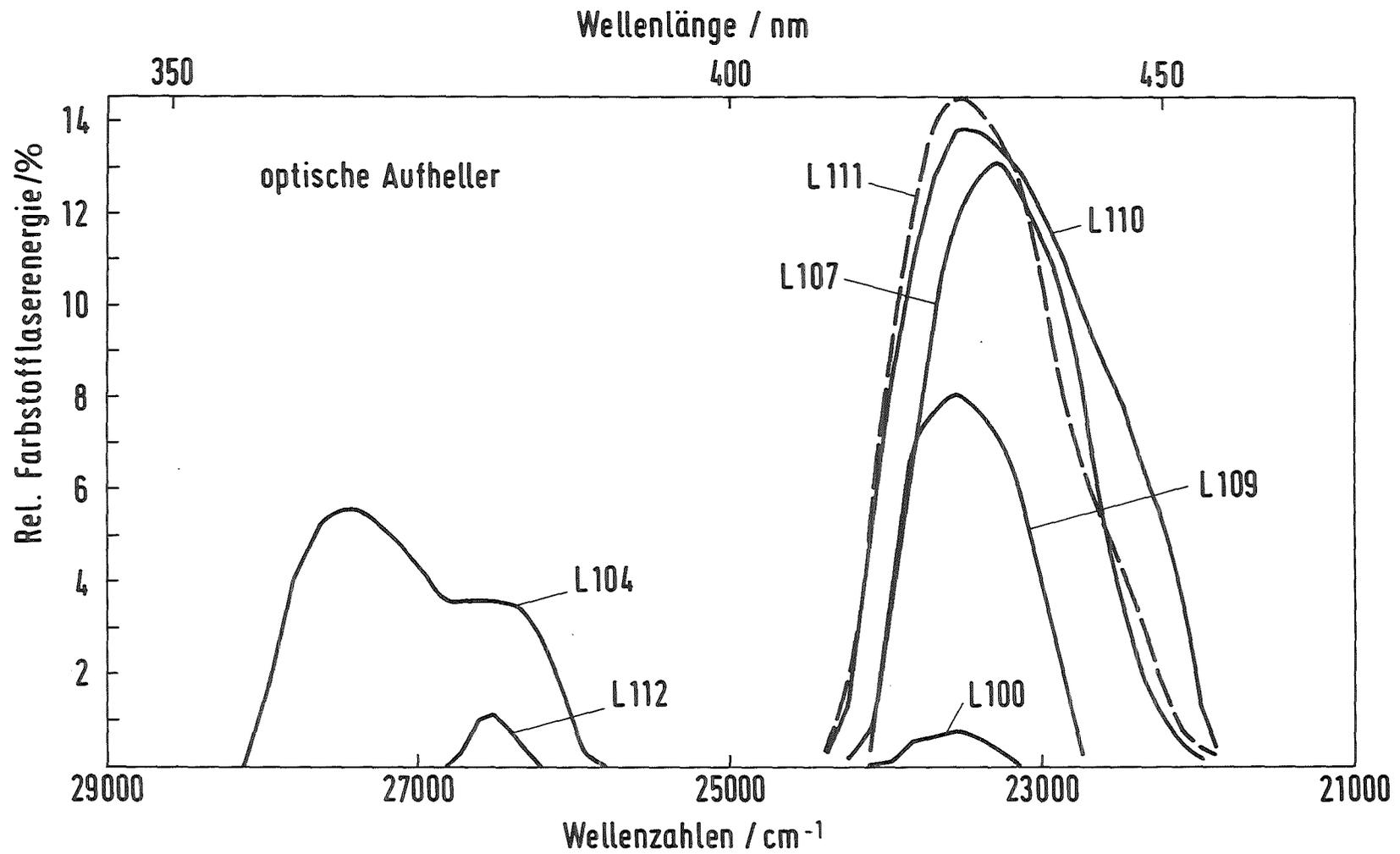


Abb. 7 Laser-Abstimmkurven der optischen Aufheller (Strukturen s. Tab. 1, 1. Teil) in Ethanol
 Die Höhe der einzelnen Kurven entspricht dem differentiellen Quantenwirkungsgrad jeden
 Farbstoffs im Maximum seiner Abstimmkurve.

Tab. 6 Lasereigenschaften von optischen Aufhellern in Ethanol

Farbstoff	stim.Emission Maximum (nm)	Abstimm- bereich (nm)	Wirk.querschn. f.stim.Emission (10^{-16} cm ²)	differentieller Quantenwirk.grad
L 100	425	419-429	1,72	0,008
L 104	364	359-382	1,68	0,056
L 107	430	420-442		0,131
L 109	425	418-435	2,01	0,081
L 110	425	416-447	2,19	0,138
L 111	425	416-439	3,30	0,145
L 112	377	375-379	0,93	0,011

stanz L 111 (Stilben 3). L 110 hat sogar einen breiteren Abstimmbereich als diese. Auch L 109 und L 104 sind als Laserfarbstoffe durchaus noch akzeptabel.

Die Photostabilität der untersuchten optischen Aufheller ist recht gering, wie Tab. 7 zeigt. Die Lebensdauer beträgt bei den meisten weniger als 100 Photonen pro Molekül, d.h. im Mittel macht ein Farbstoffmolekül ca. 100 Absorptions- und Emissionsprozesse mit, wobei die Lösung so altert, daß die Laserenergie auf die Hälfte des Anfangswertes zurückgeht.

Tab. 7 Photostabilität von optischen Aufhellern in Ethanol

Farbstoff	Halbwertsenergie (10^4 J/1)	Lebensdauer (Phot./Molek.)	Rel.Extinktions- abnahme bei λ_{\max} (%)
L 104	4,67	209	19
L 107	3,79	97	12
L 109	10,90	95	9
L 110	2,29	76	8
L 111	3,49	85	16

* Rel. Extinktionsabnahme : $\Delta A = \{A(0) - A(E_{1/2})\} / A(0)$

4.2 p-Quaterphenyle

p-Quaterphenyle werden als organische Szintillatoren in der Kernstrahlenmeßtechnik verwendet. Wegen ihrer hohen Fluoreszenzquantenausbeuten haben einige dieser Szintillatoren auch als Laserfarbstoffe Anwendung gefunden. So haben Deutsch und Bass (1969) verschiedene organische Szintillatorlösungen mit einem frequenzverdoppelten Rubinlaser angeregt und Laseremission beobachtet. Einen blitzlampengepumpten p-Terphenyl-Laser beschrieben Furumoto und Cecon (1970). Auch mit einem Stickstofflaser (Maeda und Miyazoe, 1974) und mit einem KrF-Excimerlaser (Zapka und Brackmann, 1979) als Pumplaser wurde Laseremission mit organischen Szintillatorlösungen erzeugt. Para-Quaterphenyl selbst ist auch zu Laseremission fähig. Wegen der geringen Löslichkeit in Ethanol oder Methanol wurde Toluol als Lösungsmittel verwendet (Myer et al., 1970), das jedoch wegen seiner Eigenabsorption für optisches Pumpen bei 308 nm nicht geeignet ist. Auch Cyclohexan (Ziegler und Hudson, 1980), das nicht sehr photostabil ist, und Dioxan (Cassard et al., 1981 b) wurde als Lösungsmittel für p-Quaterphenyl als Laserfarbstoff verwendet.

In dieser Arbeit wurden p-Quaterphenyle untersucht, deren Löslichkeit durch Substitution mit zwei bis vier Methyl-, Methoxy- oder tert. Butyl-Substituenten stark erhöht wird (s. Tab. 2). Einführung von Substituenten hat aber auch Auswirkungen auf die spektrale Lage von Absorptions- und Emissionsbanden, möglicherweise auch auf die Fluoreszenzquantenausbeute (Berlman et al., 1971) und auf die Photostabilität.

Tab. 8 gibt einen Überblick über die Absorptionsparameter, Tab. 9 über die Fluoreszenzparameter der untersuchten p-Quaterphenyle. Abb. 8 zeigt den spektralen Verlauf von Singlett-Absorption, Fluoreszenz und Triplett-Absorption eines methylsubstituierten p-Quaterphenyls. Der Spektralbereich der Triplett-Absorption liegt wie auch bei den anderen untersuchten p-Quaterphenylen (s. Tab. 8) weit außerhalb der Fluoreszenzbande; Störungen der Laseremission durch Triplett-Absorption sind daher nicht zu erwarten.

Mit Ausnahme eines dreifach Sauerstoff-überbrückten und daher besonders planaren Moleküls (Nr. 18, Tab. 2) zeigen die p-Quaterphenyle im Vergleich zu

Tab. 8 Absorptionsparameter von p-Quaterphenylen in Ethanol/Dioxan*

Farbstoff / Lsgm.	Singl.-Abs.- Maximum (nm)	Halbwerts- breite (nm)	dek.mol.Abs.- koeffizient ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) λ_{max} 308 nm		Tripl.-Abs.- Halbwertsbr. (nm)
1 / E	320	289-340			
1 / D	323	282-340	57500	40000	
2 / E	278	245-306	35600	7900	450-528
3 / E	277	245-307	35700	8600	
4 / E	309	248-334	29100	29100	
6 / E	321	289-339	48100	38000	
6 / D	323	286-343	51400	37400	
7 / E	323	275-342	49000	42600	
8 / E	298	263-327	47300	41500	
8 / D	301	266-330	46570	43840	
9 / E	297	262-326	47300	41100	473-541
10 / E	301	253-326	36500	33200	
10 / D	303	256-328	35200	33000	
11 / E	266	234-294	40680	1450	
11 / D	269	230-297	41190	2770	
12 / E	302	247-327	28600	26300	
13 / E	279	256-326			
13 / D	282	257-331		34300	
14 / E	318	263-343	43150	40500	
14 / D	322	269-343			
15 / E	318	265-343	42500	41000	467-548
15 / D	321	269-343	42600	39300	
16 / E	322	272-347	49500	39000	
16 / D	324	277-350	49240	36490	
17 / E	319	287-343	58400	46700	
17 / D	323	290-348	55350	40580	
18 / E	354	320-358			
18 / D	362	317-368		12500	
19 / D	304	262-334	44630	43700	

* E = Ethanol, D = Dioxan

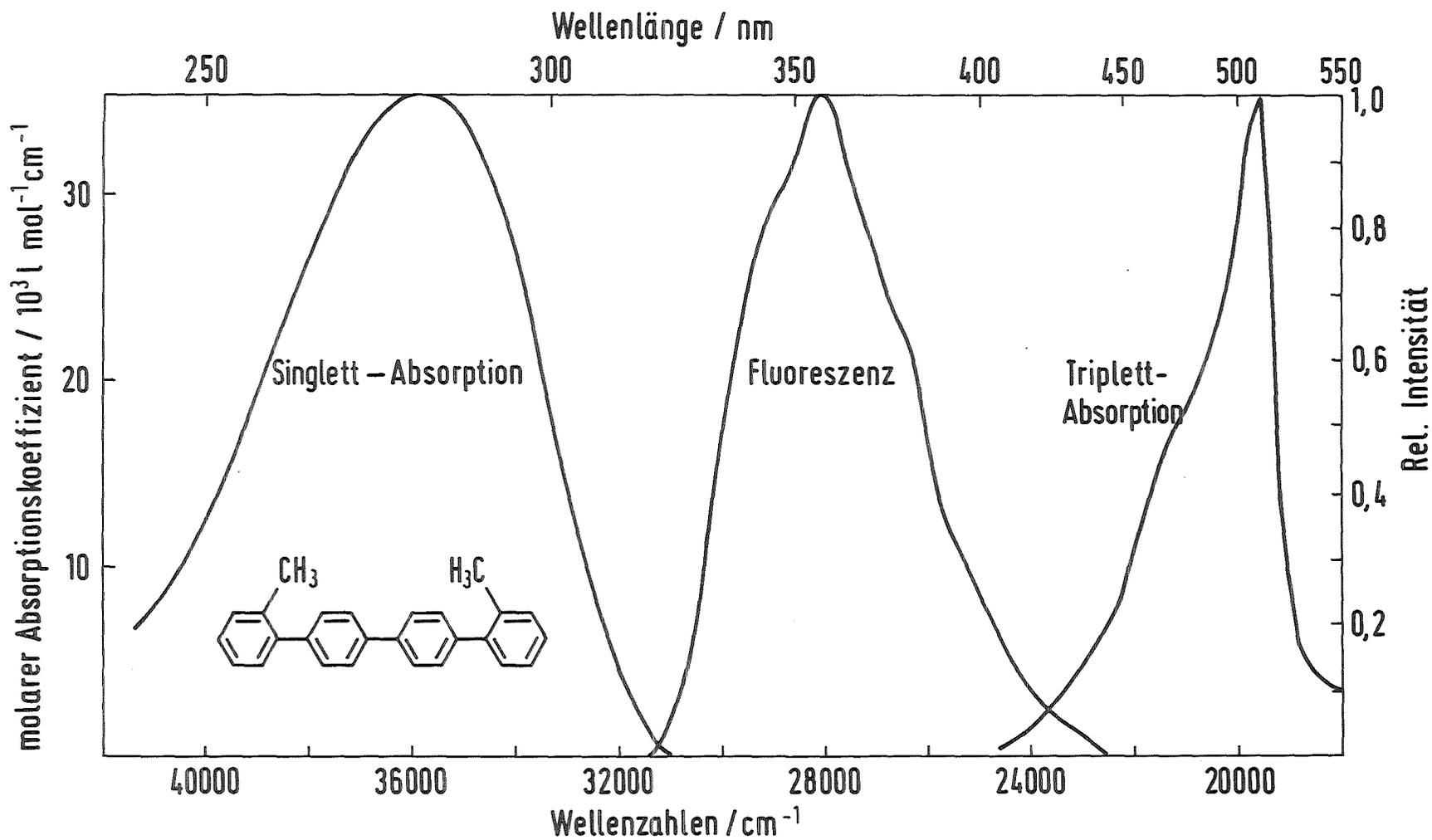


Abb. 8 Singlett-Absorptions-, Fluoreszenz- und Triplet-Absorptionsspektrum des p-Quaterphenylfarbstoffs 2 in Ethanol ($c = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)
 (molare dekadische Absorptionskoeffizienten beziehen sich nur auf das Singlett-Absorptionsspektrum)

Tab. 9 Fluoreszenzparameter von p-Quaterphenylen in Ethanol / Dioxan*

Farbstoff / Lsgm.	Fluoreszenz- maximum (nm)	Halbwerts- breite (nm)	Fluoreszenz- quantenausbeute	Fluoreszenz- abklingzeit (ns)
1 / E	372	348-396	0,80	0,86
1 / D	376	355-401		
2 / E	355	332-382	0,71	0,75
3 / E	354	332-380	0,71	0,78
4 / E	373	348-401	0,68	1,00
6 / E	350	343-388	0,73	0,82
6 / D	371	348-394		
7 / E	369	344-393	0,74	0,85
8 / E	367	342-395	0,77	0,74
8 / D	372	348-399		
9 / E	367	343-396	0,80	0,74
10 / E	370	344-400	0,76	0,83
10 / D	374	349-402		
11 / E	353	331-382	0,76	0,78
11 / D	357	334-386		
12 / E	378	355-412	0,69	1,00
13 / E	395	369-419	0,07	16,0
14 / E	376	351-403	0,68	1,00
15 / E	374	350-401	0,72	1,00
15 / D	378	355-407		
16 / E	376	352-402	0,59	1,00
16 / D	380	357-407		
17 / E	371	347-395	0,75	0,90
17 / D	375	353-398		
18 / E	357	354-383	0,78	1,65
18 / D	378	359-394		
19 / D	374	350-400		

* E = Ethanol, D = Dioxan

den optischen Aufhellern kurzwelligere Absorptions- und Fluoreszenzbanden. Der dekadische molare Absorptionskoeffizient bei der Anregungswellenlänge 308 nm ist meist zwei- bis viermal höher als bei den Aufhellern, wodurch die Konzentration der p-Quaterphenyle bei den Laserversuchen entsprechend niedriger gewählt werden kann. Dennoch ist die Löslichkeit einiger Substanzen, vor allem der nicht Methyl-, Methoxy- oder tert.-Butylsubstituierten Verbindungen in Ethanol nicht ausreichend, um vollständige Absorption des Pumplichts in der Farbstoffküvette sicherzustellen. Die Lasereigenschaften der p-Quaterphenyl-Farbstoffe mit der Bezeichnung 1, 6, 8, 10, 11, 13, 15, 16, 17, 18 und 19 (s. Tab. 2) wurden daher in Dioxan gemessen.

Absorptions- und Fluoreszenzmaxima sind in Dioxan um 3 bis 5 nm langwellig gegenüber Ethanolösungen verschoben (s. Tab. 8 und 9). Die Form der Banden ändert sich beim Wechsel von Ethanol zu Dioxan kaum, auch die dekadischen molaren Absorptionskoeffizienten im Absorptionsmaximum werden hierdurch praktisch nicht beeinflusst (s. Tab. 8). Da die natürliche Fluoreszenzlebensdauer $\tau_0 = \tau_f / \phi_f$ eng mit dem dekadischen molaren Absorptionskoeffizienten ϵ verknüpft ist (s. Kap. 2.1.1), können die in Ethanol gemessenen Werte der Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_f und der Fluoreszenzabklingzeit τ_f auch für die Berechnung der Wirkungsquerschnitte für stimulierte Emission in Dioxan nach Gleichung (6) verwendet werden. In Tab.10 sind die so für Dioxan errechneten Wirkungsquerschnitte in Klammern aufgeführt.

Tab. 10 enthält die Lasereigenschaften der p-Quaterphenyle in Ethanol (E) bzw. Dioxan (D) als Lösungsmittel. Mit Ausnahme der Verbindung Nr. 13 (s. Tab. 2) zeigen alle gemessenen p-Quaterphenyle Laseremission, wie auch anhand ihrer hohen Wirkungsquerschnitte für stimulierte Emission vorauszusehen war. Auch das Versagen von Verbindung 13 kann man aus der geringen Fluoreszenzquantenausbeute von 7 % (gegenüber 60 bis 80 % bei den anderen Quaterphenylen) und der großen Fluoreszenzabklingzeit von 16 ns (gegenüber ca. 1 ns) erklären.

Die Abstimmkurven der $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ und $-\text{O}-$ überbrückten p-Quaterphenyle zeigt Abb. 9. Die Höhe des Maximums jeder Abstimmkurve entspricht dem differentiellen Quantenwirkungsgrad (in %) des jeweiligen Farbstoffs. Demnach hat Überbrückung mit einer Methylen-Gruppe einen günstigeren Einfluß

Tab.10 Lasereigenschaften von p-Quaterphenylen in Ethanol / Dioxan*

Farbstoff / Lsgm.	stim.Emission Maximum (nm)	Abstimm-bereich (nm)	Wirk.querschnitt f.stim.Emission (10^{-16} cm^2)	differentieller Quantenwirk.grad
1 / D	376	370-382	(2,72)	0,166
2 / E	355	347-364	2,08	0,062
3 / E	354	345-360	1,99	0,059
4 / E	374	359-383	1,76	0,095
6 / D	371	365-377	(2,54)	0,119
7 / E	370	363-377	2,69	0,127
8 / D	372	365-379	(2,49)	0,150
9 / E	368	363-376	2,75	0,141
10 / D	373	359-384	(2,16)	0,113
11 / D	357	347-366	(1,99)	0,045
12 / E	381	370-393	1,75	0,052
13 / D	-	-	(0,01)	0
14 / E	376	370-382	1,81	0,031
15 / D	377	371-384	(1,77)	0,043
16 / D	380	376-385	(1,77)	0,031
17 / D	374	369-380	(2,41)	0,112
18 / D	378	375-381	(1,69)	0,036
19 / D	373	366-380		0,115

* E = Ethanol, D = Dioxan

auf den Wirkungsgrad als Überbrückung mit Sauerstoffatomen. Einen deutlich geringeren Quantenwirkungsgrad haben die Ethylen-überbrückten p-Quaterphenyle (Dihydrophenanthren-Derivate). Ein Vergleich mit den Abstimmkurven nichtüberbrückter methyl-, methoxy- oder tert.butyl-substituierter Quaterphenyle in Abb. 10 zeigt, daß die Abstimmbereiche der überbrückten Verbindungen deutlich schmaler sind als die der nichtüberbrückten (s. Tab. 10).

Das Maximum der stimulierten Emission liegt bei den mehrfach überbrückten p-Quaterphenylen leicht langwelliger als bei den nur einfach überbrückten.

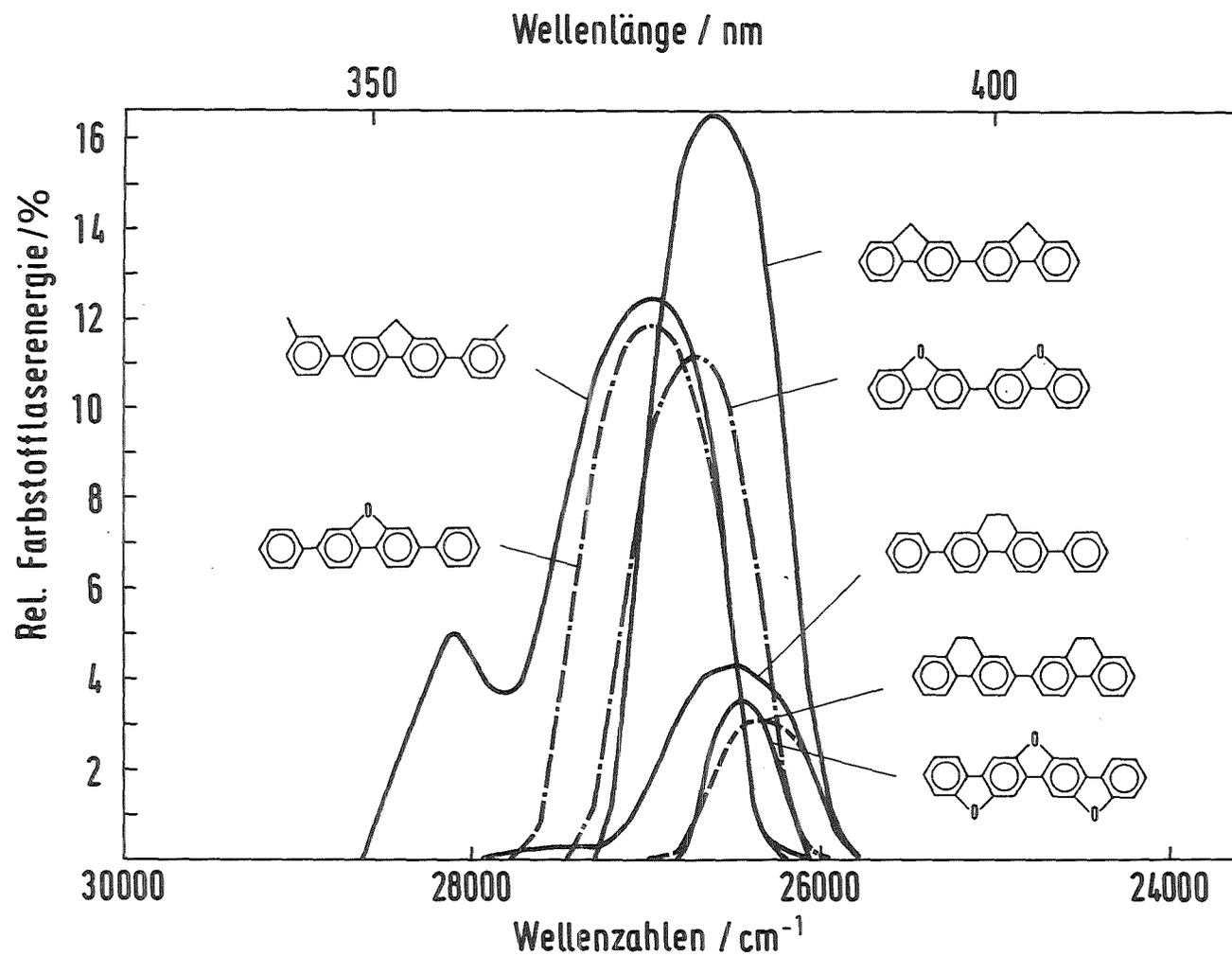


Abb. 9 Laser-Abstimmkurven der ringüberbrückten p-Quaterphenyle in Dioxan

Die Höhe der Kurven entspricht dem differentiellen Quantenwirkungsgrad jeden Farbstoffs, wenn der Farbstofflaser jeweils auf die Wellenlänge maximaler Intensität abgestimmt wird.

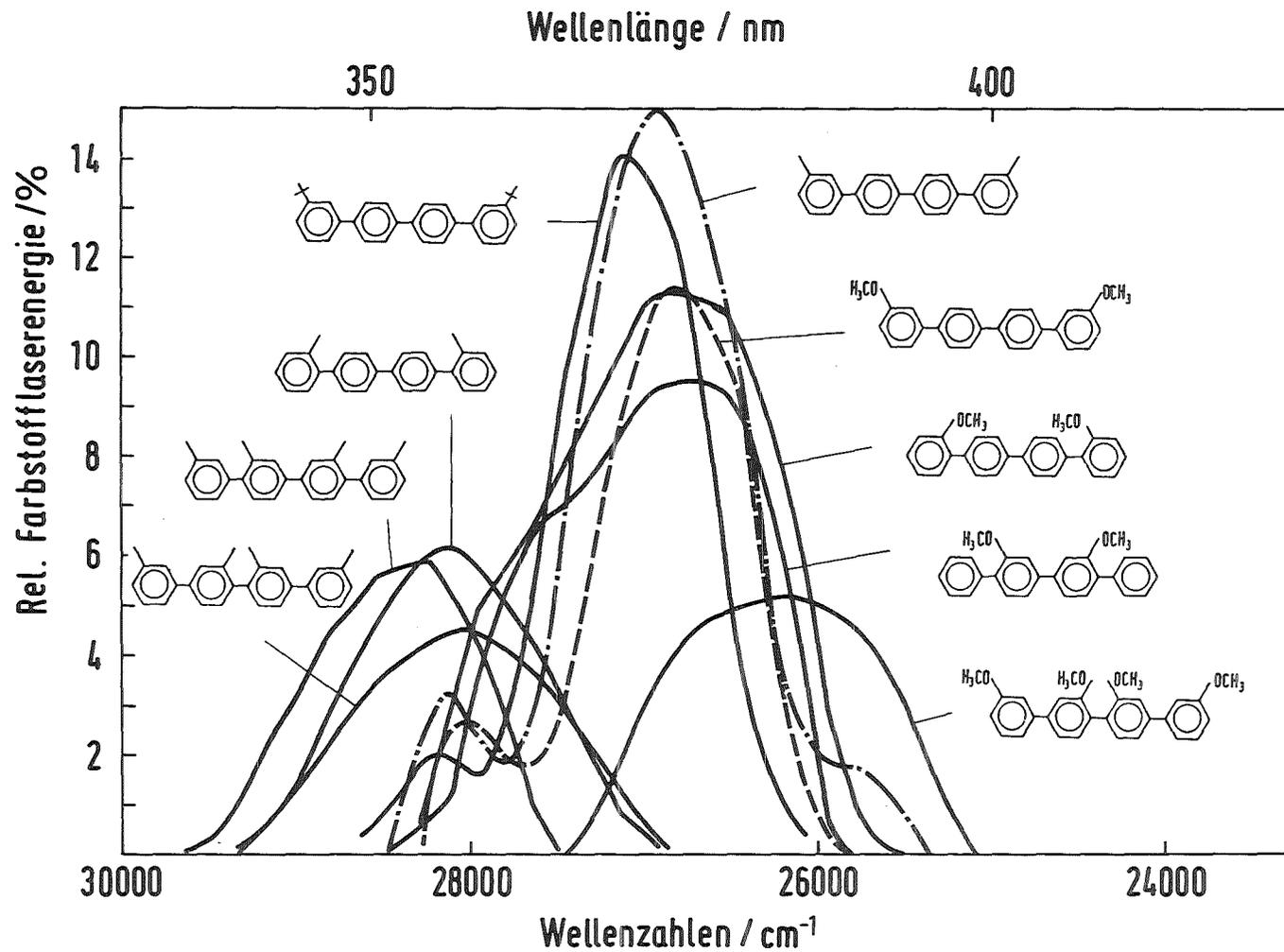


Abb. 10 Laser-Abstimmkurven der Methyl-, Methoxy- oder tert.-Butyl-substituierten p-Quaterphenyle in Ethanol bzw. Dioxan, die Höhe der Kurven entspricht dem differentiellen Quantenwirkungsgrad jeden Farbstoffs im Maximum seiner Abstimmkurve.

Methoxy-substituierte Verbindungen emittieren etwas langwelliger als die entsprechenden Methyl- und tert.-Butyl-substituierten p-Quaterphenyle, da die Methoxy-Gruppe durch die freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms als auxochrome Gruppe wirkt. Stehen Methyl-Substituenten in sterisch ungünstiger Position wie z.B. bei den Verbindungen Nr. 2, 3 und 11 (s. Tab. 2), so ist eine starke kurzwellige Verschiebung (ca. 20 nm) der Fluoreszenz und der Laseremission zu beobachten und eine noch ausgeprägtere hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbanden (s. Tab. 9, 10 und 8). Abb. 10 zeigt, daß die differentiellen Quantenwirkungsgrade der sterisch gehinderter p-Quaterphenyle geringer sind als die der durch Substitution weniger gestörten Verbindungen 8, 9 und 19 (s. Tab. 2). Eine Methoxy-Gruppe in sterisch gehinderter Position wirkt sich nicht so stark auf den Quantenwirkungsgrad aus wie eine Methyl-Gruppe (vergl. z.B. Verbindung 2 und 10).

Die Photostabilität der p-Quaterphenyle (s. Tab. 11) ist in den meisten Fällen wesentlich größer als die der optischen Aufheller. Wie aus Abb. 11 und 12 hervorgeht, ist bei den meisten p-Quaterphenylen ein exponentielles Abfallen der Farbstofflaserenergie mit wachsender absorbiertener Pumpenergie festzustellen. Die aus diesen Meßkurven (einzelne Meßpunkte wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen) bestimmten Lebensdauern der p-Quaterphenyle reichen über einen großen Bereich.

In Ethanol ist die Photostabilität der p-Quaterphenyle insgesamt geringer als in Dioxanlösungen. Ausnahmen bilden dabei die Methoxy-substituierten Verbindungen (4, 10, 12) und die Methylen-überbrückten Substanzen (1 und 7), die in Ethanol (s. Abb. 11) wie auch in Dioxan (s. Abb. 12) einen Abfall der Farbstofflaserenergie zeigen, der ähnlich schnell wie bei den optischen Aufhellern verläuft. Im Gegensatz dazu war bei zwei der Ethylen-überbrückten p-Quaterphenyle (Nr. 14 und 15) in Dioxan während der Messungen kein Abfallen der Farbstofflaserenergie zu bemerken. In diesen Fällen können nur untere Grenzen der Halbwertsenergie bzw. der Lebensdauer angegeben werden (s. Tab. 11). Auch die Sauerstoff-überbrückten p-Quaterphenyle (6, 17 und 18) lassen eine relativ langsame Verschlechterung der Farbstofflaserenergie erkennen. Auffallend ist, daß bei allen ringüberbrückten Verbindungen die Photostabilität abnimmt, wenn die Zahl der überbrückenden Gruppen zunimmt (s. Abb. 12 und Tab. 11).

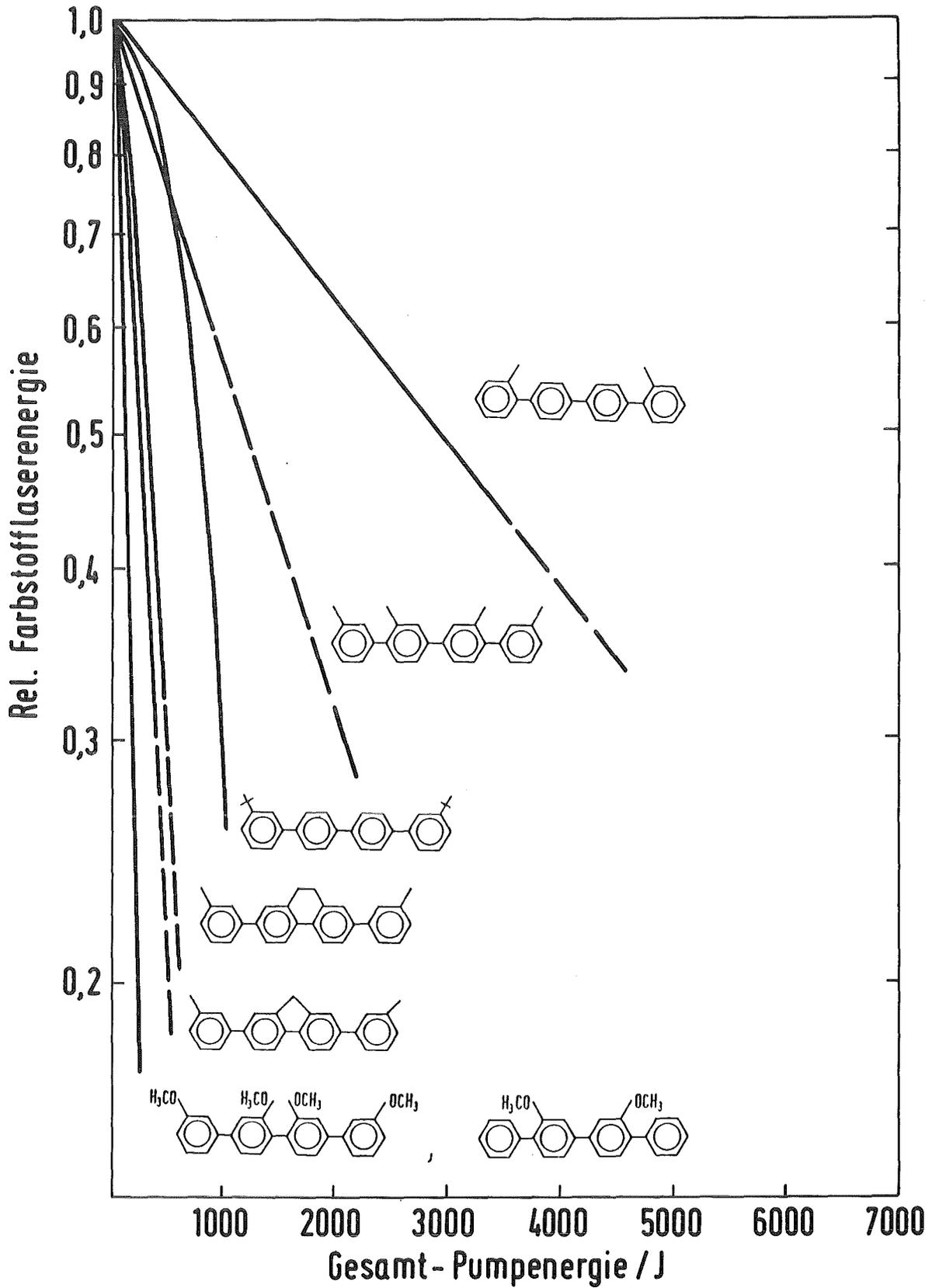


Abb. 11 Meßkurven für das Abfallen der Farbstofflaserenergie als Funktion der absorbierten Pumpenergie bei Ethanolösungen von p-Quaterphenylen (siehe auch Abb. 12)

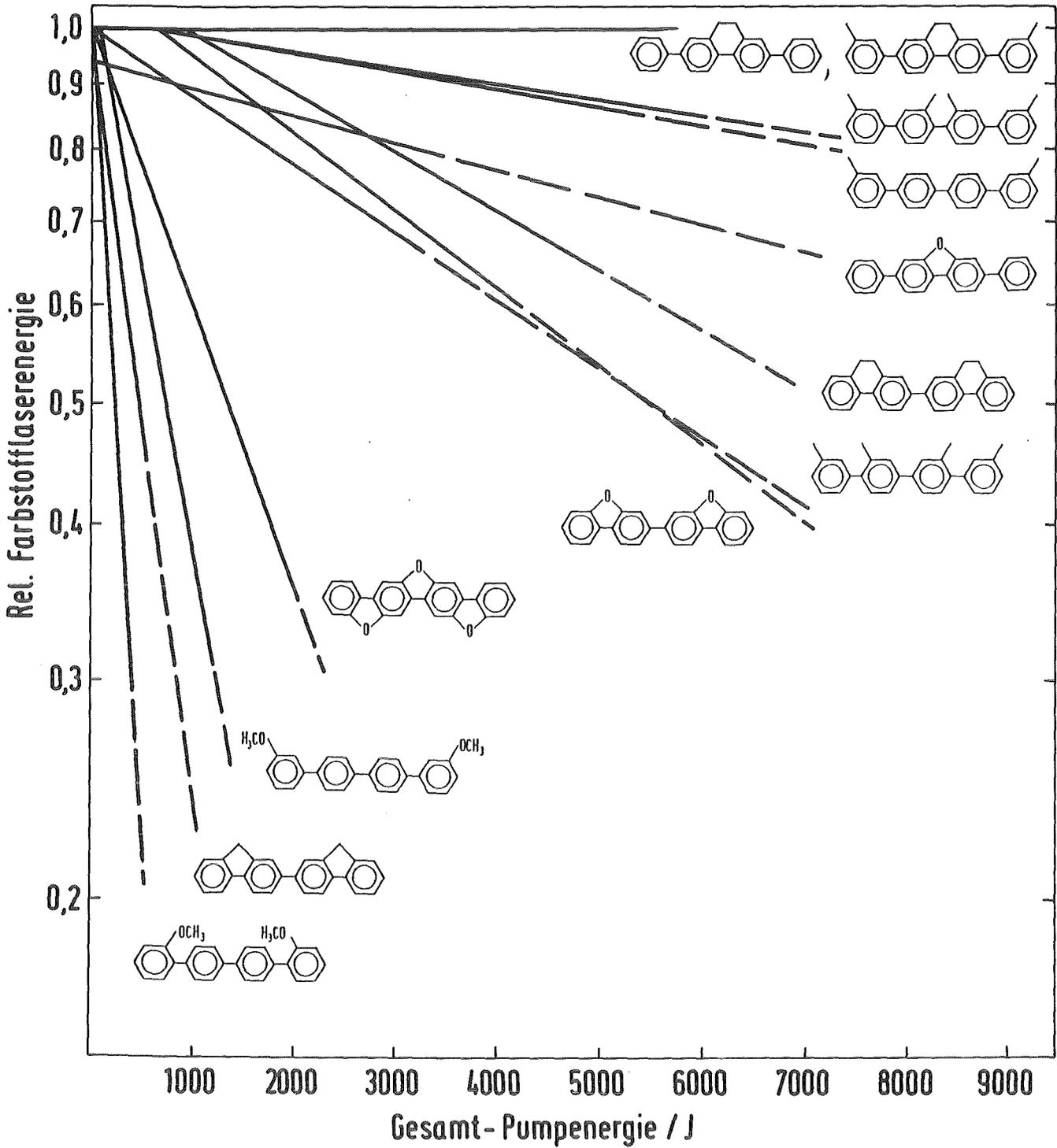


Abb. 12 Meßkurven für das Abfallen der Farbstofflaserenergie als Funktion der absorbierten Pumpenergie bei Dioxanlösungen von p-Quaterphenylen (der Übersichtlichkeit halber wurden Einzelmeßpunkte nicht eingezeichnet)

— gemessen
- - - mit Exponentialfunktion rechnerisch angepaßt

Tab. 11 Photostabilität von p-Quaterphenylen in Ethanol / Dioxan*

Farbstoff / Lsgm.	Halbwertsenergie (10^4 J/l)	Lebensdauer (Phot./Molek.)	Rel.Extinktions- ^{**} abnahme bei λ_{\max} (%)
1 / D	6,64	316	4
2 / E	41,9	403	27
3 / E	17,1	183	15
3 / D	78,6	1610	7
4 / E	1,56	76	12
6 / D	180	8770	13
7 / E	4,0	210	19
8 / D	327	17830	21
9 / E	11,4	560	32
10 / D	3,51	136	4
11 / D	346	1260	
12 / E	1,54	49	4
14 / E	4,79	224	24
14 / D	>49- ∞	>2450- ∞	
15 / D	>40- ∞	>1880- ∞	
16 / D	104	4609	42
17 / D	78	4100	16
18 / D	19,9	912	7
19 / D	10,8	566	10

* E = Ethanol, D = Dioxan

** Rel. Extinktionsabnahme : $\Delta A = \{A(0) - A(E_{1/2})\} / A(0)$

4.3 Oxazole

Heterocyclische Aromaten wie z.B. Oxazol fluoreszieren allein nicht, verknüpft an aromatische Kohlenwasserstoffe fördern sie jedoch deren Fluoreszenzvermögen stark (Reiser et al., 1972). In dieser Arbeit werden zwei Gruppen von Oxazolverbindungen untersucht (s. Tab. 3) :

1. Oligophenylen-Oxazole, bei denen je zwei Oxazolgruppen mit unterschiedlich langen Oligophenylenketten linear verknüpft sind und

2. Benzo-bis-Oxazole, bei denen die beiden Oxazolgruppen mit einer Benzoleinheit annelliert sind.

Die beiden Gruppen zeigen recht unterschiedliche Absorptions- und Fluoreszenzspektren. Während die Oligophenylene-Oxazole breite, wenig strukturierte Banden besitzen, haben die Absorptions- und Fluoreszenzbanden der Benzo-Oxazole viel geringere Halbwertsbreiten (s. Tab. 12 und 13) und sind viel strukturierter. Der Spektralbereich der Triplet-Absorption liegt bei der ersten Gruppe weit langwellig von dem der Fluoreszenz, bei der zweiten Gruppe von Oxazolen gibt es eine merkliche Überlappung der Spektralbereiche von Fluoreszenz und Triplet-Absorption (s. Abb. 17, rechts).

Die Oligophenylene-Oxazole I bis IV lassen sich mit den Oligophenylene Biphenyl, p-Terphenyl, p-Quaterphenyl und p-Quinquephenyl vergleichen, da ihre Phenylsubstituenten in 4- und 5-Stellung nicht Teile des zentralen Chromophors darstellen. Mit wachsender Zahl der Phenylringe zwischen den

Tab. 12 Absorptionsparameter von Oxazolen in Ethanol / Dioxan*

Farbstoff / Lsgm.	Singl.-Abs.- Maximum (nm)	Halbwerts- breite (nm)	dek.mol.Abs.- koeffizient ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)		Tripl.-Abs.- Halbwertsbr. (nm)
			λ_{max}	308 nm	
I / D	343	310-378	27440	18200	536-714
II / D	358	315-391	44900	25300	
III / D	353	295-390	60500	32100	552-697
IV / D	352	299-384	72900	36200	
Ia / E	337	302-358			425-690
Ia / D	338	315-360			
Ib / E	342	308-364	83000	20500	
Ib / D	343	311-366	83300	20400	
IIa / E	330	302-351			391-707
IIa / D	332	310-352			
IIb / E	334	307-356	67300	22300	
IIb / D	335	309-357	62500	20440	

* E = Ethanol, D = Dioxan

Tab. 13 Fluoreszenzparameter von Oxazolen in Ethanol / Dioxan *

Farbstoff / Lsgm.	Fluoreszenzmaximum (nm)	Halbwertsbreite (nm)	Fluoreszenzquantenausbeute	Fluoreszenzabklingzeit (ns)
I / D	411	385-450	0,57	1,22
II / D	428	399-468	0,63	1,03
III / D	428	399-467	0,74	0,95
IV / D	426	396-461	0,73	0,78
Ia / E	377	355-407	0,73	0,86
Ia / D	383	361-412	0,82	
Ib / E	384	361-416	0,78	0,82
Ib / D	390	365-419		
IIa / E	370	348-401	0,73	1,17
IIa / D	374	354-403	0,81	
IIb / E	374	352-402	0,81	1,06
IIb / D	379	356-406		

* E = Ethanol, D = Dioxan

Oxazoleinheiten beobachtet man eine Verringerung der Fluoreszenzabklingzeit (s. Tab. 13) und wachsende molare dekadische Absorptionskoeffizienten (s. Tab. 12). Die Fluoreszenzquantenausbeute erreicht bei der Verbindung mit zwei Phenylringen (entsprechend p-Quaterphenyl) einen Grenzwert. Außerdem ist bei dieser Verbindung auch keine weitere bathochrome Verschiebung von Absorptions- und Fluoreszenzbande mehr zu beobachten, wie dies beim Übergang von Verbindung I (kein Phenylring) nach Verbindung II (1 Phenylring) der Fall war (s. Abb. 13).

Die Benzo-bis-Oxazole haben im Vergleich dazu leicht kurzwelligere Absorptionsmaxima (s. Tab. 12), ihre Fluoreszenzmaxima sind dagegen deutlich kurzwelliger als die der Oligophenylene-Oxazole (s. Tab. 13). Aufgrund der geringen Stokes-Verschiebung kommt es zu einer merklichen Überlappung zwischen Absorptions- und Fluoreszenzbande, wo Reabsorption auftritt. Verbindung IIa bzw. IIb unterscheidet sich von der Verbindung Ia bzw. Ib durch andersartige Verknüpfung der Oxazolgruppen an den mittleren Benzolring (s. Tab. 3). Aufgrund dieser unterschiedlichen Anordnung der Oxazolgruppen ist

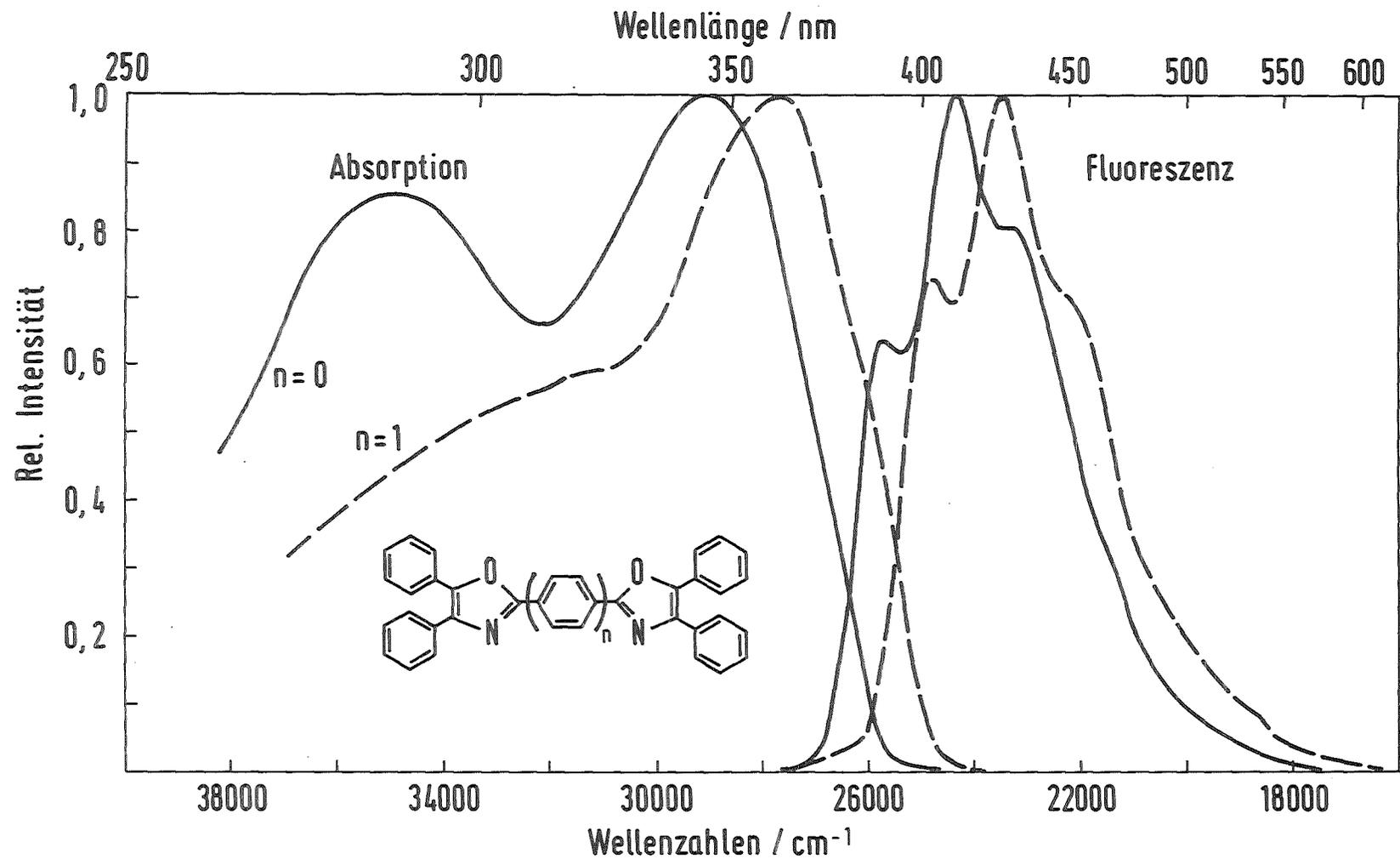


Abb. 13 Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Oligophenylene-Oxazole I (durchgezogene Linie) und II (gestrichelt) in Ethanol ($c=5,3 \cdot 10^{-5}$ mol/l bzw. $2,3 \cdot 10^{-5}$ mol/l)

die Ausdehnung des π -Elektronensystems unterschiedlich. Die Verbindungen Ia und Ib, die den größeren Chromophor besitzen, haben längerwellige Absorptions- und Fluoreszenzbanden als IIa und IIb (s. Tab. 12 und 13).

Benzo-bis-Oxazole mit einem tert.-Butyl-Substituenten an den peripheren Phenylgruppen (Substanzbezeichnung Ib, IIb, Tab. 3) haben gegenüber den entsprechenden unsubstituierten Verbindungen (Ia und IIa) leicht langwelligere Absorptions- und etwas stärker bathochrom verschobene Fluoreszenzbanden, ca. 8 % höhere Fluoreszenzquantenausbeuten und etwas kürzere Fluoreszenzabklingzeiten (s. Tab. 13). Außerdem ist ihre Löslichkeit in Ethanol und Dioxan besser als die der unsubstituierten Verbindungen. Während die Absorptionsspektren vom Wechsel des Lösungsmittels kaum beeinflußt werden, erscheinen die Fluoreszenzbanden in Dioxan um ca. 5 nm langwelliger als in Ethanol. Wegen der dadurch abnehmenden Reabsorption sind die Fluoreszenzquantenausbeuten in Dioxan etwas höher (s. Tab. 13). Dioxanlösungen der tert.-Butyl-substituierten Benzo-bis-Oxazole Ib und IIb sollten daher als Lasermedium besonders geeignet sein.

Tab. 14 gibt die Lasereigenschaften der Benzo-bis-Oxazole an, zusammen mit denen der übrigen Oxazole. Bei den Oligophenylene-Oxazolen zeigt sich mit wachsender Phenylkette eine Zunahme des differentiellen Wirkungsgrades. Doch wie schon bei ihren Fluoreszenzquantenausbeuten gibt es auch bei den Wirkungsgraden einen Grenzwert bei der Verbindung mit zwei Phenylringen.

Tab. 14 Lasereigenschaften von Oxazolen in Dioxan

Farbstoff	stim.Emission Maximum (nm)	Abstimm- bereich (nm)	Wirk.querschnitt f.stim.Emission (10^{-16} cm ²)	differentieller Quantenwirk.grad
I	414	409-421	1,37	0,030
II	428	423-435	1,98	0,046
III	429	421-438	2,48	0,086
IV	426	419-435	3,01	0,073
I b	388	383-391	(3,16)	0,141
II b	376	374-381	(2,24)	0,051

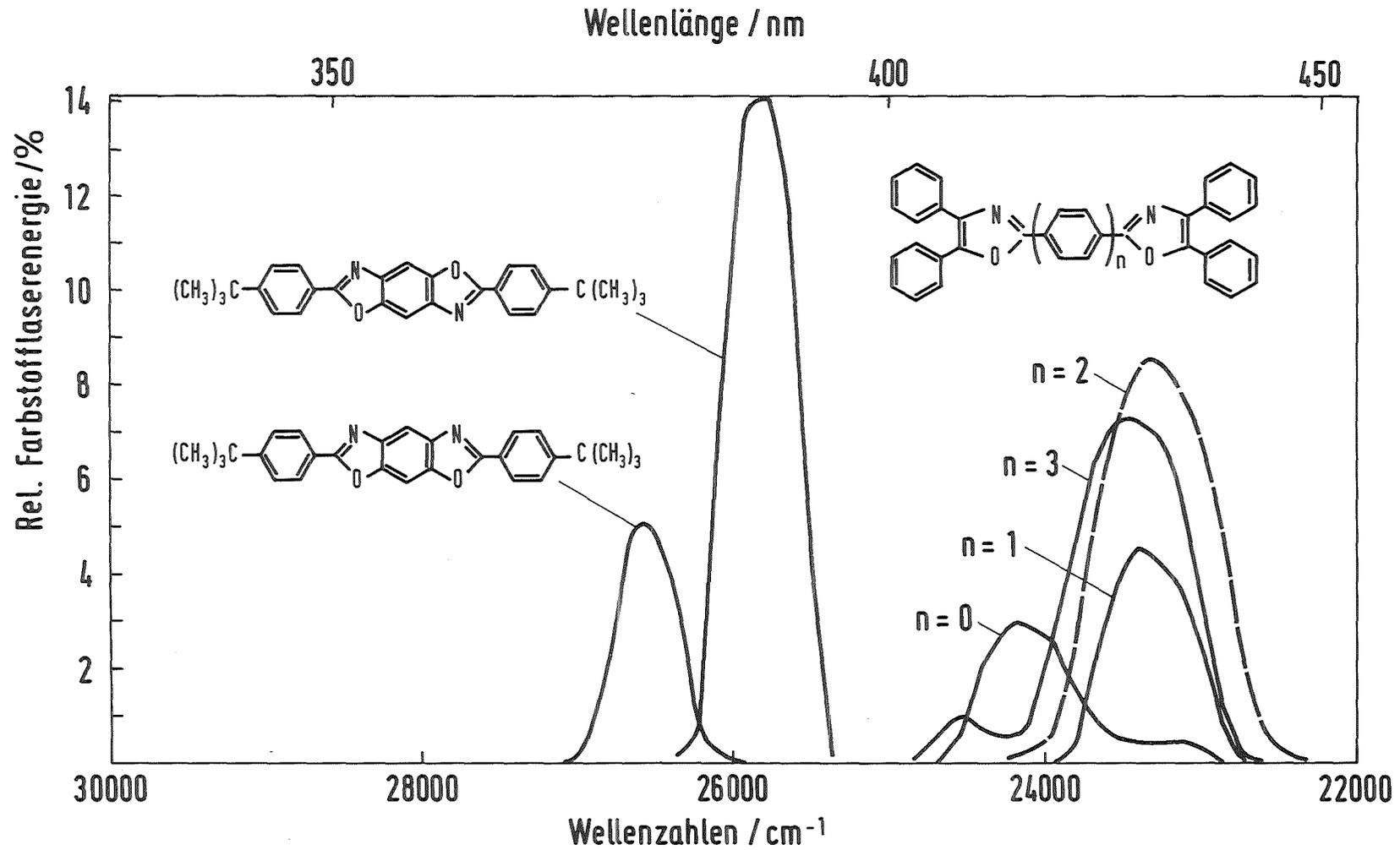


Abb. 14 Laser-Abstimmkurven der Oligophenylene-Oxazole und der Benzo-bis-Oxazole in Dioxan
 Die Höhe der Kurven entspricht dem differentiellen Quantenwirkungsgrad jeden Farbstoffs im Maximum seiner Abstimmkurve.

Tab. 15 Photostabilität von Oxazolen in Dioxan

Farbstoff	Halbwertsenergie (10^4 J/1)	Lebensdauer (Phot./Molek.)	Rel.Extinktions- abnahme bei λ_{\max} (%)
I	2,30	53	11
II	0,39	12	4
III	0,40	16	3
IV	0,64	29	8
I b	303	7880	13
II b	57,1	1522	16

$$* \text{ Rel.Extinktionsabnahme : } \Delta A = \{A(0) - A(E_{1/2})\} / A(0)$$

Dies zeigt auch Abb. 14, wo die Abstimmbereiche aller Oxazole dargestellt sind; die Höhe des Maximums jeder Abstimmkurve entspricht dem differentiellen Quantenwirkungsgrad in % des jeweiligen Farbstoffs.

Die differentiellen Quantenwirkungsgrade der Oligophenylen-Oxazole erreichen nicht so hohe Werte wie einige der optischen Aufheller und p-Quaterphenyle. Bei den Benzo-bis-Oxazolen wird z.T. sehr effiziente Laseremission beobachtet, der Abstimmbereich ist allerdings hier besonders schmal. Überlappung des Spektralbereichs der Triplet-Absorption mit der Fluoreszenzbande engt den Abstimmbereich auf der langwelligen Seite ein und kann auch im Spektralbereich der Laseremission zu einer Herabsetzung des Wirkungsgrades führen. Da die Überlappung bei der Verbindung IIb größer ist als bei Ib (s. Tab. 12, Ia/IIa), ist die Herabsetzung des Wirkungsgrades bei der Verbindung IIb deutlicher. Bei beiden Benzo-bis-Oxazolen liegt das Maximum der stimulierten Emission wegen der großen Überlappung von Fluoreszenz und Triplet-Absorption leicht kurzwelliger als das Fluoreszenzmaximum (s. Tab. 13 und 14).

Die Photostabilität der beiden Gruppen von Oxazolen ist sehr unterschiedlich wie Tab. 15 zeigt. Während die extrem geringe Lebensdauer der Oligophenylen-Oxazole in luftgesättigten Dioxanlösungen ihre Verwendung als Laserfarbstoffe ziemlich einschränkt, sind die Dioxanlösungen der Benzo-Bisoxazole so stabil wie die der photostabilsten p-Quaterphenyle.

5 Diskussion

Während die photophysikalischen Daten wie Fluoreszenzquantenausbeute und Fluoreszenzabklingzeit einer organischen Verbindung sowie auch ihre photochemische Stabilität geräteunabhängige Stoffkonstanten sind, sind die Lasereigenschaften eines Farbstoffs wie Abstimmbereich und Wirkungsgrad geräteabhängige Parameter. Sie werden von dem verwendeten System Pumplaser / Farbstofflaser (s. Abb. 5 und Kap. 2.2.2) und von der jeweiligen Meßmethodik (s. Kap. 3.2.1 und 3.2.2) beeinflusst.

5.1 "Stilben 3" als Vergleichssubstanz für UV-Laserfarbstoffe

Um die Einflüsse des Lasersystems und dessen Justierung auf die gemessenen Lasereigenschaften festzustellen, werden die Ergebnisse für die neuen Laserfarbstoffe mit denen eines Referenzfarbstoffes verglichen. Für den UV- und blauvioletten Spektralbereich wurde der kommerziell erhältliche Laserfarbstoff "Stilben 3" (entspricht dem optischen Aufheller L 111) gewählt, weil dessen Lasereigenschaften gut bekannt sind (s. Tab. 16).

Als von Geräteparametern unbeeinflusste Stoffkonstanten lassen sich die photophysikalischen Daten eines Farbstoffs jedoch direkt mit Angaben aus der Literatur vergleichen. So stimmt die hier für "Stilben 3" in Ethanol gemessene Fluoreszenzquantenausbeute von 0,76 sehr gut mit dem von Gaultitz et al. (1982) in Methanol gemessenen Wert von 0,75 überein. Dies gilt auch für das absolute Fluoreszenzspektrum (s. Abb. 6).

Die für Abstimmbereich (Halbwertsbreite : 416-439 nm) und differentiellen Quantenwirkungsgrad (14,5 %, s. Tab. 6) gemessenen Werte zeigen systembedingte Abweichungen von den Angaben anderer Autoren, die unterschiedliche Pumplichtquellen (Anregungswellenlänge, Pumpenergiedichte), Pumpanordnungen oder Farbstofflaser systeme verwendeten. Telle et al. (1978) geben einen Abstimmbereich von 408-453 nm (Gesamtbreite) und eine maximale Intensität von 3,6 % der Pumpleistung (Stickstofflaser, 337 nm) an. Guthals und Nib-

ler (1979) finden bei Nd-YAG-Laser (frequenzverdreifacht, 355 nm) gepumptem "Stilben 3" eine Halbwertsbreite des Abstimmbereichs von 415-435 nm. Mit XeCl-Excimerlaser als Pumplichtquelle geben Telle et al. (1981) einen Abstimmbereich von 405-467 nm (Gesamtbreite) und einen Energiewirkungsgrad von 15 % an, Bos (1981) einen Bereich von 410-454 nm (Gesamtbreite) und einen Wirkungsgrad relativ zu Rhodamin 590 von 0,8. Die in Tab. 16 zusammengefaßten Meßergebnisse verschiedener Autoren für "Stilben 3" wurden zum besseren Vergleich gegebenenfalls umgerechnet : der Abstimmbereich wird als Gesamtbreite angegeben. Aus dem oft angeführten Energiewirkungsgrad wird der Quantenwirkungsgrad bei der jeweilig verwendeten Pumpenergie berechnet bzw. der differentielle Quantenwirkungsgrad direkt aufgeführt.

Tab. 16 Vergleich der Lasereigenschaften von "Stilben 3" in Alkoholen

Pumplaser	Stim.Emiss. Maximum (nm)	Abstimm- bereich (nm)	(diff.)Quanten- wirkungsgrad	Literaturzitat
Stickstoff	425	408-453	0,045	Telle et al.(1978)
3* Nd-YAG	425	412-440	-	Guthals, Nibler (1979)
XeCl-Excimer	425	405-467	0,207	Telle et al.(1981)
XeCl-Excimer	424	410-454	0,166	Bos (1981)
XeCl-Excimer	425	409-457	0,145	diese Arbeit

Man erkennt, daß die unterschiedlichen Anregungsbedingungen und die verwendeten Farbstofflasersysteme sich sowohl auf die Breite des Abstimmbereichs als auch auf den Wirkungsgrad auswirken. Von obigen Autoren sind Abstimmbereiche von 28 bis 62 nm Breite gemessen worden. Die Wirkungsgrade sind noch schwieriger zu vergleichen, da in der Literatur oftmals nicht beschrieben wird, wie der Wirkungsgrad jeweils definiert und gemessen worden ist. Die in dem hier verwendeten Lasersystem gemessenen Farbstoffe können in anders aufgebauten und justierten Lasern etwas höhere Quantenwirkungsgrade und breitere Abstimmbereiche ergeben, wie man an der Referenzsubstanz "Stilben 3" erkennen kann (s. Tab. 16). Bei sämtlichen hier

gemessenen Lasereigenschaften von neuen Farbstoffen ist aber ein Vergleich möglich. Obwohl die Justierung des Farbstofflasers nur einmal für "Stilben 3" durchgeführt wurde und die anderen hier gemessenen Farbstoffe bei jeweiliger optimaler Justierung etwas günstigere Daten erwarten lassen, sind diese Unterschiede bei weitem nicht so groß, wie die aus Literaturzitate angegeben, mit verschiedenen Lasersystemen bestimmten Werte (s.Tab. 16).

Die Photostabilität von organischen Farbstofflösungen hängt zwar nicht von dem Farbstofflasersystem ab, aber je nach Anregungslichtquelle (monochromatisch oder breitbandig, Wellenlänge, Pumpenergiedichte etc.) erhält man andere Ergebnisse. Wegen des hohen ultravioletten Strahlungsanteils von Blitzlampen ist die Photostabilität in blitzlampengepumpten Anordnungen meist recht gering (Fletcher et al., 1982). Wirklich vergleichbar sind nur Werte, die bei gleicher Pumplichtquelle und Pumpenanordnung gemessen wurden, also in diesem Fall für XeCl-Excimerlaser und transversal gepumpte Farbstofflösungen.

Die hier gemessene Photostabilität für die Referenzsubstanz "Stilben 3" (Lebensdauer 85 Photonen pro Molekül entsprechend einer Halbwertsenergie von $3,49 \cdot 10^4$ Joule pro Liter Farbstofflösung) ist etwas geringer als die von Antonov und Hohla (1983 b) für Methanollösungen angegebenen Werte : Halbwertsenergie von 14 Wattstunden entsprechend $5,04 \cdot 10^4$ Joule pro Liter bzw. Lebensdauer von 118 Photonen pro Molekül. Diese Abweichungen liegen innerhalb der Fehlerbreite und sind nicht auf unterschiedliche Pumpenergiedichten des Excimerlasers zurückzuführen. Antonov und Hohla geben eine Energiedichte von $0,5 \text{ J/cm}^2$ an. Eigene Messungen zeigen, daß eine Variation der Pumpenergiedichte im Bereich von 0,15 bis $0,60 \text{ J/cm}^2$ keine signifikanten Unterschiede in der Farbstofflebensdauer ergeben.

5.2 Einfluß der Molekülstruktur auf Absorptions- und Fluoreszenzspektren und damit auf den Laser-Abstimmbereich

Zusammenhänge zwischen Molekülstruktur und spektraler Lage und Linienpro-

fil von Absorptions- und Fluoreszenzbanden, die ihrerseits nun den Abstimmbereich eines Laserfarbstoffes bestimmen, lassen sich deutlich anhand der hier untersuchten p-Quaterphenyle und Oxazole (Kap. 4.2 , 4.3) zeigen.

5.2.1 Absorption, Fluoreszenz und Laser-Abstimmbereich substituierter und ringüberbrückter p-Quaterphenyle

Für die Lage der Absorptions- und Fluoreszenzbanden spielt neben Substituenten, die als auxochrome Gruppen eine bathochrome Verschiebung bewirken (z.B. die Methoxy-Gruppe in den p-Quaterphenylen 4, 10, 12 und 19, s. Tab. 8 und 9), besonders die Planarität des Moleküls eine Rolle. Je flacher ein Oligophenyl ist, desto besser kann die Überlappung des π -Elektronensystems sein, d.h. der Chromophor wird ausgedehnter, die Absorptionsbande langwellig verschoben (Razi Naqui et al., 1975). Man beobachtet dann stark strukturierte Spektren, gleichzeitig nehmen die molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten hohe Werte an. Ist das Molekül auch im angeregten S_1 -Zustand planar, so sind die Stokes-Verluste klein und das Fluoreszenzspektrum zeigt ebenfalls ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur. Die Fluoreszenzquantenausbeute ist dann meist hoch (Berlman, 1970 a). Kann das Molekül aufgrund sterischer Effekte keine planare Konfiguration einnehmen, so erhält man breite, unstrukturierte Absorptionsspektren. Da Moleküle mit verschiedenen Planaritätsgraden zum Absorptionsspektrum beitragen, ergibt sich aus der Überlagerung dieser einzelnen Beiträge ein strukturloses Spektrum.

Abb. 15 zeigt an vier verschiedenen p-Quaterphenylen, wie geeignete Substitution die Planarität des Moleküls und damit sein Absorptions- und Emissionsspektrum beeinflusst. Das an den äußeren Phenylringen in meta-Position zu den angrenzenden Arylbindungen Methyl-substituierte p-Quaterphenyl (Nr. 8) zeigt ähnliche Absorptions- und Fluoreszenzspektren wie unsubstituiertes p-Quaterphenyl (Berlman, 1971). Da der Grundzustand dieser Verbindung wegen der sterischen Hinderung der ortho-ständigen Wasserstoffatome nicht planar ist (Berlman et al., 1971), erscheint das Absorptionsspektrum breit und ohne jegliche Schwingungsstruktur. Verstärkung der Kon-

jugation bei der elektronischen Anregung führt zu einer (zumindest partiellen) Planarisierung, wobei die koannulare Bindung etwas kürzer (144 pm) als im Grundzustand wird (148 pm), wie Berechnungen von Fratev (1975) an Biphenyl zeigen. Fluoreszenz aus diesem relativ planaren Zustand macht sich durch strukturiertere Emissionsspektren und eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute (0,77) bemerkbar.

Fügt man die Methylsubstituenten nicht an der sterisch günstigen m-Position ein, sondern in der o-Position (Abb. 15, Verbindung 2), so ist die Verdrillung aus der planaren Lage im Grundzustand wesentlich größer als bei Störung nur durch Wasserstoffatome. Absorptions- und Fluoreszenzbanden werden hypsochrom verschoben, wobei der Effekt aufgrund der Änderung der Bindungsabstände bei der Fluoreszenz nicht so stark ist. Es resultiert eine größere Stokes-Verschiebung. Wegen der besseren Konjugation im elektronisch angeregten Zustand sinkt auch die Fluoreszenzquantenausbeute (0,71) nicht stark gegenüber der sterisch weniger gehinderten p-Quaterphenylverbindung Nr. 8.

Überbrückung eines p-Quaterphenyls an der mittleren Arylbindung mit einer Methylen-Brücke ergibt ein Fluorenderivat. Dies ist schon im Grundzustand relativ planar, ebenso wirkt Überbrückung mit einem Sauerstoffatom. Während das Absorptionsspektrum nur den Ansatz zu einer zweiten Bande als Schulter erkennen läßt (Abb. 15, untere Mitte), macht sich die erzwungene Planarität voll im Fluoreszenzspektrum durch seine Schwingungsfeinstruktur bemerkbar. Überbrückung mehrerer Arylbindungen im p-Quaterphenyl vergrößert diesen Effekt. Ungünstig für die Laseremission ist dabei die abnehmende Stokes-Verschiebung, was zu einer Reabsorption des Fluoreszenz- bzw. Laserlichts führt.

Verwendet man zur Überbrückung eine $-CH_2-CH_2-$ Gruppe, so erhält man ein Dihydrophenanthren-Derivat. Hierbei stehen die mittleren Phenylringe ständig in einem bestimmten Winkel zueinander, der geringer ist als der Winkel, der sich aufgrund der sterischen Hinderung der o-Wasserstoffatome ergibt (Berlman et al., 1971). Mäßig strukturierte Spektren sind die Folge. Überbrückung mit einer $-CH=CH-$ Gruppe verändert das Molekül in gravierender Weise. Es entsteht ein phenylsubstituiertes Phenanthren-Derivat (Nr. 13), dessen Absorptionsspektrum ein vollkommen anderes Aussehen hat (Abb.

15, unten). Das nun sehr strukturierte Absorptionsspektrum ist das eines typischen aromatischen Kohlenwasserstoffs. Die Fluoreszenzbande wird deutlich schmaler, die geringe Fluoreszenzquantenausbeute und die lange Fluoreszenzabklingzeit (Tab. 9) weisen zusätzlich darauf hin, daß aromatische Moleküle dieser Art als Laserfarbstoffe nicht geeignet sind (Kap. 5.3.3).

Der Abstimmbereich eines Laserfarbstoffs wird stark von der Form des Fluoreszenzspektrums (das Linienprofil $E(\lambda)$ ist proportional dem Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission $\sigma_e(\lambda)$) und dessen spektraler Lage beeinflusst. So stimmt das Maximum der Laseremission mit dem Fluoreszenzmaximum meist überein. Gibt es im Fluoreszenzspektrum mehrere Peaks, so sind diese Nebenmaxima nur bei sehr effizienten Farbstoffen (differentieller Quantenwirkungsgrad größer als 11 %) auch in der Abstimmkurve wiederzufinden, so z.B. bei den p-Quaterphenylen Nr. 7, 8, 9 und 19 (s. Abb. 9 und 10). Bei den sehr stark strukturierten Fluoreszenzbanden überbrückter Verbindungen (Nr. 1, 6, 14, 15, 16, 17, 18 gem. Tab. 2) fällt der Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission an den steilen Flanken rechts und links des Fluoreszenzmaximums stark ab, sodaß auch der Bereich der Laseremission nur sehr schmal ist (Abb. 16, rechts). Im kurzwelligen Peak der Fluoreszenzbande steigt zwar der Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission wieder, bei diesen Wellenlängen fallen aber gerade bei den planaren Molekülen Reabsorptionsverluste stark ins Gewicht (geringe Stokes-Verschiebung), sodaß bei solchen Nebenmaxima keine Laseremission mehr zu beobachten ist.

Bei Verbindungen mit breiten, wenig oder gar nicht strukturierten Fluoreszenzspektren (sterisch gehinderte p-Quaterphenyle Nr. 2, 3, 11 und Methoxy-substituierte p-Quaterphenyle Nr. 4, 10 und 12, s. Tab. 2) fällt der Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission neben dem Fluoreszenzmaximum nur langsam ab. Ein typisches Beispiel zeigt Abb. 16 links. Man erkennt, daß ein breiter Abstimmbereich daraus resultiert.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß extrem planare Moleküle zwar eine für Laseremission wichtige große Fluoreszenzquantenausbeute besitzen, da aber ihre Fluoreszenzbande schmal und stark strukturiert ist, ist der resultierende Abstimmbereich nur relativ schmal. Zudem beeinträchtigt Reabsorption wegen der geringen Stokes-Verschiebung die Laseremission im kurzwelligen Bereich der Fluoreszenzbande.

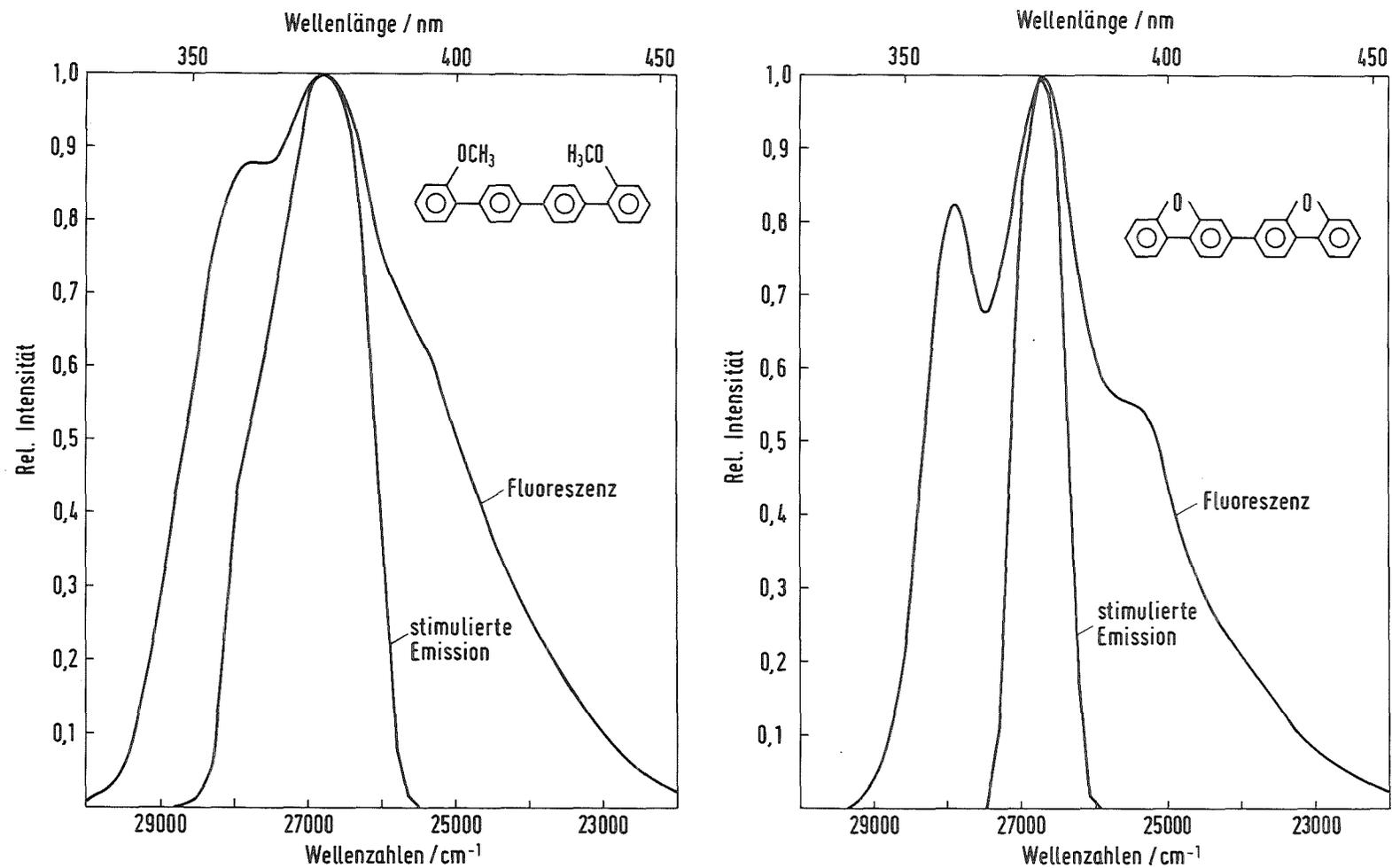


Abb. 16 Fluoreszenzspektrum und Laser-Abstimmbereich der p-Quaterphenyle 10 (links) und 6 (rechts) in Dioxan ($c = 3,6$ bzw. $2,3 \cdot 10^{-5}$ mol/l für Fluoreszenz, $c = 6,5$ bzw. $5,4 \cdot 10^{-4}$ mol/l für stim.Emiss.)

5.2.2 Absorption, Fluoreszenz und Laseremission von Oxazolen

Der heterocyclische Oxazolring fluoresziert selbst nicht, wenn er aber an aromatische Kohlenwasserstoffe oder andere konjugierte Systeme gekoppelt wird, fördert er stark deren Fluoreszenzvermögen (Reiser et al., 1972). Der Oxazolring gilt daher als guter Fluorophor und ist Bestandteil vieler organischer Szintillatoren (Birks, 1970). Wie andere Szintillatoren (Dunning und Stebbings, 1974) sind daher auch einige Oxazolderivate als Laserfarbstoffe getestet worden, so z.B. Benzoxazole (Kopylova et al., 1979; Bazyl et al., 1980; Gruzinskii et al., 1981) und 2,5-Diphenyloxazole (Rulliere et al., 1978).

Die hier untersuchten Oligophenylen-Oxazole I bis IV (s. Tab. 3, oben) lassen sich mit den Oligophenylenen Biphenyl, p-Terphenyl, p-Quaterphenyl und p-Quinquephenyl vergleichen, da ihre Phenylsubstituenten in 4- und 5-Stellung nicht Teile des zentralen Chromophors darstellen. Im Gegensatz zu Biphenyl, das wegen der sterischen Hinderung der o-Wasserstoffatome im Grundzustand nicht planar ist (Berlman, 1970 b), können bei der entsprechenden Oxazolverbindung Nr. I die Ringe fast in einer gemeinsamen Ebene liegen. Schneiders et al. (1972) stellten dies an den entsprechenden Imidazolverbindungen fest. Daher beobachtet man beim Einfügen eines Phenylrings zwischen die Oxazoleinheiten eine starke bathochrome Verschiebung von Absorptions- und Fluoreszenzbanden (s. Abb. 13). Vergrößert man das Molekül um einen weiteren Phenylring (Verbindung III, Tab. 3), so kommt es auch hier zu einer Störung durch ortho-ständige Wasserstoffatome im mittleren Biphenylsystem. Eine ebene Anordnung der Ringe ist nicht mehr möglich, die Torsion der Phenyl-phenyl-bindung kompensiert den bathochromen Effekt durch die Verlängerung des konjugierten Systems. Ähnliche Beobachtungen machten Schneiders et al. (1972) an entsprechenden Oligophenylenimidazolen. Auch bei einer weiteren Verlängerung des Moleküls um einen Phenylring (Verbindung IV, Tab. 3) ist keine bathochrome Verschiebung, eher eine hypsochrome Verschiebung festzustellen (s. Tab. 13).

Ein entsprechendes Verhalten bezüglich der spektralen Lage zeigen die Laser-Abstimmkurven (Abb. 14, rechts). Die Abstimmbereiche sind in etwa so

breit wie die derjenigen p-Quaterphenyle, die weder besonders planar, noch extrem sterisch gehindert sind. Im Vergleich zu ihren relativ breiten, wenig strukturierten Fluoreszenzbanden (Halbwertsbreite ca. 65 bis 68 nm gegenüber 48 bis 57 nm bei den p-Quaterphenylen (s. Tab. 13 und 9) sind die Abstimmbereiche der Oligophenylen-Oxazole relativ schmal. Ursache dafür ist wahrscheinlich Reabsorption auf der kurzwelligen Seite und Triplett-Absorption auf der langwelligen Seite des Fluoreszenzspektrums.

5.2.3 Einfluß von Reabsorption und Triplett-Absorption auf den Laser-Abstimmbereich

Diese Effekte treten bei den hier untersuchten Benzo-bis-Oxazolen (s. Tab. 3, unten) besonders deutlich hervor. Der Chromophor dieser Moleküle ist schon im Grundzustand sehr planar, daher sind die Absorptions- und Fluoreszenzspektren stark strukturiert, die Abstimmbereiche sind extrem schmal (Abb.14, links). Laseremission findet nur im Bereich des Fluoreszenzmaximums statt. Auf der kurzwelligen Seite begrenzt Reabsorption den Abstimmbereich. Im Fluoreszenzspektrum der Verbindung II b ist ein kurzwellig vom Maximum liegender Peak (0,0 Schwingungsbande) bei 360 nm nur in verdünnten Lösungen zu sehen, bei den hohen Konzentrationen der im Laser verwendeten Lösung (ca. $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l) bleibt an dieser Stelle nur eine Schulter (Abb. 17, rechtes Spektrum).

Auf der langwelligen Seite wird der Abstimmbereich durch Triplett-Absorption eingeschränkt. Tab. 12/13, Abb. 17 zeigen, daß die Überlappung der Spektralbereiche von Fluoreszenz und Triplett-Absorption bei den Benzo-bis-Oxazolen besonders groß ist. Die zum Vergleich dargestellten typischen Spektren eines p-Quaterphenyls (Abb. 17, links) zeigen, daß bei den p-Quaterphenylen der langwellige Abfall der Laserintensität durch die Abnahme des Wirkungsquerschnitts für stimulierte Emission bestimmt wird, nicht durch Triplett-Absorptionsverluste. Im Gegensatz zu den Benzo-bis-Oxazolen ist hier nur eine geringe Überlappung von Fluoreszenzbande und Triplett-Absorptions-Spektralbereich vorhanden (vergl. Abb. 17, rechts und links). Sowohl bei der Benzo-bis-Oxazolverbindung IIb, die in Abb. 17 dargestellt

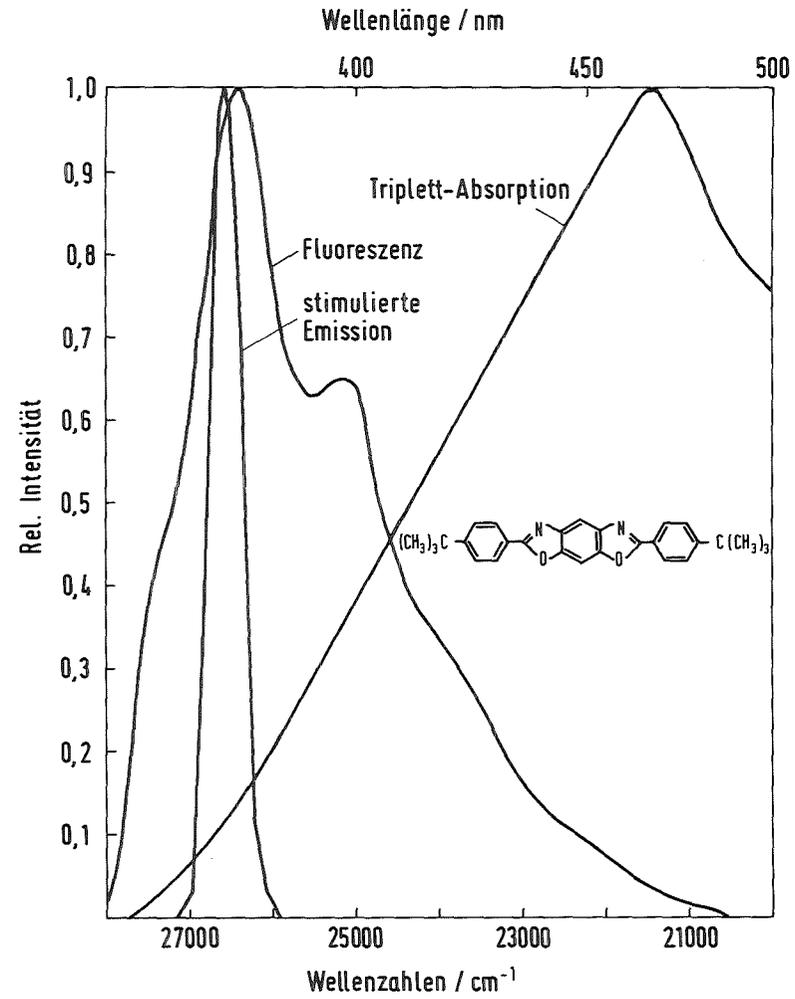
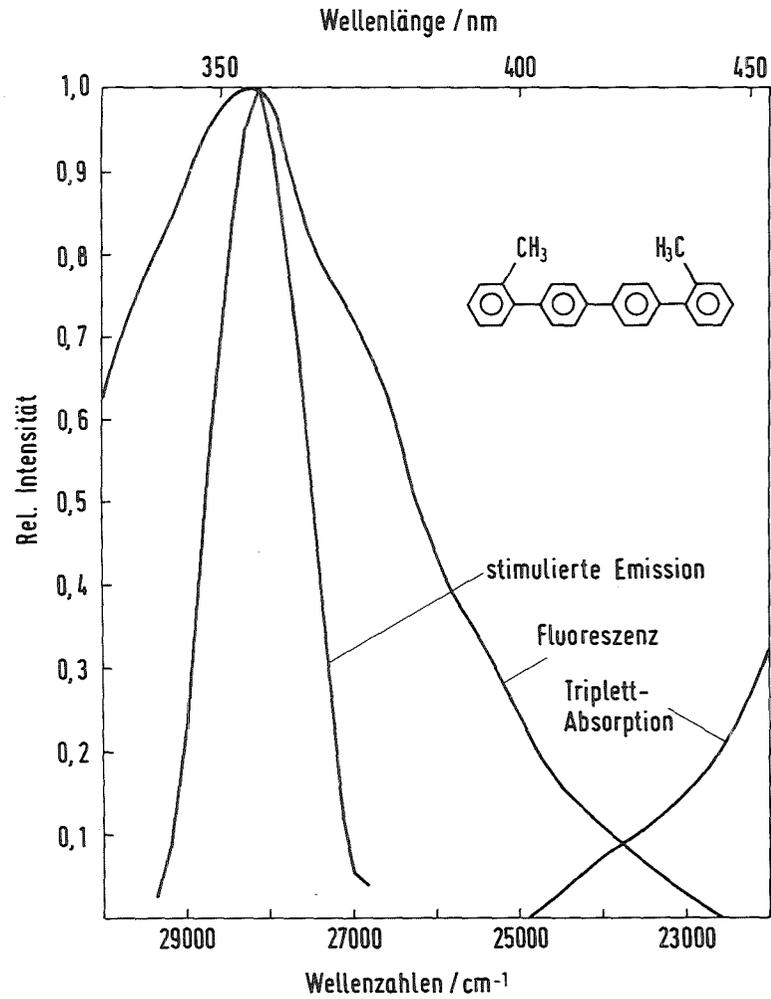


Abb. 17 Fluoreszenzspektrum mit Laser-Abstimmbereich sowie Triplet-Absorptionsspektrum der p-Quaterphenylverbindung 2 in Ethanol (links) bzw. der Benzo-bis-Oxazolverbindung IIb in Dioxan (rechts) ($c=2,0$ bzw. $10 \cdot 10^{-4}$ mol/l für Fluoreszenz, $c=2,6$ bzw. $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l für stimulierte Emission.)

ist, als auch bei Verbindung Ib, führen die Verluste durch Triplett-Absorption dazu, daß das Maximum der stimulierten Emission gegenüber dem Fluoreszenzmaximum leicht kurzweilig verschoben ist (s. Tab. 13 und 14). Bolotko et al. (1982) berichten über Messungen an Oxazolen, wo das Maximum der Laseremission mit der Wellenlänge geringster Triplett-Absorption innerhalb der Fluoreszenzbande übereinstimmt.

Damit Absorption innerhalb des Triplett-Systems überhaupt zu Verlusten führen kann, muß die Geschwindigkeitskonstante für den S_1-T_n -Übergang auch entsprechend groß sein. Die meisten Autoren vernachlässigen Triplett-Effekte bei pulslasergepumpten Farbstofflasern völlig. Daß dies eine grobe Näherung ist, bestätigen auch Marowsky und Schomburg (1980), die bei Messungen an dem Oxazolfarbstoff 2,2'-(1,4-Phenylen)-bis-(5-phenyloxazol) (POPOP) eine Besetzungsdichte im Triplett-Zustand angeben, die einem Drittel der Besetzungsdichte des relaxierten S_1 -Zustands entspricht, und dies bei den 4 ns kurzen Anregungspulsen eines Stickstofflasers. Fuassier et al. (1977) geben für verschiedene Szintillatorfarbstoffe, darunter viele Oxazolverbindungen, Intersystem-Crossing-Raten von $k_{st} = (1,0-2,5) \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ an. Bei einer so großen Geschwindigkeitskonstanten führt dann auch Triplett-Absorption im Spektralbereich der Fluoreszenz zu entsprechenden Verlusten, da die molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten für Triplett-Absorption in der gleichen Größenordnung wie die für Singlett-Absorption liegen (Labhart und Heinzemann, 1973).

Wenn mit einem schnellen Übergang ins Triplett-System gerechnet werden muß, ist es günstig, wenn die Spektralbereiche von Fluoreszenz und Triplett-Absorption keine Überlappung zeigen oder wenn der Triplett-Zustand schnell deaktiviert wird. Eine unterschiedlich starke Verschiebung von Fluoreszenzbande und Triplett-Absorptionsbande zur Verminderung des Überlappungsbereichs kann manchmal durch geeignete Substitution bewirkt werden (Pavlopoulos, 1973; Pavlopoulos und Hammond, 1974; Langelaar, 1975). So bewirkt z.B. Substitution in Längsrichtung des p-Terphenyls und p-Quaterphenyls nur eine Rotverschiebung und Verstärkung aller Absorptions- und Fluoreszenzbanden, die hauptsächlich längs polarisiert sind, Substitution in Querrichtung des Moleküls führt zu Rotverschiebung aller querpolarisierten Banden, während die anderen unbeeinflusst bleiben.

Die andere Möglichkeit, störende Triplet-Effekte zu verringern, ist die Zugabe von sog. Tripletlöschern wie z.B. Cyclooctatetraen (Schäfer, 1977) oder 1,4-Diazabicyclo [2.2.2] oktan (Trebra und Koch, 1982), was jedoch unerwünschte Nebenwirkungen haben kann. Liphardt et al. (1982) und Schäfer et al. (1982) berichten über bifluorophore Farbstoffe, bei denen der Oxazolfarbstoff POPOP (s.o.) kovalent, aber mesomerieindifferent an ein Stilbenmolekül als intramolekularen Tripletlöcher verknüpft ist. Die Stilben-Einheit bewirkt vermutlich eine rasche strahlungslose Desaktivierung des Triplet-Zustands. Stilbene weisen bei Raumtemperatur eine sehr kurze Lebensdauer des Triplet-Zustands auf. Dieses Verhalten konnte auch in dieser Arbeit bei den blitzlichtspektroskopischen Untersuchungen an den optischen Aufhellern festgestellt werden, die ebenfalls diese Stilben-Einheit besitzen. So konnte bei den Verbindungen L 111 ("Stilben 3") und L 106 (s. Tab. 1) bei Raumtemperatur in entgasten Lösungen keine Triplet-Absorption festgestellt werden. Erst bei 77 K war eine schwache Triplet-Absorption mittels Blitzlichtspektroskopie zu registrieren. Da der Triplet-Zustand hier eine so geringe Rolle spielt, kann "Stilben 3" sogar in kontinuierlichen Farbstofflasern betrieben werden (Kuhl et al., 1978).

5.3 Einfluß der Molekülstruktur auf die Fluoreszenzquantenausbeute und -abklingzeit und damit auf den Laser-Wirkungsgrad

Wie der Abstimmbereich, so wird auch der Wirkungsgrad eines Laserfarbstoffs durch die Molekülstruktur beeinflusst. Diese bestimmt in erster Linie die Fluoreszenzquantenausbeute und die Fluoreszenzabklingzeit und damit, wie im folgenden gezeigt werden wird, den Quantenwirkungsgrad eines Laserfarbstoffs.

Rulliere et al. (1975) fanden experimentell, daß die Fluoreszenzabklingzeit eines Laserfarbstoffs kleiner als 10 ns und die Fluoreszenzquantenausbeute größer als 0,5 sein müssen. Diese Werte gelten natürlich nur für die spezielle Laseranordnung der Autoren. Kurze Fluoreszenzabklingzeiten von weniger als 10 ns bedeuten hohe Übergangswahrscheinlichkeiten für

spontane Emission, wie sie bei erlaubten Übergängen von bestimmten elektronisch angeregten Zuständen aus vorliegen. Durch geeignete Substitution schlecht fluoreszierender Moleküle kann die Natur des emittierenden Zustands verändert werden, sodaß die Übergangswahrscheinlichkeit erhöht wird und Laseremission auftritt (Rulliere und Jousot-Dubien, 1978 und 1979).

5.3.1 Ausdehnung des konjugierten π -Elektronensystems

Organische Moleküle mit starker Konjugation (π -Elektronen-Delokalisierung über das ganze Molekül) zeigen oft intensive Fluoreszenz (Fratev, 1975). Erweiterung des konjugierten Systems führt zu einer Erhöhung der Fluoreszenzintensität. So steigt beim Einfügen von 1 bis 3 Phenylringen zwischen die Oxazolgruppen (Verbindung I bis IV, Tab. 3) die Fluoreszenzquantenausbeute von 0,57 über 0,63 auf 0,74 (s. Tab. 13). Darüber hinaus ist keine weitere Steigerung möglich, weil die durch die sterische Hinderung der ortho-ständigen Wasserstoffatome hervorgerufene Torsion des Moleküls die Verlängerung des konjugierten Systems durch den dritten Phenylring kompensiert.

Die Fluoreszenzabklingzeiten nehmen in der Reihe der Oligophenylen-Oxazole mit wachsender Zahl der Phenylringe ab. Dies beruht auf einer Erhöhung der molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten, da die Intensität der Absorption mit der Fluoreszenzlebensdauer zusammenhängt (s. Kap. 2.1.2). Da nun die molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten innerhalb der Oligophenylen-Oxazolreihe stark zunehmen (s. Tab. 12), wofür die Längsausdehnung des Konjugationssystems verantwortlich ist (Staab, 1959), muß die Fluoreszenzabklingzeit entsprechend kleiner werden (s. Tab. 13).

So, wie die Fluoreszenzquantenausbeuten in der Reihe der Oligophenylen-Oxazole I bis III steigen und bei der Verbindung IV wieder leicht fallen und die Fluoreszenzabklingzeiten abnehmen, ändern sich die differentiellen Quantenwirkungsgrade für die Laseremission in dieser Reihe entsprechend (s. Tab. 13, 14 und Abb. 14, rechts), denn Fluoreszenzquantenausbeute und -abklingzeit sind über Gleichung 6 (Kap. 2.2.1) mit dem Wir-

kungsquerschnitt für stimulierte Emission verbunden, und dieser wiederum beeinflusst den differentiellen Quantenwirkungsgrad des Laserfarbstoffs (s. Kap. 2.2.3, Gleichung 17).

Innerhalb der Reihe der reinen Oligophenylene : Biphenyl, p-Terphenyl, p-Quaterphenyl, p-Quinquephenyl etc. stellen die hier ausgewählten p-Quaterphenyle unter Berücksichtigung obiger Ausführungen eine besonders vielversprechende Substanzklasse dar. Die Fluoreszenzquantenausbeute steigt bei Verlängerung der Phenylkette über 4 Ringe hinaus nicht mehr, die Fluoreszenzabklingzeiten werden kaum kürzer (Berlman, 1971), sodaß bei höheren Oligophenylene kein größerer Laser-Wirkungsgrad erwartet werden kann. Absorptions- und Fluoreszenzbanden liegen bei p-Quaterphenyl noch genügend kurzweilig, und die Löslichkeit ist gerade noch ausreichend im Gegensatz zu den höheren Oligophenylene.

5.3.2 Molekülgeometrie und Starrheit des Molekülgerüsts

Eine wichtige Voraussetzung für eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute und damit für einen hohen Laser-Wirkungsgrad ist die Starrheit des Molekülgerüsts. Bei Molekülen mit großer intramolekularer Beweglichkeit (Rotation um Einfachbindungen, Molekülschwingungen etc.) sinkt die Fluoreszenzquantenausbeute bei Temperaturerhöhung erheblich, weil strahlungslose Desaktivierung mit der Fluoreszenzemission konkurriert (Drexhage, 1973). Bei den Oligophenylene-Oxazolen, wo ein langes konjugiertes π -System über schwache Bindungen mit kleineren π -Systemen verknüpft ist, bewirkt Rotation der peripheren Phenylsubstituenten eine Herabsetzung der Fluoreszenzquantenausbeute vom Idealwert Eins.

Calzaferri et al. (1976) berichten, daß bei Biphenylverbindungen die Drehung um die zentrale Arylbindung zu strahlungsloser Desaktivierung führt und überbrückte Biphenyle eine höhere Fluoreszenzquantenausbeute besitzen, weil durch eine Verringerung der intramolekularen Rotations- und Schwingungsmöglichkeiten die strahlende Desaktivierung die strahlungslose überwiegt. Betrachtet man die Fluoreszenzquantenausbeuten der verschiedenen

p-Quaterphenyle (s. Tab. 9), so stellt man fest, daß mit wachsender Zahl der Ring-Überbrückungen im Fall von Sauerstoff-Brücken (Verbindung 6, 17 und 18, Tab.2) die Fluoreszenzquantenausbeute von 0,73 (1 Brücke) auf 0,75 (2 Brücken) und 0,78 (3 Brücken) steigt. Bei den Methylen-überbrückten p-Quaterphenylen 7 und 14 ist die Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute mit wachsender Starrheit des Moleküls noch etwas stärker ausgeprägt, sie steigt von 0,74 (1 Brücke) auf 0,80 bei 2 Methylen-Brücken. Überbrückung mit -CH₂-CH₂- Gruppen, an denen im Gegensatz zu den einfachen Brücken noch Konformationsänderungen auftreten können, hat einen gegenteiligen Effekt : die Fluoreszenzquantenausbeute sinkt von 0,72 beim p-Quaterphenyl 15 (1 Brücke) auf 0,59 bei der zweifach überbrückten Verbindung 16. Konformationsänderung der -CH₂-CH₂- Brücke stellt eine zusätzliche Möglichkeit der strahlungslosen Desaktivierung des S₁-Zustands dar.

Anhand der zweifach überbrückten p-Quaterphenyle 1 (-CH₂-), 17 (-O-) und 16 (-CH₂-CH₂-) zeigen Tab. 17 und Abb. 18, daß die drei verschiedenen zur Überbrückung verwendeten Gruppen über ihren Einfluß auf die Fluoreszenzquantenausbeute und -abklingzeit den Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission bestimmen und damit letztlich den Laser-Wirkungsgrad des jeweiligen Laserfarbstoffs. Demnach sinkt der differentielle Wirkungsgrad, der ja von der Anfangssteigung der in Abb. 18 dargestellten Meßkurven bestimmt wird, entsprechend der Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute mit dem Wechsel von Methylen- über Sauerstoff- auf -CH₂-CH₂- Überbrückung, was der abnehmenden Starrheit des Molekülgerüsts entspricht.

Tab. 17 Photophysikalische Daten und Laser-Wirkungsgrad zweifach überbrückter p-Quaterphenyle

Farbstoff	Fluoreszenz- quantenausbeute	Fluoreszenz- abklingzeit (ns)	Wirkungsquerschn. f. stim. Emission (10 ⁻¹⁶ cm ²)	diff.Quanten- wirkungsgrad
1	0,80	0,86	2,72	0,166
17	0,75	0,90	2,41	0,112
16	0,59	1,00	1,77	0,031

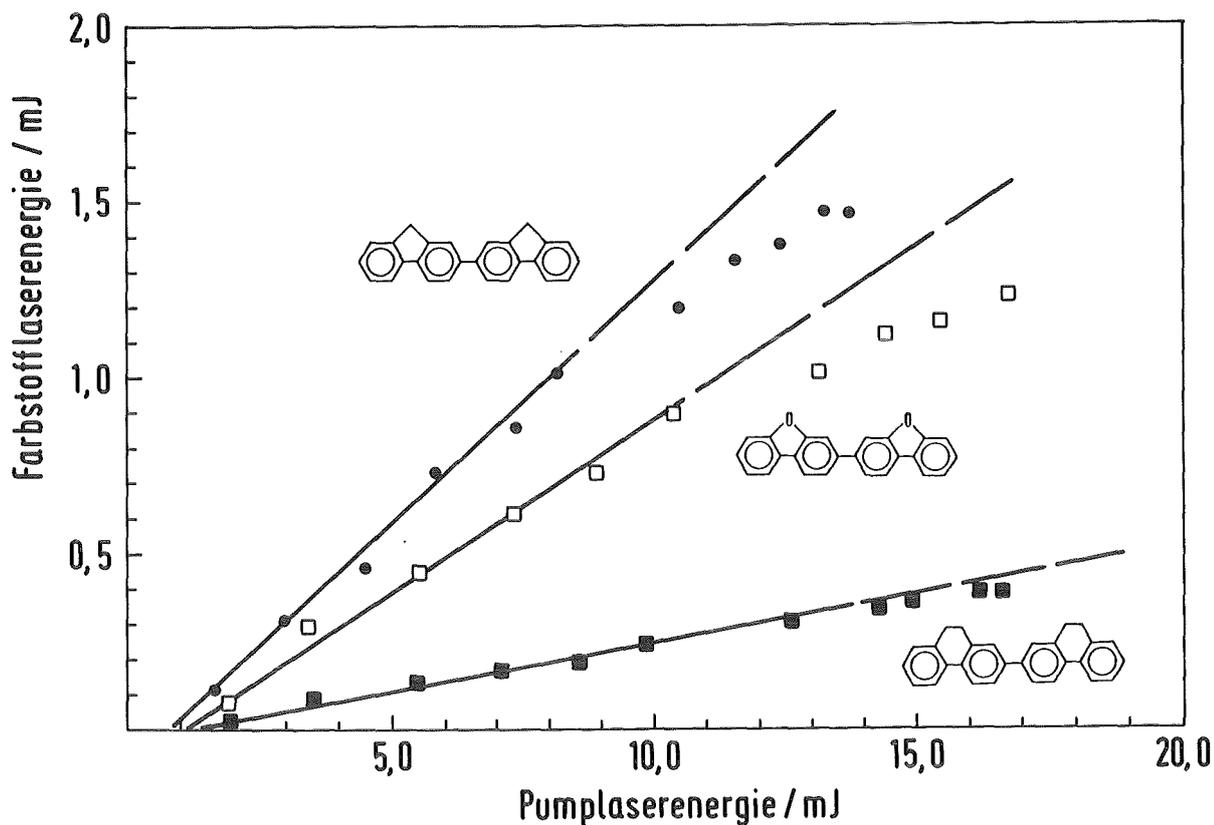


Abb. 18 Abhängigkeit der Farbstofflaserenergie von der Pumplaserenergie bei den p-Quaterphenylen 1, 17 und 16 in Dioxan ($c=5 \cdot 10^{-4}$ mol/l)

5.3.3 Verlustprozesse : $S_1 \rightarrow S_n$ -Absorption und $T_1 \rightarrow T_n$ -Absorption

Intramolekulare Prozesse, die in Konkurrenz zur stimulierten Emission aus dem S_1 -Zustand verlaufen, wie $S_1 \rightarrow S_n$ -Absorption und Spinumkehr (Intersystem Crossing) und damit verbunden auch $T_1 \rightarrow T_n$ -Absorption (s. Abb. 3) können als Verlustprozesse den Quantenwirkungsgrad eines Farbstoffs beeinträchtigen.

Wie Abb. 18 zeigt, ist das Verhältnis Farbstofflaserenergie / Pumplaserenergie (oft wird dieser Quotient Wirkungsgrad genannt) nicht konstant. Bei hohen Pumpenergien nimmt dieser Wirkungsgrad ab. Tomin et al. (1978)

beobachteten ebenfalls einen solchen Effekt bei KrF-Excimerlasergepumpten p-Terphenyllösungen und führten ihn auf Absorption des Pumplichts durch Moleküle im relaxierten S_1 -Zustand zurück. Die Wahrscheinlichkeit für die Absorption aus dem S_1 -Zustand nimmt mit wachsender Pumpenergiedichte stark zu. So beobachteten Tomin et al. (1978) ein Abweichen vom linearen Verhalten der Wirkungsgradkurven entsprechend Abb. 18 bei Energiedichten des Excimerlasers von mehr als ca. $0,3 \text{ J/cm}^2$, was gut übereinstimmt mit einer eigenen Abschätzung von $0,23 \text{ J/cm}^2$. Das Absinken des Wirkungsgrades durch $S_1 \rightarrow S_n$ -Absorption ist letztendlich wie eine Verringerung der Fluoreszenzquantenausbeute zu bewerten. Sahar et al. (1976) und Speiser et al. (1973) beschreiben diese Abnahme der Fluoreszenzintensität durch Absorption aus dem relaxierten S_1 -Zustand als Photo-Löschung.

Um eine von der Pumpenergie(-dichte) unabhängige Maßzahl für die Effizienz eines Laserfarbstoffs anzugeben, wird hier der aus der Anfangssteigung (s. Abb. 18) ermittelte "differentielle" Wirkungsgrad (slope efficiency) angegeben.

Spinumkehr (Intersystem Crossing) trägt neben Fluoreszenz bei einigen Verbindungen in erheblichem Maße zur Desaktivierung des oberen Laserniveaus bei. Bei polykondensierten Aromaten kann oft Fluoreszenzemission nicht mehr erfolgreich mit der Besetzung des Triplettzustandes konkurrieren. Solche Verbindungen sind als Laserfarbstoffe ungeeignet, wie das Beispiel des durch -CH=CH- Überbrückung eines p-Quaterphenyls entstandenen Phenylsubstituierten Phenanthrens (Verbindung Nr.13, Tab. 2) zeigt. Die Fluoreszenzquantenausbeute hat hier nur noch einen Wert von 0,07, das ist zehnmal weniger als bei den entsprechenden nichtkonjugativ überbrückten p-Quaterphenylen. Von Aromaten dieser Art (Phenanthren etc.) ist bekannt (Berlman, 1971), daß der T_1 -Zustand energetisch nicht sehr weit vom relaxierten S_1 -Zustand entfernt ist. Dadurch erfolgt ein rasches Intersystem Crossing und die Fluoreszenzquantenausbeute sinkt stark ab. Aromaten dieser Art sind daher als Laserfarbstoffe nicht geeignet : Laseremission konnte wie erwartet bei der Phenanthrenverbindung Nr. 13 nicht gefunden werden.

In manchen Fällen ist zwar die Fluoreszenzquantenausbeute ausreichend hoch und die Fluoreszenzabklingzeit hinreichend kurz, dennoch kann die Beteiligung von Triplett-Zuständen negative Auswirkungen auf den Laser-Wirkungsgrad haben. Vor allem bei kontinuierlich betriebenen und bei blitzlampen-

gepumpten Farbstofflasern, bei denen sich innerhalb der Pumpdauer eine große Tripletbesetzungsdichte aufbauen kann, spielen die damit verbundenen Verluste eine große Rolle (Schäfer, 1977). Es werden dem Laserprozeß nicht nur Moleküle aufgrund der langen Triplettlebensdauer entzogen, sondern $T_1 \rightarrow T_n$ -Absorption sorgt für einen zusätzlichen Verlustprozeß. Bei pulslasergepumpten Farbstofflasern stören solche Prozesse weniger, weil die Laserschwelle dank des schnellen Anstiegs des Pumpulses bereits überschritten ist, bevor eine nennenswerte Triplettkonzentration aufgebaut werden kann. Wenn allerdings die Geschwindigkeitskonstante für Intersystem Crossing sehr groß ist (s. Kap. 5.2.3), muß auch bei den schnell ansteigenden, kurzen Anregungsblitzen von pulslasergepumpten Farbstofflasern mit einer Herabsetzung des Wirkungsgrades gerechnet werden. So beobachteten Bücher und Chow (1977), daß KrF-Excimerlasergepumpte Lösungen von p-Terphenyl eine um 20 % höhere Ausgangsenergie zeigten, wenn die Lösungen frei von Sauerstoff waren. Sauerstoffmoleküle begünstigen nämlich die Spinkkehr, und die dadurch auftretenden Verluste bewirken eine Verkürzung des Farbstofflaserpulses, was einer Verringerung der Farbstofflaserenergie gleichkommt.

Auch bei den hier untersuchten Benzo-bis-Oxazolen Ib und IIb werden nicht so hohe differentielle Quantenwirkungsgrade gemessen, wie man anhand der großen Wirkungsquerschnitte für stimulierte Emission erwarten könnte (Tab. 14). Da auch schon der Abstimmbereich dieser Verbindungen auf der langwelligen Seite des Fluoreszenzmaximums durch Triplet-Absorption begrenzt wurde (s. Kap. 5.3.2 und Abb. 17), kann man annehmen, daß innerhalb des verbleibenden Abstimmbereichs der Wirkungsgrad dieser Farbstoffe durch Triplet-Absorption erniedrigt wird. Da die Überlappung der Spektralbereiche von Fluoreszenz und Triplet-Absorption bei der Verbindung IIb stärker als bei Ib ist (s. Tab. 12 und 13), ist bei Verbindung IIb auch die Herabsetzung des Wirkungsgrades viel größer (s. Tab. 14).

5.4 Voraussage von Laseraktivität eines potentiellen Laserfarbstoffs anhand seiner photophysikalischen Daten

Anhand verschiedener Beispiele wurden in den vorausgegangenen Kapiteln Einflüsse der Molekülstruktur auf die Fluoreszenzquantenausbeute und die Fluoreszenzabklingzeit verdeutlicht. Beim Betrachten der Meßwerte (s. Tab. 5, 9 und 13) kann man feststellen, daß sämtliche Verbindungen, deren Fluoreszenzquantenausbeuten höher als 0,5 und deren Fluoreszenzabklingzeiten gleichzeitig kürzer als 2,5 ns sind, mehr oder weniger effiziente Laseremission zeigen. Eine Voraussage über das Auftreten von Laseraktion eines potentiellen Laserfarbstoffs ist anhand seiner photophysikalischen Eigenschaften also möglich.

Eine Voraussage über den differentiellen Quantenwirkungsgrad ist wesentlich schwieriger, weil Informationen über den Wirkungsquerschnitt für Absorption aus dem relaxierten S_1 -Zustand im Spektralbereich der Fluoreszenz nicht bekannt sind. Bei der Pumpwellenlänge auftretende $S_1 \rightarrow S_n$ -Absorption spielt bei der hier gewählten Definition des differentiellen Quantenwirkungsgrades keine Rolle. $S_1 \rightarrow S_n$ -Absorption im Fluoreszenzspektralbereich beeinflußt den differentiellen Quantenwirkungsgrad jedoch in entscheidender Weise. Nach Gleichung 17 (Kap. 2.2.3) ist nämlich das Verhältnis vom Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission σ_e zum Absorptionsquerschnitt für $S_1 \rightarrow S_n$ -Absorption σ_a^1 bei einer gegebenen Farbstofflaserwellenlänge ausschlaggebend.

Trägt man die differentiellen Quantenwirkungsgrade der Laserfarbstoffe gegen ihre aus Fluoreszenzquantenausbeute, -abklingzeit und -linienprofil berechneten Wirkungsquerschnitte für stimulierte Emission (Tab. 6, 10 und 14) auf, so erkennt man einen linearen Zusammenhang. Abb. 19 zeigt dies für die untersuchten p-Quaterphenyle, Abb. 20 für die untersuchten optischen Aufheller und Oligophenylen-Oxazole. Für die Abweichung von der Linearität ist hauptsächlich der Einfluß der $S_1 \rightarrow S_n$ -Absorption verantwortlich. Bei den zu höheren Energien immer dichter liegenden elektronischen Niveaus eines organischen Farbstoffs (s. Abb. 1) ist es sehr wahrscheinlich, daß auch bei der Wellenlänge der Farbstofflaseremission elektronische Übergänge vom S_1 -Zustand in einen passenden Schwingungszustand eines

höheren Singlettniveaus auftreten. Wie stark die Laseremission bei dieser Wellenlänge dadurch geschwächt wird, hängt von dem nicht bekannten Absorptionsquerschnitt σ_a^1 ab. Für Verbindungen innerhalb einer Substanzklasse kann man annehmen, daß die Lage der $S_1 \rightarrow S_n$ -Absorptionsbanden bei Substitution eines Moleküls ähnlich verschoben wird wie die gemessene $S_0 \rightarrow S_1$ -Absorptionsbande. Der Einfluß der störenden Absorption aus dem angeregten S_1 -Zustand wird also bei verwandten Verbindungen ungefähr gleich sein, daher kann man in Abb. 19 und 20 auch eine ungefähr lineare Beziehung zwischen dem molekularen Parameter Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission σ_e und dem gemessenen differentiellen Quantenwirkungsgrad feststellen. Bei den optischen Aufhellern ist dies etwas problematischer, da es sich hierbei um mehrere in der Struktur sehr verschiedene Moleküle handelt.

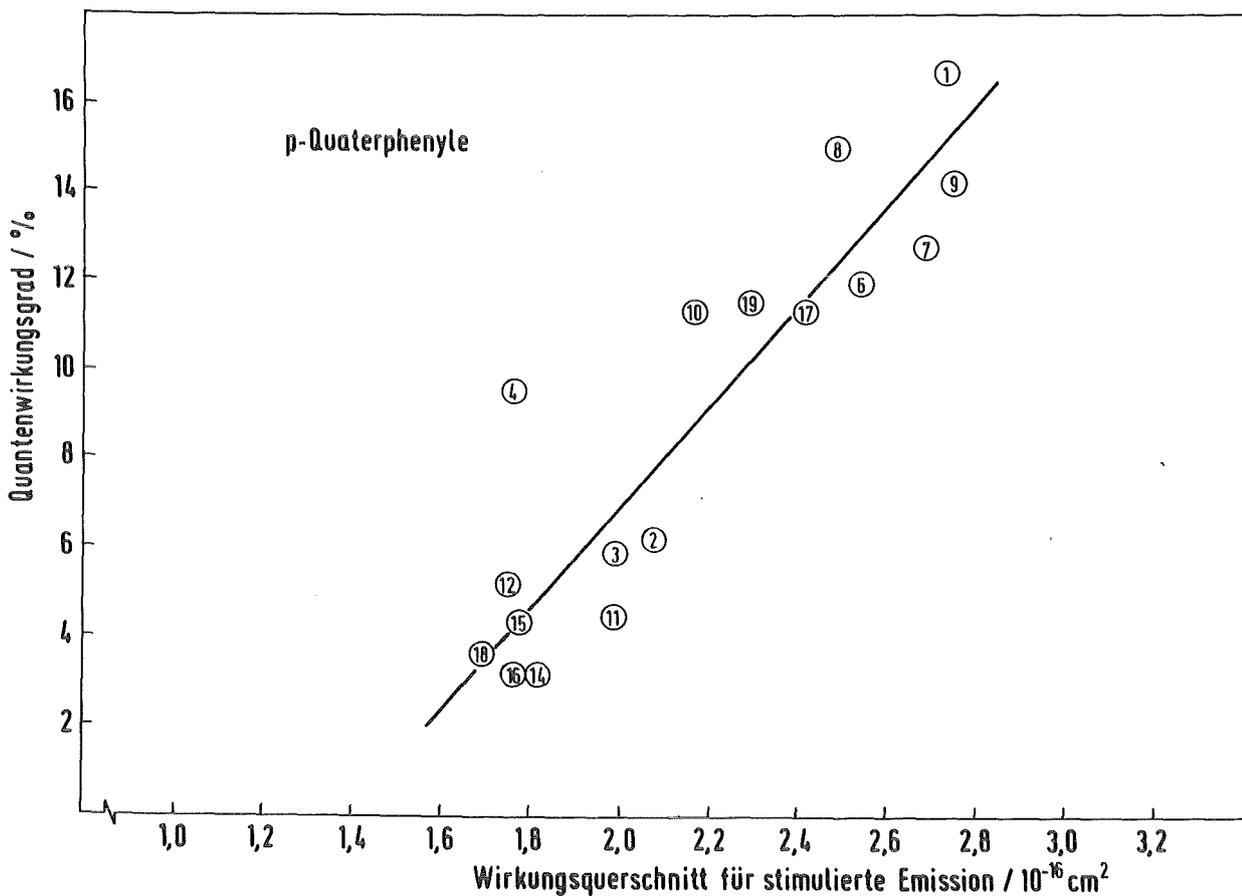


Abb. 19 Abhängigkeit des differentiellen Quantenwirkungsgrades vom Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission bei den p-Quaterphenylen

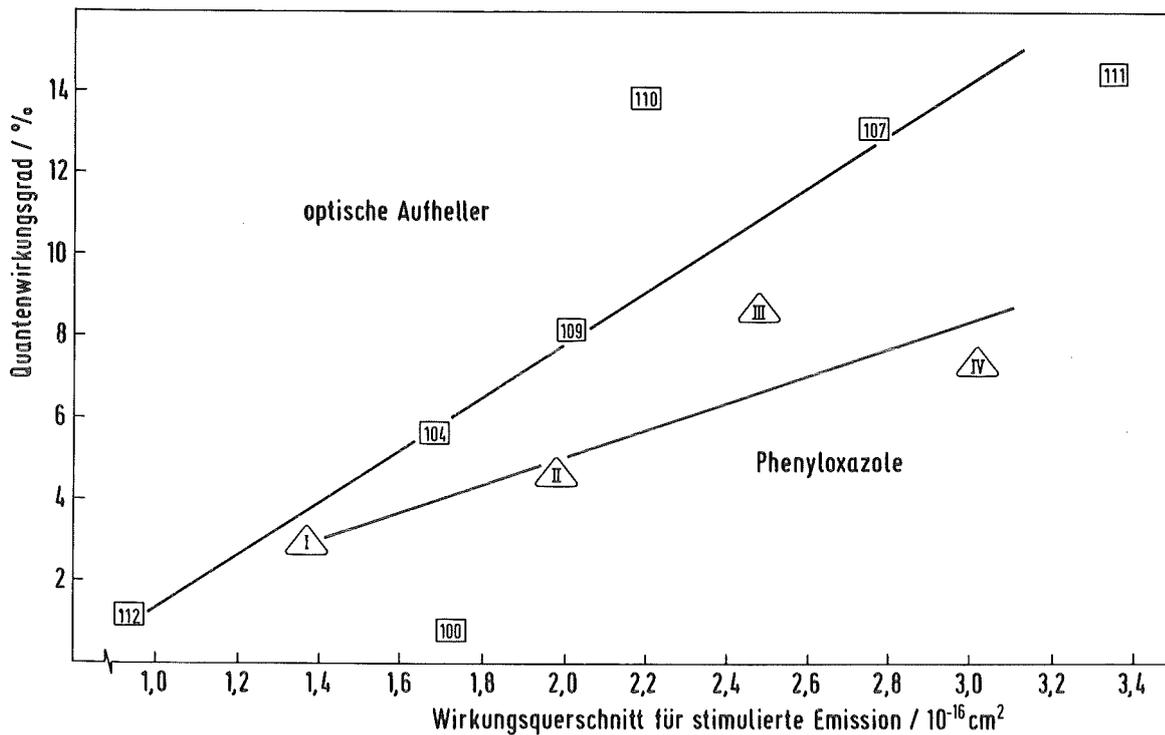


Abb. 20 Abhängigkeit des differentiellen Quantenwirkungsgrades vom Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission bei den optischen Aufhellern und Oligophenylen-Oxazolen

5.5 Photostabilität

Unter dem Einfluß der großen Photonendichte des ultravioletten Excimer-Pumplasers zeigen alle untersuchten Farbstofflösungen mehr oder weniger starke Alterungserscheinungen, meist bemerkbar durch Absinken der gemessenen Farbstofflaserenergie. In wenigen Fällen (p-Quaterphenyl 14 und 15 in Dioxan) war während der Messungen kein Abfallen der Laserenergie zu beobachten. Nur die Singlett-Absorptionsspektren dieser beiden Farbstoffe zeigten Veränderungen. Möglicherweise ist das hier entstandene Photolyseprodukt selbst wieder ein laseraktiver Farbstoff.

Ein möglicher Mechanismus zur Zerstörung von Farbstoffmolekülen ist direkter Photoabbau durch ein oder mehrere PumpPhotonen. So berichten Abakumov

et al. (1982) über Photoionisation von komplexen organischen Molekülen durch UV-Laserstrahlung. Dabei ist die Effizienz für Photoionisation bei 266 nm-Laserphotonen um mehrere Größenordnungen höher als für Photonen von 355 nm. Sahar und Treves (1977 a) beobachteten eine Erhöhung der Ausbleichgeschwindigkeiten um einen Faktor sechs bei Erhöhung der Pumpintensität (Stickstoff-Laser) um das zehnfache. Auch dieser Sachverhalt spricht für die Beteiligung von Mehrphotonenprozessen.

Ein anderer Zerstörungsmechanismus für einen Laserfarbstoff ist Reaktion aus dem Triplet-Zustand. Beispiele für mögliche Reaktionen bei Farbstoffen für den sichtbaren Spektralbereich gibt Chibisov (1976). Beteiligung von Triplet-Zuständen beim Photoabbau konnte Weber (1973) bestätigen, da Zugabe von Triplet-Löschern wie Cyclooctatetraen zu Rhodamin 6 G - Farbstofflösungen die Ausbleichgeschwindigkeit herabsetzte, Erhöhung der Triplet-Konzentration durch Anthracen oder Naphthalin dagegen das Ausbleichen des Farbstoffs beschleunigte.

Auch der Sauerstoffgehalt der Farbstofflösungen kann eine Rolle spielen. Sanchez Gomez und Guerra Perez (1981) beobachteten an 2-Amino-4-cyano-2,5-diarylfuran keinen Photoabbau in sauerstofffreien Lösungen, dagegen trat in luftgesättigten Lösungen Photoabbau bei UV-Bestrahlung auf. Lougnot et al. (1972) diskutieren die Beteiligung von elektronisch angeregten Sauerstoffmolekülen (1O_2) bei der Photozersetzung von IR-Laserfarbstoffen. Durch intramolekulare Desaktivierung des angeregten 1O_2 -Moleküls mit einem in den Farbstoff eingebauten Löschermolekül (z.B. tertiäres Amin) beobachteten Liphardt et al. (1983) erhöhte Photostabilität.

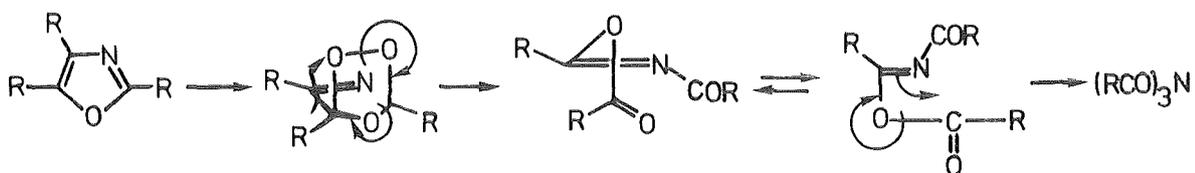
Die Wahl des Lösungsmittels hat ebenfalls einen Einfluß auf die Stabilität der Farbstofflösung. Cyclohexan z.B. ist nicht sehr photostabil; mit hochenergetischer Laserstrahlung beobachtet man sogar bei Wasser Photolyseerscheinungen. Durch Zweiphotonenabsorption eines frequenzvervierfachen Nd-YAG-Lasers (266 nm) werden solvatisierte Elektronen, H-Radikale und OH-Radikale im Wasser erzeugt (Nikogosyan und Angelov, 1981). Bei den hier durchgeführten Untersuchungen erwiesen sich Farbstofflösungen in Dioxan stabiler als Ethanolösungen (s. Tab. 11). So zeigte die Lösung der p-Quaterphenylverbindung 3 in Dioxan eine neunmal höhere Lebensdauer als in Ethanol. Verbindung 14 war in Ethanol mäßig stabil, in Dioxan dagegen war

bis zu einer absorbierten Pumpenergie von insgesamt 490000 Joule pro Liter Lösung noch kein Abfallen der Farbstofflaserenergie zu bemerken.

Wie Abb. 11 und 12 zeigen, gehören Methoxy-substituierte p-Quaterphenyle sowohl in Ethanol als auch in Dioxan zu den am wenigsten stabilen Molekülen, das gleiche gilt für die Methylen-überbrückten p-Quaterphenyle. Dies bedeutet, daß der Photoabbau an kritischen Stellen im Molekül, z.B. an der $-OCH_3$ -Gruppe oder am Fünfring so schnell erfolgt, daß Lösungsmittelfeffekte hier keine Rolle spielen. Bei den wesentlich stabileren ringüberbrückten p-Quaterphenylen ist dies aber der Fall. Radikalische Mechanismen tragen aber wahrscheinlich nur in begrenztem Maße zum Photoabbau bei. Man könnte zwar vermuten, daß der im Dioxan in Konzentrationen von 25 ppm vorhandene Stabilisator 2,6-Di-tert.butyl-p-kresol (BHT) reaktive (Lösungsmittel-)Radikale wegfängt und so weitere Radikalreaktionen mit dem Farbstoff unterdrückt. Zugabe von entsprechenden Mengen BHT zur Ethanollösung von p-Quaterphenyl 14 führt zwar zu einer Verzögerung des Abfalls der Farbstofflaserenergie um 35 %, eine zehnfache BHT-Konzentration bewirkt eine viermal größere Verzögerung. Nach weiterer Bestrahlung im Laser erfolgt dann aber der Abfall der Laserenergie ebenso schnell wie bei den reinen Ethanolösungen. Eine ähnlich große Stabilität wie bei Lösungen von p-Quaterphenyl 14 in Dioxan, wo kein Abfallen der Energie zu beobachten war, konnte auch mit Zugabe der zehnfachen BHT-Menge zur entsprechenden Ethanollösung nicht erreicht werden. Daß noch andere Mechanismen beim Photoabbau der p-Quaterphenyle beteiligt sein müssen, zeigen auch Messungen an Dioxanlösungen der Verbindung 1. Verwendet man Dioxan von p.a.Qualität mit 25 ppm BHT-Gehalt, Uvasol Qualität (mit basischem Aluminiumoxid von Peroxiden befreit) ohne BHT oder fügt BHT bis zu 250 ppm hinzu (hierbei ist die BHT-Konzentration ca. doppelt so hoch wie die Farbstoffkonzentration), so beobachtet man jeweils ein gleich schnelles Abfallen der Farbstofflaserenergie. Cassard et al.(1981b) überprüften die Möglichkeit, daß Peroxide, die im Dioxan gebildet werden, die Farbstofflösung beeinflussen. Bei Zugabe von Peroxiden bis zu einer Konzentration so hoch wie die des Farbstoffs konnte hierdurch keine Änderung in der Farbstofflaserenergie hervorgerufen werden. Aus diesen gesamten Ausführungen geht hervor, daß radikalische Mechanismen keine besondere Bedeutung bei der Zersetzung der Laserfarbstoffe haben.

Aus Abb. 12, wo nur Meßkurven für Dioxanlösungen dargestellt sind, läßt sich erkennen, daß Methyl-substituierte p-Quaterphenyle und -CH₂-CH₂- und Sauerstoff-überbrückte p-Quaterphenyle besonders photostabil sind. Bei den überbrückten Verbindungen läßt sich ein Zusammenhang mit der Anzahl der Überbrückungen, d.h. mit der Starrheit der Moleküle finden : je star-
 rer das Molekül ist, desto geringer ist die Photostabilität. Dies kann man dadurch erklären, daß die photochemische Zersetzung als Konkurrenz zur stimulierten Emission aus dem S₁-Zustand auch mit der strahlungslosen Desaktivierung konkurriert. Wie in Kap. 5.3.2 ausgeführt, ist der Anteil strahlungsloser Desaktivierung bei starren Molekülen geringer als bei Molekülen, die durch intramolekulare Beweglichkeit einen erhöhten Anteil strahlungsloser Desaktivierung aufweisen, durch die die Photoreaktion zurückgedrängt wird.

Die Verbindungen der beiden Oxazolklassen zeigen völlig unterschiedliche Photostabilitäten. Während die linear verknüpften Oligophenylene-Oxazole die geringsten Lebensdauern der hier gemessenen Farbstoffe besitzen, sind die anellierte Benzo-bis-Oxazole so stabil wie die stabilsten p-Quaterphenyle. Wassermann und Floyd (1966) zeigten, daß Oxazole empfindlich gegenüber Photooxidation sind. Durch Angriff von ¹O₂ kommt es zur Spaltung der 4,5-Doppelbindung :



Im Falle der Benzo-bis-Oxazole ist diese Doppelbindung Bestandteil eines aromatischen Systems und die Oxidation wird wahrscheinlich nicht so verlaufen können.

Wegen der geringen eingesetzten Mengen wurden keine Versuche unternommen, die Photolyseprodukte der Laserfarbstoffe zu analysieren. Aus den Absorptionsspektren einer gebrauchten Farbstofflösung lassen sich aber einige zusätzliche Informationen gewinnen. Abb. 21 zeigt die langwelligste Singlett-Absorptionsbande der p-Quaterphenylverbindung 14 in Ethanol bei einer frischen Lösung und jeweils nach Bestrahlung mit einer Pumpenergie von insgesamt 131 J, 286 J, 441 J und 602 J. Wie bei den anderen untersuchten p-Quaterphenylen stellt man eine Abnahme des Absorptionskoeffizienten im

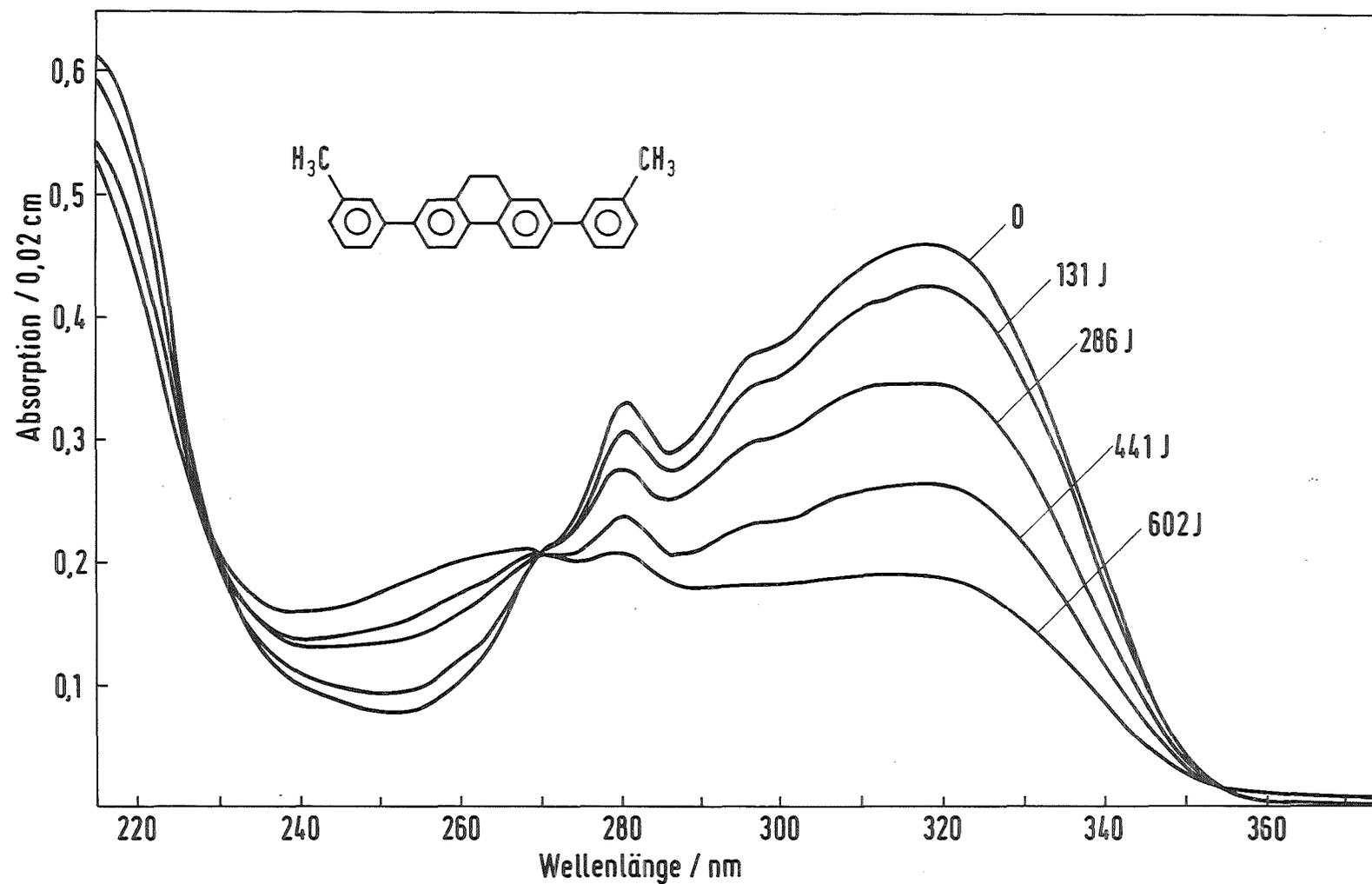


Abb. 21 Singlett-Absorptionsspektren der p-Quaterphenylverbindung 14 in Ethanol nach unterschiedlichen Betriebszeiten der Farbstofflösung im Farbstofflaser. Wegen der hohen Konzentration der Lösung ($c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l) wurde die Extinktion bei einer Schichtdicke von 0,02 cm gemessen.

Absorptionsmaximum fest. Kurzwellig und auch langwellig davon gibt es eine Extinktionszunahme, die als eine für das Auge sichtbare gelbliche Verfärbung auftritt. Im Spektrum sind drei isosbestische Punkte zu erkennen, was bedeutet, daß bei der Photozersetzung des Farbstoffmoleküls nur ein Produktmolekül gebildet wird. Denkbar wäre z.B. eine Photooxidation der Methylgruppen, wodurch eine Ketogruppe gebildet würde, die sich durch längerwellige Absorption bemerkbar macht. Winters et al. (1974) analysierten die Photoprodukte eines 7-Diethylamino-4-methylcoumarins nach der Verwendung im blitzlampengepumpten Farbstofflaser. Sie fanden Photoprodukte mit partiell und vollständig oxidierter Methylgruppe, wobei nur das Endprodukt dieser Oxidation, nämlich 7-Diethylamino-4-carboxycoumarin, eine Erhöhung der Laserschwelle bewirkte, die anderen Produkte den Laserprozeß nicht störten. Schimitschek et al. (1973) ersetzten die oxidationsempfindliche Methylgruppe durch eine Trifluormethyl-Gruppe und erhielten so einen stabileren Laserfarbstoff. Bei Messungen an Methyl- und Trifluormethyl-substituierten p-Terphenylen als KrF-Excimerlasergepumpten Laserfarbstoffen stellte Brackmann (1980) allerdings fest, daß Zusammenhänge nur zwischen Stabilität und dem Ort des Substituenten gegeben sind. Trifluormethyl- und Methyl-substituierte Verbindungen verhielten sich aber nicht unterschiedlich bezüglich ihrer Photostabilität. Es scheint also unmöglich zu sein, allgemeingültige Mechanismen für den Photoabbau verschiedener Farbstoff-Lösungsmittel Kombinationen anzunehmen.

Extinktionszunahme im kurzwelligen Spektralbereich beobachteten auch Beer und Weber (1972) und Antonov und Hohla (1983 a,b). Die letztgenannten Autoren stellten einen Zusammenhang mit dem Nachlassen der Laserintensität bei den verschiedensten Laserfarbstoffen fest. Betrachtet man das Absorptionsspektrum einer gebrauchten Farbstofflösung, so stellt man aus der Abnahme der Extinktion im Absorptionsmaximum fest, daß nur ein kleiner Bruchteil der Moleküle wirklich zerstört ist, während die Energie des Farbstofflasers schon auf die Hälfte des Anfangswertes zurückgegangen ist (s. Tab. 7, 11 und 15). Es muß also noch ein anderer Prozeß als nur das Verschwinden von laseraktiven Molekülen für das Abfallen der Laseremission verantwortlich sein.

Dorko et al. (1982) stellten ein theoretisches Modell zur Berechnung des Abfallens der Farbstofflaserintensität auf und verglichen dieses Modell

mit experimentellen Ergebnissen für blitzlampengepumpte Lösungen eines Xanthenfarbstoffs. Die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ergibt demnach die Annahme, daß Absorption der Farbstofflaserstrahlung durch Photolyseprodukte zum Nachlassen der Laserintensität führt. Absorption der Photoprodukte bei der Pumpwellenlänge macht nur einen kleinen Effekt. Das bloße Verschwinden von Farbstoffmolekülen durch die Photozeretzung bleibt dagegen ohne Auswirkung bei dem untersuchten Farbstoff. Ebenfalls mit einem theoretischen Modell (für transversal lasergepumpte Farbstofflaser) kommt Hammond (1977) zu der Aussage, daß die Abnahme der Laserenergie aufgrund von Photozeretzung umso geringer ist, je größer der Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission und je größer die Pumpintensität ist, weil unter diesen Bedingungen die Verstärkung des Lasers gesättigt ist und ein leichtes Absinken der Farbstoffkonzentration sich praktisch nicht auswirkt. Die Abnahme der Laseremission sei konzentrationsunabhängig und werde stark vom Absorptionsquerschnitt der Photoprodukte und von der wirklichen Photostabilität der Farbstoffe beeinflusst.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen konnte keine Korrelation zwischen dem Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission bzw. dem differentiellen Quantenwirkungsgrad und der Halbwertslebensdauer der Farbstoffe gefunden werden. Allein das Verschwinden von laseraktiven Molekülen kann aber nicht für die Abnahme der Farbstofflaserenergie verantwortlich sein, sonst müßte die Farbstoffkonzentration nach dem einfachsten Modell auf die Hälfte gesunken sein, wenn die Laserenergie auf die Hälfte des Anfangswerts gefallen ist. Nimmt man die Extinktion im Absorptionsmaximum als Maß für die Farbstoffkonzentration (nur möglich, wenn die Absorption des Photoprodukts bei dieser Wellenlänge verschwindend klein ist), so stellt man eine wesentlich geringere Absorptions- bzw. Konzentrationsabnahme fest, wenn die Laserenergie schon auf die Hälfte des Anfangswerts abgesunken ist (s. Tab. 7, 11 und 15). Trägt man die Halbwertslebensdauer der p-Quaterphenyle (ausgedrückt in Photonen pro Molekül) gegen die entsprechende relative Extinktionsabnahme (s. Tab. 11) auf, so erhält man nicht die nach der einfachsten Theorie erwartete senkrechte Gerade durch den Absorptionsabnahmewert 50 % (s. Abb. 22). Man erkennt, daß stabilere Farbstofflösungen eine stärkere Absorptionsabnahme, d. h. eine größere Abnahme der Farbstoffkonzentration mitmachen können, bis dabei die Farbstofflaserenergie genauso stark absinkt, wie bei den weniger stabilen Lö-

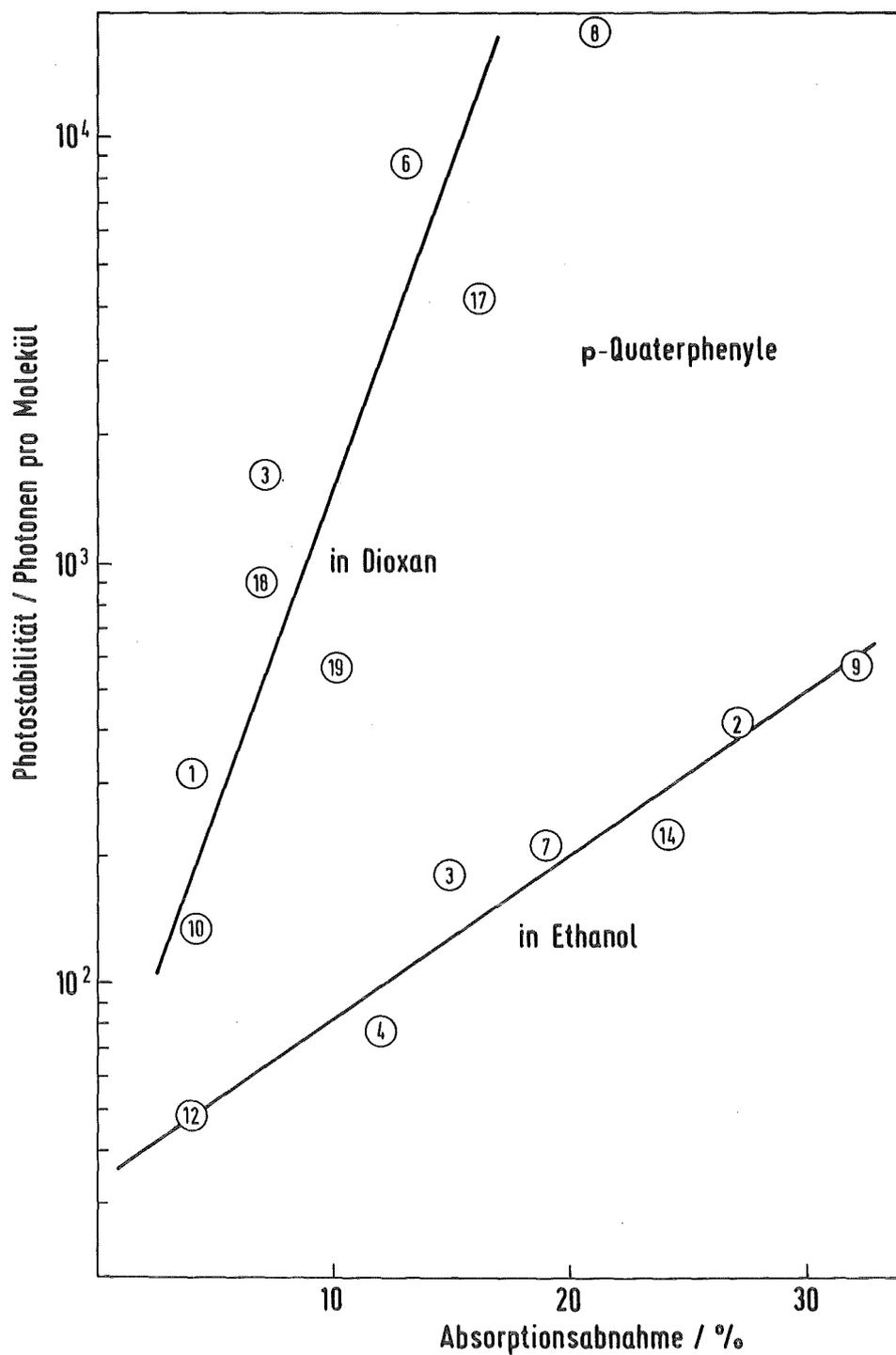


Abb. 22 Abhängigkeit der Photostabilität (Halbwerts-Lebensdauer) der p-Quaterphenyle von der relativen Extinktionsabnahme der Farbstofflösungen (jeweils ermittelt nach Abfallen der Farbstofflaserenergie auf die Hälfte des Anfangswerts)

sungen. Der Schluß liegt nahe, daß die "stabileren" Lösungen nicht nur dadurch stabiler sind, daß die Photozersetzung hier nicht so rasch verläuft, sondern weil zusätzliche Verlustprozesse in Verbindung mit den Photolyseprodukten hier keine so große Rolle spielen. Je flacher die Geraden in Abb. 22 verlaufen, desto wichtiger sind andere Verlustprozesse wie Absorption der Photoprodukte bei der Pump- oder Farbstofflaserwellenlänge gegenüber der eigentlichen Photozersetzung der Laserfarbstoffe.

Dies erschwert erheblich die Möglichkeiten zur Voraussage von (Photo-)Stabilitäten bestimmter Farbstofflösungen. Auch bei einem Farbstoff, dessen Reaktionsquantenausbeute für Photozersetzung nur sehr klein ist, kann seine Lösung im Farbstofflaser eine sehr begrenzte Lebensdauer haben, wenn die wenigen gebildeten Photoprodukte große molare Absorptionskoeffizienten bei der Pump- oder Laserwellenlänge besitzen. Das Pumplicht oder das Farbstofflaserlicht wird dann dennoch so geschwächt, daß die Laserschwelle nicht mehr überschritten werden kann. Wollte man also (Photo-)Stabilitäten vorausbestimmen, so müßte man nicht nur die Kinetik, sondern auch den Reaktionsmechanismus und die Photoprodukte kennen. Schließlich müßten auch die Absorptionsspektren der Produkte bekannt sein. Dazu ist noch zu beachten, daß sich die Verluste durch Photoproduktabsorption je nach Pumplaserwellenlänge und Pumpanordnung (transversal oder longitudinal) unterschiedlich stark auswirken. Da diese Abschätzung mit erheblichem Aufwand und einer großen Ungenauigkeit verbunden ist, wird man sich darauf beschränken müssen, bei der Synthese photostabiler Laserfarbstoffe Schwachstellen im Molekül zu vermeiden, so z.B. Methoxy-Gruppen oder nicht an Aromaten anelierte Oxazol-Gruppen.

5.6 Optimierung von Laserfarbstoffen

Der optimale Laserfarbstoff besitzt zugleich einen hohen differentiellen Quantenwirkungsgrad, einen breiten Abstimmbereich und eine große Photostabilität. Aus den vorangegangenen Kapiteln ist ersichtlich, daß Änderungen an der Molekülstruktur, die zu einer Verbesserung der einen Eigenschaft

führen, eine andere Eigenschaft dabei verschlechtern können. Beispielsweise führt eine Verlängerung des konjugierten Systems oft zu einer Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute und des molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten, wodurch der Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission ansteigt (s. Kap. 5.3.1). Gleichzeitig tritt aber eine Verschiebung von Absorptions- und Fluoreszenzbande zu längeren Wellenlängen auf (s. Kap. 5.2.2), was nicht im Sinne von UV-Laserfarbstoffen ist. Eine Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute erreicht man auch, indem man das Molekül starrer und flacher macht, dies bewirkt leider gleichzeitig eine stark strukturierte Fluoreszenzbande und damit einen schmaleren Laser-Abstimmbereich (s. Kap. 5.3.2). Außerdem wird die Stokes-Verschiebung zwischen Absorptions- und Fluoreszenzbande verringert, was eine stärkere Reabsorption emittierter Laserphotonen zur Folge hat und so den Abstimmbereich auf der kurzwelligen Seite weiter einschränkt (s. Kap. 5.2.3). Einfügen von Methyl- und Methoxy-Gruppen erhöht zwar die Löslichkeit der Farbstoffe stark, ihre Photostabilität nimmt dadurch aber oft ab, da besonders die Methoxy-Gruppe einen Schwachpunkt des Moleküls darstellt (s. Kap. 5.5).

Um eine Übersicht zu erhalten, welche Farbstoffe zugleich mehrere günstige Lasereigenschaften mit sich bringen, wird in Abb. 23 jeweils der differentielle Quantenwirkungsgrad und die Photostabilität der hier untersuchten Farbstoffe dargestellt, Abb. 24 zeigt den differentiellen Quantenwirkungsgrad zusammen mit dem Abstimmbereich all dieser Farbstoffe, die laseraktiv sind. Die Strukturen der den Nummern entsprechenden optischen Aufheller (Rechtecke), p-Quaterphenyle (Kreise) und Oxazolverbindungen (Dreiecke) sind in Tab. 1, 2 und 3 zusammengestellt.

Wie bereits erwähnt (s. Kap. 5.5) sind der differentielle Quantenwirkungsgrad und die Photostabilität eines Farbstoffs nicht voneinander abhängig. In dem nichtschraffierten Bereich von Abb. 23 liegen mäßig effiziente und nicht besonders photostabile Laserfarbstoffe, die man höchstens verwenden wird, wenn bei den von ihnen überdeckten Wellenlängen keine anderen Farbstoffe zur Verfügung stehen. Die im oben links schraffierten Feld eingezeichneten Laserfarbstoffe sind für Experimente, bei denen es auf hohe Laserenergien ankommt, Langzeitstabilität aber nicht besonders wichtig ist, gut zu verwenden. Umgekehrt gilt für die Farbstoffe im unteren rechten Be-

reich, daß sie hauptsächlich für Langzeitversuche mit weniger hohen Laserenergien in Frage kommen. Zu den vier Farbstoffen mit hohem differentiellen Quantenwirkungsgrad und großer Photostabilität (doppelt schraffierter Bereich oben rechts) gehören die Sauerstoff-überbrückten p-Quaterphenyle 6 und 17, ein in sterisch ungehinderter Position Methyl-substituiertes p-Quaterphenyl (8) und die langwelligere Benzo-bis-Oxazolverbindung Ib. Diese vier Laserfarbstoffe zeigen leider nur einen mittelbreiten Abstimmbereich, wie aus Abb. 24 hervorgeht.

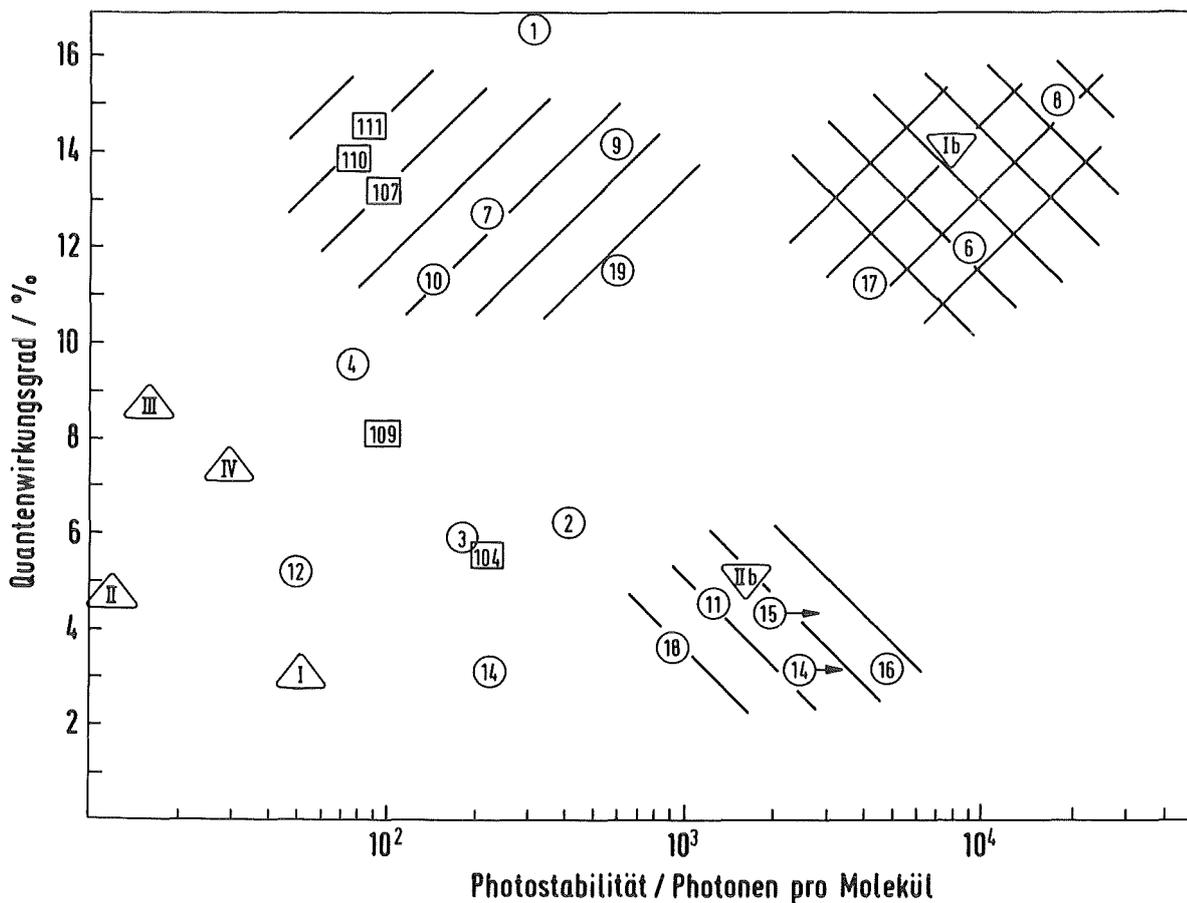


Abb. 23 Überblick über Photostabilität (Halbwerts-Lebensdauer) und differentiellen Quantenwirkungsgrad aller hier untersuchten Farbstoffe, die Laseremission zeigen (schraffierte Bereiche siehe Text)

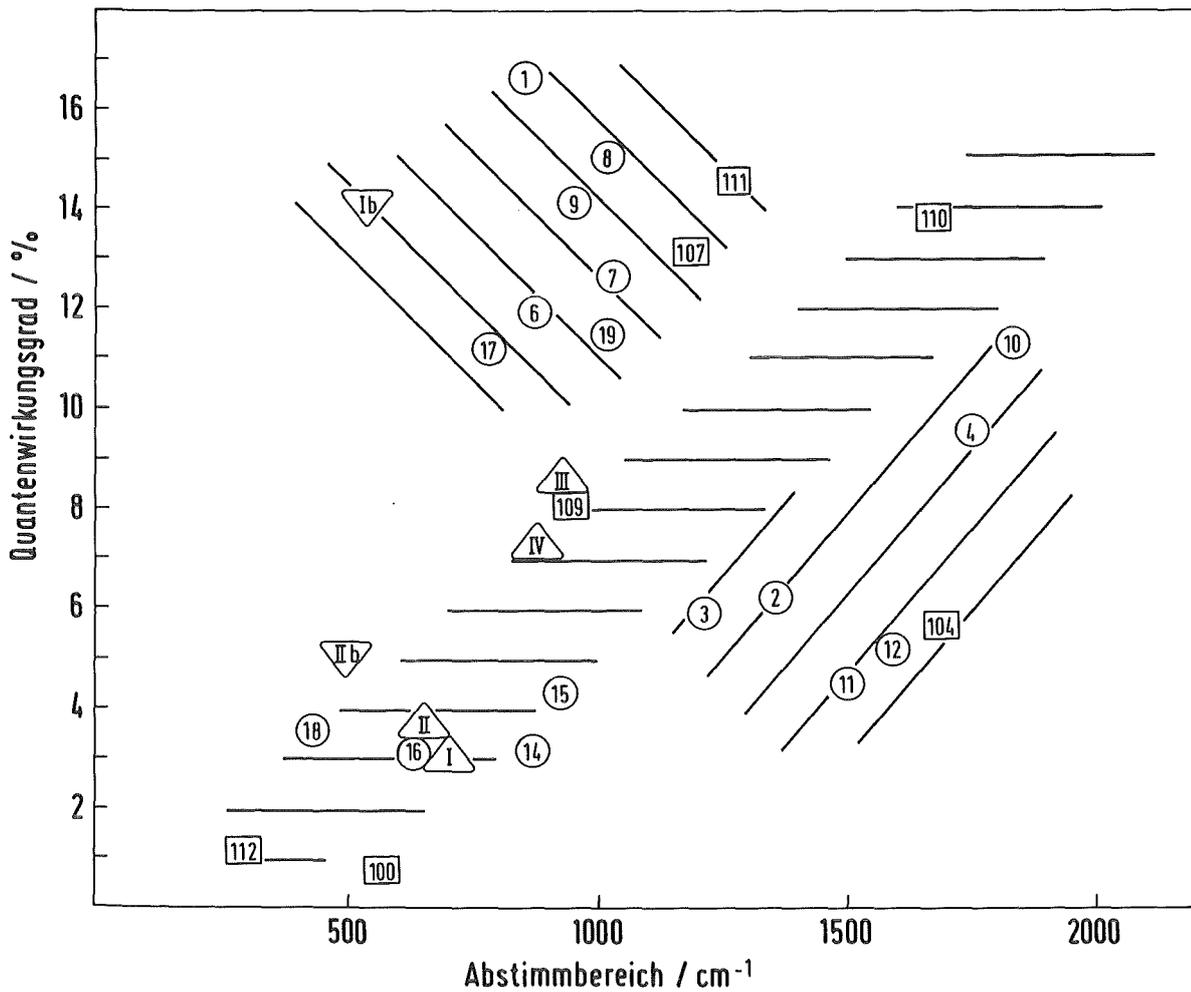


Abb. 24 Überblick über Abstimmbereich und differentiellen Quantenwirkungsgrad aller hier untersuchten Farbstoffe, die Laseremission zeigen (schraffierte Bereiche siehe Text)

Die in Abb. 24 dargestellten Lasereigenschaften differentieller Quantenwirkungsgrad und Abstimmbereich sind nicht ganz voneinander unabhängig. Farbstoffe mit hohem Wirkungsgrad haben oft auch einen breiten Abstimmbereich. Auch wenn der Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission zu den Rändern der Abstimmkurve hin abfällt, ist er bei effizienten Farbstoffen dort noch hoch genug, um die externen Verluste im Resonator zu kompensieren. Bei Laserfarbstoffen mit nur geringem Wirkungsgrad im Maximum der Abstimmkurve kann beim Abfallen des Wirkungsquerschnitts für stimulierte

Emission an den Flanken der Abstimmkurve die Laserschwelle nicht mehr überschritten werden, und es resultiert ein schmaler Abstimmbereich bei einem solchen Farbstoff. Dieses Verhalten gibt die schraffierte Diagonale in Abb. 24 wieder. Zwei Gruppen von Farbstoffen folgen diesem "normalen" Verhalten nicht. Der schraffierte Bereich unterhalb der Diagonalen kennzeichnet Verbindungen, die einen breiten Abstimmbereich haben, obwohl ihr differentieller Quantenwirkungsgrad nicht besonders groß ist. Bei diesen Farbstoffen handelt es sich um p-Quaterphenyle, die breite und unstrukturierte Fluoreszenzbanden besitzen, was auf sterische Hinderungen (Nr. 2, 3 und 11) oder Substitution mit Methoxy-Gruppen (Nr. 4, 10 und 12) zurückzuführen ist.

Die andere Gruppe von Laserfarbstoffen (schraffierter Bereich oberhalb der Diagonalen, Abb. 24) zeigt nur einen schmalen Abstimmbereich, obwohl ihr differentieller Quantenwirkungsgrad im Lasermaximum groß ist. Ihre Fluoreszenzspektren sind so stark strukturiert, daß kurzwellig und langwellig vom Fluoreszenzmaximum der Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission steil abfällt und daher Laseremission nur in einem schmalen Bereich um das Fluoreszenzmaximum möglich ist. Hierzu zählen z.B. die besonders flachen und starren ringüberbrückten p-Quaterphenyle 1, 6, 7 und 17, aber auch die in sterisch ungestörter Position substituierten p-Quaterphenyle 8, 9 und 19 und das ebenfalls sehr planare Benzo-bis-Oxazol Ib.

Abb. 25 vereinigt die drei wichtigen Eigenschaften von Laserfarbstoffen in einer gemeinsamen Darstellung. Sie macht deutlich, daß viele Farbstoffe zwar bei jeweils zwei dieser Eigenschaften gute Werte erreichen und dadurch für spezielle Anwendungen gut geeignet sind; Universalfarbstoffe, die in allen drei Parametern beste Ergebnisse zeigen, sind aber schwer zu finden. Durch geeignete Substitution könnte der Mangel des schmalen Abstimmbereichs bei den sonst hervorragenden Laserfarbstoffen 6, 17 und Ib behoben werden. Als Substituenten kommen Methyl- oder tert.-Butyl-Gruppen in Betracht, was gleichzeitig auch die Löslichkeit dieser Verbindungen positiv beeinflußt. Methoxy-Gruppen können wegen ihrer mangelnden Photostabilität nicht verwendet werden.

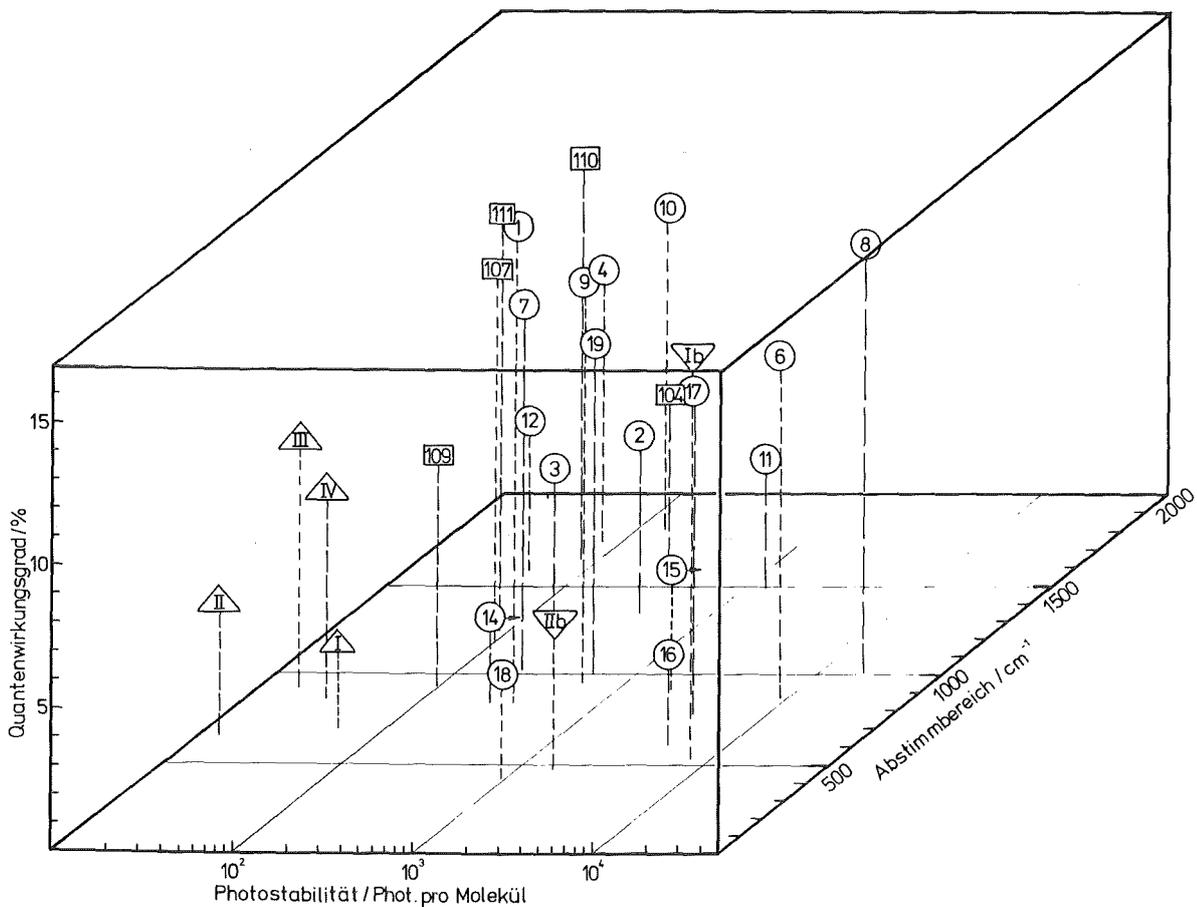


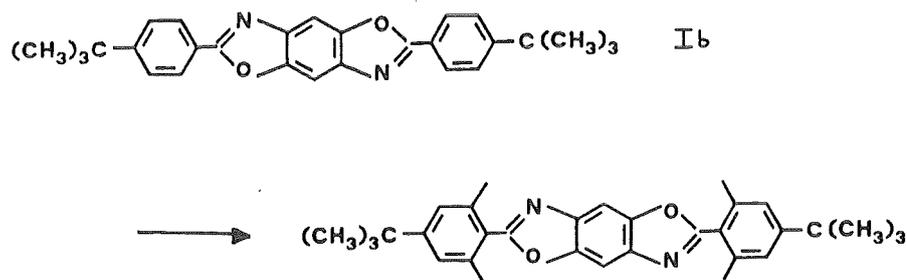
Abb. 25 Zusammenfassende Darstellung der drei entscheidenden Lasereigenschaften Photostabilität (Halbwertslebensdauer), Abstimmbereich und differentieller Quantenwirkungsgrad aller hier untersuchten Farbstoffe, die Laseremission zeigen

Verbesserte Laserfarbstoffe ausgehend von den p-Quaterphenylverbindungen 6 und 17 könnten z.B. folgende Strukturen besitzen :





Die Benzo-bis-Oxazolverbindung Ib könnte in der folgenden Weise modifiziert werden :



Durch die neu hinzugefügten Substituenten wird die Planarität der Moleküle herabgesetzt, wodurch ein breiterer Abstimmbereich ohne wesentliche Beeinflussung des Wirkungsgrades und der Photostabilität resultieren sollte. Zugleich wird eine hypsochrome Verschiebung von Absorption und Emission durch die eingeführte sterische Hinderung erfolgen, was ganz im Sinne der Zielsetzung, neue photostabile UV-Laserfarbstoffe zu konzipieren, ist.

6 Zusammenfassung

1. Die photophysikalischen Eigenschaften (Absorptions- und Fluoreszenzspektren, Fluoreszenzquantenausbeute und -abklingzeit, Triplett-Absorptionsspektren) von optischen Aufhellern, substituierten und ringüberbrückten p-Quaterphenylverbindungen und Oxazolverbindungen wurden in Ethanol bzw. Dioxan gemessen.
2. Anhand der photophysikalischen Daten wurde eine Selektion der als potentielle UV-Laserfarbstoffe in Frage kommenden Substanzen getroffen und deren Lasereigenschaften (Abstimmbereich, Quantenwirkungsgrad und photochemische Stabilität) in Ethanol bzw. Dioxan mit einem XeCl-Excimerlaser als Pumplichtquelle gemessen und auf einen Vergleichslaserfarbstoff ("Stilben 3") bezogen.
3. Während bei den optischen Aufhellern keine der untersuchten Verbindungen einen höheren Quantenwirkungsgrad als der Vergleichslaserfarbstoff aufwies, wurde bei zwei optischen Aufhellern eine doppelt so große photochemische Stabilität gefunden.
4. Die substituierten und ringüberbrückten p-Quaterphenyle mit $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ und $-\text{O}-$ Überbrückung zwischen den Arylbindungen in ortho-Stellung erwiesen sich als sehr gute Laserfarbstoffe mit Abstimmbereichen zwischen 365 und 385 nm, bis 17 % hohen Quantenwirkungsgraden und zum Teil außergewöhnlicher photochemischer Stabilität.
5. Besonders photostabile UV-Laserfarbstoffe, jedoch mit Quantenwirkungsgraden von nur 3 bis 4 % sind die einfach und doppelt $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ringüberbrückten p-Quaterphenyle, die in Dioxan in endlichen Meßzeiten nur einem äußerst geringen photochemischen Abbau unterliegen.
6. Aus der Klasse der Oxazolverbindungen sind nur die Benzo-bis-Oxazole gute, photostabile Laserfarbstoffe mit Quantenwirkungsgraden von 14 bzw. 5 %. Bei den untersuchten p-Oligophenyl-Oxazolen nimmt zwar der Quantenwirkungsgrad mit der Zahl der zwischen den Oxazolgruppen eingefügten Phenylgruppen von 3 auf 8,6 % zu, die photochemische Stabilität

ist jedoch erheblich geringer als die des Vergleichslaserfarbstoffs "Stilben 3".

7. Anhand der Lasereigenschaften von 17 substituierten und ringüberbrückten p-Quaterphenylen konnte gezeigt werden, daß eine lineare Beziehung zwischen dem differentiellen Quantenwirkungsgrad und dem Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission besteht. Da diese Größe im wesentlichen durch den Quotienten aus Fluoreszenzquantenausbeute und Fluoreszenzabklingzeit gegeben ist, kann Laseraktivität eines potentiellen Laserfarbstoffs anhand seiner photophysikalischen Eigenschaften vorausgesagt werden. Der Quantenwirkungsgrad eines Laserfarbstoffs wird umso größer, je größer die Fluoreszenzquantenausbeute und je kleiner die Fluoreszenzabklingzeit wird. Die Fluoreszenzquantenausbeute kann durch Erhöhung der Starrheit des Molekülgerüsts gesteigert werden, wie anhand der -O- und -CH₂- überbrückten p-Quaterphenyle gezeigt werden konnte. Die Fluoreszenzabklingzeit wird kürzer, wenn die Längsausdehnung des konjugierten Systems zunimmt, was das Beispiel der Oligophenylene-Oxazole bewiesen hat.

8. Die spektrale Lage und Breite des Laser-Abstimmbereichs wird von der spektralen Lage und von der Form der Fluoreszenzbande, sowie von Singlett- und Triplett-Absorptionsbanden, die im gleichen Spektralbereich wie die Fluoreszenz auftreten, bestimmt. Die spektrale Lage der Fluoreszenz hängt von der Längsausdehnung des konjugierten Systems und von der Planarität des Chromophors ab. Bei sehr flachen, starren Molekülen wie den ringüberbrückten p-Quaterphenylen sind die Fluoreszenzbanden schmal und stark strukturiert, was einen schmalen Laser-Abstimmbereich zur Folge hat. Außerdem ist die Stokes-Verschiebung bei solchen Verbindungen gering, sodaß Reabsorption von emittierten Photonen im kurzwelligen Bereich der Fluoreszenzbande den Laser-Abstimmbereich hier einschränkt. Bei Molekülen, die wegen sterischer Hinderung keine planare Lage einnehmen können, ist die Fluoreszenzbande breit und unstrukturiert. Der Laserabstimmbereich ist entsprechend breiter als bei flachen Molekülen. Triplett-Absorption im Spektralbereich der Fluoreszenz führt bei den Benzo-bis-Oxazolen zu einer Einschränkung des Laser-Abstimmbereichs auf der langwelligen Seite der Fluoreszenzbande.

9. Zwischen der photochemischen Stabilität eines Laserfarbstoffs und seiner Molekülstruktur können außer allgemeinen Regeln keine Gesetzmäßigkeiten abgeleitet werden. Bei den p-Quaterphenylen bewirkt die Substitution mit einer Methoxy-Gruppe eine erhebliche Schwächung gegenüber einer Methyl- oder tert.-Butyl-Gruppe. Bei den ringüberbrückten p-Quaterphenylen steigt die photochemische Stabilität in der Reihenfolge von $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$ zu $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ Brücken erheblich an. Die photochemische Stabilität ist außerdem vom Lösungsmittel abhängig. So steigt sie beim Übergang von Ethanol nach Dioxan um etwa einen Faktor zehn. Die Lebensdauer einer Farbstofflösung wird weniger von der wirklichen photochemischen Stabilität der Laserfarbstoffe eingeschränkt als vielmehr durch die von Photolyseprodukten verursachte Absorption der Pumpstrahlung oder der Farbstofflaserstrahlung.

7 Literaturverzeichnis

- G.A.Abakumov, B.I.Polyakov, A.P.Simonov, L.S.Tchuiko, V.T.Yaroslavtzev :
Appl.Phys.B 27, 57 (1982)
- V.S.Antonov, K.L.Hohla : Appl.Phys.B 30, 109 (1983 a)
- V.S.Antonov, K.L.Hohla : Appl.Phys.B 32, 9 (1983 b)
- V.S.Antonov, K.L.Hohla, R.Vehrenkamp, D.Basting, H.Gerhardt : Vorabdruck,
Fa.Lambda-Physik (1982)
- D.Basting, F.P.Schäfer, B.Steyer : Appl.Phys. 3, 81 (1974)
- O.K.Bazyl, V.V.Gruzinskii, V.I.Danilova, T.N.Kopylova, G.V.Maier : Opt.
Spektrosc.(USSR) 48, 147 (1980)
- D.Bebelaar : Chem.Phys. 3, 205 (1973)
- D.Beer, J.Weber : Opt.Comm. 5, 307 (1972)
- I.B.Berlman : J.Phys.Chem. 74, 3085 (1970 a)
- I.B.Berlman : J.Chem.Phys. 52, 5616 (1970 b)
- I.B.Berlman : Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules
(2.Aufl., Academic Press, New York, London, 1971)
- I.B.Berlman, H.O.Wirth, O.J.Steingraber : J.Phys.Chem. 75, 318 (1971)
- T.Binkert, H.P.Tschanz, P.E.Zinsli : J.Luminesc. 5, 187 (1972)
- J.B.Birks : Photophysics of Aromatic Molecules (Wiley Interscience, London
1970)
- J.B.Birks, I.H.Munroe : Progr.React.Kinet. 4, 239 (1967)
- L.M.Bolotko, V.V.Gruzinskii, V.I.Danilova, T.N.Kopylova : Opt.Spectrosc.
(USSR) 52, 379 (1982)
- F.Bos : Appl.Opt. 20, 3553 (1981)
- U.Brackmann : Dissertation, Göttingen, 1980.
- H.Bücher, W.Chow : Appl.Phys. 13, 267 (1977)
- G.Calzaferrri, H.Gugger, S.Leutwyler : Helv.Chim.Acta 59, 1969 (1976)
- P.Cassard, R.S.Taylor, P.B.Corkum, A.J.Alcock : Opt.Comm. 38, 131
(1981 a)
- P.Cassard, P.B.Corkum, A.J.Alcock : Appl.Phys. 25, 17 (1981 b)
- A.K.Chibisov : High Energy Chemistry 10, 1 (1976)
- J.N.Demas, A.W.Adamson : J.Phys.Chem. 75, 2463 (1971)
- J.N.Demas, G.A.Crosby : J.Phys.Chem. 75, 991 (1971)
- T.F.Deutsch, M.Bass : IEEE J.Quant.Electron. QE-5, 260 (1969)
- A.Dienes : Appl.Phys. 7, 135 (1975)

- E.A.Dorko, A.J.Briding, S.Johnson, Jr. : J.Photochem. 18, 251 (1982)
- K.H.Drexhage : Laser Focus 3, 35 (1973)
- G.Dujardin, P.Flamant : Opt.Comm. 24, 243 (1978)
- F.B.Dunning, R.F.Stebbins : Opt.Comm. 11, 112 (1974)
- A.N.Fletcher, R.H.Knipe, M.E.Pietrak : Appl.Phys. B 27, 93 (1982)
- F.Fratev : Z.Naturforsch. 30a, 1691 (1975)
- J.P.Fuassier, D.J.Lougnot, F.Wieder, J.Faure : J.Photochem. 7, 17 (1977)
- H.W.Furumoto, H.L.Ceccon : IEEE J.Quant.Electron. QE-6, 262 (1970)
- U.Ganiel, A.Hardy, G.Neumann, D.Treves : IEEE J.Quant.Electron. QE-11, 881 (1975)
- M.H.Gassmann, H.Weber : Optoelectronics 3, 177 (1971)
- G.Gauglitz, A.Lorch, D.Oelkrug : Z.Naturforsch. 37a, 219 (1982)
- B.Gelernt, A.Findeisen, A.Stein, J.A.Pode : J.Chem.Soc.Farad.Trans.II 70, 939 (1973)
- B.Godard, O.de Witte : Opt.Comm. 19, 325 (1976)
- V.V.Gruzinskii, V.I.Danilova, T.N.Kopylova, V.G.Maier, V.K.Shalev : Sov.J. Quant.Electron. 11, 1029 (1981)
- D.M.Guthals, J.W.Nibler : Opt.Comm. 29, 322 (1979)
- P.R.Hammond : Appl.Phys. 14, 199 (1977)
- T.W.Hänsch : Appl.Opt. 11, 895 (1972)
- G.Heinrich : Dissertation, Karlsruhe, 1972.
- J.Heinze, H.Baumgärtel : Chem.Ber. 103, 1572 (1970)
- W.G.Herkstroeter in : Techn.Chem. 1 (A.Weissberger, B.W.Rossiter, Hrsg.) Phys.Methods Chem. Teil 3b, 521 (Wiley-Interscience, New York, 1972)
- W.Heudorfer, G.Marowsky, F.K.Tittel : Z.Naturforsch. 33a, 1062 (1978)
- K.L.Hohla : Laser Focus 6, 67 (1982)
- V.V.Itagi, B.H.Pawas, S.Itagi : Ind.J.Phys. 54B, 69 (1980)
- A.Jablonski : Nature 131, 839 (1933)
- T.N.Kopylova, V.V.Gruzinskii, V.I.Danilova, V.F.Tarasenko, A.J.Fedorov, K.M.Degtyarenko, E.M.Vernigor : Zhur.Prikl.Spektrosk. 30, 803 (1979)
- V.E.Korobov, A.K.Chibisov : Russ.Chem.Rev. 52, 27 (1983)
- J.Kuhl, H.Telle, R.Schieder, U.Brinkmann : Opt.Comm. 24, 251 (1978)
- H.Labhart, W.Heinzelmann in : Organic Molecular Photophysics (J.B.Birks, Hrsg., Wiley & Sons, London, New York, Toronto, Sidney, 1973)
- J.Langelaar: Appl.Phys. 6, 61 (1975)
- S.Lavi, L.A.Levin, J.Liran, E.Miron : Appl.Opt. 18, 525 (1979)
- B.Liphardt, B.Liphardt, W.Lüttke : Opt.Comm. 38, 207 (1981)

- B.Liphardt, B.Liphardt, W.Lüttke : Chem.Ber. 115, 2997 (1982)
B.Liphardt, B.Liphardt, W.Lüttke : Opt.Comm. 48, 129 (1983)
B.Liphardt, W.Lüttke : Liebigs Ann.Chem. 1118 (1981)
D.J.Loungnot, S.Lepaja, J.P.Fuassier : J.Chim.Phys. 79, 617 (1972)
D.Madge, S.T.Gaffney, B.F.Campbell : IEEE J.Quant.Electron. QE-17, 489
(1981)
M.Maeda, J.Miyazoe : Jap.J.Appl.Phys. 13, 827 (1974)
W.Majewski, J.Krasinski : Opt.Comm. 18, 255 (1976)
G.Marowsky : Optica Acta 23, 855 (1976)
G.Marowsky, H.Schomburg : J.Photochem. 14, 1 (1980)
T.J.McKee, D.J.James : Can.J.Phys. 57, 1432 (1979)
T.J.McKee, J.Lobin, W.A.Young : Appl.Opt. 21, 725 (1982)
S.R.Meech, D.Phillips : J.Photochem. 23, 193 (1983)
W.H.Melhuish : J.Phys.Chem. 65, 229 (1961)
J.A.Myer, I.Itzkan, E.Kierstead : Nature 225, 544 (1970)
D.N.Nikogosyan, D.A.Angelov : Chem.Phys.Lett. 77, 208 (1981)
R.G.W.Norrish, G.Porter : Nature 164, 658 (1949)
J.Olmsted III : J.Phys.Chem. 83, 2581 (1979)
C.A.Parker : Photoluminescence of Solutions (Elsevier, Amsterdam, London,
New York, 1968)
C.A.Parker, W.T.Rees : Analyst 85, 587 (1960)
R.L.Paugh in : Lasers in Physical Chemistry and Biophysics (J.Joussot-
Dubien, Hrsg., Amsterdam, Oxford, New York, Elsevier, 1975)
T.G.Pavlopoulos : IEEE J.Quant.Electron. QE-9, 510 (1973)
T.G.Pavlopoulos, P.R.Hammond : J.Am.Chem.Soc. 96, 6568 (1974)
O.G.Peterson, J.P.Webb, W.C.McColgin, J.H.Eberly : J.Appl.Phys. 42, 1917
(1971)
V.G.Plotnikov, B.A.Dolgikh : Opt.Spectrosc.(USSR) 43, 522 (1977)
K.Razi Naqvi, J.Donatsch, U.P.Wild : Chem.Phys.Lett. 34, 285 (1975)
A.Reiser, L.J.Leyshon, D.Saunders, M.V.Mijovic, A.Bright, J.Bogie : J.Am.
Chem.Soc. 94, 2414 (1972)
G.A.Reynolds, K.H.Drexhage : Opt.Comm. 13, 222 (1975)
C.Rulliere, M.M.Denariez-Roberge : Can.J.Phys. 51, 418 (1973)
C.Rulliere, J.Joussot-Dubien : Opt.Comm. 24, 38 (1978)
C.Rulliere, J.Joussot-Dubien : Rev.Phys.Appl. 14, 303 (1979)
C.Rulliere, J.Joussot-Dubien, J.Bellocq, A.T.Balaban : J.Chim.Phys. 75, 40
(1978)

- C.Rulliere, J.P.Morand, O.de Witte : Opt.Comm. 20, 339 (1977)
- C.Rulliere, J.C.Rayez, M.M.Denariez-Roberge, J.Joussot-Dubien in :
Lasers in Physical Chemistry and Biophysics (J.Joussot-Dubien, Hrsg.,
Amsterdam, Oxford, New York, Elsevier, 1975)
- E.Sahar, D.Treves : Opt.Comm. 21, 20 (1977 a)
- E.Sahar, D.Treves : IEEE J.Quant.Electron. QE-13, 962 (1977 b)
- E.Sahar, D.Treves, I.Wieder : Opt.Comm. 16, 124 (1976)
- E.Sahar, I.Wieder : IEEE J.Quant.Electron. QE-10, 612 (1974)
- M.Sanchez Gomez, J.M.Guerra Perez : Opt.Comm. 40, 144 (1981)
- F.P.Schäfer (Hrsg.) : Dye Lasers, Topics in Applied Physics, Vol. 1
(2.Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1977)
- F.P.Schäfer, W.Schmidt, J.Volze : Appl.Phys.Lett. 9, 306 (1966)
- F.P.Schäfer, F.G.Zhang, J.Jethwa : Appl.Phys.B 28, 37 (1982)
- E.J.Schimitschek, J.A.Trias, M.Taylor, J.E.Celto : IEEE J.Quant.Electron.
QE-9, 781 (1973)
- P.Schneiders, H.Baumgärtel, J.Heinze : Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 76, 556
(1972)
- S.Schoof : Dissertation, Karlsruhe, 1973.
- C.V.Shank : Rev.Mod.Phys. 47, 649 (1975)
- P.P.Sorokin, J.R.Lankard : IBM Res.Develop. 10, 162 (1966)
- P.P.Sorokin, J.R.Lankard, V.L.Moruzzi, E.C.Hammond : J.Chem.Phys. 48, 4726
(1968)
- S.Speiser, A.Bromberg : Chem.Phys. 9, 191 (1975)
- S.Speiser, R.van de Werf, J.Kommandeur : Chem.Phys. 1, 297 (1973)
- H.A.Staab : Einführung in die theoretische organische Chemie (Verlag
Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1959)
- E.A.Stappaerts : Appl.Opt. 16, 3079 (1977)
- S.J.Strickler, R.A.Berg : J.Chem.Phys. 37, 814 (1962)
- H.Telle, U.Brinkmann, R.Raue : Opt.Comm. 24, 33 und 248 (1978)
- H.Telle, W.Hüffer, D.Basting : Opt.Comm. 38, 403 (1981)
- O.Teschke, A.Dienes, J.R.Whinnery : IEEE J.Quant.Electron. QE-12, 383
(1976)
- V.I.Tomin, A.J.Alcock, W.J.Sarjeant, K.E.Leopold : Opt.Comm. 26, 396
(1978)
- V.I.Tomin, A.J.Alcock, W.J.Sarjeant, K.E.Leopold : Opt.Comm. 28, 336
(1979)
- R.von Trebra, T.H.Koch : Chem.Phys.Lett. 93, 315 (1982)

- V.A.Tugbaev : Opt.Spectrosc.(USSR) 48, 636 (1981)
- O.Uchino, T.Mizunami, M.Maeda, Y.Miyazoe : Appl.Phys. 19, 35 (1979)
- H.H.Wassermann, M.B.Floyd : Tetrahedron, Suppl. 7, 441 (1966)
- J.Weber : Z.Angew.Phys. 31, 7 (1971)
- J.Weber : Opt.Comm. 7, 420 (1973)
- B.H.Winters, H.I.Mandelberg, W.B.Mohr : Appl.Phys.Lett. 25, 723 (1974)
- H.O.Wirth, K.H.Gönnner, R.Stück, W.Kern : Makromol.Chem. 63, 30 (1963 a)
- H.O.Wirth, K.H.Gönnner, W.Kern : Makromol.Chem. 63, 53 (1963 b)
- H.O.Wirth, G.Waese, W.Kern : Makromol.Chem. 86, 139 (1965)
- W.Zapka, U.Brackmann : Appl.Phys. 20, 283 (1979)
- W.Zapka, D.Cotter, U.Brackmann : Opt.Comm. 36, 79 (1981)
- F.G.Zhang, F.P.Schäfer : Appl.Phys. B 26, 211 (1981)
- L.D.Ziegler, B.S.Hudson : Opt.Comm. 32, 119 (1980)