

Resonator-verstärkte Absorptionsspektroskopie in einem Farbstofflaser:

H. v. Weysenhoff und U. Rehling

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Universität Hannover

(Z. Naturforsch. **29 a**, 256–260 [1974]; eingegangen am 10. Dezember 1973)

Herrn Prof. Wilhelm Groth zum 70. Geburtstag gewidmet

Intracavity Enhancement of Absorption Spectra in a Dye Laser

When a weak absorber is placed inside the cavity of a broadband untuned dye laser a strong enhancement of the extinction is observed. This effect is investigated quantitatively for the absorption of the Na-D₁ line by sodium atoms dispersed in a flame. A set of laser rate equations containing the known stimulated emission cross sections as well as the absorption cross sections for both the ground and the triplet state, is used to determine the spectral and temporal behavior of the laser action and of the enhancement effect. Theoretical and experimental results are in agreement within the limits of error. This intracavity absorption enhancement technique offers particular advantages for the detection of short-lived intermediate species. Its sensitivity is not likely to be matched by other absorption methods.

I. Einführung

In den letzten Jahren ist der Farbstofflaser zu einem außerordentlich vielseitigen Instrument in der Spektroskopie entwickelt worden. Die extrem feine Abstimmbarkeit bei gleichzeitiger Erzeugung sehr kurzzeitiger intensitätsstarker Lichtimpulse haben insbesondere hochauflösende spektroskopische und kinetische Untersuchungen an Molekülen ermöglicht.

Auf der anderen Seite legt die breitbandige, kontinuierliche Emission eines unabgestimmten Farbstofflasers seine Verwendung in der Absorptionsspektroskopie nahe. Dabei wurde von verschiedenen Autoren¹⁻⁴ eine Empfindlichkeitssteigerung über mehrere Größenordnungen beobachtet, wenn der Absorber ins Innere des Laserresonators gebracht wurde. Dieser Effekt kann schon bei sehr geringer opt. Dichte des Absorbers zur vollständigen selektiven Unterdrückung der Lasertätigkeit führen. Absorptionsversuche am Na- und J₂-Dampf mit einem blitzlampengepumpten Rhodamin-6G-Laser haben Verstärkungen von etwa 100 ergeben¹, d. h. es konnte eine ca. 100fach geringere Konzentration nachgewiesen werden, wenn der Absorber sich innerhalb des Resonators befand. Ähnliche Verstärkungsgrade wurden in Flammen für die Sr-Linie bei 460,7 nm mit einem 7-ditähylamino-4-methylcoumarin-Laser beobachtet².

Eine theoretische Untersuchung dieses Verstärkungseffektes wurde von Keller et al.³ unter Verwendung eines vereinfachten kinetischen Modells der Laservorgänge durchgeführt. Hierbei zeigte sich, daß der Verstärkungsgrad nur wenig von der Pumpleistung und der Güte des Resonators abhängt, dagegen stark mit der Dauer des Laserimpulses zunimmt und bei Dauerbetrieb am größten sein sollte. Hänsch, Schawlow und Toschek⁴ haben kürzlich mit einem Rhodamin-Laser im Dauerbetrieb eine Verstärkung von 10⁵ in der Intra-Resonator-Absorption von Joddampf erzielt. Sie konnten zeigen, daß im stationären Fall die Verstärkung proportional mit der Anzahl der der stimulierten Lasermoden zunimmt, also mit der spektralen Breite der Emission.

Um eine vollständige theoretische Beschreibung der Frequenz- und Zeitabhängigkeit des Laserhaltens im gepulsten oder stationären Betrieb bei selektiven Absorptionsverlusten zu erhalten, sollten die folgenden Faktoren berücksichtigt werden: 1. die Abhängigkeit der Wirkungsquerschnitte für Absorption und stimulierte Emission des Farbstoffs von der Wellenlänge, 2. die Übergangswahrscheinlichkeit vom Singulett- zum Triplettzustand des Farbstoffs, 3. der Absorptionsquerschnitt des Triplettzustandes im Bereich der Laseremission und seine Lebensdauer und 4. die Eigenschaften des Laserresonators und des Absorbers. Auf dieser Basis wird im folgenden ein Lasergleichungssystem aufgestellt, dessen numerische Lösungen mit experimentellen Resultaten verglichen werden.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. v. Weysenhoff, D-3000 Hannover, Callinstraße 46, Eingang 1.

II. Lasergleichungen

Um die Anzahl der simultanen Gleichungen möglichst klein zu halten, wurde angenommen, daß der Bereich der Laseremission derart in Intervalle oder Kanäle unterteilt werden kann, daß die Änderung des Wirkungsquerschnittes für stimulierte Emission von Kanal zu Kanal klein gegen seinen Absolutwert ist. Die Wirkung des Absorbers wurde als zusätzlicher Verlustfaktor³ in einem dieser Kanäle (absorbierender Kanal) eingeführt. Die resultierenden Gleichungen stimmen im wesentlichen mit den von Atkinson und Pace⁵ hergeleiteten Gleichungen überein, mit dem Unterschied, daß die letzteren für jede einzelne Lasermode aufgestellt wurden und keinen Absorptionsterm enthalten. Das hier verwendete Gleichungssystem lautet:

$$dS/dt = \alpha(t) - (k_f + k_{ISC})S - (Q_a \sigma_{Sa} + \sum_j Q_j \sigma_{Sj})c d S + (Q_a \sigma_{Ga} + \sum_j Q_j \sigma_{Gj})c d G, \quad (1)$$

$$dT/dt = k_{ISC} S - k_T T, \quad (2)$$

$$dQ_j/dt = \sigma_{Sj} Q_j c d S - Q_j/\tau_0 - Q_j(\sigma_{Tj} T + \sigma_{Gj} G)c d + f_j k_f S, \quad (3)$$

$$dQ_a/dt = \sigma_{Sa} Q_a c d S - Q_a/\tau_a - Q_a(\sigma_{Ta} T + \sigma_{Ga} G)c d + f_a k_f S, \quad (4)$$

$$G + S + T = G_0 = \text{Farbstoffkonzentration.} \quad (5)$$

Hierbei bedeuten:

S, G, T	die momentane Singulett-, Grundzustand- bzw. Triplettkonzentration,
$\alpha(t)$	die Anregungs- (Pump-) funktion,
k_f, k_{ISC}, k_T	die Übergangswahrscheinlichkeiten für spontane Emission bzw. intersystem crossing und Triplettzerfall,
σ_{Sj}, σ_{Sa}	die Wirkungsquerschnitte für stimulierte Emission im Kanal j und im absorbierenden Kanal a ,
$\sigma_{Gj}, \sigma_{Ga}, \sigma_{Tj}, \sigma_{Ta}$	die entsprechenden Absorptionsquerschnitte für den Grund- bzw. Triplettzustand,
c	die Lichtgeschwindigkeit im Lösungsmittel,
Q_j, Q_a	die Photonendichten im Kanal j bzw. a .

Der Faktor d berücksichtigt den Bruchteil der Zeit, in dem sich die Photonen in der Farbstoffküvette aufhalten. Es ist

$$d = \left(1 + \frac{l_r - l_k}{l_k \eta}\right)^{-1} \quad (6)$$

wo l_k und l_r die Längen der Farbstoffküvette bzw. des Resonators und η den Brechungsindex des Lösungsmittels bedeuten. Die stimulierte Emission wird durch den Bruchteil f_j bzw. f_a der spontanen Emission in jedem Kanal angefaßt. Die Verluste im Resonator werden durch die Resonatorlebensdauer τ charakterisiert. Es ist

$$1/\tau_0 = (c/l_r \sqrt{R})(1 - R + \gamma), \quad (7)$$

wo \sqrt{R} das geometrische Mittel der Spiegelreflektivitäten und γ ein Verlustfaktor ist. Im absorbierenden Kanal tritt zu γ noch die optische Dichte β des Absorbers hinzu:

$$1/\tau_a = (c/l_r \sqrt{R})(1 - R + \gamma + \beta). \quad (8)$$

Gleichung (5) stellt die Massenbilanz des Farbstoffs dar. Auf die explizite Einführung der Triplett-Absorptionsterme in Gl. (2) wurde verzichtet, da der angeregte Triplettzustand durch interne Umwandlung $T_2 \rightarrow T_1$ so schnell in den Triplett-Grundzustand zurückkehrt, daß die stationäre T_2 -Konzentration sehr klein wird. Daher wurde auch keine zusätzliche Bilanzgleichung für T_2 eingeführt.

Das System der Dgln. (1) – (4) wurde nach dem Runge-Kutta-Verfahren 4. Ordnung gelöst*. Dabei mußte die Integrationsschrittgröße so gewählt werden, daß die Lösungen beim Einsatz der Lasertätigkeit nicht instabil wurden. Stabile und hinreichend genaue Lösungen ergaben sich erst bei einer Schrittgröße von 10^{-9} sec, wie durch Probeläufe mit der halben Schrittgröße festgestellt wurde.

Die experimentelle Pulsform des Pumpblitzes konnte am besten durch die Funktion

$$\alpha(t) = C t(e^{-b_1 t} + 0,1 e^{-b_2 t})$$

dargestellt werden, wo $b_1 = 0,5 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$ und $b_2 = 0,5 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$ ist. C ist eine Konstante, die der Farbstoffkonzentration und der Pumpenergie proportional ist. Bei einer elektrischen Energie von 25 Joule pro Puls und 10^{-4} molarer Rhodamin-6G-Lösung wurde C auf $0,9 \cdot 10^{29}$ abgeschätzt.

Die Wirkungsquerschnitte für die stimulierte Emission sowie für Absorption vom Grund- und Triplettzustand wurden einer Arbeit von Schmidt⁶ entnommen. Um die Absorptionsquerschnitte des Grundzustandes über den gesamten Laseremissionsbereich abschätzen zu können, wurden die Literatur-

* Die Rechnungen wurden auf einer CDC Cyber 76 im Regionalen Rechenzentrum des Landes Niedersachsen, Hannover, durchgeführt.

werte logarithmisch zu längeren Wellenlängen extrapoliert. Die Werte $k_f = 2,27 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$, $k_T = 4,0 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$ und $k_{ISC} = 3,4 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$ in luftgesättigtem Äthanol wurden von Webb et al.⁷ angegeben. Die Reflektivitäten der Spiegel waren 95% und 100%; das Lösungsmittel war Äthanol ($\eta = 1,46$).

III. Experimentelles

Für die hier beschriebenen Untersuchungen wurde ein Farbstofflaser konventioneller Bauart verwendet. Die Farbstoffküvette bestand aus einem Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 3 mm, das mit Brewster-Fenstern abgeschlossen war. Küvette und Blitzlampe befanden sich in einem elliptischen Reflektor. Der Endspiegel (100%) hatte einen Krümmungsradius von 1 m; der Austrittsspiegel war plan; seine Rückfläche war um 30' gegen die Frontfläche geneigt. Alle anderen Spiegel- und Fensteranordnungen gaben Anlaß zu Interferenzstreifen im Emissionsspektrum, die von der Fabry-Perot-Wirkung planparalleler Flächen im Resonator herrührten. Ähnliche Effekte wurden auch von anderen Autoren^{4,8} beobachtet. Die Anordnung ist in Abb. 1 gezeigt.

Für die Absorptionsmessungen an den Na-D-Linien wurde ein laminarer Brenner verwendet, dem ein konstantes Gas-Luftgemisch zugeführt wurde.

Mittels eines Zerstäubers wurde dem Luftstrom ein fein verteilter Nebel einer NaCl-haltigen Lösung zugemischt. Die Bedingungen konnten reproduzierbar eingehalten werden, so daß die Konzentration der Na-Atome in der Flamme als proportional zur Salzkonzentration in der Lösung angenommen wurde. Der Brenner konnte in den Positionen A oder B (Abb. 1) innerhalb oder außerhalb des Resonators so montiert werden, daß der Laserstrahl die Flamme unmittelbar oberhalb der blauen Kernzone durchsetzte. Die Flamme verursachte keine merkliche Störung der Lasertätigkeit. Zum Schutz der optischen Bauteile vor Wärmestrahlung waren in den Positionen (5) Lochblenden angebracht.

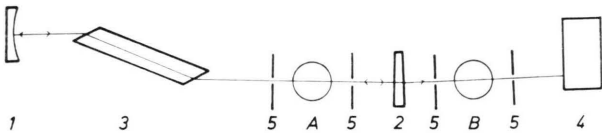


Abb. 1. Laserabsorptionssystem. 1 Spiegel 100%, 2 Spiegel 95%, 3 Farbstoffzelle, 4 Spektrograph, 5 Lochblenden, A und B Positionen der Flamme innerhalb bzw. außerhalb des Resonators.

Die Spektren wurden mittels eines Gitterspektrographen von 25 cm Brennweite in Czerny-Turner-

Anordnung, kombiniert mit einer Filmkamera, aufgenommen. Die Dispersion auf dem Film betrug 6 Å/mm.

IV. Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Rechnungen mit denen des Experiments verglichen.

Das allgemeine Verhalten des Lasers wird durch die Anwesenheit des Absorbers nicht wesentlich beeinflusst. Deshalb sollten Messungen der Wellenlängenverteilung der Laseremission sowie Zeitabhängigkeit der Laserimpulse Aufschluß über die Gültigkeit des theoretischen Modells geben, das auch in der vorliegenden Form vereinfachende Annahmen enthält. Die Wirkung des Absorbers wird an dem Intensitätsverhältnis des absorbierenden Kanals zu einem benachbarten „offenen“ Kanal gemessen.

1. Konzentrationsabhängigkeit der Laseremission

Die spektrale Verschiebung der Laseremission wurde in Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration gemessen. In der Rechnung wurden die Intensitäten der Laserpulse in jedem Kanal über die Zeit integriert. In Abb. 2 ist der Bereich, in dem Lasertätigkeit beobachtet wurde, als Funktion der Konzentration aufgetragen. Die gemessenen und gerechneten Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein; der größte Unsicherheitsfaktor liegt in der Abschätzung der Absorptionsquerschnitte des Grundzustandes im Laserbereich begründet.

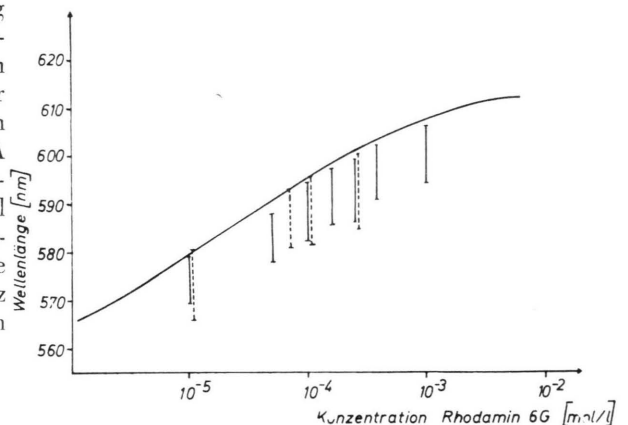


Abb. 2. Abhängigkeit des Laseremissionsbereichs von der Farbstoffkonzentration. Langwellige Grenze der Lasertätigkeit berechnet nach Schmidt⁶ (Kurve), verglichen mit Meßwerten (ausgezogene Linien) und gerechneten Werten (gestrichelte Linien).

neten Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein; der größte Unsicherheitsfaktor liegt in der Abschätzung der Absorptionsquerschnitte des Grundzustandes im Laserbereich begründet.

Der langwellige Einsatz ist aus der von Schmidt⁶ angegebenen Schwellenbedingung errechnet und in die Abb. 2 eingetragen worden.

In Abb. 3 ist die Intensitätsverteilung für eine 10^{-4} molare Lösung gegen die Wellenlänge aufgetragen. Man erkennt auch hier gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment; dies gilt insbesondere für die Wellenlänge beim Maximum der Intensitätsverteilung.

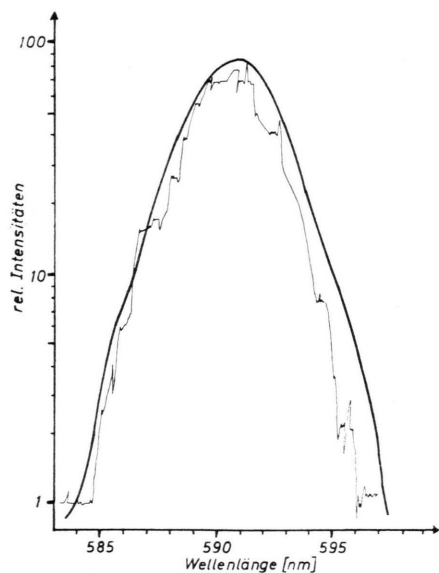


Abb. 3. Intensitätsverteilung der Laseremission, berechnet (dicke Linie) und experimentell (Densitometerspur). Bedingungen: Pumpenergie 25 Joule, Farbstoffkonzentration 10^{-4} mol/l.

2. Zeitliches Verhalten der Laserimpulse

In Abb. 4 sind die errechneten, für den Laservorgang charakteristischen Größen als Funktion der Zeit aufgetragen. Kurve 1 gibt den Verlauf des Pumpulses wieder, wie er auch experimentell auf einem Oszillographen beobachtet wurde. Kurve 2 und 3 zeigen den Verlauf der Singulett- und Triplettkonzentration; beide erreichen kurz nach dem Einsatz der Lasertätigkeit einen stationären Wert, der beim Tripletts um so niedriger liegt, je kleiner das Verhältnis k_{ISC}/k_T ist. Das Beispiel der Abb. 4 ist mit dem Wert von k_T in luftgesättigtem Äthanol gerechnet worden. Der Laserimpuls in einem offenen Kanal ist in Kurve 4 dargestellt. Die beobachteten Laserimpulse zeigten einen ähnlichen Verlauf, brachen jedoch nach 3–4 μsec ab. Dieses von der Theorie abweichende Verhalten kann einmal da-

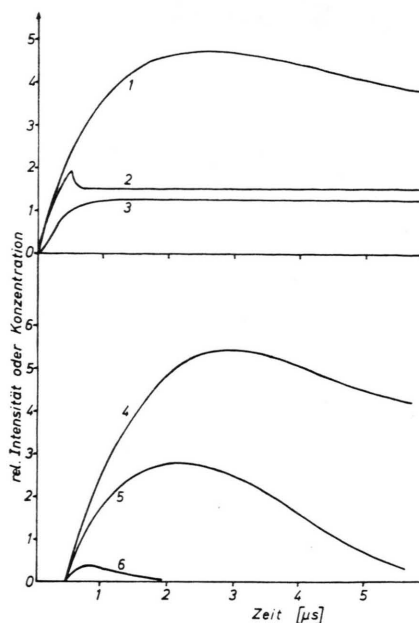


Abb. 4. Berechneter zeitlicher Verlauf des Laservorganges. 1 Intensität des Pumpulses, 2 Singulettkonzentration, 3 Triplettkonzentration, 4 Intensität in einem dem absorbierenden benachbarten Kanal, 5 Intensität im absorbierenden Kanal (opt. Dichte = 0,0005), 6 desgl. (opt. Dichte = 0,005).

durch erklärt werden, daß in der Farbstofflösung eine Erwärmung auftritt, die eine Defokussierung oder Schlierenbildung und somit zusätzliche Verluste bewirkt. Zum anderen konnte durch Rechnungen mit kleinerer Tripletzerfallskonstante von $6,7 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$ in sauerstofffreiem Äthanol⁷ gezeigt werden, daß der Laserimpuls bei steilerem Anstieg nach etwa 1,5 μsec steil abfiel. Das beobachtete Verhalten kann daher auch durch unvollständige Sättigung des Lösungsmittels mit Sauerstoff erklärt werden.

Die Löschung der Laseremission im absorbierenden Kanal wird in den Kurven 5 und 6 demonstriert, für die die optischen Dichten des Absorbers 0,0005 bzw. 0,005 betragen. Die Kurven zeigen deutlich, daß der Löscheffekt schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit einsetzt und dann rasch mit der Zeit zunimmt. Das gleiche Verhalten wurde auch von Keller et al.³ in ihrem einfachen Lasermodell gefunden.

3. Verstärkung der Extinktion bei den Na-D-Linien

Zur Messung der Extinktion wurde die Flamme ins Innere des Resonators gebracht und das Spektrum der Laserpulse für verschiedene Konzentrationen der eingesprühten Salzlösung aufgenommen. Dieselbe Meßreihe wurde mit der Flamme außer-

halb des Resonators durchgeführt. Die Spektren wurden photometrisch vermessen. Durch Eichmessungen mit einer Na-Dampfampe wurde ferner die Schwärzungskurve des Filmes aufgenommen. In Abb. 5 ist der Logarithmus des Intensitätsverhältnisses der D_1 -Linie relativ zu einem benachbarten nicht absorbie-

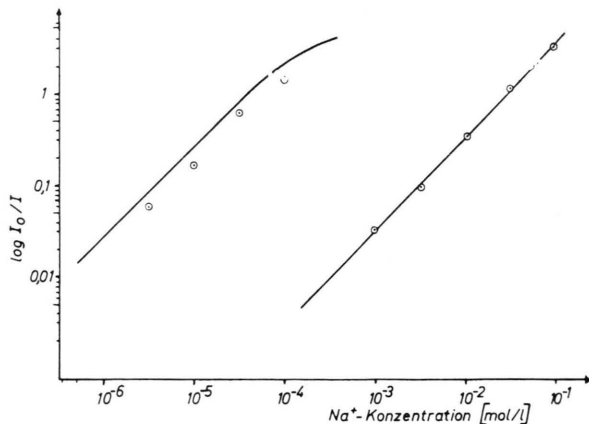


Abb. 5. Extinktion der Na- D_1 -Linie als Funktion der Na^+ -Konzentration in der Salzlösung. Rechts: Flamme außerhalb des Resonators; \odot = Meßpunkte und Lambert-Beersches Gesetz (ausgezogene Linie). Links: Flamme innerhalb des Resonators; \odot = Meßpunkte und berechnete Extinktion (ausgezogene Linie).

renden Kanal doppelt logarithmisch gegen die Konzentration aufgetragen. Die Meßpunkte auf der rechten Seite geben die wirkliche optische Dichte der Natrium- D_1 -Absorption wieder; sie sind durch eine Gerade verbunden, die dem Lambert-Beerschen Gesetz folgt. Die Meßpunkte auf der linken Seite stellen Extinktionen der D_1 -Linie innerhalb des Resonators dar. Sie folgen ebenfalls nahezu dem Lambert-Beerschen Gesetz. Die eingezeichnete Kurve gibt die mittels der für die gegebenen Konzentrationen ermittelten optischen Dichten errechneten Extinktionen wieder. Die Kurve zeigt zu höheren Konzentrationen hin eine Krümmung, die anzeigt, daß nach Löschung der Lasertätigkeit im absorbierenden Kanal die effektive Verstärkung der Extinktion zurückgeht. Die Laserbedingungen sind die gleichen wie in Abb. 4. Zwischen beiden Kurven der Abb. 5 liegt

ein Verstärkungsfaktor von ca. 600, um den die Nachweisempfindlichkeit erhöht worden ist. Die gemessenen und gerechneten Extinktionen können innerhalb der Meßgenauigkeit als übereinstimmend betrachtet werden.

V. Schlußbemerkung

Die Verstärkung der Extinktion eines schwachen Absorbers im Innern eines Laserresonators kann zu einer hochempfindlichen Nachweismethode entwickelt werden. Dabei ist vor allem der zeitliche Aufbau der Verstärkung bemerkenswert. Wir haben gesehen, daß der Effekt in 1–2 μ sec fast vollständig ausgebildet ist. Durch Optimierung der Laserkonstruktion und der Pumpenanregung kann eine beträchtliche Verstärkung wahrscheinlich in wesentlich kürzeren Zeitintervallen erzielt werden. Die Methode dürfte deshalb gerade beim Nachweis kurzlebiger intermediärer Produkte Vorzüge aufweisen, die von anderen Methoden kaum erreicht werden können. Die gute Übereinstimmung von Experiment und Theorie in dem hier behandelten Fall läßt die Möglichkeit, die optimalen Bedingungen jeweils auf rechnerischem Wege zu ermitteln, besonders aussichtsreich erscheinen.

Die neue Intra-Resonator-Absorptionsspektroskopie sollte, wie Keller et al.³ bemerkt haben, mit der Absorption in einer White-Zelle mit Vielfachdurchgang verglichen werden. Diese Methode ist der Lasermethode an Empfindlichkeit und Schnelligkeit unterlegen; bei der ersten tritt lediglich kumulative Absorption ein, während es sich bei der letzteren um einen nichtlinearen Wachstumsprozeß der Photondichte in den nichtabsorbierenden Kanälen auf Kosten des absorbierenden Kanals handelt.

Herrn Prof. H. G. Wagner danken wir für die freundliche Überlassung des Laminarbrenners. -- Besonderer Dank gilt Herrn J. Altheide, der beim Aufbau der Apparatur wertvolle Vorarbeit geleistet hat. Für die Beschichtung der Spiegel danken wir Herrn Ahrens vom Institut für Angewandte Physik der TU Hannover.

¹ N. Peterson, M. Kurylo, W. Braun, A. Bass, and R. Keller, *J. Opt. Soc. Amer.* **61**, 746 [1971].

² R. Thrash, H. von Weysenhoff, and J. Shirk, *J. Chem. Phys.* **55**, 4659 [1971].

³ R. Keller, E. Zalewski, and N. Peterson, *J. Opt. Soc. Amer.* **62**, 319 [1972].

⁴ T. Hänsch, A. Schawlow, and P. Toschek, *IEEE J. Quant. Electr.* **QE-8**, 802 [1972].

⁵ J. Atkinson and F. Pace, *IEEE J. Quant. Electr.* **QE-9**, 569 [1973].

⁶ W. Schmidt, *Laser* **4**, 47 [1970].

⁷ J. Webb, W. McColgin, and O. Peterson, *J. Chem. Phys.* **53**, 4227 [1970].

⁸ J. Simmons and R. Keller, *Appl. Opt.* **12**, 2033 [1973].