

Photophysikalische Charakterisierung von Pyrromethenfarbstoffen eingebettet in Festkörpermatrizen aus Acrylpolymeren

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
der Fakultät Physik
der Universität Regensburg

vorgelegt von

Roland Stark

aus Schrobenhausen

Regensburg 2002

Die Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. A. Penzkofer.

Das Promotionsgesuch wurde am 5. August 2002 eingereicht.

Das Kolloquium fand am 14. Oktober 2002 statt.

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. K. Richter

Erster Gutachter: Prof. Dr. A. Penzkofer

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. W. Prettl

Weiterer Prüfer: Prof. Dr. Ch. Back

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | EINFÜHRUNG | 3 |
| 1.1 | Motivation, Problemstellung und Anwendung für den Festkörperfarbstofflaser | 3 |
| 1.2 | Bisherige Material- und Methodenentwicklung | 9 |
| 1.3 | Einführung zu den hier verwendeten Proben | 12 |
| 1.4 | Aufbau der Arbeit | 15 |
| 2 | UNTERSUCHTE PROBEN | 18 |
| 2.1 | Struktur der Pyrromethene | 18 |
| 2.2 | Wirtsmaterialien | 20 |
| 2.3 | Farbstoffdotierte Proben | 24 |
| 3 | GRUNDLAGEN, METHODEN UND EXPERIMENTELLE ANORDNUNGEN | 27 |
| 3.1 | Transmissionsstudien | 27 |
| 3.1.1 | Transmission und Brechungsindex | 27 |
| 3.1.2 | Absorptionswirkungsquerschnitt und Farbstoffkonzentration | 29 |
| 3.2 | Fluoreszenzstudien | 32 |
| 3.2.1 | Fluoreszenzquantenverteilung und Fluoreszenzquantenausbeute | 36 |
| 3.2.2 | Fluoreszenzpolarisation | 39 |
| 3.2.3 | Fluoreszenzlebensdauer | 42 |
| 3.2.4 | Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission | 45 |
| 3.3 | Sättigbare Absorption | 47 |
| 3.3.1 | Einführung | 47 |
| 3.3.2 | Sättigbare Absorption von Rhodamin 6G in Ethanol zur Energiedichtemessung | 51 |
| 3.3.3 | Dynamik und numerische Simulation | 52 |
| 3.4 | Photodegradation | 56 |
| 3.4.1 | S ₁ -Photodegradation | 57 |
| 3.4.2 | S _n -Photodegradation | 60 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 4 | EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE | 63 |
| 4.1 | Brechungsindex und Absorptionswirkungsquerschnitt der pyrromethendotierten Proben | 63 |
| 4.1.1 | Brechungsindizes | 63 |
| 4.1.2 | Transmissionsspektren | 64 |
| 4.1.3 | Spektren der Absorptionswirkungsquerschnitte | 69 |
| 4.2 | Fluoreszenzcharakterisierung der pyrromethendotierten Proben | 72 |
| 4.2.1 | Fluoreszenzquantenverteilung und -ausbeute | 72 |
| 4.2.2 | Fluoreszenzlebensdauer | 74 |
| 4.2.3 | Fluoreszenzpolarisation | 77 |
| 4.2.4 | Wirkungsquerschnittsspektren der stimulierten Emission | 81 |
| 4.3 | Sättigbare Absorption der pyrromethendotierten Acrylpolymere | 82 |
| 4.4 | Photodegradation der pyrromethendotierten Acrylpolymere | 86 |
| 4.4.1 | S ₁ -Photodegradation | 86 |
| 4.4.2 | S _n -Photodegradation | 90 |
| 4.5 | Zusammenstellung der Ergebnisse | 92 |
| 5 | DISKUSSION UND AUSBLICK | 95 |
| 5.1 | Diskussion der Ergebnisse | 95 |
| 5.2 | Ausblick für die weitere Forschung am Festkörperfarbstofflaser | 101 |
| 6 | ZUSAMMENFASSUNG | 109 |
| | LITERATURVERZEICHNIS | 111 |
| | ANHANG: RATENGLICHUNGEN DES VERWENDETEN MOLEKÜLMODELLES | 119 |
| | DANKSAGUNG | 123 |

1 Einführung

1.1 Motivation, Problemstellung und Anwendung für den Festkörperfarbstofflaser

Der Farbstofflaser hat seit seiner Entdeckung [Sorokin und Lankard 1966, Schäfer et al. 1966, Stepanov et al. 1967] 30 Jahre lang die Anwendungen für im sichtbaren Spektralbereich durchstimmbare Laser in Forschung und Technologie beherrscht. Mit der flexibel austauschbaren Farbstofflösung und der Vielzahl der effizienten, breitbandig fluoreszierenden organischen Farbstoffe deckt die erzeugbare Laseremission das komplette sichtbare und nahe infrarote Spektrum von 311 bis 1530 nm (ohne Frequenzverdopplung) lückenlos ab [Exciton Datenblatt; vergleiche auch Eastman Kodak Company 1987, Kneubühl und Sigrist 1989, Brackmann 2000]. Mit geeigneten wellenlängenselektiven Laserresonatoren verfügt man gleichzeitig über eine extrem schmale Linienbreite bei spektroskopisch feiner Abstimmbarkeit.

Meist wird ein Durchflusssystem für die Farbstofflösung verwendet, welches Anhäufung im laser-inaktiven, absorbierenden Tripletzustand und Verstärkungseinbruch durch Degeneration des Farbstoffes verhindert und gleichzeitig die Wärme abtransportiert, drei spezifische Vorteile des Flüssigkeitssystems. Damit können praktisch alle Farbstofflaser vom Pulsbetrieb mit hohen Repetitionsraten (bei mehreren Joule pro Puls [Brackmann 1994 / 2000], ps bis fs Pulsdauer) bis hin zum Dauerbetrieb eingesetzt werden, die Anwendungsgebiete reichen von allen Feldern der energie- und zeitauflösenden Spektroskopie bis zu selektiven Gewebeerstörungen in der Medizin.

Allerdings ist der Betrieb eines Farbstofflasers wegen dieses Flüssigkeitssystems mit einigem Aufwand verbunden: Es werden große Volumina benötigt. Fast alle Lösungsmittel sind brennbar. Einige sind giftig, ebenso wie viele Laserfarbstoffe beim Einatmen und Hautkontakt. In Lösung sind diese besonders gefährlich, denn viele Lösungsmittel (z. B. Benzylalkohol, Dioxan, DMSO, Methanol) erleichtern den Transport der Farbstoffe durch die Haut in den Körper (vgl. Referenzen in [Brackmann 1994 / 2000]). Transport, Aufbereitung, Lagerung und Entsorgung dieser Verbrauchsmaterialien sind aufwändig, somit teuer, und stehen einer breiten Vermarktung im Wege.

Aus diesen Gründen versucht man bereits seit 1967, als Soffer und McFarland den Farbstoff Rhodamin 6G im organischen Polymethylmethacrylat (PMMA, „Plexiglas“) zum Lasern brachten, die in Flüssigkeit erprobten organischen Laserfarbstoffe auch in einem transparenten Festkörper als Lasermedium zu verwenden. Als Wirtsmaterialien kommen dabei poröse Gläser in Frage, welche man durch Tränken mit Farbstofflösung an der großen inneren Oberfläche dotieren kann. Zumeist aber löst man die Laserfarbstoffe in flüssigen Wirtsmaterialien, welche sich anschließend verfestigen lassen, und die Farbstoffmoleküle einschließen ohne sie zu zerstören. Dies ist mit organischen Polymeren wie PMMA möglich, und auch mit porösen anorganischen Gläsern. Man hofft, auf diese Art einen billigen, kompakten und einfach zu handhabenden Festkörperfarbstofflaser zu verwirklichen, mit der Breitbandverstärkung für kurze Pulse und mit weiter Durchstimbarkeit [Costela et al. 2001a, Rahn und King 1999 (Review)]. In den letzten zehn Jahren wurde, auch durch die Entdeckung der Pyrrromethenfarbstoffe, die Forschung daran wieder intensiviert. Es wurden Einzelerfolge für verschiedene Laserparameter erzielt, wie Wirkungsgrad, kürzeste erreichte Wellenlänge (NUV: nahes UV bis 300 nm), spektrale Halbwertsbreite (HWB) und (lange) Pulslängen [Hermes et al. 1993 (differentieller Quantenwirkungsgrad 85% mit Pyrrromethen 567), Chandra et al. 1997 (frequenzverdoppelt UV 289 nm), Garnov et al. 1998 (30 ps), Lam und Lo 1998 (NUV 342 nm), Duarte et al. 1998 (105 ns, HWB 650 MHz mit Wellenlängen-Selektor), Giffin et al. 1999 (differentieller Quantenwirkungsgrad 61% mit Rhodamin 6G), Wu und Zhu 1999 (NUV, HWB 3 nm)]. Insgesamt konnte sich der Festkörperfarbstofflaser jedoch trotz großer Fortschritte bei der Forschung an Wirtsmaterialien und neuen Laserfarbstoffen bisher nicht durchsetzen. Wie im Folgenden kurz ausgeführt wird, zerfallen die in der Matrix fixierten Farbstoffe unter Lichteinwirkung zu schnell. Bei Überwindung der Probleme mit der Photodegradation besteht jedoch ein großes Anwendungs- und Marktpotential, auch da andere durchstimmbare Lasersysteme auf Festkörperbasis (Kristalle) sehr viel teurer sind als der auf billigen Materialien basierende Festkörperfarbstofflaser.

Hauptprobleme bei den Wirtsmaterialien und bei den Farbstoffen

Die Durchfluss-Farbstofflaser kann man wegen der inhärenten Wärmeabführung trotz des eigentlich begrenzten Volumens ihres Flüssigkeitsstrahls groß und somit leistungsstark bauen. Im Gegensatz dazu ist die Entwicklung eines Festkörperfarbstofflasers seit jeher

eher auf kleine handliche Systeme niedriger Leistung hin ausgerichtet, da die lokale Wärmeleitfähigkeit der verwendbaren Wirtsmaterialien bisher zu gering ist: Die Abführung der thermischen Energie gelingt nicht, was zur Nutzung des im Festkörper theoretisch möglichen großen aktiven Volumens und besonders für die Farbstoffstabilität notwendig ist. Bei einer Repetitionsrate über 1 - 10 Hz nimmt die Farbstoffdegradation stark zu, was auf eine lokale Akkumulation der als Wärme deponierten Anregungsenergie durch schlechte Wärmeleitung zurückgeführt wird [Costela et al. 1995, 2001d, Faloss et al. 1997].

In Anlehnung an das Durchfluss-Konzept wird deswegen das aktive Medium statt als Laserstab als flache Scheibe ausgelegt, die möglichst flächig abgerastert wird (linear, durch Rotation, oder beides kombiniert) [Hermes et al. 1993, Costela et al. 1996b, Chandra et al. 1997, Faloss et al. 1997, Bondar und Przhonskaya 1998, Pace und Vannutelli 1998]. Als gepumptes Volumen wird dabei bewusst nur ein Bruchteil des laseraktiven Materials verwendet. [Faloss et al. 1997] benutzen außerdem ein flaches Pumplaserprofil, um das gepumpte Volumen gleichmäßig zu nutzen und Farbstoffdegradation durch Spitzenintensitäten zu vermeiden.

Auf der Farbstoffseite sind zwar die Probleme durch Triplettbesetzung und -Absorption im Festkörperfarbstofflaser inzwischen durch die neuen Pyrromethenfarbstoffe (zumindest für Pulslängen unter 1 ms) stark abgemildert [Rahn et al. 1997, King et al. 2000]. Die Pyrromethene decken allerdings nur einen begrenzten Wellenlängenbereich ab (523 - 630 nm [Brackmann 2000]), und die begrenzte Photostabilität der organischen Farbstoffe im Wirtsmaterial bleiben bis heute das zentrale Anwendungshindernis und der Hauptansatzpunkt bei der Entwicklung neuer Farbstoffvarianten, Wirtsmaterialien und Dotierungsmethoden.

Immerhin werden heute ohne Abrastern der farbstoffdotierten Probe bereits ca. 10^4 - 10^5 Laserpulse erreicht, bevor die Laserleistung auf 80% abgesunken ist (5 bis $4,5 \times 10^4$ Pulse bei 5 bis 10 Hz, transversal gepumpt mit 6 ns, 5,5 mJ Pulsen [Costela et al. 2001d], oder um die 2×10^4 „Schuss“ mit etwa 1 mJ Pulsenergie bei 20 Hz, kollinear gepumpt [Faloss et al. 1997]). Kürzlich konnten [Ahmad et al. 2002b] mit einem Stabilisator die 80%-Photostabilität von Pyrromethen 567 bei 10 Hz auf ca. 7×10^5 Laserpulse verbessern (insgesamte Absorption an Pumpenergie bis dahin 140 GJ / Mol, Abb. 2 dort, gegenüber

50 GJ / Mol ohne den Stabilisator; diese Größe wird oft bei Untersuchungen der Laserlebensdauer von farbstoffdotierten Proben angegeben).

Mit Abrasterung des aktiven Materials kann dessen 80%-Lebensdauer nochmals gesteigert werden, auf über 8×10^5 Laserpulse bei [Faloss et al. 1997, 1 mJ / Puls, 20 Hz wie eben]; nach 5×10^5 Schuss bei 2 Hz finden auch [Costela et al. 1996b] mit Rasterbewegung „keine Anzeichen von Degradation“ (ohne Abrastern 2×10^4 Laserpulse bis 20% des Farbstoffes degradiert sind).

Durch Verwenden einer Rotations- oder Rastermechanik werden einerseits Akkumulationseffekte vermindert, andererseits wird auch bei Wechseln der Anregungsposition nach dortigem Ausbleichen die Nutzungsdauer der Probe erhöht. Für gepulste, nicht repitierende Laser, das heißt für Einzelschussbetrieb, ist die erreichte Lebensdauer damit bereits ausreichend. Pyrromethendotierte PMMA-Scheiben, die zum Einsatz als rotierendes aktives Lasermedium geeignet sind, waren oder sind nach [Pace und Vannutelli 1998] bei PolyOptics Ltd. bereits kommerziell erhältlich.

Rolle des Farbstofflasers bei der Erzeugung kurzer Pulse

Bei der Erzeugung sehr kurzer Laserpulse, wofür man wegen der Fourierreziprozität eine große Frequenzbreite benötigt, war lange der Flüssigkeitsfarbstofflaser führend, mit einer ganzen Größenordnung Vorsprung (siehe Abbildung 1.1 [Haus 2000]): Bereits Anfang der 80er Jahre unterschritt man die 100 fs und 10 fs-Marke. Zehn Jahre später, Anfang der 90er Jahre, erreichte man dasselbe mit einem breitbandigen vibronischen Festkörperlaser, dem Titan-Saphir-Laser ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$). Damit begann der allmähliche Rückzug der Farbstofflaser.

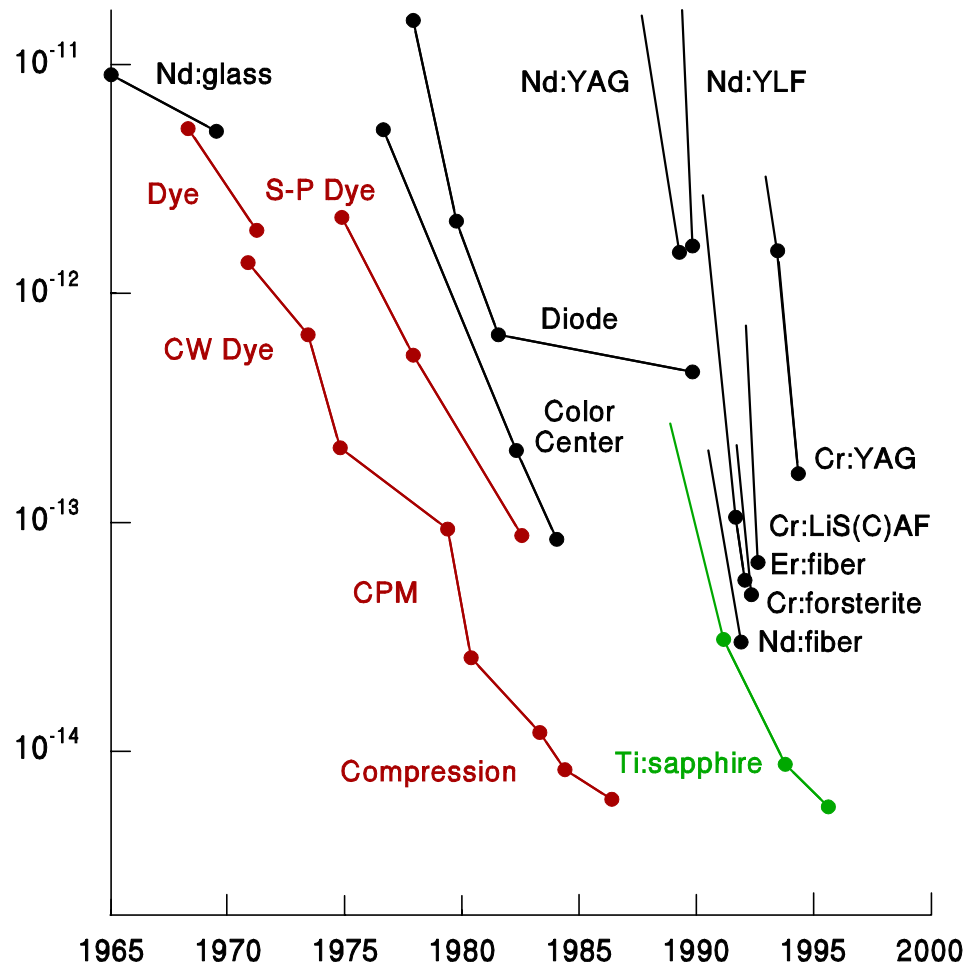


Abbildung 1.1: Mit verschiedenen Laserarten erreichte Laserpulsdauern von 1965 bis 1996. S-P Dye bezeichnet den durch synchrones Pumpen modengekoppelten Farbstofflaser. Der kontinuierlich gepumpte Farbstofflaser (CW Dye) mit Modenkopplung über Pulsinkoinzidenz / Interferenz in zwei gekoppelten Resonatoren (CPM, colliding pulse mode-locking) und Pulskompression (Compression) unterschritt 1984 die 10 fs - Marke, 1994 wurde dies mit dem Titan-Saphir-Laser (Ti:sapphire) erreicht. Die Graphik ist [Haus 2000] entnommen. Mit einem diodengepumpten Cr^{3+} :LiSAF-Laser wurden inzwischen 12 fs Pulsdauer erreicht [Uemura und Torizika 1999], vgl. Review von [Sorokin et al. 2001].

Des Weiteren gibt es inzwischen doppelbrechende nichtlineare Kristalle mit hoher optischer Zerstörungsschwelle und großem nichtlinearem Koeffizienten [Barnes 1995; Keszler 1996]. Diese erlauben das kontinuierliche Durchstimmen von kurzen Pulsen hoher Spitzenintensitäten durch nachträgliche Frequenzwandlung in optisch parametrischen

Oszillatoren (OPO) und Verstärkern (OPA), und das über das ganze sichtbare Spektrum bis in den NUV- und NIR-Bereich. Der Ti:Saphir-Laser und der OPO und OPA haben den Farbstofflaser auf dem Gebiet der durchstimmbaren Puls laser inzwischen teilweise, im fs-Bereich größtenteils abgelöst.

Dieser Trend könnte sich jedoch schnell umkehren, sobald ein Laserfarbstoff bzw. eine homogene Farbstoff-Matrix-Kombination mit ausreichender Photostabilität (Lebensdauer) gefunden würde: Der farbstoffdotierte Polymerlaser böte dann eine wettbewerbsfähige, da wesentlich preisgünstigere Alternative, die ohne Aufwand gezielt dem jeweiligen Wellenlängenbedarf angepasst werden kann.

Weitere Einsatzmöglichkeiten am Beispiel Medizin

Das eben genannte Argument gilt auch für alle anderen Anwendungsbereiche von Farbstofflasern. Weitere Einsatzmöglichkeiten und Marktchancen für den Festkörperfarbstofflaser in Spektroskopie und Medizin ergeben sich direkt aus der Kompaktheit (z. B. tragbares System) und der einfachen Handhabung (z. B. in steril zu haltender Umgebung) des Festkörperfarbstofflasers bei kontinuierlicher Durchstimbarkeit.

In der Medizin (Dermatologie, Augenheilkunde, Kardiologie; photodynamische Tumorthherapie, kurz PDT) werden Flüssigkeitsfarbstofflaser oder teilweise mehrere nicht durchstimmbare Laser eingesetzt, um mit nicht allzu großer Leistung selektiv bestimmtes Gewebe zu zerstören, oder um Farbstoffe für die PDT anzuregen (Argonionenlaser, Kryptonionenlaser, Cu- und Au-Metalldampf laser). Zielgewebe sind z. B. pigmentierte Hautveränderungen, Blutgefäße (Haut, Augenhintergrund), Blutpfropfen (Thrombosen, besonders in Herzkranzgefäßen) oder oberflächennahe Tumore. Kontinuierliche Durchstimbarkeit der Anregung ermöglicht dabei neben der optimierten Selektivität (gleichzeitige Schonung anderer Gewebe) auch eine gesteuerte Tiefenwirkung (durch variable Absorption). Hier könnte der einfache, billige Festkörperfarbstofflaser nicht nur die bisherigen Farbstofflaser mit Flüssigkeitssystem ablösen: Wegen seines Handhabungsvorteils diesen gegenüber, welcher gerade im medizinischen Umfeld sehr wichtig ist, und wegen des steigenden Bedarfs an verschiedenen Wellenlängen für die PDT und ähnliche farbstoffbasierte Behandlungsformen, könnte er auch Konkurrenz und Ersatz für z. T. mehrere verwendete, nicht-abstimmbare Lasersysteme werden (Kryptonionenlaser, Metall-

dampfaser) [Foth 1999, Landthaler und Hohenleitner 1999; Aldag 1994, Reisfeld und Yariv 2000].

Nach diesen Betrachtungen der Probleme, Chancen und Anwendungen sollen chronologisch die wichtigsten konkreten Material- und Methodenentwicklungen für den Festkörperfarbstofflaser erklärt werden. Dabei werden die beiden am häufigsten verwendeten Wirtsmaterialien beschrieben, und die derzeitigen Konzepte und Forschungsansätze zur Verbesserung der Wärmeabführung vorgestellt, in Hinführung auf die in dieser Arbeit untersuchten Proben. Die neuen und absehbaren Möglichkeiten für diese Materialien durch verfeinerte Herstellungs- und Dotierungsverfahren geben einen Eindruck von dem sich weiterentwickelnden Forschungsfeld. Im Ausblick wird hierauf kurz zurückgegriffen.

1.2 Bisherige Material- und Methodenentwicklung

Wirtsmaterialien, Farbstoffvarianten und Dotierungsverfahren für den Festkörperfarbstofflaser in chronologischer Ordnung

In den 1970er und 80er Jahren wurden die erprobten Laserfarbstoffe, allen voran Rhodamin 6G, in organische Wirtsmaterialien, meist PMMA, eingebracht (vgl. Referenzen in [O'Connell und Saito 1983, Gromov et al. 1985, Rahn und King 1995]). Einige einfache und auch heute noch überlegenswerte Ansätze zur Steigerung der äußerst geringen Photostabilität des aktiven Mediums aus diesen Anfangsjahren sind die Kühlung auf -173°C (200K) [Fork und Kaplan 1972] und die Auslegung als rotierende Scheibe [Wang und Gampel 1976]). Erst in den 80er Jahren kamen Modifikationen von PMMA auf, die eine höhere Laserzerstörungsschwelle für die Matrix [Manenkov et al. 1980] und für die Farbstoffe aufweisen (mPMMA, mit polaren Zusätzen, welche die Bildung von Aggregaten und Ionenpaaren verhindern [Gromov et al. 1985]).

Neuen Auftrieb erhielt das Forschungsgebiet Ende der 80er und Anfang der 90er Jahre mit Verfahren zur Herstellung von Sol-Gel-(Silikat-)Gläsern, sowie mit der Entwicklung der Pyromethene, Laserfarbstoffe geringer Triplettbildungsrate und niedriger

Tripletabsorption [Pavlopoulos et al. 1988, 1989, 1990, 1992, Shah et al. 1990, Boyer et al. 1991]. Auf die Pyrrromethene und ihre Anwendung wird weiter unten eingegangen. Die Sol-Gel-Gläser oder allgemeiner Xerogele sind anorganische poröse Festkörper großer innerer Oberfläche, die eine höhere thermische (d. h. Laser-) Zerstörungsschwelle als organische Polymere besitzen. Man kann sie insbesondere bei farbstoffverträglichen Temperaturen herstellen, und sie daher *vor* oder *nach* der Aushärtung durch Tränken mit Farbstofflösung dotieren ([Rahn und King 1995, Deshpande und Kumar 2002] vergleichen beide Methoden für Rhodamine). Anorganisch-organische Mischformen hiervon haben sich zu den wichtigsten Wirtsmaterialien neben den organischen Polymeren entwickelt. Diese Mischformen umfassen organisch modifiziertes Silikat, „Ormosil“, und mit organischen Polymeren getränkte Sol-Gel-Gläser, von einigen Autoren „Polycom(posit) Glas“ genannt [Reisfeld et al. 1997] (siehe dort für einen Vergleich von Ormosil (prädotiert) und Polycom Glas (über Polymerlösung postdotiert) für die Laseranwendung von Pyrrromethenen). Die organischen Komponenten verbessern dabei die glasartige Spröde (engl. „brittleness“) der Xerogele und die Kompatibilität mit organischen Farbstoffen. Literatur zu Sol-Gel-Gläsern und eine Übersicht über die Versuche an verschiedenen Laserfarbstoffen und Wirtsmaterialien Anfang der 90er Jahre findet sich in [Rahn und King 1995].

In den letzten Jahren schließlich sind auch Materialverbesserungen für die organischen Polymermatrizen erreicht worden. Diese sind außerdem auch industriell billig herzustellen, sind leichter und optisch homogener als die (derzeitigen) Ormosile und Polycom Gläser, und lassen sich vor der Polymerisation wie Flüssigkeiten beliebig mischen und dotieren. Polare Zusätze, die z. T. co-polymerisiert werden, verbessern nicht nur die Homogenität und Zerstörungsschwelle des Materials, sondern auch die Löslichkeit und Stabilität eingebrachter Farbstoffe [Costela et al. 1995, Wadsworth et al. 1999, Vijila und Ramalingam 2001, Ahmat et al. 2002a]. Hauptsächlich für die Materialverbesserungen verantwortlich sind aber die Reinigung der Monomer-Ausgangslösungen von Verunreinigungen und Beimischungen [Dyumaev et al. 1992, vgl. Duarte 1995, S.195], sowie die Verwendung von quervernetzenden Polymerzusätzen. Letzere führen zu einer stärkeren dreidimensionalen Verkettung der Polymere. Damit erhöht sich einerseits die Härte und die thermische Resistenz (Laserzerstörungsschwelle, Photostabilität) des Materials [Amat-Guerri et al. 1993, Sastre und Costela 1995, Costela et al. 1995, 1996b]. Die

genauere Kontrolle des freien Volumens für Gastmoleküle erlaubt andererseits die Einschränkung „unnötiger“ Beweglichkeit von Farbstoffen, was auch den damit verbundenen, die Anregungsenergie in Wärme umwandelnden strahlungslosen Zerfall eingeschränkt und die Photostabilität erhöht [ebenda; Costela et al. 2001c-e], vgl. [Drexhage 1990, S. 158].

Ähnlich dem Sol-Gel-Verfahren für Xerogele ermöglicht ein neueres schonenderes Herstellungsverfahren die Inkorporation von organischen Farbstoffen geeigneter Größe in nanoporöse anorganische Kristalle, sogenannte molekulare Siebe (Zeolith-Struktur), bei denen 1998 Laseremission mit niedriger Schwelle gezeigt wurde [Schulz-Ekloff et al. 2002, S. 100, S. 120ff] Sie spielen aber derzeit noch keine konkrete Rolle bei der Verwirklichung des Festkörperfarbstofflasers.

Die weitere Durchmischung von organischen Polymeren und anorganischem Material geschieht inzwischen auf der molekularen Ebene. Dafür werden anorganische Oxide entweder durch organische Gruppen vernetzt oder zu Anteilen substituiert; es ist vereinfacht ausgedrückt die gleichzeitige Verglasung und Polymerisation von Ormosilen möglich [Pope et al. 1989, Novak 1993, Costela et al. 2002]. Die Herstellungsprozesse sind dabei so weit verfeinert, dass man in Abgrenzung zu Ormosilen (oder Polycom Gläsern) von hybriden Silikat-Polymer-Nanokomposita („nanocomposite materials“, „nanocomposites“) spricht [Novak 1993; Duarte 1995, S. 198; Wirnsberger et al. 2001 (Review)].

Zum physikalischen Einbau organischer Farbstoffe in organische oder anorganische Wirtsmaterialien kommen seit den 90er Jahren die vielfältigen Möglichkeiten des chemischen Einbaus hinzu. Abgesehen von intermediären Ansätzen wie dem Einbau im Zentrum von Dendrimeren (wollknäuelartige verzweigte Polymere) zur Verhinderung von Aggregation und in Xerogelen von Diffusion [Froehling 2001 (Review), Yokoyama et al. 2002; Senarath-Yapa und Scott-Saavedra 2001], werden die Farbstoffe dabei zumeist schon an die Ausgangsstoffe von Ormosilen oder Copolymeren gebunden [Ferrer et al. 1994, Sastre und Costela 1995, Jones und Morais 1996, Yang S. et al. 2002]. Ziele hierbei sind wiederum die Verminderung der Beweglichkeit und damit des strahlungslosen Zerfalls, sowie die Verbesserung der Photostabilität über eine schnellere Abführung der überschüssigen Energie vom Farbstoffmolekül an die umgebende Matrix.

Bevor auf die Zielsetzung und anschließend auf den Inhalt der einzelnen Kapitel der vorliegenden Arbeit eingegangen wird, sollen die Farbstofffamilie der untersuchten Stoffe und die Konzepte vorgestellt werden, welche bei der Entwicklung der verwendeten Polyacrylmatrizen und Farbstoffvarianten verfolgt worden sind.

1.3 Einführung zu den hier verwendeten Proben

Die Farbstofffamilie des untersuchten Pyrromethen 567

Für die Verwendung in einer Festkörpermatrix werden neben den klassischen Laserfarbstoffen der Rhodamine [Costela et al. 1995, Rahn und King 1995, 1999, Duarte et al. 1998, Giffin et al. 1999, Holzer et al. 2000] und Coumarine [Costela et al. 1996a, 1998, Vijila und Ramalignam 2001] sowie einigen Perylenen [Canva et al. 1996, Rahn et al. 1997, 1998] häufig die Pyrromethene benutzt, welche wie die Rhodamine im grün-gelben bis roten Spektralbereich fluoreszieren und deren Lasereignung erst 1988 von Pavlopoulos et al. entdeckt wurde. Begründet wurde die Familie dieser Farbstoffe bereits 1977 von E. Vos de Wael und J. Perdoen. Sie basieren alle auf dem Pyrromethen-BF₂-Komplex (1,2,3,5,6,7-Heptamethyl-) 4,4-Difluoro-4-Bora-3a,4a-Diaza-s-Indacene (englische Endung) [de Wael und Perdoen 1977], und zeichnen sich durch einige für in Festkörper eingelagerte Laserfarbstoffe wichtige Eigenschaften aus: Sie besitzen nicht nur einen hohen Laserwirkungsgrad [Hermes et al. 1993^{*a)}, Faloss et al. 1997^{*}, Bondar und Przhonskaya 1998, Pavlopoulos et al. 1998, Rahn und King 1999, Yuan et al. 1999, Finlayson et al. 1999, 2000, Costela et al. 2000^{*}] und hohe Photostabilität [Rahn et al. 1997^{*}, Pavlopoulos et al. 1998, Ahmad et al. 1999^{*}, 2002a^{*}, Gong et al. 1999, King et al. 2000], sondern auch eine niedrige Übergangsrate vom Singulett- ins Triplettssystem („intersystem-crossing“) und eine äußerst geringe Triplett-Triplettabsorption im Spektralbereich ihrer Fluoreszenz [Pavlopoulos et al. 1989, Shah et al. 1990^{*}, O’Neil 1993^{*}, Ahmad et al. 1999^{*}, King et al. 2000].

Pyrromethen 567 (PM567) wurde als einer der Pyrromethen-BF₂-Komplexe synthetisiert [Pavlopoulos et al. 1990^{*}; Shah et al. 1990^{*}, Guggenheimer et al. 1993^{*},

^{a)} In diesem Abschnitt mit einem Stern ^{*} gekennzeichnete Literaturangaben bzgl. der Pyrromethene beinhalten auch Pyrromethen 567

Hermes et al. 1993^{*}, O'Neil 1993^{*}] und gehört mit zu den gebräuchlichsten Vertretern dieser Farbstofffamilie (Markierung^{*}, vgl. Fußnote auf voriger Seite).

Pyromethenfarbstoffe zeigen in praktisch allen verwendbaren festen Wirtsmaterialien Laseremission, darunter die bisher genannten (Xerogele, PMMA und Mischformen) und weitere, nicht auf Methylmethacrylat basierte Polymere. Im Einzelnen wurde von Lasertätigkeit in den folgenden festen Wirtsmaterialien berichtet:

in anorganischen Sol-Gel-Gläsern [Rahn und King 1995^{*}, Canva et al. 1995^{*}],

in Ormosil [Rahn und King 1995^{*}, Faloss et al. 1997^{*}, Qin-Yuan et al. 1997, Zevin und Reisfeld 1997^{*}, Gong et al. 1998, Yang Y. et al. 2002^{*}],

in Polycom Glas [Rahn et al. 1995, 1997, Reisfeld et al. 1997^{*}, Aldag et al. 2000^{*}],

in Epoxidharz (Epoxid-basiertes Polymer) [Cazeca et al. 1997, Jones et al. 1998^{*}, Mandl und Klimek 1999],

in Polyurethan-Acrylat [Bondar und Przhonskaya 1998],

und in verschiedenen Methylmethacrylat-basierten Polymeren [Rahn und King 1995^{*}, Finlayson et al. 1999, Ahmad et al. 1999^{*}, 2002a^{*}, b^{*}, Finlayson und Venner 2000, King et al. 2000, Kuriki et al. 2000, Costela et al. 2000^{*}, 2001a-e^{*****}].

In Polyceram (Sol-Gel-Keramik (kristallin) mit Polymeranteilen) wurde bisher nur von Untersuchungen der Photostabilität anhand der Fluoreszenz berichtet [Suratwala et al. 1997a^{*}, b^{*}].

Pyromethene sind aufgrund ihrer Stickstoff enthaltenden Ringstruktur anfällig für Photodegradation durch Reaktionen mit Sauerstoff [Rahn und King 1995^{*}]. Durch Reduzierung des Sauerstoffgehalts im Wirtsmaterial (Herstellung unter abgeschlossener Atmosphäre eines inerten Gases wie Stickstoff [Rahn et al. 1997^{*}], Durchleiten trockenen inerten Gases durch die flüssige Ausgangslösung [Costela et al. 2001d^{*}]) kann man die Lebensdauer des eingelagerten Pyromethenfarbstoffes deutlich erhöhen .

Optimierung des freien Volumens durch die verwendeten Copolymermatrizen

Gastmoleküle werden in Sol-Gel-Gläsern, welche vor der Härtung dotiert werden, zwar auch durch die Verglasung eingeschlossen. Jedoch besteht das resultierende Xerogel eigentlich aus einem für Diffusion offenen Porenlabyrinth, und die Bindung erfolgt durch Wasserstoffbrücken an der polaren Si-OH-Oberfläche [Rahn und King 1995]. Bei den Mischformen mit Polymeren genauso wie bei den reinen Polymerwirten geschieht der

Einschluss der Farbstoffmoleküle (auf englisch „cageing“ genannt) durch die Vernetzung der benachbarten Monomermoleküle. Im Unterschied zu den kristallinen molekularen Sieben fester Käfigstruktur [Schulz-Ekloff et al. 2002, S. 100, S. 120ff] kann hier durch Quervernetzer in unterschiedlicher Konzentration das freie Volumen und die Beweglichkeit des Farbstoffs gezielt beeinflusst werden. Die Lasereffizienz und Photostabilität lassen sich so für das jeweilige Molekül optimieren, wie [Costela et al. 2001d, e] unter anderem für PM 567 in den hier verwendeten copolymerisierten Mischungen gezeigt haben.

Man erhofft sich auch eine mit der Materialhärte und Zerstörungsschwelle erhöhte Wärmeleitung des Polymermaterials, wofür weiterhin neue auch anorganische Matrixbestandteile [Costela et al. 2000, 2002] sowie Modifikationen an Farbstoff und Art der Dotierung zur besseren Energieabführung ausprobiert werden (vgl. chemischen Einbau oben).

Optimierung des Energieflusses durch die untersuchten Farbstoffvarianten

Um die durch Stokesverschiebung und innere Konversion in Wärme umgewandelte Energie schnell vom Farbstoff wegzuführen und so eine Photodegradation zu verhindern, existieren drei neue Ansätze: Durch kovalent an dem Farbstoff angebundene andere Chromophore kann ein Teil der Energie aufgefangen werden und noch als längerwelliges Photon abgestrahlt werden [Costela et al. 1997, Yang S. et al. 2002 (Rhodamin)]. Etwas weniger aufwändig ist das erwähnte direkte kovalente Anbinden des Farbstoffmoleküls an die Wirtsstruktur [Ferrer et al. 1994; Sastre und Costela 1995, López-Arbeoloa et al. 1997, Yang S. et al. 2002 (Rhodamin); Jones und Morais 1996 (Pyrromethen)]. Sowohl als eigenständiges Konzept als auch als Hinführung zur kovalenten Bindung ist schließlich der Ansatz eines langen Molekülausläufers ohne chemische Bindungsstellen zu sehen, der einen rein physikalischen Kontakt an das Polymer-„Rückgrat“ des Wirtes bietet [Costela et al. 2001b].

Diese letztgenannte Art von Modifikation an Pyrromethen 567 wird in der vorliegenden Arbeit im Vergleich mit PM 567 in zwei verschiedenen Acrylpolymermatrizen photophysikalisch charakterisiert. Bei vielen Untersuchungen an Varianten bekannter Farbstoffe [Costela et al. 1996b, 2001b], oder an Farbstoffen in modifizierten Wirtsmaterialien [Faloss et al. 1997, Rahn et al. 1997, Ahmat et al. 1999, 2002a, b] wurden nur einzelne photophysikalische Größen wie Absorptionsspektrum, Fluoreszenzquantenausbeute, und Lebensdauer meist in Anzahl der Laserschüsse, seltener in der molbezogenen Energieabsorption bestimmt. Auch hier [Costela et al. 2001b, d] wurden bisher nur relative (nicht optimierte) Laserparameter verglichen um gute Kandidaten für genauere Untersuchungen zu selektieren, absolute Moleküleigenschaften der Farbstoffe in der Polymermatrix fehlen aber bislang.

1.4 Aufbau der Arbeit

In den bisherigen Abschnitten wurde eine Übersicht über die Chancen und den Entwicklungsstand des Festkörperfarbstofflasers gegeben. Unter anderem wurde die Forschungskonzepte vorgestellt, welche den hier verwendeten Materialien, insbesondere den neuen Farbstoffvarianten zugrundeliegen.

Im folgenden Kapitel 2 werden die untersuchten Proben vorgestellt: Die chemische Struktur der verwendeten Farbstoffvarianten und der Ausgangsstoffe des Wirtsmaterials werden gezeigt, die verschiedenen verwendeten Mischungen davon vorgestellt, sowie die Herstellung und Farbstoffdotierung der copolymerisierten Matrizen und der monomeren Vergleichslösungen erläutert.

In Kapitel 3 werden die für die jeweiligen Untersuchungen notwendigen Grundlagen erläutert, die Messmethoden vorgestellt und die Versuchsaufbauten gezeigt. Zuerst werden die Gleichungen, Näherungen und Messanordnungen für den Brechungsindex und die Transmission vorgestellt, sowie die Berechnung des Absorptionswirkungsquerschnittes daraus beschrieben (Kapitel 3.1). In den flüssigen Proben ist dieser aus der Kleinsignal-Reintransmission direkt zugänglich. Für die festen Polymerproben muss die enthaltene Farbstoffkonzentration abgeschätzt werden: dafür wird das Lösungsmittel-unabhängige Absorptionswirkungsquerschnittsintegral der Farbstoffmoleküle ausgenutzt, das in Lösung und im Festkörper als gleich angenommen wird.

Zu Beginn des Kapitels 3.2 werden anhand eines Modells die Fluoreszenz organischer Moleküle und die sie charakterisierenden Größen vorgestellt, und in den folgenden Unterkapiteln, wie diese Größen aus den spektral bzw. zeitlich aufgelösten Fluoreszenzmessungen gewonnen werden. Die Fluoreszenzquantenverteilung wird dabei durch den Vergleich mit einem Referenzfarbstoff bekannter Fluoreszenzquantenausbeute gewonnen. Für die unverfälschte Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer werden gesonderte Proben sehr niedriger Farbstoffkonzentration verwendet, bei denen keine wiederholte Fluoreszenzabsorption und Re-Emission im Innern der Probe auftritt. Mit der bei linear polarisierter Anregung nach Polarisationsrichtung unterschiedenen Fluoreszenz kann bei den verwendeten Konzentrationen die Zeitdauer der molekularen Reorientierung relativ zur Fluoreszenzlebensdauer abgeschätzt werden. Außerdem kann man dann die strahlende Lebensdauer und den Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission berechnen.

In Kapitel 3.3 werden die Grundlagen der sättigbaren Absorption unter Anregung mit intensiven Pikosekundenpulsen mit den möglichen Anregungsmodellen vorgestellt. Als Anwendungsbeispiel wird die Messung der Spitzenenergiedichte des Anregungspulses mit Rhodamin 6G angegeben. Die Extraktion des Wirkungsquerschnittes der Absorption aus dem angeregten Zustand durch numerische Simulation, die Kriterien zur Beschreibung durch ein Zwei-Niveau-System, und die Komponenten des verwendeten Modells werden erklärt. Das vollständige Gleichungssystem dazu, das auch die Photodegradation enthält, ist im Anhang zu finden.

Die hier über die Absorptionsabnahme der Farbstoffe gemessene Photodegradation (Kapitel 3.4) wird getrennt untersucht nach dem Zerfall aus dem ersten angeregten Zustand S_1 und dem Zerfall aus höher angeregten Singulett-Bändern S_n . Im ersten Fall wird der Zeitverlauf der Transmission unter Dauerbestrahlung niedrigerer Intensität aufgezeichnet, welche nur Anregung in das S_1 -Niveau ermöglicht; die Gleichungen des sich stark vereinfachenden Simulationsmodells werden angegeben. Im zweiten Fall werden wie bei der sättigbaren Absorption intensive Pikosekunden-Laserpulse verwendet, um über Absorption aus dem angeregten Zustand das S_n -Niveau zu bevölkern. Das numerische Modell dazu enthält die Quantenausbeuten der S_1 - und der S_n -Photodegradation.

In Kapitel 4 werden die Messergebnisse der in Kapitel 3 beschriebenen Untersuchungen an den pyrromethendotierten Proben, also den Acrylmatrixen und den flüssigen Acryllösungen gezeigt. Die Spektren der Fluoreszenzquantenverteilung, der

Fluoreszenzpolarisation und der Wirkungsquerschnitte von Absorption und stimulierter Emission sowie die weiteren erwähnten, in Kapitel 3 vorgestellten Größen werden ermittelt (Kapitel 4.1 und 4.2). Bei der sättigbaren Absorption und der Photodegradation (Kapitel 4.3 und 4.4) sind die Messwerte an den farbstoffdotierten Acrylmatrizen und die numerischen Simulationen unter Variation der zu bestimmenden Größen dargestellt. Die dazu verwendeten Parameter, und die Ergebnisse aller in Kapitel 4.1 bis 4.4 bestimmten Größen sind in Kapitel 4.5 zusammenstellt.

In Kapitel 5, dessen Unterkapiteln Diskussion und Ausblick je eine eigene inhaltliche Beschreibung vorangestellt ist, werden zunächst für einige Ergebnisse die möglichen Ursachen und Interpretationen diskutiert sowie Vergleichswerte, zumeist von Rhodamin 6G, gegeben (Kapitel 5.1). Anschließend wird ein Ausblick bezüglich des Aspekts der Energieabführung für die hier untersuchten Farbstoffvarianten, und bezüglich der breiteren Möglichkeiten zum Erreichen von Lasertätigkeit organischer Laserfarbstoffe in Festkörpermatrizen gegeben. Der derzeitige Stand und die nächsten Ziele und Aussichten für die hier verwendeten Farbstoffe und Wirtsmaterialien werden noch einmal zusammengefasst.

Abschließend wird im Kapitel 6 noch einmal aufgeführt, welche Untersuchungen in dieser Arbeit erfolgten und welche Ergebnisse erzielt wurden.

2 Untersuchte Proben

2.1 Struktur der Pyrromethene

Neben dem kommerziell erhältlichen Pyrromethenfarbstoff PM567, hier von Lamda Physics bezogen [Brackmann 2000], wurden noch zwei neu synthetisierte Varianten davon untersucht, die von Dr. A. Costela am Instituto de Química Física „Rocasolano“ des CSIC, Madrid, Spanien, hergestellt und zur Verfügung gestellt wurden [Costela et al. 2001b]. Die Synthese ist derzeit noch nicht veröffentlicht. Die Bezeichnungen und chemische Struktur aller drei Farbstoffe sind in Tabelle 2.1 und Abbildung 2.1 gezeigt. Eine Darstellung möglicher mesomerer Strukturen des Pyrromethenkomplexes findet man in [López-Arbeloa et al. 1998, 1999]. Für die von PM567 abgeleiteten Varianten ist die Methylgruppe gegenüber der BF₂-Position durch eine nicht konjugierte (optisch nicht aktive) Kohlenstoffkette unterschiedlicher Länge ersetzt, bei P5Ac durch Acetoxypentamethylen bzw. bei P10Ac durch Acetoxydekamethylen.

Tabelle 2.1: Verwendete Farbstoffe

| Kurzname | Volle chemische Bezeichnung | Summenformel | Molekulargewicht [g/mol] |
|----------|---|---|--------------------------|
| PM567 | 1,3,5,7,8-Pentamethyl-2,6-Diethyl-4,4-Difluoro-4-Bora-3a,4a-Diaza-s-Indazene ^{a)} (Pyrromethen 567) | C ₁₈ H ₂₅ N ₂ BF ₂ | 318,22 |
| P5Ac | 8-Acetoxypentamethylen-Pyrromethen 567 | C ₂₄ H ₃₅ O ₂ N ₂ BF ₂ | 432,36 |
| P10Ac | 8-Acetoxydekamethylen-Pyrromethen 567 | C ₂₉ H ₄₅ O ₂ N ₂ BF ₂ | 502,49 |

a) Die zweite Zeile (ab „4,4-...“) stellt das Grundgerüst dar und wird in der (englischen) Literatur neben „pyrromethene“ auch bezeichnet als

„pyrromethene-BF₂-complex“, „pyrromethene-BF₂-molecule“ [de Wael und Perdoen 1977, Pavlopoulos et al. 1988],

„pyrromethane“ [Chandra et al. 1997, Kozlov et al. 1998],

„dipyrromethene-difluoride“ [López-Arbeloa et al. 1999],

„dipyrrometheneboron difluoride“ [Haugland und Kang 1988 (U. S. Patent)], oder auch

„pyrromethene-difluoroborate“ [Brom und Langer 2002].

PM567

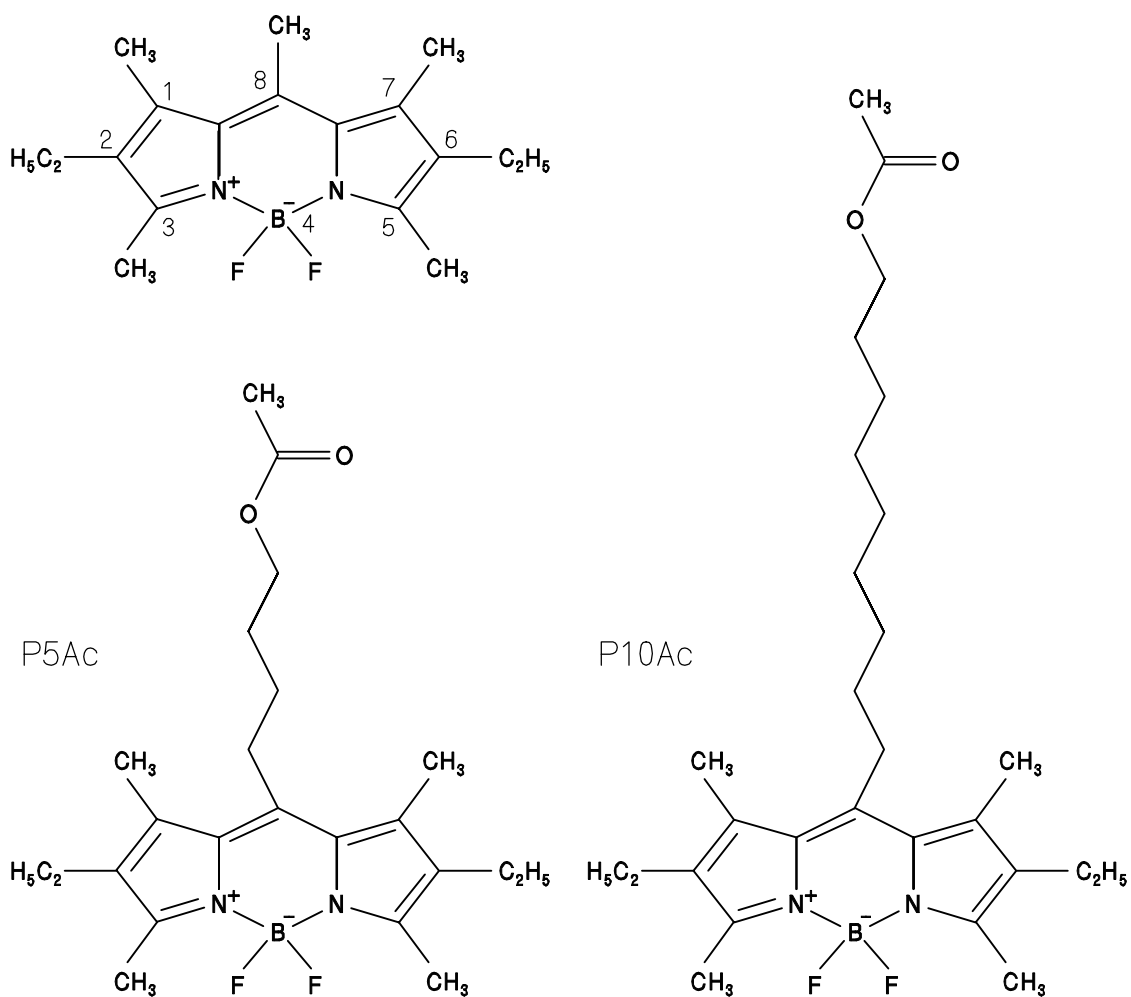


Abbildung 2.1: Chemische Struktur der verwendeten Pyrromethenfarbstoffe. Das Grundgerüst der planaren (Di)-Pyrromethen- BF_2 -Komplexe besteht aus zwei Pyrrolringen (aromatischer Fünfferring mit einem Stickstoff), die über ein Kohlenstoffatom (Position 8) und das Bor-Atom der BF_2 -Gruppe verbunden sind, letztere steht senkrecht zu der Ringebene. Pyrromethen 567 (PM567) besitzt Ethylgruppen an den äußersten Kohlenstoffatomen der Position 2 und 6, und Methylgruppen an den sonstigen Positionen. Die beiden Varianten besitzen den selben Aufbau, nur an der mittigen Position 8 ist zusätzlich eine unkonjugierte (optisch nicht relevante) Kohlenstoffkette eingefügt. Zwei verschiedenen Längen ergeben die Derivate P5Ac und P10Ac (Bezeichnungen in Tabelle 2.1).

Die bei P5Ac und P10Ac an das Chromophor angefügten Ketten tragen keine weiteren Kohlenstoff-Doppelbindungen. Damit sind sie nicht starr, sondern an jeder Einfachbindung frei drehbar. Ihre Endgruppe wird beim Einbetten in eine Polymermatrix nicht vom Polymerisationsprozess betroffen, d.h. nicht kovalent an das Polymernetzwerk gebunden.

2.2 Wirtsmaterialien

Die Farbstoffe wurden in spezielle Copolymermatrizen aus verschiedenen Monomermischungen eingebettet. Die Polymerproben wurden, wie die neuen Farbstoffe, von Dr. A. Costela aus Madrid (s. o.) zur Verfügung gestellt [Costela et al. 2001d]. Zu diesen Polymerproben wurden mimetische Lösungen aus den gleichen bzw. ähnlichen Ausgangsmaterialien als Vergleichsproben hergestellt. Zunächst sollen die Bestandteile der Proben, danach die verwendeten Kombinationen beschrieben werden.

Flüssige Ausgangsmaterialien

Die Ausgangsstoffe für die Polymermatrizen sind die unvernetzten Monomere MMA, PETA und TEGDA. Die Bezeichnungen und weitere Eigenschaften sind in Tabelle 2.2 aufgelistet. Nach Angaben von [Costela et al. 2000, 2001d] ist MMA von Merck bezogen, vgl. [Merck 2000], während PETA und TEGDA von Aldrich stammen [Aldrich 1999]. Alle drei Monomere wurden für die Polymerproben vor der Verarbeitung frisch gereinigt, um den MMA und PETA zugemischten Stabilisator zu entfernen (4-Hydroxyanisol, auch bezeichnet als Hydrochinonmonomethylether [Aldrich 1999]; [Merck 2000] macht bei MMA („stabilisiert“) allerdings keine Angaben über den verwendeten Stabilisator).

Die für die unpolymerisierten Lösungen verwendeten Monomere MA, PETA und TEGDA wurden von Aldrich bezogen und ohne Veränderung verwendet.

Tabelle 2.2: Bezeichnung und Eigenschaften der verwendeten Monomere

| Kurzname | Chemische Bezeichnung | Summenformel | Molekulargewicht [g/mol] | Dichte [g/cm ³] | Vernetzungsstellen |
|---------------------|---|--|--------------------------|-----------------------------|--------------------|
| MMA ^{a)} | Methylmethacrylat, Methacrylsäuremethylester ^{b)} | C ₅ H ₈ O ₂ | 100,12 | 0,936 | 1 |
| MA ^{c)} | Essigsäuremethylester, Methylacetat, Methylacrylat | C ₃ H ₆ O ₂ | 74,08 | 0,932 | – |
| PETA ^{c)} | Pentaerythrit-Triacrylat | C ₁₄ H ₁₈ O ₇ | 298,30 | 1,180 | 3 |
| TEGDA ^{c)} | Tetraethylenglycol-Diacrylat | C ₁₄ H ₂₂ O ₇ | 302,33 | 1,110 | 2 |

a) von Merck bezogen [Costela et al. 2001d, Merck 2000]

b) unter diesem Namen bei [Aldrich 1999]

c) von Aldrich; Der Kurzname von TEGDA lautet bei [Aldrich 1999] TTEGDA

Alle vier Substanzen sind bei Raumtemperatur flüssig, wenn auch PETA hochviskos ist. Ihre chemische Struktur ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Man erkennt bei MMA, PETA und TEGDA die zur Vernetzung nötigen —XC=CH_2 Doppelbindungen (X steht für CH₃ bei MMA, bzw. für H bei PETA oder TEGDA). MMA-Monomere tragen nur eine dieser sogenannten funktionellen Gruppen (einfach ungesättigt), miteinander bilden sie eine lineare Polymerkette (PMMA). PETA und TEGDA besitzen drei bzw. zwei dieser Vernetzungsstellen (dreifach bzw. zweifach ungesättigt), was bei Polymerisierung zu einer komplexen dreidimensionalen Vernetzung führt.

Der Vergleich von MMA mit PMMA in Abbildung 2.2 zeigt, wie das Aufbrechen der genannten Doppelbindung die Bildung der Polymerkette ermöglicht. Da hierbei die Doppelbindung verloren geht, liegt mit PMMA quasi eine Kette aus verbundenen MA-Monomeren vor, die strukturelle Ähnlichkeit mit dem ungesättigten MMA ist erheblich geringer. Um das Absorptions- und Anregungsverhalten der Polymermatrix möglichst gut nachzuahmen wurde daher deren Hauptbestandteil MMA für die Monomerlösung durch das gesättigte MA ersetzt.

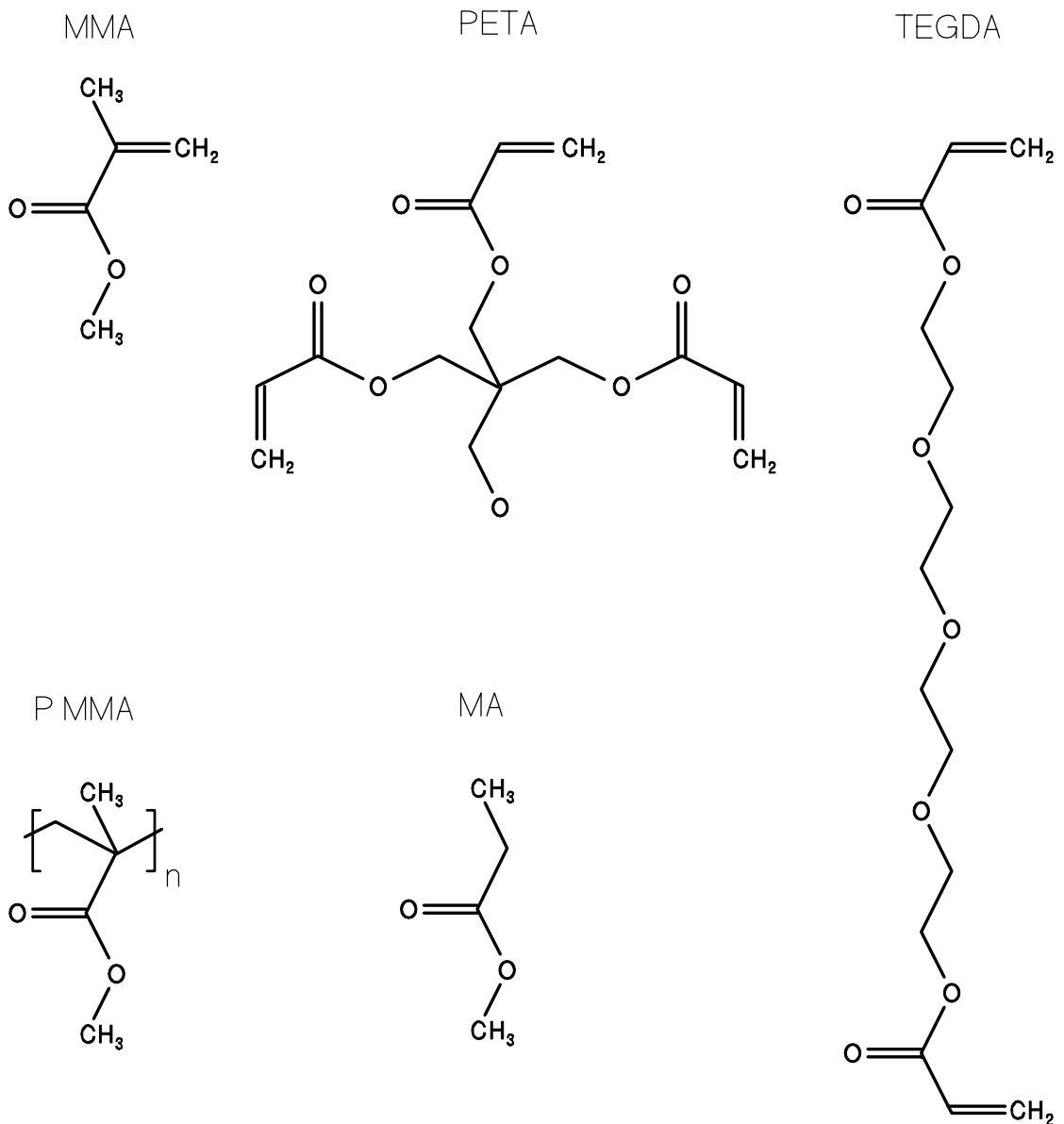


Abbildung 2.2: Die Chemische Struktur der verwendeten Moleküle. Funktionelle Gruppe oder Ansatzpunkt für die Vernetzung zu Polymeren ist die Doppelbindung $-C=CH_2$. MMA besitzt eine, PETA und TEGDA dagegen drei bzw. zwei dieser Bindungsstellen. Die Kettenbildung ist an dem zusätzlich gezeigten linearen Polymer PMMA erkennbar. Bei der Polymerisierung geht der Doppelbindungscharakter verloren, und die Wiederholungseinheit in PMMA gleicht eher dem Molekül MA als der Ausgangssubstanz MMA.

Verwendete Mischungen für Copolymere und Vergleichslösungen

Für die Polymermatrizen wird MMA als Hauptbestandteil verwendet, für die mimetischen Lösungen statt dessen MA. Dazu wird jeweils 5 Vol-% PETA oder 10 Vol-% TEGDA hinzugemischt. Diese Volumenanteile sind optimiert auf maximale Laser-Lebensdauer der mit PM567 dotierten Matrizen, was für TEGDA auch mit dem für die Lasereffizienz günstigsten Verhältnis zusammenfällt [Costela et al. 2001d]. Die Vergleichslösung von MA mit 5 % PETA enthält dabei einen stöchiometrischen Anteil von $(5 \text{ bis } 6) \times 10^{-6}$ des erwähnten Stabilisators Hydroxyanisol.

Die verwendeten Copolymere sind

| | | | |
|--------------|--------------------------|-----------|---------------------------|
| P(MMA:PETA) | aus der Lösung von | MMA:PETA | 95: 5 Volumenanteile |
| | mit der Vergleichslösung | MA:PETA | 95: 5 Volumenanteile, und |
| P(MMA:TEGDA) | aus der Lösung von | MMA:TEGDA | 90:10 Volumenanteile |
| | mit der Vergleichslösung | MA:TEGDA | 90:10 Volumenanteile. |

Polymerisation und Herstellung der Polymerproben (ohne Farbstoffdotierung)

Der Herstellungsprozess der verwendeten Copolymere ist in [Costela et al. 2001d] beschrieben. Die wichtigsten Schritte des Polymerisationsverfahren werden anschließend wiederholt. Aus den zunächst hergestellten zylinderförmigen Kunststoffstäben wurden scheibenförmige Proben geschnitten.

Die Ausgangsstoffe wurden gereinigt, entsprechend gemischt und der thermisch aktivierbare Initiator (Azobis-Isobutyronitril, AIBN, vgl. auch [Rahn et al. 1997]) zugegeben. Die Mischung wurde noch einmal gefiltert und in die zylinderförmigen Gussformen gefüllt. Mit Hilfe von trockenem Edelgas (Argon wurde 10 min lang durch die Mischung geleitet) wurde der Sauerstoffgehalt verringert. Dadurch verlängert sich bei den farbstoffdotierten Proben die Lebensdauer der Pyrromethene stark [Rahn et al. 1997]. Vor dem eigentlichen Polymerisierungsprozess durch Wärmebehandlung wurden die Formen luftdicht versiegelt, da Sauerstoff auch die durch freie Radikale stattfindende Polymerisierung behindert [Costela et al. 2001d]. Die Temperatur wurde in mehreren

Stufen erhöht und auf jeder Stufe für einige Tage konstant gehalten. Nach einer maximalen Temperatur von 80° C wurde sie schließlich langsam über fast zwei Wochen wieder bis auf Raumtemperatur heruntergefahren, um Materialschäden durch thermische Verspannungen zu vermeiden.

Die Copolymere wurden zunächst in 20 mm langen Zylindern von 11 mm Durchmesser hergestellt, von denen dann 2 mm dicken Scheiben abgeschnitten wurden. Die Schnittflächen wurden mechanisch geschliffen und poliert, um optisch einwandfreie Grenzflächen zu erhalten.

Die Oberflächen der so von Dr. Costela erhaltenen Proben waren plan (vernachlässigbare Linsenwirkung), glatt (keine Lichtstreuung) und ohne Keil. Die Kunststoffproben sind nicht hygroskopisch (wasserziehend) und können daher ohne weiteren Oberflächenschutz verwendet werden. Für die experimentellen Untersuchungen wurden sie in Metallrahmen gesetzt.

2.3 Farbstoffdotierte Proben

Vorgehen bei der Dotierung

Für die Dotierung wurden die Farbstoffe in den gewünschten Konzentrationen mit Hilfe von Ultraschall in den flüssigen Ausgangssubstanzen gelöst, welche anschließend polymerisiert wurden [Costela et al. 2001d]. Der oben beschriebene Herstellungsprozess der Kunststoffproben wurde mit undotierten wie dotierten Copolymeren identisch durchgeführt [ebenda].

Für die flüssigen Vergleichslösungen wurden zuerst die Volumenmischungen der Monomere mit MA statt MMA hergestellt, und anschließend die entsprechende Menge Farbstoff als Pulver hinzugefügt, das sich nach einiger Zeit und Ultraschallbad schlierenfrei löste.

Verwendete Kombinationen von Wirt und Farbstoff

Die zehn verwendeten Kombinationen von Farbstoffen und Copolymermatrizen sind in Tabelle 2.3 aufgeführt. Die zwei vorkommenden Kunststoffmischungen wurden ohne Farbstoffe (undotiert) je als Referenz benutzt. Der kommerzielle Farbstoff PM567 wurde in beiden Mischungen, die beiden neuen Farbstoffe P5Ac und P10Ac nur in je einer

Mischung verwendet. Für jede dieser vier farbstoffdotierten Kombinationen wurden zwei verschiedene Farbstoffkonzentrationen verwendet (ca. 10^{-4} M und ca. 10^{-6} M, s. u.). Zu den resultierenden zehn Polymerproben wurden zehn unpolymerisierte Vergleichslösungen gleicher (mimetischer) Zusammensetzung hergestellt, wie in Tabelle 2.3 aufgeführt.

Tabelle 2.3: Untersuchte Proben (Polymere und mimetische Lösungen)

| Polymermatrix | Vergleichs- lösung | Vol.- Anteile | Farbstoff | Konzentration in (Ausgangs-)Lösung | Anmer- kungen |
|---------------|-----------------------|------------------|-----------|--|---|
| P(MMA:PETA) | MA:PETA | 95 : 5 | | | Referenzprobe |
| P(MMA:TEGDA) | MA:TEGDA | 90 : 10 | | | Referenzprobe |
| P(MMA:PETA) | MA:PETA | 95 : 5 | PM567 | 10^{-4} M (hoch) $1,5 \times 10^{-6}$ M (niedrig) | ^{a)} nur für τ_F ^{b)} |
| P(MMA:TEGDA) | MA:TEGDA | 90 : 10 | PM567 | 10^{-4} M (hoch) $1,5 \times 10^{-6}$ M (niedrig) | ^{a)} nur für τ_F ^{b)} |
| P(MMA:PETA) | MA:PETA | 95 : 5 | P5Ac | 10^{-4} M (hoch) $1,5 \times 10^{-6}$ M (niedrig) | ^{a)} nur für τ_F ^{b)} |
| P(MMA:TEGDA) | MA:TEGDA | 90 : 10 | P10Ac | 10^{-4} M (hoch) $1,5 \times 10^{-6}$ M (niedrig) | ^{a)} nur für τ_F ^{b)} |

a) Die angegebene Farbstoffkonzentration wurde für die Vergleichslösung verwendet, und ist ein geschätzter Wert für die Ausgangslösung der Polymerproben (siehe Text).

b) Die Farbstoffkonzentration in der Vergleichslösung betrug 6×10^{-6} M.

Die Farbstoffkonzentrationen von 10^{-4} M (geschätzt) bzw. $1,5 \times 10^{-6}$ M sind hierbei auf die flüssigen Monomer-Ausgangslösungen der Polymerproben bezogen. Die funktionelle Volumenkonzentration der Farbstoffe in den copolymerisierten Proben wird experimentell wie in Abschnitt 3.1.2 erläutert aus dem Absorptions- und Fluoreszenzverhalten bestimmt, da die zur Polymerisierung verwendeten Initiatoren mit freien Radikalen arbeiten und dabei besonders Pyrromethenfarbstoffe z. T. mit angegriffen werden [Rahn et al. 1995, 1997].

Alle Messungen der Transmission, Fluoreszenz, sättigbaren Absorption und Photodegradation, mit Ausnahme der Fluoreszenzlebensdauer τ_F , wurden an den stärker farbstoffdotierten Proben durchgeführt. Für die Messungen von τ_F wurden die niedrig dotierten Proben verwendet, um eine scheinbare Verlängerung durch Selbstabsorption des Fluoreszenzlichtes und nachfolgende Re-Emission zu vermeiden, wie es bei höheren Konzentrationen und in Volumenproben (statt möglichst dünner Plättchen) auftritt [Birks 1970 S. 51; Holzer et al. 2000].

3 Grundlagen, Methoden und experimentelle Anordnungen

In diesem Kapitel werden die Definitionen, Zusammenhänge und Modelle für die zu bestimmenden photophysikalischen Merkmale der Farbstoffe angegeben, und die zugehörigen experimentellen Methoden und Messaufbauten erklärt. In der Einführung wurden bereits die einzelnen Abschnitte dieses Kapitels und die prinzipielle Art des Zuganges zu den einzelnen Größen aufgeführt.

Zunächst werden die molekularen photophysikalischen Größen vorgestellt, welche sich, wie in Kap. 3.1 und 3.2 beschrieben, durch die quantitative Messung von Transmissions- und Fluoreszenzuntersuchungen an den Polymerproben und Monomerlösungen, unter Anregung mit niedriger Intensität (Wolframlampe) bestimmen lassen. Auf diese Art werden die Spektren der Absorptions- und Emissionswirkungsquerschnitte, Fluoreszenzquantenverteilung und Fluoreszenzquantenausbeute ermittelt. Nur für die Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer, und über diese der strahlenden Lebensdauer, wird Laseranregung durch einen ps-Puls verwendet.

Die weitere Charakterisierung geschieht durch Laseranregung z. T. hoher Intensität und Simulation des Transmissionsverhaltens an numerischen Modellen, wie in Kapitel 3.3 und 3.4 erläutert wird. Auf diese Weise werden durch die intensitätsabhängige Transmission (sättigbare Absorption) der Wirkungsquerschnitt der Absorption aus dem angeregten Zustand bestimmt, und die Quantenausbeute der Photodegradation aus dem S_1 -Zustand und aus dem S_n -Zustand untersucht.

3.1 Transmissionsstudien

3.1.1 Transmission und Brechungsindex

Beim Übergang eines Lichtstrahls von Luft mit dem Brechungsindex $n_{Luft} = 1$ in ein Medium mit Brechungsindex $n > 1$ über eine glatte (nicht streuende) Grenzfläche wird bei senkrechten Einfall ein Anteil $R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2$ der einfallenden Lichtintensität reflektiert (für die hier vorgestellten Formeln vgl. z. B. [Billings 1972, S. 6-2]). Dasselbe geschieht noch einmal beim Austritt aus dem Medium. Die Transmission (Verhältnis von transmittierter zu eingestrahelter Intensität) T_r nur aufgrund dieser Reflexionsverluste

beträgt mit den hinzukommenden Mehrfachreflexionen (geometrische Reihe) für inkohärentes Licht (keine Interferenz über die Probendicke)

$$T_r(n) = (1-R)^2 (1 + R^2 + R^4 + \dots) = \frac{(1-R)^2}{1-R^2} = \frac{1-R}{1+R} = \frac{2n}{n^2+1} \quad (3.1.1)$$

In dem Medium selbst wird das Licht durch Absorption geschwächt (und eventuell gestreut, falls das Medium nicht optisch klar ist). Diese Abschwächung gehorcht bei hinreichend kleinen Signalstärken dem exponentiellen Lambert-Beerschen Gesetz. Man erhält als Kleinsignaltransmission

$$T_a(\lambda) = \exp(-\sigma_a(\lambda)N_0\ell) \quad (3.1.2)$$

T_a bezeichnet die sogenannte reine Transmission oder Reintransmission allein durch Absorptionsverluste, ℓ die durchlaufene Länge (Probendicke), N_0 die Teilchendichte der absorbierenden Moleküle (Teilchen pro Volumen), und $\sigma_a(\lambda)$ deren Absorptionswirkungsquerschnitt. Mit λ wird hier die Wellenlänge im Vakuum, d. h. außerhalb des Mediums bezeichnet.

Die tatsächlich gemessene Gesamttransmission T_{ges} (auch absolute Transmission oder Absoluttransmission) beträgt mit der geometrischen Reihe der durch Mehrfachreflexionen hinzukommenden Teilstrahlen

$$T_{ges} = (1-R)^2 T_a (1 + R^2 T_a^2 + R^4 T_a^4 + \dots) = \frac{(1-R)^2 T_a}{1-R^2 T_a^2} \quad (3.1.3)$$

Sie setzt sich unter Näherung erster Ordnung in der Reflektivität R aus den Verlustfaktoren von Reflexion T_r und Absorption T_a zusammen, mit $(1-R)^2 = T_r(1-R^2)$ nach Gleichung 3.3.1:

$$\begin{aligned} T_{ges} &= T_r (1-R^2) T_a (1 + R^2 T_a^2 + \dots) \\ &= T_r T_a (1-R^2(1-T_a^2) - \dots) \approx T_r T_a \end{aligned} \quad (3.1.4)$$

Die Reintransmission T_a gewinnt man dann aus dem Transmissionsverhältnis der Proben mit Farbstoff zu den Referenzproben ohne Farbstoff ($N_{0,Ref}=0$, $T_{a,Ref}=1$). Der

relative Fehler hierbei beträgt auch in Gebieten hoher Absorption ($T_a \ll 1$) maximal $R^2 = (n - 1)^4 / (n + 1)^4$, für $n = 1,5$ maximal $0,04^2 \approx 10^{-3}$.

Dabei wurde bereits angenommen, dass der Farbstoff die Brechzahl n des Lösungsmittels bzw. der Polymermatrix nur vernachlässigbar beeinflusst. Durch die anormale Dispersion im Absorptionsgebiet ist n auf der längerwelligen Seite davon, d. h. hier im Fluoreszenzgebiet der Farbstoffe, erhöht.

Der Einfluss lässt sich über den komplexen Brechungsindex $\tilde{n} = n + i k$ abschätzen, der Imaginärteil ist durch den sogenannten Extinktionskoeffizienten $k(\lambda) = \sigma_a(\lambda) N \lambda / 2\pi$ gegeben. Die Addition der Verschiebungspolarisation der einzelnen Moleküle und somit auch der Suszeptibilitäten χ von Lösungsmittel (LM) und Farbstoffen (FS) für die (relative) statische Dielektrizitätszahl ε führt mit der Relation $\varepsilon = n^2$ zu dem Ansatz $\tilde{n}^2 = \tilde{\varepsilon} = 1 + \tilde{\chi}_{LM} + \tilde{\chi}_{FS} = n_{LM}^2 + \tilde{\chi}_{FS}$ [Leupacher und Penzkofer 1984]. Mit der Theorie des gedämpften Oszillators für die Suszeptibilität ergibt sich daraus folgender Ausdruck für die maximale Erhöhung von $n(\lambda)$, die etwa bei der Halbwertsbreite der Farbstoffabsorption liegt [Leupacher und Penzkofer 1984]

$$n_{max} \approx n_{LM} + k_{max}/2 = n_{LM} + \sigma_{a,max} N_0 \lambda_+ / 4\pi \quad (3.1.5)$$

n_{LM} bezeichnet die Brechzahl des Lösungsmittels bzw. der Matrix ohne Farbstoffmoleküle, k_{max} und $\sigma_{a,max}$ den Maximalwert von k bzw. σ_a , und λ_+ die Wellenlänge, bei der die Absorption zu längeren Wellenlängen hin auf den halben Maximalwert abgesunken ist. Die Abschätzung für die hier untersuchten Proben erfolgt bei der Vorstellung der Messwerte für den Brechungsindex in Kapitel 4.1.1.

3.1.2 Absorptionswirkungsquerschnitt und Farbstoffkonzentration

Aus der Kleinsignaltransmission der farbstoffdotierten Proben und der Referenzproben (vgl. Tabelle 2.3) kann für die Lösungen der Absorptionswirkungsquerschnitt $\sigma_{a,l}$ mit den Gleichungen 3.1.2 und 3.1.4 bestimmt werden, da die Farbstoffkonzentration $N_{0,l}$ bekannt ist. Für die farbstoffdotierten Polyacryle ist nach dem Polymerisierungsprozess die

Farbstoffkonzentration $N_{0,p}$ nicht mehr verlässlich bekannt, da neben möglichen Volumenverlusten [Rahn et al. 1997] die zur Polymerisierung verwendeten Initiatoren potentiell Pyrromethen chemisch angreifen [Rahn et al. 1995, 1997].

Farbstoffkonzentration $N_{0,p}$ der Polymerproben

Zur experimentellen Bestimmung von $N_{0,p}$ wird ausgenutzt, dass das Absorptionswirkungsquerschnittsintegral eines erlaubten Übergangs, hier des $S_0 - S_1$ - Übergangs, kaum von dem Lösungsmittel und von der Konzentration abhängt [Birks 1970, S. 51; Turro 1978, S. 86]. Diese Beobachtung wird hier auf die Farbstoffmoleküle in der polymerisierten Matrix erweitert. Man setzt daher das Integral von σ_a über den Spektralbereich der $S_0 - S_1$ - Absorption für die intakten Moleküle im Polymer und in Monomerlösung gleich:

$$\int_{S_0-S_1} \sigma_{a,p}(\nu) d\nu = \int_{S_0-S_1} \sigma_{a,l}(\nu) d\nu \quad (3.1.6)$$

Die Messwerte für T_{ges} und somit für σ_a sind nicht in festen Frequenzintervallen, sondern in gleichen Wellenlängenintervallen $\Delta\lambda$ aufgenommen, $d\nu$ wird daher auf beiden Seiten nach der Kettenregel durch $d\nu = -c d\lambda / \lambda^2 = (d\nu / d\lambda) d\lambda$ ersetzt, bevor der Messwert an der Stelle λ oder $\nu = c/\lambda$, $\sigma(\nu) = \sigma(\lambda)$, eingesetzt wird.

Mit dieser Umformulierung von Gleichung 3.1.6 kann man in Gleichung 3.1.2 die Konzentration der Farbstoffmoleküle $N_{0,p}$ in den Polymerproben durch die in den Lösungen, $N_{0,l}$, abschätzen:

$$N_{0,p} = N_{0,l} \frac{\int_{S_0-S_1} \ln(T_{a,p}(\lambda)) \lambda^{-2} d\lambda}{\int_{S_0-S_1} \ln(T_{a,l}(\lambda)) \lambda^{-2} d\lambda} \quad (3.1.7)$$

Mit der Avogadrokonstante N_A , welche die Anzahl von Molekülen in 1 mol angibt, ergibt sich daraus die molare Konzentration zu $C = N_{0,p} / N_A$ bzw. $C [mol/dm^3] = 1000 N_{0,p} [cm^3] / N_A$.

Absorptionswirkungsquerschnitte $\sigma_{a,l}$ und $\sigma_{a,p}$

Mit Gleichung 3.1.7 lässt sich der Absorptionswirkungsquerschnitt der Polymerproben wie für Lösung aus Gleichung 3.1.2 bestimmen. Man gewinnt die Absorptionswirkungsquerschnitte aus den gemessenen Transmissionen mit Hilfe der Gleichungen 3.1.4 sowie 3.1.8, a und b:

Für die Lösungen:

$$\sigma_{a,l}(\lambda) = -\frac{1}{N_{0,l}\ell} \ln(T_{a,l}(\lambda)) \quad (3.1.8a)$$

Für die Polymerproben:

$$\sigma_{a,p}(\lambda) = -\left(\frac{1}{N_{0,l}\ell} \frac{\int_{S_0-S_1} \ln(T_{a,l}(\lambda')) \lambda'^{-2} d\lambda'}{\int_{S_0-S_1} \ln(T_{a,p}(\lambda'')) \lambda''^{-2} d\lambda''} \right) \ln(T_{a,p}(\lambda)) \quad (3.1.8b)$$

Verwendete Messgeräte

Die Brechungsindizes der Referenzproben wurden mit einem Abbé-Refraktometer (Krüss Optronik, Modell AR3 / AR4) bei 20°C bestimmt. Dabei wird der Grenzwinkel der Totalreflexion benutzt, für die Probenflüssigkeiten am Grenzübergang zum Messprisma, für die Festkörperproben am Grenzübergang zu einer Kontaktflüssigkeit höheren Brechungsindizes (hier Bromnaphthalin).

Zur Messung der Transmissionsspektren wurde ein Zweikanalspektrometer (Acta M4) von Beckmann Instruments verwendet. Die Strahlungsquellen sind dabei eine Wolframlampe für den sichtbaren Spektralbereich und eine Deuteriumlampe für UV-Licht. Das digitale Messsignal des mit konstanter Geschwindigkeit $\Delta\lambda / \Delta t$ durchgefahrenden Spektrums wurde von der Elektronik in festen Zeitabständen Δt ausgelesen (und auf einem PC übertragen), sodass die Messgrößen über gleichen Wellenlängenintervallen $\Delta\lambda$ aufgenommen sind.

3.2 Fluoreszenzstudien

Zuerst sollen die wesentlichen Eigenschaften der Fluoreszenz organischer Farbstoffe skizziert werden, auf denen die numerischen Modelle in diesem und den nächsten beiden Abschnitten aufbauen. Anschließend wird auf die einzelnen Molekülparameter und die Messmethoden dafür eingegangen.

Fluoreszenz von organischen Farbstoffmolekülen

Bei organischen Farbstoffen bilden die Kohlenstoffatome mit der kovalenten Elektronenbindung auf der Verbindungsachse („ σ -Bindung“) eine Art Grundgerüst [Atkins 1987, S. 404], während die nicht hybridisierten p_z -Orbitale ein konjugiertes (verteiltes) π -Elektronensystem bilden. Dessen elektronischen Anregungszuständen sind Schwingungs- und Rotationszustände der Atomkerne überlagert, was zu breiten Banden statt einzelner exakt definierter Energieniveaus führt. Dazu trägt auch die Umgebung der Moleküle mit Stößen und elektrostatischen Störungen bei [Schäfer 1990, S. 19].

Abbildung 3.1 zeigt ein dem zweiatomigen Molekül entlehntes Modell für die Energieniveaus eines Farbstoffmoleküls. Die Positionen der Atomkerne sind durch die Konfigurationskoordinate R_K repräsentiert. Das Potential der Elektronenverteilung ändert sich mit der Position der Kerne, so dass diese darin Schwingungen ausführen können, deren Energieniveaus waagrecht eingezeichnet sind. Rotationszustände sind nicht eingezeichnet (und werden im Folgenden nicht extra erwähnt, sind aber bei den „vibronischen“ Anregungen immer mit gemeint). Da nach der Born-Oppenheimer-Näherung die Kerne entsprechend ihrer größeren Masse sich langsam gegenüber den Elektronen bewegen, können sie auch einem elektronischen Übergang von der Potentialfläche eines Anregungszustandes zu der des nächsten nicht sofort folgen, der Übergang in dieser Darstellung geschieht senkrecht (Franck-Condon-Prinzip). Für welchen Übergang der Wirkungsquerschnitt σ besonders groß ist, bzw. in welchen neuen Schwingungszustand der Übergang am wahrscheinlichsten führt, hängt vom Überlappintegral der Wellenfunktionen $\Psi(R_K)$ in beiden Zuständen ab (deren Produkt für jeden Wert von R_K , integriert über R_K); semiklassisch formuliert muss in beiden Niveaus bei R_K die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\Psi(R_K)|^2$ groß sein. Diese liegt innerhalb einer elektronischen Potentialkurve für das unterste vibronische Niveau in der Mitte, für die

höheren eher bei den klassischen Umkehrpunkten am Rand. Die Elektronenverteilung des angeregten Zustandes ist räumlich anders, meist ist daher die Potentialfläche gegenüber der des Grundzustandes in der Koordinate R_K verschoben. Somit entspricht die beibehaltene Kernkonfiguration meist einem vibronisch höher angeregten Zustand.

Das etwas unterhalb von S_1 liegende Triplettband T_1 ist hier nicht berücksichtigt, da bei den Pyromethenfarbstoffen die Singulett-Triplett-Übergangsrate („intersystem crossing“), insbesondere bei Pulsanregung bis 1 ms [Rahn et al. 1997] vernachlässigbar ist.

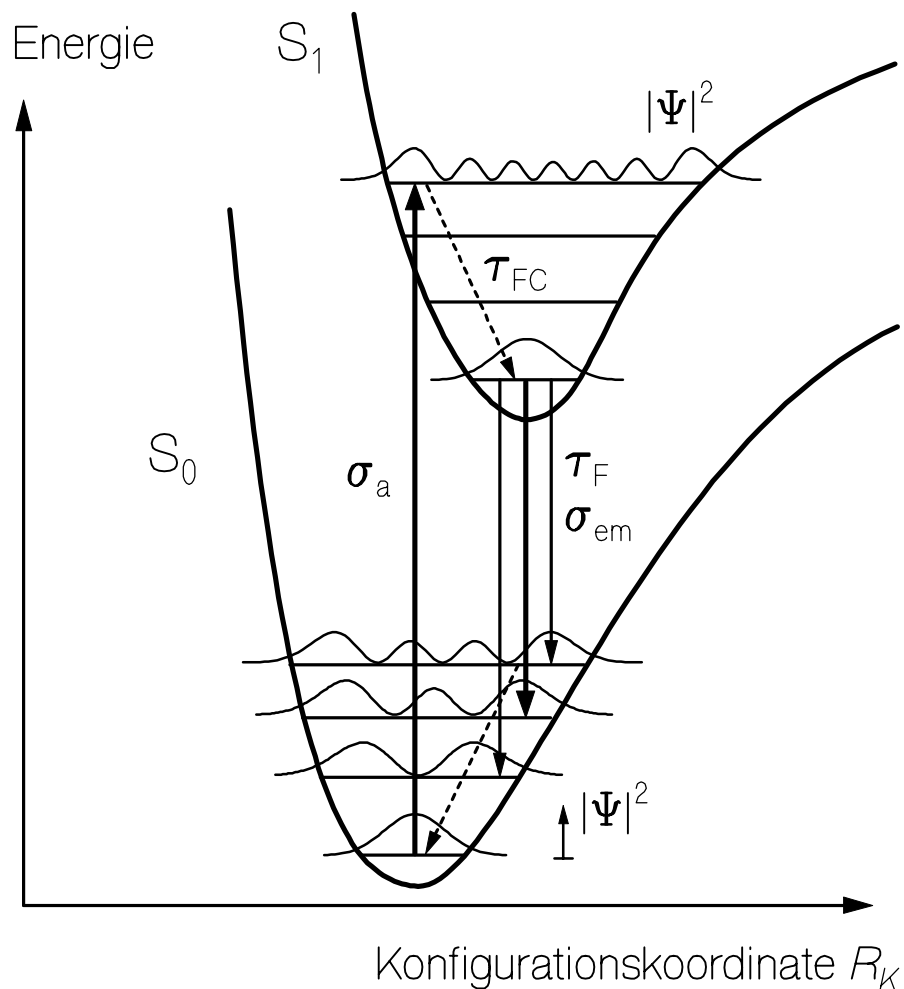


Abbildung 3.1 (Legende siehe nächste Seite)

Legende zu Abbildung 3.1 (vorige Seite): Energiediagramm mit Übergängen eines organischen Farbstoffes im einem einfachen Modell des zweiatomigen Moleküls. Dargestellt sind die Schwingungsniveaus der Kernkonfiguration R_K (waagrechte Linien) auf den Potentialflächen der beiden elektronischen Anregungszustände S_0 und S_1 , die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kerne bei einigen Schwingungen (Betragsquadrat der Wellenfunktion $\Psi(R_K)$ eines harmonischen Oszillators; im obersten Niveau höhere Anregung dargestellt). Die Pfeile geben einen möglichen Zyklus von Übergängen bei der Fluoreszenz an: Die Anregung (Wirkungsquerschnitt σ_a) aus dem Grundzustand führt, je nach Anregungsenergie, meist zu einem vibronisch angeregten Zustand des S_1 -Bandes (Franck-Condon-Zustand), welcher mit der Zeitkonstante τ_{FC} schnell und strahlungslos ins thermische Gleichgewicht relaxiert (gestrichelter Pfeil). Durch spontane Emission (Fluoreszenz) und nicht-strahlende Relaxation zerfällt der angeregte Zustand mit der Zeitkonstante τ_F ($\tau_F \gg \tau_{FC}$), wegen des Franck-Condon-Prinzips jedoch in eines der schwingungsangeregten Niveaus im S_0 -Band (drei Pfeile). Bei hoher Einstrahlung mit einer passenden Quantenenergie kann auch induzierte Emission angeregt werden (Wirkungsquerschnitt σ_{em} , dicker Pfeil; siehe auch Text). Nach erneuter thermischer Relaxation in den Grundzustand ist der Kreis geschlossen.

Der bereits vorgestellte Wirkungsquerschnitt der Absorption σ_a beschreibt die induzierten Übergänge zwischen dem thermisch relaxierten S_0 -Grundzustand und den energetisch bei der Anregungswellenlänge λ erreichbaren, zumeist vibronisch angeregten Franck-Condon-Niveaus des S_1 -Bandes. Bei Änderung der eingestrahnten Wellenlänge λ ändern sich die beteiligten, erreichbaren Niveaus im S_1 -Band (bei Anregung mit kürzerer Wellenlänge sind auch Zustände in Bändern höherer elektronischer Anregung erreichbar, die hier nicht eingezeichnet sind). Die Änderung von $\sigma_a(\lambda)$ mit λ hängt wegen des erforderlichen Überlapps der Wellenfunktionen von der Verteilung dieser Franck-Condon-Zustände ab.

Die Zeitkonstanten der (strahlungslosen) Rotations- und Schwingungsrelaxation im S_1 -Band, τ_{FC} , und ebenso im S_0 -Band, liegen unterhalb von ps [Penzkofer et al. 1976;

Kneubühl und Sigrist 1989, S. 310; Schäfer 1990, S. 19]. Die Lebensdauer τ_F des elektronisch angeregten, Franck-Condon-relaxierten S_1 -Zustandes liegt im ns-Bereich [ebenda]. Die Fluoreszenz des organischen Moleküles findet praktisch nur aus genau diesem Zustand statt, τ_F ist die daher die beobachtete Fluoreszenzlebensdauer oder Fluoreszenzabklingzeit. Die folgende Unterscheidung der möglichen Zerfallswege ist bei Abbildung 3.1 nur in der Legende angedeutet.

Die Lebensdauer τ_F stellt den Kehrwert der Gesamtzerfallsrate dar: τ_F^{-1} ist gleich der Summe der beteiligten Zerfallsraten. Die Rate der spontanen Emission wird durch τ_{rad}^{-1} beschrieben, deren Kehrwert wird als strahlenden Lebensdauer τ_{rad} bezeichnet. Die sonstigen Zerfallswege beruhen auf nicht-strahlenden Prozessen (innere Konversion ins S_0 -Band, Stöße und elektrostatische Wechselwirkungen mit anderen Molekülen [Schäfer 1990, S. 19] und Abwanderung ins Triplettssystem). Der Anteil der spontanen Emission an der Gesamtzerfallsrate ist die Quantenausbeute ϕ_F , sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein absorbiertes Photon ein Fluoreszenzphoton erzeugt. In welches Unterniveau der strahlende Zerfall am wahrscheinlichsten führt, hängt vom Überlapp der zugehörigen Wellenfunktion im S_0 -Band mit der des Ausgangszustandes ab. In Abbildung 3.1 sind drei mögliche Übergänge eingezeichnet, welche verschiedenen Quantenenergien bzw. Wellenlängen des Fluoreszenzphotons entsprechen.

Neben dieser spontanen Emission ist auch stimulierte Emission möglich, falls ein Photon geeigneter Energie auf ein angeregtes Molekül trifft. σ_{em} bezeichnet den Wirkungsquerschnitt für die stimulierte Emission aus dem thermisch relaxierten S_1 -Grundzustand in die energetisch bei der eingestrahlten Wellenlänge erreichbaren, zumeist vibronisch angeregten Franck-Condon-Niveaus des S_0 -Bandes. Diese stimulierte Emission ist abhängig von der Besetzungszahl im angeregten Zustand und von der Photonendichte durch die externe Einstrahlung oder die intern abgestrahlte Fluoreszenz. Bei den geringen Anregungsintensitäten der durchgeführten Fluoreszenzstudien spielt die stimulierte Emission keine Rolle. $\sigma_{em}(\lambda)$ ist jedoch für die Lasertätigkeit der Farbstoffmoleküle wichtig, und kann aus dem $S_0 - S_1$ - Absorptionswirkungsquerschnittsintegral und der Verteilung der spontanen Emission berechnet werden (siehe Kapitel 3.2.4).

3.2.1 Fluoreszenzquantenverteilung und Fluoreszenzquantenausbeute

Die Fluoreszenzquantenausbeute oder Quantenausbeute der spontanen Emission ϕ_F ist definiert als das Zahlenverhältnis aller emittierten zu allen absorbierten Photonen, beides in einem bestimmten Zeitintervall und auf ein bestimmtes Volumen bezogen. Berücksichtigt man nur die aus der Probe austretenden emittierten Photonen, erhält man die externe Fluoreszenzquantenausbeute, die von der makroskopischen Gestalt der Probe abhängt. Für die rein auf das Molekül bezogene intrinsische Quantenausbeute ϕ_F bildet man das Verhältnis der emittierten zu absorbierten Photonen pro Zeiteinheit und pro infinitesimales Volumenelement im Inneren der Probe [Förster 1951, §1].

Die (intrinsische) Fluoreszenzquantenverteilung $E_F(\lambda)$ gibt dasselbe Zahlenverhältnis beschränkt auf das Wellenlängenintervall $\Delta\lambda$ um λ an. Entsprechend ist das Integral davon über den Wellenlängenbereich der Emission (*em*) gleich der Fluoreszenzquantenausbeute:

$$\phi_F = \int_{em} E_F(\lambda) d\lambda \quad (3.2.1)$$

Bei der experimentellen Bestimmung der Fluoreszenzquantenverteilung einer Probe ist naturgemäß nur das externe Signal zugänglich. Das intrinsische Fluoreszenzsignal $S_F(\lambda)$ kann mit unterschiedlichem Aufwand daraus berechnet werden. Dabei gehen Selbstabsorption der Fluoreszenz sowie Reflexion und Brechung an den Grenzflächen durch den mittleren Brechungsindex n_F der Probe im Fluoreszenzgebiet mit ein [Birks 1970 S. 51, Penzkofer und Leupacher 1987, Holzer et al. 1999].

Hier wird die Fluoreszenzanalyse nach einem erweiterten Verfahren durchgeführt [Holzer et al. 1999], das zusätzlich die Re-Emission des absorbierten Fluoreszenzlichtes und die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex $n_F(\lambda)$ berücksichtigt. Die relative spektrale Empfindlichkeit der Messanordnung wird mit Hilfe einer Standardlichtquelle ermittelt (Schwarzer Strahler bekannter Farbtemperatur, siehe verwendeten Aufbau, Abbildung 3.2)

Den Absolutwert von $E_F(\lambda)$ erhält man aus dem Verhältnis zur Messung eines Referenzfarbstoffes bekannter Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F^{ref} [Holzer et al. 1999]:

$$E_F(\lambda) = S_F(\lambda) \frac{\phi_F^{ref}}{\int_{em} S_F^{ref}(\lambda') d\lambda'} \frac{W_{abs,L}^{ref}}{W_{abs,L}} \quad (3.2.2)$$

Dabei bezeichnet $W_{abs,L}$ die im Zeitintervall der Messung absorbierte Anregungsenergie als Maß für die Anzahl der absorbierten Photonen der Wellenlänge λ_L , und der Index *ref* bezeichnet den Referenzfarbstoff. Bei der Berechnung der intrinsischen Signale S_F und S_F^{ref} aus den Messdaten ist der vom Brechungsindex abhängige erfasste Öffnungswinkel (Raumwinkel ist proportional zu n_F^{-2}) bereits enthalten. Das Integral wird über das komplette Emissionsgebiet *em* ausgeführt.

Als Referenzfarbstoff wurde hier Rhodamin 6G in Methanol verwendet mit $\phi_F^{ref} = 0,94$ [Bäumler und Penzkofer 1990 und Referenzen darin].

Verwendeter Aufbau

Das Fluoreszenzspektrum wurde in Aufsichtstellung mit dem in Abbildung 3.2 gezeigten Aufbau [Bäumler und Penzkofer 1990] gemessen, das heißt Anregung und Detektion finden auf der gleichen Seite der Probe unter spitzem Winkel statt. Dadurch werden Selbstabsorption und eventuell Streuung minimiert, welche sonst z. B. die detektierte Fluoreszenzpolarisation erniedrigen würden. Die von der Wolframlampe beleuchtete Blende B wird mit zwei Linsen L auf die Mitte der 2 mm dicken Probe S abgebildet. Wellenlänge und Polarisation der Anregung werden durch Filter F und den Polarisator P1 bestimmt. Das Fluoreszenzlicht wird über zwei weitere Linsen auf den Spalt des Gittermonochromators SP abgebildet und spektral aufgelöst durch eine gekühlte Diodenzeile DA aus Silizium-Dioden (DARRS von Tracor) detektiert. Ein Vielkanalanalysator summiert die Signale der einzelnen Auslesungen (je nach einer bestimmten Belichtungszeit im Sekundenbereich) über die Messzeit. Die aufgenommene Polarisation wird durch den Analysator P2 bestimmt.

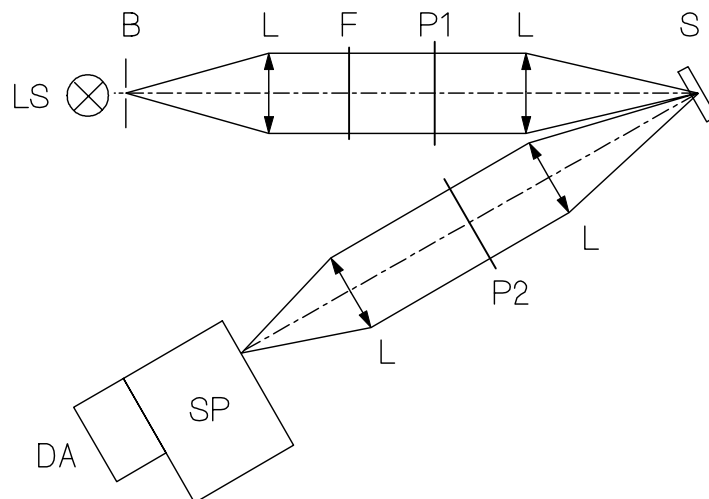


Abbildung 3.2: Experimenteller Aufbau zur Messung des Fluoreszenzspektrums $S_F(\lambda)$, für den Emissionswirkungsquerschnitt σ_{em} , die Fluoreszenzpolarisation $P_F(\lambda)$ sowie die Fluoreszenzquantenverteilung $E_F(\lambda)$ und -ausbeute ϕ_F (im Vergleich mit Referenzfarbstoff Rhodamin 6G in Methanol) [Bäumler und Penzkofer 1990]. LS: Wolfram-Halogenlampe (Osram HLX64655). B: Lochblende. L: Linsen. F: Filterkombination (Bandpass-Interferenzfilter und KG3-Filter zur Infrarotunterdrückung). P1, P2: Polarisatoren, relativer Winkel $\alpha = 54,74^\circ$ für polarisationsunabhängige Fluoreszenzmessung, $\alpha = 0^\circ$ oder 90° für die Fluoreszenzpolarisation. S: Probe. SP: Gitterspektrograph. DA: gekühlte Diodenzeile mit Silizium-Dioden.

Als Lichtquelle dient eine Wolfram-Halogenlampe HLX64655 von Osram, 24V, 240 W. Diese wird auch als Standardlichtquelle zur Ermittlung der relativen spektralen Empfindlichkeit der Messanordnung verwendet, ihr Spektrum ist das eines Schwarzen Strahlers der Farbtemperatur 3450 K nach Angabe des Herstellers.

Für die Anregung mit $\lambda_L = 470$ nm bzw. 500 nm wurden Interferenzfilter mit Halbwertsbreiten von $\Delta\lambda_L = 5$ nm verwendet. Ein KG3-Filter unterdrückt den starken infraroten Anteil des Spektrums.

Für $S_F(\lambda)$ und $E_F(\lambda)$ werden die beiden Polarisatoren P1 und P2 im Winkel $\alpha = \arccos(3^{-1/2}) = \arctan(2^{1/2}) = 54,74^\circ$ zueinander zur Kompensation der Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Anregungspolarisation verwendet [Lakowicz 1983, S. 131].

Für die Fluoreszenzpolarisation $P_F(\lambda)$ wird das Fluoreszenzsignal einmal mit parallelen und einmal mit zueinander senkrechten Polarisatoren bestimmt, um die beiden Größen $S_{F,\parallel}(\lambda)$ und $S_{F,\perp}(\lambda)$ zu erhalten [ebenda].

3.2.2 Fluoreszenzpolarisation

Die intrinsischen Werte $S_{F,\parallel}(\lambda)$ und $S_{F,\perp}(\lambda)$ werden mit derselben Fluoreszenzanalyse wie $S_F(\lambda)$ [Holzer et al. 1999] aus den gemessenen Signalen berechnet, wobei die unterschiedliche Empfindlichkeit des Messsystems (optische Komponenten, Monochromator, Diodenarray) für die beiden Polarisationsrichtungen mit eingeht [Holzer 1996]. Aus ihnen lässt sich die (stationäre) Polarisation $P_F(\lambda)$ der Fluoreszenz berechnen, welche wie folgt definiert ist [Dörr 1966, Cehelnik et al. 1975]:

$$P_F(\lambda) = \frac{S_{F,\parallel}(\lambda) - S_{F,\perp}(\lambda)}{S_{F,\parallel}(\lambda) + S_{F,\perp}(\lambda)} \quad (3.2.3)$$

Die Fluoreszenzpolarisation entsteht durch drei winkelselektive Schritte: Die PhotoSelektion der optischen Anregung mit polarisiertem Licht, den festen Winkel des Übergangsdipolmoments der Emission zu dem der Absorption, und die Abstrahlcharakteristik des Emissionsdipolmoments (dem Zusammenhang zwischen Abstrahlungsrichtung und Polarisation des Fluoreszenzphotons).

Aufgrund der PhotoSelektion absorbieren von den ursprünglich isotrop orientierten Molekülen bevorzugt diejenigen, deren Absorptionsdipolmoment eher parallel zur Polarisation des Anregungslichts ausgerichtet ist. Die Winkelabhängigkeit des Absorptionswirkungsquerschnittes lässt sich durch den Ausdruck $\sigma_a(\theta) = 3\sigma_a \cos^2(\theta)$ beschreiben. Dabei ist θ der Winkel zwischen dem Absorptionsdipolmoment des angeregten Moleküls und der Polarisation des Anregungsphotons, und σ_a bezeichnet den über alle Richtungen gemittelten Absorptionswirkungsquerschnitt [Feofilov 1961]. Diese Winkelselektion bei der Anregung wird bei der numerischen Simulation der Absorptionsdynamik in Kapitel 3.3 (sättigbare Absorption) und 3.4.2 (Photodegradation aus höher angeregten Zuständen) berücksichtigt (vgl. Gleichungen A1 bis A6 im Anhang).

Der Winkel des Absorptions- zum Emissionsdipolmoment bestimmt die maximal beobachtbare Polarisation P_0 (unter Einberechnung der PhotoSelektion). Wählt man die Anregungswellenlänge nicht kürzer als die untere Grenze λ_u der S_0 - S_1 -Absorption, so erfolgt die Anregung wie in Abbildung 3.1 dargestellt durch den gleichen elektronischen Übergang wie die Fluoreszenz, zwischen S_1 und S_0 (im Unterschied zur UV-Anregung in höher angeregte elektronische Zustände). Diese beiden beteiligten Übergangsdipolmomente sind dann fast parallel, wofür $P_0 = 0,50$ gilt [Lakowicz 1983, S. 121f].

Für die als Depolarisation bezeichnete Zerstörung des Zusammenhangs zwischen der Polarisation von Fluoreszenz- und Anregungsphoton kommen zwei Prozesse in Frage: nicht-strahlender Transfer der Anregungsenergie auf ein benachbartes Farbstoffmolekül (Förster-Energietransfer) und Reorientierung des Moleküls im angeregten Zustand [Lakowicz 1983, S. 132].

Förster-Energietransfer

Bei Abständen im Bereich von einigen Ångström kann die Anregungsenergie eines Moleküls (Donor) per Förster-Energietransfer auf das nächste Molekül (Akzeptor) übergehen, wobei sich Emissions- und Absorptionsspektren überlappen müssen. Die Rate k_{ET} des Energietransfers zwischen zwei Molekülen im Abstand R_d beträgt mit der unten definierten Form der kritischen Distanz R_0 [Förster 1951, Ammer et al. 1995]

$$k_{ET} = \frac{1}{\tau_{F,0}} \left(\frac{R_0}{R_d} \right)^6 \quad (3.2.4)$$

$\tau_{F,0}$ bezeichnet dabei die Fluoreszenzlebensdauer des Moleküls ohne Energietransfer, d. h. bei unendlicher Verdünnung ($R_d \gg R_0$). Der kritische Abstand R_0 kann aus Absorptions- und Emissionsspektrum und dem mittleren Brechungsindex n_F im Emissionsgebiet berechnet werden [Förster 1951; Ammer et al. 1995, Gleichung 12]:

$$R_0 = \left(\frac{3}{64\pi^5 n_F^4} \int E_F(\lambda) \sigma_a(\lambda) \lambda^4 d\lambda \right)^{1/6} \quad (3.2.5)$$

(Man beachte, dass hier ϕ_F mit $E_F(\lambda)$ nach Gleichung 3.2.1 intrinsisch enthalten ist.)

Für ein Farbstoffmolekül im Abstand $R_d = R_0$ zum nächsten Akzeptor beträgt die Rate des Energietransfers gerade die Zerfallsrate in unendlicher Verdünnung, $k_{ET} = \tau_{F,0}^{-1}$, d. h. die Anregungsenergie jedes zweiten absorbierten Photons wird per Energietransfer an ein anderes Molekül abgegeben. Bei einer Fluoreszenzlebensdauer von z. B. $\tau_{F,0} = 7$ ns beträgt dann $k_{ET} = 1,4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ für $R_d = R_0$, im doppelten Abstand ist $k_{ET} \approx 2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, im halben Abstand ist die Rate bereits knapp bei $k_{ET} \approx 1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ (siehe Gleichung 3.2.4). Der kritische Abstand R_0 beträgt für Donor-Akzeptorpaare typischerweise ca. 20 - 50 Å [Lakowicz 1983, S. 309], wie man mit Gleichung 3.2.5 errechnen kann.

Molekulare Umorientierung

Während der Lebensdauer τ_F des angeregten Zustandes können sich die Moleküle durch Rotationsdiffusion umorientieren. Nach dem hydrodynamischen Modell von Debye, Stokes und Einstein ist die Zeitkonstante $\tau_{or,m}$ dieser Rotation für sphärische Moleküle des Volumens V durch

$$\tau_{or,m} = \frac{\eta V}{k_B \vartheta} \quad (3.2.6)$$

[Eisenthal 1977, S. 286] gegeben, wobei η die Viskosität des Lösungsmittels, ϑ die Temperatur und k_B die Boltzmannkonstante ist. Bei Raumtemperatur, $\vartheta = 20^\circ\text{C}$, beträgt die Viskosität von Wasser $\eta_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1,00 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (SI-Einheit) = 1,00 cP (Centipoise), die von Methylacetat (MA) $\eta_{\text{MA}} \approx 0,38 \text{ cP}$ [Vogelpohl 1955, S. 605].

Typische Werte für $\tau_{or,m}$ in flüssiger Lösung sind einige 100 ps: Für Rhodamin 6G in organischen Lösungsmitteln der Viskosität 0,5 - 20 cP erstreckt sich die molekulare Reorientierungszeit $\tau_{or,m}$ über einen Bereich von 100 ps bis 3 ns [Eisenthal 1977, S. 287]. (Dort wurde die Kleinsignaltransmission nach Anregung mit einem intensiven Pikosekunden-Laserpuls gemessen, und zwar für parallel und senkrecht zu dem Laserpuls polarisiertem Licht. Durch die orientierungsselektive Anregung ist die Zahl der Moleküle im Grundzustand, deren Absorptionsdipolmoment parallel zum ps-Laserpuls ausgerichtet ist, zunächst stark erniedrigt, die Zahl der Moleküle mit Ausrichtung senkrecht dazu dagegen kaum (vergleiche auch Abbildung 3.7 zur Dynamik der sättigbaren Absorption). Der Unterschied in der Transmission zwischen beiden Polarisationsrichtungen verschwindet mit der Zeit durch die molekulare Umorientierung.)

Unabhängig von den beteiligten Prozessen stellt τ_{or} die isotrope Reorientierungszeit der Übergangsdipolmomente dar. Bei stationärer Anregung und Messung wie hier wird die beobachtete Fluoreszenzpolarisation P_F durch die Perrin-Gleichung (3.2.7) beschrieben, P_F ergibt sich im Wesentlichen als proportional zum Verhältnis der Umorientierungszeit zur Fluoreszenzlebensdauer τ_{or} / τ_F [Parker 1968; Lakowicz 1983]:

$$\begin{aligned} \frac{\tau_{or}}{\tau_F} &= P_F \frac{P_0^{-1} - 3^{-1}}{1 - P_F/P_0} \\ &= \frac{P_0^{-1} - 3^{-1}}{P_F^{-1} - P_0^{-1}} \end{aligned} \quad (3.2.7)$$

Für völlig fixierte Moleküle ohne Energietransfer, also $\tau_{or} \gg \tau_F$, geht P_F gegen den maximal beobachtbaren Wert P_0 . Ist $\tau_{or} \ll \tau_F$, so findet vor der Emission bereits eine völlige Reorientierung der Moleküle statt, die Fluoreszenzpolarisation P_F geht gegen Null.

Mit dem Wert $P_0 = 0,50$ (parallele Emissions- und Absorptionsdipole) ergibt sich die Reorientierungszeit τ_{or} zu

$$\tau_{or} = \tau_F P_F \frac{5/3}{1 - 2P_F} = \frac{5\tau_F/3}{P_F^{-1} - 2} \quad (3.2.8)$$

Bei einer Fluoreszenzlebensdauer von $\tau_F = 7$ ns führt eine Fluoreszenzpolarisation von $P_F = 0,02$ zu einer Reorientierungszeit von $\tau_{or} \approx 240$ ps, $P_F = 0,04$ entspricht einem Wert von $\tau_{or} \approx 500$ ps.

3.2.3 Fluoreszenzlebensdauer

Falls keine photochemischen Zwischenprodukte gebildet werden, die selbst wieder emittieren, zerfällt das fluoreszente Niveau des Laserfarbstoffes monoexponentiell mit der Lebensdauer τ_F , dem Kehrwert der Gesamtzerfallsrate. Man kann sie bei im Vergleich zu τ_F kurzer Anregung, aus dem Abklingverhalten der zeitaufgelösten Fluoreszenz des Ensembles über die Steigung der Gerade $\ln(S_F(t)/S_{F,0}) = -t/\tau_F$ bestimmen, welche der abfallenden Flanke ab einem Punkt $S_{F,0}$ angepasst wird.

Verwendeter Aufbau

Für die Messungen der Fluoreszenzlebensdauer wurde ein aktiv und passiv modengekoppeltes Rubin-Lasersystem [Weidner und Penzkofer 1993] benutzt. Die Modenkopplung erfolgt dabei mit einem akusto-optischen Modulator (IntraAction Modell ML-50Q) und Diethyl-Dicarbocyanin-Jodid (DDI) in Methanol als Farbstoff mit sättigbarer Absorption [Brackmann 1994 / 2000]. Aus dem im Laseroszillator erzeugten Pulszug (Pikosekundenpulse der Wellenlänge $\lambda_L = 694,3$ nm im Abstand von 10 ns) wird mittels einer Pockelszelle (Lasermetrics Modell 1071 FW) und Hochspannungs-Pulsgenerator (Lasermetrics Modell 8601 C) ein Puls herausselektiert. Dieser wird in einem Rubin-Laserverstärker nochmals verstärkt, so dass der resultierende Laserpuls eine Energie von bis zu 1 mJ hat.

In einem Typ I phasenangepassten, temperaturstabilisierten ADP-Kristall wird durch Frequenzverdopplung die Wellenlänge $\lambda_L = 347.15$ nm erzeugt und die Fundamentalwelle in einer vier-Prismen-Anordnung aus Quarzglasprismen abgelenkt. Die Pulsdauer (zeitliche Halbwertsbreite) beträgt $\Delta t_L = 35$ ps [Weidner und Penzkofer 1993].

Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Der Laserpuls wird durch Neutralglasfilter (F1) abgeschwächt und auf die Probe S geleitet. Senkrecht zur Anregung wird das Fluoreszenzlicht mit der Linse L gesammelt und auf den Eingangsspalt eines schnellen Vielkanalplatten-Sekundärelektronenvervielfachers MCP (Hamamatsu Typ R1564U-01) geleitet, wobei der Interferenzfilter F2 das Streulicht der Anregungswellenlänge abblockt. Das Signal wird mit einem LeCroy Typ 9362 Speicheroszilloskop aufgezeichnet. Die Geräteantwortfunktion des Systems (auf einen 35 ps -Puls) beträgt ca. 0,7 ns (dargestellt z. B. in [Holzer et al. 2001]). Die erreichbare Zeitauflösung beträgt dabei etwa 0,2 ns.

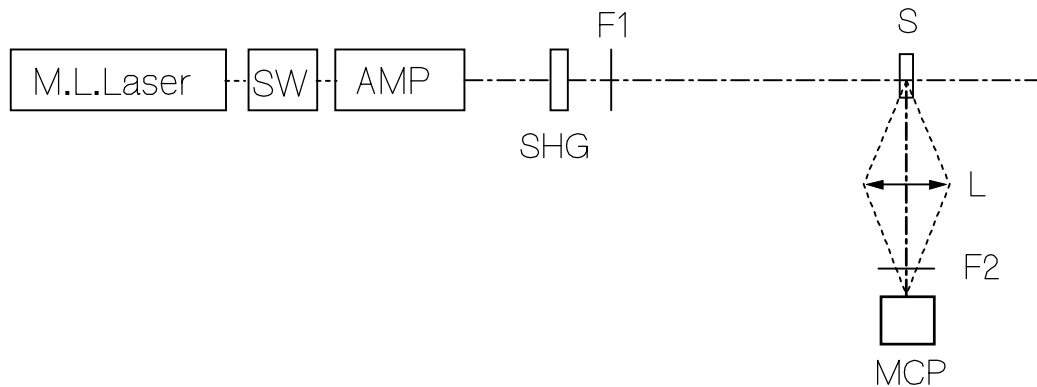


Abbildung 3.3: Experimenteller Aufbau für die Messung der Fluoreszenzabklingzeit τ_F . M.L.Laser: Modengekoppelter Rubin-Laseroszillator, SW: Pockelszelle und Hochspannungs-Pulsgenerator zur Einzelpulsselektion, AMP: Rubin-Laserverstärker mit Doppeldurchlauf, SHG: nichtlinearer Kristall (ADP) zur Frequenzverdopplung. F1: Prismen- und Neutralglasfilter zum Abblocken der Fundamentalwelle und zur Intensitätsabschwächung. Wellenlänge des Pulses: $\lambda_L = 547,15 \text{ nm}$, Pulsdauer: $\Delta t_L = 35 \text{ ps}$ [Weidner und Penzkofer 1993]. S: Probe (Orientierung einer Fluoreszenzküvette gezeigt; feste Polymerproben wurden schräg gestellt wie bei Messung der Fluoreszenzspektren, Abb. 3.2). L: Linse. F2: Filter zum Abblocken der Anregungswellenlänge. MCP: Vielkanalplatten-Sekundärelektronenvervielfacher (Hamamatsu Typ R1564U-01, Zeitauflösung mit LeCroy Typ 9362 Speicheroszilloskop ca. $0,2 \text{ ns}$ [Holzer et al. 2001]).

Strahlende Lebensdauer

Die strahlende Lebensdauer τ_{rad} kann man sich als hypothetische Lebensdauer des fluoreszenten Energieniveaus vorstellen, wenn der strahlende Zerfall der einzige Zerfallsprozess wäre.

Die Quantenausbeute der Fluoreszenz ist per Definition das Zahlenverhältnis der in Fluoreszenz emittierten Photonen zu den absorbierten Photonen. Dies ist (soweit keine Zwei-Photonen-Absorption auftritt) identisch dem Verhältnis der Raten für strahlenden Zerfall τ_{rad}^{-1} zur Gesamtzerfallsrate τ_F^{-1} des Franck-Condon-relaxierten angeregten Niveaus

in Abbildung 3.1, $\phi_F = \tau_F / \tau_{rad}$. Die strahlende Lebensdauer lässt sich so aus Fluoreszenzlebensdauer und Quantenausbeute bestimmen:

$$\tau_{rad} = \tau_F / \phi_F \quad (3.2.9)$$

3.2.4 Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission

Mit Hilfe der Einsteinrelation zwischen den Einsteinkoeffizienten der spontanen und der stimulierten Übergangsraten kann aus der strahlenden Lebensdauer τ_{rad} und der auf die Quantenausbeute kalibrierten Fluoreszenzquantenverteilung $E_F(\lambda)$ der Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission $\sigma_{em}(\lambda)$ berechnet werden [Peterson et al. 1971; Deshpande et al. 1990]. Zusammen mit Gleichungen 3.2.1 und 3.2.9 ergibt sich der Emissionswirkungsquerschnitt zu

$$\begin{aligned} \sigma_{em}(\lambda) &= \frac{\lambda^4}{8\pi c_0 n_F^3} \frac{1}{\tau_{rad}} \frac{E_F(\lambda)}{\int_{em} E_F(\lambda') d\lambda'} \\ &= \frac{\lambda^4}{8\pi c_0 n_F^3} \frac{1}{\tau_{rad}} \frac{E_F(\lambda)}{\phi_F} \\ &= \frac{\lambda^4}{8\pi c_0 n_F^3} \frac{E_F(\lambda)}{\tau_F} \end{aligned} \quad (3.2.10)$$

c_0 bezeichnet die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, n_F den mittleren Brechungsindex im Emissionsgebiet, und τ_F die Fluoreszenzlebensdauer.

Ein Beispiel für in Wirkungsquerschnitten dargestellte Absorptions- und Emissionsspektren ist in Abbildung 3.4 für Rhodamin 6G in Methanol gezeigt. Zwischen ca. 425 und 580 nm geschieht die Absorption in das S_1 -Band. In der Nähe von 485 nm ist als Schulter ein vibronisches Seitenband davon zu erkennen. Die Schulter in der σ_{em} -Kurve knapp über 600 nm entspricht einer vibronischen Anregung im S_0 -Band. Unterhalb von 425 nm

absorbieren höhere Singulett-Bänder ($S_0 - S_n$ -Übergang), welche die UV-Anregung ermöglichen.

Eingezeichnet ist ferner die Anregungswellenlänge $\lambda_L = 527 \text{ nm}$ für die Messung der sättigbaren Absorption an Rhodamin 6G in Ethanol zur Bestimmung der Laserpulsenergie (siehe Kapitel 3.3.2). Die Spektren der Wirkungsquerschnitte von Rhodamin 6G unterscheiden sich in Methanol und Ethanol kaum (vgl. Werte in [Penzkofer et al. 1976]).

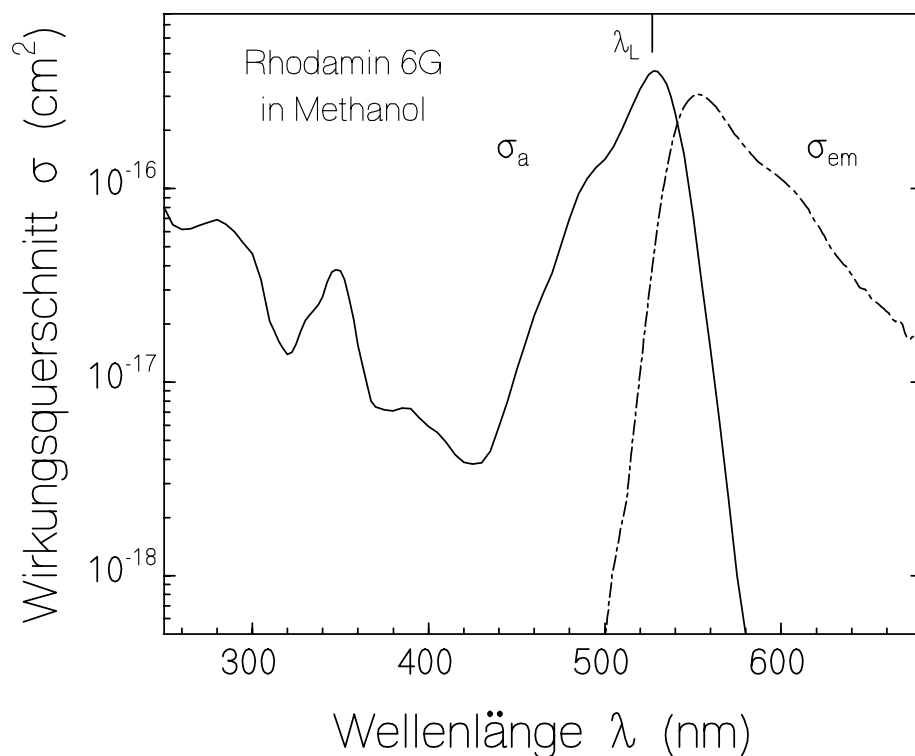


Abbildung 3.4: Beispiel für den spektralen Verlauf der Absorptions- und Emissionswirkungsquerschnitte σ_a und σ_{em} anhand von Rhodamin 6G in Methanol. Das langwellige Maximum von σ_a (von ca. 425 bis 580 nm) entspricht der Anregung in das S_1 -Band. $\lambda_L = 527 \text{ nm}$ bezeichnet die Anregungswellenlänge für die Intensitätsbestimmung des Laserpulses aus der sättigbaren Absorption von Rhodamin 6G in Ethanol (siehe Kapitel 3.3.2).

3.3 Sättigbare Absorption

3.3.1 Einführung

Bei hohen Anregungsintensitäten gehorcht die Transmission nicht mehr dem Lambert-Beerschen Exponentialgesetz der Kleinsignaltransmission, Gleichung 3.1.2. Bei den meisten Stoffen zeigt sich ein Anstieg der Transmission. Die Absorption aus dem Grundzustand hebt das einzelne Molekül in den ersten angeregten Zustand, ein Vorgang der sich erst nach Rückkehr des Moleküls in den Grundzustand wiederholen kann. Bei hohen Anregungsintensitäten werden im Ensemble so viele Moleküle aus dem Grundzustand gehoben, dass die Grundzustandspopulation merklich verringert wird. In Gleichung 3.1.2 ist die Dichte der Moleküle im Grundzustand N_I nicht mehr die Gesamtmoleküldichte N_0 , sondern intensitätsabhängig geringer, die Transmission steigt.

Drei-Niveau-Modell

Die Grundeigenschaften der sättigbaren Absorption können durch ein Drei-Niveau-System (Abbildung 3.5) mit schneller Franck-Condon-Relaxationsrate τ_{FC}^{-1} beschrieben werden, falls die angeregten Moleküle bei der Anregungswellenlänge nicht mehr absorbieren.

Die Moleküle werden aus dem Grundzustand 1 in das Franck-Condon-Niveau 2' angeregt ($1 \rightarrow 2'$, Wirkungsquerschnitt $\sigma_{a,L}$). Dort unterliegen sie der stimulierten Emission durch die Anregungswellenlänge λ_L ($2' \rightarrow 1$, Wirkungsquerschnitt $\sigma_{a,L}$), jedoch geschieht die Entleerung des Niveaus sehr schnell durch Relaxation innerhalb des S_1 -Bandes ($2' \rightarrow 2$, Zeitkonstante τ_{FC}). Unabhängig von der Einstrahlung, deren Energie nun nicht mehr auf den Übergang von diesem Niveau 2 aus ins Niveau 1 passt, findet dann die Erholung der Grundzustandspopulation statt ($2 \rightarrow 1$, Zeitkonstante τ_F).

Für dieses Modell wird die Transmission durch Gleichung 3.1.2 mit $N_I - N_{2'}$ statt N_0 beschrieben (die zur Besetzungsdichte $N_{2'}$ proportionale stimulierte Emission vermindert die netto-Absorption). Wegen $N_I - N_{2'} \approx N_I$ hängt die Transmission nur von der Grundzustandsbesetzung N_I ab, alle anderen Moleküle befinden sich im Niveau 2 und können weder absorbieren noch stimuliert emittieren. Die Besetzung des Grundzustands

kann durch eine im Vergleich zur Erholrate τ_F^{-1} genügend hohe Anregungsrate theoretisch beliebig klein werden, wodurch sich die Transmission wegen fehlender Absorption dem Wert 1 nähert.

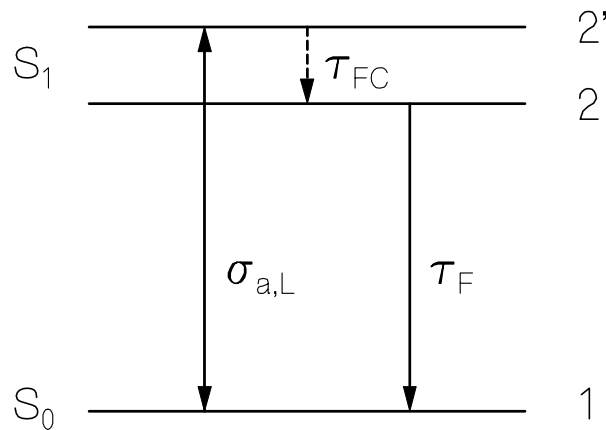


Abbildung 3.5: Energiediagramm des Drei-Niveau-Systems (1, 2, 2') mit stimuliertem Übergang in ein kurzlebige Franck-Condon-Niveau (netto-Absorption) und spontanem Zerfall aus dem vibronisch relaxierten angeregten Zustand (begrenzte Lebensdauer) als Modell zur Erklärung der sättigbaren Absorption. $\sigma_{a,L}$: Wirkungsquerschnitt der stimulierten Absorption und Emission zwischen Grundzustand 1 und vibronisch angeregtem Zustand 2' im S_1 -Band. τ_{FC} : Franck-Condon-Relaxationszeit der thermischen Relaxation von Niveau 2' nach 2. τ_F : Lebensdauer des ersten angeregten Zustandes 2 bzw. S_1 (für $\tau_{FC} \ll \tau_F$), d.h. Erholzeit der Grundzustandsabsorption bei sättigbaren Absorptionsfarbstoffen, bzw. auch Abklingdauer bei Fluoreszenz.

Zwei-Niveau-Modell

Strahlt man mit einer Wellenlänge λ_L ein, die gerade für den Energieunterschied des vibronischen Grundzustands im S_0 -Band zu dem des S_1 -Bandes (bis zur „Unterkante“) ausreicht, so erreicht man Anregung in das bereits Franck-Condon-relaxierte S_1 -Niveau (falls die Gleichgewichtskonformation beider elektronischer Niveaus S_0 und S_1 nicht zu weit gegeneinander verschoben sind, wie in der Darstellung der Abbildung 3.1). Dann ist von hier aus auch die stimulierte Emission aller angeregten Moleküle durch die

Anregungswellenlänge möglich, im Unterschied zum Drei-Niveau-System. Im Modell verschwindet das Niveau 2, und man erhält das Zwei-Niveau-System mit den Zuständen 1 und 2' und der Lebensdauer τ_F des 2'-Niveaus.

Insbesondere lässt sich der Exponent der Transmission $\ln(T) = -\sigma_{a,L}(N_1 - N_{2'})\ell$ wegen $N_{2'} = N_0 - N_1$ schreiben als $\ln(T) = -\sigma_{a,L}(2N_1 - N_0)\ell$. Bei genügend hoher Anregungsrate (Erholrate τ_F^{-1} im Vergleich dazu vernachlässigbar) nähert sich die Besetzungsverteilung einer Gleichbesetzung von 1 und 2' an ($N_1 - N_{2'}$ wird beliebig klein), bei der genauso viele Photonen absorbiert wie stimuliert emittiert werden, die Transmission geht wieder gegen 1. Im Zwei-Niveau-Modell müssen nur halb so viele Photonen absorbiert werden, um den gleichen Transmissionsanstieg (Ausbleichen) wie beim Drei-Niveau-Modell zu erreichen.

Sättigungsintensität

Unabhängig vom verwendeten Modell ist eine charakteristische Größe der intensitätsabhängigen Transmission die Sättigungsintensität I_{sat} . Sie ist dadurch definiert, dass sich bei dieser Intensität der Absorptionskoeffizient bzw. der Exponent der Transmission halbiert hat gegenüber dem Wert bei geringer Anregung. Die Transmission steigt somit auf die Wurzel des Kleinsignalwertes T_0 , $T(I_{sat}) = \exp(-\sigma_{a,L}N_0\ell/2) = \sqrt{T_0}$.

Beim Drei-Niveau-Modell mit schneller Franck-Condon-Relaxation bedeutet dies, dass sich nur noch die Hälfte der Moleküle im Grundzustand befindet: $N_{I,sat} = 0,5 N_0$. Beim Zwei-Niveau-Modell, wenn also alle angeregten Moleküle der stimulierten Emission bei der eingestrahlten Wellenlänge unterliegen, ist die Sättigungsintensität bereits erreicht, wenn sich nur mehr drei Viertel der Moleküle im Grundzustand befinden: $2 N_{I,sat} - N_0 = 0,5 N_0$, somit $N_{I,sat} = 0,75 N_0$. Für diese Besetzungsverteilung ist die Transmission wieder auf die Wurzel des Kleinsignalwertes T_0 gestiegen, sofern keine Absorption aus dem angeregten Zustand erfolgt.

Wenn die Erholzeit τ_F kurz gegenüber der Zeitdauer Δt_L der Anregung ist, so stellt sich bereits nach dieser Zeit τ_F ein stationäres Gleichgewicht der Populationsverteilung ein. Man spricht von einem schnellen sättigbaren Absorbierer (auf englisch „fast saturable absorber“), die Transmission ist bestimmt durch die Anregungsintensität [Grönninger und

Penzkofer 1984]. Die Sättigungsintensität $I_{sat,fast}$ ist durch τ_F bestimmt, für das Zwei-Niveau-Modell gilt [Hercher 1967]

$$I_{sat,fast} = \frac{h\nu_L}{2\sigma_{a,L}\tau_F} \quad (3.3.1)$$

Ist dagegen der Laserpuls zur Anregung kurz im Vergleich zur Erholzeit τ_F , akkumuliert sich die Entvölkerung des Grundzustandes während der gesamten Pulsdauer Δt_L (Halbwertsbreite). Man spricht von einem langsamen sättigbaren Absorbierer (auf englisch „slow saturable absorber“). Die Sättigungsintensität $I_{sat,slow}$ ist bestimmt durch die Pulsdauer, im Zwei-Niveau-Modell gilt

$$I_{sat,slow} = \frac{h\nu_L}{2\sigma_{a,L}\Delta t_L} \quad (3.3.2)$$

Die Transmission des Laserpulses ist durch die über die Zeitdauer des Pulses integrierte Anregungsintensität, der Energiedichte $w = I_L \times \Delta t_L$ bestimmt (wie eben bei $I_{sat,slow}$ wird die Näherung eines zeitlichen Rechteckpulses verwendet; für einen gaußförmigen Zeitverlauf gilt $w = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\ln(2)}} I_L \times \Delta t_L = 1,06 I_L \times \Delta t_L$). Die Sättigungsenergiedichte $w_{sat,slow}$ eines langsamen sättigbaren Absorbierers ist damit unabhängig von der Pulsdauer Δt_L und nur durch den Absorptionswirkungsquerschnitt $\sigma_{a,L}$ bei der Anregungsfrequenz ν_L bestimmt [Grönninger und Penzkofer 1984]:

$$w_{sat,slow} = \frac{h\nu_L}{2\sigma_{a,L}} \quad (3.3.3)$$

Höher angeregte Bänder S_n

Lässt man in den Modellen weitere Anregung in höhere Zustände S_n zu, die als ein Niveau oder Band Nummer 3 zusammengefasst werden, so muss auch diese von der Population des Zustands S_1 abhängige Absorption berücksichtigt werden ($S_1 \rightarrow 3$, Absorption aus dem angeregten Zustand, auf englisch „excited state absorption“, mit Wirkungsquerschnitt $\sigma_{ex,L}$ und der sehr schnellen $3 \rightarrow S_1$ -Erholzeit τ_{ex}): Bei zunehmend

intensiver Anregung verschiebt sich die Transmission vom Kleinsignalwert T_0 zu einem Grenzwert T_{sat} , der durch $\sigma_{ex,L}$ bestimmt wird. Bei der Sättigungsintensität ist die Transmission durch das geometrische Mittel aus Kleinsignal- und dieser Sättigungstransmission gegeben, $T(I_{sat}) = \sqrt{T_0 T_{sat}}$.

Ist $\sigma_{ex,L} < \sigma_{a,L}$, so steigt die Transmission an ($T_{sat} > T_0$, $T_{sat} = 1$ für $\sigma_{ex,L} = 0$), man spricht von einem sättigbaren Absorbierer. Ist der Absorptionswirkungsquerschnitt aus dem angeregten Zustand jedoch größer als der aus dem Grundzustand, $\sigma_{ex,L} > \sigma_{a,L}$, so liegt ein sogenannter invers sättigbarer Absorbierer vor, es gilt $T_{sat} < T_0$ und die Transmission sinkt bei hohen Intensitäten.

3.3.2 Sättigbare Absorption von Rhodamin 6G in Ethanol zur Energiedichtemessung

Ein Beispiel für die Anwendung eines sättigbaren Absorbierers ist der Laserfarbstoff Rhodamin 6G oder Rhodamin 590 [Brackmann 1994 / 2000] in einer Lösung bestimmter Kleinsignaltransmission T_0 , dessen Transmissionserhöhung für einen intensiven Laserpuls dazu benutzt wird, um die Spitzenenergiedichte des Pulses zu messen. Daraus kann mit bekannter Pulsform und Pulsdauer die Spitzenintensität des Pulses bestimmt werden.

Die Fluoreszenzabklingdauer von Rhodamin 6G beträgt in Ethanol $\tau_F = 4,45$ ns [Aristov und Maslyukov 1976]. Für Lichtpulse erheblich kürzerer Dauer verhält es sich daher als langsamer sättigbarer Absorbierer. Die bei Pulsanregung gemessene Energietransmission (Transmission der über die Pulsdauer integrierten Intensität) ist von der Spitzen-Energiedichte w_{0L} des Pulses abhängig. Diesen Zusammenhang zeigt Abbildung 3.6. Die Eichkurve wurde mit dem experimentell bestimmten Wirkungsquerschnitt der Absorption aus dem angeregten Zustand $\sigma_{ex}(\lambda)$ berechnet [Grönninger und Penzkofer 1984]. Die Kleinsignaltransmission T_0 beträgt dabei $T_0 = 0,10$. Die Spitzenintensität I_{0L} des Anregungspulses wird mit der Pulsdauer Δt_L in Näherung eines Rechteck- oder Dreieckpulses zu $I_{0L} = w_{0L} / \Delta t_L$ bestimmt (gegenüber einer Gaußform wird der Faktor $\frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\ln(2)}} = 1,06$ vernachlässigt). Für die verwendeten Parameter $\Delta t_L = 0,6$ ps und $\lambda_L = 527$ nm vergleiche den experimentellen Aufbau, Abbildung 3.8.

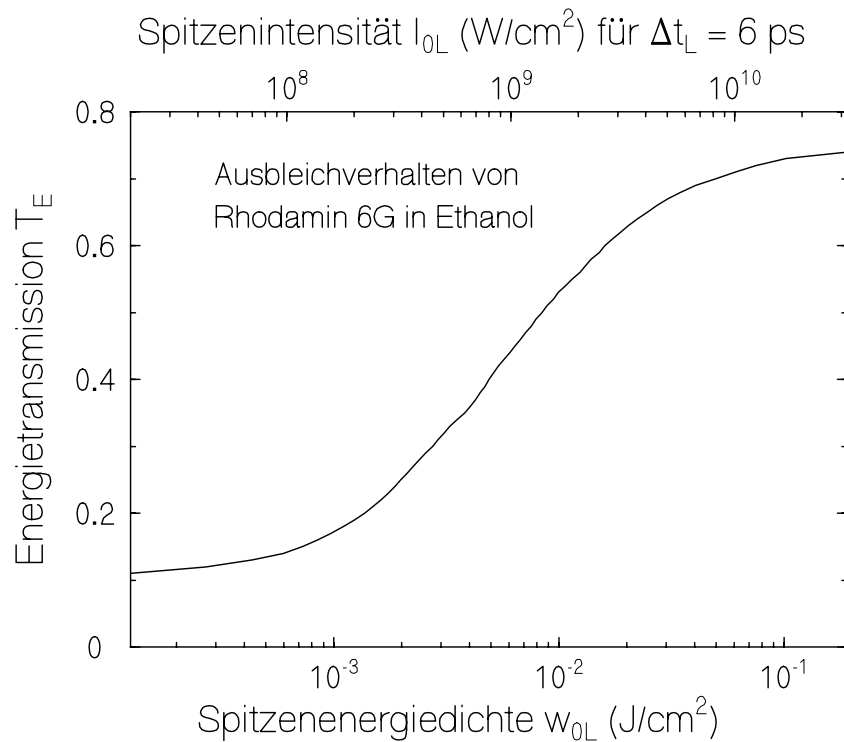


Abbildung 3.6: Intensitätsabhängige Energietransmission T_E von Rhodamin 6G in Ethanol bei $\lambda_L = 527$ nm, Pulsdauer (zeitliche Halbwertsbreite) $\Delta t_L = 6$ ps (siehe Abbildung 3.8, experimenteller Aufbau zur Messung der sättigbaren Absorption). Kleinsignaltransmission $T_0 = 0,10$. Aus der Energietransmission kann die Energiedichte w_{0L} bzw. die Intensität I_{0L} (jeweils Spitzenwert im Zentrum) abgelesen werden [Grönninger und Penzkofer 1984]. Dabei wird die Näherung $w_{0L} = \Delta t_L \times I_{0L}$ eines zeitlichen Rechteckpulses verwendet, eine Spitzenenergiedichte von $w_{0L} = 6 \times 10^{-3} \text{ Ws/cm}^2$ entspricht einer Spitzenintensität von $I_{0L} = 10^9 \text{ W/cm}^2$.

3.3.3 Dynamik und numerische Simulation

Die Ermittlung des Absorptionswirkungsquerschnittes aus dem angeregten Zustand $\sigma_{ex,L}$ erfolgt durch Messung der intensitätsabhängigen Transmission von Pikosekundenpulsen [Penzkofer 1988] und numerische Simulation der sättigbaren Absorption [Penzkofer et al. 1992, Holzer et al. 2000], das heißt numerische Simulation der Besetzungszahlen $N_i(t)$ aller Niveaus i des verwendeten Modells und der Intensitäts-

abschwächung für $I_L(t)$ mit einer differentiellen Form des Lambert-Beerschen Absorptionsgesetzes, Gleichung 3.1.2.

Das hier verwendete Modell ist eine Erweiterung der vorgestellten Zwei-Niveau-Energiemodelle für die sättigbare Absorption. Die Anregung erfolgt vom Grundzustand mit der Laserwellenlänge $\lambda_L = 527$ nm etwa in die Bandunterkante des elektronischen S_1 -Niveaus, wie man im Kapitel 4 an den Spektren der Absorptions- und Emissionswirkungswirkungsquerschnitte, Abbildungen 4.5 und 4.6, sehen wird (vgl. dazugehörigen Abschnitt 4.2.4).

Das Modell beinhaltet auch die Photodegeneration, wie im nächsten Kapitel 3.4 beschrieben (Abbildung 3.11). Diese ist jedoch für die hier verwendeten Stoffe so gering, wie die experimentellen Ergebnisse gezeigt haben, dass sie auf das sättigbare Absorptionsverhalten, d. h. die Energietransmission der kurzen Laserpulse keinen Einfluss hat und für die Bestimmung des Absorptionswirkungsquerschnittes aus dem angeregten Zustand $\sigma_{ex,L}$ vernachlässigt werden kann.

Das Differentialgleichungssystem des zugrundeliegenden Modells ist im Anhang, Gleichungen A1 bis A7, aufgelistet. Die für die numerische Simulation der sättigbaren Absorption (sowie in den nächsten beiden Kapiteln der Photodegradation unter Dauerbestrahlung geringer Intensität bzw. bei Anregung mit kurzen, intensiven Pulsen) jeweils berücksichtigten Komponenten der Moleküldynamik werden anhand der dazugehörigen Termschemata wiedergegeben.

Es wurden die Ratengleichungen der Besetzung aller in Abbildung 3.7 gezeigten Energieniveaus mit den eingezeichneten Übergängen aufgestellt, sowie die Verteilung der Orientierungswinkel der Moleküle (bzw. deren S_0 - S_1 -Übergangsdipolmoment) zur Anregungspolarisation [Feofilov 1961] berücksichtigt, welche durch Photo Selektion der stimulierten Übergänge (\cos^2 -Faktor, vgl. Kap. 3.2.2, Fluoreszenzpolarisation) und Reorientierung der Moleküle wie in der Abbildung angedeutet bestimmt ist. Es sind dies die im Anhang wiedergegebenen Gleichungen A1 bis A5 mit $\phi_{D,S1} = \phi_{D,Sn} = 0$ (Vernachlässigung der Photodegradation, vgl. nächstes Kapitel), wobei Gleichung A6 und A7 zur Ermittlung der Intensitätsänderung und schließlich der Energietransmission des räumlich und zeitlich als gaußförmig angenommenen Laserpulses dienen.

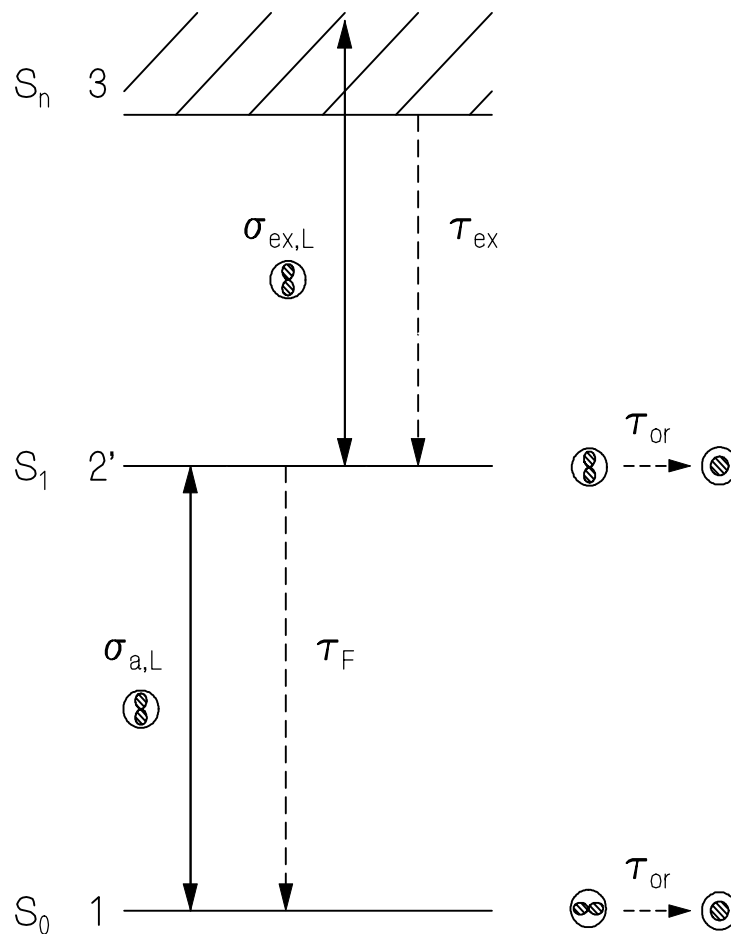


Abbildung 3.7: Modellsystem für die numerische Simulation der sättigbaren Absorption, Energiediagramm und Molekülorientierung im Ensemblemittel. Die Anregung erfolgt durch die verwendete Laserwellenlänge in die Bandunterkante von S_1 , in das Niveau 2' des Gleichungssystems (Gleichungen A1 - A7 im Anhang). $\sigma_{a,L}$ und $\sigma_{ex,L}$: Wirkungsquerschnitte des stimulierten Übergangs zwischen Grundzustand S_0 und dem S_1 -Band, bzw. zwischen einfach und höher angeregten Singulettzuständen S_1 und S_n . Die Wirkungsquerschnitte umfassen sowohl Absorption als auch die durch das einfallende Laserlicht stimulierte Emission. τ_F : Fluoreszenzabklingdauer, τ_{ex} : Relaxationszeit der höher angeregten Zustände, τ_{or} : Molekülreorientierungszeit (orientierungsselektive Anregung).

Verwendeter Aufbau zur sättigbaren Absorption

Die Messungen der sättigbaren Absorption sowie der Photodegradation aus dem S_n -Zustand wurden mit einem aktiv und passiv modengekoppelten Nd:Phosphatglas-Lasersystem durchgeführt [Scheidler und Penzkofer 1990]. Zur aktiven Modenkopplung wird ein temperaturstabilisierter akusto-optischer Modulator (Modell ML-50Q von IntraAction) verwendet, während ein sättigbarer Absorbierer (Kodak A9860 in 1,2-Dichlorethan) die passive Modenkopplung bewirkt [Penzkofer und von der Linde 1972].

Der mit Blitzlampen gepumpte Laseroszillator erzeugt einen ca. 300 ns langen Pulszug mit Pikosekundenpulsen der Wellenlänge $\lambda_L = 1054$ nm mit einem Pulsabstand von 10 ns. Mit einer lasergetriggerten Kerrzelle wird ein Puls herausselektiert [von der Linde et al. 1970]. Die herausgeschalteten Einzelpulse werden in einem Laserverstärker je nach Pumpspannung bis zu einem Faktor von 150 verstärkt. Der Einzelpuls hat eine Pulsdauer von ca. 6 ps und eine Energie von bis zu 3 mJ. Anschließend wird der Pikosekundenpuls in einem Typ I phasenangepassten CDA-Kristall frequenzverdoppelt [Dimitrev et al. 1991]. Die weiterhin enthaltene Fundamentalwelle wird durch einen harmonischen Strahlteiler von der zweiten Harmonischen getrennt und blockiert. Der resultierende Puls hat die Wellenlänge $\lambda_L = 527$ nm und eine Pulsdauer von $\Delta t_L = 6$ ps [Scheidler und Penzkofer 1990]

Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 3.8 gezeigt. Mit der Linse L wird der Laserpuls auf die Probe fokussiert. Die eingestrahlte Spitzenenergiedichte am Ort der Probe wird über das bekannte Ausbleichverhalten von Rhodamin 6G in Ethanol, SA, bestimmt, welches bei der Pikosekundenanregung als langsamer sättigbarer Absorbierer wirkt [Grönninger und Penzkofer 1984]. Die Energietransmission der Rhodamin 6G - Zelle wird mit den Vakuumphotodioden PD1 und PD2 gemessen. Für die Energiedichtebestimmung aus der Transmission wird die Eichkurve verwendet, die in Abbildung 3.6 dargestellt ist. Da Probe und Rhodamin gleich weit von der Linse L entfernt sind, kann die Intensität am Ort der Probe ermittelt werden. Die Energietransmission des Pumpulses durch die Probe ermittelt sich aus dem Signalverhältnis der Photodetektoren PD1 und PD3.

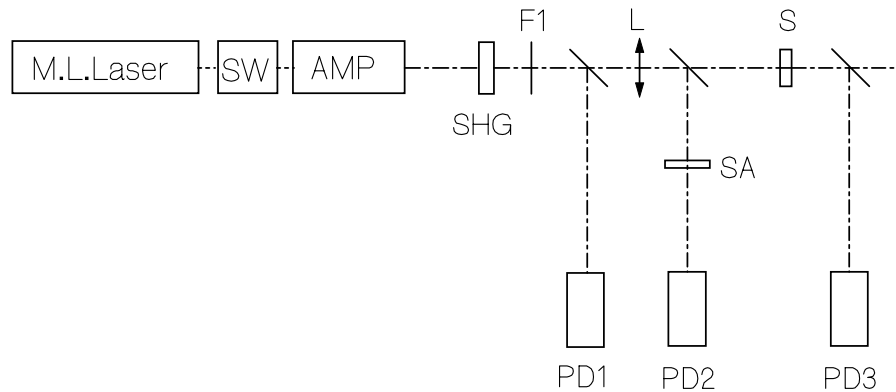


Abbildung 3.8: Experimenteller Aufbau für die Messung der Sättigbaren Absorption sowie der Photodegradation aus dem S_n -Zustand mit Pulsanregung. M.L.Laser: Modenkoppelter Nd:Phosphatglas-Laseroszillator, SW: Kerrzelle zur Einzelpulsselektion, AMP: Nd:Phosphatglas-Laserverstärker mit Doppeldurchlauf, SHG: nichtlinearer Kristall (CDA) zur Frequenzverdopplung. F1: Filterkombination zum Abblocken der Fundamentallwelle und zur Intensitätsabschwächung. Wellenlänge des Pulses: $\lambda_L = 527 \text{ nm}$, Pulsdauer: $\Delta t_L = 6 \text{ ps}$ [Scheidler und Penzkofer 1990]. L: Linse (Intensitätsregelung durch Fokussierung). PD1 – PD3: Vakuumphotodioden zur Bestimmung der Energietransmission T_E . SA: Sättigbarer Absorbierer (Rhodamin 6G in Ethanol mit Kleinsignaltransmission $T_0 = 0,10$) zur Intensitätsbestimmung. S: Probe.

3.4 Photodegradation

Photodegradation wird hier als lichtinduzierte, dauerhafte Erhöhung der Kleinsignaltransmission (Ausbleichen) bei der Anregungswellenlänge untersucht [Rabek 1996, Holzer et al. 1998]: das Molekül ist nach der Anregung in einen degenerierten Zustand D übergegangen, in welchem es bei der Anregungswellenlänge nicht mehr absorbiert. Der Anteil dieses Zerfallsweges an allen Zerfallsprozessen eines angeregten Zustandes, die dessen Lebensdauer ausmachen, ist die Quantenausbeute ϕ_D . Bei spezifischer Anregung in das niedrigste Singulettniveau S_1 durch stationäre Daueranregung weit unterhalb der Sättigungsintensität tritt die Photodegeneration mit dem Anteil $\phi_{D,S1}$ an der inversen Lebensdauer, d. h. der Gesamtzerfallsrate des S_1 -Niveaus τ_F^{-1} auf. Spezifische Anregung in die höheren Singulettbänder S_n , bei der die Photodegeneration mit dem Anteil $\phi_{D,Sn}$ an der

Zerfallsrate τ_{ex}^{-1} auftritt, ist durch intensive Pikosekundenpulse möglich, falls die $S_1 - S_n$ -Absorption nicht Null ist ($\sigma_{ex,L} > 0$) [Allen 1987, Holzer et al. 2000].

Da die jeweilige Quantenausbeute die Wahrscheinlichkeit der Photodegeneration pro Anregungszyklus angibt, ist der Kehrwert ϕ_{D,S_1}^{-1} bzw. ϕ_{D,S_n}^{-1} die durchschnittliche Zahl der vor der Photodegeneration durchlaufenen Anregungen und somit ein Maß für die Photostabilität des Farbstoffes in seiner Umgebung.

3.4.1 S_1 -Photodegradation

Bei Daueranregung mit einer Intensität weit unter der Absorptionssättigung, $I_{0L} \ll I_{sat,fast}$ (Gleichung 3.3.1), vereinfacht sich das Anregungsschema der sättigbaren Absorption von Abbildung 3.7 (bzw. das der S_n -Degradation von Abbildung 3.11) wie in [Rabek 1996, Holzer et al. 2000] angegeben: Für die Winkelorientierung stellt sich ein Gleichgewicht ein, die Anregung erfolgt somit winkelunabhängig. Die Anzahl der angeregten Moleküle im S_1 -Band ist so gering, dass die höheren Zustände S_n gänzlich vernachlässigt werden können, und die Grundzustandsbesetzung durch $N_I = N_0 - N_D$ beschrieben wird. Mit der Quantenausbeute der Photodegradation aus dem S_1 -Zustand ϕ_{D,S_1} ergibt sich das in Abbildung 3.9 dargestellte Termschema.

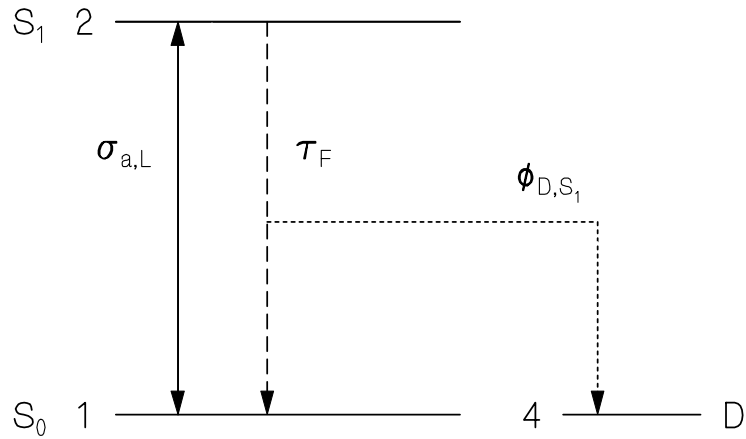


Abbildung 3.9: Vereinfachtes Modellsystem für die numerische Simulation der Photodegradation aus dem S_1 -Zustand durch schwache Daueranregung. Beschriftung der linken Hälfte wie in Abbildung 3.7. Die Orientierungsrelaxation ist schnell im Vergleich zur Anregungsdauer (isotrope Anregung). Höhere Energieniveaus S_n sind aufgrund der geringen Besetzungswahrscheinlichkeit des S_1 -Niveaus vernachlässigbar. Zustand D (Niveau 4): optisch inaktiver, degradierter Zustand des Moleküls (bei der Anregungswellenlänge nicht absorbierend). ϕ_{D,S_1} : Quantenausbeute der Bildung von D beim Zerfall des Zustandes S_1 .

Die bei [Rabek 1996, Holzer et al. 2000] durchgeführte numerische Simulation wird hier auf die Anregung mit zwei statt mit einer Wellenlänge erweitert [Bergmann et al. 2001], da ein Argonlaser mit Linien bei $\lambda_{L1} = 488$ nm und $\lambda_{L2} = 514,5$ nm verwendet wird.

Die Anzahldichte $N_D(t, z)$ photodegradierter Farbstoffmoleküle zur Zeit t am Ort z wird durch die Differentialgleichung

$$\frac{\partial N_D}{\partial t} = \phi_{D,S_1} (N_0 - N_D) \left(\frac{\sigma_{a,L1}}{h\nu_{L1}} I_{L1} + \frac{\sigma_{a,L2}}{h\nu_{L2}} I_{L2} \right) \quad (3.4.1)$$

beschrieben (vgl. Gleichung (20) in [Holzer et al. 2000]), wobei N_0 die Zahl aller Farbstoffmoleküle pro Volumeneinheit angibt, $I_{L1}(t, z)$ und $I_{L2}(t, z)$ sind die Intensitäten des Anregungslasers bei den Frequenzen ν_{L1} bzw. ν_{L2} , und $\sigma_{a,L1}$ und $\sigma_{a,L2}$ sind die entsprechenden Grundzustandsabsorptionswirkungsquerschnitte. Die Absorption der beiden Anregungslinien wird bestimmt durch

$$\frac{\partial I_{L1}}{\partial z} = -\sigma_{a,L1} I_{L1} (N_0 - N_D) \quad (3.4.2)$$

und

$$\frac{\partial I_{L2}}{\partial z} = -\sigma_{a,L2} I_{L2} (N_0 - N_D) \quad (3.4.3)$$

Die gesamte zeitabhängige Leistungstransmission durch die Probe ($z = \ell$) beträgt

$$T_p(t) = \frac{\int_0^\infty r [I_{L1}(r, \ell, t) + I_{L2}(r, \ell, t)] dr}{(I_{0L1} + I_{0L2}) \int_0^\infty r \exp(-r^2 / r_L^2) dr} \quad (3.4.4)$$

mit den Spitzenintensitäten I_{0L1} und I_{0L2} und dem 1/e-Intensitätsradius r_L des eingehenden Pumpulses. Seine Gesamtintensität im Zentrum beträgt $I_{0L} = I_{0L1} + I_{0L2}$. Mit den Anteilen β_I und $(1 - \beta_I)$ der beiden Laserlinien gilt $I_{0L1} = \beta_I I_{0L}$ und $I_{0L2} = (1 - \beta_I) I_{0L}$. Die Gleichungen 3.4.1 bis 3.4.4 werden numerisch gelöst.

Verwendeter Aufbau zur S_I -Photodegradation

Der Zeitverlauf der Transmission unter kontinuierlicher Anregung zur Ermittlung der Quantenausbeute der Photodegradation ϕ_{D,S_I} wurde mit dem in Abbildung 3.10 gezeigten Aufbau gemessen. Der Argonlaser läuft auf $\lambda_{L1} = 488$ nm mit einem Anteil der 514,5 nm - Linie, welche besser im S_0 - S_1 -Absorptionsband der Pyrromethenproben liegt. Durch einen Schottglas-Kantenfilter (KV500) wurde die Hauptlinie des Laserstrahles auf einen Intensitätsanteil von $\beta_I \approx 0,73$ abgeschwächt.

Zur Ermittlung der Intensität des Anregungslasers wurde die Strahlleistung ohne Probe gemessen und der Strahlquerschnitt am Ort der Probe als 1/e - Breite der mit einer Kamera (LaserCam, von Coherent) aufgenommenen Intensitätsverteilung bestimmt. Die Anregungsleistung betrug 30 mW, der 1/e - Radius des Gaußschen Strahlprofils 0,7 mm, woraus sich die Spitzenintensität des Anregungsstrahls zu $I_{0L} \approx 2$ W/cm² ergibt.

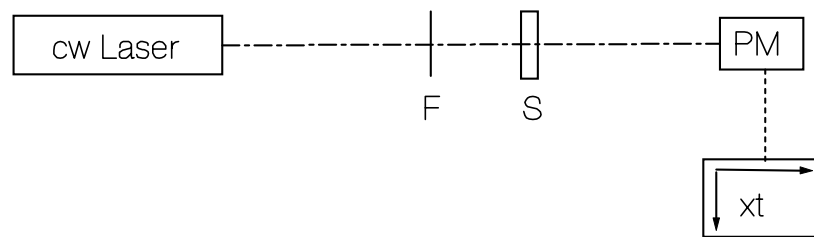


Abbildung 3.10: Experimenteller Aufbau zur Messung der Photodegradation aus dem ersten angeregten Zustand. cw Laser: Argonionenlaseroszillator im Dauerstrichbetrieb ohne Wellenlängenselektion (Modell 2016 von Spectra-Physics). F: Kantenfilter 500 nm–Langpass (KV500 von Schott) zum Abschwächen der 488 nm-Linie. Der resultierende Laserstrahl hat eine Spitzenintensität I_L von ca. 2 W/cm^2 und enthält die beiden Wellenlängen $\lambda_{L1} = 488 \text{ nm}$ zu 73 Intensitäts-% und $\lambda_{L2} = 514,5 \text{ nm}$ zu 27 Intensitäts-%. S: Probe. PM: Leistungsmessgerät (Typ 405A von Spectra-Physics). xt: x-t-Schreiber zum Aufzeichnen des Zeitverlaufs.

3.4.2 S_n -Photodegradation

Abbildung 3.11 zeigt das vollständige Modell der numerischen Simulation der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente der sättigbaren Absorption und Photodegeneration, vergleiche auch Kapitel 3.3.3 zur numerischen Simulation der sättigbaren Absorption. Der S_0 - S_1 -Übergang wird als Zwei-Niveau-System behandelt. Das Niveau 4 umfasst die möglichen Photoprodukte des S_1 -Zerfalls und des S_n -Zerfalls, welche alle bei der Anregungswellenlänge λ_L nicht absorbieren. Nachdem $\sigma_{ex,L}$ über die sättigbare Absorption und $\phi_{D,S1}$ über die Photodegeneration bei niedriger Daueranregung bekannt sind, kann mit den im Anhang aufgeführten Gleichungen A1 - A7 die Anregungsdynamik und die Transmission unter intensiven Pikosekundenpulsen in Abhängigkeit von $\phi_{D,Sn}$ numerisch berechnet werden.

Bleibt dabei nach einer Anzahl m identischer durch das Medium geleiteter Laserpulse die Menge der degradierten Moleküle N_D klein gegenüber deren Gesamtzahl N_0 , kann man

statt m Berechnungen mit der näherungsweise gleichen Ausgangsmenge an intakten Molekülen eine Simulation mit der m -fachen Quantenausbeute der Photodegradation rechnen [Holzer et al. 2000].

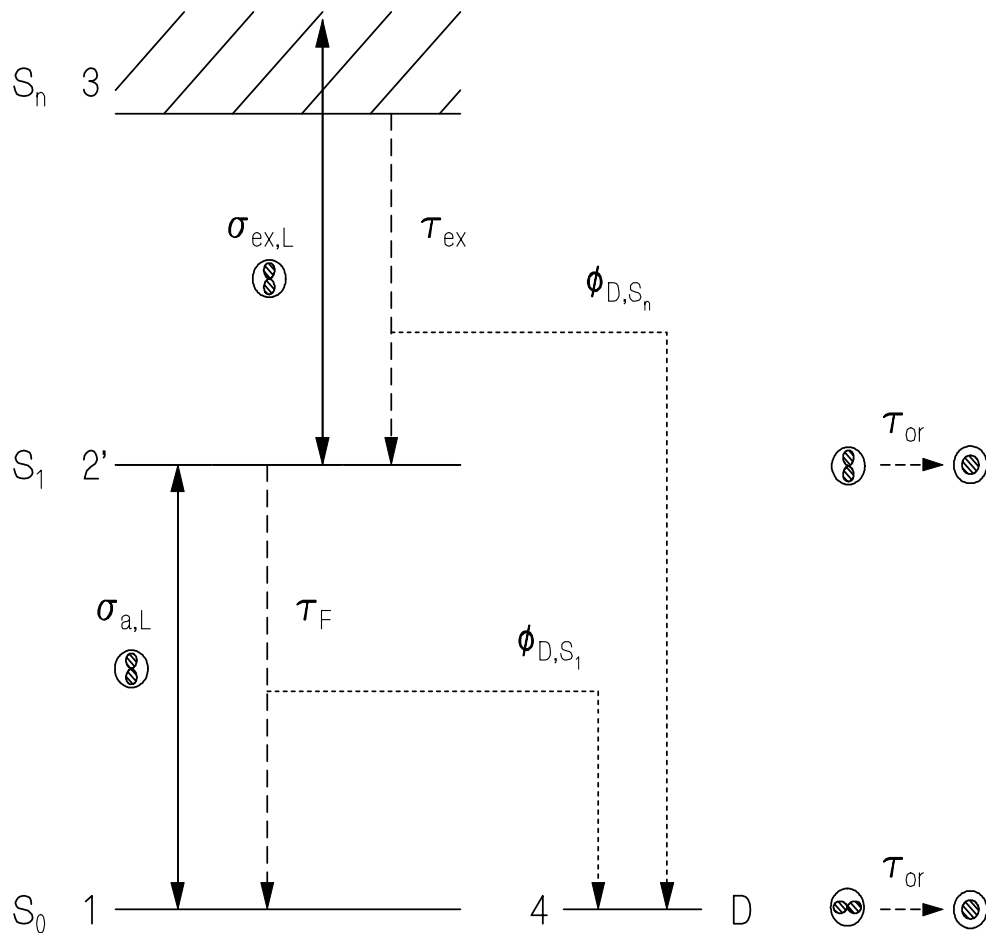


Abbildung 3.11: Modellsystem für die numerische Simulation der Photodegradation aus dem S_n -Zustand, Energiediagramm und Molekülorientierung im Ensemblemittel. Zustand D (Niveau 4): optisch inaktiver, degradierter Zustand des Moleküls (bei der Anregungswellenlänge nicht absorbierend). ϕ_{D,S_1} und ϕ_{D,S_n} : Quantenausbeute der Bildung von D beim Zerfall der Zustände S_1 bzw. S_n . Sonstige Beschriftung wie in Abbildung 3.7 (Seite 54).

Verwendeter Aufbau zur S_n -Photodegradation

Für die Photodegeneration aus höher angeregten Zuständen wurde mit dem bei der sättigbaren Absorption beschriebenen experimentellen Aufbau gearbeitet (Abbildung 3.8). Zuerst wurde mit stark abgeschwächten Pulsen die Kleinsignaltransmission bestimmt, dann $m = 40$ Mal ein Punkt auf der jeweiligen Polymerprobe mit Einzelpulsen hoher Intensität angeregt, anschließend wieder die Kleinsignaltransmission gemessen. Die gaußförmigen Pulse der Dauer $\Delta t_L = 6$ ps, des Strahldurchmessers $2r_{0,L} \approx 0.5$ mm und der Wellenlänge $\lambda_L = 527$ nm hatten für die S_n -Anregung eine mittlere Spitzenintensität von $I_{0L} = 8 \times 10^9$ W/cm². Der Zeitabstand zwischen den Einzelpulsen war mit ca. einer Minute groß im Vergleich zu jeglichen Relaxationsprozessen. Bevor eine neue Anregung erfolgte befanden sich daher alle Moleküle entweder wieder im Grundzustand oder waren degradiert.

4 Experimentelle Ergebnisse^{a)}

4.1 Brechungsindex und Absorptionswirkungsquerschnitt der pyrromethendotierten Proben

4.1.1 Brechungsindizes

Der bei $\lambda = 589$ nm (Natrium-D-Linie) bestimmte Brechungsindex n der Proben ohne Farbstoff ist in Tabelle 4.1 aufgelistet. In den festen Polymeren ist der Wert deutlich höher als in den Monomerlösungen.

Tabelle 4.1: Brechungsindex n

| Polymer | n (589 nm) | Monomerlösung | n (589 nm) |
|----------------------|--------------|------------------|--------------|
| (95:5) P(MMA: PETA) | 1,491 | (95:5) MA:PETA | 1,369 |
| (90:10) P(MMA:TEGDA) | 1,491 | (90:10) MA:TEGDA | 1,375 |

Die Dispersion im sichtbaren Spektralbereich ist für PMMA, dem Hauptbestandteil der hier verwendeten Acrylproben, vernachlässigbar gering [Billings 1972, S. 6-109].

Auch die Absorption des gelösten Farbstoffes beeinflusst den Brechungsindex in den verwendeten Konzentrationen nicht merklich. Nur in konzentrierten Lösungen ist der Effekt nicht vernachlässigbar: [Leupacher und Penzkofer 1984] finden für eine 0,1 und 0,01-molare Lösung von Rhodamin 6G in Ethanol einen gegenüber reinem Ethanol um maximal 0,06 bzw. 0,006 erhöhten Brechungsindex. Hier wurden für die Pyrromethenfarbstoffe Mol-Konzentrationen um 10^{-4} verwendet. Nach Gleichung 3.5 in Kapitel 3.1.1 ist die maximale Änderung des Brechungsindizes außerdem durch den halben maximalen Extinktionskoeffizienten k_{max} gegeben [Leupacher und Penzkofer 1984]. Mit den nachfolgend vorgestellten Ergebnissen für die Absorption (Kapitel 4.1.3) ergibt sich dieser z. B. für Pyrromethen 567 (Abbildung 4.5) zu

$$k_{max}/2 = \sigma_{a,max} N_0 \lambda_+ / 4\pi \approx 9 \times 10^{-7} \ll n_{LM}$$

^{a)} Der Großteil der experimentellen Daten ist in [Bergmann et al. 2001] veröffentlicht.

($\sigma_{a,max} \approx 3,0 \times 10^{-16} / \text{cm}^3$, $N_0 \approx 7 \times 10^{16} / \text{cm}^3$, $\lambda_+ \approx 530 \text{ nm}$ aus $\sigma_a(\lambda_+) = 0,5 \sigma_{a,max}$; dies sind Mittelwerte über die verwendeten Matrizen und Lösungen).

Entsprechend dieser Abschätzung werden die in Tabelle 4.1 angegebenen Werte auch für die zugehörigen Farbstoffproben als mittlerer Brechungsindex im Emissionsgebiet der Farbstoffe verwendet, $n_F = n(589 \text{ nm})$. Dieser wird zur Bestimmung des erfassten Raumwinkels bei der Fluoreszenzquantenverteilung und zur Berechnung des stimulierten Emissionswirkungsquerschnittes benötigt. Die Werte für n sind auch, wie alle im weiteren Verlauf vorgestellten Parameter, auf Seite 93 / 94 in der Übersichtstabelle 4.4 (Abschnitt 4.5) mit aufgeführt.

4.1.2 Transmissionsspektren

Bei allen Transmissionsmessungen dieses Abschnittes wurde die Kleinsignaltransmission ermittelt, also die einfallende Intensität so gering gehalten, dass die Reintransmission dem Lambert-Beerschen Gesetz genügt.

Referenzmaterialien ohne Farbstoffe

Die absolute Transmission der beiden Polymerproben ohne Farbstoffdotierung $T_{ges,Ref}$ ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Zum Vergleich ist die nur auf Grund der Reflexionsverluste für reines PMMA zu erwartende Transmission T_r mit dargestellt, die aus den Literaturdaten des Brechungsindex $n(\lambda)$ [Billings 1972, S. 6-109] mit der Gleichung 3.1.1 berechnet wurde.

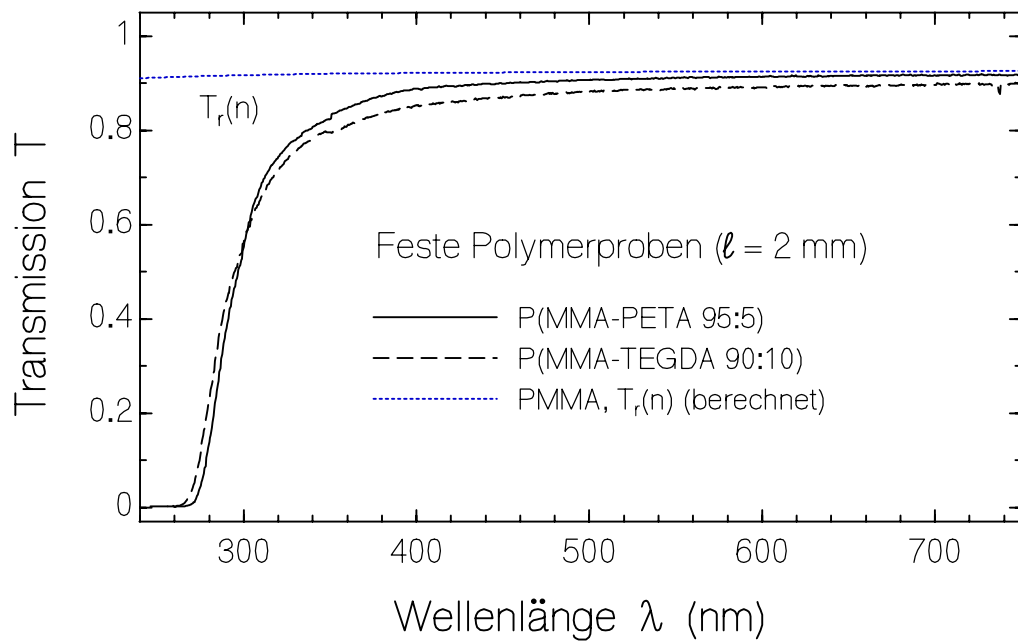


Abbildung 4.1: Spektren der Kleinsignaltransmission (Absoluttransmission) der als Referenzen zu verwendenden polymerisierten farbstofffreien Proben, mit der durch Reflexionsverluste für PMMA erwarteten, aus $n(\lambda)$ [Billings 1972, S. 6-109] berechneten Transmission $T_r(\lambda)$.

In Abbildung 4.2 auf der nächsten Seite sind die Reintransmissionen der flüssigen, reinen Monomerlösungen in Quarzküvetten dargestellt, deren Mischungen im selben Volumenverhältnis wie bei den Polymerproben als Referenzlösungen für die Farbstofflösungen verwendet werden. Sie wurden hier gegen ein Quarzglasplättchen gemessen, dessen Reflexionsverluste identisch zu denen an den Außenflächen der Quarzküvetten sind. Die Probendicke beträgt $\ell = 2$ mm.

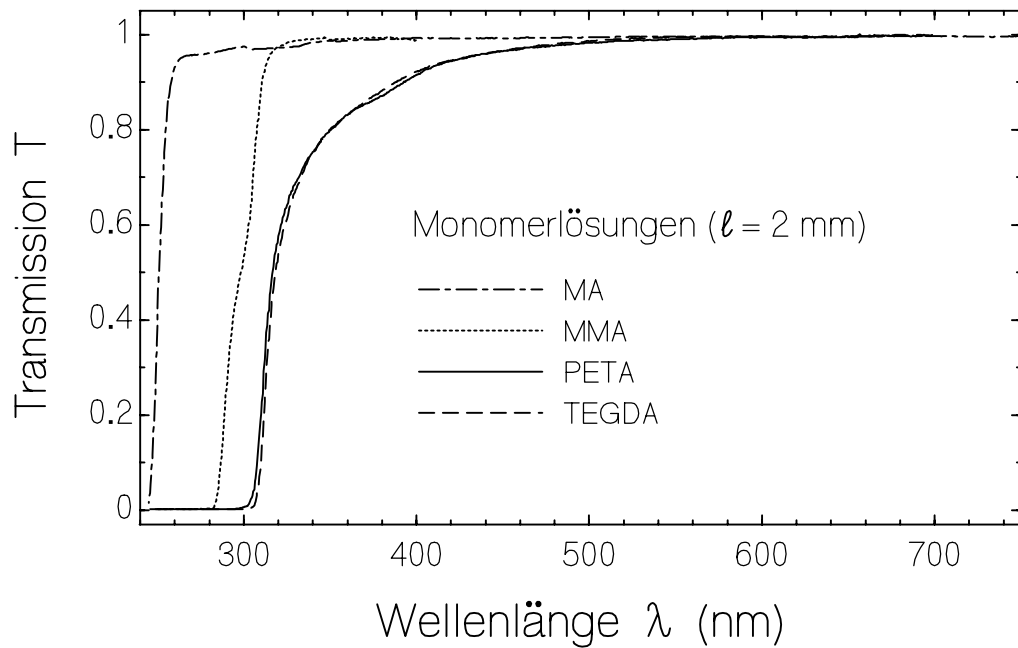


Abbildung 4.2: Spektren der Kleinsignaltransmission (Reintransmission) der flüssigen reinen Monomerlösungen in 2 mm - Quarzküvetten gegen Quarzglasplättchen.

Die als Beimischungen verwendeten Monomere PETA und TEGDA mit mehreren C=C - Doppelbindungen zeigen im UV-Bereich vom Sichtbaren kommend ab ca. 320 nm eine starke Absorptionskante, deren Ausläufer bis 480 nm reichen. Oberhalb von $\lambda = 420 \text{ nm}$, d. h. für alle Proben innerhalb der $S_0 - S_1$ -Absorption (unteren Grenzen $\lambda_u > 420 \text{ nm}$, vgl. Abbildungen 4.5 und 4.6 unten), beträgt die Absorption der Reinsubstanzen dabei höchstens etwa 5-7 %. Bei MMA mit einer ungesättigten Kohlenstoffbindung fällt die Transmission zwischen 310 und 290 nm von nahe 100% auf in dieser linearen Auftragung nahezu Null ab. Beim vollständig gesättigten MA geschieht dasselbe, jedoch noch 60 nm weiter ins UV verschoben.

Farbstoffdotierte Proben

Die Absoluttransmissionen der farbstoffdotierten Polymerproben sind als durchgezogene Linien in Abbildungen 4.3 und 4.4 dargestellt. Die absoluten Transmissionen der farbstofffreien Proben sind gestrichelt mit angegeben.

Die $S_0 - S_1$ -Absorptionsbande ist bei allen Farbstoffproben breit und stark ausgeprägt um 510 nm sichtbar. Die kleine Schulter, die sie um 490 nm aufweist, ist bei PM567 (Abbildung 4.3) stärker ausgebildet als bei den andern beiden Farbstoffen. (Mit dem energetischen Abstand von $\Delta\tilde{\nu} \approx 1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ zum Maximum der Absorption handelt es sich dabei um ein typisches vibronisches Niveau, vgl. [Kneubühl und Sigrist 1989, S. 307].) Ein zweiter Einbruch der Transmission um 360 nm zeigt eine zweite, schwächere Absorptionsbande durch höherenergetische Niveaus.

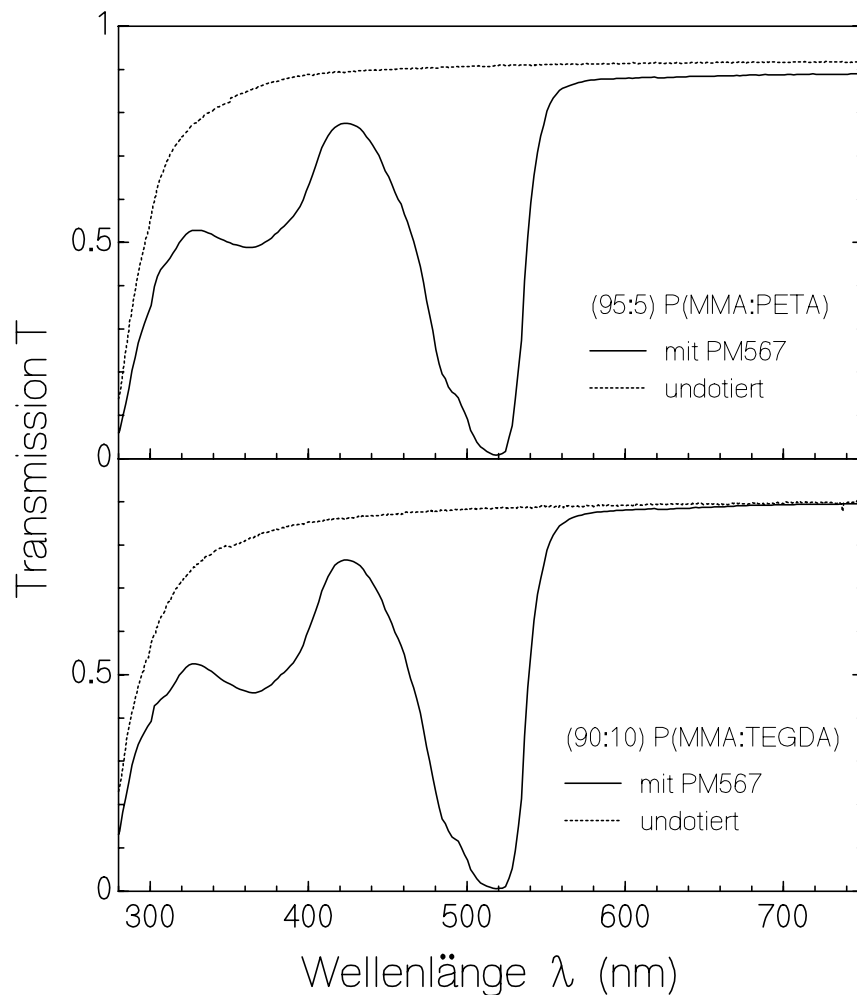


Abbildung 4.3: Spektren der absoluten Kleinsignaltransmission der PM567-dotierten Polymerplättchen (durchgezogene Linien), zusammen mit denen der farbstofflosen Referenzprobenplättchen (gestrichelte Linien).

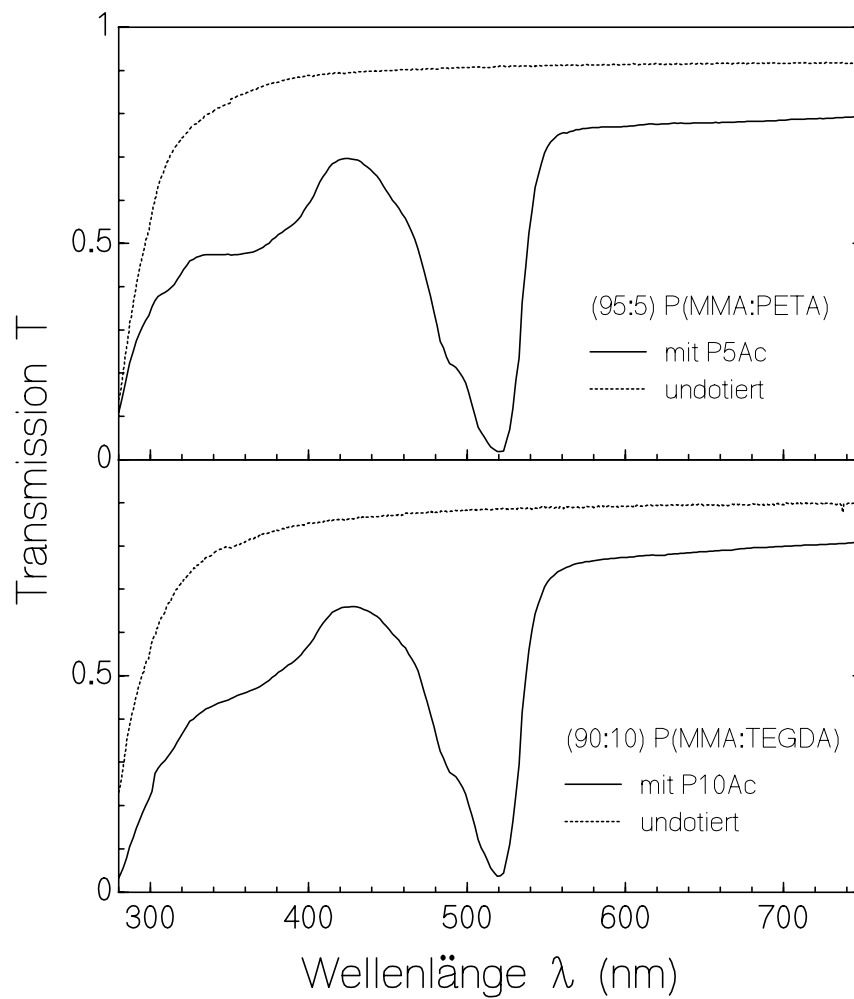


Abbildung 4.4: Spektren der absoluten Kleinsignaltransmission der mit den neuen Farbstoffvarianten dotierten Polymerplättchen (durchgezogene Linien), zusammen mit denen der farbstofflosen Referenzplättchen (gestrichelte Linien).

Die beiden PM567 - Proben zeigen für längere Wellenlängen kaum einen Unterschied zu den undotierten Referenzen, es treten praktisch keine Streuverluste in diesen Farbstoffproben auf. Die Plättchen mit P5Ac und P10Ac erreichen dort jedoch die Transmission der farbstofffreien Referenzproben nicht.

Da unterhalb der Energien des $S_0 - S_1$ - Bande keine Absorption durch die Farbstoffe stattfindet, sollten diese Verluste auf Streuung zurückzuführen sein. Durch Variation des über den eng begrenzten Primärstrahl hinaus erfassten Öffnungswinkels durch Veränderung der Entfernung von Probe und Detektor konnte dies bestätigt werden. Ursachen für die Streuung sind möglicherweise Einschlüsse von Verunreinigungen oder

Inhomogenitäten des Brechungsindizes, welche durch Unregelmäßigkeiten in der Dichte des Polymers verursacht sein können. In der Ausgangssubstanz nicht völlig gelöste Farbstoffaggregationen könnten ebenfalls als inhomogene Streuzentren eingeschlossen worden sein. Allerdings bildeten sich weder typischen Farbstoffaggregate, die durch gegenseitige Beeinflussung der Moleküle ein verändertes Absorptionsspektrum (und verminderte Fluoreszenzquantenausbeute) zeigen würden, noch zeigte sich eine durch Förster-Energietransfer verminderte Fluoreszenzpolarisation in diesen Proben (Abschnitt 4.2.3).

4.1.3 Spektren der Absorptionswirkungsquerschnitte

Aus der Absoluttransmission der Farbstoff- und Referenzproben wurde mit den Gleichungen 3.1.4 und 3.1.8a und b (Kapitel 3.1.2) der Absorptionswirkungsquerschnitt $\sigma_a(\lambda)$ bestimmt, welcher für die Farbstoffe in den festen Proben durch Gleichsetzen des Wirkungsquerschnittsintegrals von Monomerlösung und Polymermatrix kalibriert wurde. Er ist in den Abbildungen 4.5 und 4.6 bereits zusammen mit dem Emissionswirkungsquerschnitt $\sigma_{em}(\lambda)$ dargestellt, welcher erst mit weiteren Daten in Abschnitt 4.2.4 berechnet wird.

Die eingezeichnete untere Integrationsgrenze λ_u des $S_0 - S_1$ -Überganges, die unterhalb der $S_0 - S_1$ -Absorptionsbande im Minimum von $\sigma_{a,l}$ der Monomerlösungen liegt, wird hier für die Bestimmung von $\sigma_{a,p}$ durch Gleichung 3.1.8b und der Farbstoffkonzentration $N_{0,p}$ durch Gleichung 3.1.7 verwendet. $N_{0,p}$ und die molare Farbstoffkonzentration C sind in der Übersichtstabelle 4.4 mit aufgeführt.

Die spektrale Form des Absorptionswirkungsquerschnittes für PM567 in (95:5) P(MMA:PETA) und in (90:10) P(MMA:TEGDA) ist sehr ähnlich zu derjenigen in der jeweils dazugehörigen Lösung. Die $S_0 - S_1$ -Absorptionsbande ist für alle Polymerproben gegenüber den Lösungen nur leicht verschoben, um ungefähr 4 nm zu längeren Wellenlängen hin. Die Form des Spektrums für P5Ac und P10Ac im Polymer weicht aufgrund der deutlichen Lichtstreuung vor allem in Bereichen geringeren Absorptionsquerschnitts stark von der Form bei den Lösungen ab. Die Grenze λ_u der $S_0 - S_1$ -Absorptionsbande für das Absorptionsintegral ist dabei aber noch gut zu bestimmen. Die scheinbare Absorptionserhöhung durch die Streuung ist in der logarithmischen Auftragung relativ groß dargestellt, ihr Anteil am Integral über die $S_0 - S_1$ -Absorption ist aber gering.

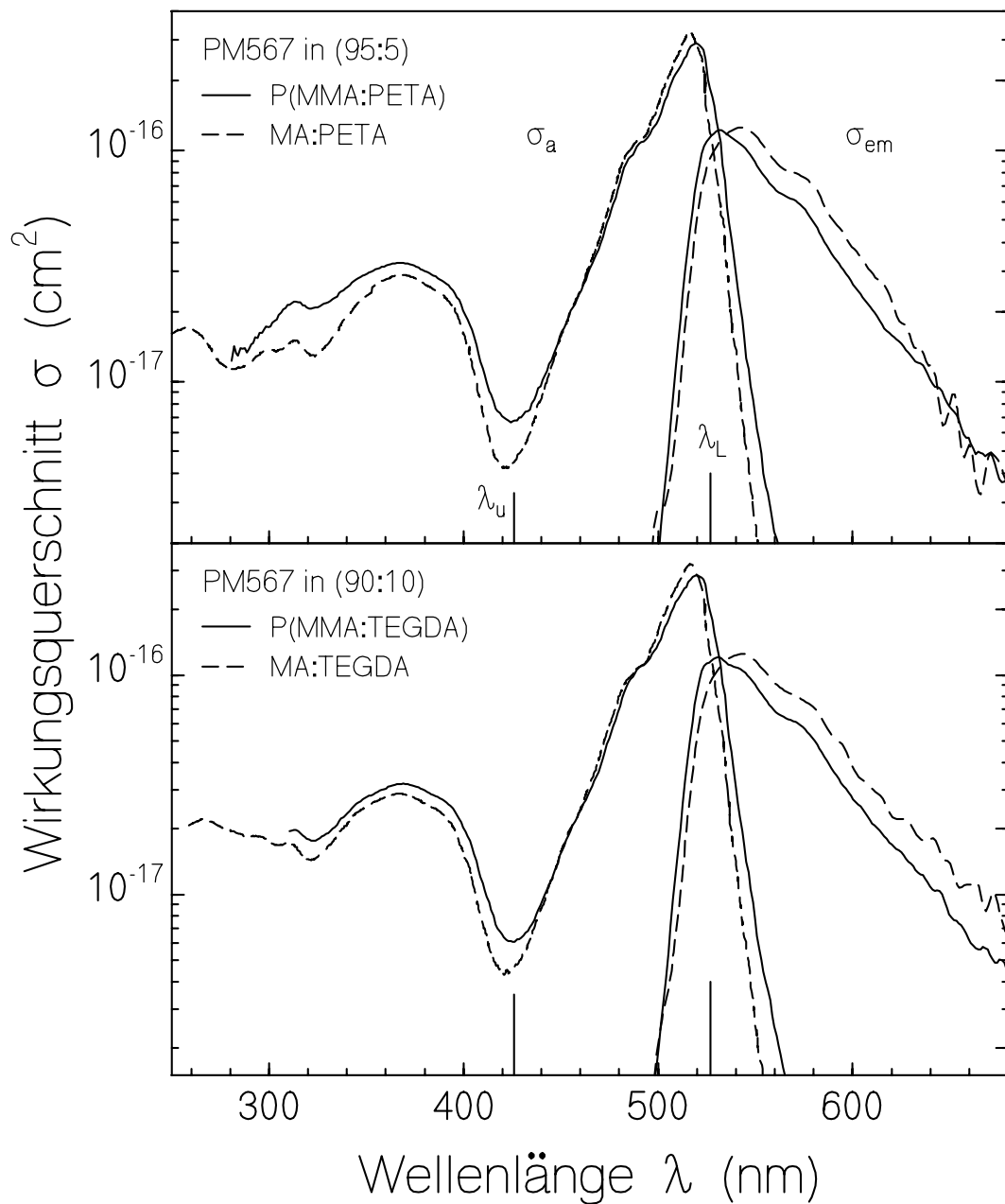


Abbildung 4.5: Wirkungsquerschnittsspektren für Absorption $\sigma_a(\lambda)$ und Emission $\sigma_{em}(\lambda)$ von Pyrromethen 567 in der Polymermatrix (durchgezogene Linien) und in der Monomerlösung (gestrichelte Linien). Die Lage der jeweiligen unteren Wellenlängengrenze λ_u des $S_0 - S_1$ -Übergangs (Minimum in der Absorptionsbande) ist markiert, ebenso die Lage der Anregungswellenlänge $\lambda_L = 527 \text{ nm}$ für die Messungen der sättigbaren Absorption und der S -Photodegeneration. Die Schnittpunkte von σ_a und σ_{em} (vgl. Abschnitt 4.2.4 unten) der Polymerproben liegen für Pyrromethen 567 in beiden Polymermatrizen bei 531 nm.

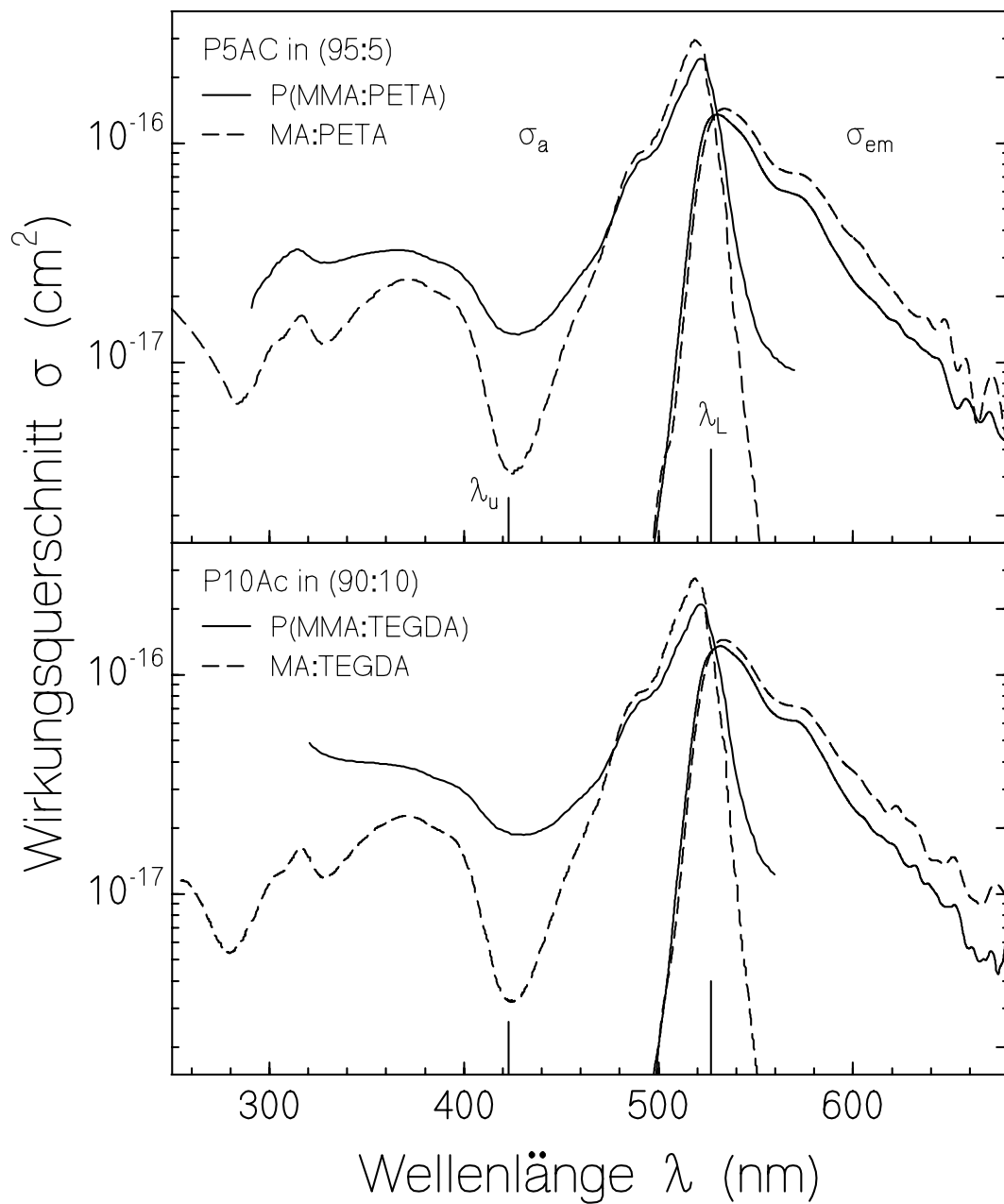


Abbildung 4.6: Wirkungsquerschnittsspektren für Absorption $\sigma_a(\lambda)$ und Emission $\sigma_{em}(\lambda)$ der neuen Farbstoffvarianten in Polymermatrix (durchgezogene Linien) und in Monomerlösungen (gestrichelte Linien). Markierungen für λ_u und $\lambda_L = 527$ nm wie in der vorigen Abbildung. Die Schnittpunkte von σ_a und σ_{em} (vgl. Abschnitt 4.2.4 unten) der Polymerproben liegen bei 530 nm für P5Ac in P(MMA:PETA) bzw. bei 529 nm für P10Ac in P(MMA:TEGDA).

4.2 Fluoreszenzcharakterisierung der pyrromethendotierten Proben

4.2.1 Fluoreszenzquantenverteilung und -ausbeute

Abbildungen 4.7 und 4.8 zeigen die spektrale Fluoreszenzquantenverteilung $E_F(\lambda)$ des kommerziellen und der neuen Pyrromethenfarbstoffe. Die Anregung erfolgte im Absorptionsgebiet des $S_0 - S_1$ -Überganges, für die festen Proben mit der Wellenlänge $\lambda_L = 470$ nm, für die Lösungen mit $\lambda_L = 500$ nm. Das Integral über das komplette Emissionsspektrum ergibt die Quantenausbeute der Fluoreszenz ϕ_F , die Werte sind in den Bildunterschriften mit angegeben.

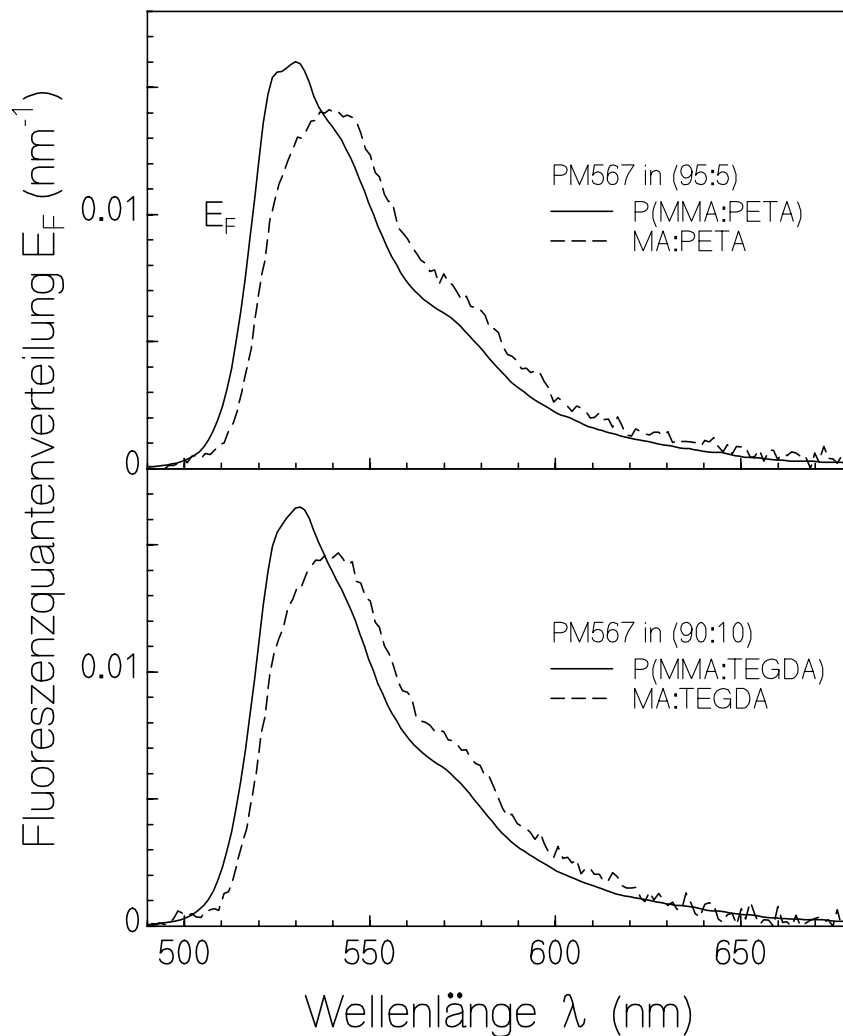


Abbildung 4.7: Fluoreszenzquantenverteilung $E_F(\lambda)$ von PM567. Die Fläche unter dem Graphen entspricht der Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F . Sie beträgt bei den Proben mit PETA als Beimischung (oben) in Lösung (gestrichelte Kurve) $\phi_F = 0,855$ bzw. im Polymer (durchgezogene Kurve) $\phi_F = 0,85$. Für die Proben mit TEGDA als Beimischung (unten) in Lösung $\phi_F = 0,85$ bzw. beträgt sie im Polymer $\phi_F = 0,845$.

Das Fluoreszenzspektrum des in die Festkörpermatrix eingebetteten Farbstoffes ist gegenüber dem Farbstoff in Lösung leicht blauverschoben, für PM567 stärker (ca. 4 nm) als für P5Ac und P10Ac (ca. 2 nm). Die Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_F liegen um 85 %. Für alle Farbstoff - Matrizen - Kombinationen sind sie im Polymer gegenüber der Monomerlösung vermindert, für PM567 zwar kaum (0,5 %), für P5Ac und P10Ac aber doch merklich auf etwa 80 %.

Die Farbstoffvarianten P5Ac und P10Ac zeigen in den Acryl-Copolymer-Matrizen anscheinend eine erhöhte innere Konversion. Es sind dies die beiden Proben, die erhöhte Streuung aufweisen.

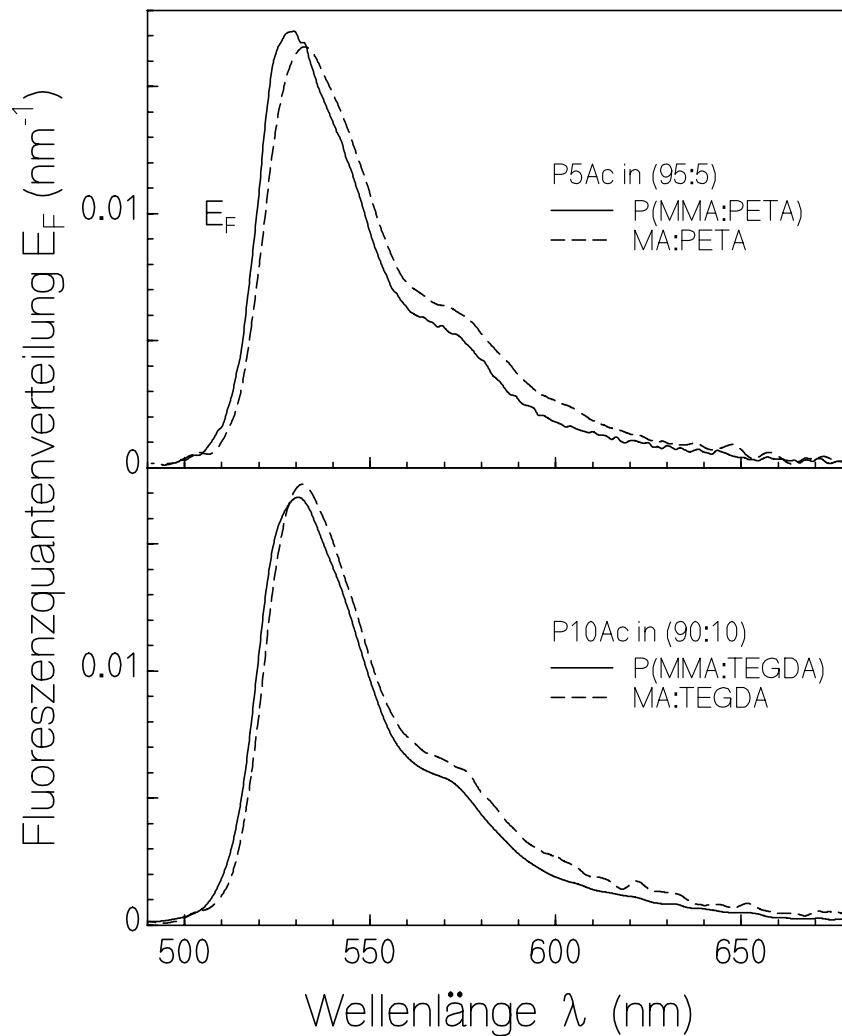


Abbildung 4.8: Fluoreszenzquantenverteilung $E_F(\lambda)$ der neuen Farbstoffe. Die Fläche unter dem Graphen entspricht der Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F . Sie beträgt bei P5Ac (oben) in Lösung (gestrichelte Kurve) $\phi_F = 0,835$ bzw. im Polymer (durchgezogene Kurve) $\phi_F = 0,785$. Bei P10Ac (unten) beträgt sie in Lösung $\phi_F = 0,87$ bzw. im Polymer $\phi_F = 0,80$.

4.2.2 Fluoreszenzlebensdauer

Die normierte zeitaufgelöste Fluoreszenzantwort der niedrigdotierten Proben nach ps-Anregung bei 347,15 nm ist in Abbildung 4.9 für PM567 und Abbildung 4.10 für P5Ac

und P10Ac gezeigt. Einzelheiten der Messung finden sich in der Bildunterschrift von Abbildung 4.9. Aus dem Abklingverhalten wird durch Anpassen einer Exponentialfunktion die Fluoreszenzlebensdauer τ_F ermittelt.

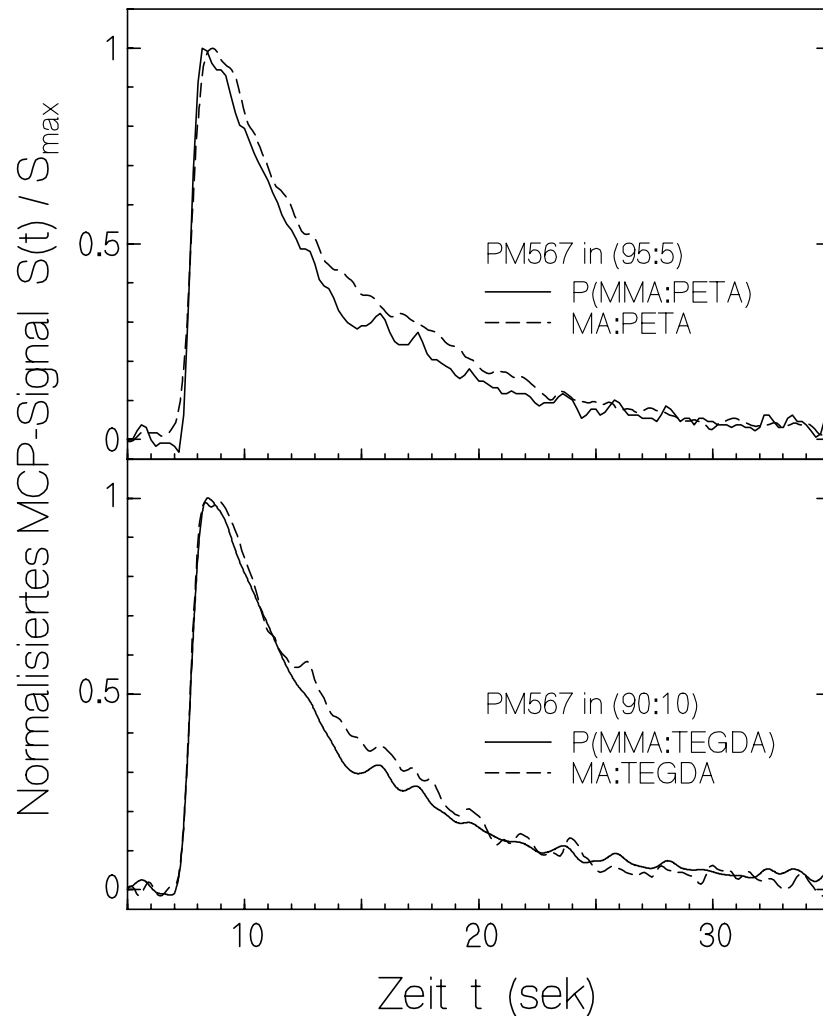


Abbildung 4.9: Zeitverlauf des Fluoreszenzsignals von PM567 nach Anregung mit einem ps-Laserpuls der Länge $\Delta t_L = 35$ ps und der Wellenlänge $\lambda_L = 347,15$ nm. Hierzu wurden die schwach dotierten Polymerproben verwendet (Farbstoffkonzentration im Ausgangsmaterial vor der Polymerisierung $C = 1,5 \times 10^{-6}$ mol/dm³), die Transmission der Monomer-Farbstofflösungen in Küvetten der Dicke $\ell = 1,5$ mm wurde etwa am Maximum der $S_0 - S_1$ -Absorption (bei 518 nm) auf 0,85 eingestellt (dies bedeutet eine Farbstoffkonzentration von etwa $C \approx 6 \times 10^{-6}$ mol/dm³). Aus dem Abklingverhalten wird durch Anpassen einer Exponentialfunktion die Fluoreszenzlebensdauer τ_F ermittelt.

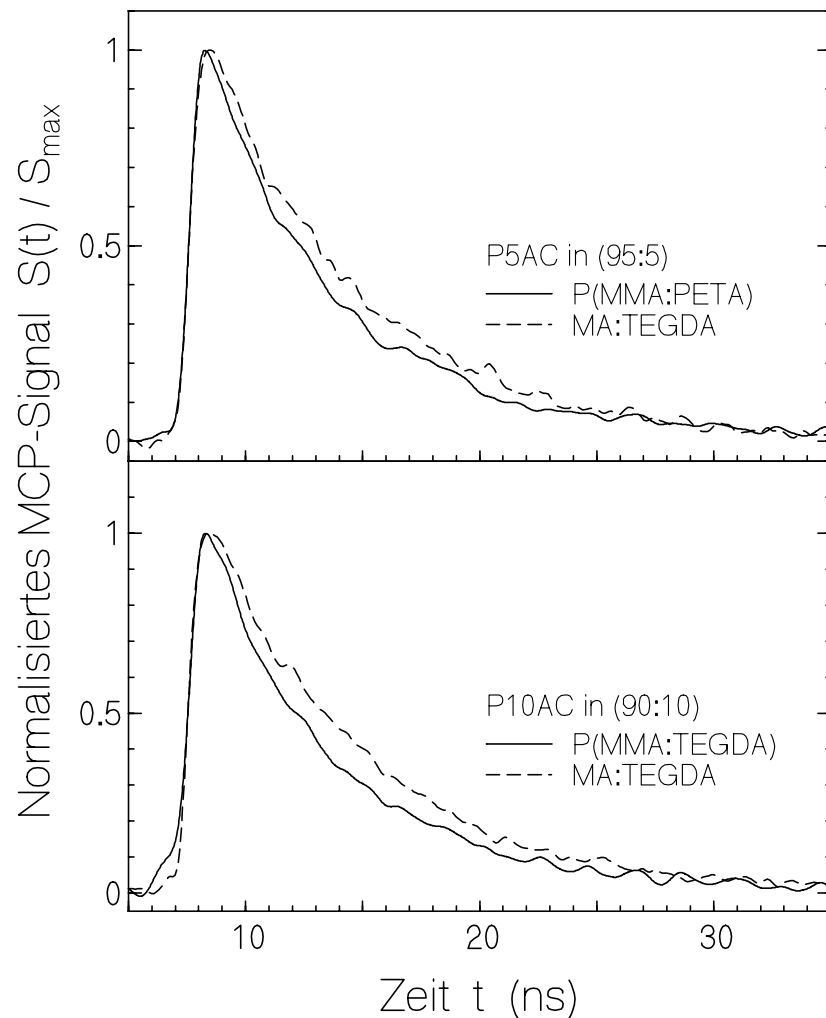


Abbildung 4.10: Zeitverlauf des Fluoreszenzsignals der neuen Farbstoffvarianten. Zur sonstigen Beschreibung siehe vorherige Abbildung.

Im Rahmen der Messgenauigkeit und Zeitauflösung (ca. 200 ps, vgl. experimentellen Aufbau, Abbild 3.3 in Kapitel 3.2.3) ist der Fluoreszenzzerfall monoexponentiell. Die Lebensdauern τ_F sind zusammen mit den Zeitkonstanten τ_{or} der Molekülreorientierung in Tabelle 4.2 auf Seite 81 im nächsten Abschnitt aufgelistet. Für alle Proben liegen die Fluoreszenzlebensdauern im Bereich von 6 - 7 ns. Allerdings sind sie in den polymerisierten Proben niedriger als in den Lösungen, und die neuen Farbstoffvarianten zeigen in beiden Umgebungen eine im Vergleich zu PM567 etwas verkürzte Fluoreszenzlebensdauer (um ca. 7% in den Polymeren).

Strahlende Lebensdauer

Die inverse Rate der strahlenden Relaxierung, also die strahlende Lebensdauer τ_{rad} , wird aus den direkt gemessenen Werten der Fluoreszenzabklingdauer und des Fluoreszenzquantenausbeute nach $\tau_{rad} = \tau_F / \phi_F$ (Gleichung 3.2.9) bestimmt und ist in der Übersichtstabelle 4.4 aufgelistet.

Wie man an den kürzeren strahlenden Lebensdauern für die Polymerproben sieht, ist die spontane Emissionsrate τ_{rad}^{-1} für alle Farbstoffe in der Polymermatrix gegenüber der Lösung erhöht, für die Farbstoffe P10Ac und P5Ac nur nicht so stark (ca. 3 - 4 %) wie für Pyrromethen 567 (ca. 8%).

Insbesondere ist τ_{rad}^{-1} in den Polymerproben für alle Farbstoffe gleich groß. Die etwas geringere Fluoreszenzquantenausbeute für die beiden neuen Farbstoffe (siehe oben, Abbildungen 4.7 und 4.8) ist daher tatsächlich nur auf eine gegenüber PM567 erhöhte nicht-strahlende Zerfallsrate zurückzuführen.

4.2.3 Fluoreszenzpolarisation

In Abbildungen 4.11 und 4.12 ist die Verteilung der Fluoreszenzpolarisation P_F für die untersuchten Pyrromethenproben aufgetragen. Zum Vergleich ist nochmals die Fluoreszenzquantenverteilung $E_F(\lambda)$ hinzugefügt. An deren Flanken nimmt die Ungenauigkeit der Messung aufgrund des geringeren Signals stark zu, was in den großen Schwankungen für P_F dort sichtbar ist. Im Rahmen der messtechnischen Genauigkeit ist die Fluoreszenzpolarisation unabhängig von der Wellenlänge. Die Werte von P_F im Bereich der maximalen Fluoreszenz sind in der Übersichtstabelle 4.4 in Abschnitt 4.5 aufgelistet.

Sie bewegen sich sowohl für die flüssigen Monomerlösungen als auch für die festen Polymerproben recht nah an den minimal und maximal möglichen Werten $P_{F,min} = 0$ und $P_0 = 0,5$ (vergleiche Abschnitt 3.2.2), welche zu vollständiger bzw. überhaupt keiner isotropen Reorientierung der Übergangsdipolmomente innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustandes τ_F gehören.

Die Unterschiede zwischen Lösung und Festkörpermatrix liegen in der Beweglichkeit der Farbstoffe in diesen beiden Umgebungen. Um eine quantitative Aussage darüber machen zu können, wird aber zunächst der mögliche Einfluss von Energietransfer zwischen den Pyrromethenmolekülen abgeschätzt.

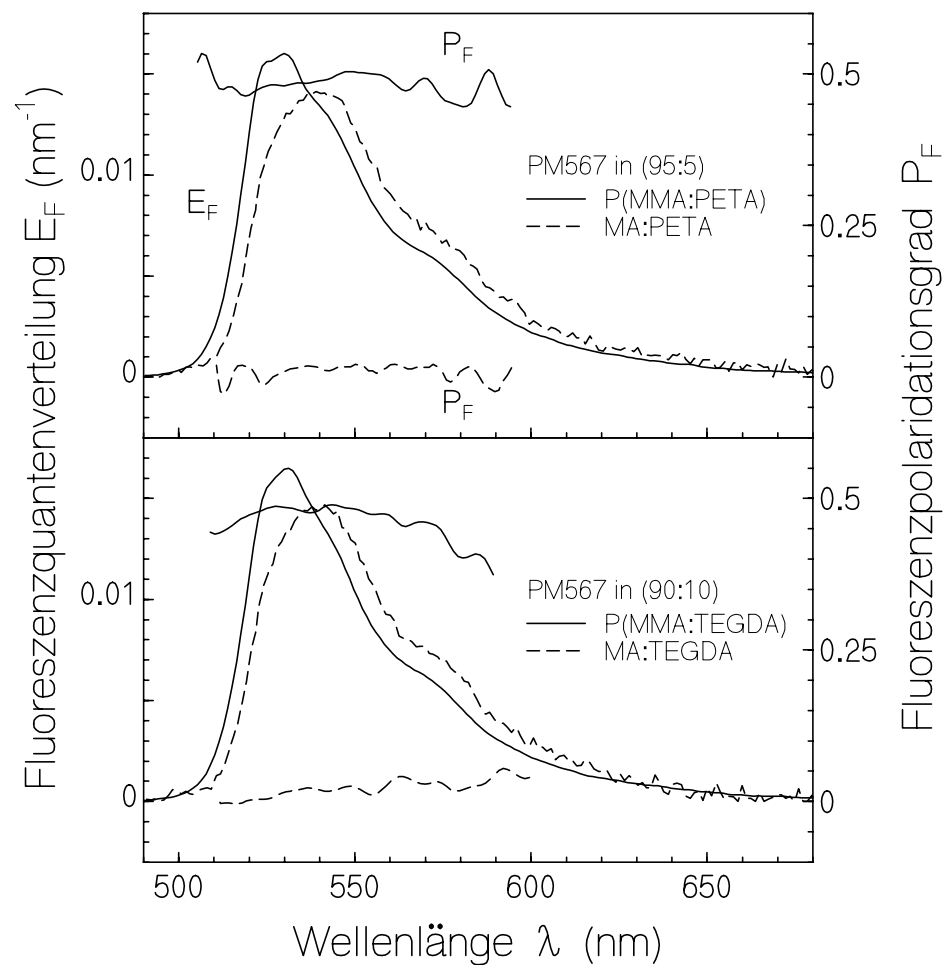


Abbildung 4.11: Polarisationsgrad P_F des Fluoreszenzlichtes von PM567 (rechte y-Achse), neben der Fluoreszenzquantenverteilung $E_F(\lambda)$. Gestrichelte Kurven bezeichnen den in den flüssigen Monomermischungen gelösten Farbstoff, durchgezogene Linien die festen Polymerproben.

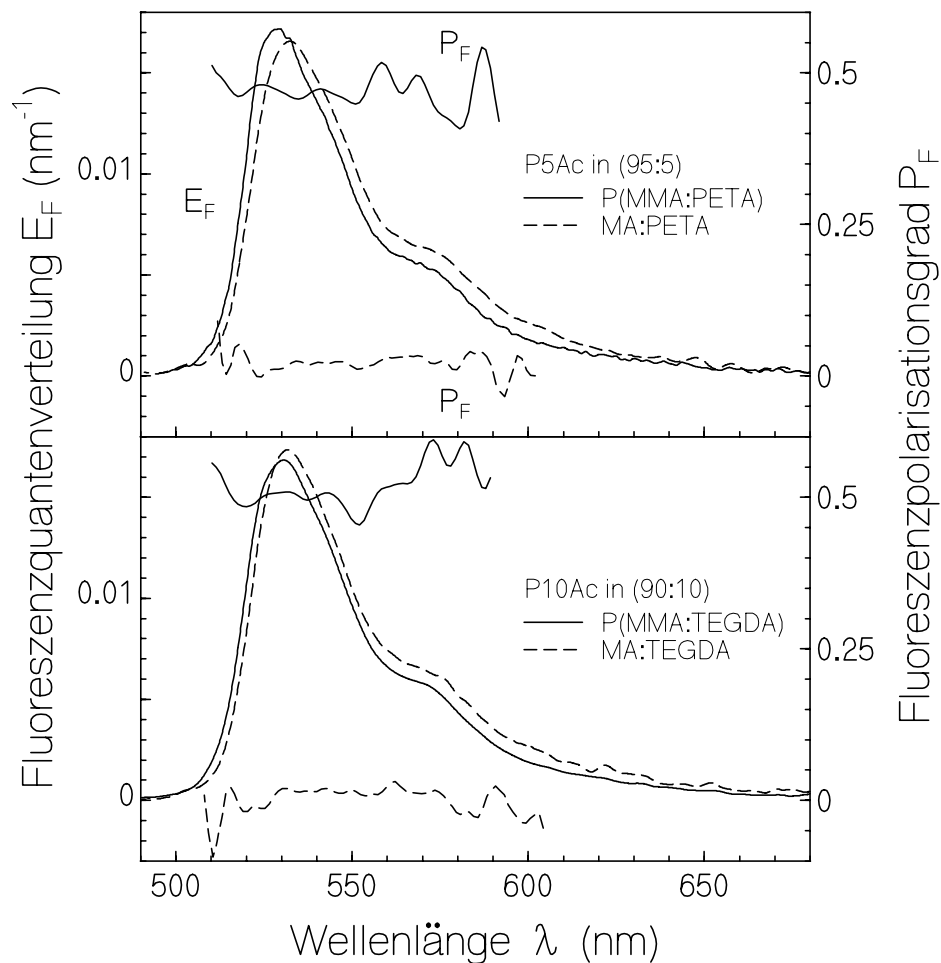


Abbildung 4.12: Polarisationsgrad P_F des Fluoreszenzlichtes der neuen Pyrromethenfarbstoffe, neben der Fluoreszenzquantenverteilung $E_F(\lambda)$. Gestrichelte Kurven bezeichnen wieder die Farbstofflösungen, durchgezogene Linien die festen Proben.

Ausschluss von Förster-Energietransfer

In hochkonzentrierten Lösungen, reinen Farbstofffilmen, oder Farbstofffestkörpern wie z. B. aus lumineszenten Polymeren, trägt der Transfer der Anregungsenergie zwischen den Farbstoffmolekülen nach dem Förstermechanismus [Förster 1951] als ein wesentlicher Prozess zur Depolarisation der Fluoreszenz bei [Kneubühl und Siegrist 1989, Holzer et al. 1999].

Bei den Farbstoffkonzentrationen in den Polymerproben ist jedoch der daraus abgeleitete isotrope Molekülabstand $R_d = N_0^{-1/3}$ groß gegenüber dem kritischen Abstand R_0 des Förster-Energietransfers [Förster 1951, Ammer et al. 1995]. In der Übersichts-

tabelle 4.4 sind R_d und R_0 nach Gleichung 3.2.5 (Seite 40) aufgelistet. R_0 beträgt etwa 5 nm, während R_d knapp 25 nm beträgt. Allerdings stellt R_d nur die obere Schranke für den Abstand nächster Nachbarn der statistisch verteilten Farbstoffmoleküle dar. Nimmt man daher an, dass der Abstand zum nächsten Nachbarn mindestens $R_d/2$ (maximal R_d) beträgt, so ist die Transferrate des Förster-Energietransfers k_{ET} , die nach Gleichung 3.2.4 mit der sechsten Potenz des Abstandes abnimmt, um den Faktor $(12,5/5)^6 = (2,5)^6 \approx 10^2$ (maximal 10^4) kleiner als die Gesamtzerfallsrate ohne Energietransfer, τ_F^{-1} . Mit diesen Werten kann der Förster-Energietransfer hier für die isotrope Reorientierung der Übergangsdipolmomente während der Fluoreszenzlebensdauer τ_F als vernachlässigbar erachtet werden.

Die in den Festkörpermatrizen gemessenen hohen Polarisationswerte lassen bereits von sich allein aus auf ein Fehlen von Förster-Energietransfer schließen. Da Energietransfer bereits auftritt, bevor sich die Moleküle berühren und Aggregate bilden, kann daraus eine weitreichendere, qualitative Aussage über die Farbstoffverteilung getroffen werden als aus der Beibehaltung des Absorptionsspektrums oder der Fluoreszenzquantenausbeute: Die Farbstoffe sind offenbar durch die Matrix einzeln isoliert, d. h. lösen sich zuerst in den Ausgangslösungen vollständig (Isolation durch Solvathülle der Lösungsmittelmoleküle) und behalten, für die verwendeten Materialien und Prozessparameter, diese homogene Verteilung beim Einschluss während der Polymerisierung bei.

Reorientierungszeit und Fluoreszenzlebensdauer

Die Depolarisierung wird auf reine Rotationsdiffusion der Farbstoffmoleküle zurückgeführt, die Reorientierungszeit der Übergangsdipolmomente als molekulare Umorientierungszeit $\tau_{or} = \tau_{or,m}$ interpretiert.

Da die gemessene Polarisierung so nahe an $P_0=0,5$ bzw. an 0 liegt, ist nach Gleichung 3.2.8 (Seite 42) die isotrope Reorientierungszeit der Übergangsdipolmomente τ_{or} in den festen Proben groß gegenüber der Fluoreszenzabklingdauer, $\tau_{or} \gg \tau_F$, während für die Farbstoffe in Lösung $\tau_{or} \ll \tau_F$ gilt [Parker 1968, Lakowicz 1983]. Die in Tabelle 4.2 zusammen mit τ_F vorgestellten Werte für τ_{or} stellen daher keine präzise Messung der molekularen Reorientierungszeit $\tau_{or,m}$ dar, welche eine sinnvolle Angabe der Viskosität η der

unmittelbaren Molekülumgebung erlaubte (Gleichung 3.2.6). Die Werte geben aber im Vergleich mit der Fluoreszenzlebensdauer mit hinreichender Genauigkeit die Gewichtung zwischen Orientierungsrelaxierung und elektronischer Relaxierung bei der orientierungsabhängigen Anregungsdynamik von sättigbarer Absorption und Photodegeneration an.

Tabelle 4.2 Reorientierungszeit τ_{or} und Fluoreszenzlebensdauer τ_F :

| Farbstoff | Beimischung zu MMA bzw. MA | Polymere | | Monomere in Lösung | |
|-----------|-------------------------------|------------------|---------------|--------------------|---------------|
| | | τ_{or} [ns] | τ_F [ns] | τ_{or} [ns] | τ_F [ns] |
| PM567 | 5 % PETA | ≈ 130 | $6,3 \pm 0,2$ | 0,16 | $6,8 \pm 0,2$ |
| PM567 | 10 % TEGDA | ≈ 170 | $6,4 \pm 0,2$ | 0,22 | $6,9 \pm 0,2$ |
| P5Ac | 5 % PETA | ≈ 83 | $5,9 \pm 0,2$ | 0,29 | $6,5 \pm 0,2$ |
| P10Ac | 10 % TEGDA | ≈ 800 | $5,9 \pm 0,2$ | 0,26 | $6,7 \pm 0,2$ |

4.2.4 Wirkungsquerschnittsspektren der stimulierten Emission

Die mit Gleichung 3.2.10 (Kapitel 3.2.4) errechneten Spektren des stimulierten $S_1 - S_0$ Emissionswirkungsquerschnittes $\sigma_{em}(\lambda)$ sind in Abbildungen 4.1.5 und 4.1.6 auf Seite 70 / 71 mit dem Absorptionswirkungsquerschnitt $\sigma_a(\lambda)$ dargestellt. Die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex im Fluoreszenzgebiet wurde als vernachlässigbar wie bei PMMA betrachtet, als mittlere Werte n_F wurden bei der Berechnung von $\sigma_{em}(\lambda)$ die in Tabelle 4.1 angegebenen Zahlen verwendet, die bei 589 nm im Emissionsgebiet gemessenen sind.

Die spektrale Form der Emissionswirkungsquerschnitte ist in der festen Polymermatrix sehr ähnlich zu der in flüssiger Lösung. Die Wirkungsquerschnittsspektren von Emission und Absorption zeigen sich in beiden Fällen recht symmetrisch im Übergang zwischen S_0 - und S_1 -Band (die Konformation des Molekülgerüsts ist im Potential von Grund- und angeregtem Zustand recht ähnlich). Allerdings tritt eine leichte Blauverschiebung der Emission in den Polymeren auf, wie bereits bei der spektralen Fluoreszenzquantenverteilung zu sehen war.

Die Stokesverschiebung $\delta\lambda = \lambda_{em,max} - \lambda_{a,max}$ ist in der Übersichtstabelle 4.4 mit aufgelistet. Zusammen mit der Rotverschiebung der Absorptionsmaxima ist $\delta\lambda$ für die im Festkörper eingeschlossenen Farbstoffe deutlich geringer als für die in Lösung.

In Abbildungen 4.1.5 und 4.1.6 ist auch die für die folgenden Messungen an den Polymerproben verwendete Anregungswellenlänge $\lambda_L = 527$ nm eingezeichnet. Sie liegt für alle vier Acrylmatrizen knapp kürzerwellig als der Schnittpunkt von σ_{em} und σ_a (vgl. Bildunterschriften dort).

Daher geht man davon aus, dass diese Anregung in der Nähe des vibronischen Null-Null-Überganges, also zwischen den vibronischen Grundzuständen von S_0 - und S_1 -Band stattfindet. Sie kann daher mit einem Zwei-Niveau-Modell hinreichend beschrieben werden, welches zwischen dem Drei-Niveau-Modell (Anregung in ein Franck-Condon-Niveau des S_1 -Bandes) und dem Modell der langwelligen Anregung (aus einem Franck-Condon-Niveau im S_0 -Bandes heraus) liegt.

4.3 Sättigbare Absorption der pyrromethendotierten Acrylpolymere

Das Transmissionsverhalten der Pyrromethenfarbstoffe in Polymermatrizen bei Piko-sekundenanregung (Pulsdauer $\Delta t_L = 6$ ps, Wellenlänge $\lambda_L = 527$ nm) ist in Abbildung 4.13 gezeigt. Aufgetragen ist der Anteil T_E der transmittierten Energie (Integral der Intensität über Querschnitt und Dauer des räumlich und zeitlich als gaußförmig betrachteten Pulses), gegen die Spitzenintensität $I_{0,L}$ des Anregungspulses. Es sind jeweils drei bis acht (n_{MW}) einzelne Messungen gemittelt, und die Standardabweichung geteilt durch $\sqrt{n_{MW}}$ als Fehlerbalken angegeben.

Die Anregung befindet sich einige nm über dem Absorptionsmaximum des $S_0 - S_1$ -Übergangs auf der längerwelligen abfallenden Flanke der Absorptionsbande, weswegen die Kleinsignaltransmissionen bei den verschiedenen Proben leicht unterschiedlich sind.

Ab einer einfallenden Spitzenintensität von 10^8 W/cm² nimmt die Transmission durch Sättigung der Absorption zu. Bei PM567 steigt die Energietransmission T_E bei hohen Anregungsintensitäten auf ca. 0,85 an (links in Abbildung 4.13). Bei den Proben mit P5Ac und P10Ac (rechts) erreicht T_E nur die Werte 0,75 bis 0,80. Dies sind die beiden Proben, die eine erhöhte Streuung aufweisen.

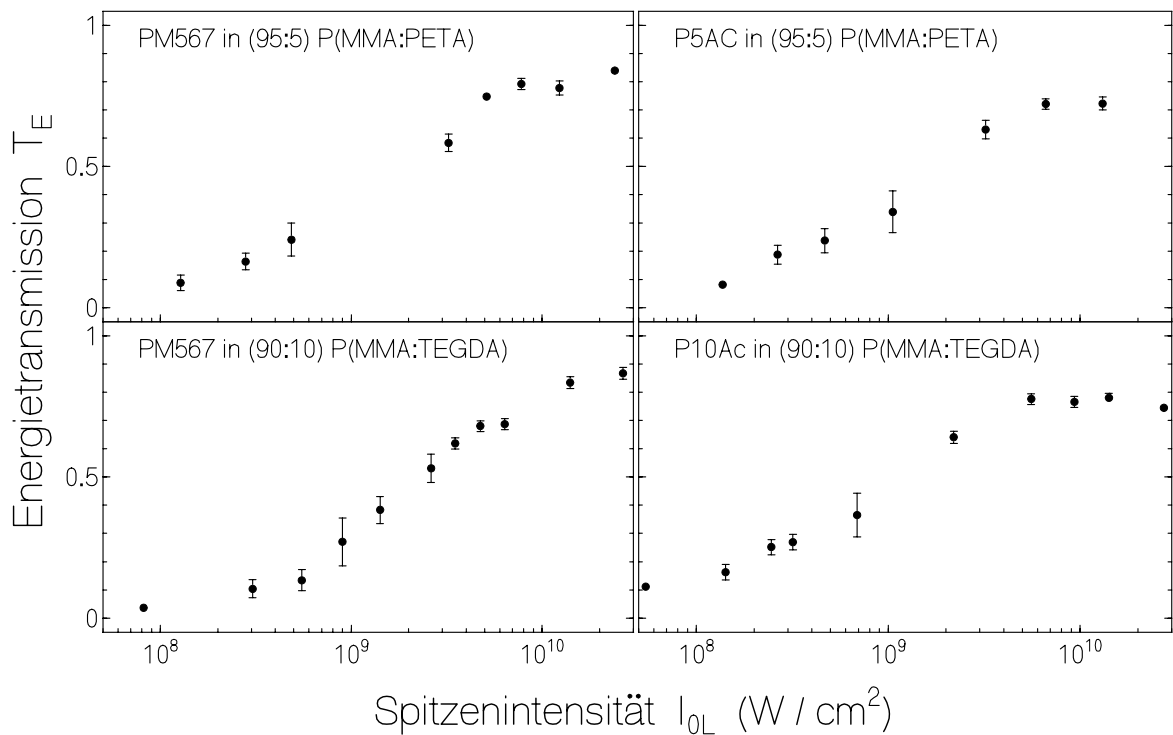


Abbildung 4.13: Messwerte der Energietransmission T_E der Pyromethen-dotierten Polymerproben für Laserpulse der Dauer $\Delta t_L = 6 \text{ ps}$ und der Wellenlänge $\lambda_L = 527 \text{ nm}$. Die Probendicke beträgt $\ell = 2 \text{ mm}$. Es sind jeweils mehrere (ca. 3 bis 8) Einzelmessungen gemittelt, für T_E ist die durch die Wurzel der Anzahl der Einzelmessungen geteilte Standardabweichung als Fehlerbalken eingezeichnet.

numerische Simulation

Die in Abbildung 4.14 und 4.15 zu den Messpunkten eingezeichneten Kurven wurden numerisch mit dem in Abbild 3.7 (Seite 54) veranschaulichten Modell, d. h. mit den Gleichungen A1 bis A7 bei vernachlässigter Photodegradation ($\phi_{D,S1}, \phi_{D,Sn} \ll 1$) berechnet. Die von Kurve zu Kurve variierten Wirkungsquerschnitte der Absorption aus dem angeregten Zustand sind in den Bildunterschriften, alle weiteren Parameter in der Übersichtstabelle 4.4 im Abschnitt 4.5 angegeben.

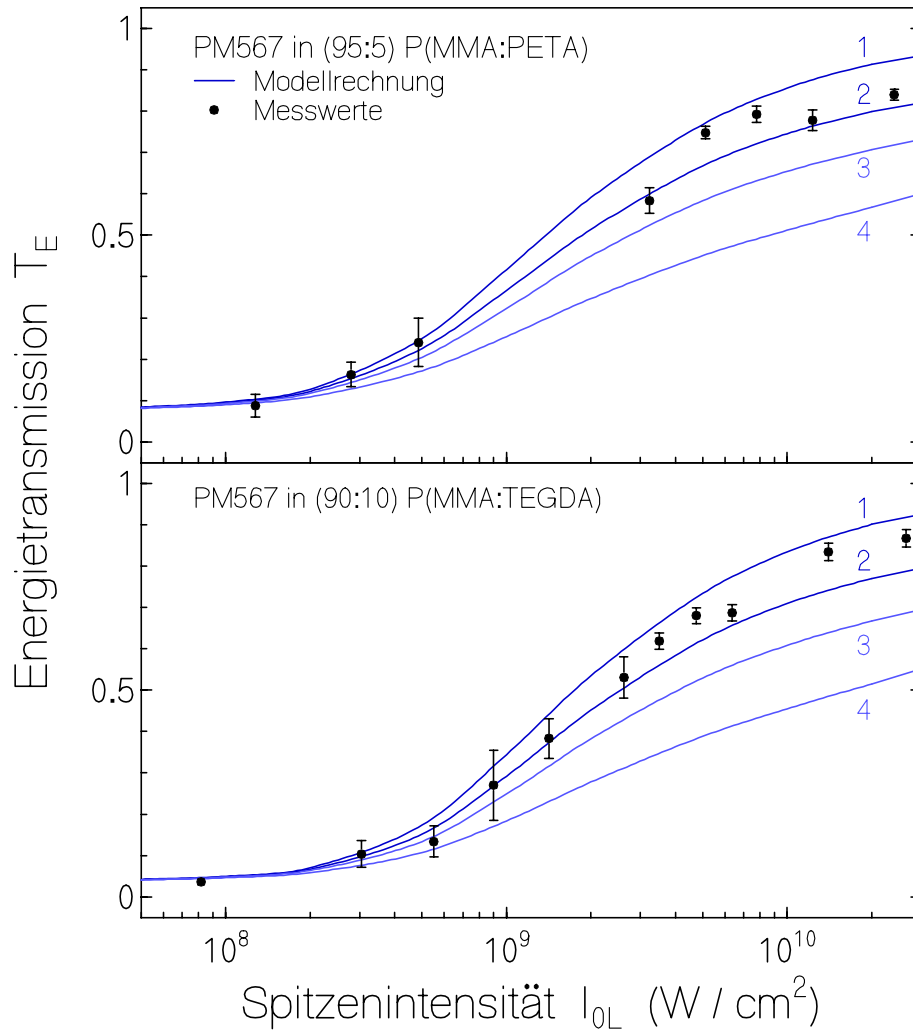


Abbildung 4.14: Messwerte und berechnete Kurven der Energietransmission T_E der Pyrromethen 567 - dotierten Polymerproben unter Pikosekundenanregung wie in Abbildung 3.8 beschrieben. Die für die numerische Berechnung verwendeten Parameter sind in der Übersichtstabelle 4.4 zusammengestellt, der Wirkungsquerschnitt der Absorption aus dem angeregten Zustand $\sigma_{ex,L}$ wurde variiert. Bei Kurve 1 ist $\sigma_{ex,L} = 0$, für die Kurven 2, 3 und 4 beträgt $\sigma_{ex,L}$ jeweils 2, 4, und $8 \times 10^{-17} \text{ cm}^{-2}$.

Für Pyrromethen 567 streuen die Messwerte zwischen den Kurven für $\sigma_{ex,L} = 0$ und $\sigma_{ex,L} = 2 \times 10^{-17} \text{ cm}^{-2}$. Für die neuen Derivate P5Ac und P10Ac, ist bei den durchgezogenen Kurven in Abbildung 4.15 die mit der vorhandenen Streuung maximal erreichbare Reintransmission T_{sca} berücksichtigt. Der mittlere Wert $T_{sca} = 0,87$ für beide Polymerproben ist aus dem langwelligen Ende der (absoluten) Transmissionsspektren, Abbildung 4.4, entnommen. Die experimentellen Werte streuen um Kurve 1 für $\sigma_{ex,L} = 0$.

Zum Vergleich ist das ohne Streuung vorhergesagte Transmissionverhalten bei ebenfalls völlig vernachlässigbarer Absorption aus dem angeregten Zustand in der gestrichelten Kurve 1' dargestellt.

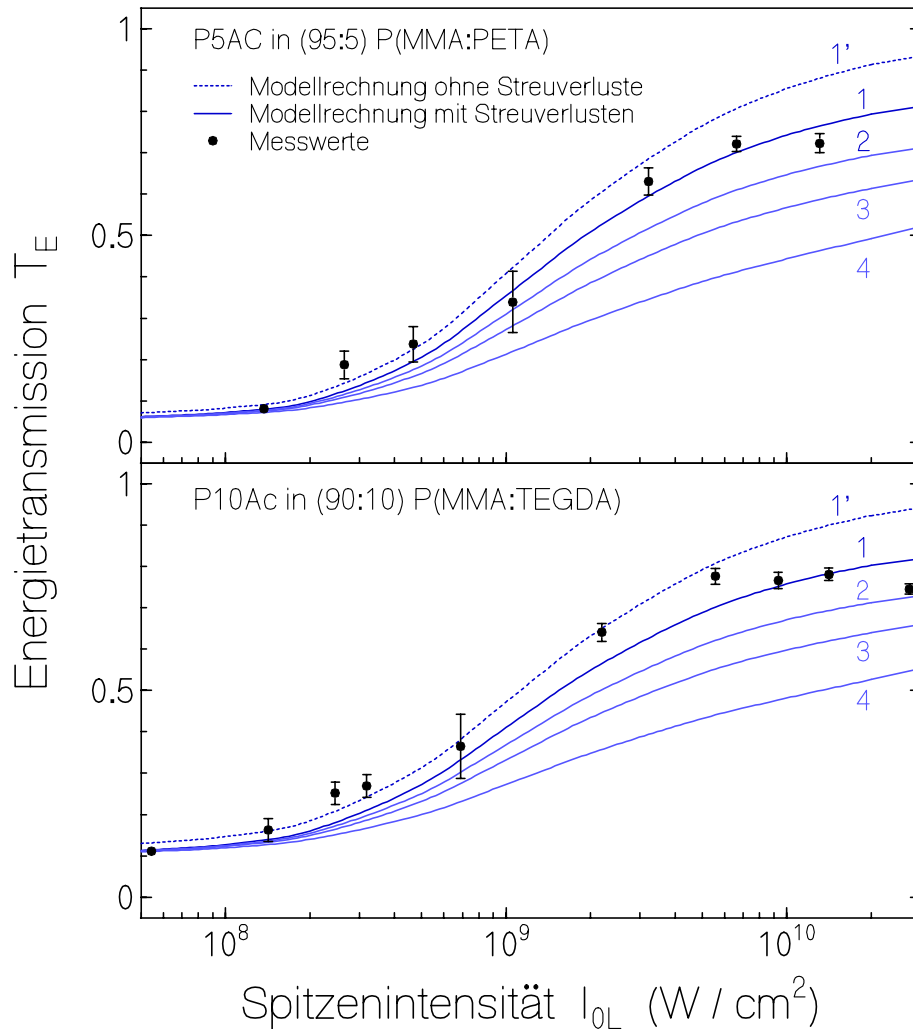


Abbildung 4.15: Messwerte und berechnete Kurven der Energietransmission T_E der mit P5Ac (oben) bzw. P10Ac (unten) dotierten Polymerproben unter Pikosekundenanregung. Die für die numerische Berechnung verwendeten Parameter sind in der Übersichtstabelle 4.4 zusammengestellt, der Wirkungsquerschnitt der Absorption aus dem angeregten Zustand $\sigma_{ex,L}$ (bei der Anregungswellenlänge $\lambda_L = 527 \text{ nm}$) wurde variiert. Die gepunktete Kurve (1') ist für $\sigma_{ex,L} = 0$ und ohne Berücksichtigung der Streuung gerechnet. Für die durchgezogenen Kurven (1 bis 4) ist die Transmission T_E aufgrund der Streuung auf einen Maximalwert von $T_{sca} = 0,87$ begrenzt. Bei Kurve 1 ist wieder $\sigma_{ex,L} = 0$, und für die Kurven 2, 3 und 4 beträgt $\sigma_{ex,L}$ wie bei der vorigen Abbildung $2, 4, \text{ und } 8 \times 10^{-17} \text{ cm}^{-2}$.

Für Anregungsintensitäten ab $I_{0,L} \geq 10^{10} \text{ W/cm}^2$ bricht die Transmission für die P5Ac- und die P10Ac-Probe deutlich ein, was bei den PM567-Proben nicht erkennbar ist.

In einem gleichartigen Experiment wurde die intensitätsabhängige Energietransmission der farbstofffreien Polymerplättchen und aller für die Lösungen verwendeten Bestandteile (d.h. MMA, MA, PETA und TEGDA, in 2 mm-Quarzküvetten) für hohe Anregungsintensitäten gemessen. Der Transmissionseinbruch, der aufgrund von nicht-linearen Mehrphotonprozessen zu erwarten ist, beginnt ab Intensitäten von etwa $I_{0,L} \geq 1 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$ (Daten nicht gezeigt; die genaue experimentelle Abhängigkeit konnte durch das Modell der Zweiphotonenabsorption nicht erklärt, d.h. durch Variation des Zwei-Photonen-Absorptionswirkungsquerschnittes nicht simuliert werden).

Für PM567 in (95:5) P(MMA:PETA) ist eine Erniedrigung der Transmission bei den beiden obersten Messpunkten durch Zweiphotonenabsorption oder andere nicht-lineare Prozesse nicht auszuschließen. Bei den beiden anderen Farbstoffen jedoch spielen anscheinend bereits bei etwas geringeren Intensitäten andere Prozesse als die Sättigung der Absorption (durch $\sigma_{ex,L} > 0$) eine Rolle. Man müsste allerdings noch überprüfen, ob dies auch bei neu hergestellten Proben auftritt, die keine erhöhte interne Streuung aufweisen. Aber auch ohne diese Annahme von anderen Ursachen beträgt $\sigma_{ex,L}$ für P5Ac wie für P10Ac höchstens $1 \times 10^{-17} \text{ cm}^{-2}$, der Mittelwert liegt bei $\sigma_{ex,L} = 0$.

4.4 Photodegradation der pyrromethendotierten Acrylpolymeren

4.4.1 S₁-Photodegradation

Die Sättigungsintensität liegt nach Gleichung 3.3.2 (Seite 50) für alle Proben bei etwa $I_{sat,slow} = hc_0 / (2\lambda_L \sigma_{a,L} \Delta t_L) \approx 2 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ ($\Delta t_L = 6 \text{ ps} \ll \tau_F$ ist die Pulsdauer, λ_L die Anregungswellenlänge, h und c_0 sind Plancksches Wirkungsquantum und Vakuumlichtgeschwindigkeit, für den verwendeten Wert $\sigma_{a,L} \approx 1,8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ vergleiche Tabelle 4.4). Die eingestrahelte Intensität liegt mit $I_{0L} \approx 2 \text{ W/cm}^2$ weit darunter, was die in Kapitel 3.4.1 vorgestellte Vereinfachung der numerischen Beschreibung nach [Rabek 1996, Holzer et al. 2000] ermöglicht.

Die zeitabhängige Transmission des Argonlaserstrahls durch die untersuchten Pyrromethenproben ist in der Abbildung 4.16 gezeigt.

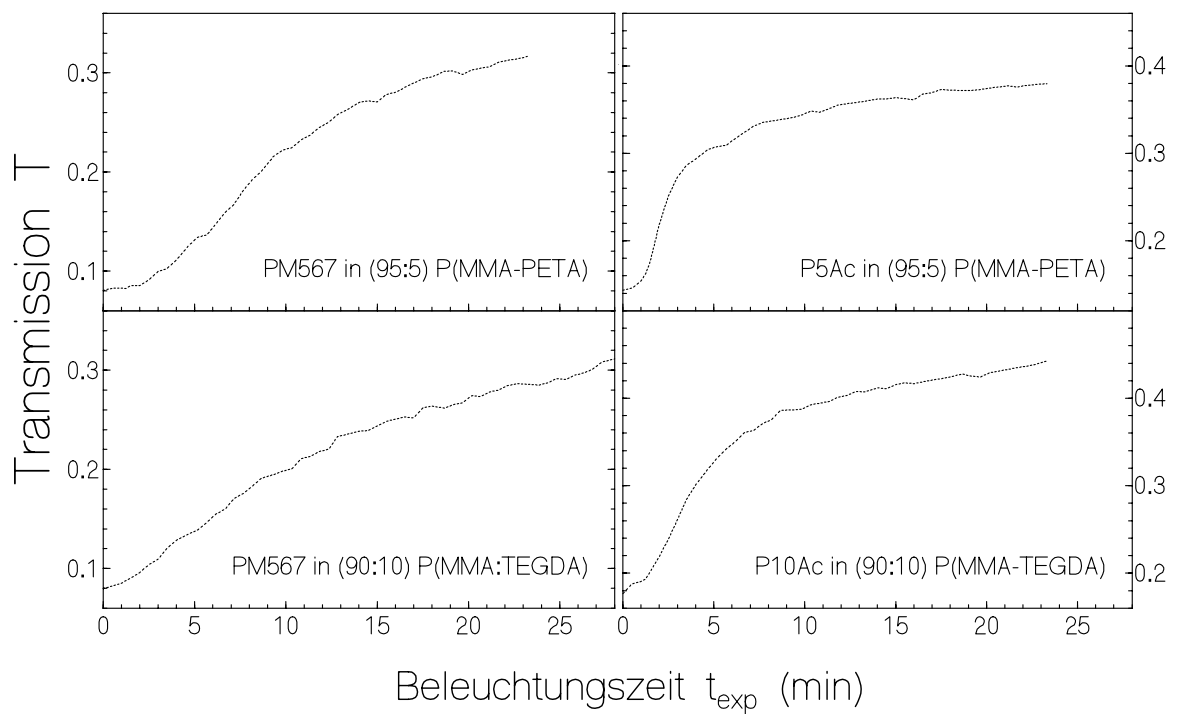


Abbildung 4.16: Messkurven der Transmission der Gesamtleistung, $T_P = P / P_{0L} = I / I_{0L} = T$ gegen die Zeitdauer t_{exp} der Beleuchtung mit einem aus zwei Wellenlängen gemischten kontinuierlichen Laserstrahl. Die Spitzenintensität der Anregung von $I_{0L} \approx 2 \text{ W/cm}^2$ setzt sich mit einem Anteil von $\beta_1 \approx 73\%$ aus I_{0L1} bei $\lambda_{L1} = 488 \text{ nm}$, und mit $1 - \beta_1 \approx 27\%$ aus I_{0L2} bei $\lambda_{L2} = 514,5 \text{ nm}$ zusammen.

Die Transmission steigt erst langsam an, besonders für PM567 in (95:5) P(MMA:PETA). Nach ca. 1 bis 3 min ist der Anstieg stärker, bei den neuen Farbstoffvarianten (rechte Seite der Abbildung 4.16) geschieht er besonders schnell. Nach einer Bestrahlungsdauer von 5 - 15 min, je nach Probe, flacht die Photodegradation wieder stark ab.

Die Messergebnisse werden mit den numerisch berechneten Vorhersagen des Energieniveaumodells von Abbildung 3.9 (Gleichungen 3.4.1 bis 3.4.4, Seite 58f) verglichen, welches einen konstanten Zerfallsanteil $\phi_{D,SI}$ der angeregten Moleküle in ein bei λ_L nicht absorbierendes und chemisch inaktives Photoprodukt (Zustand D) annimmt. Die erwarteten Transmissionsverläufe sind in Abbildungen 4.17 für Pyrromethen 567 und 4.18 für die neuen, mit einer Karbonkette ausgestatteten Derivate P5Ac und P10Ac gezeigt. Die variierten Parameter zu den nummerierten Kurven sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt.

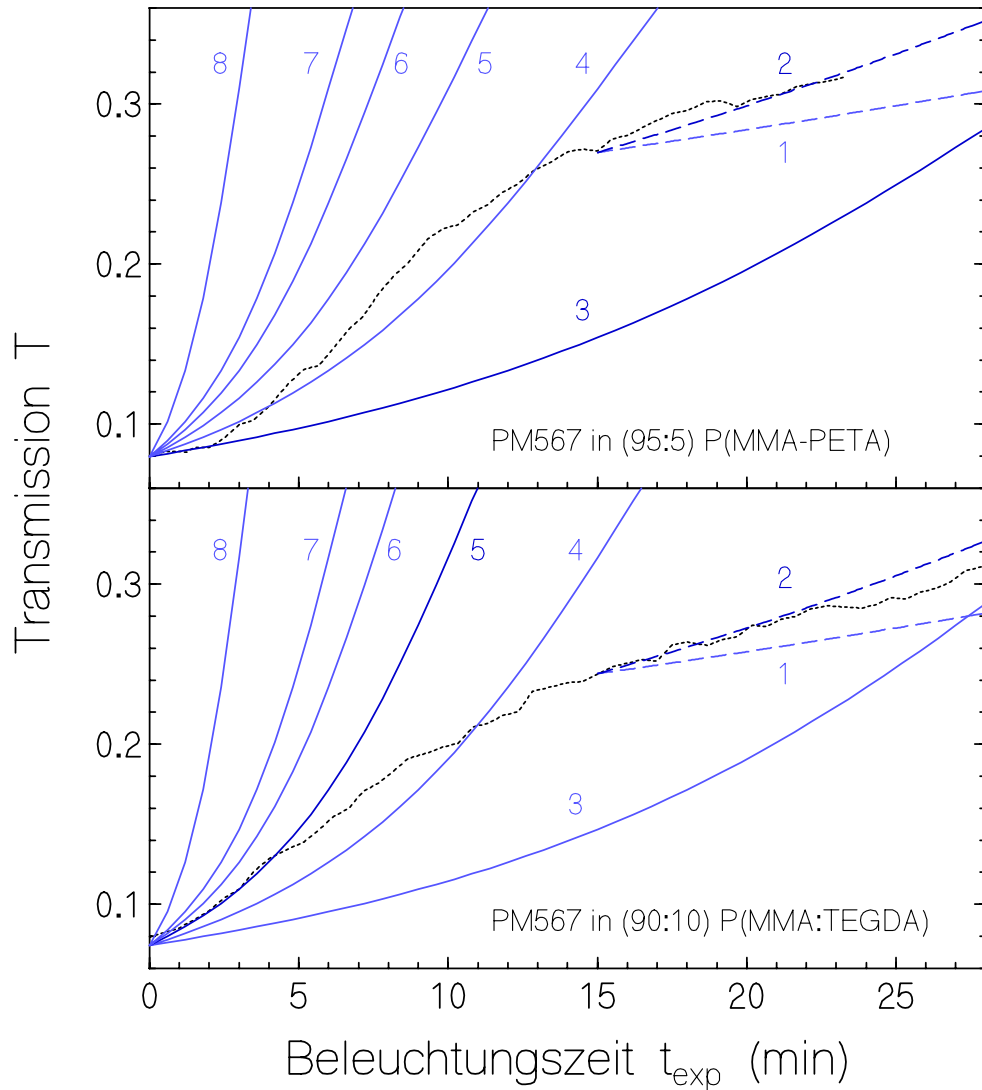


Abbildung 4.17: Messkurven und für verschiedene Werte von $\phi_{D,S1}$ berechneten Kurven der Beleuchtungszeit-abhängigen Leistungstransmission T_P der mit Pyrromethen 567 dotierten Polymerproben. Die Anregung ist in Abbildung 4.16 beschrieben. Die durchgezogenen Kurven sind ab dem Beleuchtungsbeginn, die gestrichelten Kurven ausgehend von der Transmission 15 min später gerechnet. Die zu den Kurven 1-8 gehörenden Werte der Quantenausbeute $\phi_{D,S1}$ für die Photodegeneration aus dem S_1 -Zustand sind in Tabelle 4.3 wiedergegeben. Anfangs folgt der gemessene Transmissionsverlauf der Kurve 3 für $\phi_{D,S1} = 2 \times 10^{-6}$ in P(MMA:PETA), bzw. der Kurve 5 für $\phi_{D,S1} = 6 \times 10^{-6}$ in P(MMA:TEGDA).

Tabelle 4.3 Werte von $\phi_{D,S1}$ zu den berechneten Kurven 1 - 8 in Abb. 4.17 und 4.18:

| Kurve Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---------------------------|-----|---|---|---|---|---|----|----|
| $10^6 \times \phi_{D,S1}$ | 0,5 | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |

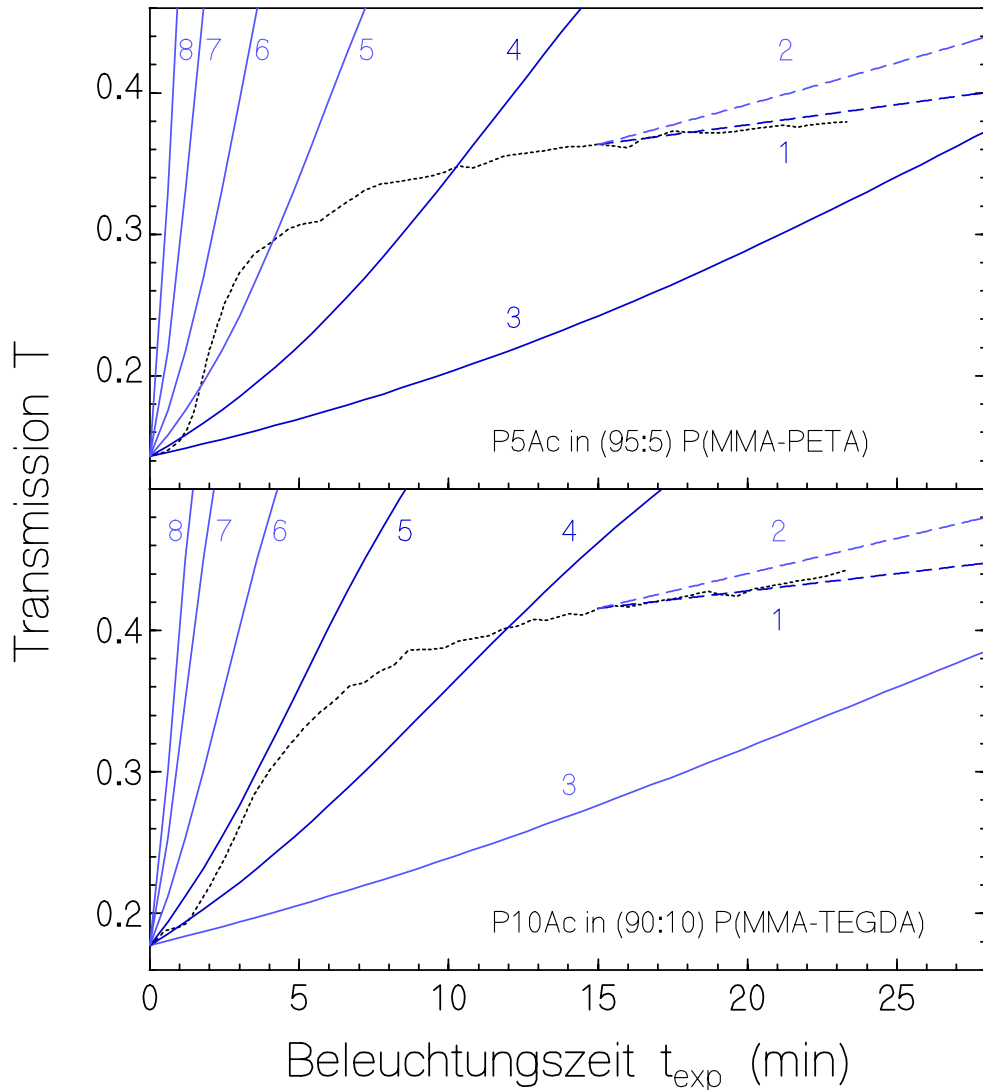


Abbildung 4.18: Messkurven und für verschiedene Werte von $\phi_{D,S1}$ berechneten Kurven der Beleuchtungszeit-abhängigen Leistungstransmission T_P der Polymerproben mit den neuen Pyrromethen-Varianten. Die gestrichelten Kurven sind ab dem Zeitpunkt 15 min nach Beginn des Experiments berechnet. Die zu den Kurven 1-8 gehörenden Werte der Quantenausbeute $\phi_{D,S1}$ für die Photodegeneration aus dem S_1 -Zustand sind in Tabelle 4.3 wiedergegeben. Anfangs (erste Minute) liegt der gemessene Transmissionsverlauf für P5Ac in P(MMA:PETA) zwischen den numerisch berechneten Kurven 3 und 4, was $\phi_{D,S1} = 3 \times 10^{-6}$ entspricht, bzw. für P5Ac in P(MMA:TEGDA) zwischen Kurven 4 und 5, entsprechend $\phi_{D,S1} = 5 \times 10^{-6}$.

Die berechneten Kurven können den Verlauf der beobachteten Photodegeneration nicht beschreiben. Der pro Photozyklus zerfallende Anteil ändert sich mit der Zeit, nach

einem anfänglichen Wert steigt er nur für PM567 in (90:10) P(MMA:TEGDA) nicht weiter an, später (gestrichelte Kurven) sinkt er auf einen dann konstant bleibenden Wert ab, der für die PM567-Proben etwa doppelt so hoch bleibt wie für die neuen Farbstoffe P5Ac und P10Ac.

Die Absorptionsspektren der Proben an den knapp 30 Minuten bestrahlten Stellen wurden noch einmal mit dem jeweiligen vorher bestimmten Absorptionsspektrum von 350 bis 600 nm verglichen. Im Rahmen der Messgenauigkeit konnte außer einem gleichmäßigen Rückgang der Absorption keine Veränderung in der Form des Spektrums festgestellt werden.

Die anfängliche Photostabilität $\phi_{D,S1,0}^{-1}$, welche die Zahl der vor der Degeneration durchlaufenen Photozyklen bei relativ geringen Lichtintensitäten darstellt, ist in den Bildunterschriften genannt und in Tabelle 4.4 mit aufgenommen. Sie unterscheidet sich zwischen den Farbstoffen nur wenig, ist aber nach diesen Messungen in den MMA-Copolymeren mit 5 % PETA-Beimischung für alle verwendeten Farbstoffe deutlich höher als in denen mit 10 % TEGDA.

4.4.2 S_n -Photodegradation

Mit dem stark abgeschächten ps-Laser wurde zunächst die Start-Transmission des jeweiligen Polymerplättchens gemessen.

Dann wurde ca. 40 Mal auf die gleiche Stelle ein unabgeschwächter 6 ps -Puls (identische Fokussierung) mit einer mittleren Spitzenintensität von etwa 8×10^9 W/cm² abgegeben. Der Strahldurchmesser betrug ca. 0,5 mm, und der zeitliche Abstand war mit um die 1 min größer als jegliche Relaxierungszeiten des Systems, sodass sich bei jedem neuen Schuß alle Moleküle entweder wieder im normalen Grundzustand S_0 befanden oder photophysikalisch degradiert waren.

Danach wurde wieder wie vorher die Kleinsignal-Transmission der beschossenen Stelle bestimmt.

Bei keinem der Farbstoff-Polymerplättchen konnte bei der Laserwellenlänge von 527 nm, die im Bereich hoher Grundzustandsabsorption liegt ($\lambda_{a,max} \approx 520$ nm), im

Rahmen der Messgenauigkeit eine eindeutige Erhöhung der Kleinsignal-Transmission festgestellt werden (Daten nicht gezeigt). Für PM567 blieb die durchschnittliche Transmission gleich, für P5Ac und P10Ac erhöhte sie sich leicht, was jedoch innerhalb der Fehlerbalken blieb.

In [Holzer et al. 2000] ist für Rhodamin 6G die Quantenausbeute ϕ_{D,S_n} der Photodegradation aus dem höher angeregten S_n -Band durch numerische Simulation wie in Kapitel 3.4.2 vorgestellt bestimmt worden. Hier jedoch ist eine Änderung der Kleinsignal-Transmission nicht eindeutig beobachtet worden, und die Absorption aus dem angeregten Zustand ist so gering, dass die Anzahl der Moleküle im S_n -Band nicht genau genug angegeben werden kann, um eine vernünftige Abschätzung von ϕ_{D,S_n} geben zu können.

Um eine obere Grenze für die S_n -Photodegradation anzugeben, werden die Ergebnisse von P5Ac in 95:5 P(MMA:PETA) ausgewertet. Die anfängliche Kleinsignal-Transmission betrug $T_{0,i} = 0,05$. Die Endtransmission nach $m = 40$ intensiven Laserpulsen betrug $T_{0,f} = 0,055 \pm 0,005$ (maximale Erhöhung gegenüber $T_{0,i}$: $\delta T_f = 0,01$). Eine obere Grenze für den Anteil der photodegradierten Moleküle ist $N_{D,max,m} / N_0 = (\ln(T_{0,i}) - \ln(T_{0,i} + \delta T_f)) / \ln(T_{0,i}) \approx 0,06$ (Lambert-Beersches Absorptionsgesetz, Gleichung 3.1.2). Eine obere Grenze für den Anteil der pro Laserschuss degradierten Moleküle ist:

$$\begin{aligned} \frac{N_{D,max}}{N_0} &= \frac{1}{m} \frac{\ln(T_{0,i}) - \ln(T_{0,i} + \delta T_f)}{\ln(T_{0,i})} \\ &\approx \frac{0,06}{m} = 0,0015 \end{aligned} \quad (4.4.1)$$

Eine obere Grenze für die Quantenausbeute ϕ_{D,S_n} würde, anschaulich gesprochen, diesen Wert ($N_{D,max} / N_0$) im Verhältnis zu der Zahl der pro Schuss in das S_n -Niveau angeregten Moleküle setzen. Der in Gleichung 4.4.1 angegebene Wert kann jedoch direkt mit dem Ergebnis von [Holzer et. al. 2000] für Rhodamin 6G verglichen werden, was in der Diskussion geschieht.

Die Photostabilität der Pyrromethenfarbstoffe bei hochintensiven Lichtpulsen resultiert aus der vernachlässigbar geringen Absorption aus dem angeregten Zustand bei der Wellenlänge $\lambda_L = 527$ nm.

4.5 Zusammenstellung der Ergebnisse

Die in den ersten Abschnitten 4.1 und 4.2 erhaltenen Ergebnisse der Absorptions- und Fluoreszenzmessungen sind in der folgenden zweiteiligen Übersichtstabelle 4.4 (1) und 4.4 (2) zusammengestellt. Ebenfalls enthalten sind die spektroskopischen Parameter, welche für die Berechnung der numerischen Simulation der sättigbaren Absorption und der Photodegradation in den Abschnitten 4.3 und 4.4 verwendet wurden, und die dabei erhaltenen Ergebnisse.

Die molare Farbstoffkonzentration C der Farbstoffe in der copolymerisierten Matrix und der isotrope Molekülabstand R_d sind aus der Teilchendichte N_0 berechnet, welche über das Absorptionsvermögen (Integral des Absorptionswirkungsquerschnittes) im Vergleich mit den flüssigen Lösungen abgeschätzt wurde (Gleichung 3.1.7, Seite 30). Die entsprechenden Werte für die Lösungen sind aus der verwendeten Farbstoffkonzentration berechnet. In Abschnitt 4.2.3 erfolgte bereits eine Abschätzung des Förster-Energie-transfers mit R_d und dem kritischen Försterradius R_0 , nach Gleichung 3.2.5 auf Seite 40.

Der Brechungsindex n ist für die Natrium-D-Linie angegeben, also bei $\lambda = 589$ nm, er ändert sich im sichtbaren Spektrum kaum. Die Stokesverschiebung wurde nach $\delta\lambda = \lambda_{em,max} - \lambda_{a,max}$ aus den Maxima der Wirkungsquerschnittsspektren $\sigma_a(\lambda)$ und $\sigma_{em}(\lambda)$ (Abbildungen 4.5 und 4.6 auf Seite 70 / 71) bestimmt.

Für die Lebensdauer τ_{ex} des höher angeregten Zustandes S_n wurde ein für diese Art organischer Farbstoffe sinnvoller, einheitlicher Wert angenommen [Graf und Penzkofer 1989].

$\phi_{D,S1,0}$ ist die anfängliche Quantenausbeute der Photodegradation bei mäßiger Daueranregung, der Kehrwert $\phi_{D,S1,0}^{-1}$ beschreibt die im Mittel mögliche Anzahl von Anregungszyklen der Farbstoffmoleküle.

Tabelle 4.4 Übersichtstabelle aller verwendeten Parameter und bestimmten Werte (Teil 1)

| Farbstoff: | PM567 | PM567 | PM567 | PM567 | Anmer- |
|------------------------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|-----------------------|
| Matrix: | P(MMA:PETA) | MA:PETA | P(MMA:TEGDA) | MA:TEGDA | kungen |
| (Vol.-%) | (95:5) | (95:5) | (90:10) | (90:10) | |
| C (mol dm ⁻³) | 1,21×10 ⁻⁴ | 1,0×10 ⁻⁴ | 1,75×10 ⁻⁴ | 1,0×10 ⁻⁴ | |
| N_0 (cm ⁻³) | 7,27×10 ¹⁶ | 6,0×10 ¹⁶ | 8,11×10 ¹⁶ | 6,0×10 ¹⁶ | |
| R_d (nm) | 24 | 25,5 | 23,1 | 25,5 | |
| R_0 (nm) | 5,1 | 4,7 | 5,1 | 4,5 | |
| n | 1,491 | 1,369 | 1,491 | 1,375 | (589 nm) |
| τ_F (ns) | 6,3±0,2 | 6,8±0,2 | 6,4±0,2 | 6,9±0,2 | ^{a)} |
| ϕ_F | 0,85 | 0,855 | 0,845 | 0,85 | |
| P_F | 0,481 | 0,0134 | 0,485 | 0,0186 | |
| τ_{or} (ns) | ≈1,3×10 ² | 0,16 | ≈1,7×10 ² | 0,22 | |
| τ_{rad} (ns) | 7,4 | 8,0 | 7,6 | 8,2 | |
| $\delta\lambda$ (nm) | 13 | 26 | 11 | 27 | |
| τ_{ex} (fs) | 60 | (60) ^{b)} | 60 | (60) ^{b)} | Annahme ^{c)} |
| $\sigma_{a,L}$ (cm ²) | 1,8×10 ⁻¹⁶ | (--) ^{b)} | 1,9×10 ⁻¹⁶ | (--) ^{b)} | (527 nm) |
| $\sigma_{ex,L}$ (cm ²) | (1±1)×10 ⁻¹⁷ | -- | (1±1)×10 ⁻¹⁷ | -- | (527 nm) |
| $\phi_{D,SI,0}$ | ≈2×10 ⁻⁶ | -- | ≈6×10 ⁻⁶ | -- | |
| $\phi_{D,SI,0}^{-1}$ | ≈5×10 ⁵ | -- | ≈1,7×10 ⁵ | -- | |

a) für $C \approx 1,5 \times 10^{-6}$ mol/dm³ (Polymerproben) bzw. $C \approx 6 \times 10^{-6}$ mol/dm³ (Lösungen)

b) Werte nicht benötigt, da keine Simulation durchgeführt

c) [Graf und Penzkofer 1989]

Tabelle 4.4 Übersichtstabelle aller verwendeten Parameter und bestimmten Werte (Teil 2)

| Farbstoff: in Matrix: (Vol.-%) | P5Ac P(MMA:PETA) (95:5) | P5Ac MA:PETA (95:5) | P10Ac P(MMA:TEGDA) (90:10) | P10Ac MA:TEGDA (90:10) | Anmer- kungen |
|--------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|----------------------------------|------------------------------|-----------------------|
| C (mol dm ⁻³) | 1,18×10 ⁻⁴ | 1,0×10 ⁻⁴ | 1,06×10 ⁻⁴ | 1,0×10 ⁻⁴ | |
| N_0 (cm ⁻³) | 7,1×10 ¹⁶ | 6,0×10 ¹⁶ | 6,36×10 ¹⁶ | 6,0×10 ¹⁶ | |
| R_d (nm) | 24,15 | 25,5 | 25,1 | 25,5 | |
| R_0 (nm) | 5,2 | 4,9 | 5,2 | 4,8 | |
| n | 1,491 | 1,369 | 1,491 | 1,375 | (589 nm) |
| τ_F (ns) | 5,9±0,2 | 6,5±0,2 | 5,9±0,2 | 6,7±0,2 | ^{a)} |
| ϕ_F | 0,785 | 0,835 | 0,80 | 0,87 | |
| P_F | 0,472 | 0,0217 | 0,497 | 0,017 | |
| τ_{or} (ns) | ≈8,3×10 ¹ | 0,29 | ≈8×10 ² | 0,26 | |
| τ_{rad} (ns) | 7,5 | 7,8 | 7,4 | 7,7 | |
| $\delta\lambda$ (nm) | 8 | 16 | 11 | 15 | |
| τ_{ex} (fs) | 60 | (60) ^{b)} | 60 | (60) ^{b)} | Annahme ^{c)} |
| $\sigma_{a,L}$ (cm ²) | 1,9×10 ⁻¹⁶ | (--) ^{b)} | 1,6×10 ⁻¹⁶ | (--) ^{b)} | (527 nm) |
| $\sigma_{ex,L}$ (cm ²) | (0+1)×10 ⁻¹⁷ | -- | (0+1)×10 ⁻¹⁷ | -- | (527 nm) |
| $\phi_{D,SI,0}$ | ≈3×10 ⁻⁶ | -- | ≈5×10 ⁻⁶ | -- | |
| $\phi_{D,SI,0}^{-1}$ | ≈3,3×10 ⁵ | -- | ≈2×10 ⁵ | -- | |

Anmerkungen a) bis c): siehe Teil 1 der Übersichtstabelle

5 Diskussion und Ausblick

5.1 Diskussion der Ergebnisse

Von den vorgestellten photophysikalischen Ergebnissen wurden bisher nur die Ursachen für die Fluoreszenzpolarisation genauer herausgearbeitet, um daraus die molekulare Reorientierungszeit für die Simulation der Anregungsdynamik unter ps-Laserpulsen zu erhalten. Bei der S_1 -Photodegeneration wurde die Beteiligung der chemischen Umgebung angedeutet. Folgende bestimmte Größen sollen jedoch noch einmal genauer betrachtet werden: Für die Spektren der Absorptions- und Emissionswirkungsquerschnitte wird kurz die Lage der jeweiligen Maxima verglichen und mögliche Einflüsse hierauf dargestellt. Die Fluoreszenzquantenausbeute wird in Matrix und im organischen Lösungsmittel mit Rhodamin 6G verglichen, sowie kürzlich erzielte sehr hohe Werte vorgestellt. Für den beobachteten Verlauf der S_1 -Photodegeneration werden mögliche Interpretationen diskutiert, die S_1 -Photostabilität wird mit Rhodamin 6G und zwischen den verschiedenen Wirtsmaterialien verglichen. Für die S_n -Degradation schließlich kann die erfolgte Abschätzung der Maximalwerte ebenfalls gleichartigen Ergebnissen für Rhodamin 6G in einem Acryl-Copolymer gegenübergestellt werden.

Wirkungsquerschnittsspektren $\sigma_a(\lambda)$, $\sigma_{em}(\lambda)$ (Abschnitt 4.1.3 und 4.2.4)

In Lösung ist die Stokesverschiebung für die neuen Pyrromethenfarbstoffe im Vergleich zu PM567 bereits auf das ca. 0,6-fache vermindert, im Festkörper liegt sie jedoch bei allen Farbstoffvarianten um 11 nm und sind gegenüber den Monomerlösungen im Durchschnitt halbiert (vgl. Abbildungen 4.5 und 4.6 auf Seite 70 / 71).

Beim Übergang von den flüssigen Monomeren zu den Copolymerproben ist wahrscheinlich eine veränderte Polarität an der Rotverschiebung des Absorptionsmaximums beteiligt [Drexhage 1990]. Die Erhöhung des Brechungsindizes n verstärkt auch diese zu $(n^2 - 1) / (2n^2 + 1)$ proportionalen Dispersionskräfte (London-Kräfte) der Dipol-Dipol-Wechselwirkung [Magata und Kubota 1970, Kap. 8, S. 371; Deshpande et al. 1990]. Allerdings finden [López-Arbeloa et al. 1998] für PM567 in verschiedenen Lösungsmitteln beim Vergleich der Stokesverschiebung mit Lösungsmittelparametern nur eine

häufige Korrelation mit der Azidität, aber keinen eindeutigen Zusammenhang mit der Polarität.

In der Flüssigkeit ist nach erfolgter Anregung der gelösten Farbstoffe eine räumliche Relaxierung der umgebenden polaren Monomermoleküle möglich. Im Festkörper dagegen fehlt diese sogenannte dielektrische Lösungsmittelrelaxierung, in Übereinstimmung mit der beobachteten geringen Beweglichkeit der Farbstoffmoleküle in fester Matrix (Fluoreszenzpolarisation nahe dem Maximalwert $P_0 = 0,5$, in Lösung dagegen nahe dem Minimalwert 0). Die Lösungsmittelrelaxierung dürfte die wesentliche Ursache für die leichte Blauverschiebung der Fluoreszenz im Polymer sein, auch wenn keine quantitative Aussage darüber möglich ist. In der Monomerlösung wird die Energie des angeregten Farbstoffmoleküls offenbar abgesenkt, in der Polyacrylmatrix dagegen nicht oder kaum [Castner et al. 1988, Kahlow et al. 1989].

Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F (Abschnitt 4.2.1)

Vergleichsdaten für die Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F in Festkörpermatrix sind für Pyrromethene und selbst für Rhodamin 6G in der bisherigen Literatur kaum zu finden: ϕ_F wird meist nur in flüssiger Lösung bestimmt, während man im dotierten Festkörper für Laserzwecke gleich die absolute oder differentielle Lasereffizienz misst.

[Holzer et al. 2000] untersuchen Rhodamin 6G in 1:1 Volumenmischung von P(MMA:HEMA), wobei 2-Hydroxyethyl-Methacrylat (HEMA) ein polare, nicht quervernetzende Variante zu MMA ist, und finden einen Wert von $\phi_F = 0,84$. Dieser Wert liegt niedriger als in den üblichen Lösungsmitteln, z. B. in Methanol mit $\phi_F = 0,94$ [Bäumler und Penzkofer 1990]. Die mit Pyrromethen 567 dotierten Acrylproben hier zeigen mit $\phi_F = 0,845 - 0,85$ die selbe Fluoreszenzquantenausbeute wie das Rhodamin in der genannten Acrylmatrix, obwohl im Lösungsmittel Methanol die Quantenausbeute mit $\phi_F = 0,91$ [López-Arbeloa et al. 1998] für PM567 schlechter ist als für Rhodamin 6G.

Gegenüber den Vergleichslösungen aus Monomeren ist dabei ϕ_F im Copolymer für Pyrromethen 567 kaum messbar erniedrigt (um 0,5 %). In diesen Lösungen zeigen auch die neuen Farbstoffvarianten etwa die gleiche Fluoreszenzquantenausbeute, P5Ac etwas schlechter, P10Ac etwas besser als PM567 in der jeweiligen Mischung. Allerdings verlieren beide etwa 5 % an Quantenausbeute in der polymerisierten Matrix. P5Ac und

P10Ac zeigen im Festkörper offenbar eine etwas erhöhte nicht-strahlende Zerfallsrate (innere Konversion). Die strahlende Zerfallsrate ist dabei gegenüber PM567 nicht verändert, die strahlende Lebensdauer τ_{rad} ist für alle Farbstoffe in Polyacrylmatrix in etwa gleich.

Höhere Werte für ϕ_F bei Pyrromethen 567 wurden kürzlich in Polyacrylmatrizen mit Trifluor-MMA (TFMA) erreicht [Costala et al. 2001e]. Trifluor-MMA ist dem sehr polaren und protischen Lösungsmittel Trifluor-Ethanol nachempfunden, in dem PM567 mit $\phi_F = 0,97$ [López-Arbeloa et al. 1998, Costala et al. 2000] besonders hohe Fluoreszenzquantenausbeute (und auch Laserkonversion) zeigt. Für PM567 in dem linearen Copolymer 70:30 P(MMA:TFMA) wurde ein (anscheinend absoluter) energiebezogener Laserwirkungsgrad („energy conversion efficiency“) von 30% gemessen, im Vergleich zu 12% in reinem PMMA oder 10 bis 11% in 50:50 bzw. 70:30 P(MMA:HEMA) [Costala et al. 2000]. Für PM567 in 90:10 P(TFMA:EGDMA) mit dem TEGDA-ähnlichen quervernetzenden Zusatz Ethylenglykol-Dimethacrylat (EGDMA) geben [Costala et al. 2001e] $\phi_F = 0,903$ an. Für ein Mischungsverhältnis nach Volumen von 80:20, in dem die Photostabilität von PM567 allerdings schlechter ist, errechnen sie sogar $\phi_F = 0,979$ (mit Korrektur für Selbstabsorption der Fluoreszenz und Re-Emission).

S_I- Photodegradation (Abschnitt 4.4.1)

Die numerisch berechneten Kurven von Abbildung 4.17 und 4.18 (Seite 88 / 89) gehen von einer homogenen Population von Farbstoffmolekülen mit konstanten photo-physikalischen Eigenschaften (σ_a , τ_{rad} , $\tau_{non-rad}$, $\phi_{D,S1}$) aus.

Während die möglichen Photoprodukte und photochemischen Zerfallswege von Xanthenfarbstoffen wie Rhodamin 6G (ebenso von Coumarinen) in Lösung seit längerem weitgehend bekannt sind, vgl. [Jones 1990], trifft dies auf die Pyrromethene nur bedingt zu – immerhin berichten bisher [Gorman et al. 2000, Jones et al. 2001] von Laserpuls-Photolyse-Untersuchungen in flüssiger Lösung. Die photochemischen Reaktionen sind jedoch auch da bisher nicht bekannt [Gorman et al. 2000], und in Festkörpermatrizen wird oft ein anderes Verhalten als in den Lösungen beobachtet, z. B. bezüglich relativer Effektivität und Konzentration von stabilisierenden Zusatzstoffen [Ahmad et al. 2002a, b],

oder bezüglich der Diffusionsmöglichkeit [Ahmad et al. 1999], worauf weiter unten noch einmal eingegangen wird.

Für Rhodamin 6G haben mindestens zwei Autoren von Hinweisen auf die Existenz von unterschiedlichen Einbaupositionen in mPMMA-Copolymeren berichtet, die sich in Photostabilität und / oder Fluoreszenzquantenausbeute unterscheiden [Higuchi und Muto 1981 (9:1 P(MMA:MA), nach Jones 1990, S. 331); Nonell et al. 2001 (1:1 P(MMA:HEMA))].

Auch der hier gemessene Verlauf der Photodegeneration der Polymerproben während der Dauerbestrahlung lässt die Interpretation von zwei Teilpopulationen N_A und N_B zu, die unterschiedlichen Quantenausbeuten der Photodegeneration $\phi_{D,SI,A}$ und $\phi_{D,SI,B}$ unterliegen. Die weniger stabile Population N_A wäre hier offensichtlich nach $t_{exp} = 15$ min Bestrahlung vollständig zerfallen, und die danach gemessenen geringeren Degradationsraten (gestrichelte Linien 1 und 2 in Abbildung 4.17 und 4.18) würden den langsameren Zerfall von N_B mit konstantem $\phi_{D,SI,B} \ll \phi_{D,SI,A}$ beschreiben. Für die anfängliche Zusammensetzung $N_{0,A} + N_{0,B} = N_0$ ließe sich der Anteil der stabileren Population, $N_{0,B} / N_0 = \ln(T_{0,B}) / \ln(T_0)$, durch Abschätzung von $T_{0,B}$ ermitteln (graphisch bei logarithmischer Auftragung, als extrapolierter Schnittpunkt der gestrichelten Kurven mit der y-Achse $t_{exp} = 0$): Er läge für beide PM567-Proben bei knapp 70% (mit Zusatz PETA leicht niedriger als mit Zusatz TEGDA), bei P5Ac (Zusatz PETA) bei gut 50%, und für P10Ac (Zusatz TEGDA) bei knapp 40%.

Dieses Ergebnis ist widersprüchlich bezüglich des Matrix-Einflusses, und lässt sich als Folge einer sterischen Auswirkung der Farbstoffvariation in P5Ac und P10Ac (nicht-starre Karbonkette an Position 8 des planaren Grundgerüsts) nicht physikalisch einleuchtend nachvollziehen (hinsichtlich einer hypothetischen für die Photostabilität günstigen Position des Chromophors zu den umgebenden Copolymerketten).

Da die oben genannte Hypothese von unterschiedlichen Einbaupositionen für Rhodamin 6G selbst keineswegs gesichert scheint, sich Pyrromethene und Xanthene photochemisch deutlich unterschiedlich verhalten (so wirkt sich Sauerstoff auf die Photostabilität von Pyrromethen 567 mit seinen stickstoffhaltigen (Pyrrol-) Ringen, nicht aber auf die von Rhodamin 6G aus [Rahn et al. 1997]), und für Pyrromethen anscheinend bisher keinerlei ähnliche Hinweise gefunden worden sind, muss man eher von einer zeitlichen

Veränderung der Degradationsrate durch eine sich verändernde chemische Umgebung während der Bestrahlung ausgehen. Da sich das Absorptionsspektrum nicht verändert, tritt kein absorbierendes photoinduziertes Zwischenprodukt in nennenswerter Konzentration auf.

Anfänglich entstehende photo-induzierte Produkte begünstigen anscheinend die Degradation vorübergehend. Denkbare Faktoren sind vorhandener Sauerstoff, entstehende und vorhandene Radikale z. B. von eingelagerten Lösungsmittelresten oder übrigen Monomereinheiten (der Polymerisierungsinitiator müsste vollständig zerstört sein [Costela et al. 2000, 2001b]), sowie das Aufbrauchen und die Möglichkeit der Diffusion für die beteiligten Stoffe. Auf die Rolle der Diffusion soll besonders hingewiesen werden: Eine Gruppe von Autoren [Ahmat et al. 1999, King et al. 2000] findet für den Pyrrromethen-Triplett-Löscher (engl. „quencher“) Perylen nur in Lösung eine Auswirkung auf die Photostabilität von Pyrrromethen. In der Matrix beobachteten sie keine Wirkung, was sie auf eine eingeschränkte Diffusion zurückführen. Löscher für Singulett-Sauerstoff (z. B. DABCO, 1-4-Daizobicyclo[2,2,2]Oktan) wirken auch im Festkörper, entsprechend der leichten Diffusion von Sauerstoffmolekülen. [Ahmat et al. 2002a] schließen weiterhin aus der Tatsache, dass sich die Photostabilität von Pyrrromethen 567 in Polyacrylmatrix durch Zugabe von (anderen) Triplett-Löschern deutlich verbessern lässt (weil die Bildung von reaktivem Singulett-Sauerstoff verringert wird), dass alle wesentlichen Photodegradationsmechanismen des Farbstoffes, auch in Lösung, diffusionsbestimmt sind. Ansonsten, so die Autoren, würden die nicht diffusionsabhängigen Prozesse (solche ohne Beteiligung anderer diffusionsfähiger Moleküle, wie Aufbrechen einer Bindung oder Elektronentransfer zum Wirtsmaterial), die sich nicht durch Löschen des PM567-Triplett-Zustandes vermindern lassen, im Festkörper deutlich überwiegen.

Einen Vergleichswert für die Quantenausbeute der Photodegradation vom ersten angeregten Zustand S_1 aus findet man bei [Reindl und Penzkofer 1998], welche die Größe für Rhodamin 6G in Ethanol gemessen haben. Darin wird $\phi_{D,S1,0} \approx 3 \times 10^{-7}$ angegeben, also in flüssiger Lösung nur um etwa den Faktor 10 besser als hier die Pyrrromethene in P(MMA:PETA).

Es existieren auch vergleichbare Daten zu Rhodamin 6G in der linearen Copolymer-Matrix (1:1) P(MMA:HEMA): Mit $\phi_{D,S1,0} \approx 1,2 \times 10^{-7}$ [Holzer et al. 2000] ist für Rhodamin 6G eine Verringerung der Photodegradation vom Lösungsmittel Ethanol zu dem für Rhodamin 6G optimierten Polyacryl-Wirtskörper zu verzeichnen. Gegen diesen Wert bleiben jedoch die Pyrromethene in P(MMA:TEGDA) um einen Faktor von ≤ 50 , in P(MMA:PETA) immerhin noch um den Faktor 25 (P5Ac) bis 17 (PM567) zurück. Damit erweist sich P5Ac als geringfügig anfälliger als PM567 für photoinduzierten Zerfall aus dem S_1 -Niveau, während P10Ac dabei mindestens ebenso photostabil ist wie PM567.

Gleichzeitig wirkt die Beimischung PETA in der Polyacrylmatrix offenbar günstiger als TEGDA auf die Photostabilität, die im Mittel mögliche Zahl von Einzelanregungen $\phi_{D,S1,0}^{-1}$ ist damit für PM567 etwa dreimal so hoch und beträgt ebenso bei den neuen Farbstoffen für P5Ac in (95:5) P(MMA:PETA) das 1,7fache wie für P10Ac in (90:10) P(MMA:TEGDA).

Auch in einem neuen Vergleich mit einer weiteren Matrix, mit (90:10) P(MMA:TEGMA), wobei TEGMA für Triethylenglycol-Methacrylat steht (statt TEGDA Tetraethylenglycol-Diacrylat), erwies sich Pyrromethen 567 unter der Anregung eines KupferdampfLasers der Wellenlänge $\lambda_L = 510,6$ nm in (95:5) P(MMA:PETA) deutlich stabiler [Costela et al. 2001c].

S_n-Photodegradation (Abschnitt 4.4.2)

Für den Photozerfall der Polymerproben mit den neuen Farbstoffen P5Ac und P10Ac unter intensiven Pikosekundenpulsen konnte eine obere Grenze der pro Laserschuss ausgebleichten Moleküle von $N_D / N_0 = 0,0015$ angegeben werden (Gleichung 4.4.1 auf Seite 91). Bei gleichen Versuchsbedingungen war für Rhodamin 6G in (1:1) P(MMA:HEMA) der Anteil $N_D / N_0 = \{(\ln(0,012) - \ln(0,039))\} / \{40 \ln(0,012)\} = 0,0067$ gefunden worden [Holzer et al. 2000].

Die S_n -Photodegradation von P5Ac und P10Ac bei der verwendeten Wellenlänge $\lambda_L = 527$ nm liegt demnach mindestens um das 4^{1/2}-fache unter der Zerfallsrate von Rhodamin 6G, was eine deutliche Steigerung gegenüber diesem klassischen Laserfarbstoff darstellt (auch die den Erfolg der Pyrromethene als Laserfarbstoffe ausmachende geringe

Triplet-Triplett-Absorption ist nicht mehr als um den Faktor 5 gegenüber Rhodamin 6G erniedrigt [O'Neil 1993]). ϕ_{D,S_n} ist bei allen untersuchten Pyrromethenproben, im Unterschied zu Rhodamin 6G in (1:1) P(MMA:HEMA) zu gering, um mit der verwendeten Versuchsanordnung nachgewiesen werden zu können.

Die Photostabilität der Pyrromethenfarbstoffe bei hochintensiven Lichtpulsen resultiert aus der äußerst geringen $S_1 - S_n$ -Absorption im Spektralbereich der Grundzustandsabsorption, $\sigma_{ex,L}$ ist bei $\lambda_L = 527$ nm vernachlässigbar klein. Das Pumpen eines Festkörperfarbstofflasers mit diesen Pyrromethenen erfolgt daher idealerweise direkt im $S_0 - S_1$ -Absorptionsband, statt durch direkte $S_0 - S_n$ -Absorption wie bei den für Flüssigfarbstofflaser oft verwendeten UV-Pumpquellen, auch wenn über die Photodegradation aus dem S_n -Zustand hier keine genauere Aussage zum Vergleich getroffen werden kann. Nach [Sastre und Costela 1995] können bei der S_n -Photodegradation in Wechselwirkung mit den Matixpolymeren freie Radikale entstehen, ähnlich wie bei intensiver UV-Bestrahlung von Polymeren. Die geringe S_n -Anregung verhindert daher auch eine mögliche Verstärkung der Radikal-induzierten S_1 -Photodegradation. Die geringe Absorption aus dem angeregten Zustand ergänzt sich dabei mit der geringen Triplet-Triplett-Absorption der Pyrromethene in ihrem Fluoreszenzgebiet.

5.2 Ausblick für die weitere Forschung am Festkörperfarbstofflaser

Vor der Zusammenfassung der Ergebnisse sollen noch die weiterführenden Forschungsansätze für die hier untersuchten Materialien sowie die des Forschungsgebietes des kompakten durchstimmbaren Festkörperlasers auf Basis niedermolekularer Laserfarbstoffe allgemein skizziert werden. Dazu wird zunächst auf den Aspekt der Abführung der überschüssigen, nicht emittierten Anregungsenergie eingegangen, der hinter der Entwicklung der hier untersuchten neuartigen Farbstoffe steht. Anschließend werden Beispiele von neueren Techniken vorgestellt, für die mit Pyrromethenen oder anderen bekannten Laserfarbstoffen Lasertätigkeit möglich erscheint oder kürzlich erreicht wurde. Die aufgezählten Methoden werden abschließend bewertet, und für die klassischen Wirtsmaterialien und hier verwendeten Farbstoffe wird noch einmal der Stand der Forschung, die neuesten Erkenntnisse und die nächsten Ziele zusammengefasst.

Weitere Forschungsansätze in Bezug auf Optimierung des Energieflusses

Um der Photodegradation in den schlecht wärmeleitenden organischen Festkörpern durch bessere Energieabführung auf molekularer Ebene zu begegnen, haben bereits mehrere Autoren für Festkörpermatrizen aus Acrylpolymeren den Übergang vom physikalischen zum chemischen Einbau vollzogen: Sie haben Laserfarbstoffe kovalent an polymerisationsfähige Monomere gebunden, mit MMA copolymerisiert, und damit auch meist eine höhere Photostabilität erzielt [Ferrer et al. 1994, Sastre und Costela 1995, Costela et al. 1996b, López Arbeloa 1997, Yang S. et al. 2002]. Bisher geschah dies meist mit Rhodamin 6G (letzten drei genannten Referenzen).

Die Synthese der hier verwendeten neuen Pyrromethenderivate mit der Karbonkette an Position 8 des Pyrromethen-BF₂-Grundkomplexes geschah auch in Hinblick auf eine mögliche chemische Anbindung des Farbstoffes an das sogenannte Rückgrat der Matrixpolymere [Costela et al. 2001b]. Die Frage des möglichen Ansatzpunktes dafür an dem Farbstoffmolekül kann entscheidend sein, für Rhodamin 6G ergaben sich große Unterschiede im Vergleich von zwei an verschiedenen Stellen ansetzenden kovalenten Verbindungen zum Polymergerüst [Yang S. et al. 2002, Tabelle 6 u. 7] (vgl. auch selbes Zitat unten).

Somit kann als weiteres, wichtiges Ergebnis der hier vorgestellten Untersuchungen festgehalten werden, dass sich Pyrromethen 567 mit einer molekularen Erweiterung an besagter achter Position des Grundgerüsts auch weiterhin sehr gut als Laserfarbstoff in Lösung wie im Festkörper eignet. Die kovalente Anbindung stellt daher für die neuen Pyrromethenvarianten P5Ac und P10Ac eine logische und notwendige Weiterführung der bisherigen Entwicklungs- und Forschungsarbeit an dem Molekül dar.

Weitere Forschungsansätze bei Festkörper-Farbstofflasern

Lasertätigkeit von Pyrromethenen oder anderen bekannten Laserfarbstoffen erscheint auch mit verschiedenen neueren Techniken und Materialien möglich oder wurde kürzlich auch erreicht. Folgende Beispiele umfassen Variationen bei der Dotierung, bei den Laserfarbstoffen selbst, bei der Anregungstechnik und bei den möglichen Wirtsmaterialien für farbstoffbasierte Festkörperlaser.

Das indirekte Pumpen über einen zweiten Farbstoff mittels strahlungslosem Förster-Energietransfer ist für Farbstofflaser ein bekanntes Konzept [Diels 1990, S. 121, Jones 1990, S. 135]. Nur der Donorfarbstoff wird dabei durch das Pumplicht angeregt. Dessen Emission muss sich mit der Absorption des eigentlichen Laserfarbstoffes (Akzeptor) spektral überlappen (vgl. Gleichung 3.2.5 für Förster-Energietransfer, in Kapitel 3.2.2 auf Seite 40).

Bisher inkohärente Emission von Pyrromethenen in PMMA wurde durch Doppeldotierung mit einem Coumarinfarbstoff als optisch gepumpter Förster-Donor in PMMA [Jones und Morais 1996] erreicht.

Dasselbe wurde für Pyrromethen 580 mit Coumarin 153 [Brackmann 2000] auch in einem cholesterischen Flüssigkristall [Chambers et al. 2002] beobachtet, in welchem Lasertätigkeit nach klassischer Interpretation durch helikale Bragg-Rückkopplung, HFB für englisch „helical feedback“ [Kneubühl und Siegrist 1989, S. 181], nach neuerer Interpretation durch eine photonische Bandlücke [Kneubühl und Siegrist 1989, S. 153; Kopp et al. 1998] ermöglicht wird.

Dieses Prinzip des indirekten Pumpens vergrößert bei optischer Anregung die Stokesverschiebung, was eine kürzerwellige Pumpquelle ermöglicht, ohne dass diese überschüssige Energie im emittierenden Farbstoff deponiert würde. Die Selbstabsorption durch den emittierenden Farbstoff wird dadurch nicht umgangen. Die geringere Absorption des Emissionslichtes ermöglicht aber höhere Konzentrationen für den Donorfarbstoff.

In Übertragung auf intramolekularen Förster-Energietransfer haben [Costela et al. 1997, Yang S. et al. 2002] Kombinationen von Rhodamin 6G mit einem weiteren Farbstoff (Naphtalimid) als Gruppe im selben Molekül vorgestellt. Zum Einen wurde eine direkte Rhodamin 6G - Variante mit einem oder zwei weiteren direkt daran gebundenen Naphtalimidgruppen hergestellt. Zum Anderen wurden zwei Arten von Monomeren, welche unterschiedliche Farbstoffe tragen, zu einem Polyacrylpolymer mit mehreren Farbstoffgruppen copolymerisiert. Für die erste Variante verweisen [Yang S. et al. 2002] auf die vom Ansatzpunkt der Verbindung am Molekül abhängige unterschiedliche Rolle der bei ihnen ein- oder zweifach eingebauten zweiten Farbstoffgruppe. Diese nimmt zwar für beide verwendete Bindungspunkte eine die Fluoreszenzquantenausbeute erhöhende

Antennenfunktion ein (absorbiert das Pumplicht und gibt die Energie als Förster-Donor an Rhodamin 6G weiter, wobei offenbar nicht-strahlende Zerfallswege z. T. umgangen werden). Für eine Stelle der Anbindung an Rhodamin 6G tritt die zusätzliche Farbstoffgruppe jedoch überwiegend als Akzeptor für Ladungstransfer und Triplettenergie (Triplettlöcher) auf.

In solchen Oligochromophoren dient der Donorfarbstoff als photostabile Antenne, d. h. zur Aufnahme und auch Konzentration des kürzerwelligen Pumplichtes: Insbesondere durch mehrere Donorgruppen pro Akzeptor wird versucht, die Anregungsrate stark zu erhöhen, um leichter die Besetzungsinversion für Laserverstärkung zu erreichen (mehr als 50% der emittierenden Einheiten im angeregten Zustand zu haben). Die dadurch niedrigere Laserschwelle könnte zur Reduzierung des Pumplichtes oder des aktiven Volumens genutzt werden. So kombiniert [Adronov et al. 2000] in einem Dendrimer (baumartig verzweigtes Polymer) zwei verschiedene Coumarine (an den verzweigten Enden bzw. im Zentrum) im Verhältnis bis zu 16:1.

Mit der Anbindung von niedermolekularen Laserfarbstoffen an Polymere, welche die Festkörpermatrix bilden (wie für die Pyrromethene P5Ac und P10Ac dieser Arbeit möglich, eben wurde bereits ein Polyacrylpolymer mit mehreren Rhodamin- und Naphtalimidgruppen erwähnt), hat man die Funktion von Laserfarbstoff und Trägermatrix in einem Molekül vereint.

Massiv wird aber auch an einer anderen Art von bifunktionalen, vernetzenden Laserfarbstoffen geforscht, den lumineszenten Polymeren. Lasertätigkeit wurde an ihnen in Lösung erstmals 1992 gezeigt ([Moses 1992], Poly(Methoxy-Ethylhexyloxy-para-Phenylvenylen), kurz MEH-PPV, in Xylol). Im Festkörper konnte Laseremission 1996 erzielt werden, als freistehender Film (MEH-PPV / Polystyrol) sowie als Schicht in einer Mikrokavität (PPV) [Hide et al. 1996, Tessler et al. 1996].

Zwar ist das eigentliche Ziel bei den lumineszenten Polymeren, die hochmolekulare organische Halbleiter darstellen, der elektrisch gepumpte Laser, jedoch sind sie ebenso wie andere Laserfarbstoffe verdünnt in einem anderen als Matrix dienenden Polymer verwendbar. Ihre Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F (bei optischem Pumpen) ist in Lösung und im aufgeschleuderten dünnen Film inzwischen mit 0,30 bis 0,64 [Holzer et al. 1999, 2001; Kranzelbinder und Leising 2000 (Review) S. 734] nur mehr unbedeutend niedriger

als bei den klassischen Laserfarbstoffen (die in geeigneter Lösung nahezu 1 erzielen, in fester Matrix z. B. 0,85 wie PM567 hier).

Auch ist eine Kombination von niedermolekularen Laserfarbstoffen mit lumineszenten Polymeren als Pumplichtquelle möglich. Diese selbst können optisch oder elektrisch angeregt werden, wie auch die folgenden Beispiele von Pyrromethenfarbstoffen in elektrolumineszenten Wirtsmaterialien belegen.

Schon länger wird durch Elektrolumineszenz erzeugte Strahlung als direkte Pumplichtquelle für niedermolekulare Laserfarbstoffe wie Coumarine verwendet (Pyrromethene bis vor kurzem kaum). Die Farbstoffe können in organische Leuchtdioden (OLEDs) dotiert [Kido et al. 1994, Kozlov et al. 1998] oder auch in Polymermatrix vor blaue GaN-Leuchtdioden gesetzt werden [Tardy und Berthelot 1999]. Man erzeugt auf diese Art veränderliche Farben und insbesondere Weißlicht, indem sich die LED-Emission mit der davon angeregten Farbstofflumineszenz mischt.

In hochmolekularen organischen Halbleitern wurde durch Mischen von löcherleitenden, elektronenleitenden und lumineszenten Polymeren als einschichtiges Wirtsmaterial für die Pyrromethene 546 und 580 [Brackmann 2000] Förster-vermittelte Elektrolumineszenz erreicht [Brom und Langer 2002].

In einem niedermolekularen fluoreszenten organischen Halbleiter wurde für mehrere Laserfarbstoffe (darunter Pyrromethen 546) bereits optisch gepumpte Lasertätigkeit durch Förster-Energietransfer nachgewiesen [Kozlov et al. 1998], wobei der Wirt („Alq₃“, Tris(-8-Hydroxyquinolin)-Aluminium), der in Form eines vakuumdeponierten Films vorliegt, gleichzeitig den Donor darstellt.

Zusammenfassender Ausblick

Ganz neue Wirtsmaterialien für Laserfarbstoffe wie anorganische kristalline molekulare Siebe [Schulz-Ekloff et al. 2002, S. 100, S. 120ff], Flüssigkristalle [Chambers et al. 2002] oder kleinmolekulare anorganisch-organische Verbindungen wie Alq₃ (für vakuumdeponierte dünne Filme) [Kozlov et al. 1998, 2000 (nach Scherf et al. 2001)] zielen eher auf mikroskopisch kleine Laserquellen hin (z. B. für Datenspeicher, Optoelektronik und Nachrichtentechnik). Das gleiche gilt für eine letztendlich das elektrische

Pumpen ermöglichende Verbindung von Pyrromethenen mit Halbleiterlaserdioden (bisher nur für die lumineszenten Polymere vorgeschlagen, vgl. [McGehee und Heeger 2000]) oder mit eben diesen hochmolekularen lumineszenten Polymeren [Brom und Langer 2002]. Diese Verbindungen stehen bereits jetzt als MOLEDs (molekulare organische LEDs) in Konkurrenz zu den organischen Leuchtdioden aus lumineszenten Polymeren (OLEDs, PLEDs) [Kranzelbinder und Leising 2000, McGehee und Heeger 2000, Scherf et al. 2001 (Reviews)].

Als mögliche Weiterentwicklung der Laserfarbstoffe können der Zwischeneinbau in Dendrimermoleküle [Yokoyama et al. 2002] und die Bildung von Försterpaaren aus zwei verschiedenen Farbstoffen in Doppeldotierung [Jones und Morais 1996] oder aus mehreren Chromophoren an einem Molekül [Costela et al. 1997, Yang S. et al. 2002 (mit Rhodamin), Adronov et al. 2000 (mit Coumarinen)] gelten.

Bei der Frage anorganischen oder organischen Wirtsmaterials werden momentan rein anorganische Xerogele (die in der Einführung erwähnten Sol-Gel-Gläser, Abschnitt 1.2) für Laser praktisch nicht mehr eingesetzt, eine Neuentwicklung stellen aber die kristallinen molekularen Siebe (Xerolithe) dar. Neben den hier verwendeten Polymermatrizen aus rein organischen Ausgangsstoffen verwendet man zumeist Mischformen (die in der Einführung erwähnten Ormosile und Nanokomposita, oder Polymeransätze mit anorganischen Komponenten [Costela et al. 2002]).

Der nächste Schritt für die hier verwendeten Farbstoffe und Polyacryl-Copolymere ist das kovalente Anbinden der Pyrromethene über Position 8 der Grundstruktur an die Polymerkette, wobei der Anteil an Quervernetzern und auch die günstigste Kettenlänge der Verbindung wieder neu optimiert werden können.

Am idealsten für die Photostabilität organischer Farbstoffe wäre der anhaltende Sauerstoff-Ausschluss. Praktikable Möglichkeiten dafür, über die gesamte Nutzungsdauer der Probe hin, gibt es derzeit anscheinend nicht. Ein vorübergehendes Umspülen mit z. B. Stickstoffatmosphäre ist ohne Vakuum-Ausgasen nicht ausreichend, vgl. [Faloss et al. 1997]. Derzeit führt man die Sauerstoffreduktion beim Aushärten der Polymer- oder Sol-Gel-Matrizen durch [Rahn et al. 1997, Costela et al. 2001d]. Zusatzstoffe und die

Umgebung können jedoch auf die Effektivität der photoinduzierten Reaktionen mit Sauerstoff Einfluss nehmen.

Bezüglich Photostabilität und Effizienz der Pyrromethenfarbstoffe sind gerade in den letzten Jahren einige neue Ansatzpunkte aufgetaucht, wie das Verdünnen einer polaren Farbstofflösung mit nicht-polarem, inerten Lösungsmittel (unter Erhaltung der Löslichkeit in dem „azeotropischen“, d. h. durch Destillation nicht mehr zu trennenden Gemisch), mit dramatischer Steigerung der Photostabilität [Pavlopoulos et al. 1998, Ahmat et al. 2002a], oder das Verwenden des hochpolaren protischen Trifluor-MMA [Costela et al. 2000, 2001e], zwei Punkte die in völlig verschiedene Richtungen bezüglich günstigster Farbstoffumgebung weisen.

Hier verwendet wurden bereits die Optimierung des freien Volumens durch Quervernetzer [Costela et al. 2001c-e, 2002] und Vorarbeiten zur kovalenten Einbindung des Farbstoffes in die Matrix [Costela et al. 2001b]. Beide Ansätze ermöglichen auch eine schnellere Energieabführung. Ebenso ist die Diffusion des Farbstoffes und eventuell weiterer Stoffe erschwert. Grundsätzlich fehlt aber für die Pyrromethene ein genaues Bild des Photozyklus und der Degradation, d. h. die physikalisch-chemischen Eigenschaften der angeregten Zustände sowie die möglichen Photoprodukte und weiteren photochemischen Reaktionen, insbesondere in der Umgebung der Polyacrylmatrix.

Auch bei bekannten Singulett-Sauerstoff-Löschern wie DABCO (1-4-Daizobicyclo-[2,2,2]Oktan), die für Pyrromethenfarbstoffe als Stabilisatoren gegen die Photodegradation wirken, sind die tatsächlichen Beiträge der möglichen Funktion (Triplettlöcher, Reduktionsmittel, evtl. Fänger (engl. „scavenger“) freier Radikale) nicht genau bekannt [Ahmat et al. 1999]. Durch Ausprobieren verschiedener Zusatzstoffe, welche auf verschiedene Weise die Photodegradation von PM567 behindern, werden momentan mit die besten Verbesserungen erreicht: Bei der kürzlich vorgestellten Codotierung mit Coumarin 540A (= Coumarin 153 [Brackmann 1994 / 2000]) in PMMA, welche die Lebensdauer von PM567 auf ein Vielfaches des Wertes ohne Zusätze verlängert, wirkt das Coumarin wohl auf die Verfügbarkeit von Sauerstoff, der an der Photodegradation von PM567 beteiligt ist [Ahmad et al. 2002b].

Wie aufgezeigt herrscht eine große Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der farbstoff-dotierten Festkörperlaser (Laserfarbstoffe in fester anorganischer Matrix, in organischer, oder in anorganisch-organischer Verbundmatrix), bei kovalenten Farbstoffverbindungen zu Oligochromophoren oder Andockung an Polymermatrizen, bei Farbstoffmischungen in festen Matrixen (wie Donor-Akzeptor-Kombinationen) und bei Mischungen von Farbstoffen und elektrolumineszenten festen Matrizen wie konjugierten Polymerlasern, Polymermischungen (englisch „blends“) und niedermolekularen lumineszenten Halbleitern, ebenfalls als Donor-Akzeptor-Kombinationen.

Die Entwicklung eines kompakten, durchstimmbaren Festkörperfarbstofflasers für die breite Anwendung konzentriert sich dabei weiterhin auf die Verbesserung der Photostabilität und der Energiekonversion. Mögliche Anwendungen wie die Erzeugung kurzer Pulse oder der Einsatz in der Medizin wie für die Photodynamischen Therapie [Reisfeld und Yariv 2000] wurden bereits in der Einführung vorgestellt. Mit den hier untersuchten Farbstoffen ist eine Lebensdauer von über 10^5 Anregungszyklen bei Daueranregung erreicht worden. Entsprechend den ebenfalls in der Einführung genannten Möglichkeiten der Proben-Abrasterung lassen sich mit den anorganisch-organischen oder organischen Festkörperfarbstofflasern bereits über eine Million Laserpulse erzeugen [Faloss et al. 1997].

So wie die organischen Polymer-LEDs und Molekül-LEDs bereits auf den Markt der lichtemittierenden Dioden drängen und anorganische LEDs in gewissen Bereichen ersetzen, ist in Zukunft ebenfalls ein großes Potential sowohl für farbstoffdotierte (und auch konjugierte) Polymere bzw. organische Wirte aus kleinen Halbleitermolekülen, als auch für die „massiven“ mit organischen Farbstoffen dotierten Festkörperlaser zu erwarten. Vorteile liegen in der einfachen Herstellung und Handhabung, ihrer Flexibilität und Vielfalt.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden einige photophysikalischen Eigenschaften des kommerziell erhältlichen organischen Laserfarbstoffes Pyrromethen 567 und zweier neu synthetisierter Varianten davon [Costela et al. 2001b], eingebettet in zwei verschiedenen Festkörpern aus Acryl-Copolymeren sowie gelöst in den entsprechenden flüssigen Monomermischungen untersucht.

Bestimmt wurden die Wirkungsquerschnittsspektren der Absorption und der stimulierten Emission, die spektrale Quantenverteilung und die Quantenausbeute der Fluoreszenz, die Fluoreszenzpolarisation sowie Fluoreszenz- und strahlende Lebensdauer. Die Absorptions- und Emissionsspektren der drei Farbstoffe in Lösung wie im Festkörper sind sehr ähnlich, die Stokesverschiebung ist besonders für die Polyacrylmatrixen klein. Die Fluoreszenzquantenausbeuten sind hoch und liegen bei 80 bis 85 %.

Mit Hilfe eines Modells wurde aus der Sättigung der Absorption unter Pikosekundenpulsen der Wirkungsquerschnitt der Absorption aus dem angeregten Zustand untersucht und die Photodegeneration aus höher angeregten Zuständen (unter intensiven Pikosekundenpulsen) und aus dem ersten angeregten Zustand (unter mäßiger Daueranregung) extrahiert. Für die Strahlung frequenzverdoppelter Nd-dotierter Laser, also für Wellenlängen im maximalen $S_0 - S_1$ -Absorptionsbereich der untersuchten Farbstoffe, wurde eine vernachlässigbar kleine Absorption aus dem angeregten Zustand gefunden: höher angeregten Zustände werden praktisch nicht besetzt. Dadurch kann von vornherein keine Photodegradation aus diesen Energieniveaus stattfinden, welche für Rhodamin 6G einen nicht zu vernachlässigenden Zerfallsweg darstellt [Holzer et al. 2000]. Die S_1 -Photostabilität ist für alle drei untersuchten Farbstoffe gleichermaßen gut, die PETA enthaltenden Wirtsmaterialien sind dabei entschieden günstiger für die Photostabilität.

Die günstigen photophysikalischen Eigenschaften der untersuchten Pyrromethenfarbstoffe in Polyacrylwirten machen diese hervorragend geeignet für den Einsatz in Festkörperfarbstofflasern. Die von [Costela et al. 2001b] neu synthetisierten Varianten P5Ac und P10Ac sind zu dem kommerziellen Farbstoff PM567 nahezu gleichwertig. Eine gesonderte Optimierung des freien Volumens für P5Ac und P10Ac im Wirtskörper durch den Anteil der quervernetzenden Monomere (PETA bzw. TEGDA), wie bisher nur für

PM567 durchgeführt, könnte die geringen Unterschiede zu den PM567-Proben in der Quantenausbeute und damit wahrscheinlich auch in der S₁-Photostabilität ausgleichen.

Mit diesen Ergebnissen wurde gezeigt, dass die chemische Erweiterung des Pyrromethen-Grundkomplexes an der Position 8 gegenüber der BF₂-Gruppe ohne Einbußen der Eignung als Laserfarbstoff durchführbar ist. Eine kovalente Bindung an das Wirtsmaterial wird dadurch möglich. Nur die Streuung für die Polymerproben mit P5Ac und P10Ac muss noch vermindert werden, entweder durch eine genauere Kontrolle oder auch durch Änderung der Herstellungsparameter, oder durch Variation der Zusammensetzung der Copolymeren.

In der Einführung wurde das Forschungsfeld der Festkörperfarbstofflaser mit seinen Zielen und bisher erreichten Schritten skizziert, in dessen Rahmen die untersuchten Copolymermatrizen und Farbstoffvarianten entwickelt wurden. Bei der Diskussion der Ergebnisse wurden für Aspekte, deren quantitative Entstehung nur teilweise verstanden ist, mögliche Ursachen und Erklärungsmodelle aufgezeigt. Ein Vergleich mit bisher bekannten Größen von Pyrromethen 567 in Lösung sowie mit dem bekanntesten Laserfarbstoff Rhodamin 6G wurde gegeben. Die Bedeutung der Ergebnisse, die nächsten zu untersuchenden Weiterentwicklungen sowie weitere parallele Ansätze hinsichtlich der Entwicklung eines effektiven und kompakten Farbstofflasers in Festkörperform wurden aufgezeigt.

Eine Charakterisierung molekularer photophysikalischer Größen, wie in der vorliegenden Arbeit vorgestellt, fehlt für viele der neuen Laserfarbstoffe, vor allem in ihrer Rolle als Gastmoleküle in immer neuen Festkörpermatrizen verschiedener Zusammensetzung. Die Verfügbarkeit dieser Größen ist von grundsätzlichem physikalischem Interesse und für die zielgerichtete Anwendung und chemische Weiterentwicklung ebenso wichtig wie zum absoluten Vergleich mit anderen Forschungsergebnissen.

Literaturverzeichnis

- Adronov A., S. L. Gilat, J. M. J. Fréchet, K. Ohta, F. V. R. Neuwahl und G. R. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 1175.
- Ahmad M., M. D. Rahn und T. A. King, *Appl. Opt.* 38 (1999) 6337.
- Ahmad M., T. A. King, D.-K. Ko, B. H. Cha, J. Lee, *Opt. Commun.*, 203 (2002a) 327.
- Ahmad M., T. A. King, D.-K. Ko, B. H. Cha, J. Le, *Opt. Las. Techn.* (in Druck, 2002b).
- Aldag H. R., *Proc. SPIE* 2115 (1994) 184.
- Aldag H. R., S. M. Dolotov, M. F. Koldunov, Y. V. Kravchenko, A. A. Manenkov, D. P. Pacheco, A. V. Reznichenko und G. P. Roskova, *Proc. SPIE* 3929 (2000) 133.
- Aldrich, Geschäftsbereich von Sigma-Aldrich Chemie GmbH, *Katalog Handbuch Feinchemikalien 1999-2000 Deutschland* (Sigma-Aldrich, Deisenhofen, 1999).
- Allen N. S., *Rev. Prog. Colorat.* 17 (1987) 61.
- Amat-Guerri F., A. Costela, J. M. Figuera, F. Florido und R. Sastre, *Chem. Phys. Lett.* 209 (1993) 352.
- Ammer F., A. Penzkofer und P. Weidner, *Chem. Phys.* 192 (1995) 325.
- Arbeloa L., siehe López-Arbeloa.^{a)}
- Aristov A. V. und Y. S. Maslyukov, *Opt. Spectr.* 41 (1976) 141.
- Atkins P. W., *Physikalische Chemie* (VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1987).
- Barnes N. P., in Duarte F. J. (Herausgeber), *Tunable Lasers Handbook* (Academic Press, USA, 1995), S. 293.
- Bäumler W. und A. Penzkofer, *Chem. Phys.* 140 (1990) 75.
- Bergmann A., W. Holzer, R. Stark, H. Gratz, A. Penzkofer, F. Amat-Guerri, A. Costela, I. García-Moreno und R. Sastre. *Chem. Phys.* 271 (2001) 201.
- Billings B. H. (Herausgeber), in Gray D. E. (Herausgeber), *American Institute of Physics Handbook*, (McGraw-Hill, New York, 3. Auflage 1972) S. 6-1.
- Birks J.B., *Photophysics of Aromatic Molecules* (Wiley, London, 1970).

^{a)} Bei einigen Eigennamen ist die korrekte Einteilung in Vornamen und erster und zweiter Familienname nicht immer klar, sie werden auch in der Literatur z. T. verschieden angegeben. Die gefundenen alternativen Formen wurden hier als Verweise mit aufgenommen. Bei asiatischen Namen wurden der letzte als alleiniger Familienname angenommen, für diesen spanischen Namen wurden die zwei Nachnamen zum besseren Verständnis mit Bindestrich verbunden.

- Bondar M. V. und O. V. Przhonskaya, *Quant. Electron.* 28 (1998) 753.
- Boyer J. H., A. Haag, M. L. Soong, K. Thangaraj und T. G. Pavlopoulos, *Appl. Opt.* 30 (1991) 3788.
- Boyer J. H., A. M. Haag, G. Sathyamoorthi, M. L. Soong, K. Thangaraj und T. G. Pavlopoulos, *Heteroatom Chem.* 4 (1993) 39.
- Brackmann U., *Lambdachrome Laser Dyes* (Lambda-Physik, Göttingen, 2. Ausg. 1994, bzw. 3. Ausg. 2000, bei „<http://www.lambdaphysik.com>“ als *lambdaphysik laser dyes book* (pdf-Datei) zu beziehen).
- Brom J. M. und J. L. Langer, *J. Alloys Compounds* 1 (2002), in Druck.
- Canva M., P. Georges, J.-F. Perelgritz, A. Brun, F. Chaput und J.-P. Boilot, *Appl. Opt.* 34 (1995) 428.
- Castner E. W., Jr., B. Bagchi, M. Marocelli, S. P. Webb, A. J. Ruggiero und G. R. Fleming, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 92 (1988) 363.
- Cazeca M. J., Y. L. Jiang, J. Kumar und S. K. Tripathy, *Appl. Opt.* 36 (1997) 4965.
- Cehelnik E. D., K.C. Mielenz und R.A. Velapoldi, *J. Research Nat. Bureau of Standards A: Physics and Chemistry* 79A (1975) 991.
- Chambers M., M. Voigt und M. Grell, *Chem. Phys. Lett.* 355 (2002) 214.
- Chandra S., T. H. Allik, J. A. Hutchinson, J. Fox und C. Swim, *Opt. Lett.* 22 (1997) 209.
- Costela A., F. Florido, I. García-Moreno, R. Duchowicz, F. Amat-Guerri, J. M. Figuera und R. Sastre, *Appl. Phys. B* 60 (1995) 383.
- Costela A., I. García-Moreno, J. M. Figuera, F. Amat-Guerri, J. Barroso und R. Sastre, *Opt. Commun.* 130 (1996a) 44.
- Costela A., I. García-Moreno, J. M. Figuera, F. Amat-Guerri, R. Malavia, M. D. Santa-Maria und R. Sastre, *J. Appl. Phys.* 80 (1996b) 3167.
- Costela A., I. García-Moreno, J. Barroso und R. Sastre, *Appl. Phys. B* 67 (1998) 167.
- Costela A., I. García-Moreno, J. Barroso und R. Sastre, *Appl. Phys. B* 70 (2000) 367.
- Costela A., I. García-Moreno und R. Sastre, in Nalwa H. S. (Herausgeber), *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Vol. 7 (Academic Press, San Diego, 2001a) S. 161.
- Costela A., I. García-Moreno, C. Gómez, F. Amat-Guerri und R. Sastre, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001b) 305.
- Costela A., I. García-Moreno, R. Sastre, D. W. Coutts und C. E. Webb, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001c) 452.

- Costela A., I. García-Moreno, C. Gómez, O. García und R. Sastre, *Appl. Phys. B* 90 (2001d) 3159.
- Costela A., I. García-Moreno, R. Sastre, F. López Arbeloa, T. López Arbeloa und I. López Arbeloa, *Appl. Phys. B* 73 (2001e) 19.
- Costela A., I. García-Moreno, M. L. Carrascoso und R. Sastre, *Opt. Commun.* 201 (2002) 437.
- Deshpande A. V., A. Beidoun, A. Penzkofer und G. Wagenblast, *Chem. Phys.* 142 (1990) 141.
- Deshpande A. V. und U. Kumar, *J. non-Crystalline Sol.* 306 (2002) 149.
- de Wael, siehe unter „W“.
- Diels J.-C., in Duarte F. J. und L. W. Hillmann (Herausgeber), *Dye Laser Principles* (Academic Press, New York, 1990) S. 41.
- Dimitrev V. G., G. G. Gurzadyan und D. N. Nikogosyan, *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, (Springer, New York, 1991).
- Dörr F., *Angew. Chemie* 78 (1966) 457.
- Drexhage K.H., in Schäfer F.P. (Herausgeber), *Dye Lasers* (Springer-Verlag, Berlin, 3. Auflage 1990) S. 155.
- Duarte F. J., Eastman Kodak Company New York, *Tunable Lasers Handbook* (Academic Press, San Diego, 1995).
- Duarte F. J., T. S. Taylor, A. Costela, I. García-Moreno und R. Sastre, *Appl. Opt.* 46 (1998) 18.
- Dyumaev K. M., A. A. Manenkov, A. P. Maslyukov, G. A. Matyushin, V. S. Nechitailo und A. M. Prokhorov, *J. Opt. Soc. Am. B* 9 (1992) 143.
- Eastman Kodak Company, *Kodak Laser Dyes* (Kodak Publication JJ-169, Rochester, New York, 1987).
- Eisenthal K. B., in Shapiro S. L. (Herausgeber), *Ultrashort Light Pulses, Picosecond Techniques und Applications*, (Springer-Verlag, Berlin, 1977) S. 274.
- Exciton, Inc., Datenblatt *Laser Wavelength Chart* (bei „<http://www.exciton.com>“ zu beziehen, z. Z. unter „/laserwavechart.htm“)
- Faloss M., M. Canva, P. Georges, A. Brun, F. Chaput und J. P. Boilot, *Appl. Opt.* 36 (1997) 6760.
- Feofilov P. P., *The Physical Basis of Polarized Emission* (Consultants Bureau, New York, 1961) S. 108.

- Ferrer M. L., A. U. Acuña, F. Amat-Guerri, A. Costela, J. M. Figuera, F. Florido, R. Sastre, *Appl. Opt.* 33 (1994) 2266.
- Finlayson A. J., N. Peters, P. V. Kolinsky und M. R. W. Venner, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 457.
- Finlayson A. J. und M. R. W. Venner, *Proc. SPIE* 3929 (2000) 154.
- Foth H.-J., *Medizinische Anwendung von Lasern*, (ZFUW Kaiserslautern, Lehrbrief Medizinische Physik und Technik 0013, 3. Auflage 1999).
- Fork R. L. und Z. Kaplan, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1972) 472.
- Förster Th., *Fluoreszenz organischer Verbindungen* (Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, 1951).
- Froehling P. E., *Dyes and Pigments* 48 (2001) 187.
- Garnov S. V., S. M. Klimentov, Ya. V. Kravchenko, A. A. Manenkov, D. P. Pacheco und H. R. Aldag, *Proc. SPIE* 3265 (1998) 306.
- Giffin S. M., W. J. Waadsworth, I. T. McKinnie, A. D. Woolhouse, G. J. Smith und T. G. Haskell, *J. Mod. Opt.* 46 (1999) 1941.
- Gong H., L. Hu und C. Li, *Proc. SPIE* 3578 (1999) 496.
- Gorman A. A., I. Hamblett, T. A. King und M. D. Rahn, *J. Photochem. Photobiol. A* 130 (2000) 127.
- Graf F. und A. Penzkofer, *Opt. Quant. Electron.* 17 (1989) 53.
- Grönninger G. und A. Penzkofer, *Opt. Quant. Electron.* 16 (1984) 225.
- Gromov D. A., K. M. Dyumaev, A. A. Manenkov, A. P. Maslyukov, G. A. Matyushin, V. S. Nechitailo und A. M. Prokhorov, *J. Opt. Soc. Am. B.* 2 (1985) 1028.
- Guggenheimer S. C., J. H. Boyer, K. Thangaraj, M. P. Shah, M. L. Soong und T. G. Pavlopoulos, *Appl. Opt.* 32 (1993) 3942.
- Haugland R. P. und H. C. Kang (Molecular Probes, Inc.), U. S. Patent No. 4,774,339 (27. Sept.1988).
- Haus H. A., *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.* 6 (2000) 1173.
- Hercher M., *Appl. Opt.* 6 (1967) 947.
- Hermes R. E., T. Allik, S. Chandra und J. A. Hutchinson, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 877.
- Hide F., B. J. Schwartz, M. A. Díaz-García und A. J. Heeger, *Chem. Phys. Lett.* 256 (1996) 424.
- Higuchi F. und J. Muto, *Phys. Lett. A* 86 (1981) 51.
- Holzer W., Diplomarbeit (Regensburg 1996).

- Holzer W., M. Mauerer, A. Penzkofer, R.-M. Szeimies, C. Abels, M. Landthaler und W. Bäuml, J. Photochem. Photobiol. B 47 (1998) 155.
- Holzer W., M. Pichlmair, A. Penzkofer, D. D. C. Bradley und W. J. Blau, Chem. Phys. 246 (1999) 445.
- Holzer W., H. Gratz, T. Schmitt, A. Penzkofer, A. Costela, I. García-Moreno, R. Sastre und F. J. Duarte, Chem. Phys. 256 (2000) 125.
- Holzer W., A. Penzkofer, R. Stockmann, H. Meysel, H. Liebegott und H. H. Hörhold, Polymer 43 (2001) 3183.
- Hui Gong, siehe Gong H.
- Jones G. II, in Duarte F. J. und L. W. Hillmann (Herausgeber), *Dye Laser Principles* (Academic Press, New York, 1990) S. 287.
- Jones G. II und J. Morais, Proc. SPIE 2698 (1996) 65.
- Jones G. II, O. Klueva, S. Linares-Samaniego und D. P. Pacheco, Proc. SPIE 3265 (1998) 51.
- Jones G. II, O. Klueva, S. Kumar und D. P. Pacheco, Proc. SPIE 4267 (2001) 21.
- Kahlow M. A., W. Jarzeba, T. J. Kang und P. F. Barbara, J. Chem. Phys. 90 (1989) 151.
- Keszler D. A., Curr. Op. in Solid State and Mater. Sci. 1 (1996) 204.
- Kido J, K. Hongawa, K. Okuyama und K. Nagel, Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 815.
- King T. A., M. Ahmad, A. A. Gormann, I. Hamblett und M. D. Rahn, Proc. SPIE 3929 (2000) 145.
- Kneubühl F. K. und M. W. Sigrist, *Laser* (Teubner Verlag, Stuttgart, 2. Auflage 1989).
- Kopp V. I., B. Fan, H. K. M. Vithana und A. Z. Genack, Opt. Lett. 23 (1998) 1070.
- Kozlov V. G., V. Bulovic, P. E. Burrows, M. Baldo, V.B. Khalfin, G. Parhasatzy, S. R. Forrest, Y. You und M. E. Thompson, J. Appl. Phys. 84 (1998) 4096.
- Kozlov V. G., G. Parthasarathy, P. E. Burrows, V. B. Khalfin, J. Wang, S.Y. Chou et al., IEEE J. Quant. Electron. 36 (2000) 18.
- Kranzelbinder G. und G. Leising 2000, Rep. Prog. Phys. 63 (2000) 729.
- Kuriki K., T. Kobayashi, N. Imai, T. Tamura, Y. Koike und Y. Okamoto, Polymers for Advanced Technologies 11 (2000) 612.
- Lakowicz J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Plenum Press, New York, 1983).
- Lam K. S. und D. Lo, Appl. Phys. B 66 (1998) 427.
- Lamda Physics, siehe Brackmann 1994 / 2000.

- Landthaler M. und U. Hohenleutner, *Lasertherapie in der Dermatologie* (Springer Verlag, Heidelberg, 1999).
- Leupacher W. und A. Penzkofer, *Appl. Opt.* 23 (1984) 1554.
- von der Linde D., O. Bernecker und A. Laubereau, *Opt. Commun.* 2 (1970) 215.
- López-Arbeloa F., T. López-Arbeloa, I. López-Arbeloa, A. Costela, I. García-Moreno, J. M. Figuera, F. Amat-Guerri und R. Sastre, *Appl. Phys. B* 64 (1997) 651.
- López-Arbeloa F., T. López-Arbeloa, I. López-Arbeloa, I. García-Moreno, A. Costela, R. Sastre und F. Amat-Guerri, *Chem. Phys.* 236 (1998) 331.
- López-Arbeloa T., F. López-Arbeloa, I. López-Arbeloa und I. García-Moreno. A. Costela, R. Sastre und F. Amat-Guerri, *Chem. Phys. Lett.* 299 (1999) 315.
- Magata M. und T. Kubota, *Molecular Interaction and Electronic Spectra* (Dekker, New York, 1970) S. 371 (Kap. 8).
- Mandl A. und D. E. Klimek, *Proc. SPIE* 3613 (1999) 119.
- Manenkov A. A., V. S. Nechitailo und A. S. Tsaprilov, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Physical Series* 44 (1980) 1770.
- McGehee M. D. und A. J. Heeger, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1655.
- Merck Eurolab GmbH, *Der Laborkatalog Merck* (Merck, Darmstadt, 2000).
- Moses D., *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 917.
- Nonell S., C. Martí, I. García-Moreno, A. Costela, R. Sastre, *Appl. Phys. B* 72 (2001) 355.
- Novak B. M., *Adv. Mat.* 5 (1993) 422.
- O'Connel R. M. und T. T. Saito, *Opt. Eng.* 22 (1983) 393.
- O'Neil M. P., *Opt. Lett.* 18 (1993) 37.
- Pace C. und F. Vannutelli, *IEEE Techn. Dig. Ser.* 6 (1998, Cat. No. 98CH36178) 326.
- Parker C. A., *Photoluminescence of Solutions* (Elsevier, Amsterdam, 1968).
- Pavlopoulos T. G., M. Shah und J. H. Boyer, *Appl. Opt.* 27 (1988) 4998.
- Pavlopoulos T. G., M. Shah und J. H. Boyer, *Opt. Commun.* 70 (1989) 435.
- Pavlopoulos T. G., J. H. Boyer, K. Thangaraj und M. L. Soong, *Appl. Opt.* 29 (1990) 3885.
- Pavlopoulos T. G., J. H. Boyer, K. Thangaraj, G. Sathyamoorthi, M. P. Shah und M. L. Soong, *Appl. Opt.* 31 (1992) 7089.
- Pavlopoulos T. G., J. H. Boyer und Sathyamoorthi, *Appl. Opt.* 37 (1998) 7797.
- Penzkofer A. und D. von der Linde, *Opt. Commun.* 4 (1972) 377.
- Penzkofer A., W. Falkenstein und W. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.* 44 (1976) 82.
- Penzkofer A. und W. Leupacher, *J. Luminesc.* 37 (1987) 61.

- Penzkofer A., Appl. Phys. B 46 (1988) 43.
- Penzkofer A., A. Beidoun und M. Daiber, J. Luminesc. 51 (1992) 297.
- Peterson O. G., J. P. Webb, W. C. McColgin, J. H. Eberly, J. Appl. Phys. 42 (1971) 1917.
- Pope E. J. A., M. Asami und J. D. Mackenzie, J. Mater. Res 4 (1989) 1018.
- Qin-Yuan Z., siehe Yuan Q. Z.
- Rabek J. F., *Photodegradation of Polymers, Physical Characterization und Applications* (Springer-Verlag, Berlin, 1996).
- Rahn M. D. und T. A. King, Appl. Opt. 34 (1995) 8260.
- Rahn M. D., T. A. King, A. A. Gorman und I. Hamblett, Appl. Opt. 36 (1997) 5862.
- Rahn M. D. und T. A. King, J. Mod. Opt. 45 (1998) 1259.
- Rahn M. D. und T. A. King, Proc. SPIE 3613 (1999) 94.
- Reindl S. und A. Penzkofer, Opt. Quant. Electron. 30 (1998) 49.
- Reisfeld R, H. Minti und E. Yariv, Proc. SPIE 3176 (1997) 240.
- Reisfeld R und E. Yariv, Opt. Appl. 30 (2000) 481.
- Sastre R. und A. Costela, Adv. Mat. 7 (1995) 198.
- Schäfer F. P., W. Schmidt und J. Volze, Appl. Phys. Lett. 9 (1966) 306.
- Schäfer F.P. (Herausgeber), *Dye Lasers* (Springer-Verlag, Berlin, 3. Auflage 1990).
- Scheidler W. und A. Penzkofer, Opt. Commun. 80 (1990) 127.
- Scherf U., S. Riechel, U. Lemmer und R. F. Mahrt, Curr. Op. Solid State Mater. Sci. 5 (2001) 143.
- Schulz-Ekloff G., D. Wöhrle, B. van Duffel und R. A. Schoonheydt, Micropor. Mesopor. Mater. 51 (2002) 91.
- Senarath-Yapa M. D. und S. Scott Saavedra, Analytica Chimica Acta 432 (2001) 89.
- Sigma-Aldrich, siehe Alrich.
- Shah M., K. Thangaraj, M. L. Soong, L. T. Wolford, J. H. Boyer, I. R. Politzer und T. G. Pavlopoulos, Heteroatom Chem. 1 (1990) 389.
- Soffer B. H. und B. B. McFarland, Appl. Phys. Lett. 10 (1967) 266.
- Sorokin P. P. und J. R. Lankard, IBM J. Res. Dev. 11 (1966) 162.
- Sorokin E., I. T. Sorokina und E. Wintner, Appl. Phys. B 72 (2001) 3.
- Stepanov B. I. , A. N. Rubinov, V. A. Mostovnikov, Zh. Eksp. Teor. Fiz., Pis'ma Red. 5 (1967) 144.
- Suratwala T., K. Davidson, Z. Gardlund, D. R. Uhlmann, S. Bonilla und N. Peyghambarian, Proc. SPIE 2986 (1997a) 141.

- Suratwala T., K. Davidson, Z. Gardlund, D. R. Uhlmann, S. Bonilla und N. Peyghambarian, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 8 (1997b) 953.
- Tardy J. und L. Berthelot, *Proc. SPIE* 3797 (1999) 398.
- Tessler N., G. J. Denton und R. H. Friend, *Nature* 382 (1996) 695.
- Turro N. J., *Modern Molecular Photochemistry* (Benjamin / Cummings Publishing, Menlo Park, CA, 1978).
- Uemura S. und K. Torizika, *Opt. Lett.* 24 (1999) 780.
- von der Linde, siehe unter „L“.
- Vijila C. und A. Ramalingam, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 749.
- Vogelpohl G., in Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, Band IV Teil 1 (Springer-Verlag, Berlin, 6. Auflage 1955) S. 585 (Kap. 422).
- Wadsworth W. J., S. M. Giffin, I. T. McKinnie, J. C. Sharpe, A. D. Woolhouse, T. G. Haskell und G. J. Smith, *Appl. Opt.* 38 (1999) 2504.
- de Wael V. E. und J. Perdoen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* 96 (1977) 306.
- Wang H. H. L. und L. Gampel, *Opt. Commun.* 18 (1976) 444.
- Weidner P. und A. Penzkofer, *Opt. Quant. Electron.* 25 (1993) 1.
- Wirnsberger G, P. Yang, B. J. Scott, B. F. Chmelka und G. D. Stucky, *Spectrochim. Acta A* 57 (2001) 2049.
- Wu S. und C. Zhu, *Opt. Mater.* 12 (1999) 99.
- Yang S., F. Meng, H. Tian und K. Chen, *Eur. Polym. J.* 38 (2002) 911.
- Yang Y., M. Wang und G. Quan, *Opt. Commun.* 204 (2002) 277.
- Yokoyama S., A. Otomo und S. Mashiko, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 7. Yuan Z. Q., W. Jue, H. Li-Li und J. Zhong-Hong, *Chin. Phys. Lett.* 16 (1999) 384.
- Zevin, M und R. Reisfeld, *Opr. Mater* 8 (1997) 37.

Anhang: Ratengleichungen des verwendeten Molekülmodelles

Das hier verwendete Modell für die Absorptions- und Degradationsdynamik der organischen Farbstoffe unter Anregung mit einem ps-Laserpuls ist in Abschnitt 3.4.2 kurz vorgestellt worden. Abbildung A1 (identisch mit Abbildung 3.11) veranschaulicht die berücksichtigten Energieniveaus und Winkelverteilungen sowie die Übergänge dazwischen.

Die zeitlichen Änderungen der Besetzungszahlen pro Volumeneinheit N_i für die Niveaus $i = 1, 2', 3, 4$ und die Abschwächung der eingestrahlt Intensität I_L lassen sich in differentieller Form in Ratengleichungen beschreiben (Gleichungen A1 – A6 am Ende dieses Anhangs) und in kleinen Zeitschritten numerisch berechnen [Penzkofer et al. 1992].

Der Anregungspuls wird räumlich und zeitlich als gaußförmig angenommen, er läuft in z -Richtung mit der Polarisationsrichtung $\theta = 0$ und dem Zentrum auf der z -Achse bei der radialen Koordinate $r = 0$. Die Besetzungsdichten $N_i(z', r, \theta, t')$, $i = 1, 2', 3, 4$, sind Funktionen des Ortes z' auf der Ausbreitungsrichtung bzw. r radial dazu, der Molekülorientierung θ relativ zur Anregungspolarisation, und der Zeit t' . Mit der Koordinatentransformation $t' = t - nz / c_0$ wird dabei in den Gleichungen das Eintreffen der Spitze des Laserpulses an jedem Ort $z' = z$ auf den gleichen Zeitpunkt $t' = 0$ gelegt, c_0 ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und n ist der Brechungsindex.

Die Anfangsbedingungen für die Besetzungsdichten sind bei $t'_0 = -\infty$ definiert, mit $N_1(z', r, \theta, t'_0) = N_0$ und $N_i(z', r, \theta, t'_0) = 0$ für $i = 2', 3, 4$. Die Werte werden nur innerhalb der Probenausdehnung von $z' = 0$ bis $z' = \ell$ berechnet. Für den Laserpuls gilt $I_L(z' = 0, r, t') = I_{0L} \exp\{-(r/r_L)^2 - (t'/t_L)^2\}$, r_L und t_L sind dabei der $1/e$ -Radius und die halbe $1/e$ -Pulsdauer des Anregungspulses.

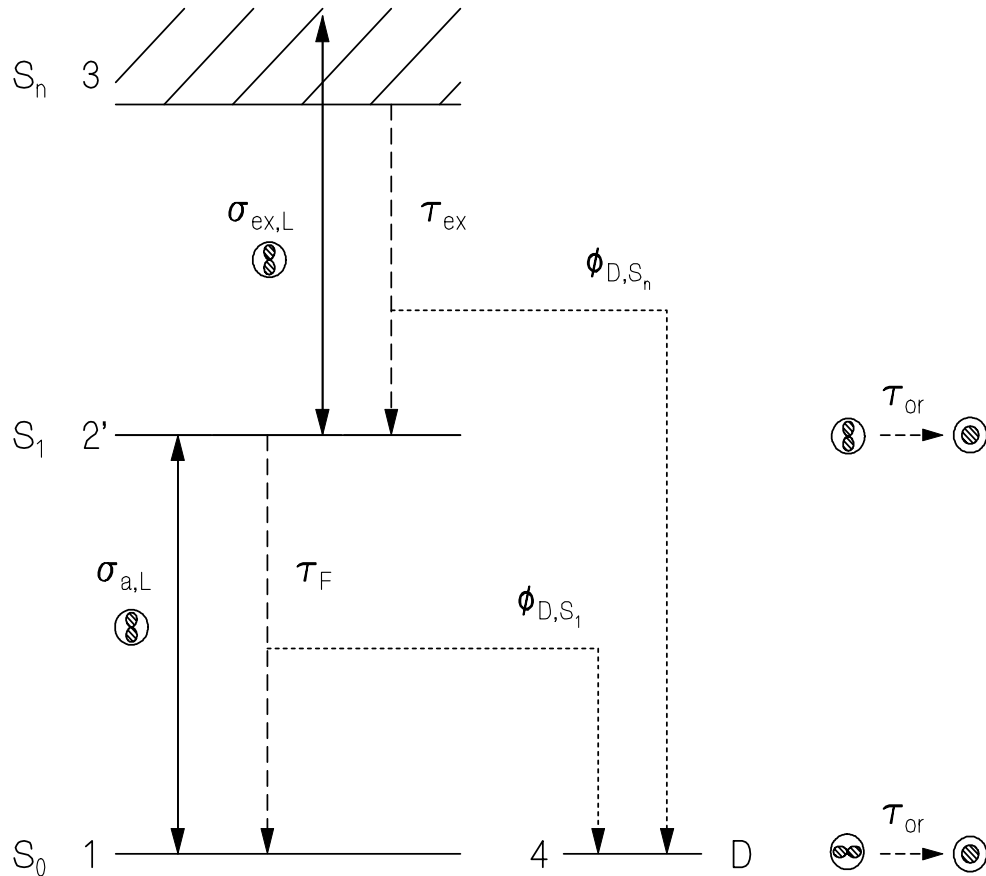


Abbildung A1: Modellsystem für die numerische Simulation der Photodegradation aus dem S_n -Zustand, Energiediagramm und Molekülorientierung im Ensemblemittel. Der S_0 - S_1 -Übergang wird als Zwei-Niveau-System behandelt. $\sigma_{a,L}$ und $\sigma_{ex,L}$: Wirkungsquerschnitte des stimulierten Übergangs zwischen Grundzustand S_0 und dem S_1 -Band, bzw. zwischen einfach und höher angeregten Singulettzuständen S_1 und S_n . τ_F : Fluoreszenzabklingdauer, τ_{ex} : Relaxationszeit der höher angeregten Zustände. Zustand D (Niveau 4): bei der Anregungswellenlänge λ_L nicht absorbierender, degradierter Zustand des Moleküls (umfasst die möglichen Photoprodukte des S_1 - und des S_n -Zerfalls). ϕ_{D,S_1} und ϕ_{D,S_n} : Quantenausbeute der Bildung von D beim Zerfall der Zustände S_1 bzw. S_n . τ_{or} : Molekülreorientierungszeit (orientierungsselektive Anregung).

Die einzelnen Terme der nachfolgenden Gleichungen sollen anhand von Gleichung A2 des ersten angeregten Zustandes kurz erklärt werden.

Niveau 2' wird zunächst durch Absorption der Moleküle in Niveau 1 besetzt. Die Besetzungsänderung (erster Summand in Gleichung A2) ist proportional zur Grund-

zustandsbesetzung, zur eingestrahlten Photonenflussdichte $I_L / h\nu_L$, und zum Absorptionswirkungsquerschnitt $\sigma_{a,L}$ bei der Anregungswellenlänge λ_L . Bei diesem ist die Abhängigkeit vom Winkel θ des Absorptionsdipolmomentes zur Polarisation des anregenden Laserlichts berücksichtigt [Feofilov 1961], die in Kapitel 3.2.2 bei der Fluoreszenzpolarisation vorgestellt wurde. Der umgekehrte Prozess dazu, die stimulierte Emission von Niveau 2' aus, vermindert die Grundzustandsbesetzung proportional zu N_2 mit ansonsten gleichen Vorfaktoren. Diese stimulierten Übergänge zwischen Niveau 1 und 2' ändern die Besetzungsdichte des Grundzustandes mit umgekehrten Vorzeichen und stellen auch den ersten Ausdruck in Gleichung A1 dar.

Der zweite Term in A2 beschreibt die strahlende und strahlungslose Entleerung des Niveaus mit der Lebensdauer τ_F . Davon geht nur der Anteil $(1 - \phi_{D,S1})$ wieder in den Grundzustand (zweiter Term in A1), der restliche Anteil $\phi_{D,S1}$ geht in Zustand 4 über, Gleichung A4.

Analog zu diesen ersten beiden Ausdrücken für die Übergänge zwischen den Niveaus 1 und 2' beschreiben die folgenden zwei Terme in A2 dieselben Übergänge zwischen den Zuständen 2' und 3, wobei wieder der Anteil $\phi_{D,Sn}$ der spontanen Zerfallsrate τ_F^{-1} des Niveaus 3 in den degradierte Zustand 4 führt und dessen Besetzung erhöht.

Der letzte Term in den Gleichungen A1 bis A3 beschreibt die Orientierungsrelaxation der Winkelverteilung $N_i(\theta)$ in jedem Niveau $i = 1, 2', 3$ mit der Rate τ_{or} hin zur isotropen Verteilung \bar{N}_i , die in Gleichung A5 definiert ist.

Die Intensitätsabschwächung (Gleichung A6) setzt sich aus der Absorption der Moleküle im Grundzustand und im angeregten Zustand zusammen, jeweils abzüglich der stimulierten Emission. Dabei tragen die Moleküle jeder räumlichen Orientierung bei, über den Winkel θ wird in Kugelkoordinaten integriert.

Für die S_n -Photodegradation wird deren Quantenausbeute $\phi_{D,Sn}$ variiert, um die beobachtete durch Degradation verminderte Kleinsignaltransmission zu simulieren.

Für die sättigbare Absorption werden außerdem die Intensitäten für $z' = 0$ und $z' = \ell$ über den Querschnitt und über den Zeitverlauf integriert, um die Pulsenergie vor bzw. nach der Probe zu erhalten. Die daraus berechnete Energietransmission T_E (Gleichung A7) wird

als Funktion über die Anregungsenergie $I_{0,L}$ aufgetragen, wobei der Wirkungsquerschnitt der Absorption aus dem angeregten Zustand σ_{ex} variiert wird, um die gemessene sättigbare Absorptionskurve zu simulieren.

Für die sättigbare Absorption konnten hier die Quantenausbeuten der Photodegradation als klein gegen eins betrachtet und vernachlässigt werden, d.h. sie wurden auf Null gesetzt, Gleichung A4 fällt dadurch weg.

Die Gleichungen mit den transformierten Koordinaten $t' = t - nz / c_0$ und $z' = z$ lauten:

$$\frac{\partial N_1}{\partial t'} = -\frac{3\sigma_{a,L} \cos^2(\theta)}{h\nu_L} (N_1 - N_{2'}) I_L + (1 - \phi_{D,S_1}) \frac{N_{2'}}{\tau_F} - \frac{N_1 - \bar{N}_1}{\tau_{or}} \quad (A1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_{2'}}{\partial t'} &= \frac{3\sigma_{a,L} \cos^2(\theta)}{h\nu_L} (N_1 - N_{2'}) I_L - \frac{N_{2'}}{\tau_F} \\ &\quad - \frac{3\sigma_{ex,L} \cos^2(\theta)}{h\nu_L} (N_{2'} - N_3) I_L + (1 - \phi_{D,S_n}) \frac{N_3}{\tau_{ex}} - \frac{N_{2'} - \bar{N}_{2'}}{\tau_{or}} \end{aligned} \quad (A2)$$

$$\frac{\partial N_3}{\partial t'} = \frac{3\sigma_{ex,L} \cos^2(\theta)}{h\nu_L} (N_{2'} - N_3) I_L - \frac{N_3}{\tau_{ex}} - \frac{N_3 - \bar{N}_3}{\tau_{or}} \quad (A3)$$

$$\frac{\partial N_4}{\partial t'} = \frac{\phi_{D,S_1}}{\tau_F} N_{2'} + \frac{\phi_{D,S_n}}{\tau_{ex}} N_3 \quad (A4)$$

$$\begin{aligned} \bar{N}_i &= \frac{\int_0^\pi N_i(\theta) \sin(\theta) d\theta}{\int_0^\pi \sin(\theta) d\theta} = \frac{1}{2} \int_0^\pi N_i(\theta) \sin(\theta) d\theta \\ &= \int_0^{\pi/2} N_i(\theta) \sin(\theta) d\theta, \quad i = 1, 2', 3, 4 \end{aligned} \quad (A5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial I_L}{\partial z'} &= -3\sigma_{a,L} I_L \int_0^{\pi/2} (N_1 - N_{2'}) \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta \\ &\quad - 3\sigma_{ex,L} I_L \int_0^{\pi/2} (N_{2'} - N_3) \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta \end{aligned} \quad (A6)$$

$$T_E = \frac{\int_0^\infty r \int_{-\infty}^\infty I_L(z' = \ell, r, t') dt' dr}{\int_0^\infty r \int_{-\infty}^\infty I_L(z' = 0, r, t') dt' dr} \quad (A7)$$

Danksagung

Allen Kollegen der Arbeitsgruppe und insbesondere Herrn Prof. Dr. Penzkofer möchte ich diese Danksagung widmen, der mir diese Promotion ermöglichte und immer persönlich zu Hilfestellung bereit war.

Vielen Dank Herrn Ascherl, der für einige Probleme Lösungen ersann und jederzeit mechanische Aufträge ausführte.

Danke auch an Patrick Drösler und die weiteren „Neueren“ für die gute Atmosphäre.

Vielen Dank ebenso an Oliver Lammel, auch für die Einweisungen in die Geräte der Werkstatt, für physikalische Erklärungen, und auch mal für Hilfe am Unix-Rechner.

Ganz besonders herzlichen Dank an die Mitarbeiter an diesem Projekt, vor allem Alfred Bergmann, der einen Großteil der Transmissions- und Fluoreszenzmessungen durchführte und unermüdlich allen möglichen Fehlerquellen nachspürte.

Herrn Dr. Costela vom Institut für physikalische Chemie „Rocasolana“ des CSIC in Madrid vielen Dank für die Bereitstellung der Polyacrylproben und der neuen Farbstoffe.

Danke auch an Hubert Gratz, der mich in die Bedienung der Pikosekunden-Laseranlage erst einmal einführte.

Schließlich ganz herzlicher Dank an Wolfgang Holzer, der, neben den Messungen der Fluoreszenzlebensdauern, für alle Fragen zu Geräten, Programmen, Gleichungen und Zusammenhängen stets ein hilfsbereiter Ansprechpartner war und ist.