

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK  
GARCHING BEI MÜNCHEN

Untersuchungen am Spektrum eines  
Fluorwasserstoff-Lasers

Investigations on the Spectrum of a Pulsed  
Discharge-Initiated HF-Laser

H. Pummer

IPP IV/31

Januar 1972

*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.*

January 1972 (in German)

Abstract

A pulsed discharge-initiated hydrogen fluoride laser is described whose maximum energy output is 1,2 Joule with pulses of 400 nsec halfwidth. Details of the experimental setup are given and spectrum measurements for various conditions of SF<sub>6</sub>/H<sub>2</sub> mixing ratios and pressures are reported. Towards lower pressures ( $\approx 1$  Torr) the time behaviour of the spectrum changes markedly and new lines with high rotational quantum numbers build up, indicating that levels with  $J > 10$  are substantially pumped. This behaviour is compared with the results of a simple mathematical calculation concerning the relaxation of a nonthermal rotational distribution of HF molecules.

# I N H A L T

1.	EINLEITUNG .....	1
2.	THEORIE .....	3
2.a	Molekulare Laser .....	3
2.b	Pumpmechanismus im HF-Laser .....	4
2.c	Chemolumineszenzmessungen .....	9
2.d	Relaxationsprozesse im HF-System .....	10
2.e	Art der Inversion .....	12
2.f	Mathematisches Modell für die R-T Relaxation .....	17
3.	EXPERIMENTELLER AUFBAU.....	24
3.a	Übersicht .....	24
3.b	Energieversorgung .....	27
3.c	Resonator .....	28
3.d	Gasgemisch .....	29
3.e	Diagnostik .....	30
4.	EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE .....	31
4.a	Energiemessungen .....	31
4.b	Spektrum bei hoher Energie .....	35
4.c	Spektren bei niedrigen Energien .....	36
4.d	Emissionsdauer der Linien .....	39
5.	DISKUSSION .....	41
6.	ZUSAMMENFASSUNG .....	44
7.	LITERATURVERZEICHNIS .....	46

## 1. E I N L E I T U N G

In den letzten Jahren hat das Interesse an molekularen Lasersystemen stark zugenommen. Das liegt zum einen daran, dass die meisten dieser Systeme in einem Wellenlängenbereich emittieren, der sich von sichtbaren bis zu Millimeterwellen erstreckt. Diese Wellenlängen sind für eine grosse Zahl von Anwendungen (z.B. in der Plasmaphysik) interessant. Zum anderen hat sich gezeigt, dass man mit relativ geringem technischen Aufwand zu Energien kommt, die denen von Festkörperlasern vergleichbar sind. Ausserdem bieten molekulare Lasersysteme eine Möglichkeit, im Lasermedium ablaufende relaxations- und reaktionskinetische Prozesse mit hoher Genauigkeit zu untersuchen.

Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang der Fluorwasserstoff (HF) laser. Dies hat folgende Gründe.

Es gibt viele exotherme Reaktionen die HF produzieren. Die dabei freiwerdenden Energien verteilen sich zum grossen Teil auf hochangeregte Schwingungs- und Rotationsniveaus des HF-Moleküls, wobei eine Inversion der Besetzungen entsteht. Die meisten dieser Reaktionen laufen sehr schnell ab. Man hat deshalb die Möglichkeit, das Laservolumen in kurzer Zeit mit hohen Dichten der angeregten Spezies zu füllen, was für den Bau von Hochleistungslasern sehr wichtig ist. Ausserdem besteht die Aussicht, verzweigte Kettenreaktionen zur Erzeugung angeregter HF-Moleküle zu benutzen. Diese Reaktionen laufen nach ihrer Initiierung selbständig (Explosion) weiter, ohne dass äussere Energie nachgespeist werden muss. Damit könnte man zu Outputenergien kommen, die grösser als die zugeführten Energien sind. Ausserdem können grosse Volumina angeregt werden. Da einige der HF-erzeugenden Reaktionen einfach sind, hofft man, aus der Untersuchung der entstehenden Energieverteilung Aufschlüsse über ihre Reaktionskinetik zu gewinnen.

Derartige Reaktionen liefern HF-Moleküle in einer grossen Anzahl verschiedener Energieniveaus. Um die Entstehung und Wechselwirkungen der Besetzungen dieser Niveaus zu untersuchen, bedient man sich hauptsächlich dreier experimenteller Methoden:

1. Untersuchung der Emission eines Laseroszillators /1,2,3,4,5,6/
2. Chemolumineszenzmessungen /7,8,9/
3. Verstärkungsmessungen /10/

Diese verschiedenen Methoden liefern nun zum Teil widersprüchliche Resultate. Eine Ursache hierfür sollten die verschiedenen experimentellen Bedingungen, wie z.B. die Benutzung unterschiedlicher Ausgangsstoffe zur HF-Produktion sein. Andererseits stellt der Nachweis einer Linie mit geringer Inversion gewisse Anforderungen an den Resonator.

1. Zunächst soll die Transmission des Resonators hoch sein. Bei den in den meisten Anordnungen verwendeten externen Resonatoren ist dies nicht gegeben, da die Laserübergänge im Bereich einer Absorptionsbande des in der Laboratmosphäre vorhandenen Wasserdampfes liegen und Verluste an den Fenstern des Laserrohres entstehen.

2. Die Auskopplung an den Spiegeln soll gering sein, damit die Schwellinversion klein bleibt.

3. Die Verstärkung im Medium muss so gross sein, dass schwache Linien noch mit dem verwendeten Detektor nachgewiesen werden können.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es deshalb, einen HF-Laser hoher Energie zu entwickeln, dessen Resonator die oben genannten Bedingungen möglichst gut erfüllt, und das Spektrum der Laserstrahlung zu untersuchen.

Hierzu wurde ein HF-Laser mit internem Resonator gebaut. Die elektrische Anregung erfolgte über ca. 1000 zweidimensional angeordnete Elektroden. Dies ermöglicht eine homogene Anregung des gesamten Laservolumens bei Einkopplung hoher Energie. Bei geeigneter Wahl der Auskopplung und des Gasgemisches beträgt der Energieoutput 1,2 J in Pulsen von 400 nsec Dauer. Das Spektrum dieses Lasers wurde unter verschiedenen Druck- und Auskoppelbedingungen vermessen. Es wurde weiter versucht, das Emissionsverhalten des Lasers mit Hilfe eines einfachen Modells qualitativ zu deuten.

## 2. THEORIE

### 2.a Molekulare Laser

Die thermische Energie eines Ensembles von Molekülen in einem Gas ist auf deren Freiheitsgrade für Translation, Rotation, Schwingung und elektronische Anregung verteilt. Zwischen zwei Energieniveaus  $E_2$  und  $E_1$  sind strahlende Übergänge möglich, falls die Niveaus gewissen Auswahlregeln genügen. Dringt ein Lichtstrahl der Übergangsfrequenz in das Medium ein, so ist seine Intensität nach einer darin zurückgelegten Strecke  $l$

$$J(l) = J(0)V \quad (1)$$

wobei  $J(0)$  die Anfangsintensität ist und die Verstärkung  $V$  durch

$$V = \exp \sigma \Delta N l \quad (2)$$

gegeben wird.  $\sigma$  ist der Wirkungsquerschnitt für stimulierte Prozesse,  $\Delta N$  ist die Inversion.

Eine für den Laser notwendige Bedingung ist, dass

$$V > 1 \quad (3)$$

wird.

Dies wird gewöhnlich durch die äquivalente Forderung

$$\Delta N = \frac{N_2}{g_2} - \frac{N_1}{g_1} > 0 \quad (4)$$

ausgedrückt.

$N_2$  und  $g_2$  sind Besetzung und Entartung des oberen Niveaus,  $N_1$  und  $g_1$  stehen für das untere Niveau.

Diese Bedingung ist nicht erfüllt, falls die Moleküle im thermischen Gleichgewicht sind, d.h. die Besetzung der Energieniveaus einer Boltzmannverteilung entspricht. Man benötigt daher Mechanismen, welche Verteilungen mit grosser Besetzung energetisch hoher Niveaus und geringer Besetzung der niederen Niveaus erzeugen.

Für Gaslaser verwendet man dazu folgende Methoden:

- a) Abkühlung eines heissen Gases durch schnelle Expansion
- b) Erzeugung angeregter Teilchen durch Photodissoziation
- c) Anregung der Teilchen durch Elektronenstösse
- d) Energieübertrag durch resonante Stösse von angeregten Teilchen auf die Teilchen des Lasermediums
- e) Erzeugung angeregter Teilchen in chemischen Reaktionen

Der Bevölkung von Niveaus durch einen dieser Mechanismen steht Entleerung durch Relaxations- und stimulierte Prozesse gegenüber, auf die später noch eingegangen wird.

## 2.b Pumpmechanismus im HF-Laser

Gewöhnlich wird eine chemische Reaktion durch Mischen der Ausgangsstoffe eingeleitet. In einem Laser benötigt man eine möglichst homogene Anregung im gesamten Volumen, d.h. die zur Mischung der Stoffe benötigte Zeit muss klein gegen die Halbwertsdauer der Reaktion sein. Da man andererseits wegen der Relaxationsprozesse auf sehr schnell ablaufende Reaktionen angewiesen ist, kann man diese Methode in gepulsten Lasern nicht anwenden. Man benutzt daher ein vorgemischtes Gas, in dem die Reaktion durch einen Eingriff gestartet wird.

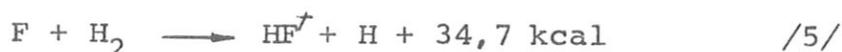
Im vorliegenden Fall wird eine Mischung aus Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ) und Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) benutzt. Die Anregung zerfällt in zwei Schritte.

1. Dissoziation von  $\text{SF}_6$  in einer elektrischen Entladung.



Dabei wird atomares Fluor erzeugt.

2. Chemische Reaktion:



Diese Reaktion verteilt 67 % der freiwerdenden Energie von 34,7 kcal/mol auf die Schwingungs-, 27 % auf die Rotations- und 6 % auf die Translationszustände des HF-Moleküls /12/. Die so entstehende Besetzung der Energieniveaus ist teilweise invertiert und für die Reaktion spezifisch.

Der Weg, auf dem in einer chemischen Reaktion angeregte Moleküle entstehen, lässt sich nach der Theorie der aktivierten Komplexe erklären /13/.

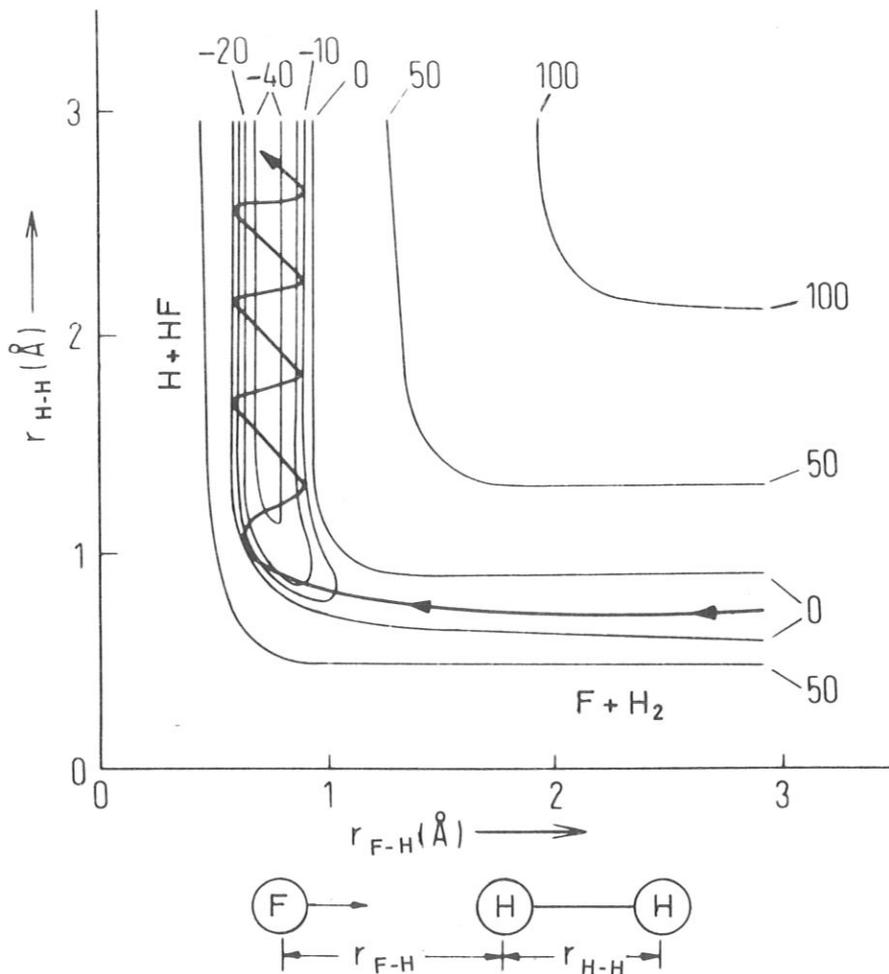


Abb. 1:  
Energiehyperfläche der Reaktion  $F + H_2 \rightleftharpoons HF + H$  (qualitativ).  
Die Höhenlinien sind Kurven gleicher potentieller Energie.  
Die gepfeilte Linie beschreibt das Entstehen eines schwingungsangeregten HF-Moleküls. Entnommen Ref. /24/.

Die potentielle Energie eines Ensembles von  $N$  Atomen ist eine Funktion von  $3N-6$  Koordinaten (von der Gesamtzahl der Freiheitsgrade werden die Freiheitsgrade für gemeinsame Translation und Rotation abgezogen). Diese Funktion wird Energiehyperfläche genannt. (Abb.1) Auf dieser Fläche existieren gewisse Bereiche, die energetisch besonders günstig sind. Sie entsprechen einer bestimmten räumlichen Gruppierung der Atome. In der Abbildung sind dies die mit  $F + H_2$  und  $HF + H$  bezeichnete Gebiete. Um eine Umgruppierung der Teilchen zu erreichen, muss man sie einander nähern, wobei ihre potentielle Energie anwächst. Das heisst, die Teilchen müssen Stösse ausführen. Ist dabei die relative kinetische Energie gross genug, so entsteht ein molekülähnliches Gebilde kurzer Lebensdauer, das sich auf dem Sattelpunkt zwischen zwei energetisch günstigen Tälern der Energiefläche befindet. Dies ist der aktivierte Komplex. Dieser Komplex ist schwingungsangeregt. Ein Schwingungsfreiheitsgrad dieses Komplexes zeichnet sich nun dadurch aus, dass seine Energie gross genug ist, um die Dissoziation des Komplexes in die Reaktionsprodukte zu ermöglichen. In diesem Fall treten die Teilchen in das senkrecht verlaufende Tal in Abb.1 ein. Da das Tal sehr stark abfällt (die Talsohle liegt um 34.7 kcal tiefer als die des  $H_2 + F$  Tales), wirken dort auf die Teilchen sehr grosse Kräfte die dazu führen, dass sich die Atome des Produktmoleküls stärker nähern können, als es dem Gleichgewichtszustand entspricht. Es entsteht ein Zustand, bei dem sich der Abstand der Atome periodisch ändert (durchgezogene Linie); das Molekül ist schwingungsangeregt /14/. Entsteht der grösste Teil der Reaktionsprodukte auf diesem Weg über die Energiefläche, so erhält man Inversion. Diese Betrachtungsweise lässt sich vereinfachen, wenn man die Energiekoordinate der Teilchen gegen ihren Weg über die Energiefläche (die Reaktionskoordinate) aufträgt (Abb.2).

Die Geschwindigkeit, mit der die Reaktionsprodukte entstehen, ist gleich der Zahl der Teilchen, die in der Zeiteinheit das Maximum der Kurve von links nach rechts passieren. Sie wird durch die Reaktionskonstante  $k$  beschrieben. Die Produktionsrate von Teilchen in einem Schwingungszustand der Quantenzahl  $v$  wird durch die Konstante  $k_v$  gegeben. Berücksichtigt man auch noch die Rotationsquantenzahl  $J$  so lässt sich jedem Energiezustand des Moleküls ein  $k_{vJ}$  zuordnen (ausgenommen elektronische Anregung). Es gilt dann.

$$k = \sum_{v,J} k_{vJ}$$

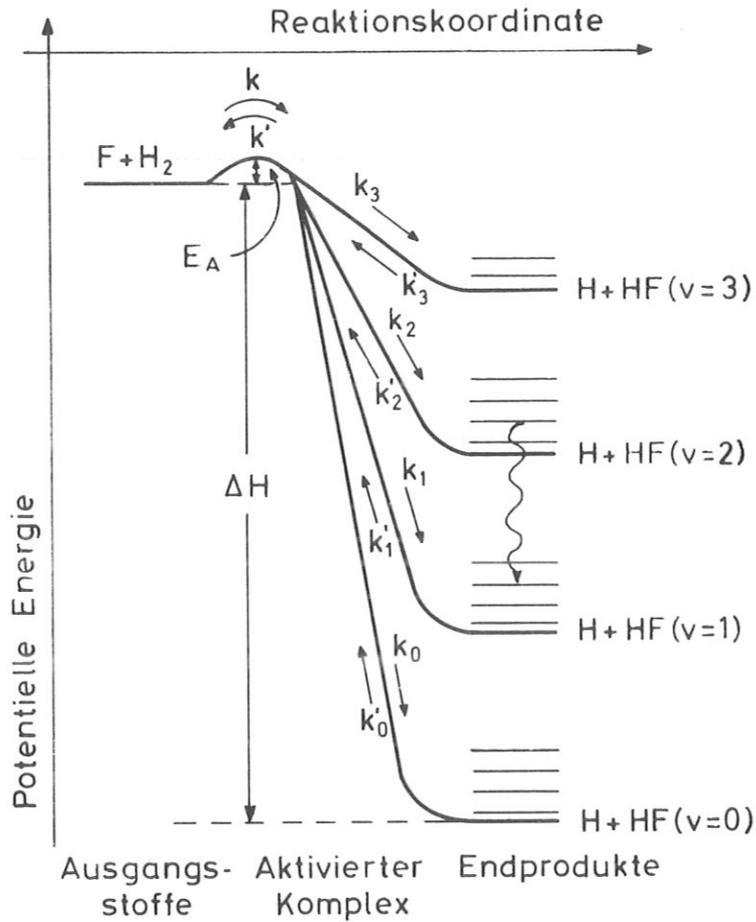


Abb 2:  
Ablauf der Reaktion  $F + H_2 \rightleftharpoons HF^+ + H$  in die  
verschiedenen Energieniveaus des HF-Moleküls

Die Verhältnisse der  $k_v$  sind nach J.C. Polanyi und D.C. Tardy in Ref. /15/ mit  $k_0 : k_1 : k_2 : k_3 = 1,2 : 2,4 : 8,2 : 4,1$  angegeben (siehe auch /7/).

Aus der Abbildung 2 sieht man, dass die durch  $k'_v$  beschriebene Rückreaktion für niedrigere Schwingungsniveaus aus energetischen Gründen eine untergeordnete Rolle spielt. Für das Verhältnis der beiden Reaktionskonstanten gilt für  $v = 0$  bei 300 K

$$\frac{k_0}{k'_0} = e^{-\Delta H/RT} = e^{5,8}$$

für  $\Delta H = - 34,7$  kcal.

Die verschiedenen Anregungsenergien eines zweiatomigen Moleküls sind in Abb. 3 skizziert. Die Energie des ersten elektronisch angeregten Zustandes ist so gross, dass er durch die Reaktion nicht besetzt werden kann. Man kann sich also auf die Betrachtung der Schwingungs- und Rotationsniveaus beschränken. Diese berechnen sich für ein zweiatomiges Molekül aus der Dunham Formel für den schwingenden Rotator /14/

$$T(v, J) = \sum_{l, j} Y_{lj} (v + \frac{1}{2})^l J^j (J+1)^j$$

Die  $Y_{lj}$  sind die Dunhamkoeffizienten. Für HF liegen die numerischen Werte dieser Gleichung vor /16/.

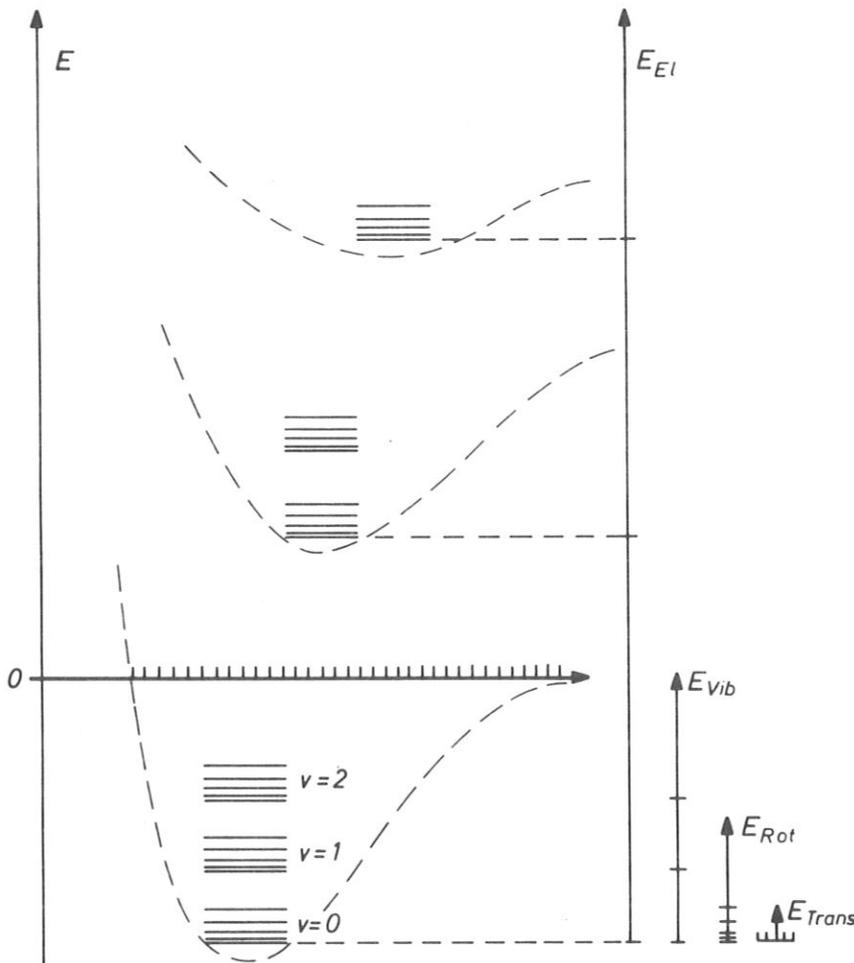


Abb. 3:  
Anregungsenergien des HF-Moleküls (Grössenordnungen)

## 2.c Chemolumineszenzmessungen

Diese Experimente dienen dazu, die von einer chemischen Reaktion erzeugte Energieverteilung der Produktmoleküle zu messen. Dazu beobachtet man die spontane Emission dieser Teilchen unmittelbar nach ihrem Entstehen. Anhand der beobachteten Wellenlänge wird das emittierende Niveau identifiziert. Die Intensität der Strahlung ist der Besetzung des Niveaus proportional.

Um mit dieser Methode genaue Daten über die Verteilung zu erhalten, dürfen die Teilchen nur durch spontane Emission zu niederen Energiezuständen gelangen. Ausserdem soll ein emittiertes Quant nicht im Medium absorbiert werden. Die Messung muss unmittelbar auf die Erzeugung der Teilchen folgen, da sonst eine relaxierte Verteilung beobachtet wird. Aus diesen Gründen werden die Messungen gewöhnlich in strömenden Systemen bei Drücken von einigen  $10^{-4}$  Torr durchgeführt. Die Stosszahlen werden dadurch sehr klein. In der Methode der "arrested relaxation" werden die Produktmoleküle ausserdem an den gekühlten Wänden des Reaktionsgefässes kondensiert, um ihre Rückdiffusion zu vermeiden. Die Ergebnisse dieser von Polanyi entwickelten Methode für die Untersuchung des Systems



sind in Abbildung 4 angegeben /7/.

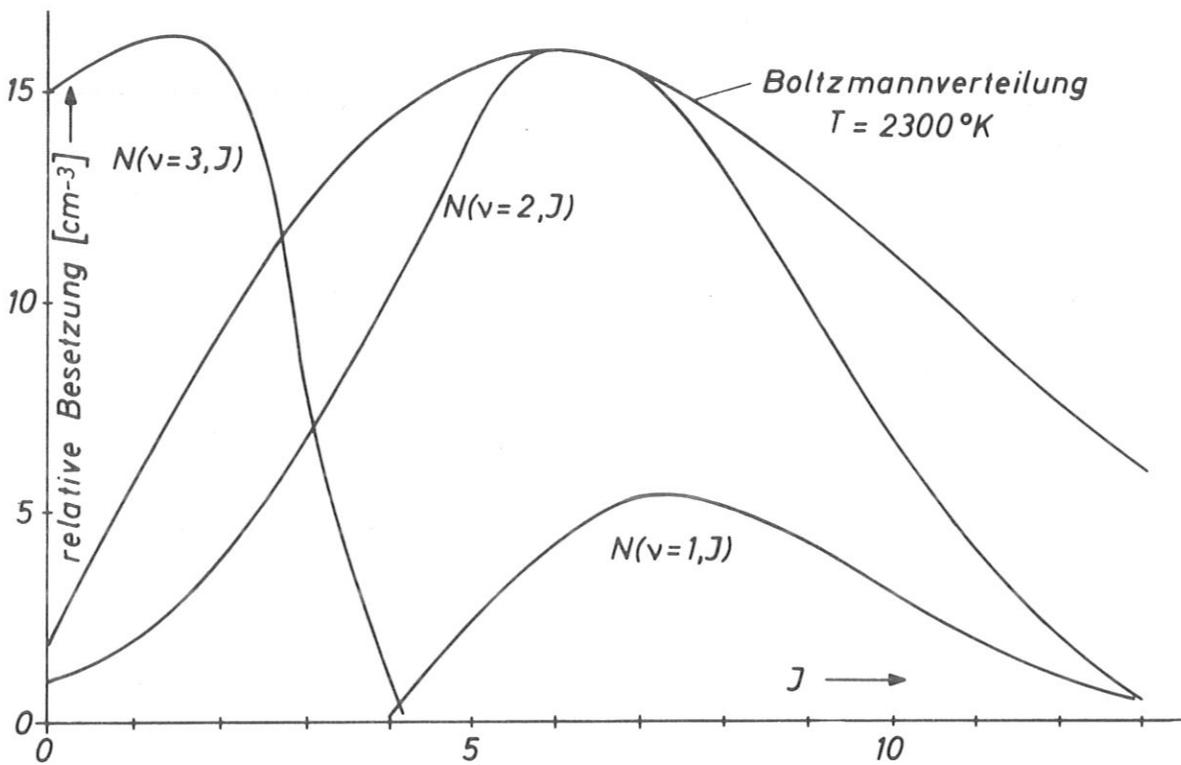


Abb. 4:  
Besetzung der verschiedenen Schwingungs-Rotationsniveaus von HF durch die betrachtete Reaktion. Die Kurven sind Chemolumineszenzmessungen (Ref. /7/) entnommen.

#### 2.d Relaxationsprozesse im HF-System

Die Drücke, bei denen Laser betrieben werden, liegen wegen der Forderung nach hoher Verstärkung und Outputenergie im Bereich von einigen Torr bis zu einigen Atmosphären. Bei einem Druck von 1 Torr liegt die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen im Bereich von 100 nsec. Andererseits lässt sich die Halbwertsdauer der chemischen Reaktion für diesen Druck zu etwa 10  $\mu\text{sec}$  abschätzen. Das heisst, die gebildeten HF-Moleküle erleiden während des Pumpprozesses ca. max. 100 Stösse. Ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein HF-Molekül in einem Stossprozess ein Schwingungs- oder Rotationsquant an den Stosspartner abgibt gross ( $1 - 10^{-2}$ ), dann spielen Relaxationsvorgänge eine entscheidende Rolle. Sie führen dazu, dass die ursprüngliche Besetzungsinversion abgebaut und in Richtung auf eine Boltzmannverteilung verschmiert wird. Der Grad dieser

Verschmierung zu einer bestimmten Zeit ist abhängig von der Geschwindigkeit des Pumpprozesses und von der Zahl der Stösse, die zum Austausch eines bestimmten Energiequants nötig ist. Die Zahl dieser Stösse kann für die verschiedenen Quanten sehr unterschiedlich sein.

Ist die Relaxation um einige Grössenordnungen langsamer als der Pumpprozess, so bleibt die Originalverteilung im wesentlichen erhalten (Chemolumineszenzmessungen). Im umgekehrten Fall wird man eine Boltzmannverteilung beobachten, da durch die schnelle Relaxation in den gepumpten Niveaus keine nennenswerte Besetzung entstehen kann. Dieser Fall lässt keine Verstärkung im Medium zu. Im Normalfall wird beim Anschwingen des Lasers eine Verteilung vorliegen, die zwischen diesen Extrema liegt. Das Emissionsspektrum wird also durch eine aus der Pumpverteilung hervorgegangene teilrelaxierte Verteilung bestimmt. Zum Verständnis des Laserspektrums ist damit eine genauere Untersuchung der Relaxation erforderlich.

Wie bereits erwähnt, hängt die Geschwindigkeit eines Relaxationsprozesses von Art und Grösse des auszutauschenden Energiequants ab. Damit kann man den Energietransport zwischen den Molekülzuständen durch getrennte Relaxationsprozesse beschreiben. So relaxieren die Rotationszustände wesentlich schneller als die Schwingungszustände wie die Tabelle zeigt:

Tabelle 1:

Halbwertszeiten der verschiedenen Relaxationsprozesse bei Atmosphärendruck:	
$\tau_{R \rightarrow R} \approx$	$10^{-10}$ sec
$\tau_{V \rightarrow V} \approx$	$10^{-8}$ sec
$\tau_{R \rightarrow T} \approx$	$10^{-8}$ sec
$\tau_{V \rightarrow T} \approx$	$10^{-5}$ sec

Die Werte sind der Ref./23/ entnommen und stellen grössenordnungsmässige Abschätzungen dar. Genaue Daten liegen zur Zeit nicht für alle Prozesse vor.

Damit folgt, dass die zur Abgabe eines Quants benötigten Stosszahlen für Rotation ca. 1, für Vibration dagegen ca.  $10^2$  betragen. Die Thermalisierung der Rotation geschieht also um einen Faktor  $10^2$  schneller als die der Schwingung.

In den Betrachtungen der für den Laser wichtigen teilrelaxierten Verteilung nimmt man daher an, dass die Rotationsverteilung in einem bestimmten Schwingungsniveau mit der Umgebung im thermischen Gleichgewicht ist. Die Besetzung der einzelnen Schwingungsniveaus kann dagegen stark von dieser Boltzmannverteilung abweichen.

### 2.e Art der Inversion

Diese Annahme erlaubt erste Aussagen über die Art der invertierten Übergänge im HF-System. Dabei ist zu beachten, dass das Auftreten von Inversion keine hinreichende Bedingung für das Anschwingen der entsprechenden Linie ist. Damit die Verstärkung im Medium die Transmissions- und Auskoppelverluste des Resonators ausgleichen kann, muss die Inversion einen Mindestwert (die Schwellinversion) überschreiten. Da jedoch die Verluste für alle Linien etwa gleich sind, wird dies im folgenden Abschnitt aus Gründen der Übersichtlichkeit vernachlässigt.

Die Untersuchung der Inversion lässt sich durch Einführen von verschiedenen Temperaturen  $T_T$ ,  $T_R$ ,  $T_V$  für Translation, Rotation und Schwingung vereinfachen /17/. Zur Definition von  $T_V$  nimmt man an, dass die Besetzungszahlen zweier benachbarter Schwingungsniveaus einer Boltzmannverteilung gehorchen. Setzt man diese Besetzungszahlen in die Boltzmannfunktion ein, so lässt sich eine effektive Temperatur mit folgenden Eigenschaften berechnen:

$$\begin{array}{ll} T_V > 0 & \text{für } \frac{N_2}{g_2} < \frac{N_1}{g_1} \\ T_V = \infty & \text{für } \frac{N_2}{g_2} = \frac{N_1}{g_1} \\ T_V < 0 & \text{für } \frac{N_2}{g_2} > \frac{N_1}{g_1} \end{array}$$

wobei  $N_2$  die Besetzung des oberen,  $N_1$  die des unteren Niveaus ist. Diese Temperatur ist immer nur für ein Paar benachbarter Schwingungszustände definiert.

Wegen der schnellen Relaxation der Rotation nimmt man weiter an, dass die Rotationsverteilung durch eine Boltzmannfunktion beschrieben wird, deren Temperatur  $T_R$  mit  $T_T$  identisch ist. Damit lassen sich die Inversionen

$$\Delta N = \left( \frac{N_{\nu_2 J_2}}{g_{J_2}} - \frac{N_{\nu_1 J_1}}{g_{J_1}} \right) > 0 \quad (4)$$

in einen Niveausystem aus zwei Schwingungsniveaus und den zugehörigen Rot-Niveaus als Differenzen verschiedener Boltzmannfunktionen darstellen.

Für die Verteilung der Rotationsniveaus gilt für ein festes  $\nu$

$$N_{\nu J} = \frac{N_{\nu} g_J}{Q_J} \exp \left( -\frac{hc}{k} \frac{F(J)}{T_R} \right) \quad (5)$$

$g_J$  = Entartungsfaktor,  $Q_J$  = Zustandssumme der Rotation,  $F(J)$  = Rotationsenergie des Niveaus  $J$ ,  $N_{\nu}$  = Teilchenzahl im betrachteten Schwingungsniveau.

Drückt man in gleicher Weise  $N_{\nu}$  durch eine Boltzmannverteilung ( $T_V$ ) für die Schwingung aus und setzt ein so folgt

$$N_{\nu J} = \frac{N g_J}{Q_{\nu} Q_J} \exp \left[ -\frac{hc}{k} \left( \frac{G(\nu)}{T_V} + \frac{F(J)}{T_R} \right) \right] \quad (6)$$

wobei  $G(\nu)$  die Schwingungsenergie des Niveaus und  $N$  die Gesamtteilchenzahl ist.

Durch Einsetzen von (6) in (4) ergibt sich

$$\frac{N}{Q_{\nu} Q_{J_2}} \exp \left[ -\frac{hc}{k} \left( \frac{G(\nu_2)}{T_V} + \frac{F(J_2)}{T_R} \right) \right] > \frac{N}{Q_{\nu} Q_{J_1}} \exp \left[ -\frac{hc}{k} \left( \frac{G(\nu_1)}{T_V} + \frac{F(J_1)}{T_R} \right) \right] \quad (7)$$

Mit  $Q_{J_1} = Q_{J_2}$  erhält man nach Logarithmieren

$$\frac{T_R}{T_V} < \frac{F(J_2) - F(J_1)}{G(\nu_1) - G(\nu_2)} \quad (8)$$

als Bedingung für die Inversion.

Für P-Zweig-Übergänge ist die rechte Seite positiv, da Zähler und Nenner negativ werden. Für Q-Zweig-Übergänge wird sie Null, für R-Zweig-Übergänge negativ. Eine Inversion, bei der  $T_V \geq 0$  gilt, nennt

man Partialinversion. Dieser Fall ist in der Abb.5 für  $T_V = \infty$ ,  $T_R \ll T_V$  dargestellt. Er ist besonders übersichtlich, da hier nur P-Zweig-Übergänge anschwingen können. Die Rotationsquantenzahl dieser Übergänge wird durch  $T_R$  bestimmt.

Für Totalinversion gilt  $T_V < 0$ , d.h.  $N_{V_2} > N_{V_1}$ . In diesem Fall kann es auch zum Anschwingen von R-Zweig-Übergängen kommen, die allerdings bisher nur in selektiven Resonatoren beobachtet wurden /12,4/. Das liegt daran, dass der Entartungsfaktor  $g_J = 2J + 1$  für diesen Zweig den Aufbau einer Inversion erschwert.

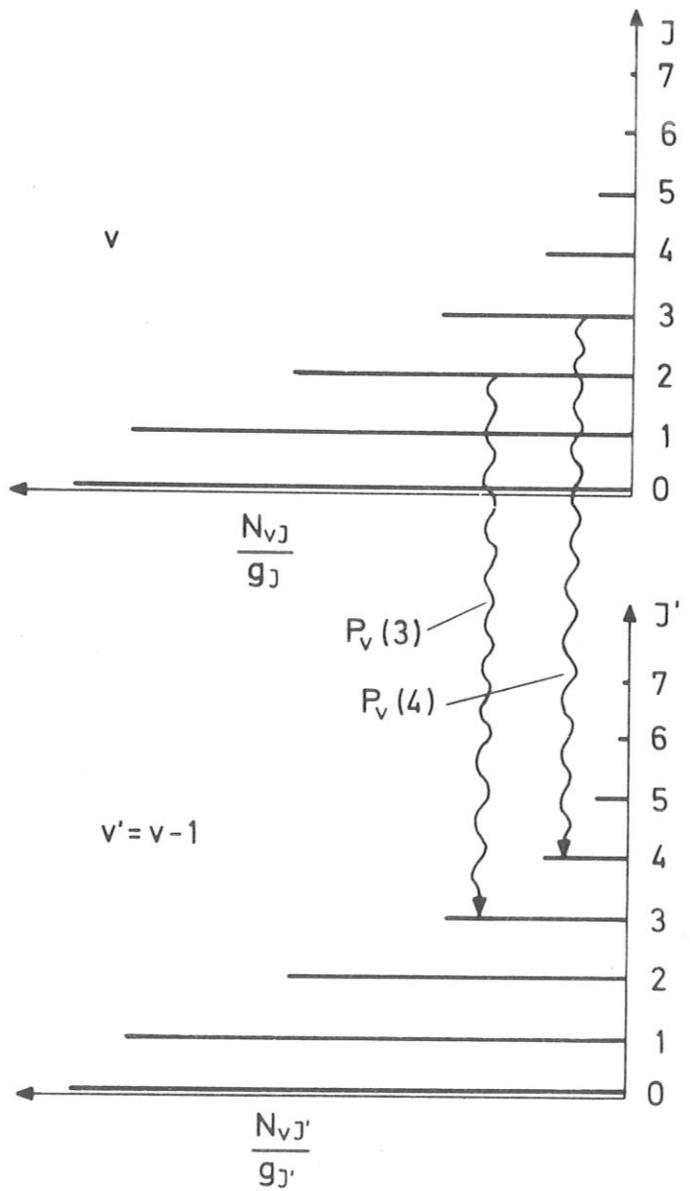


Abb. 5:  
 Partialinversion für  $T_V = \infty$ . Zwei der möglichen Laserübergänge sind eingezeichnet.

Wenn eine Linie im Oszillator anschwingt, steigt die Quantendichte sehr stark an. Damit treten die stimulierten Prozesse in Konkurrenz mit den Relaxationsmechanismen. Die zeitliche Änderung der Teilchenzahl in einem Niveau ist also von drei Vorgängen abhängig:

$$\frac{dHF(\nu, J)}{dt} = W(J, t) - k_R [S][HF] - qc\sigma \Delta N \quad (9)$$

Pumpprozess
Relaxation
stimulierte Prozesse  
(Linienbreite  
vernachlässigt)

$k_R$  ist die Geschwindigkeitskonstante für Relaxation,  $[S]$  die Konzentration der Stosspartner,  $q$  die Quantendichte im Resonator,  $\sigma$  der Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit.

Im eingeschwungenen Zustand ist

$$\frac{dHF(\nu, J)}{dt} = 0 \quad (10)$$

da jedes neu gebildete Molekül durch die hohe Quantendichte sofort zur Emission stimuliert wird. Dann kann man die Relaxation vernachlässigen:

$$k_R [S][HF] \ll qc\sigma \Delta N \quad (11)$$

und es wird

$$W(J, t) = qc\sigma \Delta N \quad (12)$$

Der zeitliche Verlauf der Quantendichte wird also unmittelbar durch die Pumprate bestimmt. Die Quantendichte im Resonator bestimmt andererseits das Lasersignal. Infolgedessen kann man aus dem Lasersignal unmittelbar Rückschlüsse auf die Pumprate ziehen. Diese Betrachtung gilt allerdings nur für den Übergang zwischen zwei isolierten Niveaus bei dem die Schwellinversion unmittelbar nach Beginn des Pumpprozesses erreicht wird. Im Experiment benötigt man aber eine gewisse Zeit, um die Schwellinversion zu erreichen. In dieser Zeit kann die Pumpverteilung durch Relaxation stark gestört werden, da die Quantendichte nahezu Null ist. Die im Laser anschwingende Linie ist damit durch Pump-

mechanismus und Relaxation bestimmt. Das zeitliche Emissionsverhalten der Linie hängt stark davon ab, welcher dieser beiden Prozesse bei der Erzeugung der Inversion dominierend ist.

Allerdings sind die Niveaus im HF-System nicht voneinander isoliert. Das Anschwingen der Linie P(7) 2-1 bevölkert das Niveau  $v = 1, J = 7$  sehr stark. Dadurch wird der Übergang P(8) 1-0 gepumpt. Umgekehrt wird das Niveau  $v = 2, J = 6$  stark entleert, wodurch P(6) 3-2 gepumpt wird. Neben diesen Kaskadenprozessen gibt es noch Vorgänge, die Kanibalisierung genannt werden. Die Zahl der Teilchen, die durch Relaxation das obere Niveau einer bereits angeschwungenen Linie verlassen, ist klein, da die stimulierten Prozesse überwiegen. Dieses Niveau bildet dadurch eine Art Loch, in dem Teilchen, die aus Nachbarniveaus hineinrelaxieren, verschwinden. Dadurch kann die Besetzung benachbarter Niveaus abgebaut werden.

Die Möglichkeiten, aus einem Laserspektrum Aufschluss über die Pumpmechanismen zu gewinnen, sind durch diese Kopplung der Niveaus eingeschränkt. Ausserdem beeinflusst die Art der Fluorquelle aus bisher nicht genau bekannten Gründen das Laserspektrum sehr stark. In der Literatur sind sehr unterschiedliche HF-Laserspektren angegeben. Die folgende Tabelle bringt einige Spektren von gepulsten HF-Lasern, die bis auf eine Ausnahme mit  $SF_6$  betrieben werden.

Tabelle 2: Verschiedene der Literatur entnommene HF-Laserspektren

Ref.	Schwingungsübergang			Anmerkungen
	1 - 0	2 - 1	3 - 2	
/11/	P(2) - P(17)	P(2) - P(9)	P(4) - P(5)	
/18/	P(8) - P(13)	P(4) - P(12)	P(2) - P(8)	
/19/	P(6) - P(15)	P(2) - P(15)	P(2) - P(8)	Versch. Fluorquellen ohne $SF_6$
/5/	P(4), P(6) - P(8)	P(4) - P(8)		

## 2.f Mathematisches Modell für die R-T Relaxation

In den vorhergehenden Abschnitten wurde gezeigt, dass ein im Experiment beobachtetes Laserspektrum stark vom Druck (Relaxationsprozesse), der Reaktionsgeschwindigkeit und den Resonatorverlusten abhängen kann. In einem Teil des vorliegenden Experiments trat diese Abhängigkeit bei geeigneter Wahl der Parameter besonders stark hervor. Es wird deshalb versucht, daraus Rückschlüsse auf einige der beschriebenen Prozesse zu ziehen. Das hierzu benutzte Modell sei im folgenden kurz charakterisiert.

Die Ergebnisse des vorliegenden Experiments lassen darauf schliessen, dass unter bestimmten Voraussetzungen die Rotationsrelaxation dem chemischen Pumpprozess grössenordnungsmässig gleich wird. In diesem Fall kann es zum Anschwingen einer teilrelaxierten Verteilung kommen, bei der man zwei Pumpprozesse unterscheiden muss. Die Inversion zwischen Niveaus hoher Rotationsquantenzahl wird unmittelbar durch die chemische Reaktion erzeugt. Daneben beobachtet man Laserübergänge, deren Rotationsquantenzahlen einer thermalisierten Verteilung entsprechen. Diese Niveaus werden nach Polanyi /7/ nicht allein durch chemische Reaktion besetzt, sondern durch chemisches Pumpen und nachfolgende Relaxation in niedrigere Niveaus bevölkert. In den Chemolumineszenzmessungen von Polanyi wurde beobachtet, wie sich eine Rotationsverteilung in einem bestimmten Schwingungsniveau unter dem Einfluss der Relaxation zeitlich ändert (Abb. 6). Während der ursprünglich vorhandene Peak bei hohem  $J$  langsam abnimmt entsteht bei niedrigen  $J$  ein neuer Peak, dessen Ort dem Maximum einer Boltzmannverteilung entspricht. Diese beiden Bereiche werden durch ein Tal getrennt, das seine Lage bis zum Erreichen der Boltzmannverteilung nahezu beibehält. Für HCl existiert folgendes mathematisches Modell, das dieses Verhalten beschreibt /20/.

Unter der Voraussetzung, dass nur Prozesse der Form



(S = Stosspartner) zugelassen sind, ergibt sich die beste Übereinstimmung mit dem Experiment, falls man annimmt, dass die Wahrchein-

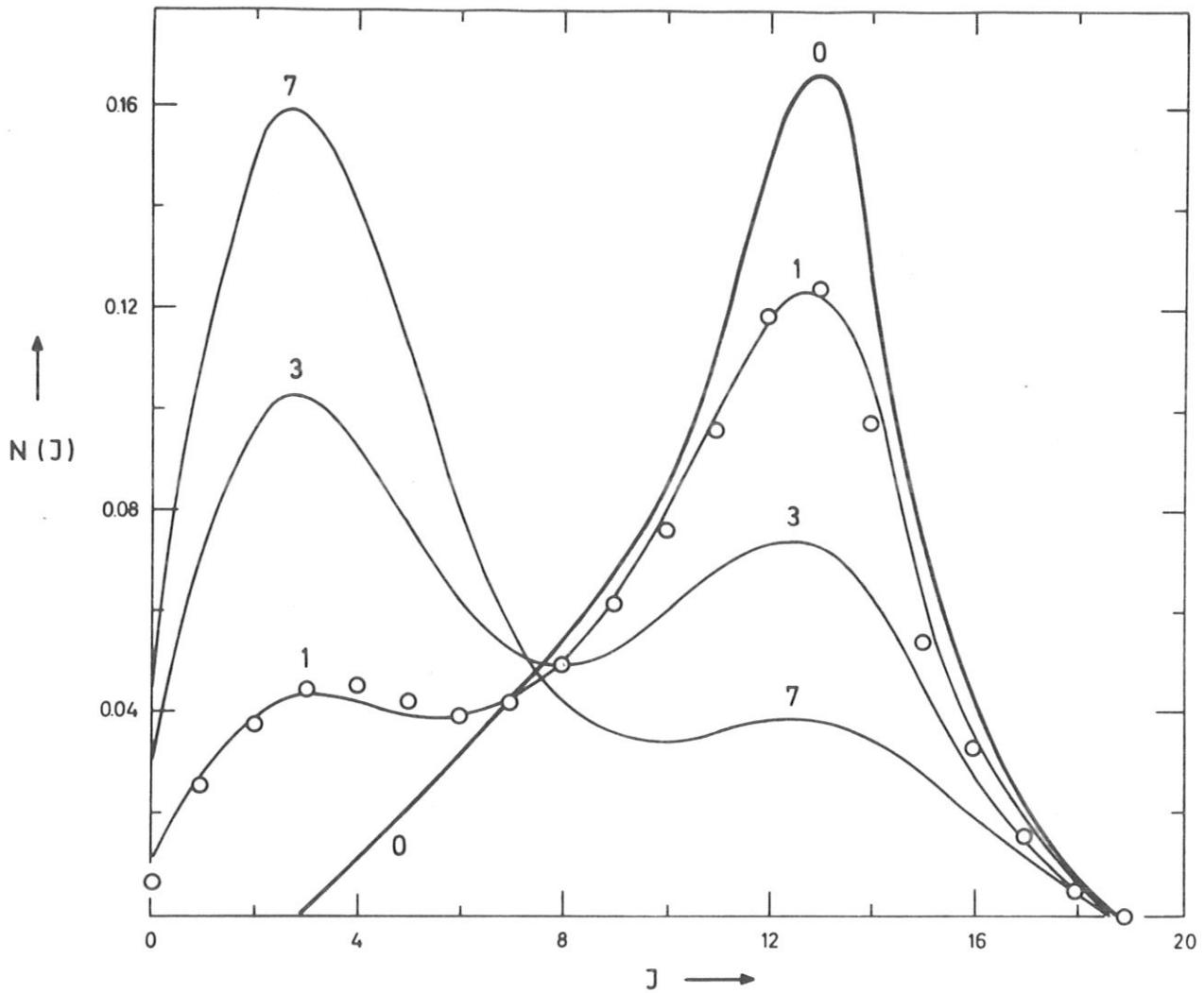


Abb. 6:  
Relaxation einer nicht thermischen Rotationsverteilung von HCl-Molekülen. Die Kurven sind berechnet und nach relativen Zeiten durchnummeriert. Zur Kurve 1 sind zum Vergleich experimentelle Werte eingetragen. Die Entstehung des Boltzmannpeaks ist deutlich zu erkennen. Entnommen Ref. /20/.

lichkeit für ein Relaxationsereignis exponentiell mit der dabei übertragenen Energie abnimmt. Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang von  $J + \Delta J$  nach  $J$  ist dann durch

$$P_J^{J+\Delta J} = C \exp[-M(E(J+\Delta J) - E(J))/kT] \quad (13)$$

gegeben.  $C$  und  $M$  sind Konstante,  $E(J+\Delta J)$  und  $E(J)$  die Energien der entsprechenden Niveaus. Unter Verwendung dieser Form der Übergangswahrscheinlichkeiten wird in der vorliegenden Arbeit ein Relaxationsmodell getestet. Die Besetzung hoher Niveaus wird dabei nicht vorgegeben, sondern durch eine zeitlich veränderliche Pumpfunktion erzeugt. Es werden nur Übergänge mit  $\Delta J = 1, 2$  betrachtet. Die zeitliche Änderung der Teilchenzahl  $N_J$  im Niveau  $J$  wird dann gegeben durch

$$\begin{aligned} \frac{dN_J}{dt} = & [P_J^{J-1} N_{J-1} + P_J^{J+1} N_{J+1} + P_J^{J-2} N_{J-2} + P_J^{J+2} N_{J+2} - P_{J-1}^J N_J \\ & - P_{J+1}^J N_J - P_{J-2}^J N_J - P_{J+2}^J N_J] R + W(J, t) \end{aligned} \quad (14)$$

Dabei ist  $R$  die Stossfrequenz und  $W(J, t)$  eine Pumpfunktion. Unter Berücksichtigung des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität,

$$P_{J+\Delta J}^J = P_J^{J+\Delta J} \frac{g_{J+\Delta J}}{g_J} \exp[-(E(J+\Delta J) - E(J))/kT] \quad (15)$$

das aussagt, dass im Gleichgewicht die Zahl der Übergänge zwischen zwei Niveaus in beiden Richtungen gleich sein muss, ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{dN_J}{dt} = & P_{J-1}^J \left( N_{J-1} \frac{2J+1}{2J-1} \exp[-(E(J) - E(J-1))/kT] - N_J \right) R \\ & - P_J^{J+1} \left( N_J \frac{2J+3}{2J+1} \exp[-(E(J+1) - E(J))/kT] - N_{J+1} \right) R \\ & + P_{J-2}^J \left( N_{J-2} \frac{2J+1}{2J-3} \exp[-(E(J) - E(J-2))/kT] - N_J \right) R \\ & - P_J^{J+2} \left( N_J \frac{2J+5}{2J+1} \exp[-(E(J+2) - E(J))/kT] - N_{J+2} \right) R \\ & + W(J, t) \end{aligned} \quad (16)$$

Für die Pumpfunktion wurde die Form

$$W(J, t) = g(J, J_0) f(t)$$

gewählt. Dabei beschreibt  $q(J, J_0)$  die Pumpleistung in einem Niveau bestimmter Quantenzahl. Nach den Chemolumineszenzmessungen /20/ sollte eine Gaussfunktion dafür eine gute Näherung sein. Daher wurde

$$q(J, J_0) = q_0 \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} d} \exp\left[-\left(\frac{J-J_0}{d/2}\right)^2 \ln 2\right] \quad (17)$$

gesetzt. Die Breite  $d$  und das Maximum  $J_0$  der Funktion wurden variiert. Um das durch  $f(t)$  beschriebene zeitliche Verhalten der Pumpe dem Experiment anzunähern, wurde

$$f(t) = \begin{cases} at & ; 0 < t < t' \\ e^{-\alpha t} & ; t' < t \end{cases} \quad (18)$$

gewählt.

Der lineare Anstieg beschreibt die Einleitung der Reaktion durch die elektrische Entladung. Die Produktion von F-Atomen folgt dem Entladungspuls, wodurch die Zahl der gebildeten HF-Moleküle zunimmt. Die Entladung endet zur Zeit  $t'$ . Danach wird kein atomares Fluor mehr erzeugt und die Bildung von HF nimmt exponentiell ab.

Im vorliegenden Fall wurden die  $N_J$  für  $J = 1$  bis  $J = 20$  zu verschiedenen Zeiten berechnet. Diese  $N_J$  ergeben sich als Lösungen eines Systems von 20 linearen Differentialgleichungen der Form (16). In diesem System treten  $N_J$  auf, deren  $J > 20$  bzw.  $< 1$  ist. Die Übergangswahrscheinlichkeiten zu diesen Niveaus wurden Null gesetzt.

Die numerischen Werte der in (13) auftretenden Parameter  $C$  und  $M$  wurden der Referenz /20/ entnommen. Da in dem dort benutzten Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit  $P$  bereits die Stosszahlen enthalten sind und in der vorliegenden Arbeit der ca.  $10^4$ -fache Druck verwendet wird, wurde der Stossparameter  $R$  im Bereich von  $10^8$  gewählt. Betrag und zeitlicher Verlauf der Funktion (18) werden durch Anfangskonzentrationen  $\mu$  und Reaktionskonstante  $k$  für die Reaktion



bestimmt. Die Reaktionskonstante beträgt  $k = 10^{14,2} \exp(-1,6 \cdot 10^3 / RT) \cdot \text{cm}^3 / \text{mol sec}$  /22/, die Ausgangskonzentration  $n_F$  der Fluoratome wurde aus der Laserenergie zu einigen  $10^{-9} \text{ mol/cm}^3$  abgeschätzt. In Formel (18) wurde dann

$$f_0 = \left. \frac{dHF}{dt} \right|_{t_0}$$

gesetzt und  $\alpha$  mit Hilfe der Halbwertszeit

$$\tau = \frac{1}{\mu k}$$

(gilt bei gleicher Konzentration der Ausgangsstoffe)

zu

$$\alpha = \frac{\ln 2}{\tau}$$

berechnet. Der Parameter  $a$  ist so gewählt, dass die Gerade zur Zeit  $t'$  die Exponentialfunktion schneidet.

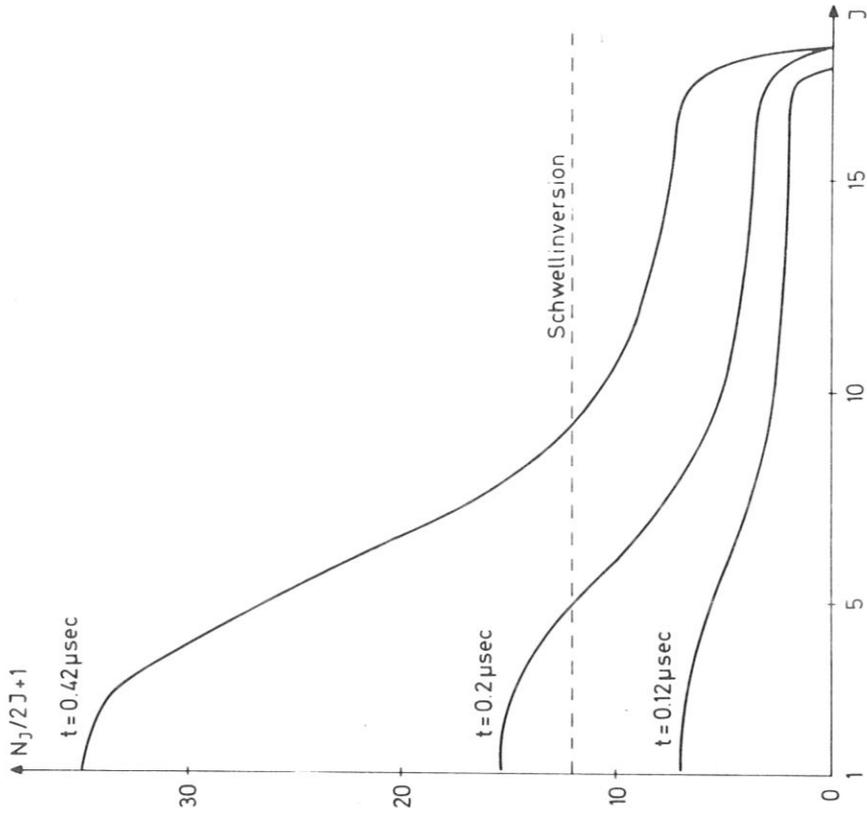
Die Rechnungen haben gezeigt, dass die Veränderung der Parameter  $C$  und  $M$  die zeitliche Entwicklung der  $N_J$  fast nicht beeinflusst. Eine Variation der Temperatur verschiebt im wesentlichen nur das Maximum des durch Relaxation entstehenden Boltzmannpeaks. Einen starken Einfluss auf das Verhalten der  $N_J$  haben der Stossparameter  $R$ , der zeitabhängige Teil der Pumpfunktion und  $f_0$ . Die Abb. 7 zeigt zwei Beispiele für die Entwicklung der  $N_J$ .

Für die Berechnung der  $N_J$  wurden folgende Parameter gewählt:

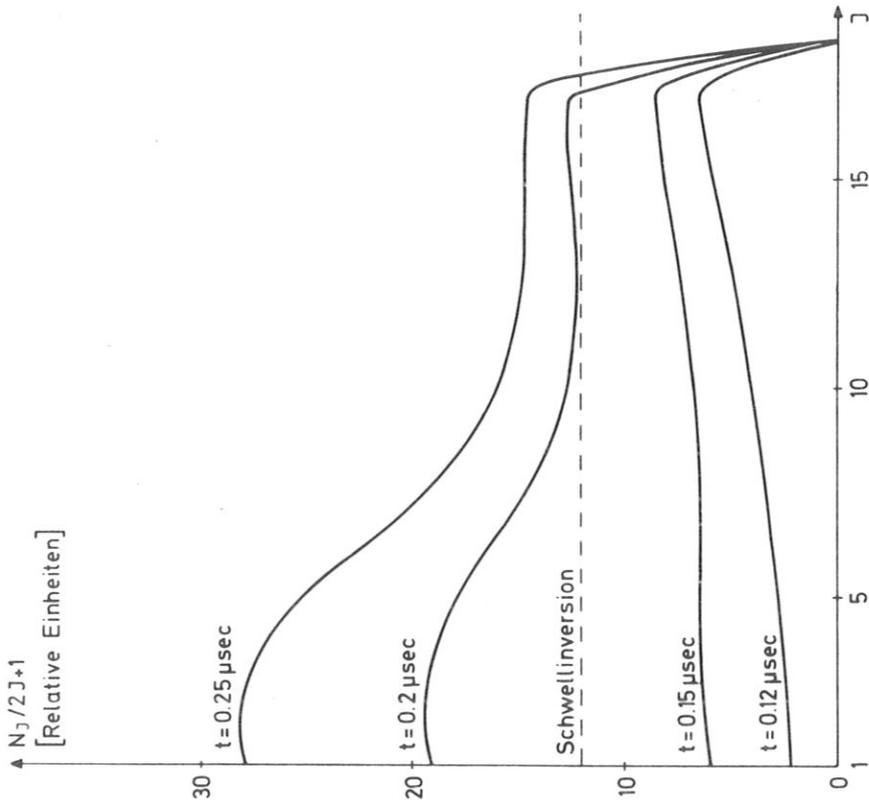
$$J_0 = 16; d = 2; t = 5 \cdot 10^{-7} \text{ sec}; \alpha = 2,65 \cdot 10^5; T = 500^\circ \text{K}; n_F = n_{\text{H}_2} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^3; R = 2 \cdot 10^8 \text{ (Abb. 7 a) und } R = 5 \cdot 10^7 \text{ (Abb. 7 b)}$$

Der  $J$ -abhängige Teil der Pumpfunktion ist also durch eine Gaussverteilung der Breite 2 dargestellt, deren Maximum bei  $J = 16$  liegt. Damit wird die Pumpleistung in die hochbesetzten Niveaus einer entsprechenden thermischen Verteilung vernachlässigbar.

Abbildung 7a zeigt die Verhältnisse bei hoher Stossfrequenz der Teilchen, also starker Relaxation. Die gepumpten Niveaus werden durch die Relaxation so schnell entleert, dass der grösste Teil der erzeugten Teilchen die gepumpten Niveaus verlässt, bevor sich dort eine nennenswerte Besetzung bilden kann. Die höchsten Besetzungen entstehen in der



a) hohe Stosszahl



b) niedrigere Stosszahl

Abb. 7:  
Relaxation einer durch einen Pumpprozess erzeugten Rotationsverteilung.

Gegend des Boltzmannpeaks. Falls diese Verteilung im oberen Schwingungsniveau der Rotationsbande entsteht und man annimmt, dass das untere Niveau kaum besetzt ist, lassen sich die zu erwartenden Laserübergänge sofort angeben. In diesem Fall gibt nämlich die Ordinate unmittelbar die Inversion an. Die angenommene Schwelleninversion lässt dann nur das Anschwingen der Linien  $P(1) - P(10)$  zu. (Die Bevorzugung gegenüber R-Linien ist durch die - wenn auch schwache - Besetzung des unteren Niveaus gegeben.) Da die Laserniveaus ausserdem ausschliesslich durch Relaxation bevölkert werden, sollte das zeitliche Verhalten der Emission bestimmte Eigenschaften haben. Zwar muss z.B.  $P(4)$  nicht notwendigerweise vor  $P(5)$  anschwingen, weil die Schwelleninversion eine gewisse Breite hat, doch sollte die Emission aus niederen Niveaus schneller als die aus hohen Niveaus enden. Da der grösste Teil der Moleküle in Schritten mit  $\Delta J = 1$  relaxiert, wird durch das Anschwingen einer Linie aus dem Niveau  $J$  die Relaxation zu Niveaus mit kleinerem  $J$  wegen (11) stark unterdrückt.

Die Abb. 7 b zeigt den Fall für eine um den Faktor 4 verringerte Stossfrequenz. Hier sind die gepumpten Niveaus zunächst stärker besetzt. Da aber mit dem Anwachsen der Besetzung auch die Verluste durch Relaxation steigen, entsteht, wie im Fall 7a, ein Peak am Ort der Boltzmannverteilung. Diese und die gepumpten Niveaus können durch ein schwaches Tal getrennt sein. Mit Anwachsen der Teilchenzahlen tritt der Boltzmannpeak immer mehr hervor. Auch hier werden zunächst Übergänge mit kleinen  $J$  anschwingen. Sie sollten aber schnell durch das Anschwingen der hohen Übergänge unterdrückt werden. Das heisst, dass ein Teil der Linien kurz und von der Dauer der Pumpreaktion unabhängig emittiert, während die Emissionsdauer des anderen Teils der Pumpreaktion folgt. Falls diese Bereiche durch ein Tal getrennt werden ist es denkbar, dass dort liegende Niveaus nicht zum Lasern kommen.

### 3. EXPERIMENTELLER AUFBAU

#### 3.a Übersicht

Die Problemstellung des Experiments erfordert zunächst hohe Laserenergie. Dazu muss eine grosse Zahl von Teilchen homogen angeregt werden. Dies kann man prinzipiell durch Verwendung entsprechender Drücke und (oder) Volumina erreichen. Daneben ist zum Nachweis schwacher Linien eine hohe Verstärkung des aktiven Mediums notwendig, die sich nach Formel (2) durch hohe Inversion oder grosse Länge  $l$  des aktiven Mediums erreichen lässt.

Der Verwendung hoher Drücke sind im vorliegenden Fall durch die Parameter der elektrischen Entladung Grenzen gesetzt, da diese bei Drücken  $> 70$  Torr inhomogen wird. Aus dem gleichen Grund ist das Laservolumen in der Dimension senkrecht zur Resonatorachse durch den möglichen Elektrodenabstand begrenzt. Um die gestellten Forderungen zu erfüllen, wurde daher für das aktive Medium eine grosse Länge gewählt. Die Homogenität der Entladung wurde durch geeignete Anordnung der Elektroden und Verwendung kurzer Entladungspulse erreicht. Um das Mischungsverhältnis und den Gesamtdruck der Gase während der Messung möglichst konstant zu halten, wurde der Laser im strömenden System betrieben. Dadurch wird auch nach jedem Schuss das verbleibende HF, das die 1-0 Übergänge stark quencht, aus der Laserkammer entfernt. Der Gesamtaufbau des Experimentes ist in Abb. 8 schematisch dargestellt.

#### Entladungskammer

Die Entladungskammer hat eine Länge von 2 m und einen Querschnitt von  $3,3 \times 3,0$  cm. Ihre Wände bestehen bis auf die untere aus 2 cm starkem Plexiglas. Die untere Seite besteht aus einer vakuumdicht eingeklebten 2 mm starken Kupferplatte, die als Anode dient. Als Kathode wurden ca. 1000 lmm starke Messingnägel verwendet, die in die obere Plexiglasplatte eingeklebt wurden und deren Spitzen ca. 4 mm in die Entladungskammer ragten. Die Nägel waren in Schrägreihen angeordnet, um eine Änderung der Entladungsstärke über den Laserquerschnitt klein zu halten. Die Entladung bricht zusammen, wenn sich ein Funkenkanal mit sehr geringem ohmschen Widerstand bildet, da dann der gesamte Strom durch diesen Funken fliesst. Die Nägel müssen daher durch Widerstände entkoppelt werden. Zu diesem Zweck besitzt der Laser einen wannenartigen Aufsatz, in den die Köpfe der Nägel hineinragen. Die Wanne wird mit

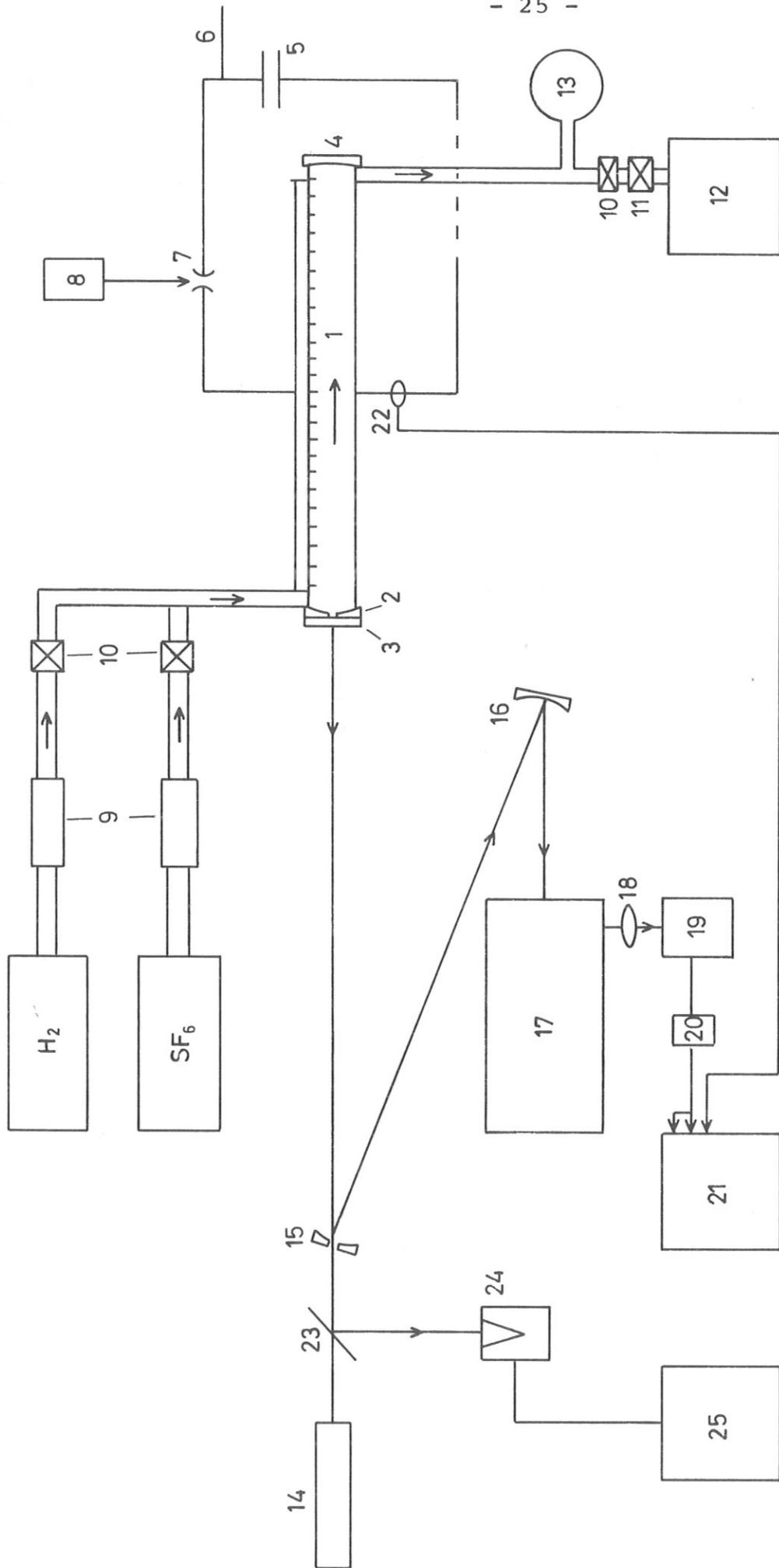


Abb. 8: Experimenteller Aufbau

- 1 Entladungskammer
- 2 Auskoppelspiegel
- 3 KCl-Platte
- 4 Endspiegel
- 5 Kondensator
- 6 Zuleitung zum Ladegerät

- 7 Schaltfunkenstrecke
- 8 Triggergerät
- 9 Durchflussmesser
- 10 Regulierventile
- 11 Magnetventil
- 12 Vakuumpumpe

- 13 Druckmesser
- 14 He-Ne Justierlaser
- 15 Lochspiegel
- 16 Hohlspiegel
- 17 Monochromator
- 18 KCl-Linse

- 19 Detektor
- 20 Integrierglied
- 21 Oszillograph
- 22 Rogowski-Spule
- 23 Teilerplatte
- 24 Bolometer Messkopf
- 25 Bolometer Anzeigergerät

einer Mischung von  $25 \text{ cm}^3$  gesättigter  $\text{CuSO}_4$ -Lösung (Raumtemperatur) in  $1000 \text{ cm}^3$  aqua dest. gefüllt. In etwa  $1,5 \text{ cm}$  Abstand von den Nägelköpfen taucht ein  $1 \text{ mm}$  starkes Cu-Blech, das mit dem negativen Pol der Entladungselektronik verbunden ist, in die Wanne. Zwischen Nagelspitze und Cu-Blech erhält man damit einen Widerstand von ca.  $1 \text{ k}\Omega$ . Abbildung 9 zeigt einen Querschnitt durch die Entladungskammer.

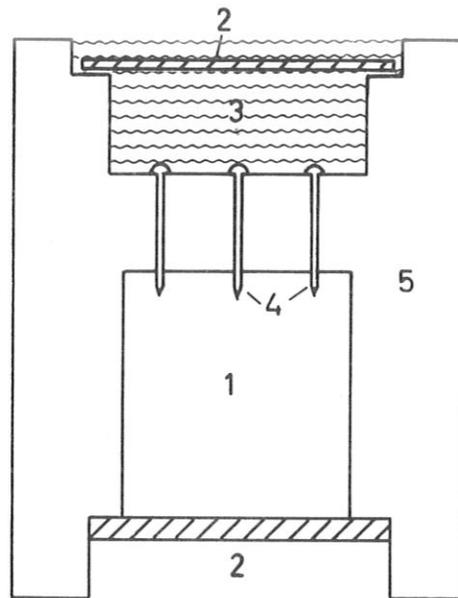


Abb. 9:

Querschnitt durch den Laser

- |                    |                           |              |
|--------------------|---------------------------|--------------|
| 1 Entladungskammer | 3 $\text{CuSO}_4$ -Lösung | 5 Plexiglas- |
| 2 Cu-Platten       | 4 Messingnägel (Kathode)  | körper       |

Die Anwendbarkeit dieser Elektrodenanordnung ist durch Gasgemisch, Druck und Dauer des Entladungspulses begrenzt. Bei den verwendeten Gasen und einer Halbwertsdauer des elektrischen Pulses von  $1,2 \mu\text{sec}$  ist die Entladung bei Drücken  $< 20$  Torr homogen (fürs Auge). Bei höheren Drücken beginnen sich viele Entladungskanäle vor einem homogenen Hintergrund auszubilden. Dabei steigt die Outputenergie des Lasers weiter an. Sie erreicht bei ca.  $60$  Torr ein Maximum und sinkt bei weiterer Druckerhöhung sehr schnell ab. Bei  $70$  Torr besteht die Entladung nur noch aus wenigen Funken. Es wurde keine Laseremission mehr beobachtet. Da die Ausbildung von Funkenkanälen eine gewisse Zeit erfordert, sollte man allerdings mit sehr schnellen Entladungen ihr Entstehen vermeiden können. Dadurch könnte man vermutlich unter Verwendung höherer Drücke zu grösseren Laserenergien gelangen. Auf die Wichtigkeit kurzer Entladungspulse deutet auch ein Versuch hin, bei dem die elektrische Energie und Pulsdauer verdoppelt wurden. Dabei stieg die Laserenergie nur um  $10\%$  an.

### 3.b Energieversorgung

Zur Energieversorgung der Entladung (Abb. 10) wurde ein  $0,5 \mu\text{F}$  Kondensator (Bosch MP) mit eingebauter Druck-Funkenstrecke verwendet. Die Ladespannung betrug  $25$  kV. Die Triggerung der Funkenstrecke geschah durch einen  $14$  kV Puls, der mit einem Wasserstoff-Tyratron erzeugt wurde und mit einem  $1$  nF Kondensator vom Entladungskreis entkoppelt war. Durch geeignete Wahl des Druckes in der Funkenstrecke kann man erreichen, dass die Funkenstrecke bei einer bestimmten Spannung selbständig durchbricht. Bei dieser automatischen Triggerung ist die Pulsfolge vom Ladewiderstand abhängig.

Die beiden Pole der Kondensator-Funkenstrecke-Einheit waren durch koaxiale Kabel von ca.  $1,5$  m Länge mit den beiden Elektroden des Lasers verbunden. Diese Anordnung liefert elektrische Pulse mit einer Energie von  $150$  J. Die Pulse haben eine Halbwertsbreite von  $1,2 \mu\text{sec}$ . Bei Verringerung des Druckes im Laser wird der Anstieg der Pulse steiler.

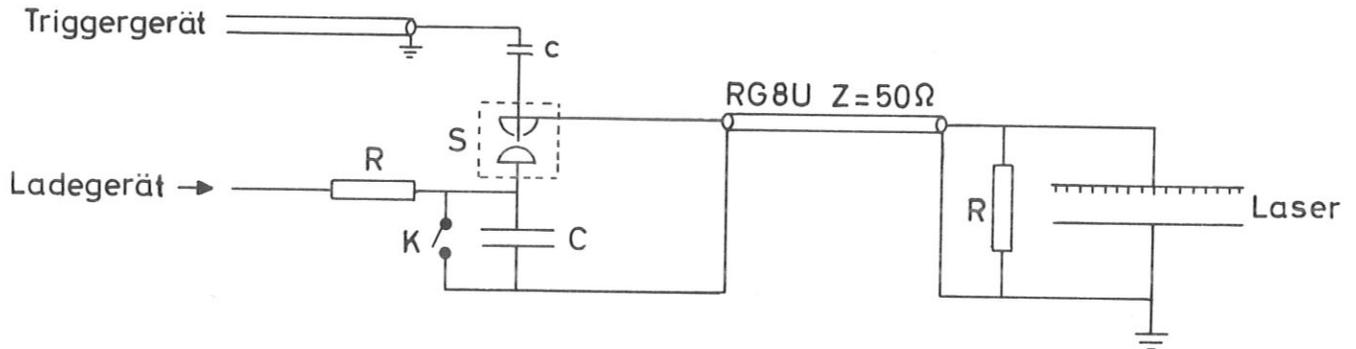


Abb. 10:

Energieversorgung des Lasers

c) Entkoppelkondensator

C) Kondensator für die Hauptentladung

S) Schaltfunkenstrecke

K) Kurzschliesser

R) Widerstände

### 3.c Resonator

Die Spiegel des Resonators ruhen in zwei justierbaren Halterungen, die vakuumdicht mit den Stirnflächen der Entladungskammer verschraubt sind. Diese Halterungen lassen eine kreisförmige Spiegelfläche von 2 cm Durchmesser frei. Als Endspiegel wurde ein 100 % Goldspiegel von 20 m Krümmungsradius gewählt. Versuche mit entsprechenden Spiegeln kleinerer Krümmungsradien ergaben geringere Laserenergie, da dadurch das Modenvolumen verringert wird. Bei der Untersuchung hoher Energien wurden plane Germaniumplatten (50 und 75 % Reflektivität)

und Saphirplatten (24 % Reflektivität) als Auskoppelspiegel verwendet. Der Energieoutput steigt bei Verwendung kleiner Reflektivität sehr stark an, was auf hohe Verstärkung hinweist. Versuche mit KCl- und BaF<sub>2</sub>-Platten unbekannter Reflektivität ergaben etwa 75 % der maximal erreichten Energie. Spiegel geringerer Reflektivität standen nicht zur Verfügung.

Wurde mit einer Saphirplatte ausgekoppelt, so hörte der Laser bei Drücken < 5 Torr auf zu emittieren. Die Güte des Resonators musste dann erhöht werden. Für den Bereich < 5 Torr wurde zur Auskopplung ein 100 % Goldspiegel von 5 m Krümmungsradius mit einem Loch ( $\varnothing$  1 mm) verwendet. Das Auskoppelloch wurde durch eine KCl Platte abgedichtet. Mit diesem Resonator war Laseremission bis zu 0,5 Torr durch einen Brennfleck auf belichtetem Röntgenfilm nachweisbar. Kleinere Drücke waren an dem verwendeten Manometer nicht mehr genau ablesbar.

### 3.d Gasgemisch

Die im Laser verwendeten Gase waren SF<sub>6</sub> (Kali-Chemie 99,8 %) und nachgereinigter Wasserstoff (99,999 %). Die beiden Gase wurden über Druckminderer den Bomben entnommen, wobei die Menge jeweils mit einem Durchflussmesser kontrolliert wurde. Der Durchfluss konnte mit zwei Nadelventilen eingestellt werden. Nach dem Passieren der Nadelventile strömen die Gase durch eine gemeinsame Zuleitung zum Einlass in die Laserkammer. Dieser befindet sich seitlich neben dem Auskoppelspiegel. Am Ende des Lasers wird das Gemisch mit einer Pumpe (Pfeifer Drehschieberpumpe, 3 m<sup>3</sup>/h) abgesaugt. Die Pumpleistung lässt sich durch ein vorgeschaltetes Ventil regulieren um den Gasverbrauch bei niedriger Schussfolge klein zu halten. Um einen Öleinbruch in die Laserkammer zu vermeiden, wird die Pumpe bei Stromausfall durch ein Magnetventil vom Laser getrennt.

Es hat sich gezeigt, dass sich die Gase auch ohne besondere Mischkammer in der Zuleitung zum Laser ausreichend durchsetzen. So erbrachte ein Versuch mit sorgfältig vorgemischten Gasen keine Steigerung der Laserenergie.

Man sollte allerdings bei den verwendeten Gasen zum Bau der unteren Elektrode kein Kupfer verwenden. Dieses überzieht sich nach einiger Zeit mit einem schwarzen Belag während die Messingnägeln unverändert bleiben. Die Funktion des Lasers wird dadurch allerdings nicht beeinträchtigt.

### 3.e Diagnostik

Die Form des elektrischen Entladungspulses wurde mit einer um die elektrische Zuleitung geschlungenen Spule gemessen. Die Spule bestand aus einem ca. 2 m langen einadrigen Kabel, das um das Ende eines 50  $\Omega$  Koaxkabels geschlungen und mit dessen Innen- und Aussenleiter verlötet wurde. Nach Integration erhält man ein Spulensignal von etwa 1 V. Das Signal wurde mit einem Tektronix 551 Zweistrahl Oszillographen aufgezeichnet.

Die Laserenergie wurde mit einem Konuskalorimeter (Control Data Energy Meter 102 A, Messkopf Mod. 117) gemessen. Der Fehler dieses Gerätes wird mit  $\pm 5\%$  angegeben.

Das Spektrum des Lasers wurde mit einem McPherson Mod. 2051 Ein Meter Monochromator vermessen. Der Monochromator war mit einem Bausch-u.-Lomb-Gitter von 300 Linien/mm und einer Blazewellenlänge von 3  $\mu$  ausgerüstet. Die Justierung und Eichung der Monochrometerablesung erfolgte mit der 4. Ordnung der 6238  $\text{\AA}$  Linie eines He-Ne-Lasers. Um eine Zerstörung des Eintrittsspalt zu vermeiden, konnte das Laserlicht nicht genau auf den Spalt fokussiert werden. Die Genauigkeit von  $\pm 2 \text{\AA}$ , mit der der Peak einer Laserlinie lokalisierbar war, genügte aber zur Identifikation der Linien. Am Ausgang des Monochromators wurden die Linien mit einem InSb-Detektor (Valvo ORP 10) nachgewiesen. Das Signal wurde zur relativen Energiemessung integriert oder unverändert mit einem Tektronix 551 Oszillograph aufgezeichnet. Der Oszillograph wurde nach Bedarf mit dem Lasersignal oder mit dem Signal der elektrischen Entladung getriggert.

4. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

4.a Energiemessungen

Im ersten Teil des Experimentes wurden die Bedingungen für den Laserbetrieb bei hoher Energie untersucht. Die ausgekoppelte Laserenergie lässt sich durch geeignete Wahl der Resonatorspiegel, der Gasmischung und der elektrischen Anregungsenergie optimieren. Im vorliegenden Fall erbrachten Drücke von 60 Torr SF<sub>6</sub> und 2,5 Torr H<sub>2</sub> die grösste Energie. Es hat sich daneben gezeigt, dass die Resonatorparameter einen sehr starken Einfluss auf den Energieoutput haben. In Tabelle 3 sind die mit verschiedenen Resonatorkonfigurationen erreichten Maximalenergien aufgeführt. Tabelle 4 zeigt einige der Literatur entnommene Werte.

Tabelle 3: Energieoutput

Auskoppelspiegel	Endspiegel	Energie mJ	Leistung kW
Lochspiegel Gold Ø 1 mm R = 5 m	Gold R = 2,5 m	50	-
Ge 75 %	Gold R = 2,5 m	82	-
Ge 50 %	Gold R = 2,5 m	103	-
Ge 50 %	Gold R = 5 m	148	-
Ge 50 %	Gold R = 10 m	167	-
Saphir 24 %	Gold R = 20 m	1200	3000

Tabelle 4: Energieangaben verschiedener Literaturstellen

Referenz	Energie mJ	Leistung kW
/21/	170	-
/4/	75	25
/5/	68	34
/2/	140	700

Die maximale Energie des Laserpulses ist durch die zur Verfügung stehende elektrische Anregungsenergie begrenzt. Für die Anordnung mit höchster Energie in Tabelle 3 ist diese Abhängigkeit in Abb. 11 aufgetragen.

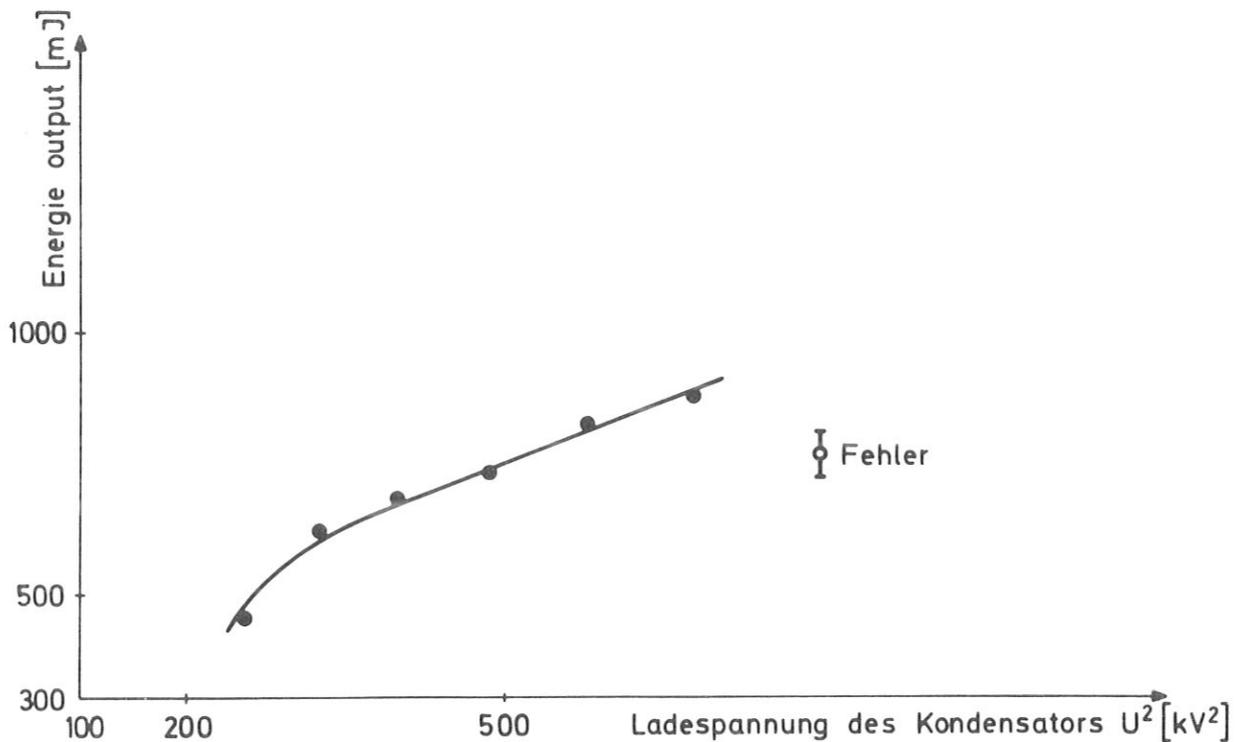


Abb. 11:  
Abhängigkeit der Laserenergie von  
der elektrischen Anregungsenergie

Man sieht, dass die Laserenergie linear mit der eingekoppelten Energie ansteigt und in diesem Bereich nur durch die maximale Ladespannung des Kondensators begrenzt ist.

Trägt man bei konstantem Mischungsverhältnis die Laserenergie gegen den Gesamtdruck auf (Abb. 12), so erhält man im Bereich von 30 - 45 Torr einen ähnlichen Verlauf der Kurve. Das Abfallen der Kurve bei höherem Druck sollte auf die Verschlechterung der elektrischen Entladung zurückzuführen sein.

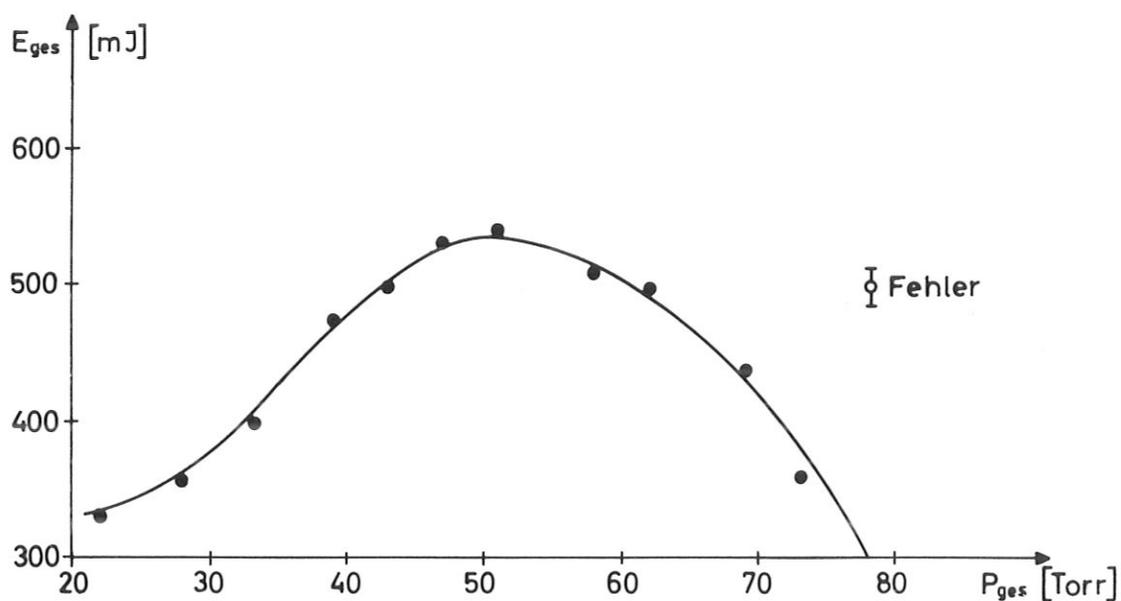


Abb. 12:  
Abhängigkeit der Laserenergie vom Gesamtdruck

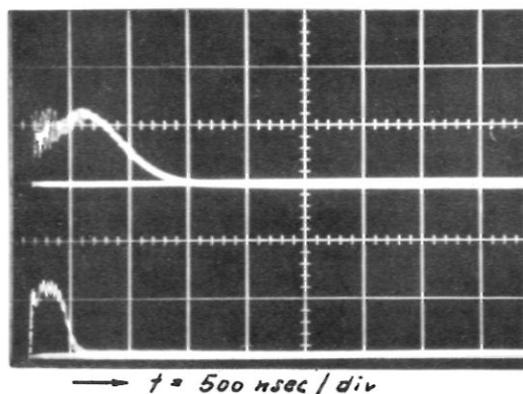
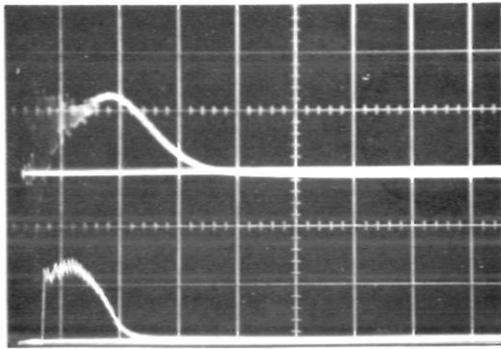


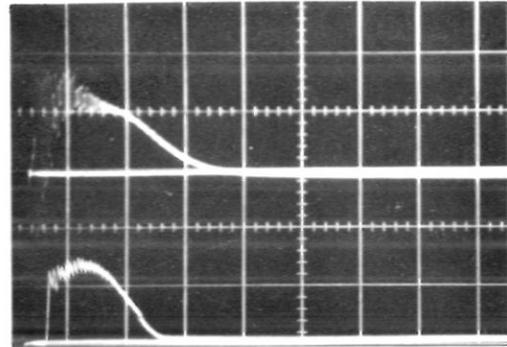
Abb. 13: Entladungspuls (obere Spur) und Lasersignal (untere Spur) bei einem Gesamtdruck von 60 Torr

Die Ausbeute des Lasers beträgt für die maximale Energie 0,8 %. Dabei ist allerdings das zeitliche Verhalten von Laser- und Entladungspuls zu beachten. In der Abb. 13 ist der Entladungsstrom und das Lasersignal aufgezeichnet. Der Zweistrahloszillograph ist durch den Entladungspuls getriggert. Der Laserpuls endet, bevor die Entladung ihr Maximum erreicht hat. Damit lässt sich eine effektive Ausbeute des Lasers von ca. 3 % abschätzen.

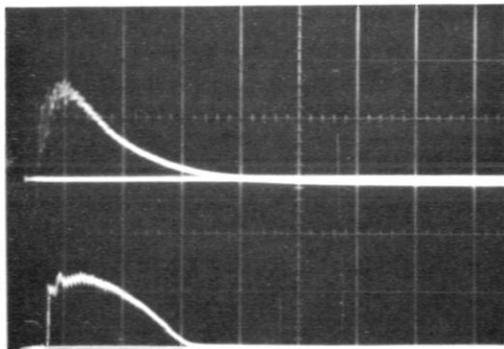
Das Verhältnis von Emissions- und Entladungsdauer ändert sich allerdings bei sinkendem Druck (Abb.14). Zunächst verkürzt sich die Anstiegszeit des Entladungspulses bei gleichbleibender Gesamtdauer der Entladung. Daneben wird die chemische Reaktion langsamer. Dadurch wird die Schwelleninversion später erreicht und das Lasersignal wird länger.



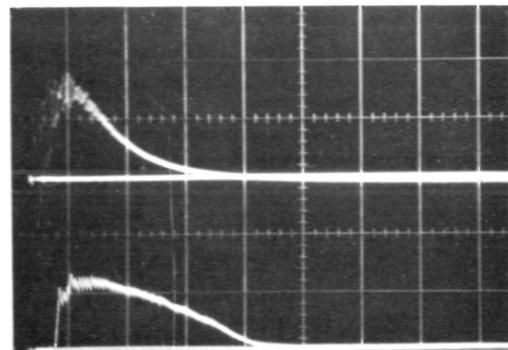
P = 60 Torr



P = 40 Torr



P = 30 Torr



P = 10 Torr

Abb. 14: Entladungspuls und Lasersignal bei verschiedenen Drücken. Zeitmasstab wie in Abb.13.

4.b Spektrum bei hoher Energie

An dem auf hohe Energie abgestimmten Laser, d.h. bei hohem Druck und hoher Auskopplung wurde das Emissionsspektrum vermessen. Damit sollte festgestellt werden, ob sich das Spektrum mit den aus Chemolumineszenz-messungen gewonnenen Daten erklären lässt. Dass der Laser bei recht hoher Auskopplung (76 % Transmission) das Maximum des Energieoutputs noch nicht überschritten hat, weist auf hohe Verstärkung im Medium hin. Dadurch besteht die Möglichkeit, dass einige sonst nur schwach invertierte Übergänge anschwingen. Die Messungen wurden bei Drücken von 2,5 Torr H<sub>2</sub> und 60 Torr SF<sub>6</sub> durchgeführt. Die Auskopplung erfolgte mit einer Saphirplatte von 24 % Reflektivität.

In der folgenden Tabelle 5 sind die beobachteten Laserübergänge angeführt.

Tabelle 5: Emissionsspektrum bei hohem Druck

Rotationsquantenzahl des unteren Laserniveaus	Schwingungsübergang		
	1 - 0	2 - 1	3 - 2
J = 1	-	-	w
2	-	w	w
3	w	w	w
4	w	w	w
5	w	w	m
6	m	m	m
7	s	s	w
8	s	s	w
9	m	m	-
10	-	-	-
11	m	-	-
12	-	w	-
13	-	-	-

w = schwach  
m = mittel  
s = stark

Das Anschwingen der einzelnen Linien erfolgt 200 - 500 nsec nach Beginn des Entladungspulses. Ihre zeitliche Emissionsfolge scheint für die chemische Reaktion charakteristisch zu sein. Die Halbwertsbreite der Linien schwankt zwischen 50 und 600 nsec, wobei Übergänge mit  $J \leq 5$  und alle Linien der 3 - 2 Bande Halbwertsbreiten  $< 200$  nsec haben. Für sämtliche Linien endet die Emission bevor der Entladungspuls sein Maximum erreicht hat.

#### 4.c Spektren bei niedrigen Energien

Aus Abb. 7 geht hervor, dass bei erniedrigter Schwellinversion eine eventuell vorhandene weniger relaxierte Verteilung zum Anschwingen kommen kann. Den gleichen Effekt sollte eine Verringerung der Stosszahlen haben. Um dies zu untersuchen, wurde die Resonatorgüte durch Verringerung der Auskoppelverluste erhöht. Ausserdem wurde die Relaxation durch Verwendung eines kleineren Gasdruckes abgeschwächt.

Bei Auskopplung mit einem Lochspiegel wurden bei verschiedenen Drücken die in Tabelle 6 angegebenen Spektren und relativen Linienenergien gemessen.

Unter diesen Bedingungen treten eine Reihe neuer Linien auf, deren Zahl bei Drücken  $< 1$  Torr stark anwächst. Ausserdem scheint der Energieanteil der Übergänge mit hoher Rotationsquantenzahl anzuwachsen. Die Ursache dafür lässt sich nicht mit Sicherheit angeben, da über die vorhandenen Kaskadenprozesse nichts bekannt ist. Es besteht aber die Möglichkeit, dass bei geringerer Relaxation die Energie der hohen Übergänge auf Kosten der niederen Übergänge anwächst. Um dieses Verhalten zu untersuchen wurde die Energie einzelner Linien bei verschiedenen Drücken gemessen (Abb. 15).

Es zeigt sich hier, dass bei den untersuchten Linien mit  $J > 10$  die Energie im Bereich von 1 - 4 Torr stark abfällt, während die Energie der Linie P(7) 2-1 ansteigt. Dies könnte für die obige Annahme sprechen.

Tabelle 6: Spektren bei verschiedenen Drücken

Schwingungs- bande	Übergang	Druck [Torr]		Druck [Torr]		Druck [Torr]		
		Energie		Energie		Energie		
		H <sub>2</sub> =0,5	SF <sub>6</sub> =8	H <sub>2</sub> =0,25	SF <sub>6</sub> =3	H <sub>2</sub> =0,1	SF <sub>6</sub> =0,7	
1 - 0	P(4)	L	0,5	L	0,5	L	0,6	
	P(5)	L	0,25	L	0,3	-	-	
	P(6)	L	0,5	L	0,65	L	0,65	
	P(7)	L	1,6	L	1,45	L	1,8	
	P(8)	L	5,0	L	8,1	L	6,6	
	P(9)	L	4,5	L	4,15	L	6,8	
	P(10)	-	-	-	-	-	-	
	P(11)	L	4,0	L	3,05	L	5,6	
	P(12)	L	7,75	L	10,9	L	12,2	
	P(13)	L	2,75	L	3,85	L	5,0	
	P(14)	-	-	-	-	L	1,0	
	P(15)	-	-	-	-	L	5,8	
	P(16)	-	-	-	-	L	5,4	
	P(17)	-	-	-	-	L	0,5	
	2 - 1	P(3)	L	0,5	L	0,3	L	0,6
		P(4)	L	0,6	L	0,35	L	0,8
		P(5)	L	1,0	L	0,65	L	1,0
P(6)		L	1,0	L	1,0	L	1,0	
P(7)		L	3,3	L	2,9	L	6,0	
P(8)		L	5,15	L	3,85	L	9,0	
P(9)		L	3,5	L	1,1	L	7,0	
P(10)		-	-	-	-	-	-	
P(11)		L	2,35	L	2,4	L	6,0	
P(12)		L	1,65	L	6,4	L	4,5	
P(13)		L	1,65	L	3,9	L	7,0	
P(14)		-	-	-	-	-	-	
P(15)		-	-	-	-	-	-	
P(16)		-	-	-	-	L	0,5	
3 - 2		P(2)	L	0,1	L	0,3	L	0,4
		P(3)	L	0,35	L	0,3	L	0,8
	P(4)	L	0,45	L	0,3	L	0,65	
	P(5)	L	0,45	L	0,5	L	0,8	
	P(6)	L	0,45	L	0,85	L	1,2	
	P(7)	L	0,25	L	0,15	L	1,4	
	P(8)	L	0,45	L	0,65	L	0,6	
	P(9)	L	0,1	-	-	-	-	

L steht für Laserübergang. Innerhalb jeder Messreihe sind die Energien auf P(6) 2 - 1 = 1 normiert. Die Absolutenergien von P(6) 2 - 1 verhalten sich bei den verschiedenen Drücken in der obenstehenden Reihenfolge wie 1,7 : 1,2 : 1.

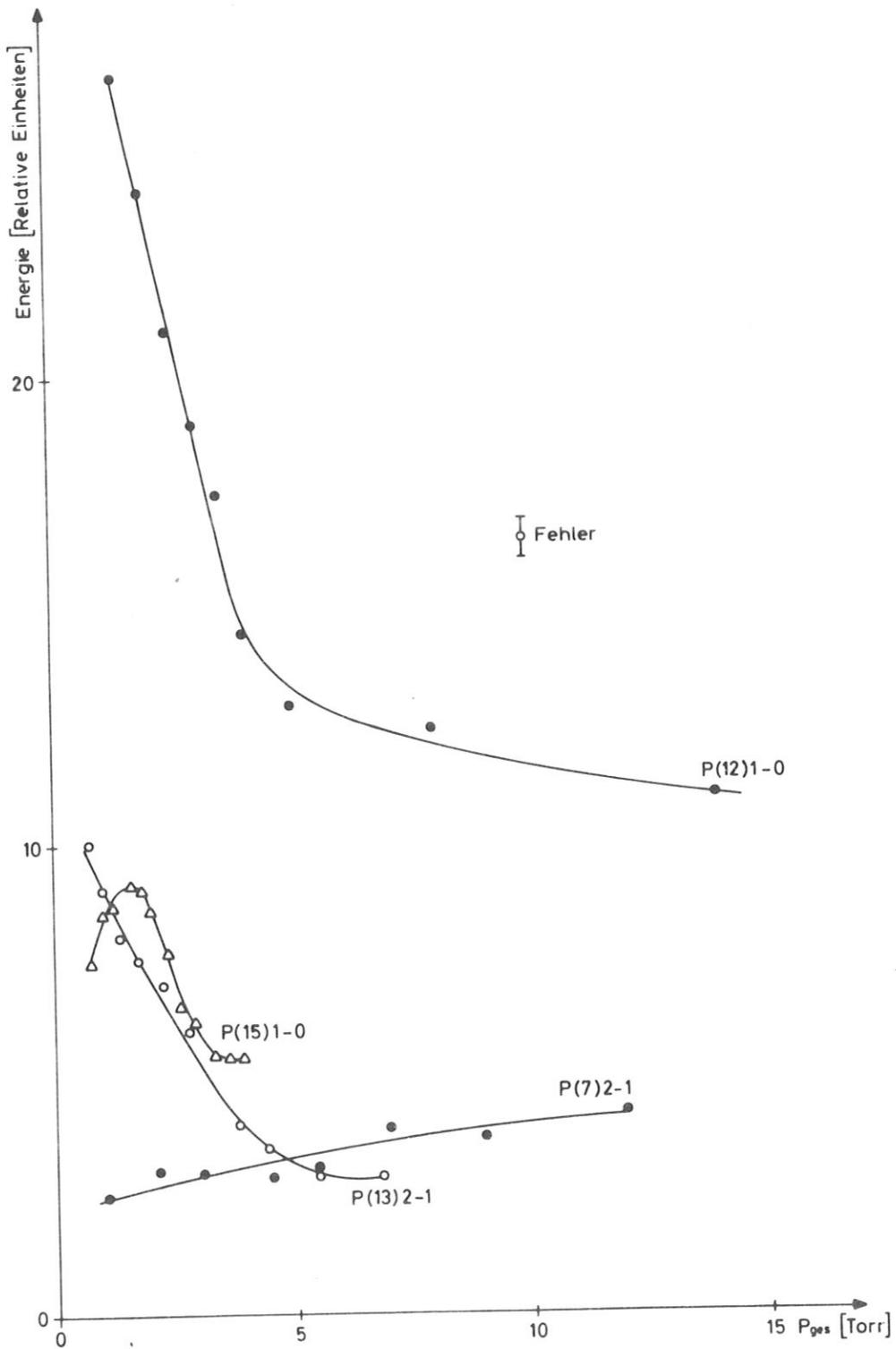


Abb. 15:  
Linienenergien bei verschiedenen Drücken

#### 4.d Emissionsdauer der Linien

Ein weiterer Hinweis für die Richtigkeit der in Abschnitt 2.f gemachten qualitativen Annahmen lässt sich aus den Emissionsdauern der einzelnen Linien gewinnen. Bei niedrigem Druck steigt die Emissionsdauer der Übergänge mit  $J > 7$  stark an (P(12) 1 - 0 bis 35  $\mu$ sec). Ausserdem ändert sich die Emissionsdauer dieser Linien bei Änderung des  $H_2$ -Drucks, d.h. Änderung der Pumpdauer, beträchtlich (Abb.16). Im Gegensatz dazu bleibt die Emission der Übergänge mit  $J < 7$  nahezu unverändert  $< 2 \mu$ sec lang, während sich bei P(7) 2 - 1 und 1 - 0 der Effekt schwach bemerkbar macht. Das Verhalten einiger Linien ist in Abb.17 dargestellt. Die Emissionsdauer aller 3 - 2 Übergänge ist  $< 3 \mu$ sec.

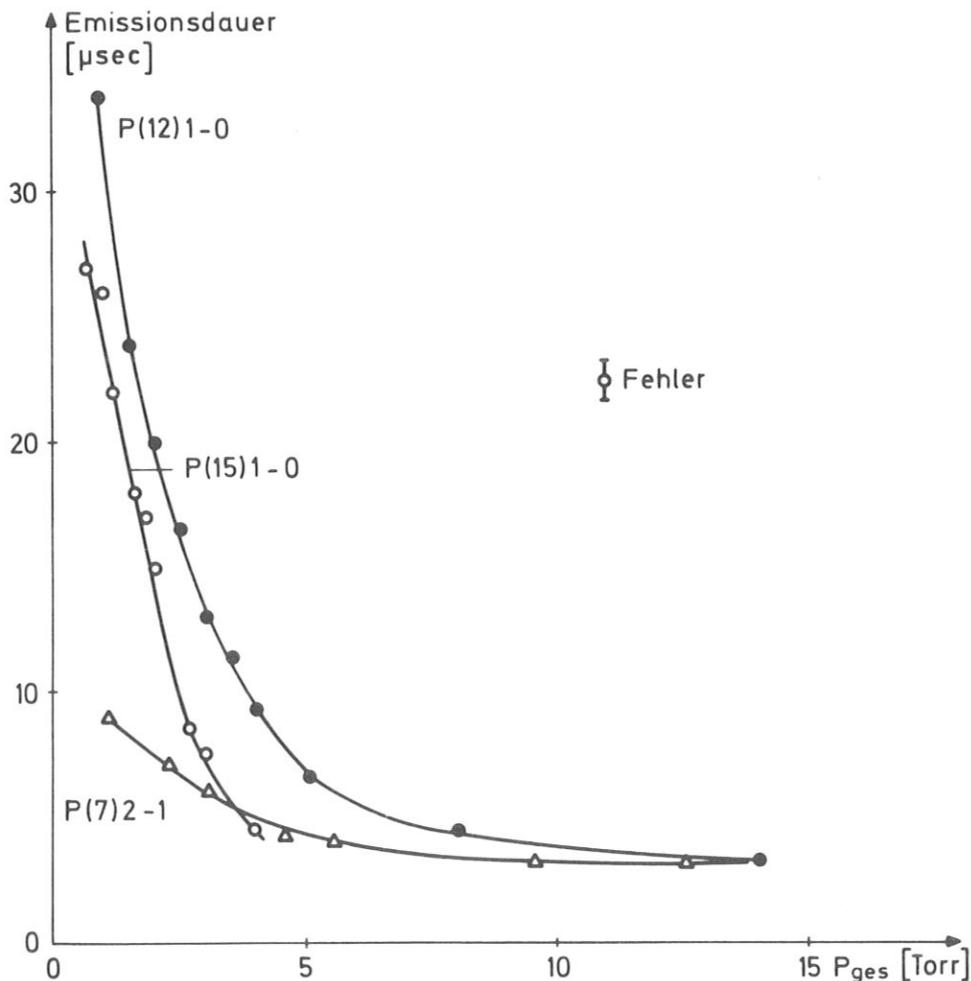


Abb. 16:  
Emissionsdauer einiger Linien  
bei verschiedenen Drücken

Das lässt darauf schliessen, dass die hohen Übergänge unmittelbar der chemischen Pumpreaktion folgen, während die niederen Übergänge ausschliesslich durch Relaxation bevölkert werden. Sie werden dann durch das Anschwingen der hohen Übergänge unterdrückt.

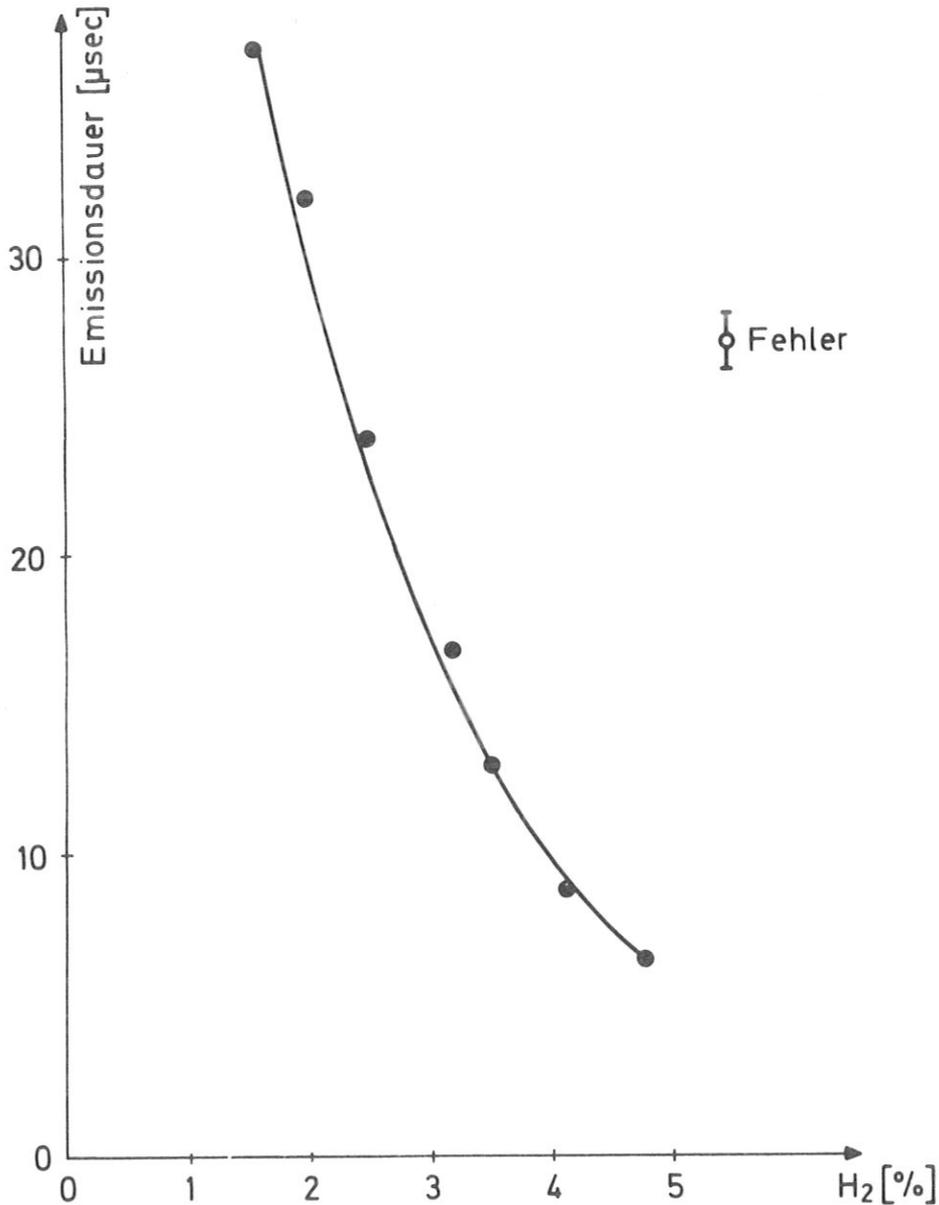


Abb. 17:  
Emissionsdauer von P(12) 1-0 in Abhängigkeit vom H<sub>2</sub>-Druck.  
Die Prozentangaben beziehen sich auf den Gesamtdruck.

## 5. DISKUSSION

Das Experiment hat gezeigt, dass sich ein HF-Laser, dessen Output im Joule-Bereich liegt, mit geringem technischen Aufwand bauen lässt. Das aus Abb. 13 ersichtliche Verhältnis zwischen Entladungs- und Emissionsdauer weist allerdings darauf hin, dass mit Anordnungen dieser Art keine wesentliche Steigerung der Laserenergie zu erwarten ist. Das frühe Abbrechen der Emission ist nämlich nicht auf eine zu geringe Konzentration an  $\text{SF}_6$  oder  $\text{H}_2$  sondern auf das Anwachsen der Konzentration von HF-Molekülen zurückzuführen. Die HF-Moleküle sind als Stosspartner bei der v-v Relaxation äusserst effektiv und verhindern dadurch, sobald sie in ausreichender Konzentration vorliegen, dass die Inversion durch den Pumpprozess aufrechterhalten wird. Eine Verbesserung der Ausbeute ist durch kürzere Entladungspulse zu erreichen, was jedoch den Bau der Energieversorgung schwieriger macht.

Die Untersuchung des in Tabelle 4 angegebenen Spektrums zeigt, dass es sich nicht um das Anschwingen einer thermalisierten Rotationsverteilung handeln kann. Das geht aus einer Abschätzung der Translationstemperatur hervor.

Nach Abb. 5 liegt die P-Linie höchster Verstärkung für  $T_R = T_T$  dort, wo sich die Besetzung der J-Niveaus innerhalb eines Schwingungsniveaus am stärksten verändert, also

$$\frac{d^2 \left( \frac{N_J}{2J+1} \right)}{dJ^2} = 0$$

ist. Dies ist für

$$J = \sqrt{\frac{kT}{2hcB}} = \frac{1}{2}$$

erfüllt. Im Experiment ist die stärkste Linie  $P_{2-1}(7)$ , was eine Temperatur von 3450 K für thermisches Gleichgewicht bedeutet. Um das Gas auf diese Temperatur aufzuheizen, benötigt man nahezu 2000 J. Da aber durch die elektrische Entladung nur 150 J eingespeist werden, bedeutet dies, dass die Verteilung nicht thermisch sein kann, da andere Energiequellen fehlen.

Das bei hoher Auskopplung gemessene Spektrum ist mit den vorhandenen Chemolumineszenzdaten nicht in Übereinstimmung zu bringen. Man kann daher die ursprünglich durch die chemische Reaktion entstandene Besetzung der Energieniveaus nicht als bekannt voraussetzen. Damit ergeben sich für das Entstehen des beobachteten Spektrums drei Möglichkeiten:

- 1) Man beobachtet das Anschwingen einer vollrelaxierten Rotationsverteilung.
- 2) Es liegt eine teilrelaxierte Verteilung vor.
- 3) Das Spektrum entsteht direkt aus dem chemischen Pumpprozess.

Die erste Möglichkeit kann durch die Energiebetrachtungen des letzten Abschnittes ausgeschlossen werden. Der dritte Punkt ist wegen der geringen Halbwertsdauer für Rotationsrelaxation wenig wahrscheinlich. Ausserdem sollte in diesem Fall eine Proportionalität zwischen Intensität und Emissionsdauer der Linien bestehen. Das heisst, ein schwach gepumpter Übergang erreicht die Schwellinversion erst spät, hat keine hohe Emissionsintensität und sollte schnell wieder unter die Laserschwelle sinken. Ein solcher Zusammenhang wurde nicht beobachtet.

Die zweite Möglichkeit lässt sich im vorliegenden Falle experimentell prüfen. Punkt zwei besagt, dass in irgendwelchen Niveaus durch die chemische Reaktion eine Inversion entsteht, welche die Schwellinversion nicht erreicht. Die Teilchen relaxieren dann zu einer anderen Verteilung die die Schwelle erreicht und deren Emission beobachtet wird.

Diese Annahme wird durch das Auftreten neuer Laserübergänge in Tab. 5 bestätigt.

Das Anschwingen neuer Linien, das Grösserwerden des Energieanteils der hohen Übergänge und das zeitliche Emissionsverhalten des Spektrums lässt sich qualitativ mit dem numerischen Relaxationsmodell erklären. Die Tatsache, dass in keinem Fall  $P(10)$  Übergänge gefunden wurden, wäre dann auf ein Tal in der teilrelaxierten Verteilung zurückzuführen. Das Modell dürfte allerdings für so exakte Aussagen zu einfach sein, da es die Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Schwingungsniveaus nicht berücksichtigt.

Zwar lassen sich die invertierten Niveaus mit Hilfe des Spektrums lokalisieren, jedoch ist über die Entstehung der Inversion damit noch nichts ausgesagt. Die Abhängigkeit der HF-Laserspektren von dem als Fluorquelle dienenden Molekül weist darauf hin, dass Bruchstücke dieser Moleküle signifikant in den chemischen Pumpprozess eingreifen können. Trifft dies für  $\text{SF}_6$  zu, so könnten im vorliegenden Fall die hohen Übergänge durch eine unbekannte, langsamer ablaufende Reaktion gepumpt werden. Das plötzliche Auftreten dieser Linien bei gleichzeitig hohem Energieanteil macht dies allerdings unwahrscheinlich.

## 6. Z U S A M M E N F A S S U N G

In der vorliegenden Arbeit wird der Aufbau eines auf hohe Energie ausgelegten HF-Lasers mit internem Resonator beschrieben. Dieser Laser erbrachte Maximalenergien von 1,2 Joule bei 3 MW Leistung.

Das Emissionsspektrum des Lasers wurde unter verschiedenen Resonator- und Druckbedingungen vermessen. Dabei konnte eine Reihe bisher noch nicht beobachteter Laserübergänge nachgewiesen werden.

Daneben wurde für HF an einem theoretischen Modell das Verhalten einer nicht thermischen Rotationsverteilung unter Einfluss von Relaxation und Pumpprozess getestet. Die Ergebnisse dieser Rechnung lassen qualitative Aussagen über die zu erwartenden Laserübergänge zu. Es zeigt sich, dass die so gewonnenen Voraussagen mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Bemerkenswert ist der grosse Widerspruch zwischen den Chemoluminiszenzdaten und dem gemessenen Spektrum. Zum Verständnis der Ursachen hierfür dürfte eine genaue Untersuchung der Vorgänge während der elektrischen Entladung notwendig sein. Es ist nicht bekannt, bis zu welchem Grad das  $\text{SF}_6$  dissoziiert wird und in welcher Form die entstehenden Bruchstücke in den Pumpprozess eingreifen. Diese Information sollte zu einem besseren Verständnis des Zusammenhanges zwischen Emissionsspektren und Pumpprozess führen.

Auf Grund der hohen Verstärkung erscheint es sinnvoll, den Laser auch in Hinsicht auf Rotations-Rotations-Übergänge zu untersuchen. Solche Übergänge, die im Bereich von 10 bis 40  $\mu$  liegen, wurden bereits beobachtet /1/. Zur Steigerung der Energie des HF-Lasers wird zunächst das technische Problem kurzer homogener Entladungen zu lösen sein, da die ausserordentlich schnelle Relaxation des HF-Moleküls Energiespeicherung nur für sehr kurze Zeiten ermöglicht. Ein anderer Weg wird die nähere Untersuchung der  $\text{F}_2 + \text{H}_2$  Reaktion sein, die als Kettenreaktion abläuft und die HF-Produktion von äusseren Energiequellen weitgehend unabhängig macht. Hier bestehen allerdings grosse Probleme in der Fluorhandhabung.

DANKSAGUNGEN

Herrn Professor H. Zwicker danke ich herzlich für viele Ratschläge und sein kritisches Interesse bei der Betreuung dieser Arbeit.

Für die grosszügige Unterstützung, viele hilfreiche Diskussionen und nette Zusammenarbeit möchte ich mich besonders bei Herrn Dr. K. L. Kompa, Herrn Dr. S. Witkowski und den Mitgliedern der Chemischen Laser Gruppe sehr bedanken.

Für die Hilfe bei der Niederschrift der Arbeit danke ich Frl. C. Wallner, Frau R. Pollner und Frl. J. Pfister ebenso wie Herrn H. Gorenflo für die Hilfe beim Programmieren der numerischen Rechnungen.

7. L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

---

- 1 T.F. Deutsch: Appl. Phys. Lett. 11, 18 (1967)
- 2 S. Marcus, R.J. Carbone: im Druck IEEE J. Quant. Electr.
- 3 J.H. Parker, G.C. Pimentel: J. Chem. Phys. 51, 91 (1969)
- 4 W.H. Green, M.C. Lin: J. Chem. Phys. 54, 3222 (1971)
- 5 T.V. Jacobson, G.H. Kimbell: Chem. Phys. Lett. 8, 309 (1971)
- 6 M.C. Lin, W.H. Green: J. Chem. Phys. 53, 3383 (1970)
- 7 J.C. Polanyi, D.C. Tardy: J. Chem. Phys. 51, 5717 (1969)
- 8 K.G. Anlauf, P.J. Kuntz, D.H. Maylotte, P.D. Pacey, J.C. Polanyi: Discuss. Farad. Soc. 44, 183 (1967)
- 9 N. Jonathan, C.M. Meliar Smith, D.H. Slater: Mol. Phys. 20, 93 (1971)
- 10 J.R. MacDonald, P. Gensel: im Druck IPP IV/29 (1971)
- 11 C.J. Ultee: Rev. Sc. Instr. 42, 1174 (1971)
- 12 J.C. Polanyi: Private Mitteilung
- 13 K.J. Laidler: Reaktionskinetik I. Homogene Gasreaktionen  
BI Hochschultaschenbücher 290/290a, Mannheim 1970
- 14 G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure  
I. Spectra of Diatomic Molecules  
D. von Nostrand Company Inc. Princeton, N.J. 1951
- 15 N. Cohen: Aerospace Corp. Private Mitteilung
- 16 D. Proch, J. Wanner: IPP Report IV/17

- 17 J.C. Polanyi: Appl. Opt. Suppl. 2, Chem. Lasers 109
- 18 O.R. Wood, E.G. Burkhardt, M.A. Pollack, T.J. Bridges: Appl. Phys. Lett. 18, 112 (1971)
- 19 T.F. Deutsch: Appl. Phys. Lett. 10, 234 (1967)
- 20 J.C. Polanyi, K.B. Woodall: im Druck J. Chem. Phys.
- 21 T.F. Deutsch: IEEE J. Quant. Electr. 174 (1971)
- 22 K.H. Homann, et al.: Ber. Buns. Ges. Ph. Chem. 74, 585 (1970)
- 23 W.H. Flygare: Acc. Chem. Res. 1, 121 (1968)
- 24 H.G. Wagner, J. Wolfrum: Angew. Chem. 15, 561 (1971)