MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK

GARCHING BEI MÜNCHEN

UNTERSUCHUNGEN AN CHEMISCHEN FLUORWASSERSTOFF-LASERN

Die Messung der Geschwindigkeitskonstanten einiger Reaktionen von Fluoratomen

INVESTIGATION OF HYDROGEN-FLUORIDE CHEMICAL LASERS

Determination of some Fluorine Atom Reaction Rates

J. Wanner[+)]

IPP IV/38 Juni 1972

[+)] Institut für Anorganische Chemie der Universität München

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/38 J. Wanner

Investigation of Hydrogen-Fluoride Chemical Lasers.
Determination of some Fluorine Atom Reaction rates.

June 1972 (in German)

ABSTRACT

This report deals with chemical laser emission arising from the pumping reactions

$$F + HX \longrightarrow HF^{+} + X, \quad X = H, CH_3, C_4H_9, Cl$$
$$F + D_2 \longrightarrow DF^{+} + D$$

A general discussion is given of the types of kinetic information that can be obtained from analysing the emission of a chemical laser oscillator.

An experimental set-up for a photolysis-initiated chemical laser is described. In contrast to related studies a fast vakuum-uv light source has been used for photolytic generation of fluorine atoms from tungsten hexafluoride. A detailed investigation of laser spectra has been caried out for three of the reactions cited above (X = H, CH_3, Cl). Conditions of very low reactant pressures have been chosen to avoid collisional deactivation of vibrationally excited HF. Vibrational excitation has been found to increase with decreasing activation energy in the series F + HCl, F + H_2, F + CH_4.

The effects of radiational cascading and rotational relaxation are discussed.

Under the experimental conditions of this investigation the overall rate constants for the fluorine atom reactions could be obtained directly from the decay of the total laser emission with time. Measured rates are in the order of 10^{13} $cm^3 mol^{-1} s^{-1}$. For the kinetic isotope effect $k(F + H_2)/k(F + D_2)$ for the first time an experimental value is reported which is in good agreement with calculations published recently.

In the appendix the investigation of several inorganic fluorides useful as photolytic fluorine sources in hydrogen-fluoride laser systems is reported.

Peter Gensel† und John R. McDonald† gewidmet

Diese Arbeit entstand neben anderen Untersuchungen über chemische Laser in den Jahren von 1968 bis 1971 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München im Rahmen eines von der Stiftung Volkswagenwerk und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützten Forschungsvorhabens unter der Leitung von Priv. Doz. Dr. K. L. Kompa.
Herrn Dr. Kompa danke ich für die Überlassung des Themas, für die fortwährende Diskussionsbereitschaft und tatkräftige Unterstützung, Herrn Prof. Dr. G. M. Schwab für sein förderndes Interesse bei der Betreuung der Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung Volkswagenwerk für die großzügige Förderung durch Sach- und Personalmittel.
Die im Anhang der vorliegenden Arbeit zusammengefaßten Untersuchungen an neuen chemischen Fluorwasserstofflasern wurden gemeinsam mit Dipl.-Chem. P. Gensel† durchgeführt. Ihm sei für die freundschaftliche Zusammenarbeit und seine stete Hilfsbereitschaft gedankt.
Herr Prof. Dr. K. H. Becker vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn hat uns durch leihweise Überlassung von Geräten entscheidend geholfen, die anfängliche Knappheit der experimentellen Ausrüstung zu überbrücken.
Herr Dr. S. Witkowski vom Max-Planck-Institut für Plasmaphysik hat mit seiner freundlichen Erlaubnis, wissenschaftliche und technische Einrichtungen des IPP zu benutzen, diese Arbeit sehr unterstützt.
Herr Dr. H. Kaiser vom Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt hat für uns zahlreiche Vakuum-UV-Spektren vermessen.
Im Rahmen der technischen Möglichkeiten haben die Handwerker des Instituts für Anorganische Chemie, insbesondere Herr Glasbläsermeister A. Ochs, viel zu dieser Arbeit beigetragen.
Allen danke ich herzlich.

Inhalt

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Problemstellung und Übersicht	3
3.	Allgemeine Darstellung des chemischen Lasers am Beispiel des Fluorwasserstoff-Lasers	6
3.1	Molekulares Lasermedium	6
3.1.1	Der Verstärkungskoeffizient	6
3.1.2	Die Patelgleichung	10
3.1.3	Diskussion der Patelgleichung für den Fluorwasserstoff-Laser	11
3.2	Chemische Prozesse im Laseroszillator	15
3.3	Die Bildung von schwingungsangeregtem Fluorwasserstoff in den exothermen Austauschreaktionen $F + HX \rightarrow HF^{+} + X$, $X = H, CH_3, Cl$	16
3.4	Desaktivierung durch Energieübertragung in molekularen Stößen	20
4.	Experimentelle Anordnung zur Untersuchung blitzphotolytisch initiierter chemischer Fluorwasserstoff-Laser	22
4.1	Die Blitzlampe	25
4.2	Aktinometrie	29
4.3	Detektoren	31
4.4	Justierung des optischen Aufbaus	32
4.5	Vakuumsystem	33
5.	Vergleich der Laserspektren für die Pumpreaktionen $F + HX \rightarrow HF^{+} + X$, $X = H, CH_3, Cl$ des Fluorwasserstoff-Lasers	34
5.1	Experimentelle Bedingungen	34

		Seite
5.2	Laserspektren	37
5.3	Qualitative Aussagen über Unterschiede in der Schwingungsanregung von Fluorwasserstoff in den verglichenen Reaktionen	40
5.4	Rotationsverteilung und Rotationsrelaxation	42
6.	Die Messung der Geschwindigkeitskonstanten einiger Reaktionen von Fluoratomen	46
6.1	Über die Schwierigkeit der Messung mikroskopischer Geschwindigkeitskonstanten mit einem chemischen Laseroszillator	46
6.2	Die Bilanzgleichungen für den chemischen Laseroszillator	47
6.3	Geschwindigkeitskonstanten für einige Reaktionen von Fluoratomen	53
6.4	Der Isotopieeffekt $k(F + H_2)/k(F + D_2)$	60
7.	Anhang	62
7.1	Photolytische Fluorquellen	62
7.2	Spektrale Zuordnung von HF-Linien in mehreren Lasersystemen	67
7.3	Nicht identifizierte Emissionslinien im JF_5-H_2 Laser	71
8.	Zusammenfassung	73
9.	Literatur	76

1. Einleitung

Chemische Laser erhalten ihre Besetzungsinversion durch eine chemische Reaktion+). Sie gehören zu den jüngsten Entwicklungen der physikalischen Chemie. J. C. Polanyi wies auf ihre Möglichkeit hin, nachdem durch Infrarotfluoreszenz-Messungen an der Reaktion $H + Cl_2 \rightarrow HCl^+ + H$ schwingungsangeregtes HCl^+ im thermischen Nichtgleichgewicht nachgewiesen worden war (1).
Unter Ausnutzung dieser Reaktion in der blitzphotolytisch initiierten Chlorknallgasbildung beobachteten Kasper und Pimentel 1965 erstmalig chemische Laseremission (2).
In der Folge wurde eine Vielzahl von Elementarreaktionen gefunden, die als Pumpreaktionen für chemische Laser geeignet sind. Dabei besteht jedoch bisher die Beschränkung auf wenige Produktmoleküle als aktives Material. Das sind die Halogenwasserstoffe HX, X = F, Cl, Br sowie ihre Isotope, weiterhin CO und in einem Fall OH-Radikale. Eine eingehende Darstellung ist in den Übersichtsartikeln von Kompa (3a, b) zu finden.

Chemische Laser bieten eine Möglichkeit zur Untersuchung von Nichtgleichgewichtsprozessen in der Gasphase. Für eine Diskussion des gegenwärtigen Standes und der zu erwartenden Entwicklung dieses rasch wachsenden Arbeitsgebietes der physikalischen Chemie sei auf die

---

+) In einschränkender Definition sind dies solche Reaktionen, bei deren Verlauf mindestens eine neue Bindung geformt wird. Photodissoziationslaser sind im Sinne dieser Definition keine chemischen Laser.

Zusammenfassung von Polanyi verwiesen (4).
Ein großer Teil der Arbeiten auf diesem Gebiet behandelt die Kinetik von Elementarreaktionen. Die Analyse chemischer Laseremission hat qualitative und quantitative Informationen über die Verteilung der Schwingungsenergie in den Reaktionsprodukten von Substitutions- und Eliminierungsreaktionen ermöglicht (5, 6, 7, 8).
Die Messung der stimulierten Emission chemischer Reaktionen steht in enger Beziehung zu der von Polanyi entwickelten Methode der spontanen Infrarotchemolumineszenz-Messung, die bisher am umfassendsten zur Kenntnis der Dynamik von Elementarreaktionen beigetragen hat.

2. Problemstellung und Übersicht

Bereits in den ersten Arbeiten über chemische Laser wurde gezeigt, daß die Untersuchung der stimulierten Emission zumindest qualitative Einblicke in den Ablauf der Elementarreaktion zuläßt, die die Inversion erzeugt (9, 10). In der vorliegenden Arbeit wird am Beispiel des von Kompa und Pimentel entdeckten Fluorwasserstoff-Lasers (11) untersucht, welche physikalisch-chemischen Größen aus der Untersuchung der Emission eines chemischen Laseroszillators erhalten werden können.

Zur Durchführung dieses Vorhabens waren umfangreiche Vorarbeiten notwendig. Neben der Beschäftigung mit experimentellen Fragen bei Blitzlampen, optischen Resonatoren und Infrarotdetektoren war die Suche nach weiteren Pumpreaktionen für den Fluorwasserstoff-Laser notwendig. Dabei führte die Untersuchung verschiedener anorganischer Fluoride hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit als photolytische Fluorquellen zu mehreren bisher unbekannten Fluorwasserstoff-Lasersystemen. Diese Untersuchungen sind in der vorliegenden Arbeit in einem Anhang zusammengefaßt, mit Ausnahme bereits publizierter Ergebnisse (12, 13, 14, 15, 16).
Ebenfalls nicht diskutiert wird in dieser Arbeit die Berechnung von Schwingungsrotationsspektren zweiatomiger Moleküle, die für chemische Laser von Bedeutung sind. Diese Rechnungen sind an anderer Stelle publiziert (17).

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in vier Teile. Einleitend findet sich eine allgemeine Darstellung des chemischen Lasers, wobei besonders der molekulare

Verstärkungskoeffizient am Beispiel des Fluorwasserstoff-Lasers diskutiert wird.

Anschließend wird der experimentelle Aufbau beschrieben. Abweichend von allen bisher blitzphotolytisch initiierten chemischen Lasern wurde eine sehr schnelle Blitzlampe zur Erzielung einer hohen Zeitauflösung benutzt.

Im dritten Abschnitt werden durch den Vergleich der spektral zerlegten Laserpulse der Reaktionen 1 - 3

$$F + H_2 \rightarrow HF^+ + H \quad (1)$$
$$F + CH_4 \rightarrow HF^+ + CH_3 \quad (2)$$
$$F + HCl \rightarrow HF^+ + Cl \quad (3)$$

qualitativ die Unterschiede der Anregung des Reaktionsproduktes Fluorwasserstoff diskutiert.

Hauptteil der Arbeit (Abschnitt 4) ist die Entwicklung einer Meßmethode zur direkten Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten für solche Reaktionen, die sich als Pumpreaktionen für chemische Laser eignen.
Diese Methode wird auf die folgenden Reaktionen angewendet:

$$F + HX \rightarrow HF^+ + X, \quad X = H, CH_3, C_4H_9, Cl$$
$$F + D_2 \rightarrow DF^+ + D$$

Der Isotopieeffekt $k(F + H_2)/k(F + D_2)$, für den bisher noch keine experimentellen Daten bekannt waren, wird theoretischen Ergebnissen anderer Autoren gegenübergestellt.

Auf die Verwendung von unterschiedlichen Dimensionen für die Maßeinheit der Konzentration in den einzelnen Abschnitten dieser Arbeit sei hingewiesen.
In der Laserphysik ist die Angabe der Verstärkung als $V = \exp(\alpha x)$ üblich, wobei der Verstärkungskoeffizient die Dimension α [cm^{-1}] trägt und die Weglänge x in [cm] angegeben wird. Diese Definition erfordert die Angabe der Konzentration als Besetzungsdichte [cm^{-3}].
Die Absorption, die negative Verstärkung, wird in der Chemie allgemein als $V' = \exp(\varepsilon c x)$ ausgedrückt. Dabei fordert die Dimension des Extinktionskoeffizienten ε [$l\ mol^{-1} cm^{-1}$] die Angabe der Konzentration in den Einheiten c [$mol\ l^{-1}$].
In der Reaktionskinetik hat sich für die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante weitgehend die Einheit k [$cm^3 mol^{-1} s^{-1}$] durchgesetzt, wobei der Konzentration das Maß [$mol\ cm^{-3}$] zugrunde liegt.

In der vorliegenden Arbeit wurde davon abgesehen, ein einheitliches Konzentrationsmaß einzuhalten, da sich dabei teilweise ungewohnte und somit unanschauliche Größen ergäben.

3. Allgemeine Darstellung des chemischen Lasers am Beispiel des Fluorwasserstoff-Lasers

3.1 Molekulares Lasermedium

3.1.1 Der Verstärkungskoeffizient

Das aktive Medium der bisher bekannten chemischen Laser sind zweiatomige Moleküle als Emitter. Die Lasereigenschaften solcher Systeme sollen diskutiert werden, wobei es zweckmäßig ist, die chemischen Prozesse erst einmal auszuklammern und die Inversion als gegeben vorauszusetzen. Diese besteht zwischen Schwingungsrotationszuständen, die durch die Quantenzahlen v und J für die Schwingung und Rotation charakterisiert sind. Bezeichnet man mit $N(v',J')$ und $N(v,J)$ die Besetzungsdichten $[cm^{-3}]$ des oberen bzw. unteren Zustands und mit $g(J')$ bzw. $g(J)$ die Entartungsfaktoren der Rotationszustände $g(J) = 2J+1$, so ist die Inversionsdichte n $[cm^{-3}]$ gegeben durch (1)

$$n = N(v',J') - \frac{g(J')}{g(J)} N(v,J) \qquad (3-1)$$

Abgesehen von einem Fall (18) sind bisher nur Übergänge mit $\Delta v = +1$ in stimulierter Emission beobachtet worden. Die Auswahlregel für die Rotation läßt P- und R-Zweig Emission zu+)

$$\Delta J = -1 \text{ P-Zweig}, \quad \Delta J = +1 \text{ R-Zweig}$$

+) Gemäß der Definition beziehen sich die Vorzeichen der Auswahlregeln auf Übergänge in Absorption.

Nach Abb.1 ist die Änderung der Quantenzahlen in der durch $v' = v$ und $v = v-1$ bezeichneten Bande in Emission
für einen P-Zweig Übergang $P_{v'-v}(J)$: $v, J-1 \rightarrow v-1, J$
für einen R-Zweig Übergang $R_{v'-v}(J)$: $v, J+1 \rightarrow v-1, J$.

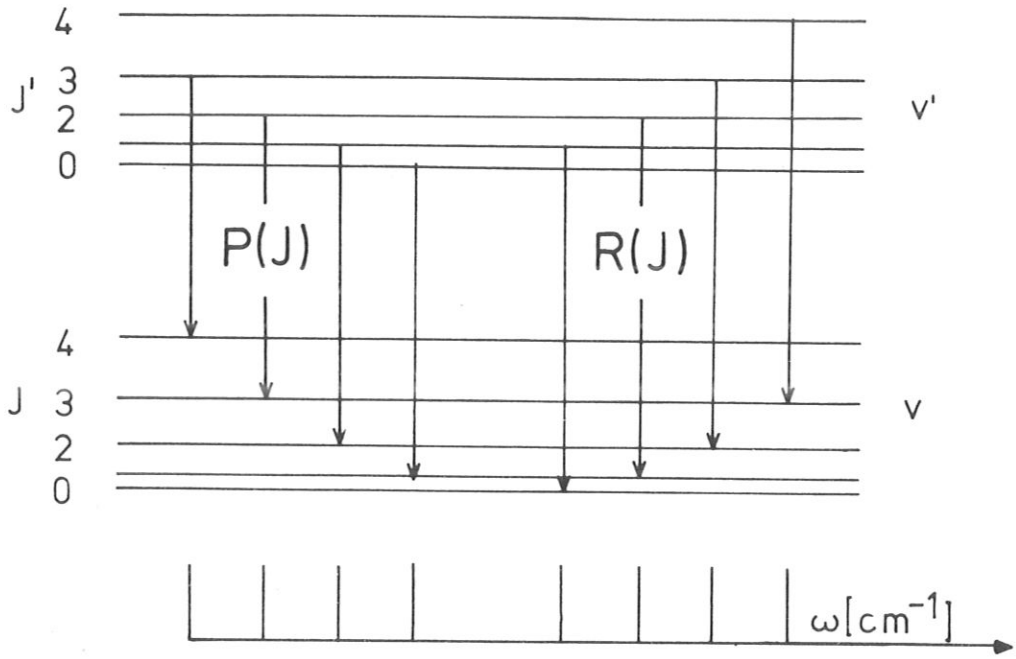


Abb.1 P- und R-Zweig Emission einer Schwingungsbande

Die Wellenzahlen $\omega_{v\ J}^{v'J'}$ [cm^{-1}] - im folgenden als ω bezeichnet - für P- und R-Linien der Emittermoleküle chemischer Laser, die Halogenwasserstoffe HX, X = F, Cl, Br sowie ihre Isotope und CO sind in Zit. 17 berechnet und tabelliert.
Die Übergangswahrscheinlichkeit $A_{v\ J}^{v'J'}$ [s^{-1}] für die spontane Emission ist innerhalb einer Bande für die einzelnen Linien gegeben durch (1, 22)

$$A_{v\ J}^{v'J'} = \text{const}\ S(J)/g(J') \qquad (3\text{-}2)$$

S(J) ist die Linienstärke, S(J) = J+1 R-Zweig, S(J) = J P-Zweig.

Unter der Bedingung $n > 0$ erfährt eine ebene, monochromatische Welle der Wellenzahl ω, die innerhalb der Linienbreite des Schwingungs-Rotationsübergangs liegt, einen Zuwachs ihrer Photonendichte dQ $[cm^{-3}]$ (19).

$$\frac{dQ}{dt} = B\ n\ Q \qquad (3\text{-}3)$$

B $[cm^3 s^{-1}]$ ist der Einsteinkoeffizient der stimulierten Emission für die Frequenz ω. Formal besteht eine Analogie zwischen Gl. (3-3) und der Geschwindigkeitsgleichung für eine Reaktion 2. Ordnung, wobei B die Dimension einer Geschwindigkeitskonstante hat. Substituiert man

$$dt = \frac{dx}{c}$$

c ist die Lichtgeschwindigkeit, so erhält man den relativen Zuwachs der Quantendichte pro Längeneinheit

$$\frac{1}{Q}\frac{dQ}{dx} = \frac{n\ B}{c} \qquad (3\text{-}4)$$

Die Integration von Gl. (3-3) führt zur Verstärkung V

$$V = \frac{Q}{Q_o} = \exp\ (\alpha x) \qquad (3\text{-}5)$$

$$\alpha = \frac{n\ B}{c} \qquad (3\text{-}6)$$

α $[cm^{-1}]$ ist der Verstärkungskoeffizient.
Für Gase im Druckbereich von einigen Torr läßt sich Gl. (3-6) in eine allgemeinere Form bringen, aus der im nächsten Abschnitt die Patelgleichung hergeleitet wird. Die Linienform des endlich breiten Übergangs wird dann durch thermische Dopplerverbreiterung bestimmt und durch einen

Formfaktor $g(\omega)$ mit der Normierungsbedingung beschrieben

$$\int_0^\infty g(\omega)\, d\omega = 1$$

$g(\omega)$ gibt eine Gauß'sche Verteilung an mit dem Maximum für die Linienmitte

$$g(\omega_0) = \frac{2}{\gamma}\left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{1/2} \qquad (3\text{-}7)$$

und der Doppler-Halbwertsbreite γ $[s^{-1}]$

$$\gamma = \omega\left(\frac{8 \ln 2 \; RT_{trans}}{M}\right)^{1/2} \qquad (3\text{-}8)$$

R ist die Gaskonstante $[erg\ K^{-1} mol^{-1}]$, M die molare Masse $[g\ mol^{-1}]$ und T_{trans} die Translationstemperatur [K]. Die Frequenzabhängigkeit der spontanen Übergangswahrscheinlichkeit innerhalb des Linienprofils drückt sich dann aus durch

$$A = A_{v}^{v'J'} g(\omega) \qquad (3\text{-}9)$$

Mit der Relation für die Einsteinkoeffizienten

$$B = \frac{c\ A}{8\pi\omega^2} \qquad (3\text{-}10)$$

erhält man aus Gl. (3-6, 3-7) für das Zentrum einer dopplerverbreiterten Schwingungsrotationslinie

$$\alpha = \left(\frac{\ln 2}{16\pi^3}\right)^{1/2} \frac{n\ A_{v}^{v'J'}}{\omega^2 \gamma} \qquad (3\text{-}11)$$

3.1.2 Die Patelgleichung

Die Patelgleichung beschreibt die Abhängigkeit des Verstärkungskoeffizienten von den molekularen Parametern. Sie wurde von Patel zur theoretischen Behandlung des CO_2-Lasers hergeleitet (20a,b).
Unter der Annahme eines vollständigen thermischen Gleichgewichtes zwischen den Rotationszuständen lassen sich die Besetzungszahlen N(v,J) durch eine Boltzmannverteilung angeben

$$N(v,J) = g(J)\,\frac{N(v)}{Z(v)}\,\exp-\left(\frac{B(v)J(J+1)}{k\,T_{rot}}\right) \qquad (3\text{-}12)$$

N(v) ist die gesamte Besetzungsdichte des durch v bezeichneten Schwingungszustandes, B(v) die zugehörige Rotationskonstante $[cm^{-1}]$, k die Boltzmannkonstante $[cm^{-1}K^{-1}]$ und T_{rot} die Rotationstemperatur [K]. Für die Rotationszustandssumme Z(v) gilt in guter Näherung

$$Z(v) = \frac{k\,T_{rot}}{B(v)}$$

Unter Benutzung von Gl. (3-11, 3-12) erhält man für den Verstärkungskoeffizienten die folgende als Patelgleichung bekannte Beziehung

$$\alpha = C\left[\frac{N(v')}{Z(v')}\exp-\left(\frac{B(v')J'(J'+1)}{k\,T_{rot}}\right) - \frac{N(v)}{Z(v)}\exp-\left(\frac{B(v)J(J+1)}{k\,T_{rot}}\right)\right]\frac{g(J')A_{v'J'}}{\omega^2\gamma}$$

$$C = \left(\frac{\ln 2}{16\,\pi^3}\right)^{1/2} \qquad (3\text{-}13)$$

Die mit dem Strich indizierten Größen beziehen sich auf den oberen Zustand. Berücksichtigt man schließlich noch

$J' = J-1$ für den P-Zweig und $J' = J+1$ für den R-Zweig,

so erhält man die Patelgleichung für den P-Zweig

$$\alpha = C\left[\frac{N(v')}{Z(v')}\exp-\left(\frac{B(v')J(J-1)}{k\,T_{rot}}\right) - \frac{N(v)}{Z(v)}\exp-\left(\frac{B(v)J(J+1)}{k\,T_{rot}}\right)\right]\frac{(2J-1)A_{v'J'}^{vJ}}{\omega^2\gamma}$$

für den R-Zweig (3-14)

$$\alpha = C\left[\frac{N(v')}{Z(v')}\exp-\left(\frac{B(v')(J+1)(J+2)}{k\,T_{rot}}\right) - \frac{N(v)}{Z(v)}\exp-\left(\frac{B(v)J(J+1)}{k\,T_{rot}}\right)\right]\frac{(2J+3)A_{v'J'}^{vJ}}{\omega^2\gamma}$$

(3-15)

3.1.3 Diskussion der Patelgleichung für den Fluorwasserstoff-Laser

Die Abhängigkeit des Verstärkungskoeffizienten α der $v=(2 \rightarrow 1)$ Bande von Fluorwasserstoff in Abhängigkeit von den Parametern der Patelgleichung, Besetzungsdifferenz, Rotationstemperatur, Rotationsquantenzahl und Translationstemperatur wurde auf der Rechenanlage IBM 360/91 des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik in Garching berechnet. Durch Annahme eines festen Wertes für die Besetzungsdichte von $N(v=1) = 10^{15}\ cm^{-3}$, einer experimentell realisierbaren Größenordnung, wurden Werte für α in der Abhängigkeit

$$\alpha = f\ (Q,\ T_{rot},\ J,\ T_{trans})$$

bestimmt. $Q = N(v=2)/N(v=1)$ ist das Verhältnis der Besetzungsdichten. Für die Übergangswahrscheinlichkeiten wurden berechnete Werte übernommen (21).

Die Abhängigkeit $\alpha = f(Q,J)$ für konstantes $T = T_{rot} = T_{trans}$ ist in Abb.2 aufgetragen. Die Abbildung zeigt folgende Zusammenhänge auf:

1) P-Zweig Übergänge haben gegenüber R-Zweig Übergängen mit gleichem J stets eine höhere Verstärkung. Die Linienstärke S(J), die als Faktor in der Übergangswahrscheinlichkeit enthalten ist, begünstigt zwar nach Gl. (3-2) die R-Zweig Emission, dieser Effekt wird jedoch durch den Einfluß der g-Faktoren in Gl. (3-1, 3-2) zugunsten der P-Zweig Linien überkompensiert. Daneben erhöht auch die kleinere Wellenzahl der P-Zweig Übergänge nach Gl. (3-13) den Verstärkungskoeffizienten.
   Daher emittiert ein chemischer Laseroszillator R-Linien nur dann, wenn die Güte des Resonators für die Wellenzahlen dieser Übergänge selektiv einstellbar ist, z. B. indem ein Spiegel durch ein Gitter ersetzt wird.

2) α ist für einige P-Zweig Übergänge auch dann positiv, wenn $Q \leq 1$ ist. Auf diesen Effekt der Partialinversion wurde erstmals von Polanyi hingewiesen (1).

3) Das Maximum der Verstärkung für den P-Zweig liegt für $Q \geq 1.5$ bei P(3). Für Partialinversion verschiebt es sich mit abnehmendem Quotienten Q deutlich zu höheren Werten von J.

Die Abhängigkeit $\alpha = f(T)$, $T = T_{rot} = T_{trans}$ für ein konstantes Q zeigt Abb.3. Mit steigender Temperatur sinkt die Verstärkung und das Maximum verschiebt sich zu höheren Werten der Rotationsquantenzahl J. Dabei bewirkt die Erhöhung der Translationstemperatur wegen der Proportionalität

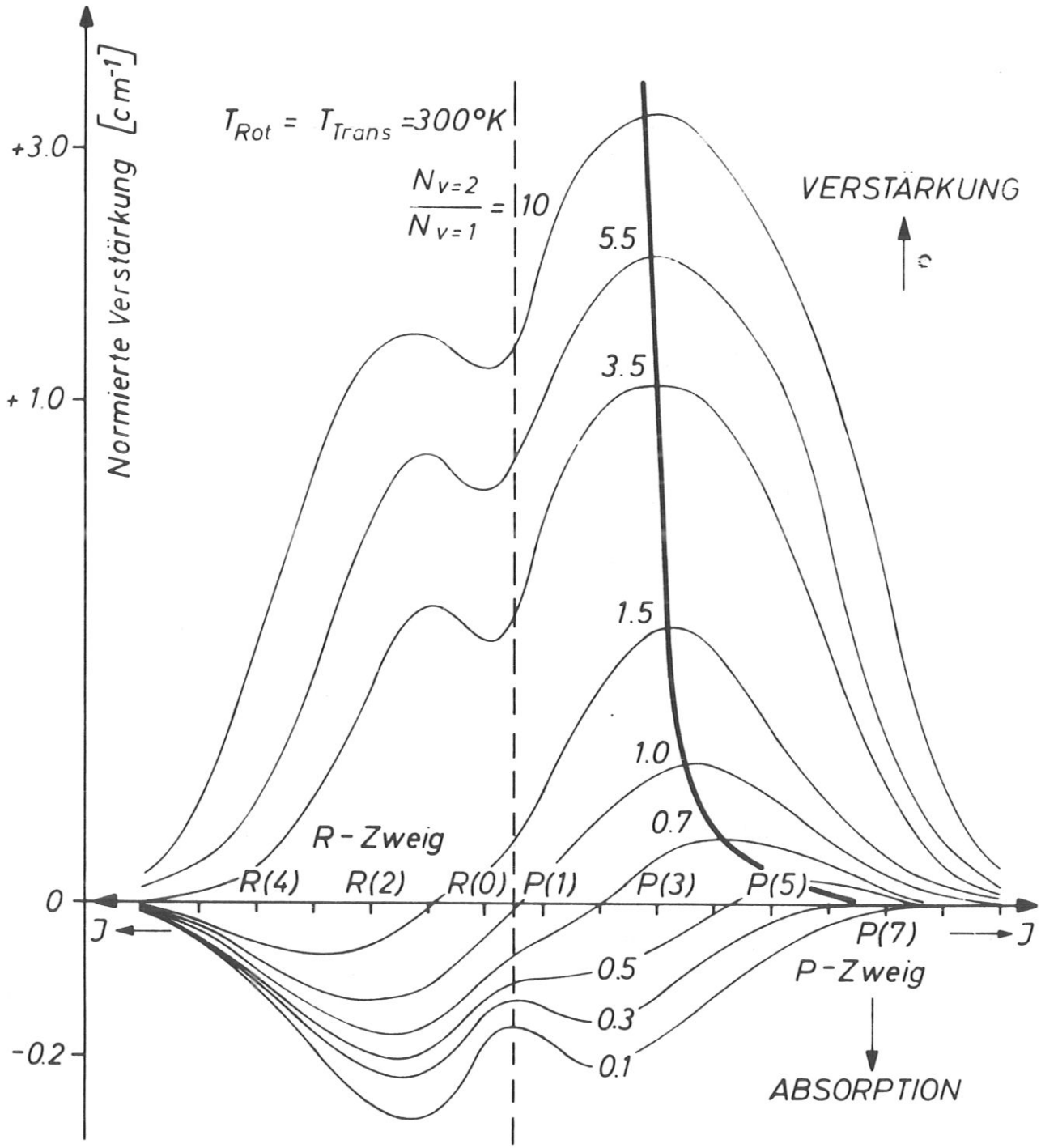


Abb.2 Der Verstärkungskoeffizient für P- und R-Zweig Übergänge der v=(2 → 1) Bande von HF in Abhängigkeit vom Besetzungsverhältnis bei konstanter Temperatur

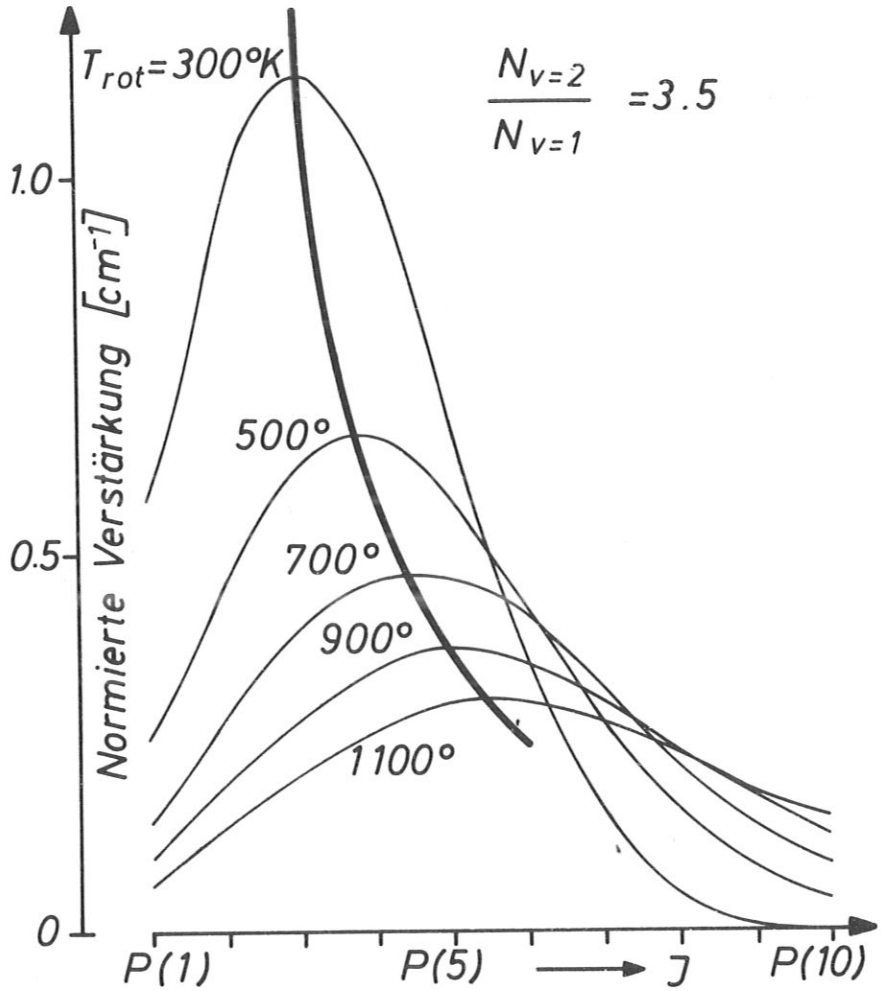


Abb.3 Der Verstärkungskoeffizient für P-Zweig Übergänge von HF als Funktion der Rotationsquantenzahl und der Rotationstemperatur bei konstantem Besetzungsverhältnis.

$\alpha \sim (T_{trans})^{-1/2}$ eine Verringerung der Verstärkung für alle Übergänge um den gleichen Faktor (T_{trans} ist in Gl. 3-8 für γ enthalten).

Die Abhängigkeit $\alpha = f(T)$ liegt der von Parker und

Pimentel entwickelten "equal gain"-(Gleichverstärkungs-) Methode zur Bestimmung von Werten für Q zugrunde (5). Durch Inertgaszusatz wird eine Rotationstranslationsequilibrierung gesichert und durch Heizen des Reaktionsgemisches eine Temperatur T_{eq} eingestellt, so daß aus dem gleichzeitigen Anschwingen der Linien P(J) und P(J+1) im Laseroszillator durch Gleichsetzen von

$$\alpha\,[J,\ T_{eq},\ Q] = \alpha\,[(J+1),\ T_{eq},\ Q]$$

Q errechnet werden kann (5). Unter den in Abb.3 dargestellten Bedingungen wird die Gleichverstärkung für P(3) und P(4) annähernd bei 500 K erreicht.

3.2 Chemische Prozesse im Laseroszillator

Für chemische Laser sind zwei gegenläufige physikalisch-chemische Prozesse von Bedeutung: die Aktivierung der Produktmoleküle durch die Reaktion und der Verlust von Schwingungsenergie in Stößen mit Atomen und Molekülen. Das folgende Schema veranschaulicht die zeitliche Aufeinanderfolge der ablaufenden Prozesse für einen gepulsten chemischen Laser.

Bildung einer Reaktionskomponente
z. B. durch Photolyse

↓

Reaktion

↓

Produktmoleküle mit Inversion zwischen
Zuständen, die initial durch die
Reaktion besetzt werden

↓

Verlust von Schwingungsenergie in Stößen

↓

teilrelaxierte Verteilung

↓

Anschwingen des Oszillators nach Erreichen
der Schwellinversion n_o

↓

Relaxation durch stimulierte
Emission und Stoßdesaktivierung

↓

Ende der stimulierten Emission, die
Inversion sinkt mit abfallender
Pumpleistung wieder auf
den Schwellwert ab

Die Desaktivierung durch spontane Emission ist vernachlässigbar, da alle Einzelvorgänge im μs-Bereich ablaufen, während die Strahlungslebensdauer für Schwingungsrotationszustände in der Größenordnung von 10^{-3} s liegt.

3.3 Die Bildung von schwingungsangeregtem Fluorwasserstoff in den exothermen Austauschreaktionen $F + HX \rightarrow HF^{+} + X$, $X = H, CH_3, Cl$

Für eine Reihe exothermer Austauschreaktionen des Typs

$$A + BC \rightarrow AB + C$$

wiesen Polanyi und Mitarbeiter durch Untersuchung der spontanen Infrarotlumineszenz schwingungsangeregte Produktmoleküle AB^+ im thermischen Nichtgleichgewicht nach. Ein Modell für diesen Typ von Elementarreaktion ist in Zit. 23 beschrieben.
Die Energieverteilung auf das Reaktionsprodukt läßt sich durch relative mikroskopische Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k(v,J)$ für die Bildung von AB in den durch v und J bezeichneten Quantenzuständen der Schwingung und Rotation beschreiben.
Die $k(v,J)$ sind durch die Normierungsbedingungen

$$\sum_J k(v,J) = k(v) \text{ und } \sum_v k(v) = k \qquad (3\text{-}16)$$

mit der Geschwindigkeitskonstante k für die Bildung des Reaktionsproduktes in allen Quantenzuständen verbunden.

In der vorliegenden Arbeit werden die Laseremissionen der Reaktionen 1 - 3 verglichen

$$F + H_2 \rightarrow HF^+ + H \quad (1)$$
$$F + CH_4 \rightarrow HF^+ + CH_3 \quad (2)$$
$$F + HCl \rightarrow HF^+ + Cl \quad (3)$$

Dieser Vergleich ist deshalb interessant, weil für alle drei Reaktionen die auf die Produkte zu verteilende Reaktionsenergie E_{tot} nahezu gleich ist. Eine unterschiedliche Schwingungsanregung des Reaktionsproduktes HF sollte sich in den Laserspektren zeigen. E_{tot} setzt sich aus folgenden Anteilen zusammen:

$$E_{tot} = -\Delta H_0^0 + E_a + 5/2\ RT \qquad (3\text{-}17)$$

$-\Delta H_o^o$ ist die Reaktionsenthalpie am absoluten Nullpunkt, E_a die experimentelle Aktivierungsenergie und T die Temperatur, bei der die Reaktion abläuft. 5/2 RT ist die relative Translationsenergie plus Rotationsenergie der Reaktanten im Schwingungszustand v = 0 (24).
E_{tot} beträgt ~ 35 kcal mol^{-1}. Die Anteile E_a und $-\Delta H^o$ zeigt folgende Aufstellung:

Reaktion	$-\Delta H_o^o$[kcal mol^{-1}]	E_a[kcal mol^{-1}]	Zit.
1	31.5	1.600	25a
2	31.8	1.2	5
3	31.0	2.31	26

Die Geschwindigkeitskonstanten für diese Reaktionen liegen in der Größenordnung von $10^{13} cm^3 mol^{-1} s^{-1}$. Die k-Werte nehmen in der Reihenfolge der Reaktionen 2, 1, 3 ab. Die Messung der k-Werte und der Vergleich mit anderen Werten wird im Kap. 6 dieser Arbeit beschrieben.

Relative, mikroskopische Geschwindigkeitskonstanten k (v,J,T) für die Verteilung der Schwingungs-, Rotations- und Translationsenergie in HF sind für die Reaktion 1 in einer neueren Arbeit gemessen worden. Für die zwei anderen Reaktionen wurden bisher relative Geschwindigkeitskonstanten k(v) für die Produktbildung in einzelnen Schwingungszuständen ermittelt. Einen Vergleich der bisher erhaltenen k(v) Werte gestattet Tab. 2. (Die Werte sind teilweise von denen früherer Publikationen leicht verschieden. Aufgeführt sind jeweils die neuesten Daten der Autoren.)

	Reaktion und Meßmethode	k(v=0)+)	k(v=1)	k(v=2)	k(v=3)	Beobachtete Verteilung
	"equal gain"(5)		0.18++)	1.00		Rot.Gleichgewicht T_{rot} = 498 K
(1)	IR Lumineszenz "Arrested Relaxation"(25a,b)	0	0.31	1.00	0.48	Initialverteilung, Rot. Ungleichgewicht
	IR Lumineszenz "Measured Relaxation"(26)	0.0	0.30±0.02	1.00	0.5±0.10	Teilrelaxierte Schwingungsverteilung T_{rot} ~ 350 K
	"equal gain"(5)		0.18	1.00		Rot.Gleichgewicht T_{rot} = 498 K
(2)	"Measured Relaxation(26)	0.0	0.33±0.02	1.00	0.23±0.10	Teilrelaxierte Schwingungsverteilung T_{rot} = ~ 350 K
	"(27)		0.38	1.00	0.26	" "
(3)	"Measured Relaxation"(26)	0.1±0.05	0.50±0.05	1.00	0.17±0.03	Teilrelaxierte Schwingungsverteilung T_{rot} = ~ 350 K

Eine Erläuterung der "equal gain"-Methode findet sich auf den Seiten 12 f und 46 der vorliegenden Arbeit. Die Technik der "Measured" und "Arrested Relaxation" geht auf Polanyi und Mitarbeiter zurück (28, 29).

+) Die k(v=0) sind geschätzt, da Moleküle im Zustand v=0 keine Schwingungsemission zeigen.
++) Wegen der nicht berücksichtigten Absorption einiger HF-Linien in der atmosphärischen Luft des Laserresonators hat sich dieser Wert für k(v=1) inzwischen als korrekturbedürftig erwiesen (30).

Tabelle 1

3.4 Desaktivierung durch Energieübertragung in molekularen Stößen

Eine allgemeine Übersicht über molekulare Energieübertragung in Stößen findet sich bei Flygare (31) und Stevens (32). Bei Fluorwasserstoff wird eine hohe Wahrscheinlichkeit für die Übertragung von Schwingungs- in Translationsenergie beobachtet (33, 34). Schwingungsdesaktivierung ist daneben auch durch Schwingungs-Schwingungsaustausch (V → V) möglich. Rotationsenergie kann durch R → R und R → T Prozesse übertragen werden. Genaue Werte für die äußerst schnelle Rotationsrelaxation von HF sind bislang noch nicht bekannt (vgl. Abschnitt 5.4). Die Schwingungsrelaxation wurde für zwei der im HF-Laser dominierenden Relaxationsprozesse bei 350 K von Airey und Fried gemessen (33, 35). Für die V → T Übertragung

$$HF(v=1) + HF \rightarrow HF(v=0) + HF \qquad (3\text{-}18)$$

erhielten sie $p\tau = 0.014$ μs atm, während für den fast resonanten V → V Austausch ($\Delta E = 200\ cm^{-1}$)

$$HF(v=1) + H_2(v=0) \rightarrow HF(v=0) + H_2(v=1) - \Delta E \qquad (3\text{-}19)$$

ein Wert von $p\tau = 2.8$ μs atm erhalten wurde. Das Produkt $p\tau$ gibt die Relaxationszeit eines angeregten Moleküls in 1 atm des Stoßpartners an. Daraus errechnet sich die Wahrscheinlichkeit P_{1-0} für die Desaktivierung pro gaskinetischem Stoß

$$P_{1-0} = \frac{1}{Z\tau} \qquad (3\text{-}20)$$

Z ist die Zahl der Stöße $[s^{-1}]$, die ein angeregtes Molekül erfährt (32).

Für HF mit HF bzw. H_2 als Stoßpartner ist (36)

$$Z_{HF} = 2^{1/2}\, d_{HF}^2\, N_{HF} \left(\frac{8\,\pi RT}{M_{HF}}\right)^{1/2} \qquad (3\text{-}21)$$

bzw.

$$Z_{H_2} = \left(\frac{d_{HF} + d_{H_2}}{2}\right)^2 N_{H_2} \left(\frac{8\,\pi RT}{\mu}\right)^{1/2} \qquad (3\text{-}22)$$

N bedeutet die Teilchenzahldichte [cm^{-3}], d der Molekül-durchmesser [Å], M die molare Masse bzw. μ die reduzierte Masse [g mol^{-1}].
Mit den Werten d_{HF} = 2.5 Å (34), d_{H_2} = 2.9 Å (36) und $R = 8.3 \cdot 10^7$ [erg $mol^{-1}K$] erhält man für die Prozesse (3-18, 3-19)

$$P_{1-0}(V \rightarrow T) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ bzw. } P_{1-0}(V \rightarrow V) = 3 \cdot 10^{-5}$$

4. Experimentelle Anordnung zur Untersuchung blitzphotolytisch initiierter chemischer Fluorwasserstoff-Laser

Eine Übersicht über die experimentelle Anordnung zur Untersuchung chemischer Laser zeigt Abb. 4. Durch Blitzphotolyse werden Fluoratome aus anorganischen Fluoriden freigesetzt. Diese reagieren im Laserrohr mit Wasserstoffverbindungen, wie Wasserstoff, Methan und Chlorwasserstoff unter Bildung von besetzungsinvertiertem Fluorwasserstoff, der in einem optischen Resonator stimuliert emittiert. Der Resonator wird aus zwei sphärischen Goldspiegeln (98 % Reflektivität, 10 m Krümmungsradius) in 1 m Abstand gebildet. Ein Teil der Laseremission wird durch ein Loch von 2 mm Ø in einem der Spiegel ausgekoppelt. Das Gesamtsignal wird vor dem Eintritt in den 0.3 m Monochromator (McPherson, Modell 218) von einem InSb Detektor (Valvo, Typ ORP 10) mit einem Zweistrahl-Oszillographen (Tektronix, Modell 556) aufgezeichnet. Ein zweiter Detektor des gleichen Typs registriert das spektral zerlegte Signal. Beide Spuren des Oszillographen werden zu Beginn des Photolyseblitzes von einer Photodiode getriggert.
Das Oszillogramm liefert die Meßdaten:

a) Zeitlicher Verlauf des Gesamtsignals

b) Zeitlicher Verlauf der Emission einzelner Schwingungsrotationslinien

c) Bei Benutzung eines Integrationseinschubes (Tektronix, Typ O) ist die Höhe des Signals gemessen in [mV] ein relatives Maß für die Pulsenergie und daher proportional der Zahl der pro Volumeneinheit des aktiven Mediums stimuliert emittierten Quanten Q.

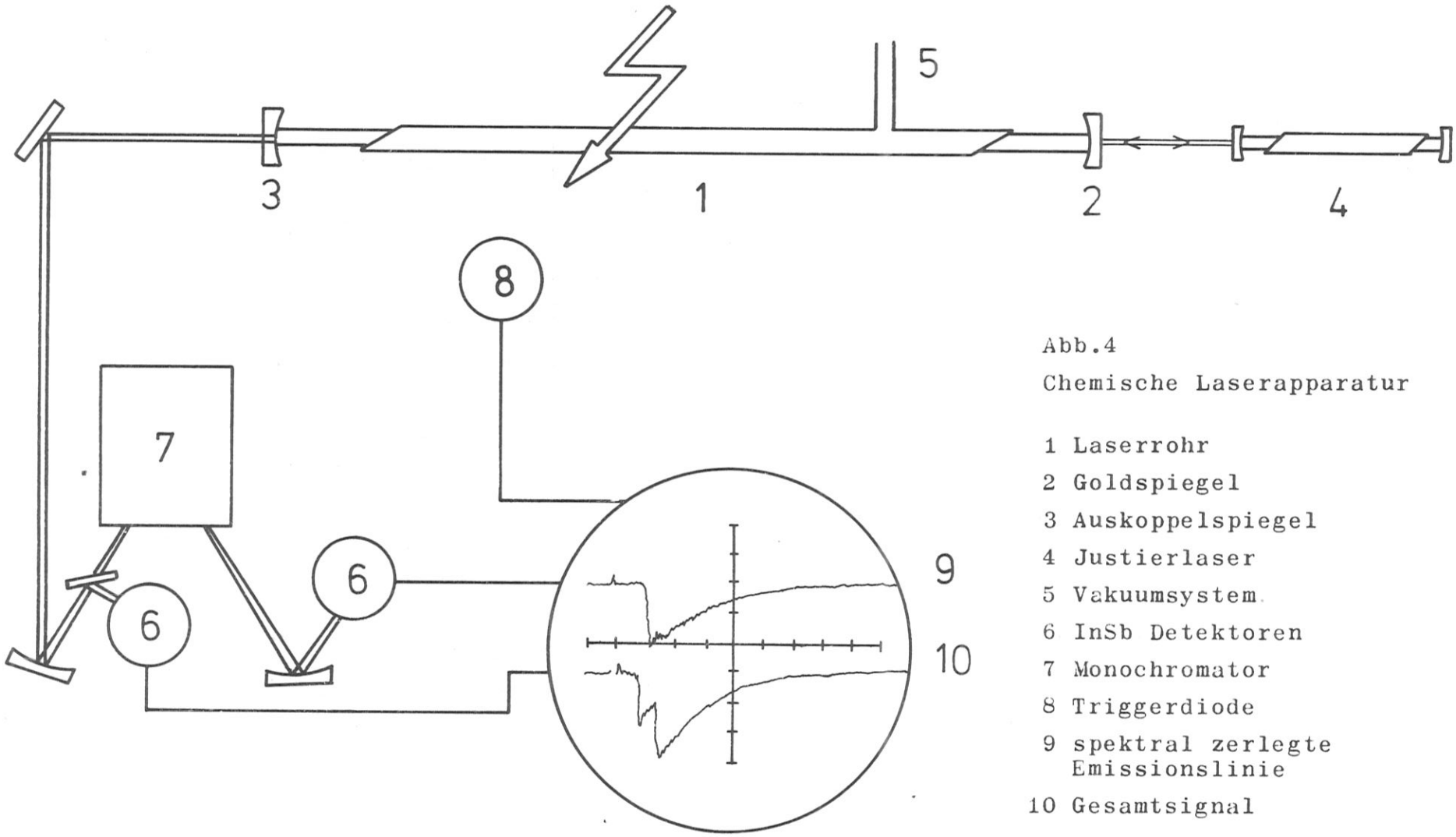


Abb.4

Chemische Laserapparatur

1 Laserrohr
2 Goldspiegel
3 Auskoppelspiegel
4 Justierlaser
5 Vakuumsystem
6 InSb Detektoren
7 Monochromator
8 Triggerdiode
9 spektral zerlegte Emissionslinie
10 Gesamtsignal

Q hängt mit der insgesamt durch die Reaktion erzeugte Inversion in einfacher Weise zusammen. Am Ende der Laseremission ist n durch den Übergang von Q Photonen vom oberen zum unteren Niveau abgebaut. Unter der Vernachlässigung der Schwellinversion und bei homogener Verstärkung (s. dazu S. 49) ist beim Erlöschen der stimulierten Emission

$$[N(v',J') - Q] - [\frac{g(J')}{g(J)}(N(v,J) + Q)] = 0 \qquad (4\text{-}1)$$

daraus folgt

$$Q = \frac{n}{1+g(J')/g(J)} \qquad (4\text{-}2)$$

Für nicht zu kleine Werte von J kann in 1. Näherung gesetzt werden

$$Q = \frac{n}{2} \qquad (4\text{-}3)$$

Abb.5 zeigt ein Beispiel für die Signalintegration.

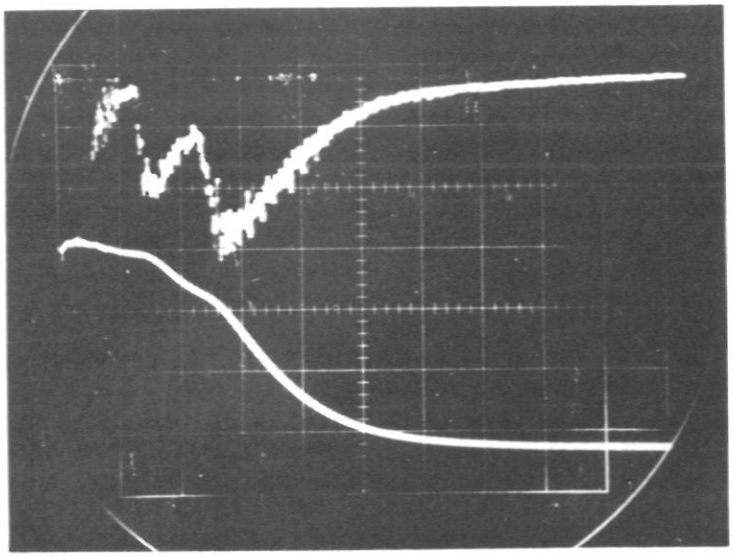


Abb.5 Beispiel für die Integration über die Intensität eines Laserpulses (untere Spur)

4.1 Die Blitzlampe

Die in dieser Arbeit beschriebene experimentelle Anordnung unterscheidet sich in der Art der verwendeten Blitzlampe von anderen Apparaturen zur photolytischen Initiierung chemischer Laser.
Blitzlampen sind stark gedämpfte Kondensatorenentladungen in xenongefüllten Quarz-Röhren oder über offene Funkenstrecken in Inertgas. Für die Entladungs- und somit für die Blitzdauer gilt in 1. Näherung

$$\tau = 2\pi(L\ C)^{1/2} \qquad (4\text{-}4)$$

Gewöhnlich wird bei Blitzphotolyseanordnungen mit Energien bis zu mehreren kJ und Nennspannungen der Kondensatoren bis etwa 20 kV gearbeitet. Dabei sind Kapazitäten von einigen μF erforderlich. Die Induktivität des Entladungskreises liegt minimal in der Größenordnung von nH. Daher kann man unter diesen Bedingungen 1 μs praktisch als untere Grenze für die Blitzdauer ansehen. Mit Xenonblitzlampen erreicht man diesen Wert nicht. Ihre Blitzdauer liegt häufig bei einigen 10 μs. Nahe an diese Grenze heran kommt man mit einer in Zit. 12 beschriebenen Anordnung.
Bei dieser werden mehrere Kondensatoren parallel geladen und in einer dem Marx-Generator analogen Schaltung synchron über separate Funkenstrecken in einer Stickstoffatmosphäre von 300 - 400 Torr entladen.
Die entsprechende Schaltung ist in Abb.6 skizziert.
Der Vorteil ist dabei die Aufteilung der Gesamtenergie auf mehrere Entladungskreise.

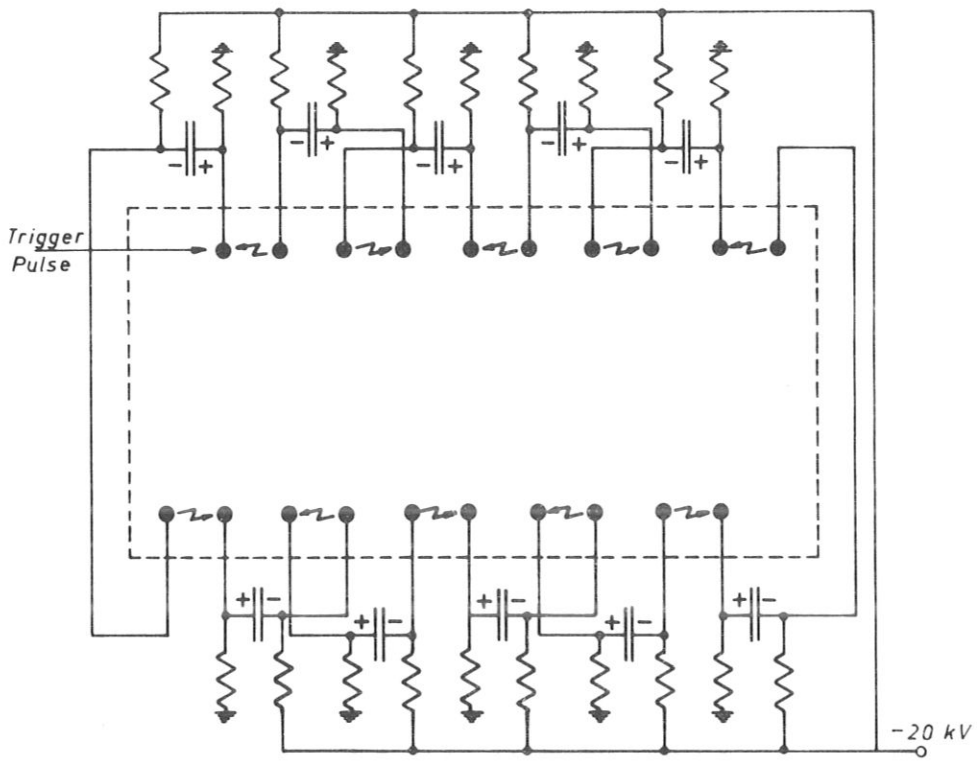


Abb.6 Schaltung einer Photolyseanordnung aus separaten, synchron entladenen Funkenstrecken

Die Gesamtinduktivität L ist bei dieser Schaltung durch $n\,L_o$ gegeben, wobei L_o die Induktivität eines Kondensators mit der zugehörigen Funkenstrecke ist. C die Gesamtkapazität bestimmt sich wegen der Serienschaltung zu $C = C_o/n$. C_o ist die Kapazität eines Kondensators. Mit diesen Werten für C und L erhält man aus Gl. (4-4)

$$\tau = 2\pi (L_o\ C_o)^{1/2}$$

Die Blitzdauer ist damit lediglich von der Induktivität und Kapazität einer Einzelentladung abhängig.

Eine solche Lampe wurde für die Messungen der vorliegenden

Arbeit benutzt, um die zeitliche Trennung von Anregung der Reaktion und beobachteter Emission zu erreichen. Daß diese hohe Zeitauflösung notwendig ist, läßt sich leicht zeigen. Wegen der geringen bei der Photolyse gebildeten Menge von F-Atomen kann die Reaktion wegen des stets vorhandenen großen Überschusses an Reaktionspartnern als Reaktion 1. Ordnung behandelt werden. Für einen H_2-Druck von 1 Torr ergibt sich z. B. eine Halbwertsdauer für die Reaktion

$$\tau = \frac{\ln 2}{k[H_2]} \sim 2\ \mu s$$

Neben der kurzen Blitzdauer erfüllt eine solche Blitzlampe die Forderung nach einer ausreichenden Lichtausbeute unterhalb 2000 Å, da die in Betracht kommenden Fluorquellen (s. Anhang S. 63) erst im Vakuum-UV ihre maximale Extinktion haben.
Nach den bisherigen Erfahrungen ist auch die Reproduzierbarkeit des Lichtpulses sowie die Zuverlässigkeit und hohe Lebensdauer ($> 10^4$ Entladungen) gewährleistet.
Daher war eine Photolyselampe dieser Art eine konsequente Lösung für das beabsichtigte Experiment.

Die Konstruktion des ursprünglichen Aufbaus (12, 37) wurde beibehalten+). Abb.7 zeigt die Funkenkammer mit dem axial angeordneten Laserrohr. Über die jeweils vier Funkenstrekken auf beiden Seiten der Kammer werden acht Kondensatoren von je 1 μF Kapazität (Hivotronic, England) entladen. Durch Vergleich mit Zit. 12 ergibt sich durch den geringeren Wert von $(L\ C)^{1/2}$ eine 1/e-Dauer des Blitzes, also der Zeit, in der die Intensität auf 1/e des Maximalwertes abgefallen ist, von 1.4 μs. Die Anstiegszeit (10 % - 90 % der Maximal-

---

+) Die Elektroden wurden anstatt aus Wolfram aus Wolfram-Kupfer gefertigt, da sich dieses Material leicht mit Kupfer und Messing verlöten läßt.

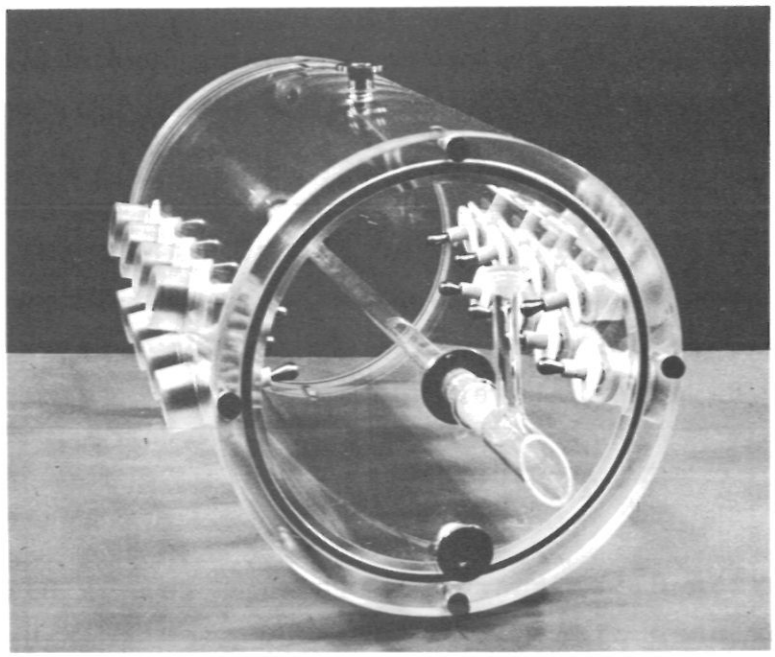


Abb.7 Funkenkammer mit Laserrohr

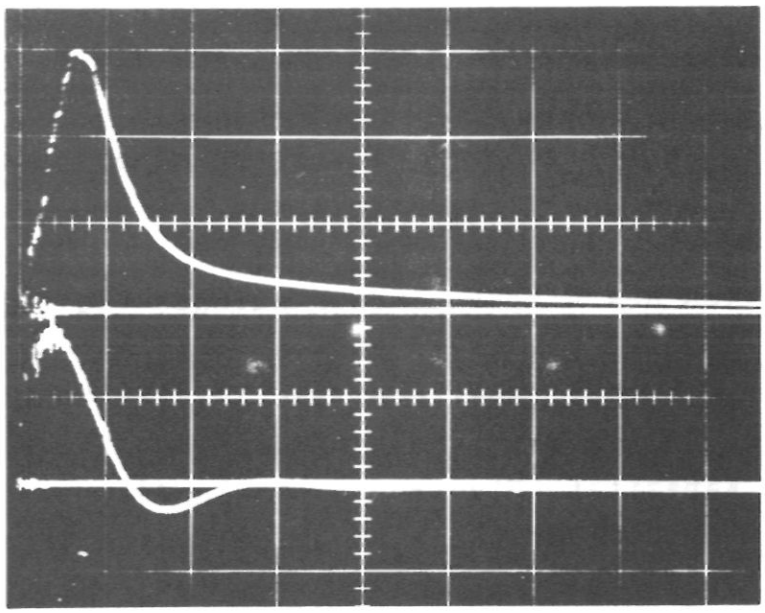


Abb.8 Zeitlicher Verlauf von Lichtemission (obere Spur) und Entladestrom (untere Spur), Zeitskala 1 µs/Teilung

intensität) beträgt 0.5 µs. Die obere Oszillographenspur in Abb.8 zeigt das von einer Photodiode ("Lite Mike", Edgerton, G.u.G.) registrierte Blitzsignal.
Die untere Spur zeigt den zeitlichen Verlauf des Stroms. Dazu wurde die durch den Entladestrom in einer Spule (Rogowsky-Gürtel) induzierte Spannung mit einem R-C-Glied integriert. Die maximale Entladungsenergie beträgt bei einer Nennspannung der Kondensatoren von 20 kV 1.6 kJ.

Das Laserrohr besteht aus 1 mm starkem Suprasil (Heraeus-Schott-Quarzschmelze) mit einer UV-Durchlässigkeit bis etwa 1650 Å. Das Rohr wird von 2 mm starken Saphirfenstern (Hrand-Djevahirdjian, Monthey, Schweiz) abgeschlossen, die im Brewsterwinkel von 60° (n = 1,73 bei 2,2 µu) aufgeklebt sind (UHU Plus). Die lichte Weite des Laserrohres beträgt 12 mm, die beleuchtete Länge etwa 280 mm.

4.2 Aktinometrie

Ein einfaches Verfahren, die Lichtausbeute einer Blitzlampe zu messen, besteht in der Bestimmung der Zersetzungsprodukte bei der Photolyse von chemischen Aktinometern (Substanzen, bei denen die Quantenausbeute Ø für die Bildung der Photolyseprodukte bekannt ist).
In Zit. 12 wurde die Lichtausbeute der Blitzlampe unterhalb 1650 und 1400 Å bis zur Grenze der Durchlässigkeit von LiF-Fenstern (~ 1100 Å) mit CO_2 und CH_4 als chemischen Aktinometer gemessen.
Da für diese Arbeit die Lichtausbeute oberhalb der Grenze der Suprasildurchlässigkeit (~ 1650 Å) wichtig ist, wurden aktinometrische Messungen mit N_2O und HBr als chemische Aktinometer unternommen. Dabei ergibt sich ein Absorptionsbereich von 1650 Å - 2350 Å für HBr und

1650 Å - 2100 Å für N_2O (13). Für die HBr-Aktinometrie wurde eine Quantenausbeute für die Bildung von Wasserstoff $\emptyset\ H_2 = 1$ zugrunde gelegt (38).
HBr wurde dargestellt durch Erhitzen von P_2O_5, KBr und H_3PO_4 (85 %). Wasserdampf wurde bei -79°C ausgefroren. Nach ein- oder mehrmaliger Belichtung von 100 Torr HBr - bei diesem Druck wurden mehr als 90 % aller emittierten Quanten im Reaktionsrohr absorbiert - wurde mit flüssigem N_2 kondensiert und der Druck des erzeugten Wasserstoffs mit einem Thermotron (Leybold-Heraeus, Meßgenauigkeit ~ 20 %) gemessen.
Der N_2O Aktinometrie lag die Voraussetzung $\emptyset\ N_2 = 1.4$ für die Bildung von Stickstoff und $\emptyset\ O_2 = 0.5$ für die Bildung von Sauerstoff zugrunde (38).
600 Torr N_2O (Schuchardt) wurden ein- oder mehrfach belichtet, nach der Zersetzung bei -196°C ausgefroren und der Druck von O_2 und N_2 gemessen. Das Ergebnis beider Messungen war im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich.
Im Reaktionsrohr wurden bei einer Entladeenergie von 1.5 kJ (dieser Wert liegt den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen zugrunde) für N_2O $0.8 \cdot 10^{16}$ und für HBr $1 \cdot 10^{16}$ Quanten/cm^3Blitz gemessen.
Als Fluorquelle wurde für die in dieser Arbeit beschriebenen Messungen Wolframhexafluorid benutzt. Der Absorptionsbereich von WF_6 deckt sich mit dem von N_2O. Daher läßt sich aus der UV-Absorption von WF_6 (s. Anhang S.63) und der Lichtausbeute der Blitzlampe die Größenordnung der photolytisch erzeugten F-Atomkonzentration abschätzen. Abb.9 zeigt den Zusammenhang zwischen der Menge der F-Atome und der WF_6-Konzentration. Diese Werte erhält man unter der Annahme einer Quantenausbeute für die Bildung von F-Atomen, $\emptyset\ F = 1$, einem mittleren Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon(WF_6) = 3 \cdot 10^3\ l\ mol^{-1} cm^{-1}$ und einer Lichtausbeute der Blitzlampe von 10^{16} Quanten/cm^3Blitz im Absorptionsbereich von WF_6.

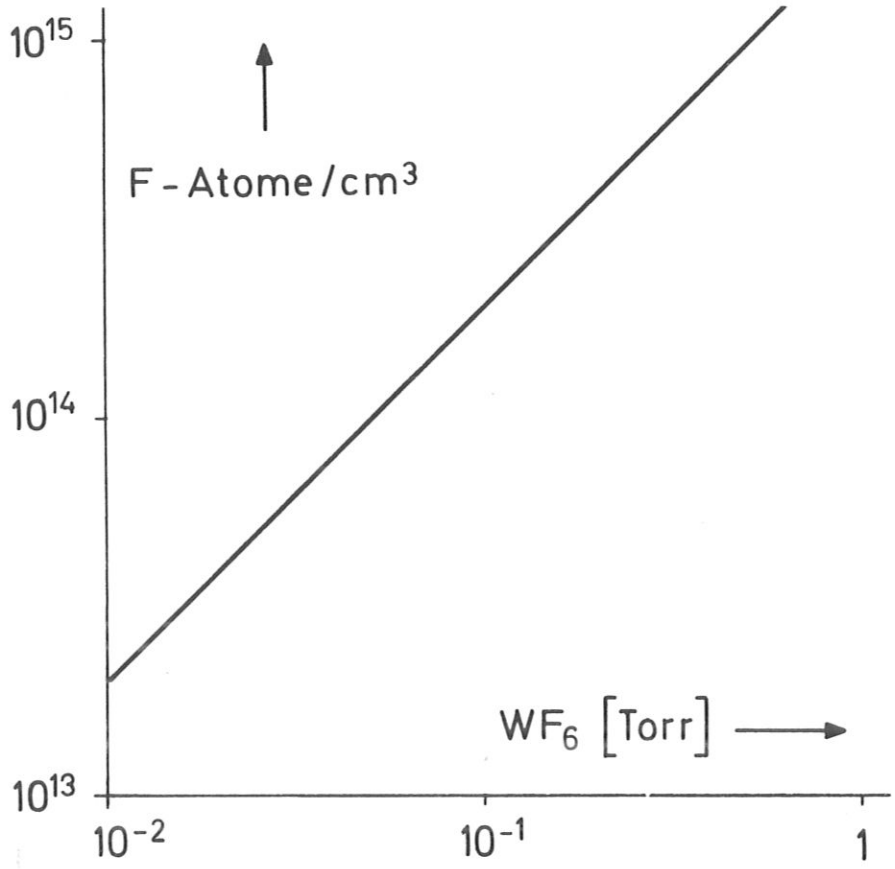
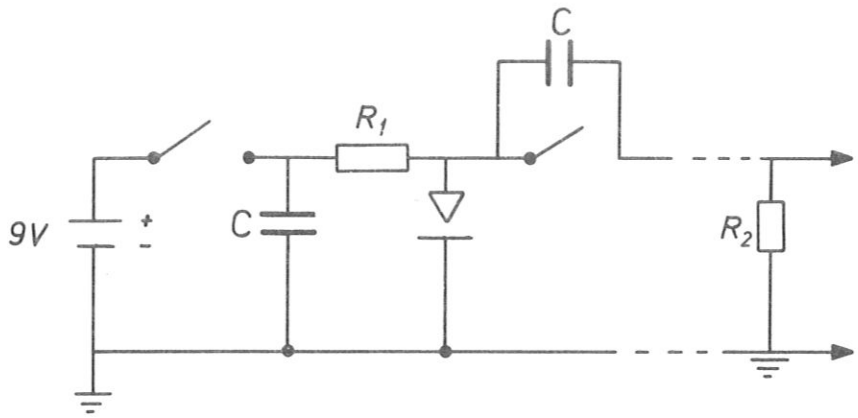


Abb.9 Photolytische Erzeugung von F-Atomen aus WF_6

4.3 Detektoren

Für die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Messungen waren Detektoren mit hoher Zeitauflösung und einem hinreichend großen linearen Meßbereich notwendig. An die Empfindlichkeit brauchte wegen der Messung der räumlich konzentrierten stimulierten Emission keine allzu hohe Anforderung gestellt werden. Im Wellenlängenbereich der HF- (auch DF-) Emission werden InSb Detektoren bei Raumtemperatur diesen Anforderungen gerecht. Bei der in Abb.10 skizzierten Schaltung der ORP 10 Detektoren beträgt die Zeitauflösung <100 ns. Durch Abschwächung von Signalen konnte eine lineare Anzeige für Intensitäten bis zu 200 mV gezeigt werden. Der Kondensator C_2 wird nur zur Signalintegration mit Hilfe des Operationsverstärkers benötigt.



C = 2 µF
R_1 = 500 Ω
R_2 = 50 Ω

Abb.10 Schaltung der ORP 10 Detektoren

4.4 Justierung des optischen Aufbaus

Die Justierung des Strahlenganges geschah in einfacher Weise mit einem He-Ne-Laser (Siemens LG 64). Durch Entfernen des in Abb.4 rechts angedeuteten Spiegels läßt sich der Lochspiegel justieren. Der durch das Loch tretende Strahl ermöglicht die Justierung von Monochromator und Detektoren. Die Skala des Gittervortriebs wurde bei einem benutzten Gitter von 300 Strich/mm und einem "Blaze" von 3 µ in der 1. Ordnung gegen die 3., 4. und 5. Ordnung der He-Ne-Wellenlänge (6328.2 Å) geeicht. Dabei wurde jeweils für 30 µ breite Spalte das Maximum des Apparateprofils bestimmt, indem die Intensität des He-Ne-Lasers hinter dem Austrittsspalt mit einer Photodiode gemessen wurde. Schließlich wurde der anfangs entfernte Spiegel mit Hilfe seiner Rückseitenreflexion justiert.
Wegen der relativ geringen Intensität der spektral zerlegten Emissionssignale wurde unter den in Abschnitt 5 beschriebenen experimentellen Bedingungen mit Monochromatorspaltbreiten von 100 µ gearbeitet.

4.5 Vakuumsystem

Für die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente wurde Wolframhexafluorid als photolytische Fluorquelle benutzt. Im Gegensatz zu anderen untersuchten Fluoriden ist WF_6 relativ stabil. Es ließ sich bei Drucken im Bereich von 1 Torr ohne Schwierigkeit in einer Apparatur aus Duranglas handhaben, die mit Apiezon N gefetteten Schiffschen Hähnen versehen war (Einzelheiten über die Handhabung und Reinigung finden sich auf S. 67). Das Pumpsystem bestand aus einer Rotationspumpe (Füllung Protelen) und einer Diffusionspumpe (Füllung Diffelen leicht). WF_6 und sonstige kondensierbare Gase wurden in einer Kühlfalle bei $-196^{o}C$ aufgefangen. Das Endvakuum betrug etwa 10^{-5} Torr.
Zur Druckmessung wurde ein mechanisches Differenzdruckmanometer (Wallace u. Tiernan, Typ FA 141) mit einem Meßbereich von 20 Torr und einer Ablesegenauigkeit von 0.1 Torr benutzt.
Nach längerem Belüften setzten reproduzierbare Messungen etwa 24-stündiges Pumpen an der Glasapparatur voraus.

5. Vergleich der Laserspektren für die Pumpreaktionen $F + HX \rightarrow HF^+ + X$, $X = H, CH_3, Cl$ des Fluorwasserstoff-Lasers

5.1 Experimentelle Bedingungen

Die Laserspektren der Reaktionen

$$F + H_2 \rightarrow HF^+ + H \quad (1)$$
$$F + CH_4 \rightarrow HF^+ + CH_3 \quad (2)$$
$$F + HCl \rightarrow HF^+ + Cl \quad (3)$$

wurden unter konstanten experimentellen Bedingungen gemessen und verglichen. Als Fluorgenerator wurde Wolframhexafluorid benutzt.
Die Lasersysteme WF_6-H_2, WF_6-CH_4 sind in Zit. 15, das System WF_6-HCl wird erstmals an dieser Stelle beschrieben.

Für die experimentellen Bedingungen war bei diesem Vergleich ausschlaggebend, die Desaktivierung so gering wie möglich zu halten.
Die Wirksamkeit solcher Prozesse im HF-Laser zeigen zwei experimentelle Befunde.

1) Bei der Initiierung des chemischen HF-Lasers mit einer langsamen Blitzlampe wurde ein plötzliches Löschen der HF-Emission nach etwa 10 µs beobachtet, obwohl die Blitzlampe gerade ihr Maximum erreicht hatte und die Reaktionsmischung noch nicht verbraucht war (10).
   Der Grund für diese Beobachtung ist in der äußerst schnellen Stoßdesaktivierung von HF zu suchen, insbesondere in HF-HF-Stößen (vgl. S. 20).

2) Initial wird durch die Reaktionen 1 - 3 eine Inversion in der v=(2 → 1) Bande erzeugt. Die stimulierte Emission in dieser Bande führt zu einer Überbesetzung des Schwingungszustandes v=1. Als Folge sollte stimulierte Emission in der v=(1 → 0) Bande auftreten. Diese Kaskaden wurden bei den im Anhang zusammengefaßten spektroskopischen Untersuchungen an mehreren HF-Lasersystemen im Druckbereich der Reaktanten von einigen Torr nicht gefunden, mit Ausnahme bei der Verwendung von Antimonpentafluorid als Fluorquelle. Das Fehlen der v=(1 → 0) Übergänge in chemischen HF-Lasern wurde auch bei anderen experimentellen Bedingungen beobachtet (10, 40). In einer neueren Arbeit konnte an einem H_2-F_2-Laser gezeigt werden, daß die v=(1 → 0) Übergänge verschwinden, wenn bei höheren Konzentrationen der Reaktanten durch die dann auftretende Dunkelreaktion meßbare Mengen von HF im Grundzustand vor der Einleitung der Reaktion durch die Photolyse entstehen (41). Die dann vorgegebene Konzentration N(v=0) verhindert den Aufbau einer Inversion in der v=(1 → 0) Bande.
Mit dieser Erklärung ist auch die Beobachtung von starken v=(1 → 0) Übergängen mit Antimonpentafluorid als F-Atomgenerator nicht im Widerspruch. Es kann angenommen werden, daß HF durch Komplexbildung mit SbF_5 beseitigt wird.

Daher wurde in der vorliegenden Arbeit versucht, erstens die HF-HF-Stöße durch Arbeiten bei sehr niedrigen HF-Konzentrationen zu vermeiden und zweitens Dunkelreaktionen der Reaktionsmischung unter HF-Bildung auszuschließen. Mit WF_6 als Fluorquelle konnte noch bei Totaldrucken von 0.2 Torr und Mischungsverhältnissen von 1 : 1 stimulierte Emission für die Reaktionen 1 und 2 beobachtet werden.

Der Vergleich der Spektren der Reaktionen 1 - 3 wurde bei Gesamtdrucken von 0.5 Torr mit jeweils 0.25 Torr WF_6 durchgeführt. Dabei wurden noch gut nachweisbare spektral zerlegte Emissionssignale erhalten.
Wie aus Abb.9 S. 31 ersichtlich, ist die Menge der aus 0.25 Torr WF_6 photolytisch erzeugten F-Atome in der Größenordnung von 10^{-2} Torr. Damit ist eine obere Grenze der HF-Konzentration festgelegt. Mit diesem Wert erhält man aus Gl. (3-21) eine mittlere Stoßzahl eines HF-Moleküls mit HF als Stoßpartner von $Z_{HF} = 0.1\ \mu s^{-1}$ (T = 300 K). Die Schwingungsrelaxation durch HF-HF-Stöße ist damit für die Dauer der Laseremission von etwa 10 μs unwahrscheinlich.
Für die Zahl der Stöße eines HF-Moleküls mit dem Reaktionspartner H_2 erhält man bei einem H_2-Druck von 0.25 Torr $Z_{H_2} \sim 5\ \mu s^{-1}$. Verglichen mit der Übertragungswahrscheinlichkeit von $P_{1-0} = 3 \cdot 10^{-5}$ für die (V → V) Übertragung (3-19) sollte ebenfalls keine Desaktivierung eintreten.
Schließlich wurde der Einfluß der Reaktionspartner H_2, CH_4 und HCl experimentell untersucht, indem die integrierte Pulsenergie des Gesamtsignals bei 0.25 Torr WF_6 und bis zu 40-fachem Überschuß von H_2 und 15-fachem Überschuß von CH_4 und HCl gemessen wurde. Dabei wurde keine Abnahme der Signalenergie festgestellt. Die Schwingungsdesaktivierung durch die Reaktionspartner kann also bei den gegebenen Bedingungen vernachlässigt werden.
Mischungen von WF_6 mit H_2, CH_4 und HCl reagieren im Druckbereich von einigen Torr bei Raumtemperatur nicht in einer Dunkelreaktion unter HF-Bildung. Dies folgt aus der Reproduzierbarkeit der Emissionssignale, selbst 24 Stunden nach Bereitung der Mischung.

Unter den beschriebenen experimentellen Bedingungen wurden starke Emissionen der v=(1 → 0) Bande bei langsam abklingenden Signalen bis zu einer Dauer von 10 μs beobachtet.

Dieses Ergebnis bestätigt die Überlegungen über die Desaktivierungsprozesse im HF-Laser.

Für die im nächsten Abschnitt beschriebenen Messungen wurde H_2 und CH_4 (1 l Glaskolben, Linde) benutzt. HCl wurde durch Mischen von konzentrierter H_2SO_4 und KCl im Vakuum dargestellt und durch mehrfaches Umkondensieren (fl. N_2 -196°C, fl. N_2/Toluol -95°C) gereinigt.

5.2 Laserspektren

Die in den Reaktionen 1, 2 und 3 beobachteten Emissionslinien mit Angabe der integrierten Intensität sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Den zeitlichen Emissionsverlauf der beobachteten Linien zeigen die in Abb.11 wiedergegebenen Oszillogramme am Beispiel der Reaktion 1. Für alle drei Reaktionen beginnt die Emission mit Linien der v=(2 → 1) Bande. Die Emission in der Fundamentalbande v=(1 → 0), ebenso wie die v=(3 → 2) Übergänge der Reaktion 1, setzen nach Beginn der (2 → 1) Emission ein. Sie sind für den zweiten Peak im Gesamtsignal verantwortlich und sind nach dem zeitlichen Einsatz als Kaskaden zu deuten. In der Abb. 11 wird dies für die Linien $P_{3-2}(3) \rightleftarrows P_{2-1}(4) \rightleftarrows P_{1-0}(5)$ deutlich. Der Mechanismus der Kaskade ist einfach. Eine hinreichend starke Linie $P_{2-1}(J)$ pumpt durch stimulierte Emission den Zustand v=1, J. Nach Erreichen der Schwellinversion setzt als Kaskade die Emission $P_{1-0}(J+1)$ ein. Zum anderen entleert $P_{2-1}(J)$ den oberen Zustand v=2, J-1. Wenn eine ausreichende Besetzung des Zustands v=3, J-2 vorliegt, kann auch die Schwellinversion für die Linie $P_{3-2}(J-1)$ erreicht werden.

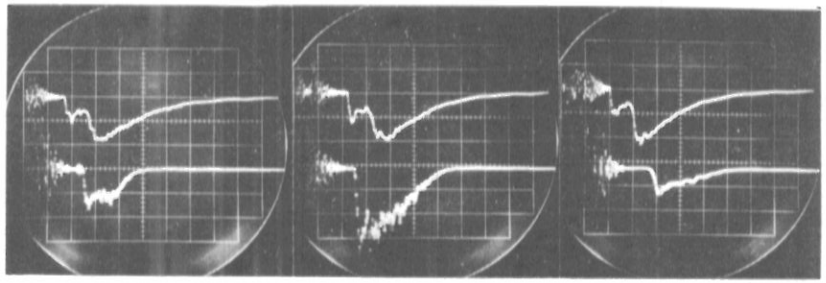
System Linie	WF_6-H_2	WF_6-CH_4	WF_6-HCl
$P_{1-0}(2)$	15	60	-
$P_{1-0}(3)$	90	220	30
$P_{1-0}(4)$	270	590	90
$P_{1-0}(5)$	10	40	-
$P_{2-1}(2)$	20	95	-
$P_{2-1}(3)$	180	320	90
$P_{2-1}(4)$	135	205	95
$P_{2-1}(5)$	145	200	95
$P_{2-1}(6)$	75	65	40
$P_{3-2}(3)$	25	-	-
$P_{3-2}(4)$	55	-	-
$P_{3-2}(5)$	10	-	-
Relative Gesamtenergie	1030	1795	440

Vergleich der Laseremission der Reaktionen 1, 2 und 3 bei festen experimentellen Parametern. Angegeben ist die relative Signalenergie in [mV], jeweils als Mittelwert mehrerer Messungen.

Tabelle 2

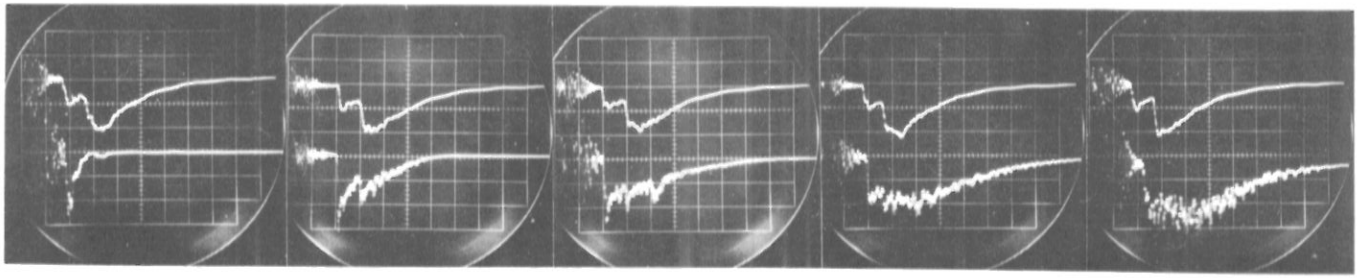
Abb.11 Emissionslinien im WF_6-H_2-Laser

3 - 2

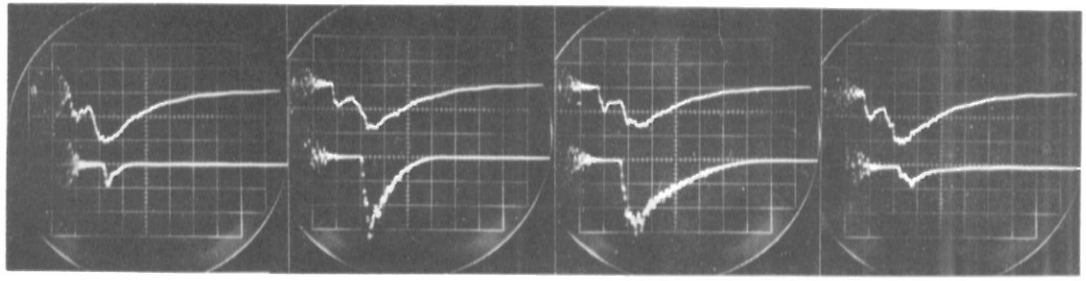


P(3) 5mV/div | P(4) 5mV/div | P(5) 5mV/div

2 - 1



P(2) 5mV/div | P(3) 20mV/div | P(4) 10mV/div | P(5) 10mV/div | P(6) 5mV/div



1 - 0

P(2) 5mV/div | P(3) 10mV/div | P(4) 20mV/div | P(5) 5mV/div

5.3 Qualitative Aussagen über Unterschiede in der Schwingungsanregung von Fluorwasserstoff in den verglichenen Reaktionen

Auf S. 24 wurde gezeigt, daß die integrierte Intensität einer Emissionslinie der Zahl der pro Volumeneinheit des aktiven Materials stimuliert emittierten Quanten Q $[cm^{-3}]$ proportional ist. Q ist unter Vernachlässigung der Schwellinversion und unter Voraussetzung homogener Verstärkung (s. dazu S. 49) mit der Inversion n verbunden durch Gl. (4-3)

$$Q = \frac{n}{2}$$

n ist die durch die Reaktion (und Rotationsrelaxation, vgl. S.42 f) erzeugte Inversion zwischen zwei Schwingungsrotationszuständen. Da sich jedoch einige Linien der v=(2 → 1) Bande als Kaskaden in der v=(1 → 0) Bande fortsetzen, erfährt n für diese Übergänge einen Zuwachs wegen der Entleerung des unteren Niveaus infolge der Kaskade. Die gleiche Überlegung gilt für die v=(3 → 2) Emissionen der Reaktion 1. Summiert man alle Signale der beobachteten Emissionen, so erhält man zumindest ein qualitatives Maß für die Schwingungsanregung von HF in der betrachteten Reaktion.
Die Art der beobachteten Emissionslinien, ihr zeitliches Verhalten und die integrierte Intensität lassen einige qualitative Schlüsse über die Energieverteilung in den Reaktionen 1, 2 und 3 zu.

1) Alle drei Reaktionen führen zur Besetzungsinversion von HF in der v=(2 → 1) Bande, das Maximum der k(v) liegt bei k(v=2).

2) Obwohl die für die Produktanregung zur Verfügung

stehende Energie von ~ 35 kcal mol^{-1} für alle Reaktionen annähernd gleich ist, nimmt die Inversion in der Reihenfolge der Wasserstoffverbindungen CH_4, H_2, HCl ab. In der gleichen Reihenfolge nehmen die absoluten Geschwindigkeitskonstanten ab und die Aktivierungsenergien zu (vgl. S. 18 u. S. 59).

3) Für die Reaktion 1 und 3 besteht eine qualitative Übereinstimmung mit den Ergebnissen der entsprechenden Lumineszenzmessungen (Tab. 1).

4) Dagegen ergeben sich für die Reaktionen 1 und 2 Widersprüche zu den Daten der Tab. 1.
Insbesondere von Parker und Pimentel (5) wurde auf die Gleichartigkeit der Reaktionen 1 und 2 hingewiesen. Abgesehen von den Unterschieden in den Geschwindigkeitskonstanten und der beobachteten Inversion treten bei der Reaktion mit H_2 $v=(3 \rightarrow 2)$ Übergänge auf. Diese wurden bei unterschiedlichen experimentellen Bedingungen mit WF_6 als Fluorquelle stets gefunden, während sie bei der Reaktion mit CH_4 nie beobachtet werden konnten (vgl. Anhang S. 70). Dieser Effekt deutet auf eine unterschiedliche Besetzung des Zustandes v=3 in den beiden Reaktionen hin.

5) Von den untersuchten Reaktionen erweist sich die Reaktion mit CH_4 unter diesen Bedingungen als effektivste Pumpreaktion für den HF-Laser.

5.4 Rotationsverteilung und Rotationsrelaxation

Tardy und Polanyi haben die Initialverteilung N(v,J) für HF in der Reaktion 1 gemessen (25a). Diese Verteilung zeigt Abb.12.

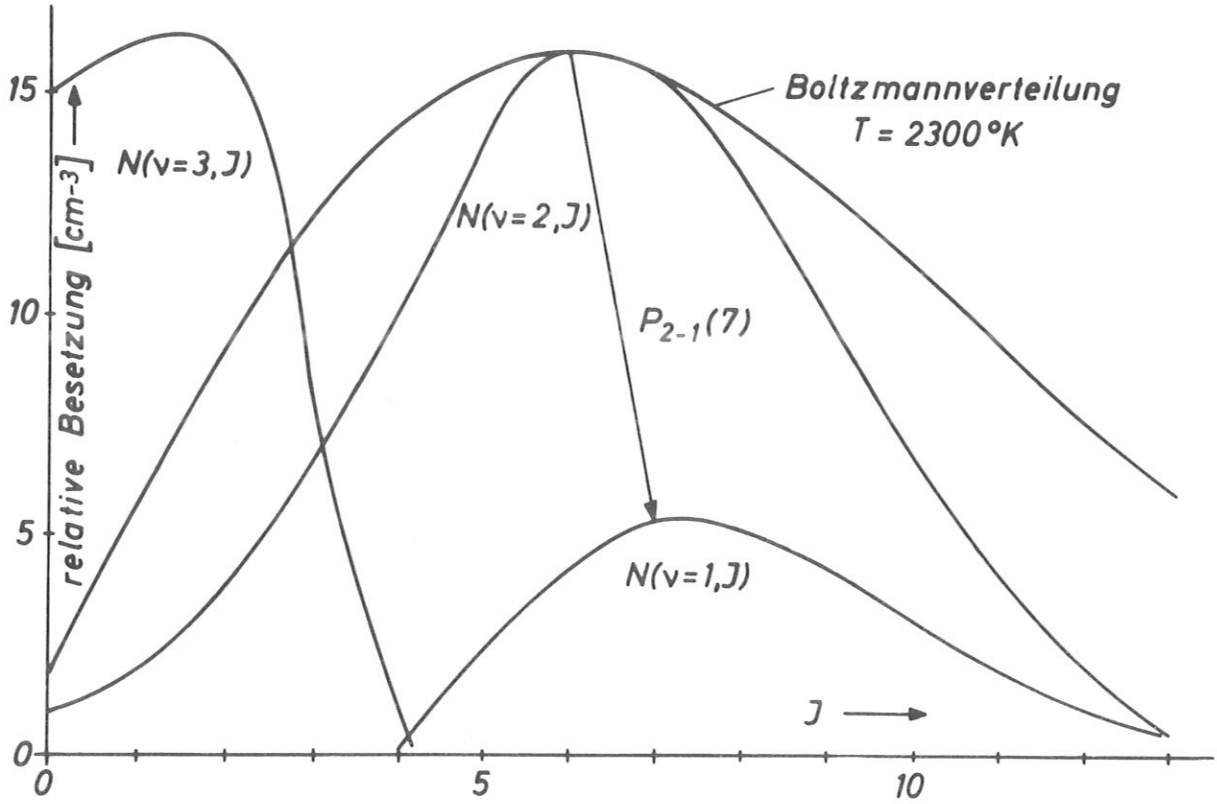


Abb.12 Initialbesetzung N(v,J) für HF in der Reaktion 1. Die Werte wurden aus dem angegebenen Diagramm der k(v,J,T) in Abhängigkeit von der Produktenergie (25a) errechnet und damit die ursprünglich aus der Lumineszenzmessung erhaltene Information reproduziert.

Die Besetzung der Rotationszustände entspricht annähernd einer Gauß'schen Verteilung. Das Maximum für v=2 liegt bei J=6. Einer Boltzmannverteilung für die Besetzung im thermischen Gleichgewicht entspräche bei gleicher Lage des Maximums eine Rotationstemperatur von 2300 K. Das Maximum der Inversion der v=(2 → 1) Bande wird für den Übergang $P_{2-1}(7)$ erreicht.

Im Laserspektrum wird nach den Werten der Tab. 2 das Maximum der Inversion für J-Werte beobachtet, die um drei bis vier Quantenzahlen niedriger sind. Infolge der starken Absorption von $P_{2-1}(4)$ in der atmosphärischen Luft des Resonators (42) ist aus dieser Messung nicht zu entscheiden, ob das Maximum bei P(4) oder P(3) liegt+).
Die beobachtete Verteilung ist bereits stark in Richtung auf ein Boltzmanngleichgewicht bei Raumtemperatur relaxiert, jedoch besteht noch kein vollständiges Rotationsgleichgewicht. Die Linien $P_{2-1}(J)$ zeigen nach Abb.12 ein unterschiedliches Abklingen. $P_{2-1}(5)$ und $P_{2-1}(6)$ werden noch dann durch die Reaktion gepumpt, wenn $P_{2-1}(2)$ und $P_{2-1}(3)$ bereits erloschen sind. Bei der Abwesenheit von Relaxationsprozessen sollte die Abklingkurve für alle Linien exponentiell und mit gleicher Abklingdauer verlaufen.(Dieses Argument ergibt sich bei der Analyse des chemischen Pumpens zur Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten, S.53f) Die Beobachtung legt also den Schluß nahe, daß die Besetzung der unteren Niveaus zum großen Teil durch Relaxation von höheren Rotationszuständen erfolgt. Die Rotationsrelaxation ist demnach selbst im Druckbereich von 0.5 Torr auf der Zeitskala im μs Bereich sehr effektiv.

+) Der Einfluß der Überschußenergie nicht equilibrierter Fluoratome aufgrund der Blitzphotolyse sollte sich wenn überhaupt in einer verbreiterten Rotationsverteilung mit Beteiligung höherer J-Werte bemerkbar machen (43).

Die schnelle Rotationsrelaxation ist für das HF-Molekül nicht selbstverständlich, da die Energiedifferenzen ΔE der Rotationszustände E(J) und E(J-1) wegen der hohen Rotationskonstanten ($B \sim 20\ cm^{-1}$) sehr groß sind. In erster Näherung ist $\Delta E = 2\,B\,J$ und erreicht für J=5 die thermische Energie kT bei Raumtemperatur.

Einen sehr direkten Beweis für die unter den experimentellen Bedingungen noch effektive Rotationsdesaktivierung findet man, wenn man nach der Ursache der Emission von $P_{1-0}(2)$ der Reaktion 1 und 2 bzw. von $P_{1-0}(3)$ der Reaktion 3 sucht. Der zeitliche Einsatz zeigt die Zugehörigkeit dieser Emission zu der v=(1 → 0) Kaskade. Die korrespondierenden Linien $P_{2-1}(1)$ bzw. $P_{2-1}(2)$ der v=(2 → 1) Bande als "optische Pumpe" fehlen jedoch. Zeichnet man die Inversion der korrespondierenden Linien der v=(2 → 1) und v=(1 → 0) Bande untereinander, so sieht man in Abb.13, daß die v=(1 → 0) Emissionen verglichen mit den sie pumpenden Linien um etwa zwei Quantenzahlen zu niedrigeren J-Werten verschoben sind. Dieser Effekt legt folgende einfache Deutung nahe. Die Linien $P_{2-1}(J)$ pumpen die Zustände v=1, J. Ein Teil dieser Moleküle relaxiert zu niedrigeren J-Werten, bis nach etwa 1 μs (s. Abb.11 S. 39) der Schwellwert für die nun verschobenen Fundamentalübergänge erreicht wird.
Bei einem Gesamtdruck von 0.5 Torr läßt sich für die Zustände mit v=1 und Rotationsquantenzahlen von etwa 3, 4, 5 ein maximaler Wert für $p\tau$ angeben.

$$p\tau < 7 \cdot 10^{-4}\ \mu s\ atm$$

Dieser Wert bedeutet eine Desaktivierungswahrscheinlichkeit von mindestens 0.4 pro Stoß, was bereits der 20-fachen Geschwindigkeit der auf Seite 21 aufgeführten HF-HF (V → T) Desaktivierung entspricht.

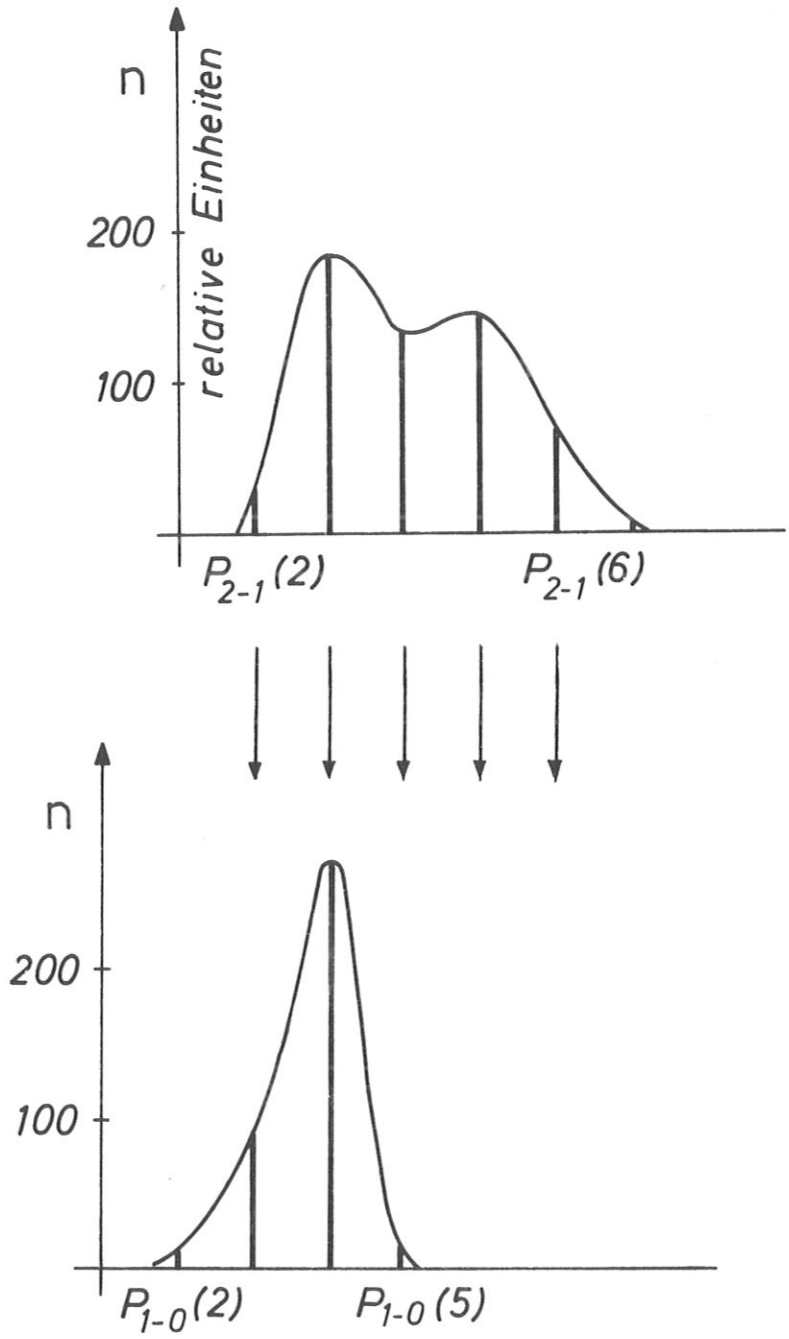


Abb.13 Kaskadenemission in der v=(1 → 0) Bande mit den v=(2 → 1) Linien als optische Pumpe

6. Die Messung der Geschwindigkeitskonstanten einiger Reaktionen von Fluoratomen

6.1 Über die Schwierigkeit der Messung mikroskopischer Geschwindigkeitskonstanten mit einem chemischen Laseroszillator

In Abschnitt 4 wurde gezeigt, daß das spektral zerlegte Lasersignal direkt die Schwingungsrotationszustände anzeigt, zwischen denen eine Inversion besteht, die größer als die Schwellinversion ist. Dies ist die wesentliche Information, die aus der Oszillatoremission erhalten werden kann.
So konnte z. B. durch Identifizierung von stimuliert emittierten Schwingungsrotationslinien mit Schwingungsquantenzahlen $v \geq 3$ die Beteiligung der Kettenreaktion $H + F_2 \rightarrow HF^+ + H$ im H_2-F_2-Laser nachgewiesen werden (40). Der analoge Effekt wurde auch im JF_5-H_2-Laser gefunden (vgl. Anhang S. 71).

Wegen dieser einzigartigen Aussage eines solchen Experiments wurde bereits bei den ersten Arbeiten über chemische Laser der Schluß gezogen, daß die Messung mikroskopischer Geschwindigkeitskonstanten möglich sei (9, 10). Parker und Pimentel bestimmten mit der "equal gain"-(Gleichverstärkungs-) Methode das Verhältnis $k(v=2)/k(v=1)$ für die invertierten Schwingungszustände in der Reaktion von $F + H_2$. Wie auf S. 14 f gezeigt wurde, ist dieses Verfahren nur anwendbar, wenn ein Rotationsgleichgewicht besteht. Die damit notwendige Einstellung des Gleichgewichts macht die Messung der initialen Rotationsverteilung vom Ansatz her unmöglich. Zum anderen zeigt sich, daß diese Meßmethode bei dem in dieser Arbeit beschriebenen Experiment nicht anwendbar ist. Gemessen wird eine Rotations-equal-gain-Temperatur T_{eq}, die durch Heizen des Laserrohres eingestellt wird, bei

der zwei benachbarte Linien P(J) und P(J+1) gleichzeitig anschwingen. Nun zeigen die Oszillogramme der Abb.12 S. 39, daß selbst bei den sehr geringen Ausgangskonzentrationen der Reaktanten die Linien der v=(2 → 1) Bande praktisch gleichzeitig innerhalb der Ungenauigkeit der Oszillografentriggerung anschwingen.
Die bei den equal gain - Messungen beobachteten Zeitdifferenzen für den Einsatz benachbarter Linien bis zu 2 µs haben ihre Ursache in der Initiierung der Reaktion durch eine langsame Blitzlampe, deren Anstiegszeit etwa um den Faktor 10 größer ist als die gesamte Blitzdauer bei dem hier diskutierten Experiment. Bei Drucken der Reaktionsmischungen im Bereich von 1 Torr läuft dann die Reaktion verlangsamt ab, da die photolytische F-Atombildung als langsamster Prozess geschwindigkeitsbestimmend ist. Hinzu kommt als weiterer Mangel des equal gain - Verfahrens die durch den Inertgaszusatz erhöhte Schwingungsrelaxation.

Diese Überlegungen zeigen die beschränkten Möglichkeiten des Oszillatorexperiments zur Ermittlung der k(v). Dazu kommt, daß die durch Lumineszenzuntersuchungen erhaltenen Informationen bedeutend umfassender sind, was auf S. 42 am Beispiel der Reaktion 1 gezeigt wurde. Ähnliches gilt auch für die Messung der Kleinsignalverstärkung an chemischen Laserverstärkern, die unlängst zu ersten Ergebnissen geführt haben (44, 45).

Alle diese Experimente beschränken sich jedoch auf die Messung relativer Geschwindigkeitskonstanten für die Produktbildung. Das hier beschriebene Experiment wurde so angelegt, daß die Initiierung der Reaktion schneller erfolgt als die Reaktion selbst. Es lag daher nahe, einen Zusammenhang zwischen der Laseremission und der absoluten Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zu suchen.

Die Überlegungen dazu und die erhaltenen Ergebnisse werden im folgenden dargestellt.

6.2 Die Bilanzgleichungen für den chemischen Laseroszillator

Abb.14 zeigt die Veränderung des Lasergesamtsignals in Abhängigkeit vom Druck der Reaktionsmischung. Mit dem Druck nimmt der Stoffumsatz und damit die Reaktionsgeschwindigkeit ab. Die Dauer des Signals nimmt bei abfallender Intensität zu.

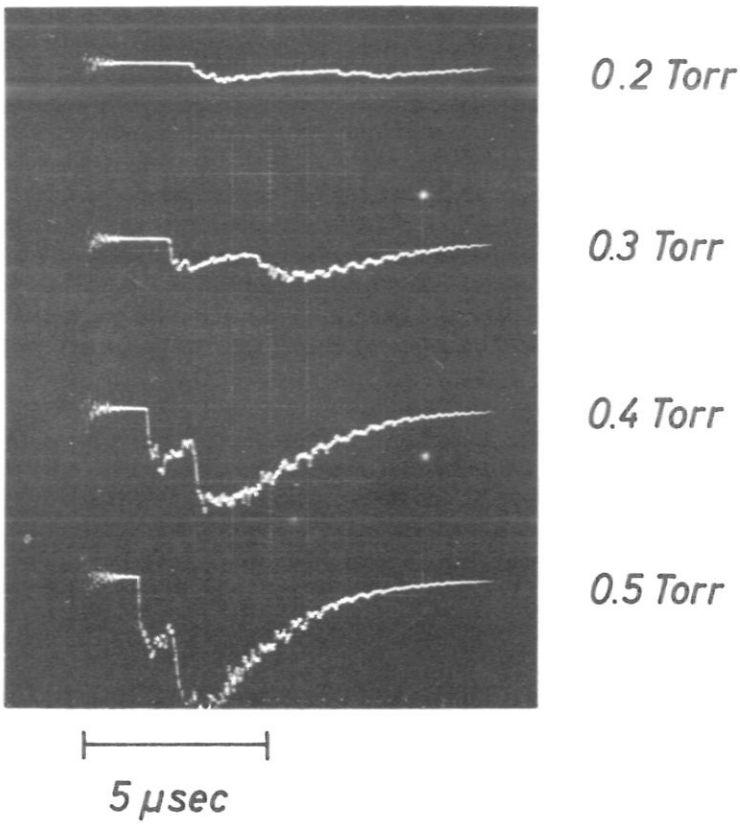


Abb.14 Abhängigkeit des Laserpulses vom Druck der Reaktionsmischung für die Reaktion 1 bei einem Mischungsverhältnis 1 : 1

Ein quantativer Zusammenhang der chemischen Reaktion als Pumpe des Laseroszillators mit dem zeitlichen Verlauf der Emission läßt sich aus den Bilanzgleichungen (19) für die Inversion und Quantendichte im Resonator gewinnen.
Zwei Voraussetzungen sollen diskutiert werden, unter denen die Bilanzgleichungen eine einfache Form annehmen:

1) Die spontane Emission ist während der Laseroszillation vernachlässigbar. Wie bereits auf S.16 bemerkt, gilt dies für zweiatomige Emittermoleküle bei Pulsdauern im μs Bereich.

2) Das gesamte Linienprofil trägt zur Verstärkung der angeregten Eigenschwingungen des Resonators bei. Diese Voraussetzung kann bei chemischen Lasern erfüllt sein. Für Gase im Druckbereich von einigen Torr ist die Unschärfe eines Übergangs durch thermische Dopplerverbreiterung bestimmt. Für den Frequenzbereich der stimulierten Emission von HF folgt aus Gl. (3-8) eine durch den Dopplereffekt bestimmte Halbwertsbreite bei 300 K von $\gamma = 3 \cdot 10^8\ s^{-1}$. Innerhalb der Dopplerbreite liegen gewöhnlich mehrere Eigenschwingungen des optischen Resonators (axiale Moden) mit einem Abstand $\Delta\nu = c/2L$ (mit c der Lichtgeschwindigkeit und L der Resonatorlänge). Für einen 1 m langen Resonator ist der Modenabstand also $1.5 \cdot 10^8\ s^{-1}$. Dies veranschaulicht die Abb.15.
Homogene Verstärkung liegt dann vor, wenn alle Moleküle innerhalb des Linienprofils zur Verstärkung von einer oder mehreren angeregten Moden beitragen. Das bedeutet, die Dauer der Laseroszillation τ_{osz} muß größer sein als die Zeit, in der die durch die Emission gestörte thermische Geschwindigkeitsverteilung der HF-Moleküle wiederhergestellt ist, die durch die Zeit der

Translationsrelaxation τ_{trans} gegeben ist.

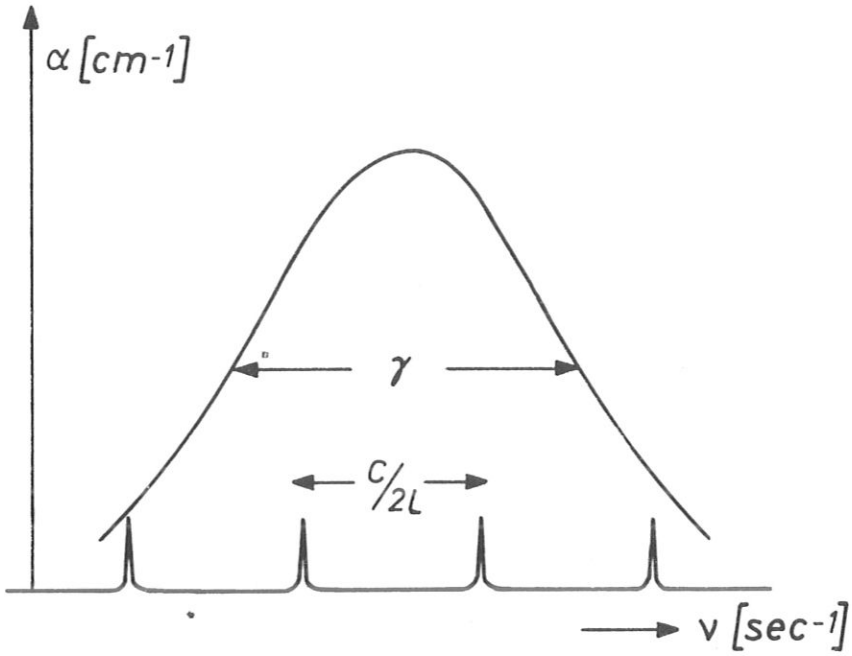


Abb.15 Verhältnis von Modenabstand und Dopplerprofil für eine Schwingungsrotationslinie von HF bei 300 K und einer Resonatorlänge von 1 m

Wegen der vernachlässigbaren Quantelung ist τ_{trans} in der Größenordnung von 1/Z, wobei Z die Zahl der gaskinetischen Stöße ist, die ein Molekül in der Zeiteinheit erfährt. Homogene Verstärkung kann angenommen werden, wenn gilt

$$\tau_{osz} \gg 1/Z$$

Für das hier diskutierte Experiment resultiert Z aus der Gesamtzahl der Stöße eines HF-Moleküls mit allen Partnern, also im wesentlichen mit HX und WF_6. Bei 0.5 Torr Gesamtdruck ergibt sich nach Gl. (3-22) dafür eine Größenordnung von Z = 5-10 μs^{-1}. Bei beobachteten Pulsdauern von $\tau_{osz} > 5\ \mu s$ ist die Bedingung der homogenen Verstärkung mithin erfüllt.

Mit den Voraussetzungen 1 und 2 lassen sich die Bilanzgleichungen für zeitliche Änderung der Inversion und Quantendichte im Resonator während der Laseroszillation schreiben+)

$$\frac{dn}{dt} = P - n\,B\,Q \qquad (6\text{-}1,1)$$

$$\frac{dQ}{dt} = n\,B\,Q - \frac{Q}{\tau_c} \qquad (6\text{-}1,2)$$

n ist wieder die Inversionsdichte $[cm^{-3}]$. P, der Term für das chemische Pumpen, hat die Bedeutung der Erzeugung einer Inversionsdichte pro Zeit $[cm^{-3}s^{-1}]$. Q ist die Quantendichte $[cm^{-3}]$. B $[cm^{3}s^{-1}]$ ist der Einsteinkoeffizient der stimulierten Emission für die Frequenz der angeregten Eigenschwingung (vgl. S. 8). nBQ ist der Verlust an Inversion durch stimulierte Emission $[cm^{-3}s^{-1}]$.
$\frac{Q}{\tau_c}$ bezeichnet die Resonatorverluste, τ_c ist die mittlere Photonenlebensdauer im Resonator. Die Größenordnung für τ_c ist 10^{-8}s (19).
Für ein konstantes P befinde sich der Oszillator im Gleichgewicht (keine Relaxationsschwingungen). Dann gilt

$$\frac{dn}{dt} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{dQ}{dt} = 0 \qquad (6\text{-}2)$$

Daraus folgen die Gleichgewichtswerte für die Inversion und Quantendichte, n_o und Q_o (19)

$$n_o = \frac{1}{B\tau_c} \quad \text{und} \quad P = n_o\,B\,Q_o \qquad (6\text{-}3)$$

+) Zum Anschwingen des Oszillators muß durch einen Term für die spontane Emission ein Anfangswert für Q in Gl.(6-1,2) vorgegeben werden, da sonst unabhängig von t gilt: $Q \equiv 0$.

Diese Gleichgewichtslösungen beinhalten folgende Aussagen: n_o ist der Schwellwert für die Inversion und ist abhängig von den Resonatorverlusten, jedoch unabhängig von der Pumprate, also ein fester Wert. Die über die Schwellinversion erbrachte Pumpleistung wird in stimulierte Emission umgewandelt, wobei die Proportionalität von Pumprate und Photonendichte gilt. Solange der Resonator schwingt, ist die Zeit für die Einstellung des Photonengleichgewichts durch die Photonenlebensdauer τ_c also der Größenordnung von 10^{-8} s gegeben. Für eine Variation von P um den infinitesimalen Betrag ϑP im Zeitraum τ_c kann auch $P + \vartheta P$ als konstant betrachtet werden. Der Oszillator bleibt also im Gleichgewicht und die Quantendichte stellt sich entsprechend Gl. (6-3) dem veränderten P ein. Die Halbwertsdauer von P, also der chemischen Reaktion, ist unter den in dieser Arbeit diskutierten experimentellen Bedingungen im Bereich von einigen μs. Damit kann die Änderung von P im Nanosekundenbereich als infinitesimal klein angesehen werden. Für die Dauer der Oszillation folgt die Quantendichte Q der Änderung von P gemäß Gl. (6-3).

Wenn R_2 die effektive Reflektivität des Lochspiegels ist, dann gilt für die aus dem Resonator ausgekoppelte als Signal meßbare Intensität I (19b)

$$I = Q_o c^2 \, (1 - R_2) \, h\omega = \text{const } Q_o \qquad (6\text{-}4)$$

Daraus folgt mit Gl. (6-3) die Proportionalität der Pumprate und der Intensität des gemessenen Signals

$$P(t) = \text{const } I(t) \qquad (6\text{-}5)$$

6.3 Geschwindigkeitskonstanten für einige Reaktionen von Fluoratomen+)

Mit Hilfe der Proportionalität (6 -5) läßt sich leicht eine Beziehung zwischen dem zeitlichen Verlauf des Gesamtsignals und der Geschwindigkeitsgleichung der Pumpreaktion herstellen.
Das Gesamtsignal resultiert aus der Inversion für alle stimuliert emittierenden P-Zweig Linien. Diese ist

$$\sum_{v,J} n_{v,J}^{v+1,J-1} = \sum_{v,J}\left[N(v+1,J-1) - \frac{g(J-1)}{g(J)} N(v,J)\right] \qquad (6\text{-}6)$$

Für eine bimolekulare Austauschreaktion des Typs $A + BC \rightarrow AB + C$ ($A = F$, $BC = H_2$, D_2, CH_4, C_4H_{10}, HCl, $AB = HF$) mit den Anfangskonzentrationen $A = a$, $BC = b$, und $AB = x = 0$ wird die Bildung des Reaktionsproduktes AB in den durch v und J bezeichneten Quantenzuständen durch die detaillierten Geschwindigkeitskonstanten $k(v,J)$ (vgl. S. 17) beschrieben

$$\frac{dN(v,J)}{dt} = k(v,J)\ (a-x)\ (b-x) \qquad (6\text{-}7)$$

Dann kann man für das chemische Pumpen, also die Bildung der Inversion pro Zeit, schreiben

$$P(t) = \frac{d}{dt}\sum_{v,J} n_{v,J}^{v+1,J-1} = \sum_{v,J}\left[k(v+1,J-1) - \frac{g(J-1)}{g(J)} k(v,J)\right](a-x)(b-x) \qquad (6\text{-}8)$$

+) Diese Arbeit ist z. T. veröffentlicht (46).

Die Summe auf der rechten Seite von Gl. (6-8) setzt sich also aus konstanten Gliedern zusammen und ist somit auch konstant, so daß man schreiben kann

$$P(t) = k'(a-x)\ (b-x) \qquad (6\text{-}9)$$

Gl. (6-9) ist eine Geschwindigkeitsgleichung 2. Ordnung in der k' eine Konstante für die Inversionsbildung ist.

In Gl. (6-8) und (6-9) ist angenommen, daß die Bildung der Inversion unbeeinflußt von Schwingungs- und Rotationsrelaxation erfolgt. In Abschnitt 5 wurde jedoch gezeigt, daß unter den experimentellen Bedingungen der vorliegenden Arbeit bei Gesamtdrucken von 0.5 Torr und Mischungsverhältnissen WF_6/HX von 1 : 1 zwar die Schwingungsdesaktivierung, nicht aber die Rotationsrelaxation vernachlässigbar ist. Dann ist die Besetzung der Schwingungszustände N(v) durch die k(v) bestimmt. Berücksichtigt man die Normierungsbedingung

$$\sum_J k(v,J) = k(v)$$

so folgt unter den gegebenen experimentellen Bedingungen, daß die Summe auf der rechten Seite der Gl. (6-8), also k', konstant ist. Diese Überlegung verdeutlicht, warum für die Analyse das Gesamtsignal und nicht die spektral zerlegten Emissionslinien benutzt wurden.

Der Einfluß der Kaskaden als zusätzlicher Pumpmechanismus ist noch zu diskutieren. Analog zu den auf S. 24 angestellten Überlegungen bewirkt ein Zuwachs der Inversion $dn[v=(2 \rightarrow 1)]$ in der oberen Schwingungsbande die stimulierte Emission von dQ Quanten. In erster Näherung gilt

$$dQ = \frac{dn[v=(2 \rightarrow 1)]}{2}$$

Dadurch wird in der Fundamentalbande eine Inversion $dn[v=(1 \rightarrow 0)]$ erzeugt, die durch den gleichen Betrag gegeben ist. Die Gültigkeit von Gl. (6-9) bleibt also erhalten, wenn man sich die scheinbar durch die Reaktion zusätzlich erzeugte Inversion $dn[v=(2 \rightarrow 1)]/2$ durch einen konstanten Term berücksichtigt denkt, der in k' enthalten ist.

Bei einem Gesamtdruck der Reaktionsmischung von 0.5 Torr ist die aus 0.25 Torr WF_6 erzeugte Menge von F-Atomen in der Größenordnung von 10^{-2} Torr (vgl. S. 31). Unter diesen Bedingungen kann die Reaktion als 1. Ordnung betrachtet werden. Dann ist

$$P(t) = k'(a-x)b \qquad (6\text{-}10)$$

(a-x) beschreibt den Verbrauch der F-Atome und ist durch die Gleichung für die gesamte HF-Bildung bestimmt

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)b \qquad (6\text{-}11)$$

k ist die summarische Geschwindigkeitskonstante der Reaktion A + BC. Setzt man die bekannte Lösung der Gl. (6-11)

$$a-x = a \exp -(k\ b\ t) \qquad (6\text{-}12)$$

in Gl. (6-10) ein, so erhält man mit Gl. (6-5) die Beziehung

$$\log I = C - 0.43\ k\ b\ t \qquad (6\text{-}13)$$

Die Geschwindigkeitskonstante k erhält man aus der Steigung der Geraden, indem man log I gegen t aufträgt.

Das Ergebnis dieser Diskussion bedeutet anschaulich, daß die Intensität der stimulierten Emission lediglich ein Maß für den Abfall der F-Atomkonzentration ist. Damit unterscheidet sich diese Methode nicht im Prinzip von herkömmlichen Messungen von Geschwindigkeitskonstanten, sondern nur durch die Art des Nachweises der (relativen) Atomkonzentration. Wesentlich ist die experimentelle Einfachheit des Verfahrens, zumal die direkte Untersuchung von F-Atomreaktionen erst seit kurzem in Strömungssystemen mit massenspektroskopischer Messung der F-Atom- bzw. HF-Konzentration möglich ist (47, 48, 49). (Typisch für solche Untersuchungen von Atom-Molekülreaktionen sind Atomkonzentrationen von 10^{-2} - 10^{-3} Torr bei Reaktionszeiten im Bereich von 10^{-2}s und Nachweisempfindlichkeiten bis zu 10^{-7} Torr (48, 50).)

Für die Messungen wurde Wasserstoff (spektralrein), Deuterium und Methan in 1 l Glaskolben (Linde) benutzt.
Butan (99.5 %, Matheson) wurde durch mehrfaches Umkondensieren (-196°C, -95°C) gereinigt, HCl wurde dargestellt, wie auf Seite 37 beschrieben.
Abb.16 zeigt ein typisches Emissionssignal für die Reaktion $F + H_2$. Die aus jeweils mehreren Messungen gemittelte Intensität ist in Abb.17 gegen die Zeit aufgetragen.
Mit Konzentrationen der Wasserstoffverbindung von b = 0.25 Torr $\hat{=}$ $1.4 \cdot 10^{-8}$ mol cm^{-3} folgt für k aus Gl. (3-13)

$$k = 1.7 \frac{\Delta \log I}{\Delta t [\mu s]} \cdot 10^{14} \quad cm^3 mol^{-1} s^{-1} \qquad (6\text{-}14)$$

Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Messungen liegt im Bereich von ± 10 %, was etwa der Ablesegenauigkeit des Drukkes der Reaktionsmischung entspricht. Durch diesen Wert ist der Fehler der relativen k-Werte (Tabelle 3) bestimmt.

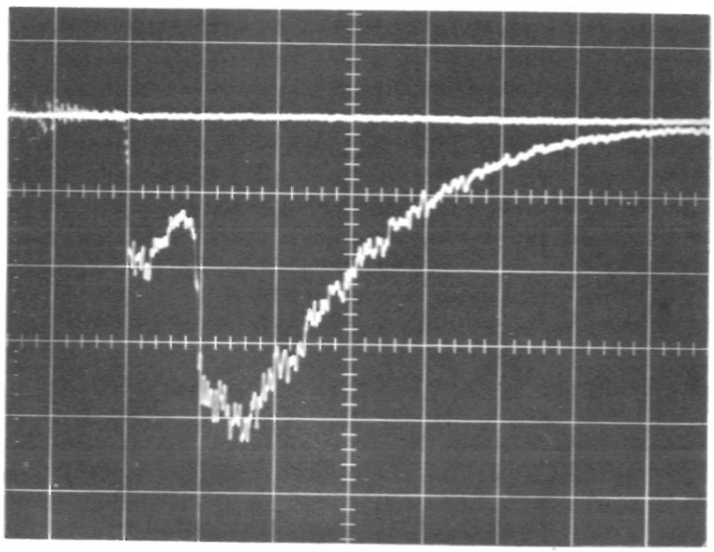


Abb.16 Lasersignal für die Reaktion F + H_2, Mischungsverhältnis WF_6/H_2 von 1 : 1, Gesamtdruck 0.5 Torr, Zeitskala 1 μs/Teilung, Verstärkung 20 mV/Teilung

Der absolute Fehler ist einmal durch den Fehler in der Messung des Absolutdruckes gegeben. Zum anderen besteht eine Unsicherheit, inwieweit die Zuordnung der Raumtemperatur als Reaktionstemperatur richtig ist, da die Fluor-Atome bei der Photolyse eine kinetische Überschußenergie erhalten und bei der Reaktion vermutlich noch nicht vollständig equilibriert sind. Jedoch zeigt die spektral zerlegte Laseremission eine Besetzung der Rotationszustände, die weitgehend zu einer Boltzmannverteilung mit einer Rotationstemperatur im Bereich von 300 - 350 K relaxiert ist (vgl. S. 43). Daher kann die Zuordnung dieses Temperaturintervalls als sinnvoll angesehen werden. Wegen der niedrigen Aktivierungsenergien dieser Reaktionen (vgl. S. 18) ist der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeitskonstante nur gering. Für die Reaktion F + H_2 beträgt z. B. die Änderung von k in diesem Bereich etwa 30 %.

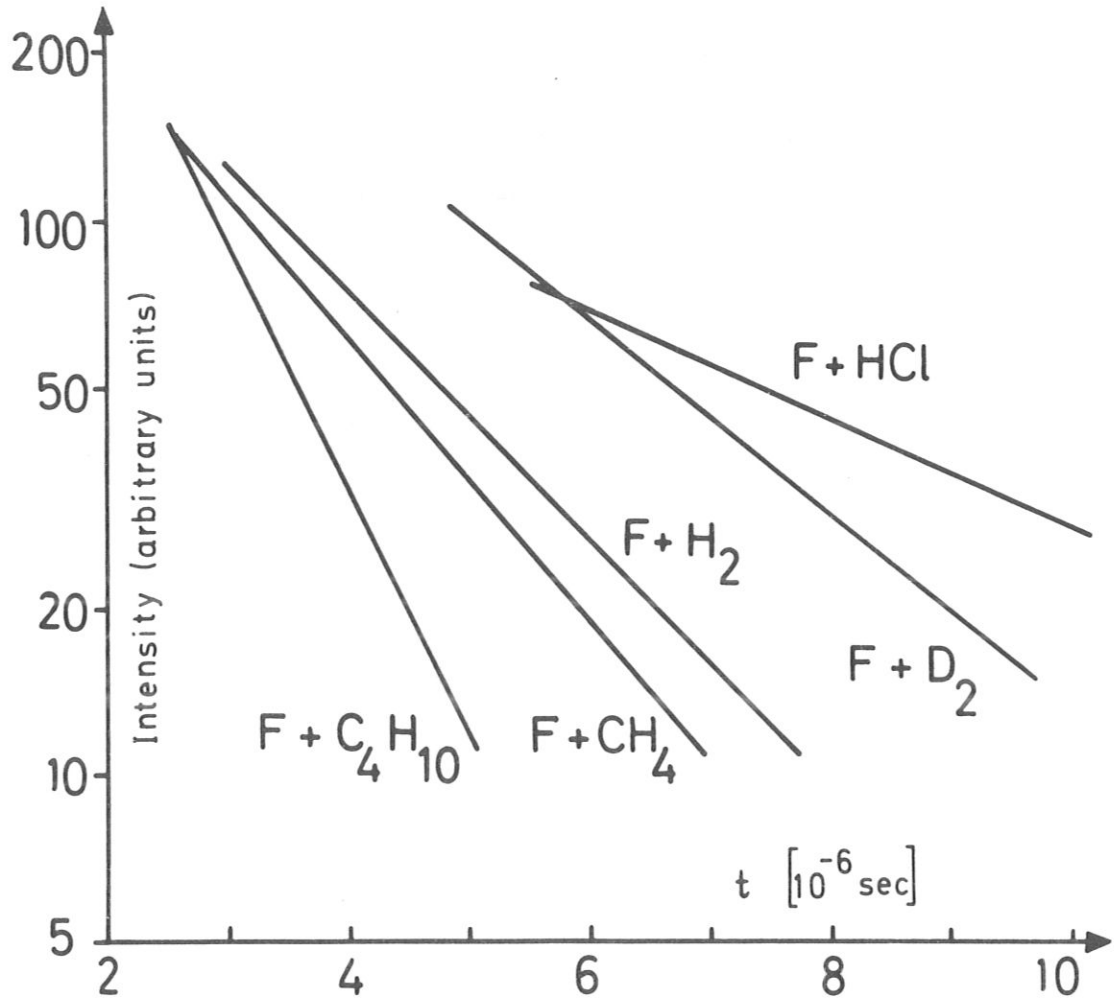


Abb.17 Darstellung von log I in Abhängigkeit der Zeit. Aufgetragen ist die jeweils über mehrere Messungen gemittelte Abklingkurve.

Die nach Gl. (6-14) ermittelten k-Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Zum Vergleich sind andere direkt gemessene Werte angegeben. Relative Geschwindigkeitskonstanten wurden durch den Vergleich der Intensität der Infrarotchemolumineszenz der entsprechenden Reaktionen erhalten.
Die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Werte sind in brauchbarer Übereinstimmung mit den Daten anderer Autoren, soweit der Vergleich möglich ist.

Reaktion	$k[cm^3 mol^{-1} s^{-1}]$ $T \sim 300 - 350$ K (...) = relativer Wert	direkte Messungen in Strömungssystemen $k[cm^3 mol^{-1} s^{-1}]$	relative k-Werte aus IR-Lumineszenzuntersuchung (26) ($T \sim 350$ K)
$F + H_2$	$3.8 \cdot 10^{13}$ (0.88) +)	$k = 1.6 \cdot 10^{14} \exp-(1600/RT)$ ($300 K \leqq T \leqq 400 K$) (48) $k = 2.0 \cdot 10^{13}$ ($T = 290$ K) (47)	0.74 ± 0.07
$F + D_2$	$2.9 \cdot 10^{13}$ (0.67)		
$F + CH_4$	$4.3 \cdot 10^{13}$ (1)		1
$F + C_4H_{10}$	$7.6 \cdot 10^{13}$ (1.77)		
$F + HCl$	$1.5 \cdot 10^{13}$ (0.35)		0.19 ± 0.02

Tabelle 3 Geschwindigkeitskonstanten von F-Atomreaktionen

+) Der Fehler für die relativen Werte ist kleiner $\pm$ 10 %.

6.4 Der Isotopieeffekt $k(F + H_2)/k(F + D_2)$

Qualitativ ist der Isotopieeffekt beim Austausch von Wasserstoff durch eines seiner Isotope als Reaktionspartner einfach zu deuten. Die Isotope unterscheiden sich nicht durch die Form der Potentialkurve, sondern nur durch die Lage ihrer Nullpunktsenergie. Die Werte relativ zum Minimum betragen für H_2, HD und D_2 6.18, 5.36 und 4.39 kcal (51).
Bei Raumtemperatur ist praktisch nur der Schwingungszustand mit v = 0 besetzt. Für die Dissoziation des H_2 ist im Vergleich zu seinen Isotopen ein geringerer Energieaufwand notwendig. Daher läuft die Reaktion mit H_2 schneller ab, wenn keine anderen Faktoren von Einfluß sind.

Für den Isotopieeffekt in den Reaktionen $F + H_2$ und $F + D_2$ sind bisher keine experimentellen Daten bekannt. Vor kurzem wurden jedoch theoretische Lösungen dieser Frage veröffentlicht.
Jaffe und Anderson geben für das Temperaturintervall 300 - 700 K $k(F + H_2/k(F + D_2) = 1.64 \exp(1610/RT)$ an (53). Für 300 K folgt aus dieser Angabe der sehr hohe Wert von 24.
Muckerman dagegen erhielt unter Anwendung der Theorie des Übergangszustandes Werte für $k(F + H_2)/k(F + D_2)$ von 1.41 bzw. 1.34 (Die Unterschiede resultieren aus der Benutzung von klassischen bzw. quantenmechanischen Zustandssummen für die Rotation) und aus der Berechnung klassischer Trajektorien auf der Potentialfläche den Wert 1.59 ± 0.24 (52).
Aus den experimentellen Daten der vorliegenden Arbeit ergibt sich ein Wert von 1.3 ± 0.2, der die Ergebnisse von Muckerman im Rahmen der Messgenauigkeit bestätigt.

Die sehr gute Übereinstimmung mit dem aus der Methode des Übergangszustandes erhaltenen Wert kann als erneute Bestätigung dieses relativ einfachen reaktionskinetischen Modells angesehen werden.+)

+) Nach Niederschrift der vorliegenden Arbeit wurde von Jaffe und Anderson ein korrigierter Wert für $k(F + H_2)/k(F + D_2) = 1.65$ (300 K) veröffentlicht. (J. Chem. Phys. 56, 682, 1972)

7. Anhang

7.1 Photolytische Fluorquellen

Kompa und Pimentel benutzten Uranhexafluorid UF_6 als Fluorquelle für den HF-Laser. UF_6 hat jedoch neben dem Vorteil einer relativ langwelligen Absorption bis etwa 3000 Å den Nachteil der Bildung von Rückständen bei der Photolyse. Daneben unterliegt es den Kontrollbestimmungen über spaltbares Material und ist schwer zugänglich.

Deshalb wurden mehrere gasförmige anorganische Fluoride auf ihre Eignung als Fluorquellen untersucht. Die notwendigen Voraussetzungen - Flüchtigkeit bei Raumtemperatur, ausreichende Absorption oberhalb 1650 Å und keine spontane Reaktion im Gemisch mit den Wasserstoffverbindungen H_2 und CH_4 erfüllen z. B. Antimonpentafluorid SbF_5, Jodpentafluorid JF_5, Xenondifluorid XeF_2, Xenontetrafluorid XeF_4 und Wolframhexafluorid WF_6. Von anderen Autoren wurde chemische Laseremission mit Difluoroxid F_2O(54) molekularem Fluor (40), Molybdänhexafluorid MoF_6 (55), Schwefeltetrafluorid SF_4 (56) Trifluormethyljodid (57) und Tetrafluorhydrazin N_2F_4 (7) als photolytische Fluorquellen beobachtet. Die genannten Verbindungen wurden von folgenden Bezugsquellen erworben: SbF_5 (Peninsular-Chemresearch, Florida) JF_5 (Matheson), XeF_2, XeF_4 (Peninsular-Chemresearch, Florida), WF_6 (K. K. Laboratories, California).

Die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen sind in Zit.58 a-f beschrieben. Da jedoch die Extinktionen im Vakuum-UV unvollständig (58c,58d,58e) bzw. weitgehend noch unbekannt waren, wurden die Absorptionsspektren mit einem 1 m Vakuumspektrografen (McPherson, Modell 225) in der Arbeitsgruppe von

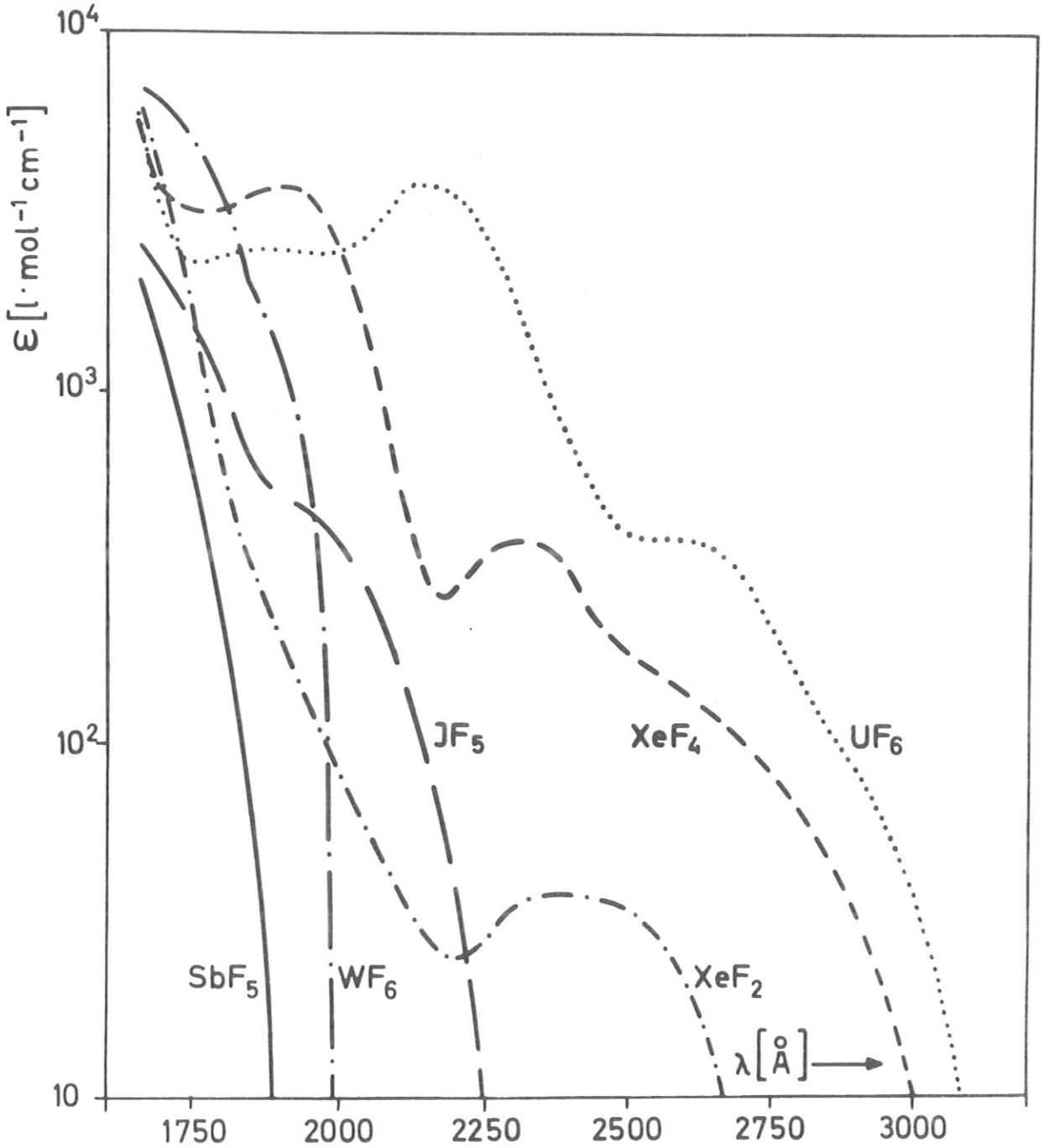


Abb.18 Absorptionsspektren anorganischer Fluoride, die als photolytische Fluorquellen für den HF-Laser benutzt wurden

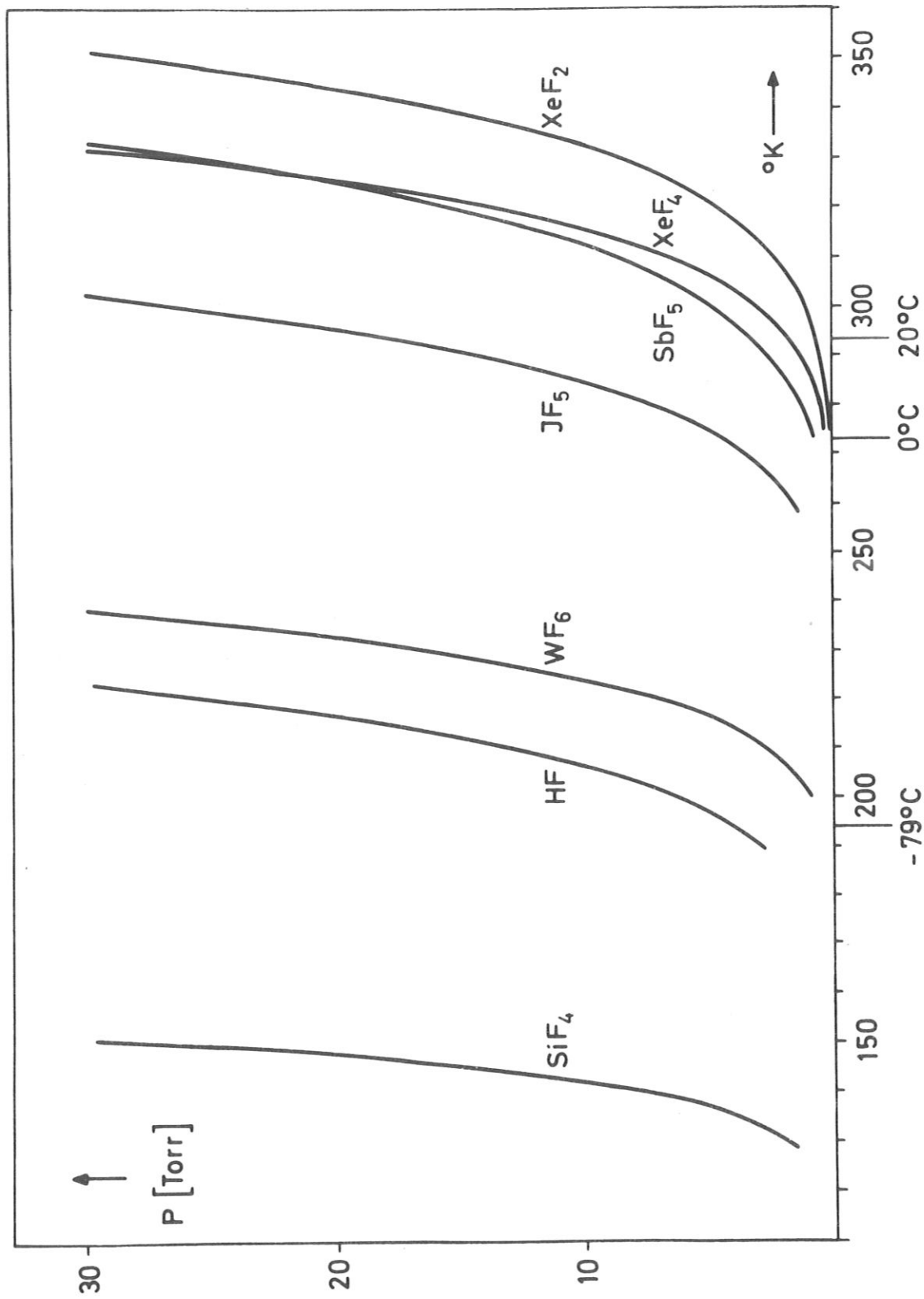


Abb.19 Dampfdrucke einiger anorganischer Fluoride

Prof. Dr. H. Bock, Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt vermessen (Abb.18). Die nach den Literaturangaben (58a,58e,59) errechneten Dampfdruckkurven für Partialdrucke bis zu 30 Torr zeigt Abb.19. SiF_4 und HF sind wesentliche Verunreinigungen beim Arbeiten in Glasgefäßen. Sie können durch mehrfaches Umkondensieren der Fluoride bei -79°C (Trockeneis-Aceton) abgepumpt werden. Alle untersuchten Fluoride sind agressiv und nicht ohne Schwierigkeiten zu handhaben. Probleme traten insbesondere bei der Druckmessung auf. Flüssigkeitsmanometer erwiesen sich wegen der teils heftigen Fluorierung der Öl- bzw. Quecksilberfüllung als wenig geeignet. Quarzfedermanometer nach Bodenstein (Heraeus-Schott Quarzschmelze) sind bei Genauigkeiten der Druckmessung von ± 0.1 Torr mechanisch sehr empfindlich. Nachdem ein Versuch die Resistenz einer Kupfer-Beryllium-Membran gegenüber diesen Substanzen gezeigt hatte, erwies sich ein mechanisches Differenzdruckmanometer (Wallace u. Tiernan, Typ FA 141) hinreichend korrosionsfest. Bei Benützung einer Kühlfalle (-196°C) im Vakuumsystem traten keine Schwierigkeiten mit den Pumpenölen "Protelen" und "Diffelen leicht" (Leybold-Heraeus) auf.

Mit den einzelnen Substanzen wurden folgende spezifische Erfahrungen gemacht:

SbF_5 wurde durch mehrfaches Umkondensieren bei -79°C gereinigt, bis die Substanz farblos war. Die Handhabung in einem Vakuumsystem aus Duran ist schwierig, da SbF_5 sowohl mit Hahnfetten aller Art reagiert als auch Teflonventile durch Ablagerungen nach kurzer Zeit undicht werden läßt. Für die Untersuchung des SbF_5-H_2- und SbF_5-CH_4-Lasers wurden mit "Voltalef" Graisse 901 (Société des Résines Fluorées, Paris) gefettete Schiff-

sche Hähne benutzt. Durch den Partialdruck des Voltalef von $5 \cdot 10^{-4}$ Torr bei Raumtemperatur ist die Grenze des erreichbaren Vakuums festgelegt+). Die Glasapparatur und insbesondere das Laserrohr mußten nach wenigen Versuchen von dem entstandenen schwarzen Niederschlag durch Spülen mit 10%iger Flußsäure gereinigt werden.

JF_5 wurde in einem Vakuumsystem aus Duran gehandhabt, das ausschließlich mit Teflonventilen ("Rotaflo", Quickfitt a. Quartz Ltd., England) versehen war. Diese Ventile erlauben ein Endvakuum von etwa 10^{-4} Torr. Vakuumsystem und Vorratskolben wurden durch mehrfaches Beschicken mit Trimethylchlorsilan $(CH_3)_3$ SiCl oder Thionylchlorid $SOCl_2$ getrocknet. In der so vorbehandelten Apparatur wurde JF_5 durch mehrfaches Umkondensieren bei -79^oC gereinigt. Dabei wurde eine fast farblose Substanz mit einem Dampfdruck von 20 Torr bei Raumtemperatur erhalten, die sich jedoch nach Stunden unter Abscheidung eines festen Rückstandes braun und bisweilen auch blau färbte(57c). Glasteile überzogen sich nach längerer Zeit der Berührung mit JF_5 mit einem jodhaltigen weißen Niederschlag.

XeF_2 und XeF_4 können in einer Apparatur aus Duran mit Teflonventilen gehandhabt werden. Anfängliche Zersetzung läßt nach mehrfachem Beschicken merklich nach. XeF_2 zeigt sich dabei als die stabilere von beiden Substanzen. Bei Raumtemperatur werden die Dampfdrucke $p_{XeF_4} = 2.1$ Torr und $p_{XeF_2} = 2.8$ Torr gemessen.

+) Ein spezielles Fett ("Krytox Fluorinated Grease", du Pont de Nemours) wurde uns von Prof. J. C.Polanyi empfohlen, jedoch liegen noch keine Erfahrungen vor.

Verschmutzungen der Glasapparatur und des Reaktionsrohres treten kaum auf.

WF_6 erwies sich als recht reaktionsträge im Vergleich zu den anderen untersuchten Fluoriden. Es wurde ebenfalls bei -79°C durch Umkondensieren gereinigt. Vorratskolben aus Duran mit etwa 100 Torr gereinigtem WF_6 blieben selbst noch nach Monaten transparent. Arbeitet man mit WF_6- Drucken im Bereich von 1 Torr, so kann ohne jede Schwierigkeit eine Duranglasapparatur und Vakuumfett "Apiezon N" (Apiezon Products, London) benutzt werden.
Vorratsmischungen von WF_6 mit H_2, CH_4 und HCl erfahren über Stunden keine Veränderung, was durch reproduzierbare Messungen der Laseremission gezeigt werden konnte. Als Folge der Photolyse wird im Laserrohr ein blauer Niederschlag abgeschieden. Dieser Effekt ist jedoch erst bei der Photolyse von einigen Torr WF_6 von Bedeutung. Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Messungen mit jeweils 0.25 Torr WF_6 wurde das Rohr nach mehr als hundert Belichtungen durch Spülen mit 5%iger HF gereinigt.
WF_6 hat oberhalb 1650 Å etwa den gleichen Absorptionsbereich wie N_2O. Kennt man die Lichtausbeute der Blitzlampe für N_2O als chemisches Aktinometer, so läßt sich die Produktion von F-Atomen aus WF_6 zumindest in der Größenordnung bestimmen (vgl. dazu S. 30 f).

7.2 Spektrale Zuordnung von HF-Linien in mehreren Lasersystemen

Mit allen im vorigen Abschnitt beschriebenen Fluorquellen wurde im Gemisch mit H_2 und CH_4 nach der Photolyse Laseremission beobachtet (14, 15, 16). Das Emis-

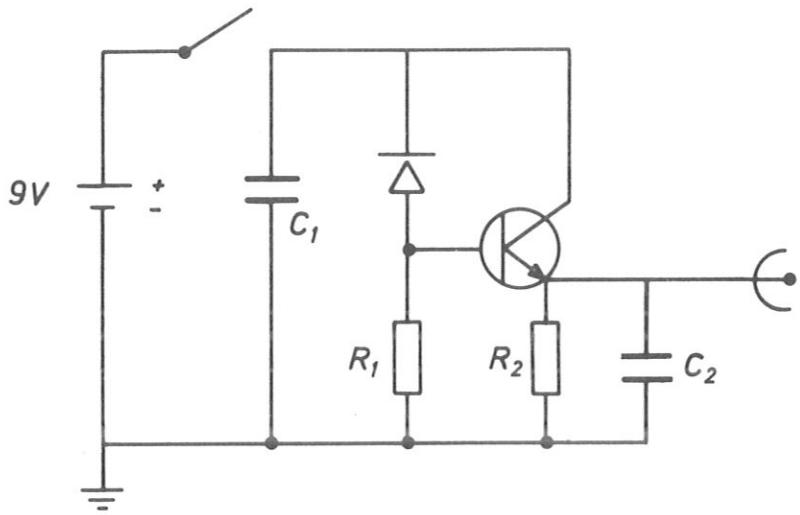
sionsspektrum dieser Systeme wurde bei Gesamtdrucken der Reaktanten im Bereich von 5 - 25 Torr untersucht. Neben den Pumpreaktionen $F + H_2 \rightarrow HF^+ + H$ bzw. $F + CH_4 \rightarrow HF^+ + CH_3$ wurde für das Lasersystem JF_5-H_2 aus der beobachteten Emission von Schwingungszuständen mit Schwingungsquantenzahlen $v \geq 3$ die Beteiligung von mindestens einem weiteren Kettenschritt am Aufbau der Inversion nachgewiesen. Als zusätzliche Pumpreaktionen wurde der Kettenschritt $H + JF_5 \rightarrow HF^+ + JF_4$ und mögliche Folgereaktionen des JF_4 angenommen (16).
Bei all diesen Arbeiten wurde eine große Zahl von P-Zweig Übergängen von HF identifiziert, die in Tabelle 4 zusammengestellt sind.
In Abänderung der in Abschnitt 4 beschriebenen experimentellen Anordnung wurde für diese Arbeiten ein Gitter mit 150 Strich/mm und einem "Blaze" von 6 μ in der 1. Ordnung benutzt. Die HF-Emission wurde in der 2. Ordnung gemessen. Dabei ergibt sich ein Blazebereich von $1.5\ \mu < \lambda < 4\ \mu$ +). Die Skala des Gittervortriebs wurde gegen die 8., 9., 10. und 11. Ordnung der He-Ne-Laserlinie 6328.2 Å geeicht.
Für starke Emissionslinien $v=(3 \rightarrow 2)$, $v=(2 \rightarrow 1)$ und $v=(1 \rightarrow 0)$ Bande wurde mit den gegebenen Hilfsmitteln eine möglichst genaue Wellenlängenmessung versucht. Diese Werte sind in Tabelle 4 mit einem Stern versehen. Wegen der höheren Empfindlichkeit wurde hinter dem Austrittsspalt des Monochromators ein Ge:Au Detektor

---

+) Als Faustformel für den Wellenlängenbereich, in dem ein Gitter mit der Blazewellenlänge λ_b benutzt werden kann, gilt für die m. Ordnung (60)

$$\lambda_b\left(\frac{2}{2m+1}\right) < \lambda < \left(\frac{2}{2m-1}\right)\lambda_b$$

(Ford Philco, GPC 215 A, gekühlt auf -196°C) anstelle des ORP 10 Detektors verwendet. Die Schaltung des Detektors zeigt Abb. 20 (61).



C_1 = 0.1 µF
C_2 = 6.8 nF
R_1 = 100 kΩ
R_2 = 40 kΩ
T = BFY 39 (npn)

Abb.20 Schaltung des Ge:Au Detektors. Das Signal wird durch R_2 C_2 mit einer Zeitkonstante von 2.7 10^{-4}s integriert.

Für die Monochromatorspalte wurde berücksichtigt, daß im Bereich der beobachteten HF-Emission $2.5 < \lambda < 3.5$ µ für die noch sinnvolle minimale Spaltbreite gilt (62)

$$S_{min} = \lambda 2f/D \sim 30 \ \mu$$

wobei f/D = 5.3 die Lichtstärke des Monochromators ist. Die gemessenen Werte wurden für das Vakuum korrigiert (63). Zum Vergleich sind die in Zit. 17 tabellierten, gerechneten Werte ebenfalls aufgeführt.

Linie	[cm^{-1}] gemessen in Luft	[cm^{-1}] für Vakuum korrigiert	[cm^{-1}] gerechnet	Beobachtet im System
$P_{1-0}(2)$	3878.5^{++}	3877.5	3877.84	nur SbF_5-H_2, WF_6-HX (0.5 Torr)
$P_{1-0}(3)$	3834.6^{+}	3833.6	3833.79	
$P_{1-0}(4)$	3789.0^{+}	3788.0	3788.34	
$P_{1-0}(5)$	3742.3^{++}	3741.3	3741.57	
$P_{2-1}(2)$	3709.6^{+}	3708.6	3708.82	
$P_{2-1}(3)$	3667.2^{+}	3666.2	3666.40	
$P_{2-1}(4)$	3623.3^{+}	3622.4	3622.62	in allen Systemen
$P_{2-1}(5)$	3578.2^{+}	3577.3	3577.54	
$P_{2-1}(6)$	3531.8^{+}	3530.9	3531.22	
$P_{2-1}(7)$	3484.3^{+}	3483.4	3483.69	
$P_{2-1}(8)$	3435.8^{+}	3434.9	3435.05	
$P_{3-2}(3)$	3504.3^{++}	3503.4	3503.60	
$P_{3-2}(4)$	3462.0^{+}	3461.1	3461.43	nur WF_6-H_2
$P_{3-2}(5)$	3418.6^{+}	3417.7	3417.99	
$P_{5-4}(2)$	3229.1	3228.3	3227.63	
$P_{5-4}(3)$	3191.1	3190.3	3189.79	
$P_{5-4}(4)$	3152.0	3151.2	3150.69	
$P_{5-4}(5)$	3111.7	3110.9	3110.36	nur JF_5-H_2
$P_{5-4}(6)$	3069.8	3069.0	3068.87	
$P_{5-4}(7)$	3027.4	3026.4	3026.26	
$P_{6-5}(4)$	3001.0	3000.2	2999.63	
$P_{6-5}(5)$	2962.2	2961.4	2961.09	

Tabelle 4 Stimulierte HF-Emissionslinien ($^{+}$Identifikation bei Monochromatorspalten von 30 μ, $^{++}$nur für WF_6-HX bei niedrigen Drucken)

7.3 Nicht identifizierte Emissionslinien im JF_5-H_2 Laser

Bei Mischungen von JF_5-H_2 im Verhältnis 1 : 1 und Gesamtdrucken von 25 Torr bestand der überwiegende Teil des ungewöhnlich langen (10 μs) Lasersignals aus einem Linienspektrum, von dem mindestens 13 Linien im Bereich von 3.5 - 3.95 μ gefunden wurden. Die Wellenlängenmessung erfolgte in der 2. Ordnung eines Gitters von 75 Strich/mm und einem Blaze von 8 μ in der 1. Ordnung. Mit Hilfe von drei Filtern (Abb.21) konnte gezeigt werden, daß es sich dabei nicht um höhere Ordnungen kurzwelliger Emissionen handelt, z. B. um die 4. Ordnung der jeweils halben Wellenlänge. Der diesen Linien entsprechende Teil des Gesamtsignals wurde von der Polyäthylenscheibe vollständig absorbiert, von Germanium und Infrasil jedoch nur leicht geschwächt bzw. unverändert durchgelassen. Diese Linien konnten nicht dem Schwingungsrotationsspektrum von HF zugeordnet werden. Die Detektorsignale (GPC 215A, vgl. S. 69) waren für die meisten Linien bei Monochromatorspalten von 30 μ größer als 1 V. Bei elektronischen Störungen im mV-Bereich kann ein "Schmutzeffekt" ausgeschlossen werden, zumal die Messungen reproduzierbar waren. Die für das Vakuum korrigierten Wellenzahlen sind nachstehend zusammengefaßt.

X_1 = 2529.3	X_6 = 2651.7	X_{11} = 2773.8
X_2 = 2560.8	X_7 = 2675.0	X_{12} = 2797.1
X_3 = 2574.6	X_8 = 2695.8	X_{13} = 2830.9
X_4 = 2596.5	X_9 = 2719.1	
X_5 = 2628.2	X_{10} = 2750.0	

Außer HF sind in diesem System die zweiatomigen Moleküle JF und HJ denkbar. Als mögliche Emitter scheiden

sie jedoch aus, da mit den Schwingungskonstanten ω_e = 608 cm^{-1} für JF (64) bzw. ω_e = 2310 cm^{-1} für HJ (65) das Schwingungsrotationsspektrum langwelliger als die beobachtete Emission liegt. Im Gegensatz zu H_2 wurde mit CH_4 diese Emission nicht beobachtet. Das legt den Schluß nahe, daß diese mit den in diesem System ablaufenden Kettenreaktionen zusammenhängt.

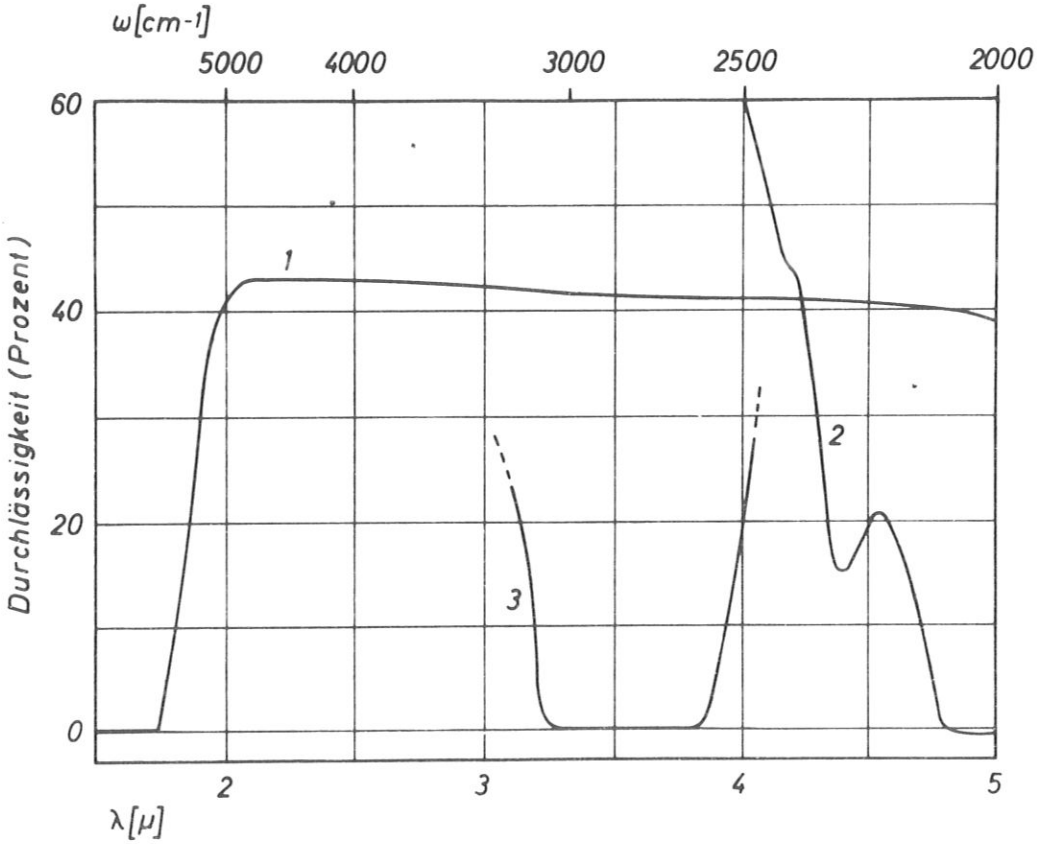


Abb.21 Filter zur Bestimmung des Wellenlängenbereichs von Emissionslinien des JF_5-H_2-Lasers
1 Germanium, 2 Infrasil, 3 Polyäthylen

8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde am Beispiel des Fluorwasserstoff-Lasers untersucht, welche physikalisch-chemischen Informationen über die chemische Pumpreaktion aus der Oszillatoremission erhalten werden können.

Die benutzte experimentelle Anordnung unterscheidet sich durch die Blitzlampe mit einer Emissionsdauer im Bereich von 1 μs von anderen blitzphotolytisch initiierten chemischen Lasern. Nach den Erfahrungen bei der Untersuchung anorganischer Fluoride hinsichtlich ihrer Eignung als photolytische Fluorquellen wurde Wolframhexafluorid als Fluorgenerator gewählt. WF_6 ist relativ reaktionsträge und geht mit Wasserstoffverbindungen H_2, D_2, CH_4, C_4H_{10} und HCl bei Raumtemperatur im Druckbereich von einigen Torr keine Dunkelreaktion ein. Die mit diesen Wasserstoffverbindungen erzeugten HF-Laser werden jeweils nur durch die Reaktion F + HX gepumpt. Da WF_6 oberhalb 1650 Å den gleichen Absorptionsbereich wie N_2O besitzt, läßt sich die Größenordnung der photolytischen F-Atombildung durch chemische Aktinometrie bestimmen. Bei Gesamtdrucken der Reaktionsmischungen von 0.5 Torr wurden Bedingungen gefunden, unter denen die sehr effektive Schwingungsdesaktivierung der HF-Moleküle durch Stöße für die Dauer der Laseremission vernachlässigbar ist. Die integrierte Intensität des Gesamtsignals ist dann ein Maß für die Schwingungsanregung des Reaktionsproduktes HF in der untersuchten Reaktion. Für die Reaktionen

$$F + HX \rightarrow HF^{+} + X, \quad X = H, CH_3, Cl$$

wurde gezeigt, daß die Schwingungsanregung in der Reihenfolge der Wasserstoffverbindungen CH_4, H_2, HCl ab-

nimmt. In der gleichen Reihenfolge nehmen die Aktivierungsenergien zu. Da die auf die Produktmoleküle zu verteilende Reaktionsenergie in den verglichenen Reaktionen nahezu gleich ist, kann auf einen Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie und der Schwingungsanregung hingewiesen werden.
Die spektral zerlegte Laseremission der Reaktion $F + H_2$ zeigt eine Besetzung der Rotationszustände, die im Vergleich zu der von Polanyi und Tardy gemessenen Initialbesetzung weitgehend in Richtung auf eine Boltzmannverteilung bei Raumtemperatur relaxiert ist. Aus der Verschiebung der Kaskadenemissionen in der Fundamentalbande im Vergleich zu den sie pumpenden $v=(2 \rightarrow 1)$ Übergängen zu niederen J-Werten kann eine Desaktivierungswahrscheinlichkeit/gaskinetischen Stoß von mindestens 0.2 für Rotationszustände im Bereich von Rotationsquantenzahlen mit $J=4$ abgeschätzt werden.

Obwohl die stimulierte Emission direkt die Quantenzustände anzeigt, zwischen denen eine Besetzungsinversion besteht, ist die Bestimmung der relativen Besetzungsdichten und damit relativer detaillierter Geschwindigkeitskonstanten $k(v,J)$ aus der Oszillatoremission schwierig. Der Grund liegt in der Verknüpfung der stimulierten Emission des Oszillators mit der Besetzungsdifferenz zweier Zustände und der Quantendichte im Resonator durch zwei nichtlineare Differentialgleichungen (Bilanzgleichungen).
Es konnte jedoch gezeigt werden, daß unter drei für das in dieser Arbeit beschriebene Experiment erfüllten Voraussetzungen die direkte Messung von summarischen Geschwindigkeitskonstanten für die den Laser pumpende Reaktion möglich ist.

1) Die Initiierung der Reaktion, z. B. die photolytische Erzeugung von F-Atomen erfolgt schneller als der

Reaktionsablauf.

2) Die Schwingungsdesaktivierung durch Stöße ist unter den gewählten experimentellen Bedingungen vernachlässigbar.

3) Die Laseremission erfolgt quasi kontinuierlich. Inversion und Photonendichte im Resonator werden durch die Lösungen der Bilanzgleichungen für das Gleichgewicht beschrieben.

Unter diesen Voraussetzungen ist die Intensität des beobachteten Signals der chemischen Pumpleistung, der Erzeugung der Inversionsdichte/Zeit, proportional. Mit Hilfe dieser Beziehung ließen sich aus dem exponentiellen Abklingen des Laserimpulses Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen erhalten:

$$F + HX \rightarrow HF^+ + X, \quad X = H, CH_3, C_4H_9, Cl$$
$$F + D_2 \rightarrow DF^+ + D$$

Wesentlich ist die experimentelle Einfachheit des Verfahrens, zumal die direkte Untersuchung von F-Atomreaktion erst seit kurzem möglich ist. Die Geschwindigkeitskonstanten in der Größenordnung von 10^{13} [cm^3 $mol^{-1}s^{-1}$] sind mit anderen direkt gemessenen Werten in brauchbarer Übereinstimmung soweit ein Vergleich möglich ist. Die k-Werte nehmen in der Reihenfolge der Reaktionspartner C_4H_{10}, CH_4, H_2, D_2, HCl ab.
Für den Isotopieeffekt $k(F + H_2)/k(F + D_2)$ wurde ein Wert von 1.3 ermittelt. Dieser Wert deckt sich im Rahmen der Messgenauigkeit mit den Ergebnissen von Rechnungen, die Muckerman unter Anwendung der Theorie des Übergangszustandes erhielt.

9. Literatur

1. J. C. Polanyi, Appl. Opt. Supplement 2, 109 (1965)

2. J. V. V. Kasper, G. C. Pimentel, Phys. Rev. Letters 14, 352 (1965)

3. a) K. L. Kompa, Angew. Chem. Int. Ed. 9, 773 (1970)
   b) K. L. Kompa, Fortschritte der chemischen Forschung, Springer Verlag, im Druck

4. J. C. Polanyi, Appl. Opt. 10, 1717 (1971)

5. J. H. Parker, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys. 51, 91, (1969)

6. M. J. Berry, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys. 53, 3453 (1970)

7. T. D. Padrick, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys. 54, 720 (1971)

8. J. H. Parker, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys. 55, 857 (1971)

9. P. H. Corneil, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys. 49, 1379 (1968)

10. K. L. Kompa, J. H. Parker, G. C. Pimentel, J.Chem. Phys. 49, 4257 (1968)

11. K. L. Kompa, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys. 47, 857 (1967)

12. K. H. Welge, J. Wanner, F. Stuhl, A. Heindrichs, Rev. Sci. Instr. 38, 1728 (1967)

13. P. Gensel, K. L. Kompa, J. Wanner, Chem. Phys. Letters 7, 583 (1970)

14. K. L. Kompa, P. Gensel, J. Wanner, Chem. Phys. Letters 3, 210 (1969)

15. K. L. Kompa, J. Wanner, P. Gensel, IEEE J. Quant. Electr. QE-6, 185 (1970)

16. P. Gensel, K. L. Kompa, J. Wanner, Chem. Phys. Letters 5, 179 (1970)

17. D. Proch, J. Wanner, "Tables of Vibrational Rotational Transitions of Diatomic Molecules Pertinent to Chemical Lasers", IPP-Bericht IV/17, März 1971

18. S. N. Suchard, G. C. Pimentel, Appl. Phys. Letters 18, 530 (1971)

19. Auf eine ausführliche Darstellung der Laserphysik sei hingewiesen:
    a) D. Röss, "Lichtverstärker und Oszillatoren", Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt/Main 1966
    b) E. L. Steele, "Optical Lasers in Electronics", J. Wiley, New York 1968

20. a) Herleitung der Patelgleichung:
    C. K. N. Patel, Phys. Rev. 136, A 1187 (1964)
    Diskussion für den CO-Laser:
    b) C. K. N. Patel, "Gas-Laser", in A. K. Levine, "Lasers" Vol.2, p. 79, M. Dekker Inc.New York

21. G. K. Vasiliev, M. F. Makarov, V. G. Papin, V. L. Tal'rose, Int. Sympos. on Chemical Lasers Moskau 1969

22. W. A. Bingel, Theorie der Molekülspektren, Verlag Chemie 1967

23. J. C. Polanyi, "Some Concepts in Reaction Dynamics" +) Accts. of Chem. Res., im Druck

24. K. G. Anlauf, D. H. Maylotte, J. C. Polanyi, R. B. Bernstein, J. Chem. Phys. 51, 5716 (1969)

25. a) J. C. Polanyi, D. C. Tardy, J. Chem. Phys. 51, 5717 (1969)
b) K. G. Anlauf, P. E. Charters, D. S. Horne, R. G. Macdonald, D. H. Maylotte, J. C. Polanyi, W. J. Skrlac, D. C. Tardy, K. B. Woodall, J. Chem. Phys. 53, 4091 (1970)

26. N. Jonathan, C. M. Melliar-Smith, S. Okuda, D. H. Slater, D. Timlin, Molec. Phys. 22, 561 (1971)

27. H. W. Chang, D. W. Setser, M. J. Perona, Chem. Phys. Letters 9, 587 (1971)

28. K. G. Anlauf, P. J. Kuntz, D. H. Maylotte, P. D. Pacey, J. C. Polanyi, Discussions Faraday Soc. 44, 183 (1967)

29. P. D. Pacey, J. C. Polanyi, Appl. Opt. 10, 1725 (1971)

+) Der Film gleichen Titels kann von Doz. Dr. Heydtmann, Inst. für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt, entliehen werden

30. M. J. Berry, The second Int. Sympos. on Gas Kinetics, Swansea 1971, persönliche Mitteilung

31. W. H. Flygare, Accts. of Chem. Res. 1, 121 (1968)

32. B. Stevens "Collisional Activation in Gases" The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, Topic 19, Vol 3, Pergamon Press 1967

33. J. R. Airey, S. F. Fried, Chem. Phys. Letters 8, 23 (1971)

34. J. F. Bott, N. Cohen, J.Chem.Phys. 55, 3698 (1971)

35. J. R. Airey, S. F. Fried, "Investigation of Chemical Lasers" Contract DAAH01-70-C-0915, Avco-Everett Research Lab., Mass. (1970)

36. H. S. Johnston "Gas Phase Reaction Rate Theory" S. 140, Ronald Press, New York 1966

37. J. Wanner, Diplomarbeit, Universität Bonn 1968

38. J. G. Calvert, J. N. Pitts Jr. "Photochemistry" S. 782, 783, Wiley, New York 1966

39. N. Jonathan, C. M. Melliar-Smith, D. H. Slater, Chem. Phys. Letters 7, 257 (1970)

40. N. G. Basov, L. V. Koulakov, E. P. Markin, A. I. Nikitin, A. N. Oraevsky, JETP Letters 9, 375 (1969)

41. S. N. Suchard, R. W. F. Gross, J. S. Whittier, Appl. Phys. Letters 19, 411 (1971)

42. P. Gensel, J. R. McDonald, persönliche Mitteilung

43. L. T. Cowley, D. S. Horne, J. C. Polanyi, Chem. Phys. Letters 12, 144 (1971)

44. L. Henry, "Cambridge Conference on Molecular Energy Transfer" Cambridge Juli 1971

45. P. Gensel, K. L. Kompa, J. R. McDonald, IPP-Bericht IV/29, im Druck

46. K. L. Kompa, J. Wanner, Chem. Phys. Letters 12, 560 (1972)

47. A. F. Dodonov, E. B. Gordon, G. K. Lavrovskaya, I. I. Morosov, A. N. Ponomarev, V. L. Tal'rose, Int. Sympos. on Chemical Lasers, Moskau 1969

48. K. H. Homann, W. C. Solomon, J. Warnatz, H. G. Wagner, C. Zetzsch, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 74, 585 (1970)

49. J. Warnatz, C. Zetzsch, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 75, 1137 (1971)

50. H. G. Wagner, J. Wolfrum, Angew. Chem. 83, 561 (1971)

51. K. J. Laidler, "Reaction Kinetics" Vol. I, S. 88, Pergamon Press 1963

52. J. T. Muckerman, J. Chem. Phys. 54, 1155 (1971)

53. R. L. Jaffe, J. B. Anderson, J. Chem. Phys. 54, 2224 (1971)

54. R. W. F. Gross, N. Cohen, T. A. Jacobs, J. Chem. Phys. 48, 3821 (1968)

55. G. G. Dolgov-Savel'ev, V. A. Polyakov, G. M. Chumak, JET P Letters 31, 643 (1970)

56. P. Gensel, unveröffentlicht

57. M. J. Berry, Ph. D. Thesis, University of California, Berkely 1970

58. Eigenschaften der verwendeten Fluoride finden sich in folgenden Zitaten:

a) SbF_5 R. D. W. Kemmitt, D. W. A. Sharp, "Fluorides of the Main Group Elements" in Advances in Fluorine Chemistry, Vol. 4 S. 210, Butterworth, London 1965

b) JF_5 ibid S. 247

c) E. E. Aynsley, N. N. Greenwood, D. H. W. Wharmby, J. Chem. Soc. 5369 (1963)

d) XeF_2, XeF_4 J. G. Malm, H. Selig, Chem. Rev. 65, 199 (1965)

e) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Ergänzungswerk Band 1, Edelgasverbindungen, S. 26, S. 45, Verlag Chemie 1970

f) WF_6 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System Nr. 54, S. 155, Berlin 1933

59. Handbook of Chemistry and Physics, 51st Edition, The Chemical Rubber Co. (1970 - 1971)

60. J. F. James, R. S. Sternberg, "The Design of Optical Spectrometers" S. 57, Chapman and Hall, London 1969

61. P. Gensel, Diplomarbeit, Universität München 1969

62. F. Kneubühl, Appl. Opt. 8, 505 (1969)

63. A. R. Downie, M. C. Magoon, T. Purcell, W. Crawford Jr., J. Opt. Soc. Am. 43, 941 (1953)

64. R. A. Durie, Canad. J. Phys. 44, 337 (1966)

65. G. Herzberg, "Spectra of Diatomie Molecules", van Norstrand, Princeton 1961