

Energieaustauschprozesse in hochschwingungs-
angeregtem Fluorwasserstoff: Absorption,
Laseremission und Dissoziation unter dem
Einfluss intensiver HF-Laserstrahlung

Absorption, Emission and Chemical Changes of
Hydrogen Fluoride (HF) under High Power HF-Laser
Irradiation

H. Pummer

IPP IV/87

März 1976



MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK

8046 GARCHING BEI MÜNCHEN

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK
GARCHING BEI MÜNCHEN

Energieaustauschprozesse in hochschwingungs-
angeregtem Fluorwasserstoff: Absorption,
Laseremission und Dissoziation unter dem
Einfluss intensiver HF-Laserstrahlung

Absorption, Emission and Chemical Changes of
Hydrogen Fluoride (HF) under High Power HF-Laser
Irradiation

H. Pummer

IPP IV/87

März 1976

*Die nachstehende Arbeit wurde im Rahmen des Vertrages zwischen dem
Max-Planck-Institut für Plasmaphysik und der Europäischen Atomgemeinschaft über die
Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Plasmaphysik durchgeführt.*

March 1976 (in German)

Abstract

As one technique in laser induced chemistry an infrared laser is used to excite the lowest vibrational states of one of the reaction partners, thus enhancing the rate of reaction. Anharmonicity of the vibration normally prohibits the direct optical pumping of higher vibrational states with the same laser wavelength. In order to investigate the chemical influence of high vibrational excitation, a way has to be found to prepare molecules in the corresponding quantum states.

In this report we present experiments and a computer model which deal with the generation of highly vibrationally excited hydrogen fluoride via laser absorption followed by fast vibrational-vibrational energy exchange. This fast V-V process which is partially decoupled from the other degrees of freedom causes the molecules to climb up the "vibrational ladder" in a way first proposed by Treaner et al. The computer model uses the rate equation approximation for the first 20 vibrational levels, level 20 corresponding to the dissociation continuum. The laser pulses used in the calculations and experiments are in the range of 0.1 to 100 MW/cm² with $\tau_{\text{pwhm}} = 200$ nsec and consist of 14 lines in the P branch of the $V = 4 - 3, 3 - 2, 2 - 1,$ and $1 - 0$ bands. Gas pressures are several 10 Torr to guarantee an appreciable collisional

energy exchange during the laser pulse.

This model predicts a strong intensity dependent absorption which increases with increasing intensities inversion for some high rotational states of the $V = 3-2, 2-1, 1-0$ bands and considerable dissoziation of the HF molecules. These three points were verified experimentally. Compared to the necessary simplifications made in the computer model, the agreement between theory and experiment is remarkably good.

The results can be understood in terms of an energy reservoir formed by highly vibrationally excited molecules. According to the theory these molecules are extremely efficient in removing vibrational energy out of the optically pumped states by fast V-V collisions, in the same time putting the less excited molecule to a state from which it can absorb again. A build-up of such a reservoir can thus enhance dissociation and absorption in a self-accelerating way. The increase of absorption with increasing pulse intensities which cannot be caused by cascade effects can be explained by this model.

We would like to stress two points: The possibility to excite molecules up to the dissociative levels in the above-mentioned way has been shown.

On the other hand, a build-up of a reservoir containing an appreciable number of highly excited molecules causes very fast energy removal out of low vibrational states. In high power HF lasers operating at some 100 Torr this could be one of the major loss mechanisms which limit the energy extraction.

Energieaustauschprozesse in hoch schwingungsangeregtem
Fluorwasserstoff:

Absorption, Laseremission und Dissoziation unter dem
Einfluss intensiver HF-Laserstrahlung

1.	Einleitung	1
2.	Spektroskopische Eigenschaften des Fluorwasserstoffmoleküls	4
2.1	Rotation	4
2.2	Schwingung	5
2.3	Wechselwirkung des HF-Moleküls mit dem Strahlungsfeld	7
2.4	Der Term $(N_a - (g_a/g_b)N_b)(g(\nu_{ab})J(\nu_{ab,t}/c)B_{ab}$.	10
2.5	Relaxationsprozesse	12
3.	Wechselwirkung des klassischen elektro- magnetischen Feldes mit einem 2-Niveau-System	29
4.	Numerisches Modell der Absorption, Re-Emission und Dissoziation von HF	46
4.1	Pumplaser Parameter	47
4.2	Absorption und Relaxation von HF	48
4.3	Ergebnisse	56
4.4	Diskussion	65
5.	Absorptionsmessungen	66
5.1	Experimenteller Aufbau	66
5.2	Ergebnisse	67
5.3	Diskussion	73
6.	Chemisches Verhalten von HF unter Laserbestrahlung	78
6.1	Experimenteller Aufbau	78
6.2	Ergebnisse und Diskussion	79
7.	HF-Laser-gepumpter HF-Laser	83
7.1	Experimenteller Aufbau	83
7.2	Diagnostik	84
7.3	Messergebnisse	85
7.4	Diskussion	88

8.	Der HF-Laser	102
8.1	Chemische Pumpreaktionen	102
8.2	Experimenteller Aufbau	106
8.3	Diagnostik	109
8.4	Experimentelle Daten	110
9.	HF-Handhabung	117
10.	Zusammenfassung	119
11.	Literaturverzeichnis	122

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Verhalten von Molekülen unter intensiver Infrarot-Laserbestrahlung. Dies ist eine Fragestellung, die durch die Verfügbarkeit von PulsLasern hoher Leistung im Infrarotbereich in den letzten Jahren sowohl möglich wie auch aktuell geworden ist. Im Unterschied zu den konventionellen Möglichkeiten der Infrarotspektroskopie sind mit diesen Lichtquellen sehr hohe Anregungsdichten und die Absorption mehrerer Schwingungsquanten durch ein Molekül möglich geworden. Da diese Energien die mittlere thermische Energie der Moleküle um ein vielfaches übersteigen können, werden Fragen des Energie-transportes innerhalb der Freiheitsgrade der Moleküle wichtig. Solche Prozesse können das chemische und optische Verhalten des molekularen Systems wesentlich verändern. Von Treanor et al. sind bereits 1968 die Bedingungen diskutiert worden, unter denen Infrarotabsorption, die niedrige Schwingungsniveaus der Moleküle bevölkert, zur Besetzung höherer Niveaus führen kann. Solche Vorstellungen können nunmehr einem direkten Test unterworfen werden. In der vorliegenden Arbeit wird der Schwingungsenergie-transport in dem zweiatomigen Molekül Fluorwasserstoff (HF) untersucht. Als Anregungslichtquelle dient ein PulsLaser, dessen laseraktives Molekül gleichfalls HF ist. Die Absorption des Laserpulses führt zur Besetzung von Energiezuständen bis zum vierten angeregten Schwingungsniveau. Schon während des Laserpulses erfolgt die Energieumverteilung durch schnelle Schwingungs-Schwingungs-Austauschprozesse und durch Schwingungs-Translationsrelaxation. Ein kleiner Teil der deponierten Laserenergie wird in Form von stimulierter Emission des HF wiedergewonnen, ein beträchtlicher Teil führt zur Anregung hoher Schwingungsniveaus und zur Dissoziation. Die experimentell beobachtbaren Größen sind die zeitliche Transmissionsänderung des Gases in Abhängigkeit von Druck und Laserintensität, das Spektrum der stimulierten Re-emission und das Auftreten von chemischen Veränderungen durch Moleküldissoziation. Auf der Grundlage bekannter Relaxationsdaten von HF wurde der Versuch unternommen, ein numerisches Modell zur Interpretation der Ergebnisse zu entwickeln.

Trotz der Grenzen, die hier durch den erheblichen Rechenaufwand gesetzt sind, ist die Übereinstimmung zwischen Modellaussagen und Experiment befriedigend.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut: Zunächst werden die Grundlagen der Spektroskopie von HF, soweit für die vorliegenden Versuche von Bedeutung, und die bekannten Daten über strahlungslose Relaxationsprozesse zusammengefasst. Die Beschreibung der molekularen Besetzungsänderung und die Modellrechnungen benutzen die Ratengleichungsnäherung, deren Grenzen und Rechtfertigung in Kapitel 3 behandelt werden. Diese Diskussion ist erforderlich, um die Grenzen für das Auftreten kohärenter Phänomene bei der Laser-Molekül-Wechselwirkung festzulegen. In Kapitel 4 werden dann die in die Rechnungen eingehenden Parameter im einzelnen diskutiert. Insbesondere werden die Relaxationsterme der Ratengleichungen anhand einer Literaturdiskussion erläutert und die Vereinfachungen, die in das Modell eingehen, begründet. Kapitel 5 enthält die Absorptionsmessungen und den Vergleich der Messdaten mit den Rechnungen. Dabei sind die folgenden Ergebnisse erwähnenswert:

- 1) Die zeitliche Abhängigkeit der Transmission wird von Theorie und Experiment qualitativ übereinstimmend gefunden. Dies belegt den starken Anteil, den die Schwingungsübertragungsprozesse am Absorptionsverhalten haben.
- 2) Die Absorptionzunahme bei zunehmender Laserintensität wird mit der stärker werdenden Beteiligung höherer Schwingungsniveaus erklärt. Diese Zustände bilden ein Reservoir, das besonders effektiv Energie aus den unmittelbar vom Laser gepumpten Zuständen aufnehmen kann. Durch Stösse mit solchen hochangeregten Molekülen werden Moleküle in niederen Niveaus immer wieder in Zustände zurücktransportiert, aus denen sie erneut absorbieren können.

- 3) Das Auftreten von Moleküldissoziation unter den gegebenen experimentellen Bedingungen wird durch die Rechnungen nahegelegt und durch das Experiment bestätigt.
- 4) Als weitere Bestätigung des Modells darf die Tatsache angesehen werden, dass die in stimulierten Emissionsspektren beobachteten Schwingungs-Rotationslinien richtig vorhergesagt werden.

Kapitel 6 geht zu einer Beschreibung der auf die Dissoziation folgenden kinetischen Prozesse über. Dabei werden drei verschiedene kinetische Schemata vorgeschlagen, zwischen denen eine endgültige Entscheidung zur Zeit noch nicht möglich ist. In Kapitel 7 schliesslich findet sich die Beschreibung der HF-lasergepumpten HF-Laseremission. Interesse kommt dabei der Frequenzumwandlung des Pumplasers zu. Dieser Laser, der hier erstmals beobachtet wurde, stellt ein Beispiel für eine Technik zum optischen Pumpen von Lasern dar, die innerhalb gewisser Grenzen verallgemeinerungsfähig sein dürfte. Darüberhinaus liefern die Ergebnisse einen weiteren Test für das benutzte Relaxationsmodell.

Die Arbeit schliesst mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse und versucht Folgerungen für die Anwendung dieser Ergebnisse auf chemische Fragestellungen zu ziehen. Für den Betrieb von HF-Lasern hoher Leistungsdichte können sich auf Grund der hier beschriebenen Phänomene gewisse Einschränkungen ergeben. Dies wird ebenfalls kurz diskutiert.

2. Spektroskopische Eigenschaften des Fluorwasserstoffmoleküls

HF-Moleküle besitzen Freiheitsgrade der elektronischen Anregung und der Translation sowie der Schwingung und Rotation. Beim Molekül führt die Anregung von Schwingungen zu einer periodischen Änderung der Kernabstände. Gleichzeitig kann das Molekül um eine Achse senkrecht zur Verbindungslinie der Kerne rotieren. Rotation um die Verbindungslinie der Kerne tritt wegen des geringen Trägheitsmomentes bezüglich dieser Achse in der Regel nicht auf. Da sich diese Arbeit nur mit Schwingungs-Rotationsübergängen im elektronischen Grundzustand des HF-Moleküls befasst, werden elektronisch angeregte Zustände nicht berücksichtigt.

2.1 Rotation

In der Born-Oppenheimer-Näherung wird jeder elektronische Zustand eines zweiatomigen Moleküls durch eine vom Kernabstand abhängige Potentialkurve $E(R)$ beschrieben, die für gebundene Zustände beim Gleichgewichtsabstand R_e ein Minimum besitzt. Unter der Annahme eines konstanten Kernabstandes R_e , d.h. unter Vernachlässigung der Schwingung werden die Wellenfunktionen für Schwingung und Rotation separabel. Die Schrödinger-Gleichung für die Rotation liefert dann die Energieeigenwerte des starren Rotors

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} J(J+1) = B J(J+1) \text{hc}, J=0,1,2,\dots \quad (2.1)$$

mit der reduzierten Masse μ und der Rotationskonstanten

$$B = \frac{\hbar}{8\pi^2 c \mu R_e^2} \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (2.2)$$

Die z-Komponente des Drehimpulses ist in Bezug auf ein äußeres Feld in Einheiten von M_J mit $-J \leq M_J \leq +J$ quantisiert, was einer $(2J+1)$ -fachen Entartung entspricht.

Für optische Rotationsübergänge führt die Berechnung des Übergangsmomentes $\langle JM | \vec{\mu} E | J'M' \rangle$ auf die Auswahlregeln

$$\Delta J = \pm 1, \quad \Delta M = 0, \pm 1$$

Das Molekül muss ausserdem ein permanentes Dipolmoment besitzen, um in diesen Übergängen Energie aufnehmen bzw. abgeben zu können. Rotationsspektren liegen im fernen Infrarotbereich. Dies gilt nur für IR Emissions- oder Absorptionsspektren. Im Streuprozess können andere Regeln gelten.

2.2 Schwingung

Entsprechend kann man die Schwingungsniveaus eines nicht rotierenden Moleküls berechnen. Die Schrödinger-Gleichung lautet

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \psi_{vib}}{dR^2} + [E(R) - E_{vib}] \psi_{vib} = 0 \quad (2.3)$$

wobei der Teil des Hamilton-Operators, der die potentielle Energie enthält, durch die Änderung der gesamten Elektronenenergie mit dem Kernabstand gegeben ist. Diese Funktion kann man in der Regel nicht durch einen einfachen analytischen Ausdruck angeben, mit dem die Schrödinger-Gleichung exakt gelöst werden kann. Sie muss auf Grund empirischer Daten angenähert werden. Die einfachste Näherung folgt aus einer Taylor-Entwicklung um den Gleichgewichtsabstand R_e

$$E(R) = E_0 + (R - R_e) \left(\frac{\partial E}{\partial R} \right) \Big|_{R=R_e} + \frac{1}{2} (R - R_e)^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial R^2} \right) \Big|_{R=R_e} + \dots \quad (2.4)$$

Der erste nichtverschwindende Term der von R abhängt ist

$$E(R) = \frac{1}{2} k (R - R_e)^2 \quad (2.5)$$

Damit liefert die Schrödinger-Gleichung die Lösungen für den harmonischen Oszillator mit den Energieeigenwerten

$$E_{vib} = \hbar \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (2.6)$$

und der Frequenz $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ (2.7).

Um die Übergangsmomente zu finden, muss das elektrische Dipolmoment analog zu $E(R)$ entwickelt werden

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial R}\right)_{R=R_e} (R-R_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial R^2}\right)_{R=R_e} (R-R_e)^2 + \dots \quad (2.8)$$

Man findet dann die nicht verschwindenden Übergangsmomente zu

$$\langle v | (R-R_e) | v' \rangle \sim \delta(v, v' \pm 1) \quad (2.9)$$

$$\langle v | (R-R_e)^2 | v' \rangle \sim \delta(v, v' \pm 2)$$

usw.

Dies entspricht der Absorption bzw. Emission der Grundschiwingung bzw. der entsprechenden Oberschwingungen. Die Stärke der Absorption wird also nicht durch die Grösse des permanenten elektrischen Dipolmomentes, sondern durch den Betrag der Änderung des Dipolmomentes mit dem Kernabstand bestimmt. Allerdings sind zweiatomige Moleküle ohne permanentes Dipolmoment auch bezüglich der Schwingung IR-inaktiv. Diese Näherung liefert lediglich einen qualitativen Überblick bezüglich der Energien und Auswahlregeln, die damit berechneten Energiewerte weisen für $v > 1$ erhebliche Abweichungen von den tatsächlich beobachtbaren auf, da die parabolische Näherung nur in unmittelbarer Umgebung von R_e gültig ist.

Korrekturterme

Die Energieniveaus des Rotors werden einmal durch eine Beeinflussung des mittleren Kernabstandes verschoben. Dies geschieht durch die Zentrifugalkräfte im rotierenden Molekül, wodurch der Kernabstand mit dem Anregungsgrad grösser wird. Anregung höherer Schwingungsniveaus hat denselben Effekt. Für die Korrektur der Energieterme ist weiterhin die Abweichung des tatsächlichen Potentials $E(R)$ von der parabolischen Form wichtig. Man entwickelt die Energien nach den Potenzreihen

$$E_{\text{vib}} = \sum_e c_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^e \quad (2.10)$$

und

$$E_{\text{Rot}} = \sum_j D_j J^j (J+1)^j \quad (2.11)$$

und bestimmt die Koeffizienten c_e und D_j aus spektroskopischen Daten. Die in dieser Arbeit verwendeten Werte der Anregungsenergien wurden Ref. /2.1/ entnommen. Sie sind nach der Dunham-Formel für die Eigenwerte des schwingenden Rotors

$$T_{vJ} = \sum_{l_j} Y_{l_j} \left(v + \frac{1}{2}\right)^{l_j} J^j (J+1)^j \quad (2.12)$$

mit den Koeffizienten

$$\begin{aligned} Y_{10} &= 0,41387 \cdot 10^4 & Y_{20} &= -0,90050 \cdot 10^2 & Y_{30} &= 0,9320 & Y_{40} &= -0,142 \cdot 10^{-1} \\ Y_{01} &= 0,20955 \cdot 10^2 & Y_{11} &= -0,79580 & Y_{21} &= 0,1182 \cdot 10^{-1} & Y_{31} &= -0,311 \cdot 10^{-3} \\ Y_{02} &= -0,21530 \cdot 10^{-2} & Y_{03} &= 0,16800 \cdot 10^{-6} & Y_{04} &= -0,1900 \cdot 10^{-10} & Y_{12} &= 0,623 \cdot 10^{-4} \\ Y_{22} &= -0,20600 \cdot 10^{-5} & Y_{13} &= -0,6500 \cdot 10^{-8} & Y_{41} &= -0,5800 \cdot 10^{-5} & Y_{50} &= -0,590 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

berechnet.

2.3 Wechselwirkung des HF-Moleküls mit dem Strahlungsfeld

Die WW von elektromagnetischer Strahlung mit einem Ensemble von Molekülen, in dem elektrische Dipolübergänge erlaubt sind, wird durch folgende Grössen beschrieben:

- N_i = Teilchenzahlen in den durch die Quantenzahlen i beschriebenen Zuständen
- u_{ik} = Übergangsmoment für elektrische Dipolübergänge zwischen den durch i bzw. k beschriebenen Zuständen. Aus ihnen berechnen sich die Einstein-Koeffizienten A_{ik} (spontane Emission) und B_{ik} bzw. B_{ki} (stimulierte Übergänge).

$J(\nu, t)$ = Spektrale Zusammensetzung und zeitlicher Intensitätsverlauf des elektromagnetischen Feldes.

$P_{i \rightarrow j, k \rightarrow l}^s$ = Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Teilchen, das sich im Zustand i befindet in einem Stossprozess der Art s in den Zustand j übergeht und gleichzeitig der Stosspartner einen Übergang von k nach l ausführt. Auch Stösse mit $k = l$ treten häufig auf, da der Stosspartner nicht notwendigerweise seinen Quantenzustand ändert. Diese Grössen beschreiben Prozesse wie Energieaustausch über inelastische Stösse, bei denen sich der Schwingungs- oder Rotationszustand des Teilchens ändert. Hierbei ist $i \neq k$. Stösse mit $i = k$ sind elastisch, sie können aber die Schwingungsphase des Teilchens stören. Dieser Effekt führt zu einer Verbreiterung der Absorptionslinie (Druckverbreiterung) und beeinflusst damit ebenfalls den Betrag der aus dem Feld aufgenommenen Energie. Abbildung 2.1 zeigt die verschiedenen Übergänge

Z = Bimolekulare Stosszahl

$g(\nu_{i,k})$ = Linienformfaktor des Überganges

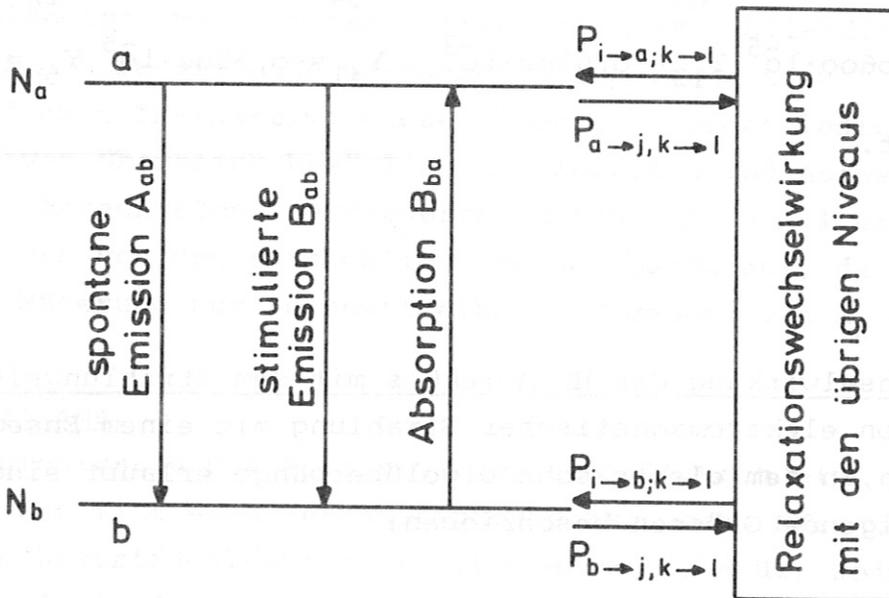


Abb. 2.1 Energieaustauschprozesse

Im inkohärenten Fall und für ein ebenes, räumlich homogenes elektromagnetisches Feld kann die zeitliche Entwicklung der Besetzungszahlen N_i durch die sogenannten Ratengleichungen beschrieben werden. Unter der Voraussetzung, dass für optische Prozesse nur Einquantenübergänge zugelassen sind und mit der Beziehung

$$g_i B_{ik} = g_k B_{ki} \quad (g_{i,k} \text{ sind die Entartungsfaktoren})$$

lauten sie für das in Abb. 2.1 dargestellte System

$$\begin{aligned} \frac{dN_a}{dt} &= - \left(N_a - \frac{g_a}{g_b} N_b \right) g(\nu_{ab}) \cdot \frac{J(\nu_{ab}, t)}{c} B_{ab} - A_a N_a - \\ &Z \left[N_a \sum_s \sum_{\substack{j \\ j \neq a, i \neq a}} \sum_k \sum_l \sum_{a \rightarrow j, k \rightarrow l} P^s N_k + \sum_s \sum_{\substack{i \\ i \neq a, k \neq b}} \sum_k \sum_l \sum_{i \rightarrow a, k \rightarrow l} P^s N_i N_k \right] \\ & \hspace{15em} (2.13) \\ \frac{dN_b}{dt} &= \left(N_a - \frac{g_a}{g_b} N_b \right) g(\nu_{ab}) \frac{J(\nu_{ab}, t)}{c} B_{ab} - A_b N_b - \\ &Z \left[N_b \sum_s \sum_{\substack{j \\ j \neq b}} \sum_k \sum_l \sum_{b \rightarrow j, k \rightarrow l} P^s N_k + \sum_s \sum_{\substack{i \\ i \neq b}} \sum_k \sum_l \sum_{i \rightarrow b, k \rightarrow l} P^s N_i N_k \right] \end{aligned}$$

Hierbei beschreibt der erste Term der rechten Seite die stimulierten Übergänge aus den und in die betreffenden Niveaus. Der zweite Term berücksichtigt spontane Emission. Im dritten Term sind sämtliche Stossprozesse, durch die das Niveau Teilchen an andere Niveaus verliert, zusammengefasst. Umgekehrt beschreibt der vierte Term den Zustrom von Teilchen aus anderen Niveaus.

2.4 Der Term $\left(N_a - \frac{g_a}{g_b} N_b\right) \frac{g(\nu_{ab}) J(\nu_{ab}, t)}{c} B_{ab}$

Bei vorgegebener Teilchenzahl und -art wird dieser Term hauptsächlich durch die Frequenzabhängigkeit der Absorption (gegeben durch den Linienformfaktor $g(\nu_{ab})$) und des elektromagnetischen Feldes beeinflusst. Wird die Linienform der Absorption überwiegend durch einen inhomogenen Verbreiterungsprozess (z.B. Dopplerverbreiterung) bestimmt, so können die Teilchen nicht gleichberechtigt an der Absorption über die gesamte Linienbreite teilnehmen. Da in einem Laserexperiment die Bandbreite des elektromagnetischen Feldes oft wesentlich kleiner als die der Absorption ist, können dann die Größen N_a und N_b nicht mehr gleich den Gesamtteilchenzahlen in diesen Niveaus gesetzt werden. Intensive Laserstrahlung kann in solch ein Gauss-Profil ein Loch brennen, d.h. eine bestimmte Gruppe von Translationszuständen des unteren Niveaus entleeren. Die Absorption wird dann durch die Geschwindigkeit bestimmt, mit der diese Zustände über Stösse wieder aufgefüllt werden.

Die Absorptionslinien von gasförmigem Fluorwasserstoff lassen sich wie folgt charakterisieren:

1. Für den Fall der inhomogenen Verbreiterung (Gauss-Profil):

Dopplerbreite für $T = 293 \text{ K}$ und $\lambda = 2,7 \mu$

$$\Delta\nu_D = 253 \text{ MHz}$$

2. Für den Fall der homogenen Verbreiterung (Lorentz-Profil):

a) Druckverbreiterung HF-HF $\Delta\nu = 23 \text{ MHz Torr}^{-1}$
 Fremdgase $\Delta\nu = 5 - 10 \text{ MHz Torr}^{-1}$

b) Leistungsverbreiterung (power broadening), hervorgerufen durch Verringerung der Lebensdauern auf Grund stimulierter Übergänge

$$\Delta\nu = \frac{\mu E}{\hbar} = 27,46 \frac{\mu \sqrt{S}}{\hbar} \quad (2.14)$$

$S = \text{Poyntingvektor} [W m^{-2}]$ $\mu = \text{Übergangsmoment} [Asm]$

Daraus folgt für die spektrale Breite des Überganges

$$\Delta \nu \approx 3 \text{ GHz} \quad \text{für} \quad S = 10^{10} \text{ Wm}^{-2}$$

Da der grösste Teil der in dieser Arbeit diskutierten Messungen bei einigen 10 Torr HF durchgeführt wurde, liegt die Druckverbreiterung bei etwa 1 GHz, d.h. die tatsächliche Linienform lässt sich durch ein Lorentz-Profil mit der durch $\Delta \nu_{\text{Druck}}$ gegebenen Breite annähern. Die vom Laser emittierten Frequenzen liegen im Zentrum der HF-Absorptionen. Sie haben eine Breite $\Delta \nu < 100 \text{ MHz}$ und sind damit wesentlich schmaler als die Absorptionslinien. In diesem Fall wird die Absorption in guter Näherung durch die Gesamtteilchenzahlen in den entsprechenden Niveaus und das Maximum der Lorentz-Linie

$$g_L(0) = 2/\pi \Delta \nu \quad (2.15)$$

bestimmt.

Man erhält

$$\left(N_a - \frac{g_a}{g_b} N_b \right) \frac{2 J(\nu_{ab}, t) B_{ab}}{\pi \Delta \nu c} \quad (2.16)$$

Mit der Definition des Wirkungsquerschnitts für stimulierte Übergänge

$$\sigma_{ab} = \frac{2 h \nu_{ab} B_{ab}}{\pi \Delta \nu_{ab} c} \quad (2.17)$$

folgt

$$\left(N_a - \frac{g_a}{g_b} N_b \right) \sigma_{ab} \frac{J(\nu_{ab}, t)}{h \nu_{ab}} \quad (2.18)$$

2.5 Relaxationsprozesse

Durch Absorption von Laserstrahlung mit einer Intensität, die zu einer nennenswerten Besetzung der ersten angeregten Schwingungs-Rotationszustände führt, entfernt sich das molekulare System vom thermischen Gleichgewicht. Die Photonenenergie der HF-Laserstrahlung beträgt $\sim 0,5$ eV, sodass bei einer Temperatur von 293 K

$$\frac{E_{\text{Photon}}}{kT} \approx 19,8$$

ist. Die thermische Besetzung des ersten angeregten Zustandes bei dieser Temperatur ist

$$\frac{N_1}{N_0} = 2,5 \cdot 10^{-9}$$

Wie im folgenden berichtet wird, kann durch optisches Pumpen dieser Wert auf das 10^8 -fache gesteigert werden. Aus dem angeregten Zustand kehrt das System durch Emission oder Stossrelaxation ins Gleichgewicht zurück.

Die Lebensdauer τ_{sp} gegen spontane Emission aus dem ersten angeregten Niveau ergibt sich aus dem Einstein-Koeffizienten A zu

$$\tau_{\text{sp}} = \frac{1}{A} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ sec}$$

Um die Rolle dieses Prozesses im Verhältnis zur Stossrelaxation abzuschätzen, soll dieser Wert mit der Stossfrequenz verglichen werden.

Pro sec erleidet ein HF-Molekül bei der Konzentration C_{HF}

$$N_{\text{coll}} = \sigma_{\text{HF-HF}}^2 C_{\text{HF}} \sqrt{\frac{16\pi kT}{M}} \quad (2.19)$$

Stöße mit anderen HF-Molekülen. Für $\sigma_{\text{HF-HF}} = 2,55 \text{ \AA}^2$ /2.2/,
P = 50 Torr und T = 293 K folgt

$$N_{\text{Coll}} = 2,8 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$$

oder

$$\tau_{\text{Coll}} = \frac{1}{N_{\text{Coll}}} = 3,5 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$$

Da für HF die Wahrscheinlichkeit eines unelastischen Stosses $> 10^{-3}$ ist folgt daraus, dass im vorliegenden Fall die spontane Emission vernachlässigt werden kann. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass dies nur im passiven Medium gilt. Sobald eine ausreichend hohe Inversion vorliegt, dient die spontane Emission als Auslöser für Superstrahlung bzw. Laseremission, mit der das System einen Teil seiner Überschussenergie an die Umgebung abgeben kann.

Stossprozesse:

Die Summenterme in Gl.(2.13) beschreiben Prozesse, bei denen ein Teilchen seinen Energiezustand strahlungslos ändert. Aus Gründen der Energie- und Impulserhaltung kann dies nur während eines intermolekularen Stosses erfolgen. Vor und nach dem Stoss besitzen die Moleküle scharf definierte Energiezustände. Während des Stosses verliert diese Quantisierung durch die Wechselwirkung der Molekülpotentiale ihre Gültigkeit und die Energie- und Impulserhaltung gilt nur noch für den Stosskomplex als Ganzes. Als Folge davon können nichtresonante Übergänge auftreten, wobei das Energiedefizit in der Regel von der Translation ausgeglichen wird. Bei der Wechselwirkung eines molekularen Systems mit elektromagnetischer Strahlung unter Einbeziehung von Stößen können also sehr wohl hochangeregte Zustände, die durch optisches Pumpen nicht direkt erreicht werden, hohe Besetzungszahlen aufweisen. Stossprozesse können damit Absorption und chemisches Verhalten des Gases wesentlich beeinflussen.

Um die Dynamik des Systems beschreiben zu können, muss also untersucht werden, auf welche Weise die Freiheitsgrade der Schwingung (V), der Rotation (R) und der Translation (T) durch Stossprozesse intern und untereinander gekoppelt sind. Es ist zweckmässig, sich zunächst ein Bild von der relativen Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Energieaustauschprozesse zu machen.

Falls die bei einem Stoss auftretende Störung die Energieniveaus des Moleküls entsprechend der Unschärferelation verbreitert, wird man erwarten, dass Energieaustausch um so wahrscheinlicher auftritt, je mehr die Verbreiterung dem Betrag der auszutauschenden Energie entspricht.

Die Energieverbreiterung auf Grund der Unschärferelation beträgt grössenordnungsmässig

$$\Delta E = \hbar / \tau_c$$

wobei τ_c die Dauer des Stosses ist.

Für eine Stossgeschwindigkeit von $5 \cdot 10^4$ cm/sec und Wechselwirkung über 10^{-8} cm folgt

$$\Delta E \approx 35 \text{ cm}^{-1}$$

Energiebeträge dieser Grössenordnung werden also bei Stossprozessen mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgetauscht. Andererseits verlangt das adiabatische Prinzip, welches Prozesse unter Erhaltung des Quantenzustandes beschreibt, dass die Quantisierung während des Stosses erhalten bleibt. Dies bedeutet

$$E \gg \Delta E$$

Ein Prozess, bei dem für die Energie E des betrachteten Grundzustandes

$$E = \hbar \omega \gg \hbar / \tau_c$$

gilt, wird also mit geringer Wahrscheinlichkeit zu einer Änderung dieses Zustandes führen. Ein Relaxationsprozess wird also um so unwahrscheinlicher, je mehr der Betrag der auszutauschenden Energie den Wert ΔE übersteigt.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich für die relativen Wahrscheinlichkeiten P der verschiedenen Übergänge die qualitative Reihenfolge

$$P_{R-R} \gg P_{T-T} > P_{R-T}, P_{V-V} > P_{V-T}, P_{V-R}$$

für Übergänge zwischen den untersten Niveaus.

Wegen der grossen Zahl von Quantenzuständen, die ein Molekül einnehmen kann, und der geringen Verfügbarkeit von Daten über intermolekulare Wechselwirkungspotentiale ist eine exakte quantenmechanische Lösung des inelastischen Streuproblems in der Regel nicht möglich. Diese Schwierigkeiten werden noch vergrössert, wenn ein Molekül hohe Anharmonizität und ein grosses statisches Dipolmoment besitzt. Hohe Anharmonizität bedeutet eine schnelle Verkleinerung der Schwingungsquanten mit steigender Quantenzahl ν . Dadurch wird das Energiedefizit für V-V-Prozesse mit zunehmendem ν vergrössert, für V-T-Prozesse verkleinert. Die harmonische Näherung, bei der die Übergangswahrscheinlichkeiten der untersten Niveaus mit denen der höheren Niveaus durch die einfache Beziehung

$$P_{V \rightarrow V-1} = \nu P_{1 \rightarrow 0} \quad (\text{V-T-Relaxation})$$

$$P_{V \rightarrow V-1, \nu' \rightarrow \nu'+1} = \nu(\nu'+1) P_{1 \rightarrow 0, 0 \rightarrow 1} \quad (\text{V-V-Relaxation})$$

(2.20)

verknüpft sind, kann nur bedingt angewendet werden.

Das intermolekulare Potential von Molekülen mit grossem statischen Dipolmoment besitzt eine langreichweitige Komponente. Charakteristisch für solche Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ist die Tatsache, dass die Richtung und Grösse der auftretenden Kräfte stark von der relativen Orientierung der Moleküle und damit auch von deren Rotationszustand abhängt. Ausserdem nimmt mit steigender Relativgeschwindigkeit der Stosspartner der relative Anteil der langreichweitigen Wechselwirkung zugunsten des abstossenden Potentials des Molekülrumpfes ab. Daher weisen die Relaxationsraten solcher Moleküle häufig eine komplizierte Temperaturabhängigkeit auf.

Die entsprechenden Daten für HF sind

Anharmonizität
(definiert als der zweite Entwicklungs-
koeffizient der Gl. (2.10))

$$X_{e\omega_e} = 90 \text{ cm}^{-1}$$

Statisches Dipolmoment

$$\mu_{st} = 1,736 \text{ Debye /2.3/}$$

$$\mu_{st} = 1,91 \text{ Debye /2.4/}$$

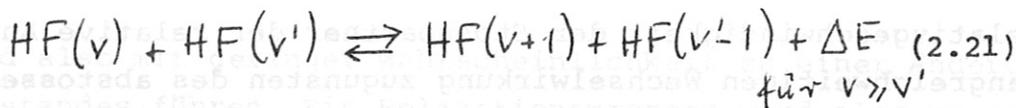
Beide Konstanten sind ungewöhnlich gross, erschweren also die theoretischen Berechnungen.

Auf der anderen Seite hat das Interesse an chemischen Lasern und die enge Verknüpfung von Relaxationsprozessen mit der Dynamik solcher Laser zu einer grossen Zahl von theoretischen und experimentellen Untersuchungen dieser Probleme geführt. Nachdem zunächst nur summarische Relaxationskonstanten aus Ultraschall- und Stosswellenexperimenten vorlagen, sind in neuerer Zeit auch Daten über die Relaxation von einzelnen Quantenzuständen erhältlich geworden. Im Folgenden sollen die Konstanten für die verschiedenen bekannten Relaxationsprozesse diskutiert werden. Dabei wird weniger auf Vollständigkeit Wert gelegt als auf Daten jüngerer Ursprungs, die mit anderen Experimenten und der Theorie vergleichbar sind, sowie auf deren Verwertbarkeit in den Berechnungen der vorliegenden Arbeit.

Schwingungsrelaxation:

Der Schwingungsaustausch wird durch zwei Prozesse bestimmt:

1. V-V-Relaxation



Mehrquantenübergänge werden nicht berücksichtigt, da sie generell eine sehr viel geringere Wahrscheinlichkeit aufweisen. Die Wahrscheinlichkeit für einen V-V-Prozess wird im Folgenden mit $P_{v \rightarrow v+1, v' \rightarrow v'-1}$ bezeichnet.

2. V-T-Relaxation , $P_{V \rightarrow V-1}$

$$HF(v) + HF(v') \rightleftharpoons HF(v-1) + HF(v') + \Delta E \quad (2.22)$$

Die Wahrscheinlichkeiten für beide Prozesse setzen sich aus zwei Faktoren zusammen

$$P \approx H(v) G(\Delta E) \quad (2.23)$$

Dabei beschreibt $H(v)$ die Abhängigkeit von der Schwingungsquantenzahl. Da der Mangel an experimentellen Daten eine Prüfung verschiedener Theorien erschwert, wird hier sehr oft die aus der harmonischen Oszillatornäherung (HO) gewonnene Beziehung zugrundegelegt.

$$P_{V \rightarrow V-1, V' \rightarrow V'+1} = v(v'+1) P_{1 \rightarrow 0, 0 \rightarrow 1}$$

bzw.

$$P_{V \rightarrow V-1} = v P_{1 \rightarrow 0}$$

Dieses quantenmechanische Ergebnis gilt sowohl für optische Übergänge als auch für Stossprozesse des HO und verknüpft die Übergangswahrscheinlichkeiten hochangeregter Zustände mit der vom ersten angeregten zum Grundzustand. In einigen Fällen wird diese v -Abhängigkeit modifiziert, um der Anharmonizität des realen Moleküls Rechnung zu tragen.

Der Faktor $G(\Delta E)$ beschreibt den Einfluss des Energiedefizits, das von der Translation ausgeglichen werden muss, auf die Übergangswahrscheinlichkeit. Oft wird eine exponentielle Abhängigkeit von ΔE und der Translationstemperatur angenommen.

Hin- und Rückreaktionen sind über das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität verknüpft. Dies besagt, dass im thermischen Gleichgewicht die Zahl der Übergänge in beide Richtungen gleich sein muss, da sich der Zustand eines Gleichgewichtssystems zeitlich nicht ändert.

Damit gilt für die V-V-Relaxation

$P_{v \rightarrow v+1, v' \rightarrow v'-1} \times \text{Zahl der } v-v'\text{-Stöße} = P_{v+1 \rightarrow v, v'-1 \rightarrow v'} \times \text{Zahl der } (v+1)-(v'-1)\text{-Stöße}$
 oder unter Verwendung der Konzentrationen $[HF(v)]$

$$P_{v \rightarrow v+1, v' \rightarrow v'-1} [HF(v)] [HF(v')] = P_{v+1 \rightarrow v, v'-1 \rightarrow v'} [HF(v+1)] [HF(v'-1)] \quad (2.24)$$

Drückt man die Konzentrationen durch die thermischen Werte

$$[HF(v)] = [HF(0)] e^{-\frac{E(v)}{kT}} \quad (2.25)$$

aus, so folgt

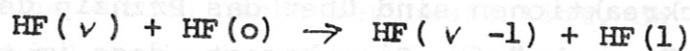
$$P_{v \rightarrow v+1, v' \rightarrow v'-1} e^{-\frac{(E(v)+E(v'))}{kT}} = P_{v+1 \rightarrow v, v'-1 \rightarrow v'} e^{-\frac{(E(v+1)+E(v'-1))}{kT}} \quad (2.26)$$

oder mit dem Energiedefizit ΔE aus Gl. (2.21)

$$P_{v \rightarrow v+1, v' \rightarrow v'-1} = e^{\frac{\Delta E}{kT}} P_{v+1 \rightarrow v, v'-1 \rightarrow v'} \quad (2.27)$$

V-T-Relaxation

In Experimenten zur Bestimmung der V-T-Relaxation wird das Gas durch Stosswellen oder Absorption von Laserstrahlung in schwingungsangeregte Zustände gebracht und das Abklingen dieser Zustände durch das Abklingen ihrer Fluoreszenz verfolgt. An der Entvölkerung der angeregten Niveaus nehmen V-V- und V-T-Prozesse kompetitiv teil. Da nun der V-V-Prozess etwa um zwei Grössenordnungen schneller ist, wird die Entvölkerung von Niveaus mit $v > 1$ durch Prozesse der Art



dominiert. Aus diesem Grund konnte eine v -Abhängigkeit der V-T Raten bisher nicht gemessen werden. Aus Mangel an Daten benutzt man für Berechnungen oft die HO-Näherung

$$P_{v \rightarrow v-1} = v P_{1 \rightarrow 0}$$

Die erste Näherung des Morse-Oszillators (μ_0) ergibt nach /2.5/

$$P_{v \rightarrow v-1} = \left(v / (1 - x_e v) \right) P_{1 \rightarrow 0} \quad (2.28)$$

wobei x_e = Anharmonizität

Andere Arbeiten /2.6; 2.7/ weisen darauf hin, dass die Übergangswahrscheinlichkeit für einen MO wesentlich geringer als die des HO ist. In /2,8/ wird nach einem anderen Modell eine stärkere Abweichung der v -Abhängigkeit vom HO (für N_2) angegeben. In den Rechnungen dieser Arbeit wurde eine quadratische v -Abhängigkeit

$$P_{v \rightarrow v-1} = v^2 P_{1 \rightarrow 0} \quad (2.29)$$

verwendet. Diese Beziehung ergibt nach Ref. /2.9/ die beste Übereinstimmung mit experimentellen Daten.

Da andererseits der Prozess



den physikalischen Zustand des Systems nicht ändert, kann die Grösse $P_{1 \rightarrow 0}$ in einem weiten Temperaturbereich gemessen werden. Daten sind hier vor allem aus Experimenten von Bott und Cohen /2.10/ bzw. Fried et al. /2.11/ erhältlich. Hierbei wurde das Gas thermisch auf die gewünschte Temperatur gebracht und die Relaxationskonstante mit der laserinduzierten Fluoreszenztechnik gemessen. Theoretische Werte wurden den Arbeiten von Shin /2.12/ entnommen.

Es ist zu erwähnen, dass die verschiedenen Theorien für die Schwingungsequilibrierung dem Prozess $V-R,T$, d.h. einer Umwandlung von Schwingung in Rotation mit anschliessender $R-T$ -Relaxation einen wesentlichen Anteil zuschreiben. Da in den Experimenten nur

das Abklingen des angeregten Zustandes und nicht die Energieverteilung nach dem Stoss gemessen wird, gibt es hierüber keine experimentellen Daten. Eine Diskussion der verschiedenen Theorien findet sich in Ref. /2.13/. Aus diesem Grund wird in den Berechnungen der vorliegenden Arbeit der V-R-Prozess vernachlässigt. Die Daten für $P_{1 \rightarrow 0}$ sind Ref. /2.23/ entnommen und es wird eine quadratische v -Abhängigkeit verwendet.

V-V-Relaxation

Während bei der V-T-Relaxation sowohl die v -Abhängigkeit der HO Näherung als auch die Verringerung des Energiedefizits die Übergangswahrscheinlichkeiten mit steigendem v erhöhen, arbeiten die beiden Effekte bei der V-V-Relaxation gegeneinander. Auf Grund der Anharmonizität wird das Energiedefizit bezüglich der Wechselwirkung eines angeregten Teilchens mit dem Grundzustand mit steigendem v grösser, der ΔE -abhängige Anteil der Übergangswahrscheinlichkeit damit kleiner. Andererseits muss man auch Stösse betrachten, bei denen sich beide Partner in hochangeregten Zuständen befinden. Durch das Zusammenrücken der Schwingungsniveaus mit steigendem v verkleinert sich das Energiedefizit für diese Prozesse. Lässt man ausserdem eine gleichzeitige Änderung des Rotationszustandes zu, so kann sich die Situation weiter verbessern. Dieser Effekt sollte bei HF besonders gross sein, da die Rotationsquanten wegen des kleinen Trägheitsmoments sehr hohe Energien besitzen.

Bei der Auswahl von Daten für numerische Berechnungen steht man vor einem ähnlichen Problem wie bei der V-T-Relaxation. Zur Verfügung steht die quantenmechanische Lösung des HO sowie die ersten Näherungen für einen Morse-Oszillator /2.14/. Die neuesten experimentellen Daten finden sich in den Arbeiten von Osgood, Sackett und Javan /2.15/. Sie geben die Geschwindigkeitskonstanten für die V-V Prozesse

$$HF(v) + HF(0) \rightarrow HF(v-1) + HF(1) \quad 2 \leq v \leq 4$$

an. $P_{1 \rightarrow 0, 0 \rightarrow 1}$ ist aus den bereits erwähnten Gründen nicht messbar.

Der Wert des exothermen Prozesses $P_{1 \rightarrow 2, 1 \rightarrow 0}$ wird mit 0,23 angegeben /2.15/. Aus der HO Näherung folgt, dass der Wert

$$P_{v \rightarrow v-1; v' \rightarrow v'+1} = v(v'+1) P_{1 \rightarrow 0; 0 \rightarrow 1}$$

für $v, v' \gg 1$ einem Stossquerschnitt entspricht, der mehr als hundert mal grösser als der gaskinetische Stossquerschnitt ist. V-V-Austausch ist damit ein extrem schneller Prozess, der von der V-T-Thermalisierung weitgehend entkoppelt ist. Die in eine molekulare Schwingung eingespeiste Energie wird sich also in einer bestimmten Weise über die Schwingungszustände des Moleküls verteilen, bevor eine thermische Aufheizung des Systems auftritt. Diese Tatsache kann weitreichende Folgen haben, da unter bestimmten Bedingungen die Schwingung eines molekularen Systems, das aus dem Gleichgewicht entfernt wurde, nicht über eine Serie von Boltzmannartigen Verteilungen thermalisiert. Es kann sich eine quasistationäre Verteilung ausbilden, die sich sehr stark vom thermischen Fall unterscheidet. Ihr Abbau geschieht dann durch die langsamere V-T-Relaxation.

In den Experimenten der vorliegenden Arbeit wurde gasförmiges HF von einigen 10 Torr durch intensive Laserpulse mit $\tau_{FWHM} \approx 200$ nsec optisch angeregt. Bei diesen Drücken sind charakteristische Zeiten für V-V-Prozesse ca. 10^{-9} sec und für V-T-Prozesse ca. 10^{-7} sec, d.h. die Pulsdauer ist gross gegen die V-V- und vergleichbar mit der V-T-Relaxation. Bezüglich der Verteilung auf die Schwingungsniveaus wird das System also während der Pulsdauer ein dynamisches Verhalten aufweisen. Andererseits besitzt der Satz von Ratengleichungen eine analytische Näherungslösung für die quasistationäre Schwingungsverteilung, falls man den optischen Pumpsterm vernachlässigt. Es ist informativ zuerst diese Lösung zu diskutieren, da sie auch Anhaltspunkte für das Verhalten im dynamischen Fall geben kann.

Die Art der so entstehenden Verteilung wurde von Treanor, Rich und Rehm für den Fall des anharmonischen Oszillators untersucht /2.16/. Die Relaxationskonstanten für V-V- und V-T-Prozesse besitzen eine qualitative V-Abhängigkeit, wie sie in Abb. 2.2 wiedergegeben wird.

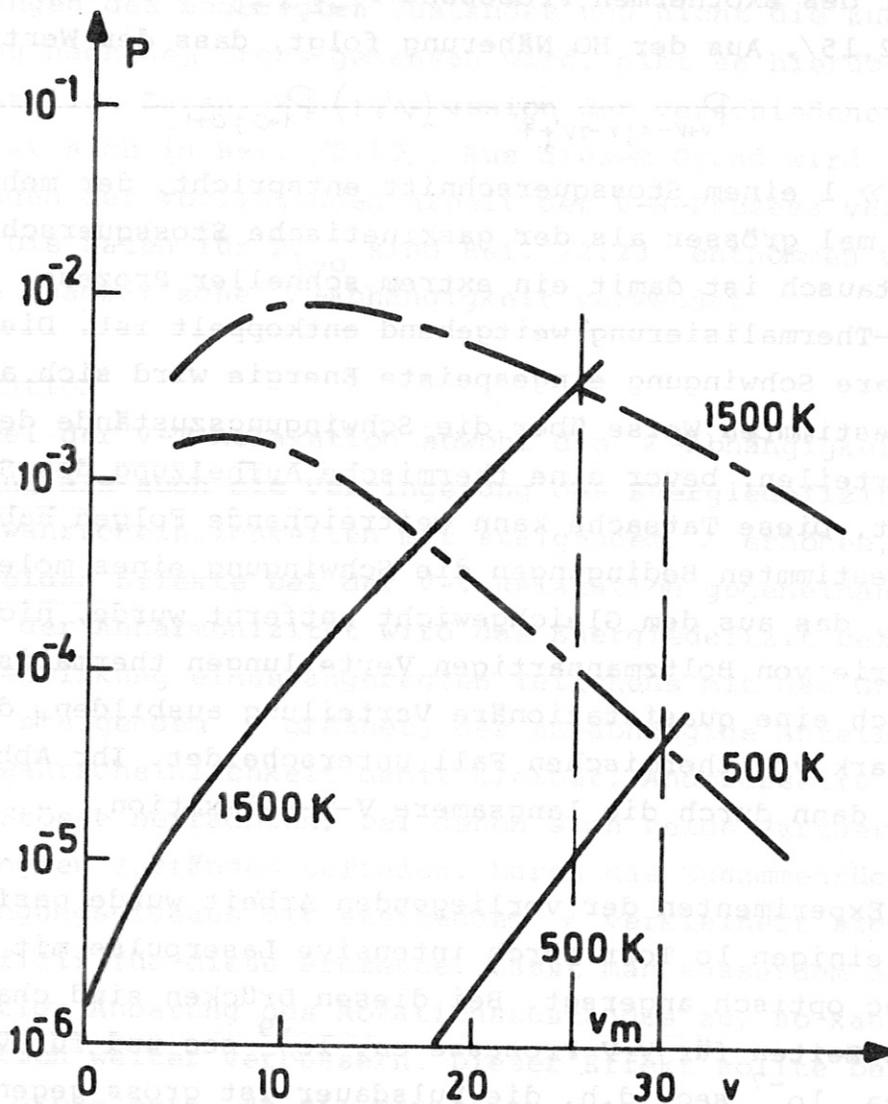


Abb. 2.2 V-Abhängigkeit der V-T- (—) und V-V-Relaxation (---) für N₂ (entnommen Ref. /2.16/)

Unterhalb eines bestimmten v_m ist der Ansatz $P_{V-V} \gg P_{V-T}$ zulässig, V-V- und V-T-Prozesse sind also in diesem Bereich voneinander entkoppelt. Für Zustände mit $v > v_m$ beginnt auf Grund der kleinen Quantenenergien eine starke Wechselwirkung der Schwingung mit der Translation, die Relaxation eines Schwingungsquantens führt überwiegend zur Aufheizung.

Damit ist die folgende Näherung gerechtfertigt:

Ausgehend von einer bestimmten Besetzung der Schwingungsniveaus löst man die Ratengleichungen für $v \leq v_m$ unter Vernachlässigung der optischen Prozesse mit der Randbedingung, dass die Zahl der Schwingungsquanten konstant bleibt

$$\sum_{v=1}^{v_m} v N_v = \text{konstant} \quad (2.30)$$

Zu lösen ist also das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} \frac{dN_v}{dt} = & P_{v+1 \rightarrow v} Z N \left[N_{v+1} - N_v \exp\left(-\frac{E_{v+1} - E_v}{RT}\right) \right] - P_{v \rightarrow v-1} Z N \left[N_v \right. \\ & \left. - N_{v-1} \exp\left(-\frac{E_v - E_{v-1}}{RT}\right) \right] \\ & + Z \sum_{v'} P_{v+1 \rightarrow v, v'-1 \rightarrow v'} \left[N_{v+1} N_{v'-1} - N_v N_{v'} \exp\left(-\frac{E_{v+1} + E_{v'-1} - E_v - E_{v'}}{RT}\right) \right] \\ & - Z \sum_s P_{v \rightarrow v-1, v' \rightarrow v+1} \left[N_v N_{v'} - N_{v-1} N_{v'+1} \exp\left(-\frac{E_v + E_{v'} - E_{v-1} - E_{v'+1}}{RT}\right) \right] \end{aligned} \quad (2.31)$$

Die Grössen sind: N = gesamte Teilchenkonzentration, $N_{v,v'}$ = Teilchenkonzentrationen in den einzelnen Niveaus, Z = bimolekulare Stosszahlen. Jeweils mit Rückreaktion und unter Berücksichtigung der mikroskopischen Reversibilität beschreiben die Terme der rechten Seite in obiger Reihenfolge:

- 1) V-T Wechselwirkung des Niveaus v mit dem Niveau $v+1$
- 2) V-T Wechselwirkung des Niveaus v mit dem Niveau $v-1$
- 3) V-V Wechselwirkung mit allen übrigen Zuständen, die zu einem Übergang $v+1 \rightleftharpoons v$ führt
- 4) V-V Wechselwirkung mit allen übrigen Niveaus, die zu einem Übergang $v-1 \rightleftharpoons v$ führt

Es werden also nur $\Delta v = \pm 1$ Übergänge berücksichtigt. Für dieses Gleichungssystem lassen sich Näherungslösungen angeben, die die Form der quasistationären Schwingungsverteilung ohne Berücksichtigung der Ausgangsbesetzung beschreiben /2.16; 2.17/.

Nach Einführung des Ordnungsparameters

$$\epsilon = \frac{P_{1 \rightarrow 0}}{P_{0 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 0}} \quad (2.32)$$

und mit der Definition

$$\begin{aligned} \hat{N}_v &= N_v / N \\ \hat{P}_{v \rightarrow v'} &= P_{v \rightarrow v'} / \epsilon \end{aligned} \quad (2.33)$$

lassen sich das Differential und die Verteilungsfunktion in eine Reihe vom Chapman-Enskog-Typ entwickeln

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} &= \epsilon \frac{d}{dt} \Big|_0 + \epsilon^2 \frac{d}{dt} \Big|_1 + \dots \\ \hat{N}_v &= \hat{N}_v^{(0)} (1 + \epsilon \phi_r^{(1)} + \epsilon \phi_r^{(2)} + \dots) \end{aligned} \quad (2.34)$$

Einsetzen dieser Reihe in Gl. (2.31) und Nullsetzen der Terme, die von nullter Ordnung in ϵ sind, führt zu der Näherung

$$\begin{aligned} \sum_{v'} P_{v+1 \rightarrow v, v'-1 \rightarrow v'} \left[\hat{N}_{v+1}^{(0)} \hat{N}_{v'-1}^{(0)} - \hat{N}_v^{(0)} \hat{N}_{v'}^{(0)} \exp \left(-\frac{E_{v+1} + E_{v'-1} - E_v - E_{v'}}{RT} \right) \right] \\ - \sum_{v'} P_{v \rightarrow v-1, v' \rightarrow v'+1} \left[\hat{N}_v^{(0)} \hat{N}_{v'}^{(0)} - \hat{N}_{v-1}^{(0)} \hat{N}_{v'+1}^{(0)} \exp \left(-\frac{E_v + E_{v'} - E_{v-1} - E_{v'+1}}{RT} \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (2.35)$$

Physikalisch bedeutet dies, dass die V-T-Prozesse vernachlässigt wurden und die quasistationäre Verteilung in erster Näherung durch

$$\frac{d \hat{N}_v^{(0)}}{dt} = 0$$

für alle v beschrieben wird. Diese Gleichung besitzt analytische Lösungen der Form

$$\hat{N}_v^{(0)} = \hat{N}_0^{(0)} e^{-v\gamma} e^{-E_v/RT} \quad (2.36)$$

weicht also durch den Faktor $e^{-v\gamma}$ von einer Boltzmannverteilung ab. Im realen System, d.h. unter Einschluss der V-T-Re-

laxation sind die Grössen $\hat{N}_0^{(0)}$, γ und T Funktionen der Zeit, da das System letztlich im thermischen Gleichgewicht enden muss, also z.B. $\gamma \rightarrow 0$ für $t \rightarrow \infty$. Sie ändern sich aber nennenswert nur über einen Zeitraum, der der V-T-Relaxationszeit entspricht. Für wesentlich kürzere Zeiten bleibt die mittlere Zahl von Schwingungsquanten pro Molekül

$$\hat{V} = \sum_V v \hat{N}_V^{(0)} \quad (2.37)$$

konstant. Ausserdem gilt, wie im Gleichgewicht, die Erhaltung der Gesamtteilchenzahl

$$\sum_V \hat{N}_V^{(0)} = \sum_V \hat{N}_V^{\text{therm}} = \text{konst} \quad (2.38)$$

und die Energieerhaltung. Hieraus bestimmen sich $\hat{N}_0^{(0)}$, γ und T für den Anfangszustand der quasistationären Verteilung. Diese Werte müssen im Spezialfall aus den Molekülparametern und der dem System zugeführten Schwingungsenergie numerisch berechnet werden. Aus Gl. (2.37) und (2.38) folgt aber unmittelbar, dass γ negative Werte annehmen muss, falls die mittlere Zahl von Schwingungsquanten pro Molekül höher als im thermischen Gleichgewicht ist. Wie in Ref. /2.16/ für N_2 gezeigt wird, kann bei entsprechend hoher Anregung die Abweichung von der thermischen Besetzung sehr gross werden, für hohe V-Niveaus kann sogar Inversion auftreten (Abb. 2.3). Experimentell werden diese Prozesse zur Beeinflussung der Emissionsspektren des CO-Lasers benutzt. Die dort auftretende Inversion hoher V-Niveaus lässt sich durch den beschriebenen Mechanismus erklären. Die Quantenzahlen, für die Inversion auftritt, lassen sich auf Grund des temperaturabhängigen Zusammenspiels von V-V- und V-T-Relaxation durch Änderung der Translationstemperatur variieren. Qualitative Voraussetzungen für ein solches Verhalten sind:

- a) Die Energie des ersten Schwingungsquants muss viel grösser als die Translationsenergie sein.

$$E_1 \gg kT$$

Damit ist gewährleistet, dass sich die Geschwindigkeitskonstanten für V-V- und V-T-Prozesse stark unterscheiden.

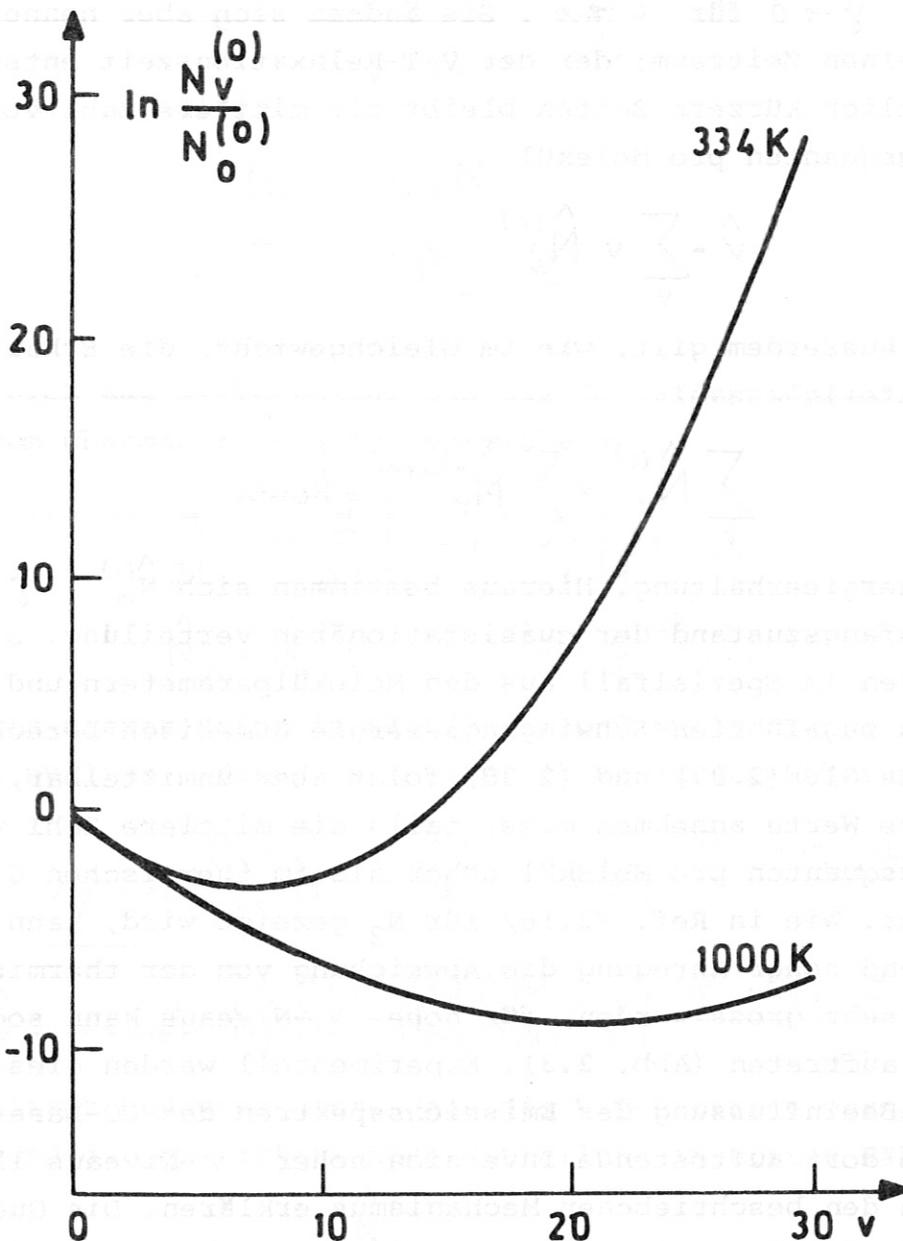
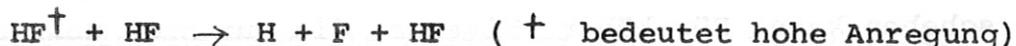


Abb. 2.3 Näherung nullter Ordnung für die Schwingungsverteilung in N_2 (entnommen Ref. /2.16/)

- b) Das System sollte hoch angeregt sein, damit die Schwingungsverteilung einen signifikanten Einfluss auf sein physikalisches und chemisches Verhalten bekommt. Bei HF ist dies durch Laserbestrahlung unter Sättigung von Kaskadenübergängen möglich.

Die Näherung bricht zusammen, sobald die Teilchen Niveaus mit so grossem V erreicht haben, dass V -T-Prozesse dominant werden. Noch höhere Schwingungsniveaus können dann nur noch schwer besetzt werden und die Besetzungszahlen der V -Niveaus nehmen nach Art einer Boltzmann-Verteilung ab.

Ein Sonderfall ergibt sich, wenn die Niveaus, bei denen dies auftritt, energetisch nur noch um kT von der Dissoziationsenergie entfernt sind. Dann kann der neue Stossmechanismus



auftreten, d.h., das System verliert Teilchen über dissoziative Stösse. Dieser Mechanismus wurde bezüglich seiner Anwendung in der Isotopentrennung in Ref. /2.17/ diskutiert.

R-T-, R-R-Relaxation

Experimentelle Daten zur Rotationsrelaxation sind aus Messungen der thermischen Leitfähigkeit /2.18/, der Viskosität /2.19/ und der Stossverbreiterung /2.20/ erhältlich. Aus diesen Experimenten folgt eine phänomenologische Relaxationszeit τ_R , die wie üblich durch

$$\frac{dN_J}{dt} = \frac{N_J - N_J^0}{\tau_R} \quad N_J^0 = \text{Gleichgewichtsbesetzung des Niveaus } J \quad (2.39)$$

definiert ist, und keine speziellen Quantenzustände berücksichtigt. Referenz /2.21/ gibt Werte für die R-R-Relaxation der Niveaus $V = 1, J = 4, 5$, die mit einer Laserpumpentechnik erhalten wurden. Da aber nicht bekannt ist mit welchen anderen Niveaus diese Zustände wechselwirken und ein starker Einfluss der T-T-Relaxation auf die Ergebnisse nicht auszuschliessen ist, wurden diese Daten nicht in unsere Berechnungen aufgenommen. Eine J -Abhängigkeit der R-R-Relaxation, die empirisch den Ergebnissen von Chemolumineszenzmessungen angenähert wurde, findet sich in /2.22/.

In unseren Berechnungen wurde die R-T- und R-R-Relaxation zusammengefasst. Diese Prozesse wurden nur für die Schwingungsniveaus $v \leq 4$ berücksichtigt. Dafür gibt es folgende Gründe: R-R-Prozesse müssen für die unteren, durch Laserfrequenzen verbundenen, Schwingungs-Rotationsniveaus mit $v \leq 4$ berücksichtigt werden. Eine intensive Laserlinie kann die Bevölkerung des korrespondierenden unteren bzw. oberen Zustandes bis zur Gleichbesetzung ändern. Von diesem Zeitpunkt an kann die Linie nur noch absorbiert werden, falls Teilchen aus dem oberen bzw. in das untere Niveau relaxieren, was durch R-R-Prozesse geschehen kann. Für höhere Niveaus, die nur noch über Stöße gekoppelt sind, braucht R-R,T-Relaxation nicht berücksichtigt zu werden, da die J-Abhängigkeit der V-V- und V-T-Relaxation nicht bekannt ist. Die bei R-T-Relaxation in Translation überführten Quantenenergien sind klein und tragen wenig zur Aufheizung des Gases bei. Eine Vernachlässigung dieses Prozesses für $v > 4$ erscheint damit gerechtfertigt.

In die Ratengleichungen wurde die Rotationsrelaxation nach dem Modell von Ding und Polanyi /2.24/ eingeführt.

3. Wechselwirkung des klassischen elektromagnetischen Feldes mit einem 2-Niveau-System

Die Wechselwirkung eines oszillierenden elektromagnetischen Feldes mit einem 2-Niveau-System, in dem resonante Dipolübergänge möglich sind, soll beschrieben werden. Das elektromagnetische Feld induziert in diesem System ein oszillierendes Dipolmoment, dessen Phase mit der des Feldes gekoppelt ist. In der Regel wird diese feste Phasenbeziehung während der Wechselwirkungszeit sehr oft zerstört, was einmal durch Phasensprünge, wie sie im inkohärenten Feld auftreten, geschehen kann, zum anderen können Teilchenstöße die Phase des induzierten Dipolmoments stören. In diesem Fall bezeichnet man die Wechselwirkung als inkohärent. Unter bestimmten Bedingungen für Feldstärke, Kohärenz und Dauer des Feldes (z.B. eines Laserpulses) kann es zu Wechselwirkungen kommen, bei denen die Phasenbeziehung erhalten bleibt. Es treten dann kohärente Effekte (π -Pulse, selbstinduzierte Transparenz) auf, die sich vom inkohärenten Verhalten stark unterscheiden.

Im Folgenden wird untersucht, inwieweit kohärente Effekte in den hier geschilderten Experimenten eine Rolle spielen können. Daraus ergibt sich, welcher mathematische Formalismus zur Beschreibung der Experimente geeignet ist.

Wir betrachten ein 2-Niveau-System, dessen stationäre Wellenfunktionen $\psi_1(r) \exp[-i\omega_1 t]$, $\psi_2(r) \exp[-i\omega_2 t]$ und Energien $\hbar\omega_1$, $\hbar\omega_2$ als Lösungen der Schrödinger-Gleichung

$$H_0 \psi_{1/2}(r) = \hbar \omega_{1/2} \psi_{1/2}(r) \quad (3.1)$$

bekannt seien. H_0 ist der Hamiltonoperator des durch $\psi_{1/2}(r)$ beschriebenen Systems.

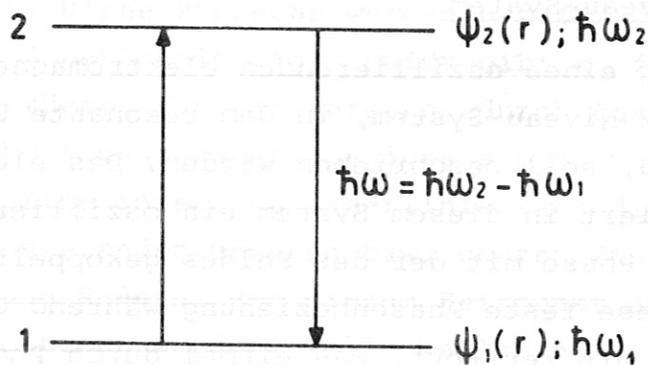


Abb. 3.1 Stimulierte Übergänge im 2-Niveau-System

Die allgemeine Wellenfunktion des Systems ist dann durch eine lineare Superposition der stationären Lösungen gegeben.

$$\psi(r, t) = c_1 \psi_1(r) e^{-i\omega_1 t} + c_2 \psi_2(r) e^{-i\omega_2 t} \quad (3.2)$$

Falls ein elektromagnetisches Feld Übergänge zwischen den Niveaus induziert, werden die Entwicklungskoeffizienten c_1 und c_2 zeitabhängig

$$\psi(r, t) = c_1(t) \psi_1(r) e^{-i\omega_1 t} + c_2(t) \psi_2(r) e^{-i\omega_2 t} \quad (3.3)$$

Dabei bedeutet

$$|c_1(t)|^2 = \text{Wahrscheinlichkeit, das System zur Zeit } t \text{ im Zustand 1 zu finden}$$

$$|c_2(t)|^2 = \text{Wahrscheinlichkeit das System zur Zeit } t \text{ im Zustand 2 zu finden}$$

mit der Bedingung

$$|c_1(t)|^2 + |c_2(t)|^2 = 1 \quad (3.4)$$

da das System in einem der beiden Zustände sein muss. Die Kenntnis der Entwicklungskoeffizienten erlaubt also eine Beschreibung des Systems zu jedem Zeitpunkt t .

Falls der Hamiltonoperator des Systems einen Störterm H' enthält,

$$H = H_0 + H'$$

der Übergänge zwischen den Niveaus induziert, gehorcht die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion (3.3) der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$i \hbar \dot{\psi}(r, t) = H \psi(r, t) \quad (3.5)$$

Für bekannte Anfangswerte $C_1(0)$, $C_2(0)$ kann diese Gleichung benutzt werden, um die Werte von $C_{1,2}$ zu späteren Zeiten zu berechnen.

Man setzt (3.3) in (3.5) ein, multipliziert von links mit $\psi_1^*(r)$ bzw. $\psi_2^*(r)$, integriert über die räumlichen Koordinaten und erhält das Gleichungssystem

$$\dot{c}_1(t) = -\frac{i}{\hbar} c_2(t) e^{-i\omega_0 t} \int \psi_1^*(r) H' \psi_2(r) d^3r \quad (3.6)$$

$$\dot{c}_2(t) = -\frac{i}{\hbar} c_1(t) e^{i\omega_0 t} \int \psi_2^*(r) H' \psi_1(r) d^3r$$

Wobei $\omega_0 = \omega_2 - \omega_1$

und von der Orthonormalitätsbedingung

$$\int \psi_i^*(r) \psi_k(r) d^3r = \delta_{ik} \quad (3.7)$$

Gebrauch gemacht wurde.

In der elektrischen Dipolnäherung (d.h. die Wellenlänge des Feldes ist gross gegen die atomaren Abmessungen) lässt sich der Störoperator des elektromagnetischen Feldes als

$$H' = -e \vec{E}(\vec{R}, t) \cdot \vec{r} \quad (3.8)$$

schreiben, wobei \vec{E} die Feldstärke am Ort \vec{r} des Teilchens im Laborsystem ist. Für ein räumlich konstantes Feld der Zeitabhängigkeit

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos \omega t$$

folgt mit $\vec{E} \parallel \vec{r}$

$$H' = -eE_0 \cos \omega t \ r$$

und

$$\begin{aligned} \int \psi_1^*(r) H'(r) \psi_2(r) d^3r &= -E_0 \cos \omega t \int \psi_1^*(r) \psi_2 d^3r \\ &= -\mu_{12} E_0 \cos \omega t \end{aligned} \quad (3.9)$$

wobei μ_{12} die Grösse des Matrixelementes des elektrischen Dipolüberganges ist.

Einsetzen von (3.9) in (3.6) ergibt

$$\dot{c}_1(t) = \frac{1}{2} i \frac{\mu E_0}{\hbar} \left[e^{-i(\omega_0 - \omega)t} + e^{-i(\omega_0 + \omega)t} \right] c_2(t) \quad (3.10)$$

$$\dot{c}_2(t) = \frac{1}{2} i \frac{\mu E_0}{\hbar} \left[e^{i(\omega_0 - \omega)t} + e^{i(\omega_0 + \omega)t} \right] c_1(t) \quad (3.11)$$

Für optische Frequenzen und ein nahezu resonantes elektromagnetisches Feld (d.h. $\omega = \omega_0$) wird der Exponent $i(\omega_0 + \omega)t$ sehr gross und der zweite Term in (3.10, 3.11) kann gegen den ersten vernachlässigt werden (rotating wave approximation). Es folgt

$$\dot{c}_1(t) = \frac{1}{2} i \frac{\mu E_0}{\hbar} e^{-i(\omega_0 - \omega)t} c_2(t) \quad (3.12)$$

$$\dot{c}_2(t) = \frac{1}{2} i \frac{\mu E_0}{\hbar} e^{i(\omega_0 - \omega)t} c_1(t) \quad (3.13)$$

Rabi-Lösung

Dieses Gleichungssystem kann exakt gelöst werden. Unter der Annahme einer Lösung

$$c_1 = e^{i\lambda t}$$

folgt

$$c_2(t) = \frac{2\hbar\lambda}{\mu E_0} e^{i(\omega_0 - \omega + \lambda)t} \quad (3.14)$$

Einsetzen von (3.14) in (3.13) führt auf eine quadratische Gleichung in λ mit den Lösungen

$$\lambda_{1/2} = -\frac{1}{2}(\omega_0 - \omega) \pm \frac{1}{2} \left[(\omega_0 - \omega)^2 + \left(\frac{\mu E_0}{\hbar} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3.15)$$

Die allgemeinen Lösungen von (3.12, 3.13) sind dann

$$c_1(t) = A e^{i\lambda_1 t} + B e^{i\lambda_2 t} \quad (3.16)$$

$$c_2(t) = 2 \frac{\hbar}{\mu E_0} e^{i(\omega_0 - \omega)t} \left[A \lambda_1 e^{i\lambda_1 t} + B \lambda_2 e^{i\lambda_2 t} \right] \quad (3.17)$$

Die Koeffizienten A und B ergeben sich aus den Anfangsbedingungen $c_1(0) = c_{10}$, $c_2(0) = c_{20}$, wobei angenommen wird, dass das Feld zur Zeit $t = 0$ eingeschaltet wird.

Damit ist man also in der Lage die zeitliche Entwicklung eines Systems, das sich zum Zeitpunkt $t = 0$ mit den Wahrscheinlichkeiten $|c_{10}|^2$ und $|c_{20}|^2$ in den beiden Niveaus befindet, unter der Einwirkung eines bei $t = 0$ einsetzenden elektromagnetischen Feldes zu beschreiben.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit soll zunächst ein System betrachtet werden, das sich zum Zeitpunkt $t = 0$ im Grundzustand befindet, also durch $|c_{10}|^2 = 1$ und $|c_{20}|^2 = 0$ beschrieben wird. Berechnet man mit diesen Anfangswerten die Koeffizienten A und B aus den Gleichungen (3.16) und (3.17) so folgt

$$c_2(t) = \frac{i\mu E_0}{\hbar \lambda} e^{i(\omega_0 - \omega)t/2} \sin \lambda t/2 \quad (3.18)$$

wobei

$$\lambda = \lambda_1 - \lambda_2 = \left[(\omega_0 - \omega)^2 + \left(\frac{\mu E_0}{\hbar} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3.19)$$

ist.

Die Wahrscheinlichkeit, das System zur Zeit t im oberen Zustand zu finden, ergibt sich dann zu

$$|c_2(t)|^2 = \left(\frac{\mu E_0}{2\hbar} \right)^2 \frac{1}{(\lambda/2)^2} \sin^2 \lambda t/2 \quad (3.20)$$

Das zeitliche und spektrale Verhalten dieser Wahrscheinlichkeit soll am Beispiel HF für verschiedene Intensitäten des elektromagnetischen Feldes diskutiert werden. Die Molekülparameter sind

$$\mu = 0,105 \text{ Debye}$$

und für den resonanten Übergang $P(8)_{1-0}$ gilt

$$\omega_0 = 6,77413 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$$

Aus dem Poyntingvektor S errechnet sich für eine gegebene Intensität des Feldes die Amplitude der elektromagnetischen Feldstärke zu

$$S = \frac{1}{2} c \epsilon_0 E_0^2 \quad (3.21)$$

$$E_0 = 27,432 \sqrt{S}$$

wobei E in $[V/cm]$ und S in $[W/cm^2]$ eingegeben wird.

Aus (3.20) folgt, dass für eine bestimmte eingestrahelte Frequenz ω die Wahrscheinlichkeit, das System im oberen Zustand zu finden,

nach einem \sin^2 -Gesetz zeitlich oszilliert. Dabei ist die Amplitude der Oszillation durch

$$A = \left(\frac{\mu E_0}{2\hbar} \right)^2 \frac{1}{\left(\frac{\omega_0 - \omega}{2} \right)^2 + \left(\frac{\mu E_0}{2\hbar} \right)^2} \quad (3.22)$$

die Frequenz durch

$$\Omega = \left[\left(\frac{\omega_0 - \omega}{2} \right)^2 + \left(\frac{\mu E_0}{2\hbar} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3.23)$$

gegeben. Beide Grössen werden also nicht nur durch den Abstand der eingestrahlten Frequenz von der Linienmitte sondern auch durch die Feldstärke bzw. Intensität bestimmt. Abbildung 3.2 zeigt die Abhängigkeit der Amplitude von diesen beiden Grössen.

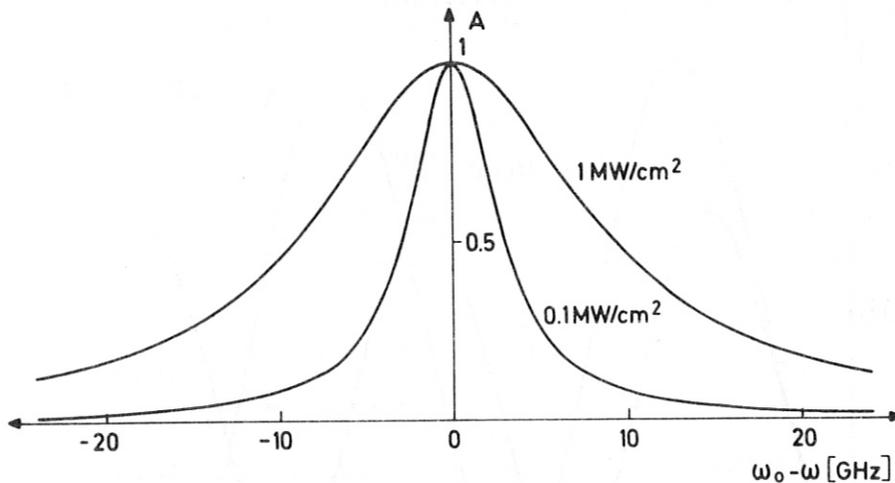


Abb. 3.2 Abhängigkeit der Amplitude A von der Intensität und der Grösse $(\omega_0 - \omega)$

Man sieht daraus, dass das Maximum von $|C_2(t)|^2$ für nichtresonante Felder mit der Intensität der eingestrahlten Linie anwächst, d.h. die Wechselwirkung mit dem System ist spektral verbreitert. Dieser Effekt wird als "power broadening" bezeichnet. Für kleine Intensitäten ist diese Verbreiterung in der Regel nicht zu beobachten, da sie durch andere Verbreiterungsmechanismen wie Doppler- oder Druckverbreiterung verdeckt wird. Für hohe Intensitäten, wie sie mit Lasern erreicht werden, kann der Prozess die Linienbreite wesentlich bestimmen.

Dieser Mechanismus lässt sich folgendermassen erklären. Die Grösse $\mu E_0 / 2\hbar$ hat die Dimension einer Frequenz und stellt ein Mass dafür dar, wie oft das System pro Zeiteinheit seinen Zustand auf Grund von stimulierten Prozessen ändert. Durch stimulierte Übergänge wird die Lebensdauer des Systems in seinen Zuständen herabgesetzt, was über die Unschärferelation zu einer energetischen Verbreiterung der Zustände führt.

Gleichung (3.20) besagt, dass die Wahrscheinlichkeiten, das System auf Grund von Wechselwirkung mit verschiedenen spektralen Komponenten des Feldes im oberen Niveau zu finden, mit verschiedenen Frequenzen und Amplituden oszillieren (Abb. 3.3),

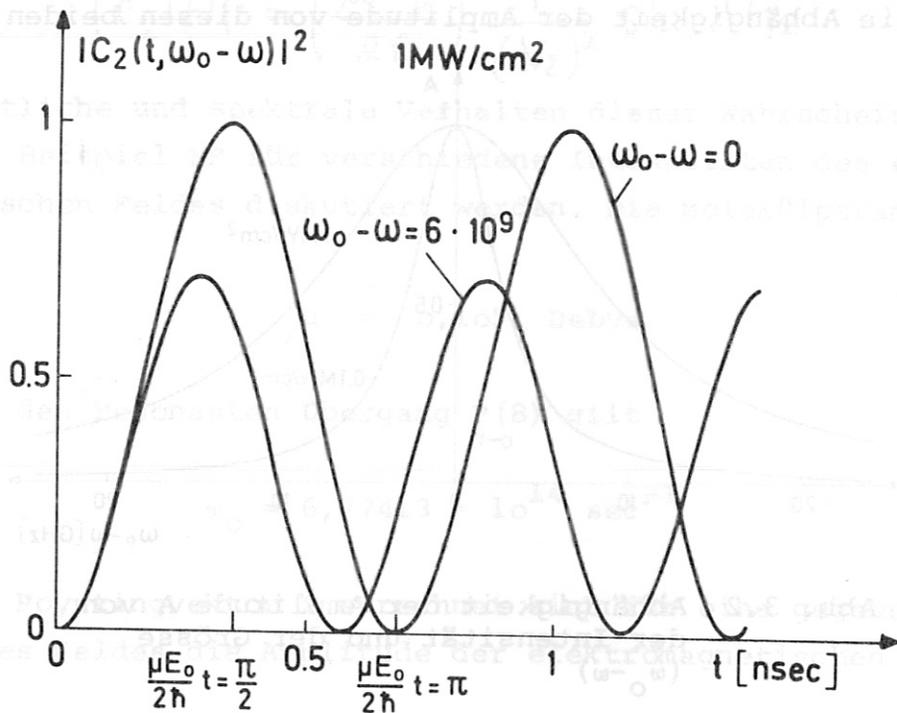


Abb. 3.3 Wahrscheinlichkeit das System im oberen Zustand zu finden

wobei die Frequenzen $\gg \mu E / 2\hbar$ [sec⁻¹] sind. Ebenso wird sich die spektrale Abhängigkeit von $|C_2(t)|^2$ zeitlich ändern. Abbildung 3.4 zeigt dieses Verhalten zu verschiedenen Zeiten, während die resonante Komponente ihre erste Oszillation durchläuft, und zu einer späteren Zeit (siehe S. 38, 39).

Aus diesen Darstellungen lässt sich ablesen, wie ein realer Lichtimpuls endlicher Länge, der eine zu ω_0 symmetrische spektrale Verteilung aufweist, vom System absorbiert wird.

1) Wir betrachten einen Puls, für den $\frac{dE(t)}{dt} \ll \frac{\mu E(t)}{2\hbar}$ gilt, d.h. die Änderung der Feldstärke pro Zeiteinheit ist klein gegen die Schwingungsfrequenzen in Abb. 3.3. Für $\omega \neq \omega_0$ sind die Amplituden dieser Schwingungen der Feldstärke proportional. Unter der Bedingung $\frac{dE(t)}{dt} \ll \frac{\mu E(t)}{2\hbar}$ können diese Amplituden der Feldstärke folgen, d.h. sie gehen mit E gegen Null. Damit wird die Wahrscheinlichkeit, das System auf Grund von Wechselwirkung mit einer nichtresonanten ($\omega \neq \omega_0$)-Komponente des Feldes im angeregten Zustand zu finden, ebenfalls Null. Aus diesen Feldkomponenten kann also keine Energie in das System geflossen sein, der Puls wird nicht absorbiert.

2) Für Pulse mit $\frac{dE(t)}{dt} > \frac{\mu E(t)}{2\hbar}$ lassen sich zwei Fälle unterscheiden, die den Abb. 3.4a - e bzw. 3.4 f entsprechen. Beide Male wird angenommen, dass der Puls das System in einen bestimmten, durch $|C_2(t)|^2$ beschriebenen Zustand bringt und dann sehr schnell abbricht.

a) Die Pulsdauer sei $t \leq t' = \left(\frac{\mu E}{2\hbar}\right)^{-1}$, d.h. der Puls endet bevor die Komponente $|C_2(t)|^2_{\omega = \omega_0}$ ihre erste Schwingungsperiode durchlaufen hat (siehe Abb. 3.3). In diesem Fall ist die durch die Unschärferelation gegebene Mindestfrequenzbreite des Pulses von der Größenordnung $\mu E_0 / 2\hbar$. Hier treten zwei Spezialfälle auf: Endet der Puls zu einem Zeitpunkt, wo $|C_2(t)|^2 = 1$ ist (dies entspricht der Frequenzabhängigkeit in Abb. 3.4b), so hinterlässt er das System praktisch vollständig im angeregten Zustand. Ein Puls, der diesen Zustand maximaler Absorption hervorruft, wird häufig als π -Puls bezeichnet. Der entgegengesetzte Fall tritt ein, wenn der Puls zu einer Zeit t' mit $|C_2(t')|^2 = 0$ endet. Dies entspricht der Abb. 3.4e. Der Puls kann in diesem Fall keine Energie an das System abgeben, man spricht von selbstinduzierter Transparenz.

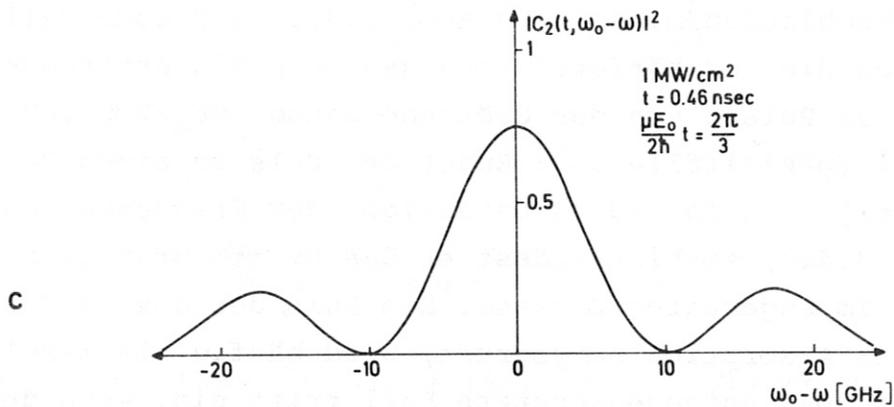
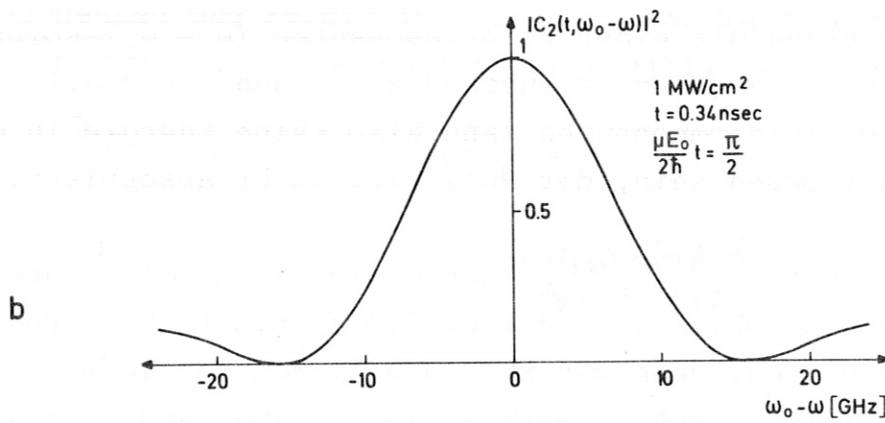
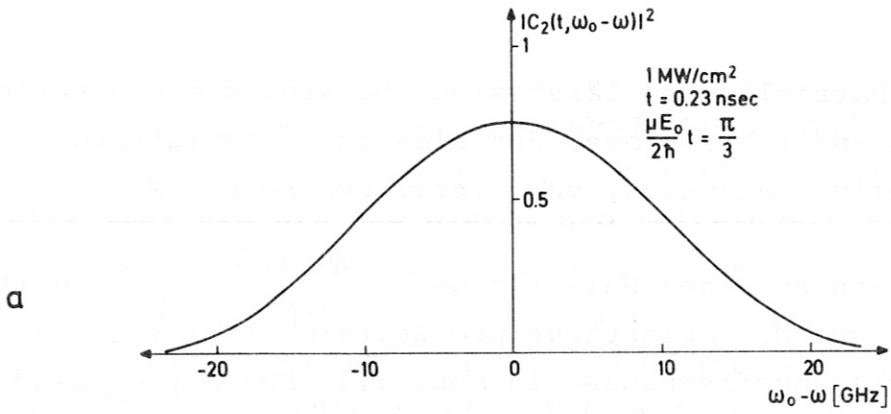


Abb. 3.4 Wahrscheinlichkeit das System im oberen Niveau zu finden. In ihrer Reihenfolge zeigen die Abbildungen das Verhalten zu immer späteren Zeiten nach Einschalten des Feldes

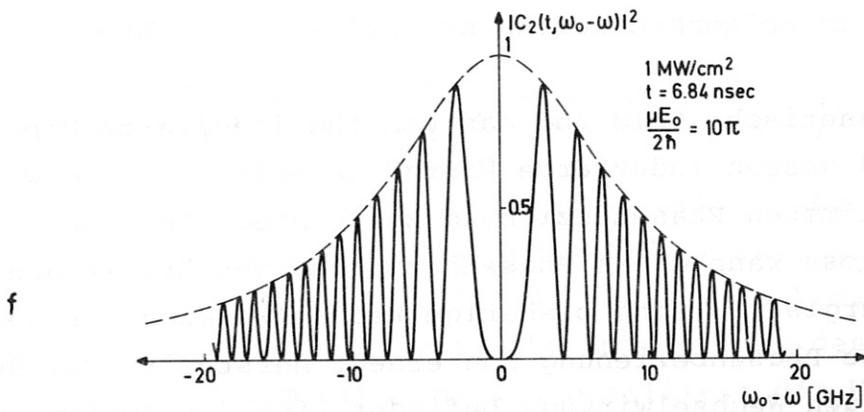
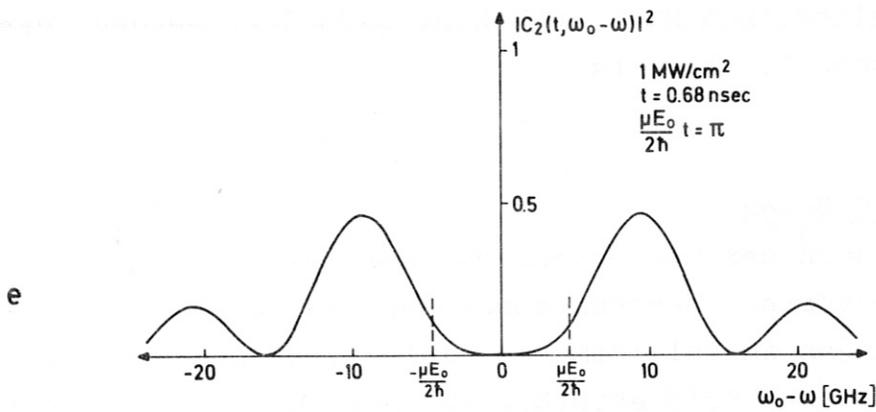
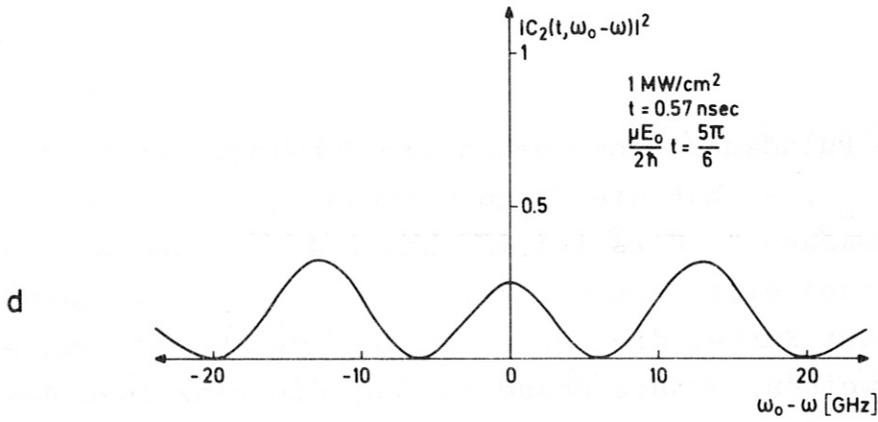


Abb. 3.4 Wahrscheinlichkeit das System im oberen Niveau zu finden. In ihrer Reihenfolge zeigen die Abbildungen das Verhalten zu immer späteren Zeiten nach Einschalten des Feldes

b) Ist die Pulsdauer gross gegen die Schwingungsperiode von $|c_2(t)|^2_{\omega = \omega_0}$, so hat die frequenzabhängige Kurve von $|c_2(t)|^2$ Zeit "zuzuwachsen". Dies ist in Abb. 3.4f für den Zeitpunkt $t = 10t'$ dargestellt. Mit der Zeit können auch eng benachbarte Punkte dieser Kurve, die nur einen geringen Frequenzunterschied aufweisen, ausser Phase laufen, die einzelnen Peaks der Kurve werden immer schärfer und rücken zusammen. Die Einhüllende entspricht der Kurve in Abb. 3.2. Ein solcher Puls hinterlässt das System im Zustand $|c_2(t)|^2 = |c_1(t)|^2 = \frac{1}{2}$, wie es der klassischen Absorption energiereicher Pulse entspricht. Allerdings muss auch hier gefordert werden, dass der Puls schnell abbricht.

Einfluss von Stössen

Die Betrachtungen der vorhergehenden Abschnitte haben gezeigt, dass ein ungestörtes quantenmechanisches System nur unter sehr engen Bedingungen an Pulsform und -intensität Energie aus einem elektromagnetischen Feld absorbieren kann. Wie eingangs erwähnt, findet die Tatsache, dass man in der Regel sehr wohl klassische Absorption für beliebige Pulsformen und Intensitäten beobachtet, ihre Erklärung in Stossprozessen und der Inkohärenz von elektromagnetischen Feldern sowie in der endlichen Lebensdauer angeregter Zustände. Im Folgenden sollen nur Stösse betrachtet werden.

Das elektromagnetische Feld und das von ihm induzierte Dipolmoment, auf Grund dessen induzierte Übergänge auftreten, schwingen mit einer bestimmten Phasenbeziehung zueinander. In einem elastischen Stoss kann diese Phasenbeziehung gestört werden, das System "vergisst" seine bisherige Wechselwirkung mit dem Feld, das diese Phasenbeziehung nun erneut herstellt. Bei Beginn dieser neuen Wechselwirkung befindet sich das System in dem Zustand, in dem es sich befand, als sich der Stoss ereignete.

Die zeitliche Entwicklung des Systems wird also durch eine Folge von Lösungen des Gleichungssystems (3.16, 3.17) mit beliebigen Anfangsbedingungen $|c_{10}|^2$ und $|c_{20}|^2$ beschrieben. Die An-

fangsbedingungen gehorchen zunächst nur der Gleichung

$$|c_{10}|^2 + |c_{20}|^2 = 1$$

Es soll untersucht werden, inwieweit diese Koeffizienten anderen Einschränkungen unterliegen. Dabei sei das Feld durch eine einzige Frequenz ω gegeben.

Einsetzen der Anfangswerte C_{10} und C_{20} zur Zeit $t = 0$ in die Gleichungen (3.16, 3.17) führt auf die Koeffizienten

$$\begin{aligned}
 A &= -\frac{1}{\lambda} \left[\lambda_2 C_{10} - \frac{K}{2} C_{20} \right] \\
 B &= \frac{1}{\lambda} \left[\lambda_1 C_{10} - \frac{K}{2} C_{20} \right]
 \end{aligned}
 \tag{3.24}$$

wobei $K = \mu E_0 / \hbar$ ist und $\lambda, \lambda_{1/2}$ die in Gl. (3.15) definierte Bedeutung hat.

Einsetzen von (3.24) in (3.17) führt nach einigen Umformungen auf

$$C_2(t) = \frac{e^{i(\omega_0 - \omega)t/2}}{\lambda} \left[i \left(k C_{10} - (\omega_0 - \omega) C_{20} \right) \sin \lambda t/2 + \lambda C_{20} \cos \lambda t/2 \right] \tag{3.25}$$

sowie

$$|C_2(t)|^2 = \frac{1}{(\lambda/2)^2} \left[\left(\frac{\lambda}{2} \right)^2 C_{20}^2 \cos^2 \frac{\lambda t}{2} + \left(k C_{10} - \frac{(\omega_0 - \omega)}{2} C_{20} \right)^2 \sin^2 \frac{\lambda t}{2} \right] \tag{3.26}$$

Das System führt also eine komplizierte Schwingung aus, deren Frequenz und Amplitude von den Grössen $C_{10}, C_{20}, \omega_0 - \omega$ und E_0 bestimmt wird. Aus dieser Gleichung lässt sich bereits eine Schlussfolgerung über die zeitliche Entwicklung des Systems ziehen. Ausgehend vom Grundzustand oszilliert die Wahrscheinlichkeit $|C_2(t)|^2$, das System im oberen Niveau zu finden, zwischen dem Wert 0 und einem durch Gl. (3.20) zu

$$\left(\frac{\mu E_0}{2 \hbar} \right)^2 \frac{1}{(\lambda/2)^2} \tag{3.27}$$

gegebenen Maximalwert. Wird das System im Zustand $|c_{20}|^2$ durch einen Stoß gestört und ist zu diesem Zeitpunkt $|c_{20}|^2 \neq 0$, so folgt aus Gl. (3.26), dass zu allen späteren Zeiten $|c_2(t)|^2 > 0$ ist, d.h. das System absorbiert Energie aus dem Feld. Im Folgenden soll gezeigt werden, dass das Medium durch eine Reihe von statistischen Stößen in einen stationären Zustand gelangt, in dem sich $|c_2(t)|^2$ nicht mehr zeitlich ändert. Ein solcher Zustand wird durch die stationären Lösungen von (3.26) beschrieben. Der Weg, auf dem er erreicht wird, ist durch die Abhängigkeit der Extrema der Gl. (3.26) von der Anfangsbedingung $|c_{20}|^2$ bestimmt.

Extrema und stationäre Lösungen von (3.26) werden durch die Gleichung

$$\frac{d|c_2(t)|^2}{dt} = 0 \quad (3.28)$$

gegeben.

Es folgt

$$\frac{d|c_2(t)|^2}{dt} = 0 = \frac{1}{(\lambda/2)} \left[-\left(\frac{\lambda}{2}\right)^3 c_{20}^2 \sin \frac{\lambda t}{2} \cos \frac{\lambda t}{2} + \left(\frac{k}{2} c_{10} - \frac{\omega_0 - \omega}{2} c_{20}\right)^2 \frac{\lambda}{2} \sin \frac{\lambda t}{2} \cos \frac{\lambda t}{2} \right] \quad (3.29)$$

Diese Gleichung hat Lösungen für

$$a) \sin \frac{\lambda t}{2} = 0 \Rightarrow \text{Extremum} \quad |\hat{c}_2(t)|_1^2 = |c_{20}|^2 \quad (3.30)$$

$$b) \cos \frac{\lambda t}{2} = 0 \Rightarrow \text{Extremum} \quad |\hat{c}_2(t)|_2^2 = \frac{1}{(\lambda/2)^2} \left(\frac{k}{2} c_{10} - \frac{\omega_0 - \omega}{2} c_{20} \right)^2 \quad (3.31)$$

Die stationären Lösungen ergeben sich für die Anfangsbedingungen, die der Gleichung

$$-\left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 c_{20} + \left(\frac{k}{2} c_{10} - \frac{\omega_0 - \omega}{2} c_{20}\right)^2 = 0 \quad (3.32)$$

genügen

mit $c_{10}^2 = 1 - c_{20}^2$ folgt

$$c_{20}^4 - c_{20}^2 + \frac{1}{\lambda^2} \left(\frac{K}{2}\right)^2 = 0 \quad (3.33)$$

mit den Lösungen

$$|c_{20}|_{1,2,stat}^2 = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{K^2}{\lambda^2}} \quad (3.34)$$

Es ist interessant, die beiden Extrema, zwischen denen $|c_2(t)|^2$ Oszillationen ausführt, in Abhängigkeit von der Anfangsbedingung $|c_{20}|^2$ aufzutragen. Dies ist in Abb. 3.5 für den besonders einfachen Fall $\omega = \omega_0$ und in Abb. 3.6 für $\omega_0 - \omega = 5$ GHz, $J = 10^6$ W/cm² dargestellt.

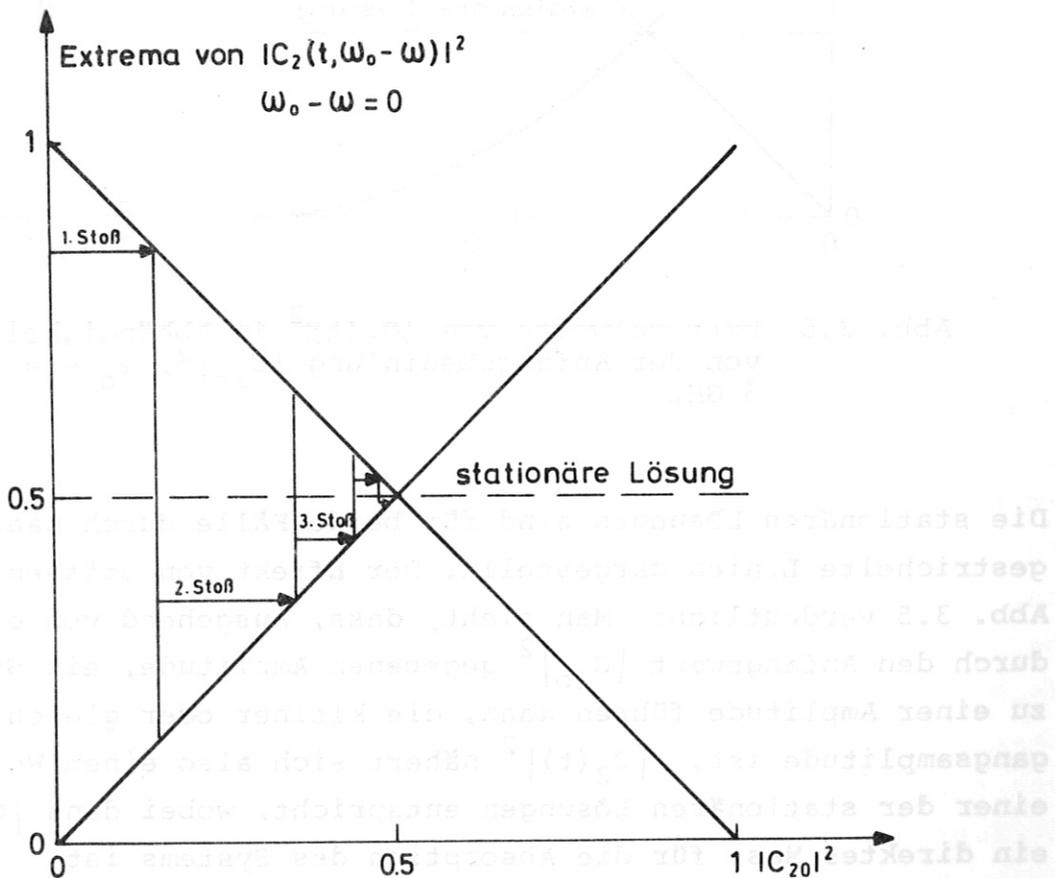


Abb. 3.5 Extremalwerte von $|c_2(t)|^2$ in Abhängigkeit von der Anfangsbedingung $|c_{20}|^2$. Hier ist $\omega = \omega_0$. Der Effekt von Stößen ist durch Pfeile gekennzeichnet.

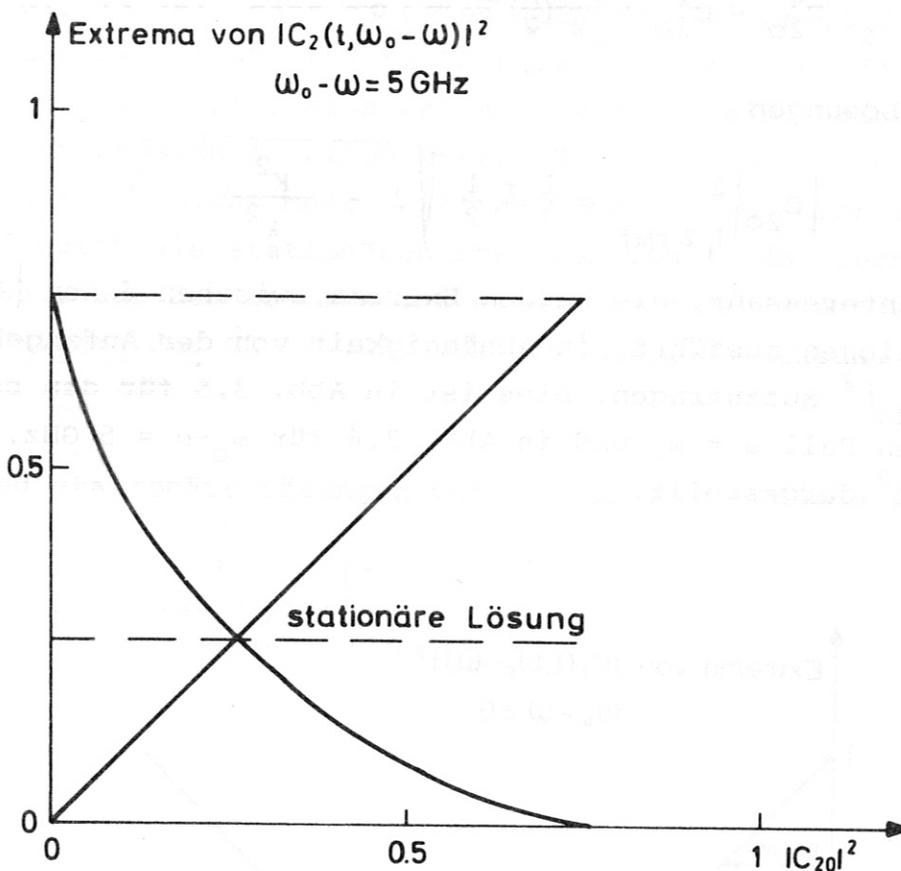


Abb. 3.6 Extremalwerte von $|C_2(t)|^2$ in Abhängigkeit von der Anfangsbedingung $|C_{20}|^2$, $\omega_0 - \omega = 5 \text{ GHz}$

Die stationären Lösungen sind für beide Fälle durch waagerechte, gestrichelte Linien dargestellt. Der Effekt von Stößen ist in Abb. 3.5 verdeutlicht. Man sieht, dass, ausgehend von einer durch den Anfangswert $|C_{20}|^2$ gegebenen Amplitude, ein Stoß nur zu einer Amplitude führen kann, die kleiner oder gleich der Ausgangsamplitude ist. $|C_2(t)|^2$ nähert sich also einem Wert, der einer der stationären Lösungen entspricht, wobei dann $|C_{20}|^2_{\text{stat}}$ ein direktes Mass für die Absorption des Systems ist.

Diese Überlegungen zeigen, dass bei der verwendeten Pulsdauer von 400 nsec und Drücken von einigen 10 Torr keine kohärenten Effekte auftreten. Bei 50 Torr und 300 K stösst ein Molekül alle 3,5 nsec; während der Pulsdauer finden also so viele Stösse statt, dass das System klassisch durch Ratengleichungen beschrieben werden kann. Der in Kap. 2 gemachte Ansatz ist also gerechtfertigt. Bei Drücken < 1 Torr sind allerdings kohärente Effekte zu erwarten.

4. Numerisches Modell der Absorption, Re-emission und Dissoziation von HF

In diesem Kapitel werden Rechnungen vorgestellt, die die Beschreibung der Wechselwirkung von gasförmigem HF mit dem intensiven Viellinienpuls eines HF-Lasers zum Inhalt haben. Gasdruck und Pulsdauer des Lasers sind dabei so gewählt, dass Relaxationsprozesse während der Dauer des Pulses zu einer nennenswerten Umverteilung der absorbierten Energie über die Zustände des Gases führen. An diesem System werden die Rückwirkungen von Relaxationsprozessen auf den Grad der Anregung sowie die entstehende Energieverteilung über die Molekülzustände untersucht. Die Ergebnisse dieser Berechnungen werden in den weiteren Kapiteln mit experimentellen Werten verglichen.

Es sollte eingangs noch etwas über die Aussagekraft und die Berechtigung solcher Modellrechnungen gesagt werden. Die Diskussion der Relaxationsvorgänge hat gezeigt, dass die Beschreibung solcher Systeme sehr komplex ist und nicht unerhebliche, die Relaxationsparameter betreffende Unsicherheiten aufweist. Aus Mangel an Daten ist man stellenweise gezwungen, bisher noch nicht vollständig experimentell geprüfte Theorien zu verwenden bzw. das System nach physikalisch sinnvollen Gesichtspunkten zu vereinfachen. Die ausserordentlich grosse Zahl von Molekülzuständen, die in die Rechnungen eingeht, erfordert überdies schon aus technischen Gründen (Rechenzeit) gewisse Einschränkungen. Die Ergebnisse solcher Modellrechnungen werden also nur Interpretationen zulassen, die im wesentlichen qualitativer Natur sind. Dies hat dazu geführt, dass man gewöhnlich Modelle berechnet, die durch eine Begrenzung der Freiheitsgrade vereinfacht sind. Man betrachtet also meist verdünnte Gase und kurze Laserpulse. Auf der anderen Seite werden Informationen über reale Systeme benötigt, bei denen solche Vereinfachungen nicht zulässig sind. Man setzt heute Hoffnungen auf die Beeinflussung chemischer Reaktionen durch Schwingungsanregung der Reaktanden mit Infrarotlasern. Solche Prozesse können für die Anwendung nur interessant werden, falls nennenswerte Stoffumsätze erzielt werden, d.h. falls bei hinreichend hohen Drücken (> 1 Torr) ge-

arbeitet wird. Zum anderen sollen die Lasersysteme technologisch einfach sein, also vorzugsweise aus einem Oszillator bestehen. Solche Laseroszillatoren liefern aber Pulse im Bereich $\gg 10^{-7}$ sec. Ein anderer Punkt ist die Tatsache, dass Vorgänge, wie sie hier diskutiert werden, auch im aktiven Medium vieler molekularer Laser ablaufen. Berechnungen dieser Art können damit zum Verständnis der Laserprozesse beitragen.

Obwohl die quantitative Aussagekraft solcher Modelle begrenzt ist, glauben wir dennoch, dass sie ein wichtiges Bindeglied zwischen Experiment und Theorie darstellen.

4.1 Pumplaser-Parameter

Der in den Experimenten verwendete Laser ist in Kapitel 8 beschrieben. Dort sind Daten über Pulsform, Pulsdauer und spektrale Zusammensetzung der Laseremission zu finden. Der Laser emittiert im P-Zweig der Schwingungs-Rotationsbanden $v = 4 - 3, 3 - 2, 2 - 1$ und $1 - 0$. Die in den Rechnungen verwendete spektrale Zusammensetzung entspricht den experimentellen Daten.

$v =$	1 - 0	2 - 1	3 - 2	4 - 3
P(2)	-	-	-	0,032
P(3)	-	-	-	0,006
P(4)	-	0,004	0,004	0,005
P(5)	-	0,006	0,101	-
P(6)	-	0,149	-	-
P(7)	0,015	1,000	-	-
P(8)	0,094	0,899	-	-
P(9)	0,023	-	-	-
P(10)	-	-	-	-
P(11)	-	-	-	-
P(12)	0,089	-	-	-

Tabelle der Laseremission

Die Zahlen geben die in den einzelnen Linien enthaltenen relativen Energien an. Die Energie der stärksten Linie P(7) 2 - 1 ist auf 1 normiert.

Die Pulsform wurde durch ein gleichschenkeliges Dreieck von 400 nsec Basisbreite angenähert. Hierbei ist angenommen, dass alle Linien die gleiche zeitliche Emissionscharakteristik aufweisen. Messungen haben ergeben, dass dies für den grössten Teil des Pulses richtig ist. Die Pulsenergie wurde bei verschiedenen Rechnungen variiert. Die jeweiligen Daten sind bei den Ergebnissen aufgeführt.

4.2 Absorption und Relaxation von HF

Die zeitliche Entwicklung des Gases bezüglich seiner Energiezustände wird durch die Lösungen eines Satzes gekoppelter Differentialgleichungen vom Typ der Gleichung (2.13) beschrieben. Falls man die Gleichung in die Komponenten für verschiedene Relaxationsprozesse zerlegt, ergibt sich für die zeitliche Besetzungsänderung eines durch die Quantenzahlen V und J beschriebenen Zustandes unter Vernachlässigung der spontanen Emission

$$\left(\frac{dN_{V,J}}{dt}\right)_{tot} = \underbrace{\left(\frac{dN_{V,J}}{dt}\right)_{stim}}_{\text{stimulierte Prozesse}} + \underbrace{\left(\frac{dN_{V,J}}{dt}\right)_{V-V}}_{\text{Relaxationsprozesse}} + \left(\frac{dN_{V,J}}{dt}\right)_{V-R,T} + \left(\frac{dN_{V,J}}{dt}\right)_{R-R,T} \quad (4.1)$$

Je nach ihrer Quantenzahl unterliegen die Zustände verschiedenen Beeinflussungen, wie sie in Abb. 4.1 dargestellt sind. Die verwendeten Energiewerte sind Ref. /4.1/ bzw. Ref. /4.2/ entnommen. Daraus ergibt sich, welche Zustände in die Rechnungen einbezogen werden müssen.

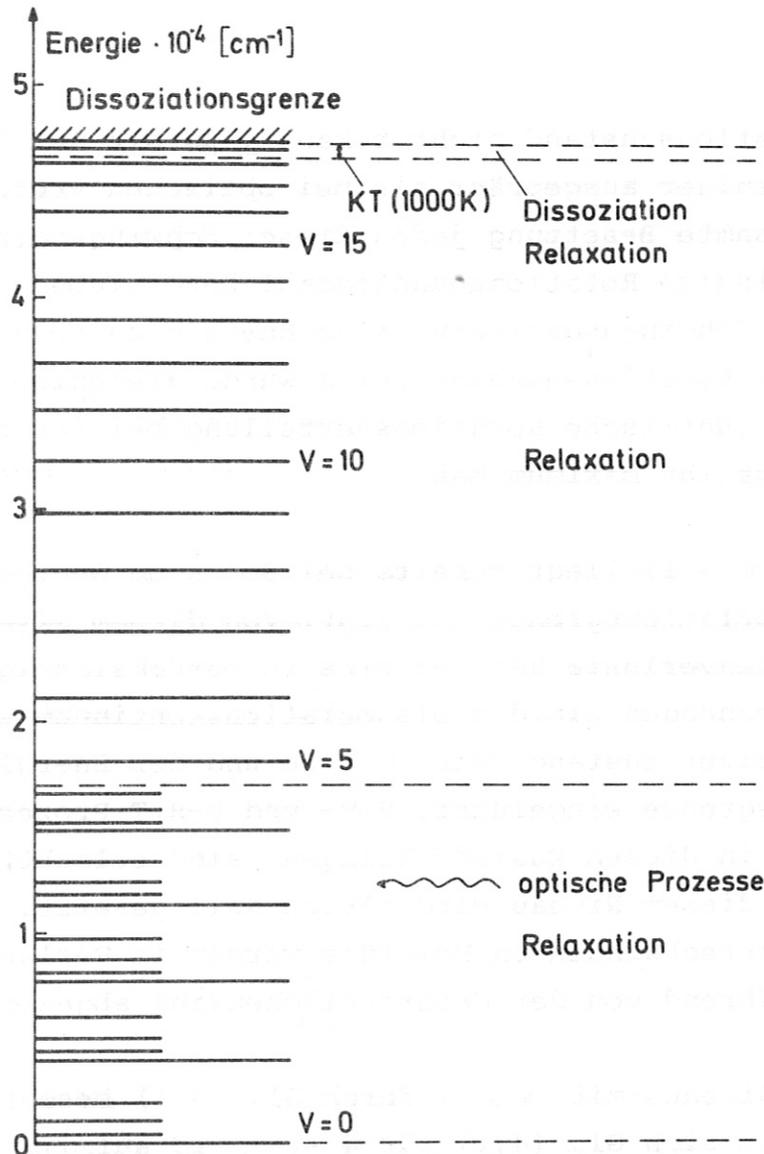


Abb. 4.1 Termschema und Energieaustauschprozesse

Zustände mit $V \leq 4$ können durch Resonanzabsorption der Laserstrahlung besetzt werden. Da solche Übergänge zwischen bestimmten Schwingungs-Rotationsniveaus auftreten, wird die Struktur der Rotationsverteilung sowie die Rotationsrelaxation einen grossen Einfluss auf das Absorptionsverhalten haben. Deshalb wurde im Bereich $V \leq 4; J \leq 19$ für jeden V,J-Zustand eine eigene Differentialgleichung verwendet. Die Besetzungen höherer Rotationszustände ist bei den betrachteten Temperaturen ($T_{\text{max}} = 2000 \text{ K}$) ohne Bedeutung.

Im Bereich $4 < V \leq 18$ treten nur Stossrelaxationsprozesse auf. Für diese Schwingungsniveaus ist die Abhängigkeit der Relaxa-

tion vom Rotationszustand nicht bekannt. Da sie auf jeden Fall wesentlich weniger ausgeprägt als bei optischen Prozessen ist, wurde die gesamte Besetzung jedes dieser Schwingungsniveaus durch eine einzige Rotationsquantenzahl beschrieben. Damit ist jedem dieser Schwingungsniveaus eine Energie zugeordnet. Als entsprechende Rotationsquantenzahl \hat{J} wurde diejenige gewählt, bei der eine thermische Rotationsverteilung bei der betrachteten Temperatur ihr Maximum hat.

Der Zustand $v = 19$ liegt bereits bei 300 K um weniger als kT von der Dissoziationsgrenze entfernt. Von diesem Niveau aus treten Teilchenverluste auf. Um dies zu berücksichtigen, wurde in die Rechnungen ein dem Dissoziationskontinuum entsprechender "fiktiver Zustand" mit $v = 20$ und der Energie der Dissoziationsgrenze eingeführt. V-V- und V-R,T-Prozesse, die ein Teilchen in diesen Zustand bringen, sind erlaubt, die Rückreaktion aus diesem Niveau wird gleich Null gesetzt. Die auf diese Weise verschwindenden Moleküle werden im Verlauf der Rechnungen fortwährend von der Gesamtteilchenzahl abgezogen.

Während die Niveaus mit $v \leq 4$ durch Gl. (4.1) beschrieben werden, reduziert sich Gl. (4.1) für $4 < v \leq 19$ auf

$$\frac{dN_{v,\hat{J}}}{dt} = \left(\frac{dN_{v,\hat{J}}}{dt} \right)_{V-V} + \left(\frac{dN_{v,\hat{J}}}{dt} \right)_{V-R,T} \quad (4.2)$$

wobei je nach vorgegebenem Temperaturanstieg \hat{J} die Werte 2 bis 6 annehmen kann.

Temperatur

Aus Gründen der Vereinfachung wurde die Translationstemperatur des Gases nicht im Programm aus den Relaxationsprozessen berechnet sondern extern als linearer Temperaturanstieg eingegeben. Der Temperaturanstieg über die Laserpulsdauer wurde dabei aus experimentellen Daten über die Energieabsorption mit Hilfe einer mittleren V-T-Relaxationskonstanten abgeschätzt.

Die stimulierten Prozesse

Für einen Zustand, der gleichzeitig unteres und oberes Niveau eines optischen Überganges ist, lautet der Term für stimulierte Prozesse explizit

$$\left(\frac{d N_{\nu, J}}{dt}\right)_{stim} = \sigma_{\nu} \frac{J(\nu_{\nu, J}, t)}{h\nu_{\nu, J}} \left(N_{\nu+1, J-1} - \frac{g_{J-1}}{g_J} N_{\nu, J}\right) - \sigma_{\nu-1} \frac{J(\nu_{\nu-1, J+1}, t)}{h\nu_{\nu-1, J+1}} \left(N_{\nu, J} - \frac{g_J}{g_{J+1}} N_{\nu-1, J+1}\right) \quad (4.3)$$

Die Indizes von σ und ν bezeichnen jeweils die Quantenzahlen für den unteren Zustand des optischen Übergangs. Eine Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes von der Rotationsquantenzahl wurde vernachlässigt. Die Grössen σ_{ν} wurden nach den Gleichungen

$$\sigma_{\nu} = \frac{2 h \nu_{\nu} B_{\nu}}{\pi \Delta \nu_{\nu} c} \quad [cm^2] \quad (4.4)$$

$$B_{\nu} = \frac{c^3 A_{\nu}}{8 \pi h \nu_{\nu}^3} \quad (4.5)$$

berechnet. Die Werte der Einstein-Koeffizienten A_{ν} wurden Ref. /4.3/ entnommen. In allen Berechnungen wurde für $\Delta \nu$ die sich aus dem Selbstverbreiterungskoeffizienten ergebende Linienbreite eingesetzt. Der Selbstverbreiterungskoeffizient für HF beträgt 23 MHz/Torr. Intensitätsverbreiterung (power broadening) wurde in keinem Fall berücksichtigt. Der Grund dafür ist, dass zwar die Auswirkung einer hochintensiven Linie auf die Breite des durch sie verursachten Überganges mathematisch gut erfassbar ist. Jedoch ist es schwierig festzustellen, welchen Effekt diese Verbreiterung auf einen zweiten, mit dem ersten kaskadenartig verbundenen Übergang ausübt. Es wird aber angestrebt, diesen Effekt bei einer Verfeinerung des Rechenverfahrens zu berücksichtigen.

Relaxationsprozesse

Die Relaxationsprozesse werden explizit durch folgende Terme beschrieben

$$\left(\frac{dN_{v,J}}{dt}\right)_{R-R,T} = ZM \left[(N_{v,J+1} \cdot P_{J+1 \rightarrow J} - N_{v,J} \cdot P_{J \rightarrow J+1}) - (N_{v,J} \cdot P_{J \rightarrow J-1} - N_{v,J-1} \cdot P_{J-1 \rightarrow J}) \right] \quad (4.6)$$

$$\left(\frac{dN_{v,(j)}}{dt}\right)_{V-R,T} = ZM \left[(N_{v+1,(j)} \cdot P_{v+1 \rightarrow v} - N_{v,(j)} \cdot P_{v \rightarrow v+1}) - (N_{v,(j)} \cdot P_{v \rightarrow v-1} - N_{v-1,(j)} \cdot P_{v-1 \rightarrow v}) \right] \quad (4.7)$$

$$\left(\frac{dN_{v,(j)}}{dt}\right) = Z \left[(N_{v+1,(j)} \sum_{v'} P_{v+1 \rightarrow v, v' \rightarrow v+1} N_{v'} - N_{v,(j)} \sum_{v'} P_{v \rightarrow v+1, v' \rightarrow v-1} N_{v'}) - (N_{v,(j)} \sum_{v'} P_{v \rightarrow v-1, v' \rightarrow v+1} N_{v'} + N_{v-1,(j)} \sum_{v'} P_{v-1 \rightarrow v, v' \rightarrow v-1} N_{v'}) \right] \quad (4.8)$$

Dabei ist Z eine bimolekulare Stosszahl und M bedeutet die Konzentration eines Stosspartners, der HF, H oder F (falls die Teilchen dissoziieren) sein kann.

Für die Rechnungen wurden folgende Zahlenwerte verwendet:

Bimolekulare Stosszahlen

$$Z_{HF-HF} = \frac{1}{2} \sigma_{HF-HF}^2 \sqrt{\frac{16\pi RT}{M}} = 4.7 \cdot 10^{-12} \sqrt{T} \cdot 6 \cdot 10^{23} \text{ [cm}^3/\text{Mol sec]} \quad (4.9)$$

mit $\sigma_{HF-HF} = 2.55 \text{ \AA}$

R-R, T-Relaxation

$$P_{J+1 \rightarrow J} = N(2J+1) \exp[-C(E_{v,J+1} - E_{v,J})/RT] = N(2J+1) \exp[-C \cdot 2B_v(J+1)/RT] \quad (4.10)$$

$$N=1, C=1.77$$

$$P_{J \rightarrow J+1} = P_{J+1 \rightarrow J} \frac{g_{J+1}}{g_J} \exp \left[-(E_{V,J+1} - E_{V,J}) / RT \right] \quad (4.11)$$

Diese Daten wurden dem modifizierten Modell von A.M.G. Ding, J.C. Polanyi /4.4/, das an Chemolumineszenzmessungen getestet wurde, entnommen. Der Wert für C stammt aus Ref. /4.5/. Wie für V-V- und V-R,T-Prozesse berechnet man auch hier den Wert für die Rückreaktion aus der Beziehung für die mikrokanonische Reversibilität.

V-R,T-Relaxation

$$\begin{aligned} P_{V+1 \rightarrow V} &= v^2 \cdot 0,020 \quad M = HF \\ &= v^2 \cdot 0,031 \quad M = F \\ &= 0,061 \quad 0,307 \quad 0,450 \quad 0,491 \quad 0,532 \quad 0,563 \quad M = H \\ v &= \quad 1 \quad \quad 2 \quad \quad 3 \quad \quad 4 \quad \quad 5 \quad \quad 6 - 19 \end{aligned} \quad (4.12)$$

$$P_{V \rightarrow V+1} = P_{V+1 \rightarrow V} \exp \left[-(E_{V+1} - E_V) / RT \right] \quad (4.13)$$

Die v^2 -Abhängigkeit ergibt nach Ref. /4.6/ die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die Daten für Stöße mit H stammen aus Ref. /4.7; 4.8/, die für Stöße mit F aus Ref. /4.9/. Temperaturabhängigkeit wurde vernachlässigt.

V-V-Relaxation

Für $v \gg v'$ gilt

$$P_{V \rightarrow V+1, v' \rightarrow v'-1} = N (v+1)^x v'^x \exp \left[-C (E_V + E_{v'} - E_{V+1} - E_{v'-1}) \right] \quad (4.14)$$

$N = 0,012 \quad x = 7,58 \quad C = 0,00936$

$$P_{V+1 \rightarrow V, v'-1 \rightarrow v'} = P_{V \rightarrow V+1, v' \rightarrow v'-1} \exp \left[-(E_V + E_{v'} - E_{V+1} - E_{v'-1}) / RT \right] \quad (4.15)$$

Die Werte für N , X und C wurden aus der Anpassung der obigen Formel an die experimentellen Werte von Ref. /4.10/ erhalten. Die starke Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit von den Schwingungsquantenzahlen der Stosspartner führt dazu, dass P mit v und v' sehr stark anwächst. Um die Wahrscheinlichkeiten zu begrenzen, wurden nur maximale P -s, die nicht mehr als dem 100-fachen der gaskinetischen Stosswahrscheinlichkeit entsprechen, berücksichtigt.

Eine Darstellung der zur Berechnung der verschiedenen Relaxationsprozesse verwendeten Übergangswahrscheinlichkeiten findet sich in Abb. 4.2.

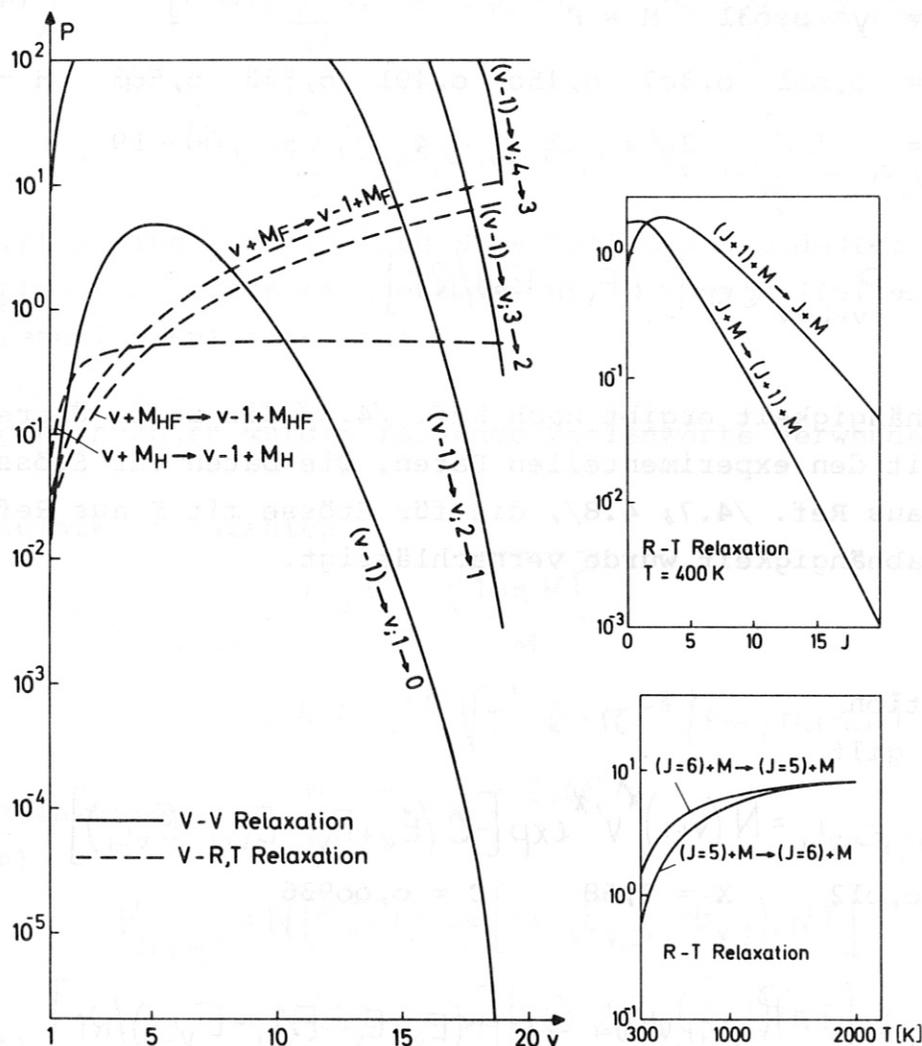


Abb. 4.2 Übergangswahrscheinlichkeiten der verschiedenen Stossprozesse

Bei der Fortpflanzung eines Laserpulses in einer Absorptionszelle besitzen alle Besetzungszahlen $N_{v,j}$ nicht nur eine zeitliche sondern auch eine räumliche Abhängigkeit, da die Intensität der Strahlung über die Zellenlänge abnimmt. Für das obige Differentialgleichungssystem hätte das Miterfassen der räumlichen Intensitätsabhängigkeit Rechenzeiten von mehr als 10 Stunden auf der Rechenanlage IBM 360/91 des MPI für Plasmaphysik bedeutet. Da in den Untersuchungen überdies der qualitative Aspekt des Absorptionsprozesses im Vordergrund stand, wurde die räumliche Abhängigkeit nicht untersucht. Die hieraus entstehende Ungenauigkeit kann durch die Wahl kurzer Absorptionszellen reduziert werden. In diesem Fall sinkt die Intensität über die Zellenlänge nicht allzustark ab und die Intensitätsänderungen des Pulses machen sich an beiden Zellenenden nahezu gleichzeitig bemerkbar. In den Rechnungen wurde eine Zellenlänge von 3,4 mm verwendet. Die in dieser Zelle herrschende Intensität wird entsprechend dem zeitlichen Verlauf des Laserpulses variiert (Abb. 4.3).

Pulslänge $1.2 \cdot 10^5$ mm
Pulsdauer $4 \cdot 10^{-7}$ sec

Zellenlänge $l = 3.4$ mm
 $\frac{l}{c} = 1.2 \cdot 10^{-11}$ sec

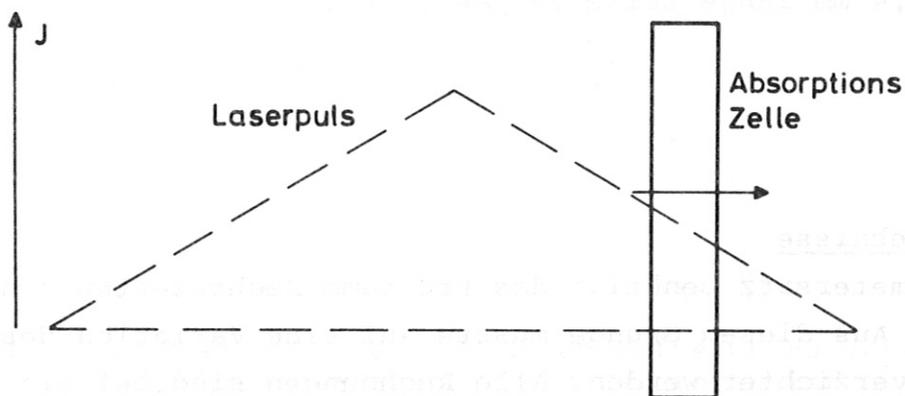


Abb. 4.3 Fortpflanzung des Laserpulses durch die Absorptionszelle. Puls- und Zellenlänge haben verschiedene Maßstäbe.

Unter den beschriebenen Bedingungen erhält man ein System von 115 gekoppelten gewöhnlichen Differentialgleichungen, das die zeitliche Änderung der Besetzungszahlen in den verschiedenen Niveaus beschreibt. Aus diesem System wurden die zeitabhängigen Populationen der Niveaus nach dem Integrationsverfahren von Runge-Kutta-Gill berechnet. Nach Eingabe eines Fehlerlimits passt das Rechenprogramm seine Schrittweite dynamisch der geforderten Genauigkeit an. Dieser Parameter wurde so gewählt, dass die Gesamtteilchenzahl zu Beginn und am Ende des Laserpulses um weniger als 0,1 % differieren.

Aus den Besetzungszahlen der einzelnen Niveaus kann der zeitliche Verlauf der Zellenabsorption mit guter Genauigkeit berechnet werden. Dazu wird die Energiezunahme des Gases über ein kurzes Zeitintervall integriert. Dieser Energiezunahme entspricht ein Energieverlust des Teils des Laserpulses, der im betrachteten Zeitintervall die Zelle passiert. Für genügend kurze Zeitintervalle gilt

$$\frac{\Delta E}{\Delta t} \rightarrow \frac{dE}{dt}$$

Im vorliegenden Fall wurde über Zeitschritte von $1,2 \cdot 10^{-11}$ sec Dauer integriert. Dies entspricht der Zeit die das Licht braucht, um die 3,4 mm lange Zelle zu passieren.

4.3 Ergebnisse

Pro Parametersatz benötigt das Programm Rechenzeiten von 280 Minuten. Aus diesem Grunde musste auf eine Variation des Gasdruckes verzichtet werden. Alle Rechnungen sind bei einem Druck von 60 Torr HF durchgeführt worden. Die zeitliche Zustandsentwicklung des Gases wurde über die gesamte Zeitdauer des Laserpulses nur für einen Satz von Parametern berechnet. Dabei wurden folgende Werte verwendet:

Gesamtenergie des Laserpulses 5,5 J
Gasdruck 60 Torr
linearer Temperaturanstieg auf 2000 K innerhalb
von 400 nsec

Für diesen Fall ist der zeitliche Verlauf der Gastransmission in Abb. 4.4 aufgetragen.

Die Transmission steigt zunächst an, da das Gas ausgebleicht wird. Anschliessend lassen verstärkt einsetzende Relaxationsprozesse die Transmission absinken. Es wird gezeigt, dass dieser Effekt überwiegend durch die zunehmende Besetzung hoher Vibrationszustände sowie Aufheizung der Translation beeinflusst wird. Der folgende langsame Anstieg der Transmission wird durch Ansteigen der Laserintensität sowie durch merkliche Teilchenverluste über dissoziative Stösse verursacht. Die Verteilung der HF-Moleküle über die Schwingungsniveaus ist in Abb. 4.5 für verschiedene Zeiten aufgetragen.

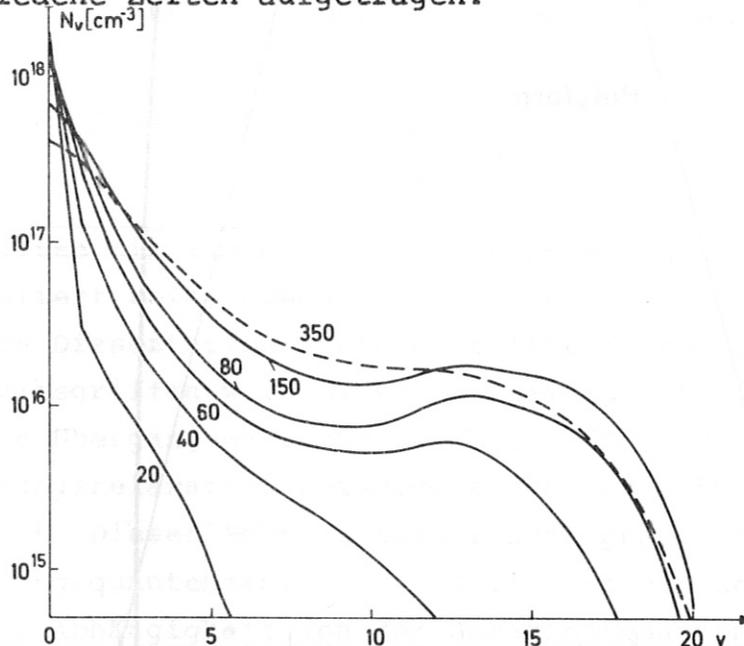


Abb. 4.5 Besetzung der Schwingungsniveaus zu verschiedenen Zeiten. Als Parameter ist die Zeit in nsec aufgetragen.

Wie man sieht, bildet sich sehr schnell eine merkliche Besetzung hoher Schwingungsniveaus. Während eines bestimmten Zeitintervalls tritt in der Umgebung von $v = 10$ Inversion auf.

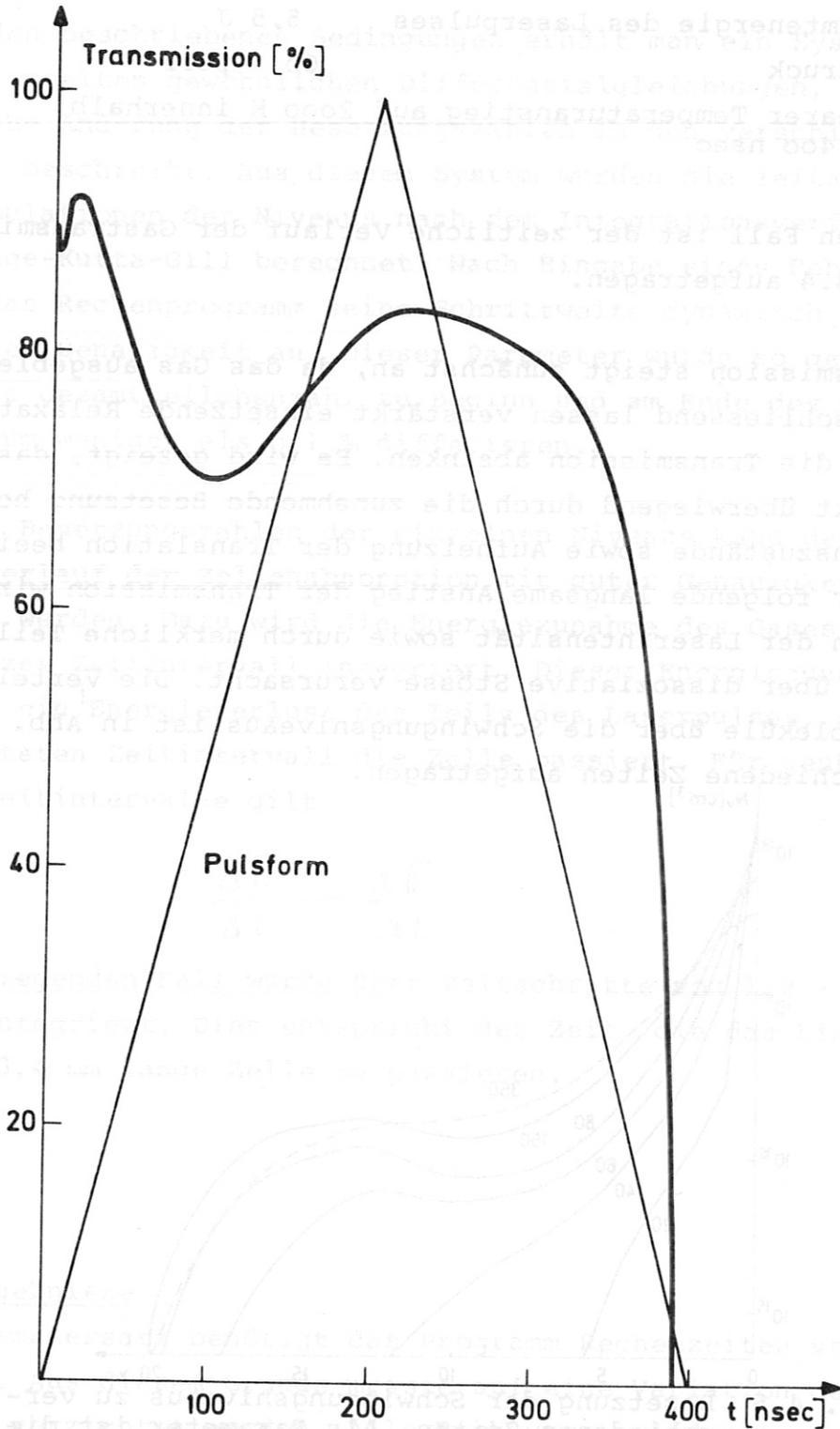


Abb. 4.4 Transmission des Gases über die Laserpulsdauer

Abbildung 4.6 zeigt die Besetzung einzelner Schwingungsniveaus sowie die Zahl der dissoziierten Teilchen in Abhängigkeit von der Zeit.

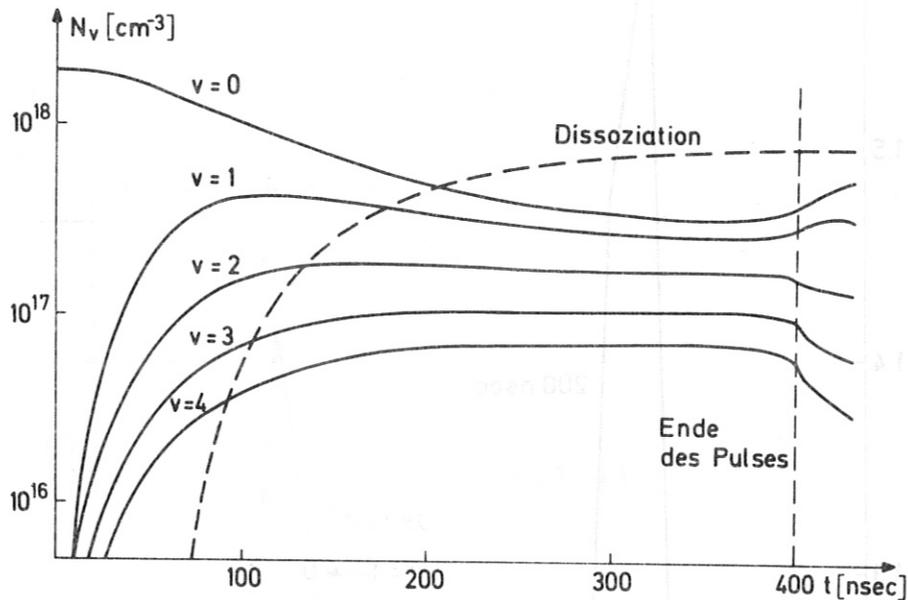


Abb. 4.6 Dissoziation und Besetzung einzelner Schwingungsniveaus

Demnach sollten bis zum Ende des Laserpulses 40 % der HF-Moleküle dissoziiert sein. Obwohl auch die Experimente Hinweise auf nennenswerte Dissoziation liefern, sollte diese Zahl nicht quantitativ begriffen werden. Aus Mangel an Daten wurde in der Rechnung die Übergangswahrscheinlichkeit für Dissoziation der für Schwingungsrelaxation entsprechend hoher Schwingungsniveaus gleichgesetzt. Dieser Schritt bedarf noch genauerer Überprüfung. Für Schwingungsquantenzahlen $v \leq 4$ liefert die Rechnung die Besetzungen in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl J . Aus der Rechnung geht hervor, dass für bestimmte J -Werte im P-Zweig der $v = 3 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 1$ und $1 \rightarrow 0$ Banden Inversion auftreten sollte. Die daraus resultierende Verstärkung ist in den Abb. 4.7, 4.8 und 4.9 für die drei Banden angegeben.

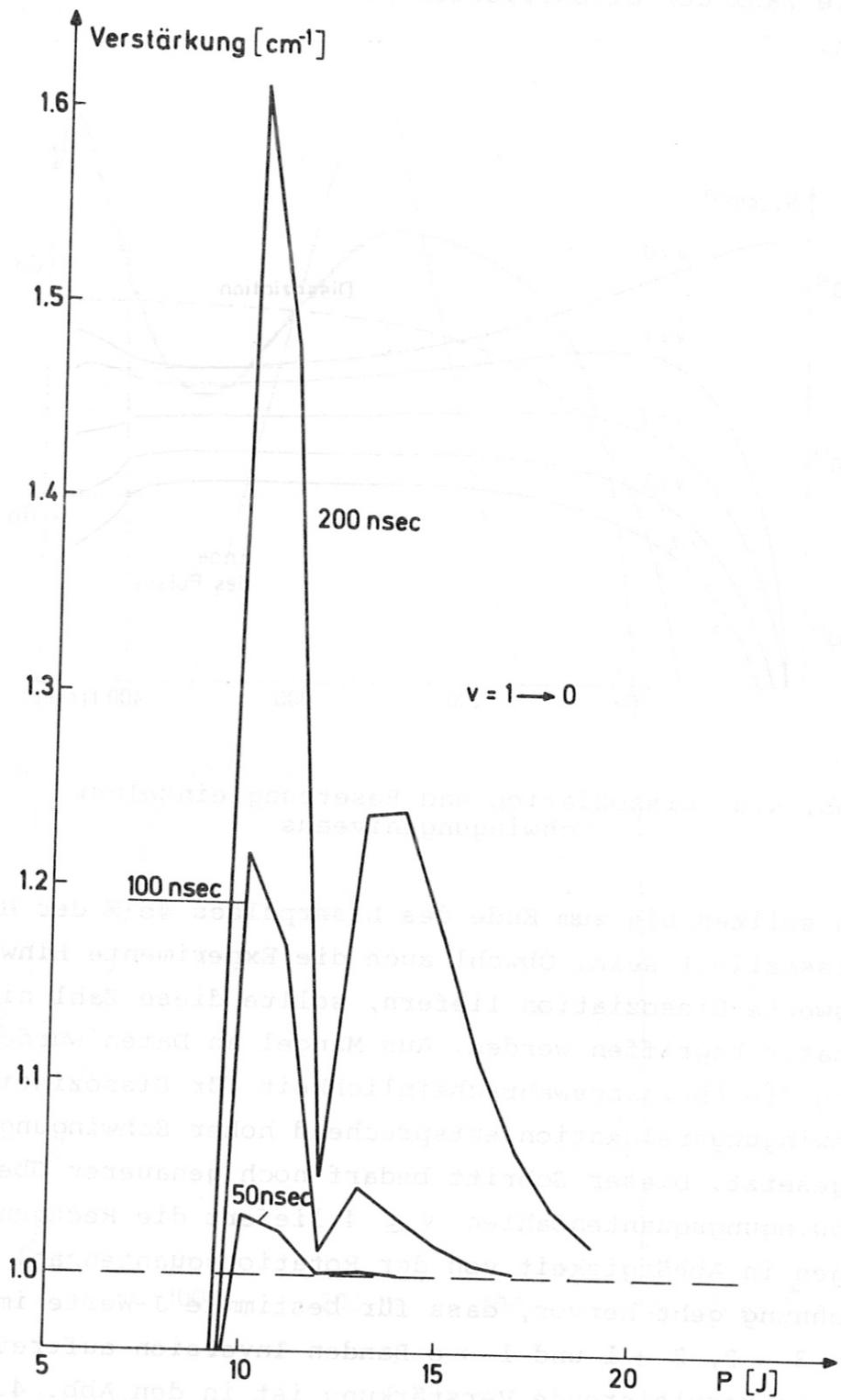


Abb. 4.7 Verstärkung der $1 \rightarrow 0$ Bande

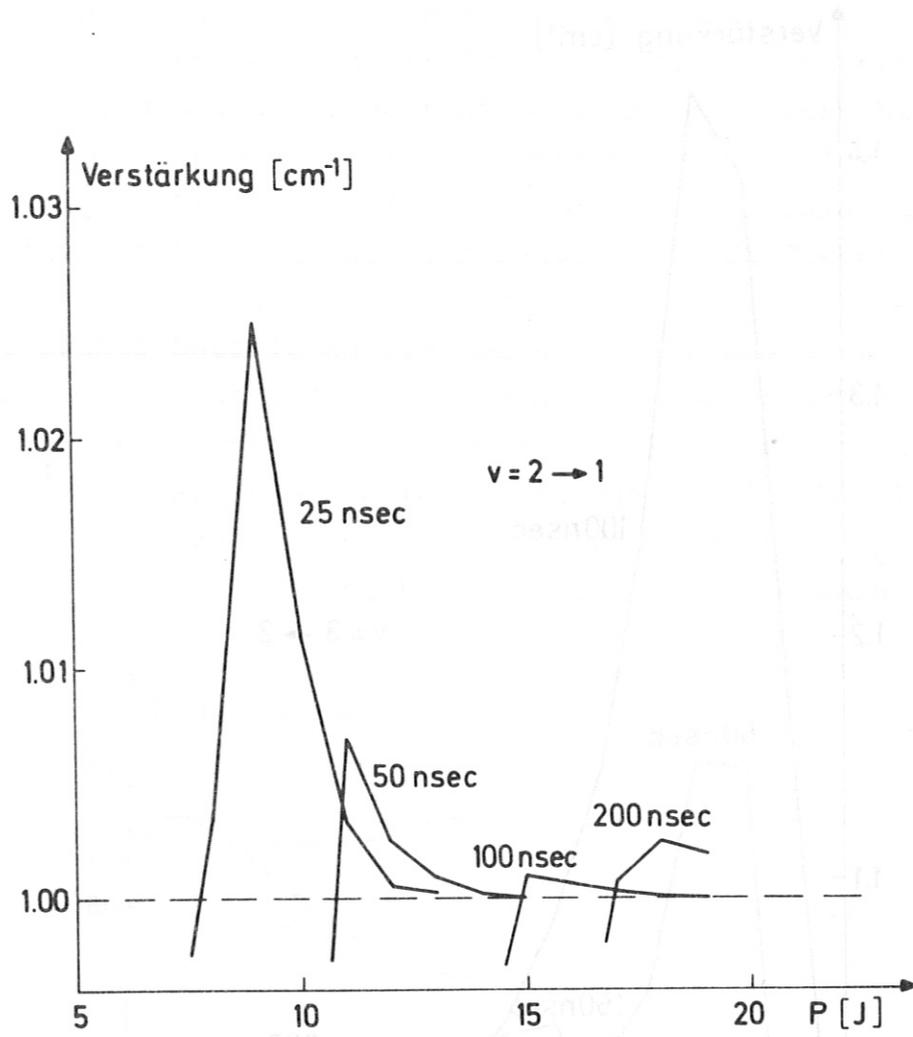


Abb. 4.8 Verstärkung der 2 → 1 Bande

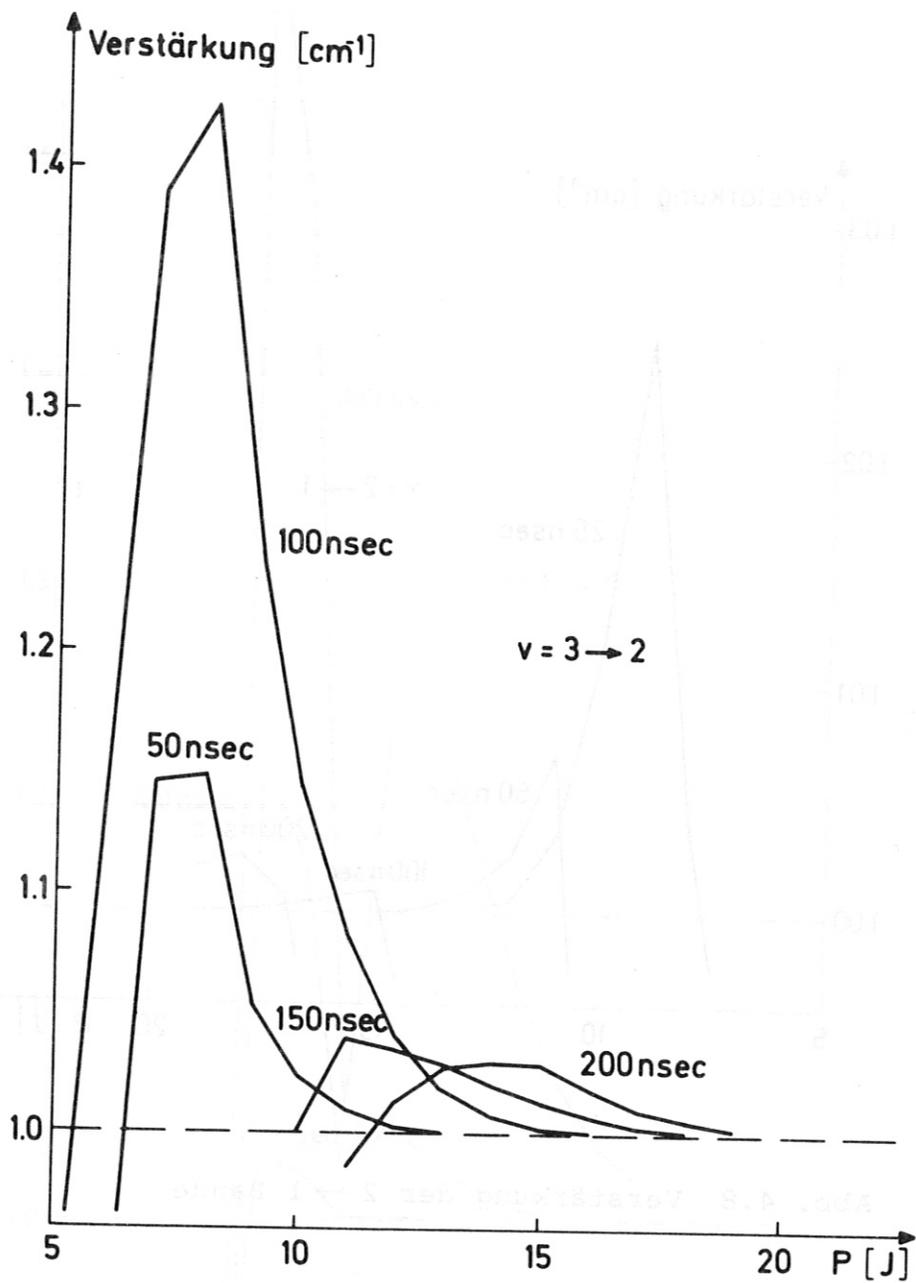


Abb. 4.9 Verstärkung der 3 → 2 Bande

Die Existenz dieser Verstärkung konnte anhand von Laseremission experimentell nachgewiesen werden. Die entsprechenden Messergebnisse werden in Kapitel 7 näher diskutiert.

Sowohl die Experimente als auch die Rechnungen ergeben Absorption, deren Stärke nicht durch einen einfachen kaskadenförmig ablaufenden Absorptionsprozess zu erklären ist. Da experimentell festgestellt werden konnte, dass nichtlineare Prozesse hierfür nicht verantwortlich sind, muss die Ursache dafür in Relaxationsprozessen liegen. Besonders effektiv sollte V-V-Relaxation unter Beteiligung hoher Schwingungsniveaus sein, da dieser Prozess sehr schnell ist. So kann z.B. ein Molekül im Niveau $v = 3$ unter Abgabe seiner Energie an ein Molekül mit hohem v in den Zustand $v = 2$ gelangen. Von dort kann es erneut ein Photon der $v = 3 \rightarrow 2$ Bande absorbieren, falls es in einen der durch Laserübergänge verbundenen Rotationszustände gelangt. Um den Einfluss der V-V-Relaxation zu testen, wurde das Programm mit $P_{V-V} = 0$ für $v > 4$ gerechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 4.10 dargestellt.

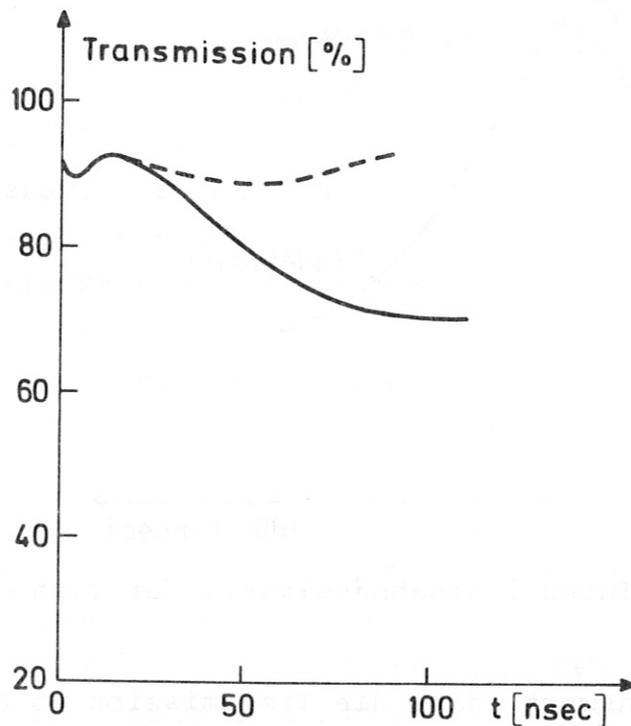


Abb. 4.10 Transmission mit (—) und ohne (---) V-V-Relaxation für $v > 4$.

Man sieht, dass V-V-Prozesse die Transmission stark beeinflussen. Hohe Schwingungszustände bzw. Dissoziation bilden demnach ein Reservoir, das wesentliche Anteile der aus dem Laserpuls absorbierten Energie aufnehmen kann. Herabsetzen der Temperatur führt ebenfalls zu einer Erhöhung der Transmission. Dies liegt daran, dass bei 293 K die thermische Besetzung der Rotationsniveaus, die als unteres Niveau der Absorption dienen, gering ist. Eine Erhöhung der Translations-temperatur führt über R-T-Prozesse zu einer erhöhten Besetzung dieser Niveaus und damit zu einer geringeren Transmission.

Als letzter Punkt wurde die Intensitätsabhängigkeit der Transmission untersucht. Die Ergebnisse sind für zwei verschiedene Pulsenergien in Abb. 4.11 dargestellt.

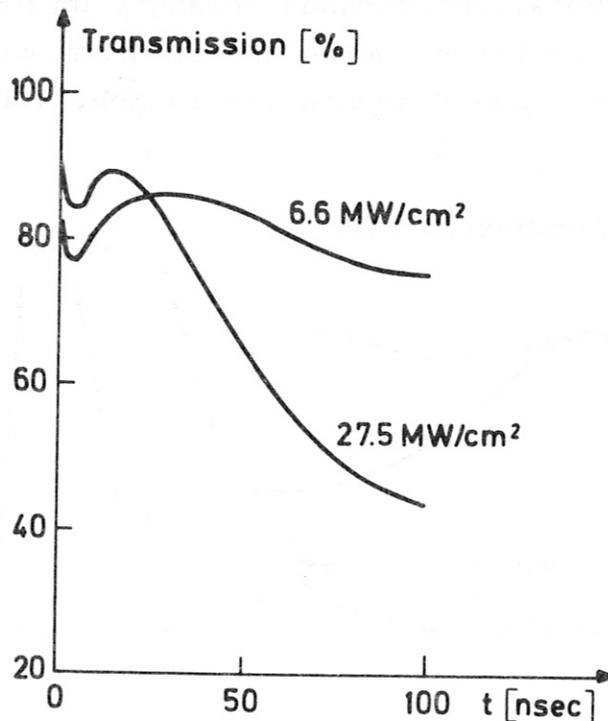


Abb. 4.11 Intensitätsabhängigkeit der Transmission

Hier ist bemerkenswert, dass die Transmission im Gegensatz zu Ausbleichprozessen mit steigender Intensität abnimmt.

4.4 Diskussion

Die Rechnungen haben gezeigt, dass die Transmission eines Gases unter Bestrahlung mit einem Pulslaser ein komplexes Verhalten aufweist, sobald die Zeitkonstanten für Relaxationsprozesse kleiner als die Pulsdauer werden. Die absorbierte Energie fließt über V-V-Prozesse vorzugsweise in hohe Schwingungsanregung der Moleküle. Dies führt seinerseits wieder zu einer Beschleunigung der V-V-Prozesse, da die Wahrscheinlichkeit für V-V-Austausch mit der Schwingungsquantenzahl anwächst. Obwohl der Laser nur die untersten Schwingungsniveaus pumpt, stellt sich eine nennenswerte Besetzung höherer Niveaus bis zur Dissoziationsgrenze ein. Solche Besetzungszahlen liessen sich thermisch erst bei einigen 10^4 K realisieren. Im Gegensatz dazu bleiben unter Laserbestrahlung die Freiheitsgrade der Translation und Rotation relativ "kalt".

Die Möglichkeit, hohe Energiebeträge in Schwingungsfreiheitsgraden von Molekülen zu deponieren, hat einige interessante Konsequenzen. In der Regel wird die Reaktivität von Molekülen durch Schwingungsanregung gesteigert /4.11/. Es ergibt sich daraus die Möglichkeit der Reaktionslenkung durch Schwingungsanregung der Reaktanden mit Hilfe von IR-Lasern. Dabei sind Schwingungszustände besetzbar, die weder durch thermische Aufheizung noch durch direkte Laseranregung erreichbar sind. Da die ersten Anregungsschritte über Absorption schmalbandiger elektromagnetischer Strahlung ablaufen und damit isotopenselektiv sind, können solche Techniken auch zur Isotopentrennung verwendet werden /4.12/.

In den Ergebnissen treten zwei Bereiche auf, für die die Rechnungen Inversion voraussagen. Im Bereich niederer Schwingungs- und hoher Rotationszustände konnte Laseremission nachgewiesen werden. Der Bereich hoher Schwingungsniveaus ist Gegenstand weiterer Untersuchungen. Laseranregung mit anschliessender Relaxation kann also zu Laseremission zwischen Energieniveaus führen, die durch andere Pumpprozesse nicht besetzt werden können.

5. Absorptionsmessungen

Um einen Vergleich mit den in Kapitel 4 beschriebenen Rechnungen zu ermöglichen wurde das Absorptionsverhalten von gasförmigem HF experimentell untersucht. Aus der Messung von Druck-, Intensitäts- sowie Zeitabhängigkeit der Absorption geht hervor, dass Relaxationsprozesse eine entscheidende Rolle spielen.

5.1 Experimenteller Aufbau

Die Messungen wurden mit verschiedenen, aus Edelstahl bzw. Monel gefertigten, Absorptionszellen von 2 bis 30 cm Länge durchgeführt. Als Fenster dienten planparallele Platten optischer Qualität aus Saphir und Bariumfluorid, die mit Halowachs (Hersteller siehe Kapitel 9) auf die Zellenenden geklebt wurden. Die HF-Handhabungsanlage ist in Kapitel 9 beschrieben. Als Lichtquelle diente der in Kapitel 8 beschriebene Pulslaser. Bei einigen der Experimente wurde als zusätzliche Diagnoselichtquelle ein HF-Dauerstrichlaser, der in Ref. /5.1/ beschrieben ist, eingesetzt. Der Pulslaser liefert im normalen Betrieb Pulse mit Leistungen von einigen MW/cm^2 . Um auch bei höheren Intensitäten messen zu können, wird der Laserstrahl durch ein aus zwei bikonvexen Linsen (Infrasil I) bestehendes Teleskop verengt. Jeweils vor und hinter der Absorptionszelle wurde ein Teil des Laserpulses über Strahlteiler ausgespiegelt und auf Energie bzw. zeitlichen Intensitätsverlauf untersucht. Die Diagnostik entspricht der in Kapitel 8 beschriebenen.

Die Änderung der Pulsintensität kann nicht über eine Änderung der Betriebsparameter des Lasers geschehen, da damit gleichzeitig die spektrale Zusammensetzung des Laserpulses gestört wird. Daher wurde der Laserpuls im unverengten Teil der Strahlführung mit Interferenzfiltern und Germaniumscheiben auf die gewünschte Intensität abgeschwächt.

5.2 Ergebnisse

Mit der oben beschriebenen Anordnung wurde die HF-Absorption im Druckbereich 5 - 100 Torr und Laserintensitäten von 10^{-1} - 10^2 MW/cm² untersucht. Bei Drücken > 100 Torr tritt im Gas zunehmend Bildung von Polymeren der Form (HF)_n auf. Dies führt zum Entstehen einer breiten Absorptionsbande im Bereich der Laseremission, die die experimentellen Ergebnisse stark beeinflusst. Die im Folgenden gegebenen Messwerte beziehen sich - wo nicht anders angegeben - auf den gesamten Laserpuls.

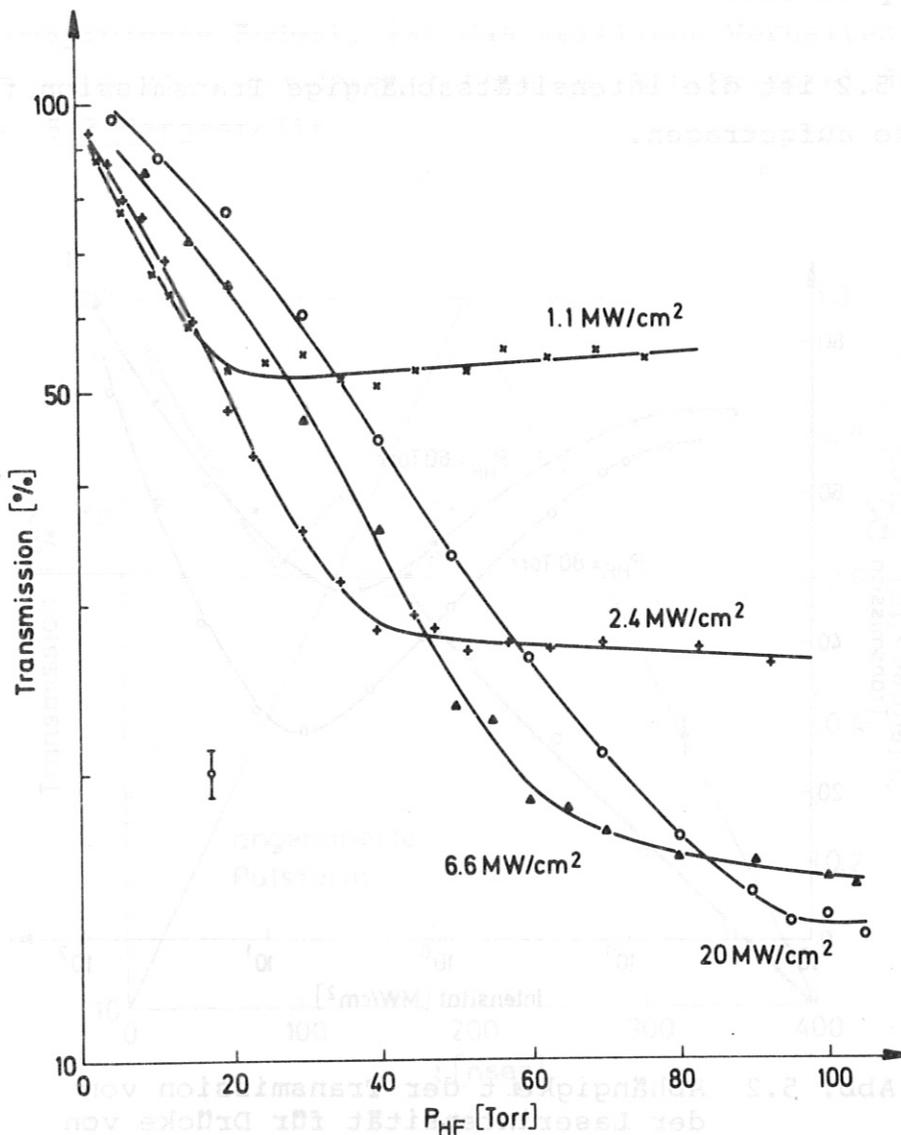


Abb. 5.1 Transmission einer 12 cm langen Absorptionszelle in Abhängigkeit vom Druck. Als Parameter ist die mittlere Laserintensität angegeben.

Abbildung 5.1 zeigt die druckabhängige Transmission einer 12 cm langen Absorptionszelle.

Die Kurven wurden mehrfach vermessen und zeigen eine gute Reproduzierbarkeit. Hierbei ist zu erwähnen, dass die Absorption offensichtlich nur über einen kurzen Bereich der Zellenlänge auftritt. Messungen mit Zellenlängen von 3 - 30 cm liefern identische Kurven. Eine zweite, hinter der Absorptionszelle aufgestellte und mit HF gefüllte Zelle wird vom Laserpuls verlustlos passiert.

In Abb. 5.2 ist die intensitätsabhängige Transmission für zwei HF Drücke aufgetragen.

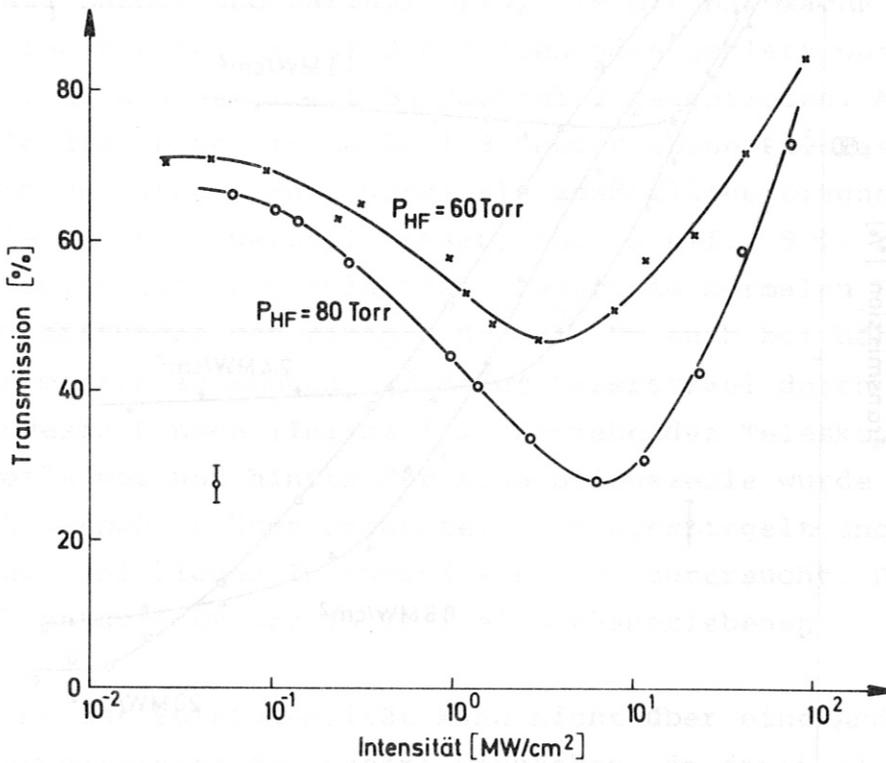


Abb. 5.2 Abhängigkeit der Transmission von der Laserintensität für Drücke von 60 und 80 Torr HF.

Der Verlauf dieser Kurven kann qualitativ in zwei Bereiche geteilt werden. Von kleinen Intensitäten ausgehend nimmt die Transmission des Gases ab. Dies ist durch Relaxationsprozesse in einem Vielniveausystem zu deuten. Nach Erreichen eines Minimums nimmt die Transmission mit der Intensität zu. Dieses Verhalten wird bei allen Ausbleichvorgängen beobachtet und beruht auf der Tatsache, dass der Energiebetrag, den das Gas absorbieren kann prinzipiell begrenzt ist.

Da sich während der Pulsdauer der Zustand des Gases durch Relaxationsprozesse ändert, ist das zeitliche Verhalten der Transmission von besonderem Interesse. Ein Beispiel dafür ist in Abb. 5.3 dargestellt.

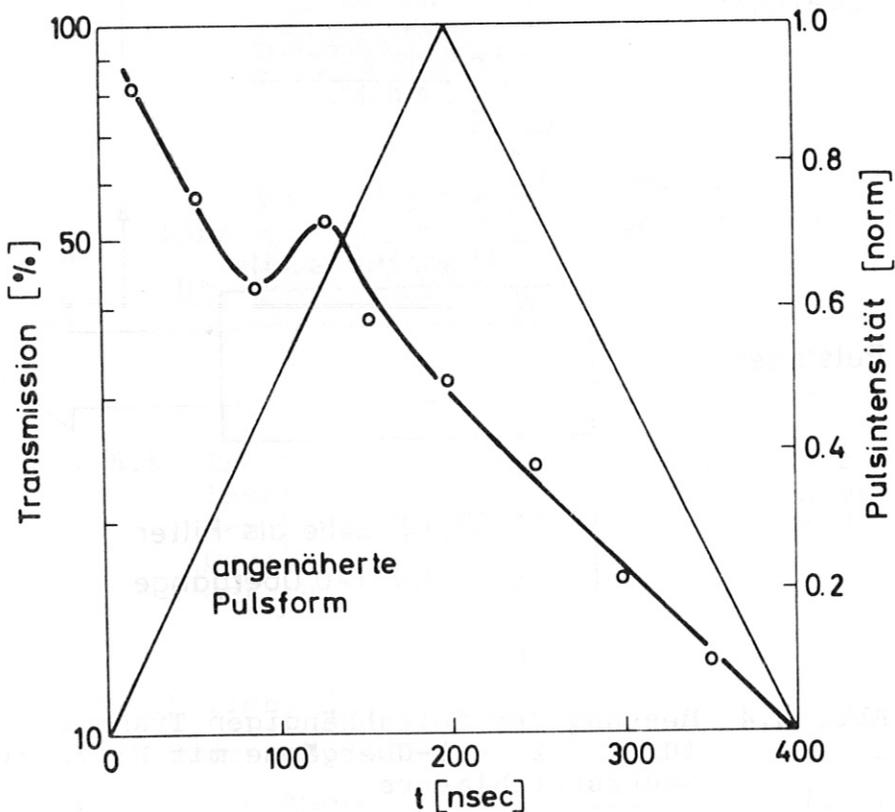


Abb. 5.3 Zeitlicher Verlauf der Transmission über die Laserpulsdauer

Für diese Messungen wurde vor und hinter der Zelle jeweils ein Teil des Puls laserstrahls ausgeblendet und die Strahlen auf zwei schnelle Ge: Au-Detektoren gebracht. Die relativen Intensitäten der beiden so erhaltenen Oszillogramme wurden zu verschiedenen Zeiten verglichen und daraus die zeitabhängige Transmission bestimmt. Geeicht wurde durch einen Schuss bei evakuierter Zelle. Der Fehler dieser Messungen ist relativ gross, da die realen Laserpulse eine hochfrequente Unterstruktur aufweisen. Die Ausmessung von Oszillographenbildern wird dadurch erschwert.

Diese Messungen liefern nur Aufschlüsse über die Transmission des gesamten Laserpulses. Für Information über das Verhalten der $\nu = 2 - 1$ -Übergänge, die den grössten Teil der Energie enthalten, wurde das in Abb. 5.4 schematisch dargestellte Experiment durchgeführt.

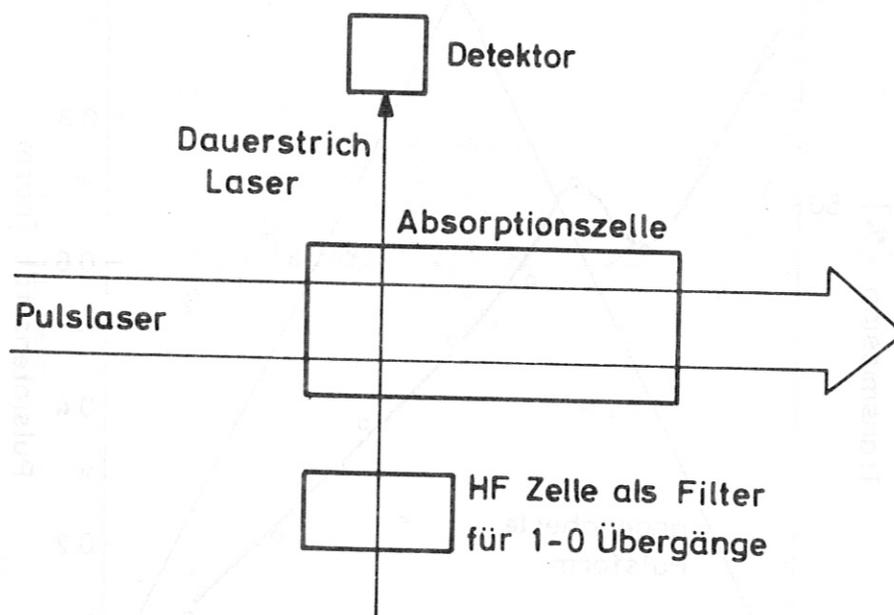


Abb. 5.4 Messung der zeitabhängigen Transmission für $\nu = 2 - 1$ -Übergänge mit Hilfe eines Dauerstrichlasers

Die Strahlung eines HF-Dauerstrichlasers, der auf den 2 - 1- und 1 - 0-Banden emittiert, wird durch eine 2 cm lange mit 30 Torr HF gefüllte Zelle gefiltert. Bei den verwendeten Intensitäten von

2 W cm^{-2} werden die $1 - 0$ -Übergänge praktisch vollständig absorbiert, während die $2 - 1$ -Linien die Zelle ungehindert passieren. Der nur aus $2 - 1$ -Linien bestehende Strahl wird anschliessend in der eigentlichen Absorptionszelle mit dem Puls laser gekreuzt. Beobachtet wird die Dauerstrichintensität während des Laserpulses. Ein Einfluss von Stosswellen auf die Messungen konnte durch Tests, bei denen der HF-Dauerstrich laser durch einen HeNe-Laser ersetzt wurde, ausgeschlossen werden.

Abbildung 5.5 zeigt den Intensitätsverlauf des Dauerstrichlasers.

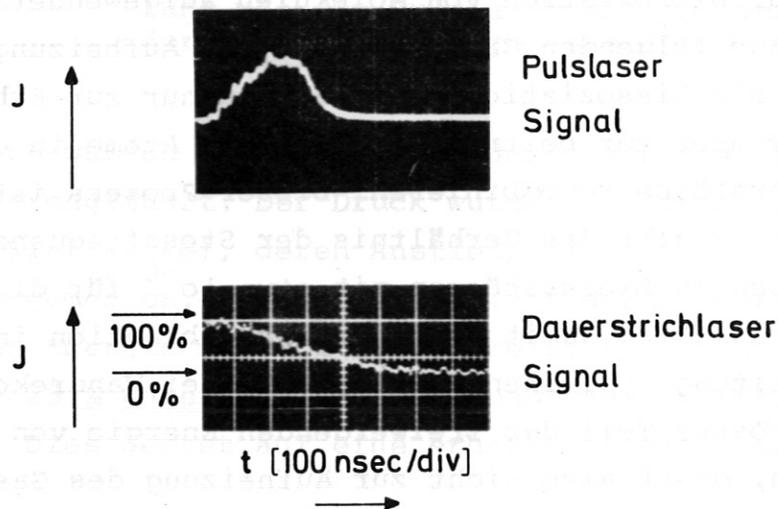


Abb. 5.5 Transmission von in einem Dauerstrich laser erzeugten $\nu = 2 - 1$ -Linien unter dem Einfluss des Laserpulses. Beide Oszillogramme besitzen denselben o-Punkt der Zeit.

Daraus ist ersichtlich, dass die Transmission auch für $2 - 1$ -Linien über die Laserpulsdauer zeitlich stark abnimmt. Sehr genaue Daten kann diese Anordnung allerdings nicht liefern, da der Puls laser aus Gründen der Zellen geometrie bereits $1,5 \text{ cm}$ im Gas zurückgelegt hat, bevor er den Dauerstrich laser kreuzt.

Andererseits liefert diese Messmethode Daten über die Zeit, die das System braucht, um intern (d.h. ohne Abgabe von Energie an die Umgebung) in das der absorbierten Energie entsprechende thermische Gleichgewicht zu kommen. Da auch bei den über Laserabsorption maximal erreichbaren Temperaturen die Population der Schwingungs-Rotations-Niveaus des $v = 1$ -Niveaus nur zu unwesentlicher Absorption der 2 - 1-Linien führt, ist das Abklingen der 2 - 1-Absorption ein Zeichen dafür, dass das System im Gleichgewicht ist. Falls gezeigt werden kann, dass die dafür benötigte Zeit kurz gegen die Zeitkonstante der Wärmeleitung ist, kann man die Gastemperatur über den Druckanstieg bestimmen. Diese Daten sind für einen Vergleich mit den Rechnungen wichtig, da diese einen recht hohen Prozentsatz an Dissoziation voraussagen. Die zur Dissoziation von Molekülen aufgewendete Energie kann aber aus folgenden Gründen nicht zur Aufheizung des Gases beitragen. Die Dissoziationsenergie kann nur zur Erhöhung der maximalen Temperatur beitragen, falls die Atome in der Gasphase durch Dreierstöße rekombinieren. Dieser Prozess ist langsam. Referenz /5.2/ gibt das Verhältnis der Stossfrequenzen von Dreierstößen zu Zweierstößen mit etwa 10^{-6} für die hier verwendeten Drücke an. Damit fällt die Rekombination in einen für die Wärmeleitung typischen Zeitbereich. Bei Wandrekombination wird der grösste Teil der freiwerdenden Energie von der Wand aufgenommen, dient also nicht zur Aufheizung des Gases.

Falls nennenswerte Dissoziation auftritt, sollte also die Temperaturerhöhung nicht dem Betrag der absorbierten Energie entsprechen.

Eine Messung der Thermalisierung des Gases zeigt Abb. 5.6.

Die Relaxationsprozesse sind also bei 30 Torr nach ca. 5 μ sec abgeschlossen. Bei einem Zellendurchmesser von 10 mm und einem Durchmesser des Laserstrahls von 5 mm kann in dieser Zeit noch kein Energiefluss in die Wand stattgefunden haben.

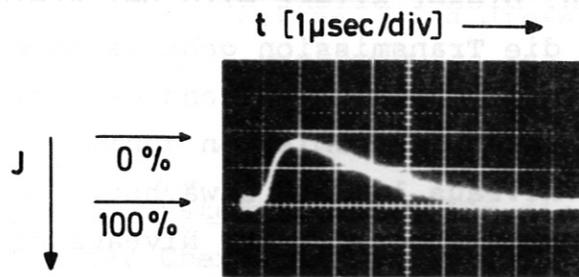


Abb. 5.6 Thermalisierung des Gases, gemessen am Abklingen der Absorption von $V = 2 - 1$ Dauerstrichlaserlinien. Diese Absorption steigt während der Bestrahlung mit dem Puls laser an, um dann durch Relaxationsprozesse abzuklingen.

Die Messungen wurden an HF und N_2O , das den Laser ebenfalls absorbiert, durchgeführt. Der Druck wurde mit einer piezoresistiven Sonde (Kistler AG), deren Anstiegszeit mit $< 10 \mu\text{sec}$ angegeben wird, gemessen. Bei N_2O entspricht die Druckerhöhung der absorbierten Energie mit 5 % Genauigkeit. Bei HF liegt die Druckerhöhung um 25 % unter dem aus der absorbierten Energie berechneten Wert. Dies deutet auf eine erhebliche Dissoziation hin.

5.3 Diskussion

In einigen wesentlichen Punkten sagen die Rechnungen ein Absorptionsverhalten des Gases voraus, das im Widerspruch zu Effekten steht, die normalerweise in Absorptionsvorgängen beobachtet werden. Die "normale" Absorption ist zunächst über einen weiten Intensitätsbereich unabhängig von der Intensität. In diesem Bereich werden die Besetzungszahlen der durch den optischen Übergang verbundenen Niveaus nicht wesentlich geändert. Bei einer Erhöhung der Intensität beginnt sich im oberen Niveau eine nennenswerte Besetzung auszubilden. Entsprechend sinkt die

Zahl der Teilchen im unteren Niveau ab und ein Teil des absorbierten Pulses wird durch stimulierte Emission aus dem oberen Niveau zurückgewonnen. Dieser Effekt wird bei steigender Intensität immer stärker, die Transmission geht asymptotisch gegen eins. Auf den Transmissionsverlauf während der Pulsdauer bezogen bedeutet dies, dass die Transmission zunimmt, da die Bevölkerung des oberen Niveaus laufend anwächst. (Dabei ist angenommen, dass die Lebensdauer des oberen Niveaus gross gegen die Pulsdauer ist.) Ein abweichendes Verhalten verursachen nicht-lineare Prozesse, deren Wirkungsquerschnitt in der Form

$$\sigma \sim J^n$$

mit $n > 0$ von der Intensität abhängt. In diesem Fall werden die Intensitätsspitzen eines Pulses besonders stark absorbiert.

Im Gegensatz dazu besagen die Rechnungen, dass in dem betrachteten System für einen weiten Intensitätsbereich die Transmission mit steigender Intensität absinkt. Ausserdem soll die Transmission während der Pulsdauer abnehmen. Diese zunächst unerwarteten Voraussagen werden durch den Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen in mehreren Punkten gestützt.

Abbildung 4.11 zeigt die berechnete Transmission für zwei verschiedene Pulsenergien. Der intensivere Puls wird hier wesentlich stärker absorbiert. Ein Vergleich mit Abb. 5.2 zeigt, dass auch die Experimente ein entsprechendes Verhalten ergeben. Die Tatsache, dass die experimentelle Kurve bei höheren Intensitäten wieder ansteigt, bringt lediglich zum Ausdruck, dass Ausbleich- und Dissoziationsprozesse bei genügend hoher Intensität jeden anderen Prozess übertreffen. In Zeiten, während denen Wärmeleitung und Teilchenrekombination vernachlässigt sind, kann das Gas maximal den zur Dissoziation aller Moleküle notwendigen Energiebetrag aufnehmen. Pulse wesentlich höheren Energieinhalts "sehen" eine Transmission von 100 %.

In den Rechnungen wurde gezeigt, dass die hohe Absorption stark durch V-V-Prozesse und Aufheizung der Translation begünstigt wird. Es lässt sich modellhaft zeigen, dass diese Prozesse sich selbst beschleunigen und daraus eine stärkere Absorption höherer Intensitäten folgt.

In dem vorliegenden System bestehen für die Absorption zwei Engpässe. Ein optischer Übergang entleert ein bestimmtes Rotationsniveau des unteren Schwingungszustandes und bringt die Moleküle in den entsprechenden Zustand des oberen Schwingungsniveaus. Wie in Abb. 5.7 dargestellt, ist ein Teilchentransport über R-R,T-Prozesse notwendig, um die Absorption aufrecht zu erhalten.

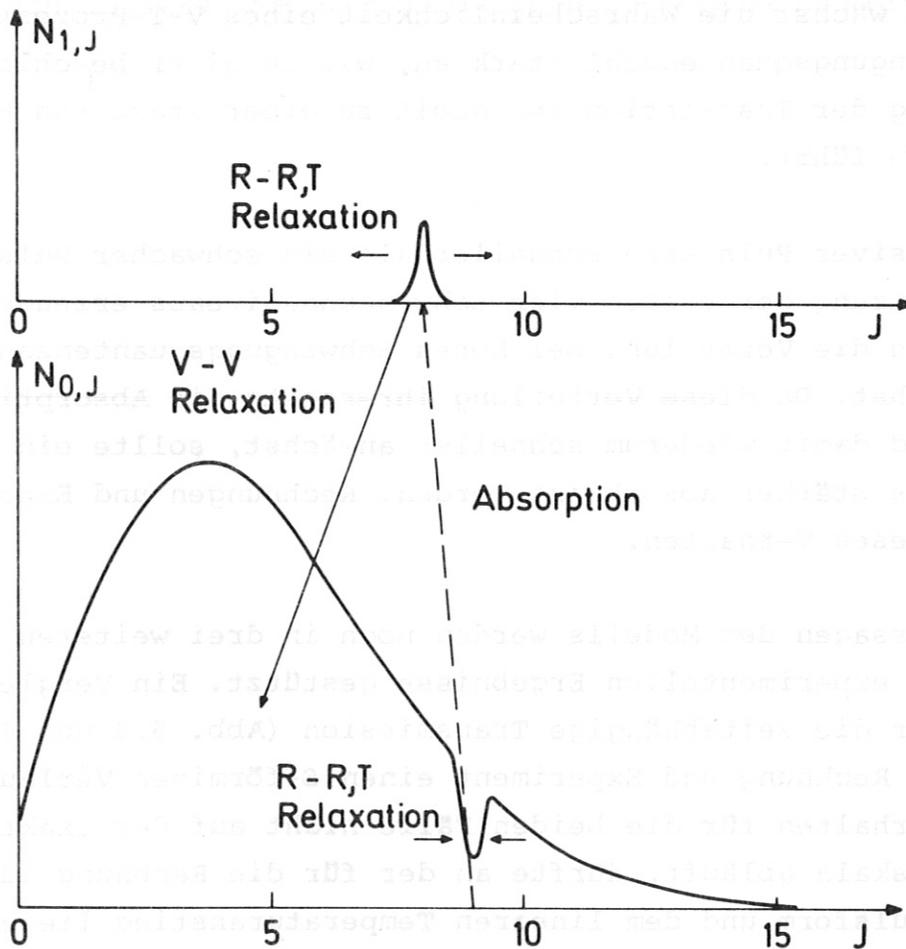


Abb. 5.7 Absorption und Relaxation für zwei Niveaus

Ein Anstieg der Temperatur unterstützt diesen Prozess, da dadurch einmal die R-R,T-Relaxation beschleunigt wird und ausserdem die den Laser absorbierenden hohen Rotationszustände stärker besetzt werden.

Ist das obere Niveau mit einer breiten Rotationsverteilung besetzt, so wird es zur Aufrechterhaltung der Absorption notwendig, dass die Moleküle durch Stossprozesse in das untere Niveau übergehen, von wo aus sie erneut absorbieren können. Sowohl die Translationstemperatur als auch die V-V-Relaxation werden besonders effektiv durch Moleküle in hohen Schwingungszuständen beeinflusst. Für diese Moleküle wird die Wahrscheinlichkeit eines V-V-Austausches mit niederen Vibrationszuständen besonders gross. Ausserdem wächst die Wahrscheinlichkeit eines V-T-Prozesses mit der Schwingungsquantenzahl stark an, was zu einer beschleunigten Aufheizung der Translation und damit zu einer stärkeren R-R,T-Relaxation führt.

Ein intensiver Puls kann schneller als ein schwacher Puls eine hohe Besetzung der ersten vier Schwingungsniveaus erzeugen, aus denen dann die Verteilung bei hohen Schwingungsquantenzahlen herauswächst. Da diese Verteilung ihrerseits die Absorption verstärkt und damit wiederum schneller anwächst, sollte ein intensiver Puls stärker absorbiert werden. Rechnungen und Experiment zeigen dieses Verhalten.

Die Voraussagen des Modells werden noch in drei weiteren Punkten durch die experimentellen Ergebnisse gestützt. Ein Vergleich der Kurven für die zeitabhängige Transmission (Abb. 5.3 und 4.4) zeigt für Rechnung und Experiment einen S-förmigen Verlauf. Dass dieses Verhalten für die beiden Fälle nicht auf der exakt gleichen Zeitskala abläuft, dürfte an der für die Rechnung idealisierten Pulsform und dem linearen Temperaturanstieg liegen.

Die Existenz einer beträchtlichen Besetzung hoher Schwingungsniveaus, wie sie in Abb. 4.5 als Ergebnis der Rechnungen dargestellt ist, wird durch den experimentellen Befund nennswertiger Dissoziationen untermauert.

Ausserdem liefert die Rechnung mit guter Genauigkeit den Bereich der Rotationsquantenzahlen, für die auf den $v = 3-2-$, $2-1-$ und $1-0$ -Banden Verstärkung zu erwarten ist. Ein grosser Teil dieser Übergänge wurde anhand von Laseremission nachgewiesen. Die experimentellen Detailergebnisse sind in Kapitel 7 diskutiert.

Die Experimente zeigen das überwiegend durch V-V- und R-R,T-Prozesse beeinflusste Absorptions-, Emissions- und Dissoziationsverhalten eines Gases unter hoher Schwingungsanregung mit einem IR-Laser. Dieses Verhalten weicht von der gewöhnlich beobachteten Absorption eines Gases stark ab. Ausserdem wurde gezeigt, dass das Rechenmodell trotz der notwendigen Vereinfachungen eine gute qualitative Beschreibung des HF-Systems liefert.

6. Chemisches Verhalten von HF unter Laserbestrahlung

Die Tatsache, dass sowohl die Rechnungen als auch die Experimente Hinweise auf hohe Schwingungsanregung und Dissoziation der HF-Moleküle liefern, legt es nahe diese Phänomene mit weiteren Diagnostikmethoden zu verfolgen. Es wurden daher vorläufige Versuche unternommen um festzustellen, inwieweit chemische Veränderungen des Gases massenspektrometrisch untersucht werden können. Dabei wurden zwei Wege beschritten. Zur Untersuchung der Dissoziation wurde reines HF, zur Untersuchung möglicher Folgeprodukte ein Gemisch von HF und D₂ in einer Zelle mit dem Laser bestrahlt und das Gas anschliessend mit einem Flugzeit-Massenspektrometer analysiert. Messgrössen waren dabei die H₂-, HD- und D₂-Konzentrationen. Diese Messungen liefern die über die Zeit integrierten chemischen Veränderungen im Gas.

6.1 Experimenteller Aufbau

Die Reaktionszelle besteht aus Edelstahl, hat eine Länge von 10 cm und einen Durchmesser von 1 cm. Als Fenstermaterial wurde Saphir verwendet. Der Laser und die Gashandhabungsanlage sind in Kapitel 8 bzw. 9 beschrieben. Das Laserlicht wurde durch ein aus zwei bikonvexen Quarzlinen (Infrasil I, Heraeus Schott Quarzschmelze) bestehendes Teleskop verengt und mit Hilfe von Blenden auf einen Durchmesser von 0,5 cm gebracht. Damit ist gewährleistet, dass das Laserlicht die Reaktionszelle parallel durchläuft und keine Wandberührung hat. Es lassen sich so Pulse von 60 MW/cm² erzeugen. Die Gasanalyse erfolgte mit einem Flugzeit-Massenspektrometer (CVC). Typische Gasdrücke in der Reaktionszelle waren 60 Torr HF, 15 Torr D₂ und 1,5 Torr Argon, das der Gasmischung zu Eichzwecken beigefügt wurde.

6.2 Ergebnisse und Diskussion

Zum Beweis der Dissoziation wurde der Versuch unternommen, in der mit HF gefüllten Zelle nach Laserbeschuss molekularen Wasserstoff nachzuweisen. Nach 50 Laserschüssen tritt im Massenspektrum ein H_2 -Signal auf, das deutlich vom Untergrund trennbar ist. Seine Höhe steigt mit steigender Schusszahl leicht an. Es konnte nachgewiesen werden, dass das Auftreten dieses Signals für die Laserbestrahlung spezifisch ist, der Wasserstoff also nicht aus Verunreinigungen oder einer HF-Wandreaktion im Puffervolumen des Massenspektrometers herrührt. Zwar entstehen dort Spuren von H_2 ; wie gemessen wurde, können diese aber nicht für die Höhe des beobachteten Signals verantwortlich sein.

Für die Entstehung des H_2 sind drei Mechanismen zu untersuchen:

1. Eine bimolekulare Reaktion zweier schwingungsangeregter HF-Moleküle nach der Gleichung

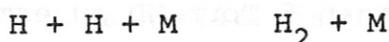


Diese Reaktion wird für wenig wahrscheinlich gehalten, da die bimolekulare Reaktion $F_2 + H_2$ bisher nie beobachtet wurde. Reaktionen dieser Art sind vor allem von Bauer und Mitarbeitern untersucht worden /6.1, 6.2/. Auf Grund dieser Ergebnisse lassen sich solche Reaktionen nicht endgültig ausschliessen, ihr Auftreten wird allerdings bezweifelt.

2. Die Dissoziation eines hochangeregten HF in einem Stoss mit dem Partner M



mit anschliessender Dreierstossrekombination



Dieser Prozess ist langsam, da bei den verwendeten Drücken die Dreierstossfrequenz bei 10^3 sec^{-1} liegen dürfte.

3. Dissoziationen von HF wie im Fall 2. Anschliessend Reaktion des H-Atoms mit einem angeregten HF-Molekül.



Ein Blick auf Abb. 8.1 zeigt, dass diese Reaktion für Schwingungsanregung mit 3 exotherm ist. Es gibt einige Hinweise dafür, dass dieser Prozess für die Bildung von H_2 wichtig ist.

Unabhängig davon ob H_2 nach Fall 2 oder 3 gebildet wird liegt das Problem der Messung in der gleichzeitigen Erzeugung von atomarem Fluor. Nach Thermalisierung des Gases wird das Fluor mit Wasserstoff unter Bildung von HF rückreagieren. Nennenswerte Mengen H_2 wird man also nur beobachten können, falls seine Bildung schnell, also z.B. nach Punkt 3, vor sich geht und ein Teil des atomaren oder molekularen Fluors mit der Wand reagiert. Bisher wurde kein Weg gefunden, das atomare Fluor auf chemischem Wege abzufangen, ohne dass das zu diesem Zweck zugefügte Gas das Verhalten des Systems geändert, oder im Massenspektrometer H_2 gebildet hätte.

In diesen Problemen dürfte der Grund dafür liegen, dass die beobachteten H_2 -Mengen klein sind.

Zur Untersuchung des chemischen Verhaltens wurden Mischungen von 60 Torr HF, 15 Torr D_2 und 1,5 Torr Ar mit dem Laser bestrahlt. Dabei treten bereits nach einem Schuss Mengen von HD auf, die einer Reaktion des nahezu gesamten im bestrahlten Volumen vorhandenen D_2 zu HD entsprechen. Gleichzeitig beobachtet man das Entstehen von H_2 -Konzentrationen im Torr-Bereich. Senkt man die maximale Translationstemperatur durch Zugabe von Argon auf etwa 600 - 700 K, so wird die Produktion von HD merklich schwächer. Um unter diesen Bedingungen 5 Torr HD zu erzeugen, benötigt man etwa 25 Laserschüsse. Da nach Ref. /6.3/ bis 700 K keine ther-

mische Reaktion von HF und D₂ auftritt, muss das beobachtete HD auf Grund von selektiver Schwingungsheizung oder Dissoziation des HF entstanden sein.

Hierzu lassen sich vorläufig drei Schemata vorschlagen:

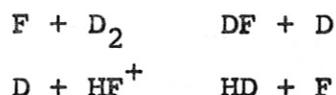
1. Die bimolekulare Reaktion von D₂ mit schwingungsangeregtem HF



2. Dissoziation von HF



mit einer anschliessenden Kettenreaktion der Form



usw.

3. Dissoziation von HF mit anschliessender Erzeugung von D



Darauf kann die Austauschreaktion



folgen.

Zwischen diesen drei Reaktionen war bisher noch keine Entscheidung möglich. Die Fälle 2 und 3 werden stets gemeinsam auftreten, wobei entscheidend ist, ob die Reaktion eines Deuteriumatoms mit angeregtem HF oder mit H₂ schneller ist. Die Fälle 1 und 2 sollten sich unterscheiden lassen falls es gelingt, die Abhängigkeit

der HD-Produktion von der D_2 -Konzentration quantitativ zu messen. Im Gegensatz zu Reaktion 1 sollte dabei die in Fall 2 angeführte Kettenreaktion eine exponentielle Abhängigkeit von der D_2 -Konzentration aufweisen. Versuche dazu sind in Vorbereitung, gehen jedoch über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinaus.

Es wurde also gezeigt, dass durch Laserbestrahlung eine Reaktion von HF und D_2 induziert werden kann. Auf Grund der Vielfalt der möglichen Reaktionen und der beteiligten Energiezustände ist eine Aussage über den Reaktionsmechanismus derzeit noch nicht möglich. Eine genaue Analyse ist vermutlich nur über eine zeit-aufgelöste optische Diagnostik der einzelnen Molekülarten und -zustände zu erhalten.

7. HF-Laser-gepumpter HF-Laser

In diesem Abschnitt werden Aufbau und Funktionscharakteristik eines neuartigen HF-Lasers beschrieben. Eine mit HF-Gas gefüllte Zelle wird in einen optischen Resonator gebracht. Dort wird das Gas mit dem in Kapitel 8 beschriebenen HF-Pulslaser bestrahlt, was zur Anregung in Schwingungsniveaus mit $\nu \approx 4$ führt. Simultan zum Pumpuls ablaufende Relaxationsprozesse erzeugen dann für kurze Zeit eine Inversion, auf Grund derer Laseremission auf 19 verschiedenen Linien auftritt.

7.1 Experimenteller Aufbau

Der Aufbau des Experiments ist in Abb. 7.1 dargestellt.

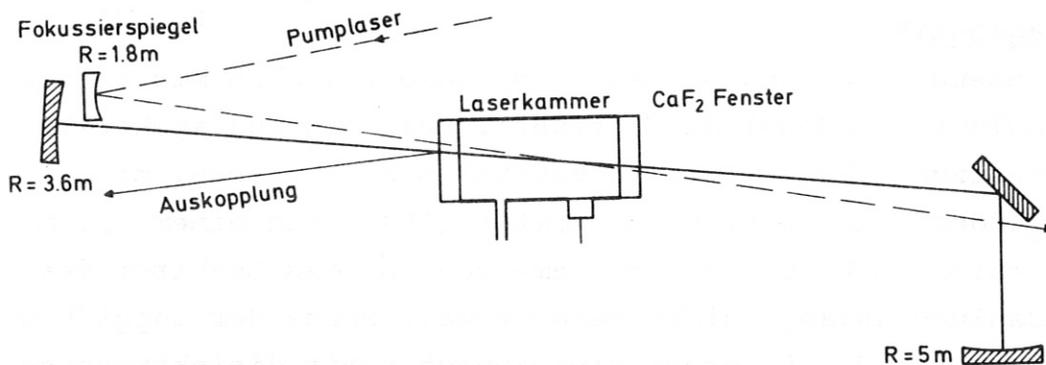


Abb. 7.1 Experimenteller Aufbau

Die Laserkammer besteht aus einem Edelstahlblock von 10 cm Länge mit einer Bohrung von 1 cm Durchmesser. Zwei CaF_2 -Fenster sind stumpf auf die Stirnseiten der Kammer geklebt. Verglichen mit Brewsterfenstern bedeutet dies zwar eine Erhöhung der Resonatorverluste, ermöglicht aber eine bessere Einkopplung der unpolarisierten Pumplaserstrahlung. Das Pumplicht wird mit einem Goldspiegel ($R = 1,8 \text{ m}$) schräg in die Zellenmitte fokussiert. Auf Grund der hohen Strahldivergenz des Pumplasers beträgt der Strahlquerschnitt am Zellenein- bzw. Zellenausgang $9 \times 7 \text{ mm}^2$, in der Zellenmitte $5 \times 4 \text{ mm}^2$, was einer Intensität von 28,5 bzw. 90 MW/cm^2 entspricht. Damit ist eine gute räumliche Überlappung des Pumplichtes mit der Resonatorachse gegeben. Der Resonator ($l = 1,5 \text{ m}$)

besteht aus zwei konkaven Goldspiegeln von $R = 3,6$ und 5 m sowie einem aus räumlichen Gründen notwendigen Umlenkspiegel. Die Zellenfenster besitzen vier reflektierende Flächen von jeweils $R = 3\%$. Das von einer dieser Flächen reflektierte Lasersignal wird durch mehrere Spiegel in die 8 m entfernte Messkabine gelenkt und dort bezüglich Energie, Zeitverhalten und spektraler Zusammensetzung untersucht. Die dort gemessene Energie beträgt nur ein Viertel der tatsächlich am Laser ausgekoppelten Energie. Ausserdem stellt dieser Wert insofern eine untere Grenze dar, als nicht gesichert ist, ob nach 8 m Weg noch der gesamte Strahl auf das Detektorelement trifft.

7.2 Diagnostik

Energiemessungen wurden mit einem pyroelektrischen Microjoulemeter (Molelectron J3-05) durchgeführt. Pulsform und spektrale Zusammensetzung wurden, wie in Kapitel 8 beschrieben, mit einem golddotierten Germaniumdetektor (SBRC) und einem $0,3$ m Monochromator (McPhearson 218) gemessen. Da das Spektrum der Laserstrahlung anfangs nicht bekannt war, wurde der ungefähre Frequenzbereich der Laseremission zunächst mit dielektrischen Kantenfiltern eingegrenzt. Dieser Bereich wurde dann mit dem Monochromator in engen Schritten abgetastet und die Laserlinien auf Grund berechneter Werte /7.1/ identifiziert.

Mit der oben beschriebenen Anordnung lassen sich Laserpulse im Bereich von $15 - 90$ Torr HF erzeugen. Die ermittelten Daten stellen allerdings keine Optimalwerte dar, da Parameter wie Resonatorkonfiguration, Auskoppelgrad, Pumpintensität und Länge des aktiven Mediums nicht variiert werden. Ziel der Messungen war also nicht die Erzeugung möglichst hoher Laserleistungen, sondern die Gewinnung von Daten, die Aufschluss über den Pumpmechanismus dieses Lasers geben können.

7.3 Messergebnisse

Wie Abb. 7.2 zeigt, ist die Laserenergie stark druckabhängig und erreicht mit $12,5 \mu\text{J}$ bei ca. 55 Torr ihr Maximum.

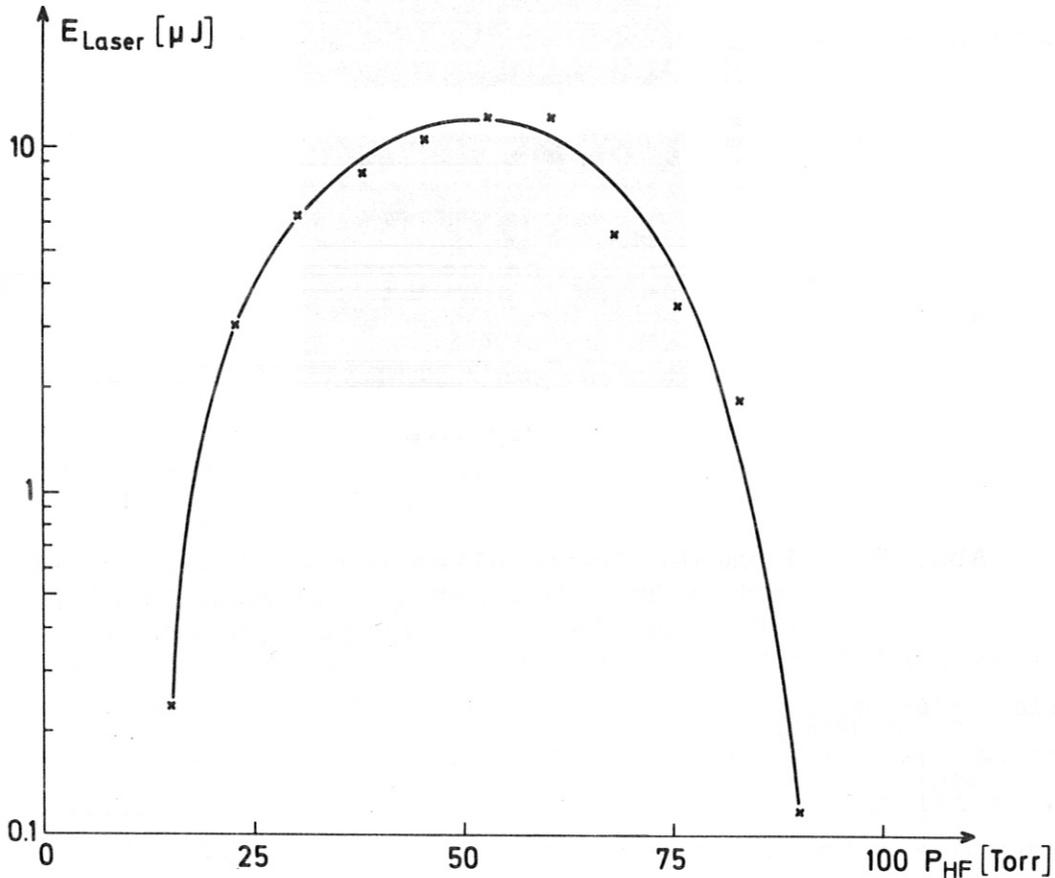


Abb. 7.2 Druckabhängigkeit der Laserenergie

Bei diesem Druck hat das Lasersignal eine Halbwertsbreite von 80 nsec und beginnt ca. 300 nsec nach dem Einsatz des Pumpulses. Abbildung 7.3 zeigt zwei typische Lasersignale bei 45 und 30 Torr HF.

Diese Signale sind nicht spektral zerlegt, d.h. sie zeigen das von allen Laserlinien gemeinsam erzeugte Signal. Ein geringer Teil des Pumplichtes wurde auf den Detektor gespiegelt, um eine Zeitmarke für das Anschwingen des Lasers zu erhalten. In Abb. 7.4 ist die zwischen Pumpuls und Beginn der Laseremission bestehende Zeitverzögerung gegen den HF-Druck aufgetragen.

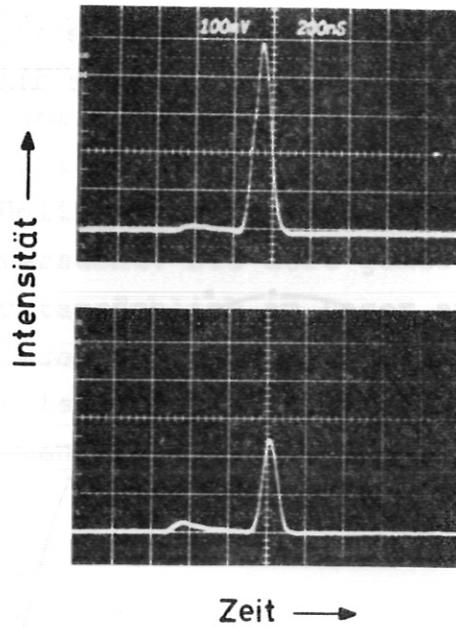


Abb. 7.3 Form des Laserpulses bei 45 (obere Spur) und 30 Torr HF. Der flache Vorpuls wird durch das Licht des Pumplasers erzeugt.

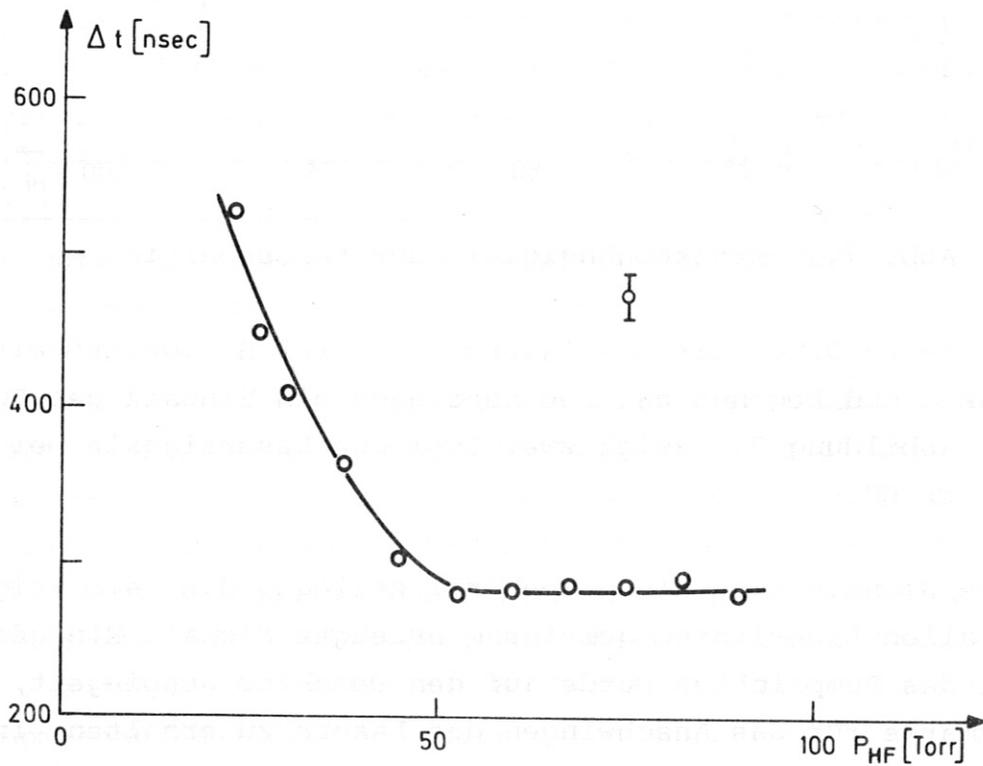


Abb. 7.4 Zeitverzögerung zwischen Beginn des Pump-pulses und Beginn der Laseremission

Hier ist bemerkenswert, dass sich die Zeitverzögerung oberhalb eines Druckes von ca. 50 Torr nicht mehr ändert.

Zugabe von Argon bei einem konstanten HF-Druck von 45 Torr hat den Effekt, den Beginn der Laseremission immer mehr zu verzögern. Bei Argondrücken > 360 Torr konnte keine Emission mehr beobachtet werden. Ebenso bringt eine Halbierung der Pumpleistung die Laseremission zum Erliegen.

Spektrum

Im Laserspektrum konnten folgende Schwingungs-Rotations-Übergänge des HF-Moleküls festgestellt werden:

$v = 1 \rightarrow 0$	P(18) - P(12)
$v = 2 \rightarrow 1$	P(16) - P(10)
$v = 3 \rightarrow 2$	P(13) - P(8)

Beim Vermessen schwacher Einzellinien traten von Schuss zu Schuss Schwankungen der Linienintensitäten von 50 % und Rauschprobleme im Nachweissystem auf. Aus diesem Grunde wurde nicht versucht, die relativen Intensitäten der Linien zu messen. Qualitativ kann gesagt werden, dass die Intensitäten der 2 - 1 und 1 - 0 Banden vergleichbar sind, während die Intensität der 3 - 2 Übergänge um etwa eine Grössenordnung geringer ist.

Der Anschwingzeitpunkt der Einzellinien bezüglich des Pumpimpulses konnte mit 30 nsec Genauigkeit gemessen werden. Alle Linien schwingen in einem Zeitintervall dieser Grösse an. Ausserdem konnten im Rahmen dieser Messgenauigkeit keine Unterschiede zwischen den Emissionsdauern der Einzellinien festgestellt werden.

7.4 Diskussion

Die Technik, Laser als Pumplichtquellen optisch gepumpter Laser zu verwenden, ist schon länger bekannt. Anwendung findet sie dort, wo kurze Pumppulse und/oder hohe Intensitäten in schmalen Frequenzbändern benötigt werden, die mit breitbandigen Pumplichtquellen nicht erzeugt werden können. Insbesondere ist dies im IR von Bedeutung, da dort keine anderen intensiven Lichtquellen bekannt sind. Als Beispiele sind Stickstofflaser-gepumpte Farbstofflaser und einige molekulare Systeme wie Methylfluorid oder Ammoniak zu nennen /7.2/.

IR-Laser, die auf optischer Schwingungsanregung von Molekülen in der Gasphase beruhen, besitzen folgendes Pumpschema (Abb. 7.5).

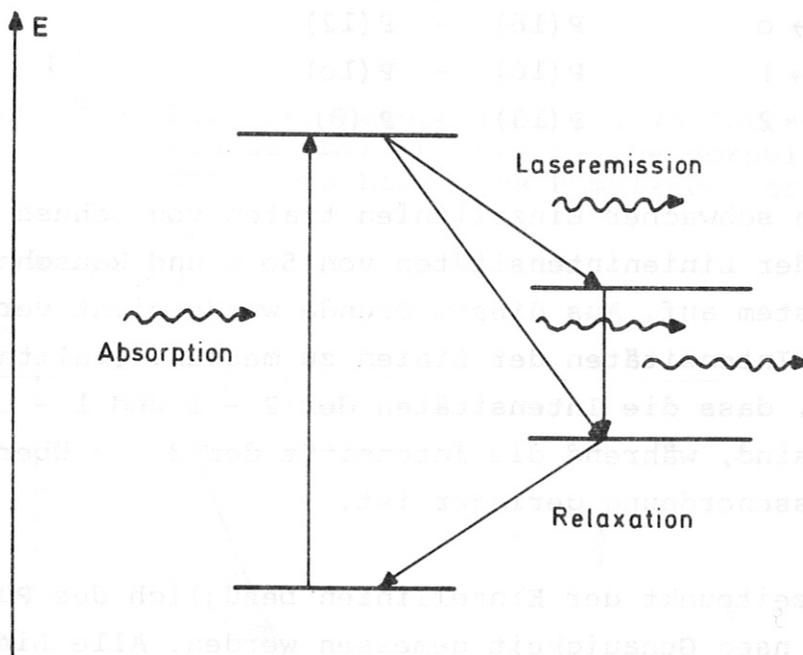


Abb. 7.5 Pump- und Emissionsschema eines Lasers, der auf optischer Schwingungsanregung von Molekülen in der Gasphase beruht

Ausgangsniveau ist ein niedriger Energiezustand, der nennenswerte thermische Besetzung aufweist. Der vom Pumplaser bevölkerte Zustand ist gleichzeitig oberes Laserniveau des aktiven Moleküls. Von dort geht das Molekül unter Laseremission einer oder mehrerer

Frequenzen ins untere Laserniveau über, um anschliessend durch Relaxationsprozesse den thermischen Zustand zu erreichen. Charakteristisch für diese Pumpschemata ist, dass das obere Laserniveau immer durch einen selektiven optischen Übergang und nicht durch Relaxationsprozesse erreicht wird. Relaxationsabbau des oberen Laserniveaus ist unerwünscht und muss gering gehalten werden. Ein Blick auf das in Abb. 7.6 dargestellte Termschema mit den entsprechenden Pump- und Laserübergängen zeigt, dass die hier untersuchte Laseremission nicht durch einen direkten Absorptionsprozess gepumpt wird.

Ausgehend von einem durch Absorption bevölkerten angeregten Niveau müssen die oberen Laserniveaus also durch Stossprozesse besetzt werden. Bemerkenswert ist ausserdem die Tatsache, dass für eine bestimmte Schwingungsquantenzahl alle Laserniveaus energetisch höher als die optisch gepumpten Zustände liegen. Zur Erklärung der Laseremission muss also ein Relaxationsprozess angenommen werden, der folgende Eigenschaften besitzt:

- a) Der Prozess muss hohe Rotationszustände besetzen.
- b) Die Besetzung muss schnell erfolgen, da das Gas sonst thermalisiert.
- c) Die oberen Laserniveaus müssen nennenswert besetzt werden, da sonst keine Inversion entstehen kann.

V-R,T-Prozesse

Bei der Vernichtung eines Schwingungsquants im V-R,T-Prozess geht die freiwerdende Energie mit grosser Wahrscheinlichkeit zwischenzeitlich in Rotationsenergie des HF-Moleküls über /7.3/. Wie aus Abb. 7.6 hervorgeht, besitzen z.B. Zustände mit $\text{HF}(v; J = 10)$ bzw. $\text{HF}(v - 1; J = 17)$ innerhalb eines Bandes der Breite kT die gleiche Energie. V-R,T-Prozesse können also zur Besetzung der erforderlichen Rotationszustände führen, falls die gesamte freiwerdende Energie in die Rotation eines der beiden Stosspartner geht bzw. ein entsprechender Rotationsenergiebetrag in

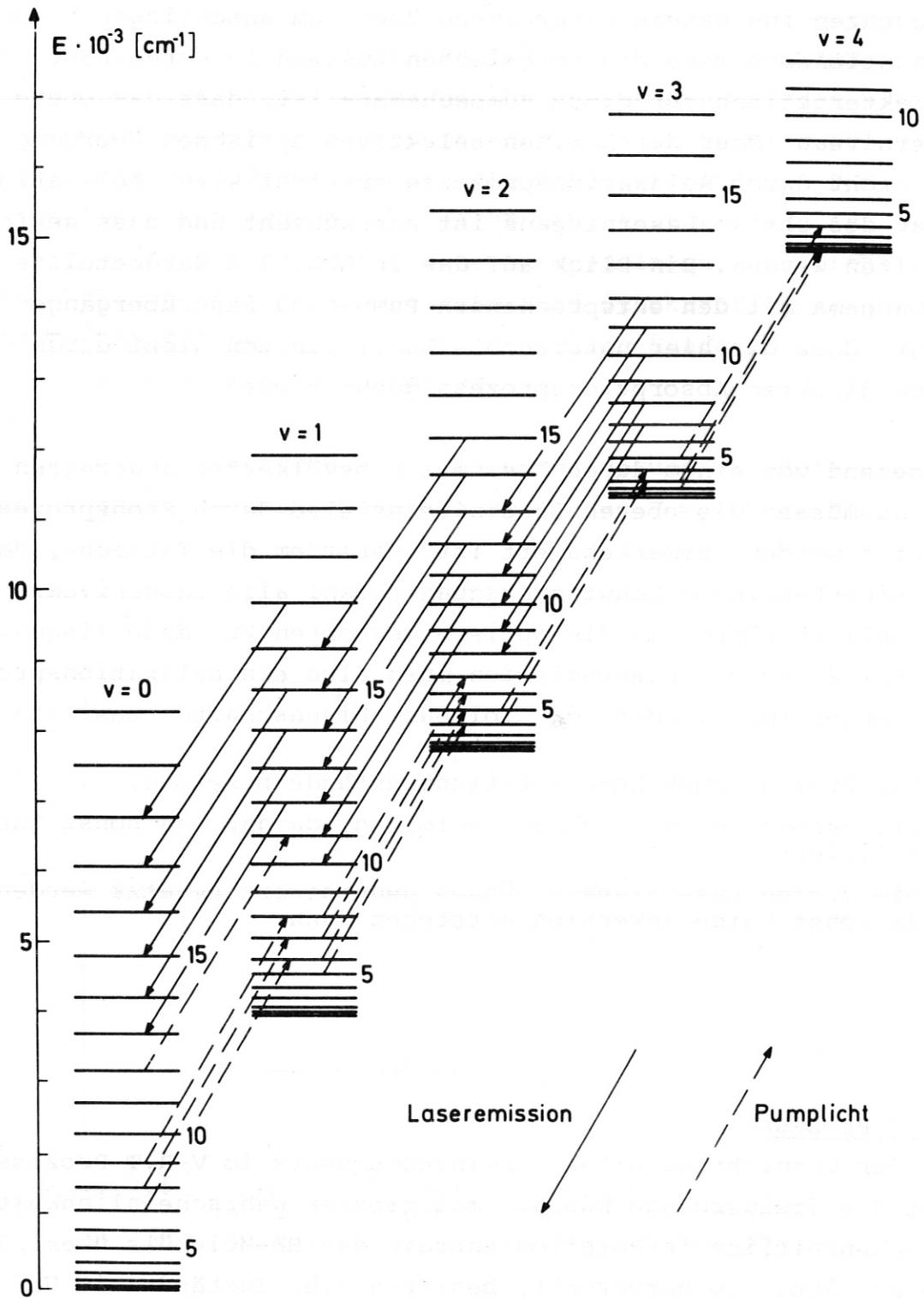


Abb. 7.6 Pump- und Emissionsschema des HF-Laser-gepumpten HF-Lasers. Die eingezeichneten Pump- bzw. Emissionslinien entsprechen den experimentell ermittelten Werten.

einer Folge von Stößen angesammelt wird. Ausserdem werden hohe Niveaus stärker besetzt, da die Wahrscheinlichkeit für entsprechende Übergänge nach der HO-Näherung mit der Schwingungsquantenzahl ν anwächst.

Bei Raumtemperatur und den verwendeten Drücken ist die Lebensdauer eines Teilchens mit $\nu = 1$ gegenüber V-R, T-Relaxation etwa $\tau \sim 150$ nsec. Erwärmt sich das Gas um einige hundert Grad, so führt dies zu Werten von $\tau \sim 1$ μ sec /7.4/.

Der Besetzung hoher Rotationsniveaus, die mit der angegebenen Zeitkonstante vor sich geht, steht ihre Entleerung durch V-V-, R-R- und R-T-Prozesse entgegen. Nach /7.5/ ist die Rotationsrelaxation um drei Grössenordnungen schneller als die V-R, T-Relaxation. Ein Aufbau wesentlicher Teilchenzahlen in hohen Rotationsniveaus durch V-R, T-Prozesse wird also durch schnelle Rotationsrelaxation zu niederen Quantenzuständen verhindert werden. Damit scheiden V-R, T-Prozesse als Ursache der Laseremission weitgehend aus.

R-R, T-Prozesse

Die R-R, T-Relaxationszeiten von 10^{-11} - 10^{-10} sec atm /7.5/ führen dazu, dass die in den einzelnen Schwingungsniveaus befindlichen Teilchen sehr schnell in eine thermische Rotationsverteilung übergehen. Dieser Fall ist in Abb. 7.7 für zwei Schwingungsniveaus und eine einzelne Pumpfrequenz dargestellt.

Da sich auf Grund des gleichberechtigten Auftretens von Absorption und stimulierter Emission in einem inkohärenten Absorptionsprozess /7.6/ prinzipiell nicht mehr Teilchen im oberen als im unteren Niveau befinden können, wird zunächst kein Auftreten von Inversion zwischen irgendwelchen Niveaus erwartet. Wie im Folgenden gezeigt wird, gestatten aber die Auswahlregeln und die Entartung bei Schwingungs-Rotationsüber-

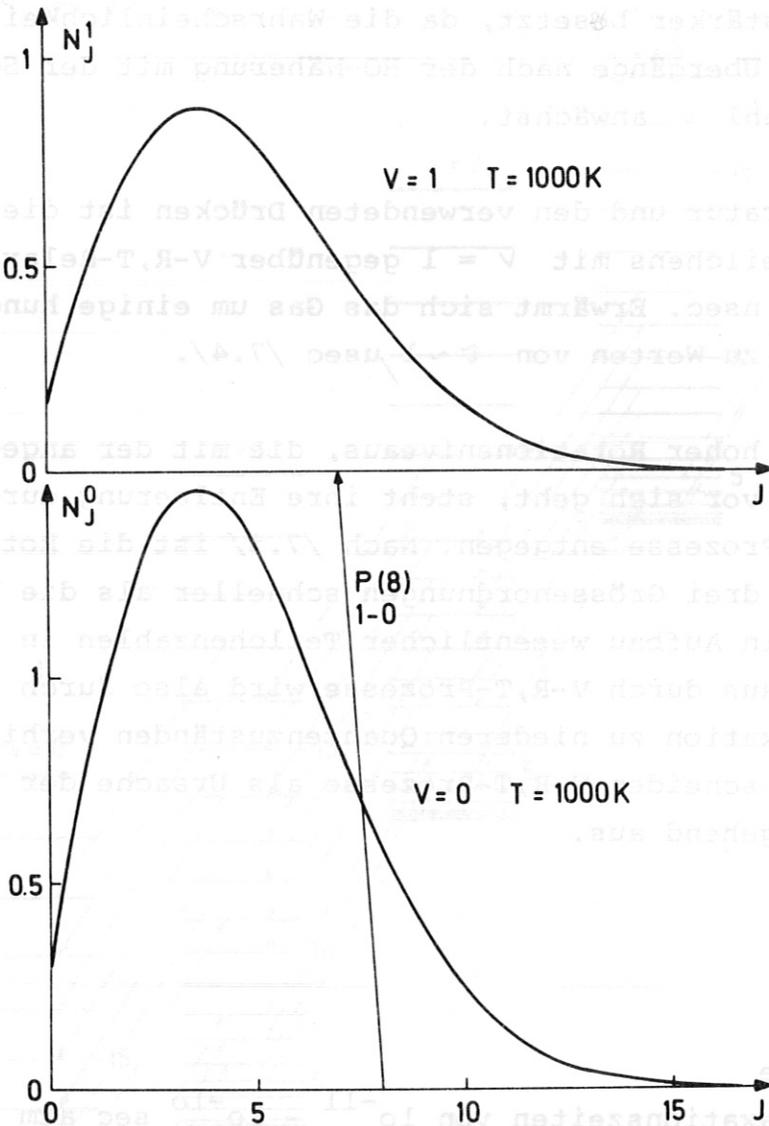


Abb. 7.7 Thermische Besetzung der Niveaus $v=0$ und $v=1$ bei 1000K . Die Besetzung des oberen Niveaus ist für den Fall berechnet, dass die Linie $P(8)$ den entsprechenden Übergang ausbleicht.

gängen auch in einem solchen Fall die Entstehung einer Überbesetzung des oberen Laserniveaus; ein Verhalten, das als partielle Inversion bekannt ist.

Partielle Inversion

Dieser Begriff beschreibt das Auftreten von Inversion in einem System mit folgenden Eigenschaften:

- a) Die Übergänge finden zwischen Schwingungs-Rotationsniveaus im P-Zweig statt.
- b) Im oberen Schwingungsniveau befinden sich weniger oder höchstens ebensoviel Teilchen wie im unteren (Schwingungstemperatur T_v positiv)
- c) Die Rotationsverteilung beider Schwingungsniveaus ist thermisch.

Die Besetzungsinversion zwischen einem oberen Niveau N_2 und einem unteren N_1 ist definiert als

$$\Delta N = N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1 \quad (7.1)$$

wobei g_1, g_2 die Entartungsfaktoren der Niveaus sind. Für einen P-Zweig-Übergang gilt

$$\begin{aligned} \Delta v &= -1 \\ \Delta J &= +1 \\ g_J &= 2J + 1 \end{aligned}$$

Der Übergang ist also $N_{v+1, J-1} \rightarrow N_{v, J}$

Damit folgt

$$\Delta N = N_{v+1, J-1} - \frac{2J-1}{2J+1} N_{v, J} \quad (7.2)$$

Falls die Rotationsverteilungen beider Schwingungsniveaus thermisch sind, lassen sich die Teilchenzahlen der einzelnen Rotationsniveaus angeben mit

$$N_{v, J} = \frac{N_v g_J e^{-E_{v, J}/kT}}{Q_v} \quad (7.3)$$

dabei ist $N_v = \sum_J N_{v, J}$ die Gesamtteilchenzahl im Schwingungsniveau v .

$$Q_V = \sum_J g_J e^{-E'_{V,J}/kT} \quad (7.4)$$

ist die Zustandssumme der Rotation für das betreffende V-Niveau.

$E'_{V,J}$ ist die reine Rotationsenergie des betreffenden Rotationszustandes.

Die Inversion wird dann

$$\Delta N = \frac{N_{V+1}(2J-1)e^{-E_{V+1,J-1}/kT}}{Q_{V+1}} - \frac{(2J-1)N_V(2J+1)e^{-E_{V,J}/kT}}{(2J+1)Q_V} \quad (7.5)$$

Die Besetzungszahlen $N_{V+1,J-1}$ und $(g_{J-1}/g_J)N_{V,J}$ sind in Abb. 7.8 für HF $\nu = 1$ und $\nu = 0$ bei $T = 1000$ K und einem Besetzungsverhältnis $\frac{N_1}{N_0} = 0,8$ aufgetragen.

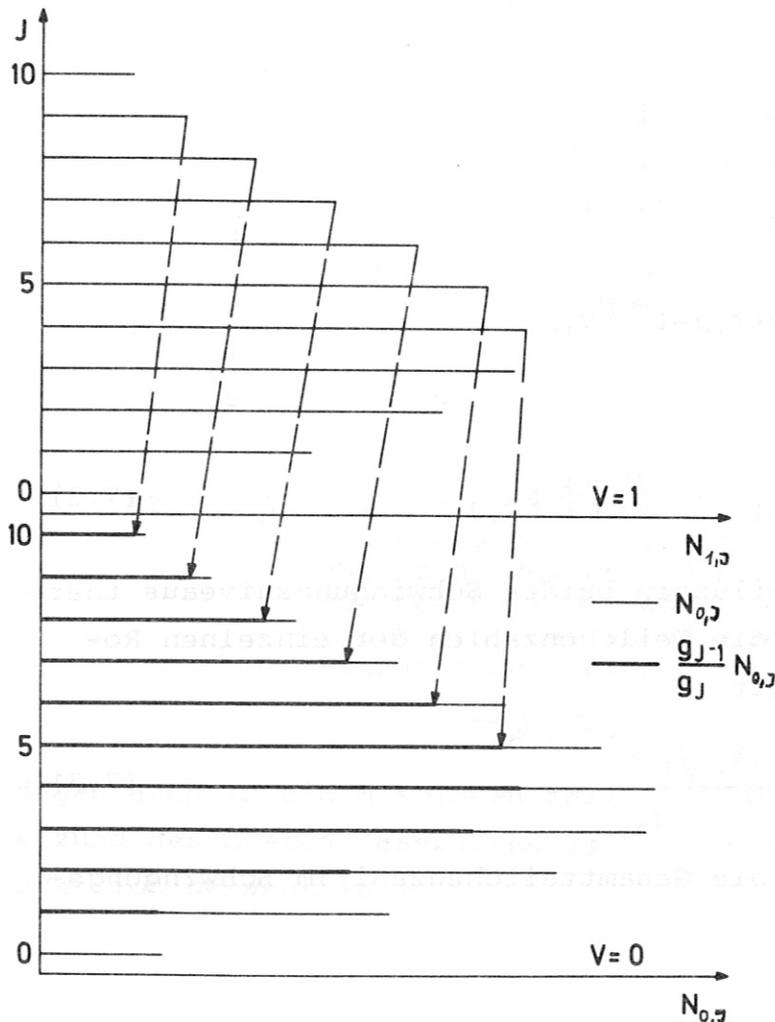


Abb. 7.8

Partielle Inversion der Niveaus $V = 0$ und $V = 1$. $T = 1000$ K $N_1/N_0 = 0,8$. Übergänge, für die Verstärkung auftritt, sind durch Pfeile gekennzeichnet.

Man sieht, dass auch im Falle einer Unterbesetzung des oberen Schwingungsniveaus auf Grund der Auswahlregeln und der Entartung für bestimmte P-Zweig-Übergänge Inversion auftreten kann. Die entsprechenden Übergänge sind durch Pfeile gekennzeichnet.

Einfluss der Pumpstrahlung

Durch Absorption einer Pumpfrequenz werden die Besetzungszahlen N_{v+1} und N_v des in Abb. 7.8 dargestellten Systems miteinander gekoppelt. Ein genügend intensiver Pumpimpuls kann den absorbierenden Übergang sättigen, d.h. die Teilchendichte im angeregten Niveau wird so gross, dass die Absorptionsverluste der Pumpstrahlung durch stimulierte Emission aus dem angeregten Niveau ausgeglichen werden. In diesem Fall wird das absorbierende Medium für die Pumpstrahlung weitgehend transparent. Energie wird nur noch absorbiert, um Teilchenverluste des oberen Niveaus, die durch Stossprozesse auftreten, auszugleichen. Dieses Verhalten wird dadurch beschrieben, dass in Gl. (7.1) ΔN gegen Null geht. Für das Auftreten von Sättigung sind zwei Voraussetzungen zu erfüllen:

- a) Der Energieinhalt des Pumpimpulses muss gross genug sein, um die erforderliche Besetzung des angeregten Niveaus zu erzeugen.
- b) Die Lebensdauer der Teilchen bezüglich Absorption muss kurz gegen die Lebensdauer bezüglich Relaxationsprozessen sein, da sonst der obere Zustand schneller entleert als bevölkert wird.

Für das hier betrachtete HF-System ergeben sich folgende Zahlenwerte:

Zu a): Ein Puls von 6 MW/cm^2 und $\tau_{1/2} = 200 \text{ nsec}$ bedeutet eine Energie von $1,2 \text{ J/cm}^2$ bzw. $1,5 \times 10^{19}$ Photonen/ cm^2 . Um in einer Zelle von 1 cm^2 Querschnitt und 10 cm Länge, die 50 Torr HF enthält, die Hälfte der Teilchen ins erste angeregte Niveau zu bringen, benötigt man

$$N = 8,75 \cdot 10^{18}$$

Photonen; der Pumpuls enthält somit genügend Energie.

Zu b): Die stärkeren Pumplinien haben in diesem Versuch mittlere Intensitäten von ca. 6 MW/cm^2 . Bei einer Photonenenergie von $0,5 \text{ eV}$ bedeutet dies einen Photonenfluss von

$$F = 7,5 \cdot 10^{25} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

Die Zahl der pro sec auf den Wirkungsquerschnitt für Absorption σ auftreffenden Photonen ist dann bei 50 Torr ($\sigma = 6,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$)

$$\begin{aligned} Z &= F \sigma = 7,5 \cdot 10^{25} \cdot 6,5 \cdot 10^{-16} \\ &= 4,875 \cdot 10^{10} \end{aligned}$$

Damit wird die Lebensdauer gegen Absorption mit

$$\tau \approx 2 \cdot 10^{-11}$$

schnell gegen alle Relaxationsprozesse.

Man wird also während des Pumpulses mit Sättigung der Niveaus rechnen können.

Betrachtet man lediglich das Grund- und erste angeregte Schwingungsniveau des HF-Moleküles, die bei thermalisierter Rotationsverteilung durch Absorption eines einzelnen P-Zweig-Überganges verbunden sind, so ergibt sich folgendes: Gepumpt wurde mit dem Übergang $P(J')$.

Mit $\Delta N = 0$
folgt dann aus Gl. (7.3) für die Besetzungsverhältnisse der beiden Schwingungsniveaus

$$k = \frac{N_1}{N_0} = \frac{Q_1}{Q_0} e^{-(E_{0,J'} - E_{1,J'-1})/kT} \quad (7.6)$$

Die Temperaturabhängigkeit von N_1/N_0 ist in Abb. 7.9 dargestellt.

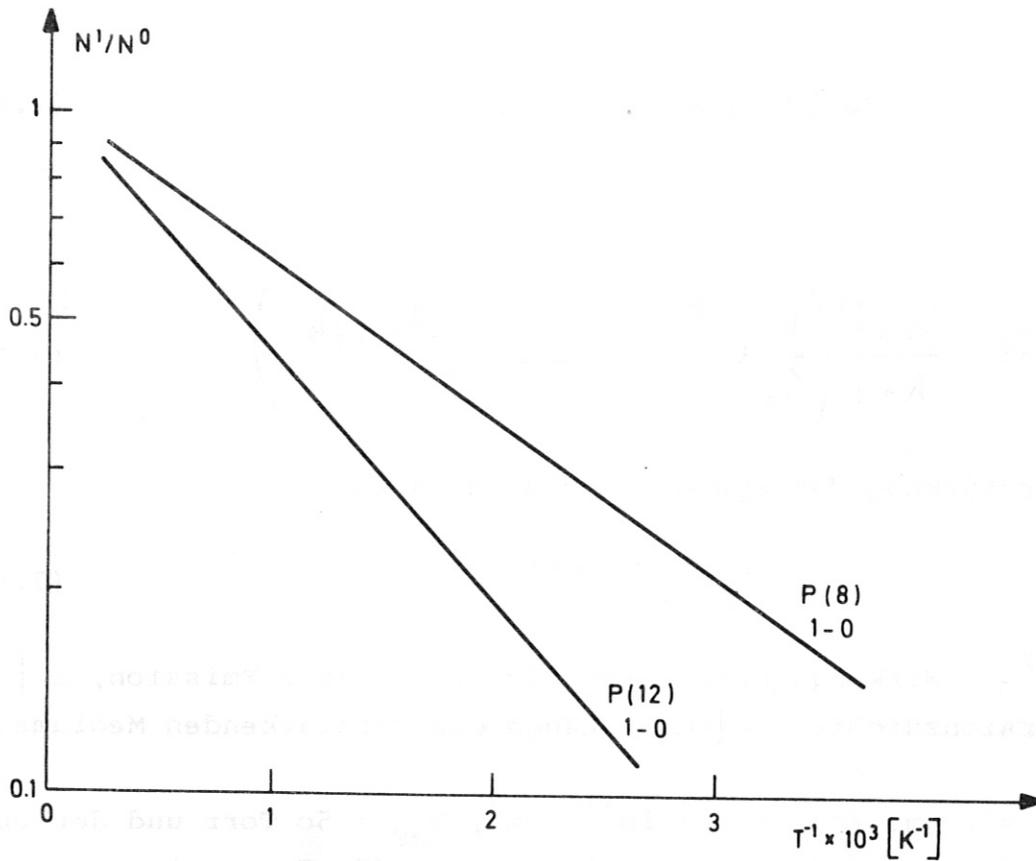


Abb. 7.9 Besetzungszahlverhältnis der Niveaus $v = 0$ und $v = 1$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Dabei ist angenommen, dass die Besetzung des oberen Niveaus durch Ausbleichen mit einer Pumplinie entsteht. Das Verhältnis ist bei thermischer Rotationsverteilung T für die Linien P(8) und P(12) angegeben.

Die Gastemperatur hat also entscheidenden Einfluss auf die vom System absorbierbare Energie.

Nachdem das Besetzungsverhältnis der beiden Schwingungsniveaus durch Temperatur und Rotationsquantenzahl der Pumpfrequenz festgelegt ist, lässt sich ΔN für alle übrigen Schwingungs-Rotationsübergänge angeben. Es gilt

$$\Delta N_{P(j)} = g_{j-1} N_0 \left(\frac{k}{Q_1} e^{-E_{1,j-1}/kT} - \frac{1}{Q_0} e^{-E_{0,j}/kT} \right) \quad (7.7)$$

Mit Einführung der Gesamtteilchenzahl

$$N = N_1 + N_0 = N_0 (k+1) \quad (7.8)$$

folgt

$$\Delta N = \frac{g_{j-1} N}{k+1} \left(\frac{k}{Q_1} e^{-E_{1,j-1}/kT} - \frac{1}{Q_0} e^{-E_{0,j}/kT} \right) \quad (7.9)$$

Die Verstärkung des Systems ergibt sich zu

$$V = e^{\sigma \Delta N l} \quad (7.10)$$

σ [cm²] = Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission, ΔN [cm⁻³] = Inversionsdichte, l [cm] = Länge des verstärkenden Mediums.

Mit $l = 1$ cm, $\sigma = 6,5 \cdot 10^{-16}$ cm², $P_{HF} = 50$ Torr und der Pumpelinie P(8) bzw. P(12) wurde dieser Wert für Temperaturen zwischen 300 und 3000 K berechnet. Innerhalb dieses Temperaturintervalls lässt sich die Zustandssumme

$$Q_v = \sum_j g_j e^{-E'_{v,j}/kT} \quad (7.11)$$

gut durch den Wert

$$Q_v = \sum_{j=0}^{20} g_j e^{-E'_{v,j}/kT} \quad (7.12)$$

annähern.

Die Ergebnisse sind in Abb. 7.10 dargestellt.

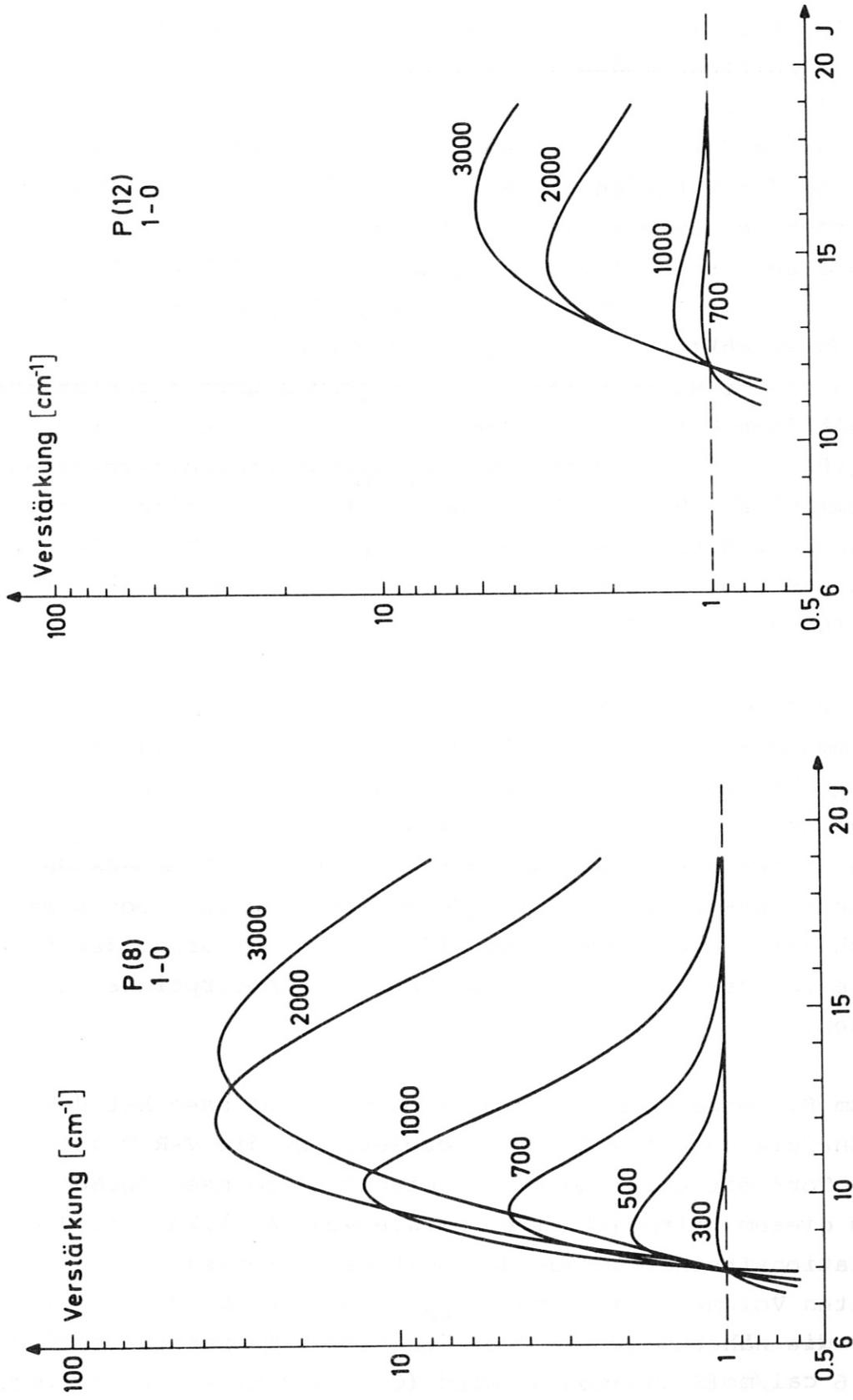


Abb. 7.1.0 Verstärkung der 1 - o-Bande für die Pumplinien P(8) und P(12). Als Parameter ist die Temperatur eingetragen.

Für alle $P(J)$ mit $J < J'$ ist $V < 1$, d.h. es tritt Absorption auf. Alle $P(J)$ mit $J > J'$ erfahren Verstärkung, während für $P(J')$ definitionsgemäss $V = 1$ ist.

Für niedrige Temperaturen ist N_1/N_0 klein und die thermische Besetzung der Rotationsniveaus fällt mit steigendem J stark ab, man wird also nur geringe Verstärkungen erwarten, die mit steigendem J sehr schnell gegen 1 gehen. Steigende Temperatur begünstigt die Besetzung hoher Rotationsniveaus und vergrössert das N_1/N_0 -Verhältnis. Die Verstärkung steigt zunächst stark an, wobei sich ihr Maximum leicht zu höheren J -Werten verschiebt. Oberhalb 2000 K führt eine Temperaturerhöhung nur noch zu einer geringfügigen Vergrösserung von N_1/N_0 . Da sich die Teilchen über immer mehr Rotationszustände verteilen, beginnt die Verstärkung der Einzellinien, die in der Nähe des Pumpüberganges liegen, zu sinken. Die Ansätze dieses Verhaltens sind an der Kurve für 3000 K ($P(8)$) erkennbar.

Dieses einfache Modell zeigt bereits eine gute qualitative Übereinstimmung mit den beobachteten Lasereigenschaften. Auf Grund der berechneten Verstärkungskurven wird man erwarten, dass die Laseremission durch die Gastemperatur stark beeinflusst wird. Danach sollte zur Entstehung der auf der $\nu = 1 \rightarrow 0$ -Bande beobachteten Laseremission eine Temperatur von ca. 2000 K erforderlich sein. Diese Temperatur lässt sich auf Grund der Laserenergie und der in Kapitel 2 diskutierten Absorptionsdaten abschätzen.

Bis zum Einsetzen der Laseremission nach 300 nsec hat das Gas eine Energie von etwa 2,5 J absorbiert. Da die V-R,T-Relaxation bei 50 Torr mit einer Zeitkonstanten von 250 nsec abläuft, ist bis zu diesem Zeitpunkt eine Energie von ca. 1,25 J in die Translationsfreiheitsgrade des Systems geflossen. Bei einem bestrahlten Volumen von 10 cm^3 , $P_{\text{HF}} = 50 \text{ Torr}$ und der spezifischen Wärme, die näherungsweise über den ganzen Temperaturbereich mit $C_V = 6 \text{ cal/molK}$ angenommen wird ($C_V(293 \text{ K}) = 5,22 \text{ cal/molK}$), ergibt sich eine Aufheizung um

$$\Delta T = 1,70 \cdot 10^3 \text{ K}$$

Die daraus folgende Temperatur von 2000 K stimmt gut mit dem berechneten Wert überein. Ebenso ist die beobachtete Wirkung eines Kühlgases, das die Schwingungsrelaxationsprozesse nur unwesentlich beeinflusst, durch Kühlung der Translation-Rotation zu erklären.

Ein Vergleich der in Abb. 7.6 dargestellten Laserlinien mit der durch die Rechnungen vorausgesagten Verstärkung auf den $V = 3 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 0$ Banden (Abb. 4.7, 4.8, 4.9) zeigt, dass die Rechnung zwar nicht die Intensitätsverhältnisse, wohl aber den Bereich der Rotationsquantenzahlen, für die Laseremission auftritt, in Übereinstimmung mit dem Experiment liefert.

8. DER HF-LASER

8.1 Chemische Pumpreaktionen

In einigen stark exothermen chemischen Prozessen führt die bei der Reaktion freiwerdende Energie vorzugsweise zu einer hohen Schwingungsanregung der Produktmoleküle. In chemischen Lasern wird dies dazu benutzt, stimulierte Emission in den entsprechenden Schwingungs-Rotationsbanden zu erzeugen.

Zu einer wichtigen Gruppe von Reaktionen, die zum Pumpen von Lasern verwendet werden können, gehören solche, die Halogenwasserstoffe erzeugen. Unter ihnen führen die HF-bildenden Reaktionen zu den höchsten Laserleistungen.

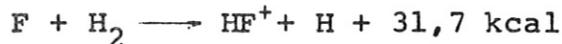
Reaktionen, die HF in invertierter Schwingungsbesetzung liefern, sind



mit $HX = H_2, CH_4,$ usw.
sowie die Reaktion



Die entstehende Verteilung über die Schwingungs-Rotationszustände ist für die Ausgangsstoffe der jeweiligen Reaktion spezifisch. So lässt sich z.B. für die Reaktion



das in Abb. 1 gezeigte Energieschema angeben.

Die Energieverteilung auf die Freiheitsgrade ist:
Translation 6 %, Rotation 27 %, Schwingung 67 %.

Die Energieverteilung bezüglich der einzelnen Schwingungsniveaus lässt sich durch die Verhältnisse der Reaktionskonstanten in diese Niveaus angeben. Es gilt

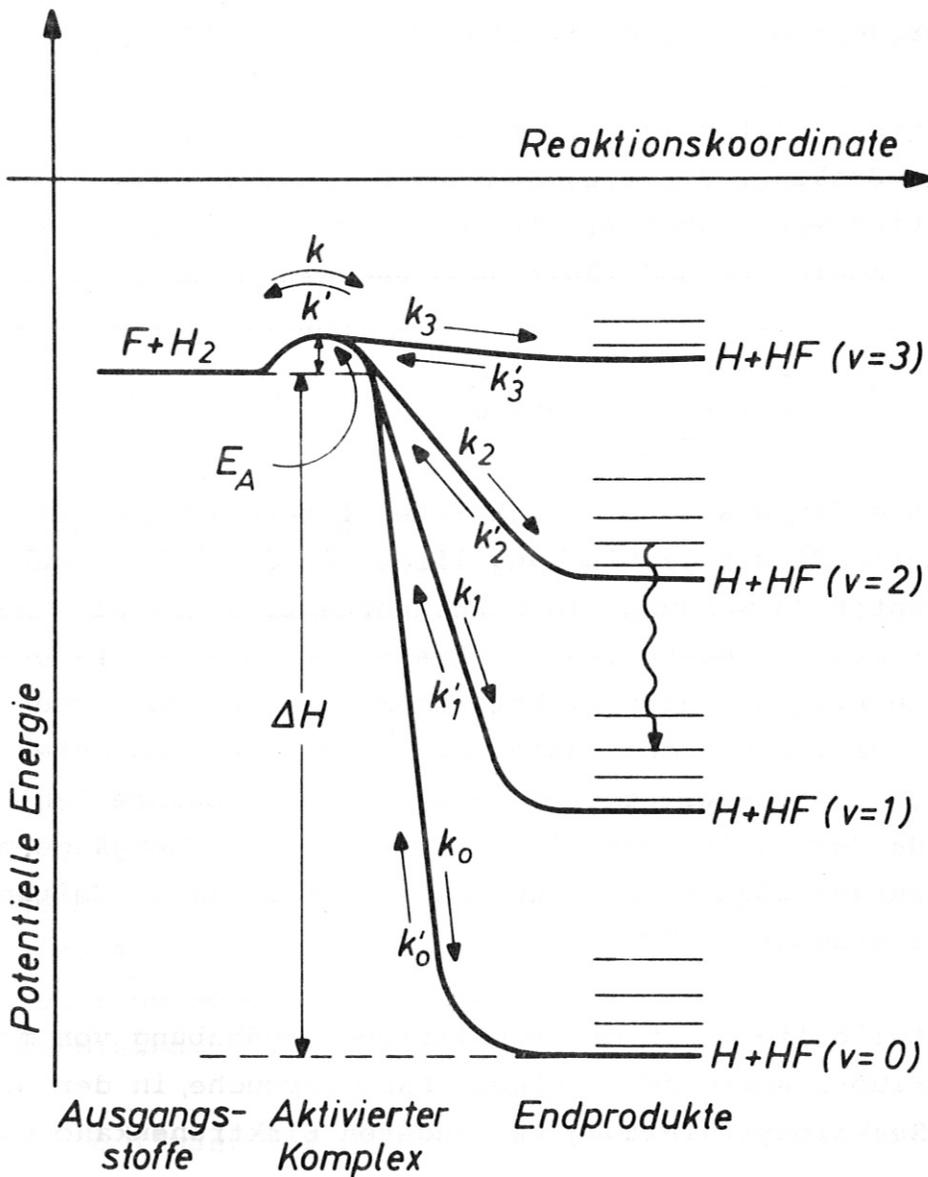


Abb.8.1 Relative Energiehöhe der Fluorwasserstoff-Schwingungsniveaus, die durch die Reaktion $F + H_2 \longrightarrow H + HF^+$ besetzt werden können.

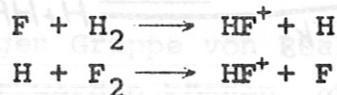
$$K_0 : K_1 : K_2 : K_3 = 1,2 : 2,4 : 8,2 : 4,1$$

Das System liefert etwa 35 Laserlinien im P-Zweig der 3-2, 2-1 und 1-0 Banden, wobei die Inversion zwischen $v = 3-2$ erst durch Laseremission in den 2-1 und 1-0 Banden entsteht.

Die Emission liegt im Bereich von 2,6 bis 3,3 μm . Mit selektiven Resonatoren lassen sich überdies Emission im R-Zweig, Zwei-Quanten-Übergänge und reine Rotationsübergänge erzwingen.

Im allgemeinen arbeitet man heute mit den Mischungen:

- a) $\text{H}_2 + \text{F}_2 + \text{Zusätze}$, die die Gasmischung chemisch stabilisieren. Die Reaktion wird durch Elektronenstossdissoziation von H_2 bzw. F_2 eingeleitet und läuft dann nach

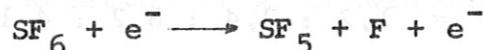


als lineare Kette ab. Beide Schritte liefern invertiertes HF. Die Vorteile dieser Gasmischung liegen in den hohen Ausbeuten, die man unter Verwendung einer Kettenreaktion erzielen kann. Definiert man die Ausbeute η als das Verhältnis von Laserenergie zu eingespeister elektrischer Energie, so wurden $\eta > 200\%$ erzielt. Ausserdem lassen sich hohe Energiedichten erreichen und das Laserspektrum enthält eine grössere Zahl von Linien, da der zweite Reaktionsschritt höhere Übergänge, pumpt. Maximal wurden bisher Energien von 2,5 (4,5) kJ in Zeiten von ≈ 50 nsec erzeugt /8.1/.

Die Nachteile liegen in der schwierigen Handhabung von molekularem Fluor, sowie, für kleinere Laborversuche, in der Grösse der zur Reaktionseinleitung verwendeten Elektronenkanonen.

- b) $\text{SF}_6 + \text{H}_2$ evtl. mit Zusätzen zur Stabilisierung der elektrischen Entladung.

Der erste Schritt besteht hier in der Dissoziation von SF_6 (gewöhnlich in einer transversalen Entladung).



Das atomare Fluor reagiert dann nach



weiter.

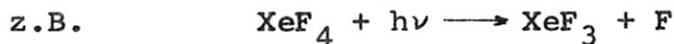
Dieses System ist leicht zu handhaben, da SF_6 chemisch inert und ungiftig ist. Die i.A. verwendeten transversalen Entladungen besitzen einen einfachen Aufbau und können über einen weiten Grössenbereich skaliert werden. Dieser Lasertyp wird für Versuche im Labormaßstab bevorzugt und auch in den Experimenten der vorliegenden Arbeit verwendet.

Bisher erreicht wurden:

Transversale Entladung: $E = 25 \text{ J}$, $\tau = 150 \text{ nsec}$, $\eta = 4 \%$
Elektronenstrahl: $E = 60 \text{ J}$ /8.2/ (vorliegende Arbeit)

c) XeF_4 , WF_6 oder $\text{UF}_6 + \text{H}_2$

Hier besteht die Reaktionseinleitung aus einer Photodissoziation des fluorierten Moleküls im UV.



anschliessend verläuft der Pumpprozess analog zum Fall b).

Solche Laser liefern geringe Energien und Ausbeuten. Sie finden dort Anwendung wo Anforderungen, wie chemische Reinheit und optische Homogenität, den Einsatz elektrischer Entladungen verbieten.

Anwendung findet der HF-Laser als Pump- bzw. Diagnoselichtquelle in kinetischen Studien, in der Plasmadiagnostik sowie als Kandidat für die Laserfusion.

8.2 Experimenteller Aufbau

Der in den vorliegenden Experimenten verwendete Laser arbeitet mit einem Gemisch aus SF_6 und H_2 in einer gepulsten transversalen Entladung. Die Entladungskammer besteht aus einem 3 m langen Plexiglastkasten von $4 \times 5 \text{ cm}^2$ Querschnitt, in den von oben ca. 2000 Pin-Elektroden ragen. Diese Elektroden sind durch eine CuSO_4 -Lösung widerstandsentskoppelt. Zwischen ihnen und dem Boden des Kastens, der aus einer Messingplatte besteht, brennt die von einem fünfstufigen Marx-Generator gespeiste Entladung. Der Marx-Generator ($C = 0,1 \mu\text{F}$ pro Stufe) ist über 12 Koaxkabel von 4 m Länge mit der Entladungskammer verbunden und liefert bei einer Ladespannung von 42 kV Pulse von 450 J in $\tau_{1/2} = 400 \text{ nsec}$. Das Ladegerät erlaubt eine Schussfrequenz von 0,2 Hz.

Abbildung 8.2 zeigt einen Querschnitt durch die Laserkammer sowie ein Äquivalentschaltbild des Marx-Generators.

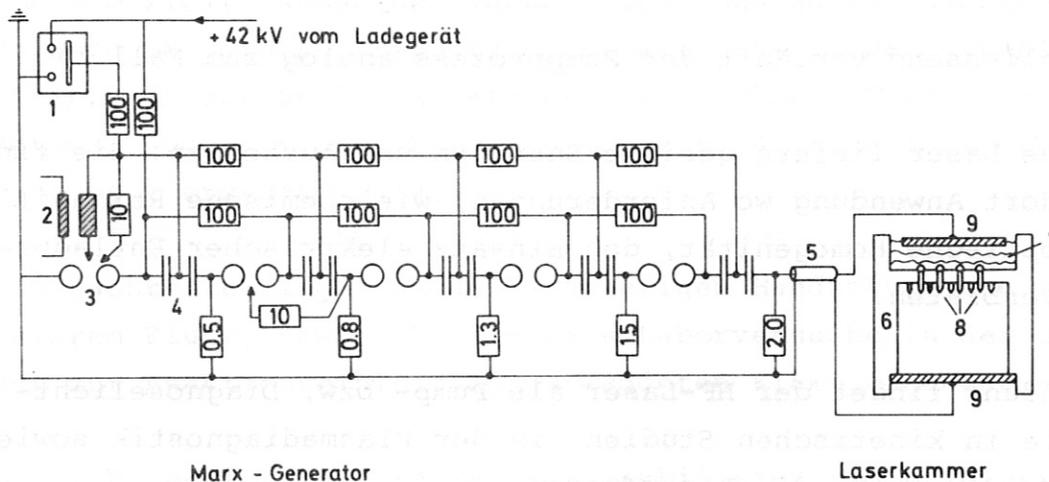
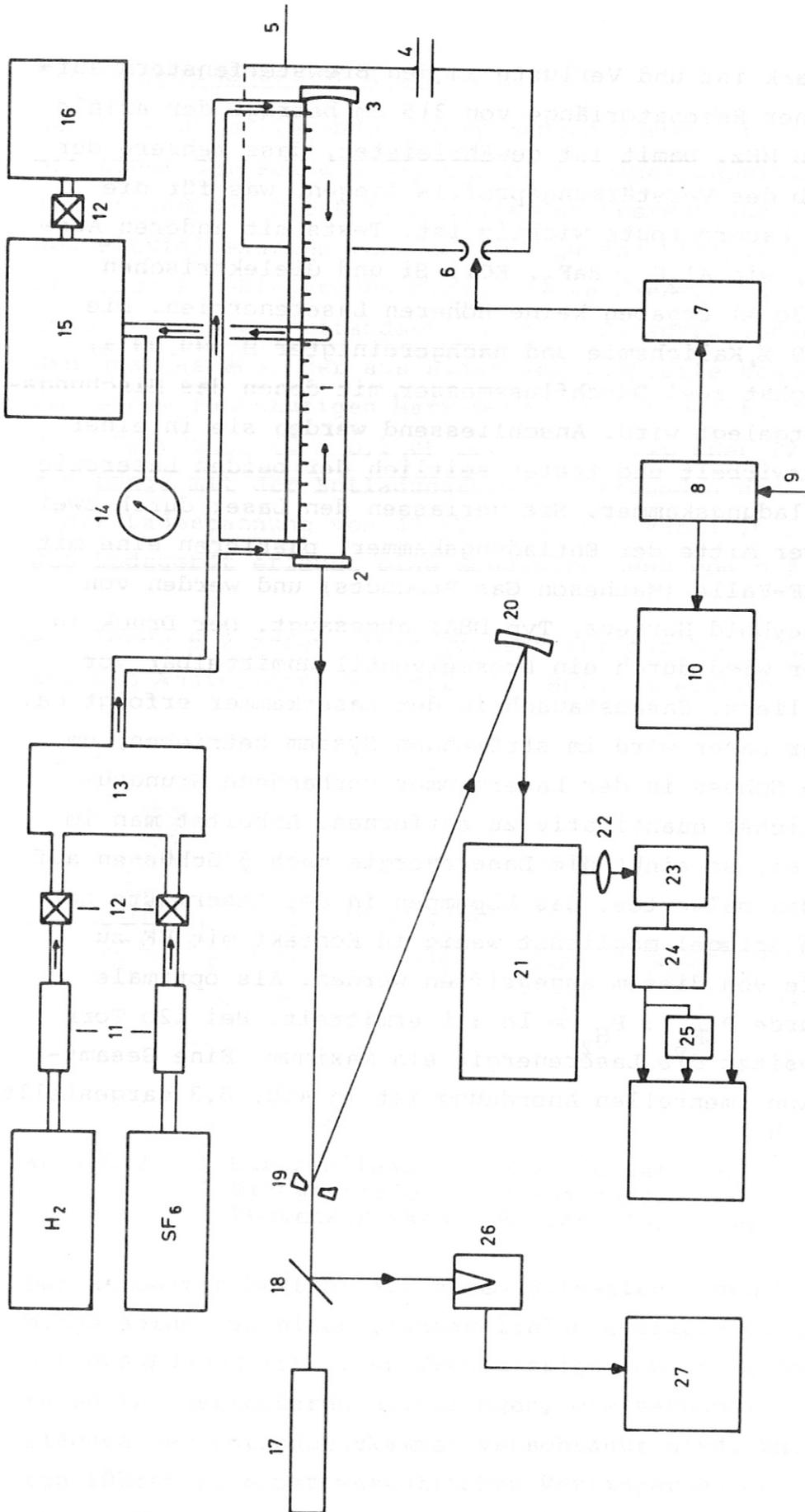


Abb. 8.2

1 Kurzschliesser	4 Kondensatoren	7 CuSO_4 -Lösung
2 Triggertrafo	5 Koaxkabel	8 Pin-Elektroden
3 Funkenstrecken	6 Plexiglastkörper	9 Kathode bzw. Anode

Der Resonator besteht aus einem Goldspiegel von $R = 30 \text{ m}$ Krümmungsradius und einer planparallelen Quarzplatte (Infrasil I, Heraeus Schott) mit einer Transmission von 90 %. Diese Spiegel ruhen in justierbaren Halterungen, die vakuumdicht mit den Stirnflächen der Entladungskammer verschraubt sind. Externe Resonatoren führen zu einer wesentlichen Verringerung der Laserenergie, da die H_2O -Absorption (Luftfeuchtigkeit) im Bereich der Laser-

wellenlänge stark ist und Verluste an den Brewsterfenstern auftreten. Bei einer Resonatorlänge von 315 cm beträgt der axiale Modenabstand 48 MHz. Damit ist gewährleistet, dass mehrere der Moden innerhalb des Verstärkungsprofils liegen, was für die Stabilität der Laseroutputs wichtig ist. Tests mit anderen Auskoppelspiegeln, wie Al_2O_3 , BaF_2 , KCl , Si und dielektrischen Spiegeln ($T = 70\%$) ergaben keine höheren Laserenergien. Die Gase (SF_6 , 99,9 %, Kalichemie und nachgereinigter H_2 , 99,99 %) passieren zunächst zwei Durchflussmesser, mit denen das Mischungsverhältnis festgelegt wird. Anschliessend werden sie in einer Mischkammer verwirbelt und treten seitlich der beiden Laserspiegel in die Entladungskammer. Sie verlassen den Laser durch zwei Bohrungen in der Mitte der Entladungskammer, passieren eine mit NaF gefüllte HF-Falle (Matheson Gas Products) und werden von einer Pumpe (Leybold Heraeus, Typ D8A) abgesaugt. Der Druck in der Laserkammer wird durch ein Drosselventil unmittelbar vor der Pumpe reguliert. Gasaustausch in der Laserkammer erfolgt ca. alle 5 sec. Der Laser wird im strömenden System betrieben, um das nach jedem Schuss in der Laserkammer vorhandene Grundzustands-HF möglichst quantitativ zu entfernen. Arbeitet man im stehenden System, so sinkt die Laserenergie nach 5 Schüssen auf ca. 20 % des Maximalwertes. Das Abpumpen in der Lasermitte hat den Zweck, die Spiegel möglichst wenig in Kontakt mit HF zu bringen, da sie von diesem angegriffen werden. Als optimale Gasmischung wurde $P_{\text{SF}_6} : P_{\text{H}_2} = 10 : 1$ ermittelt. Bei 120 Torr Gesamtdruck besitzt die Laserenergie ein Maximum. Eine Gesamtansicht der experimentellen Anordnung ist in Abb. 8.3 dargestellt.



- Abb. 8.3
- | | | |
|------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| 1 Laserkammer | 7 15 kV Trigger-
gerät | 12 Lochspiegel |
| 2 Auskoppelspiegel | 8 Impulsgeber | 13 Fokussierspiegel |
| 3 Endspiegel | 9 vom manuellen
Trigger | 14 Monochromator |
| 4 Marx-Einheit | 10 Triggereinheit
wie in Abb. 8.5 | 15 KCl-Linse |
| 5 Zuleitung zum
Ladegerät | 11 Durchflussmesser | 16 Ge: Au-Detektor |
| 6 Schaltfunken-
strecke | | 17 Verstärker |
| | | 18 Integrierglied |
| | | 19 Bolometer-Messkopf |
| | | 20 Bolometer-Anzeigergerät |

8.3 Diagnostik

Die Laserenergie wurde mit Kalorimetern (Quantronix 504; GenTecED-500) gemessen. Zur Messung der Pulsform und zum Nachweis schwacher Laserlinien wurden Ge: Au-Detektoren (SBR) verwendet. Abbildung 8.4 zeigt die verwendete Detektorschaltung.

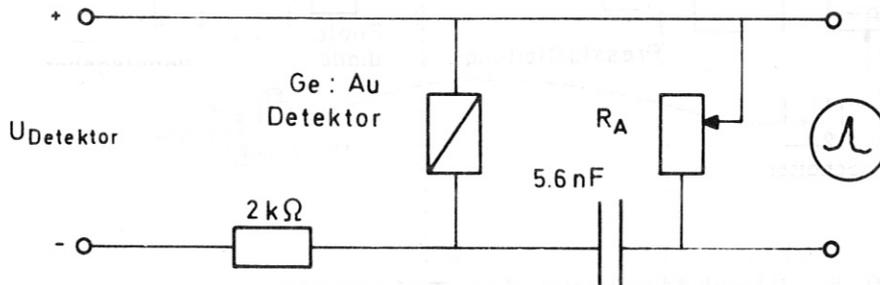


Abb. 8.4 Schaltung der Ge: Au-Detektoren

Dabei wurde der Arbeitswiderstand im Bereich 50 - 5000 Ω variabel gehalten, um die Bereiche hoher Empfindlichkeit (Nachweis schwacher Linien) und hoher Zeitauflösung zu erfassen. Die Zeitauflösung dieser Detektorschaltung wurde mit dem Pulszug eines modengekoppelten CO_2 -Lasers getestet. Sie ist < 2 nsec.

Sämtliche Oszillogramme wurden mit Tektronix Oszillographen (Typ 7704 und 7704 A, Einschubtypen 7A16 bzw. 7B70) gemacht. Eine Verstärkung der Detektorsignale wurde im Bedarfsfall mit der Tektronix-Einheit 127 und zwei L-Einschüben durchgeführt.

Der ausserordentlich hohe Rauschpegel, der durch die offenen Funkenstrecken des Marx-Generators verursacht wird, führte dazu, dass sämtliche Messungen mit den Ge: Au-Detektoren in einer Messkabine (Siemens) durchgeführt werden mussten. Um die Messkabine möglichst gut elektrisch vom Labor zu trennen, wurden die Oszillographen über eine Lichtleiteranordnung (Abb. 8.5) getriggert.

Die spektrale Vermessung des Lasersignals wurde mit einem 0,3 m Monochromator (McPherson, Bausch und Lomb Gitter, 300 L/mm,

3 μm blaze) bzw. mit Gelatinedetektoren durchgeführt. Auf diese Technik wird im nächsten Abschnitt noch näher eingegangen.

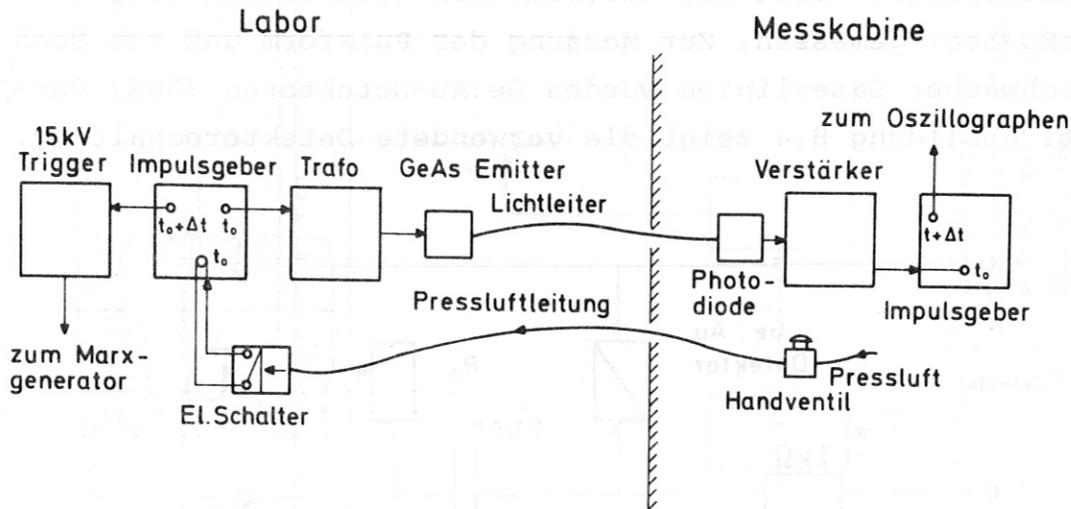


Abb. 8.5 Blockdiagramm der Triggerung

8.4 Experimentelle Daten

8.4.1 Strahlqualität

Unter den hier vorliegenden Bedingungen von Anregungsenergie, Gasdruck und Auskoppelgrad besteht die Laseremission zu einem gewissen Teil aus Superstrahlung. Auch bei starker Dejustierung des Auskoppelspiegels sinkt die Laserenergie nur um 60 - 70 %. Eine Auskoppeltransmission von 90 % bedeutet, dass die Photonen den Resonator nur einmal in beiden Richtungen durchlaufen, d.h. es können sich keine gut durchstrukturierten Resonatormoden ausbilden. Ausserdem entstehen durch die elektrische Entladung optische Inhomogenitäten im aktiven Medium. Als Folge davon weist der Laserstrahl eine recht hohe Divergenz auf, wobei dieser Begriff allerdings wegen der Überlagerung von Superstrahlung und Laseremission nicht klar definiert ist. Die Fokussierbarkeit war für die durchgeführten Experimente ausreichend. Die zeitintegrierte Intensität schwankt über den grössten Teil des Strahlquerschnitts von $4 \times 4,5 \text{ cm}$ weniger als 10 %.

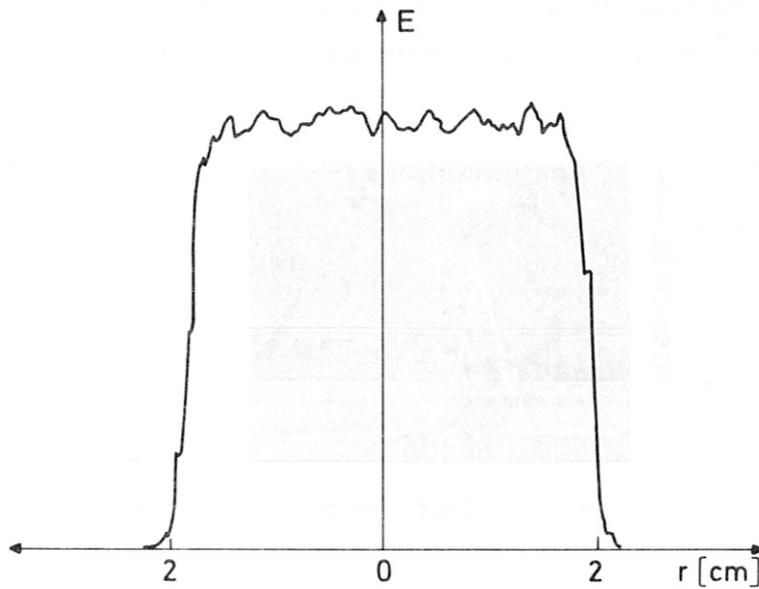


Abb. 8.6 Intensitätsverlauf über den Querschnitt des Laserstrahls

8.4.2 Energie und Pulsform

Die maximale Laserenergie wird bei Drücken von etwa 10 Torr H_2 und 110 Torr SF_6 erreicht und beträgt 25 J. Die Druckabhängigkeit der Laserenergie besitzt dort ein breites Maximum; die Laserenergie reagiert also nicht sehr kritisch auf Änderung von Druck und Mischungsverhältnis, die $< 10\%$ sind. Laseremission ist von Drücken > 1 Torr bis etwa 250 Torr zu beobachten. Bei höheren Drücken kann die Entladung nicht mehr im ganzen Volumen gezündet werden. In einer Serie von 50 Schüssen ist die Schwankung der Laserenergie in der Regel $< 2\%$.

Die Halbwertszeit der Pulse bei maximaler Energie ist $\tau_{FWHM} = 200$ nsec. Eine typische Pulsform zeigt Abb. 8.7.

Ebenso wie die Energie ist die Pulsform für feste Gasmischungen und Drücke gut reproduzierbar. Durch Änderung dieser Parameter lässt sich die Halbwertszeit allerdings zwischen 10 nsec und 10 μ sec variieren, wobei die Energie kleiner wird. Bei den Messungen wurden nur Pulse wie in Abb. 8.7 verwendet.

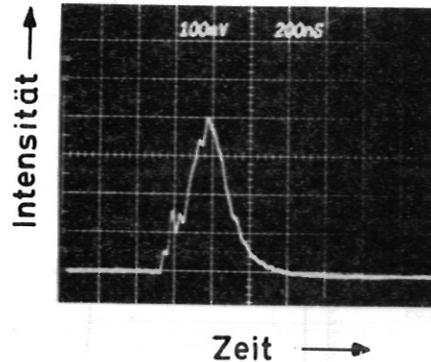


Abb. 8.7 Zeitlicher Verlauf des Laserpulses

8.4.3 Laserspektrum

Die Vermessung eines aus vielen Einzellinien bestehenden Laserspektrums in diesem Wellenlängenbereich bringt gewisse Schwierigkeiten mit sich. Für diese Wellenlängen gibt es kein Filmmaterial, so dass die Verwendung eines Spektrographen mit anschließender Densitometrie des belichteten Films nicht in Frage kommt. Man muss also jede Einzellinie mit einem Monochromator aufsuchen, in mehreren Laserschüssen ihr Maximum bestimmen und das so erhaltene Detektorsignal mit dem Oszillographen aufnehmen. Da man vorher nicht genau weiss, auf welchen Übergängen der Laser emittieren wird, muss dies für mehr als fünfzig Einzellinien wiederholt werden.

Aus den bereits erwähnten Gründen muss der Laserstrahl für diese Messungen in die Messkabine gelenkt werden, was lange und komplizierte Strahlengänge bedingt. Gewöhnlich müssen während der langen Messreihen Laser, Strahlengang und Monochromator mehrfach nachjustiert werden, was die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse beeinträchtigt. Andererseits ist dies die einzige Methode, um auch schwache Laserlinien nachzuweisen. Die Ergeb-

nisse sind in Tabelle 8.1 angeführt, wobei die relativen Energien der Linien nur grössenordnungsmässig angegeben werden.

P	1 - o	2 - 1	3 - 2	4 - 3
2	-	-	-	w
3	-	-	-	-
4	-	w	w	-
5	-	w	w	-
6	w	w	w	-
7	m	s	w	-
8	m	s	w	-
9	w	m	-	-
10	-	-	-	-
11	-	-	-	-
12	w	-	-	-

Tabelle 8.1 Laserlinien (w = weak, m = medium, s = strong)

Eine weitaus bessere Art der Spektrenvermessung, die allerdings hohe Laserenergien erfordert ($> 0,5 \text{ J/cm}^2$) und damit schwache Linien nicht erfasst, ist die in Ref. /8.3/ geschilderte holographische Methode. Ihr Prinzip ist in Abb. 8.8 dargestellt.

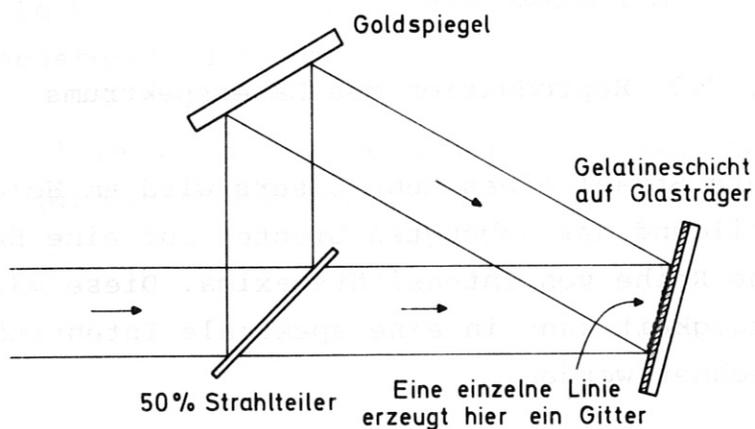


Abb. 8.8 Erzeugung des Hologramms

Man spaltet den Laserstrahl mit einer Teilerplatte in zwei Komponenten auf, erzeugt einen Gangunterschied und bringt die beiden Strahlen auf der Oberfläche eines Gelatinedetektors (in unserem Fall eine unbelichtet entwickelte Photoplatte) zur Deckung. Dort brennen sie ein Hologramm, das die Information über die spektrale Zusammensetzung des Lichtes enthält, in die Oberfläche des Detektors.

Das Hologramm einer einzelnen Wellenlänge wäre z.B. ein Gitter, dessen Gitterkonstante durch die erzeugende Wellenlänge gegeben ist. In unserem Fall ist das Hologramm also eine Überlagerung verschiedener, den einzelnen Wellenlängen entsprechender Gitter.

Die Reproduktion des Laserspektrums erfolgt wie in Abb. 8.9 für zwei Linien dargestellt.

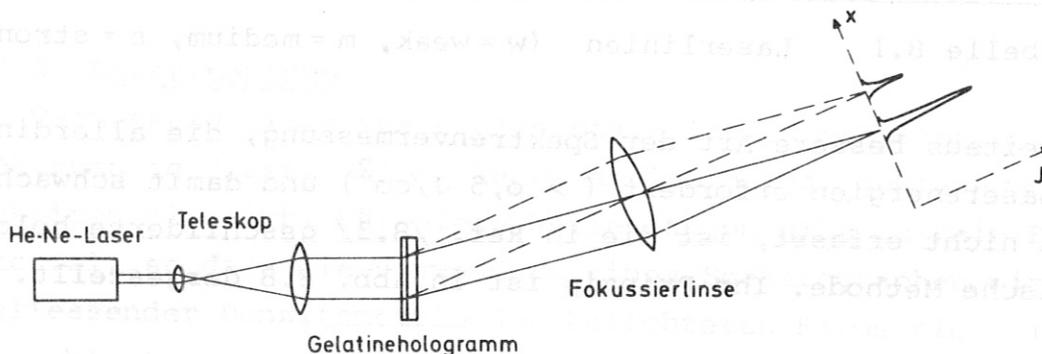


Abb. 8.9 Reproduktion des Laserspektrums

Der aufgeweitete Strahl eines HeNe-Lasers wird am Hologramm gebeugt. Bei Abbildung des gebeugten Lichtes auf eine Ebene entsteht dort eine Reihe von Intensitätsmaxima. Diese räumliche Intensitätsabhängigkeit kann in eine spektrale Intensitätsabhängigkeit umgerechnet werden.

Die Intensitätsverteilung wurde mit einer Photodiode abgetastet (Abb. 8.10).

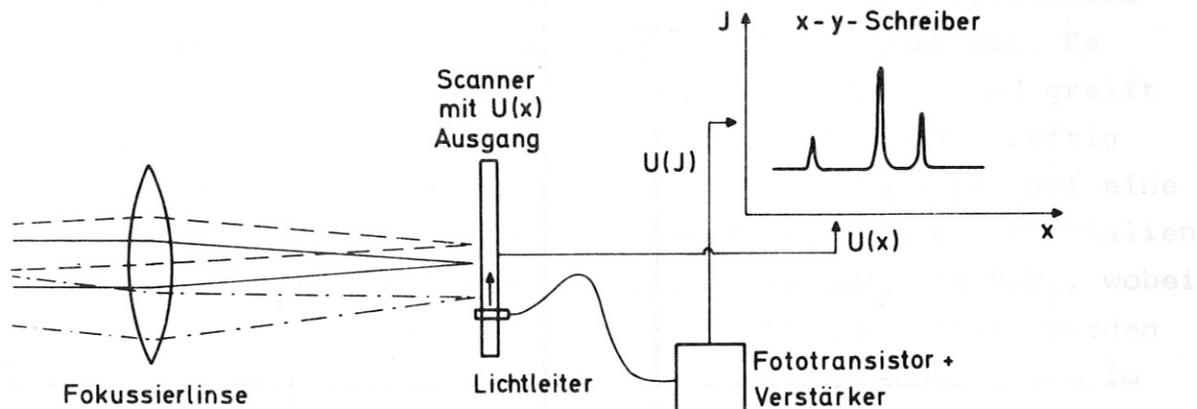


Abb. 8.10 Aufnahme des Laserspektrums

Die y-Werte wurden entsprechend der gemessenen Intensitätsabhängigkeit der Empfindlichkeit der Photodiode korrigiert und die x-Skala in eine Wellenlängenskala umgezeichnet.

Mit dieser Methode wurde eine Reihe von Spektren aufgenommen, die gute Reproduzierbarkeit zeigen. Die Linearität des Gelatinedetektors wurde durch parallele Messungen mit dem Monochromator überprüft. Dabei wurde mehrfach in schnellem Wechsel die Energie von drei Laserlinien verschiedener Intensität gemessen. In diesem Falle ist die Reproduzierbarkeit der Monochromatormessungen besser als 10 %. Innerhalb dieser Ungenauigkeit verhält sich der Gelatinedetektor linear.

Abbildung 8.11 zeigt ein typisches, mit der holographischen Methode aufgenommenes Spektrum.



Druckfenster, 3 Druck-
fenster, 7 Vor-
fenster, 13 Gasvorrat

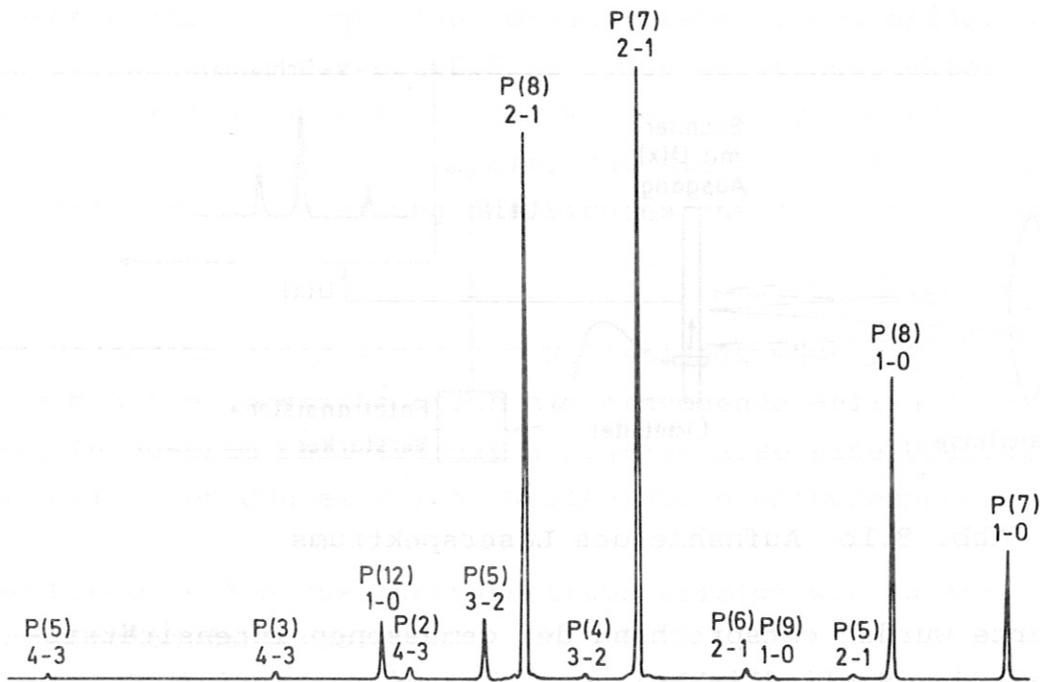


Abb. 8.11 Holographisch aufgenommenes Laserspektrum

9. HF-Handhabung

Fluorwasserstoff (HF) ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das bei 19,7 °C einen Dampfdruck von 760 Torr hat. Es wirkt ausserordentlich toxisch, ist stark korrosiv und greift die meisten organischen und anorganischen Substanzen heftig an. Beim Bau einer HF-Handhabungsanlage ist man daher auf eine geringe Zahl von Werkstoffen beschränkt. Als Fenstermaterialien eignen sich besonders Saphir (Al_2O_3) sowie CaF_2 und BaF_2 , wobei die letzteren allerdings nach einiger Zeit nachpoliert werden müssen. Als Materialien für Zellen eignen sich Monel sowie, im wasserfreien Betrieb, Edelstahl, Messing und Kupfer. Aluminium benötigt lange Passivierungszeiten, wobei sich die Oberfläche zunächst umwandelt, anschliessend erweist es sich als stabil. Von der Verwendung von Teflon als Zellenmaterial ist abzuraten, da HF stark absorbiert wird und dadurch die Einstellung eines konstanten Druckes sehr langwierig wird. Für Zuleitungen können die oben genannten Metalle oder einfacher Teflon gewählt werden. Als Dichtfett kann Voltalef 901 (Société des Usines Chimiques, Uguine Kuhlmann), zum Aufkleben von Fenstern und Abdichten kleinerer Lecks Halocarbon-Wachs (Halocarbon Products Corp., 82 Burlews Const. Hackensack, N.J.) verwendet werden. Beide Materialien haben einen geringen Dampfdruck.

Die Anordnung zur HF-Handhabung ist in Abb. 9 dargestellt.

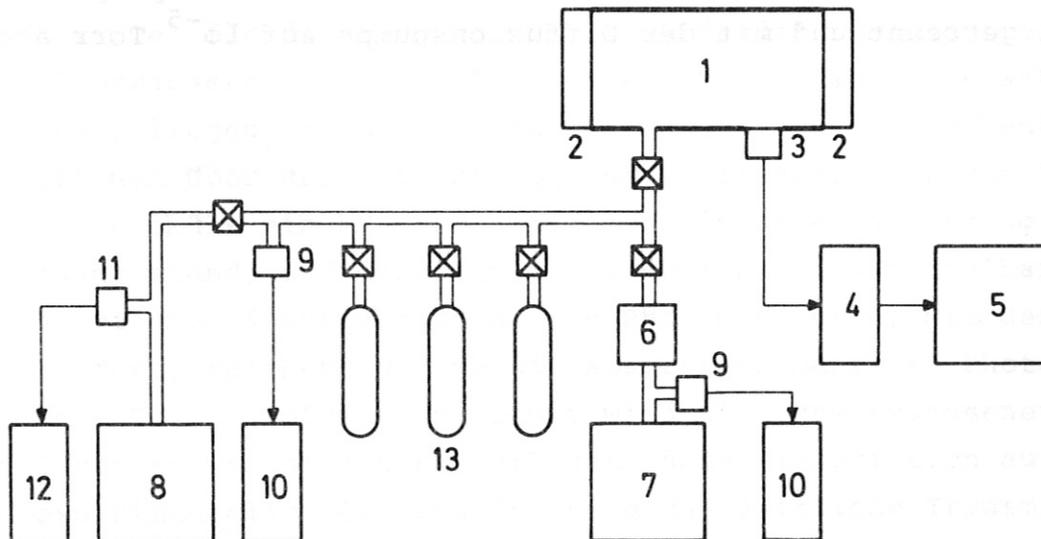


Abb. 9 HF-Handhabungsanlage: 1 Zelle, 2 Al_2O_3 -Fenster, 3 Drucksonde, 4 Verstärker, 5 x-y-Schreiber, 6 HF-Falle, 7 Vorpumpe, 8 Diff.-Pumpe, 9 - 12 Druckmessung, 13 Gasvorrat

Es wurden Zellen aus Monel, Edelstahl und Aluminium sowie Fenster aus Al_2O_3 und CaF_2 verwendet. Die Zuleitungen bestehen aus Teflon, die faltenbalggedichteten Ganzmetallhähne aus Monel bzw. Edelstahl. Die Zelle wird vor jeder Messreihe zur Passivierung mit 100 Torr HF gefüllt, da das HF zunächst mit der Oberfläche der Zelle reagiert bzw. absorbiert wird. Der Druck in der Zelle wird mit einer piezoresistiven Drucksonde (Kistler AG; 0,33 mV/Torr Empfindlichkeit), deren Körper und Membrane aus Edelstahl bestehen, verfolgt. Nach ca. 10 min stellt sich ein konstanter Druck ein, d.h. die Zelle ist passiviert. Darauf wird auf den gewünschten Druck abgepumpt und nochmals 5 min gewartet, während derer der Druck geringfügig auf den Endwert ansteigt, da die Menge des absorbierten Gases druckabhängig ist.

Das verwendete HF wurde in "lecture bottles" von Baker (Baker Chemicals, Deventer Holland; 99,9 % HF) bezogen. Um eventuelle Verunreinigungen durch H_2 und Luft zu beseitigen, wurde es bei 77 K mehrmals in eine zweite "lecture bottle" umgefroren und jeweils 30 min mit einer Diffusionspumpe (Leybold PO30L/659) be-pumpt. Die Druckmessungen im Hochvakuumbereich wurden mit einem Autovac 3294D und einem Ionivac IM30 (Leybold Heraeus) vorge-nommen. Zur Evakuierung des gesamten Systems wird zunächst bei abgesperrter Diffusionspumpe das Zellvolumen durch eine Vorpumpe (Leybold F2D) mit vorgeschaltetem HF-Absorber auf einige 10^{-2} Torr gebracht. Anschliessend wurden Absorber und Vorpumpe vom System getrennt und mit der Diffusionspumpe auf 10^{-5} Torr abge-pumpt.

10. Zusammenfassung

Es ist seit langem bekannt, dass die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion nicht nur vom Betrag sondern auch von der Verteilung der Energie über die Freiheitsgrade der Reaktanden abhängt. So ist z.B. unmittelbar einzusehen, dass Schwingungsanregung das Aufbrechen einer an der Schwingung beteiligten chemischen Bindung erleichtern sollte. Energie in diesem Freiheitsgrad kann eine Umsetzung oft wesentlich effektiver herbeiführen als Translationsenergie. In den letzten Jahren sind Infrarotlaser verfügbar geworden, mit denen eine gezielte Schwingungsanregung von Molekülen durchgeführt werden kann. Damit ergibt sich die Möglichkeit, die detaillierten Energieanforderungen chemischer Reaktionen zu studieren. Interessant erscheint dabei vor allem auch die Möglichkeit, Reaktionsquerschnitte für Moleküle mit höherer Schwingungsanregung ($v > 1$) zu bestimmen. Der direkten Anregung solcher Zustände sind jedoch Grenzen gesetzt, da als Folge der Anharmonizität der Molekülschwingungen die Molekülabsorption mit zunehmendem v mehr und mehr aus der Resonanz mit dem Laser "herauswandert". Eine Möglichkeit der Besetzung auch höherer Schwingungsniveaus bietet der Energietransport innerhalb der "Schwingungsleiter" durch nichtresonante Stöße. Diese Möglichkeit zu untersuchen war die Themenstellung der vorliegenden Arbeit.

Als Beispiel für diese Untersuchung wurde das zweiatomige Molekül Fluorwasserstoff ausgewählt. Die Gründe, die diese Wahl bestimmten, liegen darin, dass für HF wohl die weitestgehenden Informationen über Relaxationsprozesse vorliegen, dass zum "Pumpen" dieses Moleküls ein HF-Laser mit hoher Strahlungsleistung zur Verfügung stand, und dass man mit diesem Laser unmittelbar Zustände mit $v \leq 4$ anregen kann. Die Photonenflüsse, die der Laser liefert, reichen aus, um die Absorption mehrerer Photonen pro Molekül zu ermöglichen. Damit wird die Schwingungsenergie des Gases so wesentlich beeinflusst, dass Dissoziation auftritt. Die experimentellen Observablen sind das zeitliche Transmissions-

verhalten von HF für verschiedene Laserintensitäten, stimulierte Emission sowie das Auftreten von Dissoziationsprodukten.

In den ersten Kapiteln der vorliegenden Arbeit wird das Instrumentarium zur Beschreibung der Absorptions- und Relaxationsvorgänge entwickelt. Auf der Basis einer Ratengleichungsnaherung wird dann ein Modell angegeben das zu Folgerungen führt, die experimentell getestet werden können. Dabei konnten zwar Literaturdaten über den Schwingungs-Schwingungsenergieaustausch von zweiatomigen Molekülen mitverwendet werden, doch werden wesentliche Modellvorstellungen hier erstmals entwickelt. Die diesem Modell zugrunde liegende Vorstellung besagt, dass die höheren, nicht direkt "gepumpten" Schwingungsniveaus ein Reservoir bilden, in das Energie durch V-V-Prozesse abfließt. Es konnte gezeigt werden, dass dies den Tatsachen entspricht, und dass dadurch das Verhalten des Gases wesentlich bestimmt wird. Dieses Reservoir ist "nach oben hin" verbunden mit dem Dissoziationskontinuum, das eine Energiesenke bildet, da Rekombinationsprozesse auf der Zeitskala des Laserpulses nicht auftreten.

Die nachfolgenden Kapitel beschreiben Absorptionsmessung, stimulierte Emission, durch die ein Teil der absorbierten Laserenergie in Form von Laserstrahlung wieder abgegeben wird, sowie das Auftreten von Moleküldissoziation. Die Übereinstimmung zwischen Modellvorhersagen und experimentellen Ergebnissen ist allgemein befriedigend und teilweise angesichts der aus Gründen der Rechenzeit notwendigen Modellvereinfachungen und Näherungen sogar überraschend gut.

Wir glauben, dass die Ergebnisse dieser Arbeit drei wichtige Schlussfolgerungen zulassen. Die erste betrifft die Möglichkeit einer effektiven Schwingungsheizung durch Absorption intensiver Laserstrahlung, verbunden mit V-V-Energietransportprozessen. Die Ausnutzung dieser Effekte ist für die Bestimmung der Energieabhängigkeit von Reaktionsquerschnitten ebenso wie im Hinblick auf neuartige Synthesemöglichkeiten von Interesse. Zweitens las-

sen sich auf dem selben Wege Laserniveaus pumpen. Dies könnte zu Lasern führen, die durch andere Mechanismen nicht angeregt werden können. Die dritte Folgerung betrifft den Hochleistungsbetrieb des HF-Lasers und ähnlicher Laser. In solchen Systemen ist es danach nicht ausreichend, nur die an der Laseremission beteiligten Schwingungszustände zu betrachten, da Teilchen in hohen Schwingungsniveaus zu wichtigen Verlustprozessen Anlass geben.

11. Literaturverzeichnis

- 2.1 D. Proch, J. Wanner: IPP Report IV/17 (1971)
- 2.2 J.A. Blauer, W.C. Solomon, J.W. Owens: Int. J. Chem. Kinet. 4, 292 (1972)
- 2.3 W.S. Benedict, R. Herman: J. Quant. Spect. Rad. Transf. 3, 265 (1963)
- 2.4 K.H. Shin: Chem. Phys. Lett. 10, 81 (1971)
- 2.5 H.S. Heaps, G. Herzberg: Z. Physik 133, 48 (1952)
- 2.6 F.H. Mies: J. Chem. Phys. 40, 523 (1964)
- 2.7 J.D. Kelley, M. Wolfsberg: J. Chem. Phys. 44, 324 (1966)
- 2.8 C.E. Treanor, J.W. Rich, R.G. Rehm: J. Chem. Phys. 48, 1798 (1968)
- 2.9 H.L. Chen, R.L. Taylor, J. Wilson, P. Lewis, W. Fyfe: J. Chem. Phys. 61, 306 (1974)
- 2.10 J.F. Bott, N. Cohen: J. Chem. Phys. 55, 3698 (1971)
- 2.11 J.R. Airey, S.F. Fried: Chem. Phys. Lett. 8, 23 (1971)
- 2.12 H.K. Shin: Chem. Phys. Lett. 10, 81 (1971); Chem. Phys. Lett. 6, 494 (1970); Chem. Phys. Lett. 11, 628 (1971); J. Phys. Chem. 75, 1079 (1971)
- 2.13 J.F. Bott: J. Chem. Phys. 57, 96 (1972);
J.F. Bott, N. Cohen: Recent Developments in Shock Tube Research, Daniel Bershader, Wayland Griffith Ed., Stanford University Press 1973
- 2.14 N. Cohen: Aerospace Report TR-ol72 (2779)-2 (1971)
- 2.15 R.M. Osgood Jr., A. Javan, P.B. Sacket: Appl. Phys. Lett. 20, 469 (1972); Appl. Phys. Lett. 22, 254 (1973); J. Chem. Phys. 60, 1464 (1974)
- 2.16 siehe Ref. 2.8
- 2.17 E.M. Belenov, E.P. Markin, A.N. Oraevskii, V.I. Romanenko: ZhETF Pis. Red. 19, 196 (1973)
- 2.18 C.E. Baker: J. Chem. Phys. 46, 2846 (1967)
- 2.19 F.J. Zeleznik, R.A. Svehla: J. Chem. Phys. 53, 632 (1970)

- 2.20 R.J. Lovell, W.F. Herget: J. Opt. Soc. Am. 52, 1374 (1962);
W.F. Herget, W.E. Deeds, N.M. Gailar, R.J. Lovell, A.H.
Nielsen: J. Opt. Soc. Am. 52, 1113 (1962)
- 2.21 L.M. Peterson, G.H. Lindquist, C.B. Arnold: J. Chem. Phys.
61, 3480 (1974)
- 2.22 J.C. Polanyi, K.B. Woodall: J. Chem. Phys. 56, 1563 (1972)
- 2.23 S.N. Suchard, R.L. Kerber, G. Emanuel, J.S. Whittier:
J. Chem. Phys. 57, 5065 (1972)
- 2.24 A.M.G. Ding, J.C. Polanyi: J. Chem. Phys. 10, 39 (1975)
-
- 4.1 D. Proch, J. Wanner: IPP Report IV/17 (1971)
- 4.2 G. Di Lonardo, A.E. Douglas: Can. J. Phys. 51, 434 (1973)
- 4.3 R.E. Meredith, F.G. Smith: J. Quant. Spect. 13, 89 (1973)
- 4.4 A.M.G. Ding, J.C. Polanyi: J. Chem. Phys. 10, 39 (1975)
- 4.5 A. Ben-Shaul, K.L. Kompa, U. Schmailzl: to be published
- 4.6 siehe Ref. 2.9
- 4.7 M.A. Kwok, R.L. Wilkins: J. Chem. Phys. 60, 2189 (1974)
- 4.8 R.L. Wilkins: J. Chem. Phys. 58, 3038 (1973)
- 4.9 D.L. Thompsen: J. Chem. Phys. 57, 4165 (1972)
- 4.10 R.M. Osgood, P.B. Sacket, A. Javan: J. Chem. Phys. 60,
1464 (1974)
- 4.11 J.H. Birely, J.L. Lyman: J. of Photochemistry 4, 269 (1975)
- 4.12 E.M. Belenov, E.D. Markin, A.N. Oraevskii, V.I. Romanenkov:
ZhETF Pis. Red. 18, 196 (1973)
-
- 5.1 D. Proch, H. Pummer, K.L. Kompa, J. Wanner: Rev. Sci.
Instr. 46, 1101 (1975)
- 5.2 "Comprehensive Chemical Kinetics", Vol. 2, C.H. Barnford,
C.F.H. Tipper Ed., Elsevier Publishing Company, Amsterdam,
London, New York, 1969

- 6.1 S.H. Bauer, E.L. Resler: Science 164, 1045 (1964)
- 6.2 S.H. Bauer, E. Ossa: J. Chem. Phys. 45, 434 (1966)
- 6.3 R.S. Chang, G.J. Wolga: Vortrag gehalten auf der VIII. Int. Quant. Electr. Conf., Juni 1974
- 7.1 D. Proch, J. Wanner: IPP Report IV/17 (1971)
- 7.2 T.Y. Chang, J.D. McGee: Appl. Phys. Lett. 19, 103 (1971);
T.Y. Chang, T.J. Bridges, E.G. Burkhardt: Appl. Phys. Lett. 17, 249 (1970); H.R. Fetterman, H.R. Schlossberg, J. Waldman: Opt. Comm. 6, 156 (1972)
- 7.3 K.H. Shin: J. Phys. Chem. 75, 1079 (1971); Chem. Phys. Lett. 10, 81 (1971)
- 7.4 K.H. Shin: J. Chem. Phys. 59, 879 (1973)
- 7.5 L.M. Peterson, G.H. Lindquist, C.B. Arnold: J. Chem. Phys. 61, 3480 (1974)
- 7.6 Über das Verhalten im kohärenten Fall siehe z.B. J.I. Steinfeld, Molecules and Radiation, Harper and Row, N.Y. (1974)
- 8.1 R.A. Gerber, E.L. Patterson, L.S. Blair, N.R. Greiner: Appl. Phys. Lett. 25, 281 (1974)
- 8.2 C.P. Robinson, R.J. Jensen, A. Kolb: IEEE J. Quant. Electr. 9, 963 (1973)
- 8.3 W. Braun, G. Decker, H. Röhr: Appl. Phys. Lett. 23, 631 (1973)