

MAX - PLANCK - GESELLSCHAFT
ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E. V.
PROJEKTGRUPPE FÜR LASERFORSCHUNG
D-8046 GARCHING bei München/Germany

ANHARMONISCHES V-V PUMPEN
BEI RESONANTER IR-PULSLASER-ABSORPTION:
MODELL DES ANREGUNGSPROZESSES AM BEISPIEL
FLUORWASSERSTOFF

ANHARMONIC V-V PUMPING
WITH RESONANT IR-PULSELASER-ABSORPTION
MODELLING OF THE EXCITATION PROCESS FOR HYDROGEN
FLUORIDE

U. Schmailzl

PLF 3

Januar 1978

January 1978 (in German)

Abstract

A hydrogen fluoride laser of 200 ns pwhm and up to 100 MW/cm² intensity is capable of optically exciting gaseous hydrogen fluoride up to the fourth vibrational level. Using hydrogen fluoride gas of some ten torrs we can introduce more quants into the gas than are necessary for saturating the resonant transitions.

This work gives a model of the collisional excitation process, called Anharmonic V-V Pumping, which leads to a redistribution of energy among highly vibrationally excited molecules. It shows that for pulse durations longer than average V-V relaxation times there can be absorbed ten or more quants per molecule, so that part of the molecules can reach the dissociation limit of 5.87 eV corresponding to $v = 20$. The model gives an estimate of the relevant relaxation rates, allowing numerical solution of the rate equations which describe the time evolutions of vibrational populations, amount of dissociation products and of absorption. These parameters and their energy dependences are compared to experimental results.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Arbeit behandelt das Verhalten gasförmigen Fluorwasserstoffs von einigen 20 Torr unter dem Einfluß von HF-Laserpulsen im MW-Bereich. Es erfolgt resonante Absorption bis zum vierten angeregten Schwingungsniveau unter gleichzeitiger Umverteilung der Schwingungsenergie durch inelastische Stöße.

Die Halbwertszeiten für Schwingungs-Schwingungs-Austausch (V-V) sind ein bis zwei Größenordnungen kürzer als die Dauer des Pumpulses, während die Halbwertszeiten für Schwingungsdesaktivierung (V-R,T) in der Größenordnung der Pulsdauer liegen. Dadurch kann sich während der Pumpzeit eine Nichtgleichgewichtsverteilung von Schwingungsbesetzungen ausbilden, die zu nichtlinearer Absorption, Dissoziation und laserinduzierter Inversion führt.

Die vorliegende Arbeit erstellt ein System von Ratengleichungen für alle beteiligten Molekülniveaus unter Verwendung zweier unterschiedlicher Modelle für die Kopplungskonstanten. Damit werden Populationen, Dissoziationsgrad und absorbierte Energie in Abhängigkeit von der Zeit berechnet. Der Einfluß des V-V Prozesses auf das Absorptionsverhalten wird eingegrenzt. Besonders untersucht werden die Auswirkungen einer Zunahme der Translationstemperatur und der Einfluß von Mehrquantenübergängen in Stößen hochangeregter Moleküle.

In allen Punkten wird qualitative Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen gefunden. Eine Übertragung des Mechanismus auf ähnliche Moleküle scheint möglich.

Anharmonisches V-V Pumpen
bei resonanter IR-Pulslaser-Absorption:
Modell des Anregungsprozesses am Beispiel Fluorwasserstoff

| | Seite |
|---|-------|
| A. Einleitung | 1 |
| B. Theorie der Schwingungsanregung unter Stoßbedingungen (Anharmonisches V-V Pumpen) | 3 |
| 1. Mechanismus des Anharmonischen V-V Pumpens | 6 |
| 2. Analytische Behandlung des Anharmonischen V-V Pumpens ... | 11 |
| a) Das Treanor-Modell | 12 |
| b) Das Diffusionsmodell | 20 |
| C. Fluorwasserstoff als Modellfall | 27 |
| 1. Moleküleigenschaften | 27 |
| a) Stoßrelaxation | 30 |
| b) Optische Querschnitte und Absorptionsspektrum | 34 |
| 2. Experimentelle Ergebnisse | 37 |
| a) Absorptionsmessungen | 38 |
| b) Dissoziation | 43 |
| c) Induzierte Inversion | 44 |
| D. Modellrechnungen | 49 |
| 1. Ratengleichungen | 50 |
| a) Gültigkeit | 50 |
| b) Anzahl und Form | 53 |
| c) Integrationsverfahren | 57 |
| d) Berechnung der Absorption | 59 |

| | Seite |
|---|-------|
| 2. Modell I (Empirische Ratenkonstanten) | 64 |
| a) Parameter und Näherungen | 65 |
| b) Ergebnisse | |
| 3. Verwendung der Informationstheorie zur Beschreibung molekularer Systeme | 83 |
| a) Die Surprisal-Methode | 85 |
| b) Bestimmung von zeitabhängigen Populationen | 90 |
| c) Bestimmung von Stoßquerschnitten | 94 |
| 4. Modell II (Statistisches Modell) | 100 |
| a) Parameter und Näherungen | 100 |
| b) Ergebnisse | 114 |
| 5. Vergleich der Modelle I und II und Vergleich mit dem Expe- riment | 121 |
| E. Schlußfolgerungen und Ausblick | 128 |
| Anhang 1: Berechnung der a-priori-Konstanten | 131 |
| Anhang 2: Diskussion der Surprisalmarameter | 134 |
| Literaturverzeichnis | 139 |

A. EINLEITUNG

Die Arbeit befaßt sich mit dem Verhalten eines zweiatomigen Moleküls, eines anharmonischen Oszillators, im Strahlungsfeld eines intensiven Infrarot-Pulslasers, der resonant in die unteren Schwingungsniveaus einstrahlt. Es wird versucht, beobachtete Absorptions- und Relaxationseffekte auf bekannte Mechanismen zurückzuführen und numerisch zu simulieren.

Die vielseitige Anwendung von IR-Lasern in der Laserphotochemie stützt sich auf die Tatsache, daß im infraroten Frequenzbereich hohe Quantendichten verhältnismäßig billig zur Verfügung gestellt werden können. Ist es möglich, gleichzeitig oder hintereinander viele Schwingungsquanten in ein Molekül einzuspeisen, ehe konkurrierende Desaktivierungsprozesse eintreten, so können Niveaus bis zur Dissoziationsgrenze bevölkert werden und, da die angeregten Niveaus in der Regel eine veränderte Reaktivität im Vergleich zum Schwingungsgrundzustand aufweisen, Reaktionen spezifisch gesteuert werden.

Diese Möglichkeit wurde in den letzten Jahren unter Verwendung von IR-Lasern an verschiedenen Molekülen und unter den verschiedensten Bedingungen erprobt, und man beobachtete in der Tat bei erhöhter Absorption laserspezifische Effekte wie Chemolumineszenzerscheinungen /1,2/, veränderte Reaktivität /2/ oder Dissoziation der bestrahlten Moleküle /3,4/. Mit gezielter Lasereinstrahlung ist es jedoch nicht nur möglich, eine von mehreren Schwingungsmoden bevorzugt anzuregen und somit die Reaktion in eine gewünschte Richtung zu lenken, sondern auch eine von mehreren Verbindungen unterschiedlicher Isotopenzusammensetzung selektiv anzuregen und zu dissoziieren /4/. Die theoretische Deutung ist in den meisten Fällen noch nicht befriedigend.

Die vorliegende Arbeit geht das Problem für spezielle experimentell verwirklichte Reaktionsbedingungen an, nämlich für das Verhalten eines zweiatomigen Gases bei Drücken von einigen zehn Torr und Bestrahlung mit Pulsen im MW-Bereich. In den Modellrechnungen wurde wie im Experiment Fluorwasserstoff verwendet, das mit einem gepulsten Fluorwasserstofflaser 14 resonante Übergänge in den Schwingungsübergängen $v = 0$ bis $v = 4$ gemeinsam hat. Ein Ausblick auf verwandte Systeme ist insbesondere im Anhang zu finden.

Das Modell studiert im einzelnen die Kinetik des Absorptionsvorganges und aller Prozesse, die die absorbierte Energie aus den gepumpten Schwingungsniveaus in die höheren Niveaus bis zur Dissoziationsgrenze befördern. Die Dissoziationsenergie von HF liegt bei 5,87 eV /15/.

Im Beginn der Arbeit wird der Prozeß des "Anharmonischen V-V-Pumpens" gegen andere Anregungsmechanismen abgegrenzt. Er beruht auf einem Energieaustauschprozeß zwischen zwei anharmonischen Oszillatoren, in dem der eine Stoßpartner Schwingungsenergie abgibt, während der andere in ein energetisch höheres Schwingungsniveau übergeht. Nach einer Diskussion des Mechanismus wird über zwei Modelle berichtet, die bei bestimmten Randbedingungen und Näherungen eine analytische Behandlung des Problems erlauben, nämlich das "Treanor-Modell" und das "Diffusionsmodell". Anschließend wird das System Fluorwasserstoff vorgestellt, das uns mit seinen spezifischen Eigenschaften, wie großer Anharmonizität und hohen Relaxationskonstanten, als geeigneter Kandidat für theoretische und experimentelle Untersuchungen erschien. Die experimentellen Ergebnisse beziehen sich auf das Absorptionsverhalten des Moleküls für Laserpulse unterschiedlicher Intensität, auf den Nachweis von Dissoziation mit Hilfe indirekter und direkter Methoden und auf das Auftreten einer laserinduzierten partiellen Inversion, die zu meßbaren Verstärkungen führt.

Die Modellrechnungen bestehen hauptsächlich in der numerischen Lösung von Systemen zeitabhängiger gekoppelter Differentialgleichungen für die Populationen der Einzelniveaus.

Außerdem wird der Betrag der absorbierten Energie als Funktion der Zeit berechnet. Zur Aufstellung der benötigten kinetischen Konstanten wurden zwei verschiedene Ansätze gemacht. Der erste, als Modell I bezeichnet, geht eher empirisch vor und versucht, Relaxationskonstanten für Fluorwasserstoff aus experimentell bekannten Werten und theoretischen Vorhersagen zu extrapolieren. Der zweite allgemeinere Ansatz, als Modell II bezeichnet, gründet sich auf einer Anwendung der Informationstheorie zur Ermittlung von Stoßquerschnitten für inelastische Stöße. Die allgemeine Bedeutung und die Anwendungsbereiche dieser sogenannten Surprisalmethode werden in einem weiteren Kapitel behandelt.

Die Ergebnisse beider Modelle zeigen qualitative Übereinstimmung, aber Unterschiede in den quantitativen Aussagen. Ein quantitativer Vergleich mit experimentellen Ergebnissen scheint zur Zeit noch nicht möglich.

B. THEORIE DER SCHWINGUNGSANREGUNG UNTER STOSSBEDINGUNGEN

Wenn eine Laserlinie in eine IR-Absorptionsbande des gewählten Moleküls trifft, so ist zunächst nur Absorption im jeweils resonanten Rotations-schwingungsübergang möglich. Bereits der Übergang ins nächsthöhere Schwingungsniveau ist in der Regel durch die (positive) Anharmonizität der Molekülschwingungen so weit (langwellig) verschoben, daß er außerhalb der Linienbreite des Lasers liegt.

Sind in einem Molekül P-, Q- und R-Zweigübergänge (d.h. $J = -1, 0, +1$ in Absorption) erlaubt, so kann unter günstigen Bedingungen durch die genannte Aufeinanderfolge die anharmonische Verschiebung bis zum dritten Niveau kompensiert werden (Abb. 1). Unter Stoßbedingungen mit schneller Rotationsrelaxation stehen außerdem alle thermisch besetzten Rotations-

niveaus zugleich zur Absorption zur Verfügung, so daß auch höhere Schwingungsniveaus direkt gepumpt werden können.

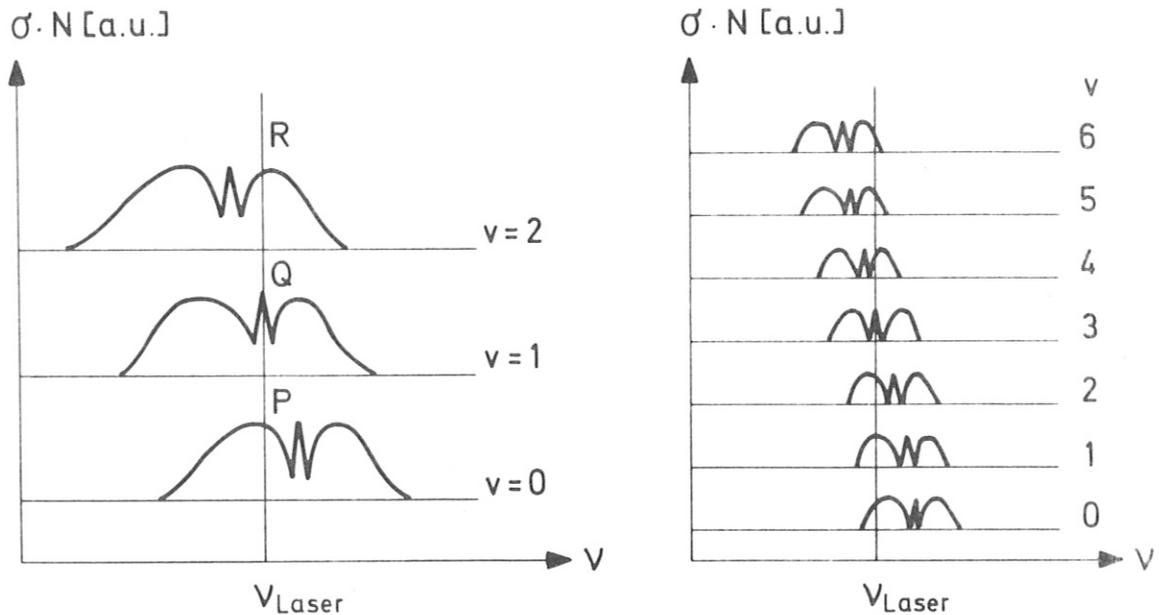


Abb. 1 Abhängigkeit des Absorptionsquerschnittes von der Frequenz:
P- Q- R- Kompensation der anharmonischen Verschiebung
a) stoßfrei b) schnelle Rotationsrelaxation

Für die weitere Verschiebung kommt bei hohen Pumpintensitäten möglicherweise die Intensitätsverbreiterung auf, ein Mechanismus der Linienverbreiterung, der proportional der Laserfeldstärke zunimmt. Der Effekt steht im Zusammenhang mit der verkürzten Aufenthaltsdauer eines Teilchens in den Zuständen eines Zwei- oder Mehrniveausystems bei hohen Einstrahlintensitäten und wird bei hohen Drücken wegen der großen Frequenz von phasenstörenden Stößen durch die Druckverbreiterung überdeckt. Eine Abschätzung für Fluorwasserstoff und eine Abgrenzung von kohärenter und inkohärenter Absorption folgen in D 1a).

Bei hohen Drücken muß neben der Absorption ein weiterer Energieübertragungsmechanismus zur Erklärung von laserspezifischen Effekten herangezogen werden, nämlich die Umverteilung von Schwingungsenergie durch inelastische Stöße. Die anharmonische Verschiebung wird in diesem Fall durch die Rotations- und Translationsfreiheitsgrade des Moleküls kompensiert. Durch wiederholten Energieaustausch wird es möglich, viele Quanten in ein Molekül einzuspeisen.

Dieser Prozeß unterscheidet sich grundlegend von dem Mechanismus, der in jüngster Zeit unter den Namen "Vielphotonenabsorption" oder "Schwingungssuperanregung" Bedeutung erlangt hat und zur Deutung der isotopen-selektiven Dissoziation unter stoßfreien Bedingungen verwendet wurde /5/. Dissoziation unter stoßfreien Bedingungen wurde bis jetzt nur an Molekülen mit mindestens vier Atomen beobachtet. Sie zeichnet sich dadurch aus, daß das Maximum der Absorption und der Dissoziation bei Einstrahlungsfrequenzen liegen können, die nicht mit einem Übergang aus dem Grundzustand zusammenfallen, während im Fall des V-V Pumpens außerhalb der Resonanz kein Effekt beobachtet wird. Da bei größeren Molekülen mit breiten und dichten Rotationsbanden nach kurzer Zeit Resonanzen in heißen Banden auftreten können, lassen sich diese Effekte schwer auseinanderhalten.

Einige Autoren /1/ haben beobachtet, daß ein Lumineszenzsignal von Dissoziationsprodukten einmal unmittelbar mit dem Laserpuls, also vor der Einwirkung von Stößen, ein zweites Signal aber mit druckabhängiger Verzögerung, d.h. als Folge von Stoßprozessen auftritt. Letokhov et al. /6/ berichten zwar keine Zeitverzögerung, zeigen aber, daß die Schwelle für das Auftreten von Lumineszenz in NH_3 mit zunehmendem Druck niedriger wird. Die unterschiedlichen Mechanismen sind also am ehesten anhand ihrer Zeit- und Druckabhängigkeit zu unterscheiden.

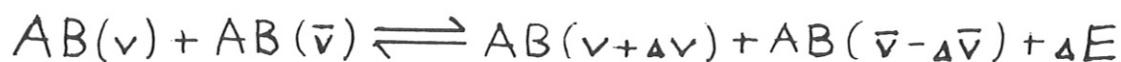
Für ein zweiatomiges Molekül soll in dieser Arbeit der Beweis erbracht werden, daß Absorption nur der resonanten Übergänge und anschließende Stoßprozesse zur Erklärung von beobachteten Effekten voll ausreichen. Die Bevorzugung eines Isotops beim Anharmonischen V-V Pumpen ist zwar postuliert worden /7/, jedoch experimentell nicht gesichert. Eine Erklä-

zung des Effekts und der Gründe, die dagegen sprechen, folgt u.a. im folgenden Kapitel.

B 1. Mechanismus des Anharmonischen V-V Pumpens

Zur Erklärung des Stoßpumpens müssen zwei Arten von Stoßprozessen herangezogen werden:

Der V-V Prozeß



(B 1.1)

$$\Delta E = E_v + E_{\bar{v}} - E_{v + \Delta v} - E_{\bar{v} - \Delta \bar{v}}$$

führt zum Austausch von Schwingungsquanten, wobei ein Stoßpartner eine Aktivierung, der andere eine Desaktivierung erfährt.

Je nachdem wie sich v und \bar{v} , Δv und $\Delta \bar{v}$ verhalten, ist der Prozeß exotherm oder endotherm. Für $\Delta v = \Delta \bar{v}$ und $\bar{v} = v + \Delta v$ ergibt sich $\Delta E = 0$. Der total resonante Prozeß bewirkt jedoch keine Nettoänderung der Populationen. Für $\Delta v = \Delta \bar{v} = 1$ und $\bar{v} \leq v$ ist der Prozeß bei positiver Anharmonizität (Gleichung B 3.5) des Moleküls immer exotherm (Abb. 2a).

Während der V-V Prozeß zum Höherpumpen eines Stoßpartners führt, führt der exotherme V-R,T Prozeß, solange die Schwingungsfreiheitsgrade stärker angeregt sind als Rotations- und Translationsfreiheitsgrade, immer zur Desaktivierung:



(B 1.2)

$$\Delta E = E_v - E_{v - \Delta v} > 0$$

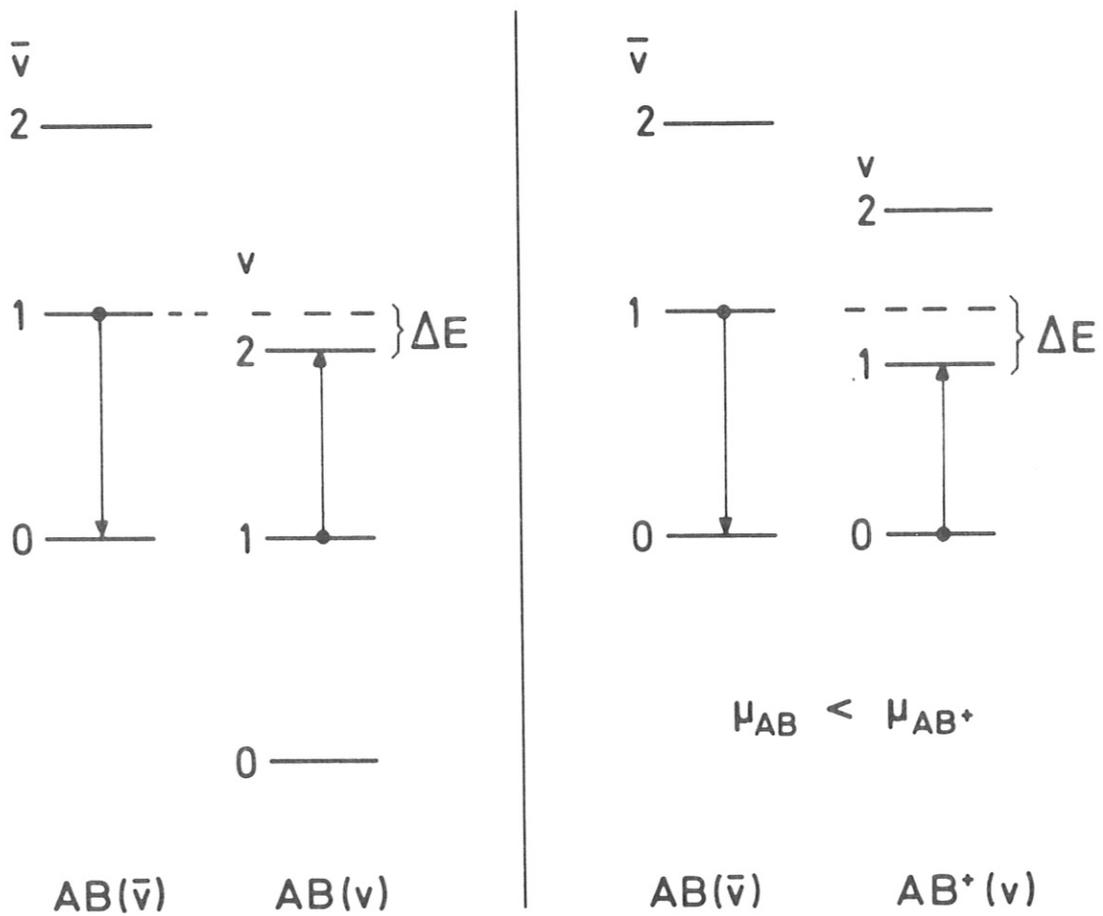


Abb. 2 Schema der V-V Energieübertragung

- a) auf ein gleiches Molekül
- b) auf ein isotopes Molekül mit größerer reduzierter Masse

Nimmt man an, daß ein Laser das erste angeregte Schwingungsniveau von AB resonant anzuregen vermag, so muß man für die Folgeprozesse drei Fälle unterscheiden:

1. Die Laserintensität ist so klein, daß nur mäßige Konzentrationen von Teilchen im angeregten Zustand erzeugt werden können. Ein Stoß zwischen

zwei angeregten Teilchen ist dann sehr unwahrscheinlich, resonanter Austausch zwischen angeregten und Grundzustandsteilchen gibt aber keinen Nettoeffekt.

In diesem Fall tritt nur der V-R,T Prozeß als Verlustprozeß auf; V-V Prozesse sind vernachlässigbar. Ein solches Experiment eignet sich zur Bestimmung von V-R,T Relaxationskonstanten.

2. Die Laserintensität ist hoch, die Dauer des Anregungspulses τ_p jedoch kurz im Vergleich zu V-V Relaxationszeiten τ_{VV} . Nun können einfach angeregte Teilchen stoßen und zur Besetzung von $v = 2$ und höheren Niveaus führen. Die Besetzungen klingen jedoch im gleichen Maße ab wie die Konzentration an einfach angeregten Teilchen. In diesem Fall kann eine Summe von V-V und V-R,T Konstanten gemessen werden.

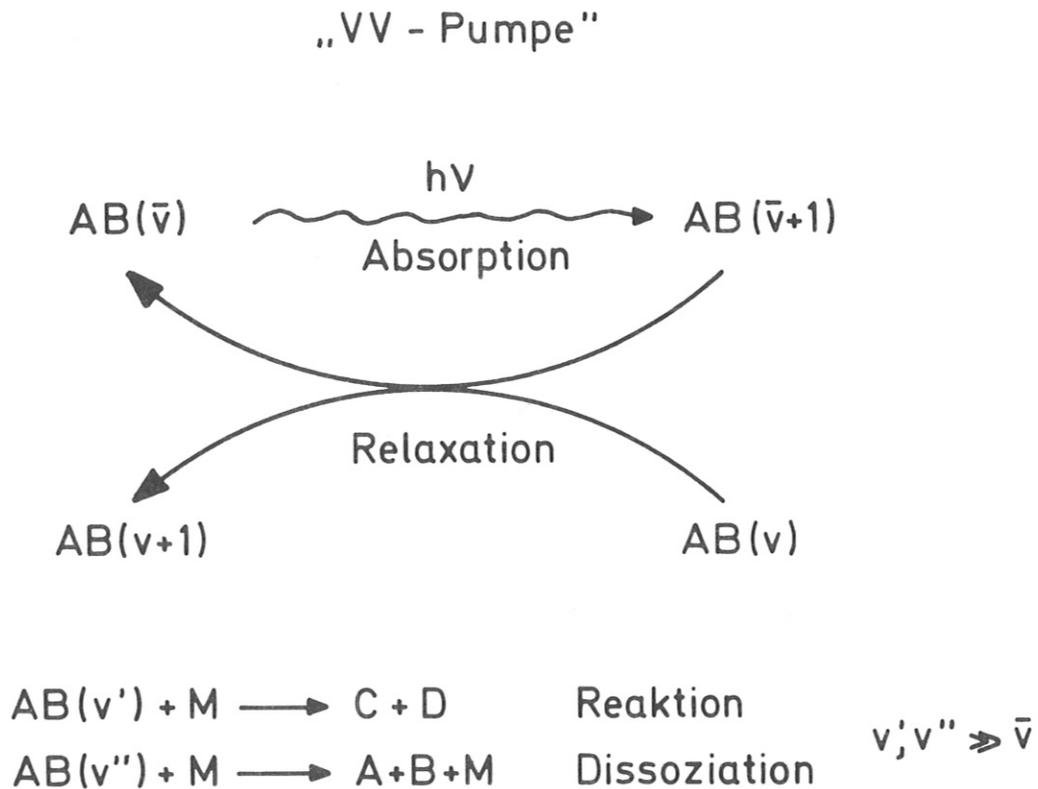
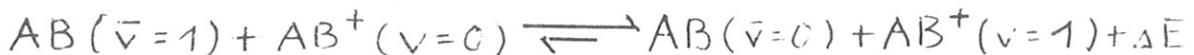


Abb. 3 Schema zum Anharmonischen V-V Pumpen

3. Der Laser ist intensitätsstark, das Anregungssignal lang im Vergleich zu τ_{vv} . Nun können Teilchen mehrfach in den Absorptionsprozeß eingehen und damit die Desaktivierungsprozesse kompensieren. Eine stationäre Besetzung bis zu sehr hoch angeregten Niveaus ist möglich. In Abb. 3 ist der gesamte Pumpprozess vereinfacht dargestellt.

Man sieht, daß der Laser wie eine Pumpe Energie in das System einspeist, die dann durch Stoßprozesse weiterbefördert wird. Als Senke für Schwingungsenergie wirken Reaktion oder Dissoziation und natürlich Desaktivierung durch Stöße oder spontane Emission. Diese Prozesse können zueinander in Konkurrenz treten.

Isotope Verbindungen unterscheiden sich in allen Schwingungen, wo isotope Atome beteiligt sind, durch die Schwingungsgrundfrequenz $\omega_e = 2\pi\sqrt{\frac{k}{\mu}}$ (k = Kraftkonstante, μ = reduzierte Masse). Bei genügend großen spektralen Isotopeneffekten ist es möglich, mit dem Laser gezielt nur eine Spezies anzuregen. Ist diese angeregte Spezies das Isotop mit den größeren Niveauabständen, so ist die Schwingungsenergieübertragung auf das zweite Isotop AB^+ als schwach exothermer Prozeß im Vergleich zur umgekehrten Reaktion begünstigt:



(B 1.3)

$$\Delta E > 0 \quad \text{für} \quad \mu_{AB^+} > \mu_{AB}$$

Da diese Reaktion auch schnell ist im Vergleich zum weiteren Hochpumpen des ursprünglich angeregten Isotops, erfolgt die Energiegleichverteilung auf die Isotopen vor oder während des V-V Pumpens (siehe Abb. 2 b).

Wird hingegen von vorneherein die Spezies AB^+ angeregt, so ist das V-V Pumpen innerhalb von AB^+ gegenüber dem endothermen Energieaustausch mit AB im Vorteil (Abb. 4).

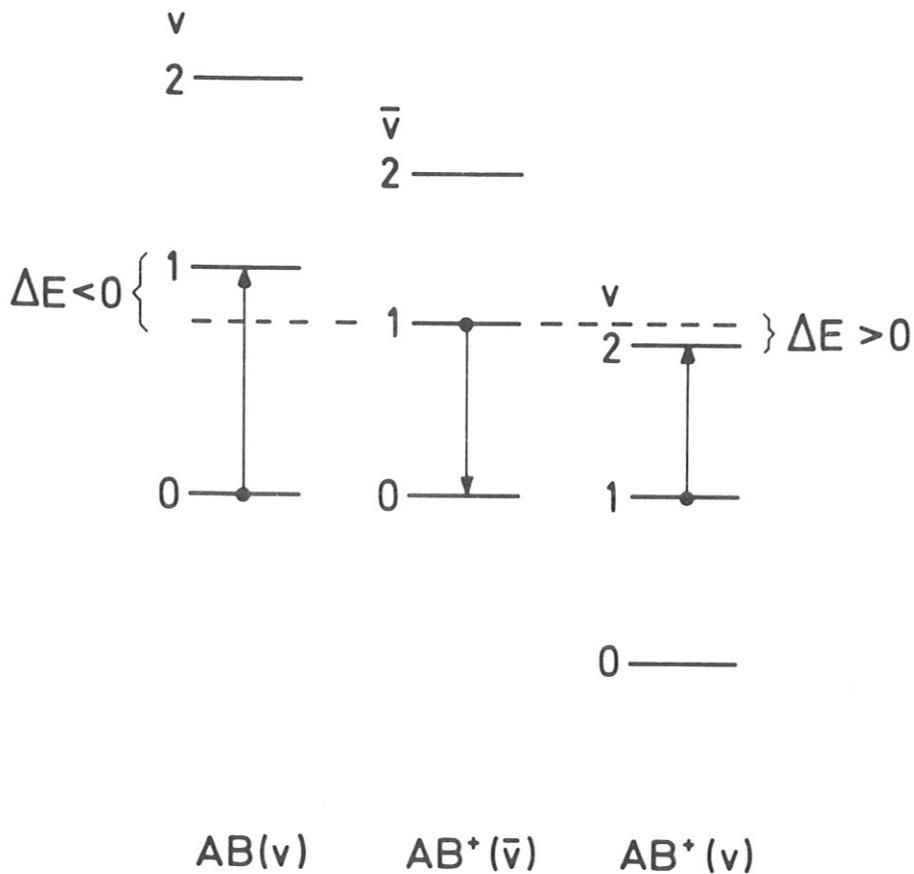


Abb. 4 Schema der V-V Energieübertragung auf ein gleiches Isotop und auf ein Isotop mit kleinerer reduzierter Masse

Es ist nun nicht klar, ob diese Selektivität bis zum Erreichen der Dissoziationsgrenze aufrechterhalten werden kann. Zumindest in Molekülen mit mehreren Schwingungsfreiheitsgraden treten so viele konkurrierende Energieaustauschprozesse auf, daß ein meßbarer Isotopeneffekt sehr unwahrscheinlich ist.

Wird der Prozeß des V-V Pumpens kontinuierlich betrieben, so kann man nach einer Übergangsphase einen stationären Zustand mit einer zeitunab-

hängigen Besetzungsverteilung erreichen. Diese Tatsache benutzen die meisten Modelle, die zur Beschreibung des Prozesses aufgestellt worden sind.

B 2. Analytische Behandlung des Anharmonischen V-V Pumpens

Die beiden Modelle, die hier vorgestellt werden, das ältere von Treanor, Rich und Rehm (1968) /8/ und das Diffusionsmodell (1973) /9/ beruhen auf einer analytischen Lösung von Ratengleichungen unter Annahme bestimmter Randbedingungen und Vereinfachungen. Die allgemeinste Ratengleichung für ein Schwingungsniveau lautet:

$$\frac{dN_v}{dt} = \left(\frac{dN_v}{dt} \right)_{\text{stim.}} + \left(\frac{dN_v}{dt} \right)_{\text{spont.}} + \left(\frac{dN_v}{dt} \right)_{\text{Rel.}} + \left(\frac{dN_v}{dt} \right)_{\text{Diss.}} \quad (\text{B 2.1})$$

N_v ist die Teilchendichte in einem bestimmten Schwingungsniveau. Die einzelnen Terme stehen für Änderungen durch stimulierte Absorption und Emission, spontane Emission, Relaxation und Dissoziation.

Die Schwingungsenergieniveaus eines Moleküls im elektronischen Grundzustand erhält man durch Lösen der Schrödingergleichung

$$\frac{d^2 \psi}{d(r-r_e)^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E-U) \cdot \psi = 0 \quad (\text{B 2.2})$$

$r-r_e$ = Auslenkung aus dem Gleichgewichtsabstand r_e

ψ = Wellenfunktion

μ = reduzierte Masse

unter Verwendung des Potentials

$$U = f \cdot (r-r_e)^2 - g \cdot (r-r_e)^3 + \dots \quad g \ll f \quad (\text{B 2.3})$$

an das beliebig viele Terme höherer Ordnung angefügt werden können /10/.

Bricht man die Reihe mit dem quadratischen Term $\frac{1}{2} k (r - r_e)^2$ ab ($k =$ Kraftkonstante), so erhält man die Eigenwerte des harmonischen Oszillators (HO):

$$E(v) = hc \cdot \omega \cdot (v + \frac{1}{2}) \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (B 2.4)$$

$v =$ Schwingungsquantenzahl

Berücksichtigt man auch Terme höherer Ordnung, so ergeben sich die Eigenwerte des anharmonischen Oszillators (AO):

$$E(v) = hc \cdot [\omega_e \cdot (v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e \cdot (v + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e \cdot (v + \frac{1}{2})^3 + \dots] \quad (B 2.5)$$

wobei $\omega_e x_e$ wie g in Gleichung (B 3.3) in der Regel positiv ist, $\omega_e y_e$ dagegen positiv oder negativ sein kann. x_e wird als Anharmonizität, ω bzw. ω_e als Schwingungsgrundfrequenz bezeichnet.

Bezieht man die Schwingungsenergie auf das nullte Niveau, so erhält man

$$\begin{aligned} E_v &= E(v) - E(0) \\ &= hc \cdot [\omega_e \cdot v - \omega_e x_e (v^2 + v) + \omega_e y_e (v^3 + \frac{3}{2} v^2 + \frac{3}{4} v) + \dots] \end{aligned} \quad (B 2.6)$$

In einer häufig vorgenommenen Näherung für den anharmonischen Oszillator wird der Ausdruck (B 3.6) nach dem Term zweiter Ordnung abgebrochen, in der "Harmonisch-Oszillator-Näherung" nach dem Term erster Ordnung.

B 2.a) Das Treanor-Modell

Ein anharmonischer Oszillator soll Relaxationsprozesse mit $\Delta v = \pm 1$ erfahren und soll oberhalb des Niveaus v^{diss} dissoziieren. Desaktivierung durch spontane Emission sei als vernachlässigbar gegenüber den Stoßprozessen angenommen und nur das erste angeregte Schwingungsniveau werde mittels eines Dauerstrichlasers gepumpt.

Die Bilanzgleichung für ein beliebiges Schwingungsniveau $1 < v < v^{\text{diss}}$ lautet dann:

$$\begin{aligned} \frac{dN_v}{dt} &= \left(\frac{dN_v}{dt} \right)_{\text{Rel.}} = \left(\frac{dN_v}{dt} \right)_{\text{VRT}} + \left(\frac{dN_v}{dt} \right)_{\text{VV}} & (B 2.7) \\ &= N \cdot k_{v+1 \rightarrow v} \cdot \left[N_{v+1} - N_v \cdot \exp\left(-\frac{E_{v+1} - E_v}{kT}\right) \right] \\ &\quad - N \cdot k_{v \rightarrow v-1} \cdot \left[N_v - N_{v-1} \cdot \exp\left(-\frac{E_v - E_{v-1}}{kT}\right) \right] \\ &\quad + \sum_{\bar{v}} k_{v+1 \rightarrow v}^{\bar{v} \rightarrow \bar{v}+1} \cdot \left[N_{v+1} \cdot N_{\bar{v}} - N_v \cdot N_{\bar{v}+1} \cdot \exp\left(-\frac{E_{v+1} + E_{\bar{v}} - E_v - E_{\bar{v}+1}}{kT}\right) \right] \\ &\quad - \sum_{\bar{v}} k_{v \rightarrow v-1}^{\bar{v} \rightarrow \bar{v}+1} \cdot \left[N_v \cdot N_{\bar{v}} - N_{v-1} \cdot N_{\bar{v}+1} \cdot \exp\left(-\frac{E_v + E_{\bar{v}} - E_{v-1} - E_{\bar{v}+1}}{kT}\right) \right] \end{aligned}$$

wobei N_v die Teilchendichte eines Schwingungszustandes, E_v seine Energie darstellt, N die Gesamtteilchendichte; $k_{v+1 \rightarrow v}$ ist die Relaxationskonstante für den V-R,T Prozeß, $k_{v+1 \rightarrow v}^{\bar{v} \rightarrow \bar{v}+1}$ die für den V-V Prozeß. Das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität ist in folgender Form berücksichtigt:

$$\begin{aligned} \frac{k_{v \rightarrow v+1}}{k_{v+1 \rightarrow v}} &= \frac{(n_{v+1})_{\text{eq}}}{(n_v)_{\text{eq}}} = \exp\left(-\frac{E_{v+1} - E_v}{kT}\right) & (B 2.8) \\ \frac{k_{v \rightarrow v+1}^{\bar{v}+1 \rightarrow \bar{v}}}{k_{v+1 \rightarrow v}^{\bar{v} \rightarrow \bar{v}+1}} &= \frac{(n_{v+1})_{\text{eq}} \cdot (n_{\bar{v}})_{\text{eq}}}{(n_v)_{\text{eq}} \cdot (n_{\bar{v}+1})_{\text{eq}}} = \exp\left(-\frac{E_{v+1} + E_{\bar{v}} - E_v - E_{\bar{v}+1}}{kT}\right) \end{aligned}$$

$(n_v)_{\text{eq}}$ ist die Besetzung eines Schwingungsniveaus im thermischen Gleichgewicht. Den Pumpterm führen die Autoren derart ein, daß sie ein konstantes Verhältnis der Teilchendichten N_1/N_0 annehmen, wodurch eine Schwingungstemperatur θ_1 definiert werden kann:

$$\frac{N_1}{N_0} = \exp\left(-\frac{E_1 - E_0}{k \theta_1}\right) \quad (\text{B 2.9})$$

Grundsätzlich kann man in analoger Weise für alle Paare von Niveaus eine Schwingungstemperatur θ_v definieren. Im Falle eines Boltzmann-gleichgewichtes ist dieser Parameter für alle Niveaus gleich und kann sich, muß sich aber nicht von der Rotations- und der Translationstemperatur unterscheiden.

Im anharmonischen Oszillator unter thermischen Nichtgleichgewichtsbedingungen ist θ_v für alle Paare von Niveaus verschieden. Die Verteilung muß deshalb nach einem anderen Formalismus berechnet werden.

Wird die Translationstemperatur mit Hilfe eines Wärmebades konstant gehalten, so wird nach einiger Zeit ein stationärer Zustand erreicht, dessen Schwingungsverteilung gleich bleibt. Ein solcher Zustand mit konstanter Zahl von Quanten bzw. konstanter Schwingungsenergie pro Teilchen wird durch das Gleichungssystem

$$\frac{dn_v}{dt} = 0 \quad \text{beschrieben, wenn} \quad n_v = N_v / N$$

die relative Besetzung eines Niveaus bezeichnet.

Zur Lösung der Gleichungen verwenden Treanor et al. /8/ und andere Autoren /11/ Sätze von Ratenkonstanten, die durch folgende Eigenschaften charakterisiert sind:

V-V und V-R,T Konstanten für den ersten angeregten Zustand unterscheiden sich um Größenordnungen. Die V-R,T Konstanten steigen mit v steil an, während die V-V Konstanten ein Maximum bei mittleren Quantenzahlen durchlaufen (Abb. 5). Man unterscheidet die Bereiche $k_{VV} \gg k_{VRT}$ und $k_{VV} \leq k_{VRT}$. Im ersten Bereich kann man in guter Näherung k_{VRT} gleich null setzen. Mit dieser Vereinfachung sind die Gleichungen für den stationären Zustand ana-

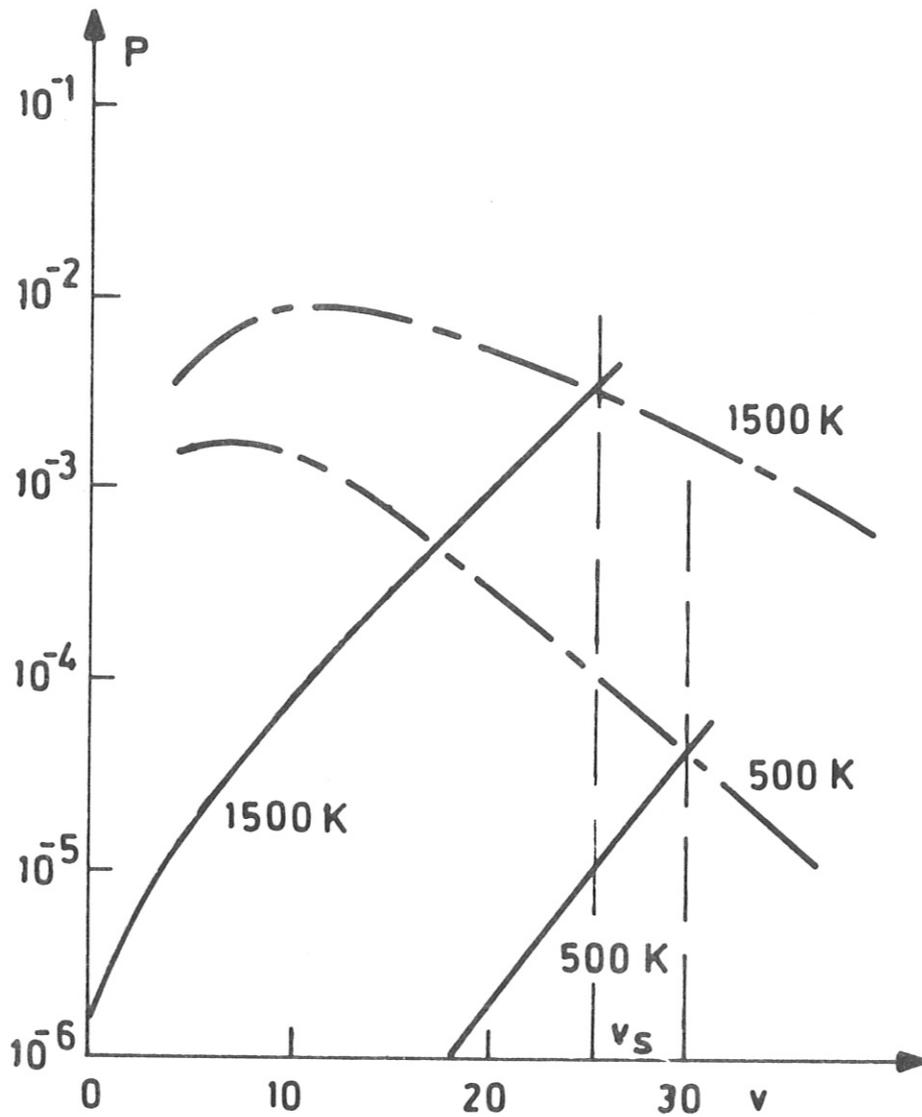


Abb. 5 Verlauf der Wahrscheinlichkeit für V-R,T(—) und V-V Relaxation (-----) in N_2 mit der Schwingungsquantenzahl v . Für den V-V Prozeß wurde der Austausch mit einem Stoßpartner in $v = 0$ betrachtet. Bei Erhöhung der Temperatur rücken die beiden Kurven näher zusammen; ihr Schnittpunkt v_s verschiebt sich zu niedrigeren v -Werten (eindimensionale SSH Theorie) entnommen Ref. /8/.

lytisch lösbar, wobei die Randbedingungen $\sum N_v = N$ und $\sum v \cdot N_v = \text{const.}$ die Werte von N_0 , θ_1 und T bestimmen. Die Lösung ist eine gute Näherung für den Bereich niedriger Quantenzahlen und eine nullte Näherung für die Lösung des vollständigen Gleichungssystems. Für hohe Quantenzahlen führt sie in einen physikalisch nicht realen Bereich, da Dissoziations- und Desaktivierungsprozesse vernachlässigt sind.

Der analytische Ausdruck lautet

$$N_v = N_0 \cdot \exp(-\gamma \cdot v) \cdot \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right) \quad (\text{B 2.10})$$

Der Faktor γ , definiert als

$$\gamma = E_1/k\theta_1 - E_1/kT$$

beschreibt die Abweichung von einer Boltzmannverteilung.

Es ergibt sich

$$N_v = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{v \cdot E_1}{k\theta_1} + \frac{v \cdot E_1 - E_v}{kT}\right)$$

Spezialfälle:

(B 2.11)

$$\theta_1 = T \quad N_v = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right) \quad (\text{thermische Verteilung})$$

$$E_v = v \cdot E_1 \quad N_v = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_v}{k\theta_1}\right) \quad (\text{nichtthermische Boltzmannverteilung})$$

(Harmonischer Oszillator)

Abb. 6 zeigt die Funktion $\ln \frac{N_v}{N_c}$ gegen die Schwingungsquantenzahl v aufgetragen. Für einen anharmonischen Oszillator mit $E_v = hc \cdot [\omega_e - v \cdot (v+1) \omega_e x_e]$ liegt das Minimum der Kurve bei

$$v_{\min} = \frac{T}{\theta_1} \cdot \left(\frac{1}{2x_e} - 1\right) + \frac{1}{2} \quad (\text{B 2.12})$$

Stationäre Verteilungen mit Berücksichtigung von Desaktivierungsprozessen können numerisch berechnet werden. Sie verlaufen im ersten Teil wie die

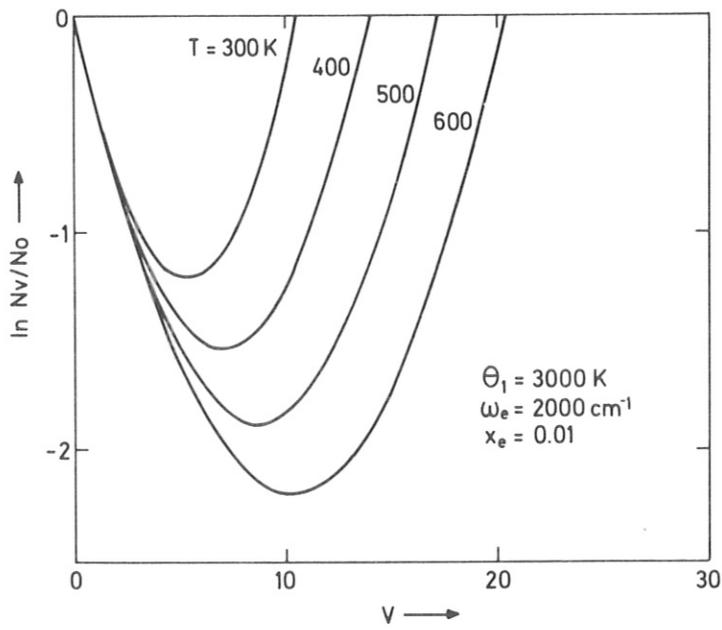


Abb. 6 Treanorverteilung a) als Funktion der Temperatur

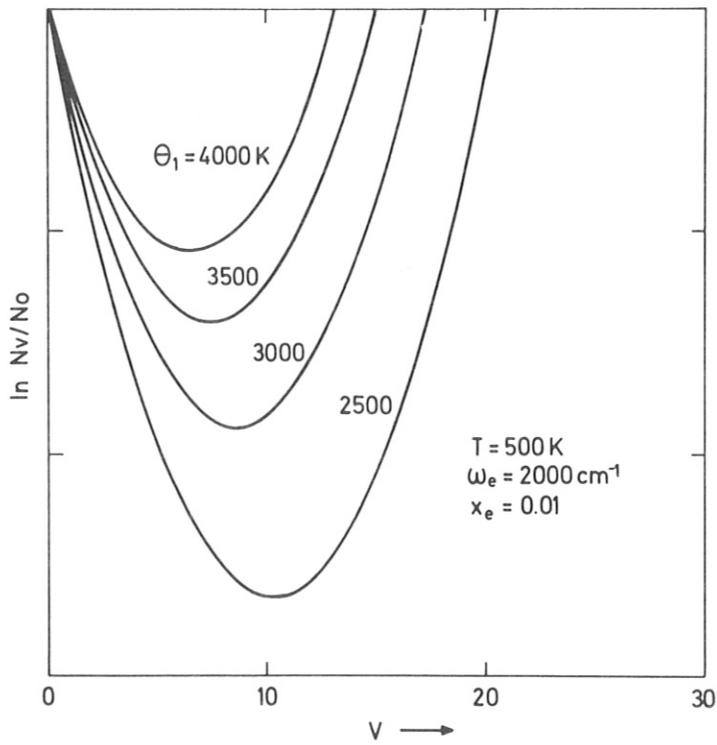


Abb. 6 Treanorverteilung b) als Funktion von θ_1

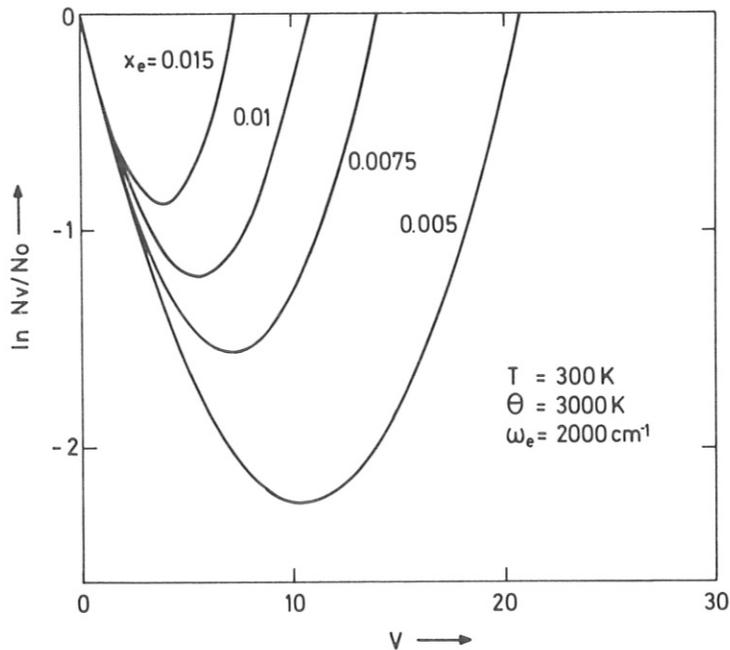


Abb. 6 Treanorverteilung c) als Funktion der Anharmonizität

Treanorkurven, brechen aber früher oder später nach unten ab (Abb. 7), da hochangeregte Teilchen durch Stoßdesaktivierung verlorengehen.

Beginnt der Bereich $k_{VV} \leq k_{VRT}$ erst oberhalb des Minimums der Treanorkurve, so ist es möglich, eine Totalinversion von Schwingungsbesetzungen zu erzielen. Hohe Populationen in hochangeregten Schwingungsniveaus werden begünstigt durch kleines T/θ_1 und durch große Anharmonizitäten.

Die Treanorschen Kurven werden wir verwenden zum Vergleich mit numerisch berechneten Verteilungen.

Einen anderen Ansatz zur Beschreibung von Nichtgleichgewichts-Schwingungsverteilungen finden wir in dem von russischen Forschern entwickelten Diffusionsmodell.

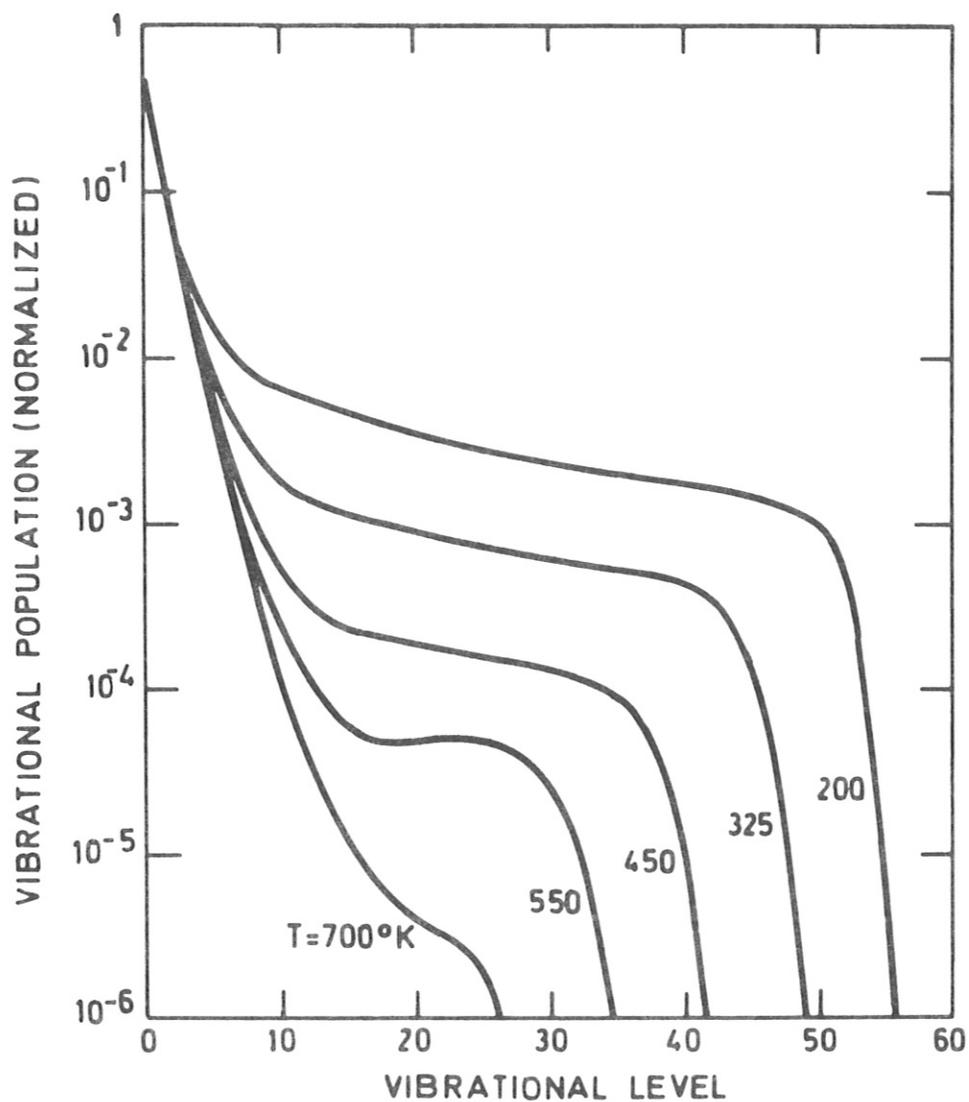


Abb. 7 Stationäre Verteilungen für CO unter Berücksichtigung von Stoßdesaktivierung; verschiedene Translationstemperaturen, $\theta_1 = 2700$ K, entnommen Ref. 11

B 2.b) Das Diffusionsmodell

Die Ratengleichung für ein Schwingungsniveau $v < v^{\text{diss}}$ lautet hier:

$$\frac{dN_v}{dt} = \left(\frac{dN_v}{dt} \right)_{\text{stim.}} + \left(\frac{dN_v}{dt} \right)_{\text{Rel.}} \quad (\text{B 2.13})$$

Der erste Term ist nur für resonante Übergänge ungleich null und lautet

$$\left(\frac{dN_v}{dt} \right)_{\text{stim.}} = - \frac{I}{\hbar\omega} \cdot \sigma_{v-1} \cdot (N_v - N_{v-1}) + \frac{I}{\hbar\omega} \cdot \sigma_v \cdot (N_{v+1} - N_v) \quad (\text{B 2.14})$$

I = Laserintensität (W/cm^2)

σ_v = Wirkungsquerschnitt für Absorption ($v \rightarrow v+1$)
und stimulierte Emission ($v+1 \rightarrow v$)

$\hbar\omega$ = Energie eines Schwingungsquants

$$\left(\frac{dN_v}{dt} \right)_{\text{Rel.}} = \left(\frac{dN_v}{dt} \right)_{\text{VRT}} + \left(\frac{dN_v}{dt} \right)_{\text{VV}} \quad (\text{B 2.15})$$

$$\begin{aligned} &= N \cdot k_{v+1 \rightarrow v} \cdot \left[N_{v+1} - N_v \cdot \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right] \\ &- N \cdot k_{v \rightarrow v-1} \cdot \left[N_v - N_{v-1} \cdot \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right] \\ &+ N_{v+1} \cdot \sum_{\bar{v}} k_{v+1 \rightarrow v}^{\bar{v} \rightarrow \bar{v}+1} \cdot N_{\bar{v}} - N_v \cdot \sum_{\bar{v}} k_{v \rightarrow v+1}^{\bar{v}+1 \rightarrow \bar{v}} \cdot N_{\bar{v}+1} \\ &- N_v \cdot \sum_{\bar{v}} k_{v \rightarrow v-1}^{\bar{v} \rightarrow \bar{v}+1} \cdot N_{\bar{v}} + N_{v-1} \cdot \sum_{\bar{v}} k_{v-1 \rightarrow v}^{\bar{v}+1 \rightarrow \bar{v}} \cdot N_{\bar{v}+1} \end{aligned}$$

Für die Absorptionsquerschnitte und die Relaxationskonstanten verwendet das Diffusionsmodell die Harmonisch-Oszillator (HO) Näherung /12/ (Abb. 8).

$$\sigma_v = (v+1) \cdot \sigma_c \quad (B 2.16)$$

$$k_{v \rightarrow v-1} = v \cdot k_{1 \rightarrow 0} \quad M \cdot k_{1 \rightarrow 0} = \frac{1}{\tau_{VRT}}$$

$$k_{\bar{v} \rightarrow \bar{v}-1} = v \cdot (\bar{v}+1) \cdot k_{1 \rightarrow 0} \quad N \cdot k_{1 \rightarrow 0} = \frac{1}{\tau_{VV}} \quad N = \sum N_v$$

N ist die Gesamtteilchenzahl des betrachteten Moleküls, M die Gesamtzahl von Stoßpartnern, die am V-R,T Prozeß beteiligt sind.

Der V-V Prozeß wird als vollkommen resonant betrachtet. Die Beziehung der mikroskopischen Reversibilität lautet somit

$$k_{v-1 \rightarrow v} = k_{v \rightarrow v-1} \cdot \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \quad (B 2.17)$$

$$k_{v-1 \rightarrow v}^{\bar{v}+1 \rightarrow \bar{v}} = k_{v \rightarrow v-1}^{\bar{v} \rightarrow \bar{v}+1}$$

Damit lassen sich die Relaxationsterme umformen:

$$\left(\frac{dN_v}{dt}\right)_{VV} = \frac{1}{\tau_{VV}} \cdot \left\{ N_{v+1} \cdot (v+1) \cdot (\alpha+1) - [(v+1) \cdot \alpha + v \cdot (\alpha+1)] \cdot N_v + N_{v-1} \cdot v \cdot \alpha \right\} \quad (B 2.18)$$

$$\alpha = \sum \frac{v \cdot N_v}{N} \quad \Theta = \alpha \cdot \hbar\omega$$

$$= \frac{1}{\tau_{VV}} \cdot \left\{ (v+1) \cdot \frac{\Theta}{\hbar\omega} \cdot (N_{v+1} - N_v) - v \cdot \frac{\Theta}{\hbar\omega} \cdot (N_v - N_{v-1}) + (v+1) \cdot N_{v+1} - v \cdot N_v \right\}$$

Θ ist im Unterschied zum θ_1 der Treanorverteilung die mittlere im System enthaltene Energie.

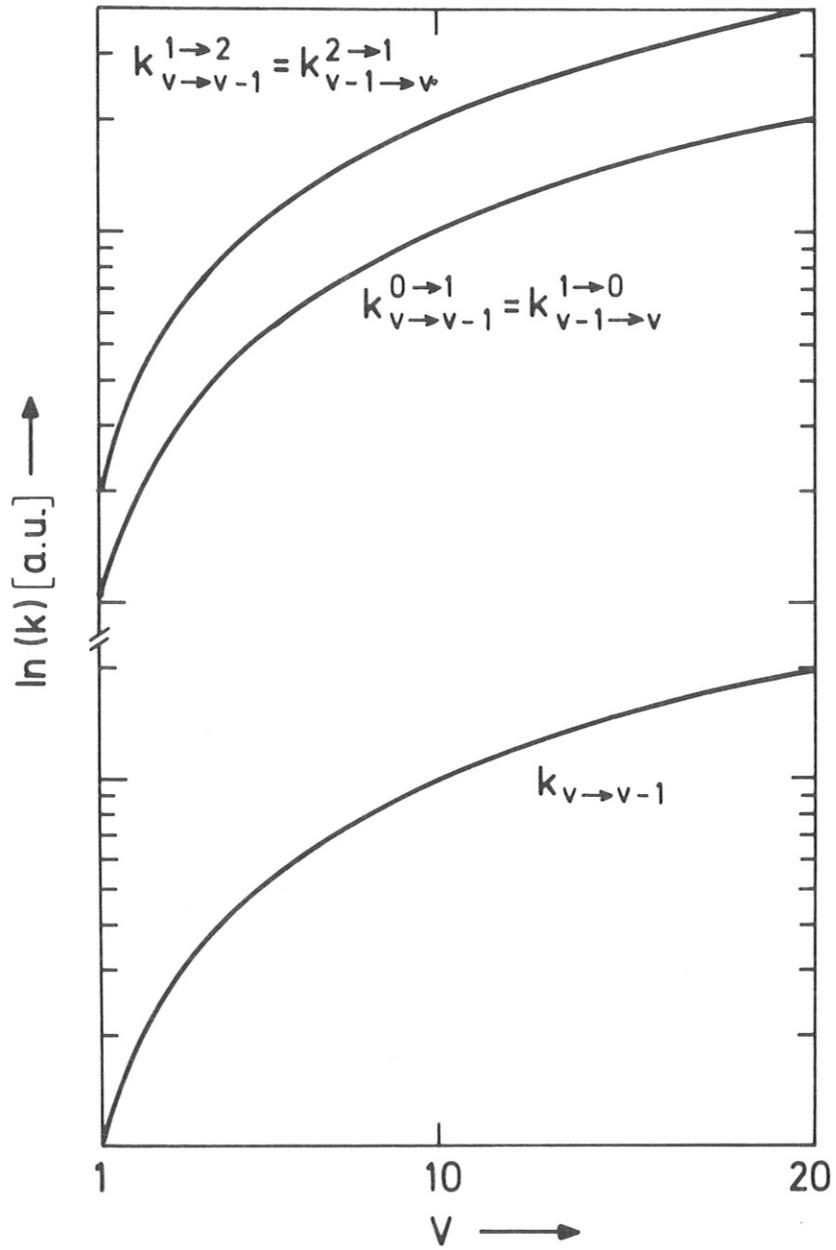


Abb. 8 Abhängigkeit der Relaxationskonstanten von v für einen harmonischen Oszillator

$$\left(\frac{dN_v}{dt}\right)_{VRT} = \frac{1}{\tau_{VRT}} \cdot \left\{ N_{v+1} \cdot (v+1) - [(v+1) \cdot \exp(-\frac{\hbar\omega}{kT}) + v] \cdot N_v + N_{v-1} \cdot v \cdot \exp(-\frac{\hbar\omega}{kT}) \right\}$$

$$\exp(-\frac{\hbar\omega}{kT}) \approx 1 - \frac{\hbar\omega}{kT}$$

$$= \frac{1}{\tau_{VRT}} \cdot \left\{ (v+1) \cdot (N_{v+1} - N_v) - v \cdot (N_v - N_{v-1}) + \frac{\hbar\omega}{kT} \cdot (v+1) \cdot N_v - \frac{\hbar\omega}{kT} \cdot v \cdot N_{v-1} \right\}$$

Für kleine Quanten $\Delta E = \hbar\omega$ kann man N_v näherungsweise als kontinuierliche Funktion der Energie $N(E)$ betrachten, und man erhält:

$$\left(\frac{\partial N(E)}{\partial t}\right)_{stim. \Delta E \rightarrow 0} = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \left[-\frac{I}{\hbar\omega} \cdot \sigma_0 \cdot v \cdot \hbar\omega \cdot \frac{\Delta N^v}{\Delta E} + \frac{I}{\hbar\omega} \cdot \sigma_0 \cdot (v+1) \cdot \hbar\omega \cdot \frac{\Delta N^{v+1}}{\Delta E} \right] \quad (B 2.19)$$

$$= \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \left[\frac{I}{\hbar\omega} \cdot \sigma_0 \cdot \left(-E_v \cdot \frac{\partial N(v)}{\partial E} + E_{v+1} \cdot \frac{\partial N(v+1)}{\partial E} \right) \right]$$

$$= \frac{\partial}{\partial E} I \cdot \sigma_0 \cdot E \cdot \frac{\partial N}{\partial E}$$

$$\left(\frac{\partial N(E)}{\partial t}\right)_{VV} = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{1}{\tau_{VV}} \left\{ \frac{\Theta}{\hbar\omega} \cdot E_{v+1} \cdot \frac{\partial N(v+1)}{\partial E} - \frac{\Theta}{\hbar\omega} \cdot E_v \cdot \frac{\partial N(v)}{\partial E} + E_{v+1} \cdot \frac{\partial N(v+1)}{\partial E} + N_v \right\}$$

$$= \frac{1}{\tau_{VV}} \cdot \left\{ \Theta \frac{\partial}{\partial E} \cdot E \frac{\partial N}{\partial E} + E \frac{\partial N}{\partial E} + N \right\} = \frac{1}{\tau_{VV}} \cdot \left\{ \Theta E \cdot \frac{\partial^2 N}{\partial E^2} + \Theta \cdot \frac{\partial N}{\partial E} + E \cdot \frac{\partial N}{\partial E} + N \right\}$$

$$= \frac{1}{\tau_{VV}} \cdot \left\{ \frac{\partial}{\partial E} E \cdot \left(N + \Theta \cdot \frac{\partial N}{\partial E} \right) \right\}$$

$$\left(\frac{\partial N(E)}{\partial t}\right)_{VRT} = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{1}{\tau_{VRT}} \frac{\hbar\omega}{kT} \cdot \left\{ \frac{kT}{\hbar\omega} E_{v+1} \cdot \frac{\partial N(v+1)}{\partial E} - \frac{kT}{\hbar\omega} E_v \cdot \frac{\partial N(v)}{\partial E} + E_v \cdot \frac{\partial N(v)}{\partial E} + N_v \right\}$$

$$= \frac{1}{\tau_{VRT}} \cdot \frac{\hbar\omega}{kT} \left\{ kT \cdot \frac{\partial}{\partial E} E \cdot \frac{\partial N}{\partial E} + E \frac{\partial N}{\partial E} + N \right\}$$

$$= \frac{1}{\tau_{VRT}} \cdot \left\{ \frac{\partial}{\partial E} E \cdot \left(N + kT \cdot \frac{\partial N}{\partial E} \right) \right\}$$

Die vollständige Diffusionsgleichung lautet:

$$\frac{\partial N(E)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial E} E \cdot \left[\left(\frac{N}{\tau_{VV}} + \frac{N}{\tau_{VRT}} \right) + (I \cdot \sigma_0 \cdot \nu(E-E_*) + \frac{\Theta}{\tau_{VV}} + \frac{kT}{\tau_{VRT}}) \cdot \frac{\partial N}{\partial E} \right] \quad (\text{B 2.20})$$

$$\nu(E-E_*) = \begin{cases} 0 & E > E_* \\ 1 & E \leq E_* \end{cases}$$

E_* ist das Energieniveau, bis zu dem resonante Absorption möglich ist (z.B. $E_* = E_1 = \hbar\omega$).

Die Funktion N kann man separieren in einen energieabhängigen und einen zeitabhängigen Teil:

$$N(t, E) = \exp(-\gamma \cdot t) \cdot N(E) \quad (\text{B 2.21})$$

$N(E)$ beschreibt eine stationäre Verteilung der relativen Populationen, während die Gesamtteilchenzahl mit der monomolekularen Dissoziationskonstante γ exponentiell abnimmt. Für $N(E)$ ergibt sich:

$$\underbrace{\gamma \cdot \tau_{VV}}_k \cdot N(E) = - \frac{\partial}{\partial E} J \quad (\text{B 2.22})$$

$$J = E \cdot \left[N \cdot (1 + \beta) + \underbrace{(I \cdot \sigma_0 \cdot \nu(E-E_*) \cdot \tau_{VV} + \Theta + kT \cdot \beta)}_K \frac{\partial N}{\partial E} \right]$$

$$\beta = \tau_{VV} / \tau_{VRT}$$

Die Lösung der Differentialgleichung lautet:

a) für den Fall $1/\tau_{VRT} \approx 0$ (B 2.23)

$$N(E) = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{\Theta + K}\right) \cdot {}_1F_1\left(-k, 1, \frac{E}{\Theta + K}\right) \quad E \leq E_*$$

$$N(E) = C_1 \cdot \exp\left(-\frac{E}{\Theta}\right) \cdot {}_1F_1\left(-k, 1, \frac{E}{\Theta}\right) \quad E > E_*$$

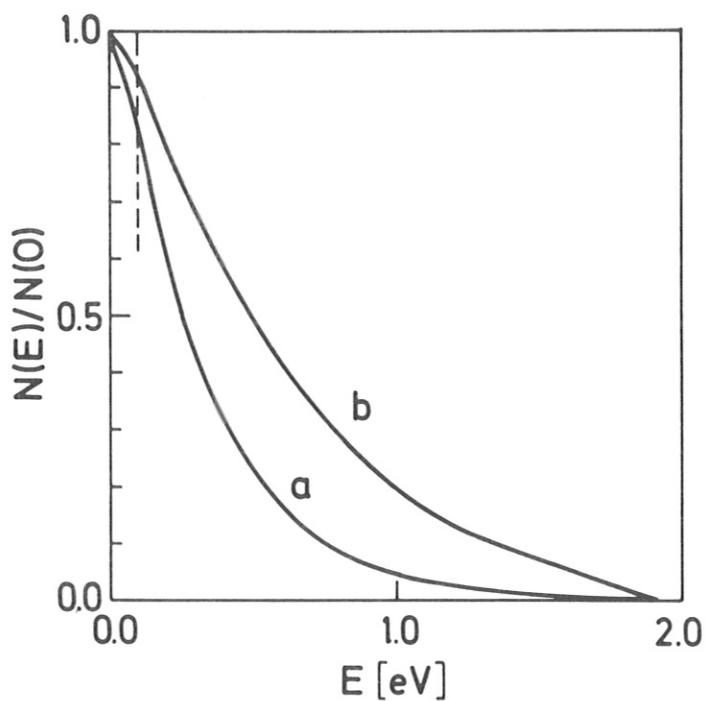
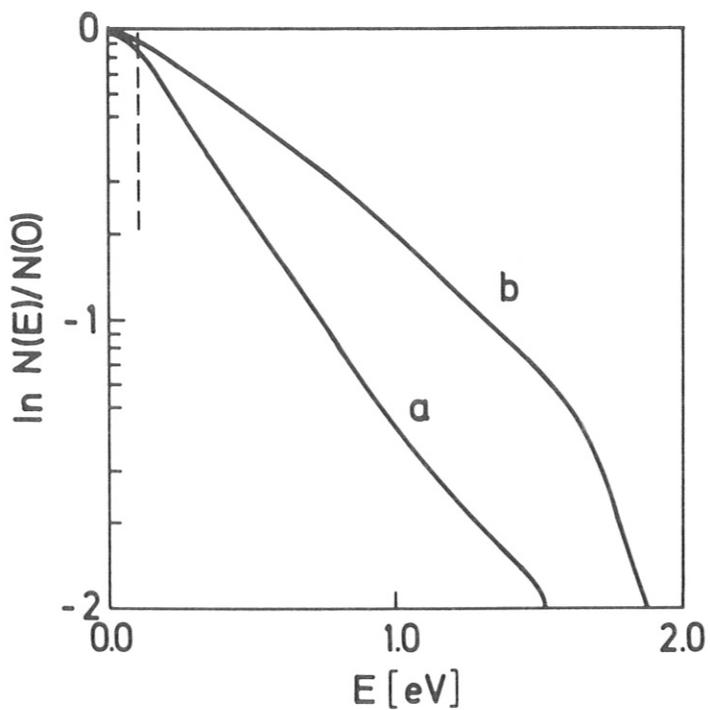


Abb. 9 Schwingungsverteilung eines harmonischen Oszillators bei Sättigung; resonante Absorption bis $\nu = 1$ ($\hbar\omega = 0,1$ eV), Dissoziation bei 2 eV

- a) mit V-V Austausch innerhalb der angeregten Mode
 $\mathcal{K} = 0,3$ eV, $\theta = 0,3$ eV, $\gamma = 0,01/\tau_{VV}$
- b) mit V-V und V-R,T Austausch ($\tau_{VRT}/\tau_{VV} = 10^2$)
 $\mathcal{K} = 0,8$ eV, $\theta = 0,8$ eV, $\gamma = 0,2/\tau_{VV}$, $kT < \theta$

b) für den Fall $1/\tau_{VV} \neq 0, 1/\tau_{VRT} \neq 0$ (B 2.24)

$$N(E) = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{E \cdot (1+\beta)}{\theta + \beta kT + \mathcal{K}}\right) \cdot {}_1F_1\left(\frac{-k}{1+\beta}, 1, \frac{E \cdot (1+\beta)}{\theta + \beta kT + \mathcal{K}}\right) \quad E \leq E_*$$

$$N(E) = C_1 \cdot \exp\left(-\frac{E \cdot (1+\beta)}{\theta + \beta kT}\right) \cdot {}_1F_1\left(\frac{-k}{1+\beta}, 1, \frac{E \cdot (1+\beta)}{\theta + \beta kT}\right) \quad E > E_*$$

${}_1F_1$ ist eine konfluente hypergeometrische Funktion. Abb. 9 zeigt die Verteilungsfunktionen a und b in logarithmischer und in linearer Darstellung.

Im Fall von $1/\tau_{VRT} \neq 0$ (b) wird mehr Energie absorbiert, da insgesamt mehr Teilchen im Grundzustand zur Verfügung stehen.

Aus der Randbedingung $N(E_{\text{diss}}) = 0$ und der Energiebilanz für absorbierte Energie und durch Dissoziation verlorene Energie erhält man zwei Beziehungen für γ , θ und T. Daraus ergibt sich für

kleine Laserintensitäten

hohe Laserintensitäten

a $\gamma \sim I$

$\gamma = \text{const.}, \theta = \text{const.} \approx \mathcal{K}$

b $\gamma \sim \frac{1}{\theta} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{diss}}}{\theta}\right) \quad \theta \sim I^{1/3}$

$\gamma = \text{const.}, \theta = \text{const.} \approx \mathcal{K}$

Der Diffusionsansatz eignet sich auch für Systeme mit mehreren Schwingungsmoden und mehreren Isotopen. Man führt dazu zusätzliche Relaxationszeiten ein /13/. Eine Erweiterung auf den anharmonischen Oszillator ist möglich und ergibt für den Fall $1/\tau_{VRT} \approx 0$ eine Treanorverteilung /14/. Die Dissoziationskonstante und die Schwingungstemperatur kann man in diesen Fällen nicht vollständig analytisch angeben.

Im Diffusionsmodell erfordert also die Berücksichtigung der Anharmonizitäten einen erhöhten Rechenaufwand, während das Treanormodell vor allem

den Einfluß der Anharmonizität beschreibt, jedoch die Verlustprozesse Dissoziation und Stoßdesaktivierung vernachlässigt.

C. FLUORWASSERSTOFF ALS MODELLFALL

Vom experimentellen Standpunkt aus war die Wahl dieses Moleküls naheliegend, da als resonante Pumpquelle ein intensitätsstarker HF-Puls-laser zur Verfügung stand. Er ermöglicht ein Pumpen der ersten vier angeregten Schwingungsniveaus durch mehrere kaskadenähnliche Rotations-schwingungsübergänge. Ein weiterer Vorteil ist, daß die spektroskopischen Terme und die Absorptionsquerschnitte gut bekannt sind, ebenso die Relaxationszeiten für die untersten Schwingungsniveaus.

C 1. Moleküleigenschaften

Die Berechnung der Schwingungsenergien wurde bereits in B 3. behandelt. Im Fall von Fluorwasserstoff werden auch die einzelnen Schwingungs-Rotations-Unterniveaus berücksichtigt.

Die Niveaus eines nichtstarreren linearen Rotators berechnen sich an der Schrödingergleichung unter Verwendung des Potentials $U = 0$ zu

$$E_J = hc \cdot [B \cdot J \cdot (J+1) + D \cdot J^2 \cdot (J+1)^2] \quad /10/ \quad (C 1.1)$$

mit den Rotationskonstanten

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c \cdot I} \quad I = \mu \cdot r^2$$

$$D = \frac{4 \cdot B^3}{\omega^2} \quad D \ll B$$

J sei die Rotationsquantenzahl, I das Trägheitsmoment.

Hierbei ist berücksichtigt, daß der Kernabstand r mit der Zentrifugalkraft bei zunehmender Rotation größer wird. Berücksichtigt man außerdem, daß der mittlere Kernabstand sich mit dem Grad der Schwingungsanregung vergrößert, hängen die Rotationskonstanten von v ab:

$$B_v = B_e - \alpha_e \cdot (v + \frac{1}{2}) \quad B_e = \frac{h^2}{8\pi^2 c \mu r_e^2}$$

$$D_v = D_e - \beta_e \cdot (v + \frac{1}{2}) \quad D_e = \frac{4 B_e^3}{\omega_e^2}$$

Noch feinere Wechselwirkungen zwischen Schwingung und Rotation sind in der Dunhamschen Formel für die Eigenwerte eines schwingenden Rotators berücksichtigt:

$$T_{vJ} = E_{vJ} / hc = \sum_{\ell j} Y_{\ell j} \cdot (v + \frac{1}{2})^\ell \cdot J^j \cdot (J+1)^j \quad (C 1.2)$$

Die Koeffizienten $Y_{\ell j}$ umfassen alle bisher verwendeten Parameter, z.B.

$$Y_{10} = \omega_e \quad Y_{20} = -\omega_e x_e$$

$$Y_{01} = B_e \quad Y_{11} = -\alpha_e$$

$$Y_{02} = -D_e \quad Y_{12} = \beta_e$$

Für HF berechnen sich damit bei einer Dissoziationsenergie von $5,87 \text{ eV} = 47.333 \text{ cm}^{-1}$, einer Schwingungsgrundfrequenz $\omega_e = 4138,7 \text{ cm}^{-1}$ und einer Anharmonizität $x_e = 0,022$ entsprechend $\omega_e x_e = 90.050 \text{ cm}^{-1}$ /15/ neunzehn Schwingungsniveaus bis zur Dissoziationsgrenze (Abb. 10).

Die Niveaus von $v = 7$ bis $v = 19$ wurden von Lonardo und Douglas /15/ anhand der $/B^1\Sigma^+ \longrightarrow X^1\Sigma^+)$ - UV-Emission ermittelt ($X^1\Sigma^+$ ist der elektronische Grundzustand, $B^1\Sigma^+$ ein stark ionischer elektronisch angeregter Zustand). Die Niveaus von $v = 0$ bis $v = 8$ wurden außerdem von Proch und Wanner /16/ berechnet unter Verwendung der Dunhamkoeffizienten,

die Mann, Thrush et al. /17/ aus Flammenemissionsmessungen erhalten haben.

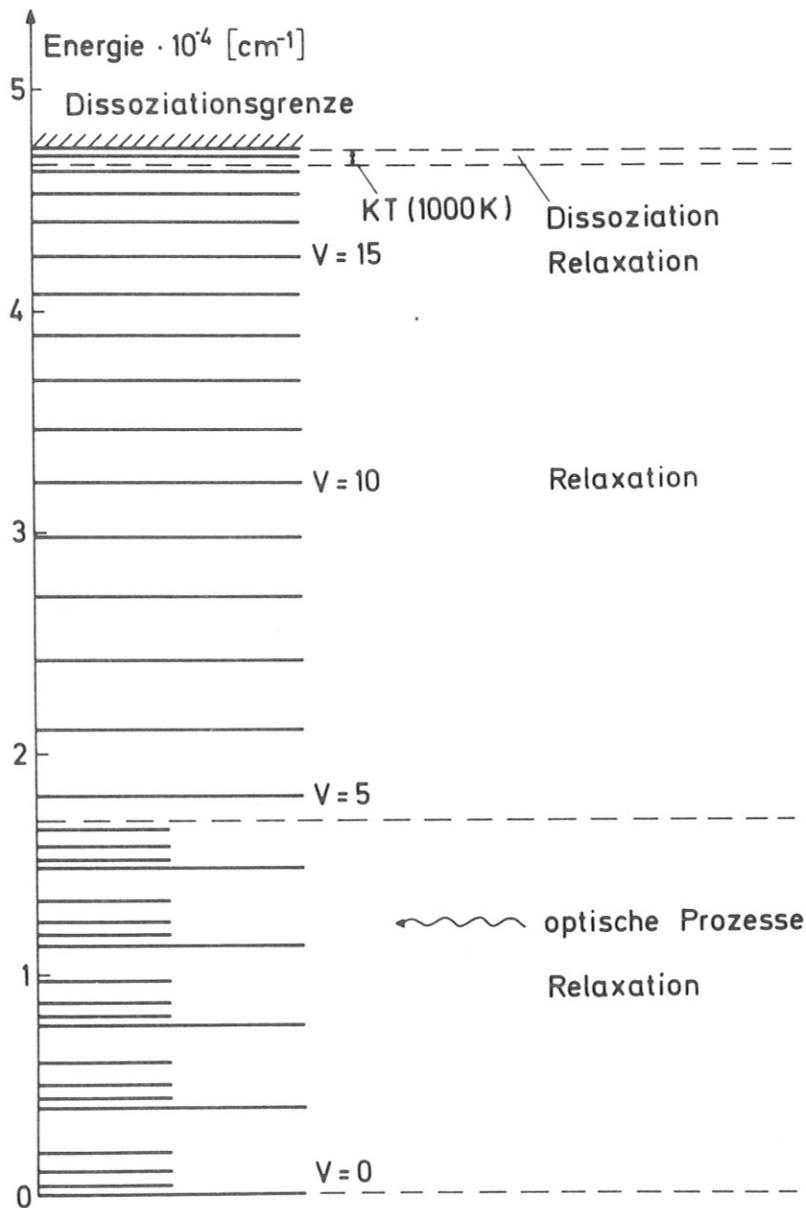


Abb. 10 Termschema von HF

Mit den Rotationskonstanten $B_e = 20.955 \text{ cm}^{-1}$ und $\alpha_e = 0,7958 \text{ cm}^{-1}$ werden die Abstände der Rotationsniveaus groß im Vergleich zu den Schwingungsquanten, so daß sie das Schwingungsrelaxationsverhalten beeinflussen können.

Abb. 10 zeigt das Energieniveauschema, das sich unter Verwendung der Terme T_{vJ} für HF ergibt. Man unterscheidet drei Bereiche bis zur Dissoziationsgrenze. Der unterste, der in unserem Fall bis $v = 4$ reicht, wird hauptsächlich durch resonante Absorption beherrscht, der mittlere von $v = 5$ bis $v = 18$ durch Stoßrelaxation, der letzte Bereich durch Stoßdissoziation.

Der Einfluß der Stoßprozesse wird im folgenden Kapitel diskutiert.

C 1.a) Stoßrelaxation

Die Relaxationskonstanten von HF gehören zu den höchsten überhaupt beobachteten. Zur Desaktivierung von HF($v = 1$) durch HF($v = 0$) sind ca. 50 Stöße erforderlich, für den Prozeß $2 \text{ HF}(v = 1) \rightleftharpoons \text{HF}(v = 2) + \text{HF}(v = 0)$ ca. 2,5 Stöße. Für die hohen Relaxationsgeschwindigkeiten wird zum einen die Kopplung mit den Rotationsfreiheitsgraden verantwortlich gemacht, zum anderen das hohe statische Dipolmoment von rund 1,8 Debye /18/, das eine Wechselwirkung in Form von Wasserstoffbrücken begünstigt. Den Effekt der Rotation auf die Relaxationsgeschwindigkeit kann man sich folgendermaßen veranschaulichen: Man nimmt an, daß für Stoßprozesse ein Energielückengesetz (exponential gap law) gilt, welches besagt, daß eine Relaxationskonstante exponentiell mit dem Energiedefizit abnimmt.

$$k \sim \exp(-C|\Delta E|) \quad (\text{C 1.3})$$

ΔE bezeichnet den Energieanteil, der in die Translationsfreiheitsgrade übergeht. Für einen reinen V-T Prozeß gilt $\Delta E = \Delta E_T = -\Delta E_V$, für einen V-R,T Prozeß dagegen $\Delta E_T + \Delta E_J = -\Delta E_V$ bzw. $\Delta E = \Delta E_T = -\Delta E_V - \Delta E_J$. Da im zweiten Fall $|\Delta E| < |\Delta E_V|$ ist, kann man hier höhere Relaxationsgeschwindigkeiten erwarten.

Im Fall des Schwingungsaustausches sind die Energiedefizite in der Regel so klein, daß ein Rotationsanteil schwer nachzuweisen ist, wir sprechen deshalb von V-V anstatt von V-V, R,T Prozessen. Bei der Schwingungsdesaktivierung von HF dagegen weisen Temperaturabhängigkeit der Relaxations-

konstanten und der Isotopeneffekt gegenüber DF darauf hin, daß bei niedrigen Temperaturen der V—R, bei hohen der V—T Prozeß überwiegt /20,21/, wir sprechen vom V—R,T Prozeß

Ebenso wichtig wie die absolute Größe der Relaxationskonstanten ist für unser Problem ihre Abhängigkeit von der Schwingungsquantenzahl v .

Wird ein harmonischer Oszillator einer störenden Kraft ausgesetzt, die linear mit dem Kernabstand geht, so berechnen sich die Relaxationskonstanten als linear abhängig von den Schwingungsquantenzahlen /12/.

$$k_{v \rightarrow v-1} = v \cdot k_{1 \rightarrow 0}$$

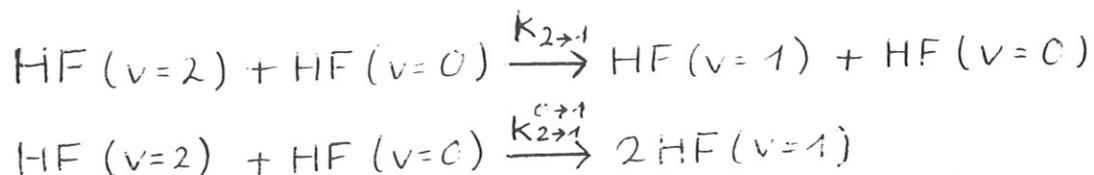
$$k_{\bar{v}-1 \rightarrow \bar{v}} = v \cdot \bar{v} \cdot k_{1 \rightarrow 0}^{c \rightarrow 1}$$

(siehe Abb. 8).

Im Falle des anharmonischen Oszillators muß man Korrekturen anbringen. Es wurden dazu verschiedene Ansätze gemacht. Bis heute ist jedoch nicht klar, ob die wirkliche Abweichung vom HO-Verhalten positiv oder negativ ist bezüglich des Anstieges mit v . Die semiklassischen Theorien von Schwarz, Slawsky, Herzfeld und von Herzfeld, Litowitz /22/ geben für die V-V Raten mit Stoßpartner $v = 1$ ein Maximum bei mittleren Schwingungsquantenzahlen an, für die V-T Raten einen stetigen Anstieg (siehe Abb. 5). Eine ähnliche v -Abhängigkeit erhält man, wenn man dem HO-Verhalten eine exponentielle Abhängigkeit vom Energiedefizit überlagert. Der Effekt der Schwingungsrotationskopplung bei steigendem Anregungsgrad ist bis jetzt in keiner Theorie berücksichtigt worden. Modellrechnungen für HF-Laser, in denen V-R,T Relaxation den Hauptverlustprozeß darstellt, sind mit unterschiedlichen Annahmen über die v -Abhängigkeit der V-R,T Raten durchgerechnet worden. Die beste Übereinstimmung mit dem Experiment wurde mit einer v^2 -Abhängigkeit für die ersten acht angeregten Niveaus erzielt /29/.

Gemessene Desaktivierungsraten gibt es bei HF für das erste bis vierte angeregte Niveau. Dazu wurde mit Hilfe mehrerer Laserlinien das jeweilige Niveau bevölkert und im folgenden der Abfall des Fluoreszenzsignales gemessen.

Die Desaktivierungsraten stellen eine Summe aus V-R,T und V-V Prozessen dar. Beispiel:



$$k_{\text{des.}}(2) = k_{2 \rightarrow 1} + k_{2 \rightarrow 1}^{c \rightarrow 1}$$

Können die V-R,T Raten theoretisch abgeschätzt werden, so sind damit gleichzeitig die V-V Raten bekannt. Modell für die v-Abhängigkeit beider Raten müssen mit diesen Meßwerten vereinbar sein. Der V-T Prozeß zählt seinem Mechanismus nach zu den "short range" Wechselwirkungen mit positiver Temperaturabhängigkeit, während der V-R und der V-V Prozeß zu den "long-range" Wechselwirkungen mit negativer Temperaturabhängigkeit zählen. Für den V-R,T Prozeß wurde infolge einer Überlagerung der beiden Mechanismen ein Minimum der Relaxationskonstante bei etwa 800 K gefunden /24/.

Für den V-V Prozeß sind Messungen der Temperaturabhängigkeit nur für Stöße mit DF oder in reinem DF bekannt. Sie zeigen alle eine etwa lineare Abhängigkeit von T^{-1} /25/.

Für Stöße mit F- und H-Atomen haben wir hauptsächlich Informationen aus Trajektorienrechnungen. Diese Werte liegen jedoch höher als entsprechende Meßwerte /26,27/.

Rotationsrelaxation in reinem HF erfordert laut Hinchen und Hobbs /28/ nur etwa 1,5 bis 0,1 Stöße für $\Delta J = +1$. Der Prozeß setzt sich aus dem schnelleren R-R und dem langsameren R-R,T Austausch zusammen. Die J-Abhängigkeit wurde von Polanyi und Woodall und weiterhin von Ding und Polanyi beschrieben /38,39/. Auch hier tritt wieder eine Abhängigkeit vom Energiedefizit auf:

$$k \sim \exp(-C \cdot |\Delta E_J|) \quad (C 1.4)$$

Eine Zusammenfassung aller für unser System wichtigen Stoßzahlen gibt Abb. 11.

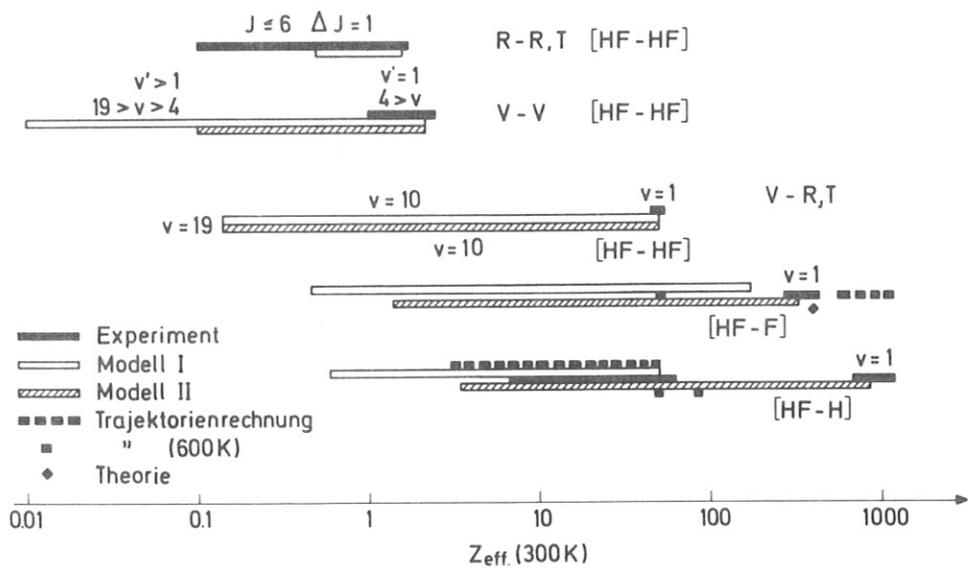


Abb. 11 Effektive Stoßzahlen verschiedener Relaxationsprozesse in Fluorwasserstoff bei 300 K.

C 1.b) Optische Querschnitte und Absorptionsspektrum

Gegenüber Stoßrelaxationsprozessen bei Drücken im Torrereich ist die Desaktivierung durch spontane Emission um Größenordnungen langsamer. Die Halbwertszeiten liegen bei einigen Millisekunden /29,30/.

Aus den Einsteinkoeffizienten für spontane Emission $A_{\nu J}$ (ν, J sei das untere Niveau) berechnet sich der Einsteinkoeffizient für stimulierte Emission $B_{\nu J} = A_{\nu J} \cdot c^3 / 8\pi\nu^2$ und daraus der Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission $\sigma_{\nu J} = B_{\nu J} \cdot g(\nu) / c \cdot \Delta\nu$.

c ist die Lichtgeschwindigkeit, $g(\nu)$ der Linienformfaktor bei der Frequenz ν . Die Linienbreite $\Delta\nu$ von HF beträgt bei Dopplerverbreiterung 250 MHz. Oberhalb von 10 Torr wird die Druckverbreiterung mit 23 MHz/Torr mit der Dopplerbreite vergleichbar.

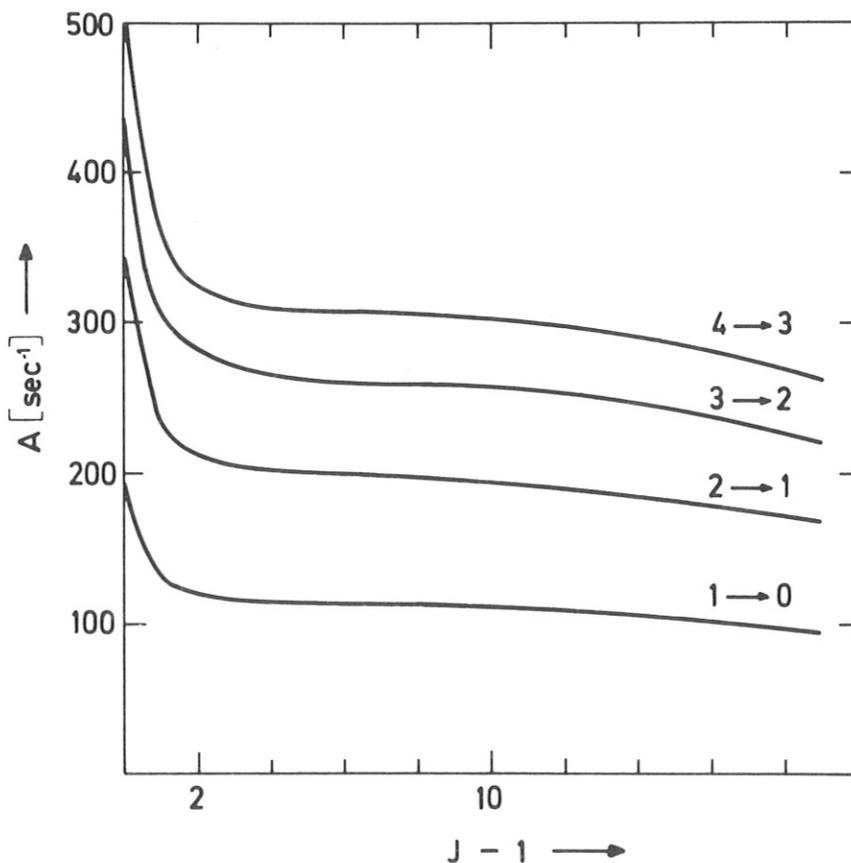


Abb. 12 a Einsteinkoeffizienten für spontane Emission in Abhängigkeit von ν und J ; P-Zweigübergang; entnommen Ref. /29/.

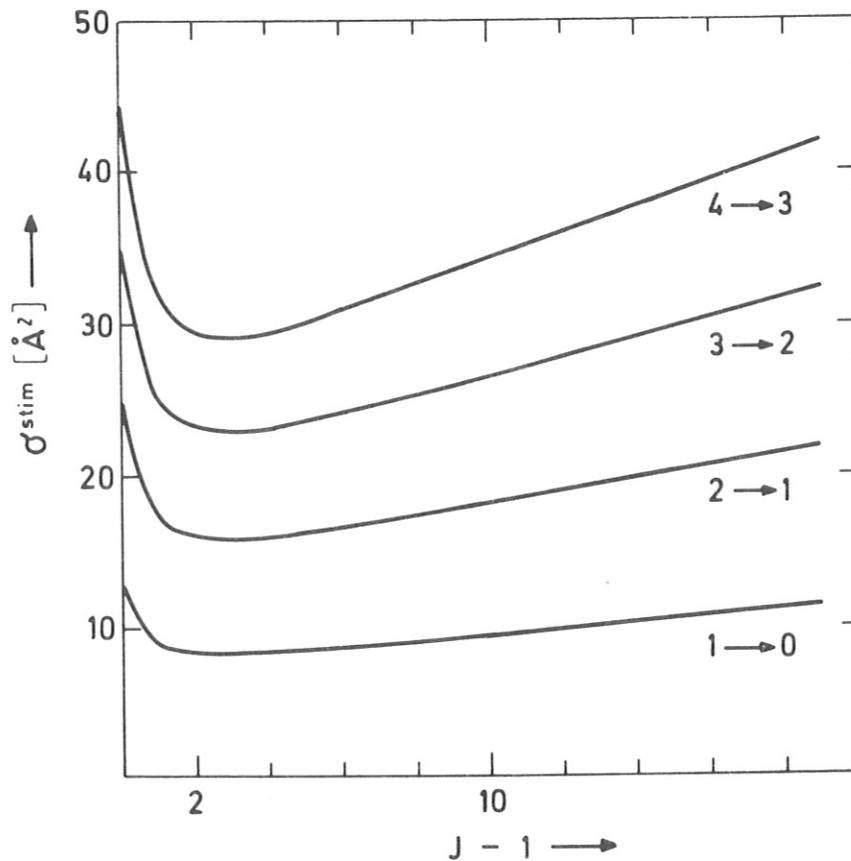


Abb. 12 b Wirkungsquerschnitte für stimulierte Emission in Abhängigkeit von ν und J ; P-Zweigübergang; berechnet mit $\Delta\nu = 250$ MHz, $g(\nu) = 0,64$ (homogene Linienverbreiterung)

Abb. 12 a und 12 b zeigen die ν - und J -Abhängigkeit der Einsteinkoeffizienten für spontane Emission und der Wirkungsquerschnitte für stimulierte Emission. Die Querschnitte für Absorption und für stimulierte Emission verhalten sich folgendermaßen:

$$\sigma_{\nu J'}^{abs} \cdot g(J) = \sigma_{\nu J}^{stim} \cdot g(J') \quad (C 1.5)$$

$g(J)$ = Entartung des unteren Niveaus

$g(J')$ = Entartung des oberen Niveaus

Die Anzahl der auftretenden Absorptionslinien ist durch den Pump-
laser vorgegeben. Die Frequenzen der einzelnen Schwingungsbanden
überlappen sich, wobei die Frequenzabstände jedoch groß im Vergleich
zu den Linienbreiten bleiben.

Wie eine Abschätzung der Übergangsmomente zeigt, gelten für den zwei-
atomig heteronuklearen schwingenden Rotator die Auswahlregeln
 $\Delta v = \pm 1$, $\Delta J = \pm 1$. $\Delta v = \pm 1$, $\Delta J = 0$ ist aus Symmetriegründen
verboten. Im Laser treten wegen ihrer höheren Emissionsquerschnitte
nur P-Zweig-Linien ($v + 1, J - 1 \rightarrow v, J$) auf. Die Tabelle 2 gibt einen
Überblick über die relativen Linienintensitäten.

| v = | 1 - 0 | 2 - 1 | 3 - 2 | 4 - 3 |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| P(2) | — | — | — | 0.013 |
| P(3) | — | — | — | 0.003 |
| P(4) | — | 0.002 | 0.001 | — |
| P(5) | — | 0.003 | 0.042 | 0.002 |
| P(6) | — | 0.061 | — | — |
| P(7) | 0.006 | 0.412 | — | — |
| P(8) | 0.039 | 0.370 | — | — |
| P(9) | 0.009 | — | — | — |
| P(10) | — | — | — | — |
| P(11) | — | — | — | — |
| P(12) | 0.037 | — | — | — |
| | 0.091 | 0.848 | 0.043 | 0.018 |

Tabelle 1 Relative Intensitäten der einzelnen Laserlinien

C 2. Experimentelle Ergebnisse

Der Puls laser, der für die Messungen verwendet wurde, ist in /31/ näher beschrieben.

Es handelt sich um einen Pinelektrodenlaser mit transversaler Entladung, der mit einem Gasgemisch von SF_6 und H_2 betrieben wird. Die maximale Pulsenergie beträgt 25 Joules bei einer Halbwertzeit von 200 ns. Der Strahl hat eine hohe Divergenz, wobei die Intensität über den Strahlquerschnitt in guter Näherung konstant bleibt. Die Pulsform gleicht einem gleichschenkligen Dreieck und ist wie die Pulsenergie gut reproduzierbar.

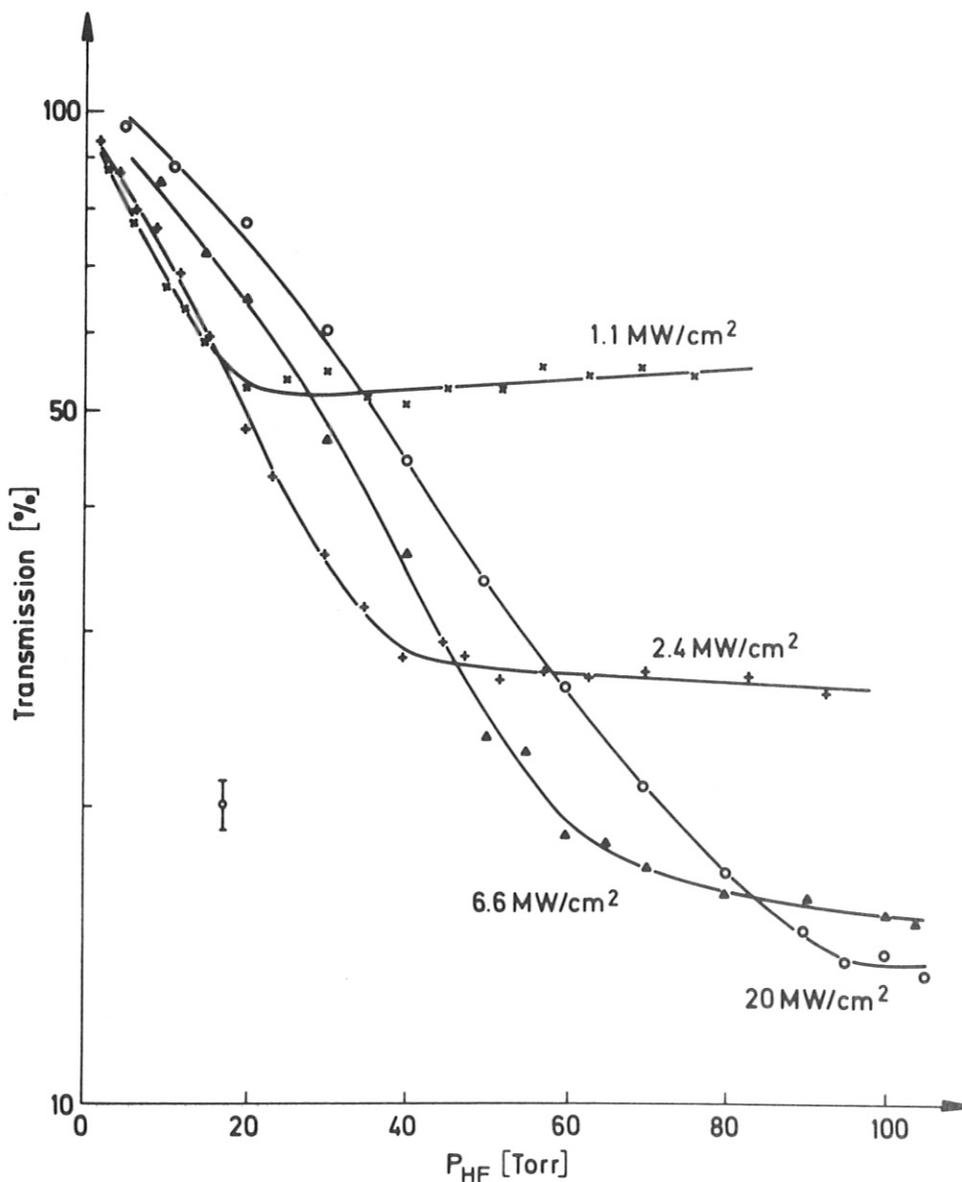


Abb. 13 Transmission in Abhängigkeit vom Druck für verschiedene Laserintensitäten I.

C 2.a) Absorptionsmessungen

Der Laserstrahl wurde durch ein Teleskop auf ca. 1 cm² Querschnitt kollimiert und durch Absorptionzellen gleichen Querschnitts von 2 bis 30 cm Länge geschickt. Die Pulsintensität wurde dabei mit Hilfe von Filtern variiert, so daß die spektrale Zusammensetzung, Pulsdauer und -form erhalten blieben. Mit diesem Aufbau wurde die Absorption des Laserpulses bei Drücken von 5 - 100 Torr und bei Laserintensitäten von 10⁻¹ bis 10² MW/cm² untersucht. Es zeigte sich, daß Zellen von 3 - 30 cm Länge identische Meßergebnisse brachten. Bereits im ersten Abschnitt der Zelle wird nämlich der auf den 1 - 0 Übergang fallende Intensitätsanteil vollständig absorbiert, so daß die in anderen Übergängen verbliebene Intensität beim weiteren Durchgang der Zelle keine resonant absorbierenden Moleküle mehr vorfindet. Eine zweite dahinter gestellte HF gefüllte Zelle wird deshalb vom Laser verlustlos passiert. Abb. 13 und 14 zeigen die gemessene Abhängigkeit der Transmission $T_{\text{rm}} = (1 - \frac{Q_{\text{abs}}}{Q}) \cdot 100$ % vom Druck und von der Intensität I.

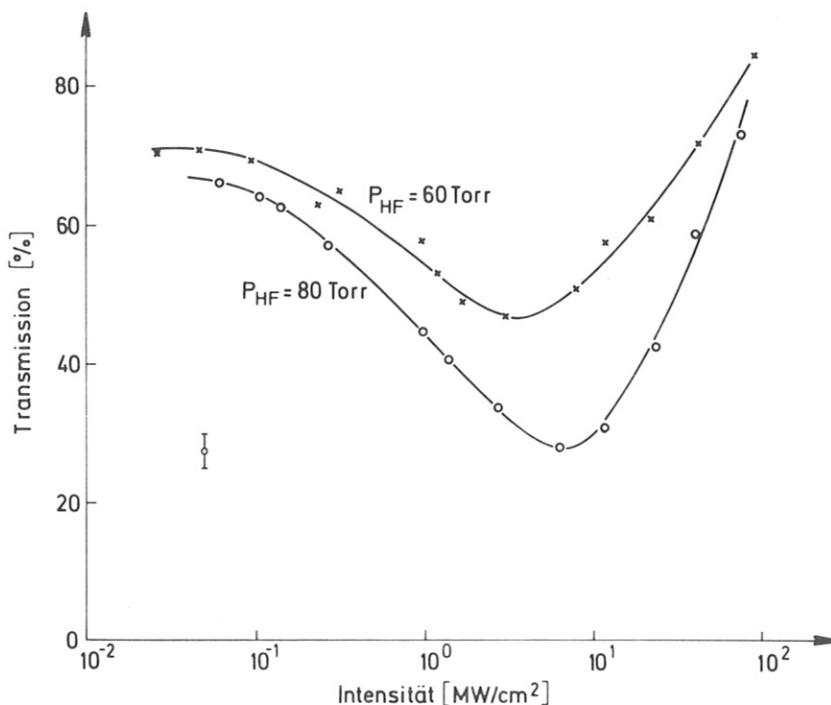


Abb. 14 Transmission in Abhängigkeit von der Laserintensität für Drücke von 60 und 80 Torr HF

Mit I ist die Spitzenintensität des Laserpulses gemeint, die mit der Gesamtpulsenergie Q folgendermaßen zusammenhängt:

$$I = \frac{Q}{\tau_{\text{fwhm}} \cdot q} \quad \begin{array}{l} \tau_{\text{fwhm}} = \text{Halbwertsbreite} \\ q = \text{Strahlquerschnitt} \end{array} \quad (\text{C 2.1})$$

Abb. 15 stellt eine Ergänzung zu Abb. 14 dar. Es ist der Absolutbetrag der absorbierten Energie logarithmisch gegen die Pulsenergie aufgetragen.

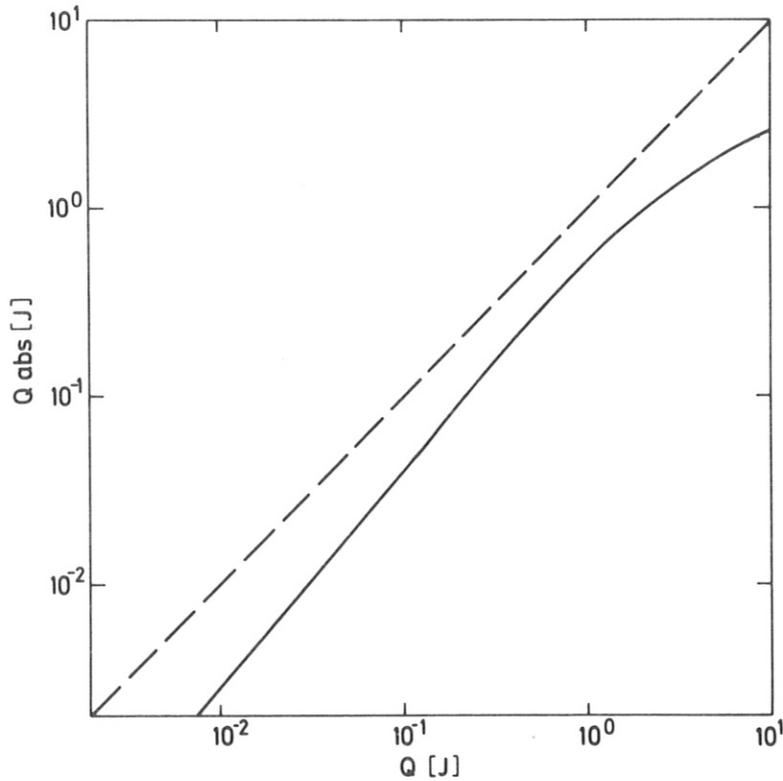


Abb. 15 Absorbierte Energie als Funktion der eingestrahltten Energie (bei 60 Torr)

Nimmt man an, daß dem Absorptionsprozeß Stoßprozesse vorausgehen und nachfolgen, so kann man prinzipiell zwei Bereiche unterscheiden (Abb. 16):

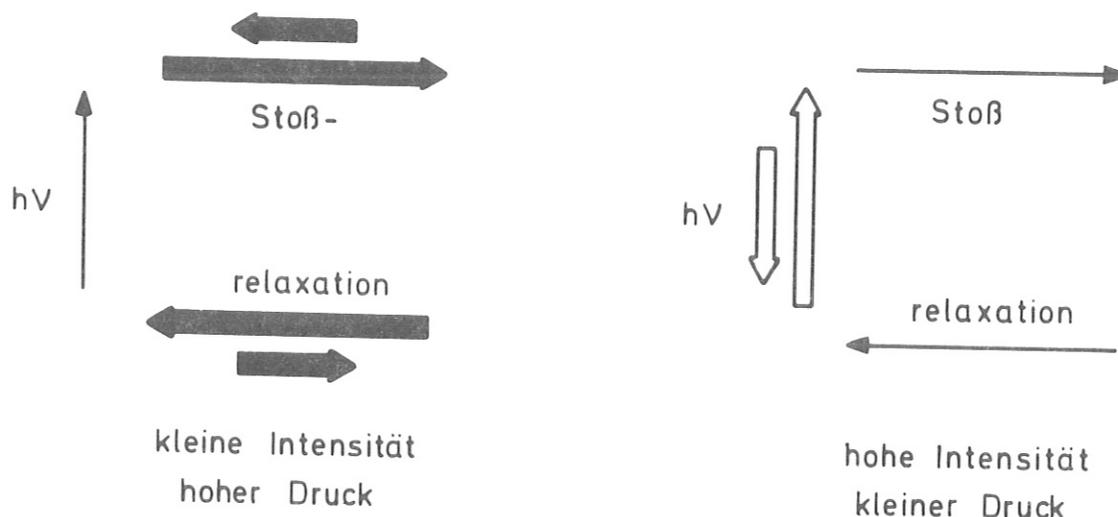


Abb. 16 Zusammenspiel von Absorptions- und Stoßprozessen

Bei hohen Drücken und kleinen Intensitäten verlaufen die Stoßprozesse schnell im Vergleich zur Absorption. Es stellen sich druckunabhängige Gleichgewichtsbesetzungen ein, die durch die Absorption miteinander gekoppelt sind. Im Bereich niedriger Drucke und hoher Intensitäten dagegen werden die Stoßprozesse geschwindigkeitsbestimmend.

Die absorbierte Energie (Abb. 15) steigt zunächst mit der eingestrahelten Energie mehr als linear an, da bei steigender Einstrahlintensität das Stoßgleichgewicht sich zugunsten der Absorption verschiebt. Bei Energien über einem Joule dagegen steigt sie weniger steil als linear an, nämlich nur in dem Maße, wie die geschwindigkeitsbestimmenden Stoßprozesse effektiver werden.

Die Transmission nimmt dementsprechend zuerst mit der Laserintensität ab (Abb. 14), erreicht ein Minimum bei einigen MW/cm^2 und steigt bei höheren Intensitäten wieder an.

Mit steigendem Druck (Abb. 13) nimmt die Transmission zunächst stark ab bis sie ein Plateau erreicht im Bereich, in dem die Absorption geschwindigkeitsbestimmend ist, und eine Druckerhöhung keine weitere Erhöhung der Absorption mehr bewirken kann.

Der Knick in der Kurve $Trm(p)$ und das Minimum in $Trm(I)$ geben den Bereich an, wo Relaxations- und Absorptionsprozesse vergleichbar schnell werden. Er verschiebt sich bei höheren Drücken zu höheren Intensitäten bei gleichzeitig abnehmender Transmission.

Eine Untersuchung der Pulsform vor und nach Durchgang der Zelle zeigt, daß der Puls an seiner Flanke abgeschnitten wird, d.h. daß die Transmission gegen das Ende des Pulses zu stark abnimmt (siehe Abb. 17).

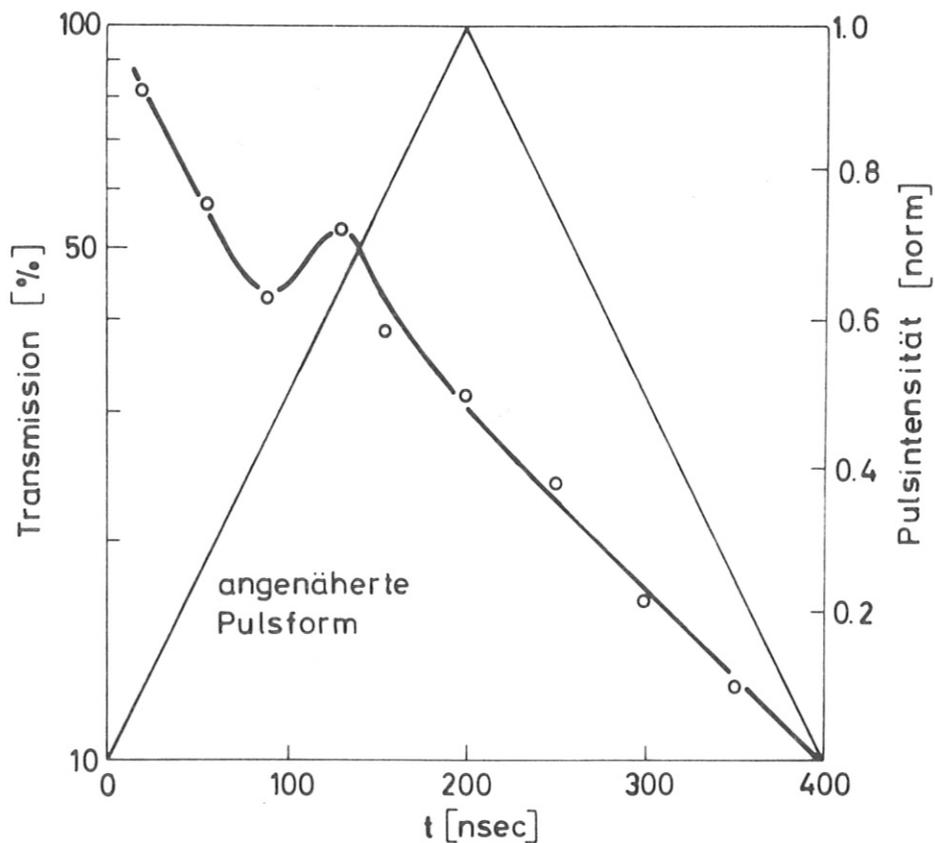


Abb. 17 Zeitlicher Verlauf der Transmission über die Laserpulsdauer

Dies steht im Widerspruch zu der Erwartung, daß eher die Pulsspitze infolge nichtlinearer Effekte abgeschwächt werden sollte.

Eine Transmissionsabnahme mit der Zeit wurde nicht nur für den Gesamtpuls, sondern auch für isolierte 2—1 Schwingungsübergänge beobachtet.

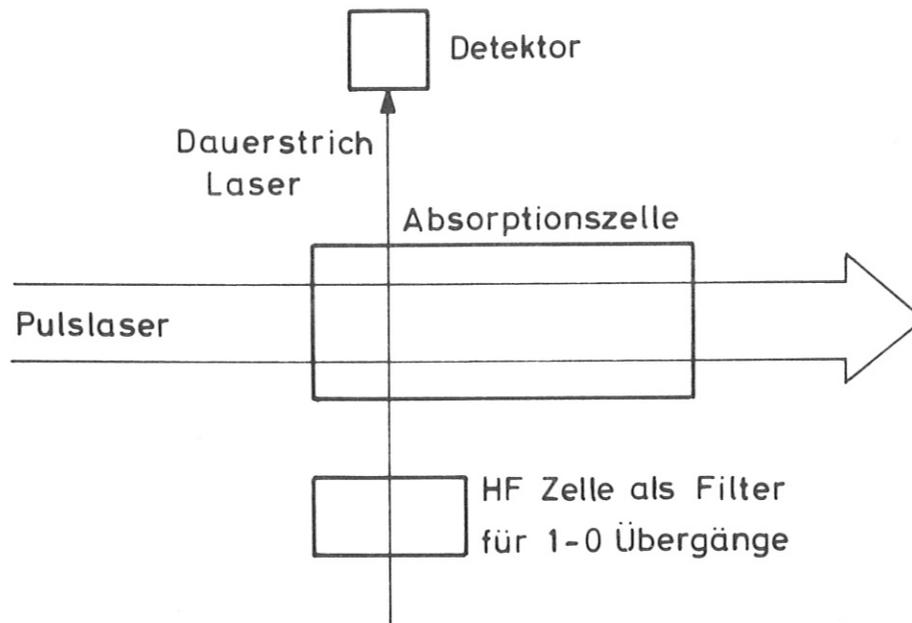


Abb. 18 Messung der zeitabhängigen Transmisson für 2—1 Übergänge mit Hilfe eines Dauerstrichlasers

Dazu wurde ein HF-Dauerstrichlaser von $2\text{W}/\text{cm}^2$ Intensität, der nur auf 1—0 und 2—1 Übergängen emittierte, durch eine HF gefüllte Zelle gefiltert, so daß nur noch 2—1 Übergänge übrigblieben, und wurde im ersten Teil der Absorptionszelle mit dem Pulslaser gekreuzt (Abb. 18).

Ein Vergleich der Oszillographenbilder vom Pulslasersignal und vom transmittierten Dauerstrichlasersignal zeigte, daß auch die Transmission für reine 2—1 Übergänge während der Pulsdauer abnimmt. Eine derartige

Transmissionsänderung läßt sich, wie wir später sehen werden, unter Berücksichtigung der zeitlichen Änderung der Zustandsverteilung des Gases numerisch simulieren.

C 2.b) Dissoziation

Das Transmissionsignal des kreuzenden Dauerstrichlasers nähert sich erst dann wieder 100%, wenn einige Mikrosekunden nach Ende des Pump-pulses die gesamte Schwingungsverteilung thermalisiert ist und nur noch eine schwache Besetzung des ersten angeregten Niveaus vorhanden ist. Die Gastemperatur zu diesem Zeitpunkt wurde über eine Druckmessung mit einer piezoresistiven Sonde bestimmt. Die Temperaturerhöhung im Vergleich zum Anfangszustand sollte dem Gesamtbetrag der absorbierten Energie entsprechen. Für N_2O , das wir zu Vergleichsmessungen benutzten, da es ebenfalls den HF-Laser absorbiert, wurde dieser Zusammenhang mit 5% Genauigkeit festgestellt. Im Falle von HF jedoch wurde ein Defizit von ca. 25% der absorbierten Energie gefunden. Dieser Energiebetrag muß beim Zeitpunkt der Temperaturmessung in andere Kanäle als in die Schwin-gungs- und Rotationsfreiheitsgrade des Moleküls gegangen sein, in unse-rem Fall kommt nur Dissoziation in Frage.

Da die Zeiten für Atomrekombination durch Dreierstoß im Millisekunden-bereich liegen, und da Wandstöße nicht zur Aufheizung des Gases beitra-gen, haben wir in Form des Temperaturdefizits ein erstes Maß für die aufgetretene Dissoziation. Zur Festigung dieses Befundes wurde das che-mische Verhalten von HF nach dem Laserbeschuß massenspektrometrisch untersucht.

Dazu wurde eine Edelstahlreaktionszelle von $1 \times 1 \times 10 \text{ cm}^2$ verwendet, und der Laser, um eine Wandberührung zu vermeiden, auf einen Strahlquer-schnitt von $0,5 \text{ cm}^2$ eingeengt. Bei Bestrahlung von 60 Torr reinen Fluor-wasserstoffs mit 60 MW/cm^2 -Pulsen wurde ein mit steigender Schußzahl zu-nehmendes H_2 -Signal beobachtet. Bei Bestrahlung einer Mischung aus 60

Torr HF und 15 Torr D_2 tragt zusätzlich ein HD-Signal entsprechend der beigefügten D_2 Menge auf. Die Entstehung beider Produkte, H_2 und HD, läßt sich auf eine Reaktion hochschwingungsangeregter HF-Moleküle oder aber auf eine Kombination von Dissoziation mit anschließenden Radikalkettenreaktionen zurückführen. Da die entstehenden Fluoratome als konkurrierende Radikalfänger wirken, bleibt die H_2 Konzentration immer relativ klein. Um derartige Folgereaktionen auszuschließen und nur den Anteil an dissoziiertem Fluorwasserstoff zu bestimmen, wurde ein weiterer Versuch unter stoßfreien Bedingungen für die Dissoziationsprodukte durchgeführt.

Es wurde HF in einer 50 Torr Zelle bestrahlt, aus der es durch ein Loch von 40 μm Durchmesser in Form eines Molekularstrahles austrat. Im Massenspektrometer beobachtete man zeitaufgelöst eine Abnahme der HF-Menge. Dieser Versuch, der noch in einem vorläufigen Stadium ist, liefert eine weitere Bestätigung für die Dissoziation.

C 2.c) Induzierte Inversion

Zur Untersuchung der Energieverteilung im schwingungsangeregten Fluorwasserstoff wurde die bisher beschriebene Absorptionszelle in einen optischen Resonator gebracht und der Laser so kollimiert, daß eine gute Überlappung mit der Resonatorachse gegeben war. Die Intensität betrug 28,5 bis 90 MW/cm².

Wenn es möglich ist, durch Laseranregung und anharmonisches V-V Pumpen merkliche Inversion zwischen angeregten Niveaus zu erzeugen, so sollte diese hier in Form von Lasersignalen der entsprechenden Frequenz in Erscheinung treten. Gefunden wurde bei Drücken von 15 - 90 Torr HF Laseremission im μ -Joule-Bereich bei Frequenzen, die den folgenden Übergängen entsprechen:

- P₁—0 (12 - 18)
- P₂—1 (10 - 16)
- P₃—2 (8 - 13)

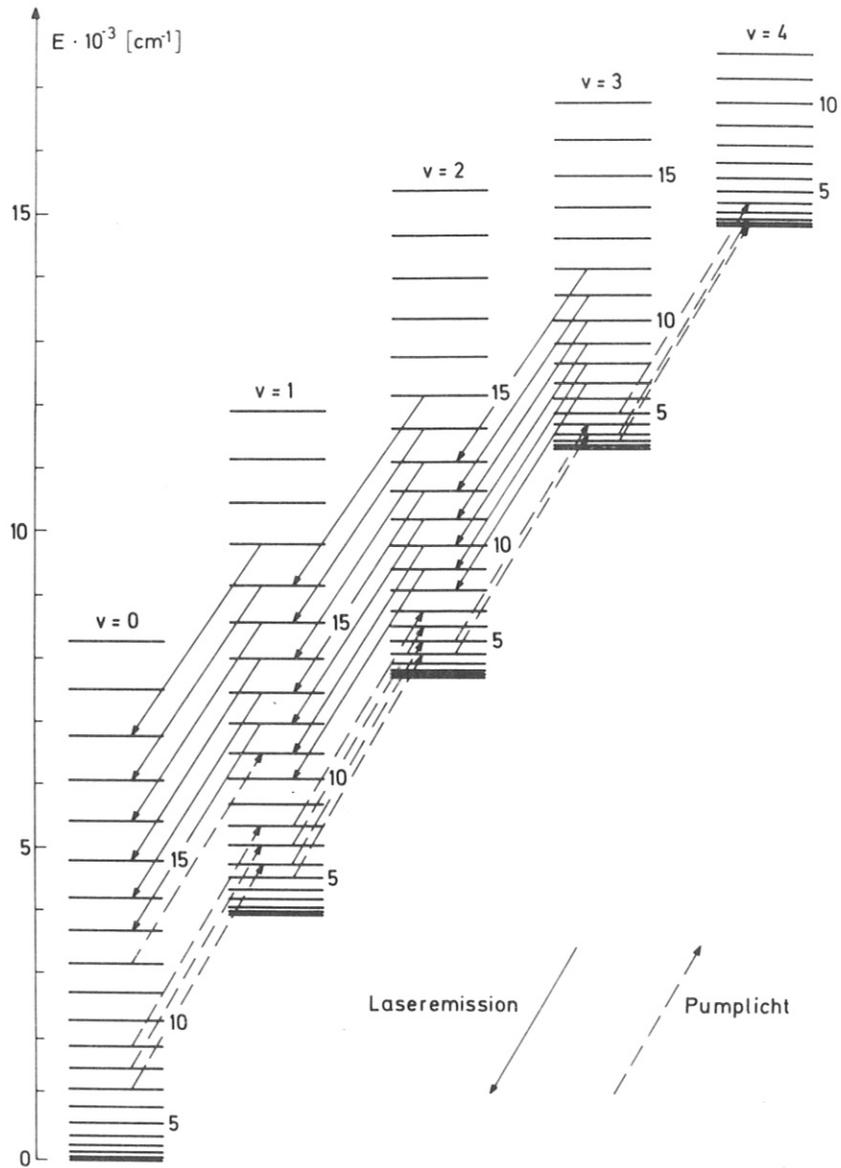


Abb. 19 Pump- und Emissionsschema des HF-lasergepumpten HF-Lasers. (Einzelne Rotationsniveaus sind durch ihre Quantenzahl J gekennzeichnet)

Für die Energieausbeute wurde ein optimaler Druck von 55 Torr ermittelt, wobei die Halbwertsbreite des Pulses 80 ns betrug. Das Signal setzte je nach HF-Druck 520 - 300 ns nach Beginn des Pumpulses ein; oberhalb von 55 Torr bleibt die Zeitverzögerung konstant 300 ns. Die Emissionszeiten der Einzellinien stimmen etwa überein. Relative Linienintensitäten konnten auf Grund der großen Intensitätsschwankungen nicht ermittelt werden.

Die gefundene Laseremission geht von Schwingungsniveaus aus, die vom Pump laser direkt bevölkert werden. Die einzelnen Rotationsschwingungsübergänge liegen jedoch, wie das Termschema (Abb. 19) zeigt, durchwegs bei höheren J-Werten als die Pumpübergänge, d.h., sie gehen von energetischen höherliegenden Einzelniveaus aus.

Da auf optisch gepumpten Übergängen bestenfalls die Inversion null erzielt werden kann, muß innerhalb der Schwingungsniveaus oder zwischen ihnen ein Relaxationsprozeß stattgefunden haben, der den Aufbau einer positiven Inversion möglich macht. Nimmt man an, daß Rotationsrelaxation innerhalb der gepumpten Schwingungsniveaus zusammen mit einer Erhöhung der Translationstemperatur durch R-T und V-T Prozesse zur Erklärung des Effekts ausreicht, so kann man den Vorgang anhand eines einfachen Modells für ein Zweiniveausystem deuten.

Die Inversionsdichte ΔN auf einem P-Zweig-Übergang ist definiert als

$$\Delta N = N_{v+1, J-1} - \frac{2J-1}{2J+1} \cdot N_{vJ} \quad (\text{C } 2.2)$$

Betrachtet man einen Zeitpunkt, wo die beiden gekoppelten Schwingungsniveaus eine thermalisierte Rotationsverteilung aufweisen, so ergibt sich mit

$$N_{v,j} = \frac{N_v}{Q(v)} \cdot (2j+1) \cdot \exp\left(-\frac{E_{v,j}}{kT}\right)$$

$$Q(v) = \sum_{j \in v} (2j+1) \cdot \exp\left(-\frac{E_{v,j}}{kT}\right)$$

$$\Delta N = (2j-1) \cdot \left[\frac{N_{v+1}}{Q(v+1)} \cdot \exp\left(-\frac{E_{v+1,j+1}}{kT}\right) - \frac{N_v}{Q(v)} \cdot \exp\left(-\frac{E_{v,j}}{kT}\right) \right] \quad (C 2.3)$$

Man kann zeigen, daß für kleine Rotationsquantenzahlen oder hohe Temperaturen eine positive Inversion auch für $N_{v+1} \leq N_v$ möglich ist. Man spricht in diesem Fall von partieller Inversion.

Nimmt man an, daß ein Rotationsschwingungsübergang mit so hoher Intensität gepumpt wird, daß er gesättigt ist, so kann man die entsprechende Inversion gleich null setzen und daraus das Verhältnis N_{v+1} / N_v berechnen.

Für eine Pumplinie $P_{1-0}(\hat{j})$ ergibt sich:

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{Q(1)}{Q(0)} \cdot \exp\left(-\frac{E_{0,\hat{j}} - E_{1,\hat{j}-1}}{kT}\right) \quad (C 2.4)$$

N_1/N_0 nimmt mit steigender Temperatur und mit abnehmender Rotationsquantenzahl \hat{j} zu.

Mit Gleichung C 2.3 und $N = N_1 + N_0 = N_0 (r + 1)$ errechnet sich die Inversionsdichte auf den übrigen Übergängen zu

$$\Delta N = (2j-1) \cdot \frac{N}{r+1} \cdot \left[\frac{r}{Q(1)} \cdot \exp\left(-\frac{E_{1,j-1}}{kT}\right) - \frac{1}{Q(0)} \cdot \exp\left(-\frac{E_{0,j}}{kT}\right) \right] \quad (C 2.5)$$

und die Verstärkung zu

$$V = \exp(\sigma \cdot \Delta N \cdot \ell) \quad (\text{C 2.6})$$

σ = Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission

ℓ = Länge des verstärkenden Mediums

ΔN = Inversionsdichte

Abb. 20 zeigt die Verstärkung auf 1—0 Übergängen für zwei verschiedene in unserem System auftretende Pumplinien und bei Temperaturen von 300 bis 3000 K. Zur Berechnung wurde $\sigma = \sigma_0$ und $\Delta N = \Delta N_0^1$ verwendet.

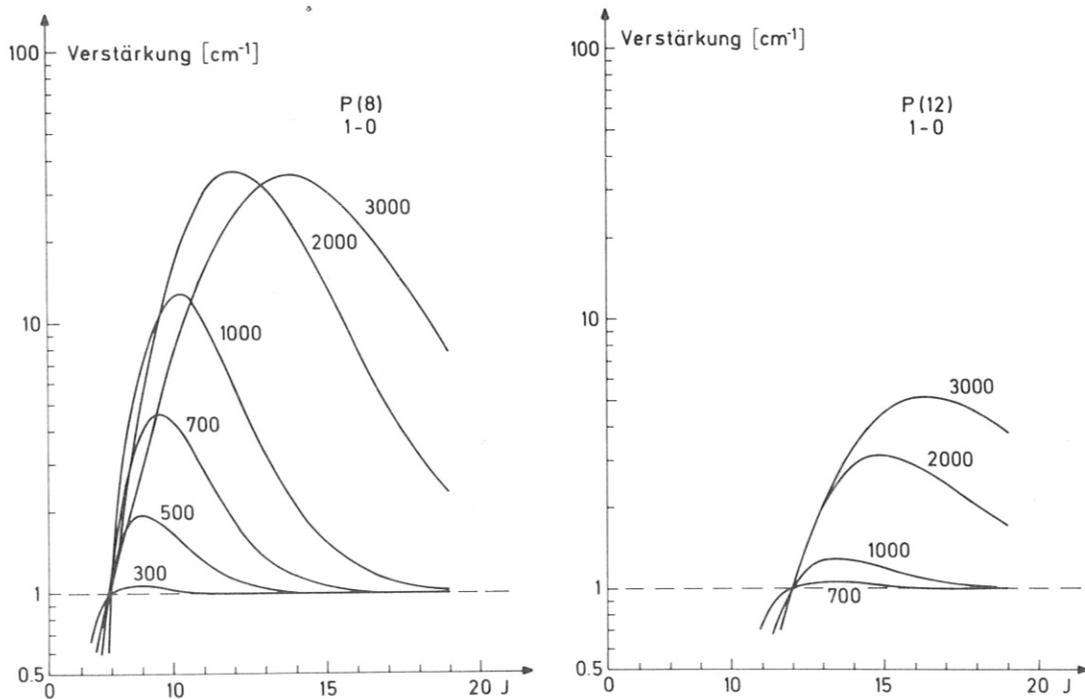


Abb. 20 Verstärkung der 1 - 0 Bande für die Pumplinien P (8) und P (12). Als Parameter ist die Temperatur eingetragen.

Maximale Verstärkung in dem in Frage kommenden Bereich P₁—₀ (12 - 18) wird bei ca. 2000 K erzielt. Bei noch höheren Temperaturen ist die Ver-

stärkungsverteilung zu höheren J-Werten hin verbreitert und zugleich abgeflacht.

Eine Temperaturerhöhung von 300 K auf 2000 K wird bei einem Druck von 50 Torr, einer spezifischen Wärme von $5 \text{ cal/grd} \cdot \text{Mol}$ (siehe D 4.a) und in einem Volumen von 10 cm^3 dann erzielt, wenn 1 Joule in Translation übergegangen ist. Da bei einer Pulsenergie von 5,5 Joule nach 300 ns ca. 2,5 Joule absorbiert sind, macht der genannte Translationsanteil etwa 40% der absorbierten Energie aus, ein Wert, der gut mit V-R,T Halbwertszeiten von weniger als 380 ns vereinbar ist.

Im numerischen Teil dieser Arbeit haben wir als erste Näherung (in Modell I) bei einer Pulsenergie von 5,5 Joules und einem Druck von 60 Torr eine Temperaturerhöhung um 1700 K bis zum Pulsende angenommen. Eine explizite Berechnung der Temperaturentwicklung ist in Modell II enthalten.

D. MODELLRECHNUNGEN

Die beschriebenen experimentellen Ergebnisse lassen sich auf Grund ihrer Randbedingungen nicht mit einfachen Modellen, wie dem Treanor oder Diffusionsmodell vergleichen:

1. Wir haben einen Anregungspuls, dessen Halbwertszeit im Bereich von Relaxationshalbwertszeiten liegt, der also weder durch einen konstanten Pumpterm noch durch eine Deltafunktion angenähert werden kann.
2. Die H0-Näherung für Absorptionsquerschnitte und Relaxationskonstanten ist bei HF nicht angebracht, ebensowenig eine Vernachlässigung von Stoßdesaktivierungsprozessen.

3. Unser Anregungsschema erstreckt sich auf vier Schwingungsbanden. Verschiedene Frequenzen treten in unterschiedlicher Intensität auf. Die Rotationsverteilung der lasergekoppelten Schwingungsniveaus wird gestört.
4. In reinem Fluorwasserstoff kommt es sowohl während als auch nach dem Laserpuls zu einer Temperaturerhöhung.
5. Zustandverteilung und Energiedichte zeigen einen räumlichen Gradienten über die Länge der Absorptionszelle.

Eine Möglichkeit, das vorliegende System unter Berücksichtigung von Punkt eins bis vier zu beschreiben, ist die Darstellung durch einen Satz von zeitabhängigen, numerisch integrierbaren Differentialgleichungen. Die Berechnung der Ortsabhängigkeit (Punkt fünf) erfordert zusätzlich einen weit höheren Rechenaufwand.

Wir haben sie deshalb nur für einen Fall näherungsweise berechnet (D 1.d) und das Ergebnis für weitere Abschätzungen verwendet. Alle übrigen Rechnungen beziehen sich auf nur einen Teil der Absorptionszelle, nämlich den, wo die größten Effekte beobachtet werden.

D 1. Ratengleichungen

Ratengleichungen sind die klassische Beschreibungsweise für die Wechselwirkung eines absorbierenden Mediums mit einem Lichtfeld mäßiger Energiedichte. Da die von uns verwendeten Intensitäten im Megawattbereich liegen, muß die Gültigkeit des Ratengleichungsansatzes überprüft werden.

D 1.a) Gültigkeit

Im allgemeinen Falle wird die Wechselwirkung eines Laserfeldes mit einem

Zweiniveausystem folgendermaßen beschrieben: Das Wechselfeld des Lasers induziert in den bestrahlten Molekülen ein Dipolelement, das mit einer bestimmten Phasenbeziehung im Takt der Erregerfrequenz mitschwingt und zum Auftreten laserinduzierter Übergänge führen kann.

Betrachtet man die Gesamtwellenfunktion des Zweiniveausystems unter dem Einfluß eines feldabhängigen Störoperators, so kann man die zeitabhängige Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens im unteren bzw. im oberen Niveau berechnen /32/. Es ergibt sich eine \sin^2 -Funktion mit intensitätsabhängiger Amplitude und Frequenz. Das doppelte dieser Oszillationsfrequenz wird als Rabifrequenz ω_r bezeichnet. Sie beträgt in der Linienmitte $\omega_r = \mu \cdot E_0 / \hbar$, wobei μ das Übergangsmoment und E_0 die Amplitude der Laserfeldstärke ist. Aus dem Betrag des Poyntingvektors $I = \sqrt{\epsilon \cdot \epsilon_0} / \mu \cdot \mu_0 \cdot |E_0|^2 / 2$ ergibt sich $E_0 = 27,432 \sqrt{I \text{ [W/cm}^2\text{]}} \text{ V/cm}$ und mit $\mu_{\text{HF}} = 0,0985 \text{ Debye}/29,30/$, $\omega_r = 8500 \sqrt{I \text{ [MW/cm}^2\text{]}} \text{ MHz}$.

Erfahren die absorbierenden Teilchen elastische oder inelastische Stöße, so wird ihre Oszillation gestört und beginnt mit veränderter Phasenbeziehung von neuem. Nach wenigen Stößen pro Molekül erreicht man eine mittlere Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den betroffenen Niveaus, die mathematisch als stationäre Lösung der zeitabhängigen Funktion beschrieben wird.

Solange die Phasenbeziehung zwischen Erregerfrequenz und absorbierendem Dipol erhalten bleibt, spricht man von kohärenter Wechselwirkung, von inkohärenter Wechselwirkung spricht man dagegen, wenn die Phasenbeziehung durch Stöße des Absorbers oder auch durch Phasensprünge im Laserfeld gestört wird.

Zur Abgrenzung der beiden Effekte unterscheidet man zwei Bereiche:

1. $\gamma \gg \omega_r$

Ist die Frequenz der phasenstörenden Ereignisse γ groß im Vergleich zur Rabifrequenz ω_r , so kann sich keine Oszillation der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ausbilden. Die Wechselwirkung wird als streng inko-

härent bezeichnet und durch Ratengleichungen beschrieben.

Für HF erhalten wir aus Linienbreitemessungen eine Stoßhäufigkeit

$\gamma = \tilde{\pi} \cdot \Delta V_{\text{Pressure}}$ von 72 MHz/Torr. (Das entspricht dem 27-fachen der aus der HF Bindungslänge von 2,55 Å /34/ erhaltenen gaskinetischen Stoßzahl). Damit errechnet man bei einem Druck von 60 Torr mit Hilfe der oben angegebenen Beziehung für die Rabifrequenz $I \ll 260 \text{ kW/cm}^2$ als Bedingung für rein inkohärente Wechselwirkung.

2. $\gamma \leq \omega_r$

Ist die Stoßfrequenz kleiner als die Rabifrequenz, so müssen prinzipiell kohärente Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Nach einer Übergangsperiode der Dauer $\tilde{\pi} / \gamma$ wird jedoch eine stationäre Wahrscheinlichkeitsverteilung erreicht, die in einem Zweiniveausystem mit der Verteilung bei rein inkohärenter Wechselwirkung übereinstimmt /33/, und ebenfalls durch Ratengleichungen beschrieben werden kann.

In unser System werden Laserlinien unterschiedlicher Frequenz eingestrahlt, die, da sie nicht vom gleichen Emittiermolekül ausgehen, sich in ihrer Phase und ihren Phasensprüngen unterscheiden. Da jeder Übergang des Absorbermoleküls mit jeweils nur einer bestimmten Frequenz in resonante Wechselwirkung tritt, kann man das Molekül als eine Ansammlung von unabhängigen Zweiniveausystemen beschreiben.

Während der Dauer des Laserpulses (400 ns) finden sehr viele elastische und nichtelastische Stöße statt, so daß die Phasenbeziehung zwischen dem Laserfeld und den induzierten Dipolen im Verlauf des Anregungsprozesses vollkommen zerstört wird. Da die Zeitkonstante für phasenstörende Stöße $\tilde{\pi} / \gamma$ (44 ns/Torr) bei den verwendeten Drücken kleiner als die zeitliche Auflösung der Meßgeräte ($\sim 10 \text{ ns}$) ist, werden nur die stationären Populationen beobachtet.

Wir können somit sagen, daß bei dem betrachteten Druck von 60 Torr kohärente Effekte nicht in Erscheinung treten, und das System durch Ratengleichungen richtig beschrieben wird.

D 1.b) Anzahl und Form der Ratengleichungen

Betrachten wir eine Absorptionszelle, die vom Laser gleichmäßig ausgeleuchtet wird, und nehmen wir an, daß die momentane Laserflußdichte über einen schmalen Bereich der Zelle konstant bleibt, so werden die Schwingungsbesetzungen in diesem Segment einheitlich durch folgende zeitabhängige Ratengleichung beschrieben:

$$\frac{dN_v(t)}{dt} = \left(\frac{dN_v(t)}{dt} \right)_{\text{opt.}} + \left(\frac{dN_v(t)}{dt} \right)_{\text{rel.}} + \left(\frac{dN_v(t)}{dt} \right)_{\text{diss.}} \quad (\text{D 1.1})$$

Der Term für optische Prozesse enthält Absorption und stimulierte Emission innerhalb der Niveaus $v = 0$ bis $v = 4$. Spontane Emission kann im Vergleich dazu und im Vergleich zu den Stoßrelaxationsprozessen vernachlässigt werden. Haben wir eine homogen verbreiterte Absorptionslinie (z.B. durch Druckverbreiterung), so können alle Teilchen eines an den Laser gekoppelten Niveaus (ihre Teilchendichte sei N_{vJ}) mit der Laserfrequenz wechselwirken. Wir können schreiben:

$$\left(\frac{dN_v(t)}{dt} \right)_{\text{opt.}} = \sum_{J \in v} - \frac{I_{v-1,J+1}(t)}{h\omega_{v-1,J+1}} \cdot \tilde{\sigma}_{v-1,J+1} \cdot \Delta N_{v-1,J+1}(t) \quad (\text{D 1.2})$$

$$+ \frac{I_{vJ}(t)}{h\omega_{vJ}} \cdot \tilde{\sigma}_{vJ} \cdot \Delta N_{vJ}(t) \quad 0 \leq v \leq 4$$

$$\left(\frac{dN_v(t)}{dt} \right)_{\text{opt.}} = \sigma \quad 4 < v$$

$\tilde{\sigma}_{vJ}$ ist der Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission in der Linienmitte. Da wir kohärente Effekte nicht berücksichtigen (siehe D. 1a), wurde er für eine Linienbreite von 1,38 GHz bei 60 Torr berechnet. Der Linien-

formfaktor bei Druckverbreiterung (Lorentzlinie) beträgt $2/\pi \approx 0,64$.
 $I_{vJ}(t)$ ist die momentane Laserintensität auf dem Übergang $v + 1, J - 1 \rightarrow v, J$, $\hbar\omega_{vJ} = E_{v+1, J-1} - E_{vJ}$, der Energieabstand der gekoppelten Rotationsschwingungsniveaus und $N_{vJ} = N_{v+1, J-1} - (2J-1)/(2J+1) \cdot N_{vJ}$, die Inversion des Übergangs. In den meisten Rechnungen wurden $\bar{\sigma}_{vJ}$ und ω_{vJ} durch $\bar{\sigma}_v$ und $\bar{\omega}_v$, die Werte für den jeweils intensivsten Übergang ersetzt.

Der Relaxationsterm lautet in allgemeiner Form:

$$\left(\frac{dN_v(t)}{dt}\right)_{\text{Rel.}} = \left(\frac{dN_v(t)}{dt}\right)_{\text{VRT}} + \left(\frac{dN_v(t)}{dt}\right)_{\text{VV}} \quad (\text{D 1.3})$$

$$= \sum_i M_i \sum_{\Delta v} K_{v \pm \Delta v \rightarrow v}^i \cdot [N_{v \pm \Delta v} - N_v \cdot \exp(-\frac{E_{v \pm \Delta v} - E_v}{kT})] - K_{v \rightarrow v - \Delta v}^i \cdot [N_v - N_{v-1} \cdot \exp(-\frac{E_v - E_{v-1}}{kT})]$$

$$i = \text{HF, F, H}$$

$$+ \sum_{\bar{v}} \sum_{\Delta \bar{v}} \sum_{\Delta v} K_{v \pm \Delta v \rightarrow v}^{\bar{v} \rightarrow \bar{v} \pm \Delta \bar{v}} \cdot [N_{v \pm \Delta v} \cdot N_{\bar{v}} - N_v \cdot N_{\bar{v} \pm \Delta \bar{v}} \cdot \exp(-\frac{E_{v \pm \Delta v} + E_{\bar{v}} - E_v - E_{\bar{v} \pm \Delta \bar{v}}}{kT})] - K_{v \rightarrow v - \Delta v}^{\bar{v} \rightarrow \bar{v} \pm \Delta \bar{v}} \cdot [N_v \cdot N_{\bar{v}} - N_{v - \Delta v} \cdot N_{\bar{v} \pm \Delta \bar{v}} \cdot \exp(-\frac{E_v + E_{\bar{v}} - E_{v - \Delta v} - E_{\bar{v} \pm \Delta \bar{v}}}{kT})]$$

Die Nomenklatur entspricht Gleichung B 3.2.

Für die Behandlung der lasergekoppelten Schwingungsniveaus $v = 0$ bis $v = 4$ gibt es zwei Möglichkeiten:

Wenn die Rotationsverteilung schnell thermalisiert im Vergleich zum Absorptionsprozess, kann man N_{vJ} in Gleichung D 1.2 durch die thermische Population $N_{vJ} = N_v/Q_v \cdot (2J+1) \cdot \exp(-E_{vJ}/kT)$ ersetzen. Es muß dazu die Rotationstranslationstemperatur T und die Verteilungsfunktion Q_v bekannt sein.

Sollen dagegen Abweichungen der Rotationsverteilung von der thermischen Verteilung berücksichtigt werden, so muß eine eigene Rotengleichung für

jedes N_{vJ} aufgestellt werden:

$$\frac{dN_{vJ}(t)}{dt} = \left(\frac{dN_{vJ}(t)}{dt} \right)_{opt.} + \left(\frac{dN_{vJ}(t)}{dt} \right)_{Rel.} \quad (D 1.4)$$

$$\frac{dN_v(t)}{dt} = \sum_{J \in v} \frac{dN_{vJ}(t)}{dt} \quad 0 \leq v \leq 4$$

Da die thermische Besetzung eines Rotationsniveaus $J = 20$ selbst bei 2000 K noch weniger als 10^{-4} der Gesamtschwingungsbesetzung ausmacht, und da keine höheren Niveaus als $J = 13$ an den Laser gekoppelt sind, wurden nur Rotationsniveaus $0 \leq J < 20$ berücksichtigt. Der Relaxationsterm lautet:

$$\left(\frac{dN_{vJ}(t)}{dt} \right)_{Rel.} = \left(\frac{dN_{vJ}(t)}{dt} \right)_{VRT} + \left(\frac{dN_{vJ}(t)}{dt} \right)_{VV} + \left(\frac{dN_{vJ}(t)}{dt} \right)_{RRT} \quad (D 1.5)$$

V-R,T und V-V Konstanten wurden als unabhängig von Rotationsquantenzahlen angenommen. Somit brauchen zur Aufstellung der Schwingungsrelaxationsterme nur die Indices der Populationen in Gleichung (D 1.3) erweitert zu werden. Der Term für Rotationsrelaxation lautet:

$$\left(\frac{dN_{vJ}(t)}{dt} \right)_{RRT} = \quad (D 1.6)$$

$$\sum_i M_i \sum_{\Delta J} K_{J+\Delta J \rightarrow J}^i \left[N_{v,J+\Delta J} - N_{vJ} \frac{g(J+\Delta J)}{g(J)} \cdot \exp\left(-\frac{E_{v,J+\Delta J} - E_{vJ}}{kT}\right) \right] - K_{J \rightarrow J-\Delta J}^i \left[N_{vJ} - N_{v,J-\Delta J} \frac{g(J)}{g(J-\Delta J)} \cdot \exp\left(-\frac{E_{vJ} - E_{v,J-\Delta J}}{kT}\right) \right]$$

$$i = HF, F, H$$

$$0 \leq v \leq 4 \quad 0 \leq J < 20$$

Die Rotationsrelaxation wird, wie man sieht, formal wie ein R-T Prozeß behandelt. Eine exakte Beschreibung müßte dagegen auch R-R Austauschprozesse zwischen Stoßpartnern v, J und \bar{v}, \bar{J} berücksichtigen.

Dazu müßte außer der momentanen Rotationsverteilung aller Stoßpartner auch die Abhängigkeit der Austauschkonstanten von allen Quantenzahlen bekannt sein. Derartig detaillierte Messungen sind bis jetzt nicht durchgeführt worden. Wir nehmen deshalb an, daß gemessene Relaxationskonstanten einer Summe aus R-T Prozessen und R-R Prozessen, gemittelt über eine näherungsweise thermische Rotationsverteilung der Stoßpartner, entsprechen, so daß die Beiträge der R-R Relaxation in den Absolutbetrag der Relaxationskonstanten eingehen:

$$K_{J \rightarrow J-\Delta J} = k_{J \rightarrow J-\Delta J}^{(R-T)} + k_{J \rightarrow J-\Delta J}^{(R-R)} \quad (D 1.7)$$

$$N \cdot k_{J \rightarrow J-\Delta J}^{(R-R)} = \sum_{\bar{v}, \bar{J}} N_{\bar{v}, \bar{J}} \sum_{\Delta \bar{J}} k_{\bar{J} \rightarrow \bar{J}-\Delta \bar{J}}^{(R-R)}$$

mit
$$N_{\bar{v}, \bar{J}} \approx \frac{N_{\bar{v}}}{Q_{\bar{v}}} \cdot (2\bar{J} + 1) \cdot \exp\left(-\frac{E_{\bar{v}, \bar{J}}}{kT}\right)$$

Niveaus $v > 4$ werden durch Stoßprozesse bevölkert, deren Querschnitte in der Größenordnung von Rotationsrelaxationsquerschnitten liegen. Wir nehmen deshalb an, daß die Populationen dieser Niveaus entweder in thermischer Rotationsverteilung entstehen oder eine solche sehr schnell erreichen und berechnen deshalb nur die Gesamtpopulationen dieser Schwingungsniveaus. Da die Wahrscheinlichkeit für Schwingungsaustauschprozesse in der Größenordnung von 1 liegt, wird sie erst im Energiebereich $E_v > D_0 - kT$ bei der Dissoziationsgrenze D_0 von der Zerfallswahrscheinlichkeit überflügelt. Diese Energiebedingung wird bei Temperaturen bis 1500 K nur für das neunzehnte angeregte Schwingungsniveau erfüllt. Wir betrachten deshalb den Dissoziationsprozess wie einen Stoßprozess, der irreversibel von $v = 19$ zu $v = 20$ führt. $v = 20$ wurde als virtuelles

Niveau mit der Energie der Dissoziationsgrenze in das Gleichungssystem einbezogen. Es soll die Dissoziationsprodukte H und F enthalten. Stöße aus niedrigeren Schwingungsniveaus, die direkt zu $v = 20$ führen, werden ebenfalls zum Dissoziationsterm gezählt. Er lautet:

$$\frac{dN_{20}(t)}{dt} = \sum_{v < 20} - \left(\frac{dN_v(t)}{dt} \right)_{\text{Diss.}} \quad (\text{D 1.8})$$

$$\left(\frac{dN_v(t)}{dt} \right)_{\text{Diss.}} = -N_v \cdot \left[\sum_i M_i k_{20 \rightarrow v}^i \exp\left(-\frac{E_{20} - E_v}{kT}\right) + \sum_{\bar{v}} N_{\bar{v}} \sum_{\Delta \bar{v}} k_{\bar{v} \rightarrow 20}^{\bar{v} \rightarrow \bar{v} - \Delta \bar{v}} \right]$$

Wir erhalten insgesamt ein System von 21 Differentialgleichungen für den Fall vollständiger Rotationsthermalisierung und von 115 Gleichungen für den Fall unvollständiger Rotationsthermalisierung. Alle Gleichungen sind untereinander durch nichtlineare Terme wie $(N_v \cdot N_{\bar{v}} \cdot k_{\bar{v} \rightarrow v - \Delta \bar{v}}^{\bar{v} \rightarrow \bar{v} + \Delta \bar{v}})$ gekoppelt.

Wir benötigen ein Integrationsverfahren für ein System von gewöhnlichen, nichtlinearen gekoppelten Differentialgleichungen erster Ordnung mit gegebenen Anfangswerten.

D 1.c) Integrationsverfahren

Da die abhängigen Variablen unseres Gleichungssystems bei sehr unterschiedlicher Größe starke Änderungen mit der Zeit erfahren, ist zur Integration ein Verfahren erforderlich, das eine flexible Anpassung der Schrittweite an vorgegebene relative Fehlerbreiten ermöglicht.

Die von uns gewählte Subroutine DASCURU (Automatique Step Change Merson Differential Equation Solver) beruht auf der Methode von Merson in der Überarbeitung von J. Christiansen /35/.

Das Verfahren besteht darin, daß vier Punkte im Integrationsintervall h ausgewählt werden:

$$x_A = x_B = x_0 + h/3$$

$$x_C = x_0 + h/2$$

$$x_D = x_0 + h = x_1$$

und mit Hilfe der Funktionen $y_Z = f(x_Z)$ und $y'_Z = f(y_Z, x_Z)$ folgende Ausdrücke nacheinander berechnet werden:

$$y_A = y_0 + h/3 \cdot y'_0$$

$$y_B = y_0 + h/6 \cdot (y'_0 + y'_A)$$

$$y_C = y_0 + h/8 \cdot (y'_0 + 3y'_B)$$

$$y_D = y_0 + h/2 \cdot (y'_0 - 3y'_B + 4y'_C)$$

$$y_1 = y_0 + h/6 \cdot (y'_0 + 4y'_C + y'_D)$$

Die Funktion y_1 wird als Ausgangswert y_0 für das nächste Integrationsintervall verwendet.

Der Rundungsfehler errechnet sich zu

$$1/5 \cdot \left| 1/3 \cdot hy'_0 - 3/2 \cdot hy'_B + 4/3 hy'_C - 1/6 hy'_D \right| \quad (D 1.9)$$

Er wird nach jedem Schritt mit der vorgegebenen Fehlerbreite verglichen und bestimmt die Größe des nächsten Integrationsintervalles.

Eine Fortranversion des Programmes ist von den "International Mathematical and Statistical Libraries" /36/ erhältlich. Das Programm mußte so verändert werden, daß die Fehlerparameter mit der Höhe der eingestrahlten Laserenergie variierten.

Bei einer Schrittweite zwischen 10^{-12} und 10^{-10} s erhielten wir eine Genauigkeit von mindestens vier Kommastellen. Die Erhaltung der Gesamtteilchenzahl in den Grenzen $\pm 0,2\%$ wurde in allen Rechnungen überprüft.

D 1.d) Berechnung der Absorption

Da die verwendeten Intensitäten zur Sättigung von Rotationsschwingungsübergängen ausreichen, können wir nicht erwarten, daß der Intensitätsabfall beim Durchlaufen der Zelle dem Lambert-Beerschen Gesetz genügt. Wir können deshalb zunächst nur das Absorptionsverhalten im ersten Zellabschnitt Δl_1 berechnen, für den die Eingangsintensität $I(t)$ bekannt ist.

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

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

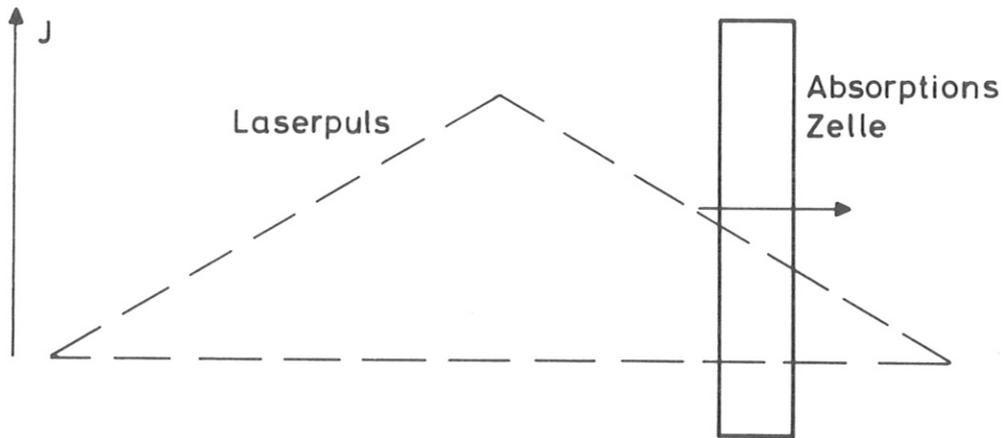


Abb. 21 Fortpflanzung des Laserpulses durch die Absorptionzelle

Wir wählen diesen Zellabschnitt so kurz, daß

1. die Intensitätsänderung infolge der zeitlich veränderlichen Pulsform
2. die Intensitätsabnahme infolge Absorption

vernachlässigbar bleiben und die Moleküle zu gleichen Zeiten einem gleich starken Laserfeld ausgesetzt sind.

In einem Abschnitt von $\Delta l = 0,34$ cm Länge (der Zahlenwert wurde aus numerischen Gründen so gewählt) ist die relative Intensitätsänderung des Pulses $[I(t + \Delta l/c) - I(t)]/I(t)$ über mehr als 97% der Pulslänge kleiner als 0,01 (siehe Abb. 21). Das Photonenangebot beträgt bei einer Pulsenergie von 5,5 Joule etwa 100 Photonen pro Teilchen, so daß wir kein allzu großes Intensitätsgefälle durch Absorption erwarten sollten.

Laserpuls:

Wir nähern die Laserintensität als Funktion der Zeit durch ein gleichschenkliges Dreieck mit der Grundlinie $\tau_p = 400$ ns an.

$$I(t) = \frac{Q}{\tau_{fwhm} \cdot q} \cdot f(t) = I \cdot f(t)$$

(D 1.10)

$$f(t) = \begin{cases} t/\tau_{fwhm} & 0 \leq t \leq \tau_{fwhm} \\ 2 - t/\tau_{fwhm} & \tau_{fwhm} < t < \tau_p \end{cases}$$

$$\int_{t=0}^{\tau_p} I(t) dt = \tau_{fwhm} \cdot I = Q/q$$

Q = Laserenergie (Joule/Puls)

q = Strahlquerschnitt (cm²)

τ_{fwhm} = 1/2 τ_p = Halbwertsbreite

I (t) = Intensität (W/cm²)

I = Spitzenintensität (W/cm²)

Der Strahlquerschnitt q wurde in allen Rechnungen gleich dem Zellquerschnitt (1 cm^2) gesetzt.

Die Anschlagzeiten der einzelnen Schwingungsbanden unterscheiden sich, wie man aus Lasersimulationsrechnungen /41/ entnehmen kann, im Vergleich zur Gesamtpulsdauer nur wenig. Die Einzellinien innerhalb einer Bande hingegen treten beim Vorliegen von vollständiger Rotationsthermalisierung im Lasermedium in zeitlicher Aufeinanderfolge auf /37/. Da wir die genaue zeitliche Entwicklung jedoch nicht kennen, nehmen wir näherungsweise an, daß alle Schwingungsrotationslinien gleichzeitig emittieren:

$$I_{\nu_j}(t) = g_{\nu_j} \cdot I(t) \quad (\text{D 1.11})$$

g_{ν_j} = relatives Gewicht des Übergangs

Bei schneller Rotationsrelaxation ins Absorptionsmedium macht diese Annahme keinen großen Fehler aus.

Transmission des ersten Zellabschnittes:

Da wir durch Lösen der Ratengleichungen zeitabhängige Populationen erhalten, können wir die Absorptionsgeschwindigkeit als Funktion von Inversion und Eingangsintensität berechnen:

$$\frac{dI_{\text{abs}}(t)}{dt} = \sum_{\nu_j} - I_{\nu_j}(t) \cdot \tilde{\sigma}_{\nu_j} \cdot c \cdot \Delta N_{\nu_j}(t) \quad (\text{D 1.12})$$

c = Lichtgeschwindigkeit

Die Intensität $I_{\text{abs}}(t)$, die zur Zeit t in einem Abschnitt Δl der Zelle absorbiert wird, ist

$$I_{\text{abs}}(t) = \int_t^{t+\Delta l/c} \frac{dI_{\text{abs}}(t)}{dt} dt \quad (\text{D 1.13})$$

und kann angenähert werden durch

$$I_{\text{abs}}(t) \approx \frac{d I_{\text{abs}}(t)}{dt} \cdot \frac{\Delta l}{c} \quad (\text{D 1.14})$$

Nach Integration über den gesamten Laserpuls erhalten wir für die im Abschnitt Δl absorbierte Energie

$$\frac{1}{q} Q_{\text{abs}}(\Delta l) = \int_{t=0}^{\bar{t}_p} I_{\text{abs}}(t) dt = \Delta l \cdot \int_{t=0}^{\bar{t}_p} \sum_{\nu, j} [-I_{\nu j}(t) \cdot \sigma_{\nu j} \cdot \Delta N_{\nu j}(t)] dt \quad (\text{D 1.15})$$

Für die differentielle und integrale Transmission ergibt sich

$$Trm(t) = 1 - \frac{I_{\text{abs}}(t)}{I(t)} \quad (\text{D 1.16})$$

$$Trm(\Delta l) = 1 - \frac{Q_{\text{abs}}(\Delta l)}{Q}$$

Mit Hilfe der Ergebnisse für die Transmission des ersten Zellabschnittes können wir die Transmission des nächsten und aller folgenden Abschnitte bis zum Ende der Zelle berechnen.

Intensitätsgefälle:

Ist $Q(\Delta l_i)$ die Eingangsenergie des i -ten Abschnitts, so können wir mit Hilfe von (D 1.16) für den $i + 1$ -ten Abschnitt und entsprechend für den n -ten Abschnitt schreiben

$$Q(\Delta l_{i+1}) = Q(\Delta l_i) \cdot Trm(\Delta l_i) \quad (\text{D 1.17})$$

$$Q(\Delta l_n) = Q \cdot \prod_{i=1}^{n-1} Trm(\Delta l_i) = Q \cdot Trm(L) \quad L = \sum_{i=1}^{n-1} \Delta l_i$$

oder, da wir die Transmission $Tr_m(l)$ für jede Schwingungsbande gesondert berechnen

$$Q_v(\Delta l_n) = Q_v \cdot Tr_{m_v}(L) \quad (D 1.18)$$

Wenn wir probeweise annehmen, daß der Puls über seine Länge gleichmäßig absorbiert wird,

$$I_v(t, \Delta l_n) = I_v(t) \cdot Tr_{m_v}(L) \quad (D 1.19)$$

- $I_v(t, \Delta l_n)$ sei die Eingangsintensität des n-ten Segments - , können wir die transmittierte Energie über die gesamte Zellenlänge hinweg berechnen. Die Rechnung wurde für verschiedene Segmentgrößen Δl durchgeführt und zeigte Konvergenz für $\Delta l \leq 0,34$ cm, wobei die Abweichung in der Gesamttransmission und im Dissoziationsgrad bei $\Delta l = 0,34$ cm weniger als 0,5% betrug.

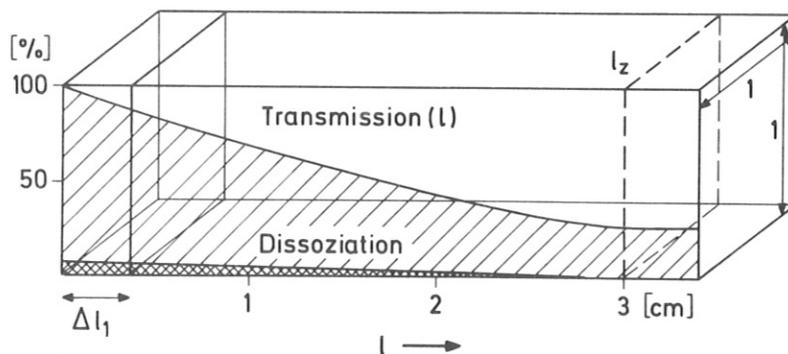


Abb. 22 Abnahme der Intensität und des Dissoziationsgrades über die Zellenlänge, berechnet für eine Eingangsenergie von 5 Joule, verteilt auf 1—0 und 2—1 Übergänge wie 1 : 9; 3—2 und 4—3 Übergänge sind vernachlässigt.

Abb. 22 zeigt eine Rechnung, die unter Verwendung von Modell I für die Ratenkonstanten und unter Vernachlässigung der wenig intensiven 3—2 und 4—3 Übergänge durchgeführt wurde.

Wir sehen, daß der Absorptionsprozess nach ca. 3 cm Länge beendet ist. Die verbleibende Emission besteht aus 2—1 Übergängen, die den Rest der Zelle unverändert passieren, da das Niveau $v = 1$ thermisch nur geringfügig besetzt ist. Daneben ist der berechnete HF-Dissoziationsgrad eingezeichnet, der ebenfalls beim Durchgang der Zelle abnimmt und bei gleichbleibender Transmission null wird.

Im folgenden betrachten wir aus Gründen der Rechenzeiterparnis nur das erste Segment Δl_1 von 0,34 cm Länge. Beim Vergleich der Rechnungen mit experimentellen Ergebnissen müssen wir im Auge behalten, daß Observable wie absorbierte Energie oder Dissoziationsgrad über das Zellvolumen summiert bzw. gemittelt sind, während unsere Rechnungen nur die Situation im ersten Teil der Zelle wiedergeben, wo die ausgeprägtesten Effekte auftreten.

Wir verwenden, wo nicht anders vermerkt, einen Puls von 27,5 MW/cm² Spitzenintensität entsprechend einer Pulsenergie von 5,5 Joule bei 200 ns Halbwertsbreite und 1 cm² Strahlquerschnitt. Der HF Druck ist 60 Torr vor der Bestrahlung.

D 2. Modell I (Empirische Ratenkonstanten)

Zur Lösung des Ratengleichungssystems für die vom Experiment vorgegebenen Bedingungen stellten wir zuerst einen Satz von Relaxationskonstanten auf, der auf einer Extrapolation von gemessenen Werten im Einklang mit geläufigen Modellvorstellungen beruht.

Dieser Ansatz wird als Modell I bezeichnet. Modell II, das in der Ableitung der Ratenkonstanten mit Hilfe eines statistischen Ansatzes besteht, wird in einem späteren Kapitel vorgestellt. Im folgenden werden die ver-

wendeten Parameter und Näherungen des ersten Ansatzes erläutert.

D 2.a) Parameter und Näherungen

Modell I bezieht sich auf ein System von 115 Rotengleichungen, wobei die Populationen aller Rotationsschwingungsniveaus einschließlich $v = 4$ separat berechnet werden.

Die Berücksichtigung dieser Einzelniveaus schien uns erforderlich, um die Auswirkungen der Rotationsrelaxation auf das Absorptionsverhalten abzuschätzen und um das Auftreten von Inversion auf Übergängen P_{1-0} bis P_{4-3} ($J < 20$) überprüfen zu können.

Behandlung der Einzelniveaus:

Ist das Angebot an Quanten groß im Vergleich zur Teilchenzahl eines Rotationsschwingungsniveaus und die Absorptiongeschwindigkeit groß im Vergleich zur Rotationsrelaxationsgeschwindigkeit, so kann der Laser Unterbesetzungen in den Ausgangsrotationsverteilungen bzw. Überbesetzungen in den Zielniveaus erzeugen. Zur Wiederherstellung des Gleichgewichts führen R-R und R-T Austauschprozesse. Auch schnelle V-V Prozesse können einen Beitrag leisten:

Ein V-V Prozeß, der unter Erhaltung der Rotationsquantenzahl sein gesamtes Schwingungsenergie Defizit in Translationsenergie umsetzt ($V-V, T$), bewirkt, daß Störungen in der Rotationsverteilung über benachbarte Schwingungsniveaus verwischt werden (Abb. 23).

Ein V-V Prozeß, der sein Schwingungsenergie Defizit ganz oder teilweise in Rotationsenergie überführt ($V-V, R$), hingegen bewirkt eine maximale Erhöhung der Rotationsquantenzahl eines Stoßpartners von

$$\Delta J_{\max} = - (J + 1/2) + 1/2 \cdot \sqrt{(2J+1)^2 + 4 \cdot |\Delta E_{v,\bar{v}}| / B_{v'}}'$$

mit $|\Delta E_{v,\bar{v}}| = |\Delta E_J| = B_{v'} \cdot \Delta J \cdot (2J + \Delta J + 1)$

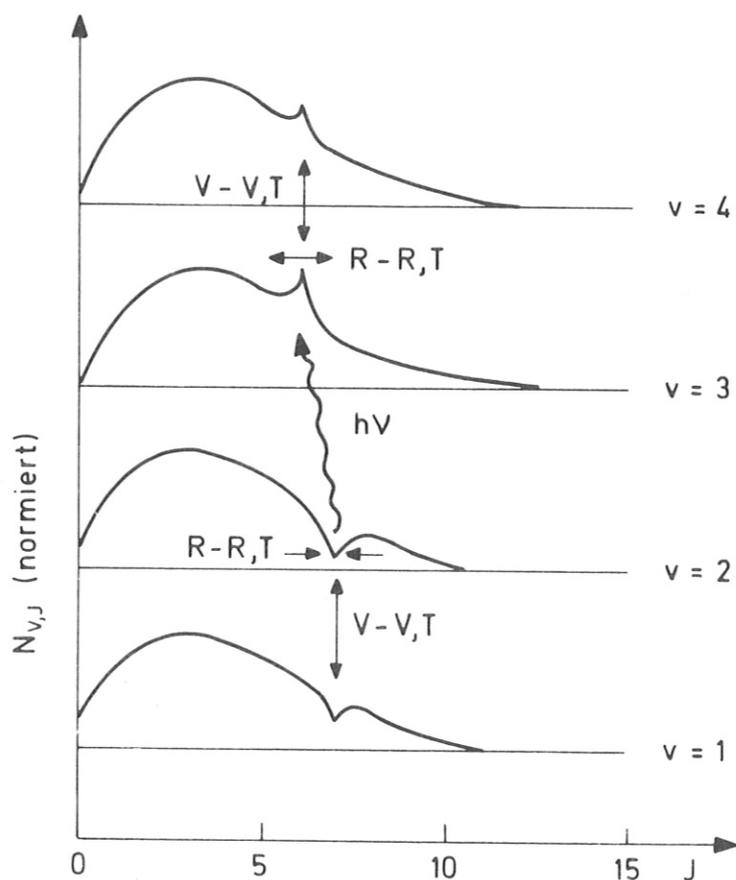


Abb. 23 Rotationsverteilungen unter dem Einfluß von Absorption, R-R,T und V-V,T Relaxation

Damit ergibt sich bei mittleren Energiedefiziten $\Delta E_{v,\bar{v}}$ und für kleine Rotationsquantenzahlen $\Delta J > 0$, d.h. Teilchen können zu höheren Quantenzahlen verschoben werden, was eine Erhöhung der Rotationstemperatur zur Folge hat.

Da weder das Ausmaß der Schwingungsrotationskopplung noch ihr Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstanten genau bekannt sind, und da V-V und

R-T Prozesse auf der gleichen Zeitskala ablaufen, sind wir von einer Kombination V-V,T mit R-R,T Prozessen ausgegangen. Im V-V Prozeß wird $\Delta J = 0$ gesetzt.

Eine Auswirkung von V-R,T Prozessen auf die Rotationsverteilung wird durch R-R,T und V-V Prozesse verwischt und kommt wegen der höheren Relaxationszeiten erst gegen Ende des Pulses zur Geltung. Auch hier setzen wir $\Delta J = 0$.

Für die Aufstellung der Rotationsrelaxationskonstanten verwenden wir das Modell von Polanyi und Woodall /38/ (PW), das besagt, daß die Wahrscheinlichkeit für Rotationsrelaxation vom Energiedefizit des Prozesses exponentiell abhängt,

$$P_{J \rightarrow J'} = N \cdot \exp \left[-C \cdot (E_J - E_{J'}) / kT \right] \quad J > J' \quad (D 2.1)$$

$$P_{J' \rightarrow J} = P_{J \rightarrow J'} \cdot \frac{(2J+1)}{(2J'+1)} \cdot \exp \left[-(E_J - E_{J'}) / kT \right]$$

in der Modifikation von Ding und Polanyi /39/ (DP):

$$P_{J \rightarrow J'} = (2J'+1) \cdot N \cdot \exp \left[-C \cdot |E_J - E_{J'}| / kT \right] \cdot \exp \left[-(E_J - L) / kT \right] \quad (D 2.2)$$

$$L = \text{Max} (E_J, E_{J'})$$

Der Ausdruck (D 2.2) gilt unter Aufrechterhaltung des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität für Vor- und Rückreaktion. Er liefert einen ebenso guten Fit an experimentelle Werte wie das ursprüngliche PW-Modell, kann aber unmittelbar mit dem in D 2.c) erläuterten informationstheoretischen Ansatz zur Darstellung von Relaxationskonstanten verglichen werden.

Der Parameter C, der in erster Linie die J-Abhängigkeit des Prozesses

beschreibt, wurde in /41/ zu $C = 1,77$ für das DP-Modell bestimmt.

Meßwerte für die Rotationsrelaxation in HF wurden 1975 von Hinchen /28/ veröffentlicht. Wenn wir annehmen, daß die von Hinchen betrachteten Relaxationsprozesse aus einer Folge von $\Delta J = 1$ Schritten bestehen und formal wie ein R-T Prozeß beschrieben werden können (siehe D 1.6), ergibt ein Vergleich mit dem DP-Modell gute Übereinstimmung für $C = 1,77$ und $N = 2,0$. Die folgende Aufstellung gibt verschiedene in der Literatur genannte Parameter:

| | | | |
|--------------------|-----------------|------------|----------------|
| PW-Modell: | $C = 0,42$ /40/ | | |
| | $C = 0,36$ | $N = 2,45$ | /42/ |
| DP-Modell: | $C = 1,77$ /41/ | $N = 2,0$ | /diese Arbeit/ |
| reines R-R Modell: | $C = 1,0$ | | /28/ |

Die Relaxationskonstanten ergeben sich aus den Wahrscheinlichkeiten zu $k = Z \cdot P$, wobei Z die gaskinetische Stoßzahl ist.

Für Stoßpartner H und F verwenden wir, da R-R Prozesse hier ausscheiden, um einen Faktor 2 niedrigere Relaxationskonstanten mit gleicher J -Abhängigkeit.

Die Beschränkung $|\Delta J| = 1$ ist zwar für niedrige Quantenzahlen nicht gültig, bedingt aber in unserem System keinen großen Fehler. Für die Temperaturabhängigkeit des Prozesses verwenden wir entsprechend dem Vorschlag von Polanyi und Woodall /38/ $C \neq f(T)$.

Die Schwingungsverteilung:

Die Form der Schwingungsverteilungen wird durch das Verhältnis von V-V und V-R,T Relaxationskonstanten bestimmt. Da nach verschiedenen Messungen und Rechnungen die Wahrscheinlichkeit für Schwingungsrelaxation mit steigendem $|\Delta v|$ stark abnimmt, haben wir in Modell I nur Stöße mit $|\Delta v| = 1$ berücksichtigt.

Für die v -Abhängigkeit des V-R,T Prozesses

$$k_{v \rightarrow v-1} = v^{\gamma} \cdot k_{1 \rightarrow 0} \quad (\text{D 2.3})$$

werden in der Literatur Werte $1 \leq \gamma \leq 2$ genannt.

Für die Abhängigkeit der V-V Konstanten vom Anregungsgrad der Stoßpartner haben wir folgenden Ansatz gemacht:

$$K_{v \rightarrow v-1}^{\bar{v}-1 \rightarrow \bar{v}} = \quad (\text{D 2.4})$$

$$k_{1 \rightarrow 0}^{c \rightarrow 1} \cdot (v \cdot \bar{v})^{\gamma} \cdot \exp[-C \cdot |\Delta E_{v, \bar{v}-1}|] \cdot \exp[-(E_v + E_{\bar{v}-1} - L)/kT]$$

$$\Delta E_{v, \bar{v}-1} = E_v + E_{\bar{v}-1} - E_{v-1} - E_{\bar{v}+1}$$

$$L = \text{Max}(E_v + E_{\bar{v}-1}, E_{v-1} + E_{\bar{v}})$$

und versucht, ihn an experimentelle Werte zu fitten.

Während für die Desaktivierung von $v = 1$ und die Bevölkerung von $v = 2$ die Einzelkonstanten $k_{1 \rightarrow 0}^{\text{HF}}$ (Abb. 26) und $k_{1 \rightarrow 0}^{1 \rightarrow 2}$ /43/ gemessen sind, gibt es für die Niveaus $v > 1$ nur Messungen der Gesamtdesaktivierungsrate, die sich bei thermischem Stoßpartner aus mindestens zwei Termen zusammensetzt:

$$k_{\text{des.}}(v) = k_{v \rightarrow v-1} + k_{v \rightarrow v-1}^{0 \rightarrow 1}$$

Abb. 24 zeigt Werte von Osgood, Sackett und Javan /44/ und von Airey and Smith /45/. Die beiden höheren Werte von Airey and Smith ($v = 4$ und 5) werden von den Autoren als untere Grenze bezeichnet.

Da Osgood et al. bei der Auswertung ihrer Ergebnisse v^1 -Abhängigkeit der V-R,T Konstanten postulieren, variierten wir zunächst nur die Para-

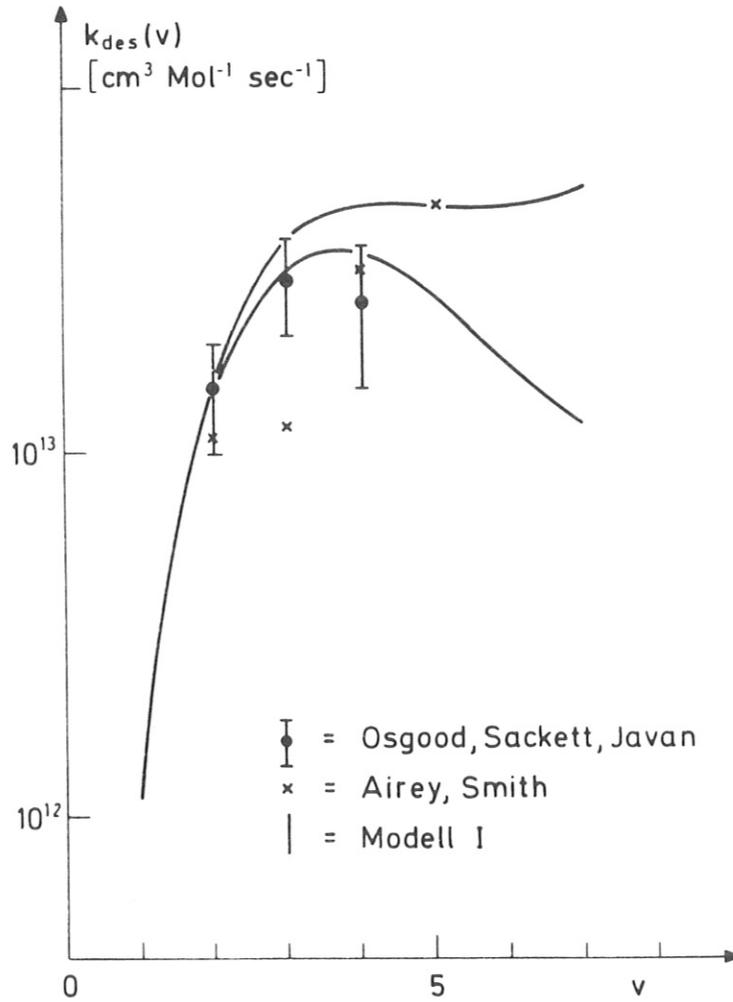


Abb. 24 Fit von HF-Desaktivierungskonstanten:

Meßwerte und Modell:

Untere Kurve für $k_{v \rightarrow v-1} = v \cdot k_{1 \rightarrow 0}$

Obere Kurve für $k_{v \rightarrow v-1} = v^2 \cdot k_{1 \rightarrow 0}$

meter x und C in Gleichung D 2.4 und erhielten den besten Fit für $x = 7,6$ und $C = 9,4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$. $k_{1 \rightarrow 0}$ wurde dabei zu $1,15 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ fixiert.

Die zweite Kurve in Abb. 24 berechnet sich, wenn entsprechend Gleichung D 2.3 $y = 1$ durch $y = 2$ ersetzt wird. Sie ist gut mit den Grenzwerten von Airey und Smith vereinbar.

Die entsprechenden V-V und V-R,T Kurven sind in Abb. 25 zusammengefaßt. Das Maximum der V-V Konstanten liegt bei $K_{4 \rightarrow 3}^{0 \rightarrow 1}$ bzw. $K_{4 \rightarrow 5}^{1 \rightarrow 0}$, der Schnittpunkt von V-V und V-R,T Kurven bei mittleren v -Werten. Die V-V Kurven mit Stoßpartnern $\bar{v} > 1$ sind gegenüber den gezeichneten Kurven nach oben verschoben, während die V-R,T Kurve unabhängig vom Anregungsgrad des Stoßpartners ist.

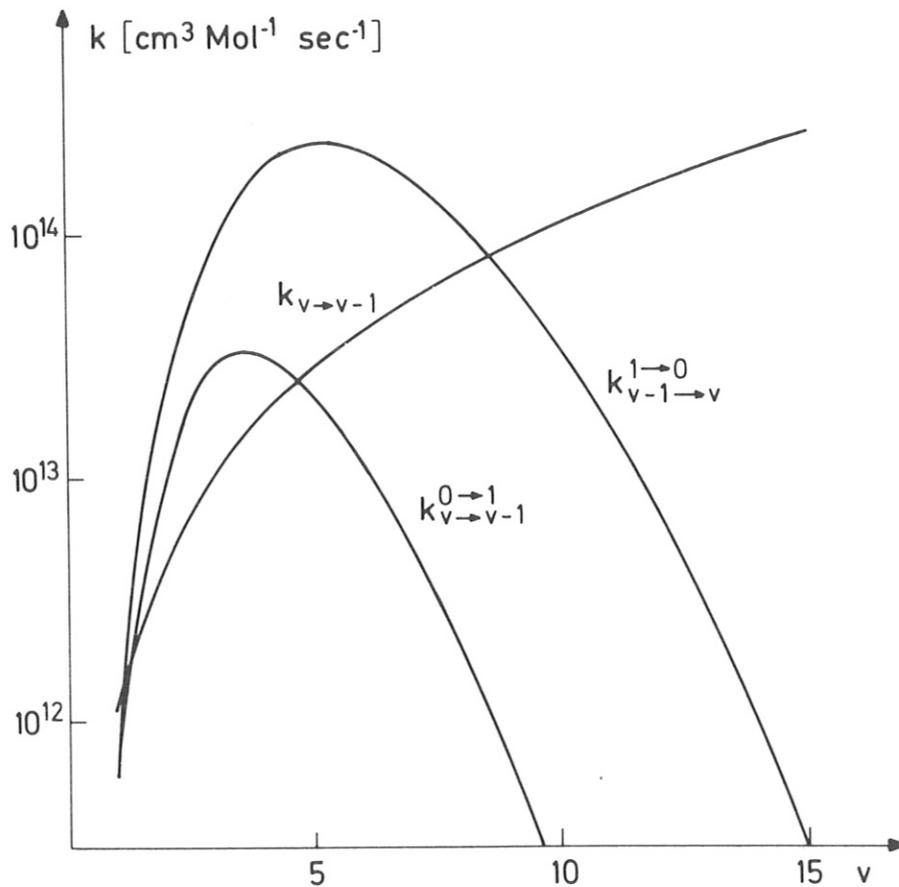


Abb. 25 Relaxationskonstanten in Abhängigkeit von v nach Modell I

Für den Stoßpartner F wurde eine Kurve $k_{v \rightarrow v-1}^F = v^2 \cdot k_{1 \rightarrow 0}^F$, parallel zu der von HF verwendet, für H eine Kurve $k_{v \rightarrow v-1}^H = v^{1,5} \cdot k_{1 \rightarrow 0}^H$. Sie stellen einen Kompromiß aus verschiedenen Trajektorienrechnungen dar. Entsprechend wurden auch die Temperaturabhängigkeiten von Thompson /26/ und von Wilkins /27/ übernommen. Die numerischen Ausdrücke sind in Tabelle 3 enthalten. Für alle Stoßpartner wurde die Temperaturabhängigkeit der V-R,T Rate vom ersten angeregten Niveau für die höheren Niveaus übernommen. Abb. 26 zeigt $k_{1 \rightarrow 0}^{HF}$ als Funktion von T.

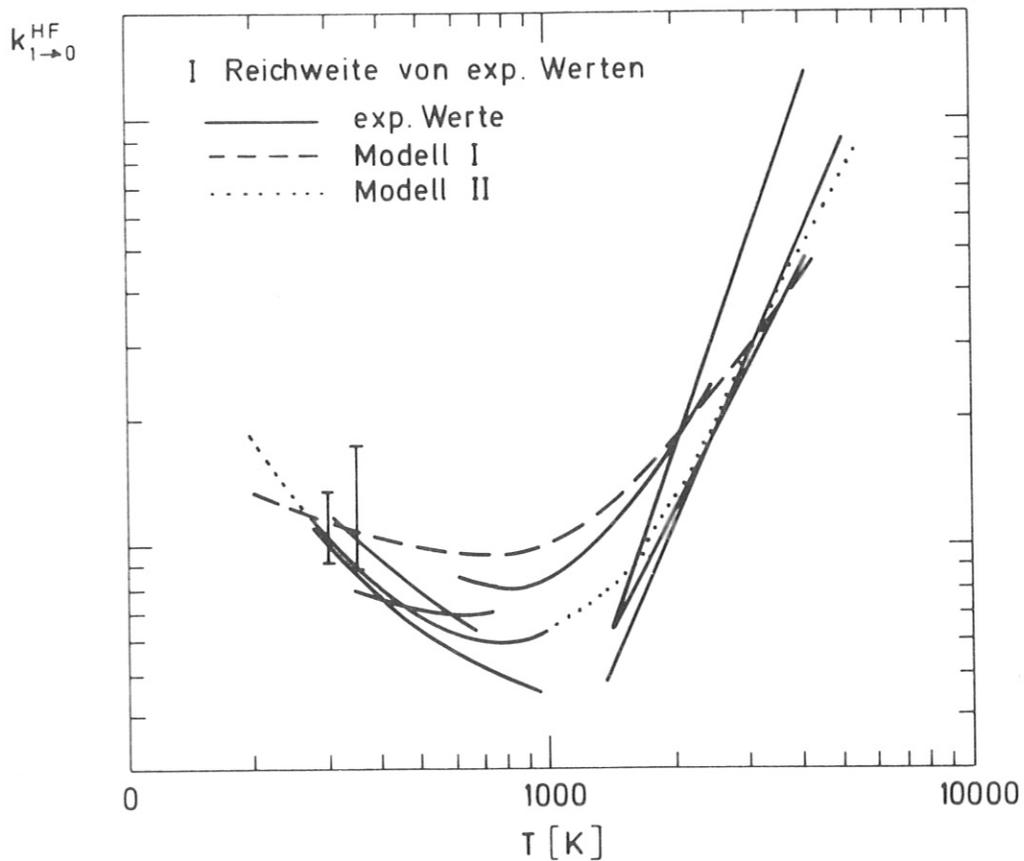


Abb. 26 Temperaturabhängigkeit der V-R,T Konstanten für reines HF. Die experimentellen Werte sind Ref. /24/ entnommen. Die Kurve Modell I wurde von Ref. /47/ angegeben, Modell II stellt einen verbesserten Fit an die experimentellen Kurven dar.

R-R,T: / 38,39,41,28 /

$$k_{j \rightarrow j-1}^i = Z \cdot N \cdot (2j-1) \cdot \exp[-C(E_j - E_{j-1}) / kT] \quad N = \begin{cases} 2.0 & (i=HF) \\ 1.0 & (i=F,H) \end{cases} \quad C = 1.77$$

$$Z = 2.8 \cdot 10^{12} \sqrt{T} = 4.9 \cdot 10^{13} (300 \text{ K}) \quad [\text{cm}^3 \text{Mol}^{-1} \text{sec}^{-1}] \quad (\text{H-F Bindungslänge: } 2.55 \text{ \AA} / 37 /)$$

V-V: / 43,44,45,25 /

$$k_{v \rightarrow v-1}^{\bar{v} \rightarrow \bar{v}} = N \cdot \frac{T}{300 \text{ K}} \cdot (v \cdot \bar{v})^x \cdot \exp(-C|E_v + E_{\bar{v}-1} - E_{v-1} - E_{\bar{v}}|) \cdot \exp[(E_v + E_{\bar{v}-1} - L) / kT]$$

$$x = 7.58 \quad C = 9.4 \cdot 10^{-3} [\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}] \quad L = \text{Max}(E_v + E_{\bar{v}-1}, E_{v-1} + E_{\bar{v}})$$

$$N = 5.9 \cdot 10^{11} [\text{cm}^3 \text{Mol}^{-1} \text{sec}^{-1}]$$

V-R,T: / 24,47,26,27 /

$$k_{v \rightarrow v-1}^{\text{HF}} = v^2 \cdot [1.7 \cdot 10^6 \cdot T^{1.77} + 1.1 \cdot 10^{13} \cdot T^{-0.14}] \quad k_{1 \rightarrow 0}^{\text{HF}} (300 \text{ K}) = 1.15 \cdot 10^{12}$$

$$k_{v \rightarrow v-1}^{\text{F}} = v^2 \cdot [3.8 \cdot 10^9 \cdot T - 0.8 \cdot 10^{12}] \quad k_{1 \rightarrow 0}^{\text{F}} (300 \text{ K}) = 1.5 \cdot 10^{12}$$

$$k_{v \rightarrow v-1}^{\text{H}} = v^{1.5} \cdot [10^{13.85} \cdot T^{(-0.252)} \cdot \exp(-5755 / T)] \quad k_{1 \rightarrow 0}^{\text{H}} (300 \text{ K}) = 3.0 \cdot 10^{12}$$

Dissoziation: / 48 /

$$k_v^{\text{diss}}(T) = A(T) \cdot \exp\left(\frac{\lambda \cdot E_v}{D_0}\right) \cdot \exp\left(-\frac{D_0 - E_v}{kT}\right) \quad \lambda \geq 3$$

$$= Z \cdot \exp[(E_v - E_{19}) \left(\frac{\lambda}{D_0} - \frac{1}{kT}\right)] \quad \text{für } k_{19}^{\text{diss}} = Z$$

Die Temperaturabhängigkeit für V-V Relaxation wurde proportional $1/T$ gesetzt entsprechend Meßwerten für analoge Prozesse /25/.

Eine J-Abhängigkeit der Schwingungsrelaxationskonstanten wurde außer Acht gelassen.

Berechnet man $k_{\bar{v} \rightarrow \bar{v} + 1}^{\bar{v} \rightarrow \bar{v} - 1}$ für V-V Austausch zwischen zwei hochangeregten Stoßpartnern, so erreicht man im Maximum schnell Größenordnungen, die um ein Vielfaches über gaskinetischen Stoßkonstanten liegen. Da so hohe Relaxationskonstanten auch für "long-range" Wechselwirkungen nicht denkbar sind, haben wir den Ausdruck D 2.4 bei $k_{\max} = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ abgeschnitten und alle darüber liegenden Werte gleich k_{\max} gesetzt. Der Wert entspricht dem hundertfachen der gaskinetischen Stoßkonstante und fällt in einen Bereich, wo die V-V Konstanten ohnehin um Größenordnungen über den V-R,T Konstanten liegen. Da der entscheidende Bereich, wo V-V und V-R,T Prozesse konkurrieren, unberührt bleibt, wirkt sich die genaue Wahl von k_{\max} weder auf die Schwingungsverteilung noch auf das Dissoziationsverhalten aus. Eine schnellere Gleichgewichtseinstellung im Bereich mittlerer Quantenzahlen hingegen kann experimentell nicht aufgelöst werden.

Die Dissoziationsgeschwindigkeit ist in Modell I gleich der Relaxationsgeschwindigkeit von Niveau $v = 19$ zum virtuellen Niveau $v = 20$.

Temperaturerhöhung:

Eine explizite Berechnung der Temperaturveränderung erschien uns im Rahmen von Modell I als zu aufwendig, insbesondere weil wir zur Temperaturabhängigkeit inelastischer Prozesse zwischen angeregten Teilchen keine Daten haben.

Wir nehmen deshalb an, daß die Temperatur während des Laserpulses sich durch die Wirkung der Relaxationsprozesse gleichmäßig erhöht, und untersuchen die Auswirkung dieser Erhöhung auf das Absorptionsverhalten. Die gesamte Erhöhung wird dabei proportional dem Gesamtbetrag an eingestrahlt-

ter Energie gesetzt. Auf Grund von Abschätzungen erschien uns eine Erhöhung um 310 K je 1 Joule eingestrahelter Energie vernünftig (siehe C 2.c).

Bei Temperaturen über 1500 K fallen auch Niveaus $v < 19$ innerhalb den Bereich $D_0 - k_T$ und sollten zur Dissoziation fähig sein. Wenn wir andererseits annehmen, daß die Dissoziation höchstens mit der gaskinetischen Stoßwahrscheinlichkeit erfolgt, so können wir abschätzen, daß der V-V Austausch bis zu $v = 19$ mit anschließender Dissoziation den direkten Dissoziationsschritt aus $v < 19$ überwiegt. Dies wurde in Rechnungen mit unterschiedlichen Annahmen über die Dissoziationsrate bestätigt. Der verwendete Ausdruck für $k_v^{\text{diss}}(T)$ ist der Vollständigkeit wegen in Tabelle 3 aufgenommen worden.

D 2.b) Ergebnisse

Die ersten Testrechnungen wurden für eine Pulsenergie von 5,5 J entsprechend einer Spitzenintensität von 27,5 MW/cm² und für einen Druck von 60 Torr durchgeführt. Diese Werte entsprechen typischen Reaktionsbedingungen, bei denen Effekte wie Dissoziation und laserinduzierte Inversion beobachtet wurden.

Die Rechnung ergab in einem Zellabschnitt von 0,34 cm Länge Absorption von 15,5% der eingestrahelten Energie entsprechend 15 Quanten pro Molekül. Abb. 27 zeigt, wie sich die Energie während des Laserpulses über die ersten fünf Schwingungsniveaus verteilt.

Ab etwa 100 ns nach Beginn des Pulses setzt merkliche Dissoziation ein. Die maximale Dissoziationsrate bei 170 ns ist 3,6 Mol cm⁻³ s⁻¹. was einer bimolekularen Ratenkonstante von 4×10^{11} cm³ Mol⁻¹ s⁻¹ entspricht. Die thermische Dissoziationskonstante für HF beträgt dagegen nur $10^1 - 10^2$ cm³ Mol⁻¹ s⁻¹ bei 2000 K /25/. Gegen Ende des Pulses wurde ein Dissoziationsgrad von 15,5% erreicht.

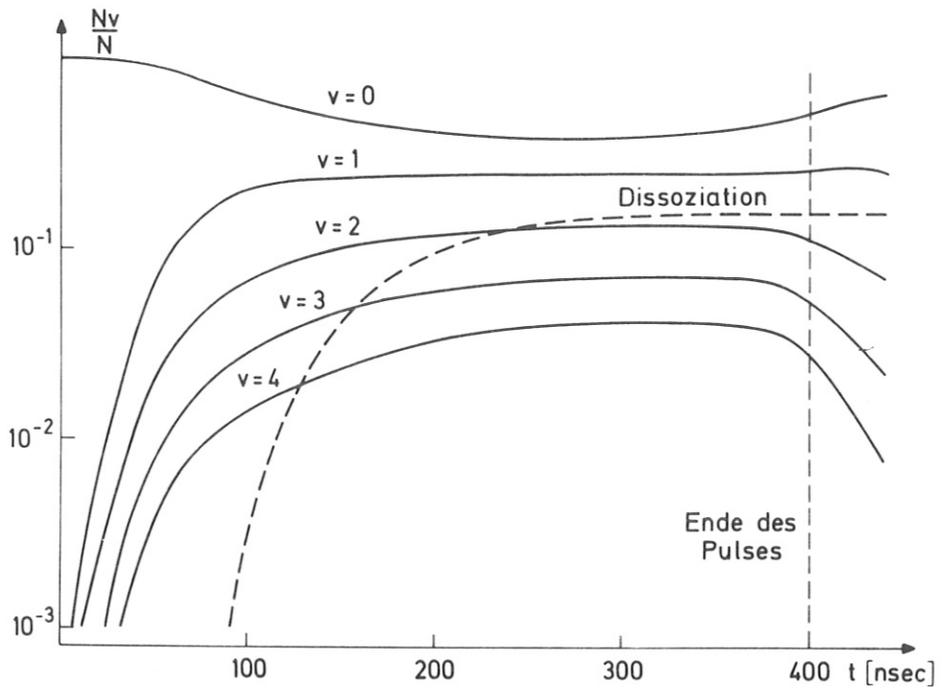


Abb. 27 Relative Besetzung der gepumpten Schwingungsniveaus und Dissoziationsgrad während des Laserpulses (Modell I)

Abb. 28 gibt an, wie sich die Gesamtschwingungsverteilung mit der Zeit entwickelt.

Man sieht, daß keine stationäre Verteilung erreicht wird, sondern daß sich in den Schwingungsniveaus $v = 12$ bis 15 ein Maximum der Besetzungsdichte von etwa 10^{16} Teilchen pro cm^3 ausbildet, das sich später zu niedrigeren Quantenzahlen verschiebt. Während eines Zeitraums von weniger als 100 ns tritt Inversion zwischen den Niveaus 13 bis 10 auf.

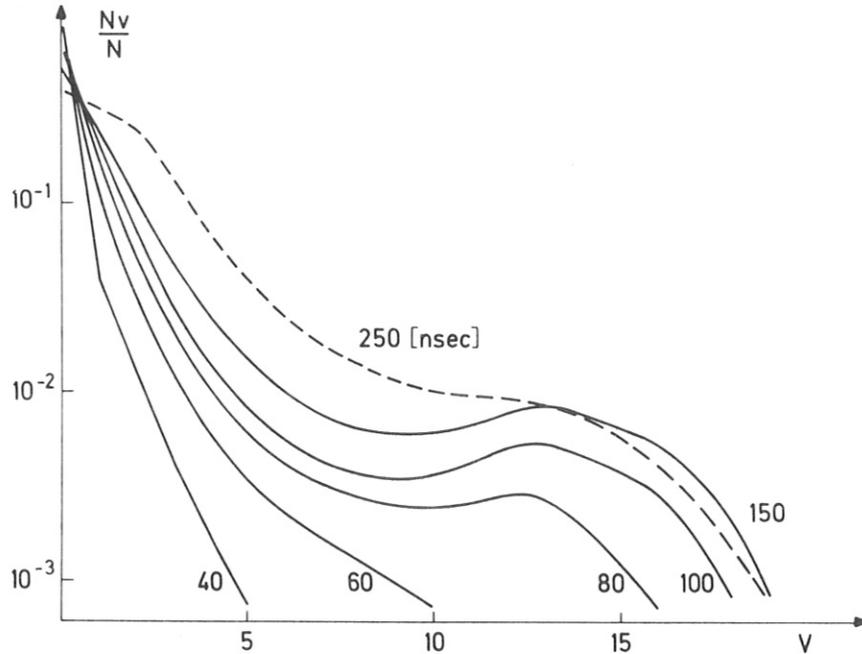


Abb. 28 Schwingungsverteilung zu verschiedenen Zeiten während des Laserpulses (Modell I)

Die Rotationsverteilungen während des Laserpulses sind etwas gestörte thermische Verteilungen. Auf verschiedenen Übergängen im Bereich

P 1 - 0 (13 - 19)

P 2 - 1 (9 - 19)

P 3 - 2 (9 - 19)

wird während des Pulses positive Inversion von variierender Höhe und Verteilung gefunden.

Absorptionsverhalten:

Eine Untersuchung des Absorptionsverhaltens zeigt, daß die Transmission des Pulses über die Pulsdauer hinweg stark abnimmt mit Ausnahme der 80 ns vor Erreichen der Pulsspitze, wo ein kurzer Anstieg zu beobachten ist (Abb. 29).

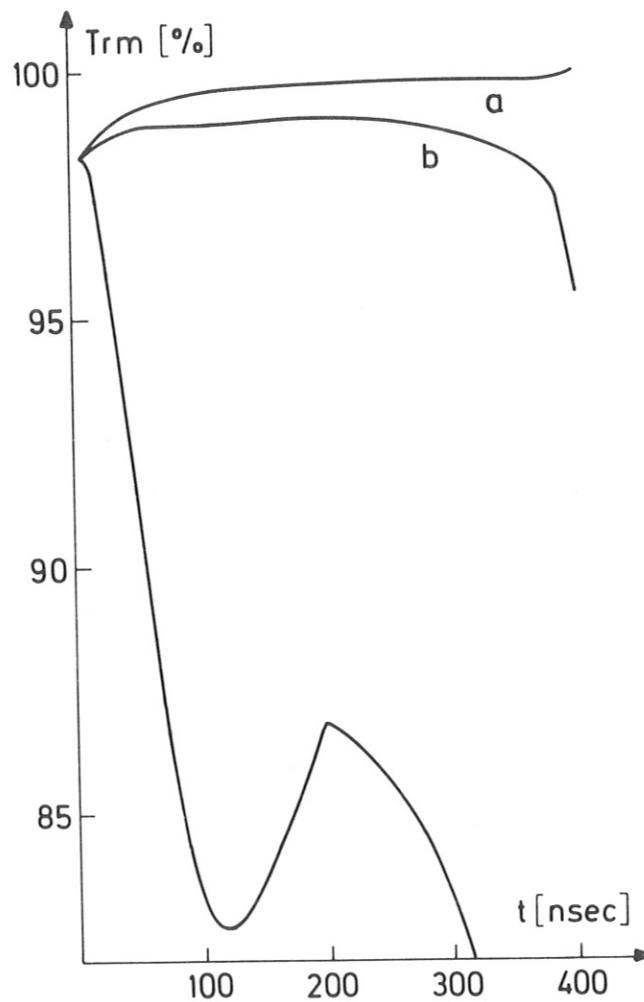


Abb. 29

Zeitabhängige Transmission

- a) ohne V-V Prozesse
- b) ohne Temperaturerhöhung

Wir haben schon in Abschnitt C 2.a) versucht, dieses Verhalten so zu deuten, daß durch schnelle V-V Prozesse laufend neue Teilchen zur Absorption zur Verfügung gestellt werden, so daß die Absorption nicht zur Sättigung kommt. Der Anstieg vor der Pulsspitze läßt sich dann so erklären, daß bei der maximalen Laserintensität die Relaxationsprozesse nicht mehr zur Kompensation des Sättigungseffektes ausreichen.

Zum Test wurde die Rechnung mit der Einschränkung wiederholt, daß alle Schwingungsrelaxationsprozesse verboten seien (Kurve a). Die Absorption pendelt sich in diesem Fall auf einen Grenzwert von 0,2% ein, der durch den Prozeß der Rotationsrelaxation aufrechterhalten wird. Der Effekt der Schwingungsrelaxation wird durch die Kurve b in Abb. 29 verdeutlicht. Wir finden, daß bei Berücksichtigung aller Relaxationsprozesse, aber konstant gehaltener Translationstemperatur, die Absorption die von Fall a übersteigt. Sie liegt durch den doppelten Einfluß von Rotations- und Schwingungsrelaxation bei etwa 1% und steigt gegen Ende des Pulses weiter an. Die Werte unterscheiden sich jedoch noch immer um eine Größenordnung von den hohen Absorptionen im dritten Falle, wo eine Erhöhung der Translationstemperatur angenommen wird.

Wir können daraus schließen, daß der Haupteinfluß der Schwingungsrelaxationsprozesse auf das Absorptionsverhalten in unserem Fall von der Temperaturerhöhung herrührt.

Zur Deutung kann man sagen, daß das Maximum der Rotationsverteilung mit steigender Temperatur zu höheren Quantenzahlen verschoben wird und damit der Betrag der Inversion in diesem Bereich erhöht wird. Der Ausdruck für die Inversion eines P-Zweig-Überganges bei thermischer Rotationsverteilung lautet:

(D 2.5)

$$\Delta N = \frac{N}{r+1} \cdot (2J-1) \cdot \left[\frac{r}{Q_{\text{oben}}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{J-1}}{kT}\right) - \frac{1}{Q_{\text{unten}}} \cdot \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right) \right]$$

$$r = N_{\text{oben}} / N_{\text{unten}}$$

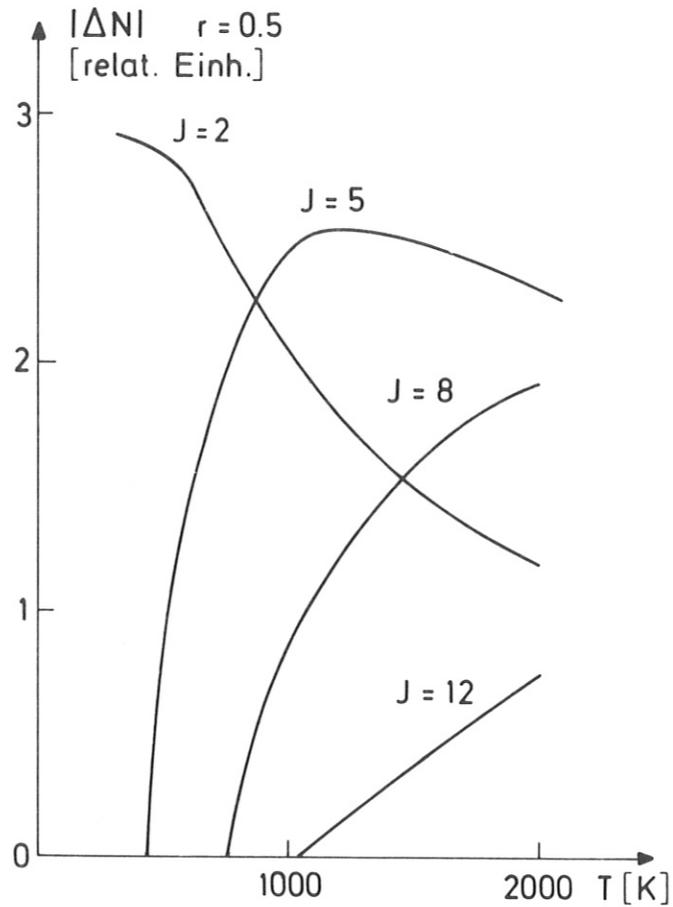


Abb. 30 Abhängigkeit der Inversion ΔN von P-Zweig-Übergängen von der Temperatur

$$r = N_{v+1} / N_v$$

Abb. 30 zeigt die Änderung der (negativen) Inversion mit der Temperatur für Übergänge $v, J \rightarrow v + 1, J - 1$ bei einem Besetzungsverhältnis $r = 0,5$. Für $r > \exp(-2BJ/kT) \cdot (E_J - kT) / (E_{J-1} - kT)$ steigt die Inversion mit der

Temperatur an. Da unsere intensivsten Übergänge von $J \gg 5$ ausgehen, können wir über einen weiten Bereich von Anregungsgrad und Temperatur einen positiven Temperatureffekt erwarten.

Die Änderung der Absorption mit der Gesamteinstrahlintensität ist in Abb. 31 aufgezeichnet.

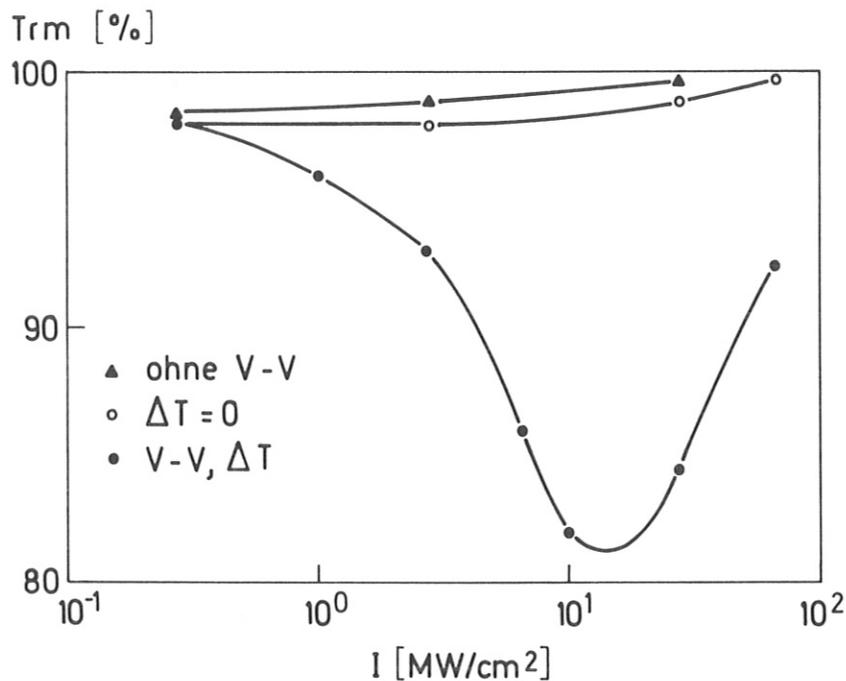


Abb. 31 Abhängigkeit der Transmission von der Einstrahlintensität (Modell I)

Analog zu Abb. 29 sehen wir, daß hohe Gesamtabsorptionen nur unter der Wirkung von Schwingungsrelaxation und gleichzeitiger Temperaturzunahme zu erwarten sind. Effektives V-V Pumpen und Dissoziation werden nur in diesem Fall beobachtet.

Dissoziation:

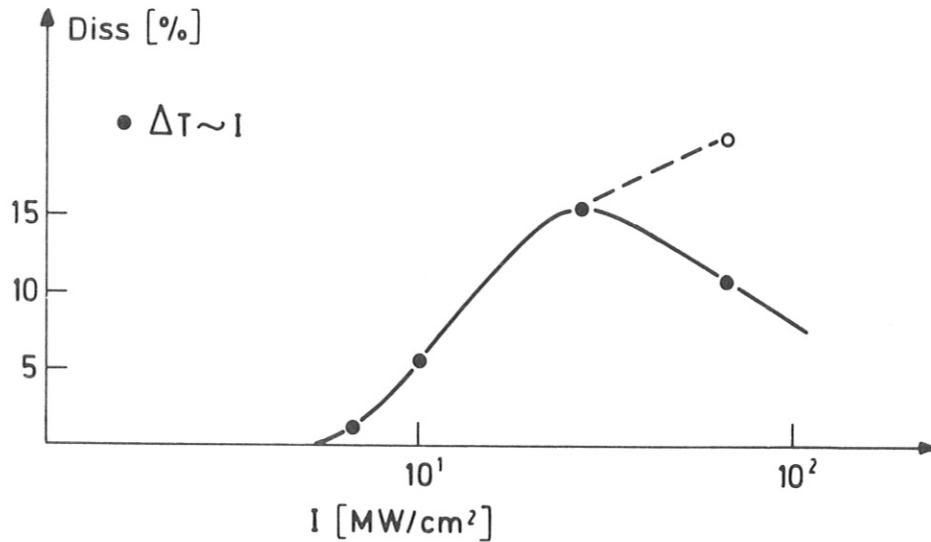
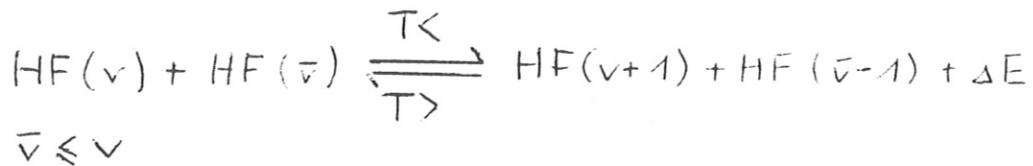


Abb. 32 Abhängigkeit des Dissoziationsgrades von der Einstrahlintensität

Maximale Dissoziation wird in der Gegend von 27,5 MW/cm² gefunden. Bei höheren Intensitäten wird, wenn wir annehmen, daß die Temperaturzunahme ΔT proportional der Intensität I ansteigt, eine so hohe Temperatur erreicht, daß der exotherme V-V Prozeß in die umgekehrte Richtung gedrängt wird:



Nehmen wir dagegen an, da ΔT wegen der abnehmenden Gesamtabsorption oberhalb von 27,5 MW/cm² nicht mehr wesentlich zunimmt, so steigt der Disso-

ziationsgrad weiterhin an. Die beiden Werte bei $I = 66 \text{ MW/cm}^2$ wurden für $\Delta T = 4080 \text{ K}(\bullet)$ und $\Delta T = 2050 \text{ K}(o)$ berechnet (Abb. 32).

Da die Höhe von Absorption und Dissoziationsgrad, d.h. die Wirksamkeit des V-V Prozesses in entscheidender Weise von der Temperaturerhöhung beeinflusst wird, soll diese in Zukunft explizit berechnet werden. Wir brauchen dazu die Temperaturabhängigkeit aller vorkommenden Relaxationsprozesse.

Eine einheitliche Beschreibung einer Vielfalt von Elementarprozessen ist möglich mit Hilfe von statistischen Methoden. Im folgenden Kapitel wird deshalb die Beschreibung molekularer Systeme durch die sogenannte Surprisalmethode vorgestellt. In D.4) wird diese auf unser System angewandt (Modell II) und anschließend mit Modell I verglichen.

D 3. Verwendung der Informationstheorie zur Beschreibung molekularer Systeme

Jedes Molekül kann sich in einer Vielzahl von Quantenzuständen aufhalten, die jeweils durch ihre Gesamtenergie und durch eine Kombination der Quantenzahlen für Elektronen-, Schwingungs-, Rotations- und Translationsanregung charakterisiert sind. Da man den Entartungsgrad der einzelnen Quantenzustände kennt, kann man angeben, mit welcher statistischen Wahrscheinlichkeit sich das Molekül in jedem dieser Zustände befinden sollte. Diese Wahrscheinlichkeit, die auftritt, wenn keine äußeren Zwänge auf das System einwirken, bezeichnet man als "a-priori"-Wahrscheinlichkeit.

Nehmen wir an, daß die Energiearten Elektronen-, Schwingungs- und Rotationsenergie durch die jeweiligen Quantenzahlen definiert seien, die Translationsenergie als kontinuierlich veränderliche Größe dagegen durch ihren Betrag E_T , und greifen wir ein Teilchen mit vorgegebenen Quantenzahlen und beliebigem E_T heraus, so können wir die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens im Phasenraum, d.h. die Wahrscheinlichkeit $f(p,q)$, es bei be-

stimmten Impulskoordinaten p und Ortskoordinaten q anzutreffen, als Funktion von $H(p,q)$, der Energie dieses Zustands, angeben /49/. Dabei müssen wir nach der Art des Energieaustausches mit der Umgebung zwei Fälle unterscheiden:

1. Die mikrokanonische Verteilung

Für ein geschlossenes, isoliertes thermodynamisches System der Energie E lautet die Verteilungsfunktion

$$\begin{aligned} f(p,q) &= \text{const.} && \text{wenn } E < H(p,q) < E + dE && dE \ll E \\ f(p,q) &= 0 && \text{für alle anderen } H(p,q) \end{aligned}$$

2. Die makrokanonische Verteilung

Für ein geschlossenes, isothermes thermodynamisches System der Temperatur T lautet die Verteilungsfunktion

$$f(p,q) = \text{const.} \times \exp[-\beta \cdot H(p,q)] \quad \beta = 1/kT$$

Zusammenfassend kann man sagen, daß bei Ausschluß von äußeren Zwängen in einem isolierten System ($E = \text{const.}$) alle Quantenzustände gleich wahrscheinlich sind, deren Energie in einem schmalen Bereich um E liegt, in einem isothermen System ($T = \text{const.}$) dagegen ein Quantenzustand um so weniger wahrscheinlich ist, je höher seine Energie im Vergleich zu kT liegt.

Für ein zweiatomiges Molekül im elektronischen Grundzustand ist die mikrokanonische Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Zustand (v,J,E_T) proportional der Zustandsdichte an dieser Stelle:

$$P^0(v,J,E_T) = \rho(v,J,E_T) \sim \text{const.} \quad (\text{D 3.1})$$

P^0 bezeichnet die a-priori-Wahrscheinlichkeit.

Die entsprechende makrokanonische Wahrscheinlichkeit ist

$$P^{\circ}(v, J, E_T) = S(v, J, E_T) \times \text{const.} \times \exp(-\beta E)$$
$$\text{const.} = \frac{1}{Q} \quad Q = \int_0^{\infty} S(v, J, E_T) \times \exp(-\beta E) dE \quad (\text{D 3.2})$$

D 3.a) Die Surprisalmethode /50/

Bezeichnet $P^{\circ}(\gamma)$ die a-priori Wahrscheinlichkeit und $P(\gamma)$ die experimentell beobachtete Wahrscheinlichkeit eines Quantenzustandes $(v, J, E_T) \equiv \gamma$, so kann man den Zusammenhang zwischen den beiden Größen durch eine einzige Funktion $I(\gamma)$ charakterisieren.

$$I(\gamma) = -\ln \left[\frac{P(\gamma)}{P^{\circ}(\gamma)} \right] \quad (\text{D 3.3})$$

$I(\gamma)$ wird als "Surprisal" bezeichnet und gibt die Abweichung eines Meßwertes von dem erwarteten statistisch wahrscheinlichsten Wert an. In vielen Fällen wurde beobachtet, daß I mit einer geeignet gewählten Systemvariablen x in linearer Abhängigkeit steht:

$$I(\gamma) = \lambda_0 + \lambda \cdot x_{\gamma} \quad (\text{D 3.4})$$

$$P(\gamma) = P^{\circ}(\gamma) \cdot \exp(-\lambda_0 - \lambda \cdot x_{\gamma})$$

Die logarithmische Darstellung von P°/P gegen x ergibt dann einen linearen Surprisalplot. In anderen Fällen zeigen diese Größen keine lineare, aber doch eine einfache Abhängigkeit.

Tabelle 4 gibt eine Zusammenfassung von Beispielen aus verschiedenen Bereichen, wo lineare Surprisalplots beobachtet wurden. Dazu sind die geeignete Systemvariable, die Definition der Wahrscheinlichkeit, das Surprisal und der Wertebereich des Surprisalparameters angegeben.

Tabelle 3 :

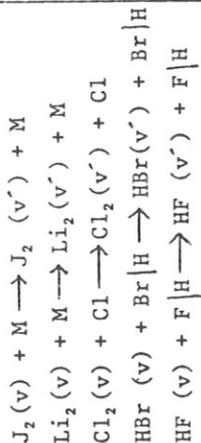
Anwendung der Surprisal-Methode bei isolierten Systemen ($E = \text{const.}$)

| Problem und Beispiele | Variablen | Wahrscheinlichkeit | Surprisal |
|--|--|--|---|
| <u>Produktenergieverteilung</u> <u>in chemischen Reaktionen</u> a) Schwingungsverteilung $F + H_2 D_2 \longrightarrow HF + H D$ $F + D_2 DH \longrightarrow DF + D H$ $F + HBr \longrightarrow HF + Br$ $CH_2CXCl \longrightarrow HCl + CHCX$ $Cl + HJ DJ \longrightarrow HCl DCl + J$ $O + CS \longrightarrow CO + S$ | $f_v = \frac{E_v}{E}$ | $P(v) = \frac{N(v)}{N}$ | $I(v) = -\lambda_0 - \lambda \cdot f_v \quad \lambda \ll \sigma$ |
| b) Rotationsverteilung $F + H_2 D_2 \longrightarrow HF DF + H D$ $Cl + HJ \longrightarrow HCl + J$ $Cl + DJ \longrightarrow DCl + J$ | $f_j = \frac{E_j}{E}$ $g_j = \frac{E_j - E_v}{E - E_v} = \frac{f_j}{1 - f_v}$ | $P(j v) = N(v, j) / N(v)$ | $I(j v) = -\theta_0 - \theta \cdot g_j \quad \theta \gg \sigma$ |
| c) Translationsverteilung $K + J_2 \longrightarrow KJ + J$ $F + H_2 \longrightarrow HF + H$ $Cl + HJ \longrightarrow HCl + J$ $Cl + DJ \longrightarrow DCl + J$ | $f_T = \frac{E_T}{E}$ $g_T = \frac{E_T - E_v}{E - E_v} = \frac{f_T}{1 - f_v}$ | $P(E_T) = N(E_T) / N$ $P(E_T v) = N(E_T, v) / N(v)$ | $I(E_T) = -\lambda_0 - \lambda \cdot f_T \quad \lambda, \theta \gg \sigma$ $I(E_T v) = -\theta_0 - \theta \cdot g_T$ |
| Ausnahmen (nichtlinearer Surprisalplot !) : $H D + X_2 \longrightarrow HX DX + X$ | | | |

Anwendung der Surprisal-Methode bei isothermen Systemen (T = const)

Inelastische Stöße

a) Schwingungsrelaxation

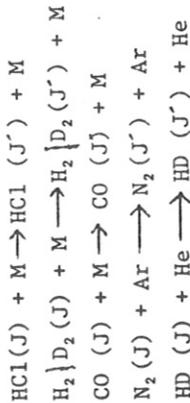


$$I(v \rightarrow v') = -\lambda_0 - \lambda \cdot \frac{\Delta E_v}{kT} \quad \lambda \gg 0$$

$$P(v \rightarrow v') = \frac{k_{v \rightarrow v'}}{\sum_{v'} k_{v \rightarrow v'}}$$

$$\frac{\Delta E_v}{kT} = \frac{E_v - E_{v'}}{kT}$$

b) Rotationsrelaxation

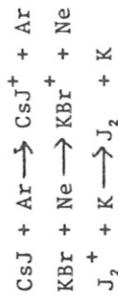


$$I(J \rightarrow J') = -\lambda_0 - \lambda \cdot \frac{\Delta E_J}{kT} \quad \lambda \gg 0$$

$$P(J \rightarrow J') = \frac{k_{J \rightarrow J'}}{\sum_{J'} k_{J \rightarrow J'}}$$

$$\frac{\Delta E_J}{kT} = \frac{E_J - E_{J'}}{kT}$$

c) Translationsrelaxation

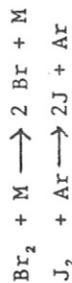


$$I(E_T \rightarrow E_{T'}) = -\lambda_0 - \lambda \frac{\Delta E_T}{kT} \quad \lambda \gg c$$

$$P(E_T \rightarrow E_{T'}) = \frac{k_{E_T \rightarrow E_{T'}}}{\sum_{E_{T'}} k_{E_T \rightarrow E_{T'}}$$

$$\frac{\Delta E_T}{kT} = \frac{E_T - E_{T'}}{kT}$$

Dissoziation



$$I(E_I) = -\lambda_0 - \lambda \frac{E_I - D_0}{kT} \quad | \lambda | \gg 0$$

$$P(E_I) = \frac{k^{diss}(E_I)}{\sum_{E_I} k^{diss}(E_I)}$$

$$\frac{E_I - D_0}{kT}$$

$$E_I = E - E_T$$

Energieverteilung

Schwingungsenergieverteilung bei Annäherung ans thermische Gleichgewicht



$$I(v, t) = -\lambda_0(t) - \lambda_1(t) \cdot E_v$$

$$P(v, t) = N(v, t) / N$$

$$E_v$$

Am Beispiel der Produktschwingungsverteilung einer chemischen Reaktion sollen die theoretischen Hintergründe des Formalismus erläutert werden.

Für die Anfangsverteilung $P(v) = N(v)/N$ wurde folgender Zusammenhang gefunden:

$$P(v) = P^0(v) \cdot \exp(-\lambda_0 - \lambda \cdot f_v) \quad f_v = \frac{E_v}{E} \quad (\text{D 3.5})$$

$$\langle f_v \rangle = \sum_v P(v) \cdot f_v = \frac{\langle E_v \rangle}{E}$$

sei der Anteil der Schwingungsenergie an der Gesamtenergieausbeute der Reaktion für eine gegebene Verteilung $P(v)$.

Nehmen wir an, daß für eine bestimmte Reaktion nur dieser Wert $\langle f_v \rangle = b$ gegeben sei, so kann man das "Prinzip der maximalen Entropie" oder Jaynesche Prinzip anwenden:

Hat man begrenzte Informationen über ein physikalisches System, so ist die beste Vorhersage der wirklichen Wahrscheinlichkeitsverteilung die Verteilung, die die Entropie S unter den Zwängen der gegebenen Informationen maximiert.

Die Entropie unseres Systems ist folgendermaßen definiert:

$$S = \langle I(v) \rangle = \sum_v P(v) \cdot I(v) = - \sum_v P(v) \cdot \ln \left[\frac{P(v)}{P^0(v)} \right] \quad (\text{D 3.6})$$

Sie stellt ein über die Verteilung gemittelttes Surprisal dar und gibt die Abweichung der Gesamtverteilung von der statistischen Verteilung an.

Sie setzt sich folgendermaßen zusammen:

$$S = S^0 - \Delta S \quad (\text{D 3.7})$$

S^0 ist die Entropie der a-priori-Verteilung;

ΔS ist der Entropiemangel (entropy deficiency) der gegebenen Verteilung.

Da $S^0 = 0$, ergibt sich $S = - \Delta S$ mit $S \leq 0$, $\Delta S \geq 0$. Alle Werte werden in Einheiten R angegeben.

Zur Bestimmung der Extremwerte einer Funktion bei vorgegebenen Nebenbedingungen verwendet man die Multiplikatorenmethode von Lagrange /51/:

Ist das Maximum oder Minimum einer Funktion $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ gesucht mit den $k < n$ Nebenbedingungen

$$\begin{aligned} g_1(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ g_2(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ &\vdots \\ g_k(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \end{aligned}$$

so kann man eine Funktion L angeben

$$L = f + \sum_{i=1}^k \ell_i g_i$$

deren Extremwerte eine notwendige Bedingung ergeben für die Extremwerte mit Nebenbedingungen von f. Aus $\frac{\partial L}{\partial x_i} = 0$ und $\frac{\partial L}{\partial \ell_i} = g_i = 0$ berechnen sich die Unbekannten x_i und ℓ_i .

In unserem Fall ist
$$f = \Delta S = \sum_v P(v) \cdot \ell_n \left[\frac{P(v)}{P^0(v)} \right]$$

$$g_1 = \sum_v P(v) - 1 = 0$$

$$g_2 = \sum_v P(v) \cdot f_v - b = 0$$

$$\ell_1 = \lambda_0 - 1 \quad \ell_2 = \lambda$$

$$L = \Delta S + (\lambda_0 - 1) \left[\sum_v P(v) - 1 \right] + \lambda \left[\sum_v P(v) \cdot f_v - b \right]$$

Die Verteilung $P(v)$, die ΔS minimiert, ergibt sich aus

$$\frac{\partial L}{\partial P(v)} = \sum_v \left[\ln \frac{P(v)}{P^o(v)} + 1 + (\lambda_0 - 1) + \lambda \cdot f_v \right] = 0 \quad (\text{D 3.8})$$

zu
$$P(v) = P^o(v) \cdot \exp(-\lambda_0 - \lambda \cdot f_v)$$

Die Parameter λ_0 und λ sind durch die Nebenbedingungen bestimmt.

Wir sehen, daß die Zahl der Surprisalparameter immer der Zahl von wirksamen Zwängen entspricht. Sind alle Zwänge aus der Kinetik einer Reaktion bekannt, so können die Surprisalparameter und die Wahrscheinlichkeitsverteilung synthetisiert werden.

Der geläufigere Weg ist der, daß mit Hilfe einer Surprisalanalyse experimenteller Werte die Parameter bestimmt werden und daraus auf die wirksamen Zwänge zurückgeschlossen wird. Auftreten eines nichtlinearen Surprisalplots bedeutet zum Beispiel, daß außer der Normierungsbedingung mindestens zwei voneinander unabhängige Zwänge wirksam sind.

In unserem System Fluorwasserstoff sind wir nicht an einer Anfangsverteilung mit definierter Energie, sondern an einer zeitabhängigen Energieverteilung bei definierter Translationstemperatur interessiert.

D 3. b) Bestimmung von zeitabhängigen Besetzungsverteilungen /52/

Prinzipiell ist es möglich, jede Verteilung bei vorgegebenen Nebenbedingungen mit Hilfe der Surprisalmethode anzugeben. Um die auftretenden Parameter zu bestimmen, müssen jedoch genügend Informationen vorhanden sein.

« $A_i(t)$ » sei eine zeitlich veränderliche Observable, die mit der Schwingungsverteilung des Systems $P(v,t)$ folgendermaßen zusammenhängt:

$$\langle\langle A_i(t) \rangle\rangle = \sum_{\nu} A_i(\nu) \cdot P(\nu, t) \quad (\text{D 3.9})$$

Beispiel: $\langle\langle E_{\nu, i} (t) \rangle\rangle = \sum_{\nu} E_{\nu, i}(\nu) \cdot P(\nu, t)$

Sind für ein System k solcher Observabler samt ihrer zeitlichen Entwicklung vorgegeben, so kann man eine Verteilung $P(\nu, t)$ angeben, die den entsprechenden k Nebenbedingungen genügt und außerdem ΔS , die Abweichung der Entropie von S_0 , minimiert. Aus $\frac{\partial L}{\partial P(\nu, t)} = 0$ mit

$$L = \sum_{\nu} P(\nu, t) \cdot \ln \left[\frac{P(\nu, t)}{P^0(\nu)} \right] + \sum_{i=0}^k \ell_i \langle\langle A_i(t) \rangle\rangle$$

$$\ell_0 = \lambda_0 - 1 \quad \ell_{i>0} = \lambda_i$$

erhalten wir

$$P(\nu, t) = P^0(\nu) \cdot \exp \left(- \sum_{i=0}^k \lambda_i \langle\langle A_i(t) \rangle\rangle \right) \quad (\text{D 3.10})$$

oder, da die erste Nebenbedingung durch die Normierung

$$\langle\langle A_0(t) \rangle\rangle = \sum_{\nu} A_0(t) \cdot P(\nu, t) = \sum_{\nu} 1 \cdot P(\nu, t) = 1$$

gegeben ist

$$P(\nu, t) = P^0(\nu) \cdot \exp \left(- \lambda_0 - \sum_{i=1}^k \lambda_i \langle\langle A_i(t) \rangle\rangle \right) \quad (\text{D 3.11})$$

In vielen Fällen genügt eine unabhängige Variable $\langle\langle A_1(t) \rangle\rangle$ zur Beschreibung der zeitabhängigen Verteilung. Bei kleineren Zeiten t und großer anfänglicher Auslenkung aus dem Gleichgewicht müssen jedoch auch höhere Momente $\langle\langle A_1(t) \rangle\rangle^j$ berücksichtigt werden. Es ergibt sich:

$$P(v, t) = P^0(v) \cdot \exp\left(-\lambda_0 - \sum_{j=1}^m \lambda_j \langle\langle A_1(t) \rangle\rangle^j\right) \quad (D 3.12)$$

Alle aufgeführten Surprisalparameter sind zeitabhängig.

Beispiel 1:

Annäherung eines Systems von harmonischen Oszillatoren ans thermische Gleichgewicht.

Nebenbedingungen:

$$\sum_v P(v, t) = 1$$

$$\sum_v P(v, t) \cdot E_{vib}(v) = a + b \cdot \exp(-\alpha t) = \langle\langle E_{vib}(t) \rangle\rangle$$

$$\frac{\partial L}{\partial P(v, t)} = \ln \frac{P(v, t)}{P^0(v)} + \lambda_0 + \lambda_1 \cdot E_{vib}(v)$$

$$P(v, t) = P^0(v) \cdot \exp[-\lambda_0 - \lambda_1 \cdot E_{vib}(v)]$$

$$P^0(v) = \frac{1}{\Omega_v} \cdot \exp[-\beta E_{vib}(v)] \quad \beta = 1/kT$$

Daraus folgt eine Boltzmannverteilung

$$N(v, t) = N(v=0, t) \cdot \exp[-(\beta + \lambda_1) \cdot E_{vib}(v)]$$

$$\beta + \lambda_1 = 1/kT_{vib}$$

Die a-priori-Verteilung $P^0(v)$ ist die Verteilung maximaler Entropie unter der Nebenbedingung konstanter Gesamtenergie (makrokanonisches Gleichgewicht in einem Hitzebad).

Beispiel 2:

Gleichgewichtseinstellung eines Systems von anharmonischen Oszillatoren

Nebenbedingungen:

$$\sum_v P(v,t) = 1$$

$$\sum_v P(v,t) \cdot v = \langle v \rangle = \text{const.}$$

$$\frac{\partial L}{\partial P(v,t)} = \ln \frac{P(v,t)}{P^0(v)} + \lambda_0 + \lambda_1 \cdot v$$

$$P(v,t) = P^0(v) \cdot \exp(-\lambda_0 - \lambda_1 \cdot v)$$

$$P^0(v) = 1/\Omega_v \cdot \exp[-\beta E_{vib}(v)]$$

Daraus folgt die Verteilung

$$N(v,t) = N(v=0,t) \cdot \exp[-\beta E_{vib}(v)] \cdot \exp(-\lambda_1 \cdot v)$$

die sich für $\lambda_1 \rightarrow \gamma$ Treanor der Treanorverteilung annähert.

Für $t \rightarrow 0$ ergeben sich in beiden Fällen kompliziertere Verteilungen.

Für das von uns behandelte System ist weder die zeitliche Entwicklung der Gesamtschwingungsenergie noch die Gesamtquantenzahl bekannt. Es können deshalb die zur Beschreibung erforderlichen Nebenbedingungen nicht von vorneherein angegeben werden.

Ein Ausweg ist die Ermittlung der Verteilungen durch numerische Lösung von Ratengleichungen unter Verwendung von Relaxationskonstanten, die einheitlich nach der Surprisalmethode aufgestellt werden.

D 3.c) Bestimmung von inelastischen Stoßquerschnitten /53/

Um die a-priori-Geschwindigkeitskonstanten für inelastische Stöße aufzustellen, machen wir zunächst die Annahme, daß die Schwingungs- und Rotationsquantenzahlen des einen Stoßpartners keine Änderung erfahren (Stöße von zweiatomigem Molekül mit Atom). Die Ergebnisse lassen sich leicht auf den allgemeinen Fall (Stöße zweier zweiatomiger Moleküle) übertragen.

Die mikrokanonische Geschwindigkeitskonstante für den Übergang von einem Ausgangszustand definierter Energie E zu Produktzuständen (v', J') der gleichen Energie ist proportional der Zustandsdichte des Reaktionsproduktes an dieser Stelle.

$$k^0(v, J \rightarrow v', J'; E) = R \cdot \rho(v', J') \quad E > E_{v', J'} \quad (D 3.13)$$

R ist eine Relaxationskonstante für Quantenzustand-zu-Quantenzustand-Übergänge. Wir nehmen sie näherungsweise als unabhängig von E an.

$$\begin{aligned}
 S(v, J) &= g(v) \cdot g(J) \cdot S_T(v, J) \\
 &= (2J+1) \cdot A^T \cdot (E - E_{vJ})^{1/2} \quad E > E_{vJ} \quad (D 3.14) \\
 A^T &= \frac{\mu^{3/2}}{2^{1/2}} \cdot \pi^2 \cdot h^3
 \end{aligned}$$

$g_J = 2J + 1$ ist die Entartung eines Rotationszustandes, die Entartung des Schwingungszustandes g_v ist gleich 1. g_T ist die Dichte der Translationszustände, die folgende Bedingung erfüllen.

$$E < (E_{vJ} + E_T) < E + \partial E \quad \partial E \ll E$$

Die kanonische Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von Ausgangsstoffen in thermischer Energieverteilung zu Endprodukten (v', J') erhält man durch Integration der mikrokanonischen Konstante über eine thermische (makrokanonische) Translationsenergieverteilung $P(E_T)$.

$$\begin{aligned}
 P(E_T) &= S_T(v, J) \cdot \frac{1}{Q_T} \cdot \exp(-\beta E_T) \quad (D 3.15) \\
 Q_T &= \int_0^\infty S_T(v, J) \cdot \exp(-\beta E_T) dE
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 k^0(v, J \rightarrow v', J'; T) &= \frac{R}{Q_T} \int_0^\infty S(v', J') \cdot S_T(v, J) \cdot \exp(-\beta E_T) dE \quad (D 3.16) \\
 &= \frac{R}{Q_T} \cdot \exp(+\beta E_{vJ}) \cdot g(J') \int_0^\infty S_T(v', J') \cdot S_T(v, J) \cdot \exp(-\beta E) dE
 \end{aligned}$$

Umformung des Ausdrucks und Einsetzen des bestimmten Integrals (siehe Anhang I) führt zu folgendem Ergebnis:

$$K^{\circ}(v, J \rightarrow v', J'; T) = \quad (D 3.17)$$

$$C(T) \cdot (2J'+1) \cdot \Delta \cdot \exp(\Delta) \cdot K_1(\Delta) \cdot \exp[\beta(E_{v'J'} - L)]$$

$$\Delta = \frac{|E_{v'J'} - E_{vJ}|}{2kT} \quad L = \text{Max}(E_{vJ}, E_{v'J'})$$

K_1 = Besselfunktion

$$C(T) = 2 \cdot R \cdot A^T \cdot \left(\frac{kT}{\pi}\right)^{1/2}$$

Der Faktor $\exp[\beta \cdot (E_{v'J'} - L)]$ garantiert, daß die Konstanten automatisch dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität genügen.

Allgemein:

$$K^{\circ}(v, J, \bar{v}, \bar{J} \rightarrow v', J', \bar{v}', \bar{J}'; T) = \quad (D 3.18)$$

$$C(T) \cdot (2J'+1) \cdot (2\bar{J}'+1) \cdot \Delta \cdot \exp(\Delta) \cdot K_1(\Delta) \cdot \exp[\beta(E_{v'J'} + E_{\bar{v}'\bar{J}''} - L)]$$

$$\Delta = \frac{|E_{v'J'} + E_{\bar{v}'\bar{J}''} - E_{vJ} - E_{\bar{v}\bar{J}}|}{2kT} \quad L = \text{Max}(E_{vJ} + E_{\bar{v}\bar{J}}, E_{v'J'} + E_{\bar{v}'\bar{J}'})$$

Dieser Ausdruck umfaßt folgende Spezialfälle:

| | Teilchen 1 | Teilchen 2 | |
|-------------------------|-----------------------------|---|---|
| $V \rightarrow V, R, T$ | $v' \neq v \quad J' \neq J$ | $\bar{v}' \neq \bar{v} \quad \bar{J}' \neq \bar{J}$ | Stoßpartner mindestens zweiatomig |
| $V \rightarrow V, T$ | $J' = J$ | $\bar{J}' = \bar{J}$ | |
| $V \rightarrow R, T$ | | $\bar{v}' = \bar{v}$ | |
| $V \rightarrow T$ | $J' = J$ | $\bar{v}' = \bar{v} \quad \bar{J}' = \bar{J}$ | |
| $R \rightarrow R, T$ | $v' = v$ | $\bar{v}' = \bar{v}$ | |
| $R \rightarrow T$ | $v' = v$ | $\bar{v}' = \bar{v} \quad \bar{J}' = \bar{J}$ | |

Ist man nicht an der Austauschkonstanten für einzelne Quantenzustände ($v, J \rightarrow v', J'$), sondern an denen für ein Ensemble von Zuständen ($v \rightarrow v'$) interessiert, so berechnet man diese aus den detaillierten Konstanten durch Mittelung über die Ausgangszustände $J \in v$ und durch Summation über die Endzustände $J' \in v'$.

Für Atom-Diatom-Stöße ergibt sich:

(D 3.19)

$$k^0(v \rightarrow v'; T) = \sum_J g(J) \cdot \frac{1}{Q_J} \cdot \exp(-\beta E_J) \sum_{J'} k^0(v, J \rightarrow v', J'; T)$$

$$Q_J = \sum_J g(J) \cdot \exp(-\beta E_J)$$

$$k^0(v \rightarrow v'; T) =$$

$$\frac{1}{Q_J \cdot Q_T} \sum_J (2J+1) \cdot \exp(-\beta E_J) \cdot \frac{R}{Q_T} \sum_{J'} \int_0^\infty s_T(v, J) \cdot s(v', J') \cdot \exp[-\beta(E - E_{v, J})] dE$$

$$= \frac{R}{Q_J \cdot Q_T} \int_0^\infty \sum_J s(v, J) \cdot \sum_{J'} s(v', J') \cdot \exp[-\beta(E - E_v - E_J + E_{J'})] dE$$

$$= \frac{R}{Q} \int_0^\infty s(v) \cdot s(v') \cdot \exp[-\beta(E - E_v)] dE$$

$$Q = Q_J \cdot Q_T \quad s(v) = \sum_J s(v, J)$$

Die Ergebnisse für Atom-Diatom und für Diatom-Diatom-Stöße werden in Anhang 1 berechnet.

Um den Surprisalansatz auf Schwingungsrelaxationsprozesse anzuwenden, gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten:

1. Man bestimmt die Surprisalfunktion für eine Reaktion $v \rightarrow v'$ und trägt sie gegen die Variable $\Delta E_v = E_v - E_{v'}$ auf.

$$I(v \rightarrow v') = - \ln \frac{P(v \rightarrow v')}{P^0(v \rightarrow v')} = \phi \left(\frac{|\Delta E_v|}{kT} \right) \quad (\text{D 3.20})$$

Diese Methode führt in vielen Fällen zu einem linearen Surprisalplot /53,54/.

2. Man bestimmt die Surprisalfunktion für eine Detailreaktion $v, J \rightarrow v', J'$ und trägt es gegen die Variable $E_{vJ} = E_{vJ} - E_{v'J'}$ auf.

$$I(v, J \rightarrow v', J') = - \ln \frac{P(v, J \rightarrow v', J')}{P^0(v, J \rightarrow v', J')} = \phi \left(\frac{|\Delta E_{vJ}|}{kT} \right) \quad (\text{D 3.21})$$

Die Gesamtwahrscheinlichkeit ergibt sich wie im Fall der a-priori-Wahrscheinlichkeit durch Summation und Mittelung der Detailkonstanten.

$$P(v \rightarrow v') = \sum_J g(J) \cdot \frac{1}{Q_J} \cdot \exp(-\beta E_J) \cdot \sum_{J'} P(v, J \rightarrow v', J')$$

Die beiden Ansätze sind nicht identisch und sollten zu unterschiedlichen Surprisalparametern für ein- und dasselbe System führen.

Ein Kompromiß, der beide als Spezialfälle umfaßt, ist der folgende Ansatz

$$P(v \rightarrow v') = \frac{1}{Q_J} \cdot \sum_J g(J) \cdot \exp(-\beta E_J) \cdot \sum_{J'} P^0(v, J \rightarrow v', J') \cdot \exp\left(-\frac{\lambda}{kT} (\Delta E_{v'} + \kappa \Delta E_{J'})\right) \quad (D 3.22)$$

Der zusätzliche Parameter κ ist ein Maß für den Grad der Kopplung von Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgraden. $\kappa = 0$ entspricht dem ersten, $\kappa = 1$ dem zweiten Fall.

Der Einfluß der Parameter λ und κ auf die Detail- und Gesamtrelaxationskonstanten wird in Anhang 2 genauer diskutiert.

Ermittlung der Surprisalparameter:

1. Eine theoretische Ableitung der Surprisalparameter ist möglich, wenn die auf die Energiedefizite wirkenden Zwänge vorgegeben sind, beispielsweise in Form von Summenregeln.

Im Fall der Schwingungsdesaktivierung eines HO lautet eine Summenregel.

$$\frac{d\langle E_{vib} \rangle}{dt} = \sum_v (E_{v'} - E_v) \cdot k(v \rightarrow v'; T) = \alpha \cdot [\langle\langle E_{vib}^0 \rangle\rangle - E_v] \quad (D 3.23)$$

$\frac{d\langle E_{vib} \rangle}{dt}$ ist die Geschwindigkeit des Energieverlustes durch Stöße von Molekülen im Niveau v , $\langle\langle E_{vib}^0 \rangle\rangle = \sum_v P(v, t) \cdot E_v$ die Gesamtschwingungsenergie im Gleichgewicht.

(D 3.21) besagt, daß die Schwingungsenergie exponentiell abnimmt. Mit dieser Summenregel läßt sich für Paare von Schwingungsniveaus jeweils ein Surprisalparameter ableiten.

Für einen AO, der V-V und V-R,T Prozesse erfährt, kennen wir die Art und Anzahl der kinetischen Zwänge noch nicht.

2. In einfachen Fällen kann man eine Surprisalanalyse von experimentellen Relaxationsdaten oder von Ergebnissen aus Trajektorienrechnungen durchführen /53/.

3. Sind Meßwerte für eine Kombination mehrerer Einzelprozesse vorhanden, so fittet man diese zweckmäßigerweise mit Hilfe einer möglichst kleinen Zahl von Surprisalparametern.

Im folgenden Kapitel wird ein Satz von Relaxationskonstanten für Fluorwasserstoff mit Hilfe der Surprisalmethode aufgestellt und auf das Raten-gleichungsmodell angewandt. Die Ergebnisse aus diesem Ansatz werden anschließend mit den Ergebnissen von Modell I verglichen.

D 4. Modell II (Statistisches Modell)

Im letzten Kapitel wurde gezeigt, wie man unter Verwendung der Surprisalmethode Relaxationskonstanten aufstellen kann. Wenn es möglich ist, für unser System geeignete Surprisalparameter anzugeben, können wir mit dem beschriebenen Ansatz einen vollständigen Satz von Ratenkonstanten samt ihren v- und J-Abhängigkeiten bei verschiedenen Temperaturen angeben. Im Kapitel C 1. haben wir gesehen, daß für Fluorwasserstoff eine begrenzte Zahl von experimentellen Relaxationsdaten zur Verfügung steht. Wir versuchen im folgenden, diese Daten mit Hilfe des Surprisalansatzes zu fitten.

D 4.a) Parameter und Näherungen

Bei der Anwendung des Surprisalansatzes machen wir folgende vereinfachende Annahmen:

1. Der Surprisalparameter für Rotationseffekte λ wird gleich null gesetzt, d.h. die mittlere Energieaufteilung auf Rotation und Translation entspricht dem Gleichgewichtsverhältnis. Dieser Punkt wird in Anhang 2 näher diskutiert.
2. Der Surprisalparameter λ in $P = P^0 \exp(-\lambda \frac{|\Delta E|}{kT})$ wird proportional T angenommen. Damit ergibt sich $\lambda' = \lambda/kT = \text{const.}$ für alle T . Diese Annahme ist zumindest für $|\Delta E|/kT > 1$ gerechtfertigt /53/.
3. Wir nehmen an, daß beide in HF-HF Stößen auftretenden Prozesse, nämlich V-R,T und V-V Transfer durch dieselben Surprisalparameter und durch dieselbe Quantenzustand-zu-Quantenzustand-Relaxationskonstante R beschrieben werden. Diese Annahme wird nachträglich gerechtfertigt.
4. Wir geben keine Beschränkung für $|\Delta v|$ und $|\Delta \tilde{\nu}|$ vor. Diesbezügliche Auswahlregeln ergeben sich automatisch aus der Größe der berechneten Relaxationskonstanten.
5. Es wird darauf geachtet, daß alle verwendeten Relaxationskonstanten dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität genügen.

Beispiel:

$$k(v \rightarrow v') = \exp\left(\frac{E_v - L}{kT}\right) \cdot f(\Delta) \cdot \exp\left(-\lambda_0 - \lambda \frac{|\Delta E_v|}{kT}\right)$$

$$k(v' \rightarrow v) = \exp\left(\frac{E_{v'} - L}{kT}\right) \cdot f(\Delta) \cdot \exp\left(-\lambda_0 - \lambda \frac{|\Delta E_{v'}|}{kT}\right)$$

$$\frac{k(v' \rightarrow v)}{k(v \rightarrow v')} = \exp\left(-\frac{E_v - E_{v'}}{kT}\right)$$

Behandlung der Rotationsniveaus:

In Punkt 1 wurde bereits darauf hingewiesen, daß die von uns gewählten Schwingungsrelaxationskonstanten keine spezifischen Rotationseffekte berücksichtigen.

Wir nehmen also an, daß ohne Beschränkung von J das Schwingungsenergie-defizit im Mittel so auf die verbleibenden Freiheitsgrade verteilt wird, daß Rotations- und Translationstemperatur sich immer in gleichem Maße ändern. Das bedeutet, daß erstens die von resonanten Übergängen erzeugten Über- und Unterbesetzungen über die ganze Rotations-schwingungs-verteilung verwischt werden können, und zweitens, daß die Schwingungs-austauschprozesse selbst keine Störung der thermischen Rotationsverteilung darstellen. Es scheint deshalb vernünftig, in Modell II eine thermalisierte Rotationsverteilung anzunehmen, d.h. Populationen und Inversionsdichten folgendermaßen zu beschreiben:

$$N_{vJ} = \frac{N_v}{Q(v)} \cdot (2J+1) \cdot \exp\left(-\frac{E_{vJ}}{kT}\right)$$

$$\begin{aligned} \Delta N_{vJ} &= N_{v+1, J-1} - \frac{(2J-1)}{(2J+1)} \cdot N_{vJ} && \text{(D 4.1)} \\ &= \frac{N_v}{Q(v)} \cdot (2J-1) \cdot \left[\exp\left(-\frac{E_{v+1, J-1}}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{E_{vJ}}{kT}\right) \right] \end{aligned}$$

Die Schwingungsrelaxationsterme werden auf die Gesamtschwingungsniveaus bezogen, ihre Konstanten stellen eine Mittelung über eine thermische Rotationsverteilung dar.

Schwingungsverteilung:

Die experimentell gemessenen Desaktivierungskonstanten aus Niveaus $v = 1, 2, 3, 4$ setzen sich wie schon erwähnt aus zwei oder mehreren Einzelreaktionskonstanten zusammen.

$$K_{\text{des.}}(v) = \sum_{\Delta \bar{v}} \sum_{\Delta v} \underbrace{K_{\substack{\bar{v} \rightarrow \bar{v} + \Delta \bar{v} \\ v \rightarrow v - \Delta v}}}_{VV \text{ Proze\ss}} + \sum_{\Delta v} \underbrace{K_{v \rightarrow v - \Delta v}}_{VRT \text{ Proze\ss}} \quad (\text{D 4.2})$$

Wenn wir grundsätzlich keine Beschränkung von Δv annehmen, ergibt sich das Schema von Tabelle 5.

Terme mit $(\Delta v + \Delta \bar{v}) > |v - \bar{v}|$ kommen darin nicht vor, da sie entweder experimentell nicht zu berücksichtigende Prozesse beschreiben

$$\text{z.B.} \quad K \begin{matrix} 0 \rightarrow 1 \\ 1 \rightarrow 0 \end{matrix} \quad K \begin{matrix} 0 \rightarrow 2 \\ 2 \rightarrow 0 \end{matrix}$$

da sie mit gleichem Betrag und gleicher physikalischer Bedeutung bereits aufgeführt sind

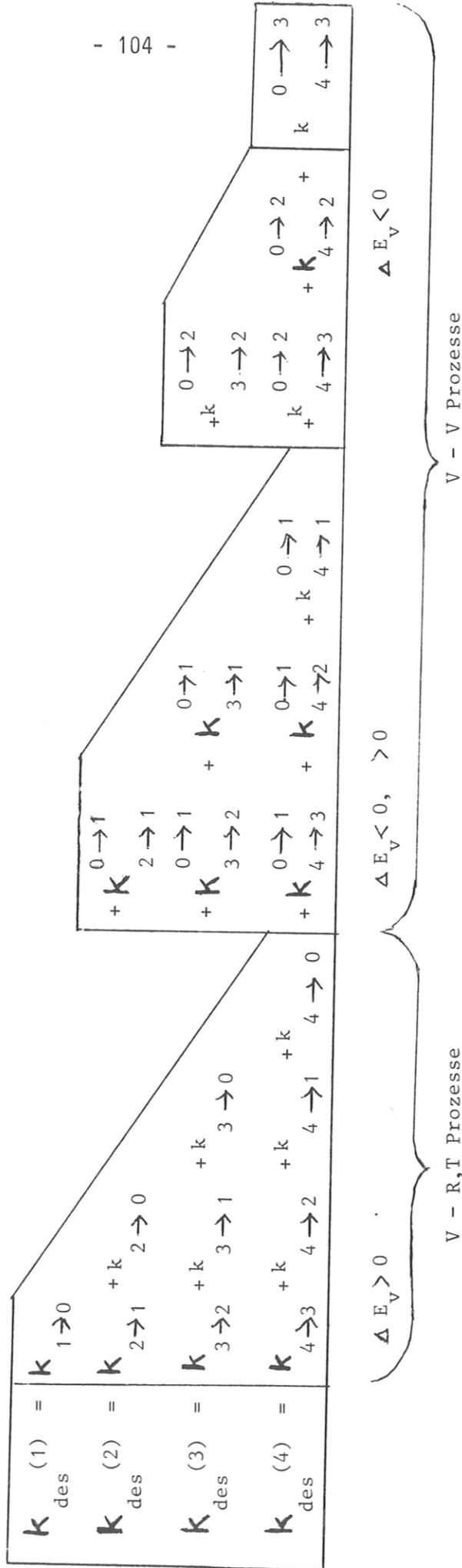
$$\text{z.B.} \quad K \begin{matrix} 0 \rightarrow 1 \\ 2 \rightarrow 0 \end{matrix} = K \quad 2 \rightarrow 1 \quad K \begin{matrix} 0 \rightarrow 2 \\ 4 \rightarrow 1 \end{matrix} = K \begin{matrix} 0 \rightarrow 1 \\ 4 \rightarrow 2 \end{matrix}$$

oder, da sie in ihrer Summe Schwingungsaktivierungsprozesse beschreiben, die im beschriebenen Experiment vernachlässigbar sind

$$\text{z.B.} \quad K \begin{matrix} 0 \rightarrow 2 \\ 1 \rightarrow 0 \end{matrix} = K \quad 1 \rightarrow 2$$

Damit ergibt sich eine grobe Auswahlregel für Δv . Weitere Beschränkungen resultieren aus der Größe der Schwingungsenergie-defizite. Abb. 33 zeigt die Abhängigkeit einer Schwingungsrelaxationskonstanten für Stöße zweier Moleküle $k = k^0(\Delta E) \cdot \exp(-\lambda \frac{|\Delta E|}{kT})$ logarithmisch gegen das Energiedefizit aufgetragen.

Tabelle 4



Die schwach gedruckten Terme können, wie wir später sehen werden, wegen ihrer hohen Energiedefizite vernachlässigt werden.

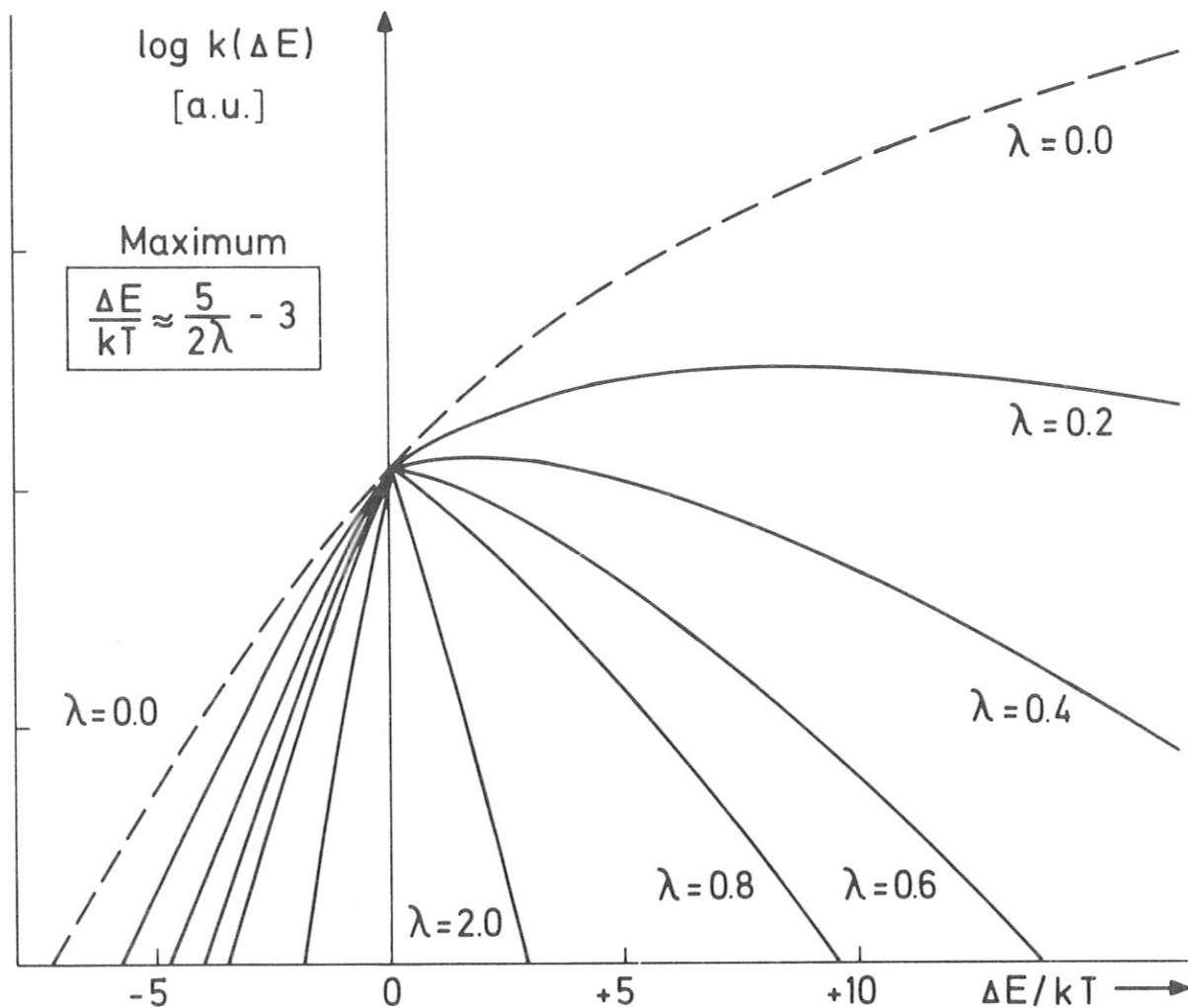


Abb. 33 Schwingungsrelaxationskonstanten für verschiedene Parameter λ

Während nach der a-priori-Erwartung ($\lambda = 0,0$) die Relaxationskonstanten mit steigendem Energiedefizit zunehmen, stark exotherme Prozesse also begünstigt sein sollten, zeigen alle Kurven mit positivem Surprisalparameter λ ein Maximum bei kleinem oder null Energiedefizit, d.h. beinahe

resonante und resonante Prozesse werden stärker begünstigt. Der endotherme Prozeß ist in allen Fällen auf Grund des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität weniger wahrscheinlich als der exotherme Prozeß mit entgegengesetzt gleichem Energiedefizit.

Ein Fit der berechneten Gesamtkonstanten $k_{\text{des}}(v)$ an verschiedene Meßwerte ergab:

| λ | $\sqrt{\Delta k^2}$ | Experiment | |
|-----------|---------------------|--|------|
| 0,38 | $7 \cdot 10^{12}$ | Kwok, Wilkins ($v = 1,2,3,4,5$) | /49/ |
| 0,39 | $5,6 \cdot 10^{12}$ | Kwok, Wilkins ($v = 1,2,3,4$) | /49/ |
| 0,41 | $1,1 \cdot 10^{13}$ | Airey, Smith ($v = 1,2,3,4,5$) | /48/ |
| 0,43 | $1,3 \cdot 10^{13}$ | Osgood, Sackett, Javan ($v = 1,2,3,4$) | /47/ |

Wir verwenden den Wert $\lambda = 0,4$ bei 300 K, bzw. $\lambda' = \lambda / kT = 1,9 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ bei beliebigen Temperaturen. Die maximalen Reaktionskonstanten liegen damit bei $\Delta E \approx 3,25 \cdot kT$, was bedeutet, daß schwach exotherme Prozesse am schnellsten verlaufen.

Das Ergebnis des Fits ist unabhängig davon, ob man V-V und V-R,T Prozesse einheitlich oder jeden Prozeß alleine anhand der experimentellen Werte für $K_{1 \rightarrow 0}$ bzw. $K_{1 \rightarrow 0}$ und $K_{1 \rightarrow 2}$ normiert.

Es scheint deshalb vernünftig, V-V und V-R,T Prozesse nicht nur durch gleiche Surprisalparameter λ und λ_0 , sondern auch durch ein- und dieselbe Quantenzustand-zu-Quantenzustand-Relaxationskonstante R zu beschreiben, so daß V-R,T durchgehend wie ein Spezialfall von V-V behandelt werden kann.

Das Größenverhältnis von V-V und V-R,T Konstanten ist damit allein durch das Größenverhältnis der Energiedefizite und durch den Wert des Surprisalparameters definiert. Eine grobe Vorhersage von Surprisalparametern anderer zweiatomiger Moleküle auf Grund dieses Zusammenhangs ist in Anhang 2b) enthalten.

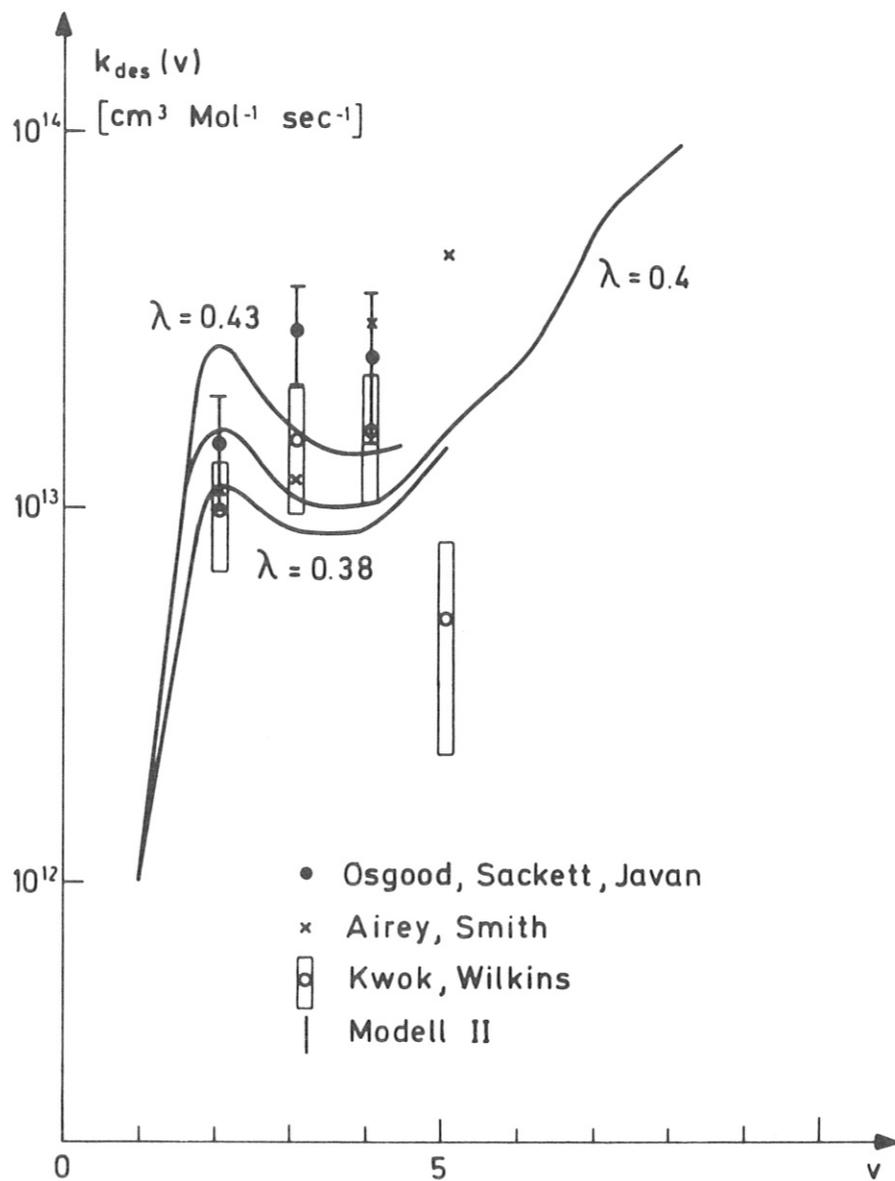


Abb. 34 Fit von HF-Desaktivierungskonstanten nach Modell II

Abb. 35 zeigt einen Überblick über die v -Abhängigkeit der wichtigsten Aktivierungs- und Desaktivierungsprozesse. Die umhüllenden Kurven stellen die folgenden Größen dar:

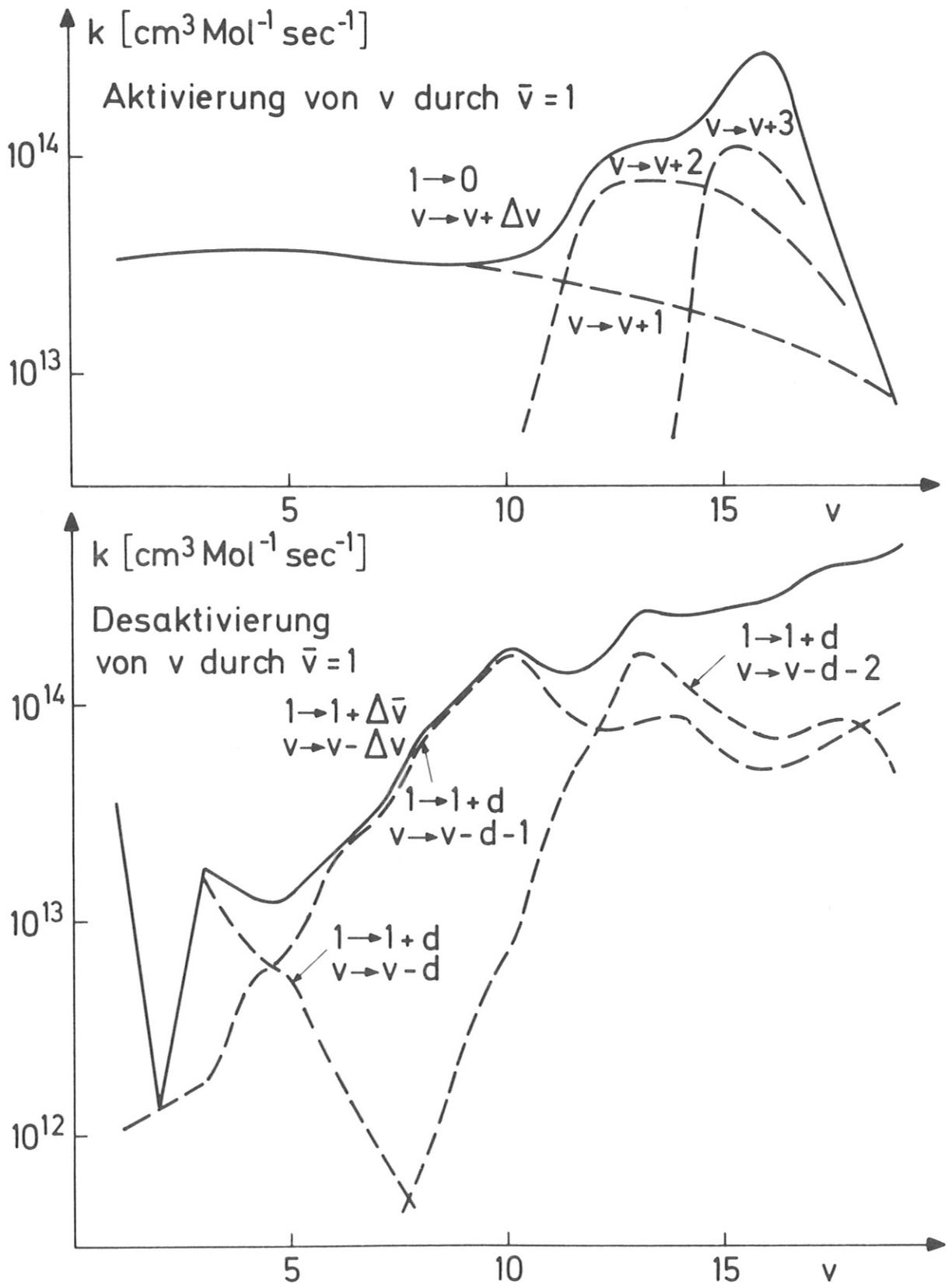


Abb. 35 Aktivierungs- und Desaktivierungskonstanten nach Modell II

$$K_{\text{akt}}(v, \bar{v}) = \sum_{\Delta v} \sum_{\Delta \bar{v}} k_{\substack{\bar{v} \rightarrow \bar{v} - \Delta \bar{v} \\ v \rightarrow v + \Delta v}}$$

$$K_{\text{desakt}}(v, \bar{v}) = \sum_{\Delta v} \sum_{\Delta \bar{v}} k_{\substack{\bar{v} \rightarrow \bar{v} + \Delta \bar{v} \\ v \rightarrow v - \Delta v}}$$

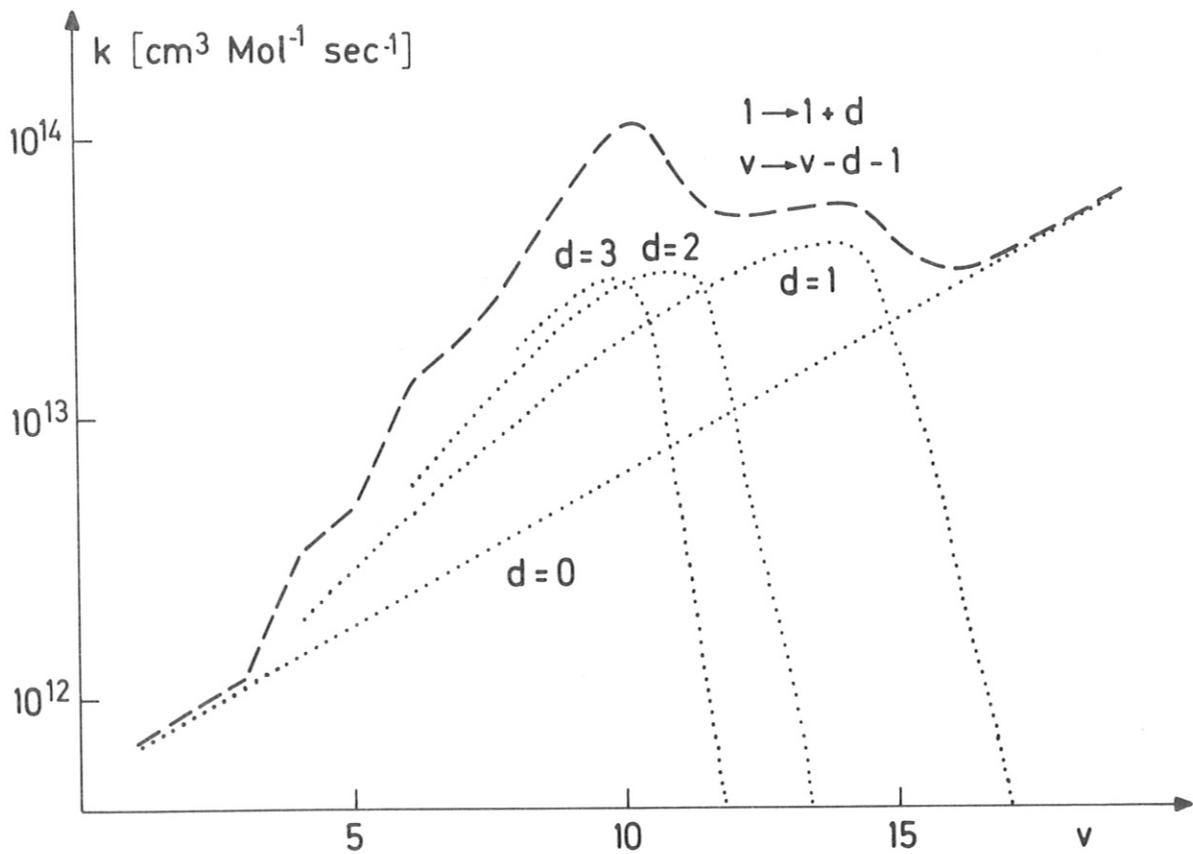


Abb. 36 Zusammensetzung einer Desaktivierungskonstante nach Modell II

Für den Aktivierungsprozeß mit $v = 1$ gilt, wie man sieht, bis zu $v = 10$ in guter Näherung die Auswahlregel $\Delta v = 1$. Darüber spielen auch Mehr-

quantenübergänge eine Rolle.

Für den Desaktivierungsprozeß lösen mit zunehmender Schwingungsanregung folgende wichtigsten Prozesse sich ab:

$$\begin{aligned} v \rightarrow v - d & \quad \bar{v} \rightarrow \bar{v} + d, d = 1, 2 \\ v \rightarrow v - d - 1 & \quad \bar{v} \rightarrow \bar{v} + d, d = 0, 1, 2, 3 \\ v \rightarrow v - d - 2 & \quad \bar{v} \rightarrow \bar{v} + d, d = 0, 1, 2, 3, 4 \end{aligned}$$

Abb. 36 zeigt die Einzelterme, aus der eine solche Desaktivierungskonstante zusammengesetzt ist.

Man sieht, daß der V-R,T Prozeß ($d = 0$) im Vergleich zu den V-V Desaktivierungsprozessen eher eine untergeordnete Rolle spielt.

Wenn man annimmt, daß zwei Stoßpartner v und \bar{v} nur dann wesentlich zum Hochpumpen beitragen, wenn die Summe aller Aktivierungskonstanten höher ist als die Summe aller Desaktivierungskonstanten für die gleichen Stoßpartner, so kann man aus dem Verhältnis dieser Größen Rückschlüsse ziehen auf die Möglichkeit effektiven V-V Pumpens. Man muß allerdings berücksichtigen, daß für den Desaktivierungsprozeß auch $\bar{v} = 0$ einen Beitrag leistet, für den es keinen entsprechenden Aktivierungsterm gibt.

Abb. 37 zeigt das Verhältnis der Gesamtdesaktivierungs- zur Gesamtktivierungsrate für verschiedene Stoßpartner \bar{v} .

Mit zunehmendem \bar{v} überwiegt die Aktivierung bis zu immer höheren Quantenzahlen v .

Abb. 38 zeigt Kurven für $v = 1$ unter verschiedenen Annahmen über ω_e, λ und x_e .

Es scheint, daß zunehmendes λ und zunehmende Schwingungsfrequenz das V-V Pumpen begünstigen. Der Effekt der Anharmonizität hingegen scheint bei Einbeziehung der Mehrquantenübergänge nicht eindeutig zu sein.

V-R,T Relaxationsprozesse mit Stoßpartnern F und H spielen, wenn man ihre Absolutbeträge anhand der Meßwerte von Quigley, Wolga /26/

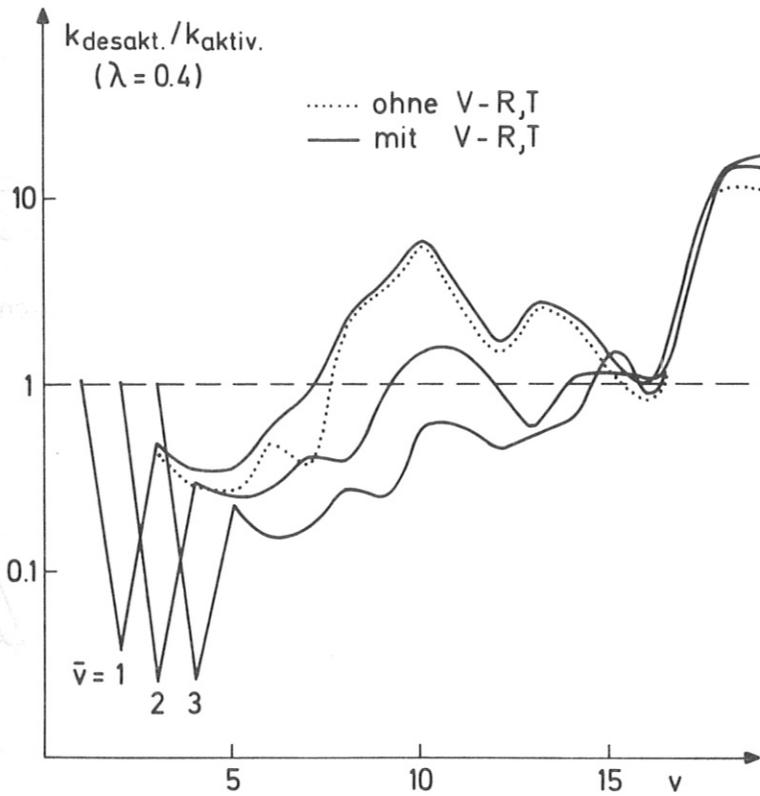


Abb. 37 Verhältnis von Desaktivierungs- zu Aktivierungsraten nach Modell II

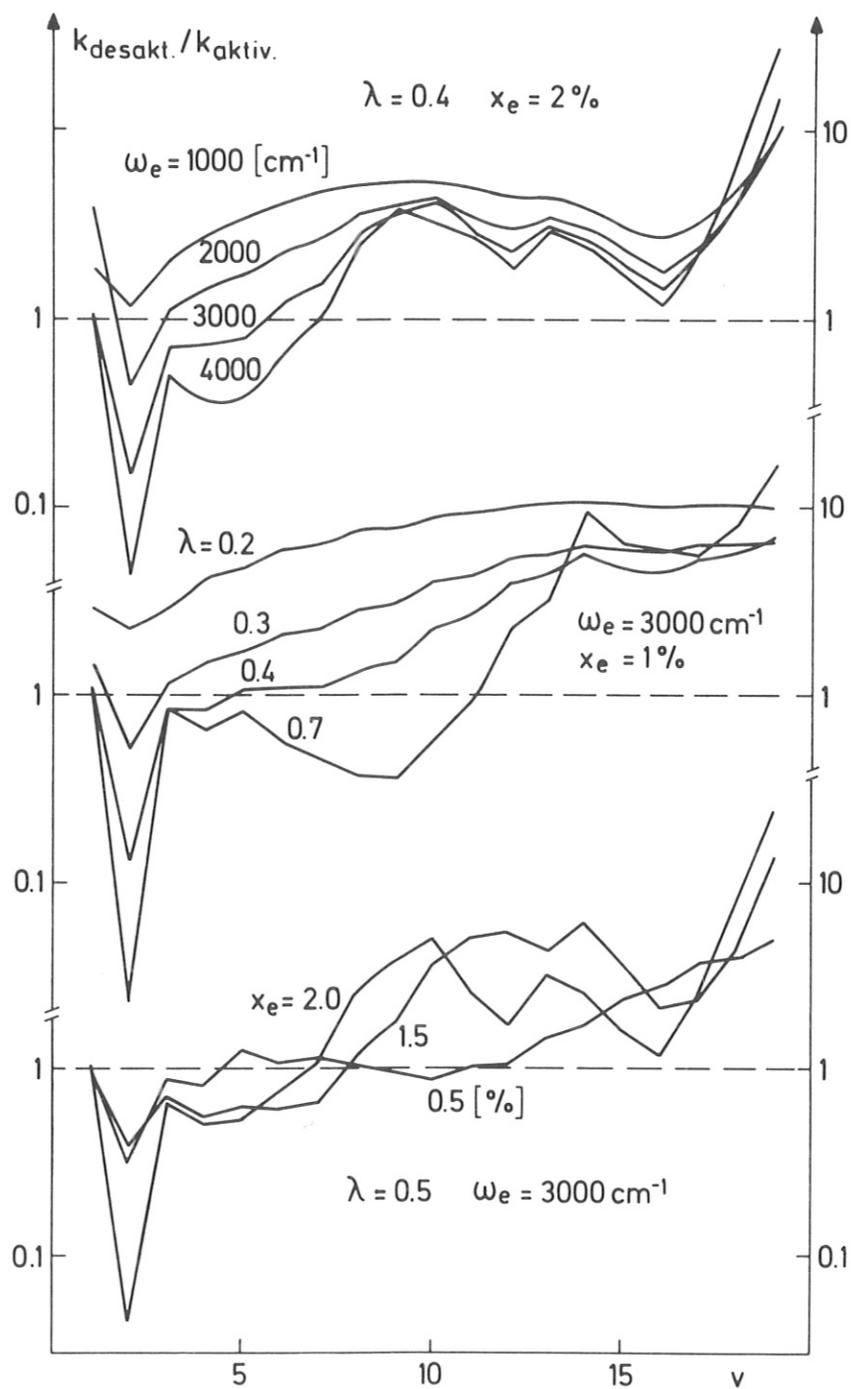


Abb. 38 Verhältnis von Desaktivierungs- und Aktivierungsraten als Funktion der Schwingungsgrundfrequenz ω_e , des Surprisalparameters λ und der Anharmonizität x_e

($k_{1 \rightarrow 0}^F = 1,7 \pm 0,4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und von Heidner und Bott /27/

($k_{1 \rightarrow 0}^H = 1,4 \pm 0,4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) normiert, im Vergleich zu den übrigen Desaktivierungsprozessen eine untergeordnete Rolle zu spielen und können außer bei Dissoziationsgraden über 70% vernachlässigt werden. Die Dissoziation wird auch in Modell II wie ein Schwingungsenergieaustauschprozeß behandelt, wobei Mehrquantenübergänge aus Niveaus $v < 19$ mit eingehen.

Temperaturerhöhung:

Die Temperaturentwicklung während des Laserpulses wurde folgendermaßen berechnet:

$$\Delta T(t) = 1/c_v \cdot [E_{\text{vib}}(t=0) + E_{\text{abs}}(t) - E_{\text{vib}}(t) - E_{\text{diss}}(t)] \quad (\text{D 4.3})$$

Da die Energie in den Schwingungsfreiheitsgraden zu jedem Zeitpunkt mit Hilfe der Ratengleichung berechnet wird, bezieht sich c_v nur auf die 5 Translations- und Rotationsfreiheitsgrade von HF und auf die 3 Translationsfreiheitsgrade von H und F; es ergibt sich:

$$c_v = 4,2 \cdot (4,965 \cdot [\text{HF}] + 2,979 \cdot [\text{H} + \text{F}]) \frac{\text{J}}{\text{grad. cm}^3}$$

Die Normierung der Relaxationskonstanten wird in jedem Zeitschritt so durchgeführt, daß die wohl bekannte Temperaturabhängigkeit von $k_{1 \rightarrow 0}$ resultiert. Die Änderung der relativen Größenverhältnisse für den gesamten Satz von Ratenkonstanten folgt aus der Temperaturabhängigkeit der verschiedenen a-priori-Konstanten. Diese werden nach einer Temperaturänderung um jeweils 100 K neu berechnet. (Der Surprisalterm $\exp(-\lambda \frac{|\Delta E|}{kT}) = \exp(-\lambda' / |\Delta E|)$ gilt als unabhängig von der Temperatur!).

D 4.b) Ergebnisse

Die Rechnung für eine einfallende Energie von 5,5 Joules ($27,5 \text{ MW/cm}^2$) ergab bei einer Absorption von 8,2%, i.e. von 9 Quanten/Molekül, im betrachteten Zellabschnitt einen Gesamtdissoziationsgrad von 56,2%. Die maximale Dissoziationsrate wird bei 275 ns erreicht und beträgt $16,9 \text{ Mol cm}^3 \text{ s}^{-1}$ entsprechend einer Ratenkonstanten von $2 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Abb. 39 zeigt die Temperaturentwicklung wie sie anhand von Modell II berechnet wurde. Im Zusammenhang damit steht die Entwicklung der Transmission und der Dissoziation.

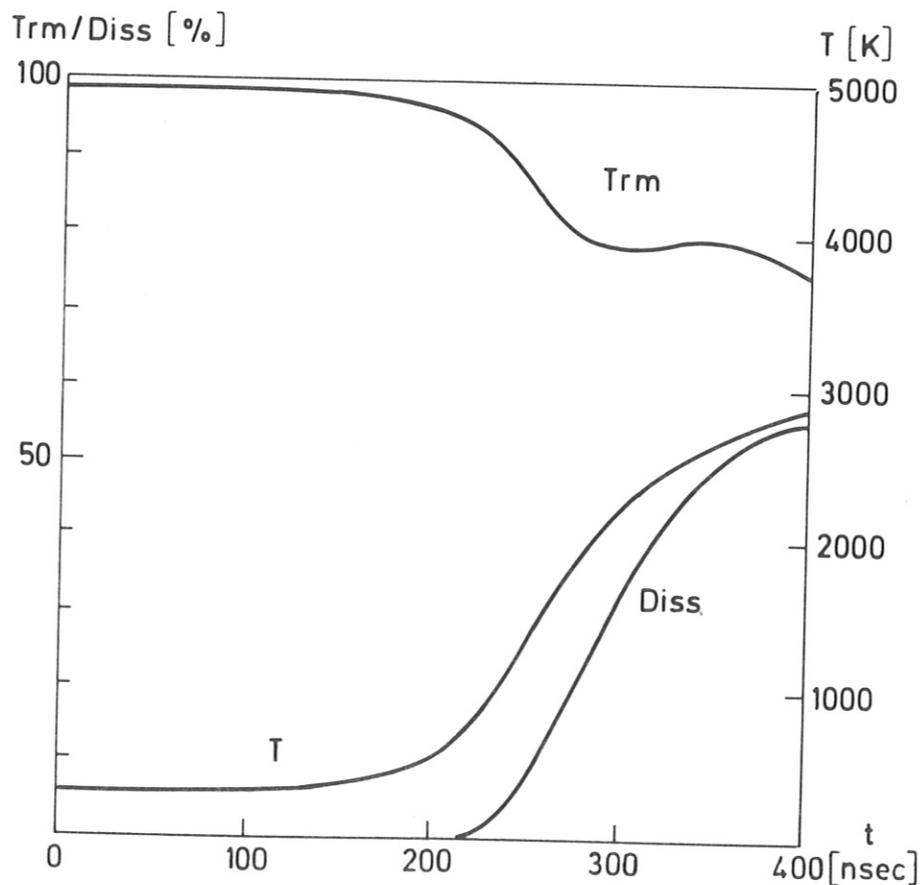


Abb. 39 Temperatur, Transmission und Dissoziationsgrad in Abhängigkeit von der Zeit nach Modell II ($I = 27,5 \text{ MW/cm}^2$)

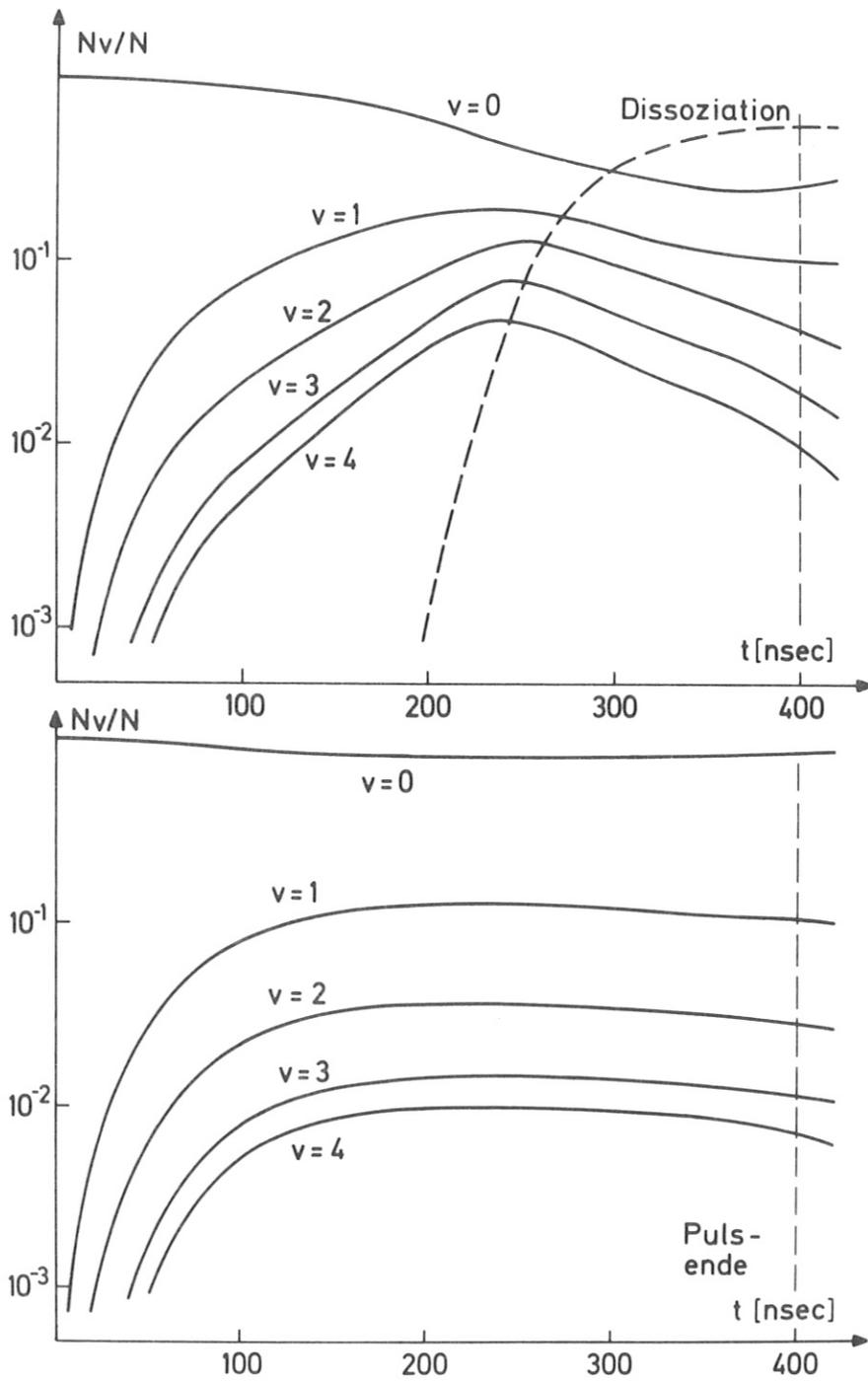


Abb. 40 Relative Besetzung der gepumpten Schwingungsniveaus und Dissoziationsgrad während des Laserpulses (Modell II)

a) $\Delta T \neq 0$

b) $\Delta T = 0$

Wir haben bereits gesehen, daß die Absorption in unserem System mit steigender Temperatur stark anwächst. Da sich umgekehrt hohe Absorption über die Relaxationsprozesse wieder auf die Temperatur auswirkt, erhalten wir einen Temperatursprung in der zweiten Hälfte des Laserpulses, der mit dem Einsetzen der Dissoziation zusammenfällt.

Auch in der zeitlichen Entwicklung der Populationen spiegelt sich bei etwa 250 ns dieser Sprung wieder (Abb. 40a), während bei Konstanthalten der Temperatur (Abb. 40b) die Besetzungen gleichmäßige geringe Änderungen erfahren.

Etwa 250 ns nach Pulsbeginn enthält das System die meiste Schwingungsenergie und zeigt zum Beispiel Populationen von über 0,1 Torr in $v = 10$ (Abb. 41).

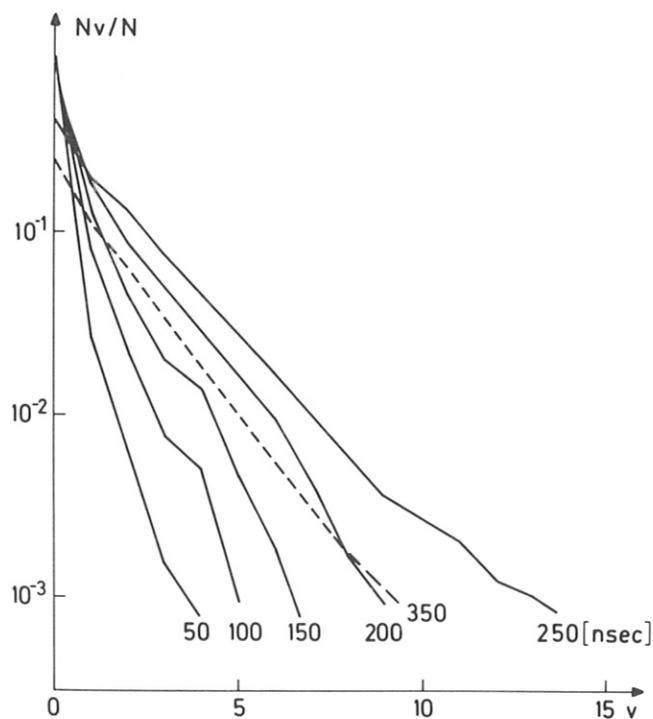


Abb. 41 Schwingungsverteilung zu verschiedenen Zeiten während des Laserpulses (Modell II)

Eine Inversion zwischen hochangeregten Schwingungsniveaus tritt hier nicht auf, vermutlich, weil diese Niveaus durch Mehrquantenübergänge in niedrigere oder höhere, dissoziationsfähige Niveaus sehr wirkungsvoll entvölkert werden.

Abweichung vom stationären Zustand:

Auftreten eines stationären Zustandes ist dann zu erwarten, wenn mit gleichbleibender Intensität gepumpt wird und gleichzeitig die Translationstemperatur durch die Wirkung eines Wärmebades konstant bleibt. Um die Wirkung von Pulsform und Temperaturerhöhung abzuschätzen, führten wir deshalb eine Testrechnung durch unter Annahme eines rechteckigen Pumpulses mit der mittleren Intensität unseres Dreieckpulses und einer konstanten Temperatur von 300 K. Außerdem beschränkten wir uns, um den Vergleich mit Treanorschen Kurven zu erleichtern, auf den $1 \rightarrow 0$ Übergang des Pumplasers. Die stationäre Verteilung, die bei $t > 320$ ns erreicht wird (0,46 Quanten/Molekül) stimmt mit der Verteilung maximaler Schwingungsenergie überein, die sich unter Annahme eines Dreieckpulses nach 275 ns errechnet (0,47 Quanten/Molekül). Man kann sagen, daß weniger die jeweilige Intensität des Lasers als der Gesamtbetrag an absorbierten Energie für das Erreichen eines bestimmten Anregungsgrades maßgebend ist.

Wesentlich wirkungsvoller ist der Effekt der Temperaturerhöhung auf die Form der Schwingungsverteilung. Abb. 42 zeigt die Verteilungen maximaler Energie, die bei Pumpen des ersten Übergangs nach einem Zeitraum von 275 bzw. 225 ns und bei Translationstemperaturen von 300 bzw. 1330 K erreicht werden.

Zum Vergleich sind die entsprechenden Treanorkurven mit gleicher Translationstemperatur und gleichem Anregungsgrad des Schwingungsniveaus $v = 1$ eingezeichnet. Sie weichen schon ab $v > 1$ von unseren berechneten Kurven ab, da sie Dissoziations- und Schwingungsdesaktivierungsprozesse nicht berücksichtigen. Obwohl die berechneten Verteilungskurven gegen mittlere

und hohe Quantenzahlen zu steil abfallen, unterscheiden sich ihre Populationen noch um viele Größenordnungen von denen einer thermischen Schwingungsverteilung bei erhöhter Temperatur.

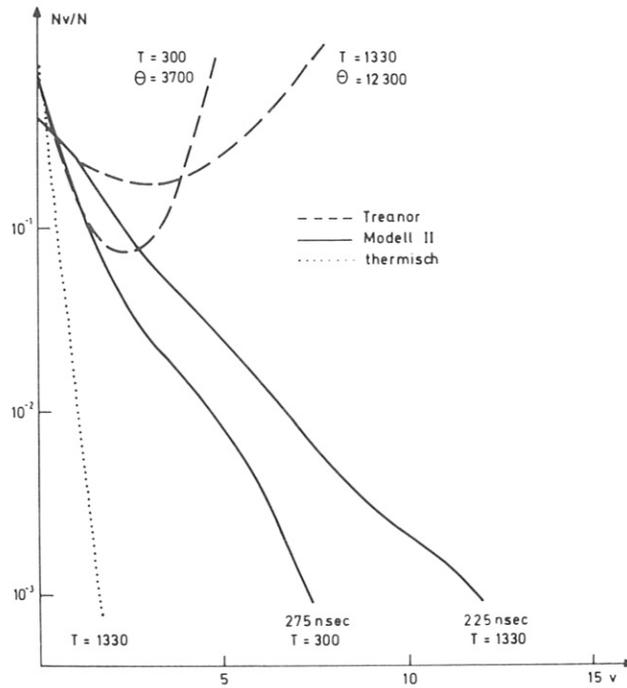


Abb. 42 Schwingungsverteilungen
Die Pumpenergie ist 5,5 Joule im 1—0 Übergang

Der Effekt, den einer Aufteilung der Pumpenergie auf verschiedene Absorptionsbanden hervorruft, wird im Vergleich mit Modell I in D.5 diskutiert.

Absorptionsverhalten:

Wir haben gesehen, daß der Temperaturanstieg im Absorbergas von einer Erhöhung der Absorption und vom Einsetzen der Dissoziation begleitet wird. Abb. 43 zeigt die Temperatursprünge, die für verschiedene Input-

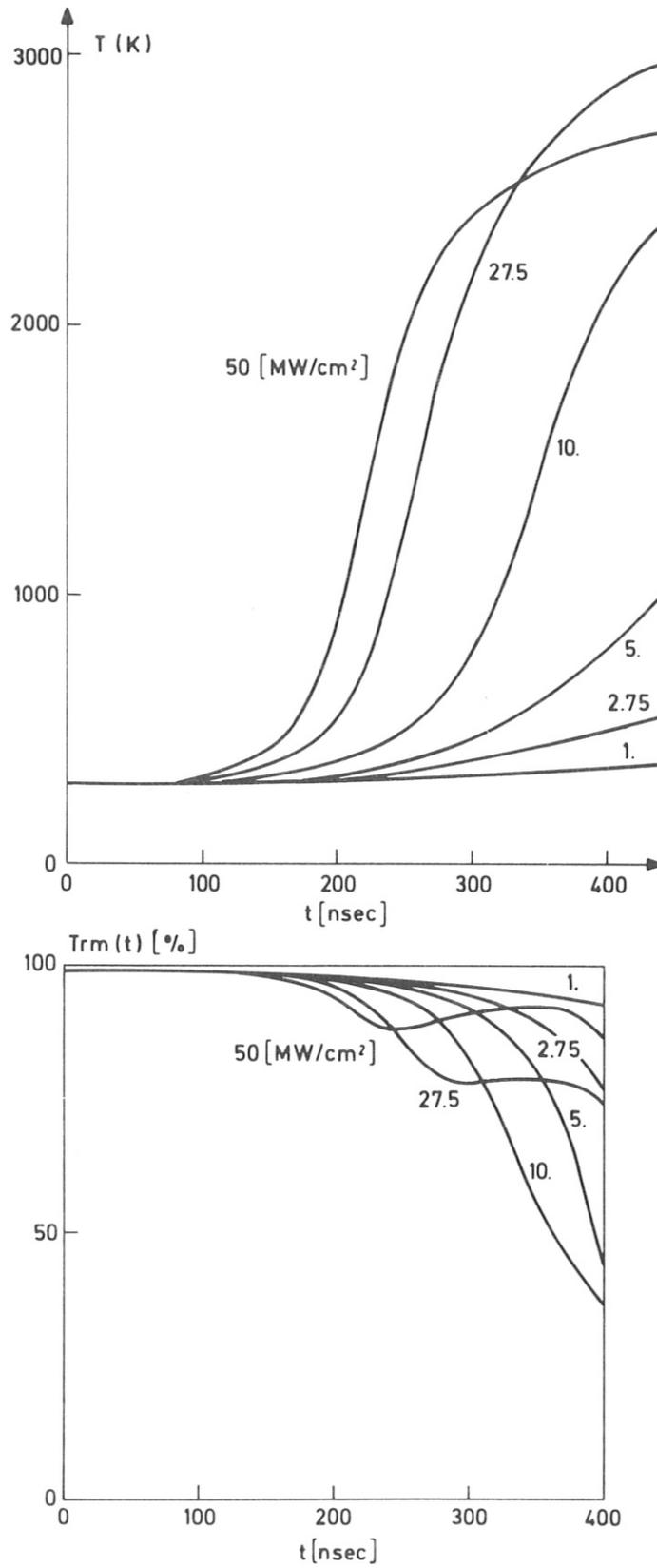


Abb. 43 Translationstemperatur und Transmission als Funktionen der Zeit für verschiedene Inputintensitäten

energien berechnet wurden und die daraus resultierende Transmissionsabnahme. Der Betrag der Absorption verläuft ungefähr proportional der Steigung der Temperaturkurve.

Die Gesamttransmission für verschiedene Intensitäten ist in Abb. 44 wiedergegeben. Auch mit Modell II erhalten wir ein Minimum oberhalb 10 MW/cm^2 .

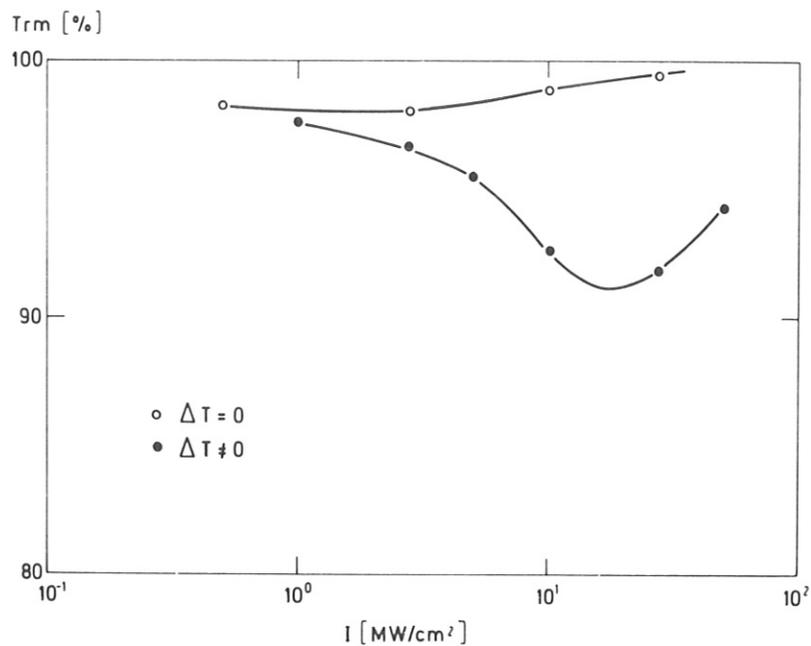


Abb. 44 Abhängigkeit der Transmission von der Einstrahlintensität (Modell II)

Der Dissoziationsgrad steigt im betrachteten Energiebereich stetig an. Halten wir die Translationstemperatur konstant, so treten das Minimum und die entsprechende hohe Absorption und Dissoziation nicht auf.

Inversion wird auf folgenden Rotationsschwingungsübergängen gefunden:

$$P_{1 \rightarrow 0} \quad (10 - 19)$$

$$P_{2 \rightarrow 1} \quad (7 - 19)$$

$$P_{3 \rightarrow 2} \quad (6 - 19)$$

und zwar mit Verstärkungen bis zu 3 cm^{-1} .

Das Auftreten von positiver Inversion auf einigen lasergepumpten Übergängen ist damit zu erklären, daß Störungen der Rotationsverteilung in Modell I vernachlässigt wurden.

D 5. Vergleich der Modelle I und II und Vergleich mit dem Experiment

Dieses Kapitel stellt die Unterschiede in den Ansätzen von Modell I und Modell II zusammen und diskutiert die sich ergebenden Konsequenzen im Vergleich zu experimentellen Ergebnissen.

Ansatz:

Modell I, das auf einer Extrapolation von Ratenkonstanten beruht, berücksichtigt Schwingungsrelaxationsprozesse mit $\Delta v = \pm 1$, $\Delta J = 0$, Dissoziation aus $v = 19$ und Rotationsrelaxationsprozesse mit $\Delta J = \pm 1$ in $v \leq 4$. Für die Absolutwerte der Relaxationskonstanten wird eine Temperaturabhängigkeit vorgegeben, während das relative Verhältnis der Detailkonstanten bei veränderter Temperatur gleichbleibt. Die Temperatur wird als lineare Funktion der Zeit angenommen, wobei die Gesamterhöhung versuchsweise proportional der Eingangsenergie gesetzt wurde.

Modell II verwendet einen Surprisalansatz zur Bestimmung von Relaxationskonstanten. Es gibt keine allgemeine Beschränkung von Δv und ΔJ . Aus-

wahlregeln ergeben sich aus der Größe der verwendeten Surprisalparameter. Dissoziation kann aus Niveaus $v \leq 19$ erfolgen. Die Rotationsverteilungen werden entsprechend der speziellen Wahl der Schwingungsrelaxationskonstanten näherungsweise als thermalisiert angenommen.

Die relativen Temperaturabhängigkeiten aller Detailprozesse werden berechnet, die Normierung erfolgt ähnlich wie in Modell I. Die Temperaturerhöhung während des Laserpulses wird mit Hilfe der Energiebilanz berechnet. Modell II stellt einen allgemeineren Ansatz dar und ist durch Anpassung der Surprisalparameter leicht auf andere Moleküle zu übertragen.

Ergebnisse:

Die Rechnungen für gleiche Anfangsbedingungen unterscheiden sich durch den Betrag der Absorption (siehe Abb. 45) und des Dissoziationsgrades (Abb. 46). In Modell II wird trotz kleinerer Absorption ein höherer Dissoziationsgrad erzielt.

Der experimentell gefundene Energieverlust durch Dissoziation $Q_{\text{diss}}/Q_{\text{abs}}$ betrug über eine 3 cm lange Absorptionszelle hinweg rund 25%. Da vermutlich im hinteren Teil der Zelle noch Energie absorbiert, aber keine Dissoziation mehr beobachtet wird (vergleiche niedrige Intensitäten in Abb. 45 und Abb. 46), können wir im ersten Abschnitt wesentlich höhere Energieverluste erwarten, die sich den Ergebnissen von Modell II annähern.

Das Minimum der Transmission liegt bei

| | |
|------------|-----------------------|
| Modell I | 14 MW/cm ² |
| Modell II | 18 MW/cm ² |
| Experiment | 4 MW/cm ² |

Die Energieskalen von Theorie und Experiment sind gegeneinander verschoben, möglicherweise, weil in beiden Modellen die Geschwindigkeit einzelner Schwingungs- oder Rotationsrelaxationsprozesse überschätzt worden ist,

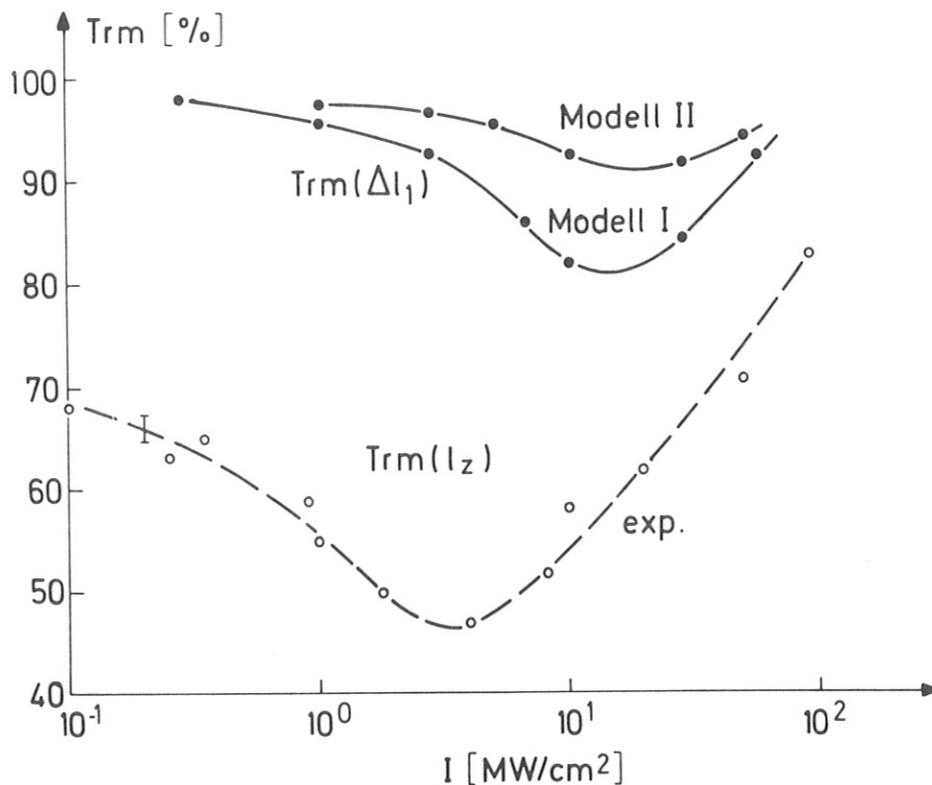


Abb. 45 Abhängigkeit der Transmission von der Einstrahlintensität.
 Theoretisch für einen Zellabschnitt $\Delta l_1 = 0,34$ cm
 Experimentell für eine Zelle von $l_z = 3$ cm

so daß erst bei höheren Intensitäten eine Sättigung auftritt. Die Entwicklung der Transmission über den Laserpuls verläuft in beiden Fällen so, daß der Laserpuls von seinem Ende her abgeschnitten wird. Ein experimentelles Ergebnis läßt sich nur dann simulieren, wenn alle Änderungen der Pulsform während des Zelldurchganges berücksichtigt werden. Abb. 47 zeigt die Schwingungsverteilungen maximaler Energie, die mit Modell I und Modell II berechnet wurden.

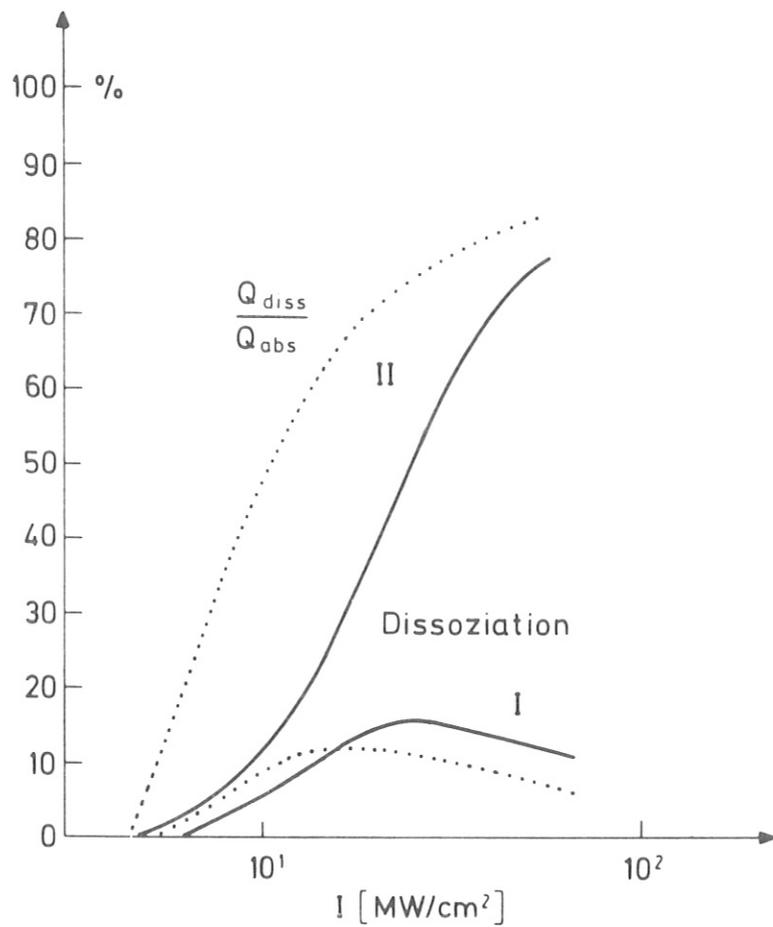


Abb. 46 Dissoziationsgrad (—) und Prozentsatz der absorbierten Energie, der in Dissoziation geht, (.....) als Funktion der Einstrahlintensität (Modell I und Modell II)

Die hohen Populationen für $v > 10$ in Modell I treten in Modell II nicht auf, da diese Niveaus durch Mehrquantenübergänge wirksam entvölkert werden. Ein Experiment zur Bestimmung von Populationen hochangelegter Schwingungsniveaus durch Messung ihrer Fluoreszenzemission ist zur Zeit in Aufbau.

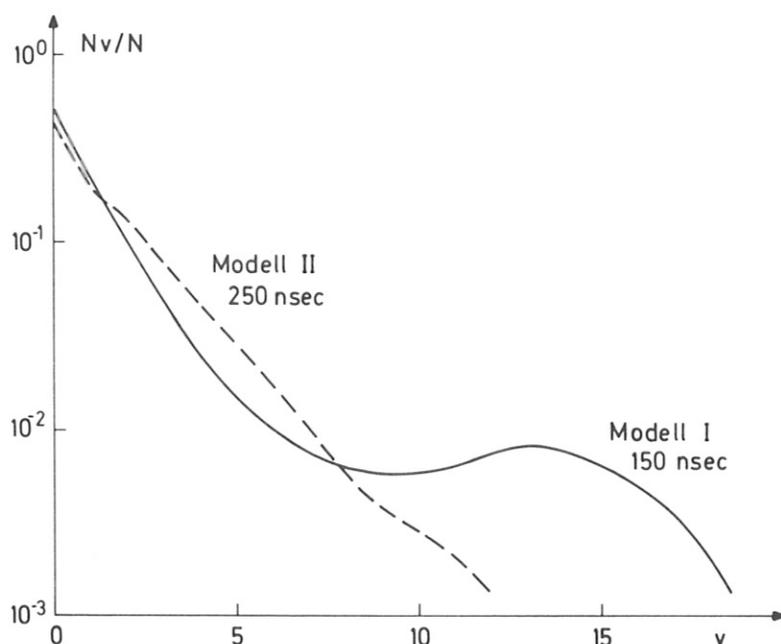


Abb. 47 Schwingungsverteilungen maximaler Energie

Schwingungsverteilungen, die unter Verwendung unterschiedlicher Laserspektren nach Modell I berechnet wurden, zeigt Abb. 48.

Während in einem Fall alle Energie in den 1 - 0 Übergang gepumpt wird, erfolgt im zweiten Fall eine Aufteilung auf 1 - 0 und 2 - 1 im Verhältnis eins zu neun entsprechend dem experimentellen Spektrum. 3 - 2 und 4 - 3 Übergänge werden vernachlässigt, da sie nur wenig zur Änderung der Schwingungsverteilung beitragen.

Ein hoher Anregungs- und Dissoziationsgrad wird nur im zweiten Fall erreicht. Ein Grund dafür liegt darin, daß Teilchen in $v = 2$ wegen ihrer höheren Energieaustauschraten wirkungsvoller zum V-V Pumpen beitragen als Teilchen in $v = 1$. Außerdem wird bei gleicher Gesamtenergie beim Pumpen beider Übergänge mehr als doppelt soviel Energie absorbiert wie beim Pumpen nur eines Übergänge, nämlich 11,5% im Vergleich zu 5%.

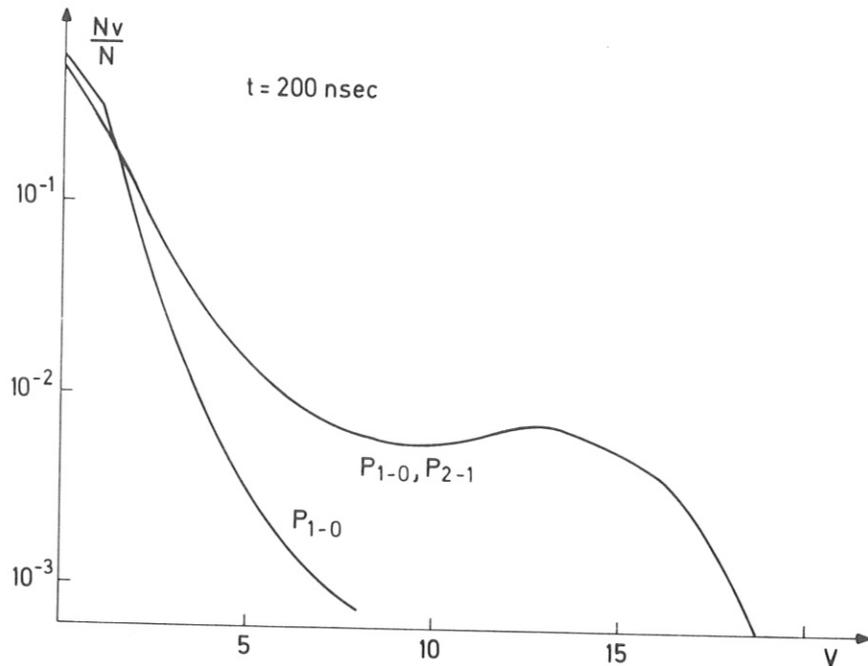


Abb. 48 Schwingungsverteilung bei Anregung mit unterschiedlichen Laserspektren (Modell I). P bezeichnet die gepumpten Übergänge. Die Gesamtenergie ist etwa $5 \text{ J} \hat{=} 25 \text{ MW/cm}^2$, das Verhältnis von 1 - 0 und 2 - 1 gleich 1 zu 9

In Modell II ist die gegebene Aufteilung auf alle Übergänge weniger günstig für den V-V Prozeß, als das Pumpen von 1 - 0 alleine. Noch bessere Ergebnisse werden allerdings bei Gleichverteilung auf 1 - 0 und 2 - 1 erzielt.

| | | | | Dissoziationsgrad | |
|-------|--------|--------|--------|-------------------|--------------------------|
| 1 - 0 | 2 - 1 | 3 - 2 | 4 - 3 | | |
| 0,09 | : 0,85 | : 0,04 | : 0,02 | 56 % | |
| 1,0 | | | | 64 % | (Gesamtenergie 5,5 J) |
| 0,5 | : 0,5 | | | 72 % | |

Die Verteilungen unterscheiden sich wegen der hohen Dissoziationsraten nur wenig.

In beiden Modellen wird durch Pumpen eines einzigen Übergangs nicht das beste Ergebnis erhalten. Offenbar gibt es eine optimale Energieaufteilung auf die Anregungsbanden 2 - 1 : 1 - 0 kleiner 9 : 1, bei der der höchstmögliche Grad von Schwingungsanregung oder Dissoziation erzielt werden kann.

Die zeitliche Entwicklung der lasergekoppelten Populationen zeigt im Fall von Modell II (Abb. 33) einen Knick, der mit dem Temperatursprung (Abb. 36) zusammenfällt. Die Inversion auf nicht optisch gepumpten P-Zweig Übergängen $P_1 - 0$ bis $P_3 - 2$ ist kurz vor Erreichen dieses Temperatursprunges am höchsten, während sie in Modell I ($I = 27,5 \text{ MW/cm}^2$) bei 225 - 250 ns ihr Maximum erreicht. Im Experiment wurde Emission von Laserlinien ab etwa 300 ns nach Beginn des Pumpimpulses beobachtet. Der Bereich, in dem positive Inversion beobachtet bzw. Verstärkung gemessen wurde, stimmt befriedigend überein:

| | Modell I | Modell II | Experiment |
|-----------|----------|-----------|------------|
| $P_1 - 0$ | 13 - 19 | 10 - 19 | 12 - 18 |
| $P_2 - 1$ | 9 - 19 | 7 - 19 | 10 - 16 |
| $P_3 - 2$ | 9 - 19 | 6 - 19 | 8 - 13 |

Verstärkung größer als 1 cm^{-1} tritt nur in Modell II für $P_2 - 1$ (7 - 12) und $P_3 - 2$ (6 - 12) auf. Die experimentelle Situation entspricht vermut-

lich einem Mittelding zwischen der endlichen Rotationsrelaxationsgeschwindigkeit von Modell I und der unendlichen von Modell II.

Obwohl die beiden Modelle bei der Wahl ihrer kinetischen Parameter sehr unterschiedlich vorgehen, gelingt es mit beiden, alle experimentellen Befunde betreffend Absorptionsverhalten, Dissoziation und laserinduzierte Inversion qualitativ richtig wiederzugeben. Die Ergebnisse lassen sich ohne Berücksichtigung von kohärenten Effekten auf eine Folge von Absorptions- und Stoßprozessen zurückführen, wobei Modell II mit seinem komplexeren Ansatz wohl der Beschreibung einer realen Situation näherkommt.

Modell II bietet zusätzlich den Vorteil, daß es ohne großen Aufwand durch Variation weniger Parameter an detailliertere Meßergebnisse angepaßt oder auch auf andere Moleküle angewandt werden kann. Eine Weiterentwicklung der theoretischen Vorstellungen von Kapitel D 3.b) könnte eine direkte Berechnung von Nichtgleichgewichtsverteilungen möglich machen, wodurch die aufwendige numerische Lösung von Ratengleichungen umgangen würde.

E. SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK

Mit Hilfe beider von uns gewählten Modelle ist es möglich, alle am System Fluorwasserstoff beobachteten Effekte auf eine Abwandlung oder Kombination von bekannten oder früher postulierten Mechanismen zurückzuführen und deren Gewichte abzuschätzen.

Modell II kommt in seinen Zahlenwerten näher an experimentelle Befunde heran, da es alle denkbaren Austauschprozesse zwischen hochangeregten Niveaus samt ihrer Auswirkung auf die Translationstemperatur detailliert behandelt. Wir haben gezeigt, daß ein intensiver Laserpuls, der lang ist im Vergleich zu den Zeiten für Rotations- und V-V Relaxation, fähig ist, erhebliche Energie in ein Molekül zu deponieren und dadurch hochangeregte

Schwingungszustände zu bevölkern. Das Auftreten mehrerer Stoßaustauschprozesse während der Pumpzeit ist eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung zur Erzielung hoher Absorption. Zusätzliche Bedingung ist in unserem Fall das Auftreten eines zeitlichen Temperaturgradienten.

Erfolgt die Absorption auf P-Zweig Übergängen, so ist sie für Übergänge höheren J 's am höchsten in der Zeit eines Temperaturanstieges, während für Übergänge niedrigen J 's der Absorptionskoeffizient mit der Temperatur eher abnimmt. Bei R-Zweig-Übergängen ist, wie man leicht zeigen kann, der Temperatureffekt umgekehrt; Q-Zweig-Übergänge sollten sich gegenüber Temperaturänderungen indifferent verhalten.

Diese Erscheinung unterscheidet unser detailliertes Modell wesentlich von dem Treanorschen Modell, das zum Erreichen effektiven V-V Pumpens niedrige Translationstemperaturen fordert.

Im Fall des von uns betrachteten HF-Lasers, wo die intensivsten Linien von Rotationszuständen oberhalb des Maximums der thermischen Boltzmannverteilung ausgehen, ist reines HF Gas ohne Zusatz eines Puffers am besten als Absorptionsmedium geeignet: Es garantiert höchstmögliche Absorption und begünstigt zum anderen die für das V-V Pumpen wesentlichen Energieaustauschprozesse gegenüber rein desaktivierenden Stößen.

Die berechneten Dissoziationsraten liegen weit über allen thermischen Dissoziationsraten. Die Verteilungen zeigen während des gesamten Laserpulses hohe Überbesetzungen, im Fall von Modell I sogar Inversion zwischen den hoch angeregten Niveaus $v = 15 - 10$.

Simulation der gemessenen experimentellen Werte ist aus dem Grund nicht möglich, weil wir im Experiment Mittelwerte über einen räumlichen und zeitlichen Gradienten von Populationen und Intensitäten erhalten, während in der Rechnung bereits die Simulation des Zeitverhaltens an einer definierten Stelle der Absorptionszelle erheblichen Rechenaufwand erfordert.

Ein quantitativer Vergleich von Theorie und Experiment ist deshalb erst dann möglich, wenn entweder detailliertere Messungen mit besser definierten Laserenergiedichten vorliegen oder aber wenn ein weniger aufwendiges Modell zur Verfügung steht, das es erlaubt, alle Gradienten zu berechnen. Von Modell II ausgehend ist eine Anpassung ans Experiment durch geeignete Wahl der Surprisalparameter leicht möglich. Auch eine Übertragung auf andere Moleküle ist berechtigt und vernünftig. In Zukunft scheint es jedoch wünschenswert, nicht nur die Kopplungskonstanten zwischen den Energieniveaus, sondern deren Populationen direkt analytisch anzugeben.

Grundsätzlich läßt sich das Phänomen des Anharmonischen V-V Pumpens durch einen Ratengleichungsansatz vollständig beschreiben, wobei die Hauptschwierigkeit in der großen Zahl von beteiligten Niveaus liegt. Die Informationstheorie bietet in Form der Surprisalmethode ein nützliches Verfahren, um die Vielfalt von Kopplungsmöglichkeiten zu erfassen.

Als Anwendungsfeld für die Laserchemie stellt das Anharmonische V-V Pumpen Gegenstück und Ergänzung zur sogenannten Superanregung dar. Während die Superanregung bei kleinen Umsätzen hohe Isotopenselektivität zeigt, ermöglicht das V-V Pumpen bei fehlendem oder sehr geringem Isotopeneffekt den Umsatz von größeren Mengen laserspezifischer Reaktions- oder Dissoziationsprodukte. Inwieweit sich die beiden Anregungsmechanismen bei mittleren Drücken und hohen Intensitäten überschneiden können, bleibt der experimentellen Klärung überlassen.

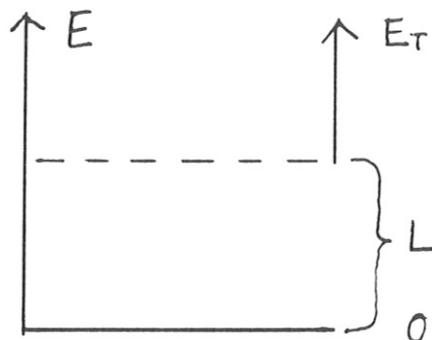
ANHANG 1

Berechnung der a-priori-Konstanten

Einzelreaktion (siehe Gleichung D 3.16):

$$\begin{aligned}
 k^0(v, J \rightarrow v', J'; T) &= \\
 &= \frac{R}{Q_T} \cdot \exp(\beta E_{vj}) \cdot g(J') \int_0^{\infty} S_T(v', J') \cdot S_T(v, J) \cdot \exp(-\beta E) dE \\
 &= \frac{R}{Q_T} \cdot \exp(\beta E_{vj}) \cdot (2J'+1) \cdot (A^T)^2 \int_L^{\infty} (E - E_{v'j'})^{1/2} (E - E_{vj})^{1/2} \cdot \exp(-\beta E) dE
 \end{aligned}$$

Die Integration über E
kann durch eine Integration
über $E_T = E - L$ ersetzt werden.
 $L = \max(E_{v,j}, E_{v',j'})$



Man erhält mit $Q = E_{vj} - E_{v'j'}$

$$k^0 = \frac{R}{Q_T} \cdot \exp[\beta (E_{vj} - L)] (2J'+1) \cdot (A^T)^2 \cdot \int_0^{\infty} E_T^{1/2} \cdot (E_T + |Q|)^{1/2} \cdot \exp(-\beta E_T) dE_T$$

Die Lösung des gestimmten Integrals lautet nach /56/:

$$\int_0^{\infty} (|Q| \cdot E_T + E_T^2)^{1/2} \cdot \exp(-\beta E_T) dE_T = \frac{\sqrt{1.5}}{\sqrt{\beta}} \cdot |Q| \cdot kT \cdot \exp\left(\frac{|Q|}{2kT}\right) \cdot K_1\left(\frac{|Q|}{2kT}\right)$$

Mit $\Delta = \frac{|Q|}{2kT}$ und

$$Q_T = A^T \int_0^{\infty} E_T^{1/2} \cdot \exp(-\beta E_T) dE_T = A^T \cdot (kT)^{3/2} \cdot \sqrt{1.5}$$

ergibt sich:

$$k^{\circ}(v, J \rightarrow v', J'; T) = 2R \cdot A^T \sqrt{\frac{kT}{\pi}} \cdot \exp[\beta(E_{vJ} - L)] \cdot (2J'+1) \cdot \Delta \cdot \exp(\Delta) \cdot K_1(\Delta)$$

oder allgemein (Diatom-Diatom):

$$k^{\circ}(v, J, \bar{v}, \bar{J} \rightarrow v', J', \bar{v}', \bar{J}'; T) =$$

$$2RA^T \sqrt{\frac{kT}{\pi}} \cdot \exp[\beta(E_{vJ} + E_{\bar{v}\bar{J}} - L)] \cdot (2J'+1) \cdot (2\bar{J}'+1) \cdot \Delta \cdot \exp(\Delta) \cdot K_1(\Delta)$$

$$L = \text{Max}(E_{vJ} + E_{\bar{v}\bar{J}}, E_{v'J'} + E_{\bar{v}'\bar{J}'})$$

Gesamtreaktion:

Atom-Diatom:

$$k^{\circ}(v \rightarrow v'; T) = \frac{R}{Q} \cdot \int_0^{\infty} S(v) \cdot S(v') \cdot \exp[-\beta(E - E_v)] dE$$

$$S(v) = \sum_J A^T \cdot (2J+1) (E - E_v - E_J)^{1/2} \approx \frac{A^T}{B_v} \int_0^{E - E_v} (E - E_v - E_J)^{1/2} dE_J$$

$$= -2/3 \frac{A^T}{B_v} (E - E_v)^{3/2}$$

$$Q = \int_0^{\infty} S(v) \cdot \exp[-\beta(E - E_v)] dE$$

$$= \int_0^{\infty} \exp[-\beta(E_J + E_T)] \cdot \sum_J (2J+1) S_T(v, J) dE$$

$$= \int_0^{\infty} \exp[-\beta E_T] \cdot S_T(E_T) dE \cdot \sum_J (2J+1) \cdot \exp(-\beta E_J)$$

$$= Q_T \cdot Q_J$$

$$Q_T = A^T (kT)^{1.5} \sqrt{1.5}$$

$$Q_J = 1/B_v \int_0^{\infty} \exp(-\beta E_J) dE_J = kT/B_v$$

$$Q = \frac{A^T}{B_v} \cdot (kT)^{2.5} \cdot \sqrt{1.5}$$

Mit $x = E - L$, $L = \text{Max}(E_v, E_{v'})$ und

$$\int_0^{\infty} (|Q|x + x^2)^{3/2} \cdot \exp(-\beta x) dx = \frac{\sqrt{2.5}}{\sqrt{\pi}} \cdot |Q|^2 \cdot (kT)^2 \cdot \exp\left(\frac{|Q|}{2kT}\right) \cdot K_2\left(\frac{|Q|}{2kT}\right)$$

ergibt sich

$$k^c(v \rightarrow v'; T) = \frac{8}{3} R \cdot \frac{A^T}{B_v} \cdot \frac{(kT)^{1.5}}{\sqrt{\pi}} \cdot \Delta^2 \cdot \exp(\Delta) \cdot K_2(\Delta) \cdot \exp[\beta(E_v - L)]$$

Diatom-Diatom:

$$k^0(v, \bar{v} \rightarrow v', \bar{v}'; T) = \frac{R}{Q} \cdot \int_0^{\infty} S(v, \bar{v}) \cdot S(v', \bar{v}') \cdot \exp[\beta(E - E_v - E_{\bar{v}})] dE$$

$$S(v, \bar{v}) = A^T \cdot \prod_{\bar{J}} (2J+1) \sum_{\bar{J}} (2\bar{J}+1) (E - E_v - E_{\bar{v}} - E_{\bar{J}} - E_{\bar{J}})^{1/2}$$

$$= A^T \cdot \frac{4}{15} \frac{1}{B_v B_{\bar{v}}} \cdot (E - E_v - E_{\bar{v}})^{5/2}$$

$$Q = Q_T \cdot Q_J \cdot Q_{\bar{J}} = \frac{(kT)^2}{B_v B_{\bar{v}}} \cdot A^T \cdot (kT)^{1.5} \sqrt{1.5}$$

$$\int_0^{\infty} (|Q|x + x^2)^{5/2} \cdot \exp(-\beta x) dx = \frac{\sqrt{3.5}}{\sqrt{\pi}} (kT)^3 |Q|^3 \exp\left(\frac{|Q|}{2kT}\right) \cdot K_3\left(\frac{|Q|}{2kT}\right)$$

$$k^0 = \frac{32}{15} \cdot R \cdot \frac{A^T}{B_v \cdot B_{\bar{v}'}} \cdot \frac{(kT)^{2.5}}{\sqrt{\pi}} \cdot \Delta^3 \cdot \exp(\Delta) \cdot K_3(\Delta) \cdot \exp[\beta(E_v + E_{\bar{v}} - L)]$$

$$x = E - L \quad L = \text{Max}(E_v + E_{\bar{v}}, E_{v'} + E_{\bar{v}'})$$

ANHANG 2

Diskussion der Surprisalparameter

Wir haben in D 3.c) einen Ansatz vorgestellt, der es ermöglicht, Schwingungsrelaxationsprozesse unter Berücksichtigung der Kopplung mit der Rotation mit Hilfe zweier Surprisalparameter zu beschreiben. Die Detailkonstante für ein einzelnes Schwingungsrotationsniveau lautet hierbei (Atom-Diatom):

$$k(v_i, J \rightarrow v'_i, J') = k^0(v_i, J \rightarrow v'_i, J') \cdot \exp\left(-\frac{\lambda}{kT} |\Delta E_v + \mathcal{K} \Delta E_J|\right)$$

(A 2.1)

mit $\Delta E_v = E_v - E_{v'}$ $\Delta E_J = E_J - E_{J'}$

Während die a-priori Konstante k^0 vom Gesamtenergiedefizit abhängt, charakterisiert der Parameter λ eine Abhängigkeit der Reaktionskonstante vom Schwingungsenergiedefizit und der Parameter \mathcal{K} eine zusätzliche Abhängigkeit vom Rotationsenergiedefizit. Wendet man den gleichen Ansatz auf einen R-T Prozeß an ($\Delta E_v = 0$) und vernachlässigt man die Abhängigkeit der a-priori Konstante vom Energiedefizit, so entspricht das Produkt $\lambda \cdot \mathcal{K}$ dem Parameter C im Ding-Polanyischen Modell für Rotationsrelaxation.

a) Der Parameter \mathcal{K}

Für $|\Delta E_v + \mathcal{K} \cdot \Delta E_J| = 0$ oder $\mathcal{K} = -\Delta E_v / \Delta E_J$ wird die Konstante A 2.1 gleich der a-priori Konstante; gleichzeitig erreicht sie an diesem Punkt näherungsweise ihren höchsten Wert.

Während im Fall der statistischen Aufteilung ($\mathcal{K} = 0,0$) wie bei der a-priori Aufteilung ($\lambda = 0,0$) die Reaktionswahrscheinlichkeit über $x = \Delta E_J / \Delta E_v$

breit gestreut ist, und die Prozesse am wahrscheinlichsten sind, die alle Energie in Translation überführen ($V \rightarrow T$ und $R \rightarrow T$), tritt für $\mathcal{K} \neq 0$ eine Beschränkung von ΔE_j auf, wobei die größte Reaktionswahrscheinlichkeit bei $x \approx -1/\mathcal{K}$ liegt.

Je größer das Produkt $\lambda \cdot \mathcal{K}$ im Vergleich zu kT ist, desto strenger ist die Auswahlregel für ΔE_j oder ΔJ bei gegebenem ΔE_v .

Es folgt eine Zusammenfassung von verschiedenen Werten für \mathcal{K} , den entsprechenden Werten $x_{\max} = -1/\mathcal{K}$ und den Parametern λ , die in Kombination mit \mathcal{K} einen besten Fit an HF-Desaktivierungskonstanten ergeben, wobei der mittlere Fehler $F = \sqrt{\Delta k^2}$ beträgt.

| \mathcal{K} | x_{\max} | λ | F [$\text{cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$] | Hauptprozeß |
|---------------|------------|-----------|---|-------------|
| 0,0 | $-\infty$ | 0,4 | $5,6 \cdot 10^{12}$ | V—T,R |
| 1,0 | - 1,0 | 0,25 | $7,8 \cdot 10^{12}$ | V—R |
| 1,75 | - 0,57 | 0,12 | $6,4 \cdot 10^{12}$ | V—R,T |

Da der Fit an HF-Desaktivierungskonstanten für verschiedene λ/\mathcal{K} -Paare etwa gleich gut ist, müssen wir eine Entscheidung auf Grund unserer kinetischen Kenntnisse der Reaktion treffen.

Verschiedene Autoren [20,21] stimmen darin überein, daß das Relaxationsverhalten in HF-HF Stößen bei niedrigen und mittleren Temperaturen stärker durch V-R als durch V-T Prozesse bestimmt ist, während bei hohen Temperaturen ($> 2000 \text{ K}$) der V-T Prozeß überwiegt. Da es jedoch keine genauen experimentellen Werte für eine Abweichung der Schwingungsrotationskopplung vom statistischen Verhalten gibt, haben wir für das System HF den Parameter $\mathcal{K} = 0,0$ verwendet. Diese Wahl bietet den großen Vorteil, daß die Mittelung und Summation über die einzelnen Rotationsniveaus analytisch durchgeführt werden kann und damit ein hoher Rechenaufwand vermieden wird. Außerdem zeigt

eine Berechnung von Gesamtrelexationskonstanten auf Grund unterschiedlicher λ / \mathcal{K} -Paare, daß die Abweichungen im Vergleich zu $\mathcal{K} = 0,0$ beim derzeitigen Wissensstand eine detailliertere Behandlung nicht rechtfertigen.

b) Der Parameter λ

Wird $\mathcal{K} = 0,0$ gesetzt, so hängt das Größenverhältnis verschiedener Schwingungsrelaxationskonstanten nur vom Verhältnis der Schwingungsenergie-defizite und vom Surprisalparameter λ ab.

V-V und V-R,T Prozesse unterscheiden sich im allgemeinen in der Größe ihrer Energiedefizite und im Betrag ihrer Relaxationskonstanten um eine bis mehrere Größenordnungen.

Da wir beide Prozesse durch den gleichen Satz von Surprisalparametern beschreiben, wird umgekehrt durch die bekannten Energiedefizite und durch die gemessenen Größenverhältnisse ein Surprisalparameter definiert. Tabelle 4 gibt eine Voraussage von Surprisalparametern für verschiedene zweiatomige Moleküle.

Zur Abschätzung der a-priori-Konstanten wurde folgende Näherung verwendet:

$$k^0(\Delta E) = \int_0^{\infty} (x + \Delta E)^{\alpha} \frac{1}{Q} \cdot x^{\alpha} \cdot \exp(-\beta x) dx$$

$$Q = \int_0^{\infty} x^{\alpha} \cdot \exp(-\beta x) dx$$

$$\alpha = \begin{cases} 5/2 & \text{V-V, R, T (Diatom-Diatom)} \\ 3/2 & \text{V-R, T (Atom-Diatom)} \end{cases}$$

$\frac{1}{Q} \cdot x^{\alpha} \cdot \exp(-\beta x)$ ergibt eine Deltafunktion für $\beta \cdot x \ll 1$

1. Näherung: $k^0(\Delta E) \sim (x^* + \Delta E)^{\alpha} = \left(\frac{\alpha}{\beta} + \Delta E\right)^{\alpha}$
 x^* aus Maximum von $\frac{1}{Q} x^{\alpha} \exp(-\beta x)$

2. Näherung: $k^0(\Delta E) \sim (x^{**} + \Delta E)^{\alpha} = \left(\frac{1+\alpha}{\beta} + \Delta E\right)^{\alpha}$
 $x^{**} = \frac{1}{Q} \int_0^{\infty} x^{\alpha+1} \cdot \exp(-\beta x) dx$

Kompromiß

$$k^0(\Delta E) \sim \left[\frac{(1/2 + \alpha)}{\beta} + \Delta E \right]^\alpha$$

Mit dieser Näherung ergibt sich:

$$\frac{k_{1 \rightarrow 0}^{1 \rightarrow 2}}{k_{1 \rightarrow 0}} \approx \frac{(\Delta E_{1,1}^{0,2} + 3kT)^{5/2} \cdot \exp\left(-\frac{\lambda}{kT} |\Delta E_{1,1}^{0,2}|\right)}{(\Delta E_1^0 + 3kT)^{5/2} \cdot \exp\left(-\frac{\lambda}{kT} |\Delta E_1^0|\right)}$$

$$\lambda = \frac{kT}{\Delta E_1^0} \cdot \ln \left[\frac{k_{1 \rightarrow 0}^{1 \rightarrow 2} (\Delta E_1^0 + 3kT)^{5/2}}{k_{1 \rightarrow 0} (\Delta E_{1,1}^{0,2} + 3kT)^{5/2}} \right]$$

Tabelle 5

| | | | | | | |
|---|------|------|------|------|----------------|--------------------------|
| $\frac{k_{1 \rightarrow 0}^{1 \rightarrow 2}}{k_{1 \rightarrow 0}}$ | HF | DF | HCl | NO | CO | N ₂ |
| | 22 | 47 | 100 | 45 | $6 \cdot 10^7$ | 10^9 |
| ΔE_1^0 | 3962 | 2907 | 2886 | 1876 | 2143 | 2331 (cm ⁻¹) |
| $\Delta E_{1,1}^{0,2}$ | 172 | 92 | 194 | 28 | 26 | 29 (cm ⁻¹) |
| ω_e | 4137 | 3000 | 2991 | 1904 | 2170 | 2360 (cm ⁻¹) |
| λ | 0,41 | 0,58 | 0,64 | 0,81 | 2,12 | 2,2 |

Der Parameter λ , der sich für HF berechnet, stimmt sehr gut mit dem Wert überein, der durch einen Fit an experimentelle Desaktivierungskonstanten ermittelt wurde. Steinfeld /54/ leitet für V-R,T Konstanten von HF einen Parameter $\lambda = 0,44$ ab.

Ein Fit von CO-Relaxationskonstanten an ein Energielückengesetz /55/ ergab einen Exponentialfaktor, der, wenn man die Abhängigkeit der a-priori Konstante vom Energiedefizit vernachlässigt, einem Surprisalfaktor $\lambda = 2,8$ entsprechen würde.

In D 4.a) wurde gezeigt, daß zunehmendes λ und zunehmende Schwingungsgrundfrequenz ω_e sich auf das V-V Pumpen positiv auswirken. Vergleicht man diese Parameter für die aufgeführten Moleküle, so sollte man in allen Fällen etwa ebenso wirksames V-V Pumpen wie in HF erwarten. Ob allerdings bei einigen Molekülen zur vollständigen Beschreibung des Relaxationsverhaltens zusätzliche Surprisalparameter erforderlich sind, kann erst durch eine größere Zahl von experimentellen Daten geklärt werden.

Literatur

1. N.R. Isenor, V. Merchant, R.S. Hallsworth, M.C. Richardson :
Can. J. Phys. 51, 1281 (1973)
R.V. Ambarzumian, N.V. Chekalin, V.S. Doljikov, V.S. Letokhov,
E.A. Ryabov : Chem. Phys. Lett. 25, 515 (1974)
2. H.R. Bachmann, K.L. Kompa, H. Nöth, R. Rinck : Chem. Phys. Lett.
29, 627 (1974), 33, 261 (1975)
3. R.V. Ambarzumian, V. S. Letokhov, E. A. Ryabov, N.V. Chekalin :
JETP Lett. 20, 273 (1974)
4. R.V. Ambarzumian, Y. A. Gorokhov, V.S. Letokhov, G.N. Makarov :
JETP Lett. 21, 171 (1975)
J.L. Lyman, R.J. Jensen, J. Rinck, C.P. Robinson, S.D. Rockwood :
Appl. Phys. Lett. 27, 87 (1975)
S.M. Freund, J.J. Ritter : Chem. Phys. Lett. 23, 255 (1975)
W. Fuß, J. P. Cotter : Appl. Phys. 12, 265 (1977)
5. Tunable Lasers and Applications, Proceedings of the Loen Conference,
Norway, 1976, Editors : A. Mooradian, J. Jaeger, P. Stokseth.
6. V.S. Letokhov, E. A. Ryabov, O.A. Tumanov :
Sov. Phys. JETP 36, 1069 (1973)
7. E. M. Belenov, E.P. Markin, A.N. Oraevskii, V.J. Romanenko :
JETP Letters 18, 116 (1973)
8. C.E. Treanor , J. W. Rich, R.G. Rehm : J. Chem. Phys. 48, 1798 (1968)
9. N. G. Basov, E. M. Belenov, E. P. Markin, A. N. Oraevskii, A.V.
Pankratov : Sov. Phys. JETP 37, 247 (1973)
Yu. V. Afanas'ev, E. M. Belenov, E. P. Markin,
J. A. Poluektov : JETP Letters 13, 331 (1971)

10. G. Herzberg : Molecular Spectra and Molecular Structure I : Spectra of Diatomic Molecules (Van-Nostrand, Princeton, 1950).
11. G. E. Caledonia, R. E. Center : J. Chem. Phys. 55,552 (1971)
12. B. J. Stepanov, V.P. Gribkovskii: Theory of Luminescence (S. Chomet, King's College, London 1968)
J.F. Clarke, M. McChesney : Dynamics of Relaxing Gases (Butterworth, London u. Boston, 1976).
13. A. N. Oraevskii, A. A. Stepanov, V. A. Shcheglov : Sov. J. Quant. El. 4,610 (1974)
14. Yu. V. Afanas'ev, E.M. Belenov, J. A. Poluektov : Sov. J. Quant. El. 3, 113 (1973)
15. G. Di Lonardo, A.E. Douglas : Can. J. Phys. 51, 434 (1973)
16. D. Proch, J. Wanner : IPP - Report IV /17 (1971)
17. D. E. Mann, B. A. Thrush, D. R. Lide, J. J. Ball, N. Acquista : J. Chem. Phys. 34, 420 (1961)
18. $\mu = 1,736$ D / Ref 19 /
 $\mu = 1,91$ D / Ref 20 /
 $\mu = 1,819$ D / Ref 29 /
19. W.S. Benedict, R. Hermann : J. Quant. Spectr. Rad. Transf. 3, 265 (1963)
20. H. K. Shin : Chem. Phys. Lett. 10,81 (1971)
21. G.C. Berend, R.L. Thommarson : J. Chem. Phys. 58, 3454 (1973)
22. K.F. Herzfeld, T. A. Litovitz : Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves , Kapitel 7 (Academic Press Inc. , New York 1959).
23. H. L. Chen, R. L. Taylor, J. Wilson, P. Lewis, W. Fyle, J. Chem. Phys 61, 306 (1974)
24. N. Cohen, J.F. Bott : Aerospace Report TR - 0076 (6603) - 2 (76)

25. J. F. Bott : Chem. Phys. Lett. 23, 335 (1973)
26. D.L.Thompson : J. Chem. Phys. 57, 4164 (1972)
R. Quigley, G.L. Wolga : J. Chem. Phys. 63,5263 (1975)
H.K. Shin : Chem. Phys. Lett. 43, 4 (1976) und enthaltene Zitate
27. R.L. Wilkins : J. Chem. Phys. 58, 3038 (1973)
R.L. Thompson : J. Chem. Phys. 57, 4170 (1972), 60, 2000 (1974)
M.A. Kwok, R.L. Wilkins : J. Chem. Phys. 60, 2189 (1974)
R.F. Heidner III, J. F. Bott : J. Chem. Phys. 63, 1810 (1975)
J.F. Bott, R.F.Heidner III : J.Chem. Phys. 66, 2878 (77)
28. J.J. Hinchin : Appl. Phys. Lett. 27, 672 (1975)
J.J. Hinchin, R. H. Hobbs : J. Chem. Phys. 65, 3732 (1976)
29. R. E. Meredith, F. G. Smith : J. Quant. Spectr. Radiat. Transf. 13, 89 (1973)
30. J. M. Herbelin, G. Emanuel : J. Chem. Phys. 60, 689 (1974)
R.N. Sileo, J. A. Cool : J. Chem. Phys. 65, 117 (1976)
31. H. Pummer : IPP - Report IV /31 (1972) ; IV /87 (1976)
32. M.Sargent III, M.O. Scully, W.E. Lamb : Laser Physics (Addison-Wesley, London 1974)
33. M.F. Goodman, J. Stone, E. Thiele : J. Chem. Phys. 63, 2929 (1975)
34. J.A. Blauer, W. C. Solomon, J. W. Owens : Int. J. Chem. Kinet. 4, 292 (1972)
35. J. Christiansen : Numer. Math. 14, 317 (1970)
36. I.M.S.L. , G.N.B. Building, 7500 - Bellaine Boulevard, Houston, Texas, 77036
37. E.Keren, R.B. Gerber, A. Ben-Shaul : Chem. Phys. 21, 1 (1976)
38. J.C. Polanyi, K. B. Woodall : J. Chem. Phys. 56, 1563 (1972)

39. A. M. G.Ding, J. C. Polanyi : Chem. Phys. 10, 39 (1975)
40. U.Schmailzl : IPP - Report IV/75 (1974)
41. A. Ben - Shaul, K. L. Kompa, U. Schmailzl : J. Chem, Phys. 65, 1711 (1976)
42. L.H. Sentmann : in Druck bei J. Chem. Phys. (Aug 77)
43. J.F. Bott : J.Chem. Phys. 57, 96 (1972)
44. R.M. Osgood, P.B. Sackett, A.Javan : J. Chem. Phys. 60, 1464 (1974)
45. J. P. Airey, J. W. M. Smith : J. Chem. Phys. 57, 1669 (1972)
46. M.A.Kwok, R. L. Wilkins : J. Chem. Phys. 63, 2453 (1975)
47. S.N. Suchard, R. L. Kerber, G. Emanuel, J.S. Whittier : J. Chem. Phys. 57, 5065 (1972)
48. J.H.Kiefer, H.P.G. Joosten, W.D. Breshears: Chem, Phys. Lett. 30, 424 (1975)
49. J. L. Hill : Statistical Mechanics, Principles and Selected Applications (NewYork, McGraw-Hill Book Company Inc., 1956).
50. R.B. Bernstein, R.D.Levine : J. Chem. Phys. 57, 434 (1972) ; Advances in Atomic and Molecular Physics, Vol. 11 (Academic Press, New-York, 1975) und enthaltene Zitate.
51. Bronstein-Semendjajew : Taschenbuch der Mathematik (Verlag Harri Deutsch).
52. J.Procaccia, Y. Shimoni, R. D. Levine : J.Chem. Phys. 65, 3284 (1976)
R.D.Levine : J. Chem. Phys. 65, 3302 (1976)

53. J. Procaccia, R. D. Levine : J. Chem. Phys. 63, 4261 (1975) ;
64, 796 (1976) ; 64, 808 (1976)
54. J.J. Steinfeld, C. W. Clendening, L. E. Wilson : vorgelegt bei
J. Chem. Phys.
55. Y. Nachshon, P. D. Coleman : IEEE. J. Qu. El. QE-11, 654 (1975)
56. Gradsteyn, Ryzhik : Tabels of Integrals, Series and Products
(Academic Press, New-York u. London, 1965)

Zum Schluß möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die die Fertigstellung dieser Arbeit ermöglicht haben:

Für wissenschaftliche und finanzielle Unterstützung danke ich dem Direktorium der PLF, insbesondere Herrn Dr. K.L. Kompa und Herrn Dr. S. Witkowski.

Meine Kollegen von der Gruppe Laserchemie halfen mir mit zahlreichen Ratschlägen weiter. Herr Dr. H. Pummer und Herr Dr. D. Proch, die mir ihre experimentellen Daten zur Verfügung stellten, machten die Koordination von theoretischer und experimenteller Arbeit möglich.

Herr Dr. A. Ben-Shaul von der "Hebrew"-Universität in Jerusalem gab entscheidende Anregungen zur Aufstellung von Ratenkonstanten mit Hilfe der Surprisalmethode.

Vielen anderen Mitgliedern der PLF danke ich für hilfreiche Diskussionen, Frau E. Kaminski und Frä. A. Combes für die Erledigung der Schreibarbeiten, Frau J. Pfister für die Ausführung der Zeichnungen.