

It can immediately be ascertained that $T_i = 0$ amounts to $B_n' = 0$ in (1) and the suffix t has only the values 1 and 2. In that case (3) is identical to (39) of I; of course, the new definitions (A 1) – (A 6) have to be used in case of $\nu_{ie} \neq 0$. The expressions above – though formally retaining dependencies $e^{in\theta}$ – are mainly derived for the case of the rotationally symmetric wave excitation with $n = 0$.

- ¹ R. BABU and H. SCHLÜTER, Z. Naturforsch. **26 a**, 856 [1971]. In the following this article is referred to as I.
- ² D. E. HASTI, M. E. OAKES, and H. SCHLÜTER, Plasma Phys. **12**, 1886 [1970].
- ³ P. E. VANDENPLAS, A. M. MESSIAEN, J.-L. MONFORT, and J. J. PAPIER, Plasma Phys. **12**, 391 [1970].
- ⁴ A. SCHLÜTER, Z. Naturforsch. **5 a**, 721 [1950]; **6 a**, 73 [1951].
- ⁵ C. R. SKIPPING, M. E. OAKES, and H. SCHLÜTER, Phys. Fluids **12**, 1887 [1969].
- ⁶ V. D. DEMIDOV, D. A. FRANK-KAMENTSII, and V. L. YAKIMENKO, Sov. Physics – Tech. Phys. **7**, 875 [1963].
- ⁷ M. E. OAKES and H. SCHLÜTER, Ann. Physics (N.Y.) **35**, 396 [1965].

Kinetische Prozesse in einem photochemischen Jodlaser *

K. HOHLA und K. L. KOMPA

Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching bei München
und Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Z. Naturforsch. **27 a**, 938–947 [1972]; eingegangen am 13. März 1972)

Kinetic Processes in a Photochemical Iodine Laser

Time-dependent gain measurements of a pulsed iodine laser amplifier have been used to determine decay rates of excited iodine atoms $5^3P_{1/2}$. Rate constants are reported for the iodine deactivation by CF_3I and C_2F_6 . Attempts to correlate the results with predictions from a kinetic model indicate that excited iodine atoms are formed not only in the primary photolysis but also by additional chemical processes.

Das Potential chemischer Laser für reaktionskinetische Untersuchungen ist mehrfach hervorgehoben worden^{1–4}, doch sind die experimentellen Belege bislang noch spärlich. In der Mehrzahl der chemischen Laserarbeiten mit reaktionskinetischer Zielsetzung wird die Interpretation von Emissionssignalen aus chemischen Laseroszillatoren angestrebt. Das ist insofern eine schwierige Aufgabe als eine umfassende Behandlung von Resonatorparametern, Modenstruktur und Anschwingverhalten erforderlich ist. Bei der „equal-ain“-Methode von PARKER und PIMENTEL⁵ können diese Schwierigkeiten teilweise vermieden werden, es müssen jedoch andererseits zusätzliche Ungenauigkeiten in Kauf genommen werden⁶.

Wir haben in der vorliegenden Arbeit den Versuch unternommen, den Bereich der Oszillatormessungen zu verlassen und aus zeitabhängigen Verstärkungsmessungen kinetische Informationen zu

gewinnen⁷. Dabei wird zu verschiedenen Zeiten nach dem Photolyselichtblitz mit Hilfe eines kurzen Oszillatorpulses (Pulsdauer ~ 100 nsec) die Besetzungsinvolution und damit die Konzentration an angeregten Teilchen gemessen. Solange Kleinsignalverstärkungsmessungen betrachtet werden (s. u.), unterscheidet sich das Verfahren, das auch als kinetische Verstärkungsspektroskopie bezeichnet wird, im Prinzip nicht von der Methode zeitabhängiger Absorptionsmessungen, die etwa der kinetischen Blitzspektroskopie zugrunde liegt. Es ist überall da anwendbar, wo geeignete Laser-Meßlichtquellen zur Verfügung stehen.

In der Photodissociation von Alkyljodiden RJ (R = Alkyl oder Fluoralkyl) entstehen elektronisch angeregte Jodatome im Zustand $5^3P_{1/2}$, so daß nach der Blitzphotolyse eine Überbesetzung gegenüber dem Grundzustand $5^3P_{3/2}$ vorliegt. Diese Besetzungsinvolution führt für kurze Zeit zum Auftreten von

Sonderdruckanforderungen an Dr. K. L. KOMPA, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, D-8046 Garching bei München.

* Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Untersuchungen wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Wissenschaft im Rahmen des Technologieprogrammes gefördert.



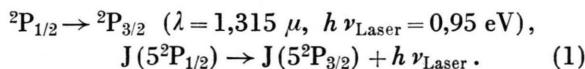
Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

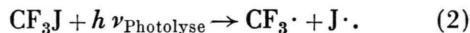
This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

optischer Verstärkung und ermöglicht Laseremission bei der Wellenlänge des entsprechenden magnetischen Dipolüberganges



Für diesen Gaslaser, der 1964 von KASPER und PIMENTEL entdeckt wurde⁸, haben sich perfluorierte Alkyljodide als bestgeeignete Ausgangsmaterialien erwiesen. Am gründlichsten wurden Trifluormethyljodid CF_3J und Heptafluorisopropyljodid $\text{i-C}_3\text{F}_7\text{J}$ untersucht. Diese Verbindungen besitzen im Bereich von $2100 - 3300 \text{ \AA}$ eine Absorptionsbande, die für die Photolyse benutzt wird. Abbildung 1 entnimmt man für CF_3J den maximalen Absorptionsquerschnitt $\alpha_{\max} = 5,5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ bei einer Halbwertsbreite der Bande $\Delta\lambda_{1/2} = 330 \text{ \AA}$, und für $\text{i-C}_3\text{F}_7\text{J}$ folgt entsprechend $\alpha_{\max} = 7 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ und $\Delta\lambda_{1/2} = 400 \text{ \AA}$.



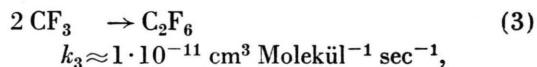
Für die Quantenausbeute der Erzeugung von $\text{CF}_3\cdot$ -Radikalen in Reaktion (2) geben OGAWA, CARLSON und PIMENTEL⁹ einen Wert von $\Phi_{\text{CF}_3\cdot} (= \Phi_{\text{J}\cdot}) = 0,7$ an. Von DONOVAN und HUSAIN wurde gezeigt¹⁰, daß in (2) nahezu ausschließlich angeregtes Jod (hiernach als J^* bezeichnet) entsteht.

Dem photochemischen Primärprozeß (2) folgen eine Reihe von Sekundärreaktionen, die in dem Stufenschema von Abb. 2 zusammengefaßt sind. Die Photolyse-Endprodukte sind Hexafluoräthan und molekulares Jod. Unter bestimmten Bedingungen läßt sich die optische Verstärkung in Beziehung setzen zur Besetzungsinversion $\Delta N = N_{\text{J}\cdot} - \frac{1}{2}N_{\text{J}}$ und damit zu den chemischen Reaktionen und Stoßprozessen, die die Konzentration an angeregten Jodatomen bestimmen. In der vorliegenden Arbeit wurden dazu Verstärkungsmessungen im Kleinsignalbereich durchgeführt.

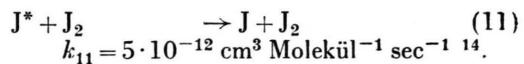
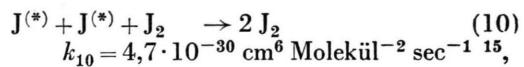
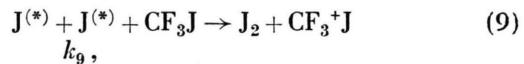
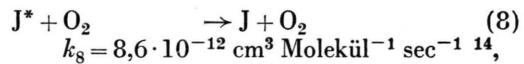
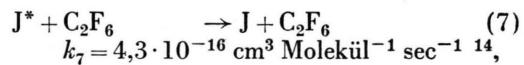
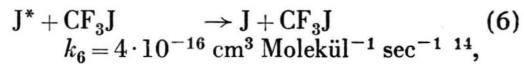
Versuche zur Analyse des Jodlasersystems auf der Grundlage von Oszillatorexperimenten wurden u. a. von ZALESSKII und VENDIKTOV¹¹ sowie von O'BRIEN und BOWEN¹² publiziert. Aus dem Vergleich der Lasersignale mit den Blitzlampenpulsen wurde die Bedeutung der einzelnen Desaktivierungsprozesses diskutiert. Da außer der Emissionscharakteristik selbst keine weitere Diagnostik zur Verfügung stand, war unter den experimentellen Bedingungen eine Trennung der auf unterschiedlichen Zeitskalen ablaufenden chemischen Prozesse nur schwer möglich.

A. Kinetisches Modell

Für die Geschwindigkeitskonstanten der in Abb. 2 gezeigten Reaktionen sind nur zum Teil gemessene Werte bekannt, andere Konstanten müssen geschätzt werden. Danach lassen sich die Sekundärprozesse nach ihrer Geschwindigkeit in zwei Gruppen unterteilen. Die erste Gruppe enthält die schnellen Reaktionen, die bei den vorliegenden Teilchendichten bereits in Zeiten $< 10^{-5} \text{ sec}$ vollständig ablaufen



Die Geschwindigkeitskonstanten von (4) und (5) werden auf Grund folgender Annahmen geschätzt. Die Konstante für die Radikalrekombination (4) wurde in Anlehnung an (3) wie auch an das ähnliche Beispiel $\text{Cl} + \text{CH}_3 (k = 6,6 \cdot 10^{-10})$ ¹³ als sehr schnell angenommen. Gleichfalls sollte der Quenchprozeß (5) in Analogie zu anderen Radikal-Desaktivierungen von J^* sehr effektiv sein^{9, 14}. Reaktion (4) trägt zusätzlich zur Photolyse zur Erhöhung der Populationsinversion durch die Entfernung von Jod im Grundzustand bei. (3) und (4) sind Konkurrenzprozesse im Hinblick auf die $\text{CF}_3\cdot$ -Radikale. Nachdem diese Reaktionen abgelaufen sind, enthält die Photolysemischung die Verbindungen CF_3J und C_2F_6 sowie J^* - und J -Atome und daneben Verunreinigungen, von denen O_2 besonders zu berücksichtigen ist. Das weitere Abklingen der J^* -Konzentration ist dann durch folgende Prozesse bestimmt:



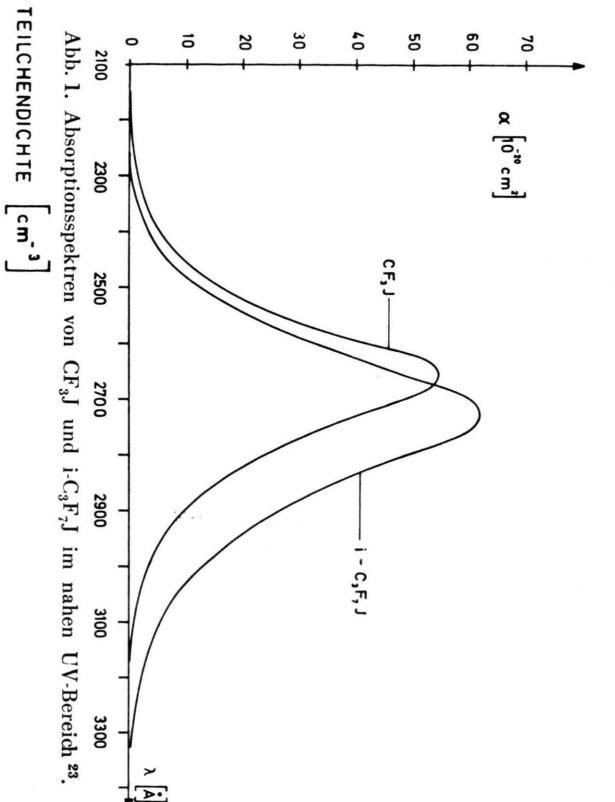


Abb. 1. Absorptionspektren von CF_3J und $\text{i-C}_3\text{F}_7\text{J}$ im nahen UV-Bereich²³.

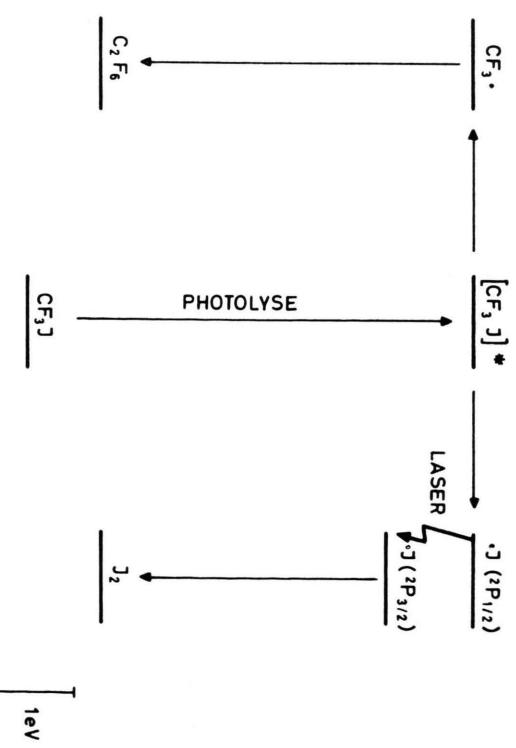


Abb. 2. Reaktionen im CF₃J-Photodissociationslaser,

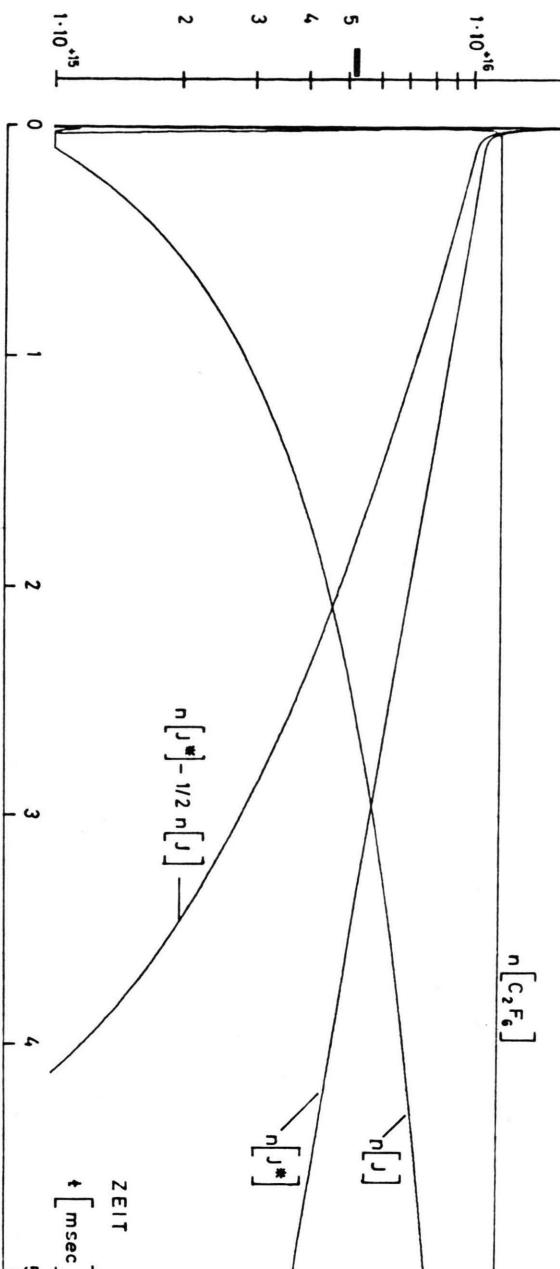


Abb. 4. Strahlungsübergänge zwischen zwei Energieniveaus n_1 und n_2 .

Für k_7 wurde der in ¹⁴ für CF_4 als desaktivierendes Molekül angegebene Wert verwendet. Unter diesen Reaktionen ist zunächst (6) vorherrschend infolge der hohen vorhandenen CF_3J -Teilchendichte. Zwar sind auch (10) und (11) sehr effektive Reaktionen, doch wächst die J_2 -Dichte über die vermutlich ineffektive Dreierstoß-Reaktion (9), für die eine Konstante nicht bekannt ist, nur langsam an. Ist allerdings einmal molekulares Jod in merklicher Menge entstanden, so ist zu erwarten, daß die sich selbst beschleunigende Reaktion (10) die Besetzungsinvolution sehr rasch vernichtet.

Unter Benutzung der in (3) bis (11) angegebenen Geschwindigkeitskoeffizienten k_i läßt sich für die zeitliche Änderung der Dichte jeder einzelnen Teilchensorte eine Ratengleichung schreiben. Strahlungsübergänge können dabei vernachlässigt werden. Reaktion (2) ist durch die Photolyserate $P(t)$ charakterisiert. Die verwendete Blitzlampe (vgl. experim. Teil) bewirkt in der Reaktionsküvette $2 \cdot 10^{16}$ Photolysereaktionen/ cm^3 in einer Zeit von $\approx 5 \cdot 10^{-6}$ Sekunden. Die mittlere Pumprate beträgt daher $P(t) \sim 4 \cdot 10^{21}$ Photolyseprozesse/ $\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$.

Mit

$$\begin{aligned} n_0 &= n_{\text{CF}_3\text{J}}, & n_1 &= n_{\text{J}^*}, & n_2 &= n_{\text{J}}, & n_3 &= n_{\text{CF}_3}, \\ n_4 &= n_{\text{C}_2\text{F}_6}, & n_5 &= n_{\text{J}_2} \end{aligned}$$

erhält man:

$$dn_0/dt = -P(t) + k_4 n_2 n_3, \quad (12)$$

$$\begin{aligned} dn_1/dt = & P(t) - k_6 n_0 n_1 - k_5 n_1 n_3 - k_7 n_1 n_4 \\ & - k_8 n_1 n_{0_2} - k_{11} n_1 n_5 \\ & - k_9 (n_1 + n_2)^2 n_0 - k_{10} (n_1 + n_2)^2 n_5, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} dn_2/dt = & k_6 n_0 n_1 + k_5 n_1 n_3 - k_4 n_2 n_3 + k_7 n_1 n_4 \\ & + k_8 n_1 n_{0_2} + k_{11} n_1 n_5 \\ & - k_9 (n_1 + n_2)^2 n_0 - k_{10} (n_1 + n_2)^2 n_5, \end{aligned} \quad (14)$$

$$dn_3/dt = P(t) - k_4 n_2 n_3 - k_3 n_3^2, \quad (15)$$

$$dn_4/dt = k_3 n_3^2, \quad (16)$$

$$\begin{aligned} dn_5/dt = & 0,5 k_9 (n_1 + n_2)^2 n_0 \\ & + 0,5 k_{10} (n_1 + n_2)^2 n_5. \end{aligned} \quad (17)$$

Der zeitliche Verlauf der Teilchendichten n_0 bis n_4 wurde durch numerische Lösung der Gln. (12) bis (16) erhalten. Die J_2 -Bildung nach Gl. (17) blieb zunächst unberücksichtigt. Als Integrationsmethode diente das Runge-Kutta-Gill-Verfahren ¹⁶. Die Rechnung, deren Ergebnis Abb. 3 zeigt, wurde für einen Anfangsdruck von 20 Torr CF_3J durchgeführt. Man erkennt, daß die J^* -Konzentration als Folge der hohen Desaktivierungsrate der CF_3 -Radikale bereits

während der Blitzdauer stark abfällt. Die C_2F_6 -Dichte steigt demgegenüber bis zum Ende des Blitzpulses an. Erst ab diesem Zeitpunkt, zu dem alle CF_3 -Radikale abreaktiert haben, wächst die $\text{J}(\text{P}_{3/2})$ -Konzentration an. Der weitere zeitliche Verlauf von n_{J^*} ist durch die langsamen Desaktivierungsprozesse bestimmt.

Angesichts der nur rohen Abschätzungen für die Geschwindigkeitskonstanten k_4 und k_5 läßt sich erwarten, daß die Rechnungen von Abb. 3 das chemische Verhalten bei kurzen Zeiten nur ungenau beschreiben. Genauere Voraussagen sind jedoch für Zeiten nach dem Ende des Blitzpulses möglich. Die experimentelle Nachprüfung des Abklingens der J^* -Konzentration kann hier die Desaktivierungsconstanten für Stöße mit CF_3J und mit C_2F_6 liefern und kann Hinweise auf die Beteiligung von Dreierstoßprozessen ergeben.

B. Grundlagen der Verstärkungsmessungen

Die Emission des Jodlasers erfolgt vom angeregten Zustand $5^2\text{P}_{1/2}$ mit dem Entartungsgrad $g_1 = 2$, der durch Spinumkehr in den Grundzustand $5^2\text{P}_{3/2}$ übergeht, dessen Entartung $g_2 = 4$ ist. Wie Abb. 4 zeigt, wird das obere Niveau durch spontane Emission mit einer Halbwertszeit $\tau_{1/2} = 130$ msec sowie durch Stöße entleert. Dazu treten unter dem Einfluß eines äußeren Strahlungsfeldes der Frequenz ν die Prozesse Absorption und stimulierte Emission. Sofern eine Besetzungsinvolution vorliegt

$$\Delta n = (n_1 - (g_1/g_2) n_2) > 0, \quad (18)$$

wird die in den angeregten Jodatomen gespeicherte Energie durch einen Strahlungspuls ganz oder teilweise abgerufen, wobei die Höhe der Verstärkung V von der Energie des Eingangspulses E_0 , der Inversion Δn [cm^{-3}], der Verstärkerlänge l und vom Wirkungsquerschnitt für stimuliertes Emission σ abhängt (σ [cm^2] = $B_{12} g(\nu)/c \Delta \nu$; hierin ist B_{12} der Einstein-Koeffizient für stimuliertes Emission, $g(\nu)$ ein Linienformfaktor, c die Lichtgeschwindigkeit und $\Delta \nu$ die Linienbreite) ¹⁷. Im allgemeinen Fall gilt für die Verstärkung $V = E_l/E_0$ [E_0 = Eingangssignal (Photonen/ cm^2), E_l = Signal nach Durchlaufen der Verstärkerlänge l , $b = 1 + g_1/g_2$]

$$V = \frac{1}{b \sigma E_0} \ln \{1 + (e^{b \sigma E_0} - 1) e^{\sigma \Delta n l}\}. \quad (19)$$

Für verschiedene starke Eingangssignale zeigt der Verstärker also ein unterschiedliches Verhalten. Im

Kleinsignalbereich, der durch $b \sigma E_0 \ll 1$ und $b \sigma E_0 e^{\sigma \Delta n l} \ll 1$ gekennzeichnet ist, gilt

$$V_{\text{klein}} = \lim_{E_0 \rightarrow 0} V = e^{\sigma \Delta n l}. \quad (20)$$

Die Verstärkung ist dann unabhängig von der Eingangsenergie. Im *Großsignalbereich*, der gekennzeichnet ist durch $e^{b \sigma E_0} \gg 1$, erhält man demgegenüber

$$V_{\text{groß}} = 1 + (\Delta n / b E_0) l. \quad (21)$$

Im *Großsignalbereich* werden also bis zu 2/3 der gespeicherten Energie dem Verstärker entzogen. Hier ist die Verstärkung unabhängig vom Wirkungsquerschnitt für induzierte Emission σ und proportional der Gesamtinversion $\Delta n l$. Mit (21) ist eine Absolutbestimmung der Inversion möglich, die bei Kleinsignalverstärkungsmessungen nur bei Kenntnis von σ durchgeführt werden kann. Die Bestimmung des Wirkungsquerschnitts σ aus dem Vergleich von Messungen nach (20) und (21) ist Gegenstand einer getrennten Untersuchung¹⁸.

Für die Anwendung von Kleinsignalverstärkungsmessungen, wie sie hier durchgeführt wurden, müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

1. Die Laserlinse muß homogen verbreitert sein, d. h. innerhalb der Dauer des Oszillatopulses müssen genügend viele inelastische Stöße erfol-

gen. Dies ist unter den hier gewählten Bedingungen gegeben, so daß Δn hier die Inversion im gesamten Frequenzspektrum der Linie wiedergibt.

2. Während der Messung darf sich die Inversion als Folge von Pump- oder Verlustprozessen nicht ändern, hinreichende Zeitauflösung muß also gewährleistet sein.
3. Die linearen und nichtlinearen Verlustprozesse im Verstärkermaterial müssen vernachlässigbar sein. Dies ist eine Forderung, die bei Gaslasern gewöhnlich erfüllt ist.

C. Experimentelles

Zur Durchführung der Verstärkungsmessungen wurde eine Oszillatop-Verstärker-Anordnung aufgebaut, deren Einzelheiten in dem Schema von Abb. 5 zu erkennen sind. Oszillatop- wie Verstärkerküvette sind mit der gleichen Vakuumapparatur zur Gashandhabung verbunden. Trifluormethyljodid (Peninsular Chemresearch, Gainesville, Florida, USA) ist bei Raumtemperatur ein Gas ($K_p = -22^\circ\text{C}$), das bei 20°C einen Dampfdruck von 2 at besitzt. Es kann daher in größeren Mengen flüssig in einem Vorratskolben (17) aufbewahrt werden. Nach der Blitzphotolyse des Gases in den Laserküvetten wird es im Abfallkolben (19) ausgefroren. Als Kältebad dient flüssiger Stickstoff, bei dessen Temperatur CF_3J einen Dampfdruck von $\sim 10^{-5}$ Torr be-

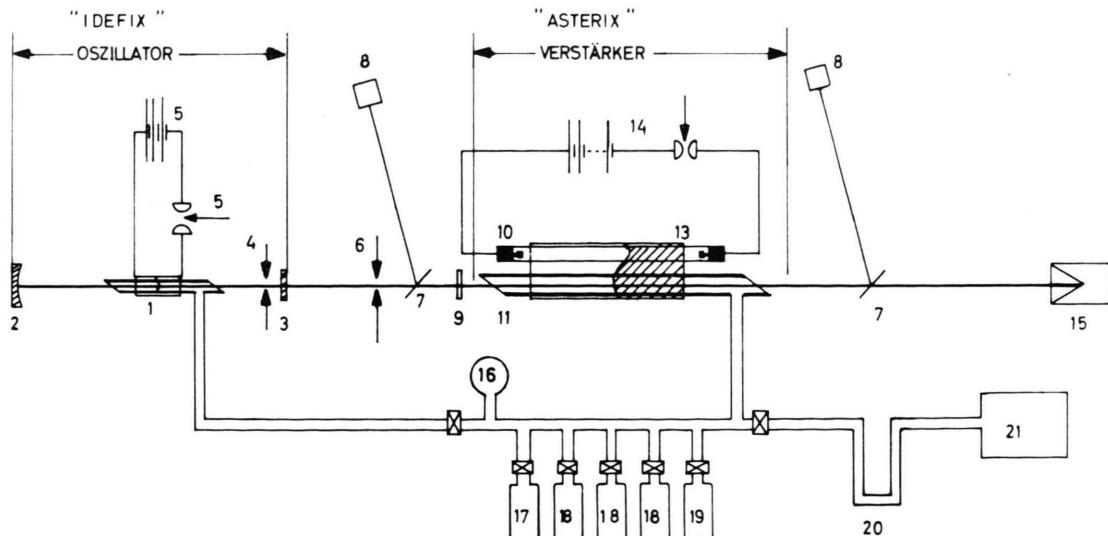


Abb. 5. CF_3J -Oszillatop-Verstärkeranordnung. 1) Oszillatorküvette mit koaxialer Blitzlampe; 2) 100%-Goldspiegel mit 5 m Krümmungsradius; 3) 40%-Planspiegel zur Auskopplung; 4) Modenblende; 5) Energieversorgung 160 J mit Schaltfunkenstrecke; 6) Blende; 7) Strahlteiler; 8) Dioden und Integrierglieder; 9) Filter; 10) Blitzlampe; 11) Verstärkerküvette; 13) Reflektor aus Aluminiumfolie; 14) Energieversorgung 1,2 kJ; 15) Kalorimeter zur Energiemessung; 16) Manometer; 17) CF_3J -Vorrat; 18) Kolben zur Reinigung der Ausgangsverbindungen und Herstellung von Gasmischungen; 19) Abfallkolben für Photolyseprodukte; 20) Kühlgefalle; 21) Öl-Diffusionspumpe.

werden. Die Kolben (18) dienen zum Reinigen des CF_3J -Gases. Hierzu wird CF_3J von einem CO_2 -Methanol-Kältebad (-80°C) auf -192°C umkondensiert. Die Verunreinigungen, vorwiegend Luft, werden mit Hilfe der Diffusionspumpe (21) abgesaugt. Diese Operation wurde solange wiederholt, bis sich die Emissionscharakteristik des Gases bei einem weiteren Reinsitzt; es kann daher vollständig ohne zusätzliches Pumpen durch das Kältebad aus der Apparatur entfernt werden. Die gesamte Anlage konnte auf 10^{-7} Torr evakuiert werden, bei einer Leckrate von $\approx 10^{-8}$ Torr l/sec.

Die Oszillatoreinheit (1–5) besteht aus einer Laserküvette, die von einer koaxialen Blitzlampe¹⁹ umgeben ist. Der Detailzeichnung (Abb. 6 a) entnimmt man, daß die beleuchtete Länge 7 cm ist. Der Abstand zwischen den koaxialen Blitzlampenrohren beträgt 1 mm, er wird

über die Zuleitung (4) mit ca. 50 Torr Xenon gefüllt. Das eigentliche Laserrohr besteht aus Quarz (Suprasil, Heraeus) und ist mit Brewsterfenstern aus Quarz (Infrasil, Heraeus) abgeschlossen. Der Innendurchmesser beträgt 5 mm. Die Elektroden (3) bestehen aus einem Kranz von 15 0,5 mm-Wolframstiften. Die Zuführungen vom Kondensator (0,5 μF , 25 kV) sind als Bandleiter ausgeführt, um durch Herabsetzung der Induktivität einen möglichst kurzen Entladungspuls zu erhalten. Es wurde eine Halbwertsdauer von 2 μsec bei einer Anstiegszeit von 500 nsec erreicht. Der Reflektor (7) besteht aus Aluminium-Haushaltsfolie und dient gleichzeitig als Rückleiter. In Abb. 6 b ist eine photographische Abbildung des gesamten Oszillators gezeigt.

Der Resonator wird von einem vergoldeten 100% Endspiegel und einem Auskoppelspiegel mit 60% Transmission gebildet. Die Resonatorlänge ist so gewählt,

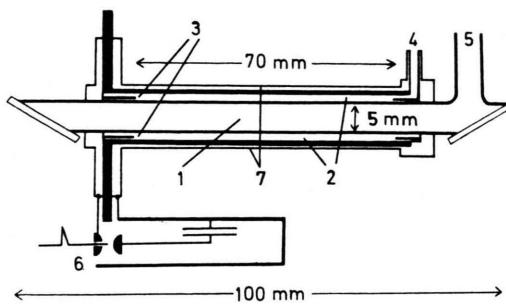
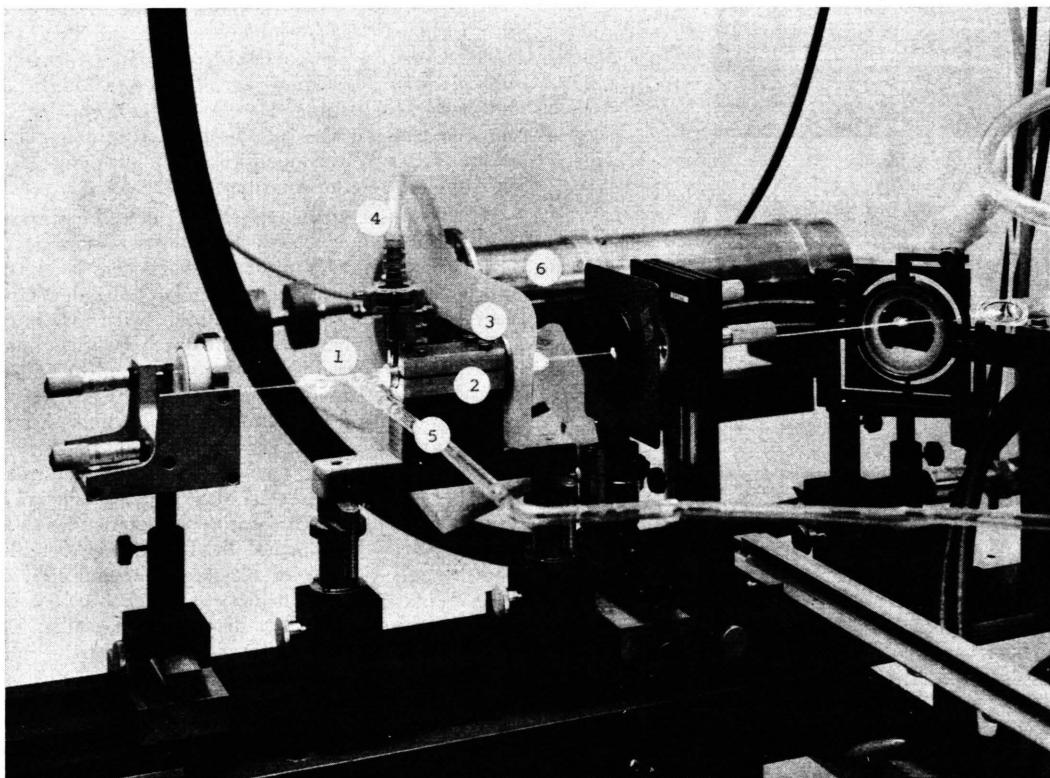


Abb. 6a und 6 b. Laseroszillator mit koaxialer Blitzlampe.
1) Laserrohr aus Suprasil; 2) Entladungsstrecke; 3) Wolframstifte als Elektroden; 4) Zuleitung für Lampenfüllung;
5) Zuleitung zum Füllen und Auspumpen des Laserrohrs;
6) Hochspannungspuls kondensator mit Schaltfunkenstrecke;
7) Rückleiter und Reflektor aus Aluminiumfolie.



dass der plane Auskoppelspiegel im Brennpunkt des Endspiegels liegt, der eine Brennweite von 5 m hat. Diese hemikonfokale Anordnung in Verbindung mit der Modenblende (4) gewährleistet einen Monomodenbetrieb des Oszillators. Bei Füllung mit 300 Torr CF_3J lieferte der Oszillator unter diesen Bedingungen Pulse im TEM_{00} -Modus von 7 mJ mit einer Halbwertsdauer von 100 nsec. Die mittlere Leistung des Pulses ist 80 kW, die Leistungsdichte $\sim 1,2 \text{ MW/cm}^2$. Das Signal wird vor dem Eintritt in das Verstärkerrohr abgeschwächt.

Das *Verstärkerrohr* (11) „Asterix“ besteht ebenfalls aus Suprasil-Quarzglas, hat einen Innendurchmesser von 11 mm bei einer Länge von 40 cm und ist mit Brewsterfenstern aus Quarz abgeschlossen. Parallel zum Laserrohr liegt eine 40 cm lange Blitzlampe (10), die einen Lichtimpuls von 5 μsec Halbwertsdauer aussendet. Der Abstand der Blitzlampe vom Laserrohr (Achsenabstand) beträgt 2 cm. Der Reflektor besteht wieder aus einer Aluminiumfolie, die eng um die Blitzlampe und das Laserrohr gewickelt ist.

Die speziell für den Jodlaser entwickelte *Blitzlampe* besteht aus einem 40 cm langen Suprasilrohr, dessen

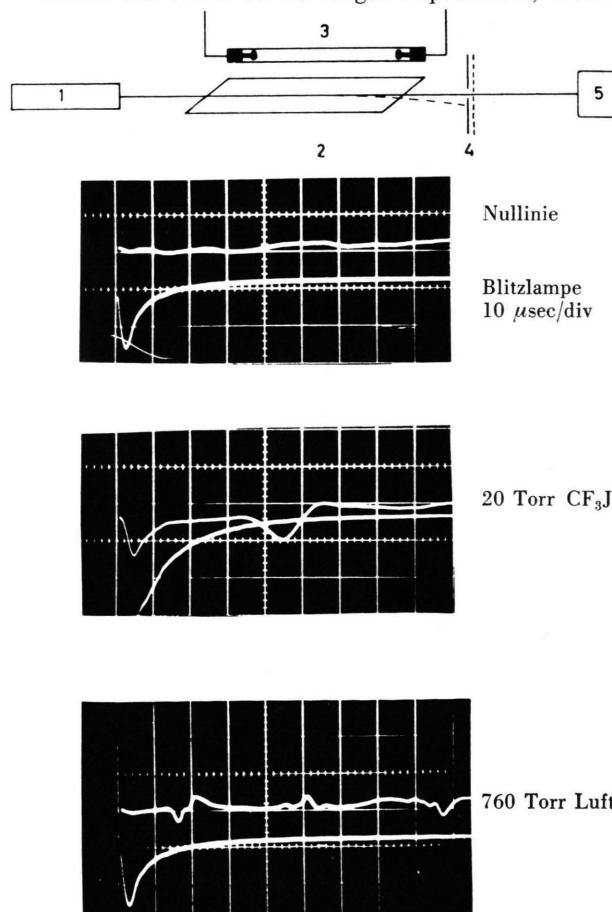


Abb. 7. Anordnung zur Untersuchung von Druckwellen im Lasermedium. 1) He : Ne-Laser; 2) Verstärkerküvette; 3) Blitzlampe; 4) Blende mit Compurverschluß; 5) SEV (weitere Erläuterung s. Text).

Innendurchmesser 10 mm beträgt bei einer Wandstärke von 1 mm. Als Füllgas wird Xenon bei einem Druck von 50 Torr verwendet. Die Wolframelektroden sind auf Messinghalterungen gelötet, die mit Hilfe des Epoxidklebers „Gupalon“ auf das Glasrohrende geklebt sind. Durch eine Bohrung an einer Elektrode kann die Blitzlampe je nach Bedarf evakuiert und neu gefüllt werden. Die Elektroden sind über eine Schaltfunkenstrecke mit dem Hochspannungs-Pulskondensator (14) verbunden. Die Blitzlampe wird zur Erhöhung von Lebensdauer und Lichtausbeute 10 μsec vor der 1,2 kJ-Hauptentladung mit einem Entladungspuls von $\sim 1 \text{ J}$ vorionisiert. Aus der Strahlungstemperatur des Xenonplasmas wurde in einer früheren Untersuchung die Energie des Blitzlichtes in dem für die CF_3J -Photolyse wichtigen Spektralbereich mit $\leq 9 \text{ J}$ ermittelt²⁰.

Die *Verstärkungsmessungen* wurden mit Hilfe der beiden InSb-Dioden (8) (Ford-Philco Typ 4530) vorgenommen. Die Diodensignale (max. 50 mV) werden mit einem Integrationsverstärker aufintegriert und von einem Oszilloskop aufgezeichnet. Besondere Vorekehrungen wurden getroffen, um die empfindlichen Flächen der Dioden ($0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$) gleichmäßig auszuleuchten. Ein Satz von drei Mattscheiben im Abstand von 10, 5 und 1 cm vor der Diode sorgte für eine homogene und in einem weiten Bereich auch winkelunabhängige Ausleuchtung.

Für die Anwendung der Verstärkungsformeln (19) und (20) muß vorausgesetzt werden, daß Verlustprozesse im Verstärker vernachlässigt werden können. Als Verlustprozesse kommen in diesem Fall die Streuung des Lichts an CF_3J -Molekülen und die Brechung des Lichtstrahls an eventuell auftretenden Druckwellen im photolierten Gas in Frage. Die erste Möglichkeit ist hier ohne Bedeutung. Das Auftreten von Druckwellen im beleuchteten Gas als Folge der inhomogenen Absorption des Blitzlampenlichts lässt sich mit Hilfe der in Abb. 7 gezeigten Anordnung testen.

Ein Gaslaserstrahl durchtritt den Verstärker und wird hinter einer engen Blende (4) vom SEV registriert. Um den SEV nicht zu überlasten, ist die Blende mit einem Compurverschluß gekoppelt, der nur während des Experiments geöffnet wird (Öffnungszeit $5 \cdot 10^{-3} \text{ sec}$). Wird der Strahl durch Druckwellen abgelenkt, so kann er die Blendeneöffnung nicht voll passieren, das Signal am SEV wird abgeschwächt. In Abb. 7 ist im ersten Bild ein Blindschuß mit abgedeckter Blitzlampe dargestellt. Die Schwankungen im SEV-Signal röhren von Fluktuationen im He:Ne-Laserstrahl her. Auf der zweiten Spur ist das Blitzlampensignal aufgezeichnet. In Abb. 2 ist das Ergebnis des Versuchs mit 20 Torr CF_3J dargestellt. Der erste Ausschlag des SEV-Signals röhrt vom Blitzlampensignal her, da der SEV nicht völlig abgedeckt war. Nach 35 μsec erreicht eine Druckwelle den Ort des Gaslaserstrahls. Er wird so abgelenkt, daß zunächst mehr Licht durch die Blende gelangt (Blende und Laserstrahl waren nicht genau justiert), schließlich wird die Ablenkung so groß, daß die Intensität sinkt. Nach ca. 30 μsec ist die Druckwelle durch den Laserstrahl durchgelaufen, das Signal erreicht seinen alten Wert. Versuche mit Luft als Füll-

gas, sowie mit Blitzlampen, die als Filter einen CF_3J -Gasmantel besitzen, ergaben, daß diese Druckwellen eindeutig auf die inhomogene Absorption im Gas CF_3J bzw. O_2 zurückzuführen sind. Die Stärke der Druckwellen hängt vom Fülldruck und damit von der Absorptionslänge im Gas ab sowie von der Intensität der Blitzlampe; bei geringerer Lampenenergie werden die Ablenkungen schwächer. Die Zeit zwischen Blitzpuls und Ankunftszeit der Druckwelle entspricht der Laufzeit vom Küvettenrandbereich bis zum Ort des Laserstrahls.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Verlustprozesse im Verstärker nur unter bestimmten experimentellen Bedingungen vernachlässigt werden können. Die inhomogene Absorption über den Laserquerschnitt hinweg führt zur Ausbildung von Druckwellen, die in der Kuvette mehrmals reflektiert werden. Nur bei niedrigem Druck und geringer Lampenintensität sind die Druckwellen so schwach, daß die Energieverstärkungsformel Gl. (19) angewendet werden kann. Für die vorliegende Arbeit wurden nur Messungen berücksichtigt, die zu Zeitpunkten aufgenommen worden waren, wo keine Störungen durch Druckwellen auftraten.

D. Meßergebnisse und Diskussion

Einige Ergebnisse von Kleinsignalverstärkungsmessungen bei 20 Torr Ausgangsdruck von CF_3J sind mit Einzelheiten der Auswertung an anderer Stelle²¹ zusammengefaßt. In den Abb. 8 und 9 sind Meßergebnisse für 40 Torr CF_3J und für eine Mischung von CF_3J und C_2F_6 im Verhältnis 1 : 1 bei einem Gesamtdruck von 40 Torr wiedergegeben. Es zeigt sich in allen Fällen ein unerwarteter Verlauf der Inversion. Die Verstärkung nimmt bis $\sim 1 \text{ msec}$ nach dem Photolyseblitz zu, fällt dann langsam ab und erreicht bei einigen msec den Wert 1. Mit $\Delta n \sim \ln V$ läßt sich aus der Verstärkungsmessung die Abhängigkeit der Inversion von der Zeit angeben. Die Bestimmung der J^* -Konzentration n_2 ist hieraus dann möglich, wenn angenommen werden kann, daß Jodatome im Grundzustand auf der Zeitskala der Messung nicht abreagieren, $n_1 + n_2 = \text{const}$.

Aus den in Abschnitt A beschriebenen kinetischen Modellrechnungen (vgl. Abb. 3) folgte, daß die Inversion nach Beendigung der Photolyse stetig abnehmen sollte durch die CF_3J -Desaktivierung [Reaktion (6)] einerseits und als Folge der Bildung von molekularem Jod andererseits [Reaktionen (9), (10) und (11)]. Eine phänomenologische Erklärung für den experimentell gefundenen Verlauf bietet, wie in Abb. 10 vorgeschlagen, die Überlagerung einer vergleichsweise schnellen Pumpfunktion P_1 und einer langsameren Verlustrate P_2 . Nach dieser An-

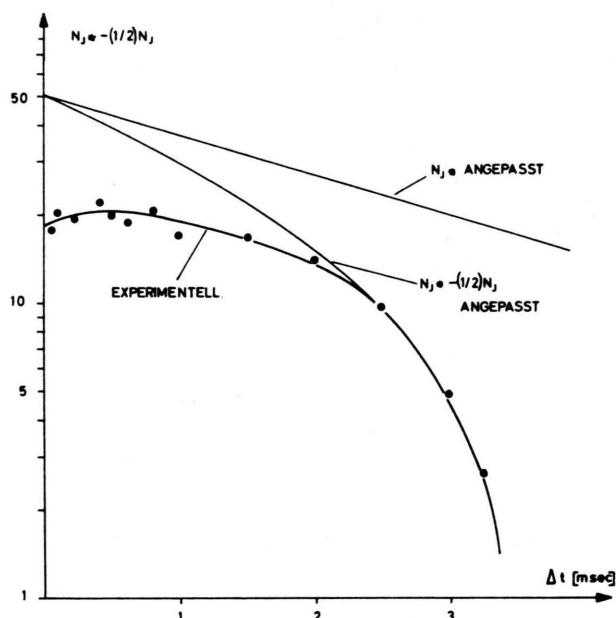


Abb. 8. Besetzungsinversion als Funktion der Zeit
 $P_{\text{CF}_3\text{J}}=40 \text{ Torr}$.

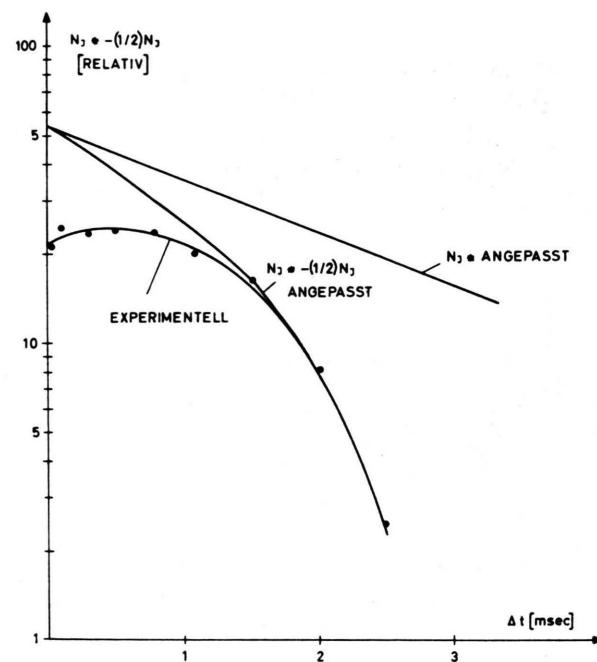


Abb. 9. Besetzungsinversion als Funktion der Zeit für eine Mischung $\text{CF}_3\text{J} : \text{C}_2\text{F}_6 = 1 : 1$, Gesamtdruck 40 Torr.

nahme geben die Abklingkurven erst bei langen Zeiten, nämlich nach dem Abflachen der Pumpfunktion P_1 die Desaktivierung wieder. Demzufolge wurde der spätere Teil der Kurve, der nach Abb. 8

und 9 durch eine einfache exponentielle Abklingfunktion für n_{J^*} beschrieben werden kann, zur Ermittlung der Desaktivierungskonstanten herangezogen. Unter der Annahme, daß ausschließlich CF_3J die Desaktivierung bewirkt, erhält man für $k_{\text{CF}_3\text{J}} = k_6 = 2,55 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\ddot{\text{u}}\text{l}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ (20 Torr) und $2,2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\ddot{\text{u}}\text{l}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ (40 Torr). Die Abklingzeit bis auf $1/e$ des Ausgangswertes von n_{J^*} in einer Mischung folgt aus

$$\tau_{1/e} = 1/\sum k_i n_i,$$

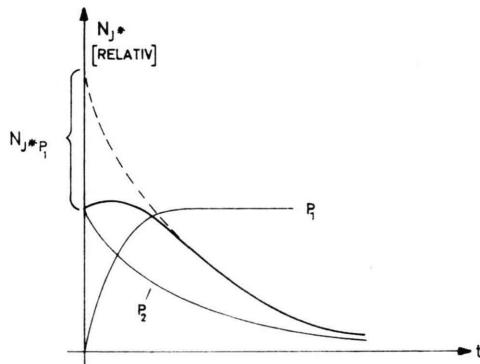


Abb. 10. Schematischer Verlauf von N_{J^*} als Folge der ange nommenen Überlagerung der Pumprate P_1 und Verlust rate P_2 .

wenn k_i , n_i die den Gasen entsprechenden Konstan ten und Konzentrationen sind. Damit ergibt sich für C_2F_6 aus Abb. 9 die Desaktivierungskonstante

$$k_{\text{C}_2\text{F}_6} = k_7 = 3,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\ddot{\text{u}}\text{l}^{-1} \text{ sec}^{-1}.$$

Der für k_6 ermittelte Wert steht in zufriedenstellender Übereinstimmung mit den Ergebnissen einer Blitzlichtphotolyse/Absorptionsmessung von DONOVAN und HUSAIN¹⁴. Der für k_7 erhaltene Wert liegt um $\sim 20\%$ unter dem Wert, den die gleichen Autoren für CF_4 angeben.

Die Fehlerbreite der so bestimmten Zahlenwerte setzt sich zusammen aus den Ungenauigkeiten bei der Druckmessung und bei der Bestimmung des Zeitpunktes t_0 ²¹, zu dem die Verstärkung gleich 1 wird. Der mögliche Fehler wird daraus für k_6 mit 10% und für k_7 mit 20% abgeschätzt.

Die vorliegenden Ergebnisse sprechen gegen den möglichen Beitrag von Jodmolekülen zur J^* -Desaktivierung auf Grund der Reaktionsfolge (9), (10), (11). Diese Reaktionen würden eine „autokatalytisch“ beschleunigte Jod-Desaktivierung hervorrufen, die mit dem einfachen, für eine bimolekulare Reaktion erwarteten Abfall in Abb. 8 und 9 nicht

vereinbar ist. Eine Detailbetrachtung der Abklingkurven zeigt, daß die Geschwindigkeitskonstante für die J_2 -Bildung mit CF_3J einen Wert von $k_8 \sim 10^{-34} \text{ cm}^6 \text{ Molek}\ddot{\text{u}}\text{l}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ nicht übersteigen darf, ohne das Abklingverfahren zu beeinflussen. Daneben ist auch auf die gute Übereinstimmung der Daten mit den mit Hilfe der kinetischen Blitzspektroskopie von DONOVAN und HUSAIN gewonnenen Konstantenwerten hinzuweisen¹⁴. Dieser Befund steht jedoch im Widerspruch zu Ergebnissen von ANDREEVA, KUZNETSOVA, MASLOV, SOBELMAN und SOROKIN²², die den Beginn der J_2 -Bildung unter offenbar ähnlichen, jedoch nicht genau beschriebenen Bedingungen schon noch einigen 100 μsec beobachteten, ohne jedoch Angaben über die Reinheit der Ausgangsverbindung zu machen.

Mit dem Wert für k_6 läßt sich nun der Beitrag des chemischen „Nachpumpprozesses“ bestimmen. Dazu ist in Abb. 8 und 9 eine mit k_6 bzw. k_6 und k_7 berechnete Abklingkurve angegeben, die so gelegt wurde, daß der berechnete und experimentell bestimmte Verlauf bei längeren Zeiten übereinstimmt. Für $n_{J^*}(t=0)$ wird durch Extrapolation ein Wert von ~ 50 gegenüber dem Meßwert von ~ 20 nach Beendigung des Blitzpulses gefunden. Die nachgepumpte Jodmenge ist also unter diesen Bedingungen $\sim 1,5$ -mal so hoch wie die photolytisch erzeugte Jodmenge. Über die Natur dieses Nachpumpvorganges besteht zur Zeit noch keine Klarheit. Die Weiterführung der Arbeit unter Zuhilfenahme anderer Untersuchungsmethoden soll hier eine Klärung bringen.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß in der vorliegenden Arbeit erstmals die Anwendung zeitabhängiger Kleinsignalverstärkungsmessungen auf reaktionskinetische Untersuchungen vorgestellt wurde. Eine erste Demonstration der Methode lieferte die Geschwindigkeitskonstanten für die Desaktivierung angeregter Jodatome $\text{J}(5^2\text{P}_{1/2})$ durch Trifluormethyljodid und Hexafluoräthan. Das vorgeschlagene kinetische Modell bewährt sich bei der Beschreibung der Desaktivierungsprozesse, erlaubt jedoch gegenwärtig keine vollständige Beschreibung der Erzeugungsprozesse von angeregten Jodatomen in einem Jodlaser-Verstärker.

Wir danken Herrn H. BAUER für seine unermüdliche und ideenreiche experimentelle Mitarbeit.

- ¹ M. S. DZHIDZHOEV, V. T. PLATONENKO u. R. V. KHOKHLOV, Sov. Phys. Uspekhi **13**, 247 [1970].
² J. C. POLANYI, Appl. Opt. **10**, 1717 [1971].
³ N. G. BASOV, V. I. IGOSHIN, Y. P. MARKIN u. A. N. ORAEVSKII, Kvantovaja Elektronika **2**, 3 [1971].
⁴ K. L. KOMPA, Angew. Chem. Int. Ed. **9**, 773 [1970]; Fortschritte der Chem. Forschg./Topics in Current Chemistry, im Druck.
⁵ J. H. PARKER u. G. C. PIMENTEL, J. Chem. Phys. **48**, 5253 [1968]; **51**, 91 [1969].
⁶ M. J. BERRY, Cambridge Conference on Molecular Energy Transfer, 19.—23. Juli 1971, Cambridge, England.
⁷ L. HENRY, Cambridge Conference on Molecular Energy Transfer, 19.—23. Juli 1971, Cambridge, England, sowie Vortrag gehalten am 4. 11. 1971 im Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching bei München. — Nach Fertigstellung dieser Arbeit erhielten wir Kenntnis von Untersuchungen an einem chemischen Chlorwasserstoff-Laser, die von L. Henry und Mitarbeitern mit einer ähnlichen Methode durchgeführt wurden.
⁸ J. V. V. KASPER u. G. C. PIMENTEL, Appl. Phys. Lett. **5**, 231 [1964].
⁹ T. OGAWA, G. A. CARLSON u. G. C. PIMENTEL, J. Phys. Chem. **74**, 2090 [1970].
¹⁰ R. J. DONOVAN u. D. HUSAIN, Trans. Faraday Soc. **62**, 11 [1966].
¹¹ V. Y. ZALERSKII u. A. A. VENDIKTOV, Sov. Phys. JETP **28**, 1104 [1969].
¹² D. E. O'BRIEN u. J. BOWEN, J. Appl. Phys. **40**, 4767 [1969]; **42**, 1010 [1971].
¹³ J. H. KNOW, Trans. Faraday Soc. **58**, 275 [1969].
¹⁴ R. J. DONOVAN u. D. HUSAIN, Trans. Faraday Soc. **63**, 2023 [1967].
¹⁵ M. I. CHRISTIE, R. G. W. NORRISH u. G. PORTER, Proc. Roy. Soc. London A **216**, 152 [1953]. — V. N. KONDRADEV, Chemical Kinetics of Gas Reactions, Pergamon Press, Oxford 1964, p. 334.
¹⁶ IBM Application Manual, System 360, Scientific Subroutine Package, p. 233.
¹⁷ E. L. STEELE, Optical Lasers in Electronics, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1968. — P. V. AVIZONIS u. R. L. GROTBEC, J. Appl. Phys. **37**, 687 [1966].
¹⁸ K. HOHLA, Dissertation, Universität München 1971.
¹⁹ H. W. FURUMOTO u. H. L. CECCON, Appl. Opt. **8**, 1613 [1969].
²⁰ P. GENSEL, K. HOHLA, K. L. KOMPA, R. C. KUNZE u. E. VAN MARK, unveröffentlicht.
²¹ K. HOHLA u. K. L. KOMPA, Chem. Phys. Lett., im Druck.
²² T. L. ANDREEVA, S. V. KUZNETSOVA, A. I. MASLOV, I. I. SOBELMAN u. V. N. SOROKIN, JETP Lett. **13**, 631 [1971] (Russ.).
²³ Die in Abb. 1 wiedergegebenen Spektren wurden im Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt vermesssen. Wir danken Herrn Dr. J. Fuss für die Durchführung der Messungen.