

Photophysikalische Charakterisierung von Pyrromethen-Laserfarbstoffen in verschiedenen Festkörperpolymeren

Dissertation

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

vorgelegt von
Thomas Susdorf
aus Weismain

Regensburg 2006

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

Das Promotionsgesuch wurde am 16. Mai 2006 eingereicht.

Erster Gutachter: Prof. Dr. A. Penzkofer

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. C. Schüller

Dritter Prüfer: Prof. Dr. J. Zweck

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. G. Bali

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	8
1.1	Entwicklung des Farbstofflasers	8
1.2	Entwicklung der Pyrromethenfarbstoffe	11
1.3	Motivation und Ziel dieser Arbeit	12
1.4	Aktueller Stand der Forschung	13
1.5	Aufbau der Arbeit	17
2	Untersuchte Proben	18
2.1	Die verwendeten Farbstoffe	18
2.2	Die Materialien der Polymermatrizen	21
2.3	Herstellung der Polymere	22
2.3.1	PM567-Copolymere	23
2.3.2	PM597-Copolymere	24
2.4	Herstellung der PM597 Solgel-Polymer Matrizen	24
2.5	Die Farbstoffe in Lösung als Modellsystem	25
3	Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden	26
3.1	Absorption	27
3.2	Fluoreszenz	33
3.2.1	Fluoreszenzquantenverteilung und Fluoreszenzquantenausbeute	37
3.2.2	Fluoreszenzpolarisation	40
3.2.3	Fluoreszenzlebensdauer	43

3.2.4	Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission	45
3.3	Sättigbare Absorption	46
3.3.1	Theoretische Beschreibung	47
3.3.2	Numerische Lösung der Ratengleichungen	53
3.3.3	Experimenteller Aufbau und Messmethode	53
3.4	Photodegradation	55
4	Experimentelle Ergebnisse der PM567 Farbstoffvarianten	59
4.1	Absorptionsverhalten	59
4.1.1	Absorptionswirkungsquerschnitt	59
4.2	Fluoreszenzverhalten	62
4.2.1	Fluoreszenzquantenausbeute	62
4.2.2	Fluoreszenzlebensdauer	64
4.2.3	Fluoreszenzpolarisation	67
4.2.4	Der Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission	68
4.3	Sättigbare Absorption	69
4.3.1	Transmission bei hoher Lichtintensität	69
4.3.2	Absorptionswirkungsquerschnitt im S1 Zustand	72
4.4	Photostabilität	73
4.5	Zusammenfassung der Ergebnisse der PM567 Farbstoffvarianten	80
5	Experimentelle Ergebnisse der PM597 Farbstoffe	83
5.1	Brechungsindex	83
5.2	Absorptionsverhalten	86
5.2.1	Transmission	86
5.2.2	Absorptionswirkungsquerschnitt	86
5.3	Fluoreszenzverhalten	90
5.3.1	Fluoreszenzquantenausbeute	90
5.3.2	Fluoreszenzlebensdauer	92
5.3.3	Fluoreszenzpolarisation	92

5.3.4	Der Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission	93
5.4	Photostabilität	95
5.5	Zusammenfassung der Ergebnisse	100
6	Diskussion	102
6.1	Diskussion der Ergebnisse der PM567 Farbstoffvarianten	102
6.2	Diskussion der Ergebnisse von PM597	105
7	Schluss	108
7.1	Zusammenfassung	108
7.2	Allgemeiner Ausblick	109
8	Literaturverzeichnis	111
9	Anhang	118
10	Danksagung	121

Abbildungsverzeichnis

2.1	<i>Strukturformeln der Farbstoffe</i>	20
2.2	<i>Strukturformeln der Matrix-Monomere</i>	21
2.3	<i>Strukturformeln der P567-Copolymerproben</i>	23
3.1	<i>Bindungsortbitale</i>	28
3.2	<i>Franck-Condon-Prinzip</i>	29
3.3	<i>Zweistrahlspektrometer</i>	31
3.4	<i>Perrin-Jablonski-Diagramm</i>	35
3.5	<i>Fluoreszenzsetup</i>	39
3.6	<i>Experimenteller Aufbau zur Messung der Fluoreszenzlebensdauer</i>	45
3.7	<i>Energiediagramm des 3-Niveau-Modells</i>	48
3.8	<i>Simulation der sättigbaren Absorption</i>	49
3.9	<i>Energiediagramm des 4-Niveau-Modells</i>	52
3.10	<i>Experimenteller Aufbau zur Messung der sättigbaren Absorption</i>	55
3.11	<i>Energiediagramm der Photodegradation</i>	56
3.12	<i>Experimenteller Aufbau zur Messung der Photodegradation</i>	58
4.1	<i>Spektren der Wirkungsquerschnitte σ_a und σ_{em} der PM567 Farbstoffe</i>	61
4.2	<i>Fluoreszenzquantenverteilung der PM567 Farbstoffvarianten</i>	63
4.3	<i>Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzsignale</i>	66
4.4	<i>Intensitätsabhängige Energietransmission der P567-Farbstofflösungen</i>	70
4.5	<i>Intensitätsabhängige Energietransmission der P567-Copolymerproben</i>	71

4.6	<i>Transmissionsmessung zur Untersuchung der Degradation</i>	74
4.7	<i>Transmissionsmessung zur Untersuchung der Degradation</i>	75
4.8	<i>Absorptionsspektren der Farbstofflösung während der Photodegradation</i>	76
4.9	<i>Quantenausbeute der Photodegradation der Farbstoffe in Lösung</i>	78
4.10	<i>Quantenausbeute der Photodegradation der Farbstoffe im Polymer</i>	79
5.1	<i>Brechungsindex der Matrizen von PM597</i>	85
5.2	<i>Transmissionsspektren der Wirtsmaterialien von PM597</i>	88
5.3	<i>Spektren der Wirkungsquerschnitte σ_a und σ_{em} der PM597 Proben . . .</i>	89
5.4	<i>Fluoreszenzquantenverteilung von PM597</i>	91
5.5	<i>Transmissionsmessungen zur Untersuchung der Degradation von PM597</i>	96
5.6	<i>Molarer Anteil der intakten PM597 Moleküle</i>	97
5.7	<i>Quantenausbeute der Photodegradation von PM597 im Polymer</i>	99

Tabellenverzeichnis

2.1	<i>Liste der Matrizenmaterialien</i>	22
2.2	<i>Liste der Copolymermatrizen für PM597</i>	24
4.1	<i>Maxima der Absorptionswirkungsquerschnitte</i>	60
4.2	<i>Quantenausbeuten der PM567-Farbstoffe</i>	62
4.3	<i>Fluoreszenz- und strahlende Lebensdauern der PM567-Farbstoffvarianten</i>	65
4.4	<i>Polarisationsgrad, strahlende Lebensdauer und Depolarisationszeit der PM567-Farbstoffvarianten</i>	67
4.5	<i>Maximum der stimulierten Emission und Stokes-Shift</i>	68
4.6	<i>Sättigungsenergiedichte der PM567-Farbstoffvarianten</i>	69
4.7	<i>Absorptionswirkungsquerschnitt des ersten angeregten Zustandes</i>	72
4.8	<i>Quantenausbeute der Photodegradation der PM567-Farbstoffvarianten</i>	80
4.9	<i>Spektroskopische Daten der P567-Farbstoffe in Lösung</i>	81
4.10	<i>Spektroskopische Daten der P567 Farbstoffe im Polymer</i>	82
5.1	<i>Brechungsindex und Dispersion der Matrizen für PM597</i>	84
5.2	<i>Wellenlänge der Peaks von σ_a und Halbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu}_a$ von PM597</i>	87
5.3	<i>Fluoreszenzquantenausbeuten von PM597</i>	90
5.4	<i>Fluoreszenzlebensdauer und strahlende Lebensdauer von PM597</i>	92
5.5	<i>Polarisationsgrad, Fluoreszenzlebensdauer und Reorientierungszeit von PM597</i>	93
5.6	<i>Maximum und Halbwertsbreite der stimulierten Emission, Stokes-Shift</i>	94

5.7	<i>Photodegradationsquantenausbeuten PM597</i>	98
5.8	<i>Spektroskopische Daten von PM597</i>	100
5.9	<i>Spektroskopische Daten von PM597</i>	101
5.10	<i>Spektroskopische Daten von PM597 in Ethylacetat</i>	101

1 Einleitung

1.1 Entwicklung des Farbstofflasers

Farbstofflaser dienen seit Mitte der 60er als kohärente, durchstimbare Strahlungsquelle [Dua90]. Farbstofflaser können sowohl gepulst als auch kontinuierlich betrieben werden. Mittlerweile decken eine große Reihe von organischen Farbstoffen mit breitbandigen Emissionsspektrum den Spektralbereich von 311 nm bis zu $1.85\text{ }\mu\text{m}$ lückenlos ab [Sch77]. Ihr Haupteinsatzgebiet liegt im Wellenlängenbereich von ca. 400 nm bis 900 nm . Mit Hilfe geeigneter Resonatoren lässt sich der emittierende Spektralbereich eines Farbstoffes schmalbandig durchstimmen. Die hohe Bandbreite der Verstärkung von Farbstofflasern ermöglicht die Erzeugung sehr kurzer Pulse mit hohen Spitzenleistungen [Cos03c][Sch77]. Aufgrund ihrer Vielfältigkeit gibt es für Farbstofflaser viele Anwendungsmöglichkeiten in der Physik, Spektroskopie, Medizin und der Industrie. Als aktives Lasermedium werden flüssige Farbstofflösungen oder mit einem Farbstoff dotierte Festkörper verwendet. Am häufigsten werden sie als Farbstofflösungen in einem organischen Lösungsmittel verwendet. Das Lasermedium besitzt hier eine hohe optische Qualität. Es kann umgepumpt und mit einem Durchlaufkühler gekühlt werden.

Die Verwendung von Farbstofflösungen ist mit einigen Unannehmlichkeiten verbunden. Es wird eine große Menge von meist toxischer und leicht brennbarer Farbstofflösung benötigt, da die Lösung aufgrund der Degradation des Farbstoffes regelmäßig ersetzt werden muss. Desweiteren müssen immer wieder neue Lösungen

hergestellt werden. Gewöhnlich werden große und teure Lasersysteme für den Betrieb benötigt. Da der Farbstoff gekühlt und aufgrund der seiner Photodegradation umgepumpt werden muss, sind Pumpen und komplexe Zellen unverzichtbar und man benötigt einen Vorrat an Lösungsmittel und Farbstoff. Ein Laser mit einer Farbstofflösung als aktives Medium und Frequenzdurchstimmbarkeit ist somit ein komplexes und teures System mit gewissen Betriebskosten.

Um die Nachteile von organischen Lösungen zu umgehen, hat man seit Beginn der Entwicklung von Farbstofflasern versucht, den Laserfarbstoff in eine Festkörpermatrix einzubringen. Einer der ersten, erfolgreich in einer Festkörpermatrix getesteten organischen Farbstoffe war Rhodamin 6G, das in organisches Polymethylmethacrylat (PMMA) eingebracht wurde [Sof67]. Im Gegensatz zu Farbstofflösungen sind Festkörpermatrizen nicht entflammbar und gewöhnlich ungiftig. Der Laserstab ist kompakt und einfach zu handhaben. Festkörperfarbstofflaser sind deshalb viel einfacher außerhalb des Labors einzusetzen. Erst seit den 80er Jahren konnten durch den Einsatz neuer Matrixmaterialien Laser mit hoher Laserzerstörungsschwelle für den praktischen Einsatz entwickelt werden. Als Matrixmaterialien kommen Polymere, anorganische Solgelgläser oder organisch-anorganische Hybridmaterialien in Frage. Es wurden neue, effiziente Farbstoffe synthetisiert und neue Dotierungsverfahren entwickelt. Dadurch konnten in der Entwicklung durchstimmbarer Festkörperfarbstofflaser große Erfolge erzielt werden [Cos01b].

Die Matrixmaterialien eines Festkörperlasers müssen eine hohe optische Qualität aufweisen. Sie benötigen eine gute Transparenz im spektralen Bereich des Anregungslichtes und der Laseremission des Laserfarbstoffes. Eine weitere wichtige Voraussetzung ist eine hohe chemische und thermische Photostabilität. Das Material muss mit einfachen Technologien dotierbar sein. Zudem benötigt es eine hohe Zerstörungsschwelle für Laserstrahlung.

Diese Eigenschaften wurden lange Zeit am besten von anorganischen Gläsern erfüllt. Durch den Herstellungsprozess von Solgelgläsern bei niedrigen Temperaturen ist es möglich, den Farbstoff während des Solgel Prozesses einfach in das Solgelglas einzu-

bringen. Hierbei entstehen effiziente und photostabile Lasermaterialien, ohne dass der Farbstoff bei der Herstellung beeinträchtigt wird [Rah95][Fal97]. Solgelgläser leiten die Wärme besser ab und die wärmebedingte Expansion ist geringer als bei Polymeren [Nik97][Bar95]. Außerdem besitzen sie bei Laserbestrahlung eine höhere Zerstörungsschwelle [Rah98].

In den letzten Jahren ist es gelungen, Polymere herzustellen, welche eine ähnliche Zerstörungsschwelle bei Laserbestrahlung besitzen wie anorganische Gläser und sogar eine größere Photostabilität als einige Solgelgläser haben [Cos96][Her93]. Sie sind besser mit den organischen Farbstoffen kompatibel, wodurch sich höhere Konzentrationen an Farbstoff in die Matrix einbringen lassen und die dotierte Probe eine bessere Homogenität aufweist als in anorganischen Materialien [Rah98][Dua94]. Polymere haben außerdem den Vorteil, daß ihre chemische Zusammensetzung leicht modifiziert werden kann. Es ist daher möglich bestimmte Eigenschaften wie z.B. ihre Polarität ohne großen Aufwand zu optimieren [Cos01b][Sas95].

Damit die Festkörperfarbstofflaser allerdings mit Farbstofflasern, die mit einer Lösung betrieben werden, oder mit anorganischen Festkörperlasern, wie z.B. Titan-Saphir-Lasern, konkurrieren können, müssen noch einige Verbesserungen erzielt werden. Die organischen Materialien, die als Matrix in Frage kommen, haben eine geringe Wärmeleitfähigkeit und es ist nicht möglich - wie bei den organischen Lösungen - die Wärme über einen Durchlaufkühler abzuleiten. Eine Abhilfe bringt die Verwendung von rotierenden Lasermaterialscheiben, bei denen nur in einem kleinen Flächenbereich gepumpt wird. Während der Drehung der Scheibe soll das Material abkühlen und die angeregten Moleküle sollen in den Grundzustand relaxieren, damit eine Akkumulation der Elektronen im Triplettzustand verhindert wird. Die Entwicklung von Festkörperfarbstofflasern war bisher auf kleine, leistungsschwache System beschränkt. Diese Einschränkung versucht man zu beheben, indem man Hybridmaterialien aus organischen und anorganischen Stoffen herstellt und als Matrix verwendet. Dadurch sollen die hervorragenden thermischen Eigenschaften der anorganischen Gläser mit den ausgezeichneten optischen Eigenschaften der Polymere kombiniert werden [Cos03b].

Außerdem kann durch Modifikation des Farbstoffmoleküls die Photostabilität und Effizienz des Farbstoffes in einer bestimmten Festkörpermatrix erhöht werden.

An Rhodamin 6G wurde demonstriert, dass die Effizienz und die Photostabilität durch geeignete Wahl eines Matrixmaterials optimiert werden kann [Cos98b][Hol00]. Man erreichte hier ähnliche Werte in Effizienz und Photostabilität wie bei Rhodamin 6G in Ethanol. Durch Modifikation der Rhodamin 6G Moleküle und Copolymerisation mit Methacryl-Monomeren konnte die Photostabilität noch weiter verbessert werden [Cos98b].

Ein Hindernis für hohe Effizienzen ist bei vielen organischen Farbstoffen im kontinuierlichen Betrieb (Pulsdauer länger als Fluoreszenzlebensdauer) die Triplett-Triplett-Absorption im spektralen Bereich der stimulierten Emission. Deshalb ist es bei der Entwicklung neuer Laserfarbstoffe wichtig diese zu minimieren [Pav02].

1.2 Entwicklung der Pyrromethenfarbstoffe

Gegen Ende der 80er bis Anfang der 90er Jahre wurden von Boyer et. al. die Pyrromethen-BF₂-Komplexe entwickelt [Boy93][Pav92]. Die Klasse der Pyrromethen-BF₂-Komplexe zeichnet sich durch ihre niedrige Triplett-Triplett-Absorption aus, die für einige Pyrromethenfarbstoffe nur ein Fünftel der Triplett-Triplett-Absorption von Rhodamin 6G beträgt [Cos01a]. Ihre Intersystem-Crossing-Rate ist sehr klein und somit die Quanteneffizienz der Triplettbildung gering. Sie emittieren im spektralen Bereich von grün-gelb bis ins Rote, je nach dem welche Substituenten die Chromophoren besitzen. Außerdem haben die Pyrromethen-BF₂-Komplexe eine hohe Quantenausbeute. Durch ihre hohe Polarität und ihre zwitterionische Struktur sind sie in vielen Lösungsmitteln, wie z.B. Alkohole und Methylmethacrylat, gut löslich. Viele dieser Farbstoffe sind effiziente Laserfarbstoffe mit niedriger Intersystem-Crossing-Rate und geringer Absorption aus dem ersten angeregten Zustand [Cos03c]. Einige übertreffen Rhodamin 6G, welches der wohl am häufigsten eingesetzte Laserfarbstoff ist und als Maßstab unter den Laserfarbstoffen in Bezug auf Effizienz und Photostabilität gilt [O’N93].

Allerdings bringen die Pyrromethen Farbstoffe auch Schwächen mit sich. Aufgrund der aminoaromatischen Gruppen in der Molekülstruktur reagieren die Pyrromethene leicht mit Sauerstoff. Vor allem in sauerstoffgesättigten Lösungsmitteln sind sie daher sehr instabil [Rah97]. Der Luftsauerstoff kann im Lösungsmittel durch Spülen mit Stickstoffgas oder Argongas minimiert werden.

Wegen ihrer guten Lasertätigkeit sind die Pyrromethenfarbstoffe gute Kandidaten für die Dotierung von Festkörpermatrizen. Es gibt bereits viele Studien an Pyrromethenfarbstoffen in Festkörpermatrizen. Die Farbstoffe wurden in Solgelglas [Rah95] [Rah97] [Fal97], in Epoxidharzen [Jon98], in organisch-anorganischen Hybridmaterialien [Rah95] [Rah97] und in Polymeren [Her93] erfolgversprechend untersucht. Wie im letzten Abschnitt bereits angesprochen, haben Polymere als Festkörpermatrix den Vorteil, dass sie zu organischen Farbstoffen, wie Pyrromethen, gut kompatibel sind, eine hohe optische Homogenität besitzen und sich leicht in ihren Eigenschaften, wie z.B. Polarität und Viskoelastizität, durch Modifikation der Molekularstruktur kontrollieren lassen [Cos01a] [Cos98a]. Die ungünstigen thermischen Eigenschaften der Polymere lassen sich, wie im vorherigen Abschnitt ebenfalls erwähnt wurde, durch Verwendung von anorganischen-organischen Hybridmaterialien verbessern, indem die positiven Eigenschaften beider vereint werden. Somit macht es Sinn, modifizierte Polymere und Hybridmaterialien als Matrix für die unterschiedlichen Pyrromethenfarbstoffe zu finden.

1.3 Motivation und Ziel dieser Arbeit

Aus den bisherigen Studien geht hervor, dass die Effizienz und Photostabilität sowohl von der Wahl des Farbstoffes als auch von den viskoelastischen Eigenschaften des Matrixmaterials abhängt. Es wurde gezeigt, daß es für jeden Farbstoff ein optimales Matrixmaterial gibt, wodurch sich eine optimale Kombination aus Farbstoff und Matrix erreichen lässt [Cos03c]. Um effiziente und stabile Medien für einen Festkörperfarbstofflaser zu erhalten, bietet es sich an, effiziente, kommerziell erhältliche

Pyrromethenfarbstoffe zu modifizieren und dadurch zu versuchen, die Effizienz und Photostabilität der kommerziellen Farbstoffe zu übertreffen. Außerdem muss für die Chromophore das beste Material als Festkörpermatrix gefunden werden, um die Stabilität und Lasereffizienz zu optimieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst modifizierte Chromophore des kommerziell erhältlichen Pyrromethenfarbstoffes PM567 photophysikalisch untersucht. Dazu wurden diese modifizierten Moleküle mit dem Monomer MMA (Methylmethacrylat) copolymerisiert. Ziel war es, die Farbstoffmoleküle photophysikalisch zu charakterisieren und mit korrespondierenden, in Ethylacetat löslichen Varianten zu vergleichen, um Aussagen über ihre Eignung als Laserfarbstoff in der Polymermatrix machen zu können. Ein weiterer Teil der Untersuchungen befasste sich mit dem kommerziell erhältlichen Pyrromethenfarbstoff PM597, der in Matrizen verschiedener Monomerzusammensetzungen aus MMA, HEMA (2-Hydroxyethyl-Methacrylat), TMSPMA (3-(Trimethoxysilyl)Propyl-Methacrylate) gelöst wurde. Die Proben wurden ebenfalls photophysikalisch charakterisiert, um für PM597 die optimale Matrix für eine gute Laserperformance zu finden. Dabei handelt es sich um anorganisch-organische Hybridmatrizen, in denen Silizium enthalten ist.

Aus photophysikalischen Untersuchungen erhält man unter anderem die Absorptions- und die Emissionsspektren, die Fluoreszenzquantenausbeute und -lebensdauer, die Quantenausbeute der Photodegradation. Anhand dieser Größen lassen sich Aussagen über die Eignung der Proben als Lasermedium machen. Für eine gute Lasereffizienz werden hohe Fluoreszenzquantenausbeuten benötigt. Aus einer niedrigen Quantenausbeute der Photodegradation folgt eine längere Lebensdauer des Lasermediums.

1.4 Aktueller Stand der Forschung

Das zu Beginn der Entwicklung der Festkörperfarbstofflaser am häufigsten verwendete Matrixmaterial war PMMA, welches mit erprobten Laserfarbstoffen, wie z.B. Rhodamin 6G dotiert wurde. Da die Laserzerstörungsschwelle jedoch relativ gering war,

entwickelte man modifizierte PMMAs (mPMMA). Durch Zusätze kann eine höhere Zerstörungsschwelle und eine höhere Löslichkeit der Farbstoffe erreicht werden.

Mittlerweile gibt es organische Polymermatrizen, die in Bezug auf die Laserzerstörungsschwelle mit anorganischen Matrizen konkurrieren können und eine ausreichende Stabilität der eingebauten Farbstoffe gewährleisten. Monomere lassen sich in flüssiger Form, wie Lösungen, leicht mischen und anschließend copolymerisieren. Man erhält Matrizen mit besseren optischen Eigenschaften. Ihre Zerstörungsschwelle kann erhöht werden und die Löslichkeit organischer Farbstoffe und deren Stabilität kann durch polare Zusätze verbessert werden. Polymerisierungsprozesse sind so entwickelt, dass kaum noch Monomerreste oder Reste von Zusatzstoffen, die den Polymerisationsprozess in Gang bringen, übrig bleiben. Eine neue Methode zur Erhöhung der Laserzerstörungsschwelle ist die Quervernetzung von Polymeren [Cos00][Alv05]. Die Dotierungsverfahren haben sich ebenfalls im Laufe der Jahre verbessert. Neben dem physikalischen Einbau der Farbstoffmoleküle bindet man jetzt auch die Farbstoffe chemisch an die Matrizen. Dabei werden die Chromophore an die organischen Monomere oder die Ausgangsstoffe von Solgelgläsern kovalent gebunden. Dies soll zu einer Verbesserung der Photostabilität führen und die Wärme besser über die Matrix ableiten.

Im folgenden sind nun einige Veröffentlichungen über Untersuchungen an Polymermatrizen beschrieben. In [Ber01][Ama03] und [Cos03c] wurden Farbstoffvarianten von PM567 in Polymeren unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht.

[Ama03] beinhaltet eine Studie über Farbstoffvarianten von PM567. Bei PnMA wurde an die Position 8 von PM567 eine lineare Kette mit n Methylenen, an deren Ende sich eine Methacryloxygruppe befindet angebracht. Die Farbstoffvarianten PnAc besitzen die gleiche Seitenkette mit n Methylenen, an deren Ende sich aber eine Acetoxygruppe befindet. Die mit MMA copolymerisierten PnMA wurden mit der Festkörperlösung von PnAc in PMMA verglichen. Die Photostabilität der copolymerisierten Proben war bei einer Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 310 nm etwas größer als die der im Festkörper PMMA gelösten PnAc. Man nimmt an, dass bei Copolymeren die Wärme besser über die Polymerkette abgeleitet werden kann. Bei $n > 1$ spielt die Länge der

Kette keine Rolle. In Ethanol haben die PnAc ungefähr die gleich Photostabilität wie die in PMMA gelösten PnAc. In Ethanol ist die Photostabilität für $n > 1$ um eine Größenordnung höher als für $n = 1$.

In [Ber01] wurden PM567 und die Farbstoffvarianten P5Ac und P10Ac in unterschiedlichen Acrylcopolymeren untersucht. Die Monomere der Matrizen waren MA, MMA, PETA, TEGDA. Es hat sich hier herausgestellt, dass die spektroskopischen Daten der Farbstoffvarianten P5Ac und P10Ac mit denen von PM567 vergleichbar sind und Farbstoffe damit als Laserfarbstoff in Festkörpermatrizen einsetzbar sind.

In [Cos03c] wird anhand von Studien gezeigt, daß PM567 und seine Farbstoffvarianten PnAc und PnMA in fester Lösung bzw. als Copolymer durchaus mit ihren flüssigen Gegenstücken konkurrieren können.

In [Alv05] wurden Farbstoffvarianten des kommerziellen PM567 in linear und quervernetzten auf MMA basierenden Copolymeren untersucht. Mit diesen Farbstoffvarianten wurden Lasereffizienzen von bis zu 40 % bei transversalen Pumpen erreicht. Die höchsten Photostabilitäten wurden in den quervernetzten Matrizen erreicht, wobei die Effizienz bei 100000 Laserpulsen stabil oder maximal weniger als 15 % zurückgegangen ist.

Durch Verwendung von anorganischen Solgelgläsern, allgemeiner Xerogele, erreichte man eine höhere Laserzerstörungsschwelle und durch die gute thermische Leitfähigkeit bessere thermische Voraussetzungen als bei den bis Anfang der neunziger Jahre verwendeten Polymeren. Bei den Solgelgläsern handelt es sich um poröse Festkörper mit großer innerer Oberfläche. Die Dotierung erfolgte durch tränken der Gläser mit Farbstofflösung.

Mit der Entwicklung anorganisch-organischer Mischformen, wie z.B. Ormosil [Yua99] [Gon99] oder Polykompositglas [Rah95], wurde es möglich, die guten Eigenschaften von organischen und anorganischen Materialien zu kombinieren. Bei Ormosil handelt es sich um organisch modifiziertes Silikat. Unter Polykompositglas versteht man poröse Gläser, die mit Polymeren getränkt wurden.

Es ist auch möglich anorganische Atome, wie zum Beispiel Silizium, direkt in das Po-

lymer einzubauen.

In [Cos03b] wurde eine Studie von PM567 in Matrizen mit Hybridcharakter veröffentlicht. Die Idee war, die guten thermischen Eigenschaften von anorganischen Gläsern mit den guten optischen Eigenschaften zu kombinieren. Hier wurden in Matrizen MMA und HEMA mit dem Mischungsverhältnis 1:1 und verschiedenen geringen Gewichtsanteilen des anorganischen Silizium enthaltenden TEOS verwendet. Dabei stellte sich heraus, dass sich die Wärmeableitung verbessert und dadurch die thermische Degradation verringert wird, wodurch wiederum die Laseraktivität merklich ansteigt. Allerdings ging bei zu hohem Anteil (10%) von TEOS die Photostabilität stark zurück, war aber trotzdem höher als bei Proben ohne TEOS.

In [Nhu03] wurde eine Langzeitstudie veröffentlicht, in der die Effizienz von PM597 und anderen Pyrromethenfarbstoffen in einer Xerogel-Matrix kurz nach der Herstellung der Proben mit der Effizienz der Proben nach einer Lagerung von 5 Jahren verglichen wurde. Es hat sich herausgestellt, dass die Effizienzen und die Photostabilität nahezu unverändert blieben, was auf eine hohe chemische Stabilität der Proben schließen lässt.

Der Artikel [Cos04a] demonstriert, dass durch Verwendung modifizierter Copolymermatrizen, die Siliziumatome enthalten, die Laserstabilität erhöht werden kann während gleichzeitig die Lasereffizienz relativ hoch ist. Allerdings war in dieser Studie die Lasereffizienz noch nicht optimiert und bei der Messung wurde transversal gepumpt, so dass die Effizienz im Vergleich mit ORMOSIL [Yan04] gering war, bei deren Messung longitudinal gepumpt wurde. Hier wurde PM597 und PM567 in Copolymermatrizen gelöst, die aus den Monomeren MMA, HEMA und TMSPMA zusammengesetzt waren. Durch die Kombination von organischen und anorganischen Monomeren sollten die guten thermischen Eigenschaften des anorganischen Monomers und die guten optischen Eigenschaften des organischen Monomers miteinander kombiniert werden. Bei fast allen Proben war die emittierte Laserleistung nach 100000 Laserpulsen mindestens so hoch wie zu Beginn.

Die schnelle Entwicklung zeigt welches Potential noch in den Festkörpermatrizen steckt

und das es große Chancen gibt, den herkömmlich Farbstofflaser mit flüssiger Lösung abzulösen.

1.5 Aufbau der Arbeit

In den vorausgegangenen Abschnitten wurde zuerst die Entwicklung des Farbstofflasers gezeigt und auf die Vor- und Nachteile von Farbstoffen in Lösung und Farbstoffen in Festkörpermatrizen eingegangen. Dann wurden die Pyrromethenfarbstoffe als Laserfarbstoffe vorgestellt und schließlich das Ziel dieser Arbeit erläutert.

In Kapitel 2 werden die untersuchten Farbstoffe und die verwendeten Matrixmaterialien und Lösungsmittel vorgestellt. Außerdem wird die Herstellung der Proben beschrieben.

Kapitel 3 beinhaltet die theoretischen Grundlagen, die für die Analyse und das Verständnis der Messergebnisse benötigt werden. Dort finden sich die wichtigen Größen, die die Absorption und Fluoreszenz einer Probe charakterisieren und deren Zusammenhänge enthalten. Es werden Modelle zur Berechnung wichtiger Parameter der sättigbaren Absorption und der Photodegradation vorgestellt. Außerdem werden in diesem Kapitel die experimentellen Methoden für die Messung erklärt und die Versuchsaufbauten skizziert.

In Kapitel 4 findet man die Messergebnisse der PM567 Farbstoffvarianten. Kapitel 5 enthält die Ergebnisse von PM597. Die Untersuchungen umfassen Absorptionsverhalten, Fluoreszenzverhalten, sättigbare Absorption und Photodegradation. Die Ergebnisse der charakteristischen Größen sind im jeweiligen Kapitel in einer Tabelle aufgelistet. Jeweils am Ende von Kapitel 4 und 5 sind alle Ergebnisse noch einmal zusammengefasst.

Kapitel 6 beinhaltet die Diskussion. Zunächst werden die Ursachen und Interpretationen der wichtigsten Ergebnisse diskutiert und Vergleichswerte angegeben.

In Kapitel 7 werden alle Untersuchungen noch einmal kurz zusammengefasst und die erzielten Ergebnisse besprochen. Danach folgt ein allgemeiner Ausblick.

2 Untersuchte Proben

In diesem Kapitel werden zunächst die untersuchten Farbstoffe und die für die Polymermatrizen verwendeten Monomere vorgestellt. In Abschnitt 2.3 bis 2.5 wird auf die Herstellung der Proben¹ eingegangen.

2.1 Die verwendeten Farbstoffe

Der kommerziell erhältliche Pyrromethenfarbstoff PM567 wird bereits in Festkörperlaser als Farbstoff eingesetzt. In dieser Arbeit werden modifizierte PM567 Moleküle untersucht, die sowohl in einer Polymermatrix eingebettet wurden als auch in Ethylacetat gelöst wurden. Die Lösungen dienten dabei als Modellsystem, um deren optische Eigenschaften mit denen der Polymerfestkörper zu vergleichen. Weiterhin wurde der Farbstoff PM597 charakterisiert. Er wurde in siliziumhaltigen Polymermatrizen unterschiedlicher Zusammensetzung eingebettet. Als Modellsystem wurde hier PM597 in Ethylacetat gelöst und mit dem Farbstoff in den Polymermatrizen verglichen. Die untersuchten Moleküle sind in Abbildung 2.1 zu finden.

Das nicht-modifizierte PM567 besteht aus zwei Pyrrolringen (aromatische Fünferinge mit jeweils einem Stickstoffatom), die durch das Boratom einer BF_2 -Gruppe und einem Kohlenstoffatom verbunden sind. An den Stellen 1, 3, 5, 7, 8 befinden sich

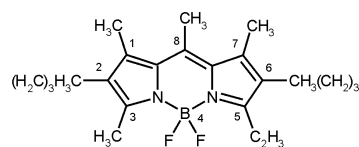
¹Die Proben mit den PM567 Farbstoffvarianten wurden von Herrn Dr. Costela vom *Instituto de Química Física*, die PM597 Proben wurden von Herrn Dr. Sastre vom *Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros* des CSIC in Madrid zur Verfügung gestellt

Methylgruppen (CH_3), an den Stellen 2, 6 sind Ethylgruppen ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$). Bei den in dieser Arbeit untersuchten Molekülen wurde an der Position 8 des PM567 die Methylgruppe durch eine Methacryloxypolymethylen-Kette variabler Länge ersetzt. Die hier verwendeten Farbstoffe enthalten in der aliphatischen Kette eine Methylen- oder fünf Methylen-Gruppen. Sie tragen die Kurzbezeichnung P1MA und P5MA. Ein weiteres Molekül mit der Bezeichnung PAr1MA enthält neben einer Methylen-Gruppe auch noch eine aromatische Gruppe (Phenylring). Bei den Modellmolekülen für die Untersuchung in flüssiger Lösung wurde an die Position 8 des PM567 anstatt der Methylgruppe eine Acetoxypolymethylenkette gebunden. Die aliphatische Kette enthält hier wieder eine oder fünf Methylen-Gruppen. Die Kurzbezeichnungen sind P1Ac und P5Ac. Das Molekül PAr1Ac wurde durch Einfügen einer aromatischen Phenylgruppe zwischen Position 8 und der Acetoxymethylen-Gruppe hergestellt. Der Farbstoff PM597 wurde nicht modifiziert.

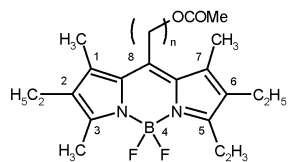
Die IUPAC Namen der Moleküle sind: Für PnAc: 8-(n'-Acetoxymethyl)-2,6-diethyl-4,4-difluoro-1,3,5,7-tetramethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene; Für PAr1Ac: 8-(p-Acetoxymethylphenyl)-2,6-diethyl-4,4-difluoro-1,3,5,7-tetramethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene; Für PnMA: 2,6-diethyl-4,4-difluoro-8-(n'-Methacryloyloxymethyl)-1,3,5,7-tetramethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene; PAr1MA: 2,6-diethyl-4,4-difluoro-8-(p-Methacryloyloxymethylphenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene.



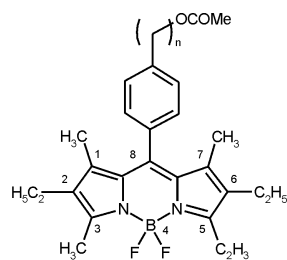
PM567



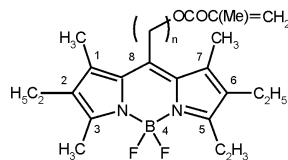
PM597



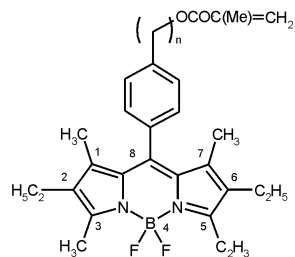
PnAc



PAr1Ac



PnMA



PAr1MA

Abbildung 2.1: Strukturformeln von PM567 ($C_{18}H_{25}N_2BF_2$), PM597 ($C_{22}H_{33}BF_2N_2$), PnAc ($n=1$: $M = 376.25 \text{ g mol}^{-1}$; $n=5$: $M = 432.35 \text{ g mol}^{-1}$, PAr1Ac ($M = 452.34 \text{ g mol}^{-1}$), PnMA ($n=1,5$), PAr1MA.

2.2 Die Materialien der Polymermatrizen

Als Ausgangsmaterial für die Polymermatrizen der PM567 Farbstoffvarianten wurde Methyl Methacrylat (MMA) verwendet. Methacrylate sind neben Acrylaten das bisher am Häufigsten verwendete Matrixmaterial für Laserfarbstoffe, da sie im sichtbaren Spektralbereich transparent sind und bei Lasertätigkeit eine verhältnismäßig hohe Zerstörungsschwelle besitzen [Cos03c].

Für den Farbstoff PM597 hat man Kombinationen aus verschiedenen Materialien als Matrizen gewählt. Da ein Zusammenhang zwischen der Stabilität der Polymermatrix bei Lasertätigkeit und seinen viskoelastischen Eigenschaften besteht [Cos03c], wurden hier als Ausgangsmaterial für verschiedene Matrizen die Methacrylate MMA, HEMA und TMSPMA verwendet. Durch unterschiedliche Mischungsverhältnisse werden die viskoelastischen Eigenschaften verändert und es wird versucht, die Stabilität der Matrix zu erhöhen. Außerdem kann die Löslichkeit des Farbstoffes in der Monomerlösung erhöht werden. Die Molekülstruktur der Monomere ist in Abbildung 2.2 zu finden. Die chemischen Bezeichnungen, die Summenformeln und die molaren Masse sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

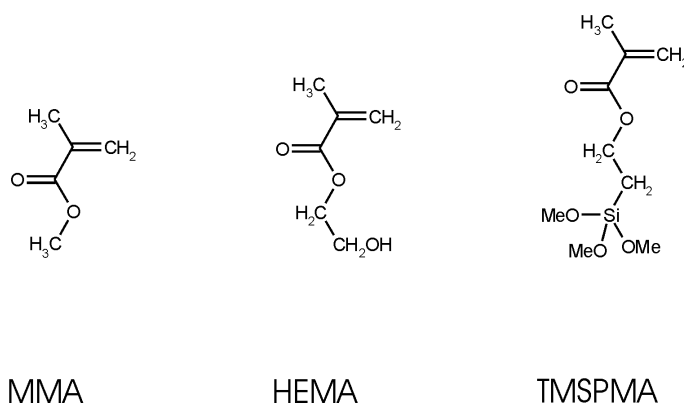


Abbildung 2.2: *Strukturformeln der verwendeten Matrix-Monomere*

Kurzname	Vollständige Bezeichnung	Summenformel	Molare Masse[g/mol]
MMA	Methylmethacrylat	$C_5H_8O_2$	101.12
HEMA	2-Hydroxyethyl -Methacrylat	$C_6H_{12}O_3$	130.14
TMSPMA	3-(Trimethoxysilyl) Propyl-Methacrylat	$C_9H_{20}O_5Si$	248.35

Tabelle 2.1: *Liste der Matrizenmaterialien und deren Daten*

2.3 Herstellung der Polymere

Bei den hier verwendeten Polymerproben handelt es sich um Copolymere. Bei der Copolymerisation werden zwei oder mehrere unterschiedliche Monomere zu einer Kette synthetisiert. Der Vorteil der Copolymerisation besteht darin, daß alles wünschenswerten Eigenschaften der Monomere auf das synthetisierte Copolymer übertragen werden. Würde man nur die Homopolymere physikalisch mischen, dann treten in den meisten Fällen die schlechteren Eigenheiten einer jeden Komponente besonders hervor [Cow97]. Beim den hier durchgeführten Polymerisationsprozessen handelt es sich um eine radikalische Polymerisation. Bei dieser Art von Polymerisation benötigt man ein freies Radikal als Initiator, das mit einem Monomer reagiert und dabei einen Kettenträger erzeugt, dessen Lebensdauer lang genug ist, um unter den richtigen Bedingungen das Wachstum einer Polymerkette zu ermöglichen. Als Initiator wurde AIBN (2,2'-Azobis(2-Methylpropionitril)) von Merck verwendet, der thermisch aktiviert werden kann [Cos03a]. Eine Mischung mit dem gewünschten Verhältnis aus den Monomeren und einem Initiator wurde mit Ultraschall bestrahlt, gefiltert und in zylindrische Formen gefüllt. Danach wurde trockenes Argon für 10 Minuten durch die Lösung geleitet, um den dort gelösten Sauerstoff zu entfernen. Dadurch wird eine Unterdrückung der Polymerisation durch Sauerstoff verhindert. Die Polymerisation findet im Dunkeln

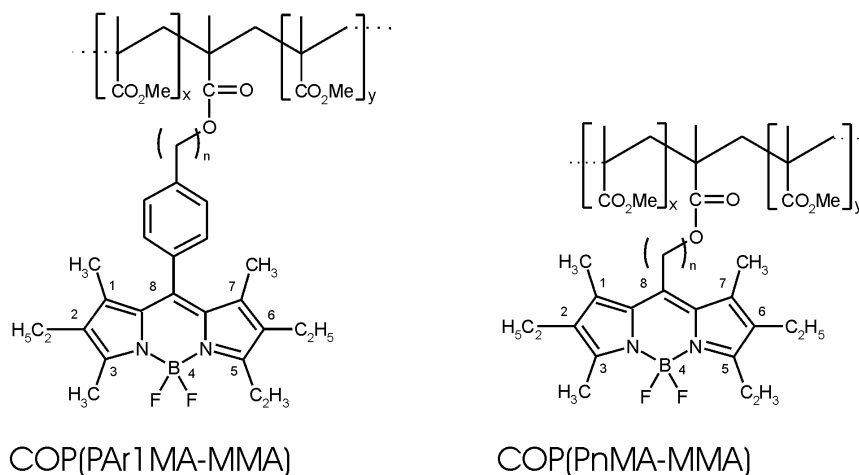


Abbildung 2.3: Strukturformeln der PM567-Copolymerproben

bei einer Temperatur von 40°C in einem Zeitraum von zwei Tagen statt, bis sich die Lösung verfestigt. Die Temperatur wird dann stufenweise erhöht bis zu einem Wert von 80°C um das restliche AIBN abzubauen. Anschließend wird die Temperatur jeden Tag um 5°C verringert, bis Raumtemperatur erreicht ist. Durch langsame Veränderung der Temperatur erhält man Proben ohne Lichtstreuung, ohne Unregelmäßigkeiten und ohne Reste an AIBN und Monomeren.

2.3.1 PM567-Copolymere

Die PnMA(n=1,5)- und PAr1MA-Farbstoffe wurden mit Methylmethacrylat (MMA) copolymerisiert [Cos03c][Ama03][Lop03][Gar04]. Dazu wurde das in Abschnitt 2.3 beschriebene Verfahren der radikalischen Polymerisation angewandt. Der Mischung wurde die jeweilige Farbstoffvariante in der gewünschten Menge hinzugefügt. So wurden zylindrische Proben mit den Konzentrationen von ca. $2 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-4}$ und $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ hergestellt. Die farbstoffdotierten Polymerproben werden bezeichnet mit COP(P1MA-MMA), COP(P5MA -MMA) und COP (PAr1MA-MMA). Außerdem wurden PMMA-Matrizen ohne Farbstoffdotierung durch Polymerisation von MMA Monomeren alleine hergestellt.

Bezeichnung	Mischverhältnis
COP(MMA/TMSPMA)	7:3, 5:5 , 4:6
COP(HEMA/TMSPMA)	7:3, 5:5 , 3:7
TERP(MMA/HEMA/TMSPMA)	7:3:10, 5:5:10, 3:7:10
COPH(MMA/TMSPMA)	5:5, 4:6, 3:7

Tabelle 2.2: Liste der Copolymermatrizen für PM597

2.3.2 PM597-Copolymere

Die Copolymermatrizen wurden ebenfalls nach dem Verfahren der radikalischen Polymerisation hergestellt. Die Matrizen wurden aus unterschiedlichen Monomerkombinationen mit verschiedenen Mischungsverhältnissen der Monomere MMA, HEMA und TMSPMA zusammengesetzt. Die Polymerproben wurden in einer zylindrischen Form ausgehärtet. Die Zusammensetzungen der Monomere in den Matrizen sind in Tabelle 2.2 zu finden. Es wurden sowohl Polymerproben ohne Farbstoff PM597 als auch mit Farbstoff PM597 hergestellt, wobei die gewünschte Menge an PM597 der Polymerlösung hinzugefügt wurde. Im Gegensatz zu den PM567-Copolymeren wurde der Farbstoff PM597 nicht mit den Matrixmaterialien copolymerisiert, sondern einfach in der Matrix gelöst [Cos04a].

2.4 Herstellung der PM597 Solgel-Polymer Matrizen

Zur Herstellung von COPH(MMA/TMSPMA) führt man während der radikalischen Polymerisation des organischen Monomers MMA eine Hydrolyse von anorganischen TMSPMA durch [Gar05]. Die Hydrolyse wurde durch die Zugabe einer Mischung aus Wasser und Salzsäure unter ständigem Rühren katalysiert. Das Molverhältnis zwischen Wasser und TMSPMA war $[H_2O]/[TMSPMA]=1.5$ und zwischen Salzsäure und TMSPMA $[HCl]/[TMSPMA]=1,85 \cdot 10^{-2}$. Der Anteil an TMSPMA wurde so gewählt,

dass die Synthese des Polymers unter vernünftigen Bedingungen stattfinden konnte, damit die guten optischen Eigenschaften erhalten bleiben. Bei den farbstoffdotierten Proben wurde zusätzlich die gewünschte Menge an PM597-Farbstoff in die Lösung des organischen MMA hinzugefügt. Die organische Polymerisation von MMA wurde als radikalische Polymerisation mit AIBN als Initiator durchgeführt. Bevor die organische Polymerlösung zur TMSPMA Lösung hinzugefügt werden konnte, wurde zu dem TMSPMA Pyrridin dazu gegeben, um den pH-Wert auf Werte größer als sechs zu erhöhen, da das PM597 seine Lasereigenschaften sonst verliert [Cos04b]. Nachdem die organische Lösung dem hydrierten TMSPMA hinzugefügt worden war, wurde sie in zylindrische Formen aus Polypropylen gefüllt. Die Formen wurden dann für ein bis zwei Monate im Ofen bei 45°C bis 50°C geheizt. Darauf folgte eine langsame Erhöhung der Temperatur auf 80°C im Zeitraum von einer Woche. Schließlich wurde die Temperatur täglich um 5°C reduziert bis sie Raumtemperatur erreichte. Die Mischungsverhältnisse von COPH(MMA/TMSPMA) sind in Tabelle 2.2 aufgelistet.

2.5 Die Farbstoffe in Lösung als Modellsystem

Die Farbstoffe P1Ac, P5Ac und PAr1Ac wurden in Ethylacetat gelöst und als Modellfarbstoff verwendet, um deren physikalische Eigenschaften mit den Copolymeren COP(P1MA-MMA), COP(P5MA-MMA) und COP(PAr1MA-MMA) zu vergleichen. Die Farbstofflösungen wurden mit einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ hergestellt. Als Modellsystem der PM597 Polymermatrizen wurde PM597 in Ethylacetat mit einer Konzentration von $6 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ für die Fluoreszenzmessung und mit einer Konzentration von $9,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ für die Absorptionsmessungen gelöst.

3 Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden sowohl die photophysikalischen Größen, die zur Charakterisierung der Farbstoffe verwendet werden, definiert und deren Zusammenhänge gezeigt, als auch die theoretischen Methoden zur Bestimmung der Größen angegeben. Desweiteren werden die experimentellen Anordnungen sowie die Messmethoden erklärt, die für die photophysikalische Charakterisierung verwendet wurden.

In 3.1 und 3.2 werden die molekularen Größen *Absorptionswirkungsquerschnitt* und *Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission* vorgestellt. Es werden deren Zusammenhänge mit den quantitativen Größen aufgeführt, die aus Transmissionsmessungen und Fluoreszenzmessungen hervorgehen. Die Transmission wurde dazu bei geringer Lichtintensität bestimmt. Bei den Fluoreszenzmessungen handelt es sich um Messungen zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenverteilung, der Fluoreszenzquantenausbeute, des Polarisationsgrades und der Fluoreszenzlebensdauer.

In Abschnitt 3.3 wird das Verhalten der Transmission bei hoher Lichtintensität beschrieben. Theoretisch kann der Verlauf der Transmission bei Variation der Lichtintensität durch eine numerische Simulation errechnet werden. Durch das Fitten der experimentellen Werte kann der Absorptionswirkungsquerschnitt des ersten angeregten Zustandes der Farbstoffmoleküle bestimmt werden. Die intensitätsabhängigen Transmissionsmessungen wurden unter Verwendung von Laserpulsen im Pikosekundenbereich durchgeführt.

In Abschnitt 3.4 wird eine weitere wichtige Größe zur Charakterisierung von Farbstoffen in Hinblick auf deren Anwendung als Laserfarbstoff erklärt. Hierbei handelt es sich um die Quantenausbeute der Photodegradation aus dem ersten angeregten Zustand des Moleküls. Durch diese Quantenausbeute lassen sich Aussagen über die Stabilität eines Farbstoffes machen. Die Quantenausbeute der Photodegradation kann durch Fitten der experimentellen Werte und grafische Auswertung bestimmt werden.

3.1 Absorption

Ein elektronischer Übergang bei der Absorption bezeichnet die Anregung eines Elektrons durch ein Photon aus einem Molekülorbital des Grundzustandes in ein ungebundenes Orbital. Eine Doppelbindung in einem mehratomigen Molekül kann durch ein σ und ein π Bindungsorbital gebildet werden [Val02]. Diese Orbitale sind im nicht angeregten Zustand mit jeweils zwei Elektronen entgegengesetzten Spins gefüllt. Neben diesen gibt es auch antibindende Orbitale mit den Bezeichnungen σ^* und π^* . Ein Molekül kann auch nichtbindende Elektronen, die an Heteroatomen wie Sauerstoff und Stickstoff lokalisiert sind, besitzen. Deren Orbitale werden als *n Orbitale* bezeichnet. Sind nur die Orbitale σ , π und *n* besetzt, befindet sich das Molekül im Grundzustand S_0 . Regt man im Beispielmolekül in Abbildung 3.1 ein Elektron aus dem *n* Orbital in das σ^* Orbital an, ohne dass sich der Spin des Elektrons ändert, so ist das Molekül im S_1 Zustand. Wenn sich der Spin eines angeregten Elektrons im S_1 Zustand ändert, fällt das Molekül in einen Triplettzustand T_1 , welcher hier energetisch niedriger liegt als der S_1 Zustand. Ein Übergang von π nach π^* entspricht dem S_2 Zustand in dem in Abbildung 3.1 angegebenen Beispiel. In konjugierten Bindungssystemen (alternierende Doppelbindungen) überlappen sich die π Bindungen zwischen den Atomen und die Elektronen sind somit über das ganze System delokalisiert. Die σ Orbitale überlappen sich nicht und sind deshalb lokalisiert. Bei nicht konjugierten Bindungen sind die Elektronen der Bindungsorbitale zwischen den Atomen lokalisiert [Val02].

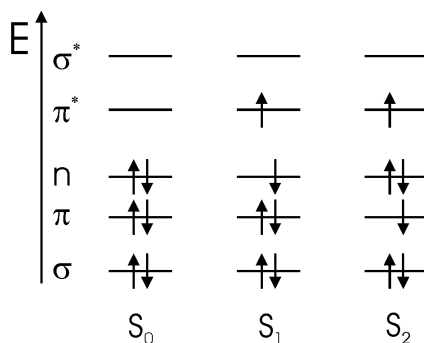


Abbildung 3.1: Diagramm mit Bindungsoptionalen σ und π , antibindenden Orbitalen σ^* und π^* und einem freien Elektronenpaar n . Eingezeichnet ist die Elektronenkonfiguration für den S_0 , S_1 und S_2 Zustand eines fiktiven Moleküls.

Jedem elektronischen Energieniveau eines Moleküls ist ein Schwingungsspektrum überlagert, das durch die Schwingungen der Atomkerne im Molekül entsteht. Die Schwingungsniveaus werden auch oft als *Franck-Condon-Niveaus* bezeichnet. Die Elektronen bewegen sich aufgrund ihrer kleineren Masse¹ m als die Kernmasse M schneller als die Kerne [Sch98]. Die Kerne haben eine kleinere Nullpunktsenergie und sind deshalb gut lokalisiert. Auf die Elektronen wirkt nach der *Born-Oppenheimer-Näherung* effektiv nur ein statisches Potential. Der Ort der Kerne geht als Parameter in die Wellenfunktion ein und verformt diese adiabatisch [Sch98]. Bei der S_0 - S_1 Absorption erfolgt die Anregung der Elektronen aus einem Schwingungsniveau des S_0 Zustandes in ein Schwingungsniveau des S_1 Zustandes. Der Vorgang dauert ungefähr 10^{-15} Sekunden und verläuft somit im Vergleich zu der typischen Zeit von Molekülschwingungen ($10^{-10} - 10^{-12}$ Sekunden) schnell. Auf dieser Grundlage beruht das *Franck-Condon-Prinzip*². Durch eine elektronische Anregung wird der Ort der Kerne nicht verändert. Die Anregung im Energieniveauschema erfolgt senkrecht. Sie ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Wahrscheinlichkeit eines Elektronenübergangs wird von dem *Franck-Condon-Faktor* bestimmt. Sei χ_1 die Wellenfunktion der Vibration im Grundzustand,

¹Das Verhältnis von Elektronenmasse zur Kernmasse beträgt ungefähr $10^{-3} - 10^{-5}$

²Vertikaler elektronischer Übergang ohne Änderung der Abstandskoordinaten

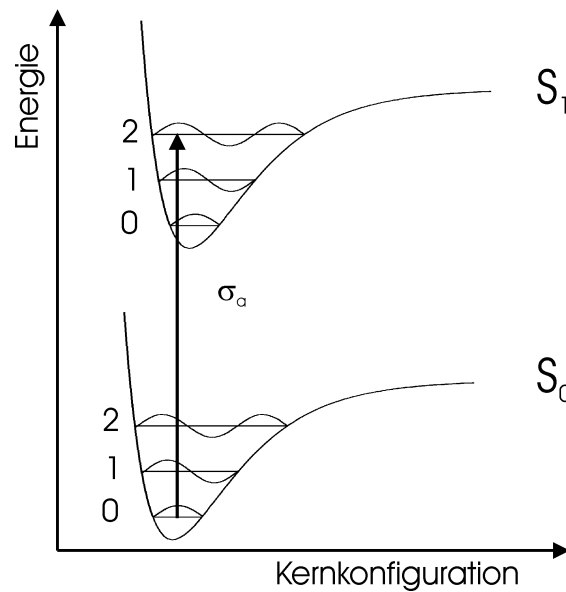


Abbildung 3.2: *Energiediagramm mit der Anregung eines Elektrons vom niedrigsten Schwingungsniveau 0 des Grundzustandes S_0 in das Schwingungsniveau 2 des S_1 Zustandes. Die Abbildung zeigt ein einfaches Modell eines zweiatomigen Moleküls. Auf der x-Achse wird der Kernabstand dargestellt. Die waagrechten Linien 0, 1, 2 entsprechen den Energieniveaus der Kernschwingung in den Potentialkurven der elektronischen Zustände S_0 und S_1 . Auf den Schwingungsniveaus 0, 1, 2 sind die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Kerne skizziert. Die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs zwischen zwei Schwingungsniveaus unterschiedlicher elektronischer Zustände hängt vom Franck-Condon-Faktor ab, der durch das Quadrat des Überlapps der Wellenfunktionen der Schwingungsniveaus definiert ist.*

aus der das Elektron angeregt wird, und sei χ_2 die Wellenfunktion der Vibration im S_1 Zustand, in die das Elektron angeregt wird, dann ist der *Franck-Condon-Faktor* gegeben durch $|\langle\chi_1|\chi_2\rangle|^2$ [Atk97][Val02]. Die Transmission der Probe folgt bei kleinen Lichtintensitäten³ dem *Lambert-Beer'schem Gesetz*:

$$T_F = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha l} = e^{-N_0 \sigma_a l} = e^{-N_A \sigma_a c l} \quad (3.1)$$

N_0 ist die Molekül-Teilchendichte, α ist der Absorptionskoeffizient, N_A ist Avogadro-Konstante, c ist die molare Konzentration und l ist die Dicke der Probe. σ_a ist der Absorptionswirkungsquerschnitt. Dieser beschreibt eine hypothetische Fläche mit der ein Molekül ein Photon einfängt und somit die Wahrscheinlichkeit mit der es ein Photon absorbiert. I_0 ist die Lichtintensität beim Eintritt in die Probe und I die Intensität des Lichtes, das aus der Probe austritt.

Da man als Probe eine Lösung in einer Küvette oder eine mit Farbstoff dotierte Polymermatrix hat, an deren Oberflächen ein Teil des eingestrahnten Lichtes reflektiert wird, muss man diese Reflexionen in der Rechnung berücksichtigen. Außerdem kann auch das Lösungsmittel oder die Polymermatrix absorbieren.

Der reflektierte Anteil beim senkrechten Übergang des Lichtes von Luft (Brechungsindex von Luft $n_{Luft} = 1$) in ein Medium (Brechungsindex vom Medium $n > 1$) berechnet sich bei geringer Absorption ($\kappa = \alpha\lambda/c_0 \ll 1$) zu [You97]:

$$R = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2 \quad (3.2)$$

Beim Austritt des Lichtes aus dem Medium wird der Anteil R ebenfalls reflektiert. Die Transmission T_R , die allein aufgrund von Reflexion an der Küvette oder an den Oberflächen einer Polymermatrix hervorgerufen wird, beträgt mit einberechneter Mehrfachreflexion:

³Die Energiedichte des Lichtes ist nur so groß, dass die Anzahl der angeregten Moleküle vernachlässigt werden kann

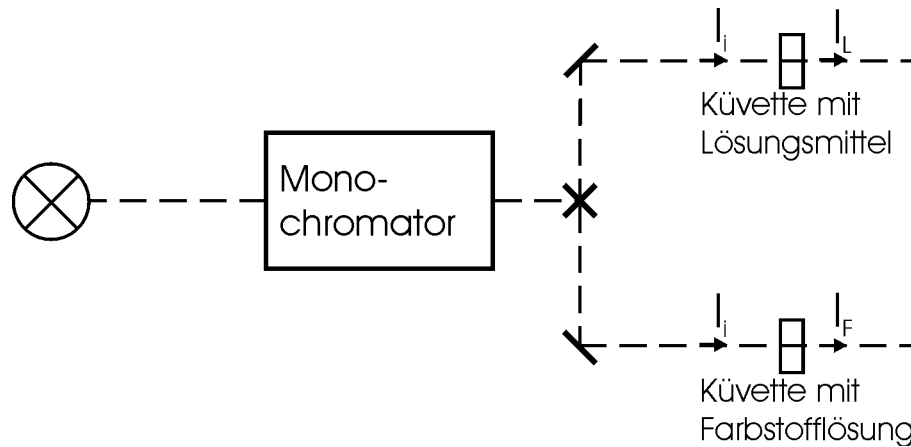


Abbildung 3.3: Das Zweistrahlspektrometer besteht aus einer Lichtquelle, deren Licht durch einen Monochromator geschickt wird. Dort wird eine Wellenlänge selektiert. Mit einem Strahlteiler wird das Licht auf die Probe und auf die Küvette mit dem Lösungsmittel aufgeteilt. I_i ist die eingestrahelte Intensität, I_L die Intensität hinter der Lösung und I_F die Intensität hinter der Probe.

$$T_R = \frac{1 - R}{1 + R} = \frac{2n}{n^2 + 1} \quad (3.3)$$

Dabei werden die Komplikationen infolge der Absorption in der Probe vernachlässigt (Mitberücksichtigung siehe [Pan71]). Die gesamte gemessene Transmission T_{ges} der Probe ist somit:

$$T_{ges} = T_F T_R T_L \quad (3.4)$$

T_L ist die Transmission der Probe ohne Farbstoff. Um die Transmission des Farbstoffes zu erhalten muß T_{ges} nach Formel 3.4 noch durch T_R und durch die Transmission der Lösung oder der Matrix T_L geteilt werden. Dieses Problem kann auch experimentell mit Hilfe eines Zwei-Strahl-Spektrometers gelöst werden (siehe Abbildung 3.3). Die-

ses misst in einem Strahl die Transmission der Farbstoffprobe in der Küvette oder der Farbstoffprobe in der Polymermatrix, während sie im anderen Strahlengang die Transmission der Küvette mit Lösungsmittel oder der blanken Matrix detektiert. Beide Messungen erfolgen parallel und die wirkliche Transmission T_F wird elektronisch berechnet. Für diese Arbeit wurde die Transmission der Proben mit einem Zwei-Strahl-Spektrometer Modell *ACTA MIV* von *Beckmann Instruments* gemessen.

Die Spektren des Absorptionswirkungsquerschnittes σ_a und des Absorptionskoeffizienten α wurden aus den Transmissionsmessungen ermittelt. Nach Formel 3.1 folgt für α :

$$\alpha(\lambda) = -\ln T_F / l \quad (3.5)$$

Den Absorptionswirkungsquerschnitt erhält man durch:

$$\sigma_a(\lambda) = \alpha(\lambda) / N_0 \quad (3.6)$$

Da die Anzahldichte N_0 der PM597 Polymerproben nicht genau bekannt war, wurde σ_a hier durch Normierung am Absorptionswirkungsquerschnitt $\sigma_{a,EtAc}(\lambda)$ von PM597 in Ethylacetat nach Formel 3.7 bestimmt.

$$\sigma_a(\nu) = \alpha(\nu) \frac{\int_{S_0-S_1} \sigma_{a,EtAc}(\nu) d\nu}{\int_{S_0-S_1} \alpha(\nu) d\nu} \quad (3.7)$$

Um die Spektren des Brechungsindex $n(\lambda)$ zu bestimmen wurde mit einem Abbe-Refraktometer der Brechungsindex für drei verschiedene Wellenlängen bestimmt [Til60] (n_D bei einer Wellenlänge von $\lambda_D = 589.3 \text{ nm}$, n_C bei einer Wellenlänge von $\lambda_C = 656.3 \text{ nm}$ und n_F bei einer Wellenlänge von $\lambda_F = 461.1 \text{ nm}$). Die Berechnung der Dispersion des Brechungsindex wurde nach dem Modell eines einzelnen Oszillators durchgeführt. Dazu wurde die Beziehung 3.8 verwendet [Pen82].

$$\frac{n^2(\lambda) - 1}{n^2(\lambda) + 2} = \frac{\kappa}{1/\lambda_0^2 - 1/\lambda^2} \quad (3.8)$$

Die Parameter λ_0 und κ wurden numerisch unter Verwendung von $n_D = n(589.3 \text{ nm})$ und $n_F - n_C = n(486.1 \text{ nm}) - n(656.3 \text{ nm})$ bestimmt.

3.2 Fluoreszenz

In diesem Abschnitt wird zunächst ein Modell vorgestellt, welches die Fluoreszenz beschreibt, und es wird auf andere elektronische Prozesse eingegangen, die im Zusammenhang mit der Fluoreszenz stehen. Anschließend werden sowohl die Parameter, die den Prozess der Fluoreszenz charakterisieren, als auch die verwendeten experimentellen Anordnungen vorgestellt.

Die Fluoreszenz und andere Elektronenübergänge werden gewöhnlich im *Perrin - Jablonski-Diagramm* skizziert (siehe Abbildung 3.4). Als Fluoreszenz bezeichnet man die Emission von Photonen aufgrund der Relaxation vom S_1 Zustand in den S_0 Zustand. Die Emission findet spontan statt. Der Relaxationsprozess erfolgt dabei gewöhnlich aus dem untersten Schwingungsniveau des S_1 Zustandes in ein Schwingungsniveau des S_0 Zustandes (Franck-Condon-Niveau). So wie bei der Absorption erfolgt dieser Übergang vertikal und folgt dem Franck-Condon Prinzip (siehe Abschnitt 3.1). Die Fluoreszenzphotonen haben eine größere Wellenlänge als das absorbierte Licht (wenn nicht im langwelligen Absorptionsausläufer angeregt wird), da die Elektronen aus den Schwingungsniveaus des S_1 Zustandes in das unterste Schwingungsniveau relaxieren. Die Relaxation in das unterste Franck-Condon-Niveau innerhalb des S_0 und des S_1 Zustandes erfolgt in weniger als einer Pikosekunde [Pen76]. Bei Raumtemperatur können das Absorptions- und das Emissionsspektrum überlappen, da die Besetzung der Schwingungsniveaus des S_0 und S_1 Zustandes einer Boltzmann Verteilung folgt. Die Wellenzahldifferenz des Absorptions- und des Fluoreszenzmaximums wird als *Stokes-*

Shift bezeichnet.

Der Emissionsprozess der Fluoreszenz selbst dauert wie die Absorption nur 10^{-15} Sekunden [Val02]. Allerdings bleiben die Elektronen für eine bestimmte Zeit im S_1 Zustand, bevor es durch Fluoreszenz oder andere Prozesse relaxiert. Nach der Anregung einer bestimmten Anzahl an Molekülen in den ersten angeregten Zustand durch einen sehr kurzen Laserpuls klingt die Fluoreszenzintensität mit der charakteristischen Zeitkonstante τ_F exponentiell ab. Diese charakterisiert die durchschnittliche Lebensdauer der Moleküle im S_1 Zustand. Sie liegt für die meisten organischen Moleküle im Nanosekundenbereich [Gui73]. Die Fluoreszenzlebensdauer τ_F wird neben der Fluoreszenz auch durch andere Prozesse vorgegeben. Zum einen durch *interne Konversion*. Hierbei handelt es sich um einen strahlungslosen Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen mit der gleichen Spinmultiplizität (hier Übergang von S_1 nach S_0). Darauf folgt eine Relaxation in das niedrigste Schwingungsniveau des Endzustandes. Die Energie wird dabei durch Stöße mit Molekülen der Lösung oder der Polymermatrix abgegeben. Typische Zeitdauern für die interne Konversion liegen im Bereich von 10^{-11} bis 10^{-9} Sekunden [Val02].

Zum anderen findet vom S_1 Zustand *Inter-System-Crossing* zum Triplettzustand T_1 statt. Dies ist ein strahlungsloser Prozess zwischen zwei elektronischen Zuständen verschiedener Multiplizität. Quantenmechanisch ist dieser Prozess in erster Näherung verboten. Allerdings macht ihn die Spin-Bahn Wechselwirkung in höherer Näherung möglich [Bec69]. Inter-System-Crossing kann mit Zeitdauern von 10^{-7} bis 10^{-9} Sekunden schnell genug sein, um mit den anderen Relaxationsprozessen konkurrieren zu können [Val02]. Bei Pyrromethenfarbstoffen ist die Singulett-Triplett-Übergangsrate allerdings vernachlässigbar [Rah97]. Vom Triplettzustand T_1 kann ein Elektron entweder strahlend durch Phosphoreszenz oder nicht strahlend durch Inter-System-Crossing (T_1 - S_0 Übergang) in den Grundzustand S_0 relaxieren.

Vernachlässigt man die Singulett-Triplett-Übergangsrate, so ist die Rate der strahlungslosen Prozesse k_{NR} gleich der Rate für die interne Konversion k_{IC} . Die Rate für die strahlenden Prozesse k_R entspricht der Rate für die Fluoreszenz.

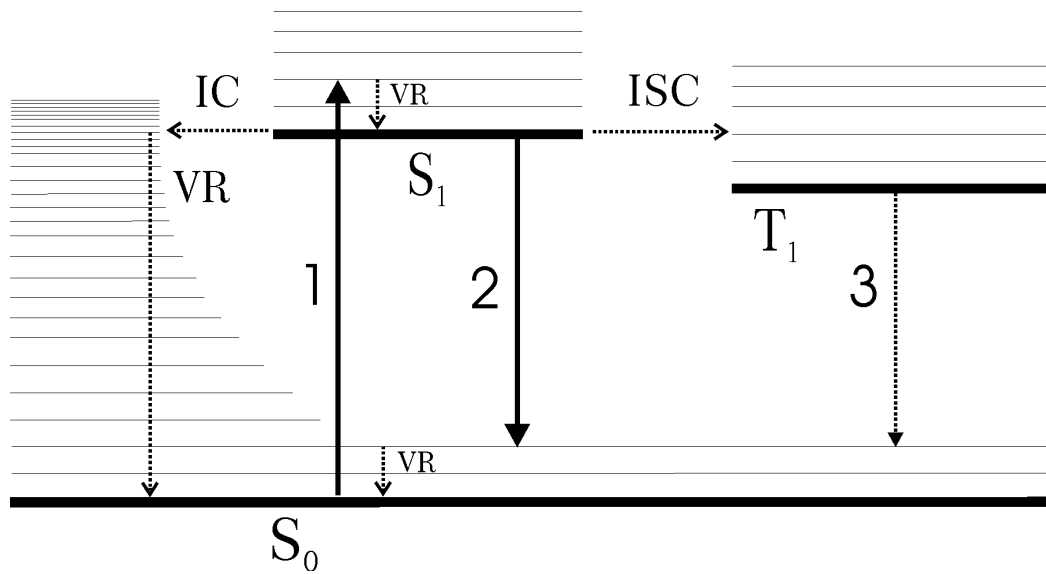


Abbildung 3.4: *Perrin-Jablonski-Diagramm: Das Diagramm zeigt die möglichen Energieniveaus eines Moleküls. S_0 ist der elektronische Grundzustand, S_1 ist der erste elektrische angeregte Singulettzustand, T_1 ist der erste Triplettzustand. Die dünnen waagrechten Linien stellen die Schwingungsniveaus dar. Die Pfeile geben die möglichen elektronischen Übergänge wieder, 1: Das Molekül kann aus dem Grundzustand in den S_1 -Zustand angeregt werden, 2: Relaxation erfolgt durch Fluoreszenz in ein Schwingungsniveau des S_0 -Zustandes, VR: In den Schwingungszuständen eines elektronischen Niveaus findet thermische Relaxation statt, ISC: Das Molekül geht vom Singulett- in den Triplettzustand über (Inter-System-Crossing), IC: Das Molekül geht durch interne Konversion strahlungslos vom niedrigsten Schwingungszustand von S_1 in ein Schwingungsniveau von S_0 über, 3: Relaxation von T_1 nach S_0 durch Phosphoreszenz.*

Für die Gesamtrate k_{ges} aller Relaxationsprozesse vom S_1 in den S_0 Zustand gilt:

$$k_{\text{ges}} = k_{\text{NR}} + k_{\text{R}} \quad (3.9)$$

Für die Fluoreszenzlebensdauer τ_{F} gilt:

$$k_{\text{ges}} = \frac{1}{\tau_{\text{F}}} \quad (3.10)$$

Als strahlende Lebensdauer definiert man:

$$\tau_{\text{R}} = \frac{1}{k_{\text{R}}} \quad (3.11)$$

Gleichung 3.9 wird damit zu:

$$\frac{1}{\tau_{\text{F}}} = k_{\text{NR}} + \frac{1}{\tau_{\text{R}}} \quad (3.12)$$

Wenn als einziger Relaxationsprozess vom S_1 zum S_0 Zustand die spontane Emission, also Fluoreszenz statt finden würde, dann wäre die Lebensdauer des S_1 Energieniveaus τ_{F} gleich $1/k_{\text{R}}$ und damit gleich der strahlenden Lebensdauer. Theoretisch wird τ_{R} durch die *Strickler-Berg-Formel* berechnet [Str62], auf die in Abschnitt 3.2.3 noch eingegangen wird. Der Anteil der spontanen Emission an der gesamten Relaxationsrate k_{ges} ist die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{F} . Sie gibt an mit welcher Wahrscheinlichkeit ein absorbiertes Photon ein Fluoreszenzphoton erzeugt. Sie ist gegeben durch:

$$\phi_{\text{F}} = \frac{k_{\text{R}}}{k_{\text{ges}}} = \frac{\tau_{\text{F}}}{\tau_{\text{R}}} \quad (3.13)$$

Neben der spontanen Emission gibt es auch die stimulierte Emission, nämlich dann, wenn ein Photon mit geeigneter Wellenlänge auf ein angeregtes Molekül trifft und

dabei ein Elektron aus einem S_1 Schwingungsniveau in ein Schwingungsniveau des S_0 Zustandes durch das eingestrahlte Photon deaktiviert wird. Die frei werdende Energie wird als Photon mit gleicher Energie und gleichen Impuls wie das einfallende Photon emittiert. Analog zur Absorption kann man auch bei der stimulierten Emission einen Wirkungsquerschnitt σ_{em} definieren. Bei den Fluoreszenzstudien selbst ist die stimulierte Emission nicht relevant. Allerdings spielt sie für die Lasertätigkeit eine wesentliche Rolle. In Abschnitt 3.2.4 wird auf deren Berechnung eingegangen.

3.2.1 Fluoreszenzquantenverteilung und Fluoreszenzquantenausbeute

Die Fluoreszenzquantenausbeute oder Quantenausbeute der spontanen Emission ist das Verhältnis der Anzahl der emittierten Photonen zur Anzahl der absorbierten Photonen. Man unterscheidet zwischen der externen und der intrinsischen Quantenausbeute. Bei der externen wird die Anzahl der aus der Probe austretenden Photonen betrachtet. Die wirkliche (intrinsische) Quantenausbeute Φ_F ist definiert durch das Zahlenverhältnis der emittierten Photonen zu den absorbierten Photonen pro einem infinitesimalen Volumenelement im Inneren der Probe [För51]. Die intrinsische Quantenausbeute ist größer als die externe, da bei letzterer auch die Absorption des Fluoreszenzlichtes und die Reflexion eine Rolle spielt. Ein Teil des Fluoreszenzlichtes wird entweder direkt reabsorbiert oder nach Reflexion an der Grenzfläche der Probe sekundär reabsorbiert [Hol99].

Die Fluoreszenzquantenverteilung $E_F(\lambda)$ gibt das Verhältnis der spektralen Anzahldichte der emittierten Photonen bei der Wellenlänge λ zur Anzahl der absorbierten Photonen im gleichen Volumen an. Durch Integration der Fluoreszenzquantenverteilung über den Wellenlängenbereich der emittierten Photonen erhält man die intrinsische Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F (siehe Formel 3.14).

$$\Phi_F = \int_{em} E_F(\lambda) d\lambda \quad (3.14)$$

Um die Fluoreszenzquantenverteilung zu bestimmen, misst man das experimentell zugängliche spektrale Fluoreszenzsignal $S_F(\lambda)$. In der Berechnung wird Fluoreszenzabsorption, Reemission, Transmission, Reflexion und Brechung an der Küvetten- und Probengrenzfläche berücksichtigt. Bei der Reflexion und Brechung geht die Dispersion des Brechungsindex mit ein [Hol99]. Zusätzlich wird $S_F(\lambda)$ durch die spektrale Empfindlichkeit des Messaufbaus verfälscht. Dieser Fehler kann durch den Vergleich des gemessenen Spektrums einer Wolframlampe mit dem theoretischen Planckspektrum gleicher Temperatur bestimmt werden [Lak83].

Die Fluoreszenzquantenverteilung E_F wird durch den Vergleich von S_F mit dem Fluoreszenzsignal $S_{F,R}$ einer Referenzsubstanz ermittelt [Hol99][Pen87]:

$$E_F = \frac{S_F(\lambda)}{\int_{em} S_{F,R}(\lambda) d\lambda} \frac{W_{L,R}(1 - R_{L,R} - T_{L,R})n_{F,R}^2}{W_{L,F}(1 - R_{L,F} - T_{L,F})n_F^2} \Phi_R \quad (3.15)$$

$W_{L,F}$ und $W_{L,R}$ bezeichnen dabei die Energie des eingestrahnten Lichtes der Wellenlänge λ_L auf die Probe (Index L,F) und auf die Referenzsubstanz (Index L,R) im Zeitintervall der Messung. $T_{L,R}$ und $T_{L,F}$ geben die Transmission, und $R_{L,R}$ und $R_{L,F}$ die Reflexion der Referenz bzw. der Probe bei der Wellenlänge λ_L an. Das Integral geht über das gesamte Emissionsgebiet. $n_{F,R}$ ist der mittlere Brechungsindex der Referenzsubstanz im Fluoreszenzgebiet und n_F ist der mittlere Brechungsindex der Probe im Fluoreszenzgebiet. Der Faktor $\frac{n_{F,R}^2}{n_F^2}$ berücksichtigt die unterschiedlichen Strahlenkegel durch die Brechung an der Austrittsfläche (unterschiedliche Raumwinkel) [Hol99].

Versuchsaufbau

In Abbildung 3.5 ist der experimentelle Aufbau zur Messung des Fluoreszenzsignals skizziert [Pen87][Hol99]. Das Licht einer Wolfram Lampe wird mit den Linsen L_1 und L_2 auf der Probe abgebildet. Die Polarisationsrichtung ist dabei durch den Polarisator

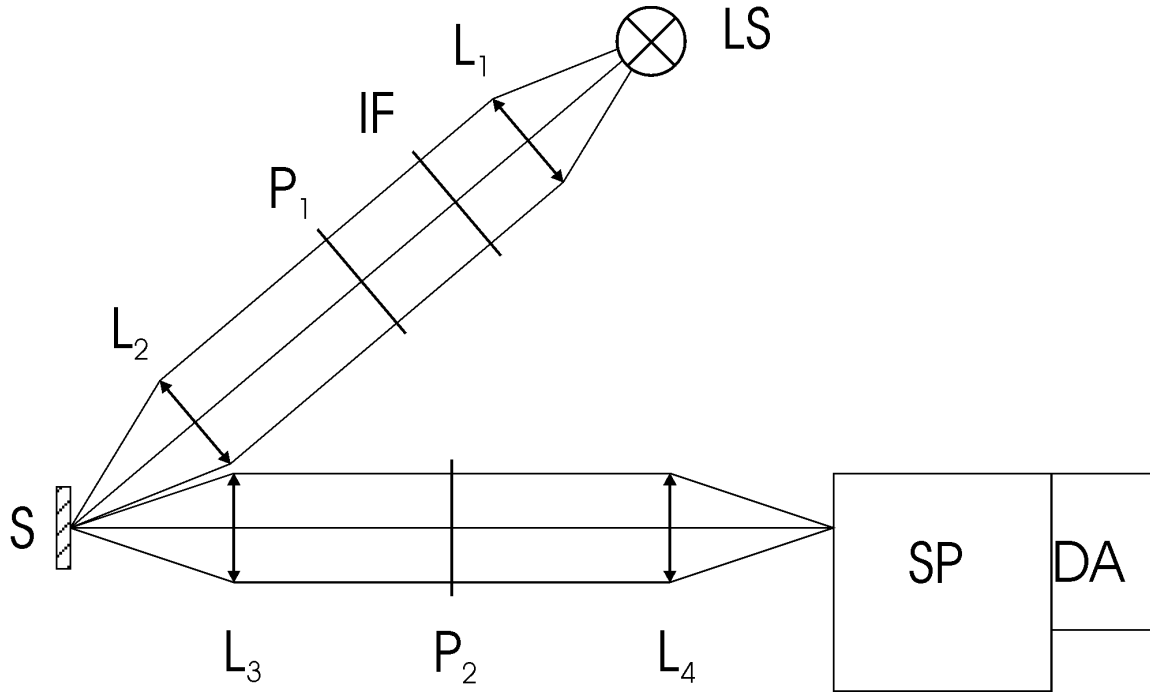


Abbildung 3.5: *Experimenteller Aufbau für Fluoreszenzmessung:*

LS:Anregungslicht. L1-L4:Linsen. P1,P2:Polarisatoren. S:Probe.

SP:Spektrometer. DA:Diodenzeile. IF: Interferenzfilter

P_1 vorgegeben. Durch den Interferenzfilter IF wird die Wellenlänge λ_L ⁴ aus dem Spektrum der Lampe selektiert. Das von der Probe emittierte Fluoreszenzlicht wird von der Linse L_3 gesammelt und durch die Linse L_4 auf den Eintrittsspalt des Spektrometers SP abgebildet. Durch das Spektrometer wird das Signal spektral zerlegt und auf ein Diodenarray projiziert. Der Polarisator P_2 macht es möglich das Fluoreszenzsignal polarisationsabhängig zu messen. Zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute wurde S_F mit einem Winkel von 54.74° zwischen den Polarisationsrichtungen von P_1 und P_2 gemessen, weil dann das Signal unabhängig von der Reorientierungsdynamik der Moleküle ist [Lak83]. Als Referenzsubstanz wurde Rhodamin 6G in Methanol mit $\phi_F = 0.94$ verwendet, um die absolute Quantenausbeuten zu bestimmen [Bae90].

⁴Hier ist $\lambda_L = 500 \text{ nm}$

3.2.2 Fluoreszenzpolarisation

Für die Berechnung der Fluoreszenzpolarisation P werden die Fluoreszenzsignale $S_{F,\parallel}$ und $S_{F,\perp}$ mit dem Messaufbau aus Abbildung 3.5 gemessen. Der Polarisator P_2 wurde zur Messung von $S_{F,\parallel}$ parallel zum Polarisator P_1 angebracht und zur Messung von $S_{F,\perp}$ senkrecht zu diesem. Die unterschiedliche Empfindlichkeit der Messaufbaus für die beiden Polarisationsrichtungen [Lak83] sind in den Spektren bereits berücksichtigt. Die Fluoreszenzpolarisation ist definiert durch [Gal96]:

$$P = \frac{S_{F,\parallel} - S_{F,\perp}}{S_{F,\parallel} + S_{F,\perp}} \quad (3.16)$$

Regt man eine Probe mit polarisiertem Licht an, so ist das emittierte Licht der Farbstoffmoleküle ebenfalls polarisiert. Die Ursache der Polarisation der emittierten Photonen liegt in der Photo Selektion der Farbstoffmoleküle. Diese ergibt sich aus deren Orientierung relativ zur Richtung des elektrischen Feldes des polarisierten Anregungslichtes. Die Moleküle, deren Dipolmoment bei der Absorption parallel zum E-Feldvektor des Anregungslichtes ist wird am meisten angeregt. Je größer der Winkel ρ zwischen Dipolmoment und Feldvektor des Anregungslichtes ist, um so geringer ist die Wahrscheinlichkeit einer Anregung des Moleküls.

Formel 3.17 zeigt die Winkelabhängigkeit des Absorptionswirkungsquerschnittes σ_a eines Moleküls.

$$\sigma_a(\rho) = 3\sigma_a \cos^2(\rho) \quad (3.17)$$

σ ist der über alle Richtungen gemittelte Absorptionswirkungsquerschnitt [Feo61].

Während der Fluoreszenzlebensdauer τ_F können sich die Moleküle durch Rotationsdiffusion umorientieren. Durch die polarisationsabhängigen Fluoreszenzmessungen und dem daraus ermittelten Polarisationsgrad P lassen sich Aussagen über die Reorientierung der Dipolmomente machen, die Fluoreszenzlicht emittieren. Die Reorientierung

ist für die Depolarisation des Fluoreszenzlichtes verantwortlich. Für $P = 0$ verläuft die Reorientierung der Dipolmomente schnell im Vergleich zur Fluoreszenzlebensdauer τ_F . Die Folge ist eine starke Depolarisation und eine isotrope Verteilung der Emissionsdipolmomente. Wenn keine Reorientierung stattfindet, haben die emittierten Übergangsdipolmomente die gleiche Polarisation wie die absorbierten Übergangsdipolmomente und $P = 0.5$. Die Reorientierungszeit τ_{or} wird berechnet durch die Perrin-Formel [Wei95][Web66]:

$$\tau_{or} = \frac{1/P_0 - 1/3}{1 - P_F/P_0} P_F \tau_F \quad (3.18)$$

$P_0 = 0.5$ ist die Fluoreszenzpolarisation bei $\tau_{or} \rightarrow \infty$. Die Reorientierungszeit τ_{or} beschreibt die Zeit, in der die anisotrope Verteilung der angeregten Dipole in eine isotrope Verteilung übergeht.

Auf der anderen Seite lässt sich die molekulare Umorientierungszeit eines Moleküls $\tau_{or,m}$ nach dem hydrodynamischen Modell von Debye, Stokes und Einstein berechnen [Chu71][Les79]:

$$\tau_{or,m} = \frac{\eta V}{k_B \theta} \quad (3.19)$$

η ist die dynamische Viskosität, V_h ist das hydrodynamische Volumen der Moleküle, k_B ist die Boltzmann-Konstante und θ ist die Temperatur.

Neben der Depolarisation durch Reorientierung kann die Fluoreszenz auch durch einen *Förster-Energie-Transfer* depolarisiert werden. Dabei wird die Energie eines angeregten Moleküls strahlungslos an ein Molekül im Grundzustand abgegeben:



D^* beschreibt dabei ein angeregtes Molekül, das als Energiedonor agiert, D ist ein Molekül im Grundzustand, das als Akzeptormolekül die Energie aufnimmt. Damit der

Förster-Energie-Transfer stattfinden kann müssen Donor und Akzeptor wechselwirken, d.h. genügend kleinen Abstand voneinander haben. Das Absorptionsspektrum des Akzeptors und das Emissionsspektrum des Donors müssen sich überlappen (Isoenergetischer Übergang von Donor zu Akzeptor). Der Ursache des *Förster-Energie-Transfers* ist die Dipol-Dipolwechselwirkung. Die Reichweite des Energietransfers bestimmt die Effizienz und somit die Rate k_{ET} des Energietransfers [För51][Fle86].

$$k_{ET} = k_{ges} \left(\frac{R_0}{R_d} \right)^6 \quad (3.21)$$

k_{ges} ist die Relaxationsrate bei großen Abstand zwischen Donor und Akzeptor ($R_d \rightarrow \infty$, d.h. $R_d \gg R_0$). R_0 ist der *kritische Förster Radius*. Haben die beiden am Energietransfer beteiligten Moleküle den Abstand R_0 , so ist die Rate der gesamten Relaxation gleich der Rate des Energietransfers. R_d ist der Abstand zwischen den am Energietransfer teilnehmenden Molekülen. R_0 ist gegeben durch [För51][Fle86][Amm95]:

$$R_0^6 = \frac{9\kappa^2}{128\pi^5 n^4} \int E_F(\lambda) \sigma_a(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (3.22)$$

$\kappa = 2/3$ ist ein isotroper Orientierungsfaktor, n ist der durchschnittliche Brechungsindex der Probe im spektralen Bereich des Überlapps der Absorption und der Emission. Typische Werte für R_0 liegen zwischen 1 nm und 6 nm . Die Quantenausbeute ϕ_{ET} ist gegeben durch Formel 3.23.

$$\phi_{ET} = \left(\frac{R_0}{R_d} \right)^6 \quad (3.23)$$

Für geringe Konzentrationen ist $R_d \gg R_0$ und ϕ_{ET} geht gegen Null. Bei genügend kleinen Konzentrationen ist die Quantenausbeute des *Förster-Energie-Transfers* also vernachlässigbar.

3.2.3 Fluoreszenzlebensdauer

Als Fluoreszenzlebensdauer τ_F bezeichnet man die Lebensdauer eines Elektrons im S_1 Zustand, bevor es durch Fluoreszenz oder andere Übergänge relaxiert (siehe Seite 34). Nach einer Anregung der Farbstoffmoleküle in das fluoreszente Niveau, fällt die Elektronenpopulation in diesem monoexponentiell mit der Abklingzeit τ_F ab. Zur Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer werden die Moleküle der Probe durch einen Lichtpuls, der kürzer ist als τ_F , angeregt. Durch zeitaufgelöste Messung des Fluoreszenzsignals kann τ_F bestimmt werden. Bei der Auswertung des Signals muss berücksichtigt werden, dass durch den Anregungspuls eine Geräteantwort ausgelöst wird, deren Antwortfunktion eine $1/e$ -Abklingzeit t_{res} besitzt. Mit der $1/e$ -Breite t_F des gemessenen Fluoreszenzsignals kann die Fluoreszenzlebensdauer τ_F durch Formel 3.24 relativ grob ermittelt werden.

$$\tau_F \approx \sqrt{t_F^2 - t_{res}^2} \quad (3.24)$$

Falls t_F vergleichbar mit t_{res} wird, muss man zu einer einigermaßen genauen Berechnung der Fluoreszenzlebensdauer einen Konvolutionsfit durchführen [Isl03]. Bei den hier gemessenen Fluoreszenzsignalen war t_F im Vergleich zu t_{res} lang (ca. 370 ps), so dass auf einen Konvolutionsfit verzichtet werden konnte. Die strahlende Lebensdauer τ_R wurde definiert, als fiktive Lebensdauer des fluoreszenten Energieniveaus, wenn nur spontane Emission als Relaxationsprozess auftreten würde (vgl. Seite 36). Die Fluoreszenzquantenausbeute kann als Verhältnis der Rate k_R der spontanen Emission zur Rate k_{ges} aller Relaxationsprozesse berechnet werden (Formel 3.25).

$$\Phi = \frac{k_R}{k_{ges}} = \frac{\tau_F}{\tau_R} \quad (3.25)$$

Für die strahlende Lebensdauer folgt daraus:

$$\tau_R = \frac{\tau_F}{\Phi} \quad (3.26)$$

Alternativ kann die strahlende Lebensdauer durch die *Strickler-Berg-Formel* 3.27 bestimmt werden [Str62].

$$\frac{1}{\tau_R} = \frac{8\pi c_0 n_F^3}{n_A} \frac{\int_{em} E_F(\lambda) d\lambda}{\int_{em} \lambda^3 E_F(\lambda) d\lambda} \int_{abs} \frac{\sigma_a(\lambda)}{\lambda} d\lambda \quad (3.27)$$

σ_a ist der Absorptionswirkungsquerschnitt, E_F die Fluoreszenzquantenverteilung, c_0 ist die Vakuumlichtgeschwindigkeit, n_F ist der durchschnittliche Brechungsindex im spektralen Bereich der S_1 - S_0 Fluoreszenz und n_A ist der durchschnittliche Brechungsindex im spektralen Bereich der S_0 - S_1 Absorption. Integriert wird über den Spektralbereich des S_0 - S_1 Absorptionsbandes (abs) und über den Spektralbereich der S_1 - S_0 Emission (em).

Versuchsaufbau

In Abbildung 3.6 ist der experimentelle Aufbau zur Messung der Lebensdauer skizziert.

Die PM567 Derivate wurden durch einen Laserpuls mit einer Dauer von 35 ps und einer Wellenlänge von 347.15 nm angeregt. Erzeugt wird der Puls von einem aktiv und passiv modengekoppelten Rubinlaser und einer anschließenden Frequenzverdopplung [Wei93].

Das PM597 wurde mit Pikosekundenpulsen bei einer Wellenlänge von 400 nm angeregt. Hier wurde der Puls, der eine Dauer von ungefähr 3 ps besaß, mit einem modengekoppelten Titan-Saphir-Laser ⁵ und anschließender Frequenzverdopplung erzeugt. Das emittierte Fluoreszenzsignal wurde durch eine Linse gesammelt und mit einem

⁵Femtosekunden Laser System Hurricane von Spectra-Physics

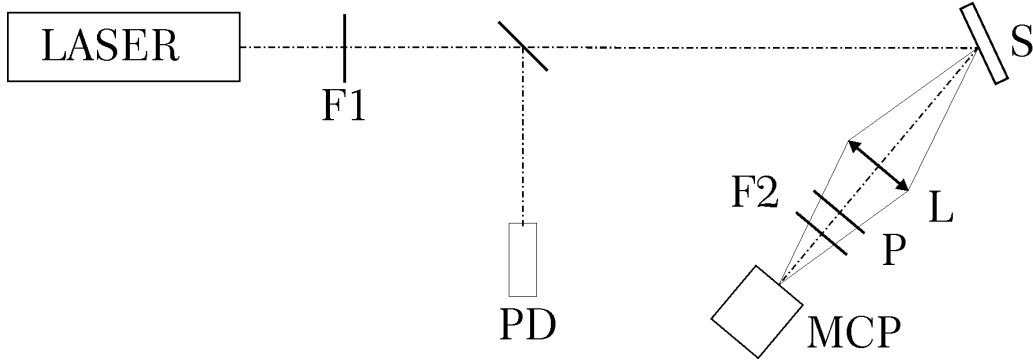


Abbildung 3.6: *Experimenteller Aufbau zur Messung der Fluoreszenzlebensdauer.*
MCP: Microchannelplate. S: Probe, F1: Filter zum Abblocken der Fundamentalwelle, F2: Kantenfilter zum Abblocken des Anregungslichtes.
L: Linse. PD: Photodiode zur Messung der Energie des Anregungspulses. P: Polarisator im magischen Winkel zur Anregungspolarisation.

Microchannelplate-Photomultiplier (MCP)⁶ detektiert. Aufgezeichnet wurde es mit einem schnellen Speicheroszilloskop⁷ mit einer Abtastrate von 10 Gs/s und einer Bandbreite von 600 MHz.

3.2.4 Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission

Über den Zusammenhang der Einsteinkoeffizienten für spontane und stimulierte Emission und zwischen Absorption und stimulierter Emission lässt sich der Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission σ_{em} ermitteln [Pet71][Des90]. σ_{em} kann dadurch aus der strahlenden Lebensdauer τ_R und der Fluoreszenzquantenverteilung $E_F(\lambda)$ nach Formel 3.28 berechnet werden [Pet71].

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\lambda^4}{8\pi n_F^2 c_0 \tau_R} \frac{E_F(\lambda)}{\int_{em} E_F(\lambda') d\lambda'} \quad (3.28)$$

⁶Hamamatsu Typ R1564U-01

⁷LeCroy Typ DSO 9362

c_0 ist die Vakuumlichtgeschwindigkeit und n_F ist der mittlere Brechungsindex im Emissionsgebiet. Unter Verwendung von Formel 3.14 und 3.26 kann Formel 3.28 noch vereinfacht werden zu:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\lambda^4}{8\pi n_F^2 c_0} \frac{E_F(\lambda)}{\tau_F} \quad (3.29)$$

Durch Einsetzen von Formel 3.27 in Formel 3.28 kann σ_{em} auch durch den Absorptionswirkungsquerschnitt σ_a und durch die Fluoreszenzquantenverteilung $E_F(\lambda)$ ausgedrückt werden.

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\lambda^4 n_F}{n_A} \frac{E_F(\lambda)}{\int_{em} E_F(\lambda') \lambda'^3 d\lambda'} \int_{abs} \frac{\sigma_a(\lambda') d\lambda'}{\lambda'} \quad (3.30)$$

3.3 Sättigbare Absorption

In diesem Kapitel wird zuerst das Transmissionsverhalten bei hoher Lichtintensität anhand eines 3-Niveau-Energieschemas erklärt. Das Modell wird dann auf ein 4-Niveau-Energieschema erweitert, um die Absorption des S_1 Zustandes mit zu berücksichtigen. Im Anhang werden die Ratengleichungen gezeigt, die aus dem 4-Niveau-Energieschema abgeleitet werden können. Durch numerische Lösung der Gleichungen kann die Transmission in Abhängigkeit der Intensität simuliert werden. Fittet man die Messwerte mit der Lösung, erhält man den Absorptionswirkungsquerschnitt σ_{ex} des ersten angeregten Zustandes. Zuletzt wird der experimentelle Aufbau vorgestellt und auf die Messmethode eingegangen.

3.3.1 Theoretische Beschreibung

In Abbildung 3.7 ist ein 3-Niveau-Energieschema skizziert, welches das Transmissionsverhalten bei unterschiedlichen Energien erklären soll. Bei Bestrahlung der Probe mit Licht geringer Photonendichte wird ein geringer Anteil der Moleküle vom Grundzustand (1) in ein Schwingungsniveau (2') des S_1 Zustandes angeregt und die Moleküle relaxieren innerhalb von τ_{FC} in das unterste Schwingungsniveau von S_1 (2). Da typische Relaxationszeiten von (2) nach (1) im Pikosekundenbereich bis hin zu einigen Nanosekunden liegen, überwiegt bei geringen Photonendichten die Anzahl der Moleküle im Grundzustand, so dass immer genügend Moleküle für die S_0 - S_1 Absorption zur Verfügung stehen. Hier beobachtet man die sogenannte Kleinsignaltransmission, die durch das Lambert-Beersche Gesetz (siehe Formel 3.1) gegeben ist. Wird die Probe mit kurzen Laserpulsen, die eine hohe Photonendichte besitzen, angeregt, dann befinden sich zunehmend mehr Moleküle im angeregten Zustand (2). Durch die Entvölkerung des Grundzustandes können weniger Photonen absorbiert werden. Somit erhöht sich die Transmission. Betrachtet man den Absorptionsprozess im einfachen 3-Niveau-Energieschema (siehe Abbildung 3.7), so kann durch Modifizierung des *Lambert-Beerschen* Gesetzes das Transmissionsverhalten auf einfache Weise demonstriert werden (siehe Abbildung 3.8). In diesem Modell wird die Absorption in höhere Energieniveaus als S_1 vernachlässigt. Außerdem sollen die Elektronen in der Zeit $\tau_{FC} \approx 0.5 \text{ ps}$ nach einer (1)-(2') Anregung in den Zustand (2) relaxieren, d.h. schnell im Vergleich zur Fluoreszenzlebensdauer. Bei hohen Intensitäten geht die Transmission in diesem Modell gegen $T=1$, da nun alle Moleküle angeregt sind. Eine charakteristische Größe der intensitätsabhängigen Transmission ist die Sättigungsintensität I_{sat} . Diese ist unabhängig vom Modell definiert als die Anregungsintensität, bei der sich der Absorptionskoeffizient der Grundzustandsabsorption halbiert hat im Vergleich zum Absorptionskoeffizienten bei niedriger Intensität. Für die Transmission $T(I_{sat})$ erhält man somit:

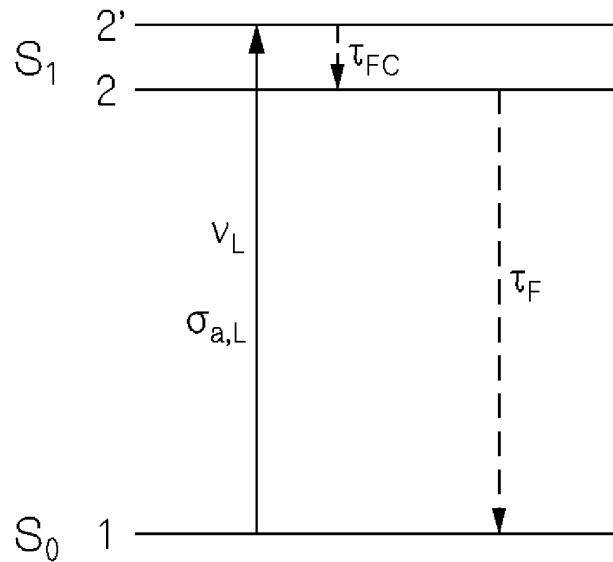
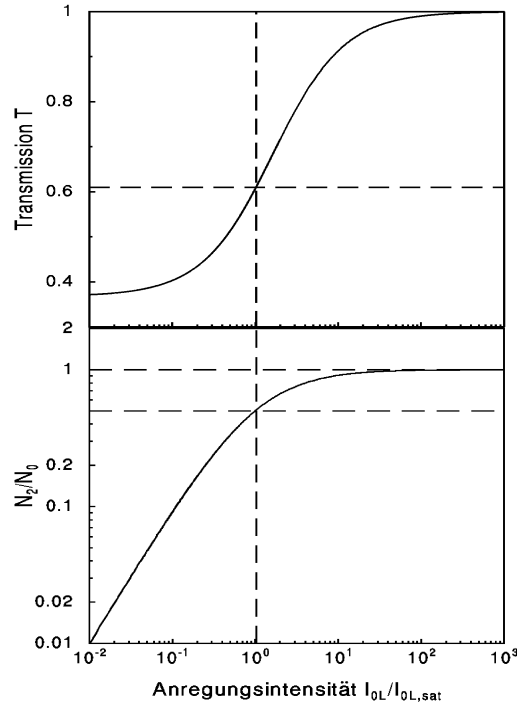


Abbildung 3.7: *Energiediagramm des 3-Niveau-Modells. 1: Grundzustand S_0 . 2: Thermisch relaxierter S_1 Zustand. 2': Franck-Condon-Niveau. Der durchgezogene Pfeil stellt die Anregung des Moleküls von Grundzustand in ein Franck-Condon-Niveau bei der Frequenz ν_L dar. Die gestrichelten Pfeile skizzieren die Relaxationsprozesse: Relaxation aus dem Franck-Condon-Niveau in den niedrigsten Schwingungszustand des S_1 Energieniveaus nach der Zeit τ_{FC} , Relaxation von S_1 nach S_0 nach der Lebensdauer τ_F .*



Abbildungung 3.8: Hier wurde anhand des 3-Niveau-Energie-Modells das Verhalten der Transmission und der Besetzungsdichte des Niveaus 2 in Abhängigkeit der Anregungsenergie simuliert. (a) zeigt die Transmission, in (b) ist die Besetzungsdichte N_2 von Niveau 2 geplottet.

$$T(I_{sat}) = e^{-\frac{\sigma_{a,L} N_0 l}{2}} = \sqrt{T_0} \quad (3.31)$$

N_0 ist die Gesamtanzahldichte der Moleküle. $\sigma_{a,L}$ ist der Absorptionswirkungsquerschnitt des Grundzustandes bei der Wellenlänge des Anregungslichtes und T_0 ist die Kleinsignaltransmission.

Ist die Erholzeit der Grundzustandsabsorption τ_A vom Zustand (2) in den Zustand (1) kürzer als die Pulsdauer des Anregungspulses Δt_L , so spricht man von einem schnell-sättigbaren Absorber. Im einfachsten Fall ist $\tau_A = \tau_F$ wenn Inter-System-Crossing oder andere Intermediatenbildungen der Relaxation keine Rolle spielen. Hier erreicht

die Probe nach der Zeit τ_A ein stationäres Gleichgewicht der Populationsverteilung. Für die Sättigungsintensität $I_{sat,f}$ eines schnellen sättigbaren Absorbers gilt [Her67]:

$$I_{sat,f} = \frac{h\nu_L}{\sigma_{a,L}\tau_A} \quad (3.32)$$

Wenn die Relaxationszeit τ_A länger ist als die Dauer des Anregungspulses Δt_L , dann ist die Probe ein langsamer sättigbarer Absorber. Die Sättigungsintensität $I_{sat,s}$ ist hier [Her67]:

$$I_{sat,s} = \frac{h\nu_L}{\sigma_{a,L}\Delta t_L} \quad (3.33)$$

Aus der Sättigungsintensität lässt sich auch die Energiedichte w_{sat} der Sättigung berechnen. Der allgemeine Zusammenhang zwischen w und $I(t)$ ist:

$$w = \int I(t)dt \quad (3.34)$$

Für einen gaußförmigen Puls mit einer Halbwertsbreite Δt_L und der Spitzenintensität I_{0L} erhält man:

$$w = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\ln 2}} I_{0L} \Delta t_L = 1.6 I_{0L} \Delta t_L \quad (3.35)$$

Nimmt man als Näherung einen Rechteckspuls, dann kann man die Energiedichte schreiben als:

$$w = I_{0L} \Delta t_L \quad (3.36)$$

Daraus folgt für die Energiedichte der Sättigung $w_{sat,f}$ eines schnellen sättigbaren Absorbers durch Kombination mit Formel 3.32:

$$w_{sat,f} = \frac{h\nu_L}{\sigma_{a,L}\tau_A} \Delta t_L \quad (3.37)$$

Für die Sättigungsenergiedichte $w_{sat,s}$ eines langsamen sättigbaren Absorbers erhält man einen von der Pulsdauer Δt_L unabhängigen Term. Zusammen mit Formel 3.33 ergibt sich:

$$w_{sat,s} = \frac{h\nu_L}{\sigma_{a,L}} \quad (3.38)$$

$w_{sat,s}$ ist nur von der Frequenz des Laserpulses ν_L und von dem Absorptionswirkungsquerschnitt $\sigma_{a,L}$ bei dieser Frequenz abhängig.

Da bei großen Besetzungsdichten des Zustandes (2) auch Absorption von (2) in höhere Energieniveaus S_n nicht mehr vernachlässigt werden kann, muss das Energieschema auf ein 4-Niveau-Schema erweitert werden, wie es in Abbildung 3.9 dargestellt ist [Pen88a]. Die höheren Energieniveaus S_n sind hier zu einem Absorptionsband (3) zusammengefasst. Die Absorption von Photonen eines Moleküls im Niveau (2) wird beschrieben durch einen (2)-(3) Elektronenübergang. Von Zustand (3) aus findet eine Relaxation innerhalb von ungefähr $60fs$ zurück ins Niveau (2) statt [Gra89]. Bei hohen Intensitäten ist der Grenzwert der Transmission $T_{I_L \rightarrow \infty}$ bestimmt durch die Absorption aus dem S_1 Zustand. Die Transmission bei der Sättigungsintensität ist gegeben durch:

$$T(I_{sat}) = \sqrt{T_0 T_{I_L \rightarrow \infty}} \quad (3.39)$$

Wenn $\sigma_{ex,L} < \sigma_{a,L}$ dann liegt die Transmission bei hohen Intensitäten $T_{I_L \rightarrow \infty}$ höher als die Kleinsignaltransmission T_0 und die Probe wird als sättigbarer Absorber bezeichnet. Falls $\sigma_{ex,L} = 0$ gilt, erhält man $T_{I_L \rightarrow \infty} = 1$, wie im 3-Niveau-Modell. Ist $\sigma_{ex,L} > \sigma_{a,L}$ gilt $T_{I_L \rightarrow \infty} < T_0$ und man spricht von einem inversen sättigbaren Absorber.

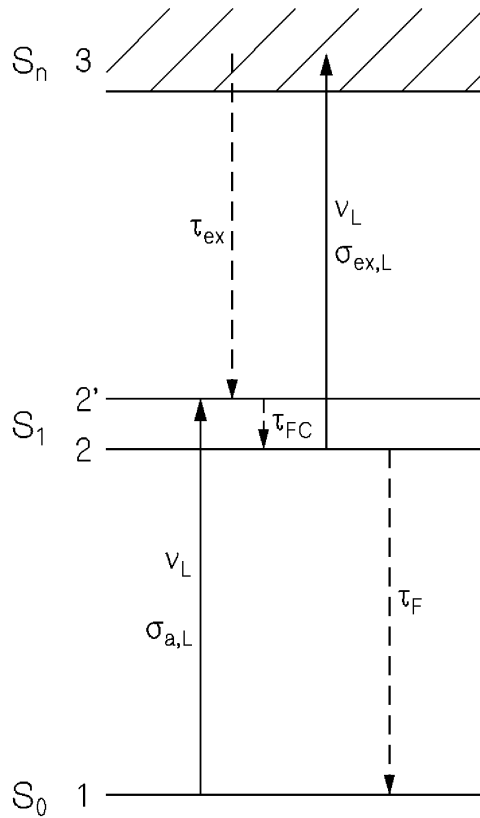


Abbildung 3.9: *Energiediagramm mit vier Energieniveaus als Modellsystem für die numerische Simulation zur Bestimmung von σ_{ex} . 1: Grundzustand S_0 . 2: Thermisch relaxierter S_1 Zustand. 2': Franck-Condon-Niveau des S_1 Zustandes. 3: Band der höher angeregten Singulettzustände. Die Anregung erfolgt aus dem Niveau (1) in das Schwingungsniveau (2'). $\sigma_{a,L}$ ist der Absorptionswirkungsquerschnitt für die Anregung von (1) nach (2') bei der Frequenz ν_L , $\sigma_{ex,L}$ ist der Absorptionswirkungsquerschnitt für die Anregung von (2) in höhere Singulettenergieniveaus (3). τ_F ist die Fluoreszenzabklingdauer, τ_{ex} ist die Abklingdauer aus höher angeregten Zuständen.*

3.3.2 Numerische Lösung der Ratengleichungen

Um den Wirkungsquerschnitt der Absorption aus dem Zustand (2) zu bestimmen, wurde das intensitätsabhängige Transmissionsverhalten anhand des 4-Niveau-Energie-Diagramms aus Abbildung 3.9 simuliert und mit der Messung der intensitätsabhängigen Transmission von Pikosekundenpulsen verglichen. Dazu wurden aus den Ratengleichungen der Übergänge (siehe Anhang) [Hol00], die aus diesem Modell hervorgehen, die Besetzungsdichten N_i ($i=1,2,2',3$) der Zustände (1),(2),(2'),(3) berechnet. Aus den Besetzungsdichten wird die Intensitätsabschwächung des Laserpulses, während er sich durch die Probe fortbewegt, bestimmt. Da jetzt die Intensitäten vor der Probe und hinter Probe bekannt sind, kann die Transmission ermittelt werden. In den Ratengleichungen fließt neben den in Abbildung 3.9 skizzierten Prozessen auch die Anisotropie der Absorption mit ein. Diese verursacht eine anisotrope Besetzung der Zustände, die vom Winkel zwischen Absorptionsdipolmoment und Anregungspolarisation abhängig ist. Bei der Anregung vom S_0 in den S_1 Zustand wird die Anisotropie durch den winkelabhängigen Absorptionswirkungsquerschnitt $\sigma_L(\rho) = 3\sigma_L \cos^2 \rho$ (vgl. Formel 3.17) mit einbezogen. Die anisotropen Orientierungsverteilungen relaxieren zu isotropen Verteilungen in der Reorientierungszeit τ_{or} (vgl. Formel 3.18). In der Simulation wurde ein gaußförmiger Anregungslaserpuls angenommen. Für die Franck-Condon Relaxationszeit wurde $\tau_{FC} = 0.5 \text{ ps}$ verwendet [Pen76]. Für die Relaxation von Zustand (3) in den Zustand (2') wurde eine Abklingdauer $\tau_{ex} = 60 \text{ fs}$ angenommen [Gra89]. Die Photodegradation hatte keinen messbaren Einfluss auf die sättigbare Absorption von einzelnen Pulsen und wurde in der Simulation nicht berücksichtigt.

3.3.3 Experimenteller Aufbau und Messmethode

Die sättigbare Absorption wurde durch intensitätsabhängige Messung der Transmission bestimmt. Dazu wurden Pikosekundenpulse bei einer Wellenlänge von 527 nm mit einem Nd:Phosphatglaslaser und anschließender Frequenzverdopplung erzeugt.

Der Nd:Phosphatglaslaser ist aktiv modengekoppelt durch einen akkusto-optischen Modulator und passiv modengekoppelt durch einen sättigbaren Absorber⁸ [Sch90]. Aus der entstehenden Pikosekundenpulsfolge wird mit einer Kerrzelle, die von einer lasergetriggerten Funkenstrecke geschaltet wird, ein einzelner Puls von ungefähr 6 ps ausgekoppelt. Der ausgekoppelte Puls durchläuft zweimal einen Nd:Phosphatglas-Laserverstärker und wird dadurch je nach Pumpspannung um einen Faktor von maximal 150 verstärkt. Anschließend wird der Puls frequenzverdoppelt. Der Versuchsaufbau zur Messung der Transmission der Probe (S) in Abhängigkeit der Energie ist in Abbildung 3.10 skizziert. Die Transmission wird durch die Photodioden PD1 und PD3 gemessen. Unterschiedliche Intensitäten können durch Änderung der Probenposition im fokussierten Laserstrahlengang erreicht werden.

Die Spitzenintensität wird indirekt bestimmt durch Messung der Transmission eines sättigbaren Absorbers (SA) dessen intensitätsabhängiges Transmissionsverhalten bekannt ist. In dieser Arbeit wurde Rhodamin 6G in Ethanol verwendet, welches sich bei Anregung mit Laserpulsen von 6 ps wie ein langsamer sättigbarer Absorber verhält⁹ [Gro84]. Um die Intensität bestimmen zu können wurde der sättigbare Absorber im gleichen Abstand zu Linse (L) angebracht wie die Probe. Die Transmission wird mit den Photodioden PD1 und PD3 gemessen.

⁸Farbstoff A9860 von Kodak in 1,2-Dichlorethan

⁹Rhodamin 6G hat eine Fluoreszenzabklingdauer von 4.45 ns

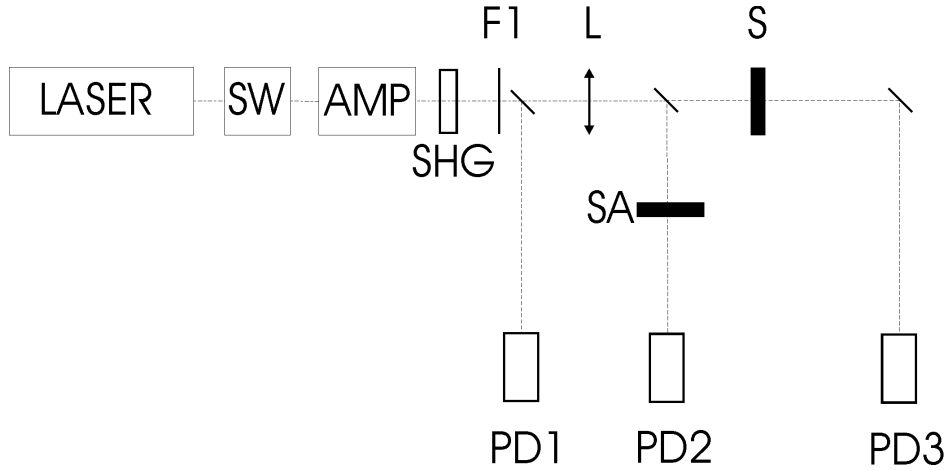


Abbildung 3.10: *Experimenteller Aufbau zur Messung der sättigbaren Absorption. LASER: Modengekoppelter Nd:Phosphatglas-Laserszillator, SW: Kerrzelle zur Einzelpulsselektion. AMP: Nd:Phosphatglas-Laserverstärker mit Doppeldurchlauf, SHG: nichtlinearer Kristall (CDA) zur Frequenzverdopplung, F1: Filterkombination zur Abblockung der Fundamentalwelle, PD1-PD3: Vakuumphotodioden, SA: Sättigbarer Absorber zur Messung der Spitzenenergiedichte (Rhodamin6G in Ethanol mit Kleinsignaltransmission $T_0 = 0.10$), S: Probe, L: Linse zur Intensitätsregelung durch Fokussierung. Der mit der Lasieranlage erzeugte Puls hat eine Wellenlänge von $\lambda_L = 527 \text{ nm}$ und eine Pulsdauer von $\Delta t_L = 6 \text{ ps}$.*

3.4 Photodegradation

In diesem Kapitel wird auf den Prozess der Photodegradation aus dem S_1 Zustand eingegangen und in einem einfachen Energiediagramm dargestellt. Daneben wird gezeigt, wie die Quantenausbeute ϕ_D der S_1 Photodegradation bestimmt wird. Dies ist eine wichtige Größe, um Aussagen über die Stabilität der Proben im Hinblick auf deren Anwendung als Lasermaterial machen zu können. Im Energiediagramm in Abbildung 3.11 ist ein Modell skizziert, welches die S_1 -Photodegradation beschreibt [Hol99].

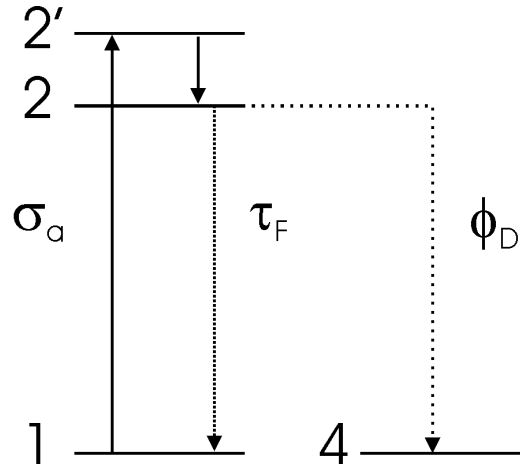


Abbildung 3.11: *Energiediagramm als Modell der Photodegradation aus dem S_1 Zustand. 1: Grundzustand S_0 , 2: erster angeregter Singulettzustand S_1 , 4: degradierte Zustand des optisch inaktiven Photoproduktes, Φ_{D,S_1} : Quantenausbeute der Photodegradation aus 2, σ_a : Absorptionswirkungsquerschnitt, τ_F : Fluoreszenzlebensdauer*

Nach der Anregung der Moleküle von (1) nach (2') und thermischer Relaxation in den Zustand (2) gehen die Moleküle mit der Rate k_{2-1} in den Grundzustand (1) zurück. Mit der Rate k_{2-4} gehen die Moleküle in einen degenerierten Zustand (4) über. Dieser Zustand entspricht einem Photoprodukt, welches durch eine photochemische Reaktion gebildet wurde. Da die Moleküle aus diesem Zustand nicht mehr in den Zustand (2) angeregt werden können, nehmen sie nicht mehr am Absorptionsprozess von (1) nach (2) teil. Allerdings absorbiert das Photoprodukt kürzerwellig. Diese Tatsache macht es möglich, die Photodegradation durch Messung der Transmission zu untersuchen. Mit zunehmender Degradation der Moleküle nimmt die Konzentration der absorbierenden Moleküle ab, was zu einer dauerhaften Erhöhung der Kleinsignaltransmission bei der Anregungswellenlänge führt. Bei den hier untersuchten Proben wurde eine Absorption bei der Anregungswellenlänge durch das Photoprodukt vernachlässigt, da keine bedeutende Änderung in der Form der Absorptionsspektren zu beobachten war. Die Quantenausbeute ϕ_D ist der Anteil der Rate k_{2-4} an der Gesamtrate $k_{ges} = k_{2-1} + k_{2-4}$.

Die Messung der S₁-Photodegradation erfolgte bei Dauerbestrahlung mit Laserintensitäten unterhalb der Sättigungsintensität I_{sat} der sättigbaren Absorption, um eine Anregung in höhere Zustände zu verhindern. Die Anzahldichte N der Moleküle im Grundzustand kann geschrieben werden als $N = N_0 - N_{deg}$. Die Quantenausbeute ϕ_D nach einer Bestrahlung mit Licht der Energiedichte w_L ist definiert durch das Verhältnis aus $\Delta N'$ und Δn_{ph} . $\Delta N'$ ist die über die Probenlänge integrierte Anzahldichte der degradierten Moleküle:

$$\begin{aligned}\Delta N' &= \int_0^l \Delta N dz = \frac{1}{\sigma_{a,L}} \int_0^l \Delta \alpha(z) dz = \frac{1}{\sigma_{a,L}} \int_0^l [\alpha(w_L, z) - \alpha(w_L + \Delta w, z)] dz \\ &= -[\ln T_L(w_L) - \ln T_L(w_L + \Delta w)] / \sigma_{a,L}\end{aligned}\quad (3.40)$$

Δn_{ph} ist die Anzahldichte der absorbierten Photonen:

$$\Delta n_{ph} = \Delta w_L \{1 - [T_L(w_L) + T_L(w_L + \Delta w_L)]/2\} / (h\nu_L) \quad (3.41)$$

Aus 3.41 und 3.40 erhält man mit $w_{sat} = \frac{h\nu}{\sigma_{a,L}}$:

$$\phi_D(w_L) = \frac{\Delta N'}{\Delta n_{ph}} = \frac{w_{sat}}{\Delta w_L} \frac{[\ln T_L(w_L + \Delta w_L) - \ln T_L(w_L)]}{1 - [T_L(w_L) + T_L(w_L + \Delta w_L)]/2} \quad (3.42)$$

Versuchsaufbau

Zur Bestimmung der S₁ Photostabilität wurde die Probe (S) mit einem Argon-Ionen Laser¹⁰ bei einer Wellenlänge von $\lambda_L = 514 \text{ nm}$ bestrahlt (siehe Abbildung 3.12). Die Laserlinien wurden mit Hilfe von drei Prismen getrennt. Die 514 nm Linie konnte

¹⁰Modell 2016 von Spectra-Physics

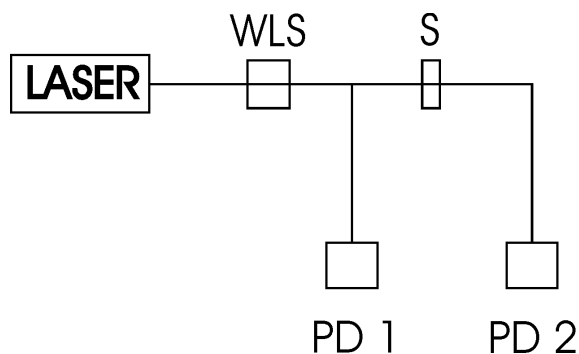


Abbildung 3.12: *Experimenteller Aufbau zur Messung der Photodegradation. Laser: Argon-Ionen-Laser, P: Prismenanordnung zur Aufspaltung der Laserlinien. A: Blende. PD1 und PD2 Photodioden zur Messung der Transmission und der eingestrahkten Leistung.*

durch eine Blende selektiert werden. Die Transmission konnte mit den Photodioden PD1 und PD2 gemessen werden. Die Photodiode PD1 wurde gleichzeitig zur Messung der eingestrahkten Leistung verwendet, da diese mit einem Leistungsmessgerät geeicht wurde. Mit einem digitalen Transientenrekorder¹¹ (D) wurden die Signale der Detektoren PD1 und PD2 aufgenommen. Die Festkörperproben wurden durch eine Blende mit einem Radius von 2 mm bestrahlt. Die Lösungen der Modellsubstanzen wurden in einer Zelle mit einer Länge von 1.5 mm , einer Breite von 1.5 mm und einer Höhe von 5 mm gemessen. Zusätzlich wurden die Absorptionsspektren zu Beginn, während der Photodegradationsmessung und nach der Messung aufgenommen, um die Veränderungen im Spektrum zu erkennen. Bei den PM597 Festkörper Proben wurde der zeitliche Verlauf der Transmission bei 514 nm nicht durch PD1 und PD2 bestimmt, sondern aus den in verschiedenen Zeitabständen aufgenommenen Absorptionsspektren berechnet.

¹¹Reading Recorder EP441

4 Experimentelle Ergebnisse der PM567 Farbstoffvarianten

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse der PM567 Farbstoffvarianten präsentiert. Zunächst werden die Spektren des Absorptionswirkungsquerschnittes gezeigt, die aus den Transmissionsmessungen hervorgehen. In Abschnitt 4.2 folgen die Ergebnisse der Fluoreszenzmessungen. Dazu gehören Fluoreszenzquantenverteilung und Fluoreszenzquantenausbeuten, der Polarisationsgrad der Fluoreszenz, die Fluoreszenzlebensdauern und der Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission. Abschnitt 4.3 umfasst die Ergebnisse aus den Messungen der sättigbaren Absorption, aus denen der Absorptionswirkungsquerschnitt des angeregten Zustandes ermittelt werden kann. Im letzten Abschnitt werden schließlich die Degradationsmessungen und die daraus berechneten Quantenausbeuten der Photodegradation dargestellt.

4.1 Absorptionsverhalten

4.1.1 Absorptionswirkungsquerschnitt

Der Absorptionswirkungsquerschnitt $\sigma_a(\lambda)$ der Farbstoffe in Lösung wurde aus den absoluten Transmissionsspektren über das Lambert-Beersche Gesetz berechnet (vgl. Formel 3.1), da hier die Konzentration der Farbstoffe im Lösungsmittel bekannt war. Bei Copolymerproben ist die Konzentration der Chromophore nicht genau bekannt,

da während der Festigung der Polymerlösung im Herstellungsverfahren (vgl. 2.3) das Volumen der Probe schrumpft. Deshalb ist eine Berechnung des absoluten Absorptionseffizienzwirkungsquerschnittes allein durch das Lambert-Beersche nicht möglich und man kann daraus nur ein relatives Spektrum bestimmen. Zur Bestimmung des absoluten Absorptionseffizienzwirkungsquerschnittes wurde hier die Strickler-Berg-Formel (siehe. Formel 3.27) verwendet. Bei bekannter strahlender Lebensdauer konnte das relative Spektrum auf den absoluten Absorptionseffizienzwirkungsquerschnitt kalibriert werden. Die strahlenden Lebensdauern sind in Abschnitt 4.2.2 in Tabelle 4.3 zu finden. Die Spektren von $\sigma_a(\lambda)$ sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Der abgebildete Wellenlängenbereich ist bei kleinen Wellenlängen durch den Beginn der Absorption von Ethylacetat bei den Farbstofflösungen und durch den Beginn der Absorption von PMMA bei den Polymerproben begrenzt. Die Transmission T von Ethylacetat in einer Zelle der Länge $l = 1\text{ cm}$ beträgt 10 % bei einer Wellenlänge $\lambda = 252\text{ nm}$. Bei der PMMA-Matrixprobe mit einer Dicke von $l = 2\text{ mm}$ beträgt die Transmission $T = 0.1$ bei einer Wellenlänge $\lambda = 276\text{ nm}$. Die spektrale Form der Absorptionseffizienzwirkungsquerschnitte der Modellfarbstoffe in Lösung und der jeweiligen korrespondierenden Farbstoffe in den Matrizen sind sehr ähnlich. In Tabelle 4.1 sind die Maximalwerte $\sigma_{a,max}$ der S_0 - S_1 Absorption und ihre Wellenlänge aufgelistet.

Parameter	P1Ac	P5Ac	PAr1Ac
$\lambda_{a,max} [nm]$	541	519	524
$\sigma_{a,max} [cm^2]$	$2,64 \cdot 10^{-16}$	$3,14 \cdot 10^{-16}$	$2,81 \cdot 10^{-16}$
Parameter	COP(P1MA-MMA)	COP(P5MA-MMA)	COP(PAr1MA-MMA)
$\lambda_{a,max} [nm]$	548	521	526
$\sigma_{a,max} [cm^2]$	$2,44 \cdot 10^{-16}$	$2,67 \cdot 10^{-16}$	$2,34 \cdot 10^{-16}$

Tabelle 4.1: *Maxima der Absorptionseffizienzwirkungsquerschnitte der PM567-Farbstoffe*

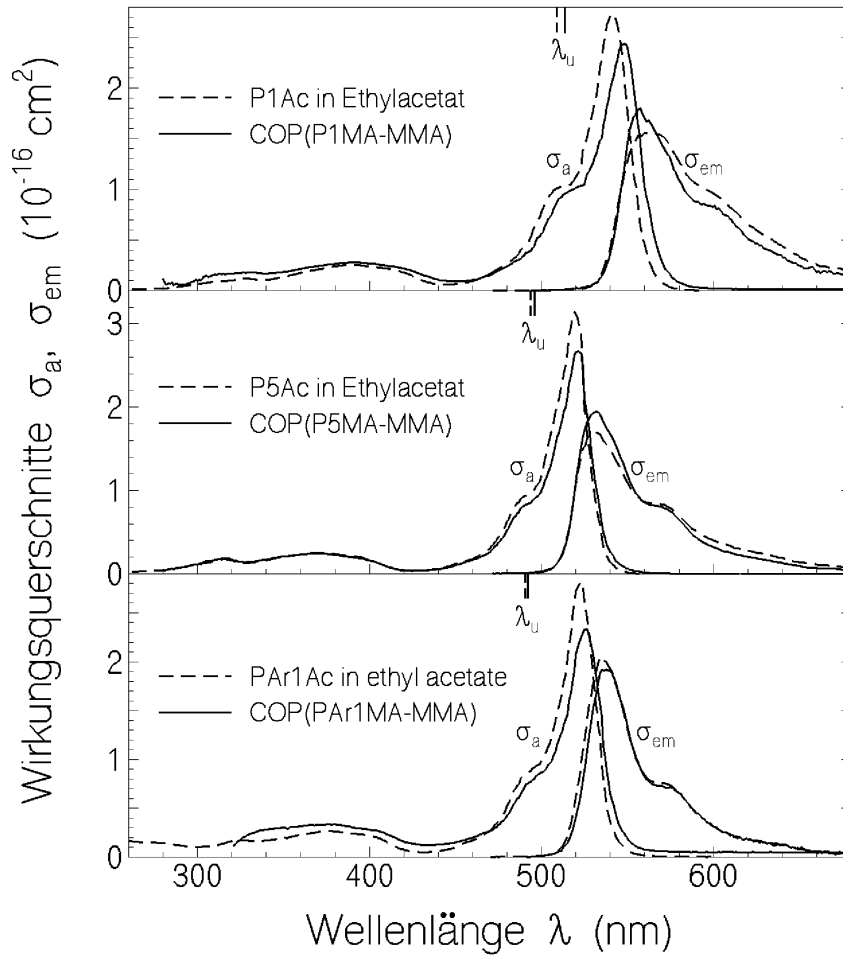


Abbildung 4.1: Spektren der Wirkungsquerschnitte σ_a und σ_{em} der PM567 Farbstoffvarianten in Ethylacetat (gestrichelte Linien) und der copolymerisierten Farbstoffvarianten (durchgezogene Linie). Die Wellenlänge λ_u kennzeichnet die obere Grenze des S_0 - S_1 Absorptionsbandes.

4.2 Fluoreszenzverhalten

4.2.1 Fluoreszenzquantenausbeute

Die Fluoreszenzquantenausbeute wurde mit dem Versuchsaufbau in Abbildung 3.5 gemessen. In Abbildung 4.2 sind die Fluoreszenzquantenverteilungen $E_F(\lambda)$ der untersuchten Proben dargestellt. Die Anregung erfolgte bei einer Wellenlänge $\lambda_L = 500 \text{ nm}$. Die Form der Spektren der Farbstoffe in Lösung gleicht der Spektrenform der Farbstoffe der Copolymere. Die aus den Spektren resultierenden Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_F der kovalent an PMMA gebundenen Stoffe sind leicht größer als die der Modellfarbstoffe in Lösung. Die Quantenausbeuten ϕ_F wurden nach Formel 3.14 berechnet. In Tabelle 4.2 sind die Fluoreszenzquantenausbeuten eingetragen. Für alle Proben sind die Quantenausbeuten relativ groß. Bei den Farbstofflösungen liegen sie im Bereich zwischen 80% und 90%. Die Werte der Festkörperproben liegen höher als 90%.

Parameter	P1Ac	P5Ac	PAr1Ac
$\lambda_{F,max} [nm]$	556	529	534
ϕ_F	0.81 ± 0.02	0.885 ± 0.02	0.77 ± 0.02
Parameter	COP(P1MA-MMA)	COP(P5MA-MMA)	COP(PAr1MA-MMA)
$\lambda_{F,max} [nm]$	556	530	535
ϕ_F	0.92 ± 0.02	0.92 ± 0.02	0.90 ± 0.02

Tabelle 4.2: *Quantenausbeuten und Wellenlängen der Fluoreszenzmaxima der PM567-Farbstoffvarianten in Lösung und im Polymer*

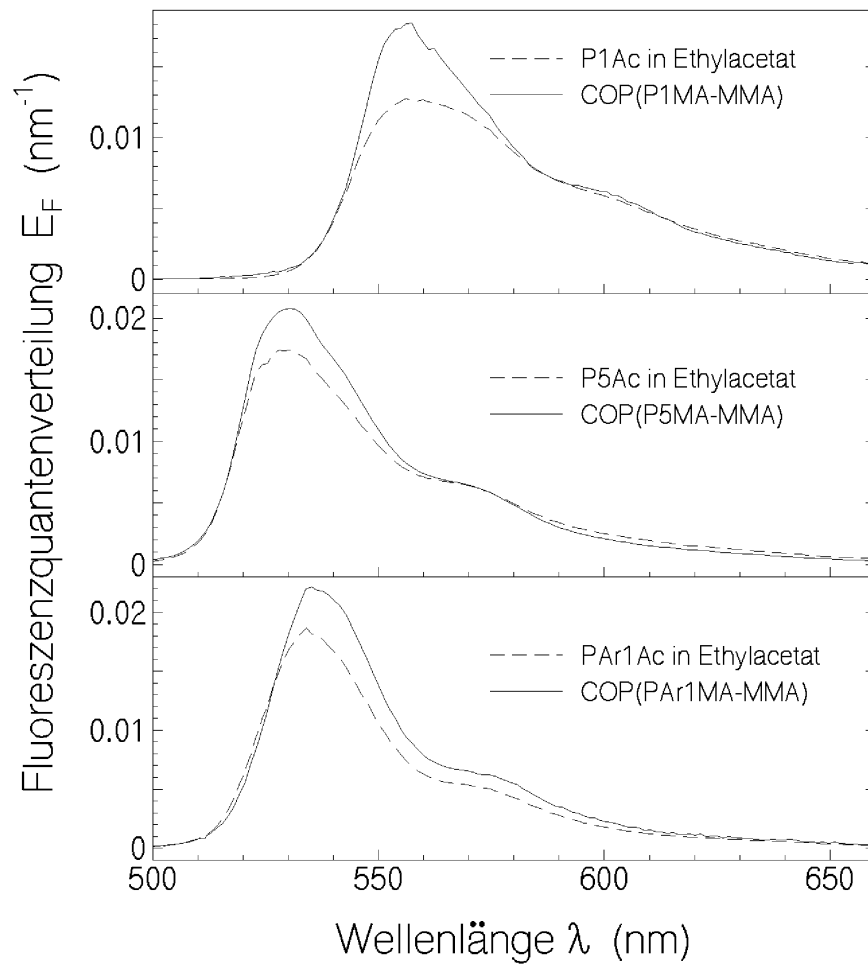


Abbildung 4.2: *Fluoreszenzquantenverteilung der PM567 Farbstoffvarianten in Ethylacetat (gestrichelte Linie) und der PM567 Farbstoffe in der PMMA-Matrix (durchgezogene Linie)*

4.2.2 Fluoreszenzlebensdauer

Die Fluoreszenzlebensdauer wurde mit dem Messaufbau in Abbildung 3.6 gemessen. In Abbildung 4.3 findet man die normierten zeitaufgelösten Fluoreszenzsignale nach einer Anregung der Proben mit 35 ps Pulsen der Wellenlänge 347.15 nm . Für die Farbstofflösungen wurde zur Messung eine Konzentration von $1 \cdot 10^{-6}\text{ mol dm}^{-3}$ gewählt. Die Lösungen befanden sich in einer Küvette von 1 mm Länge. Bei den Messungen an Polymeren wurden die Proben mit einer Farbstoffkonzentration von $1,5 \cdot 10^{-6}\text{ mol dm}^{-3}$ verwendet. Durch die geringe Konzentration und die Dicke der Proben wurde eine Verlängerung der Fluoreszenzlebensdauer durch Reabsorption und Reemission verhindert. Die gemessenen Kurven lassen sich gut durch eine monoexponentielle Abfallfunktion fitten. Die aus der Fitfunktion ermittelten Lebensdauern sind in Tabelle 4.3 zu finden. Bei den Polymerproben liegen die Lebensdauern im Bereich von 6.6 ns bis 7.0 ns , bei den Farbstofflösungen zwischen 5.7 ns und 7.0 ns . Die Lebensdauern der korrespondierenden Polymerproben und Modellfarbstoffe stimmen bis auf COP(PAr1MA-MMA) und P1ArAc innerhalb der Fehler überein.

Aus der Fluoreszenzlebensdauer und Fluoreszenzquantenausbeute wurde die strahlende Lebensdauer τ_{rad} nach der Formel 3.26 berechnet. Die Werte der strahlenden Lebensdauer sind in Tabelle 4.3 zu finden. Bei den Farbstoffen P5Ac und PAr1Ac ist τ_{rad} fast identisch mit denen der dazugehörigen Farbstoffe im Polymer. Bei P1Ac ist der Wert höher als bei der Polymerprobe, was bedeutet, dass die Rate τ_{rad}^{-1} der spontanen Emission bei der Polymerprobe gegenüber der Lösung erhöht ist (ca.12%).

Eine weitere Möglichkeit die strahlende Lebensdauer zu bestimmen bietet die Strickler-Berg Formel (Formel 3.27), wenn der Absorptionswirkungsquerschnitt für den S_0 - S_1 Übergang bekannt ist. Das Absorptionsspektrum setzt sich aus dem S_0 - S_1 Übergang und dem Übergang von S_0 in höhere Singulettzustände zusammen. Die Grenze λ_u zwischen dem S_0 - S_1 Übergang und dem S_0 - S_2 Übergang erkennt man an dem Absorptionsminimum vor dem S_0 - S_1 Übergang. Die Grenzen λ_u sind in Abbildung 4.1 angemerkt.

Parameter	P1Ac	P5Ac	PAr1Ac
τ_F [ns]	7.0 ± 0.4	6.8 ± 0.3	5.7 ± 0.3
ϕ_F	0.81 ± 0.02	0.885 ± 0.02	0.77 ± 0.02
τ_{rad} [ns]	≈ 8.6	≈ 7.7	≈ 7.4
Parameter	COP(P1MA-MMA)	COP(P5MA-MMA)	COP(PAr1MA-MMA)
τ_F [ns]	7.0 ± 0.4	7.0 ± 0.3	6.6 ± 0.4
ϕ_F	0.92 ± 0.02	0.92 ± 0.02	0.90 ± 0.02
τ_{rad} [ns]	≈ 7.6	≈ 7.6	≈ 7.3

Tabelle 4.3: *Fluoreszenzlebensdauern und strahlende Lebensdauern der PM567-Farbstoffvarianten in Lösung und im Polymer*

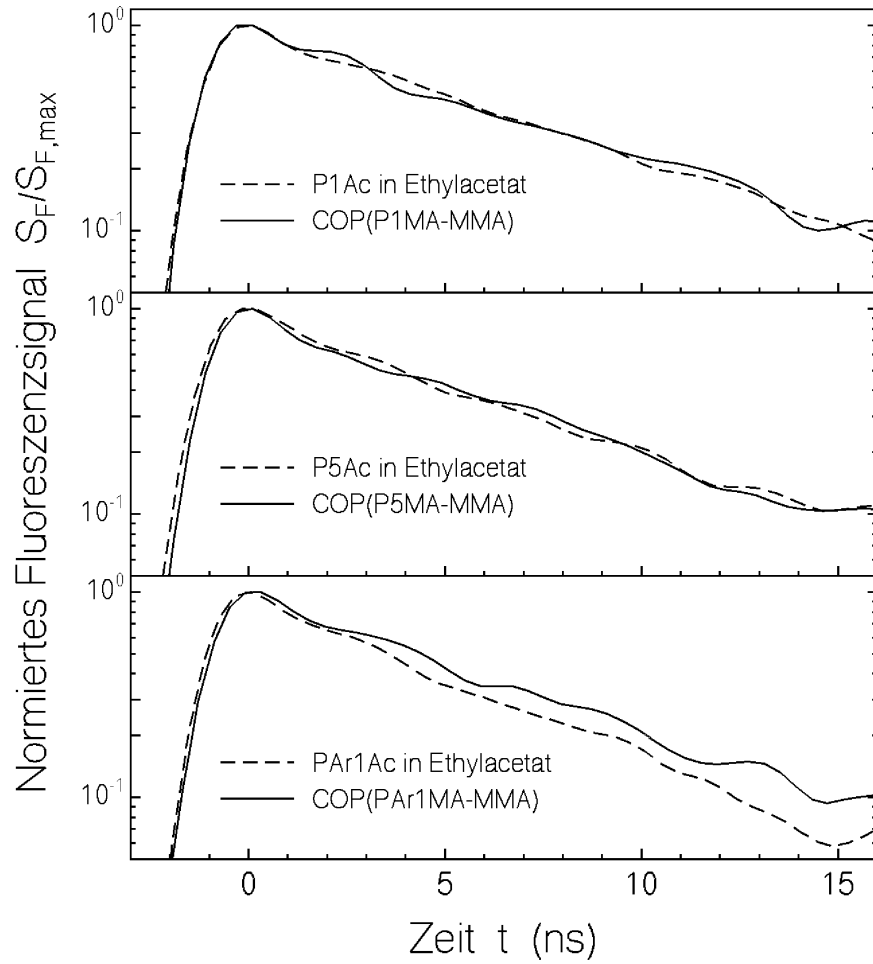


Abbildung 4.3: Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzsignale der untersuchten Proben nach einer Anregung mit einem Pikosekunden-Laserpuls ($\lambda_L = 347.15 \text{ nm}$, $\Delta t_L = 35 \text{ ps}$). Gestrichelte Linien: Farbstofflösungen. Durchgezogene Linie: Copolymerproben

4.2.3 Fluoreszenzpolarisation

Die gemessenen Fluoreszenzpolarisationsgrade P_F und die Reorientierungszeiten τ_{or} , die nach Formel 3.18 berechnet wurden, sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. In den Farbstofflösungen ist der Polarisationsgrad relativ gering. Hier findet die molekulare Reorientierung innerhalb der Fluoreszenzlebensdauer statt. In den Festkörperproben ist der Polarisationsgrad sehr hoch. Daraus resultieren lange Reorientierungszeiten. Die Reorientierung findet somit nur sehr langsam statt. Der Grund hierfür ist, dass der Farbstoff durch eine kovalente Bindung an die Matrix gebunden ist und die Matrix steif ist. Bei den Lösungen ist dies nicht der Fall. Hier kann sich das Molekül wegen der geringen Viskosität des Lösungsmittels schnell reorientieren.

Parameter	P1Ac	P5Ac	PAr1Ac
P_F	0.0059 ± 0.001	0.0067 ± 0.001	0.006 ± 0.001
τ_F [ns]	7.0 ± 0.4	6.8 ± 0.3	5.7 ± 0.3
τ_{or} [ns]	≈ 0.075	≈ 0.077	≈ 0.058
Parameter	COP(P1MA-MMA)	COP(P5MA-MMA)	COP(PAr1MA-MMA)
P_F	0.36 ± 0.01	0.34 ± 0.01	0.40 ± 0.01
τ_F [ns]	7.0 ± 0.4	7.0 ± 0.3	6.6 ± 0.4
τ_{or} [ns]	≈ 15.4	≈ 12.4	≈ 21.9

Tabelle 4.4: *Polarisationsgrad, strahlende Lebensdauer und Depolarisationszeit der PM567-Farbstoffvarianten*

4.2.4 Der Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission

Der Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission σ_{em} wurde aus den strahlenden Lebensdauern τ_{rad} und der Fluoreszenzquantenverteilung $E_F(\lambda)$ mit der Formel 3.28 berechnet. In Tabelle 4.9 und 4.10 sind die Werte für den mittleren Brechungsindex im Fluoreszenzgebiet aufgelistet. Die Spektren von σ_{em} sind in Abbildung 4.1 zusammen mit dem Absorptionswirkungsquerschnitt $\sigma_a(\lambda)$ dargestellt. Die spektrale Form der Emissionswirkungsquerschnitte der Polymere ähnelt denen der Modellfarbstoffe in Lösung. Die Formen der Wirkungsquerschnittsspektren von Absorption und Emission sind zueinander ungefähr symmetrisch. Die Stokesverschiebung $\delta\tilde{\nu}_{St} = \tilde{\nu}_{em,max} - \tilde{\nu}_{a,max}$ kann Tabelle 4.5 entnommen werden. Die Stokesverschiebung ist bei den Polymeren kleiner als bei den Modellfarbstoffen in Ethylacetat, wobei der Unterschied bei COP(P1MA-MMA) und P1Ac am größten ist.

Parameter	P1Ac	P5Ac	PAr1Ac
$\lambda_{em,p} [nm]$	556	529	534
$\delta\tilde{\nu}_{St} [cm^{-1}]$	498.7	364.2	357.4
Parameter	COP(P1MA-MMA)	COP(P5MA-MMA)	COP(PAr1MA-MMA)
$\lambda_{em,p} [nm]$	556	530	535
$\delta\tilde{\nu}_{St} [cm^{-1}]$	262.6	325.9	319.8

Tabelle 4.5: *Maximum der stimulierten Emission und Stokes-Shift der PM567-Farbstoffvarianten*

4.3 Sättigbare Absorption

4.3.1 Transmission bei hoher Lichtintensität

Die intensitätsabhängige Transmission wurde mit dem Aufbau aus Abbildung 3.10 gemessen. Die gefitteten Messwerte der bei unterschiedlichen Intensitäten gemessenen Transmission der Farbstofflösungen und der Polymerproben sind jeweils in Abbildung 4.4 und 4.5 abgebildet. Die Transmission wurde mit Laserpulsen der Wellenlänge $\lambda_L = 527 \text{ nm}$ und mit der Pulsdauer $\Delta t = 6 \text{ ps}$ gemessen. In der Abbildung ist die Energietransmission T_E gegen die Spitzenintensität des Anregungspulses I_{0L} aufgetragen. Die eingetragenen Werte sind über mehrere Messungen gemittelt. Die Fehlerbalken entsprechen dem Fehler des Mittelwertes. Bei geringen Intensitäten entspricht die Transmission der Kleinsignaltransmission. Bei hohen Anregungsintensitäten steigt die Transmission aller Proben in den Bereich zwischen 85% und 95% an. Die Sättigungsenergien w_{sat} (siehe Formel 3.38) sind in Tabelle 4.6 aufgelistet. Die geringste Sättigungsenergie haben die Proben mit den Farbstoffen PAr1MA und PAr1Ac. Zwischen PAr1Ac und dem PAr1MA besteht nur ein Unterschied von 0.0001 J cm^{-2} . Bei den anderen ist die Diskrepanz zwischen Polymer und Lösung größer.

Parameter	P1Ac	P5Ac	PAr1Ac
$\sigma_{a,L} [\text{cm}^2]$ bei $\lambda_L = 527 \text{ nm}$	$1,55 \cdot 10^{-16}$	$1,59 \cdot 10^{-16}$	$2,38 \cdot 10^{-16}$
$w_{sat} [\text{J cm}^{-2}]$	0.002495	0.002432	0.001652
Parameter	COP(P1MA-MMA)	COP(P5MA-MMA)	COP(PAr1MA-MMA)
$\sigma_{a,L} [\text{cm}^2]$ bei $\lambda_L = 527 \text{ nm}$	$1,165 \cdot 10^{-16}$	$1,85 \cdot 10^{-16}$	$2,22 \cdot 10^{-16}$
$w_{sat} [\text{J cm}^{-2}]$	0.00332	0.00209	0.001742

Tabelle 4.6: Sättigungsenergiedichte w_{sat} der PM567-Farbstoffvarianten nach Formel 3.38 für langsame sättigbare Absorber aus $\sigma_{a,L}$ berechnet. (Absorptionswirkungsquerschnitt bei 527 nm)

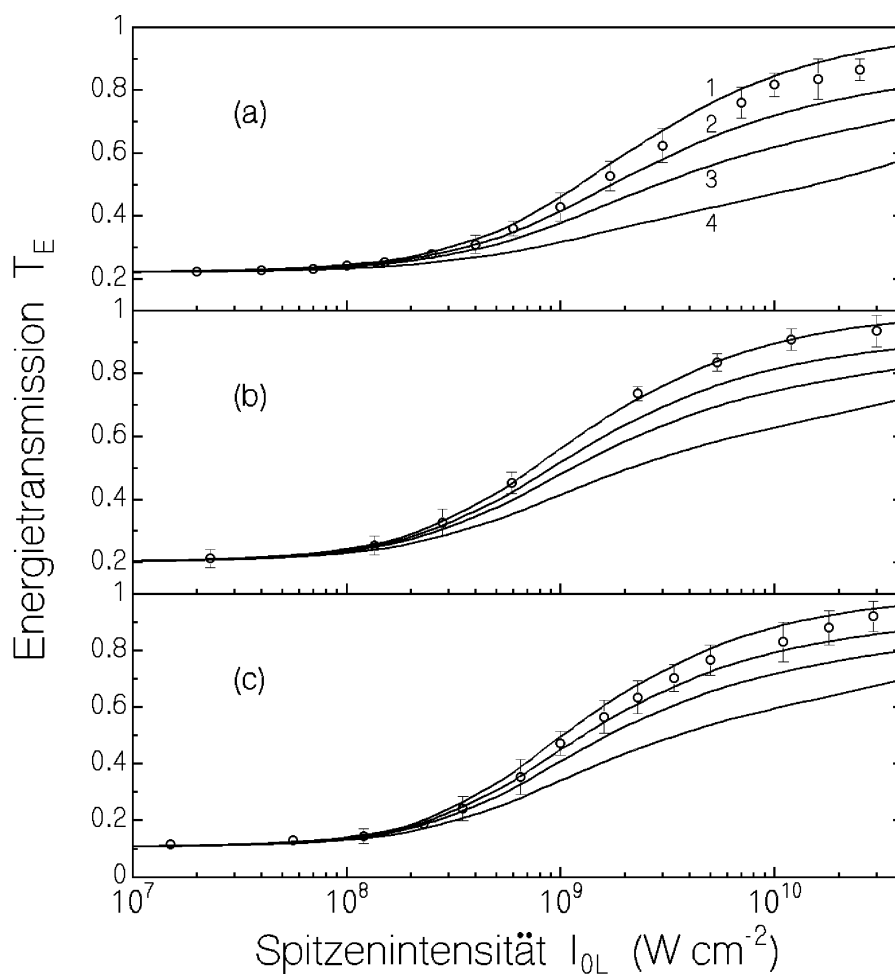


Abbildung 4.4: *Intensitätsabhängige Energietransmission der PM567-Farbstoffvarianten in Lösung. Die Kreise stellen die gemittelten Werte der experimentellen Daten dar. Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen der Mittelwerte. Die Kurven wurden mit den Parametern aus Tabelle 4.9 und folgenden Werten für den Absorptionswirkungsquerschnitt des ersten angeregten Zustandes $\sigma_{ex,L}$ bei 527nm berechnet: (1) $\sigma_{ex,L} = 0$, (2) $\sigma_{ex,L} = 2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$, (3) $\sigma_{ex,L} = 4 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ und (4) $\sigma_{ex,L} = 8 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$. (a) P1Ac in Ethylacetat, Zelllänge $l = 1 \text{ mm}$, Kleinsignaltransmission $T_0 = 0.219$. (b) P5Ac in Ethylacetat, $l = 1 \text{ mm}$, $T_0 = 0.219$. (c) PAr1Ac in Ethylacetat, $l = 1 \text{ mm}$, $T_0 = 0.219$.*

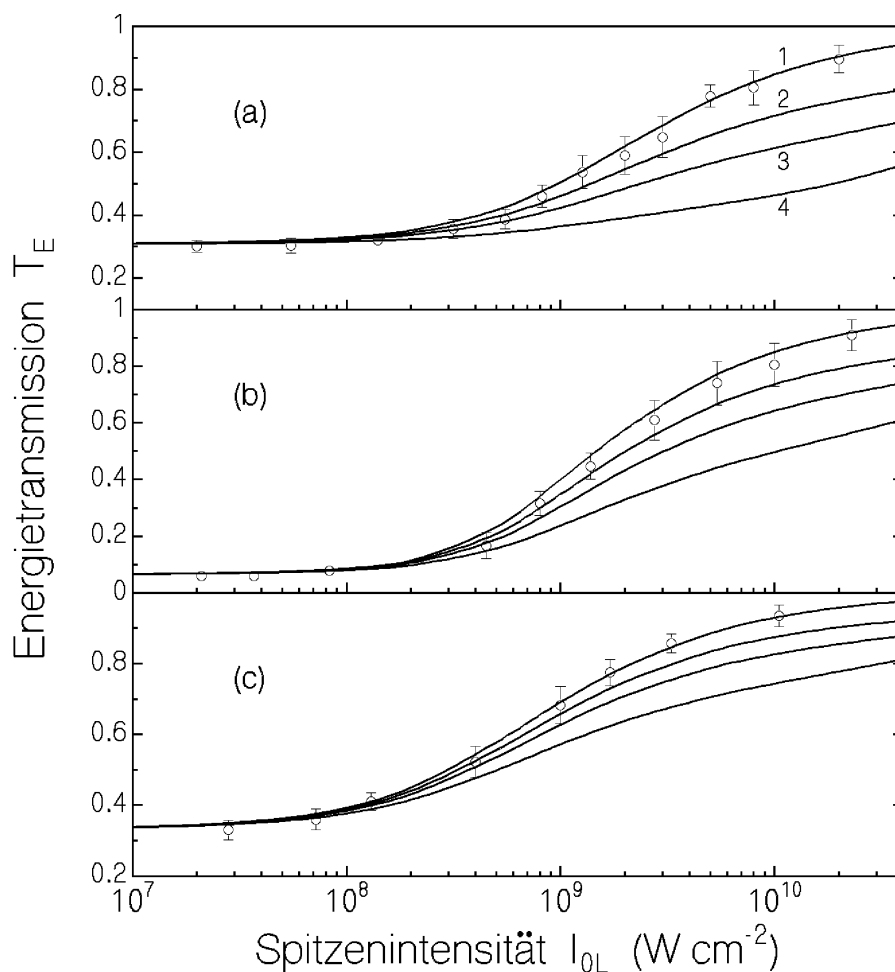


Abbildung 4.5: *Intensitätsabhängige Energietransmission der PM567-Copolymerproben. Die Kreise stellen die gemittelten Werte der experimentellen Daten dar. Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen der Mittelwerte. Die Kurven wurden mit den Parametern aus Tabelle 4.10 und folgenden Werten für den Absorptionswirkungsquerschnitt des ersten angeregten Zustandes $\sigma_{ex,L}$ bei 527nm berechnet: (1) $\sigma_{ex,L} = 0$, (2) $\sigma_{ex,L} = 2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$, (3) $\sigma_{ex,L} = 4 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ und (4) $\sigma_{ex,L} = 8 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$. (a) COP(P1MA-MMA), Probenlänge $l = 2 \text{ mm}$, Kleinsignaltransmission $T_0 = 0.3008$. (b) COP(P5MA-MMA), $l = 2 \text{ mm}$, $T_0 = 0.0646$. (c) COP(PAr1MA-MMA), $l = 2 \text{ mm}$, $T_0 = 0.332$.*

4.3.2 Absorptionswirkungsquerschnitt im S1 Zustand

Für die Fitkurven in Abbildung 4.4 und 4.5 wurde eine Simulation nach dem 4-Niveau-Modell (siehe Abbildung 3.9) durchgeführt. Das Differentialgleichungssystem für die Berechnung der Transmission ist im Anhang zu finden. Die Schar der Transmissionsfitkurven in Abbildung 4.4 und 4.5 entstehen durch Variation des Absorptionswirkungsquerschnittes $\sigma_{ex}(527\text{ nm})$ des ersten angeregten Zustandes. $\sigma_{ex}(527\text{ nm})$ wurde dabei von 0 cm^2 bis $8 \cdot 10^{-17}\text{ cm}^2$ variiert. Die Parameter der besten Fits sind in Tabelle 4.7 zu finden. Die Werte liegen Nahe bei Null, was besagt, dass die Absorption aus dem S₁-Zustand in höhere Zustände bei einer Wellenlänge von 527 nm vernachlässigbar ist.

Parameter	P1Ac	P5Ac	PAr1Ac
$\sigma_{ex,L} [\text{cm}^2]$	$8 \cdot 10^{-18}$	$5 \cdot 10^{-18}$	$1 \cdot 10^{-18}$
Parameter	COP(P1MA-MMA)	COP(P5MA-MMA)	COP(PAr1MA-MMA)
$\sigma_{ex,L} [\text{cm}^2]$	$8 \cdot 10^{-18}$	$1 \cdot 10^{-17}$	$5 \cdot 10^{-18}$

Tabelle 4.7: *Absorptionswirkungsquerschnitt des ersten angeregten Zustandes bei einer Wellenlänge $\lambda_L = 527\text{ nm}$.*

4.4 Photostabilität

Die mit dem Argon-Ionen Laser (Aufbau siehe Abbildung 3.12) bei einer Wellenlänge von $\lambda_L = 514\text{ nm}$ durchgeführten Transmissionsmessungen der Proben sind in Abbildung 4.6 und 4.7 zu finden. Die Transmission ist gegen die eingestrahlte akkumulierte Energiedichte dargestellt. Die eingestrahlte Laserleistung war durchschnittlich $P_L = 30\text{ mW}$. Die Farbstofflösungen degradieren gleichmäßig mit der Zeit der Anregung. Die Absorption bei der Wellenlänge des Anregungslichtes verschwindet fast vollständig. Die festen Polymerproben degradieren am Anfang stärker, die Transmission steigt somit schnell an. Anschließend verlangsamt sich der Degradationsprozess und die Transmission verändert sich nur noch leicht mit der Anregungszeit.

Bei allen Proben wurden auch die Absorptionsspektren im Wellenlängenbereich von 400 bis 590 nm zu Beginn der Messung, während der Messung und am Ende der Messung bestimmt. Die Spektren des Absorptionskoeffizienten der Proben in den Lösungen sind in Abbildung 4.8 geplottet. Die Absorption wird während der Degradation bei langen Wellenlängen am stärksten verringert, während die Verringerung bei kurzen Wellenlängen am schwächsten zum Vorschein kommt. Bei P5Ac und PAr1Ac wird sogar ein geringer Anstieg der Absorption beobachtet. Bei den Festkörperproben war bei den Absorptionsspektren innerhalb der Messgenauigkeit keine Änderung der Form zu sehen. Wie Abbildung 4.7 zeigt, wurden die Farbstoffe während der Bestrahlungsdauer nur zu einem kleinen Teil zerstört.

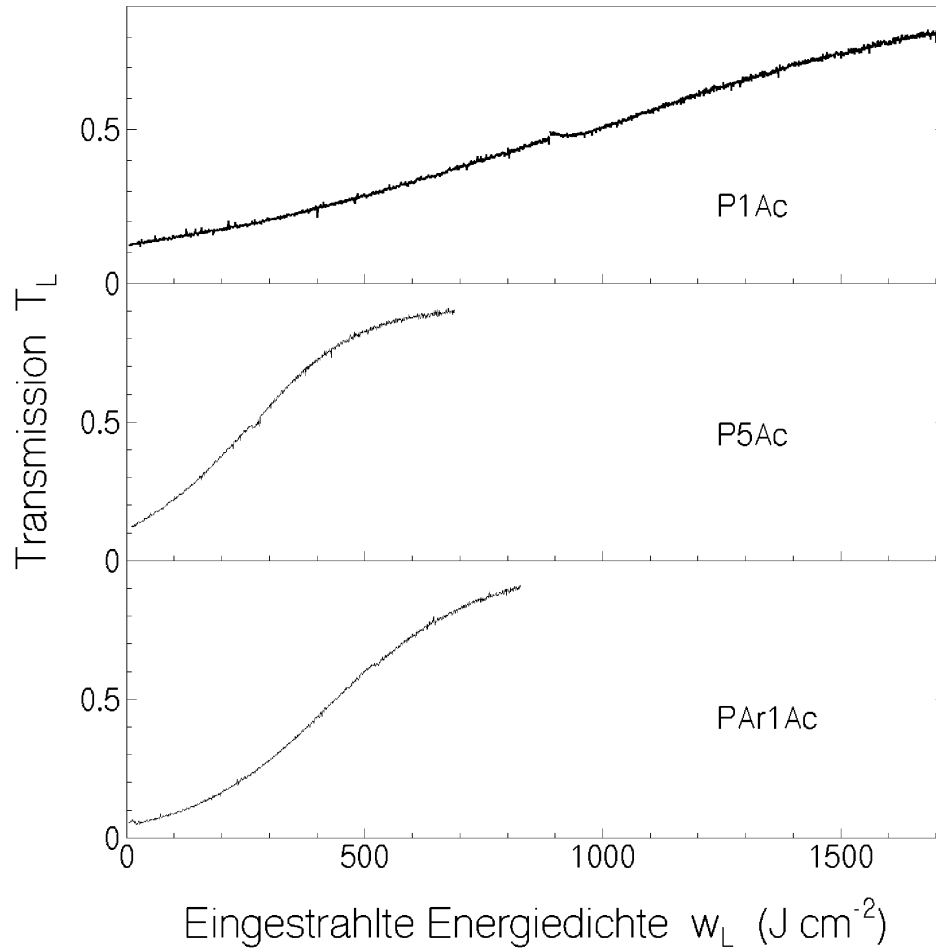


Abbildung 4.6: Probentransmission aufgetragen gegen die Energiedichte. Die Anregungsleistung beträgt $P_L = 30 \text{ mW}$. Die Anregung erfolgt bei der Wellenlänge $\lambda_L = 514 \text{ nm}$. Bei den Farbstofflösungen ist die Zelldicke $l = 1.5 \text{ mm}$ und die Fläche der Zelle ist $1.5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$.

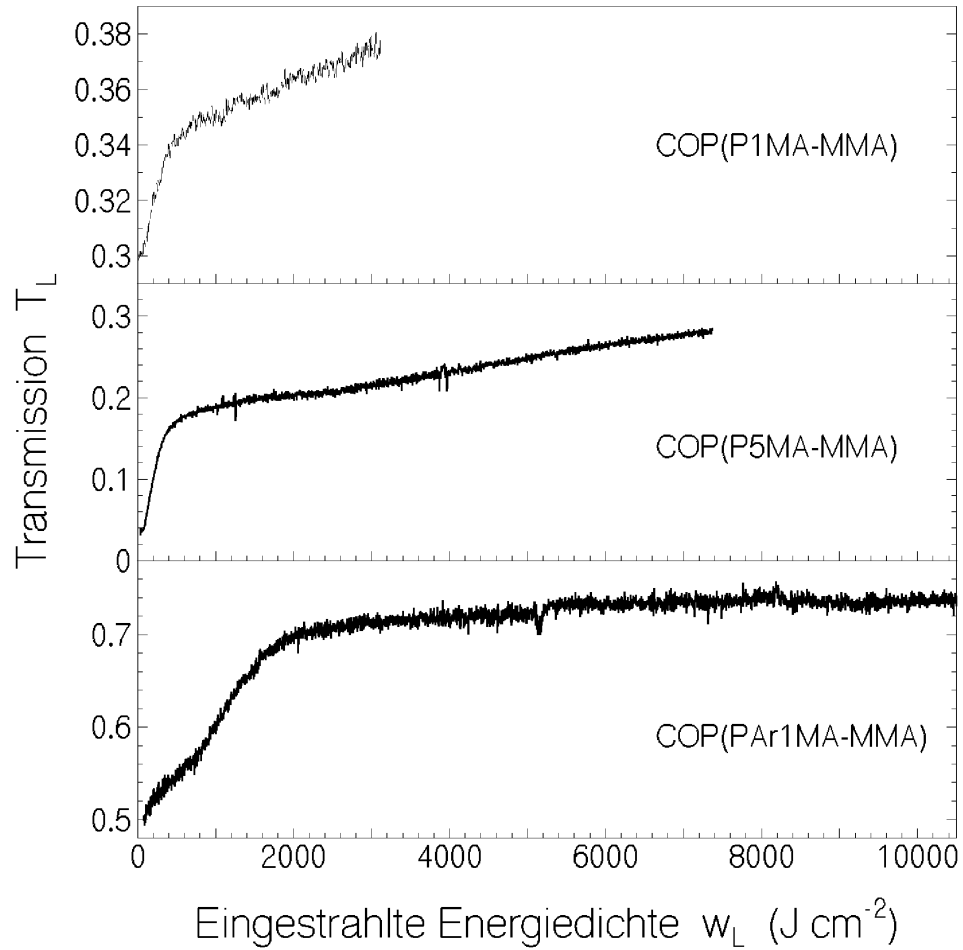


Abbildung 4.7: Probentransmission aufgetragen gegen die Energiedichte. Die Anregungsleistung beträgt $P_L = 30 \text{ mW}$. Die Anregung erfolgt bei der Wellenlänge $\lambda_L = 514 \text{ nm}$. Bei den Polymerproben ist die Probendicke $l = 2 \text{ mm}$ und der Durchmesser der bestrahlten Kreisfläche 2 mm .

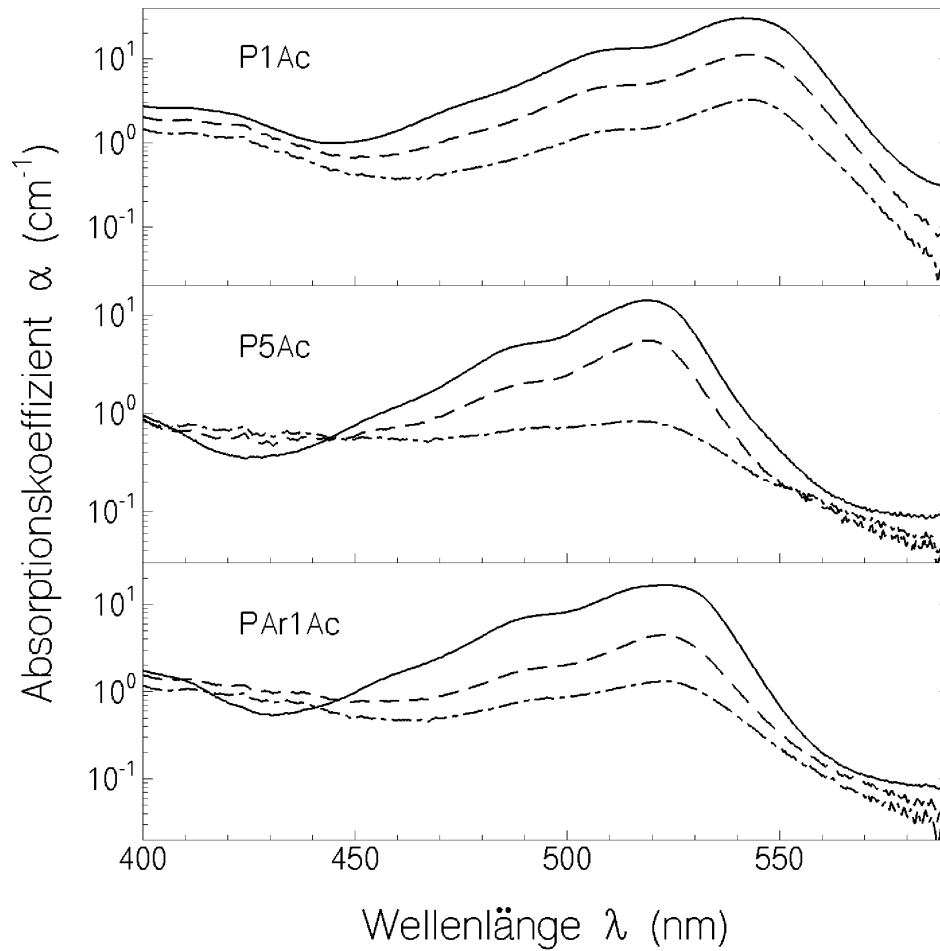


Abbildung 4.8: *Einfluß der cw-Laser Bestrahlung auf das Spektrum des Absorptionskoeffizienten der Farbstofflösungen. Durchgezogene Linien: vor der Bestrahlung. Gestrichelte Kurven: eingestrahlte Energiedichte ist bei P1Ac $w_L = 880 \text{ J cm}^{-2}$, bei P5Ac $w_L = 255 \text{ J cm}^{-2}$ und bei PAr1Ac $w_L = 520 \text{ J cm}^{-2}$. Punkt-Strich Kurven: nach Ende der Bestrahlung, eingestrahlte Energiedichte ist bei P1Ac $w_L = 1740 \text{ J cm}^{-2}$, bei P5Ac $w_L = 690 \text{ J cm}^{-2}$ und bei PAr1Ac $w_L = 830 \text{ J cm}^{-2}$.*

Die Quantenausbeute der Photodegradation ϕ_D wurde nach Formel 3.42 bestimmt, wobei die Absorption durch Photoprodukte bei der Anregungswellenlänge vernachlässigt wurde. In den Abbildungen 4.9 und 4.10 sind die Quantenausbeuten der Photodegradation gegen die Energiedichte der Anregung aufgetragen. Bei P1Ac ist die Quantenausbeute konstant mit der Anregungsenergie innerhalb der Messgenauigkeit. Bei P5Ac und PAr1Ac ist in Abfall der Quantenausbeute der Photodegradation bei hohen Anregungsenergiedichten zu erkennen. Der Grund hierfür ist die Absorption des Photoproduktes bei der Anregungswellenlänge nach effizienter Zerstörung der Chromophore, die bei den Berechnungen nicht berücksichtigt wurde. Für die drei Polymerproben ist die Quantenausbeute $\phi_{D,ini}$ zu Beginn beträchtlich größer als die Quantenausbeute $\phi_{D,fin}$ am Ende der Messung. Die Werte der Photodegradationsquantenausbeuten zu Beginn $\phi_{D,ini}$ und zum Ende $\phi_{D,fin}$ der Messungen sind für alle Proben in Tabelle 4.8 aufgelistet. Der Anteil der Chromophore zu Beginn f_{ini} mit einer hohen Quantenausbeute liegt für COP(P1MA-MMA) bei 10% und für die Copolymere COP(P5MA-MMA) und COP(PAr1MA-MMA) bei 50%, wie in Tabelle 4.8 angegeben. f_{ini} wurde berechnet mit: $f_{ini} = \frac{\Delta N}{N_0} = 1 - \frac{\log T(w_k)}{\log T(0)}$. $T(w_k)$ ist die Transmission bei der eingestrahlten Energiedichte w_k (die Energiedichte, bei der die Transmissionskurven einen Knick machen), bei der die schnelle Photodegradation beendet ist, $T(0)$ ist die Transmission zu Beginn einer Messung, ΔN ist die Anzahl der schnell degradierenden Moleküle und N_0 ist die Anzahl aller Farbstoffmoleküle.

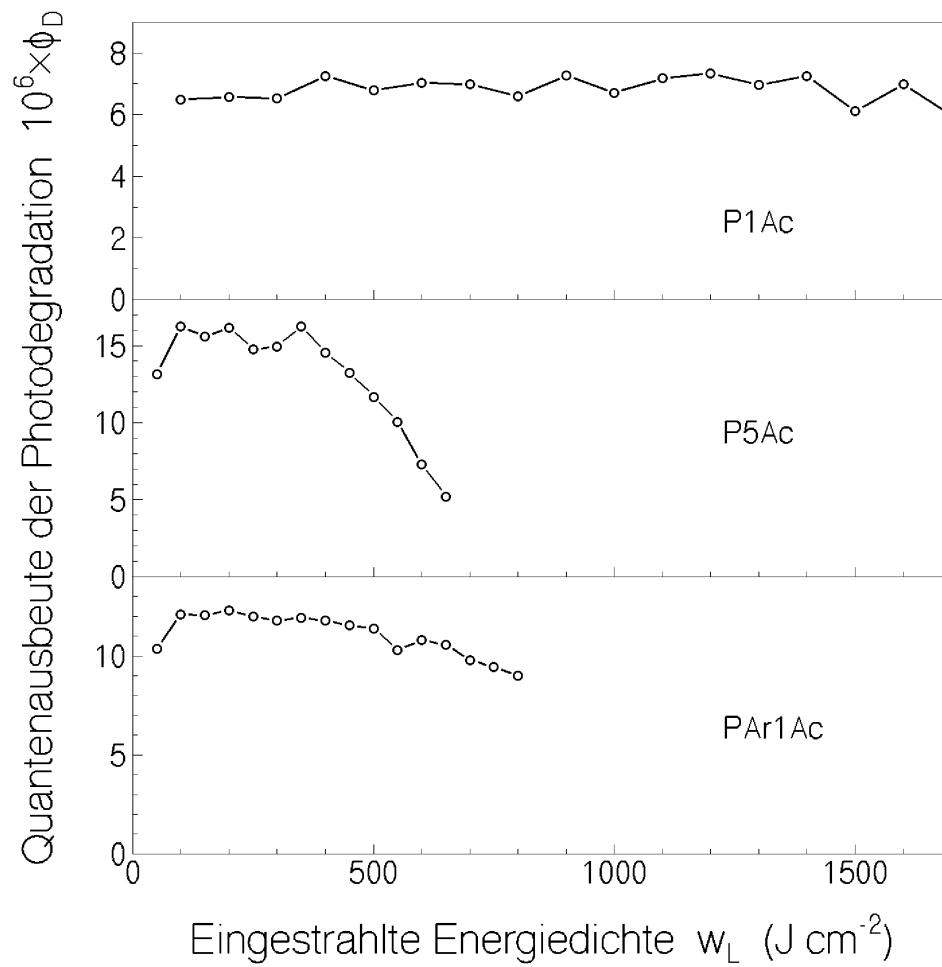


Abbildung 4.9: Quantenausbeute ϕ_D der Photodegradation der PM567-Farbstoffvarianten in mit Luft gesättigter Lösung in Abhängigkeit der eingestrahnten Energiedichte w_L .

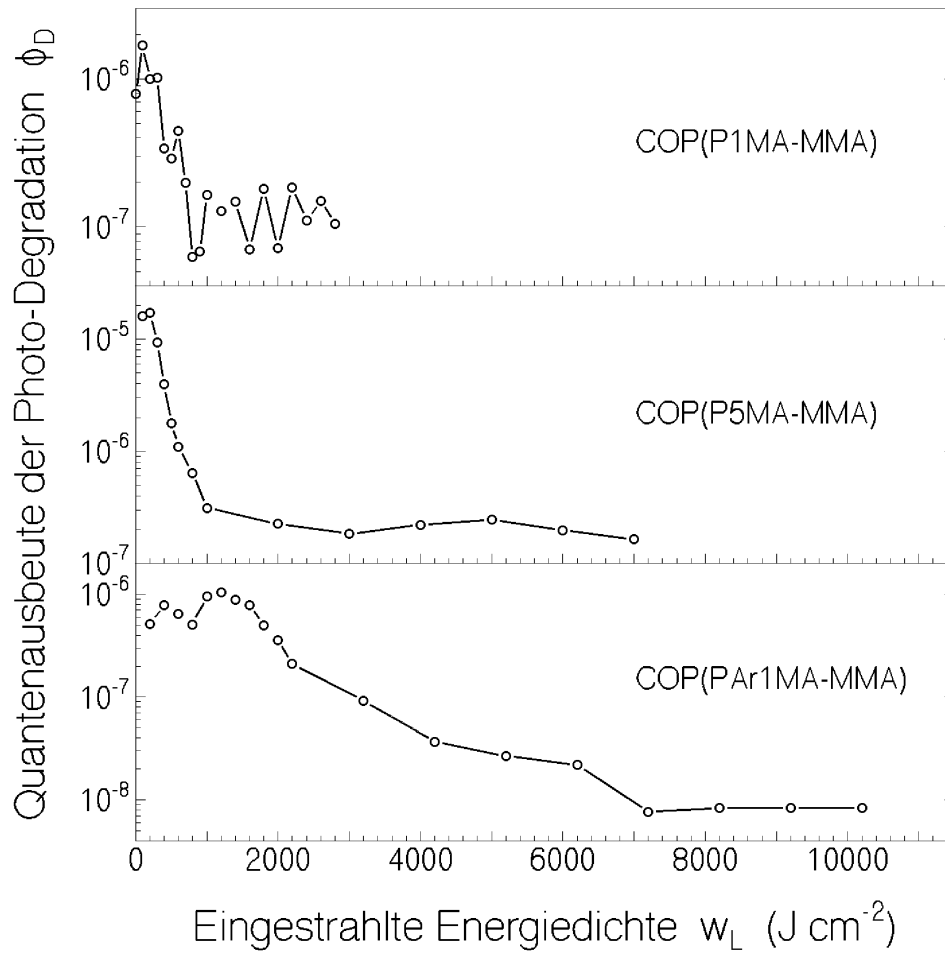


Abbildung 4.10: Quantenausbeute ϕ_D der Photodegradation der PM567-Copolymerproben, in Abhängigkeit der eingestrahltten Energiedichte w_L .

Parameter	P1Ac	P5Ac	PAr1Ac
$\phi_{D,ini}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$15,5 \cdot 10^{-6}$	$12 \cdot 10^{-6}$
$\phi_{D,fin}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$15,5 \cdot 10^{-6}$	$12 \cdot 10^{-6}$
Parameter	COP(P1MA-MMA)	COP(P5MA-MMA)	COP(PAr1MA-MMA)
$\phi_{D,ini}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$16 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-7}$
$\phi_{D,fin}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-9}$
f_{ini}	0.11	0.52	0.49

Tabelle 4.8: *Quantenausbeute der Photodegradation der PM567-Farbstoffvarianten.*

$\phi_{D,ini}$ ist die Quantenausbeute der Photodegradation zu Beginn einer Messung. $\phi_{D,fin}$ ist die Quantenausbeute der Photodegradation am Ende einer Messung, molarer Anteil f_{ini} der Chromophore mit hoher Quantenausbeute.

4.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der PM567 Farbstoffvarianten

In den Tabellen 4.9 und 4.10 sind die ermittelten Parameter der PM567 Farbstoffvarianten noch einmal Zusammengefasst.

Parameter	P1Ac	P5Ac	PAr1Ac
n_A	1.4114	1.4135	1.4135
n_F	1.4051	1.4066	1.4068
$\lambda_{a,max} [nm]$	541	519	524
$\sigma_{a,max} [cm^2]$	$2,64 \cdot 10^{-16}$	$3,14 \cdot 10^{-16}$	$2,81 \cdot 10^{-16}$
$\lambda_{F,max} [nm]$	556	529	534
$\tau_F [ns]$	7.0 ± 0.04	6.8 ± 0.3	5.7 ± 0.3
ϕ_F	0.81 ± 0.02	0.885 ± 0.02	0.77 ± 0.02
P_F	0.0059 ± 0.001	0.0067 ± 0.001	0.006 ± 0.001
$\tau_{rad} [ns]$	8.6 ± 0.5	7.7 ± 0.4	7.4 ± 0.4
$\sigma_{a,L} [cm^2] (527nm)$	$1,55 \cdot 10^{-16}$	$1,59 \cdot 10^{-16}$	$2,38 \cdot 10^{-16}$
$\tau_{or} [ns]$	0.075	0.077	0.058
$\lambda_{S_0,S_1} [nm]$	552	527	529
$\sigma_{ex,L} [cm^2]$	$8 \cdot 10^{-18}$	$5 \cdot 10^{-18}$	$1 \cdot 10^{-18}$
$w_{sat} [Jcm^{-2}]$	0.002495	0.002432	0.001652
$\phi_{D,ini}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$15,5 \cdot 10^{-6}$	$12 \cdot 10^{-6}$
$\phi_{D,fin}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$15,5 \cdot 10^{-6}$	$12 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 4.9: Spektroskopische Daten der P567-Farbstoffvarianten in Lösung

Parameter	COP(P1MA-MMA)	COP(P5MA-MMA)	COP(PAr1MA-MMA)
n_A	1.4944	1.4958	1.4956
n_F	1.4917	1.4933	1.14930
$\lambda_{a,max} [nm]$	548	521	526
$\sigma_{a,max} [cm^2]$	$2,44 \cdot 10^{-16}$	$2,67 \cdot 10^{-16}$	$2,34 \cdot 10^{-16}$
$\lambda_{F,max} [nm]$	556	530	535
$\tau_F [ns]$	7.0 ± 0.04	7.0 ± 0.3	6.6 ± 0.4
ϕ_F	0.92 ± 0.02	0.92 ± 0.02	0.90 ± 0.02
P_F	0.36 ± 0.01	0.34 ± 0.01	0.40 ± 0.01
$\tau_{rad} [ns]$	7.6 ± 0.5	7.6 ± 0.4	7.3 ± 0.5
$\sigma_{a,L} [cm^2] (527nm)$	$1,165 \cdot 10^{-16}$	$1,85 \cdot 10^{-16}$	$2,22 \cdot 10^{-16}$
$\tau_{or} [ns]$	15.4	12.4	21.9
$\lambda_{S_0,S_1} [nm]$	552	527	529
$\sigma_{ex,L} [cm^2]$	$8 \cdot 10^{-18}$	$1 \cdot 10^{-17}$	$5 \cdot 10^{-18}$
$w_{sat} [Jcm^{-2}]$	0.00332	0.00209	0.001742
$\phi_{D,ini}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$16 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-7}$
$\phi_{D,fin}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-9}$
f_{ini}	0.11	0.52	0.49

Tabelle 4.10: Spektroskopische Daten der P567 Farbstoffvarianten im Polymer

5 Experimentelle Ergebnisse der PM597 Farbstoffe

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse von PM597 in den verschiedenen Matrizen und in Ethylacetat präsentiert. Der erste Abschnitt zeigt die Dispersion des Brechungsindex der unterschiedlichen Matrizen. Anschließend werden die Spektren der Transmissions- und die daraus berechneten Absorptionswirkungsquerschnitte dargestellt. In Abschnitt 5.3 sind die Ergebnisse der Fluoreszenzmessungen zu finden. Hier wurde die Fluoreszenzquantenverteilung ermittelt und daraus die Fluoreszenzquantenausbeute bestimmt. In Tabelle 5.4 sind die Fluoreszenzlebensdauern aufgelistet. Der Polarisationsgrad wurde ermittelt und der Absorptionswirkungsquerschnitt der stimulierten Emission bestimmt. Abschnitt 5.4 zeigt die Ergebnisse der Degradationsmessungen. Für eine bessere Übersicht sind die wichtigen Ergebnisse jedes Abschnitts in Tabellen aufgelistet. Alle ermittelten Parameter von PM597 sind in Tabellen 5.8, 5.9 und 5.10 noch einmal zusammengefasst.

5.1 Brechungsindex

In Abbildung 5.1 sind die Spektren des Brechungsindex der Polymermatrixproben ohne Farbstoff dargestellt. Bei der Klasse COPH(MMA-TMSPMA) ist der Brechungsindex der Proben mit PM597 geplottet. Sie wurden durch Weißlichtbestrahlung mit einem Abbe-Refraktometer gemessen. Berechnet wurden die Kurven numerisch mit

Kurzname	Zusammensetzung	n_D	$n_F - n_C$
Ethylacetat		1.37216 ¹	0.00637
COP(MMA/TMSPMA)	7:3	1.4841	0.0098921
	5:5	1.4810	0.0092135
	4:6	1.4801	0.0089962
COPH(MMA/TMSPMA)	5:5	1.4807	0.010897
	4:6	1.4875	0.010759
	7:3	1.4865	0.010889
COP(HEMA/TMSPMA)	7:3	1.4952	0.0094252
	5:5	1.4957	0.0091335
	4:6	1.4900	0.0094026
TERP(MMA/HEMA/TMSPMA)	7:3:10	1.4800	0.0103895
	5:5:10	1.4883	0.0101848
	3:7:10	1.4840	0.0097843

Tabelle 5.1: *Brechungsindex n_D bei der Wellenlänge 589.3 nm und Dispersion der Matrizen für PM597*

der Formel 3.8. Für die verschiedenen Polymerzusammensetzungen sind die absoluten Brechungsindizes und die Dispersion des Brechungsindex fast gleich. Bei einer Wellenlänge von 530 nm liegen sie im Bereich von 1.48 bis 1.50.

¹siehe Ref. [Was30]

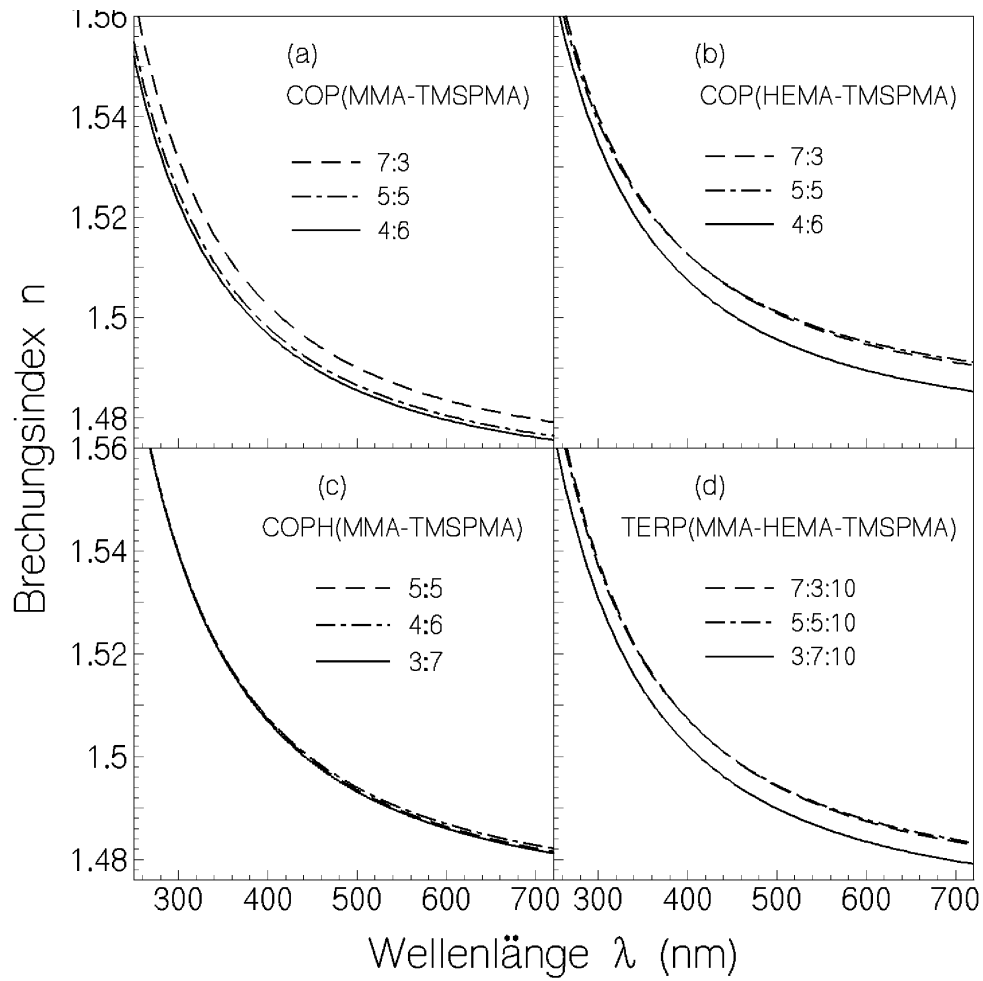


Abbildung 5.1: Brechungsindexspektren der Polymerproben.

- (a) Copolymer COP(MMA-TMSPMA), Ethylacetat in 1cm Zelle
(gepunktete Kurve)
- (b) Copolymer COP(HEMA-TMSPMA)
- (c) Copolymer COPH(MMA-TMSPMA)
- (d) Copolymer TERP(MMA-HEMA-TMSPMA)

5.2 Absorptionsverhalten

5.2.1 Transmission

In Abbildung 5.2 sind die Transmissionsspektren der Polymermatrizen aller Zusammensetzungen ohne Farbstoff dargestellt mit Ausnahme von COPH(MMA-TMSPMA). Alle Proben hatten einen Durchmesser von 1.1 cm und eine Länge von 1.1 cm . Sie wurden gegen Luft in einen Zweistrahlspektrometer gemessen. Bei der Berechnung der Spektren wurde auch die Reflexion an den Oberflächen berücksichtigt. Die Transmissionskurve von Ethylacetat in einer 1 cm Zelle, gemessen gegen eine Zelle von 1 cm mit Wasser, ist in Abbildung 5.2a eingefügt. Die Transmission der Polymere verringert sich bereits bei einer Wellenlängen zwischen 600 nm bis 700 nm . Der transparente Bereich endet bei ungefähr 300 nm . Bei kürzeren Wellenlängen wird die Transmission kleiner als 5% . Bei Ethylacetat verringert sich die Transmission bei ca. 250 nm . In das Diagramm jeder Polymerklasse wurde das Transmissionsspektrum einer dotierten Probe mit einer Länge von 1 cm eingefügt.

5.2.2 Absorptionswirkungsquerschnitt

Der relative Absorptionswirkungsquerschnitt wurde aus den Transmissionsspektren berechnet. Das Spektrum wurde normiert, indem das Integral über den Absorptionswirkungsquerschnitt des S_0 - S_1 -Überganges gleich dem Integral über den gleichen Übergang von PM597 in Ethylacetat gesetzt wurde. Die Spektren sind in Abbildung 5.3 geplottet. Der Absorptionswirkungsquerschnitt von PM597 in Ethylacetat wurde in Abbildung 5.2a eingefügt. Der Maximalwert der Spektren liegt bei allen Proben bei $524 \pm 1\text{ nm}$. Die Halbwertsbreite des $S_0 - S_1$ Absorptionsbandes ist mit $\Delta\tilde{\nu}_a = 1150\text{ cm}^{-1}$ in Ethylacetat etwas geringer als in den Polymerproben, wo $\Delta\tilde{\nu}_a = 1300\text{ cm}^{-1}$ beträgt. Das Absorptionsminimum zwischen dem S_0 - S_2 Absorptionsband und dem S_0 - S_1 Absorptionsband ist in Ethylacetat besser aufgelöst als in den Polymerproben. Unter

350 nm konnten die Spektren der Polymerproben aufgrund der Absorption der Polymersubstrate nicht bestimmt werden.

	COP(MMA-TMSPMA)			COPH(MMA-TMSPMA)		
Parameter	7:3	5:5	4:6	5:5	4:6	3:7
$\lambda_{a,p}$ [nm]	525	525	525	524.5	524.5	524.5
$\Delta\tilde{\nu}_a$ [cm ⁻¹]	1310	1290	1290	1244	1244	1244
	COP(HEMA-TMSPMA)			TERP(MMA-HEMA-TMSPMA)		
Parameter	7:3	5:5	4:6	7:3:10	5:5:10	3:7:10
$\lambda_{a,p}$ [nm]	524.5	524.5	524.5	524.5	524.5	524.5
$\Delta\tilde{\nu}_a$ [cm ⁻¹]	1321	1277	1318	1288	1288	1288

Tabelle 5.2: *Wellenlänge der Peaks von σ_a und Halbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu}_a$ von PM597 in den verschiedenen Festkörpermatrizen und Ethylacetat*

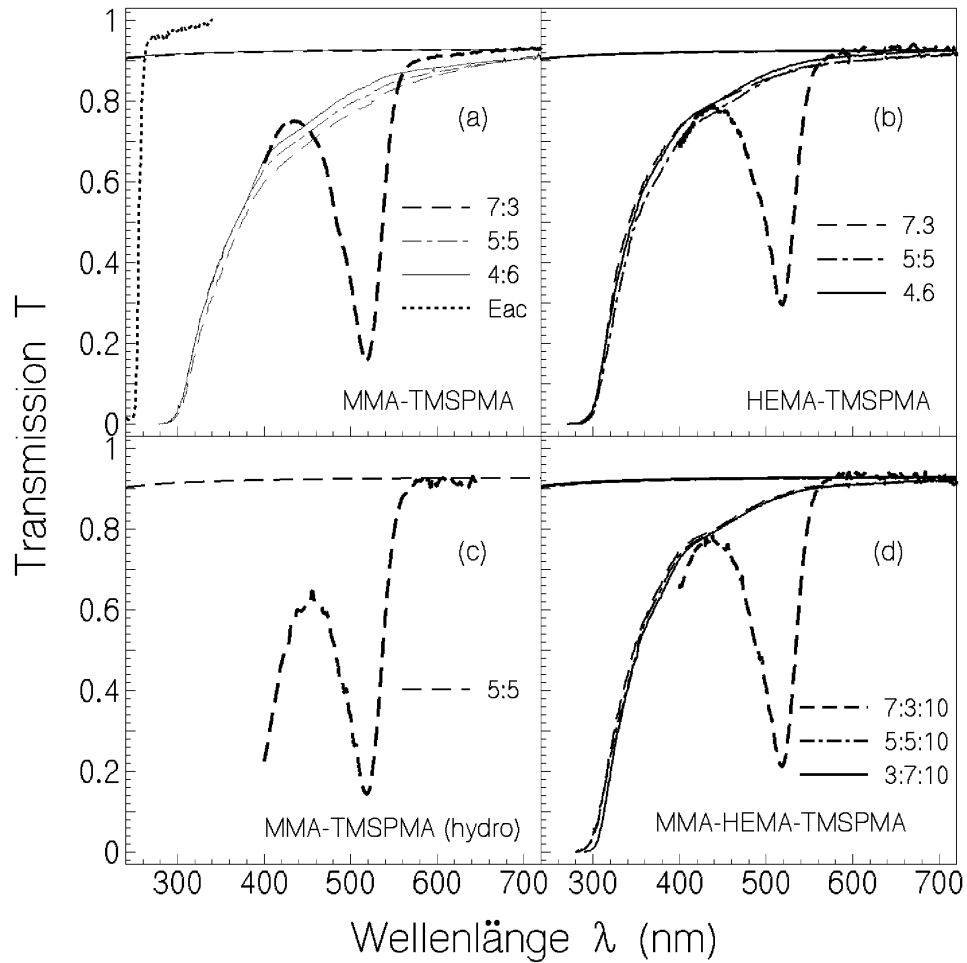


Abbildung 5.2: Transmissionsspektren der Polymersubstrate und der mit PM597 dotierten Polymere. Probendicke 11 mm. Die PM597 Konzentration der dotierten Polymere ist in den Tabellen 5.8 und 5.9 die von Ethylacetat in Tabelle 5.10 aufgelistet.

(a) Copolymer COP(MMA-TMSPMA), Ethylacetat in 1 cm (gepunktete Kurve)

(b) Copolymer COP(HEMA-TMSPMA)

(c) Copolymer CPH(MMA-TMSPMA)

(d) Copolymer TERP(MMA-HEMA-TMSPMA)

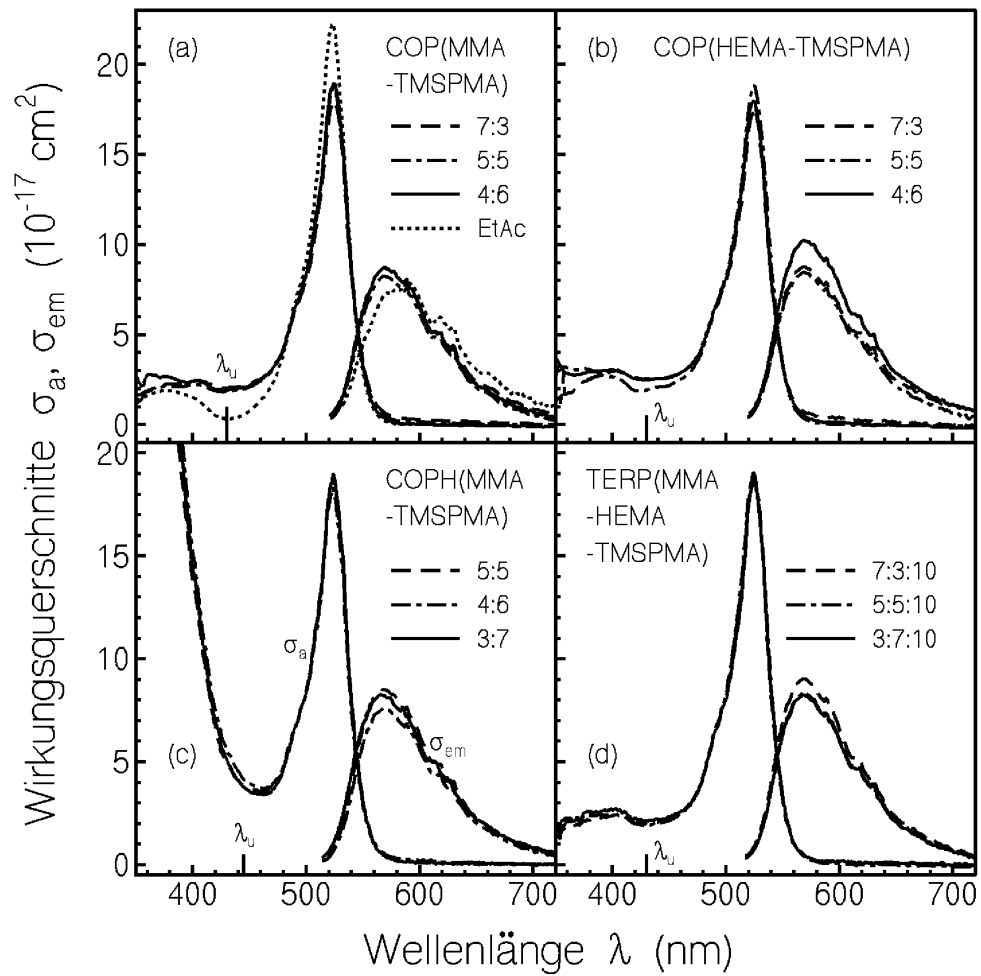


Abbildung 5.3: Wirkungsquerschnitte der mit PM597 dotierten Polymere.

- (a) Copolymere COP(MMA-TMSPMA), Ethylacetat
- (b) Copolymere COP(HEMA-TMSPMA)
- (c) Copolymere COPH(MMA-TMSPMA)
- (d) Copolymere TERP(MMA-HEMA-TMSPMA)

5.3 Fluoreszenzverhalten

5.3.1 Fluoreszenzquantenausbeute

Die Fluoreszenzquantenverteilung $E_F(\lambda)$ ist in Abbildung 5.4 zu finden. Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F der Proben wurden durch die Formel 3.14 berechnet und sind Tabelle 5.3 aufgelistet. Die Fluoreszenzquantenausbeute von PM597 in Ethylacetat ist $\Phi_F = 0.43$. In den Polymermatrizen liegt die Fluoreszenzquantenausbeute zwischen 60% und 70%. Die nichtstrahlenden Verluste konnten durch die Verwendung der Polymermatrizen reduziert werden. Bei den strahlungslosen Verlusten handelt es sich wahrscheinlich um die *interne Konversion* (siehe Abschnitt 3.2).

	COP(MMA-TMSPMA)			COPH(MMA-TMSPMA)		
Parameter	7:3	5:5	4:6	5:5	4:6	3:7
ϕ_F	0.683	0.601	0.66	0.718	0.632	0.719
	COP(HEMA-TMSPMA)			TERP(MMA-HEMA-TMSPMA)		
Parameter	7:3	5:5	4:6	7:3:10	5:5:10	3:7:10
ϕ_F	0.637	0.597	0.593	0.684	0.626	0.639

Tabelle 5.3: *Fluoreszenzquantenausbeuten von PM597 in den unterschiedlichen Polymermatrizen*

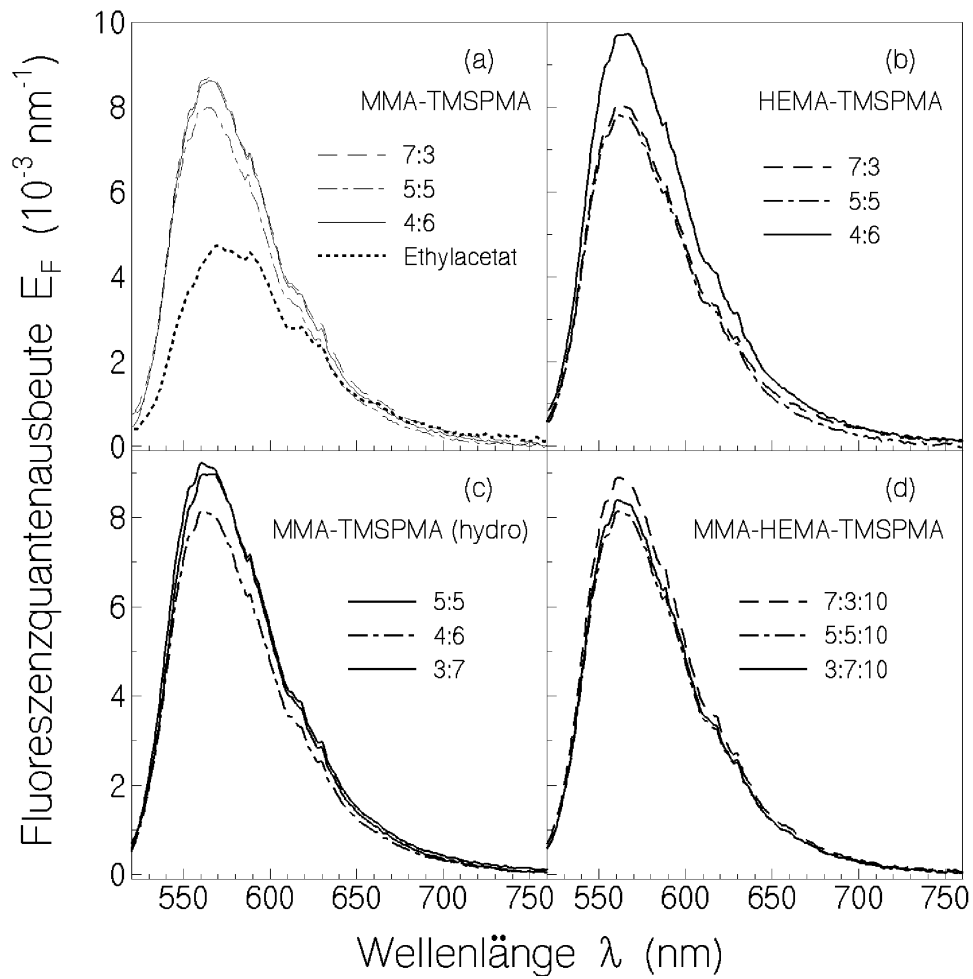


Abbildung 5.4: Fluoreszenzquantenverteilung der mit PM597 dotierten Polymerproben. Probendicke: 1 mm. Die PM597 Konzentration der dotierten Polymere ist in den Tabellen 5.8 und 5.9 die von Ethylacetat in Tabelle 5.10 aufgelistet.

- (a) Copolymere COP(MMA-TMSPMA), Ethylacetat
- (b) Copolymere COP(HEMA-TMSPMA)
- (c) Copolymere CPH(MMA-TMSPMA)
- (d) Copolymere TERP(MMA-HEMA-TMSPMA)

5.3.2 Fluoreszenzlebensdauer

Die Fluoreszenzlebensdauern wurden wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben mit einem Titan-Saphir-Laser angeregt. Das Signal wurde wie die Messungen von PM567 durch eine monoexponentielle Funktion gefittet. Die Lebensdauern liegen zwischen 5.6 ns und 6.8 ns . In Tabelle 5.4 sind sowohl die Fluoreszenzlebensdauern als auch die aus Fluoreszenzlebensdauer und Fluoreszenzquantenausbeute berechneten strahlenden Lebensdauern τ_{rad} aufgelistet.

	COP(MMA-TMSPMA)			COPH(MMA-TMSPMA)		
Parameter	7:3	5:5	4:6	5:5	4:6	3:7
τ_F [ns]	6.6 ± 0.1	6.1 ± 0.1	6.2 ± 0.1	6.7 ± 0.1	6.6 ± 0.1	6.78 ± 0.1
ϕ_F	0.683 ± 0.02	0.601 ± 0.02	0.66 ± 0.02	0.718 ± 0.02	0.632 ± 0.02	0.719 ± 0.02
τ_{rad} [ns]	≈ 9.2	≈ 10.1	≈ 9.4	≈ 9.3	≈ 10.5	≈ 9.4
	COP(HEMA-TMSPMA)			TERP(MMA-HEMA-TMSPMA)		
Parameter	7:3	5:5	4:6	7:3:10	5:5:10	3:7:10
τ_F [ns]	5.6 ± 0.1	6.2 ± 0.1	5.9 ± 0.1	6.1 ± 0.1	6.0 ± 0.1	6.3 ± 0.1
ϕ_F	0.637 ± 0.02	0.597 ± 0.02	0.593 ± 0.02	0.684 ± 0.02	0.626 ± 0.02	0.639 ± 0.02
τ_{rad} [ns]	≈ 8.8	≈ 9.4	≈ 7.7	≈ 8.9	≈ 9.6	≈ 9.9

Tabelle 5.4: *Fluoreszenzlebensdauer und strahlende Lebensdauer von PM597 in den unterschiedlichen Polymermatrizen*

5.3.3 Fluoreszenzpolarisation

In Ethylacetat ist der Polarisationsgrad sehr klein, da die Moleküle sich innerhalb der Fluoreszenzlebensdauer reorientieren. Die Reorientierungszeit der Moleküle τ_{or} kann annähernd durch die Stokes-Einstein Relation berechnet werden (siehe Formel 3.19). Nimmt man als dynamische Viskosität $\eta = 4,55 \cdot 10^{-4}\text{ Pa s}$, als molare Masse $M_m = 374.32\text{ g mol}^{-1}$, als Dichte $\rho = 1\text{ cm}^{-3}$ und als Temperatur $\theta = 293\text{ K}$, so erhält

man $\tau_{or} = 140 \text{ ps}$ für PM597 in Ethylacetat. Berechnet man mit diesem Wert der Reorientierungszeit den Polarisationsgrad P_F durch die Perrin-Formel (siehe 3.18), so erhält man einen Polarisationsgrad $P_F = 0.017$. Dieser Wert stimmt mit dem experimentell bestimmten Wert $P_F = 0.02 \pm 0.01$ für PM597 in Ethylacetat gut überein. Für die Polymerproben wurde ein Polarisationsgrad von $P_F \approx 0.28$ gemessen. Mit Formel 3.18 erhält man als Reorientierungszeit des Übergangsdipolmoments zwischen dem Absorptions- und Emissionsprozess $\tau_{or} \approx 6.6 \text{ ns}$. Die experimentell bestimmten Werte für P_F und die daraus resultierenden Reorientierungszeiten der Festkörperproben sind in Tabelle 5.5 aufgelistet.

	COP(MMA-TMSPMA)			COPH(MMA-TMSPMA)		
Parameter	7:3	5:5	4:6	5:5	4:6	3:7
P_F	0.29 ± 0.01	0.29 ± 0.01	0.28 ± 0.01	0.29 ± 0.01	0.27 ± 0.01	0.24 ± 0.01
τ_F [ns]	6.62 ± 0.1	6.08 ± 0.1	6.22 ± 0.1	6.65 ± 0.1	6.62 ± 0.1	6.78 ± 0.1
τ_{or} [ns]	≈ 7.62	≈ 7.00	≈ 6.60	≈ 7.65	≈ 6.48	≈ 5.22
	COP(HEMA-TMSPMA)			TERP(MMA-HEMA-TMSPMA)		
Parameter	7:3	5:5	4:6	7:3:10	5:5:10	3:7:10
P_F	0.29 ± 0.01	0.27 ± 0.01	0.28 ± 0.01	0.28 ± 0.01	0.29 ± 0.01	0.28 ± 0.01
τ_F [ns]	5.63 ± 0.1	6.17 ± 0.1	5.9 ± 0.1	6.06 ± 0.1	6.01 ± 0.1	6.3 ± 0.1
τ_{or} [ns]	≈ 6.48	≈ 6.04	≈ 6.26	≈ 6.43	≈ 6.92	≈ 6.68

Tabelle 5.5: *Polarisationsgrad, Fluoreszenzlebensdauer und Reorientierungszeit von PM597 in den unterschiedlichen Polymermatrizen*

5.3.4 Der Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission

Mit der Einsteinrelation (siehe Formel 3.30) wurde der Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission aus $\sigma_a(\lambda)$ und der Fluoreszenzquantenverteilung $E_F(\lambda)$ berechnet. Die

Spektren sind in Abbildung 5.3 zusammen mit dem Absorptionswirkungsquerschnitt zu finden. Die Wirkungsquerschnitte der stimulierten Emission sind mit der Halbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu}_{em} = 2700\text{ cm}^{-1}$ von PM597 in Ethylacetat und $\Delta\tilde{\nu}_{em} = 2400\text{ cm}^{-1}$ in mit PM597 dotierten Polymermatrizen breiter als die korrespondierenden S_0 - S_1 Absorptionswirkungsquerschnitte. Deshalb sind die Maximalwerte von $\sigma_{em}(\lambda)$ niedriger als die Maximalwerte der Spektren der Absorptionswirkungsquerschnitte.

Die Stokesverschiebung $\delta\tilde{\nu}_{St}$ zwischen dem S_0 - S_1 Absorptions- und dem Emissionsmaximum ist bei den Polymeren kleiner als bei Ethylacetat. Folglich ist die Rotverschiebung der Spektren bei den dotierten Polymeren geringer als bei PM597 in Ethylacetat. Die Struktur der Schwingungsniveaus ist bei allen Proben nicht aufgelöst, was auf eine inhomogene Verbreiterung der Emissionsspektren hindeutet. Die Halbwertsbreiten und die Stokesverschiebung sind in Tabelle 5.6 aufgelistet.

	COP(MMA-TMSPMA)			COPH(MMA-TMSPMA)		
Parameter	7:3	5:5	4:6	5:5	4:6	3:7
$\lambda_{em,p}$ [nm]	569	569	569	569	569	569
$\Delta\tilde{\nu}_{em}$ [cm^{-1}]	2456	2428	2428	2475	2313	2551
$\delta\tilde{\nu}_{St}$ [cm^{-1}]	1473	1473	1473	1491	1491	1491
	COP(HEMA-TMSPMA)			TERP(MMA-HEMA-TMSPMA)		
Parameter	7:3	5:5	4:6	7:3:10	5:5:10	3:7:10
$\lambda_{em,p}$ [nm]	569	569	569	569	569	569
$\Delta\tilde{\nu}_{em}$ [cm^{-1}]	2484	2437	2451	2409	2423	2423
$\delta\tilde{\nu}_{St}$ [cm^{-1}]	1491	1491	1491	1491	1491	1491

Tabelle 5.6: *Maximum, Halbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu}_{em}$ und Stokes-Shift $\delta\tilde{\nu}_{St}$ der stimulierten Emission von PM597 in den unterschiedlichen Polymermatrizen*

5.4 Photostabilität

Die Photostabilität der Polymerproben wurde durch Bestrahlung bei einer Wellenlänge von $\lambda_{exc} = 514\text{ nm}$ mit einer Intensität von $I_{exc} = 0.8\text{ W cm}^{-2}$ durchgeführt. Die Transmission wurde bei einer Wellenlänge $\lambda_p = 525\text{ nm}$ gemessen. In Abbildung 5.5 ist die Transmission bei der Wellenlänge λ_p gegen die akkumulierte eingestrahlte Energiedichte w_0 aufgetragen. Außerdem wurde die Degradation von PM597 sowohl in mit Sauerstoff gesättigtem Ethylacetat als auch in sauerstofffreiem Ethylacetat untersucht. Um den Sauerstoff zu verdrängen wurde das Lösungsmittel zwei Stunden unter Stickstoffatmosphäre mit Argongas durchgespült. Der Farbstoff in sauerstoffgesättigtem Ethylacetat wurde mit der Intensität $I_{exc} = 0.21\text{ W cm}^{-2}$ und in sauerstofffreiem Ethylacetat mit der Intensität $I_{exc} = 0.36\text{ W cm}^{-2}$ bei einer Wellenlänge $\lambda_{exc} = 514\text{ nm}$ bestrahlt. Dabei wurde die Transmission bei der gleichen Wellenlänge wie die Anregungswellenlänge gemessen. Die Messkurven der Farbstofflösungen sind in Abbildung 5.5a zu finden.

Für den Anstieg der Transmission ist die Photodegradation des Farbstoffes PM597 verantwortlich. Eine Aufzeichnung der Transmissionsspektren zu verschiedenen Zeiten hat gezeigt, dass sich die Absorption homogen über den gemessenen Wellenlängenbereich bei Wellenlängen $\lambda > 440\text{ nm}$ verringert. Bei kürzeren Wellenlängen gibt es Abweichungen wegen der Absorption der Photoprodukte. Desweiteren wurde das Fluoreszenzspektrum zu unterschiedlichen Bestrahlungszeiten gemessen. Es hat sich gezeigt, dass sich die Fluoreszenz in gleicher Weise verringert wie die Absorption. Die Form der Spektren änderte sich dabei nicht. Aus den Transmissionskurven wurde der Molenbruch x_{nd} der intakten PM597 Moleküle berechnet durch:

$$x_{nd} = \frac{-\log[T_p(w_0)]}{-\log[T_p(0)]} \quad (5.1)$$

x_{nd} ist in Abbildung 5.6 gegen die eingestrahlte akkumulierte Energiedichte aufgetragen.

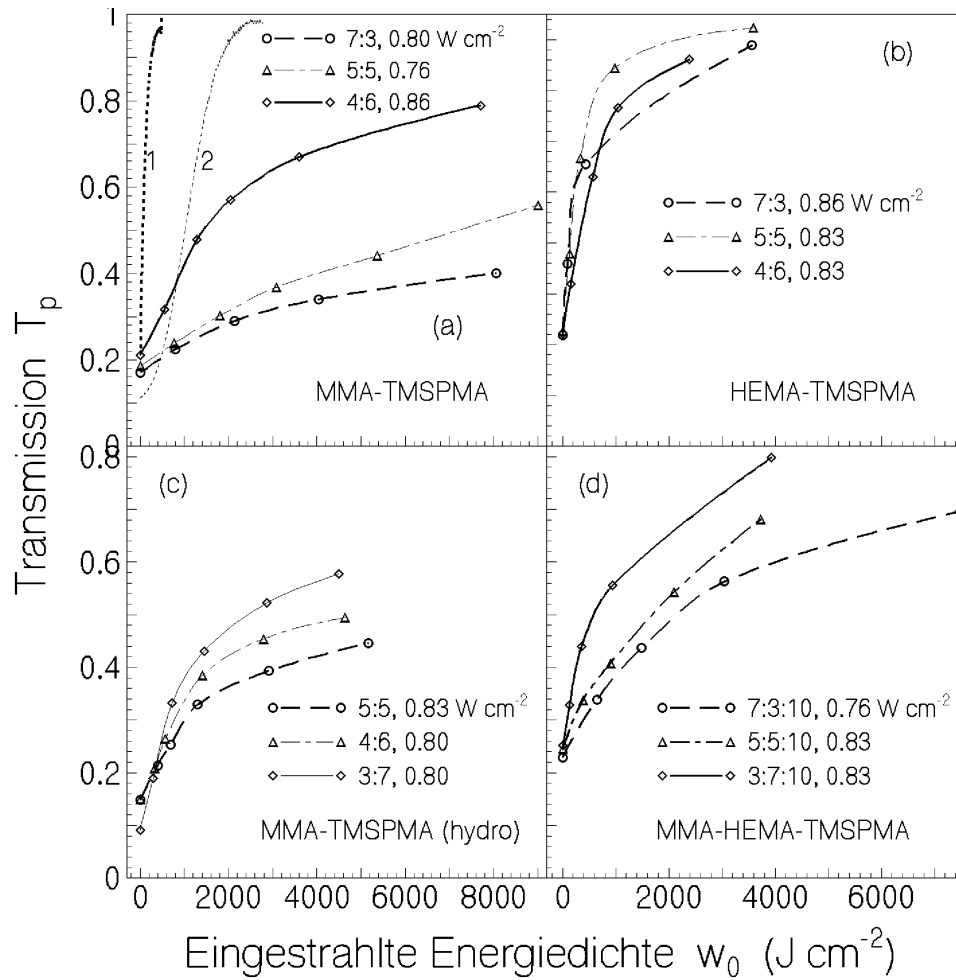


Abbildung 5.5: Photodegradation von PM597. Transmission bei der Wellenlänge $\lambda_p = 525 \text{ nm}$ am S_0 - S_1 Absorptionsmaximum aufgetragen gegen die Energiedichte w_0 des Anregungslichtes bei der Wellenlänge $\lambda_{exc} = 514 \text{ nm}$. Die Anregungsintensitäten sind in der Abbildung zu finden. Für PM597 in Ethylacetat ist die Transmission bei $\lambda_{exc} = 514 \text{ nm}$. Die Anregungsintensitäten sind $I_{exc} = 0.21 \text{ W cm}^{-2}$ für die Sauerstoff gesättigte und $I_{exc} = 0.36 \text{ W cm}^{-2}$ für eine sauerstofffreie Lösung.

(a) Copolymere COP(MMA-TMSPMA), Ethylacetat

(b) Copolymere COP(HEMA-TMSPMA)

(c) Copolymere CPH(MMA-TMSPMA)

(d) Copolymere TERP(MMA-HEMA-TMSPMA)

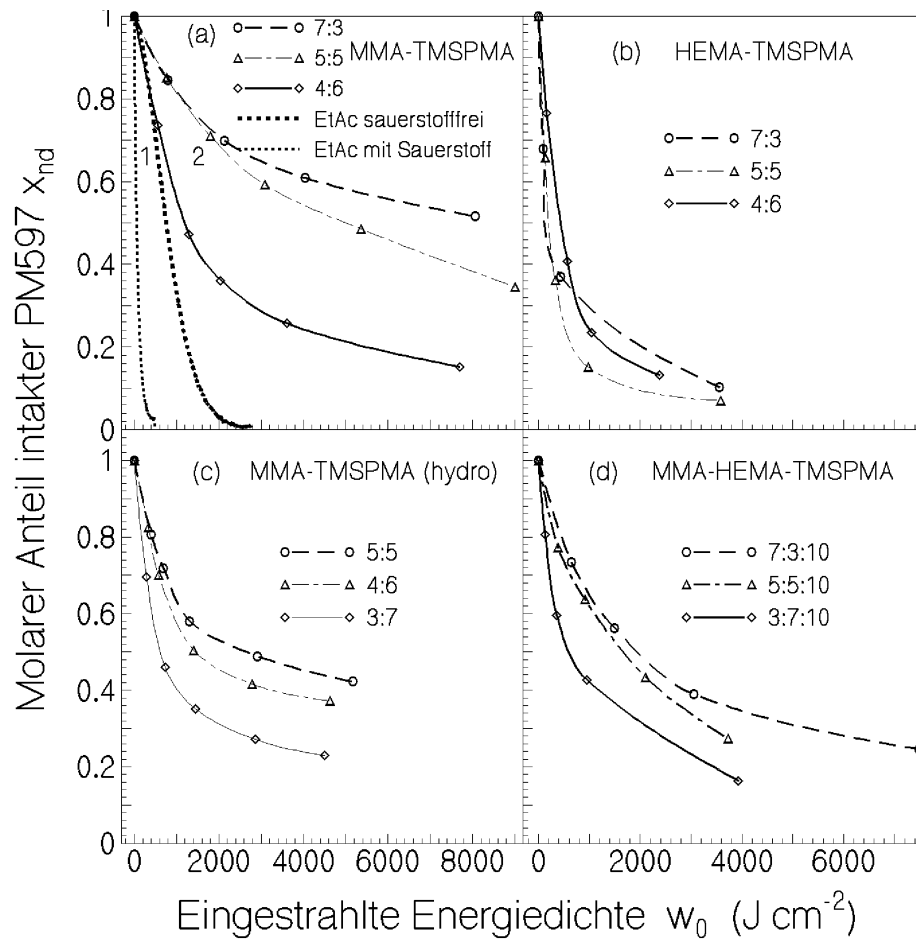


Abbildung 5.6: Molarer Anteil der intakten PM597 Moleküle in Abhängigkeit der eingestrahltten Energiedichte w_0 .

(a) Copolymere COP(MMA-TMSPMA), Ethylacetat

(b) Copolymere COP(HEMA-TMSPMA)

(c) Copolymere COP(MMA-TMSPMA)

(d) Copolymere TERP(MMA-HEMA-TMSPMA)

Die Degradationsquantenausbeute ϕ_D wurde durch die Formel 3.42 bestimmt. Die Kurven sind in Abbildung 5.7 eingetragen. ϕ_D hängt sowohl von der akkumulierten Energiedichte ab, mit der die Probe bestrahlt worden ist, als auch vom Polymer oder dem Lösungsmittel, in dem sich PM597 befindet. Bei den Polymeren ist die Quantenausbeute der Photodegradation am größten, wenn die Probe noch nicht bestrahlt wurde. Während der Bestrahlung nimmt ϕ_D ab und konvergiert dann gegen einen festen Wert. Für die anfänglich hohe Photodegradationsquantenausbeute im Polymer ist wahrscheinlich gelöster Sauerstoff verantwortlich. Beim Farbstoff in mit Sauerstoff gesättigtem Ethylacetat ist die Quantenausbeute höher als in Ethylacetat ohne Sauerstoff. Auch hier führt der Sauerstoff zu einer schnellen oxidativen Degradation. Die Photodegradationsquantenausbeuten zu Beginn und am Ende einer Messung sind in Tabelle 5.7 aufgelistet.

	COP(MMA-TMSPMA)			COPH(MMA-TMSPMA)		
Parameter	7:3	5:5	4:6	5:5	4:6	3:7
$\phi_{D,0}$	$9 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$
$\phi_{D,\text{inf}}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$

	COP(HEMA-TMSPMA)			TERP(MMA-HEMA-TMSPMA)		
Parameter	7:3	5:5	4:6	7:3:10	5:5:10	3:7:10
$\phi_{D,0}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
$\phi_{D,\text{inf}}$	$7,2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$7,8 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 5.7: *Photodegradationsquantenausbeuten von PM597 in den unterschiedlichen Polymermatrizen zu Beginn einer Messung ($\phi_{D,0}$) und am Ende einer Messung ($\phi_{D,\text{inf}}$)*

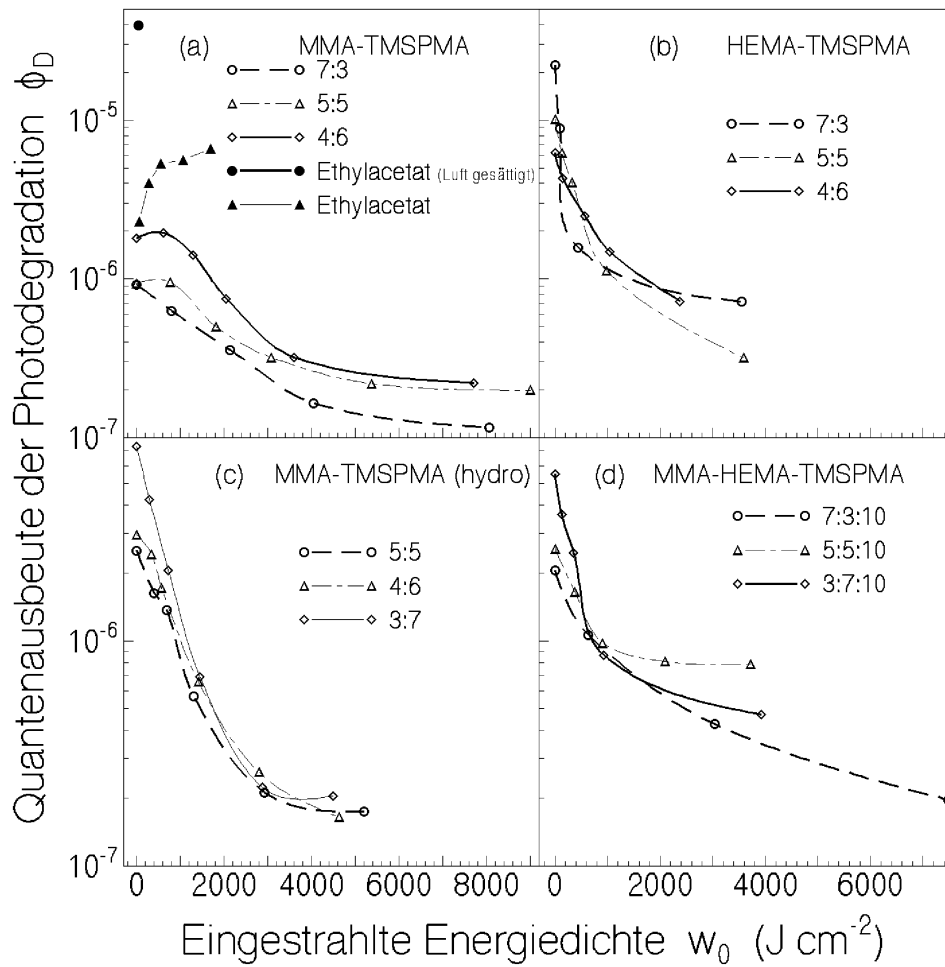


Abbildung 5.7: Quantenausbeute ϕ_D der Photodegradation von PM597 in der Polymermatrix und von PM597 in Ethylacetat in Abhängigkeit der eingestrahnten Energiedichte w_0 . Die Graphen sind aus den Ergebnissen in Abbildung 5.5 berechnet worden.

- (a) Copolymere COP(MMA-TMSPMA), Ethylacetat
- (b) Copolymere COP(HEMA-TMSPMA)
- (c) Copolymere COP(MMA-TMSPMA)
- (d) Copolymere TERP(MMA-HEMA-TMSPMA)

5.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

In den Tabellen 5.8 und 5.9 sind die Daten von PM597 in den Festkörperproben und in Tabelle 5.10 die Daten von PM597 in Ethylacetat noch einmal zusammengefasst.

	COP(MMA-TMSPMA)			COPH(MMA-TMSPMA)		
Parameter	7:3	5:5	4:6	5:5	4:6	3:7
n_D	1.4841	1.4810	1.4801	1.4870	1.4875	1.4865
$n_F - n_C$	0.0098921	0.0092135	0.0089962	0.010897	0.010759	0.0094252
$C [mol dm^{-3}]$	$1,53 \cdot 10^{-5}$	$1,33 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$1,94 \cdot 10^{-5}$	$2,04 \cdot 10^{-5}$	$2,27 \cdot 10^{-5}$
ϕ_F	0.683	0.601	0.66	0.718	0.632	0.719
P_F	0.29 ± 0.01	0.29 ± 0.01	0.28 ± 0.01	0.29 ± 0.01	0.27 ± 0.01	0.24 ± 0.01
$\tau_F [ns]$	6.62 ± 0.1	6.08 ± 0.1	6.22 ± 0.1	6.65 ± 0.1	6.62 ± 0.1	6.78 ± 0.1
$\tau_{rad} [ns]$	≈ 9.2	≈ 10.1	≈ 9.4	≈ 9.3	≈ 10.5	≈ 9.4
$\tau_{or} [ns]$	≈ 7.62	≈ 7.00	≈ 6.60	≈ 7.65	≈ 6.48	≈ 5.22
$\lambda_{a,p} [nm]$	525	525	525	524.5	524.5	524.5
$\Delta\nu_a [cm^{-1}]$	1310	1290	1290	1244	1244	1244
$\lambda_{em,p} [nm]$	569	569	569	569	569	569
$\Delta\tilde{\nu}_{em} [cm^{-1}]$	2456	2428	2428	2475	2313	2551
$\delta\tilde{\nu}_{St} [cm^{-1}]$	1473	1473	1473	1491	1491	1491
$\phi_{D,0}$	$9 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$
$\phi_{D,inf}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 5.8: *Spektroskopische Daten von PM597*

	COP(HEMA-TMSPMA)			TERP(MMA-HEMA-TMSPMA)		
Parameter	7:3	5:5	4:6	7:3:10	5:5:10	3:7:10
n_D	1.4952	1.4957	1.4900	1.4880	1.4883	1.484
$n_F - n_C$	0.0094252	0.0091335	0.0094026	0.0103892	0.0101848	0.0097843
$C [mol dm^{-3}]$	$1,06 \cdot 10^{-5}$	$9,34 \cdot 10^{-6}$	$9,64 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-5}$	$1,18 \cdot 10^{-5}$
ϕ_F	0.637	0.597	0.593	0.684	0.626	0.639
P_F	0.29 ± 0.01	0.27 ± 0.01	0.28 ± 0.01	0.28 ± 0.01	0.29 ± 0.01	0.28 ± 0.01
$\tau_F [ns]$	5.63 ± 0.1	6.17 ± 0.1	5.9 ± 0.1	6.06 ± 0.1	6.01 ± 0.1	6.3 ± 0.1
$\tau_{rad} [ns]$	≈ 8.8	≈ 9.4	≈ 7.7	≈ 8.9	≈ 9.6	≈ 9.9
$\tau_{or} [ns]$	≈ 6.48	≈ 6.04	≈ 6.26	≈ 6.43	≈ 6.92	≈ 6.68
$\lambda_{a,p} [nm]$	524.5	524.5	524.5	524.5	524.5	524.5
$\Delta\tilde{\nu}_a [cm^{-1}]$	1321	1277	1318	1288	1288	1288
$\lambda_{em,p} [nm]$	569	569	569	569	569	569
$\Delta\tilde{\nu}_{em} [cm^{-1}]$	2484	2437	2451	2409	2423	2423
$\delta\tilde{\nu}_{St} [cm^{-1}]$	1491	1491	1491	1491	1491	1491
$\phi_{D,0}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
$\phi_{D,inf}$	$7,2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$7,8 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 5.9: Spektroskopische Daten von PM597

Parameter		Parameter	
n_D	1.37216	$\lambda_{a,p} [nm]$	523
$n_F - n_C$	0.00639	$\Delta\tilde{\nu}_a [cm^{-1}]$	1146
$C [mol dm^{-3}]$	$9,2 \cdot 10^{-6}$	$\lambda_{em,p} [nm]$	582
ϕ_F	0.43	$\Delta\tilde{\nu}_{em} [cm^{-1}]$	2688
P_F	0.02 ± 0.005	$\delta\tilde{\nu}_{St} [cm^{-1}]$	1938
$\tau_F [ns]$	4.84	$\phi_{D,0}$	$4 \cdot 10^{-5}$
$\tau_{rad} [ns]$	≈ 11.3	$\phi_{D,inf}$	$4 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 5.10: Spektroskopische Daten von PM597 in Ethylacetat

6 Diskussion

In Abschnitt 6.1 werden zunächst die Ergebnisse der PM567 Farbstoffvarianten diskutiert. In Abschnitt 6.2 folgen die Ergebnisse von PM597 eingegangen.

6.1 Diskussion der Ergebnisse der PM567

Farbstoffvarianten

Die Polymermatrix hat nur einen geringen Einfluß auf die spektrale Lage der Absorptionswirkungsquerschnitte. Bis auf COP(P1MA-MMA), dessen Peak um 7 nm gegen den von P1Ac in Ethylacetat rotverschoben ist, betragen die Unterschiede 2 nm . Die Maxima der S_0-S_1 Absorption sind bei den Polymerproben etwas geringer als bei den Farbstofflösungen. Die Wirkungsquerschnittsspektren der stimulierten Emission weisen keine großen Unterschiede zwischen Polymerprobe und Farbstofflösung auf. Die Rotverschiebung von P1Ac und COP(P1MA-MMA) gegenüber den anderen Proben sind auf die kürzeren Seitenketten zurückzuführen [Cos03c]. Bei geringen Abständen, wie $n=1$, der Acetoxygruppe und der Methacryloyoxygruppe, nehmen diese Einfluss auf den ursprünglichen Chromophore. Bei langen Ketten wird der Einfluss geringer und die Spektren werden denen von PM567 ähnlicher. Man erkennt nur eine geringe Verkleinerung der Stokesverschiebung bei den Polymeren gegenüber den Lösungen. Die Fluoreszenzquantenausbeuten der Lösungen und der Polymerproben sind sehr hoch, wobei die der Polymerproben durchschnittlich etwa 11 % höher sind als die der

Farbstoffe in Lösung. Die Quantenausbeuten sind bei den copolymerisierten Proben leicht höher als bei vergleichbaren PM567 Farbstoffvarianten, die nur in Acrylpolymermatrizen gelöst sind [Ber01]. Dies könnte daran liegen, dass die Wärme bei den copolymerisierten Proben über die Polymerkette besser abgeleitet wird als bei den gelösten Farbstoffen [Ber01] und dadurch der Verlust durch innere Konversion abnimmt. Bei der Messung der sättigbaren Absorption hat sich herausgestellt, dass bei einer Wellenlänge von 527 nm , die Absorption des ersten angeregten Zustandes vernachlässigt werden kann. Sowohl die hohe Fluoreszenzquantenausbeute als auch die niedrige Absorption aus dem S_1 Zustand zeichnet die untersuchten Farbstoffe als gute Laserfarbstoffe aus [Pen88b]. Außerdem weist die hohe Fluoreszenzquantenausbeute auf eine geringe Triplettquantenausbeute hin, die für cw-Laserbetrieb oder dem Betrieb mit langen Pulsdauern (größer als die Triplettlebensdauer) notwendig ist [Dua90][Sch77]. Durch Degradationsmessungen an den untersuchten Proben konnte die Quantenausbeute der Photodegradation der Proben in Abhängigkeit der eingestrahnten Energiedichte ermittelt werden.

Die Modellfarbstoffe P1Ac, P5Ac und PAr1Ac in Ethylacetat haben Photodegradationsquantenausbeuten $\phi_{D,ini}$ im Bereich von $6,6 \cdot 10^{-6}$ (P1Ac) bis $1,5 \cdot 10^{-5}$ (P5Ac). Die Werte von $\phi_{D,ini}$ sind relativ klein. Aber im Vergleich zu Rhodamin 6G in Ethanol, dessen Quantenausbeute der Photodegradation $\phi_D = 3 \cdot 10^{-7}$ beträgt [Rei98], sind die Werte um etwa zwei Größenordnung höher. Die Hauptsache für die schnelle Degradation ist der gelöste Sauerstoff im Lösungsmittel Ethylacetat [Ahm99] [Rab96] [Ran78] [Rah97].

Der vorhandene Sauerstoff führt bei Lichteinstrahlung zur Photooxidation. So kann zum Beispiel Sauerstoff im angeregten Zustand mit dem Farbstoff im Grundzustand reagieren. Umgekehrt ist es möglich, dass der Farbstoff im ersten angeregten Zustand mit dem Sauerstoff im Grundzustand reagiert [Rab96]. Außerdem kann durch Energietransfer aus dem Triplett-Zustand des Farbstoffes zum Sauerstoff Singulett-Sauerstoff erzeugt werden, der ebenfalls zur Photodegradation beiträgt [Ahm99].

Die Photodegradationsquantenausbeuten $\phi_{D,ini}$ der Polymerproben COP(P1MA-MMA)

und COP(P5MA-MMA) zu Beginn der Messung sind geringer als die der korrespondierenden Modellfarbstoffe in Ethylacetat. Bei COP(P1MA-MMA) beträgt diese $\phi_{D,ini} = 1,4 \cdot 10^{-6}$ und bei COP(PAr1MA-MMA) $\phi_{D,ini} = 8 \cdot 10^{-7}$. Bei COP(P5MA-MMA) ist die anfängliche Quantenausbeute der Photodegradation ungefähr gleich der von P5Ac. Für die hohe Quantenausbeute zu Beginn der Messung ist bei den Polymeren der in der Probe vorhandene molekulare Sauerstoff verantwortlich. Die schnelle sauerstoffinduzierte Photodegradation ist zu Ende, wenn die unbeweglichen Sauerstoffmoleküle in der Umgebung der unbeweglichen Farbstoffmoleküle aufgebraucht sind. Befinden sich in den Polymerproben keine Sauerstoffmoleküle in der Umgebung der Farbstoffmoleküle, dann sind die PM567 Farbstoffvarianten bei Bestrahlung mit dem Laser sehr stabil. Die Quantenausbeuten $\phi_{D,fin}$ betragen dann bei COP(P1MA-MMA) $\phi_{D,fin} = 1,2 \cdot 10^{-7}$ und bei COP(P5MA-MMA) $\phi_{D,fin} = 2 \cdot 10^{-7}$. COP(PAr1MA-MMA) ist mit einer Photodegradationsquantenausbeute $\phi_{D,fin} = 9 \cdot 10^{-9}$ am stabilsten. Die Quantenausbeuten der untersuchten Copolymerproben nach Verbrauch des dort vorhandenen Sauerstoffs sind die bisher niedrigsten an PM567 Farbstoffvarianten gemessenen Werte. Zum Vergleich waren die Photodegradationsquantenausbeuten $\phi_{D,fin}$ bei den Farbstoffen P1Ac, P5Ac und P10Ac in Matrizen aus Acryl-Copolymeren, die in Artikel [Ber01] charakterisiert wurden, im Bereich von $3 \cdot 10^{-6}$ bis $6 \cdot 10^{-6}$. Allerdings sind die Quantenausbeuten der Photodegradation von Rhodamin 6G in 2-Hydroxyethyl Methacrylat/Methylmethacrylat geringer als die der untersuchten Polymerproben. Hier wurde eine anfängliche Photodegradationsquantenausbeute von $1,2 \cdot 10^{-7}$ gemessen [Hol00]. Die Quantenausbeute nach dem Verbrauch der Sauerstoffmoleküle wurde nicht gemessen.

In dem Artikel [Ama03] wurden Photodegradationsuntersuchungen an PM567 Farbstoffvarianten in Lösung und in Polymermatrizen bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 310 nm veröffentlicht. Es handelte sich dabei um P567 und PnAc(n=1, 3, 5, 10, 15) in Ethanol und in festem PMMA. Außerdem wurden auch die Polymere COP(PnMA-MMA)(n=1, 3, 5, 10, 15) untersucht. Man erkennt, dass die Photodegradationsquantenausbeuten bei 310 nm Bestrahlung deutlich höher sind als bei 514 nm ,

was auf eine geringere Photostabilität der Proben bei der kurzwelligeren Anregung hinweist. Die Photostabilität der Farbstoffe P1Ac und P5Ac in Ethanol war geringer als die Photostabilität der gleichen Farbstoffe, die kovalent an eine PMMA Matrix gebunden waren. Die mit MMA copolymerisierten Farbstoffe P1MA und P5MA hatten eine um den Faktor 2 geringere Photodegradationsquantenausbeute als die kovalent an PMMA gebundenen Farbstoffmoleküle P1Ac und P5Ac und waren somit stabiler [Ama03].

6.2 Diskussion der Ergebnisse von PM597

Der Wirkungsquerschnitt der S_0 - S_1 Absorption der PM597 Farbstoffmoleküle in den Silizium enthaltenden Polymeren zeigt nahezu keinen Unterschied zu den Spektren des Farbstoffes in Ethylacetat. An den Wellenlängen der Absorptionsmaxima und an den Halbwertsbreiten erkennt man, dass die Spektren der Polymerproben nur um etwa 1 nm verschoben sind und dass im Vergleich zum PM597 in Ethylacetat eine geringe spektrale Verbreiterung stattgefunden hat .

Wie man an der Stokesverschiebung erkennt, sind die Fluoreszenzspektren der Polymerproben um 10 nm weniger rotverschoben als die Fluoreszenzspektren der Farbstofflösung. Sowohl die Fluoreszenzspektren der flüssigen Probe als auch die der festen Polymerprobe sind breiter als die Absorptionsspektren. Dies führt zu einem geringeren Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission im Vergleich zu den dazugehörigen S_0 - S_1 Absorptionswirkungsquerschnitten, da die Flächen wegen der Äquivalenz von Absorption und Emission gleich sein müssen (Einsteinrelationen).

Die Fluoreszenzquantenausbeuten im Festkörper sind mit 60 % bis 70 % höher als die in Ethylacetat, dessen Quantenausbeute 43 % beträgt. In Artikel [Pri04] wurden die Untersuchungen an PM597 in einer Reihe von organischen Lösungsmitteln veröffentlicht. Die gemessenen Quantenausbeuten bei Raumtemperatur lagen im Bereich von 35 % (Dimethylformamid) bis 49 % (2,2,2-Trifluorethanol). Durch die Polymermatrizen wird wahrscheinlich die Rate der internen Konversion, welche die Quantenausbeute

bei den Farbstofflösungen verringert, reduziert.

Bei den Polarisationsgraden der Polymerproben erwartet man den Wert $P_F = 0.5$, da die Farbstoffmoleküle fest in die Matrix eingebaut sind und das Übergangsdipolmoment der S_0 - S_1 Absorption gleich dem Übergangsdipolmoment der Emission sein sollte. Die gemessenen Werte lagen allerdings im Bereich von $P_F = 0.24$ bis $P_F = 0.29$. Deshalb wird angenommen, dass eine Ladungsumverteilung im angeregten Zustand relativ zum Grundzustand und damit eine Änderung des Übergangsdipols der Emission relativ zu dem der Absorption stattfindet [Pri04]. Eine Reorientierung des Übergangsdipols im angeregten Zustand eines Moleküls durch einen Energietransfer zu einem benachbarten Molekül wurde bei den untersuchten Proben wegen der niedrigen Farbstoffkonzentrationen ausgeschlossen. Die Konzentrationen betrugen $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ bis $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Durch die Formeln 3.22 und 3.23 kann man die Quantenausbeute des Förster-Energietransfers abschätzen. Verwendet man die experimentellen Parameter von PM597 COP(MMA-TMSPMA 7:3), erhält man einen kritischen Förster-Radius $R_0 = 3.9 \text{ nm}$ und einen Abstand $R_d = 47.7 \text{ nm}$ ($N_0 = 9,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) zwischen den Molekülen, die am Energietransfer beteiligt sind. Daraus resultiert die Quantenausbeute des Förster-Energietransfers $\phi_{ET} = 3 \cdot 10^{-7}$. Dies zeigt, dass der Förster-Energietransfer keine Rolle bei der Depolarisierung der Fluoreszenz der untersuchten Proben spielt, da ϕ_{ET} im Vergleich zur Fluoreszenzquantenausbeute sehr klein ist. Bei der Untersuchung der Photodegradation von PM597 in Ethylacetat und in siliziumhaltigen Polymermatrizen hat sich herausgestellt, dass die Photostabilität der Polymerproben im Vergleich zur Farbstofflösung viel größer ist. Die Quantenausbeute der Photodegradation ist bei PM597 in Ethylacetat am größten. Die Quantenausbeute beträgt $\phi_D = 4 \cdot 10^{-5}$, was bedeutet, dass bei etwa 25000 Anregungszyklen ein Farbstoffmolekül zerstört wird. Für PM597 in sauerstofffreiem Ethylacetat ist die Quantenausbeute zu Beginn $2,3 \cdot 10^{-6}$. Sie steigt nach einiger Anregungszeit auf $6 \cdot 10^{-6}$. Die bei der Photodegradation erzeugten Photoprodukte und Zwischenprodukte, möglicherweise Radikale, können die Photodegradation beschleunigen [Ahm27][Tan05][Kan99]. In Abbildung 5.7 findet man die Photodegradationsquantenausbeute der intakten Farbstoff-

moleküle nach einer Bestrahlung der Proben mit der Energiedichte w_0 . In Abbildung 5.6 sieht man den Molekülanteil der intakten Farbstoffmoleküle nach der Anregung der Proben mit der Energiedichte w_0 . Die niedrigste Photodegradationsquantenausbeute nach langer Bestrahlungsdauer besitzt PM597 in COP(MMA-TMSPMA 7:3) mit $\phi_D = 1,2 \cdot 10^{-7}$. Diese Probe besitzt mit $x_{nd} = 0.52$ auch den größten Anteil an intakten Farbstoffmolekülen nach einer langen Bestrahlungsdauer. Die PM597 COPH(MMA-TMSPMA) sind fast genauso stabil wie die PM597 COP(MMA-TMSPMA) Proben. Die geringste Photostabilität haben die Polymerproben COP(HEMA-TMSPMA). Im Allgemeinen kann man erkennen, dass Proben mit einem höherem MMA Anteil eine höhere Photostabilität besitzen. Die Photostabilität der Farbstofflösungen ist beträchtlich geringer als die der Polymerproben. Die sauerstofffreie Farbstofflösung hat eine höhere Photostabilität als die von PM597 in Ethylacetat mit gelöstem Sauerstoff. Die Laserperformance von PM597 in COP(MMA-TMSPMA), COP(HEMA-TMSPMA) und COP(MMA-HEMA-TMSPMA) wurde in [Cos04a] untersucht. Es hat sich herausgestellt, dass durch das Pumpen der Proben mit frequenzverdoppelten Pulsen (Dauer von 6 ns) eines Güte geschalteten Nd:YAG Lasers (Energie eines Einzelpulses beträgt etwa 5.5 mJ) bei einer Pulsrate von 10 Hz innerhalb von 100000 Laserpulsen die Laserperformance nicht verschlechtert wurde. Ähnliches Verhalten wurde für PM597 in COPH(MMA-TMSPMA) gezeigt (nicht veröffentlichte Studien). Die in [Cos04a] veröffentlichten Daten der Laserperformance stimmen mit den in dieser Arbeit präsentierten Daten überein. Hier wurde für alle Polymerproben eine Photostabilität von mehr als 10^6 Anregungszyklen bei Langzeitanregung ermittelt.

7 Schluss

7.1 Zusammenfassung

Die drei PM 567 Farbstoffvarianten in flüssiger Lösung und die drei mit MMA copolymerisierten PM567 Farbstoffvarianten wurden photophysikalisch charakterisiert (Lasersbereich von ca. 530 nm bis ca. 610 nm). Untersucht wurden die S₀-S₁-Absorption, die Absorption aus dem ersten angeregten Zustand, die stimulierte Emission, das Fluoreszenzverhalten und die Photodegradation. Ihre hohen Fluoreszenzquantenausbeuten und der niedrige Absorptionswirkungsquerschnitt aus dem ersten angeregten Zustand machen diese Farbstoffe zu hervorragenden Laserfarbstoffen. Die Photostabilität der Farbstoffe, die in mit Sauerstoff gesättigtem Ethylacetat gelöst wurden, ist durch lichtinduzierte Reaktionen bestimmt. Die copolymerisierten Farbstoffvarianten erreichen hohe finale Photostabilitäten von $\phi_D^{-1} = 10^8$ Anregungszyklen bis zur Zerstörung. Die anfänglich niedrigere Photostabilität ist auf Chromophore zurückzuführen, die sich in der Nähe von im Festkörper gelösten Sauerstoffmolekülen befinden. Eine Photostabilität von 10^8 Anregungen bedeutet, dass ein gütegeschalteter Farbstofflaser mit 10 Hz Wiederholungsrate und höchster Pumpleistung (vollständige Grundzustandsentleerung pro Pumpimpuls) 3000 Stunden auf einer Stelle betrieben werden kann, bevor die Farbstoffmoleküle zerstört werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass chemisch modifizierte Pyrromethene effizient als Laserfarbstoffe eingesetzt werden können. Die Lasergüte kann weiterentwickelt werden, indem man die copolymerisierten Farbstoffe in eine anorganische Matrix imprägniert, wie z.B. ein siliziumhaltiges Sol-

gelglas mit guten optischen Eigenschaften oder in organisch-anorganische Hybridmatrizen, wie neuere Studien gezeigt haben.

Die untersuchten Proben mit PM597 wurden ebenfalls photophysikalisch charakterisiert (Laserbereich von 545 nm bis 612 nm [Nhu03]). Bei diesen Proben wurde die S_0 - S_1 Absorption, die stimulierte Emission, das Fluoreszenzverhalten und die Photodegradation untersucht. Die Fluoreszenzquantenausbeute von PM597 in Ethylacetat war 43 %, die Quantenausbeuten in den Polymeren betrugen 60 % bis 70 % und wurden von der Zusammensetzung der untersuchten Polymermatrizen nicht nennenswert beeinflusst. Die Quantenausbeute der Photodegradation war für alle Festkörperproben kleiner als $1 \cdot 10^{-6}$ bis auf die anfängliche Zerstörung eines Teiles der Moleküle. Die Photostabilität ist von der Zusammensetzung der Polymerprobe und dem Mischungsverhältnis abhängig. Am stabilsten war P597 COP(MMA-TMSPMA 7:3) mit der abschließenden Quantenausbeute $\phi_D = 1,2 \cdot 10^{-7}$. Diese Quantenausbeute entspricht einer durchschnittlichen Zahl von $8 \cdot 10^6$ Anregungszyklen bis zur Degradation. Eine gütegeschalteter Laser mit einer Pulsfrequenz von 10 Hz könnte etwa 250 Stunden bei höchster Pumpleistung an einer Stelle betrieben werden. Die relativ gute Stabilität und relativ hohe Quantenausbeute der Fluoreszenz im Festkörper macht auch PM597 zu einem guten Laserfarbstoff.

7.2 Allgemeiner Ausblick

Auf dem Gebiet der mit organischen Farbstoffen dotierten Festkörperlaser (Laserfarbstoffe in fester organischer Matrix, in anorganischer Matrix oder in organisch-anorganischer Hybridmatrix) herrscht eine große Forschungstätigkeit. Die Entwicklung von kompakten, durchstimmbaren Festkörperfarbstofflasern wird sich auch in Zukunft auf die Verbesserung der Photostabilität und der Energiekonversion konzentrieren. Durch kovalente Bindung der Farbstoffe an die Matrix und durch quervernetzte Copolymermatrizen wurden bisher hohe Photostabilitäten mit hohen Lasereffizienzen erzielt [Alv05][Lop03], wobei es noch viele Möglichkeiten der Verbesserung durch die Verwen-

dung verschiedener Copolymere gibt. Durch Einbringen von Triplett-Quenchern oder Singulett-Sauerstoff-Quenchern in den Festkörpermatrizen versucht man die Photooxidation und damit die Photodegradation der Farbstoffe zu verringern [Ahm99]. Die Ableitung der Wärme kann durch kovalente Bindung der Farbstoffe an die Matrix und durch Verwendung von organisch-anorganischen Hybridmatrizen verbessert werden. Dabei sind die Möglichkeiten noch nicht ausgeschöpft. Die optischen Eigenschaften der Hybridmatrizen sind besser als die von porösen Solgelgläsern, aber immer noch schlechter als die von Polymeren und für manche Anwendungen, die eine gute Qualität des Strahls voraussetzt, noch nicht gut genug. Durch Kontrolle der Zusammensetzung, der Funktionalität der Monomere, der chemischen Eigenschaften der organischen und anorganischen Phase, der Größe und Form der Stoffe und der Wechselwirkung der beiden Phasen sollte es möglich sein die optischen Eigenschaften zu verbessern. Mit der Verbesserung der genannten Eigenschaften hat der Festkörperfarbstofflaser gute Chancen den Farbstofflaser mit flüssigem Medium bei vielen Anwendungen abzulösen und mit anorganischen Festkörperlasern, wie Titan-Saphir-Lasern und Halbleiterlasern in gewissen Einsatzgebieten zu konkurrieren.

8 Literaturverzeichnis

- [Ahm99] Ahmad M., Rahn M.D., King T.A. *Appl. Opt.*, 38:6337, 1999.
- [Ahm27] Ahmad M., King T.A., Ko D., Cha B.H., Lee J. *Opt. Commun.*, 203:2002, 327.
- [Alv05] Alvarez M., Amat-Guerri F., Costela A., Garcia-Moreno I., Gomez C., Liras M., Sastre R. *Appl. Phys. B*, 80:993, 2005.
- [Ama03] Amat-Guerri, Carrascoso M., Liras M., Sastre R. *Photochem. Photobiol.*, 77:577, 2003.
- [Amm95] Ammer F., Penzkofer A., Weidner P. *Chem. Phys.*, 192:325, 1995.
- [Atk97] Atkins P.W., Friedman R.S. *Molecular Quantum Mechanics*. University Press, Oxford, 1997.
- [Bae90] Baeumler W., Penzkofer A. *Chem. Phys.*, 140:75, 1990.
- [Bar95] Barnes N.P. *Tunable Lasers Handbook*. F.J. Duarte (Ed)., Academic Press, New York, 1995.
- [Bec69] Becker R. S. *Theory and Interpretation of Fluorescence and Phophorescence*. Wiley Inc., 1969.
- [Ber01] Bergmann A., Holzer W., Stark R., Gratz H., Penzkofer A., Amat-Guerri F., Costela A., Garcia-Moreno I., Sastre R. *Chem. Phys.*, 271:201, 2001.

- [Boy93] Boyer J.H., Haag A.M., Sathyamoorthi G., Song M.L., Thangaraj K., Pavlopoulos T.G. *Heteroat Chem.*, 4:39, 1993.
- [Chu71] Chuang T.J., Eisenthal K.B. *Chem. Phys. Lett.*, 11:368, 1971.
- [Cos96] Costela A., Garcia-Moreno I., Figuera J.M., Amat-Guerri F., Mallavia R., Santa-Maria J.D., Sastre R. *J. Appl. Phys.*, 80:3167, 1996.
- [Cos98a] Costela A., Garcia-Moreno I., Barroso J., Sastre R. *J. Appl. Phys.*, 83:650, 1998.
- [Cos98b] Costela A., Garcia-Moreno I., Figuera J.M., Amat-Guerri F., Sastre R. *Laser Chem.*, 18:63, 1998.
- [Cos00] Costela A., Garcia-Moreno I., Barroso J., Sastre R. *Appl. Phys. B*, 70:367, 2000.
- [Cos01a] Costela A., Garcia-Moreno I., Gomez C., Garcia O., Sastre R. *J. Appl. Phys.*, 90:3159, 2001.
- [Cos01b] Costela A., Garcia-Moreno I., Sastre R. *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices (Vol.7)*. H.S.Nalwa (Ed.), Academic Press, San Diego, 2001.
- [Cos03a] Costela A., Garcia-Moreno I., Gomez C., Amat-Guerri F., Liras M., Sastre R. *Appl. Phys. B*, 76:365, 2003.
- [Cos03b] Costela A., Garcia-Moreno I., Gomez C., Garcia O., Sastre R. *Chem. Phys. Lett.*, 369:656, 2003.
- [Cos03c] Costela A., Garcia-Moreno I., Sastre R. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5:4745, 2003.
- [Cos04a] Costela A., Garcia-Moreno I., del Agua D., Garcia O., Sastre R. *Appl. Phys. Lett.*, 85:2160, 2004.

- [Cos04b] Costela A., Garcia-Moreno I. , Gomez C., Garcia O., Sastre R. *Chem. Phys. Lett.*, 369:496, 2004.
- [Cow97] Cowie J. M. G. . *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*. Vieweg Verlag, Wiesbaden, 1997.
- [Des90] Deshpande A. V., Beidoun A., Penzkofer A., Wagenblast G. *Chem. Phys.*, 142:141, 1990.
- [Dua90] Duarte F.J., Hillman L.W. . *Dye Laser Principles with Applications*. Academic Press, Boston, 1990.
- [Dua94] Duarte F.J. *Appl. Opt.*, 33:3857, 1994.
- [Fal97] Faloss M., Canva M., Georges P., Brun A., Chaput F., Boilot J.P. *Appl. Opt.*, 36:6760, 1997.
- [Feo61] Feofilov P. P. *The Physical Basis of Polarized Emission*. Consultants Bureau, New York, 1961.
- [Fle86] Fleming G.R. *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy*. Oxford University, New York, 1986.
- [För51] Förster Th. *Fluoreszenz organischer Verbindungen*. Vandenhoeck und Ruprecht, 1951.
- [Gal96] Galanin M. D. *Luminescence of Molecules and Crystals*. Cambridge International Science Publishing, 1996.
- [Gar04] Garcia-Moreno I., Costela A., Campo L., Sastre R., Amat-Guerri F., Liras M., Lopez Arbeloa F., Banuelos Prieto J., Lopez Arbeloa I. *J. Phys. Chem. A*, 108:3315, 2004.
- [Gar05] Garcia-Moreno I., Costela A., Cuesta A., Garcia O., Del Agua D., Sastre R. *J. Phys. Chem. B*, 109:21618, 2005.

- [Gon99] Gong H., Hu L., Li C. *SPIE*, 3578:496, 1999.
- [Gra89] Graf F., Penzkofer A. *Opt. Quantum Electron.*, 17:53, 1989.
- [Gro84] Groenninger G., Penzkofer A. *Opt. Quantum Electron.*, 16:225, 1984.
- [Gui73] Guilbault G. G. *Practical Fluorescence*. Marcel Dekker, INC., 1973.
- [Her67] Hercher M. *Appl. Opt.*, 6:947, 1967.
- [Her93] Hermes R. E., Allik T.H., Chandra S., Hutchinson J.A. *Appl. Phys. Lett.*, 63:877, 1993.
- [Hol99] Holzer W., Pichlmaier M., Penzkofer A., Bradley D.D.C., Blau W.J. *Chemical Physics*, 246:445, 1999.
- [Hol00] Holzer W., Gratz H., Schmitt T., Penzkofer A., Costela A., Gracia-Moreno I., Sastre R., Duarte F.J. *Chem. Phys.*, 256:125, 2000.
- [Isl03] Islam Shafiqul D.M., Susdorf T., Penzkofer A., Hegemann P. . *Chem. Phys.*, 295:137, 2003.
- [Jon98] Jones II G., Klueva O., Linares-Samaniego S., Pacheco D.P.,. *Solid State Lasers VII, SPIE Proc.*, 3265:51, 1998.
- [Kan99] Kang K.-S., Sisk W. N., Raja M. Y. A., Farahi F. . *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 121:133, 1999.
- [Lak83] Lakowicz J. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Plenum Press, 1983.
- [Les79] Lessing H.E., von Jena A. . *Laser Handbook, Seite 753*. Vol. 3 ed. by M.L. StiTch, Amsterdam, 1979.
- [Lop03] Lopez Arbeloa F., Banuelos Prieto J., Lopez-Arbeloa I., Costela A., Garcia-Moreno I., Gomez C., Amat-Guerri F., Liras M., Sastre R. *Photochem. Photobiol.*, 78:30, 2003.

- [Nhu03] Nhung T.H., Canva M., Dao T.T.A., Chaput F., Brun A., Hung N.D., Boilet J.P. . *Appl. Opt.*, 42:2213, 2003.
- [Nik97] Nikogosian D.N. *Properties of Optical Laser-Related Materials*. J. Wiley and Sons, 1997.
- [O'N93] O'Neil. *Opt. Lett.*, 18:37, 1993.
- [Pan71] Pankove J. *Optical Processes in Semiconductors*. N.J. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1971.
- [Pav92] Pavlopoulos T.G., Boyer J.H., Thangaraj K., Sathyamoorthi G., Sha M.P., Soong M.L. *Appl. Opt.*, 31:7089, 1992.
- [Pav02] Pavlopoulos T.G. *Prog. Quantum Electron.*, 26:193, 2002.
- [Pen76] Penzkofer A., Falkenstein W., Kaiser W. . *Chem. Phys. Lett.*, 44:82, 1976.
- [Pen82] Penzkofer A., Glas H., Schmailzl J. *Chem. Phys.*, 70:47, 1982.
- [Pen87] Penzkofer A.,Leupacher W. *J. Lumin.*, 37:61, 1987.
- [Pen88a] Penzkofer A. *Appl. Phys. B*, 46:43, 1988.
- [Pen88b] Penzkofer A. *Prog. Quantum Electron.*, 30:291, 1988.
- [Pet71] Peterson O.G., Web J.P., McColgin W.C., Eberly J.H. *J. Appl. Pys.*, 42:1917, 1971.
- [Pri04] Prieto J.B., Arbeloa F.L., Martinez V.M., Lopez T.A., Arbeloa I.L. *J. Phys. Chem. A*, 108:5503, 2004.
- [Rab96] Rabek J.F. *Photodegradation of Polymers,Physical Characterisation and Application*. Springer, Berlin, 1996.
- [Rah95] Rahn M.D., T.A.King. *Applied Optics*, 34:8260, 1995.

- [Rah97] Rahn M.D., T.A.King, Gorman A.A., Hamblett I. *Applied Optics*, 36:5862, 1997.
- [Rah98] Rahn M.D., T.A.King. *J. Mod. Opt.*, 45:1259, 1998.
- [Ran78] Ranby B., Rabek J.F. *Singlet Oxygen, Reactions with Organic Compounds and Polymers*. Wiley, Chichester, 1978.
- [Rei98] Reindl S., Penzkofer A. *Opt. Quantum Electron.*, 30:49, 1998.
- [Sas95] Sastre R., Costela A. *Adv. Mater.*, 7:198, 1995.
- [Sch77] Schaefer F.P. (Ed.). *Dye Lasers*. Springer, Berlin, 1977.
- [Sch90] Scheidler W., Penzkofer A. *Opt. Commun.*, 36:127, 1990.
- [Sch98] Schwabl F. *Quantenmechanik*. Springer, 1998.
- [Sof67] Soffer B. H., Mc Farland B. B. *Appl. Phys. Lett.*, 10:266, 1967.
- [Str62] Strickler S.J., Berg R.A. *Chemical Physics*, 37:814, 1962.
- [Tan05] Tanaka N., Sisk W.N. *J. Photochem. Photobiol. A.*, 172:109, 2005.
- [Til60] Tilton L. W., Tayler J. K. in. *Physical Methods in Chemical Analysis*. Academic Press, New York, 1960.
- [Val02] Valeur B. *Molecular Fluorescence*. Wiley-VCH, 2002.
- [Was30] Washburn W. (Ed.). *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology, Seite 36*. McGraw Hill, New York, 1930.
- [Web66] Weber G. *Fluorescence and Phosphorescence Analysis, Principles and Applications*. (D.M. Hercules (Ed.)), Interscience, New York, Seite 217, 1966.
- [Wei93] Weidner P., Penzkofer A. *Opt. Quantum Electron.*, 25:1, 1993.
- [Wei95] Weidner P., Penzkofer A. *Opt. Quantum Electron.*, 191:303, 1995.

- [Yan04] Yang Y., Wang M., Qian G., Wang Z., Fan X. *Opt. Mater.*, 24:621, 2004.
- [You97] Young M. *Optik, Laser, Wellenleiter*. Springer, 1997.
- [Yua99] Yuan Z.-Q., Jue W., Li H.L., Hong J.Z. *Chin. Phys. Lett.*, 16:384, 1999.

9 Anhang

Im Anhang sind die Ratengleichungen für die in Abschnitt 3.3.2 beschriebene Simulation aufgelistet. Die Gleichungen beziehen sich auf Abbildung 3.9 auf Seite 52 und der dort verwendeten Nummerierung der Zustände. Die nichtlineare Transmission des Anregungspulses wird durch das folgende Differentialgleichungssystem für die Anzahl-dichten der Energieniveaupopulationen $N_i(r, z', t', \theta)$, $i = 1 - 4$, und für die Intensität $I_L(r, z', t')$ des Anregungspulses bestimmt.

$$\frac{\partial N_1}{\partial t'} = -\frac{3\sigma_{a,L} \cos^2(\theta)}{h\nu} (N_1 - N_{2'}) I_L + \frac{N_2 + N_{2'}}{\tau_{S_1}} - \frac{N_1 - \bar{N}_1}{\tau_{or}} \quad (9.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_2'}{\partial t'} = & -\frac{3\sigma_{a,L} \cos^2(\theta)}{h\nu} (N_1 - N_{2'}) I_L - \frac{N_{2'} - N_{2',th}}{\tau_{FC}} - \frac{N_{2'}}{\tau_{S_1}} - \frac{3\sigma_{ex,L} \cos^2(\theta)}{h\nu} \\ & \times \left(N_{2'} - \frac{N_{2'}}{N_2 + N_{2'}} N_3 \right) I_L - \frac{N_{2'} - \bar{N}_{2'}}{\tau_{or}} \end{aligned} \quad (9.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_2}{\partial t'} = & \frac{N_{2'} - N_{2',th}}{\tau_{FC}} - \frac{3\sigma_{ex,L} \cos^2(\theta)}{h\nu} \times \left(N_2 - \frac{N_{2'}}{N_2 + N_{2'}} N_3 \right) I_L - \frac{N_2}{\tau_{S_1}} \\ & + \frac{N_3}{\tau_{ex}} - \frac{N_2 - \bar{N}_2}{\tau_{or}} \end{aligned} \quad (9.3)$$

$$\frac{\partial N_3}{\partial t'} = -\frac{3\sigma_{ex,L} \cos^2(\theta)}{h\nu} (N_2 + N_{2'} - N_3) I_L - \frac{N_3}{\tau_{ex}} - \frac{N_3 - \bar{N}_3}{\tau_{or}} \quad (9.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial I_L}{\partial z'} &= -3\sigma_{a,L} I_L \int_0^{\pi/2} (N_1 - N_{2'}) \times \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta \\ &\quad - 3\sigma_{ex,L} I_L \times \int_0^{\pi/2} (N_2 + N_{2'} - N_3) \times \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta \end{aligned} \quad (9.5)$$

$$\bar{N}_i = \int_0^{\pi/2} N_i(\theta) \sin(\theta) d\theta, i = 1, 2, 2', 3 \quad (9.6)$$

$$N_{2',th} = (N_2 + N_{2'}) \exp\left(-\frac{h\nu_{2,2'}}{k_B \vartheta}\right) \quad (9.7)$$

Dabei wurden die Transformationen $t' = t - nz/c_0$ und $z' = z$ verwendet, wobei t die Zeit, z die Ausbreitungscoordinate, n der Brechungsindex und c_0 die Vakuumlichtgeschwindigkeit sind. θ ist der Winkel zwischen dem molekularen Übergangsdipolmoment und der Polarisationsrichtung des Pumplasers. \bar{N}_i ist die über die Orientierungsrichtung gemittelte Anzahldichte des Niveaus i . $N'_{2,th}$ ist die thermische Besetzungsverteilung des Zustandes ($2'$). $h\nu_{2,2'}$ ist der Energieunterschied zwischen Zustand (2) und Zustand ($2'$). k_B ist die Boltzmannkonstante und ϑ ist die Temperatur. Die Anfangsbedingungen sind $N_1(r, t' = -\infty, z', \theta) = N_0 = N_A C$, $N_2(r, t' = -\infty, z', \theta) = N_3(r, t' = -\infty, z', \theta) = 0$ und $I_L(r, t', z' = 0) = I_{0L} \exp(-r^2/r_L^2) \exp(-t'^2/t_L^2)$. N_0 ist die Anzahldichte der Farbstoffmoleküle, C ist die Farbstoffkonzentration, und N_A ist die Avogadro-Konstante. r ist die radiale Koordinate. r_L und t_L sind der $1/e$ -Radius

des Anregungspulses und die halbe $1/e$ -Pulsdauer Pulsdauer. Die Energietransmission wird berechnet durch:

$$T_E = \frac{\int_0^\infty r dr \int_{-\infty}^\infty I_L(r, l, t') dt'}{\int_0^\infty r dr \int_{-\infty}^\infty I_L(r, 0, t') dt'} \quad (9.8)$$

Die Umrechnung zwischen $1/e$ -Pulsradius und Pulsdurchmesser Δd_L (FWHM) ist $r_L = [1/(2 \ln(2))] \Delta d_L$. Die Umrechnung zwischen halber $1/e$ -Pulsdauer t_L und der Pulsdauer t_L (FWHM) ist $t_L = [1/(2 \ln(2))] \Delta t_L$.

Der Bezug zwischen Energiedichte w_L und Intensität I für einen gaußförmigen Puls lautet:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^\infty I(t) dt &= I_0 \int_{-\infty}^\infty \exp\left(\frac{-t^2}{t_L^2}\right) dt \\ &= \sqrt{\pi} I_0 t_L = \frac{\sqrt{\pi}}{2 \ln 2} I_0 \Delta t_L \end{aligned} \quad (9.9)$$

10 Danksagung

Vor allen möchte ich Herrn Prof. Dr. Penzkofer herzlich danken.

Herr Prof. Penzkofer hat mir diese Promotion möglich gemacht. Durch seine hervorragende persönliche Betreuung und Anleitung konnte ich diese Arbeit anfertigen.

Danken möchte ich auch Frau Merkel für die sehr zuverlässige und schnelle Ausführung mechanischer Aufträge.

Herrn Riedl und seinem Team von der Elektronikwerkstatt danke ich für die kompetente Reparatur elektronischer Geräte.

Herzlichen Dank an Frau Dr. Marta Alvarez und Herrn David Del Agua vom CISC aus Madrid, die mit mir zusammen an diesem Projekt gearbeitet haben. Vielen Dank für die lustige und schöne Zeit.

Herrn Dr. Sastre und Herrn Dr. Costela des CISC in Madrid vielen Dank für die Bereitstellung der Proben.

Herrn Dr. Wolfgang Holzer möchte ich sehr herzlich danken, der mir bei allen Fragen ein hilfsbereiter und sehr kompetenter Ansprechpartner war.

Meinen tollen Arbeitskollegen möchte ich für ihre Freundschaft und die sehr schöne Zeit danken, Song Sang-Hun, mit dem ich oft interessante und hitzige Diskussionen geführt habe, Peyman Zirak, der immer sehr hilfsbereit war, Amit Tyagi, Javid Shirdel

und Ashu Kumar Bansal.

Herzlich danken möchte ich meiner Freundin Anne-Sofie, die immer für mich da ist und meine Arbeit korrigiert und mir bei sprachlichen Fragen geholfen hat.

Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern für die Unterstützung.