

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK

GARCHING BEI MÜNCHEN

Ein kontinuierlich arbeitender,
chemischer Fluorwasserstofflaser
hoher Leistung

D. Proch, H. Pummer, J. Wanner

IPP IV/69

Juli 1974

*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.*

IPP IV/69 D. Proch,
H. Pummer,
J. Wanner

A Subsonic High Power
CW-HF-Laser

July 1974 (in German)

A continuously operating hydrogen fluoride laser, operating in the subsonic flow regime, is described. Details of the experimental setup are given.

The maximum power output is 40 Watts with a stability of 3 %. Spectrum measurements show the appearance of up to 14 different vibrational-rotational transitions, belonging to the P_{2-1} and P_{1-0} bands respectively. The influence of gas temperature on the relative intensities of the spectral lines is investigated.

Einleitung

Unter den optischen Verstärkern lassen chemische Laser die höchsten Ausbeuten erwarten. Dies ist im Pumpprozess begründet, der sich von dem anderer Systeme prinzipiell unterscheidet: Die Besetzungsinversion entsteht hier nicht durch äussere Energiezufuhr, sondern aufgrund der Exothermizität einer chemischen Reaktion, die Produktmoleküle in angeregten Zuständen erzeugt. Die Zuführung äusserer Energie dient lediglich zur Bereitstellung einer Anfangskonzentration reaktiver Partner. Anschliessend läuft die chemische Reaktion in einem Schritt oder als Kettenprozess ab.

Auf die theoretische Möglichkeit solcher Laser hat als erster Polanyi¹⁾ hingewiesen, eine erstmalige Realisierung dieses Konzepts wurde von Kasper und Pimentel²⁾ berichtet, die bei der blitzlichtphotolytisch initiierten Chlorknallgasreaktion Laseremission beobachteten.

In der Zwischenzeit wurde eine Vielzahl weiterer geeigneter Reaktionspartner gefunden. Die Emission der entsprechenden Laser, die sowohl im Pulsbetrieb als auch kontinuierlich erfolgen kann, überdeckt in diskreten Linien mit Unterbrechungen etwa den Wellenlängenbereich von 2,5 bis $\sim 11 \mu\text{m}$.

Im folgenden wird ein kontinuierlich arbeitender Laser beschrieben, dessen Emissionsspektrum zwischen 2.6 und $3 \mu\text{m}$ liegt. Mit diesem Laser sollen durch Absorptions- oder Emissionsspektroskopie chemische Reaktionen in ihren einzelnen Freiheitsgraden verfolgt werden. Es sei daran erinnert, dass das fragliche Wellenlängenintervall z.B. C-H-, O-H-, N-H- und C=N-Valenzschwingungen anregen kann.

Die chemische Pumpreaktion, die zur Bildung des invertierten Lasermediums führt, ist:



Das für diese Reaktion notwendige atomare Fluor wird durch Dissoziation von SF_6 in einer elektrischen Gleichstromentladung erzeugt.

Die bei der Reaktion freiwerdende Energie verteilt sich zu 27 % auf die Rotations- und zu 67 % auf die Vibrationsfreiheitsgrade des HF-Moleküls ³⁾. Aus energetischen Gründen können Niveaus bis $v = 3$, $J = 6$ besetzt werden. Die Auswahlregel für die Rotationsquantenzahl J erlaubt zwischen zwei Schwingungsniveaus P- und R-Zweig-Übergänge ($\Delta J = +1$ bzw. -1 in Emission). Es werden jedoch ausschliesslich P-Linien beobachtet, da sie eine grössere Verstärkung haben ⁴⁾. Die Wellenzahlen der Emissionsspektren zweiatomiger Moleküle sind tabelliert ⁵⁾, so dass die Identifikation leicht möglich ist.

Da die eigenen reaktionskinetischen Untersuchungen sich auf solche Prozesse beschränken, die als Produkte angeregtes HF liefern, besteht hier eine Übereinstimmung zwischen dem Emissionsspektrum der spektroskopischen Lichtquelle einerseits und dem Absorptionsspektrum der erzeugten Spezies andererseits, sofern letztere in den entsprechenden Schwingungsrotationszuständen vorliegt.

Die erste Abbildung soll Aufbau und Arbeitsweise eines solchen kontinuierlich emittierenden Lasers verdeutlichen.

Es laufen im wesentlichen drei miteinander konkurrierende Prozesse ab:

- 1) Die Mischung der Reaktanden, nämlich der F-Atome, die in einer Gleichstromentladung aus SF_6 abdissoziiert werden, und der H_2 -Moleküle, die durch einen Düsenkamm unmittelbar vor der Achse des optischen Resonators injiziert werden.
- 2) Die chemische Reaktion $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF}^+ + \text{H}$
- 3) Die Relaxationsprozesse, durch die das angeregte HF^+ strahlungslos in den Grundzustand übergeht.

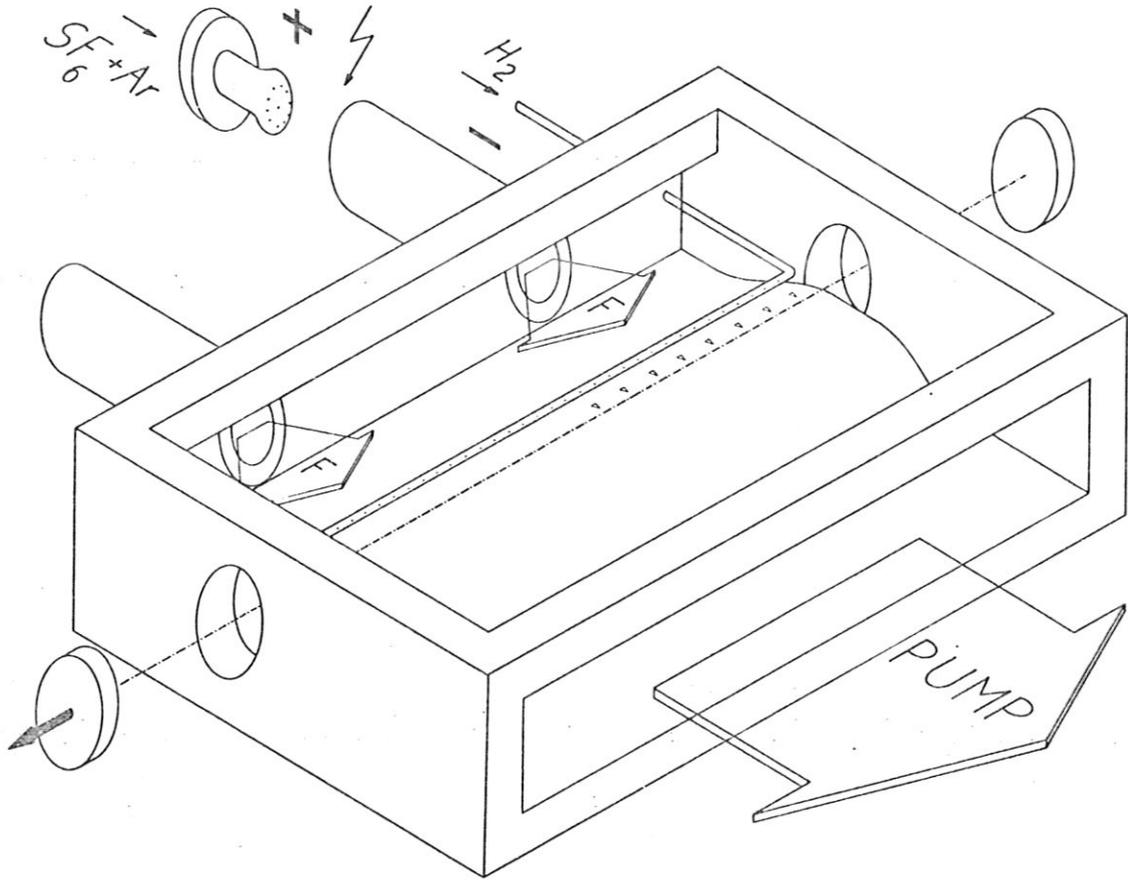


Abb.1 Schematische Darstellung des cw-HF-Lasers

Der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist 1). Er wird bestimmt durch die Erzeugungsrate der F-Atome und die Geschwindigkeit, mit der das Lasermedium durch das Resonatorvolumen hindurchgepumpt wird.

In der Realisierung einer möglichst schnellen, wirbelfreien Strömung liegt also der hauptsächliche Aufwand. Ein gewisses Mass an

Turbulenzen ist allerdings bei der hier beschriebenen Konstruktion unvermeidbar, da der Düsenkamm die Strömung der F-Atome stört. Diese Turbulenzen führen zu einer nichtstationären Verstärkungsverteilung auf der Laserachse.

Eine hohe Gasgeschwindigkeit führt, wegen der damit verbundenen kurzen Austauschzeit des Lasermediums, auch zu einer Verminderung des Einflusses der HF-Selbstdesaktivierung. Diese Relaxationsprozesse sind die Erklärung dafür, dass cw-Laser erfolgreich bisher nur bei niedrigen Drucken, mit wenigen Torr HF^{6,7)} betrieben werden konnten. Bei höheren HF-Drücken und damit höheren Inversionsdichten zu arbeiten, ist nur sehr begrenzt möglich, da die dann sehr kurz werdenden Relaxationszeiten ($p \cdot \tau \lesssim 0,1 \mu\text{sec atm}$ für V-RT-Desaktivierung von HF (V = 1)) ausserordentlich hohe Pumpgeschwindigkeiten notwendig machen.

Die folgende, einer Arbeit von Hess⁸⁾ entnommene Abschätzung soll das eben gesagte zahlenmässig illustrieren:

In der Reaktion $F + H_2 \rightarrow HF^+ + H$ sollen 100 Torr HF gebildet und mit He auf 1 atm verdünnt werden. Alle HF-Niveaus sollen mit der $v = 1 \rightarrow v = 0$ -Zeitkonstanten relaxieren ($p \cdot \tau = 0,014 \mu\text{sec atm}$ ⁹⁾). Der Resonator sei 1 m lang, der Auskoppelspiegel habe eine Transmission von 10 %. Soll unter diesen Bedingungen über eine Strecke von 1 cm in Strömungsrichtung der Gase Schwellinversion aufrechterhalten werden, so ist dazu eine Gasströmung mit mindestens 20-facher Schallgeschwindigkeit nötig.

Die Realisierung einer Überschallströmung ist sowohl vakuumtechnisch als auch aerodynamisch mit einigem konstruktiven Aufwand verbunden. Entsprechende Anordnungen für den HF-Laser sind verschiedentlich beschrieben worden^{6, 10 - 14)}. Es werden Leistungen bis in den kW-Bereich berichtet, der Umsetzungsgrad von aufgewendeter elektrischer Energie in Laserenergie liegt bei 1 - 2 %, die in der Pumpreaktion enthaltene chemische Energie wird zu > 10 % in Laseremission umgesetzt. Im Spektrum werden Übergänge aus den V=3-2-, 2-1- und 1-0-Banden identifiziert.

Die Leistungen der bisher bekannt gewordenen, im Unterschallbereich arbeitenden Laseranordnungen liegen dagegen erheblich niedriger - etwa um 10^7 W - , elektrischer und chemischer Wirkungsgrad erreichen etwa 0.5 resp. 3 % ^{7, 15 - 18}). Die geringere Gasgeschwindigkeit lässt die Auswirkung der Relaxationsprozesse stärker deutlich werden: In allen Arbeiten wird übereinstimmend nur von 2-1- und 1-0-Übergängen berichtet. (Die Geschwindigkeitskonstante der V-T-Relaxation ist proportional zur Vibrationsquantenzahl v^{19}), die Begrenzung durch die Schwingungsrelaxation ist also für $V = 3$ am stärksten spürbar.) Erst in einer unlängst erschienenen Veröffentlichung ²⁰⁾ wird erstmals auch das Auftreten von 3-2-Linien erwähnt.

Beschreibung des Experiments

a) Kammer mit optischem Resonator

Eine Anordnung des optischen Resonators transversal zur Gasströmungsrichtung erlaubt einen raschen Austausch des Lasermediums, wichtig zur Reduzierung des Einflusses der HF-Selbstdesaktivierung und damit zur Erhöhung der abgegebenen Leistung. Eine Vergrößerung oder Verkleinerung des Resonatorvolumens vermindert oder erhöht die Gasgeschwindigkeit. Bei einem durch die Auslegung des Vakuumsystems vorgegebenen Saugvermögen muss die günstigste Resonatorconfiguration empirisch gefunden werden.

Als optimal hat sich ein Strömungskanal von $40 \times 1,5 \text{ cm}^2$ erwiesen. Bei einer Saugleistung der Vakuumpumpen von $4500 \text{ m}^3/\text{h}$ ergibt sich somit eine Gasgeschwindigkeit von $2 \times 10^4 \text{ cm/sec}$. Da der Resonator einen Durchmesser von ca. 1 cm hat, wird das Lasermedium etwa alle $50 \mu\text{sec}$ ausgetauscht.

Durch den Düsenkamm soll homogen über die Resonatorlänge Wasserstoff injiziert, dabei die Gasströmung aber so wenig wie möglich gestört werden. (Vermeidung von Turbulenzen und Rückdiffusion von H_2). Die günstigste Lage des Düsenkamms relativ zur Resonatorachse muss ebenfalls empirisch festgelegt werden, da mit dem Düsenkamm auch die Lage der Reaktionszone verschoben wird.

Der Laser oszilliert in einem internen Resonator, gebildet durch einen sphärischen Goldspiegel und einen teildurchlässigen ($T = 10 \%$), ebenfalls sphärischen Ge-Spiegel. Ein externer Resonator mit Brewsterfenstern (CaF_2) ist zwar leichter zu justieren, hat aber stärkere Absorptionsverluste.

Die gesamte Laserkammer ist zur Temperaturstabilisierung wassergekühlt.

b) Elektrische Gleichstromentladung

Die für die chemische Reaktion notwendigen F-Atome werden erzeugt in zwei separaten Gleichstromentladungen, die in wassergekühlten, 1 m langen Glasrohren betrieben werden. Die zur Unterhaltung dieser Entladungen verwendeten Netzgeräte (Maximalleistung $10 \text{ kV}/1 \text{ A}$, entworfen und gefertigt in den Zentralen Werkstätten des IPP) sind, um die Erzeugungsrate des F-Atoms konstant zu halten, stromstabilisiert auf $\lesssim 1 \%$.

Auf eine Beschichtung der Glasrohre mit H_3PO_4 zur Verhinderung der F-Atomrekombination ²¹⁾ wurde verzichtet.

Wegen der hohen Elektronen negativität von SF_6 kann eine stabile Entladung nur aufrechterhalten werden durch Beimischung eines Fremdgases, in unserem Falle Ar.

c) Vakuumsystem

Der Vakuumpumpstand wurde so ausgelegt, dass über einen weiten Druckbereich - bis etwa 10 Torr - eine gleichbleibend hohe Saugleistung zur Verfügung steht. Dies wurde erreicht mit einer Sperrschieberpumpe (Leybold-Heraeus S 800) und zwei in Reihe geschalteten Roots-Gebläsen (Leybold-Heraeus WA 2000 und RA 5000).

Die theoretische Saugvermögenskurve dieser Anlage zeigt Abbildung 2.

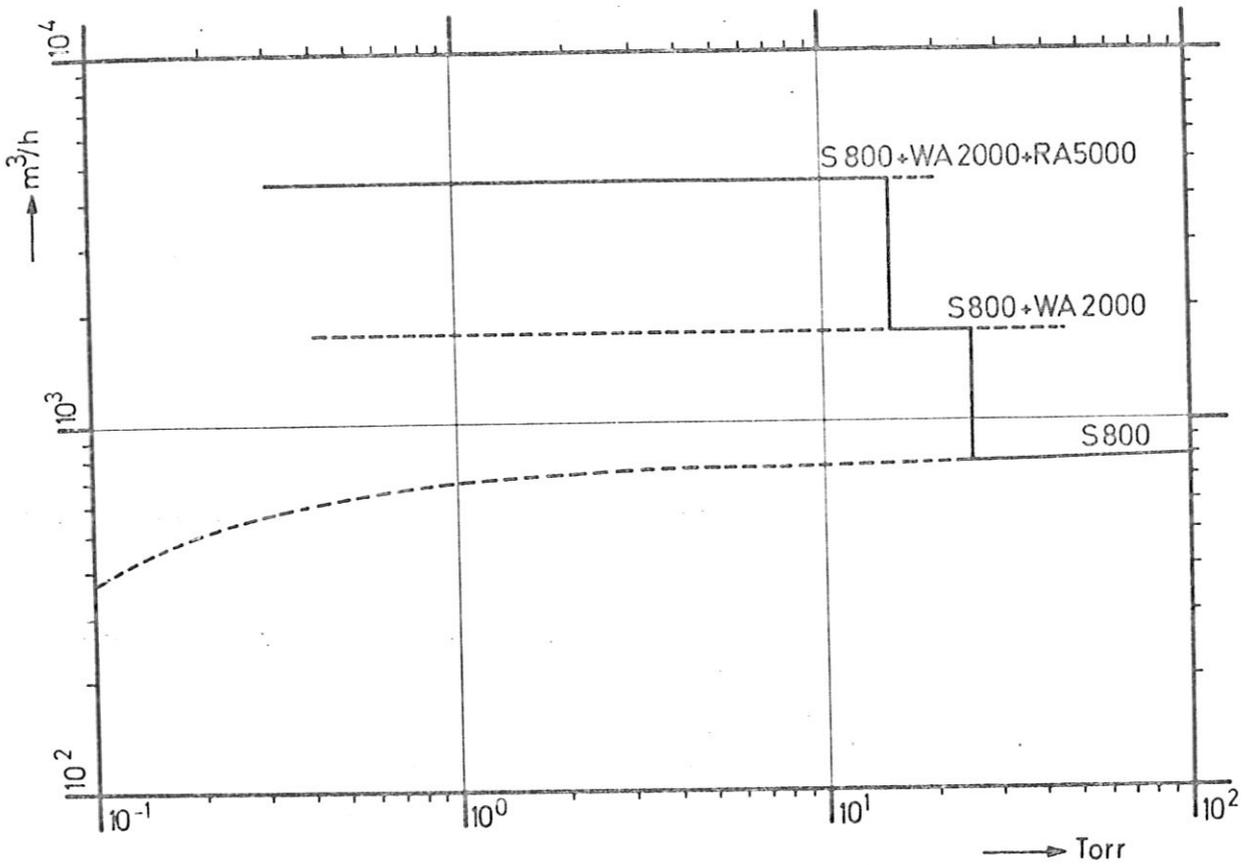


Abb. 2 Theoretisches Saugvermögen des Vakuumpumpstandes

Messungen haben die errechneten Werte bestätigt.

Korrosionserscheinungen an den Pumpen durch das bei der chemischen Reaktion gebildete HF wurden bisher - nach etwa 50 Betriebsstunden - nicht beobachtet. Wegen der Verharzung des Pumpenöls (Leybold N 62) sind allerdings Ölwechsel in kürzeren als den vorgeschriebenen Intervallen notwendig. Die Verwendung fluorfesten Öls wurde wegen der hohen Kosten bisher nicht in Erwägung gezogen.

Experimentelle Resultate

a) Leistung, elektrischer und chemischer Wirkungsgrad

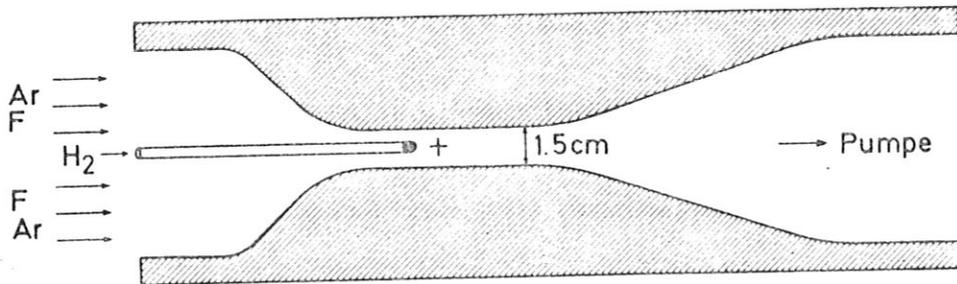
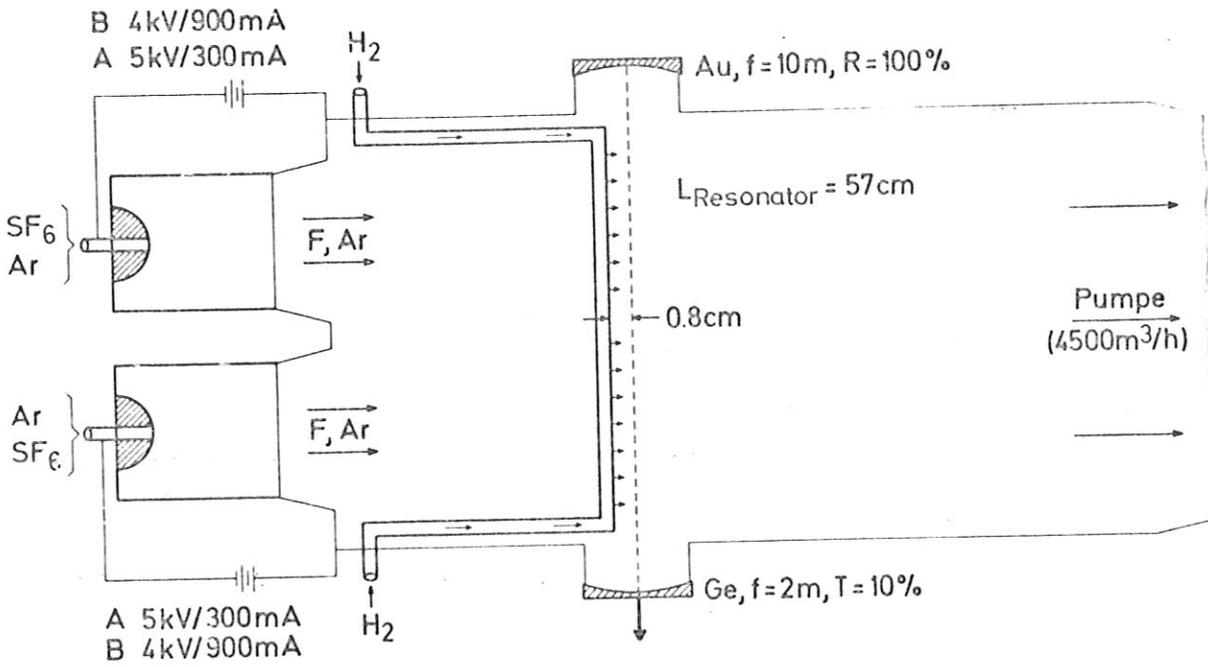
Maximal wurden Leistungen bis zu 40 W erzielt. Bei einem Strahlquerschnitt von 10 mm entspricht dies einer Leistungsdichte von 50 W/cm^2 und, da ein HF-Quant eine Energie von $\sim 0.5 \text{ eV}$ hat, einer Quantendichte von etwa $2 \times 10^{11} \text{ Quanten/cm}^3$. Bei dieser hohen Leistung steigt der Gasverbrauch allerdings unverhältnismässig stark an. Reduziert man die durchströmende Gasmenge auf die Hälfte, so sinkt die abgegebene Leistung nur um 25 %.

Abbildung 3 enthält in einer schematischen Darstellung die Abmessungen der Laserkammer, sowie eine Zusammenfassung der charakteristischen Parameter.

Man entnimmt den Zahlenwerten, dass der Betrieb bei höchster Leistung mit einer Einbusse sowohl des chemischen als auch des elektrischen Wirkungsgrades erkauft wird.

Zwischen der für die elektrische Entladung aufgewendeten und der vom Laser abgegebenen Leistung besteht in weitem Bereich ein linearer Zusammenhang wie das Diagramm in Abbildung 4 zeigt.

Den Zahlenwerten für den chemischen Wirkungsgrad liegt die Annahme zugrunde, dass jedes SF_6 -Molekül ein F-Atom liefert und dieses mit einem H_2 -Molekül reagiert. Diese Annahme ist sicherlich nur bedingt richtig. Nach unseren Beobachtungen besteht Anlass zu der Vermutung, dass das SF_6 zumindest teilweise bis zu elementarem Schwefel reduziert wird. Die angegebenen Werte für den chemischen Wirkungsgrad stellen somit eine obere Grenze dar.



| | A | B |
|-----------------------------------|---------------------|---------------------|
| \dot{m}_{Ar} [Mol/sec] | $5.8 \cdot 10^{-2}$ | $8.9 \cdot 10^{-2}$ |
| \dot{m}_{SF_6} [Mol/sec] | $4.5 \cdot 10^{-3}$ | $9.0 \cdot 10^{-3}$ |
| \dot{m}_{H_2} [Mol/sec] | $1.2 \cdot 10^{-2}$ | $3.1 \cdot 10^{-2}$ |
| P_{el} [W] | 3000 | 7200 |
| P_{Laser} [W] | 29 | 40 |
| $\frac{P_{Laser}}{P_{el}}$ [%] | ~ 1 | ~ 0.6 |
| $\frac{P_{Laser}}{P_{Chem.}}$ [%] | ≥ 14 | ≥ 12 |

Abb. 3 Technische Daten des cw-HF-Lasers

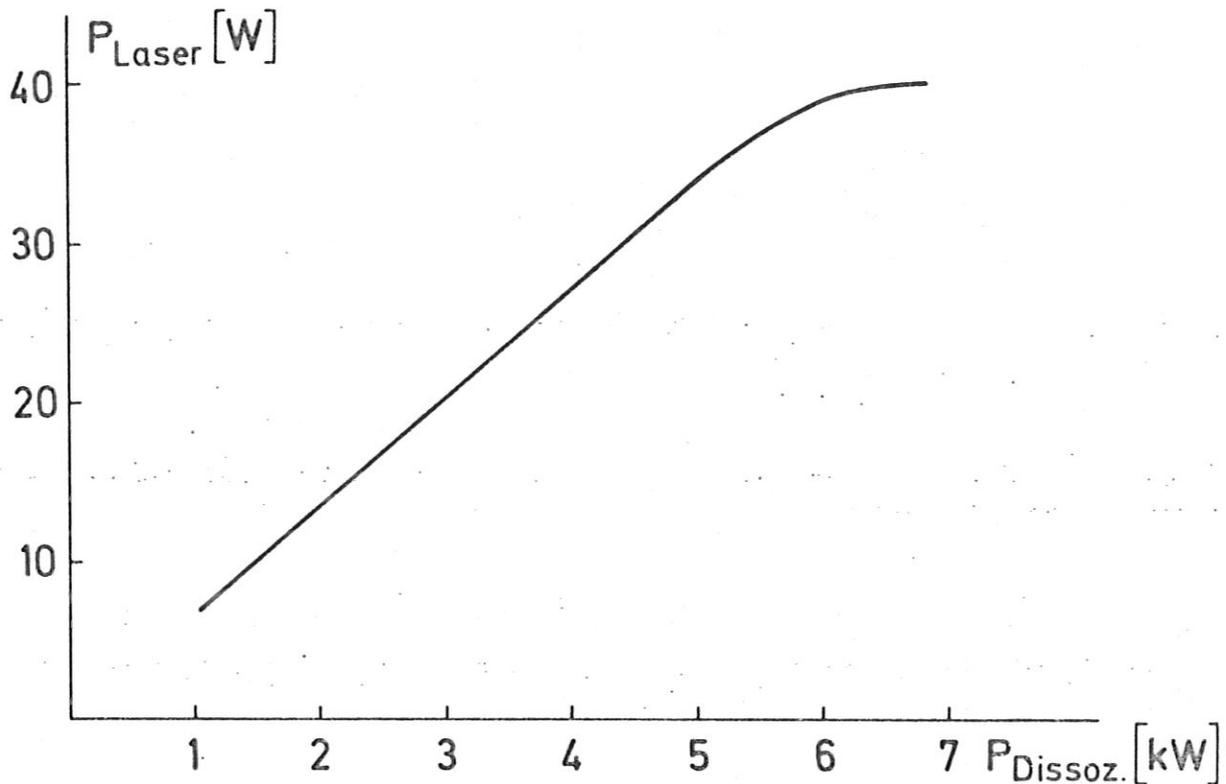


Abb. 4 Elektrischer Wirkungsgrad e_l

b) Optimale Resonatorkonfiguration, Verstärkung des Lasermediums
Wegen der hohen Selbstdesaktivierungsrate des angeregten HF^+ kann im Resonator nur eine geringe Inversionsdichte aufrechterhalten werden. So erklärt sich die in der Abbildung 5 wiedergegebene Messung, dass bereits bei einer Auskopplung von 10 % das Maximum der abgegebenen Leistung erzielt wird.

Übersteigen die Auskoppelverluste einen Wert von 30 %, so schwingt der Laser nicht mehr an. Bei einer Länge des aktiven Mediums von 40 cm lässt sich damit aus der Schawlow-Townes-Bedingung $V^2 R_1 R_2 T^2 = 1$ eine Kleinsignalverstärkung von 3 % pro cm errechnen.

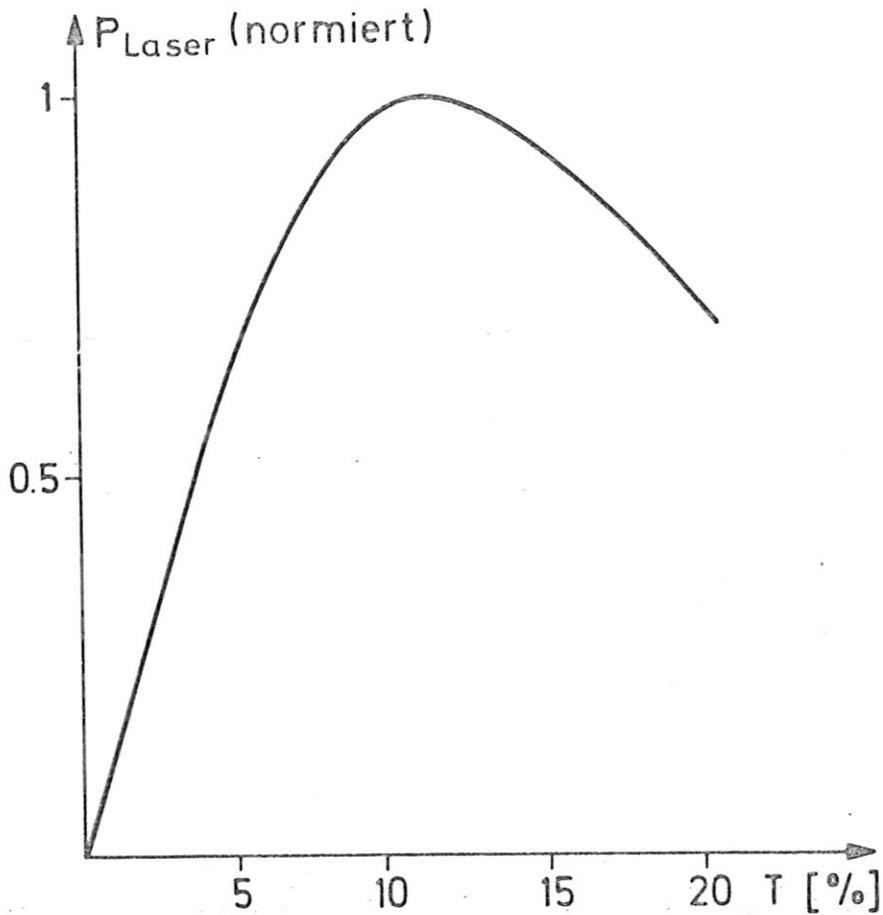


Abb. 5 Optimaler Auskopplungsgrad des Resonators

c) Signalstabilität

Die Langzeitstabilität des Gesamtsignals kann mit einer Schwankung von etwa 3 % als sehr gut angesehen werden.

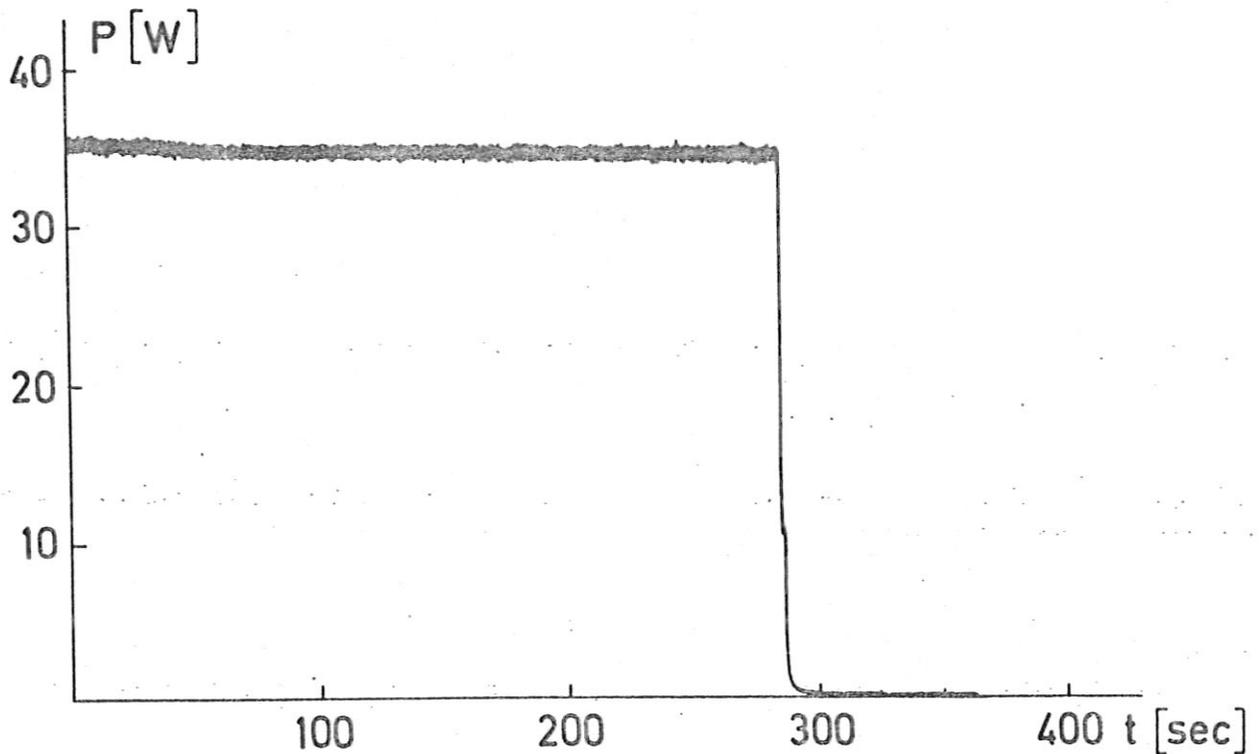


Abb. 6 Langzeitstabilität des Lasersignals

d) Der Einfluss verschiedener Trägergase

Als Trägergase wurden N_2 , Ar und He miteinander verglichen, während die Verwendung von N_2 und Ar zu etwa gleichen Laserleistungen führt, ist mit He eine deutliche Verschlechterung festzustellen. Die beiden Oszillogramme der Abbildung 7 zeigen das mit einem Ge:Au-Detektor aufgenommene gepulste Gesamtsignal bei jeweils optimierten Bedingungen.

Für diese Beobachtung können zwei mögliche Erklärungen herangezogen werden: Einmal hat Ar gegenüber He den Vorteil einer geringeren V-T-Relaxationsrate ²²⁾, zum anderen liegen die Ionisationspotentiale von Ar und SF_6 dicht zusammen ²³⁾, so dass resonante Stöße zu einer zusätzlichen F-Atom-Erzeugung führen können.

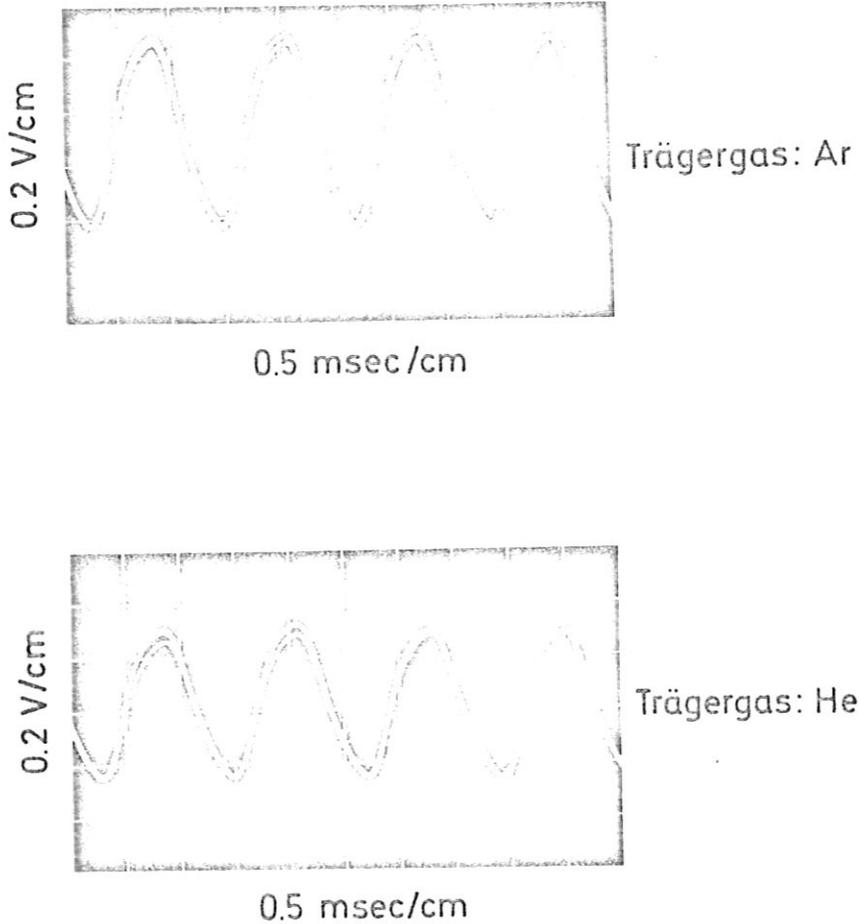


Abb. 7 Vergleich zweier Trägergase

- e) Spektrale Zusammensetzung des Signals, Temperaturabhängigkeit
Nach den Ergebnissen von Polanyi werden in der Reaktion $F + H_2 \rightarrow HF^+ + H$ die energetisch möglichen Schwingungsniveaus im Verhältnis $v = 3 : v = 2 : v = 1 = 1.00 : 2.08 : 0.65$ bevölkert²⁴⁾. Im Verlauf von Kaskadenprozessen sollte daher auch die Emission von 3-2-Übergängen auftreten. Dass sie in unseren Spektren nicht beobachtet wurden, kann entweder Relaxationsprozessen ($k \ll v$)¹⁹⁾ oder einer Rückreaktion zuzuschreiben sein. Erstere Annahme wird gestützt durch die Tatsache, dass im Spektrum von Überschall-HF-Lasern durchwegs 3-2-Linien gefunden werden^{6, 10 - 14)}. Eine interessante Eigenschaft des beschriebenen Lasers, die auch von anderen Autoren²⁰⁾ beobachtet wurde, ist die Möglichkeit, durch Erhöhung oder Erniedrigung der Gastemperatur die Liniengruppen in jeder Bande zu hohen oder niederen Rotationsquantenzahlen zu verschieben. Insgesamt wird so die

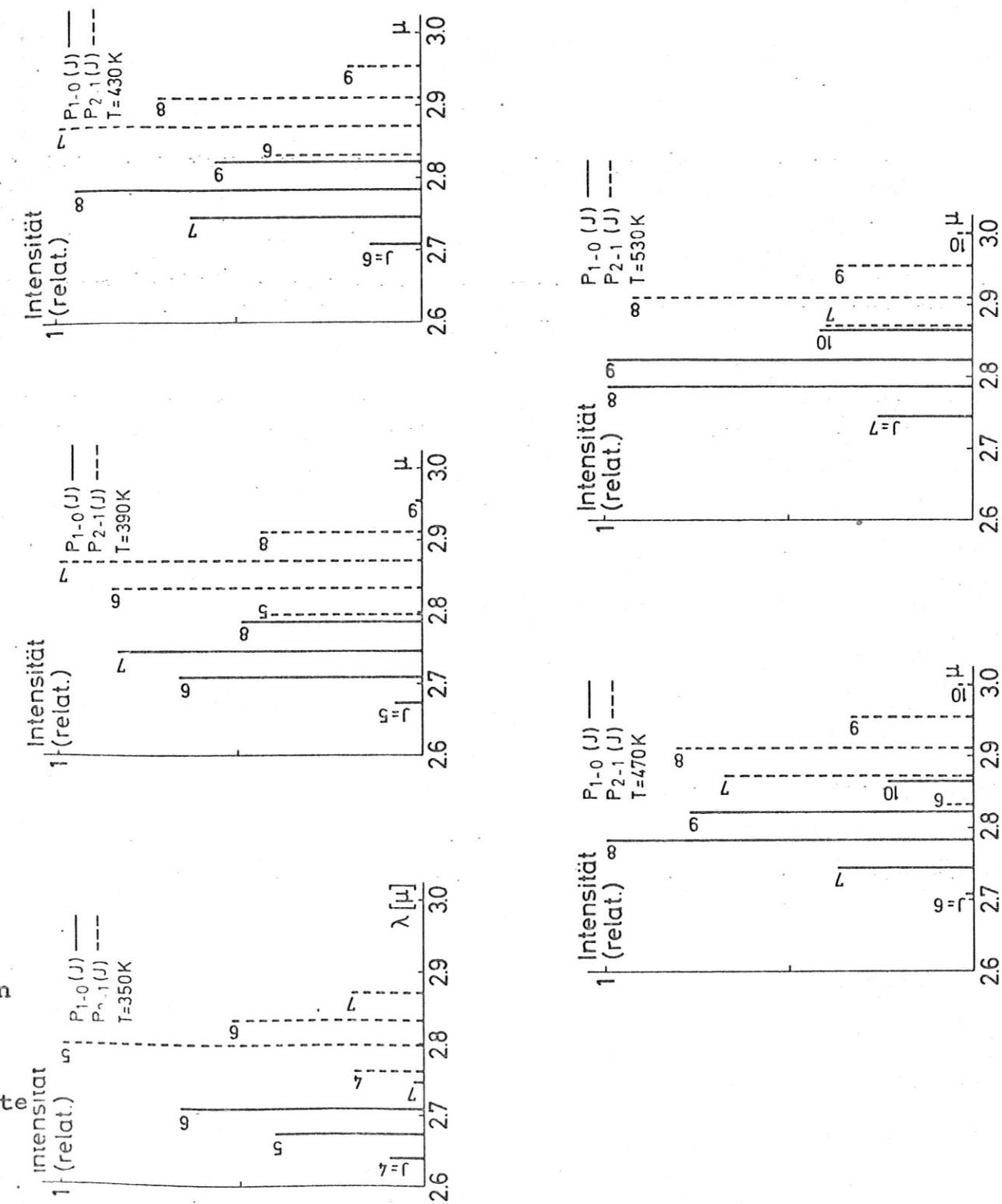


Abb. 8 Temperaturabhängigkeit des Emissionsspektrums

Emission von 14 Schwingungs-Rotationslinien aus den 2-1- und 1-0-Banden beobachtet (P_{1-0} ($J = 4 \rightarrow J = 10$) und P_{2-1} ($J = 4 \rightarrow J = 10$)).

Die Gartemperatur wird variiert durch Steigerung oder Verminderung der für die Dissoziation des SF_6 aufgewendeten elektrischen Leistung. Abbildung 8 zeigt die kontinuierliche Verschiebung des Intensitätsmaximums zu höheren J-Werten mit steigender Temperatur.

Dieser Effekt lässt sich möglicherweise so verstehen, dass mit steigender elektrischer Leistung zunehmend metastabiles Ar gebildet wird, welches durch Stoss Rotationsanregung in HF bewirkt.

Zusammenfassung

Die wichtigsten Daten und Eigenschaften des in diesem Bericht beschriebenen Lasers sind noch einmal in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Chemischer Fluorwasserstoff-Dauerstrichlaser

| | |
|-------------------------------|--|
| Pumpreaktion: | $F + H_2 \rightarrow HF(v) + H, v \leq 3$ |
| Gasdurchsatz: | $SF_6 : H_2 : Ar = 1 : 3,4 : 9,9$ |
| F-Atom-Erzeugung: | Zwei parallele, stromstabilisierte Gleichstromentladungen, $2 \cdot 3,6$ kW |
| Gasströmung: | Unterschall (2×10^4 cm/sec) |
| Gasdruck im Resonator: | 2,7 Torr |
| Resonatorkonfiguration: | Intern, transversal zur Gasströmung, bestehend aus einem sphärischen Goldspiegel ($f = 10$ m) und einem sphärischen Auskoppelspiegel ($f = 2$ m, $T = 10$ % auf Ge-Substrat) |
| Laserleistung: | 40 W |
| Ausbeute η_{el} | ~ 1 % |
| η_{chem} | $\sim (14$ %) |
| Stabilität: | ~ 3 % |
| Emissionsspektrum: | P_{1-0} ($J = 4 \rightarrow J = 10$) und P_{2-1} ($J = 4 \rightarrow J = 10$), entsprechend einem Wellenlängenintervall von $2.64 \mu m$ bis $3.0 \mu m$. |
| Verstärkung des Lasermediums: | 3 %/cm |

Literatur

- 1 J.C. Polanyi: Appl. Opt. Supplement 2, 109 (1965)
- 2 J.V.V. Kasper und G.C. Pimentel: Phys. Rev. Lett. 14, 352 (1965)
- 3 J.C. Polanyi und K.B. Woodall: J. Chem. Phys. 57, 1574 (1972)
- 4 C.K.N. Patel: Phys. Rev. 136, A 1187 (1964)
- 5 D. Proch und J. Wanner: "Tables of Vibrational-Rotational Transitions in Diatomic Molecules Pertinent to Chemical Lasers" IPP-Report IV/17 (1971)
- 6 D.J. Spencer, T.A. Jacobs, H. Mirels und R.W.F. Gross: Appl. Phys. Lett. 16, 235 (1970)
- 7 C.J. Buczek, R.J. Freiberg, J.J. Hinchey, P.P. Chenausky und R.J. Wayne: Appl. Phys. Lett. 17, 514 (1970)
- 8 L.D. Hess: Appl. Phys. Lett. 19, 1 (1971)
- 9 J.R. Airey und S.F. Fried: Chem. Phys. Lett. 8, 23 (1971)
- 10 D.J. Spencer, H. Mirels und D.A. Durran: J. Appl. Phys. 43, 1151 (1972)
- 11 D.J. Spencer, T.A. Jacobs, H. Mirels und R.W.F. Gross: Int. J. Chem. Kinetics 1, 493 (1969)
- 12 D.J. Spencer, H. Mirels und T.A. Jacobs: Appl. Phys. Lett. 16, 384 (1970)
- 13 D.J. Spencer, H. Mirels und T.A. Jacobs: Opto-Electronics 2, 155 (1970)
- 14 M.A. Kwok, R.R. Giedt und R.W.F. Gross: Appl. Phys. Lett. 16, 386 (1970)

- 15 J.J. Hinchon und C.J. Ultee: AIAA Paper No 71-216 (1971)
- 16 J.J. Hinchon und C.M. Banas: Appl. Phys. Lett. 17, 386 (1970)
- 17 T.A. Cool, R.R. Stephens und J.A. Shirley: J. Appl. Phys. 41, 4038 (1970)
- 18 R.R. Stephens und T.A. Cool: Rev. Sci. Instr. 42, 1489 (1971)
H. Mirels, R. Hofland und W.S. King: AIAA Paper No 72-145 (1972)
- 19 R.L. Kerber, G. Emanuel und J.S. Whittier: Appl. Opt. 11, 1112 (1972)
- 20 J.A. Glaze und G.J. Linford: Rev. Sci. Instr. 44, 600 (1973)
- 21 E.A. Ogryzlo: Can. J. Phys. 39, 2556 (1961)
- 22 J.F. Bott und N. Cohen: J. Chem. Phys. 55, 3698 (1971)
- 23 Handbook of Chemistry and Physics, ed. Chemical Rubber Publishing Company
- 24 J.C. Polanyi und J.C. Tardy: J. Chem. Phys. 51, 5717 (1969)