

Flüssigkeitslichtwellenleiter  
für  
gepulste Laser im IR

Diplomarbeit von  
Roland Jung  
vorgelegt der  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

durchgeführt am Institut für Lasermedizin  
Medizinische Einrichtungen der Heinrich-Heine Universität  
Düsseldorf

Prof. Dr. P. Hering

Mai 1996

*für meine Eltern*

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1 Anwendung des Er:YAG-Lasers in der Medizin.....	2
1.2 Lichtwellenleiter mit flüssigem Kern .....	7
<b>2. Experimenteller Aufbau.....</b>	<b>10</b>
2.1 Er:YAG-Laser.....	10
2.2 Energiedetektoren .....	12
2.3 Versuchsaufbau .....	12
2.4 Strahlparameter .....	14
2.5 Infrarot-Spektrometer.....	21
2.6 UV/VIS/NIR-Spektrometer .....	21
2.7 Massenspektrometer.....	22
<b>3. Auswahl und Eigenschaften der Lichtwellenleiter-Komponenten .....</b>	<b>23</b>
3.1 Flüssigkeiten.....	23
3.1.1 Eigenschaften von Tetrachlorkohlenstoff.....	24
3.1.2 Eigenschaften von Bromtrichlormethan.....	26
3.1.3 Einflüsse von Wasser und anderen chemischen Verunreinigungen.....	27
3.1.4 Absorption in Abhängigkeit von der Schichtdicke .....	31
3.1.5 Bestimmung der Zerstörschwelle .....	33
3.1.6 Thermische Effekte .....	36
3.2 Mantelmaterialien .....	43
3.2.1 Struktur und Eigenschaften von Teflon-Polymeren.....	43
3.2.2 Bestimmung der Schmelz- und Zersetzungsschwellen.....	46
3.3 Fenstermaterialien.....	57
3.4 Zusammenfassung .....	58
<b>4. Einkopplung und Transmission hoher Energien im Lichtwellenleiter.....</b>	<b>59</b>
4.1 Befüllung der Lichtwellenleiter .....	59
4.2 Einkopplung hoher Laserenergien.....	60
4.3 Diffusionsprozesse durch das Mantelmaterial .....	65
4.3.1 H <sub>2</sub> O-Permeation in den Lichtwellenleiter.....	65
4.3.2 CCl <sub>4</sub> -Permeation aus dem Lichtwellenleiter .....	68
4.4 Entstehung von Gasblasen .....	69
4.5 Transmissionseigenschaften .....	72
4.5.1 Transmission im gütegeschalteten Laserbetrieb .....	72
4.5.2 Transmission bei freilaufendem Laser .....	76
4.5.3 Vergleich verschiedener CCl <sub>4</sub> -gefüllter Lichtwellenleiter .....	81
4.6 Laserinduzierte Schädigung des Lichtwellenleiters .....	83
<b>5. Zusammenfassung .....</b>	<b>92</b>
<b>Anhang .....</b>	<b>95</b>
A1. CCl <sub>4</sub> -Daten .....	95
A2. CBrCl <sub>3</sub> -Daten .....	97
A3. Thermische Daten von Teflon-Polymeren.....	98
<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>99</b>

## 1. Einleitung

Der Laser mit seinen vielfältigen positiven Eigenschaften, zu denen unter anderem seine hohe Leistung und Kohärenz zählen, entwickelt sich gerade in der heutigen Zeit zu einem unverzichtbaren Bestandteil der Medizin. Aufgrund der Vielzahl vorhandener Lasertypen können medizinische Anwendungen vom ultravioletten bis in den mittleren infraroten Spektralbereich durchgeführt werden. Speziell beim Einsatz von Infrarot-Lasern kann die Absorption in Wasser von biologischem Gewebe ausgenutzt werden. Abb. 1.1 zeigt den Absorptionskoeffizienten von flüssigem Wasser als Funktion der Wellenlänge. Seit 1975 erstmals ein Erbium:YAG-Laser ( $2,94\ \mu\text{m}$ ) vorgestellt wurde, steht ein Laser zur Verfügung, der bei einer Wellenlänge nahezu im Maximum der Wasserabsorptionskurve emittiert. In den Bereichen der Zahnheilkunde, Dermatologie, Ophthalmologie und Chirurgie hat der Er:YAG-Laser seine Fähigkeiten bewiesen, Gewebe mit hoher Präzision sowie minimalem Trauma für den Patienten zu schneiden und abzutragen [1].

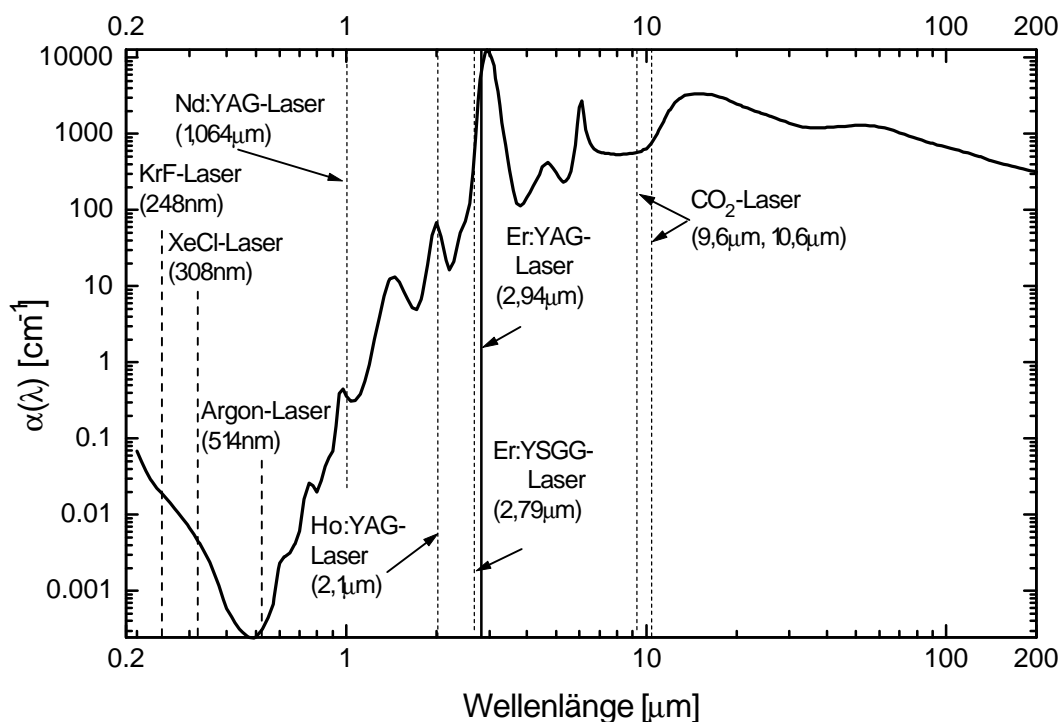


Abb. 1.1: Der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  von Wasser in Abhängigkeit von der Wellenlänge nach Werten aus [39]. Der Er:YAG-Laser emittiert nahezu im Maximum der Wasserabsorptionskurve. Als Referenz sind andere Laserwellenlängen aufgetragen.

Der klinische Einsatz dieses Lasers ist bislang nur im experimentellen Stadium möglich, da flexible Lichtwellenleiter, die den benötigten hohen Energiedichten standhalten, hierfür fehlen. Medizinisch einsetzbare Transmissionssysteme, die in Bezug auf Handhabung und Biokompatibilität mit Quarzfasern vergleichbar sind, sind zur Zeit für den Er:YAG-Laser noch nicht verfügbar [2]. Damit ist auch der Einsatz des Er:YAG-Lasers in der minimal invasiven Chirurgie nicht möglich.

Ziel dieser Arbeit ist der Aufbau und die Erprobung eines funktionstüchtigen, flüssigkeitsgefüllten Kunststofflichtwellenleiters, mit dem die für den praktischen Einsatz relevanten Rahmenbedingungen experimentell überprüfbar sind. Wesentliches Kriterium ist hohe Energieübertragung bei langer Lebensdauer.

## 1.1 Anwendung des Er:YAG-Lasers in der Medizin

Die Laserwellenlänge von  $2,94 \mu\text{m}$  wird stark von Wasser absorbiert (s. Abb. 1.1). Aufgrund der hohen Wasseranteile in den verschiedenen Gewebearten (s. Tab. 1.1) kann dieser physikalische Effekt in der Lasermedizin ausgenutzt werden. Aber auch nicht wasserhaltige organische und anorganische Bestandteile von Substanzen wie Knochen und anderen harten biologischen Materialien absorbieren diese Wellenlänge [1,3]. Diese Absorption ermöglicht den Einsatz des Er:YAG-Lasers sowohl zur Bearbeitung von weichen Gewebearten als auch zu einer präzisen Abtragung von kalkhaltigem Hartgewebe. Dabei reichen beispielsweise bei Arterien- gewebe bereits Laserenergiedichten um  $0,5 \text{ J/cm}^2$  aus [3, S. 30].

Gewebeart	Wassergehalt
Haut	70 %
Aorta	79 %
Knorpel	75 %
Knochen	10-30 %
Dentin	13 %
Zahnschmelz	2-3 %

Tab. 1.1: Wassergehalt verschiedener Gewebearten [1]

Aber auch härteste Gewebearten wie Zahnschmelz, Dentin, Zahnstein und Knochen können nahezu ohne Schmelzen der organischen Substanz abgetragen werden. Durch die Absorption entstehen hohe Druckdifferenzen im Gewebe, die zu einer Materialabtragung in Form von Mi-

kroexplosionen führen, und hartes Gewebe in Form von kleinen, harten Partikeln entfernen und ablatieren [1].

Bei der Laser-Gewebe-Wechselwirkung wird zwischen linearen und nichtlinearen Prozessen unterschieden. Abhängig von der eingestrahnten Leistungsdichte und Einwirkzeit werden durch laserinduzierte Effekte verschiedene Wirkungen erzielt. Diese sind in Tab. 1.2 aufgeführt. Abhängig von der eingestrahnten Energiedichte und Pulsdauer wird in der Medizin zwischen der Koagulation, der Photovaporisation, der Photoablation und der Photodisruption unterschieden.

	laserinduzierte Effekte	Leistungsdichten	Einwirkzeiten	Wirkungen
lineare Prozesse	photochemische Effekte	$< 1 \text{ W/cm}^2$	$> 1 \text{ s}$	Biostimulation Photodynamische Therapie (PDT)
	photothermische Effekte	$\text{W/cm}^2$ bis $\text{kW/cm}^2$	$\mu\text{s} - \text{s}$	Koagulation Vaporisation Karbonisation
nichtlineare Prozesse	Photoablation	$\text{MW/cm}^2$	ns	thermische Explosion
	Photodisruption	$\text{GW/cm}^2$	ns - ps	optischer Durchbruch, mechanische Stoßwellen

Tab. 1.2: *Laser-Gewebe Wechselwirkungen durch lineare und nichtlineare Prozesse. Entscheidend für die laserinduzierte Wirkung ist die eingestrahnte Leistungsdichte im Zusammenhang mit der Einwirkzeit.*

Gewebe wird koaguliert, wenn es durch die absorbierte Laserenergie auf Temperaturen aufgeheizt wird, die beispielsweise zu einem Verschließen der Gefäße führen. Das Gewebe wird hierbei biologisch inaktiv und stirbt ab. Bereiche, in denen eine unkontrollierte Koagulation auftritt, werden als Schädigungszonen bezeichnet [3].

Bei der Photovaporisation handelt es sich um einen linearen Prozeß, bei dem Gewebe durch die absorbierte Energie verdampft wird. Zur Gewebeabtragung ist dieser Prozeß ungeeignet, da dieser vergleichsweise langsame Vorgang zu einer erheblichen Erwärmung des umliegenden Gewebes und damit zu großen Schädigungszonen führt. Bei Vaporisation wird oft lediglich Austrocknung oder Karbonisation beobachtet [3].

Nach [40] basiert die Photodisruption, ein nichtlinearer Prozeß, auf der Ionisation von Gewebe. Bei Laserleistungsdichten im Bereich von  $\text{GW}/\text{cm}^2$  wird durch die hohe elektrische Feldstärke (ca.  $10^9$  V/m) das Gewebe ionisiert. Angewendet wird dieser Prozeß unter anderem zur Nierensteinzertrümmerung. Da zur Erzeugung dieser hohen Leistungsdichten überwiegend Farbstofflaser im sichtbaren Spektralbereich eingesetzt werden, wird auf diesen Effekt hier nicht näher eingegangen.

Der in der Tabelle 1.2 mit Photoablation bezeichnete nichtlineare Prozeß ist für die Gewebeabtragung ausschlaggebend. Für die Ablation ist die pro Volumen und Zeit eingestrahlte Leistung maßgeblich. Mit dem Er:YAG-Laser werden Leistungsdichten in der Größenordnung  $\text{MW}/\text{cm}^2$  bei Pulsdauern im ns-Bereich erzielt. Durch die im Vergleich zu Lasern im sichtbaren Spektralbereich geringe Photonenenergie von  $h \cdot \nu = 0,42$  eV überwiegt hier die Anregung vibronischer Niveaus. Diese bewirkt in Zusammenhang mit einer schnellen thermischen Relaxation eine Abtragung von Gewebe in Form von Mikroexplosionen [3]. Durch die kurzen Laserpulslängen kann Wärmeleitung vernachlässigt werden. Bei konstanter Pulsdauer zeigt die Photoablation als Funktion der Energiedichte folgendes Schwellenverhalten [4]:

Unterhalb einer stoffspezifischen Schwellenenergiedichte führt die eingestrahlte Energie zu einer Wärmeakkumulation und verbleibt im bestrahlten Volumen. Eine minimale Abtragung kommt nur mit großen thermischen Schäden zustande. Bei Energiedichten oberhalb der Schwellenenergiedichte wird das bestrahlte Gewebe abgetragen. Der größte Teil der eingestrahlten Energie wird mit dem ablatierten Material entfernt, so daß eine geringe Schädigung des umgebenden Gewebes nur während der Pulsdauer durch Wärmediffusion stattfindet.

Durch die geringe Ablationsschwelle aufgrund der hohen Absorption ist gerade der Er:YAG-Laser für die Gewebeabtragung geeignet. Der anorganische Teil von Knochen, Dentin und Zahnschmelz besteht im wesentlichen aus einer Hydroxylapatit-Matrix (Ca-Phosphat), der organische Teil hauptsächlich aus Kollagen. Beide Substanzen absorbieren bei der Er:YAG-Laserwellenlänge stark [1]. Daß hier eine präzise Bearbeitung durch photothermische Ablation möglich ist, zeigen verschiedene Studien, die in [3] angeführt werden:

In der Osteotomie (Knochenbearbeitung) findet bei Ablation mit dem Er:YAG-Laser keine Karbonisation und keine Kristallisation an den Schnittkanten statt. Durch den Heilungsprozeß schließt sich neu gebildeter Knochen nahtlos an den originären Knochen an. Im Gegensatz hierzu bleibt nach der Bestrahlung mit einem  $\text{CO}_2$ -Laser die Grenzlinie aus einer sehr dünnen Karbonisationsschicht bestehen. Eine Verzahnung mit dem originären Knochen findet nicht

statt und führt anschließend zu einer geringeren mechanischen Stabilität des Knochens. Auch gibt es Hinweise, daß Bakterien, die den Heilungsprozeß begünstigen, durch die niedrigeren Temperaturen bei Ablation mit dem Er:YAG-Laser überleben, während sie durch die höheren Temperaturen bei CO<sub>2</sub>-Laserbeschuß absterben.

Um einen klinischen Einsatz des Er:YAG-Lasers zu ermöglichen, werden flexible und mechanisch stabile Lichtwellenleiter benötigt. Diese müssen am distalen Ende Energiedichten über der spezifischen Schwellenenergiedichte des abzutragenden Gewebes liefern und daher eine ausreichende Transmission und eine hohe Zerstörschwelle für die spezielle Wellenlänge von 2,94 µm aufweisen. Quarzglas kann bei dieser Wellenlänge als Lichtwellenleiter nicht eingesetzt werden, da auch OH-Gruppen-arme Typen bei Wellenlängen über 2,5 µm zu stark absorbieren. Bei den zur Zeit erhältlichen Lichtwellenleitern müssen verschiedene Nachteile in Kauf genommen werden. Tab. 1.3 zeigt einige Vor- und Nachteile verschiedener Lichtwellenleiter für den Er:YAG-Laser.

<i>Art</i>	<i>Kern</i>	<i>Vorteile</i>	<i>Nachteile</i>
Chalcogenid	z.B. Ge <sub>a</sub> As <sub>b</sub> Se <sub>c</sub> Te <sub>d</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• gute Transmission (1dB/m)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• mechanisch nicht stabil</li> <li>• kleine Zerstörschwelle</li> <li>• toxisches Material</li> </ul>
Halogenid	AgCl <sub>x</sub> Br <sub>1-x</sub> (0 ≤ x ≤ 1)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• gute Transmission (1dB/m)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• mechanisch nicht stabil</li> <li>• lichtempfindlich</li> </ul>
Fluorid	ZrF <sub>4</sub> (u.a. Fluoride)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• gute Transmission (1dB/m)</li> <li>• hohe Energiedichte</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• feuchtigkeitsempfindlich</li> <li>• kleine toxische Splitter</li> <li>• niedrige Flexibilität</li> </ul>
Saphir	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fe <sup>2+/3+</sup> /Ti <sup>4+</sup> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• sehr gute Transmission (0,8 dB/m)</li> <li>• hohe Energiedichte</li> <li>• nicht toxisch</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• mechanisch nicht stabil</li> <li>• sehr teuer</li> <li>• niedrige Flexibilität</li> </ul>

Tab. 1.3: Vor- und Nachteile verschiedener Lichtwellenleiter für den Er:YAG-Laser [2,3,4]

Chalcogenid-Fasern wurden bereits 1965 vorgestellt. Wegen der Toxizität durch enthaltenes Arsen und ihrer hohen Brüchigkeit scheiden sie für einen medizinischen Einsatz aus. Zirkonium-Fluorid-Fasern weisen eine hohe Zerstörschwelle auf. Probleme bereiten toxische Splitter des Materials, wenn die Faser in direktem Gewebekontakt zur Ablation verwendet wird. Diese können sich besonders bei hohen Energiedichten durch eine Zerstörung des distalen Endes der Faser im Gewebe einlagern. Zur Augenüberdruck-Behandlung (Glaukom) kön-

nen sie nur dann gefahrlos eingesetzt werden, wenn der Laserstrahl in einem Applikatorhandstück auf ein kurzes Quarzfaserstück am Ende umgekoppelt wird. Die nichttoxische Saphirfaser weist eine sehr kleine Dämpfung von unter 0,8 dB/m und eine hohe Zerstörschwelle auf. Aber schon bei Faserdurchmessern von nur 300  $\mu\text{m}$  ist ihre Flexibilität sehr gering, so daß sie durch ein Cladding geschützt werden muß. Vom Hersteller wird ein Kurzzeit-Biegeradius von 60 mm (Belastbarkeit für wenige Minuten, [Angabe Laser Components]) angegeben. Ein weiterer Ansatz sind dielektrisch beschichtete Hohlleiter. Die momentan noch hohen Dämpfungen zwischen 12-16 dB/m und die starke Transmissionsabhängigkeit bei Biegung schränken den Einsatz dieser Lichtwellenleiter stark ein. In Jena untersucht zur Zeit eine Forschungsgruppe im Rahmen einer Machbarkeitsstudie die Entwicklung geeigneter Silizium-Fasern. Dieses Halbleitermaterial ist für die Er:YAG-Strahlung transparent, da die Bandlücke größer ist als die Photonenenergie bei 2,94  $\mu\text{m}$ . Der derzeitige Stand der Forschung erlaubt noch keinen Vergleich mit den anderen Fasern [2].

Bei diesen Festkörper-Lichtwellenleitern ist die für die Lasermedizin erforderliche Biegsamkeit begrenzt. Sie ist hier prinzipiell desto größer, je kleiner der Durchmesser des Lichtwellenleiters ist. Für die beschriebene Abtragung von Gewebe wird bei einer Wellenlänge von 2,94  $\mu\text{m}$  eine Energiedichte in der Größenordnung von 10  $\text{J}/\text{cm}^2$  benötigt [3, S.29]. Die Biegsamkeit bei der erforderlichen Energiedichte erscheint derzeit bei Festkörper-Lichtwellenleitern als kritisch.

Bei flüssigkeitsgefüllten Lichtwellenleitern stellt sich diese Problematik nicht. Sie besitzen den Vorteil, auch bei großem Durchmesser von 1-2 mm sehr flexibel zu sein und weisen bei geeignetem Mantelmaterial eine hohe mechanische Stabilität auf. Der Nachweis, daß dieser Lichtwellenleitertyp die benötigte Energiedichte übertragen kann, wird in Kapitel 4 geführt.

## 1.2 Lichtwellenleiter mit flüssigem Kern

Ein flüssigkeitsgefüllter Lichtwellenleiter besteht aus einem Kunststoffschlauch bzw. einer Kapillare, der mit einer Flüssigkeit befüllt ist. Besitzt die Flüssigkeit einen höheren Brechungsindex als das Mantelmaterial, werden die Lichtwellen nach dem Prinzip der Totalreflexion geleitet. Abb. 1.2 zeigt den schematischen Aufbau eines solchen flüssigkeitsgefüllten Lichtwellenleiters. An beiden Enden ist dieser mit einem für die Laserstrahlung transparenten Fenstermaterial verschlossen.

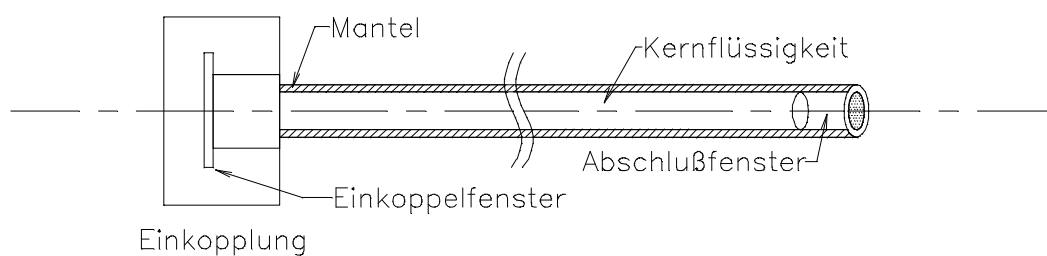


Abb. 1.2: Schematischer Aufbau eines flüssigkeitsgefüllten Lichtwellenleiters

Grundprinzip für die Übertragung von Licht in einem Lichtwellenleiter ist die Totalreflexion. Voraussetzung für Totalreflexion ist der Übergang von einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Medium. Hierbei darf ein materialabhängiger Grenzwinkel  $\vartheta_G$  nicht überschritten werden (s. Abb. 1.3). Dies gilt wiederum, falls der von außen einfallende Strahl einen maximalen Eintrittswinkel  $\alpha_{max}$  nicht überschreitet. Die numerische Apertur eines Lichtwellenleiters wird folgendermaßen definiert [5]:

$$NA = n_L \cdot \sin \alpha_{max} = n_K \cdot \sin \vartheta_G \quad (1.1)$$

$$NA = \sqrt{n_K^2 - n_M^2} = n_K \cdot \sqrt{2\Delta} . \quad (1.2)$$

$NA$ : Numerische Apertur

$\vartheta_G$ : Grenzwinkel der Totalreflexion

$\alpha_{max}$ : maximaler Eintrittswinkel bzw. Akzeptanzwinkel

$n_L$ : Brechungsindex der Luft bzw. der Umgebung

$n_K$ : Brechungsindex des Kernmaterials

$n_M$ : Brechungsindex des Mantelmaterials

$\Delta$ : relativer Brechzahlunterschied von Kern- und Mantelmaterial

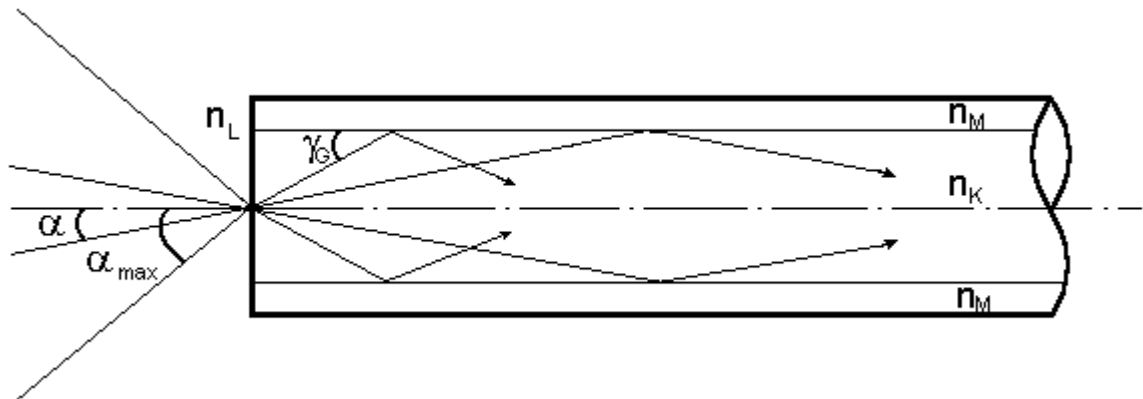


Abb. 1.3: Grenzwinkel  $\gamma_G$  und maximaler Eintrittswinkel  $\alpha_{max}$  (Akzeptanzwinkel)

Da der so aufgebaute Lichtwellenleiter für die Übertragung hoher Laserenergien geeignet sein soll, ist die Auswahl der verwendeten Materialien und deren Eigenschaften entscheidend für die Phänomene im Lichtwellenleiter, die bei Laserbestrahlung die Transmission beeinflussen.

Das Schlauchmaterial des Flüssigkeitslichtwellenleiters muß neben dem geringeren Brechungsindex gegenüber dem flüssigen Kern eine Reihe zusätzlicher Eigenschaften aufweisen:

- *Chemische Inertheit*

Das Mantelmaterial muß chemisch inert gegenüber der benutzten Füllflüssigkeit sein, um eine Beeinflussung der Lichtleitung durch Quellen oder Lösen zu vermeiden.

- *Keine Wasserpermeabilität*

Für die verwendete Wellenlänge ist - bedingt durch die hohe Absorptionsfähigkeit - die Wasserfreiheit der Kernflüssigkeit entscheidend. Um ein Eindringen von Wasser in die Flüssigkeit des Lichtwellenleiters zu verhindern, darf deshalb von außen kein Wasser durch das Schlauchmaterial diffundieren.

- *Keine Permeabilität der Füllflüssigkeit*

Um Blasenbildung im Lichtwellenleiter zu vermeiden, darf auch die Kernflüssigkeit nicht durch das Mantelmaterial nach außen diffundieren. Besonderes Gewicht bekommt diese Forderung bei Verwendung toxikologisch nicht unbedenklichen Flüssigkeiten.

- *Glatte Schlauchinnenwand*

Um Verluste des Laserstrahls durch Streuung an Unebenheiten zu verhindern, muß das Material optisch glatt sein.

- *Hohe Transmission bei der Laserwellenlänge*

Da auch bei Totalreflexion das Licht teilweise in den Mantel eindringt (evaneszente Welle), sollte die Transmission des Mantelmaterials zur Gewährleistung der mechanischen und chemischen Stabilität für die Wellenlänge 2,94  $\mu\text{m}$  möglichst groß sein.

Mantelmaterial und Kernflüssigkeit stehen also in einer Wechselbeziehung und können nicht getrennt voneinander betrachtet werden.

Eine Substanz, die als Kernflüssigkeit in Lichtwellenleitern eingesetzt werden soll, muß grundsätzlich photochemisch stabil sein. Voraussetzung hierfür ist zunächst eine niedrige Absorption bei der Wellenlänge des Er:YAG-Lasers. Somit scheiden alle Substanzen als Kernflüssigkeit aus, die gerade bei dieser Wellenlänge absorbieren. In dem für den Er:YAG-Laser interessanten Energiebereich um  $3400\text{ cm}^{-1}$  (entspricht 2,94  $\mu\text{m}$ ) sind dies hauptsächlich Substanzen, die OH-Gruppen (Grundschnwingungen bei  $3400\text{ cm}^{-1}$ ) und / oder CH-Gruppen (Grundschnwingungen bei  $2900\text{ cm}^{-1}$ ) enthalten oder damit verunreinigt sind. Die Anregung von Obertönen oder Kombinationsschnwingungen auch wasserstofffreier Gruppen, deren Grundschnwingungen überwiegend unterhalb von  $1800\text{ cm}^{-1}$  liegen, können durch die großen Längen der Lichtwellenleiter ebenfalls zu starken Absorptionen bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  führen.

Die photochemische Stabilität bei hohen eingestrahnten Intensitäten von als Kernflüssigkeit geeigneten Substanzen ist bislang noch nicht ausreichend untersucht worden. Deshalb stellen die experimentellen Untersuchungen der photochemischen Stabilität, der Transmission sowie der thermischen Effekte innerhalb geeigneter Kernflüssigkeiten einen Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit dar. Der für diese Untersuchungen benötigte Laseraufbau und die benötigten analytischen Geräte werden im nächsten Kapitel vorgestellt.

## 2. Experimenteller Aufbau

Von besonderer Bedeutung für den experimentellen Aufbau sind der Er:YAG-Laser, die verwendeten Energiedetektoren sowie die Bestimmung der Strahlparameter. Sie werden explizit erläutert.

Zusätzlich wurde von der Spektroskopie Gebrauch gemacht, um chemische Zersetzungsprodukte nachweisen zu können. Verwendet wurden Infrarot- und UV/VIS/NIR-Spektroskope sowie Massenspektrometer.

### 2.1 Er:YAG-Laser

Die in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen wurden mit einem Er:YAG-Lasersystem (2,94  $\mu\text{m}$ ) der Firma SEO (Schwartz Elektro-Optics) durchgeführt.

Das aktive Lasermedium, ein Erbium-dotierter YAG-Kristallstab (Ytrium-Aluminium-Granat:  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_2$ ), wird mit einer Xenon-Blitzlampe optisch angeregt. Kristallstab und Blitzlampe werden mit Wasser gekühlt. Durch eine Modenblende, die zwischen Resonatorspiegel und Lasermedium sitzt, kann das räumliche Intensitätsprofil des Lasers beeinflusst werden. Der Laser kann freilaufend oder gütegeschaltet betrieben werden.

Im freilaufenden Laserbetrieb besteht der Resonator aus einem stationären Reflektor und einem Auskoppelspiegel mit  $R = 82,5 \%$ . Wird der hochreflektierende Spiegel durch einen auf einer Motorachse montierten, rotierenden Spiegel ersetzt, und der teildurchlässige gegen einen 60 %-Spiegel ausgetauscht, arbeitet der Laser im gütegeschalteten Betrieb.

#### **Freilaufender Laserbetrieb:**

Der freilaufende Er:YAG-Laser emittiert innerhalb der Dauer der Blitzlichtintensität eine Folge kurzer Lichtpulse, sogenannter Spikes. Die Dauer des Gesamtpulses ist abhängig von der verwendeten Blitzlampenspannung. Die Halbwertsbreite (FWHM) variiert zwischen  $t_p = 180$  bis  $260 \mu\text{s}$ . Die einzelnen Spikes haben eine Halbwertsbreite von etwa  $1 \mu\text{s}$ . Besonders in der Anstiegsflanke des Gesamtpulses treten zeitweise hohe Spikes auf, deren Intensitäten weit über dem Maximum des Gesamtpulses liegen können. Das Spiking läßt sich geringfügig durch Resonatorjustage ändern. Eine detaillierte Beschreibung des Spikings findet man in [15]. (Zeit-

aufgelöstes Emissionsverhalten des Lasers: vgl. Abb. 2.2). In dieser Betriebsart liefert der Laser Pulsenergien bis zu  $E_{\max} \approx 1,7 \text{ J}$ .

### Güteschalteter Laserbetrieb:

Im güteschalteten Betrieb des Lasers werden um drei Größenordnungen kürzere Lichtpulse und damit höhere Intensitäten als im freilaufenden Betrieb erzeugt. Durch den drehbaren Resonatorspiegel wird während eines Blitzlampenpulses die Güte des Resonators moduliert. Das Prinzip der Gütemodulation besteht darin, im Laserkristall Anregungsenergie zu speichern und diese Energie schlagartig in Form eines kurzen, intensiven Lichtpulses wieder freizusetzen.

Bei einer Repetitionsrate der Blitzlampe von 4 Hz und 19200 Spiegelumdrehungen pro Minute konnten Pulsenergien bis maximal 80 mJ bei Pulsdauern von 280 ns erreicht werden (Zeitlicher Verlauf: vgl. Abb. 2.4). In dieser Betriebsart konnten mit dem verwendeten Detektor keine Spikes nachgewiesen werden.

	Freilaufend	Güteschalteter
max. Pulsenergie	1,7 J bei 4 Hz	80 mJ bei 4 Hz
Repetitionsrate (max.) *	10 Hz	4 Hz
Pulslänge (FWHM)	200 $\mu\text{s}$	280 ns
Strahldurchmesser*	6,3 mm	2-3 mm
Strahldivergenz	3-4 mrad	6-8 mrad
Blitzlampenspannung	1100 - 1350 V	1150 - 1350 V

Tab. 2.1: Die technischen Daten des verwendeten Er:YAG-Lasers ( \*Herstellerangaben)

Die technischen Daten des Lasers sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Zur Dämpfung des Laserpulses werden externe Abschwächer hintereinander in den Strahlengang gesetzt. Im Gegensatz zur Variation der Blitzlampenspannung wird hierbei die Pulsform und -dauer nicht verändert. Da es sich bei Pulsform und -dauer um entscheidende Meßgrößen handelt, werden diese mit den weiteren Strahlparametern nach der Beschreibung des Versuchsaufbaus im Abschnitt 2.4 näher erläutert.

## 2.2 Energiedetektoren

Sowohl im gütegeschalteten als auch im freilaufenden Laserbetrieb wurden zur Messung der Pulsenergie zwei pyroelektrische Detektoren vom Typ RjP 734 der Fa. Laserprobe Inc. eingesetzt. Die Signale der Detektoren werden vom zugehörigen Zweikanal-Meßgerät RM 6600 der Fa. Laserprobe ausgewertet. In verschiedenen Meßbereichen mit Meßbereichmaxima zwischen 300  $\mu\text{J}$  und 3 J kann die Pulsenergie abgelesen werden. Die Detektoren sind vom Hersteller mit einer Quarz-Halogenlampe im 300  $\mu\text{J}$ -Bereich kalibriert. Für die Linearität der Meßbereiche untereinander wird ein Fehler von 1 % angegeben. Der Meßfehler der Pulsenergie wird mit  $\pm 5\%$  des abgelesenen Wertes und  $\pm 0,1\%$  des Meßbereichmaximums angeführt [16]. Die Meßwerte konnten über eine GPIB-Karte in den Rechner eingelesen und online weiterverarbeitet werden.

Zur Aufnahme des zeitlichen Intensitätsverlaufs des Laserpulses wurde ein Atomlagen-Thermosäulen-Detektor (ALT) der Fa. Fortech HTS GmbH verwendet. Die physikalische Wirkungsweise gleicht der von Thermosäulen. Die Bestrahlung der Detektorfläche aus einer  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schicht liefert eine Ausgangsspannung proportional zur eingestrahlenen Leistung. Die Anstiegszeit ist abhängig von der Schichtdicke des Detektors und wird bei einer Abschluß-Impedanz von 50  $\Omega$  mit  $t_A = 5\text{ns}$  vom Hersteller angegeben. Detaillierter ist dieser Detektor in [17] beschrieben. Das Signal des Detektors wurde mittels eines zeitlich hochauflösenden Oszilloskops (Tektronix TDS 620A, 500 MHz 2 GS/s, 8-bit) aufgenommen. Über eine GPIB-Karte wurde es in den Rechner eingelesen und anschließend weiterverarbeitet.

## 2.3 Versuchsaufbau

Den optischen Aufbau, an dem die verschiedenen Experimente durchgeführt wurden, zeigt Abb. 2.1. Der Strahl des Er:YAG-Lasers wird über bis zu 10 Quarzglas-Plättchen (A) abgeschwächt (Abschwächung pro Plättchen etwa 20 %) und mit der Linsenkombination (SA) auf einen Durchmesser von 15 mm aufgeweitet. Über einen Strahlteiler (ST) aus  $\text{CaF}_2$  werden 6 % der Intensität auf den Detektor ( $D_1$ ) (RjP 734) reflektiert. Der kollimierte Strahl wird mit einer  $\text{CaF}_2$ -Sammellinse (L) in eine Küvette (K) oder einen Lichtwellenleiter (LWL) fokussiert. Die verwendeten Brennweiten werden bei der Beschreibung der einzelnen Experimente angegeben. Die transmittierte Energie wird mit Hilfe von ( $D_2$ ) detektiert. Mit dem Energiemeßgerät

(EM) (RM6600) werden die Pulsenergien von ( $D_1$ ) und ( $D_2$ ) simultan bestimmt. Mit Verwendung des Strahlteilers (ST) ist es möglich, das Verhältnis der an ( $D_1$ ) zu ( $D_2$ ) gemessenen Energien pro Puls zu bestimmen. Statt ( $D_1$ ) oder ( $D_2$ ) kann auch der Detektor (ALT) zur Bestimmung des zeitlichen Intensitätsverlaufs in den Strahlengang gesetzt werden. Das Energiemeßgerät ist über eine GPIB-Schnittstelle mit dem PC verbunden und wird mit Hilfe von Labview-Programmen ausgelesen. Die Meßwerte der Laserpulse werden grafisch „online“ auf dem Computer-Bildschirm dargestellt und anschließend abgespeichert. Beeinflussungen der Transmissionsmessung durch eine Zerstörung der Optiken oder Energieschwankungen des Lasers werden so direkt beobachtet.

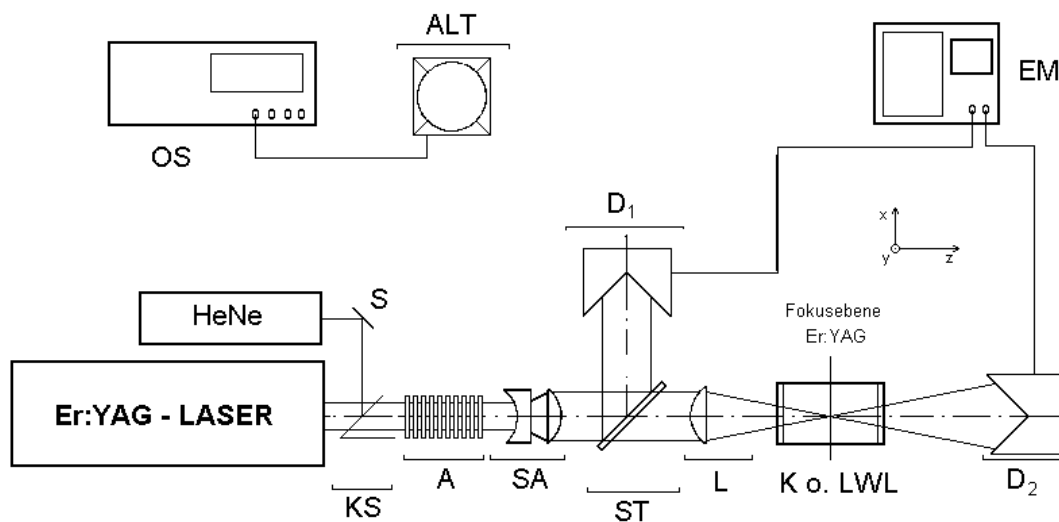


Abb. 2.1: Allgemeiner optischer Aufbau. S: Spiegel; KS: Klappspiegel; A: Abschwächer; SA: Strahlaufweitung; ST: Strahlteiler; L: Linse; K: Küvette; LWL: Lichtwellenleiter;  $D_1, D_2$ : Energiedetektoren; ALT: Zeitauflösender Detektor; EM: Energiemeßgerät; OS: Oszilloskop

Zur genauen Justage der Probe kann ein HeNe-Pilotlaser über den teildurchlässigen Klappspiegel (KS) in den Strahlengang des Er:YAG-Lasers eingeblendet werden. Der Strahl wird über (KS) auf die Kristalloberfläche des Festkörperlaser gelenkt. Der reflektierte Strahl ist in Strahlmitte parallel zur Strahlachse des Er:YAG-Lasers justiert.

In einer 10 cm langen Küvette kann eine Probe des zu untersuchenden Mantelmaterials in der Fokusebene des Er:YAG-Lasers positioniert werden. Es handelt sich um eine gasdichte Glasküvette mit einem Durchmesser von 25 mm. Diese ist an den Stirnflächen mit 2 mm dicken  $\text{CaF}_2$ -Fenstern verschlossen. In der Küvette ist die Probe so befestigt, daß sie sich bei Laserbestrahlung senkrecht zur Strahlachse im Strahlengang befindet. Das in der Küvette bei Laserbestrahlung entstandene Gas kann spektrometrisch untersucht werden. Dazu wird die Probe aus

dem Küvettenstrahlengang entfernt, ohne die Küvette zu öffnen. Für die Flüssigkeitsuntersuchungen wurden Küvetten mit unterschiedlichen Längen verwendet. Sie ermöglichen die Untersuchung der Flüssigkeiten bei verschiedenen Schichtdicken. Hier wurde die Küvettenmitte in Fokusebene positioniert.

Zur Einkopplung der Laserstrahlung in den Lichtwellenleiter wird die Strahlaufweitung (SA) entfernt. Der Laserstrahl wird nach dem Strahlteiler (ST) mit der Linse (L) in den Lichtwellenleiter fokussiert (vgl. Kap. 4.2). Linsen unterschiedlicher Brennweiten ermöglichen je nach Laserbetriebsart und Resonatorjustage den optimalen Strahltaillendurchmesser in der Fokusebene. Die Positionierung des Lichtwellenleiters zur Einkopplung der Laserstrahlung wird über eine Verschiebeeinrichtung in fünf Freiheitsgraden vorgenommen. Die Justage erfolgt in Richtung der x-, y- und z-Koordinaten sowie durch Winkeleinstellung um x- und y-Achse. Die transmittierte Energie am Lichtwellenleiterende wird ohne Verwendung einer Linse in den Detektor ( $D_2$ ) gekoppelt.

## 2.4 Strahlparameter

Um Aussagen über die Beeinflussung der unterschiedlichen Materialien durch die Laserbestrahlung zu treffen, ist eine eindeutige Angabe der verwendeten Strahlparameter notwendig. Die Pulsenergien sowie der zeitliche und der räumliche Intensitätsverlauf werden folgendermaßen bestimmt:

- **Pulsenergie**

Die Kalibrierung des Meßaufbaus geschieht durch einen Vergleich der Energien an Detektoren ( $D_1$ ) und ( $D_2$ ) ohne Probenküvette im Strahlengang. Dieser Vorgang wurde mehrfach wiederholt. Die Energien  $E_{n1}$  und  $E_{n2}$  der Detektoren ( $D_1$ ) und ( $D_2$ ) werden hierbei durch Mittelung über mindestens 100 Pulse bei den verwendeten Abschwächerzahlen  $n$  (Anzahl der Quarzglas-Abschwächer) bestimmt. Durch Division ergeben sich die Kalibrierungsfaktoren  $k_n = E_{2n}/E_{1n}$ . Mit dem Mittelwert  $k$  wird die Energie von ( $D_1$ ) kalibriert.

Bei der Messung der Transmission wird das Verhältnis der an Detektor ( $D_2$ ) gemessenen Energien  $E_{\text{trans}}$  zu den kalibrierten Eingangsenergien  $E_{\text{in}}$  gebildet:

$$\text{Transmission} \quad T = \frac{E_{trans}}{E_{in}} \quad (2.1)$$

Die Dämpfung wird folgendermaßen bestimmt:

$$\text{Dämpfung} \quad b = -10 \cdot \log \left( \frac{E_{trans}}{E_{in}} \right). \quad (2.2)$$

$E_{in}$ : eingekoppelte Energie [mJ]

$E_{trans}$ : transmittierte Energie [mJ]

$T$ : Transmission [%]

$b$ : Dämpfung [dB]

### • Zeitlicher Intensitätsverlauf

Zur Messung des zeitlichen Intensitätsverlaufs wurde der in Abschnitt 2.2 dargestellte Atomlagen-Thermosäulen-Sensor (ALT) eingesetzt. Das zur Intensität proportionale Signal wird vom Oszilloskop angezeigt und abgespeichert. Die Pulsenergie wurde durch Abschwächer reduziert, um den Detektor nicht zu zerstören

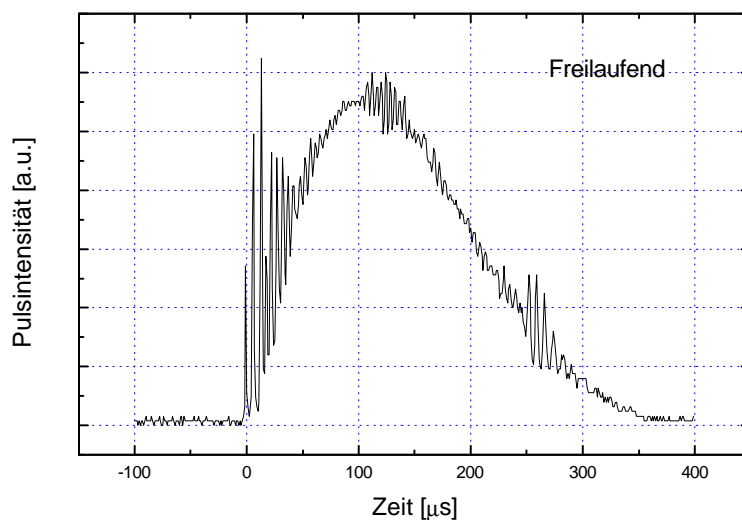


Abb. 2.2: Zeitlicher Verlauf eines Laserpulses im freilaufenden Laserbetrieb. Der Puls besteht infolge eines Einschwingvorgangs aus einer Reihe sehr scharfer Intensitätsmaxima, den Spikes. Das Auftreten hoher Spikes, besonders in der Anstiegsflanke des Pulses, kann durch eine Laserjustage nicht unterdrückt werden. (Zeitliche Auflösung 5 ns)

Den Laserpuls im freilaufenden Laserbetrieb des thermisch stabilisierten Lasers bei einer Repetitionsrate von 4 Hz zeigt Abb. 2.2. Der zeitliche Intensitätsverlauf zeigt ein Spiking, das

sich durch eine Justage des Resonators nicht weiter unterdrücken läßt. Der Laser wurde hier auf ein minimales Spiking justiert. Bei den zur Zerstörschwellenbestimmung eingesetzten Strahlparametern (mit Modenblende) ist die mittlere Halbwertsbreite des Pulses (FWHM) bei freilaufendem Laser

$$t_p = (200 \pm 30) \mu\text{s}.$$

Der angegebene Fehler von 15 % wird durch die Pulsdauer-Schwankungen verursacht.

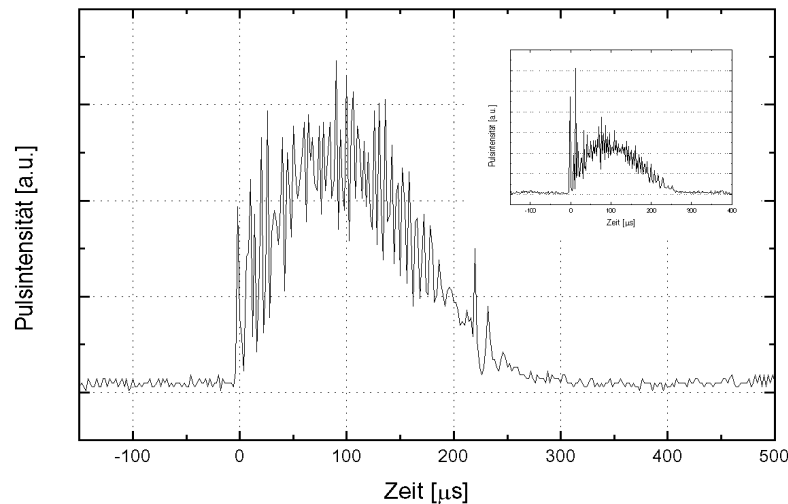


Abb. 2.3: Abhängig von der Justage können bei freilaufendem Laser Spikes auftreten, die den gleitenden Mittelwert des Pulsverlaufs bei weitem übersteigen. Das kleine Bild gibt ein Spiking wieder, wie es zeitweise beobachtet wurde.

Wird der Laser auf eine maximale Ausgangsenergie justiert ohne den zeitlichen Pulsverlauf zu beachten, kann ein verstärktes Spiking auftreten. Im Extremfall kann dies zu einer Pulsform führen, wie sie in Abb. 2.3 dargestellt ist. Das verkleinerte Bild zeigt Spikes, die bei dieser Profilform zeitweise gemessen wurden. Die Justage des Laserresonators beeinflusst auch den räumlichen Intensitätsverlauf (s. nächster Punkt).

Bei Einsatz des Lasers im gütegeschalteten Betrieb wird kein Spiking beobachtet. Die Halbwertsbreite des Pulses ist um drei Größenordnungen kürzer als im freilaufenden Laserbetrieb und liegt im Nanosekundenbereich. Bei dieser Pulsdauer sind die Einflüsse der verwendeten Kabel und Impedanzen bei der Messung zu beachten. Um Reflexionen an den Leitungsenden des Anschlußkabels und Einflüsse der Kabellängen zu vermeiden, muß der Wellenwiderstand aller Komponenten gleich sein. Die Impedanz des Oszilloskopeingangs, des Kabels und des Detektors betragen  $50 \Omega$ . Den typischen Pulsverlauf zeigt Abb. 2.4. Die mittlere Halbwertsbreite des Pulses ist

$$t_p = (280 \pm 20) \text{ ns.}$$

Hier wird der angegebene Fehler durch eine geringe Puls-zu-Puls-Schwankung und hauptsächlich durch die Anstiegszeit des verwendeten Detektors von  $t_A = 5 \text{ ns}$  verursacht.

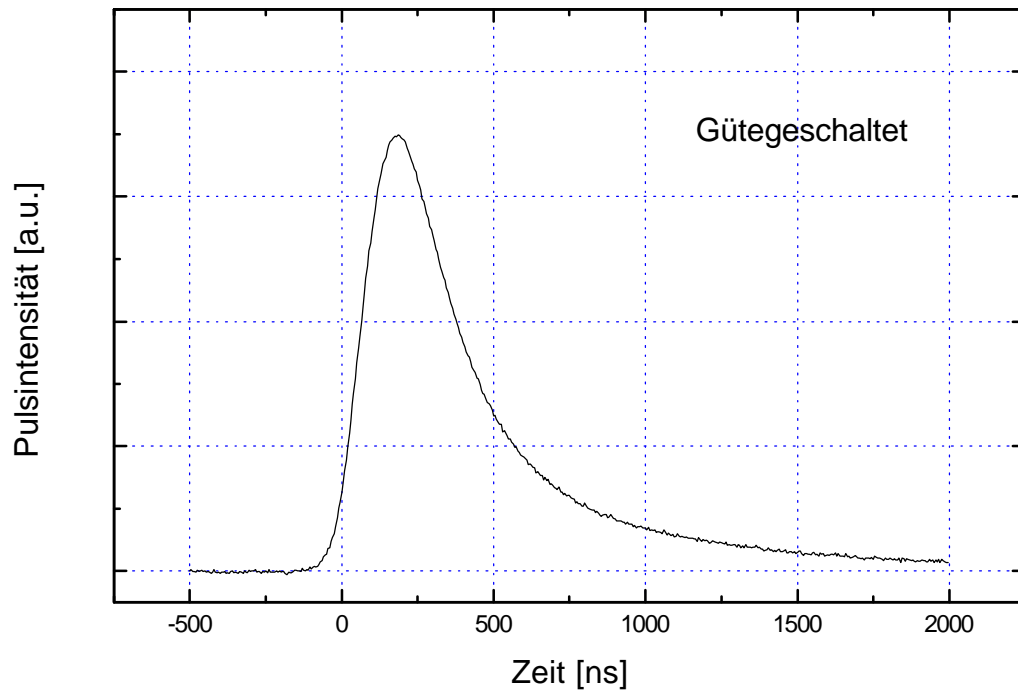


Abb. 2.4: Zeitliches Intensitätsprofil im gütegeschalteten Laserbetrieb (Auflösung 5 ns). Im Gegensatz zum freilaufenden Laserbetrieb ist die Halbwertsbreite (FWHM) des Pulses um drei Größenordnungen kürzer. Der Puls zeigt einen glatten Verlauf. Das typische Spikingverhalten des freilaufenden Lasers wurde nicht beobachtet.

### • Räumlicher Intensitätsverlauf

Wichtig für die Angabe der Zerstörschwelle in beiden Laserbetriebsarten ist das räumliche Strahlprofil auf der Probenoberfläche. Der Laser wird mit Hilfe der im Laserresonator angebrachten Modenblende auf ein nahezu gaußförmiges Intensitätsprofil justiert. Dazu wird das Profil des Lasers bei der Justage des Laserresonators mit Hilfe von Brennflecken auf Thermo- papier abgebildet (s. Abb. 2.5). Das Profil wird so zuerst auf eine kreissymmetrische

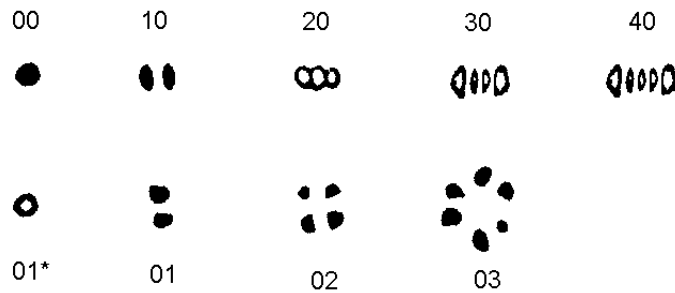


Abb. 2.5: Verschiedene Moden, die durch Justage des Lasers erreicht werden können. Die obere Reihe zeigt verschiedene transversale, die untere verschiedene azimutale Modenstrukturen ( $TEM_{ml}$ ) im gütegeschalteten Laserbetrieb.

Form gebracht. Anschließend werden mit Hilfe der Modenblende die höheren Moden unterdrückt. Es werden so Intensitätsspitzen im räumlichen Intensitätsprofil vermieden und es kann ein eindeutiger Strahldurchmesser auf der Probenoberfläche angegeben werden. Verbunden mit dem Einsatz der Modenblende ist eine Verringerung der Ausgangsenergie des Lasers. Auch der zeitliche Intensitätsverlauf muß, wie oben beschrieben, beachtet werden.

Das räumliche Intensitätsprofil in der Fokusebene von (L) wird mit Hilfe der Schneidmethode [18,19,20] bestimmt. Dazu wird mit einem xyz-Positioniersystem der Laserstrahl schrittweise mit einer Schneide abgedeckt. Hinter der Schneide wird die transmittierte Energie  $E_{\text{trans}}$  mit dem Detektor ( $D_2$ ) gemessen. Aus der Änderung der hinter der Schneide detektierten Energie in Abhängigkeit von der Schneidenposition kann die Intensitätsverteilung in der Ebene der Schneide bestimmt werden. Voraussetzungen dazu sind nach [21] eine rotationssymmetrische Intensitätsverteilung, ein stabiles Puls zu Puls Verhalten des räumlichen Profils und eine kleine Schrittweite im Vergleich zur Profiländerung. In der in Abb. 2.5 angegebenen Modenstruktur  $TEM_{00}$  werden diese Voraussetzungen erfüllt. Aus den erhaltenen Meßwerten kann der Intensitätsverlauf berechnet werden. Für einen gaußförmigen Intensitätsverlauf kann zwischen der Intensitätsverteilung  $I(x,y)$  und dem Signalverlauf hinter der Schneide ( $z=\text{const.}$ ) folgender Zusammenhang angegeben werden [20]:

$$I(x, y) = I_0 \cdot \exp \left[ -\frac{2(x^2 + y^2)}{w^2} \right] \quad (2.3)$$

Durch Integration über die freie Halbebene ergibt sich für die Strahlleistung hinter der Schneide:

$$\begin{aligned} P(x) &= \int_x^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} I(x', y) dy dx' \\ &= I_0 \cdot w \cdot \sqrt{\frac{p}{2}} \cdot \int_x^{\infty} \exp \left( \frac{-2 \cdot x'^2}{w^2} \right) dx' \end{aligned} \quad (2.4)$$

- $I$ : Intensität am Ort (x,y)
- $I_0$ : Intensität in Strahlmitte
- $w$ : Strahlradius ( $1/e^2$ )

Durch Differentiation folgt:

$$-\frac{dP}{dx}(x) = I_0 \cdot w \cdot \sqrt{\frac{p}{2}} \cdot \exp \left( \frac{-2 \cdot (x - x_M)^2}{w^2} \right) dx' \quad (2.5)$$

Als zusätzlicher Parameter wird die Strahlmitte  $x_M$  eingeführt, da die Lage der Strahlachse nicht bekannt ist. Es kann so aus den Werten der Schneidenmessung durch Differentiation eine Gaußkurve mit gleicher Breite wie die der Gaußschen Intensitätsverteilung berechnet werden.

Zur Bestimmung des Intensitätsprofils in der Fokusebene wurde eine 0,24 mm dicke Schneide mit einer Schrittweite von 20  $\mu\text{m}$  in den Strahlengang gefahren. Aus den gemessenen Energien  $E_{\text{in}}$  und  $E_{\text{trans}}$  wurde die pro Schneidenposition erhaltene Transmission  $T = E_{\text{trans}}/E_{\text{in}}$  berechnet. Um Fehler durch Energieschwankungen des Lasers zu minimieren, wurde die Transmission pro Puls gemessen und pro Schneidenstellung über 30 Laserpulse gemittelt. Die Transmissionswerte sowie das daraus durch numerische Differentiation berechnete und normierte Intensitätsprofil einer Meßreihe zeigt Abb 2.6. In das so erhaltene Intensitätsprofil wurde eine Gaußkurve gefittet (Least-Square-Fit-Verfahren). Der Abstand der beiden Punkte, bei denen die Gaußkurve auf  $1/e^2$  ihres Maximums abgefallen ist, wurde als Strahldurchmesser  $d_{1/e^2}$  in der Fokusebene angegeben.

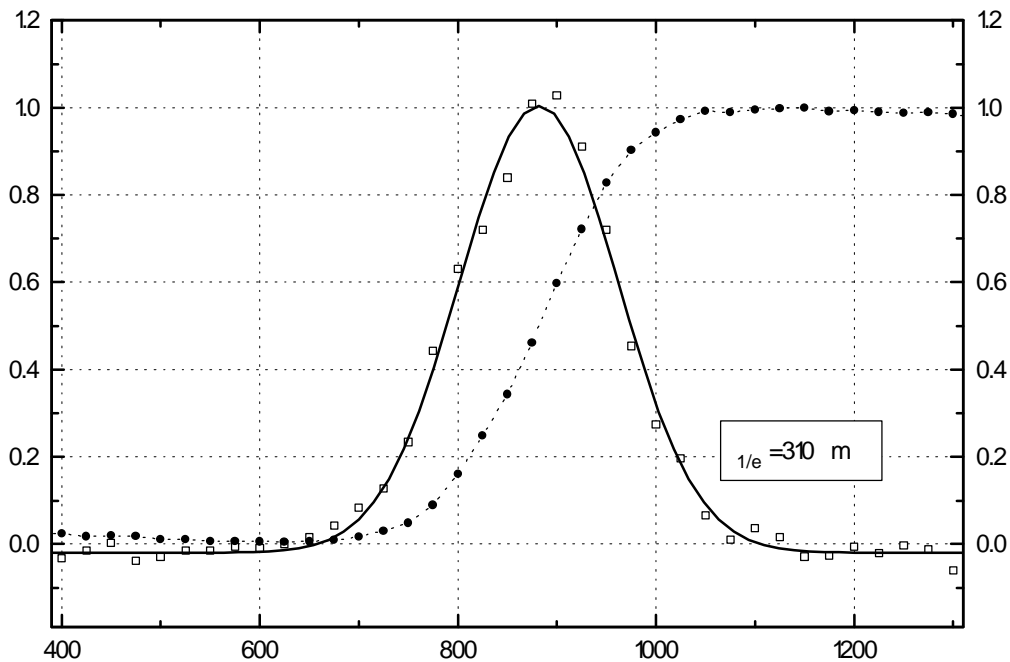


Abb. 2.6: Rechte Skala: Gemessene Transmissionswerte(•) des freilaufenden Lasers als Funktion der relativen Schneidenposition. Linke Skala: Das aus den Transmissionswerten durch Differentiation berechnete Intensitätsprofil (□) in Abhängigkeit von der relativen Schneidenposition. Der durch den Gaußfit ermittelte Strahldurchmesser beträgt hier  $d_{1/e^2} = 310 \text{ m}$ .

### • Berechnung der Energie- und Leistungsdichte

Während einer Meßreihe werden die Pulsenergien gemessen. Mit Hilfe des Durchmessers  $d_{1/e^2}$

wird eine effektive Fläche  $F_{\text{eff}} = \frac{\rho \cdot d_{1/e^2}^2}{4}$  berechnet. Auf diese Fläche wird die mit den Ener-

giedektoren integral bestimmte Energie als gleichmäßig verteilt angesehen. Mit der effektiven Fläche wird anschließend die Energie- bzw Leistungsdichte  $\Phi_E$  und  $\Phi_L$  berechnet. Die Meßfehler der beiden Größen ergeben sich aus der geometrischen Addition der relativen Fehler der einzelnen Meßgrößen.

Nach der Beschreibung des optischen Meßplatzes und der Bestimmung der Strahlparameter wird nun auf die Spektrometrie eingegangen.

## 2.5 Infrarot-Spektrometer

Zum Nachweis der chemischen Zersetzungsprodukte und Verunreinigungen wurden Absorptionsspektren im Infraroten von  $4000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  mit einem Gitterspektrometer vom Typ 325 (Perkin-Elmer) aufgenommen (Auflösung:  $0,5\text{ cm}^{-1}$ ). Die analysierten Flüssigkeiten und Gase befanden sich in Küvetten verschiedener Durchmesser und Längen, die mit Calcium-Fluoridfenstern gasdicht abgeschlossen waren. Die gemessenen Transmissionsspektren wurden von einem Schreiber dargestellt. Die zur Transmission proportionale Steuerspannung des Schreibers und eine der Wellenlänge proportionale Pulsfolge wurden über einen AD-Wandler von einem Computer aufgenommen, in ASCII-Dateien abgespeichert und weiterverarbeitet.

## 2.6 UV/VIS/NIR- Spektrometer

Um den Wassergehalt zu bestimmen, sowie farbliche Veränderungen der Kernflüssigkeit zu analysieren, wurden Absorptionsspektren im Bereich von  $200\text{-}3200\text{ nm}$  mit einem Spektrometer der Firma Perkin Elmer (Lambda 19) durchgeführt. Die Spektren wurden routinemäßig

in  $1\text{ nm}$  Schritten aufgenommen (Auflösung:  $0,1\text{ nm}$ ).

Die Untersuchungen der verschiedenen Flüssigkeiten wurden in einer Küvette aus IR-Quarzglas mit einer Schichtdicke von  $1\text{ cm}$  vorgenommen. Die Auswertung der Spektren wurde nach Umwandlung in ein ASCII-kompatibles Format mit dem Programm Origin (Version 3.5, Firma Microcal) durchgeführt.

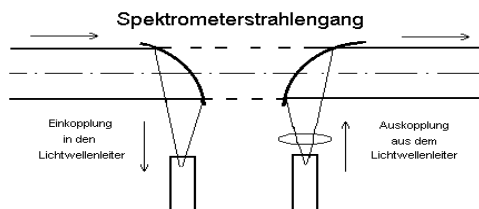


Abb. 2.7: Spektrometerein- und auskopplung

Mit einer speziell angefertigten Optik (s. Abb 2.7) konnten Spektren der Lichtwellenleiter aufgenommen werden. Diese Optik besteht aus einem fokussierenden Spiegel, der über einen  $90^\circ$ -Winkel den Spektrometerstrahl in den Lichtleiter einkoppelt. Der aus dem Lichtwellenleiter kommende Strahl wird über eine Kombination aus Linse und zweitem fokussierenden Spiegel kollimiert und über einen Winkel von  $90^\circ$  wieder in den Strahlengang des Spektrometers zurückgeführt. Durch die für die Spektroskopie sehr große Schichtdicke (Länge des Lichtwellenleiters ca. ein Meter) konnten Substanzen, wie z.B. Wasser, bis zu Konzentrationen im  $\text{mmol/l}$ -Bereich nachgewiesen werden.

## 2.7 Massenspektrometer

Die massenspektrometrischen Analysen wurden an zwei Massenspektrometern (MS) mit Gaschromatografiekopplung (GCMS) durchgeführt. Bei den Massenspektrometern handelte es sich um ein doppelfokussierendes Sektorfeld-MS der Firma MAT (Varian MAT, Typenbezeichnung CH7A) und um ein Quadrupol-MS der Firma Finnigan (Typenbezeichnung Incos 50). Die Einheitsauflösung beider MS betrug bis 1000 Massenzahlen eine atomare Masseneinheit. Über einen Split-Einlaß wurden 0,5-1 µl der Probe injiziert, wobei die Trennung durch eine 25 m OV1-PB-Säule erfolgte. Die Ofentemperatur der Säule wurde im Bereich von Raumtemperatur bis 180°C variiert, um auch weniger flüchtige Substanzen zu trennen. Die Chromatogramme zeigen den Gesamtionenstrom der durch die Säule im GCMS getrennten Substanzen in Abhängigkeit von der Retentionszeit. Der Gesamtionenstrom ergibt sich aus den Massenspektren (SCANS), die in definierten Zeitabständen aufgenommen wurden, und wird relativ zum Maximalpeak angegeben.

## 3. Auswahl und Eigenschaften der Lichtwellenleiter-Komponenten

In diesem Kapitel werden die einzelnen Komponenten des Lichtwellenleiters untersucht. Zunächst werden die für die Transmission optisch relevanten Eigenschaften erörtert sowie deren meßtechnische Erfassung unter Einschluß thermischer Effekte bis zur Bestimmung der Zerstörschwelle beschrieben.

Von gleichem Stellenwert sind auch die thermischen, chemischen und optischen Eigenschaften des Mantelmaterials. Es werden Schmelz- und Zersetzungsschwellen verschiedener Materialien verglichen.

### 3.1 Flüssigkeiten

Die in Abschnitt 1.2 aufgeführten Bedingungen schränken die Wahl einer geeigneten Flüssigkeit stark ein. Es wurde eine photochemisch stabile Substanz gefordert, die eine niedrige Absorption bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  aufweist und daher weder CH- noch OH-Gruppen enthalten darf. In [10] wurden bereits zahlreiche anorganische Flüssigkeiten, wie zum Beispiel  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  oder  $\text{Br}_2$  sowie verschiedene perhalogenierte Kohlenstoffverbindungen auf ihre Eignung untersucht. Als ungeeignet erwiesen sich die anorganischen Flüssigkeiten, da diese bei Kontakt mit Wasserdampf toxische (z.B. Bromdämpfe) oder ätzende (z.B. HCl) Verbindungen bilden und daher ein medizinischer Einsatz ausgeschlossen ist.

Perhalogenierte Kohlenstoffverbindungen sind besser geeignet. Dabei zeigte sich, daß durch die Anregung von Obertönen und Kombinationsschwingungen alle Moleküle mit mehr als einem C-Atom bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  zu stark absorbieren. Die geringste Absorption weist  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  auf, da die Laserwellenlänge hier genau zwischen zwei Kombinationsbanden liegt. Auch Moleküle mit CF-Bindungen zeigen eine zu starke Absorption. Schwerere Moleküle als  $\text{CBrCl}_3$  sind entweder chemisch instabil oder Feststoffe. Spektroskopisch weisen Tetrachlorkohlenstoff ( $\text{CCl}_4$ ) und auch Bromtrichlormethan ( $\text{CBrCl}_3$ ) die besten Transmissionseigenschaften bei  $2,94\text{ }\mu\text{m}$  auf [10]. Diese Substanzen werden bei höheren Energie- und Leistungsdichten durch Laserbestrahlung näher auf ihre Eignung als Kernflüssigkeit untersucht.

### 3.1.1 Eigenschaften von Tetrachlorkohlenstoff

Bei Tetrachlorkohlenstoff handelt es sich um ein farbloses Lösungsmittel, das sehr häufig in der IR-Spektroskopie eingesetzt wurde. Es gibt daher zahlreiche spektroskopische Untersuchungen über die Eigenschaften dieses Lösungsmittels und es ist in sehr hohen Reinheitsgraden (Uvasol) erhältlich. Die Grundschnwingungen von  $\text{CCl}_4$  und die Kombinationsschnwingungen im Bereich von  $3300 \text{ cm}^{-1}$  bis  $3500 \text{ cm}^{-1}$  sind in der Tabelle 5.1 angegeben. Es tritt eine Schnwingung mehr auf, als zunächst durch die Molekülgeometrie zu erwarten ist. Die Ursache für die Aufspaltung der vierten Grundschnwingung in  $\nu_4$  und  $\nu'_4$  ist das Auftreten von Fermi-Resonanz zwischen  $\nu_4$  und der Kombinationsschnwingung  $\nu_2+\nu_3$  [11].

Grundschnwingungen [ $\text{cm}^{-1}$ ]		Kombinationsschnwingungen [ $\text{cm}^{-1}$ ]	
$\nu_1$	214	$4\nu_4+\nu_2$	3355
$\nu_2$	311	$4\nu'_4+\nu_3$	3374
$\nu_3$	454	$4\nu'_4+\nu_1$	3471
$\nu_4$	761	$4\nu_4+\nu_3$	3498
$\nu'_4$	790		

Tab. 5.1: Grundschnwingungen von  $\text{CCl}_4$  und deren Kombinationen im Bereich von  $3300$  bis  $3500 \text{ cm}^{-1}$ . Die  $\nu_4$ -Schnwingung ist durch Fermi-Resonanz aufgespalten [10]

Das Extinktionsspektrum mit den eingezeichneten Schnwingungsfrequenzen zeigt Abb. 5.1 (Extinktion vgl. Glg. (3.4)). Die Wellenzahl des Er:YAG-Lasers und die Schnwingungen bis  $4\nu_4+\nu_3$  sind eingezeichnet. Höhere Frequenzen sind bei einer Schichtdicke von  $5 \text{ mm}$  nicht zu erkennen. Auch die in der Tabelle 3.1 angegebenen Kombinationstöne  $4\nu_4+\nu_2$  und  $4\nu_4+\nu_3$  sind erst bei Schichtdicken von einigen Dezimetern (Spektren von Schichtdicken über ein Meter s. Kap. 4) im Spektrum sichtbar. Die Maxima bei  $3617$  und  $3708 \text{ cm}^{-1}$  stammen nicht von  $\text{CCl}_4$ , sondern von Wasser. Diese werden im Abschnitt 3.1.3 näher erläutert.

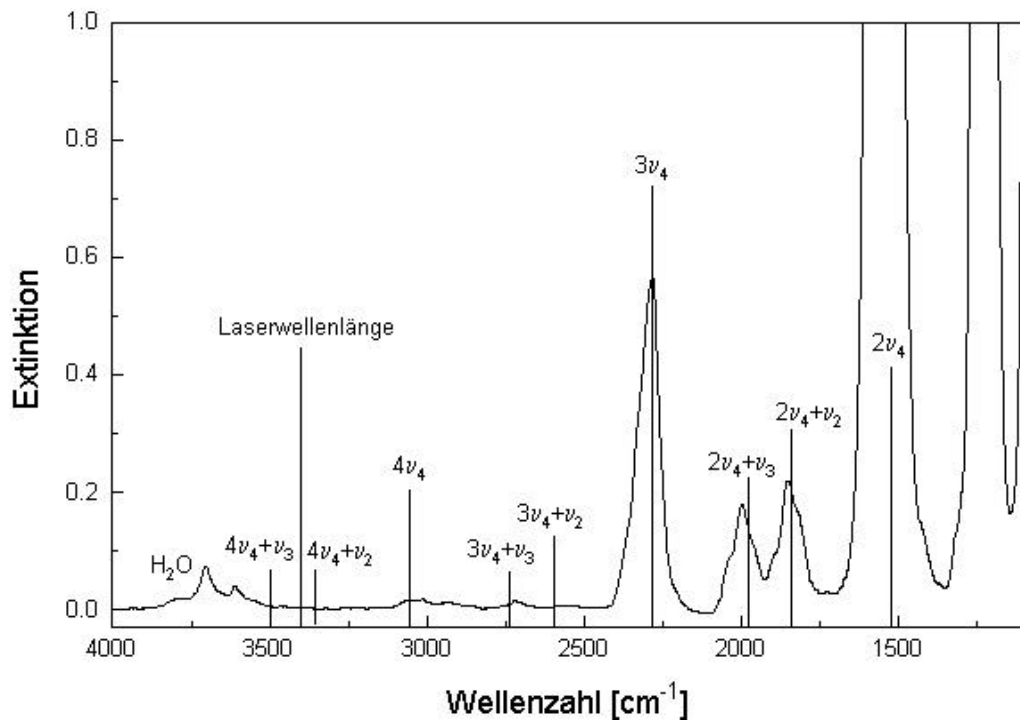


Abb. 5.1: Extinktionsspektrum von Tetrachlorkohlenstoff. Eingezeichnet sind die verschiedenen Schwingungsfrequenzen. Schichtdicke: 5 mm.

Der Brechungsindex läßt sich abhängig von der Wellenlänge nach der Sellmeier-Formel mit den Koeffizienten für  $\text{CCl}_4$  berechnen [12]:

$$n(l)^2 = K + \frac{a_1}{l^2 - l_1^2} + \frac{a_2}{l^2 - l_2^2} + \frac{a_3}{l^2 - l_3^2} + \dots \quad (5.1)$$

- $n$ : Brechungsindex
- $l$ : Wellenlänge
- $K$ : Konstante, s. Anhang A1
- $a_n, l_n$ : Koeffizienten, s. Anhang A1

Für eine Wellenlänge von 2940 nm ergibt sich hieraus ein Brechungsindex für  $\text{CCl}_4$  von  $n = 1,445$ .

### 3.1.2 Eigenschaften von Bromtrichlormethan

Bromtrichlormethan ( $\text{CBrCl}_3$ ) ist nur in geringeren Reinheitsgraden (>98%) als Tetrachlorkohlenstoff ( $\text{CCl}_4$ ) erhältlich. Laut GCMS-Analyse (vgl. Kapitel 3.1.5) ist es mit  $\text{CHBrCl}_2$  und  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$  verunreinigt. Dadurch ist eine aufwendige Destillation mit einer 60 cm Silbermantelvigreux- und 23 cm Vigreux-Kolonne notwendig. Die Verunreinigungen können so fast vollständig entfernt werden. Bei ausreichend hohem Reinheitsgrad sind auch hier Extinktionswerte um 2 dB/m theoretisch möglich [13].

Ein entscheidender Nachteil zu Tetrachlorkohlenstoff besteht in der niedrigeren Energie zur Dissoziation der C-Br-Bindung. Sie beträgt 207 kJ/mol (2,14 eV) im Gegensatz zu 284 kJ/mol (2,94 eV) der C-Cl-Bindung [14]. Dieser Unterschied ist entscheidend, da hier Tageslicht unterhalb einer Wellenlänge von 570 nm zu einer Abspaltung des Broms und zu weiteren Transmissionsverlusten oder chemischen Folgereaktionen führen kann. Das bedeutet, daß bei den in dieser Arbeit beschriebenen Grundlagenuntersuchungen die Lichtwellenleiter nur bei gedämpftem Licht bzw. im Dunkeln befüllt und gehandhabt werden konnten. Die Grundschwingungen von  $\text{CBrCl}_3$  können aus Tab. 5.2 entnommen werden.

Grundschwingungen [ $\text{cm}^{-1}$ ]		Kombinationsschwingungen [ $\text{cm}^{-1}$ ]	
$\nu_1$	716,3	$4\nu_4+\nu_3$	3347
$\nu_2$	422,3	$4\nu_4+\nu_5$	3395
$\nu_3$	247,3		
$\nu_4$	775,3		
$\nu_5$	295,0		
$\nu_6$	193,3		

Tab. 5.2: Grundschwingungen von  $\text{CBrCl}_3$  und deren Kombinationen im Bereich von 3300 bis 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Der Kombinationston  $4\nu_4+\nu_5$  liegt fast genau auf der Laserwellenlänge des Er:YAG-Lasers [10].

Das entsprechende Absorptionsspektrum mit den eingezeichneten Schwingungsfrequenzen zeigt Abb. 5.2. Obwohl die Substanz fünffach destilliert wurde, zeigt sie bei  $3000\text{ cm}^{-1}$  noch Spuren von Verunreinigungen, die CH-Gruppen enthalten. Der Brechungsindex ist mit  $n_{\text{CBrCl}_3} = 1,505$  angegeben [13].

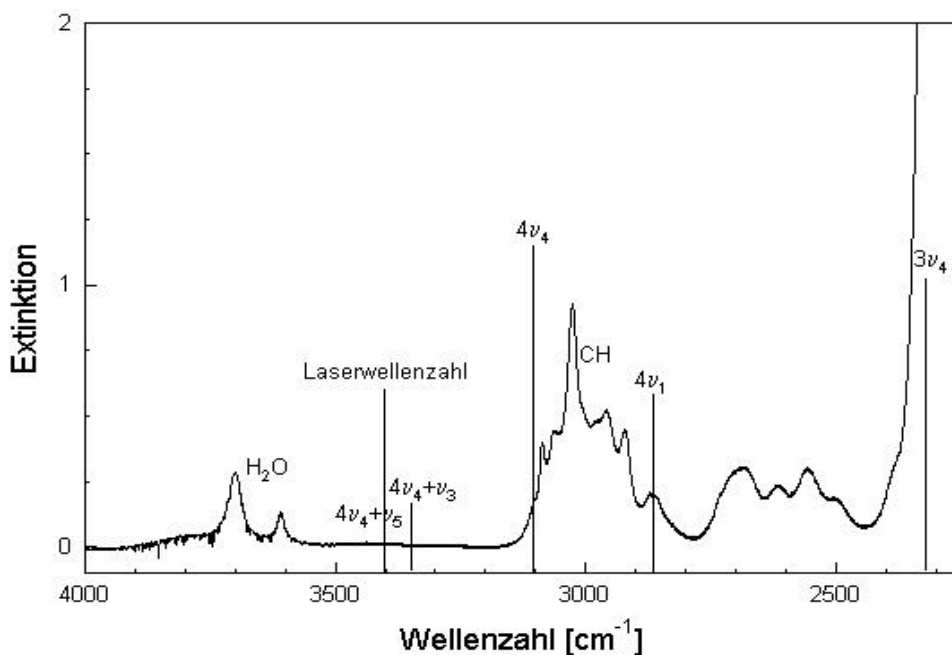


Abb. 5.2: Absorptionsspektrum von Bromtrichlormethan. Bei  $3000\text{ cm}^{-1}$  sind die Absorptionsbanden CH-haltiger Verunreinigungen zu erkennen. Die in der Tabelle 3.2 angegebenen Kombinationsschwingungen sind bei einer Schichtdicke von  $10\text{ cm}$  nicht zu beobachten.

### 3.1.3 Einflüsse von Wasser und anderen chemischen Verunreinigungen

Durch die absorbierenden OH-Gruppen beeinflusst der Wassergehalt der Kernflüssigkeit die Transmission bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  entscheidend. Die Auswirkungen werden am Tetrachlorkohlenstoff erläutert. In [22] wird für die maximal lösliche Wasserkonzentration in  $\text{CCl}_4$  bei  $25^\circ\text{C}$  ein Wert von  $8,62\text{ mmol/l}$  angegeben. Abb. 3.3 zeigt die Spektren von  $\text{CCl}_4$  angereichert mit definierten Mengen Wasser im Bereich von  $0$  bis  $8,62\text{ mmol/l}$  bei einer Schichtdicke von  $10\text{ cm}$ .

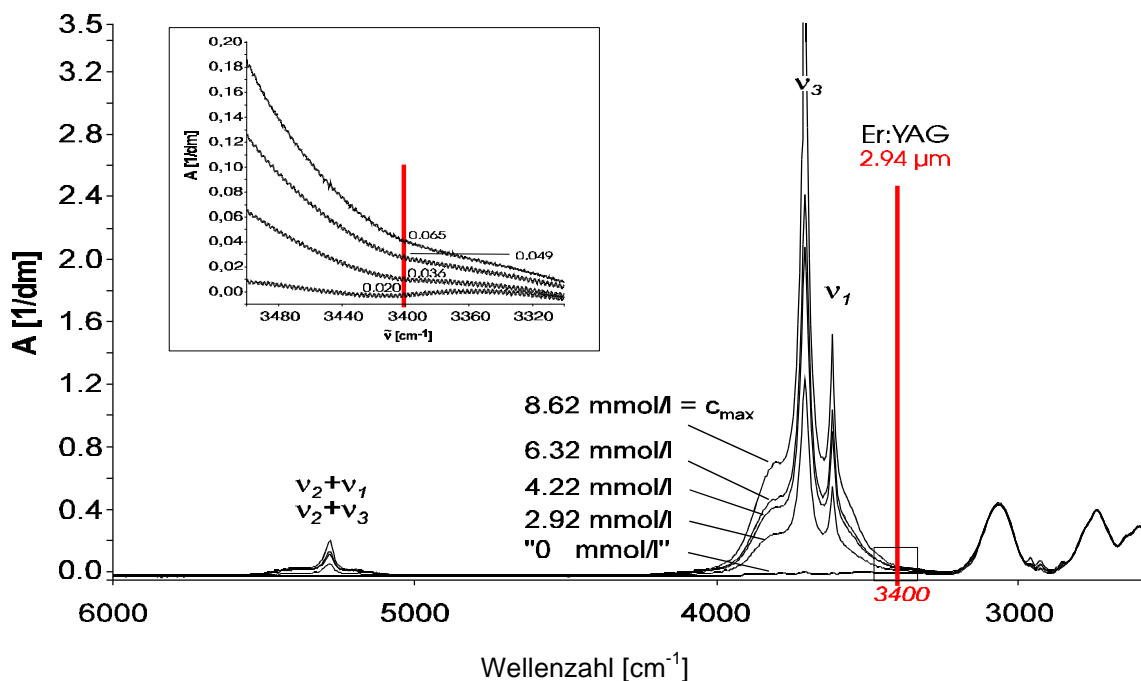


Abb. 3.3: Extinktionsspektrum von  $\text{CCl}_4$ , angereichert mit den angegebenen Wasserkonzentrationen bei einer Schichtdicke von 10 cm. Im Kasten vergrößert dargestellt ist der Extinktionsanstieg bei der Laserwellenlänge von 2,94  $\mu\text{m}$  (3400  $\text{cm}^{-1}$ ). Die Absorptionsbanden von gelöstem Wasser in  $\text{CCl}_4$  sind durch die fehlenden Wasserstoffbrückenbindungen um etwa 250  $\text{cm}^{-1}$  gegenüber den Banden des flüssigen Wassers verschoben (vgl. Abb. 1.1) [22].

Im Spektrum zu erkennen sind die symmetrische und die antisymmetrische Valenzschwingung von Wasser bei  $\nu_1=3617 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_3=3708 \text{ cm}^{-1}$ . Bei steigendem Wassergehalt sind sie für einen Extinktionsanstieg bei 3400  $\text{cm}^{-1}$  (Laserwellenzahl) verantwortlich. Dieser Extinktionsanstieg ist vergrößert dargestellt. Eine schwächere Absorptionsbande, die durch ihre separate Lage gut zur Konzentrationsbestimmung genutzt werden kann, wird durch den Kombinationston einer der beiden Schwingungen  $\nu_1$  oder  $\nu_3$  mit  $\nu_2$  bei  $\nu=5300 \text{ cm}^{-1}$  gebildet.

Die Hauptabsorptionsbanden des gelösten Wassers sind im Gegensatz zum flüssigen Wasser der Abb. 1.1 um etwa 250  $\text{cm}^{-1}$  in Richtung höherer Wellenzahlen verschoben. Diese Verschiebung ist ein Maß für die Abnahme der Wasserstoffbrückenbindungskräfte. Die Abnahme der Brückenbindungen bewirkt eine Erhöhung der Valenzschwingungsfrequenzen der beteiligten Gruppen bei gleichzeitiger Verschmälerung der Banden [23]. Durch die geringen Mengen Wasser, die in  $\text{CCl}_4$  gelöst werden können, sind die Einflüsse der Brückenbindung gering. Die Wassermoleküle schwingen unabhängig voneinander, so daß deren Absorption nahezu der von Wasserdampf entspricht. Es ergibt sich daher nur eine geringe Differenz von etwa

50 cm<sup>-1</sup> zum Spektrum von reinem Wasserdampf, was auf die Einflüsse des Lösungsmittels zurückzuführen ist [10].

Tetrachlorkohlenstoff besitzt aufgrund von Eigenabsorption bei der Laserwellenlänge eine Extinktion von 0,20 pro Meter (intrinsischer Wert) [22]. Wird die Wasserkonzentration bis auf den Sättigungswert von 8,62 mmol/l vergrößert, steigt die Extinktion bei 3400 cm<sup>-1</sup> auf einen Wert von 0,65 bei einem Meter Schichtdicke, was einem Dämpfungsanstieg von 2 dB/m auf 6,5 dB/m entspricht. Mit Hilfe der Absorptionsmessungen bei definiertem Wassergehalt konnten in [22] die mittleren Extinktionskoeffizienten bei den Wellenzahlen 3617 cm<sup>-1</sup>, der charakteristischen Schulter bei 3800 cm<sup>-1</sup>, 3710 cm<sup>-1</sup> und 5300 cm<sup>-1</sup> berechnet werden.

Tab. 3.3: *Extinktionskoeffizienten, bestimmt durch Zugabe von definierten Mengen Wasser unterhalb der Sättigungskonzentration in CCl<sub>4</sub> [22].*

$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon_{\nu}$ [l / (mmol · cm)]
3617	19 · 10 <sup>-3</sup>
3710	44 · 10 <sup>-3</sup>
3800	9 · 10 <sup>-3</sup>
5300	2,8 · 10 <sup>-3</sup>

Die Werte sind in Tab. 3.3 angegeben. Mit Hilfe dieser Extinktionskoeffizienten ist eine Berechnung des Wassergehaltes im Lichtwellenleiter möglich:

$$c_{H_2O} = \frac{A_{\nu}}{\epsilon_{\nu} \cdot l} \quad (3.2)$$

$\epsilon_{\nu}$ : Extinktionskoeffizient aus Tab. 3.3 [l / (mmol · cm)]

$A_{\nu}$ : Extinktion bei  $\nu$

$l$ : Länge des Lichtwellenleiters [cm]

$c_{H_2O}$ : Wasserkonzentration [mmol / l]

Eine Dämpfung, die auf eine Absorption von gelöstem Wasser in CCl<sub>4</sub> zurückzuführen ist, kann so spektroskopisch bestimmt werden.

### Andere chemische Verunreinigungen

In Tetrachlorkohlenstoff quellen viele Kunststoffe wie PVC, PMMA (Plexiglas), Silikon, PE, PP etc. Dies ist ein Grund dafür, warum diese Kunststoffe weder als Mantelmaterial noch als Dichtungsmaterial eingesetzt werden können. Diese Kunststoffe bestehen teilweise oder vollständig aus Kohlenwasserstoffen. Lösen sich diese, kann dies zu einem großen Absorptionsanstieg bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  durch die Absorptionsbanden verschiedener CH-Schwingungen führen.

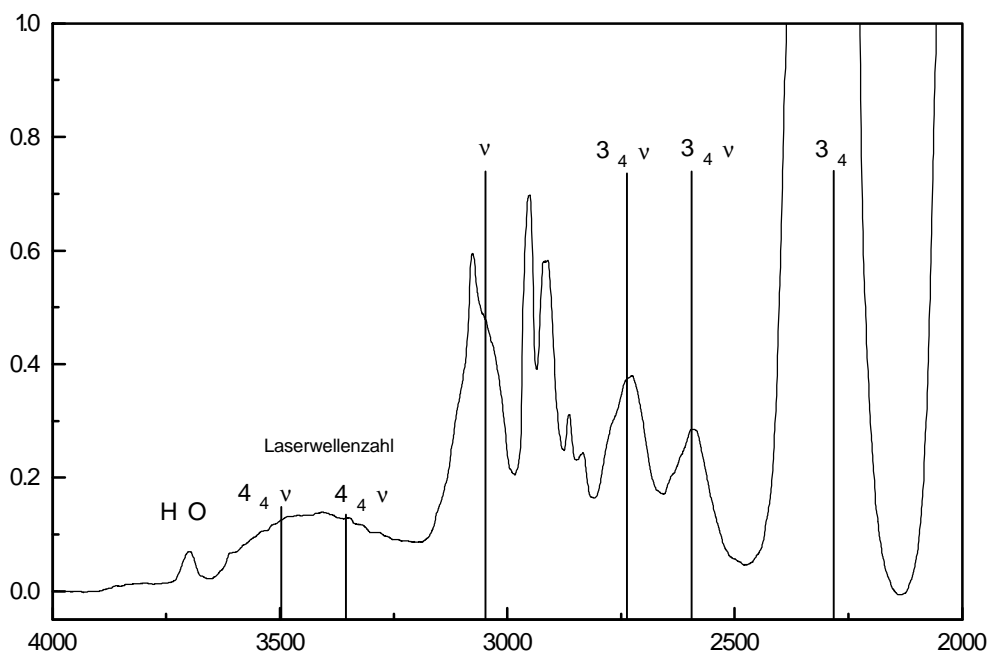


Abb. 3.4: Spektrum von verunreinigtem Tetrachlorkohlenstoff. Die Schwingungsbanden von  $\text{CCl}_4$  sind beschriftet. Die chemischen Verunreinigungen bestehen unter anderem aus gesättigten, ungesättigten und aromatischen CH-Valenzschwingungen. Der Rest von Wasser ist nicht für den großen Extinktionsanstieg bei der Wellenzahl des Lasers verantwortlich. (Schichtdicke: 10 cm)

Verschiedene Fette und Öle, wie sie zur Schmierung und Dichtung in Ventilen benutzt werden, dürfen aus demselben Grund nicht mit  $\text{CCl}_4$  in Berührung kommen. Abb. 3.4 zeigt ein typisches Spektrum von verunreinigtem  $\text{CCl}_4$ . Auch handelsübliche Klebstoffe, welche zum Befestigen und Abdichten der Auskoppelfenster des Lichtwellenleiters genutzt werden könnten, enthalten Kohlenwasserstoffe und werden von  $\text{CCl}_4$  gelöst. Bei der Konstruktion der in Abschnitt 4.1 beschriebenen Befüllungsanlage konnten daher nur Materialien wie Glas, Teflon und Metall verwendet werden.

### 3.1.4 Absorption in Abhängigkeit von der Schichtdicke

Für ein absorbierendes Medium der Schichtdicke  $d$  gilt für die transmittierte Intensität  $I_1$  in Abhängigkeit der eingestrahnten Intensität  $I_0$  das Lambert-Beer'sche Gesetz:

$$I_1(d) = I_0 \cdot \exp(-a(\lambda) \cdot d) \quad (3.3)$$

Der Wert  $a(\lambda)$  ist der für das Medium charakteristische Absorptionskoeffizient und im allgemeinen eine Funktion der Wellenlänge. Die absorbierte Lichtintensität  $dI_1$  ist nur proportional zur durchlaufenen Strecke  $dx$  und zur einfallenden Intensität  $I_0$ , wenn monochromatisches Licht der Wellenlänge  $\lambda$  ein homogenes Medium mit kleinen Intensitäten durchstrahlt. Die Intensitäten müssen so klein sein, daß durch die absorbierte Lichtintensität keine nichtlinearen Effekte verursacht werden.

**Definition:**

Um eine der Schichtdicke  $d$  proportionale Größe zu erhalten, wird die Extinktion definiert. In der Literatur wird diese Bezeichnung für verschiedene Größen genutzt. Zur Eindeutigkeit wird hier die Extinktion  $A$  wie in der Spektroskopie üblich definiert:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = e \cdot c \cdot d. \quad (3.4)$$

Dabei ist der Extinktionskoeffizient  $e$  eine Funktion der Wellenlänge. Die Extinktion besitzt keine Einheit und bezieht sich auf die angegebene Schichtdicke.

**Messung:**

Die im letzten Abschnitt angegebene intrinsische Dämpfung von 2 dB/m wurde in [22] bei einer Küvettenlänge von 10 cm spektrometrisch bestimmt. Zur Messung der Absorption der Laserstrahlung bei verschiedenen Schichtdicken von  $\text{CCl}_4$  wurden Küvetten mit 0,5, 10, 30, 60 und 100 cm Länge verwendet. Die Küvetten bestanden aus Glasrohren mit einem Durchmesser von 25 mm, die auf beiden Seiten mit 2 mm dicken  $\text{CaF}_2$ -Fenstern abgeschlossen waren. Es wurde so die Absorption von  $\text{CCl}_4$  bei Längen gemessen, wie sie bei den in Kapitel 4 vorgestellten Lichtleitern verwendet wurden. Das ultrareine, mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknete  $\text{CCl}_4$  wurde direkt in die Küvetten destilliert, so daß der Wassergehalt unter  $c_{\text{H}_2\text{O}} < 0,2 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  lag. Eine zusätzliche Absorption durch Wasser kann so bei den verwendeten Schichtdicken vernachlässigt wer-

den. Der Laserstrahl wurde durch ein Linsenteleskop auf 12 mm aufgeweitet und kollimiert. Durch die Aufweitung des Laserstrahls konnten thermische Effekte, wie sie im nächsten Abschnitt näher beschrieben werden, durch eine niedrige Energiedichte verhindert werden. Bei noch größerem Strahldurchmesser wird die Messung der Absorption durch Reflexionen an der Küvettenwand beeinflusst. Pro Pulsenergie, die zwischen 10 mJ und 1 J lag, wurde jeweils über 500 Pulse gemittelt. Die Absorption wurde bei zehn verschiedenen Pulsenergien gemessen. In Abhängigkeit von der Pulsenergie war die Absorption konstant. Die pro Küvette über die verschiedenen Pulsenergien gemittelten Werte sind in Abb. 3.5 dargestellt. Die Extinktion wurde nach Formel (3.4) berechnet.

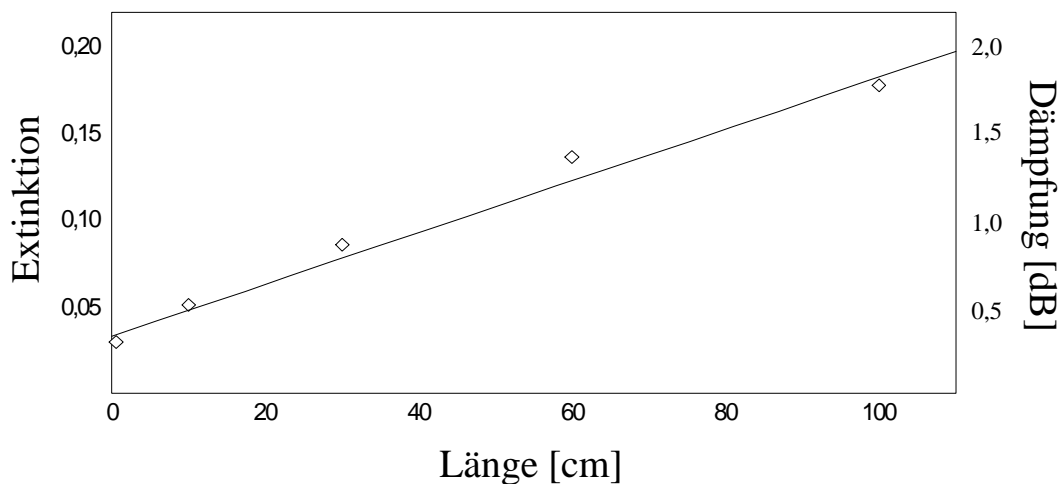


Abb. 3.5: Die Extinktion von  $\text{CCl}_4$  gemittelt über Pulsenergien zwischen 10 mJ und 1 J in Abhängigkeit von der Küvettenlänge. Die durch lineare Regression erzeugte Gerade hat eine Steigung von  $\epsilon c = 0,15 \text{ m}^{-1}$  und einen Achsenabschnitt von 0,32 dB (Reflexionsverluste)

Es ist so ein Vergleich der mit Hilfe des Lasers ermittelten und den im Spektrometer bestimmten Meßwerten möglich. Die durch lineare Regression erzeugte Gerade in der Abbildung weist eine Steigung von  $\epsilon c = 0,15 \text{ m}^{-1}$  auf und stimmt gut mit dem in [10] angegebenen Wert von  $0,14 \text{ m}^{-1}$  (im Spektrometer bestimmt) überein. Der Achsenabschnitt von 0,32 dB ( $\hat{=} 7\%$ ) ist auf Reflexionsverluste an den Grenzübergängen Luft- $\text{CaF}_2$  und  $\text{CaF}_2$ - $\text{CCl}_4$  jeweils am Ein- und Auskoppelfenster zurückzuführen. Für die Reflexion bei senkrechtem Einfall an einem Übergang gilt nach der Fresnel-Formel [24]

$$R_{\perp} = \left[ \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right]^2. \quad (3.5)$$

Mit den für 2940 nm berechneten Brechungsindizes

$$n_{\text{CaF}_2} = 1,4183 \text{ [25]},$$

$$n_{\text{CCl}_4} = 1,445 \text{ [12]}$$

und  $n_{\text{Luft}} = 1$

ergeben sich am Übergang Luft-CaF<sub>2</sub> Reflexionsverluste von  $R_{\perp} = 3\%$ . Dagegen können die Verluste am Übergang CaF<sub>2</sub>-CCl<sub>4</sub> von  $R_{\perp} = 0,02\%$  und die Absorption innerhalb der 2 mm dicken Fenstern vernachlässigt werden. Insgesamt ergeben sich so Reflexionsverluste von etwa 6 %, die insbesondere mit den in der 0,5 cm-Küvette gemessenen Werten im Rahmen der Meßgenauigkeit gut übereinstimmen. Die Dämpfung von 1,9 dB bei einem Meter Küvettenlänge stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem aus Spektromettermessungen berechneten Wert von 2 dB pro Meter [22] sehr gut überein.

Bei diesen Werten handelt es sich um die minimal erreichbaren Dämpfungen eines mit CCl<sub>4</sub> gefüllten Lichtwellenleiters. Die Transmission der Lichtwellenleiter einschließlich der Reflexionsverluste ist damit bei der Wellenzahl von  $3400 \text{ cm}^{-1}$  durch die intrinsische Absorption von Tetrachlorkohlenstoff auf 65% (=1,9 dB) bei einem Meter Länge begrenzt.

### 3.1.5 Bestimmung der Zerstörschwelle

Die Zerstörschwelle wird definiert als die Laserenergiedichte, ab der chemische Veränderungen der Substanz auftreten. Diese wurden hier massenspektrometrisch nachgewiesen. Die Untersuchung der Zerstörschwelle wurde an den beiden Flüssigkeiten CCl<sub>4</sub> und CBrCl<sub>3</sub> durchgeführt.

#### ***Durchführung der Messung:***

Zur Bestimmung der Zerstörschwelle von CCl<sub>4</sub> wurde der beschriebene Versuchsaufbau (Kapitel 2.3) verwendet. Die Eingangsenergie wurde zeitgleich über den Strahlteiler gemessen. Die Flüssigkeit befand sich in einer Infrasil-Küvette mit 1 cm Schichtdicke. Der Laserstrahl wurde über die Linse (L) mit  $f=100 \text{ mm}$  in die Küvette fokussiert. Die Küvettenmitte befand sich in der Fokusebene. Die verwendete Küvette wurde vor Laserbestrahlung sehr sorgfältig gereinigt, sowohl in Hinblick auf chemische Verunreinigungen als auch auf Staub

partikel. Die Küvette wurde mit den reinen Substanzen  $\text{CCl}_4$  (Uvasol) bzw.  $\text{CBrCl}_3$  (5x destilliert) befüllt und verschlossen. Die Analyse der Substanzen wurde vor und nach Laserbestrahlung mit dem in Kapitel 2 beschriebenen GC-Massenspektrometer durchgeführt. Die verwendeten Strahlparameter sind in Tab. 3.4 aufgeführt.

$t_p$ [s]	$f$ [mm]	$E_{in}$ [mJ]	$d_{1/e^2}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$f_E$ [ $\text{J}/\text{cm}^2$ ]	$f_L$ [ $\text{MW}/\text{cm}^2$ ]	Pulszahl $\text{CCl}_4$	Pulszahl $\text{CBrCl}_3$
$200 \cdot 10^{-6}$	100	980	310	1300	6,5	13026	13113
$280 \cdot 10^{-9}$	100	70	200	220	800	13207	13106

Tab. 3.4: Strahlparameter zur Zerstörschwellenbestimmung.  $t_p$ : Pulsdauer;  $f$ : Brennweite von  $L$ ;  $E_{in}$ : Eingangsenergie;  $d_{1/e^2}$ : Fokussdurchmesser;  $f_E$ : Energiedichte;  $f_L$ : Leistungsdichte;

### Ergebnisse:

#### Tetrachlorkohlenstoff:

Das Chromatogramm mit den massenspektrometrisch bestimmten Substanzen vor Laserbestrahlung ist in Abb. 3.6 dargestellt. Die massenspektrometrische Analyse des verwendeten  $\text{CCl}_4$  zeigte, daß es sich bis auf geringste Spuren von  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{COCl}_2$  (Phosgen) und  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  (Tetrachlorethylen), bedingt durch den Herstellungsprozeß, um eine Reinsubstanz handelt.

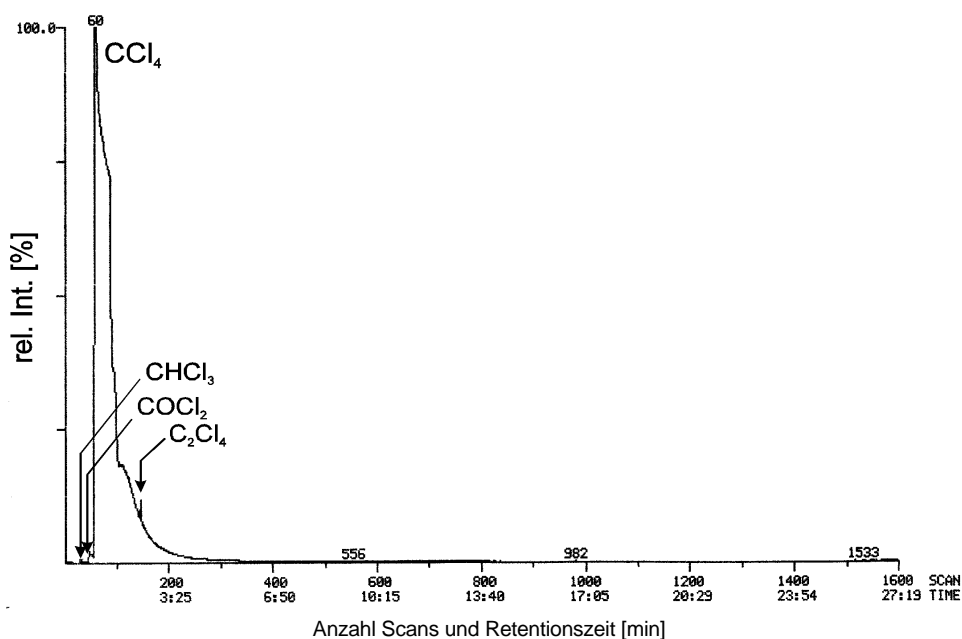


Abb. 3.6: GCMS-Chromatogramm von reinem  $\text{CCl}_4$  vor und nach Laserbestrahlung sind identisch. Es ist daher nur das Chromatogramm nach Laserbestrahlung dargestellt.

Nach Bestrahlung mit einer Gesamtenergie von 12,8 kJ im freilaufenden Laserbetrieb mit einer Repetitionsrate von 4 Hz bei  $\phi_E=1,3 \text{ kJ/cm}^2$  zeigte die GCMS-Analyse keine Veränderung des  $\text{CCl}_4$ . Das Chromatogramm nach Laserbestrahlung ist identisch (s. Abb. 3.6). Im gütegeschalteten Betrieb, bei Pulsenergien von 70 mJ und  $t_{\text{FWHM}}=280 \text{ ns}$  konnte auch keine Veränderung des  $\text{CCl}_4$  nachgewiesen werden. Für reines  $\text{CCl}_4$  konnte mit dem verwendeten Lasersystem keine chemische Zersetzung erreicht werden. Ein optischer Durchbruch im  $\text{CCl}_4$  wurde bei diesen hohen Energie- bzw. Leistungsdichten nicht beobachtet.

### Bromtrichlormethan:

Auch das Bromtrichlormethan zeigte bei gleichen Strahlparameter (eingestrahle Gesamtenergie: 12,8 kJ) ein identisches Chromatogramm vor und nach Laserbestrahlung. Dies zeigt Abb. 3.7. Hier befanden sich geringe Spuren von  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CHCl}_2\text{Br}$  und  $\text{CCl}_4$  vor und nach Laserbestrahlung in der Substanz. Auch hier konnte kein optischer Durchbruch beobachtet werden.

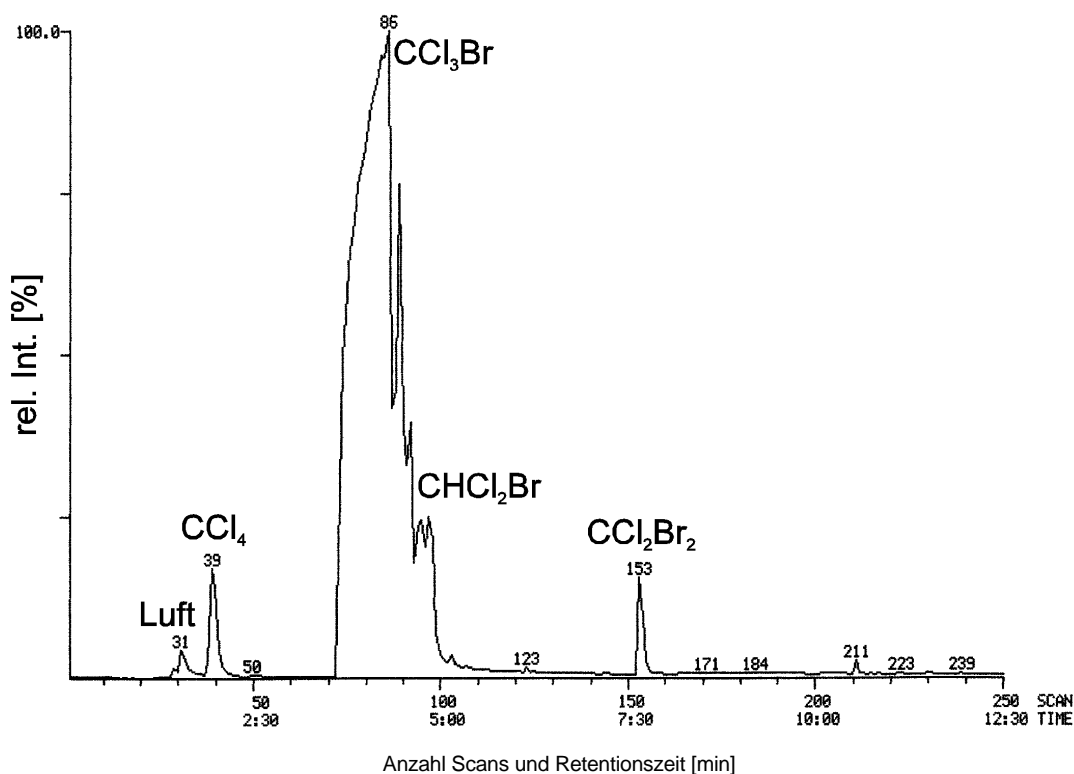


Abb. 3.7: GCMS-Chromatogramm von  $\text{CCl}_3\text{Br}$  vor und nach Laserbestrahlung.

Beide Flüssigkeiten sind bei der verwendeten Wellenlänge von  $2,94 \mu\text{m}$  und Energiedichten bis  $1,3 \text{ kJ/cm}^2$  photochemisch stabil. Es wurden in beiden Fällen durch Laserbestrahlung keine optischen Durchbrüche und keine chemischen Zersetzungsprodukte nachgewiesen. Auch die analysierten, herstellungsbedingten Verunreinigungen spielen in diesem Zusammenhang keine Rolle.

Aufgrund dieser experimentellen Ergebnisse bieten sich beide Substanzen uneingeschränkt als Kernflüssigkeiten für flüssigkeitsgefüllte Lichtwellenleiter an.

### 3.1.6 Thermische Effekte

Für kleine Laserintensitäten, bei denen keine nichtlinearen Effekte auftreten, ist das Lambert-Beer'sche Gesetz (3.3) gültig. Wird die Flüssigkeit durch die absorbierte Energie bei hohen eingestrahnten Energiedichten erwärmt, müssen thermische Effekte berücksichtigt werden. Durch eine lokale Volumenausdehnung der Flüssigkeit entstehen unterschiedliche Dichten, die zu einem Brechungsindexgradienten führen. Verbunden mit einer Konvektion in der Flüssigkeit bilden sich Schlieren in der Küvette. Brechungsindexgradient und Schlierenbildung lenken das eingestrahlte Laserlicht zeitabhängig ab. Mißt man die Transmission von  $\text{CCl}_4$  bei einer Schichtdicke von  $5 \text{ mm}$  bei unterschiedlichen Energiedichten mit dem beschriebenen Meßaufbau im freilaufenden Laserbetrieb bei einer Repetitionsrate von  $4 \text{ Hz}$ , erhält man die in Abb. 3.9 mit a) bezeichneten Meßwerte. Dieser Effekt ist in Abb. 3.8a grafisch dargestellt.

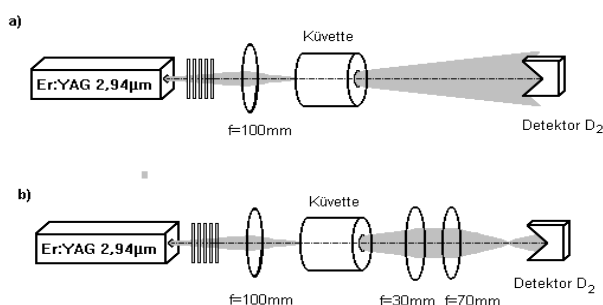


Abb. 3.8:

a) Aufbau ohne fokussierendes Linsensystem hinter der Küvette ( $d=5 \text{ mm}$  /  $\theta=10 \text{ mm}$ )

b) Aufbau mit fokussierendem System, so daß auch bei Vergrößerung des Divergenzwinkels die gesamte Energie detektiert wird.

Die Küvettenmitte befindet sich in der Fokusebene und die angegebenen Energiedichten beziehen sich auf diese Ebene. Der Detektor hinter der Küvette wurde so positioniert, daß der in Kurve a) gezeigte Abfall der Transmission deutlich zu erkennen ist.

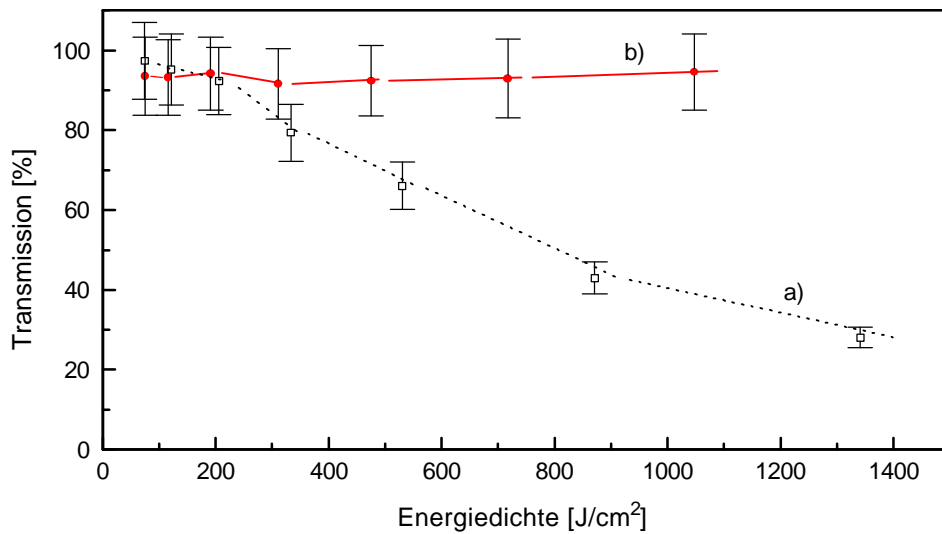


Abb. 3.9: Transmission von  $\text{CCl}_4$  bei unterschiedlichen Energiedichten im freilaufenden Laserbetrieb mit einer Repetitionsrate von 4 Hz. Durch thermische Effekte bei hohen Energiedichten gelangt ein Teil der transmittierten Energie nicht mehr in den hinter der Küvette positionierten Detektor (Kurve a). Wird der transmittierte Laserstrahl vollständig durch ein Linsensystem auf den Detektor abgebildet, erhält man die mit b) bezeichneten Meßwerte.

Mit steigender Eingangsenergie sinkt die gemessene „Transmission“ der Flüssigkeit. Daß dieser beobachtete Effekt nicht auf eine energieabhängige Absorption oder ähnliche Prozesse zurückzuführen ist, zeigt die Messung b) in Abb. 3.9. Diese Werte wurden unter gleichen Bedingungen mit einem zusätzlichen Linsensystem zwischen Küvette und Detektor aufgenommen (vgl. Abb. 3.8b). Eine Linse direkt hinter der Küvette kollimiert den Laserstrahl, der durch eine weitere Linse in den Detektor abgebildet wird. Dadurch wird gewährleistet, daß auch bei einer Vergrößerung der Strahldivergenz hinter der Küvette die gesamte transmittierte Energie detektiert wird. Das bedeutet, daß sich im freilaufenden Laserbetrieb der Divergenzwinkel des Laserstrahls hinter der Küvette mit zunehmender Energie vergrößert. Ferner ist mit steigenden Energien eine immer ausgeprägtere Schlierenbildung in der Flüssigkeit um den Fokus zu erkennen. Während und nach dem Laserpuls steigen die Schlieren nach oben und sind kurz vor Beginn des neuen Pulses nicht mehr zu beobachten.

Im gütegeschalteten Laserbetrieb bilden sich bei hohen Pulsenergien ebenfalls Schlieren, aber eine Änderung des Öffnungswinkels ist nicht zu beobachten.

Der in Abb. 3.9 gezeigte Effekt kann dadurch erklärt werden, daß ein Teil des eingestrahnten Lichts absorbiert wird und zu lokalen Temperaturerhöhungen im Probenmedium

führt. Bei einer über den Strahlquerschnitt nicht homogenen Intensitätsverteilung, wie sie im allgemeinen bei diesem Laser vorliegt, ist die im Medium erzeugte Joulesche Wärme eine Funktion des Ortes. Dadurch entstehen Gradienten der Dichte und des Brechungsindizes, so daß die optischen Eigenschaften des Probenmediums verändert und die Ausbreitung des eingestrahnten Laserlichtes im Medium beeinflußt werden. Dieser als „Thermische Linse“ bezeichnete Effekt wird in [26] für beliebig dicke Proben sowie in die Probe fokussiertes Laserlicht beschrieben. Die folgenden Gleichungen werden aus dieser Arbeit zitiert.

### *Qualitative Analyse des Strahlverlaufs*

Die Intensitätsverminderung des transmittierten Lichtes in Flüssigkeiten hat ihre Ursache in molekularen Absorptions- und Streuprozessen. Bei den hohen Reinheitsgraden des verwendeten Tetrachlorkohlenstoffs (Uvasol) kann die Streuung vernachlässigt werden. Verantwortlich für eine Änderung der Temperaturverteilung in der Flüssigkeit sind die im Lambert-Beer'schen Gesetz (3.3) bzw. (3.4) durch den Koeffizienten  $\epsilon$  beschriebenen dissipativen Absorptionsmechanismen. Hier wird die absorbierte Energie als Wärme an das Medium abgegeben. Wird ein gaußförmiger Laserstrahl angenommen (Ausbreitung in Richtung der  $z$ -Achse), wirkt dieser in der Flüssigkeit als Wärmequelle mit der Wärmequellendichte  $q(r,z)$  [26]:

$$q(r,z) = \frac{2eP}{\rho w(z)^2} \cdot \exp(-2r^2 / w(z)^2). \quad (3.6)$$

$q(r,z)$ : Wärmequellendichte [ $\text{W}/\text{m}^3$ ]

$e$ : Extinktionskoeffizient [ $\text{m}^{-1}$ ]

$P$ : Leistung [ $\text{W}$ ]

$w(z)$ : Strahlradius [ $\text{m}$ ]

$r$ : radialer Abstand zur Strahlmitte ( $r^2=x^2+y^2$ ) [ $\text{m}$ ]

Die Wärmequellendichte beschreibt die Störung der homogenen Temperatur im Probenmedium und führt durch Wärmeleitung und Konvektion zu einer zeitabhängigen Temperaturverteilung, die durch die Wärmediffusionsgleichung beschrieben werden kann. Die Wärmediffusionsgleichung im unbegrenzten Medium, die das räumliche und zeitliche Verhalten der Temperaturänderung  $T'(t)$  beschreibt, lautet [26]:

$$\frac{dT'(r,t,z)}{dt} = \nabla^2 T'(r,t,z) \cdot \frac{k}{c \cdot r} + \frac{q(r,z)}{c \cdot r}. \quad (3.7)$$

$T'(t)$ : Temperaturänderung,  $T'(t)=T(t)-T(0)$  [K],

$T(0)$ : homogene Temperatur vor Laserbestrahlung [K]

$k$ : Wärmeleitfähigkeit [W/(m K)]

$c$ : spezifische Wärmekapazität [J/(kg K)]

$r$ : Dichte [kg/m<sup>3</sup>]

Für den stationären Fall kann diese Gleichung unter Berücksichtigung der Randbedingungen unter der Voraussetzung gelöst werden, daß der Wärmetransport durch Konvektion vernachlässigt werden kann. Die Temperaturverteilung kann als stationär angenommen werden, wenn die Repetitionsrate des Laser groß ist verglichen mit dem Kehrwert der für den Aufbau des Temperaturfeldes charakteristischen Zeit  $t_c$  [26]:

$$t_c = \frac{w^2 \cdot c \cdot r}{k}. \quad (3.8)$$

$t_c$ : Charakteristische Zeit zum Aufbau der thermischen Linse [s]

$w$ : Strahlradius [m]

$c$ : Wärmekapazität [J / kg / K]  $c_{CCl_4} = 0,84 \cdot 10^3 \frac{J}{kg \cdot K}$  [27]

$r$ : Dichte [kg / m<sup>3</sup>]  $r_{CCl_4} = 1,584 \cdot 10^3 \frac{kg}{m^3}$  [28]

$k$ : Wärmeleitfähigkeit [W / m / K]  $k_{CCl_4} = 0,100 \frac{W}{m \cdot K}$  [29]

Mit den angeführten Literaturangaben berechnet sich für einen Strahlradius von 100 µm eine Zeit von  $t_c = 130$  ms zum Aufbau des Temperaturfeldes. Eine Repetitionsrate von 4 Hz ist daher nur um den Faktor 2 größer als der Kehrwert und es kann keine stationäre Temperaturverteilung angenommen werden. Erst ab Strahlradien von etwa 500 µm ist die Änderung der Strahlintensität schnell im Vergleich zu  $t_c$  und es kann für die Leistung in der Wärmequellendichte der zeitliche Mittelwert der eingestrahnten modulierten Leistung verwendet werden. Für ein begrenztes Medium kann dann die stationäre Temperaturverteilung im Streuvolumen abgeschätzt werden. In der Nähe der Strahlachse ( $r \leq w$ ) und für eine weit entfernte Berandung

( $R \gg w$ ) erhält man für die Temperaturdifferenz als Funktion des Abstandes von der Strahlachse und der Entfernung der Berandung die Näherung [26]

$$\Delta T(r) = \frac{e P}{4\pi k} \cdot \left\{ \ln(Eu) + \ln\left(\frac{2R^2}{w^2}\right) - \frac{2r^2}{w^2} \right\}. \quad (3.9)$$

$P$ : zeitlicher Mittelwert der eingestrahnten Leistung

$R$ : Radius der Probenzelle

$Eu$ : Eulersche Konstante = 0.577215664...

Für  $\text{CCl}_4$  ergibt sich bei einer mittleren Leistung von 1 Watt (Rep.-Rate=4 Hz bei  $E_{\text{in}}=250$  mJ) und einem Verhältnis  $R/w=10$  eine maximale Temperaturerhöhung in der Strahlmitte von  $0,5^\circ\text{C}$ . Erhöht sich die Temperatur, so vermindert sich im  $\text{CCl}_4$  die Dichte. Der Brechungsindex ist der Dichte proportional, so daß eine Temperaturerhöhung zu einer Verminderung der Brechzahl führt. Für kleine Temperaturbereiche ergibt sich für den Brechungsindex:

$$n(T) = n(T_0) + \frac{dn}{dT} \cdot (T - T_0). \quad (3.10)$$

$n(T)$ : Brechungsindex bei der Temperatur  $T$

$\frac{dn}{dT}$ : für Tetrachlorkohlenstoff =  $-6 \cdot 10^{-4}$  [29]

Für die im obigen Beispiel angeführte Temperaturerhöhung ergibt sich daher eine Brechungsindexverminderung von etwa  $3,3 \cdot 10^{-4}$  in der Strahlmitte. Da die Temperatur im Probenmedium eine Funktion der Zeit  $t$  und des Abstandes  $r$  von der Strahlachse ist, ergibt sich für die Orts- und Zeitabhängigkeit des Brechungsindexes [26]

$$n(r, t) = n_0 + \Delta T(r, t) \cdot \frac{dn}{dT}, \quad (3.11)$$

wobei  $n_0$  der Wert des Brechungsindexes bei der Temperatur des ungestörten Systems und  $\Delta T(r, t) = T(r, t) - T(r, 0) = T - T_0$  ist. Verwendet man für den Verlauf der Temperatur Gl (3.9), so erhält man eine stationäre parabolische Näherung für den Verlauf der Brechzahl in der Nähe

der Strahlachse, die es gestattet die optischen Eigenschaften des Probemediums analytisch zu beschreiben [26].

$$n(r) = n(\infty) \cdot \left( 1 + \frac{r^2 p_s^2}{2} \right) \quad (3.12)$$

mit

$$p_s^2 = - \frac{dn}{dt} \cdot \frac{e P}{\rho k n(\infty) w^2} \quad (3.13a)$$

$$n(\infty) = n_0 + \frac{dn}{dT} \cdot \frac{e P}{4\rho k} \cdot \ln \left( Eu \cdot \frac{2R^2}{w^2} \right). \quad (3.13b)$$

Bei hohen absorbierten Leistungen erhält man eine Brechzahl, die mit dem Quadrat von  $r$  anwächst. Eine Probe der Länge  $L$  mit dem in Gl. (3.13) angeführten Brechzahlverlauf wirkt wie eine Linse der Brennweite  $f(\infty)$  [26]:

$$f(\infty) = - \frac{1}{L \cdot p_s^2} \quad (3.14)$$

Das bedeutet, daß sich durch thermische Effekte der Brechzahlverlauf innerhalb des Mediums so ändert, als würde der Laserstrahl von einer Linse beeinflusst. Durch die negative Brennweite kann der qualitative Strahlverlauf im Experiment erklärt werden. Mit Hilfe der beschriebenen Methode zur Strahldurchmesserbestimmung wurde versucht, diesen Effekt genauer zu analysieren. Da aber eine relevante Änderung des Strahldurchmessers nach der Küvette erst bei großen Energiedichten auftritt, wird eine quantitative Analyse durch die dann stark auftretende Konvektion in der Flüssigkeit gestört. Durch die lokal begrenzte Erwärmung bilden sich Schlieren, die den eigentlichen Effekt der thermischen Linse zeitabhängig beeinflussen, so daß über eine große Zahl von Pulsen gemittelt werden muß und die Meßwerte stark streuen. Die Schlierenbildung kann durch Vergrößerung des Strahldurchmessers vermindert werden, jedoch erhöht sich dadurch die Zeit zum Aufbau der thermischen Linse, weshalb dieser Effekt starken zeitlichen Schwankungen unterworfen ist. In der Abb. 3.10 ist die relative Änderung des Strahldurchmessers nach der Küvette gegenüber der eingestrahnten Energiedichte für  $\text{CCl}_4$  im Vergleich zu  $\text{CBrCl}_3$  aufgetragen. Der Strahldurchmesser in Küvettenmitte betrug  $1000 \mu\text{m}$ . Trotz der starken Streuung der Meßwerte kann man erkennen, daß der Effekt bei Bromtrichlormethan stärker ist als bei Tetrachlorkohlenstoff.

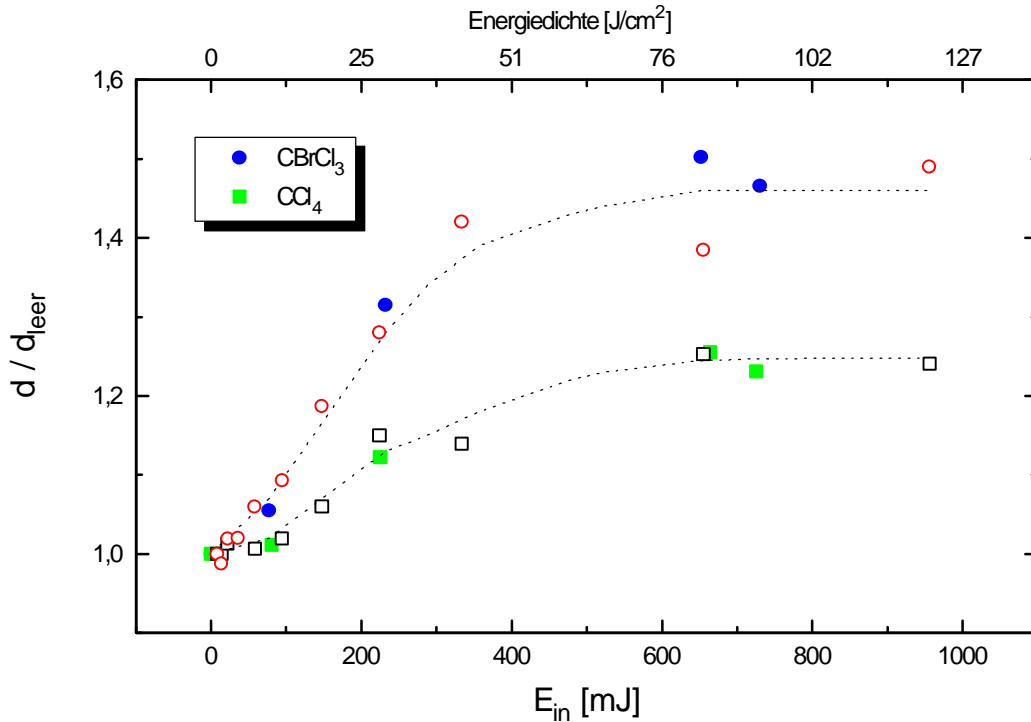


Abb. 3.10: Relative Änderung des Strahldurchmessers nach der Küvette durch Erhöhung der eingestrahlten Energiedichte. Der Strahldurchmesser in der Fokusebene in Küvettenmitte betrug 1000 mm. Die aufgetragenen relativen Durchmesser wurden in verschiedenen Abständen hinter der Küvette gemessen: ○, 50 mm und ●, 235 mm hinter der Fokusebene. Die Meßwerte der verschiedenen Substanzen wurden zur Übersichtlichkeit mit den gepunkteten Linien verbunden.

Bei Verwendung der Flüssigkeit im Lichtwellenleiter muß dieser Effekt minimiert werden. Die Vergrößerung des Divergenzwinkels hinter der Fokusebene in der Flüssigkeit kann zu zusätzlichen Verlusten durch Überschreitung des Grenzwinkels der Totalreflexion führen (vgl. Abb. 1.3). Bei der Einkopplung in den Lichtwellenleiter kann dieser Effekt minimiert werden, wenn zur Einkopplung eine Linse mit einer langen Brennweite verwendet wird. Durch eine homogene Ausleuchtung entstehen nur minimale Gradienten der Temperatur und damit auch ein minimaler thermischer Linseneffekt und keine Schlieren. Die Einkopplung der Laserstrahlung in den Lichtwellenleiter wird in Abschnitt 4.2 genauer beschrieben. Hinter der Einkopplung ist eine Schlierenbildung zu vernachlässigen, da sich bereits nach den ersten Zentimetern eine homogene Intensitätsverteilung (vgl. [10]) im Lichtwellenleiter ausbildet.

## 3.2 Mantelmaterialien

Von dem Kunststoff „Teflon“ werden die in Abschnitt 1.2 geforderten Bedingungen der Inertheit, der Permeabilität und der optischen Güte erfüllt. Schläuche aus anderen Kunststoffen wie PVC oder Silikon können diese nicht erfüllen, da sie zum einen nicht inert gegenüber den verwendeten Flüssigkeiten sind, zum anderen können sich bedingt durch den Herstellungsprozeß noch Rückstände von Weichmachern in den Schläuchen befinden, die sich in der Flüssigkeit lösen. Da es sich bei Teflon um einen komplexen polymeren Werkstoff handelt, wird im nächsten Abschnitt näher auf dessen Eigenschaften eingegangen. Anschließend werden die zur Definition einer Zerstörschwelle benötigten thermischen Eigenschaften des verwendeten Schlauchmaterials erläutert und die Schmelz- und Zersetzungsschwellen bestimmt.

### 3.2.1 Struktur und Eigenschaften von Teflon-Polymeren

Bei Teflon handelt es sich um einen Werkstoff, der durch Polymerisation von Tetrafluorethylen-Monomerbausteinen gebildet wird. Die Strukturformeln der Grundbausteine und des Polymers sind in Tab. 5.5 aufgeführt. Die Monomerbausteine bestehen aus organischen Fluorverbindungen, die eine Doppelbindung aufweisen. Während der Polymerisation werden die Doppelbindungen im Monomeren geöffnet und neue Bindungen zwischen den Molekülen geknüpft. Entsprechend dem Monomer nennt man das erzeugte Polymer Polytetrafluorethylen (PTFE), das von verschiedenen Herstellern unter dem Handelsnamen Teflon erhältlich ist [6].

Monomer	Polymer
Tetrafluorethylen $\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$\longrightarrow$ Polytetrafluorethylen $-\text{[CF}_2-\text{CF}_2\text{]}_n-$ (PTFE)

Tab. 5.5: Strukturformeln der Grundbausteine und des Polymers Teflon [6]

Für die Eignung des Materials als Mantel des Lichtwellenleiters (s. Abschn. 1.2) muß der Brechungsindex des Kunststoffes kleiner sein als der der Kernflüssigkeit ( $n_{\text{CCl}_4}=1,445$ ). PTFE

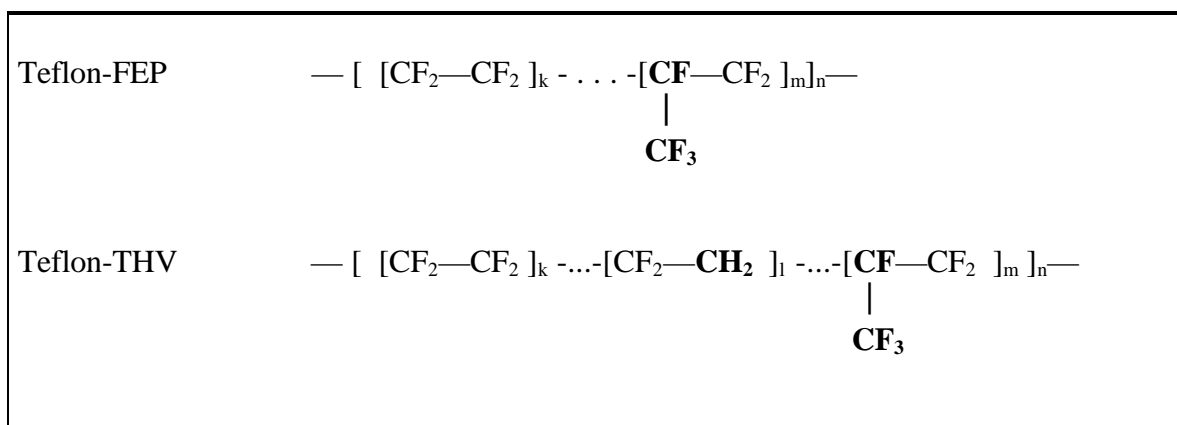
besitzt einen Brechungsindex von  $n=1,34$  [30] und erfüllt damit diese Bedingung. Die Oberfläche des Mantelmaterials muß eine hohe optische Güte aufweisen. Auch diese Bedingung kann bei Teflon-Schläuchen erfüllt werden, da durch ein entsprechendes Herstellungsverfahren homogene Schläuche mit einer sehr glatten Innenwand hergestellt werden können.

Durch die Beeinflussung der chemischen und physikalischen Verfahrensbedingungen während der Polymerisation können Parameter wie die statistische Verteilung der Kettenlängen oder die Häufigkeit und Länge von Seitenketten nur in gewissen Grenzen gesteuert werden. Dies hat zur Folge, daß die sich hieraus ergebenden Eigenschaften von polymeren Werkstoffen nur in Mittelwerten anzugeben sind. Während bei nichtpolymeren Werkstoffen (wie z.B. Metallen) Phasenübergänge bei diskreten Temperaturen stattfinden, geschieht dies bei Polymeren in Temperaturbereichen. Die Breite des Temperaturbereiches ist dabei von der Homogenität des jeweiligen Polymers abhängig und beträgt bei den hier betrachteten Polymeren bis zu 100 K [8].

Durch die im Vergleich zu anderen Bindungen sehr hohe Bindungsenergie der CF-Bindungen des Tetrafluorethylens von 500 kJ/mol (5,2 eV) [6] ist das durch Polymerisation hergestellte PTFE (Teflon) ein sehr stabiler und hitzebeständiger Werkstoff.

### ***Beimengung von Copolymeren***

Durch Beimengung von Zusätzen wie Perfluorethylenpropylen (FEP) oder Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Vinylidenfluorid (THV), siehe Tab 5.6, können während der Polymerisation die makroskopischen Eigenschaften des reinen Teflons verändert werden.



Tab. 5.6: *Strukturformeln von Teflon-FEP und -THV [7]. Diese Schlauchmaterialien wurden bei Laserbestrahlung genauer untersucht.*

Durch die Einlagerung von 50-90 % FEP-Copolymeren in PTFE-Polymeren entsteht Teflon-FEP. Es handelt sich um einen teilkristallinen Thermoplasten, der gut bei 392 °C verarbeitbar ist und sich für Dauergebrauchstemperaturen von 200 °C eignet. Im Gegensatz zum weißen, recht harten PTFE ist Teflon-FEP klar bis milchig und flexibel. Die Einlagerung von THV-Copolymeren in PTFE führt durch Bildung einer amorphen Struktur zu einem im Vergleich zum Teflon-FEP glatteren, weicheren und transparenteren Schlauchmaterial.

Bei beiden Materialien kann im Gegensatz zu Silikonkunststoffen auf die Beimengung von Weichmachern, die meist OH- und CH-Verbindungen aufweisen, verzichtet werden. Die Weichmacher können sich in der Kernflüssigkeit lösen und zu hohen Dämpfungen des Lichtwellenleiters führen (vgl. Abschn. 3.1.3).

### ***Thermische Eigenschaften***

Die thermischen Materialeigenschaften haben neben den optischen Eigenschaften wesentlichen Einfluß auf die Eignung des Polymers als Mantelmaterial für flüssigkeitsgefüllte Lichtwellenleiter. Sie bestimmen abhängig von den Absorptions- und Streuungseigenschaften die maximale Energie- bzw. Leistungsdichte mit der das Mantelmaterial belastet werden kann ohne geschädigt zu werden. Für eine Zerstörung durch die absorbierte Laserenergie sind die Temperaturbereiche entscheidend, in denen die Phasenumwandlungen stattfinden. Sie sind von der Materialstruktur abhängig und werden durch die Orientierung der Molekülketten, durch die Kristallinität und durch den Grad der Vernetzung der Molekülketten beeinflusst. Die Wärmekapazität, die Wärmeleitfähigkeit und das spezifische Volumen, die neben den Absorptionseigenschaften die Energieaufnahme und den Energietransport bestimmen, sind bei Polymeren zum Teil stark temperaturabhängig und variieren besonders in den Bereichen der Phasenumwandlung. Die genaueren Zusammenhänge sind in [6], [7] und [8] beschrieben.

Bei den teilkristallinen Thermoplasten Teflon-FEP und Teflon-THV wird mit ansteigender Temperatur der Reihe nach zwischen Glasübergang, Kristallitschmelzbereich und Zersetzungsbereich unterschieden. Unterhalb der Glastemperatur von  $T_G \approx -20$  °C ist PTFE hart und brüchig wie Glas, da die mikro- und makrobrownschen Molekülbewegungen durch zwischenmolekulare Wechselwirkungsprozesse stark eingeschränkt sind. Die thermische Bewegung von Kettensegmenten und Seitenketten setzt bei Erreichen der Glastemperatur ein. Mit ansteigender Temperatur verstärken sich diese thermischen Bewegungen. Ab der Kristallitschmelztem-

peratur von  $T_S \approx 327 \text{ °C}$  (PTFE) werden im Kristallitschmelzbereich die Nahordnungskräfte aufgehoben und das Polymer schmilzt teilweise. Bei Überschreitung des Kristallitschmelzbereiches ist das gesamte Polymer geschmolzen. Solange keine Zersetzung des Materials erfolgt, ist diese Phasenumwandlung chemisch reversibel. Durch kurzzeitiges Schmelzen bei Laserbestrahlung und anschließendem Abkühlen lokal begrenzter Bereiche können im Kristallitschmelzbereich makroskopische Verformungen auftreten.

Die irreversible chemische Zersetzung des Teflons setzt im Temperaturbereich von  $T_Z \approx 424\text{-}513 \text{ °C}$  ein.

Die Anteile verschiedener Zersetzungsprodukte, die entweder gasförmig abgeschieden oder als Restbestandteile im Polymerrückstand verbleiben, sind temperaturabhängig [9]. Hauptsächlich entsteht bei der Pyrolyse von PTFE im Vakuum bei verschiedenen Temperaturen als Zersetzungsprodukt  $C_2F_4$  in gasförmiger Phase. Zusätzlich wird gasförmiges  $CF_4$  und  $C_3F_6$  nachgewiesen [9]. Durch diese Produkte wird im nachfolgend beschriebenen Experiment bei der Bestimmung der Schmelz- und Zersetzungsschwelle durch Laserbeschuss spektroskopisch eine Zersetzung analysiert.

Eine detaillierte Beschreibung der Zersetzung und Pyrolyse verschiedener Teflon-Derivate wird in [9] gegeben. Die für FEP und THV relevanten Daten sind im Anhang A3 zusammengefaßt.

### 3.2.2 Bestimmung der Schmelz- und Zersetzungsschwelle

Wird der maximale Winkel der Totalreflexion zum Beispiel durch Streuung an Partikeln im Lichtwellenleiter oder durch eine sehr starke Krümmung des Lichtwellenleiters überschritten, gelangt ein Teil der Laserstrahlung in das Mantelmaterial. Bei hohen Pulsenergien kann dies zu einer Zerstörung des Mantelmaterials und damit zur Schädigung des Lichtwellenleiters führen. Aus diesem Grund wurde die Reaktion des Schlauchmaterials auf hohe Laserenergie-dichten näher untersucht und zwei verschiedene Teflon-Derivate verglichen.

Im Gegensatz zu anderen Materialien wie zum Beispiel Metallen existieren bei Polymerwerkstoffen keine ausgeprägten Verdampfungsschwellen [8]. Mit ansteigender Temperatur beginnen Thermoplasten sich in der Schmelzphase zu zersetzen. Dieser Zersetzungsprozess ist nicht gleichmäßig und speziell von den Strahlparametern abhängig. Ein wesentlicher Einfluß-

faktor bei der Einwirkung von Laserstrahlung ist dabei das Zusammenwirken von Leistungsdichte und Pulsdauer. Der Zersetzungsvorgang kann bei minutenlanger Einwirkung der Strahlung durch Rekombination und Repolymerisation der Reaktionsprodukte im Material begleitet sein [7]. Bei hoher Leistungsdichte und Pulsdauern im Mikrosekundenbereich werden diese Vorgänge weniger wahrscheinlich [8]. Da die genauen Abläufe der Zersetzung von Polymeren und der Entstehung von Reaktionsprodukten bei der Einwirkung von Laserstrahlung zur Zeit noch wenig bekannt sind, wird hier erst eine phänomenologische Beschreibung der beobachteten Vorgänge gegeben. Diese ermöglicht eine meßtechnisch erfaßbare Definition von Energiedichteschwellen, mit deren Hilfe die untersuchten Materialien in Bezug auf die Verwendung als Mantelmaterial verglichen werden können.

Bei den verwendeten Schlauchmaterialien handelt es sich um die Teflon-Derivate Teflon-THV und Teflon-FEP. Das THV-Material ist durch die amorphe Struktur optisch klarer als das FEP. Beide Materialien wurden in der Fokusebene mit dem Laser bestrahlt. Bei Bestrahlung mit niedrigen Energiedichten führte die absorbierte Energie nur zu einer Erwärmung des Kunststoffes. Ist die Energiedichte hoch genug, führte dies zu einem lokalen Schmelzen und zu Verformungen an der Oberfläche. Bei vereinzelt Pulsen waren helle gelbe Blitze zu beobachten. Bei einer Erhöhung der Energiedichte verstärkte sich diese Blitzbildung bei gleichzeitig einsetzender Rauchentwicklung.

Zur Analyse der gasförmigen Zersetzungsprodukte wurde die Probe in einer Küvette mit dem Laser bestrahlt (s. Versuchsaufbau). Die entstandenen Produkte wurden mit dem in Kapitel 2 beschriebenen Massenspektrometer identifiziert. Abb. 3.11 zeigt das Massenspektrum des Küvettengases. Die im Massenspektrum nachgewiesenen Peaks bei  $m/z=50$ ,  $69$  und  $81$  können den massenspektrometrischen Fragmentationen  $[\text{CF}_2]^+$ ,  $[\text{CF}_3]^+$  und  $[\text{C}_2\text{F}_3]^+$  zugeordnet werden. Diese Peaks treten im Küvettengas ohne Laserbestrahlung nicht auf. Die nachgewiesenen Fragmentationen der Zersetzungsprodukte zeigen gegenüber den Bestandteilen der Umgebungsluft nur eine sehr geringe Intensität. Sie unterscheiden sich um etwa zwei Größenordnungen.

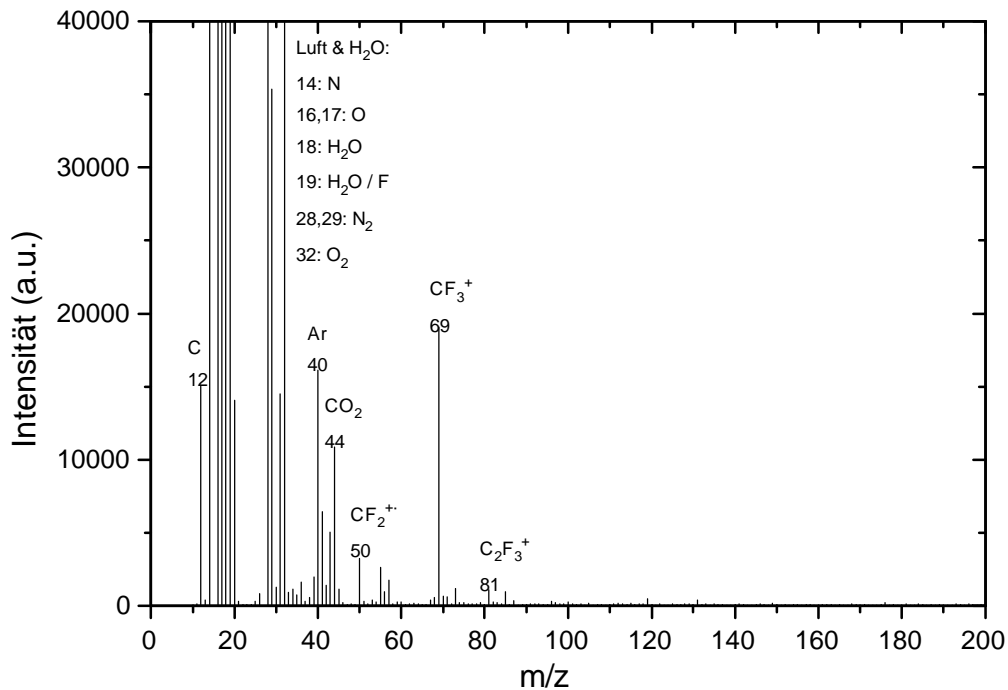


Abb. 3.11: Massenspektrum des durch Laserbestrahlung entstandenen Küvettengases. Die FEP-Probe wurde im freilaufenden Laserbetrieb mit 1000 Pulsen der Energie  $E_{in} = (700 \pm 30) \text{ mJ}$  bei einer Pulslänge von  $t_{FWHM} = (200 \pm 30) \text{ ns}$  und einem Fokussdurchmesser von  $d_{1/e^2} = (300 \pm 30) \text{ nm}$  bestrahlt. Dies entspricht einer Energiedichte von  $f_E = (1 \pm 0,2) \text{ kJ/cm}^2$  bzw. einer Leistungsdichte von  $f_L = (5 \pm 1) \text{ MW/cm}^2$  pro Puls.

In den Massenspektren von Proben, die mit höheren Laserenergien und Pulszahlen bestrahlt wurden, traten zusätzlich sehr kleine Peaks bei  $m/z=100$ ,  $119$  und  $131$  auf. Diese können dem Mutterion  $[\text{C}_2\text{F}_4]^{+\bullet}$  bzw. den Fragmentionen  $[\text{C}_2\text{F}_5]^{+\bullet}$  und  $[\text{C}_3\text{F}_5]^{+\bullet}$  zugeordnet werden. Ähnliche Produkte wurden ebenfalls bei einer langsamen Erwärmung von  $100^\circ\text{C} / \text{h}$  gefunden. Bei Temperaturen ab  $500^\circ\text{C}$  wurden unter anderem  $\text{C}_2\text{F}_4$  und  $\text{CF}_4$  massenspektrometrisch nachgewiesen (vgl. Tab. A3.2 im Anhang) [9].

Ein empfindlicher und eindeutiger Nachweis der Gase  $\text{CF}_4$  und  $\text{C}_2\text{F}_4$  ist mit Hilfe eines IR-Spektrometers möglich. In Tabelle 3.7 sind die Schwingungsfrequenzen dieser beiden Gase angegeben.

Molekül (gasf.)	Nr.	Schwingungstyp	Frequenz [cm <sup>-1</sup> ]	Infrarot- Spektrum [cm <sup>-1</sup> ]	Intensität	Quelle
<b>CF<sub>4</sub></b>	<b>v<sub>3</sub></b>	<b>Streckschw.</b>	<b>1281</b>	<b>1282.6</b> 1260.9	<b>vs</b> vw	[31] S. 48
	v <sub>4</sub>	Deformationsschw.	632	631.73	vs	
<b>C<sub>2</sub>F<sub>4</sub></b>	v <sub>7</sub>	CF <sub>2</sub> -Schw.	406	406	s	[31] S. 75
	<b>v<sub>9</sub></b>	<b>CF<sub>2</sub>-asymm. Streckschw.</b>	<b>1337</b>	<b>1337</b>	<b>s</b>	
	<b>v<sub>11</sub></b>	<b>CF<sub>2</sub>-ebene Pendelschw.</b>	<b>1186</b>	<b>1186</b>	<b>s</b>	
	v <sub>12</sub>	CF <sub>2</sub> -sciss	558	558	s	

Tab. 3.7: Infrarot aktive Schwingungsfrequenzen von CF<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> [31].  
(vs=very strong, s=strong und vw=very weak)

Zur Aufnahme des in Abb. 3.12 dargestellten IR-Spektrums wurde die FEP-Probe unter den selben experimentellen Bedingungen bestrahlt, wie sie für die massenspektrometrische Analyse oben beschrieben wurden.

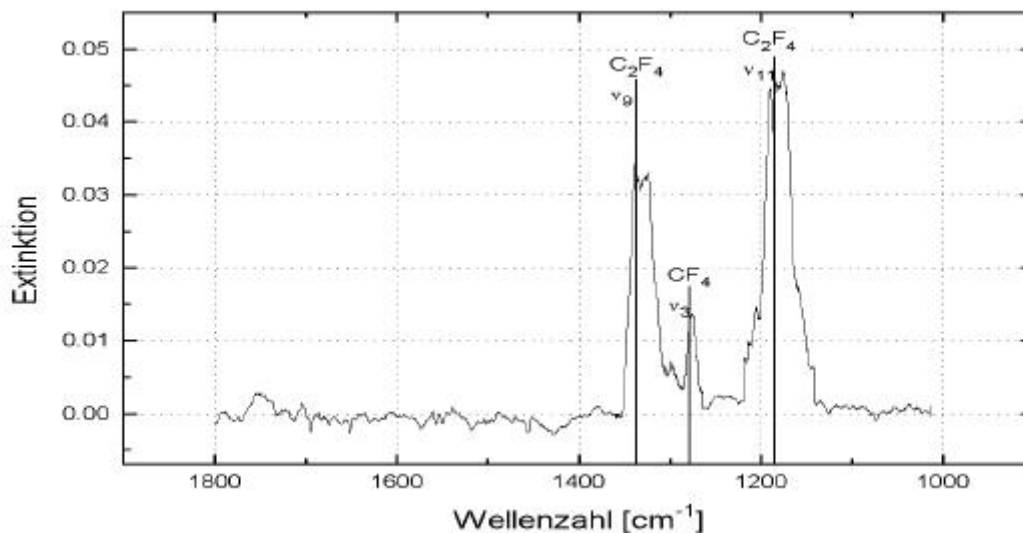


Abb. 3.12: IR-Spektrum des durch Laserbestrahlung nach 1000 Pulsen entstandenen Kivettengases. Schichtdicke: 10 cm; Strahlparameter:  $E_{in} = (700 \pm 30) \text{ mJ}$ ;  $t_p = (200 \pm 30) \text{ ns}$ ;  $d_{1/e}^2 = (300 \pm 30) \text{ mm}$  ( $f_E = (1 \pm 0,2) \text{ kJ/cm}^2$  bzw.  $f_L = (5 \pm 1) \text{ MW/cm}^2$  pro Puls).

Man erkennt deutlich die beiden Absorptionsbanden des  $C_2F_4$  bei  $1180\text{ cm}^{-1}$  und  $1340\text{ cm}^{-1}$ . Auch bei  $1280\text{ cm}^{-1}$  ist ein Maximum des  $CF_4$  zu erkennen. Zur Überprüfung dieser Zuordnung wurde in die Küvette reines  $CF_4$ - bzw.  $C_2F_4$ -Gas eingeleitet. Bei hohen Konzentrationen des  $CF_4$ -Gases zeigte das Spektrum zusätzlich zu  $1280\text{ cm}^{-1}$  noch drei schwächere Absorptionsbanden bei  $1540\text{ cm}^{-1}$ ,  $1700\text{ cm}^{-1}$  und  $1900\text{ cm}^{-1}$ . Das Spektrum des reinen  $C_2F_4$ -Gases zeigte auch bei hohen Konzentrationen bis auf vernachlässigbar kleine Nebenbanden im wesentlichen nur die beiden Hauptmaxima bei  $1180\text{ cm}^{-1}$  und  $1340\text{ cm}^{-1}$ . Die in der Tabelle 3.7 aufgeführten Banden unterhalb von  $1100\text{ cm}^{-1}$  können nicht mehr beobachtet werden, da die verwendeten  $CaF_2$ -Küvettenfenster unterhalb dieser Wellenzahl zu stark absorbieren.

Aufgrund dieser experimentellen Beobachtungen werden zwei Schwellen für die Zerstörung von Teflon wie folgt definiert:

**Schmelzschwelle (SS):** Energiedichte, ab der erste thermische Beschädigungen nach Laserbestrahlung im Polymer auftreten und dies zu bleibenden Verformungen führt.

**Zersetzungsschwelle (ZS):** Energiedichte, ab der erste Zersetzungsprodukte ( $CF_4$  oder  $C_2F_4$ ) des Materials durch Laserbestrahlung nachzuweisen sind.

Diese Schwellen wurden für Teflon-FEP und -THV sowohl im gütegeschalteten als auch im freilaufenden Laserbetrieb bestimmt. Die Messung wird im folgenden beschrieben.

### ***Durchführung der Messung***

Die Probenpräparation des Mantelmaterials erfolgt in einem staubfreien Raum. Der Polymer Schlauch wird in 2 mm breite und 1 cm lange Stücke geteilt. Diese werden in der Küvette senkrecht zum Strahlengang befestigt. Unter Stickstoff-Spülung wird die Küvette verschlossen. So können störende Effekte durch Restfeuchtigkeit ausgeschlossen werden. Vor Laserbestrahlung wird ein Referenzspektrum des Küvetten-gases aufgenommen. Im Laseraufbau wird nach Kalibrierung der Detektoren mit Hilfe des Pilotlasers die Oberfläche des Mantelmaterials in der Fokusebene des Er:YAG-Lasers positioniert. Nach Laserbestrahlung wird ein Spektrum des durch Laserbeschuß entstandenen Gases und eine zweite Referenzmessung durchgeführt. Die bis hier beschriebenen Vorgänge werden pro Meßreihe für die unterschiedlichen Energiestufen bzw. Laserpulszahlen durchgeführt. Abschließend wird mit Hilfe des Atomlagen-

Thermosäulen-Sensors die zeitliche Pulsform aufgenommen und mit Hilfe der Schneidmethode der Strahldurchmesser in der Fokusebene bestimmt.

Die Auswertung der Meßreihe wird in zwei Schritten durchgeführt. Zum einen wird durch optische Untersuchung die Schmelzschwelle des Materials bestimmt. Zum anderen werden die Spektren der durch Laserbeschuß erzeugten Gase ausgewertet und so die Zersetzungsschwelle des Materials ermittelt.

Die visuelle Untersuchung besteht darin, daß die mit dem Laser bestrahlten Probenstücke unter dem Lichtmikroskop bei 50-facher Vergrößerung überprüft werden. Es kann so eine Beschädigung oder Zerstörung des Probenmaterials durch Lasereinwirkung erkannt werden. Wird ein Brennfleck beobachtet, wird mit einer in der Fokusebene des Mikroskops kalibrierten Meßskala die Schädigungszone auf 20 µm genau vermessen. Als Brennfleckdurchmesser wird dabei der äußere Durchmesser der optisch zu erkennenden Schädigungszone angegeben. Falls die Laserbestrahlung zu einem Loch im Probenmaterial führt, wird der Lochradius zusätzlich vermessen.

Im IR-Spektrum werden die Extinktionen bei den drei Wellenzahlen 1180 cm<sup>-1</sup>, 1340 cm<sup>-1</sup> (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>) und 1280 cm<sup>-1</sup> (CF<sub>4</sub>) nach dem in [23] beschriebenen Basislinien-Verfahren bestimmt. Diese Werte werden je nach Meßreihe gegenüber der Energie- und Leistungsdichte aufgetragen.

### ***Ergebnisse:***

Im folgenden werden die im gütegeschalteten und freilaufenden Laserbetrieb als Funktion der eingestrahnten Energiedichte gemessenen Extinktionen beschrieben. Die Energiedichten, ab der thermische Beschädigungen visuell beobachtet wurden, werden angegeben. Aus diesen Messungen werden die Schmelz- und Zersetzungsschwellen der Teflon-Derivate bestimmt.

### **Gütegeschalteter Laserbetrieb:**

Bei einer Repetitionsrate von 4 Hz war im gütegeschalteten Laserbetrieb sowohl das räumliche als auch das zeitliche Intensitätsprofil gaußförmig. Für das zeitliche Intensitätsprofil lag die Schwankung der gemessenen Halbwertsbreiten  $t_p$  unter 10 ns. Die angeführten Energie-

und Leistungsdichten wurden mit einer gemittelten Pulslänge von  $t_p = (280 \pm 20)$  ns und einem Durchmesser in der Fokusebene von  $d_{1/e^2} = (200 \pm 30)$   $\mu\text{m}$  berechnet. Als Fehler der Energiewerte sind die Standardabweichungen der gemittelten Werte in die Fehlerberechnung der Energie- und Leistungsdichten eingegangen.

Bei der Auswertung verschiedener Spektren zeigte sich, daß eine spektroskopisch nachweisbare Menge der Zersetzungsgase ab etwa 300 Pulsen durch die Laserbestrahlung produziert wurden. Pro Energiestufe wurden daher 400 Pulse auf die Probe gerichtet und anschließend ein IR-Spektrum des Küvettengases aufgenommen. Die bei den verschiedenen Energie- bzw. Leistungsdichten gemessenen Extinktionswerte zeigt Abb. 3.13.

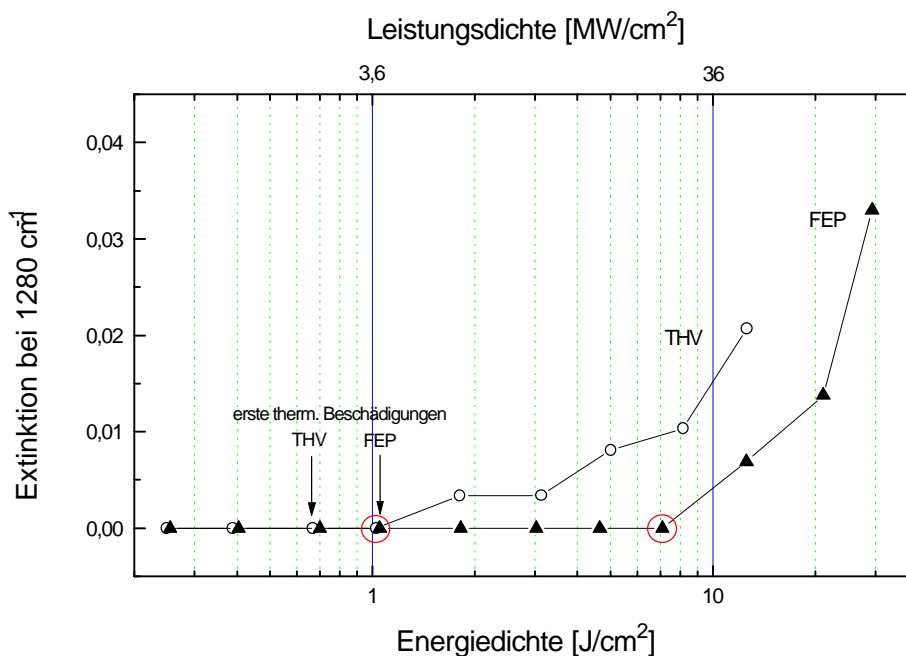


Abb. 3.13: Extinktion des Küvettengases bei  $1280 \text{ cm}^{-1}$  (Zersetzungsprodukt  $\text{CF}_4$ ) gegenüber der Energiedichte nach je 400 Laserpulsen mit  $t_p = (280 \pm 20)$  ns bei einer Repetitionsrate von 4 Hz. Schichtdicke der Küvette: 10 cm. Bis zu den mit Kreisen markierten Meßpunkten sind keine Zersetzungsprodukte von THV bzw. FEP nachweisbar.

Bei THV ließen sich erste  $\text{CF}_4$ -Spuren ab  $\phi_E = (1,8 \pm 0,5) \text{ J}/\text{cm}^2$  nachweisen. Bei der mit einem Kreis markierten Energiedichte von  $\phi_E = (1 \pm 0,3) \text{ J}/\text{cm}^2$  konnten auch nach 13000 Laserpulsen (entspricht ca. einer Stunde Laserbeschuß) keine Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden. Erste thermische Beschädigungen bei THV in Form von Brennflecken zeigten sich bei Energiedichten ab  $\phi_E = (0,7 \pm 0,2) \text{ J}/\text{cm}^2$  mit einem Durchmesser von etwa  $d = 10 \mu\text{m}$ .

Nach 400 Pulsen der Energiedichte von  $\phi_E = (13 \pm 4) \text{ J/cm}^2$  wurde ein Brennfleck von etwa  $d = 160 \mu\text{m}$  ermittelt.

Bei FEP liegt die Zersetzungsschwellenenergiedichte deutlich höher. Erst bei Energiedichten von  $\phi_E = (13 \pm 4) \text{ J/cm}^2$  war  $\text{CF}_4$  nachzuweisen. Bei der in Abb. 3.13 mit einem Kreis markierten Energiedichte von  $\phi_E = (7 \pm 2) \text{ J/cm}^2$  war nach 13000 Laserpulsen kein Zersetzungsprodukt nachzuweisen. Bei FEP konnten erste Brennflecken ab Energiedichten von  $\phi_E = (1 \pm 0,3) \text{ J/cm}^2$  beobachtet werden. Nach 400 Laserpulsen bei  $\phi_E = (30 \pm 9) \text{ J/cm}^2$  vergrößerte sich der Brennfleckdurchmesser auf etwa  $d = 400 \mu\text{m}$ .

### **Freilaufender Laser:**

Im Gegensatz zum gütegeschalteten Laserbetrieb differierte das zeitliche Intensitätsprofil von Puls zu Puls. In der Pulsform traten, wie beschrieben, Spikes mit einer Dauer von etwa  $1 \mu\text{s}$  an zeitlich unterschiedlichen Stellen des Laserpulses auf. Das räumliche Intensitätsprofil konnte mit Hilfe der im Resonator eingebauten Modenblende auf eine gaußförmige Form justiert werden, siehe Abb. 2.2. Die angeführten Energie- und Leistungsdichten wurden mit einem Strahlradius von  $d_{1/e^2} = (310 \pm 30) \mu\text{m}$  und einer gemittelten Pulsdauer von  $t_p = (200 \pm 30) \mu\text{s}$  berechnet.

Im freilaufenden Laserbetrieb reagierten FEP und THV unterschiedlich auf die Laserbestrahlung. Abb. 3.14 zeigt das Verhalten von FEP. Im IR-Spektrum traten Absorptionsbanden bei  $1180 \text{ cm}^{-1}$  und  $1340 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}_2\text{F}_4$ ) auf. Erst bei Bestrahlung mit höheren Energiedichten und Pulszahlen ab etwa 1000 trat, wie in Abb. 3.12 zu sehen ist, auch ein Peak bei  $1280 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CF}_4$ ) im Spektrum auf. Im Diagramm sind nur die Extinktionen bei der Wellenzahl  $1340 \text{ cm}^{-1}$  aufgetragen, da diese Absorptionsbande am stärksten auftrat.

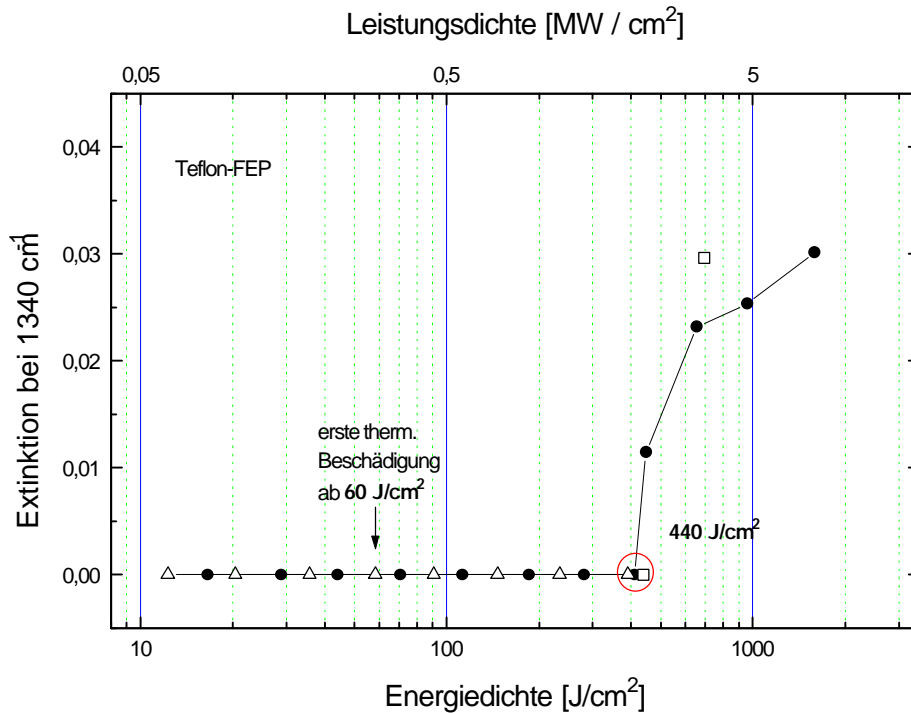


Abb. 3.14: Extinktion nach Bestrahlung mit unterschiedlichen Energiedichten im freilaufenden Laserbetrieb bei einer Repetitionsrate von 4 Hz. Die Extinktionen wurden jeweils nach 400 Pulsen in zwei Meßreihen ( $\Delta$ ,  $\bullet$ ) unter gleichen experimentellen Bedingungen bestimmt. Zur Kontrolle wurden die Extinktionen ( $\diamond$ ) nochmals nach 13000 und 1000 Pulsen gemessen. Schichtdicke: 10 cm. Bis zu den mit einem Kreis markierten Meßpunkten sind keine Zersetzungsprodukte von FEP nachweisbar.

Das Küvettengas wurde nach jeweils 400 Laserpulsen spektroskopiert. Erste Zersetzungsprodukte zeigten sich bei  $\phi_E = (450 \pm 90) \text{ J/cm}^2$ . In einer zweiten Meßreihe konnten nach 13000 Pulsen bei einer Energiedichte von  $\phi_E = (440 \pm 90) \text{ J/cm}^2$  (mit einem Kreis markiert) keine Absorptionsbanden im IR-Spektrum nachgewiesen werden. Bei 1000 Pulsen mit  $\phi_E = (700 \pm 140) \text{ J/cm}^2$  zeigten sich Maxima wie in der anderen Meßreihe auch.

$\phi_E$ [J/cm <sup>2</sup> ]	$d_{\text{Fleck}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{\text{Loch}}$ [ $\mu\text{m}$ ]
17	-	-
29	-	-
44	-	-
70	10	-
110	10	-
190	20	-
280	40	-
410	100	-
450	300	100
650	400	200
960	600	200
1600	700	400

Tab. 3.8: Brennfleck- und Lochdurchmesser der im Diagramm dargestellten Meßreihe ( $\bullet$ )

Erste thermische Beschädigungen wurden ab  $\phi_E = (60 \pm 15) \text{ J/cm}^2$  beobachtet ( Meßreihe ( $\Delta$ )). Die Brennfleckdurchmesser der oben dargestellten Meßreihe ( $\bullet$ ) sind in Tab. 3.8 angegeben. In der Mitte der Brennflecken entstanden bei Energiedichten, bei denen Zersetzungsgase spektroskopisch nachzuweisen waren, Löcher in den FEP-Proben. Die Durchmesser der Löcher sind ebenfalls in der Tabelle angeführt.

Ein anderes Verhalten zeigte THV bei Beschuß im freilaufenden Laserbetrieb. Bei Energiedichten von etwa  $\phi_E = (25 \pm 5) \text{ J/cm}^2$  zeigten sich erste, noch lokalisierbare Brennflecken. Bei Erhöhung der Energiedichte dehnte sich dieser Bereich aus und die gesamte Probe schmolz zusammen, so daß keine eindeutigen Energiedichten mehr an der Probenoberfläche angegeben werden können. Nach längerer Laserbestrahlung verdampfte das Material und kondensierte anschließend an der Küvettenwand. Ein danach aufgenommenes IR-Spektrum zeigte keine Absorptionsbanden. Wurde die Schmelzenoberfläche mit Energiedichten über  $\phi_E = (440 \pm 90) \text{ J/cm}^2$  bestrahlt, konnten alle drei Absorptionsbanden im IR-Spektrum nachgewiesen werden.

Die für die Benutzung als Mantelmaterial entscheidende Zerstörschwelle ist bei Teflon-THV demnach die Schmelzschwellenenergiedichte. Oberhalb dieser Schwelle verliert das gesamte Material seine Festigkeit und schmilzt zusammen. Eine eindeutige Zersetzungsschwelle kann nicht angegeben werden, da die Energiedichte an der Probenoberfläche und die Proben- dicke durch Schmelzen sich während der Bestrahlung veränderte und dadurch nicht eindeutig bestimmt werden konnte.

### ***Zusammenfassung der Ergebnisse***

Für die Zerstörung von FEP und THV werden zwei Schwellen definiert. Zum einen eine Schmelzschwellenenergiedichte  $SS_{\text{FEP/THV}}$ , ab der erste thermische Schäden visuell zu beobachten sind, und zum anderen eine Zersetzungsschwelle  $ZS_{\text{FEP/THV}}$ , ab der das Material chemisch zersetzt und abgetragen wird. Anhand dieser beiden definierten Schwellen können die Teflon-Derivate FEP und THV verglichen werden (s. Abb. 3.15).

Im gütegeschalteten Betrieb kann für beide Materialien eine Zersetzungsschwelle angegeben werden. Hier liegt die Schwelle des THV-Materials deutlich unter der von FEP.

Im freilaufenden Laserbetrieb zeigte sich, daß die begrenzende Schwelle zur Nutzung als Mantelmaterial für THV die Schmelzschwelle und für FEP die Zersetzungsschwelle ist. Diese

liegt bei FEP um eine Größenordnung über der von THV. Bei FEP setzt mit Energiedichten oberhalb der Zersetzungsschwelle eine Materialabtragung ein, so daß Löcher im Material entstehen. THV ist als Mantelmaterial im freilaufenden Betrieb ungeeignet, da es seine mechanische Stabilität verliert und schmilzt. Als Zerstörungsschwelle wird nur die Schmelzschwelle angegeben.

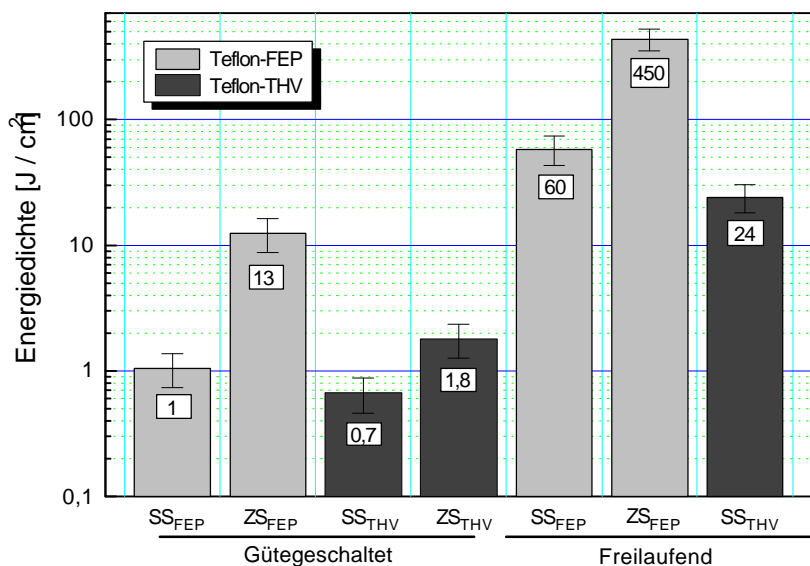


Abb. 3.15: Schmelz- und Zersetzungsschwellen für FEP und THV im güteschalteten und freilaufenden Laserbetrieb. Güteschaltet:  $t_p = (280 \pm 20) \text{ ns}$ ; Freilaufend:  $t_p = (200 \pm 30) \text{ ns}$

In Abb. 3.15 sind die ermittelten Schwellwerte gegenübergestellt. Diese Messungen wurden alle am Phasenübergang Luft-Teflon durchgeführt.

Im Lichtwellenleiter findet eine Schmelze bzw. Zersetzung des Materials am Übergang  $\text{CCl}_4$ -Teflon statt. Eine quantitative spektroskopische Untersuchung der Zersetzungsschwelle ist hier nicht möglich, da die Banden der Zersetzungsprodukte von einer breiten Bande des  $\text{CCl}_4$  überdeckt werden. Diese wird durch die Kombinationstöne  $\nu_3 + \nu_4$  ( $1215 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_3 + \nu'_4$  ( $1244 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_4$  ( $1286 \text{ cm}^{-1}$ ) des flüssigen  $\text{CCl}_4$  gebildet (vgl. Abb. 3.1). Auch bei einer Schichtdicke von nur 5 mm erstrecken sich die Ausläufer dieser Banden von  $1150 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1350 \text{ cm}^{-1}$  und überdecken die Absorptionsbanden der Zersetzungsprodukte.

Da bei gasförmigen Tetrachlorkohlenstoff diese Banden schwächer ausgebildet sind, wurde eine Küvette nur halb mit  $\text{CCl}_4$  befüllt. Unter diesen geänderten Bedingungen wurde Teflon im Tetrachlorkohlenstoff bestrahlt. Anschließend wurde die Gasphase in der Küvette über der Flüssigkeit spektroskopiert. Bei Energiedichten über der oben bestimmten Zersetzungsschwelle wurden die Absorptionsbanden der Zersetzungsprodukte im IR-Spektrum sichtbar. Eine Quantifizierung der Zersetzungsprodukte war durch die Überlagerung der Banden

nicht möglich. Massenspektrometrisch konnten die gleichen Zersetzungsprodukte ebenfalls nur in der Gasphase nachgewiesen werden. Zusätzlich zur Zersetzung des Teflons traten aber bei Bestrahlung unter  $\text{CCl}_4$  noch weitere photochemische Reaktionen auf, die in Kapitel 4 näher erläutert werden.

### 3.3 Fenstermaterialien

Die Fenster der Lichtwellenleiter müssen eine hohe Transparenz für den infraroten Spektralbereich aufweisen und dürfen nicht hygroskopisch sein. Auch im sichtbaren Spektralbereich sollten sie transparent sein, um zum Beispiel die Einkopplung eines Pilotlasers und eine spektroskopische Analyse des Lichtwellenleiters zu ermöglichen. Eine Auswahl geeigneter Materialien ist in Tab. 5.9 aufgeführt.

Material	Brechungsindex $n(\lambda)$	Reflexionsverlust		
		gegen Luft	gegen $\text{CCl}_4$	gegen $\text{CBrCl}_3$
IR-Quarz	1,421 (2,94 $\mu\text{m}$ )	3,0 %	$\leq 0,1$ %	0,1 %
Saphir	1,714 (2,94 $\mu\text{m}$ )	6,9 %	0,7 %	0,4 %
undotierter YAG	1,820 (1,0 $\mu\text{m}$ )	8,5 %	1,2 %	0,9 %
Calciumfluorid	1,418 (2,94 $\mu\text{m}$ )	3,0 %	$< 0,1$ %	0,1 %

Tab. 5.9: Vergleich verschiedener Fenstermaterialien. Bei allen angegebenen Reflexionsverlusten handelt es sich um Reflexionen an einer Oberfläche [13].

IR-Quarzglas und Calciumfluorid sind gut geeignet. Für eine Länge von 4 mm beträgt die Transmission bei der Wellenlänge 2940 nm für IR-Quarzglas 90 % und für  $\text{CaF}_2$  91 % einschließlich der Reflexionsverluste. Saphir und undotierter YAG weisen beide durch die hohen Brechungsindizes hohe Reflexionsverluste am Übergang zu Luft auf. Die Transmissionen betragen bei gleichen geometrischen Abmessungen  $T_S = 81$  % und  $T_{\text{YAG}} = 84$  %. Bei allen Messungen wurden Fenster hoher optischer Güte aus Calciumfluorid verwendet. Zum Schlauchabschluß wurden Verschlüsse mit einem Durchmesser von 2 mm und einer Länge von 4 mm genutzt. Durch die im Vergleich niedrigen Reflexionsverluste von 3,0 % am Übergang zu Luft konnte in der Entwicklungsphase auf eine Antireflexionsbeschichtung verzichtet werden.

### 3.4 Zusammenfassung

In den letzten Abschnitten wurde die Tauglichkeit der einzelnen Komponenten eines Flüssigkeitslichtwellenleiters zur Übertragung hoher Lichtenergien bei der Wellenlänge des Er:YAG-Lasers von 2,94  $\mu\text{m}$  untersucht. Auf ihre Eignung wurden die Substanzen Tetrachlorkohlenstoff und Bromtrichlormethan als Kernflüssigkeiten, die Kunststoffe Teflon-FEP und -THV als Mantelmaterial und Calciumfluorid als Fenstermaterial geprüft.

Die reinen Flüssigkeiten Tetrachlorkohlenstoff und Bromtrichlormethan besitzen eine geringe Absorption, weisen bis zu den höchsten erreichten Energiedichten ( $1,3 \text{ kJ/cm}^2$ ) keine optischen Durchbrüche sowie keine photochemischen Zersetzungsprodukte auf. Die gemessene Dämpfung von nur 2 dB/m im Falle des  $\text{CCl}_4$  stellt die minimal mit einem Lichtwellenleiter erreichbare Dämpfung dar. Damit erfüllen beide Flüssigkeiten die gestellten Anforderungen an eine Kernflüssigkeit bei weitem.

Bromtrichlormethan weist allerdings gegenüber Tetrachlorkohlenstoff eine erhöhte Lichtempfindlichkeit im UV/VIS-Bereich und eine geringere Reinheit des kommerziell erhältlichen Produktes auf. Diese beiden Eigenschaften erfordern eine aufwendigere Aufbereitung und Handhabung dieser Substanz, obwohl sie grundsätzlich als Kernflüssigkeit geeignet ist.

Thermische Effekte können in beiden Flüssigkeiten durch eine gleichmäßige Ausleuchtung minimiert werden, so daß sie vernachlässigt werden können. Bei den experimentellen Untersuchungen stellte sich sehr schnell heraus, daß die Löslichkeit von Wasser in den beiden Kernflüssigkeiten der entscheidende Parameter für die Transmission ist.

Teflon-FEP ist aufgrund der hohen Zersetzungsschwelle (freilaufend:  $450 \text{ J/cm}^2$ ; gütegeschaltet:  $13 \text{ J/cm}^2$ ) in beiden Betriebsarten des Lasers besser als Mantelmaterial geeignet. Teflon-THV erweist sich im freilaufenden Betrieb als gänzlich ungeeignet, da es sehr schnell seine mechanische Stabilität verliert und schon oberhalb von  $24 \text{ J/cm}^2$  schmilzt.

Das verwendete Fenstermaterial Calciumfluorid erfüllte alle gestellten Bedingungen.

Aus diesen Gründen werden im folgenden Kapitel Lichtwellenleiter aus dem Mantelmaterial Teflon-FEP und hauptsächlich Tetrachlorkohlenstoff als Kernflüssigkeit untersucht.

## 4. Einkopplung und Transmission hoher Laserenergien im Lichtwellenleiter

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften eines konkreten Lichtwellenleiters beschrieben, dessen Aufbau die bisher beschriebenen Rahmenbedingungen berücksichtigt. Im ersten Abschnitt wird die Befüllung des Lichtwellenleiters erläutert. Die Transmissionseigenschaften und die maximal übertragbare Energie des Lichtwellenleiters sind von mehreren Parametern abhängig. Es wird vorgestellt, wie die Einkopplung hoher Leistungsdichten über  $8 \text{ MW/cm}^2$  und Energiedichten über  $20 \text{ J/cm}^2$  möglich ist.

Anschließend werden die Diffusionsprozesse durch das Mantelmaterial analysiert, welche die Transmission während der Anwendung des Lichtwellenleiters beeinflussen. Die Entstehung von Gasblasen wird kurz beschrieben. Erst das Ausschließen dieser Blasenbildung ermöglichte bei den hohen eingekoppelten Leistungs- und Energiedichten die beschriebenen Transmissionsmessungen. Abschließend wird auf die physikalischen bzw. photochemischen Prozesse eingegangen, die schließlich zu einer laserinduzierten Schädigung des Lichtwellenleiters führen.

### 4.1 Befüllung der Lichtwellenleiter

In diesem Abschnitt wird die Befüllung der Lichtwellenleiter mit der Kernflüssigkeit beschrieben. Aufgrund der hohen Schmelz- und Zersetzungsschwelle sowohl für den gütegeschalteten als auch für den freilaufenden Laserbetrieb (s. Abschnitt 3.2.2) wurden als Mantelmaterial Schläuche aus Teflon-FEP verwendet. Diese Schläuche mit einem Innendurchmesser von 1,6 mm und einem Außendurchmesser von 2,2 mm wurden an beiden Enden mit  $\text{CaF}_2$ -Fenstern abgeschlossen. Da der Verschluss die Ein- und Auskopplung der Laserstrahlung entscheidend beeinflusst, wird dieser im nächsten Abschnitt näher erläutert. Die zur Befüllung der Lichtwellenleiter aufgebaute Apparatur zeigt schematisch Abb. 4.1. Die Flüssigkeit wird in einer Destille mit einer 50 cm langen Vigreux-Kolonne und anschließendem Kolonnenkopf mit Phosphorpentoxid ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) vorgetrocknet. Ohne mit der Umgebungsluft in Berührung zu kommen wird sie über das Ventil  $V_1$  in das dargestellte Glasgefäß geleitet. Über wiederholtes Einfrieren in flüssigem Stickstoff, Evakuieren im gefrorenen Zustand und anschließendem Auftauen wird die Flüssigkeit verlustarm entgast. Anschließend wird die Flüssigkeit wieder eingefroren und das Gefäß einschließlich des einseitig abgeschlossenen Lichtwellenleiters evakuiert.

Nach dem Auftauen wird es so gedreht, daß die Spitze des an Ventil  $V_4$  befestigten Stutzens in die Flüssigkeit taucht. Bei Öffnen von  $V_2$  wird der Lichtwellenleiter unter  $N_2$ -Gaszufuhr befüllt.

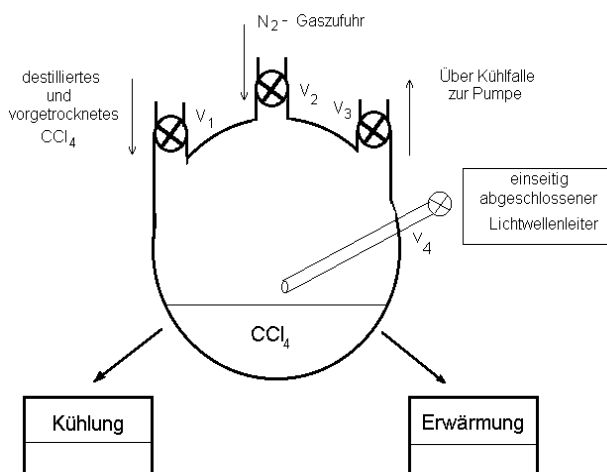


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der Apparatur zur Lichtwellenleiterbefüllung

## 4.2 Einkopplung hoher Laserenergien

Bei der Übertragung hoher Laserpulsenergien ist die Einkopplung der Laserstrahlung ein kritischer Punkt, da eine Schädigung des Lichtwellenleiters an der Einkopplfläche beginnen kann. Im Gegensatz zu Fasern sind beim flüssigkeitsgefüllten Lichtwellenleiter bei der Einkopplung zwei Phasenübergänge zu beachten. Verunreinigungen und Unebenheiten sowohl am Übergang Luft-Fenstermaterial als auch am Übergang Fenstermaterial-Flüssigkeit können bei den hohen eingestrahnten Energiedichten zu einer Schädigung des Fensters führen. Durch die hohe optische Güte der verwendeten Calciumfluorid-Fenster (vgl. Abschnitt 3.3) und Einhaltung hoher Reinheitsbedingungen wurden Beschädigungen verhindert.

Um die Einkopplung von hohen Energien zu gewährleisten ohne den Lichtwellenleiter zu beschädigen, muß der Laserstrahl parallel zur Lichtwellenleiterachse und in Achsenmitte („on axis“) eingekoppelt werden. Eine ausführliche Diskussion und Ray-Tracing-Rechnungen zu diesem Thema sind in [10] beschrieben. Dort berechnete und experimentell gemessene Intensitätsverteilungen zeigen übereinstimmend, daß die Intensitätsverteilung auf den ersten Zentimetern sehr stark von den Einkoppelbedingungen abhängt. Sobald „off-axis“ eingekoppelt wird, können sehr hohe Intensitätsspitzen auftreten. Weiterhin sind bei der Einkopplung das Strahlprofil des Lasers und eine gute Anpassung des Laserstrahldurchmessers an den Kern-

durchmesser der Faser wichtig. Die Optimierung der optischen und geometrischen Parameter des Laserstrahls sind in den Punkten I) bis III) beschrieben.

### **I) Profil des Laserstrahls**

Das zur Einkopplung ideale räumliche Intensitätsprofil des Laserstrahls ist gaußförmig mit dem Radius des flüssigen Kerns. Das reale Laserprofil weicht davon ab. Der räumliche Intensitätsverlauf des Lasers wurde auf ein kreissymmetrisches Profil justiert. Bei den hohen benötigten Eingangsenergien mußte auf den Einsatz einer Modenblende im Laserresonator verzichtet werden. Das zeitliche Intensitätsprofil ist bei freilaufendem Laserbetrieb von Intensitätsspitzen (spikes) überlagert. Dadurch wird die einkoppelbare Energie wegen der nicht konstanten Energiedichte reduziert. In [37] wird eine Möglichkeit beschrieben, die zeitlichen Intensitätsspitzen mit einem Durchbruchmedium vor der Faser herauszufiltern. Dieser Ansatz wurde nicht weiterverfolgt, da mit der unten beschriebenen Konstruktion genügend hohe Pulsenergien eingekoppelt werden konnten.

### **II) Divergenz des Laserstrahls**

Die Form des Fokus hängt von der Divergenz und von der Form des zu fokussierenden Laserstrahls sowie von der Brennweite der Linse ab. Ideal wäre ein Laserstrahl mit einem geringen Divergenzwinkel. Erreicht werden kann dies mit einem Linsenteleskop, das den Laserstrahl auf die Einkopplfläche abbildet. Es zeigte sich aber, daß der Aufwand der Abbildung in der Praxis mit der unten beschriebenen Einkopplung unnötig ist.

### **III) Brennweite der Linse**

Die Brennweite der Linse muß so gewählt werden, daß der Strahltaillendurchmesser  $d_{1/e^2}$  etwas kleiner ist als der Durchmesser des flüssigen Kerns. Bei zu kleinem Fokusradius ist es möglich, daß bei hohen Pulsenergien das Fenstermaterial beschädigt wird. Außerdem darf beim Einkoppeln der Akzeptanzwinkel nicht überschritten werden, was die Einkopplung mit kurzbrennweitigen Linsen ( $f < 13$  mm) ausschließt. Bei den Messungen hat sich  $f = 150-200$  mm als geeignet erwiesen.

Ein nach den Punkten I)-III) optimiertes Strahlprofil, das zur Einkopplung in den Lichtwellenleiter verwendet wurde, zeigt Abb. 4.2. Es zeigt leichte Abweichungen in x- und y-Richtung, die durch Resonatorjustage beseitigt werden können. Dann lieferte der Laser aber eine zu geringe Ausgangsenergie.

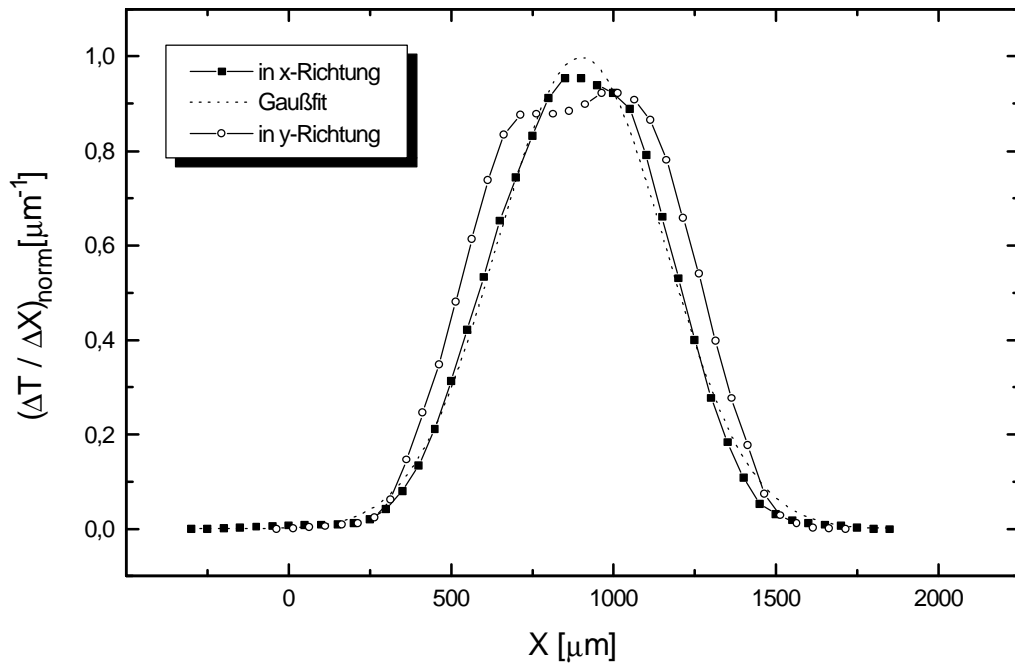


Abb. 4.2: Strahlprofil in der Fokusebene zur Einkopplung in den Lichtwellenleiter mit einem Kerndurchmesser von 1,6 mm. Das Profil wurde in x- und y-Richtung bestimmt. Der Laserstrahl (freilaufend) wurde ohne Strahlaufweitung (SA) nur mit einer Linse L mit  $f = 150$  mm fokussiert. Der Strahldurchmesser beträgt  $d_{1/e^2} = 1,1$  mm.

Neben den optischen Anforderungen muß der Schlauch dicht verschlossen werden, um ein Auslaufen der Flüssigkeit zu verhindern. In ersten Versuchen wurde der Schlauch ( $d_A = 2,2$  mm,  $d_I = 1,6$  mm) mit einem  $\text{CaF}_2$ -Verschluß ( $d_A = 2$  mm) abgeschlossen. Dies ist schematisch in Abb. 4.3 dargestellt. Der Verschluß wird aufgrund eines größeren Durchmesser bei einer Länge von 4 mm durch Reibung im Schlauch gehalten.

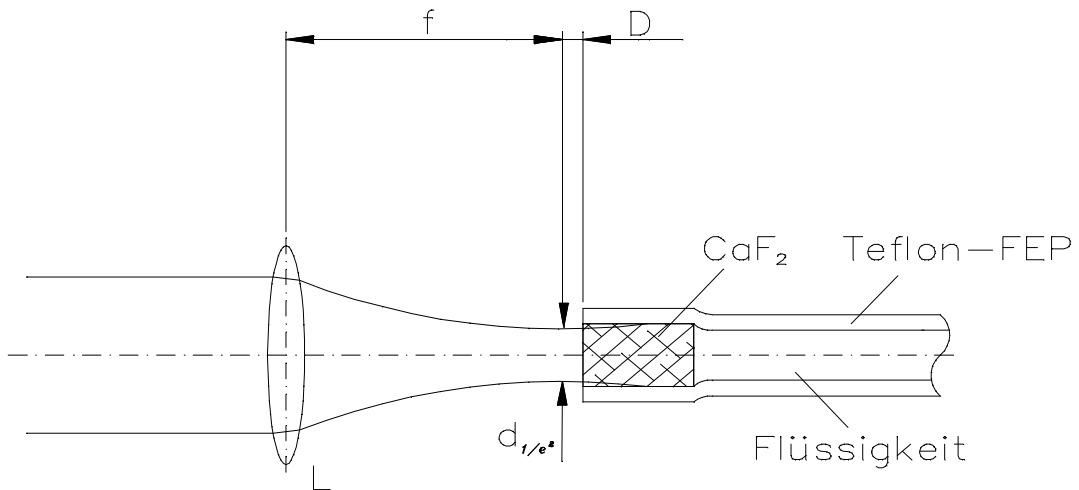


Abb. 4.3: Schematische Darstellung der Einkopplung des Laserstrahls in den flüssigkeitsgefüllten Lichtwellenleiter, abgeschlossen mit einem  $\text{CaF}_2$ -Verschluss.

Durch den um  $400\ \mu\text{m}$  größeren Durchmesser des Verschlusses bildet sich hinter dem Verschluss eine Verjüngung des Schlauches. Wird der Laserstrahl mit der Fokusebene vor dem Verschluss, angepaßt über Variation des Abstands ( $D$ ), in den Lichtwellenleiter eingekoppelt, dann wird ab Pulsenergien von etwa  $150\ \text{mJ}$  Schlauchmaterial abgetragen. Dies geschieht besonders in dem Bereich der Verjüngung, da hier die Bedingungen der Totalreflexion nicht erfüllt werden. Schlauchpartikel, die sich von innen an das Fenstermaterial anlagern, führen durch die absorbierte Energie zu lokalen Intensitätserhöhungen und der Verschluss wird von der Innenseite her zerstört. Wird bei der Einkopplung die Fokusebene in den Lichtleiter hinter Verschluss und Verjüngung gelegt, können Energien bis zu  $250\ \text{mJ}$  eingekoppelt werden. Bei größeren Energien wird auch hier Schlauchmaterial abgetragen und führt durch Absorption zu einer Zersetzung der Kernflüssigkeit (s. Zerstörungsprozeß). Bei weiterer Energieerhöhung führt die absorbierte Energie zu einer Erwärmung der Flüssigkeit. Diese dehnt sich aus, und der Verschluss wird herausgedrückt.

Verhindert werden können diese Effekte durch ein etwa  $15\ \text{mm}$  langes Metallröhrchen. Es hat wie der Schlauch einen Innendurchmesser von  $1,6\ \text{mm}$ . Die Außenfläche ist so gefertigt, daß der Schlauch mit einer minimalen Verjüngung befestigt werden kann. Abb. 4.4 zeigt die zu diesem Zweck entwickelte Konstruktion einschließlich der Fensterhalterung.

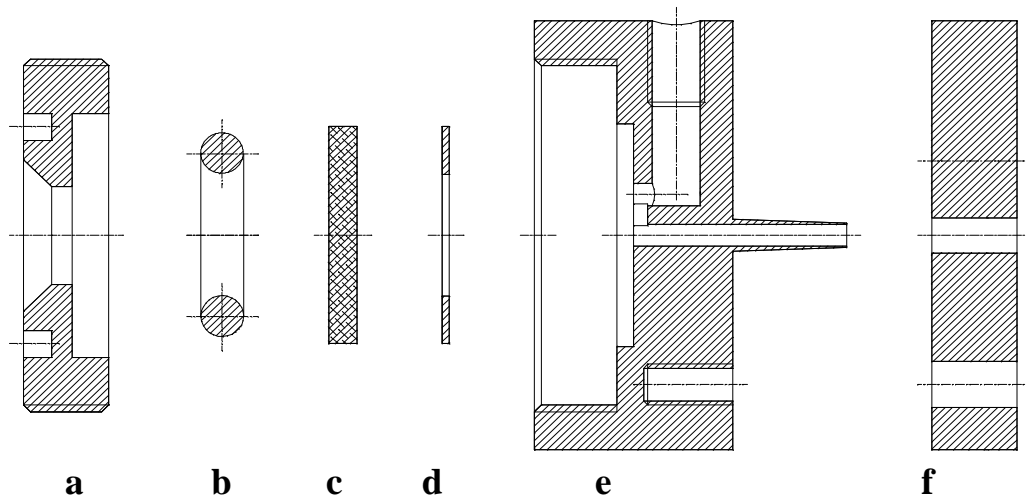


Abb. 4.4: Konstruktion zur Einkopplung hoher Laserenergien in flüssigkeitsgefüllte Lichtwellenleiter. a: Schraubbefestigung; b: Viton-O-Ring; c:  $\text{CaF}_2$ -Fenster; d: Teflon-Dichtung; e: Fensterhalterung und Einkoppelröhrchen (vergoldet); f: Schlauchbefestigung

Die Fokusebene wird in die ersten 5 mm des Röhrchens gelegt. Die ersten Reflexionen finden so noch im Bereich der optisch hochglanzpolierten und vergoldeten Innenfläche des Röhrchens statt. Schematisch zeigt dies Abb. 4.5. Die Innenfläche wurde vergoldet, da Gold sehr gute Reflexionseigenschaften im Infraroten und eine hohe Zerstörschwelle besitzt. Die Reflexionen tragen weiterhin zu einer Homogenisierung des räumlichen Strahlprofils bei. Mit Hilfe dieser Konstruktion ist eine Einkopplung von Pulsenergien über 1,5 Joule in den Lichtwellenleiter möglich. Auch eine Schlierenbildung (Kapitel 3) konnte bei Transmissionsmessungen nicht beobachtet werden, da sich durch eine annähernd homogene Ausleuchtung die Flüssigkeit gleichmäßig erwärmt. Über das mit e) bezeichnete Teil in der Zeichnung kann der Lichtwellenleiter mit der in Abschnitt 4.1 beschriebenen Apparatur unter den hohen Reinheitsbedingungen befüllt werden. Diese Konstruktion wurde in allen nachfolgend beschriebenen Experimenten zur Einkopplung verwendet.

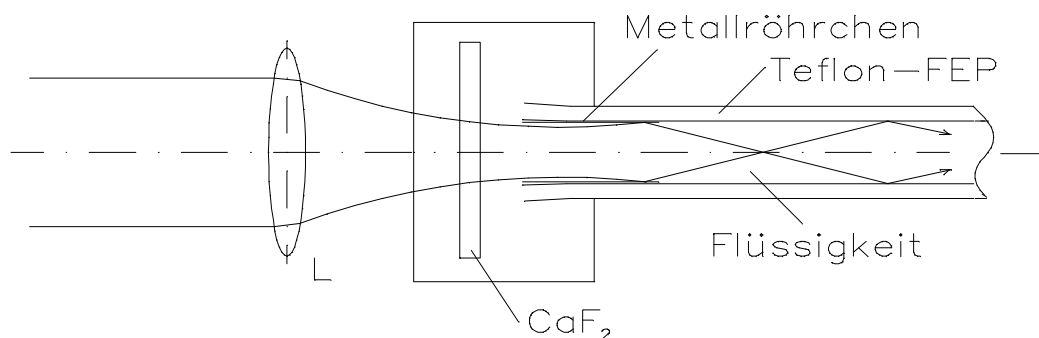


Abb. 4.5: Schematische Darstellung der Einkopplung. Erste Reflexionen finden innerhalb des Röhrchens statt. Der Schlauch kann mit einer minimalen Verjüngung befestigt werden.

### 4.3 Diffusionsprozesse durch das Mantelmaterial

Für die Anwendung eines flüssigkeitsgefüllten Lichtwellenleiters muß die Wasserpermeation durch das Mantelmaterial in den Lichtwellenleiter und die Permeation der Kernflüssigkeit aus dem Lichtwellenleiter untersucht werden. Der Anstieg der Wasserkonzentration beeinflusst wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben durch die absorbierenden OH-Gruppen die Transmission. Die Diffusion der Kernflüssigkeit aus dem Lichtwellenleiter kann zu einem Unterdruck führen, so daß Luft in den Lichtwellenleiter gesaugt wird und sich Blasen bilden, die eine Lichtleitung unmöglich machen. Außerdem wirkt sich die Permeation der Kernflüssigkeit aus dem Lichtwellenleiter nachteilig bei der medizinischen Anwendung aus. Um festzustellen, inwieweit diese Permeationen die Transmission bei der Laserwellenlänge beeinflussen, wurden sie spektroskopisch quantifiziert. Dazu wurde ein 60 cm langer Lichtwellenleiter in den Spektrometerstrahlengang gekoppelt.

#### 4.3.1 H<sub>2</sub>O-Permeation in den Lichtwellenleiter

Den Anstieg der H<sub>2</sub>O-Absorptionsbanden im Lichtwellenleiter nach der Entnahme aus dem Exsikkator (Trocknung) zeigt Abb 4.6. Exemplarisch wurden einige Spektren in der Abbildung aufgetragen.

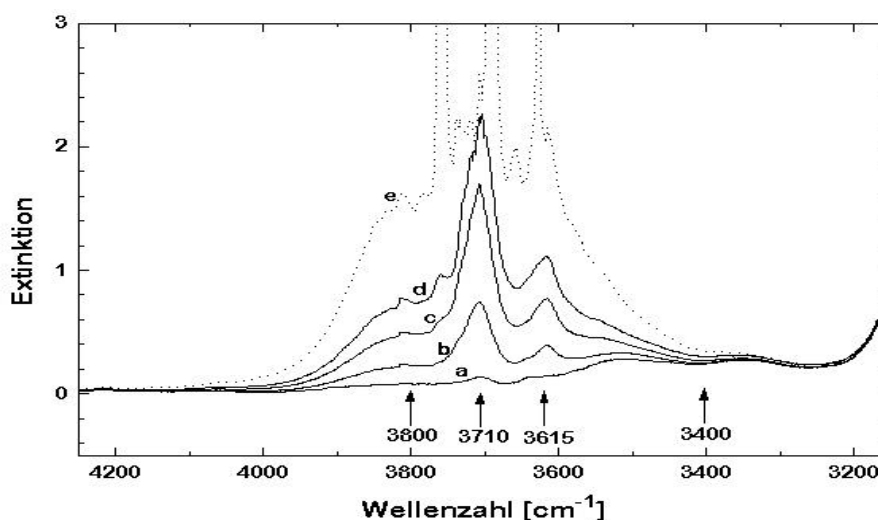


Abb. 4.6: Extinktionsanstieg durch Wasserdiffusion in den Lichtwellenleiter. Die Maxima der Wasserabsorptionsbanden sind markiert. Mit den Extinktionswerten dieser Wellenzahlen wurden die in Abb. 4.7 dargestellten Wasserkonzentrationen berechnet. Die Extinktion bei 3400 cm<sup>-1</sup> (Laserwellenzahl) steigt durch das eindiffundierte Wasser an. Die Zeiten nach Entnahme aus dem Exsikkator betragen: a:8 min; b:1,5 h; c:3,7 h; d:6 h; e:23 h (s. Text); Länge des Lichtwellenleiters: 60 cm

Die Wasserkonzentration in der Kernflüssigkeit steigt durch eindiffundierendes Wasser aus der Raumluft an (Rel. Luftfeuchtigkeit  $\approx 50\%$ ). Die Kurven a) bis d) zeigen den Anstieg innerhalb von 6 Stunden. Bei Kurve e) sind die Absorptionsbanden so hoch, daß das Spektrometer an den Maxima übersteuert. Der 60 cm lange Lichtwellenleiter ist an beiden Seiten mit einem  $\text{CaF}_2$ -Verschluß abgeschlossen. Es wird bei dieser Messung sowohl die Permeation durch das Schlauchmaterial als auch die Diffusion durch die Randspalten der beiden Verschlüsse berücksichtigt.

Bei den vier Wellenzahlen  $5300$ ,  $3800$ ,  $3710$  und  $3615\text{ cm}^{-1}$  wurden nach Formel (3.2) die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen berechnet. Die gemittelten Werte sind in Abb. 4.7 als Funktion der Zeit dargestellt. Die Zeit  $t = 0\text{ min}$  ist die Entnahme des Lichtwellenleiters aus dem Exsikkator. Zum Vergleich ist eine unabhängig durchgeführte Messung der Konzentrationserhöhung in einem etwa gleichlangen Lichtwellenleiter von Diemer [32] aufgetragen. Die Wasserkonzentration ist bis 400 Minuten nach der Entnahme aus dem Exsikkator dargestellt.

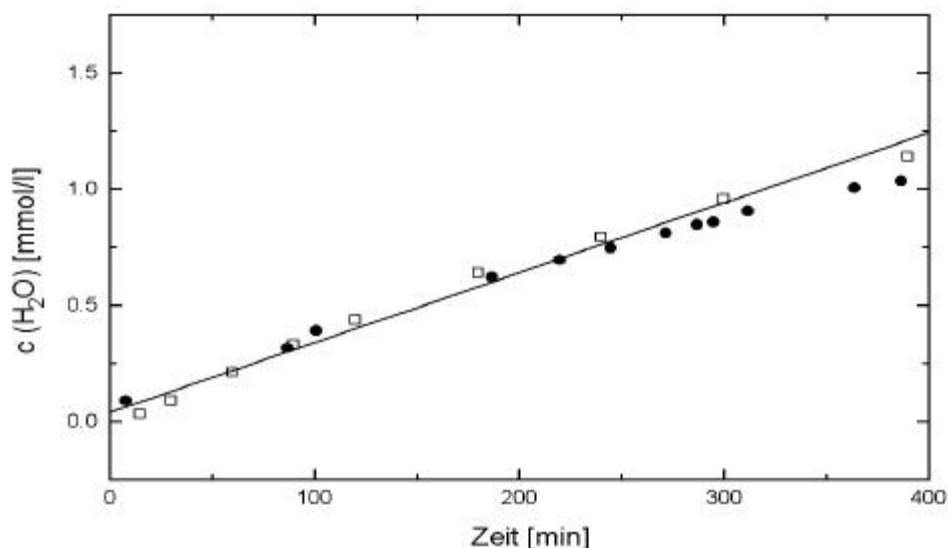


Abb. 4.7: Anstieg der Wasserkonzentration (●) durch Permeation in den Lichtwellenleiter. Die Werte wurden durch Auswertung der Spektren in Abb. 4.6 mit einem 60 cm langen Lichtwellenleiter bestimmt. Die Gerade wurde durch lineare Regression berechnet. Zum Vergleich sind die Meßwerte (◻) aus [32] eingetragen. Diese wurden an einem FTIR-Spektrometer mit einem 55 cm langen Lichtwellenleiter aufgenommen.

Innerhalb dieses Bereiches kann der Anstieg linearisiert werden. Mittels linearer Regression wurde die Geradengleichung bestimmt. Für die zeitliche Konzentrationsabhängigkeit ergibt sich somit

$$c_{H_2O}(t) = (0,04 + 3,0 \cdot 10^{-3} \cdot t) \text{ mmol / l.} \quad (4.1)$$

$c_{H_2O}$ : gelöste Wasserkonzentration im  $CCl_4$  [mmol / l]

$t$ : Zeit [min]

Dieser zeitliche Konzentrationsanstieg führt zu einer Extinktionszunahme bei der Wellenzahl des Er:YAG-Lasers bei  $3400 \text{ cm}^{-1}$ . Die aus den verschiedenen Spektren entnommenen Extinktionswerte wurden in Abb. 4.8 als Funktion der Wasserkonzentration aufgetragen.

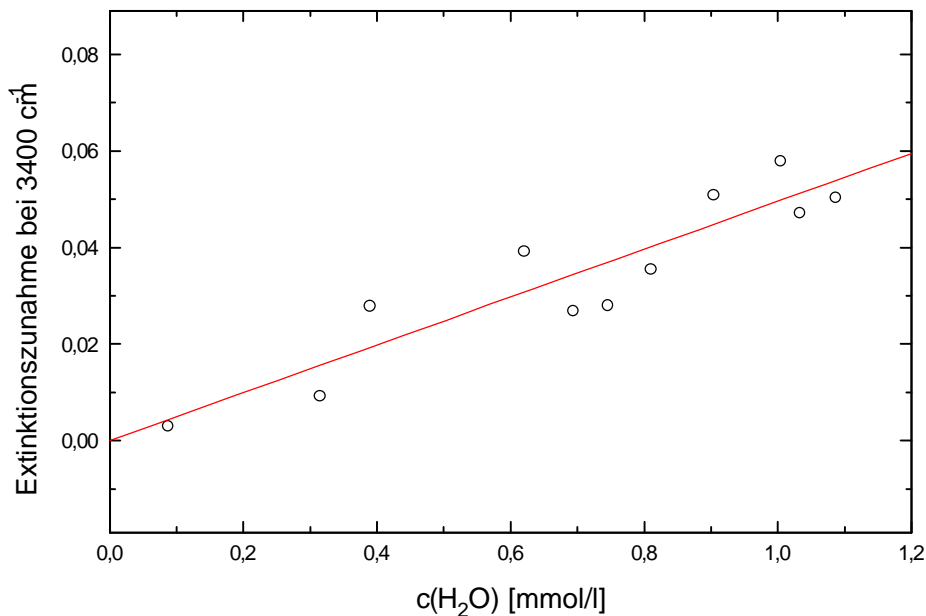


Abb. 4.8: Extinktionszunahme bei der Wellenzahl des Lasers als Funktion der Wasserkonzentration für einen 60 cm langen Lichtwellenleiter.

Für einen 60 cm langen Lichtwellenleiter mit einer Extinktion von 0,22 führt die Wasserpermeation innerhalb von 5 Stunden zu einer Extinktion von 0,27. Das entspricht einer Transmission von 60 %, die innerhalb von 5 Stunden auf 55 % abfällt. Bei einer Lasermessung, die mehrere Stunden dauert, muß daher der Wassergehalt berücksichtigt werden. Bei hoher relativer Luftfeuchtigkeit kann die Wasserpermeation durch eine Stickstoffgasatmosphäre um den Lichtwellenleiter minimiert werden.

Mit Hilfe der Gleichung (4.1) kann anhand folgender Daten des FEP-Schlauchs

W: Wandstärke =  $0,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

$D_i$ : Innendurchmesser =  $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

$D_a$ : Außendurchmesser =  $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

D: mittlerer Durchmesser =  $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

bei einer Luftfeuchtigkeit von 50% (Dampfdruck von Wasser = 3168 Pa bei 25°C [33]) einschließlich der Diffusion durch die Schlauchabschlüsse eine Permeationskonstante von

$$P_{H_2O} = \frac{W \cdot n_{H_2O}}{F \cdot t \cdot \Delta p} = 3,3 \cdot 10^{-15} \frac{\text{mol}}{\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} \quad (4.2)$$

$n_{H_2O}$ : Stoffmenge [mol]

F: Fläche [ $\text{m}^2$ ]

t: Zeit [s]

$\Delta p$ : Druckdifferenz [Pa]

berechnet werden.

Da es sich bei der Diffusion von Wasser durch FEP um einen reversiblen Prozeß handelt, kann dieser zur Trocknung des Lichtwellenleiters ausgenutzt werden. Befindet sich ein Lichtwellenleiter zusammen mit einem Trocknungsmittel unter einer  $\text{CCl}_4$ -Atmosphäre in einem dicht verschlossenem Gefäß (Exsikkator), kann innerhalb weniger Tage die Wasserkonzentration auf unter 0,2 mmol/l im Lichtwellenleiter gesenkt werden. In dem Gefäß muß  $\text{CCl}_4$ -Sättigungsdampfdruck ( $12,1 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ ) herrschen, da sonst aus dem Schlauch diffundierendes  $\text{CCl}_4$  verdunstet und über die Trockenzeit von mehreren Tagen zu einer Blasenbildung im Lichtwellenleiter führt.

### 4.3.2 $\text{CCl}_4$ -Permeation aus dem Lichtwellenleiter

Die Permeation von  $\text{CCl}_4$  aus dem gefüllten Lichtwellenleiter durch das Schlauchmaterial wurde mit einer auf den Dampfdruck von  $\text{CCl}_4$  kalibrierten Küvette gemessen. Sie ist um etwa drei Größenordnungen kleiner als die Wasserpermeation. Die Ergebnisse zweier Meßreihen sind in Tab. 4.1 angegeben [32]. Um eine Beeinflussung der Messung durch die Schlauchabschlüsse zu minimieren, wurden beide Enden des FEP-Schlauchs mit einer gasdichten Kupplung innerhalb der Meßküvette verbunden.

	29 cm langer Lichtwellenleiter	2,22 m langer Lichtwellenleiter	gemittelter Wert
$P_{CCl_4} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} \right]$	$1,8 \cdot 10^{-18}$	$2,1 \cdot 10^{-18}$	$1,9 \cdot 10^{-18}$

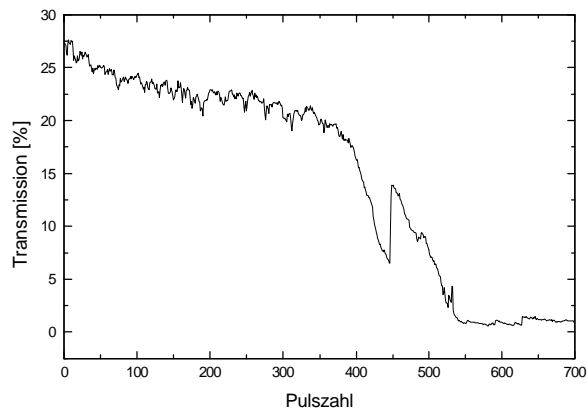
Tab. 4.1: Permeationsraten von  $CCl_4$  durch das Schlauchmaterial Teflon-FEP [32]

Das entspricht einem  $CCl_4$ -Verlust pro 1 m Lichtwellenleiterlänge und Tag von 3,9 nl. Berücksichtigt man auch die Diffusion durch die Schlauchabschlüsse, erhöht sich dieser Wert auf 480 nl ( $\cong 5 \mu\text{mol}$  [22]) innerhalb von vier Stunden.

## 4.4 Entstehung von Gasblasen

Befinden sich im Lichtwellenleiter innerhalb des Strahlengangs Gasblasen, wird die Lichtleitung durch Streuung und Reflexion beeinflusst. Ab einer bestimmten Größe der Blase ist eine Lichtleitung ausgeschlossen, da die Laserstrahlung zurückreflektiert wird. Nach der Befüllung und Trocknung des Lichtwellenleiters muß daher sorgfältig kontrolliert werden, ob sich Blasen innerhalb des Lichtwellenleiters befinden.

Abb. 4.9: Transmission eines Lichtwellenleiters als Funktion der Pulszahl. Eingekoppelte Pulsenergie:  $E_{in} = 280 \text{ mJ}$  mit 4 Hz. Die Transmission fällt durch die Entstehung von Gasblasen im Lichtwellenleiter innerhalb von 500 Laserpulsen auf unter 1 % ab. Der Sprung bei etwa 430 Pulsen ist mit einer Verformung der Blase zu erklären.



Bei ersten Untersuchungen zeigte sich, daß Gasblasen während des Laserbeschusses auftraten. Abb. 4.9 zeigt die Transmission eines Lichtwellenleiters als Funktion der Pulszahl. Die Laserstrahlung wurde mit einer Repetitionsrate von 4 Hz in den Lichtwellenleiter einge-

koppelt. Die Transmission sank innerhalb von etwa 500 Pulsen auf unter 1 %. Während des Laserbeschusses ist eine Blasenbildung an verschiedenen Stellen des Lichtwellenleiters zu beobachten. Anfangs bilden sich kleine Blasen, welche sich von Puls zu Puls vergrößern. Füllt die Blase den Lichtleiterquerschnitt vollständig aus, wird die gesamte Strahlung durch das Mantelmaterial aus dem Lichtwellenleiter reflektiert. Für solch eine Blasenbildung können mehrere Ursachen verantwortlich sein:

#### **a) Permeation oder mechanische Undichtigkeiten**

Die im letzten Abschnitt angeführte Permeation von  $\text{CCl}_4$  kommt als Ursache für eine Blasenbildung während des Laserbeschusses nicht in Frage. Eine Bildung der beobachteten Blasen mit einem Volumen von etwa  $5 \mu\text{l}$  würde Tage dauern. Mechanische Undichtigkeiten konnten ausgeschlossen werden.

#### **b) Zersetzungsgase des Mantelmaterials**

Bei der massenspektrometrischen Analyse einer Gasprobe des Blaseninhaltes konnten keine Zersetzungsprodukte wie  $\text{CF}_4$  oder  $\text{C}_2\text{F}_4$  nachgewiesen werden. Es wurden ebenfalls keine Beschädigungen an der Schlauchinnenseite beobachtet, die nach Kapitel 3 einer Zersetzung vorhergehen.

#### **c) Verdampfung der Flüssigkeit**

Eine Verdampfung der Flüssigkeit, insbesondere an Streupartikeln, die zu lokalen Intensitätsüberhöhungen führen, kann nicht ausgeschlossen werden. Die Flüssigkeit siedet bei einer Temperatur von  $76,7^\circ\text{C}$ . Solche Dampfblasen würden im abgeschlossenen Lichtwellenleiter nach Abkühlung wieder verschwinden. Die Beobachtungen unter Punkt d) zeigen, daß dieser Effekt bei hohen Reinheitsgraden minimal ist. Die Entstehung von Dampfblasen durch eine Erwärmung des Fenstermaterials, wie in [4] bei Verwendung von Infrasil-Verschlüssen beschrieben, konnte mit den  $\text{CaF}_2$ -Fenstern nicht beobachtet werden.

#### **d) Gelöstes Gas in $\text{CCl}_4$**

Die Entstehung der Gasblasen konnte hauptsächlich auf die im  $\text{CCl}_4$  gelösten Gase zurückgeführt werden, da bei entgaster Flüssigkeit bei Laserbestrahlung keine Blasen mehr auftraten. Die Löslichkeitskoeffizienten verschiedener Gase in  $\text{CCl}_4$  können Tabelle 4.2 entnommen werden.

Tab. 4.2: Löslichkeitskoeffizienten  $d$  verschiedener Gase in  $CCl_4$ . Stickstoffgas wird kaum gelöst und kann zu einer Entgasung genutzt werden. [27]

Gelöstes Gas	T [°C]	$d \left[ \frac{N \text{ cm}^3(\text{Gas})}{g(\text{CCl}_4) \text{ at}} \right]$
Cl <sub>2</sub>	20	32
	25	28,2
O <sub>3</sub>	15	1,8
CO <sub>2</sub>	25	1,5
Ar <sub>2</sub>	11	0,1930
O <sub>2</sub>	20	0,170
N <sub>2</sub>	20	0,089

Zur Entgasung der Flüssigkeiten wurden drei in der analytischen Chemie übliche Verfahren verglichen:

- a) Entgasung durch Ultraschall
- b) Entgasung durch Einleiten von Stickstoff-Gas
- c) Entgasung durch wiederholtes Einfrieren und Evakuieren

Die ersten beiden Verfahren zeigten nicht die gewünschten Ergebnisse, da die Gaskonzentrationen nicht weit genug reduziert wurden. Das dritte Verfahren konnte erfolgreich eingesetzt werden. Es wurde eine Apparatur aufgebaut, die eine Befüllung der Lichtwellenleiter mit der entgasten, getrockneten und ultrareinen Flüssigkeit ermöglicht. Diese wurde in Abschnitt 4.1 genauer beschrieben. Die nach diesem Verfahren befüllten Lichtwellenleiter zeigten bei eingekoppelten Energien bis zu 400 mJ und mehr als 30000 Pulsen keinen Transmissionsrückgang durch eine Entstehung von Blasen und ermöglichten die im nächsten Kapitel beschriebenen Transmissionsmessungen.

## 4.5 Transmissionseigenschaften

In diesem Kapitel werden die im gütegeschalteten und freilaufenden Laserbetrieb erreichten Transmissionen der Lichtwellenleiter vorgestellt. Bei der Messung der Transmission wurden die in die Faser eingekoppelten Energien  $E_{in}$  und die durch die Faser transmittierte Energien  $E_{trans}$  für jeden in den Lichtwellenleiter eingekoppelten Laserpuls aufgezeichnet. Der Energieverlust im Lichtwellenleiter setzte sich aus längenabhängigen Verlusten, Reflexionsverlusten und Einkoppelverlusten zusammen. Die Berechnung von Transmission und Dämpfung aus den gemessenen Energien erfolgte nach Glg (2.1) und (2.2).

### *Durchführung der Transmissionsmessungen*

Zur Überprüfung der Wasserkonzentration im Lichtwellenleiter wurde vor und nach jeder Transmissionsmessung ein Spektrum mit dem UV / VIS / NIR-Spektrometer aufgenommen. Aus der Höhe der Absorptionsbanden konnten so nach Gleichung (3.2) die Wasserkonzentrationen bestimmt werden. Als Nullpunkt wurde die gemittelte Extinktion im Spektralbereich von 2000 nm bis 2100 nm definiert. Hier ist die Absorption des Lichtwellenleiters am geringsten und wird durch die Ausläufer der Wasserabsorptionsbanden bei den niedrigen Wasserkonzentrationen nicht beeinflusst. Die Spektren konnten so relativ zueinander verglichen werden. Die Transmission wurde an FEP-Lichtwellenleitern gemessen, die unter Vakuumbedingungen wie in Abschnitt 4.1 beschrieben mit getrocknetem und entgastem  $\text{CCl}_4$  befüllt waren. Im freilaufenden Laserbetrieb wurde zusätzlich ein Lichtwellenleiter mit  $\text{CBrCl}_3$  als Kernflüssigkeit untersucht.

### 4.5.1 Transmission im gütegeschalteten Laserbetrieb

Zur Messung der Transmission wurde die Laserstrahlung über eine Linse mit der Brennweite  $f = 200 \text{ mm}$  ohne Verwendung einer Strahlaufweitung (SA) in den geraden Lichtwellenleiter eingekoppelt. Im gütegeschalteten Laserbetrieb zeigten die hergestellten Lichtwellenleiter eine konstante Transmission in Abhängigkeit von der eingestrahnten Energie. Mit dem benutzten Lasersystem konnten maximal  $E_{in} = 60 \text{ mJ}$  in den Lichtwellenleiter eingekoppelt werden. Abb. 4.10 zeigt die gemittelte Transmission in Abhängigkeit von der eingekoppelten Energie.

Trotz der hohen Leistungsdichten von über  $8 \text{ MW/cm}^2$  konnten bei geradem Lichtwellenleiter keine Zerstörungen beobachtet werden.

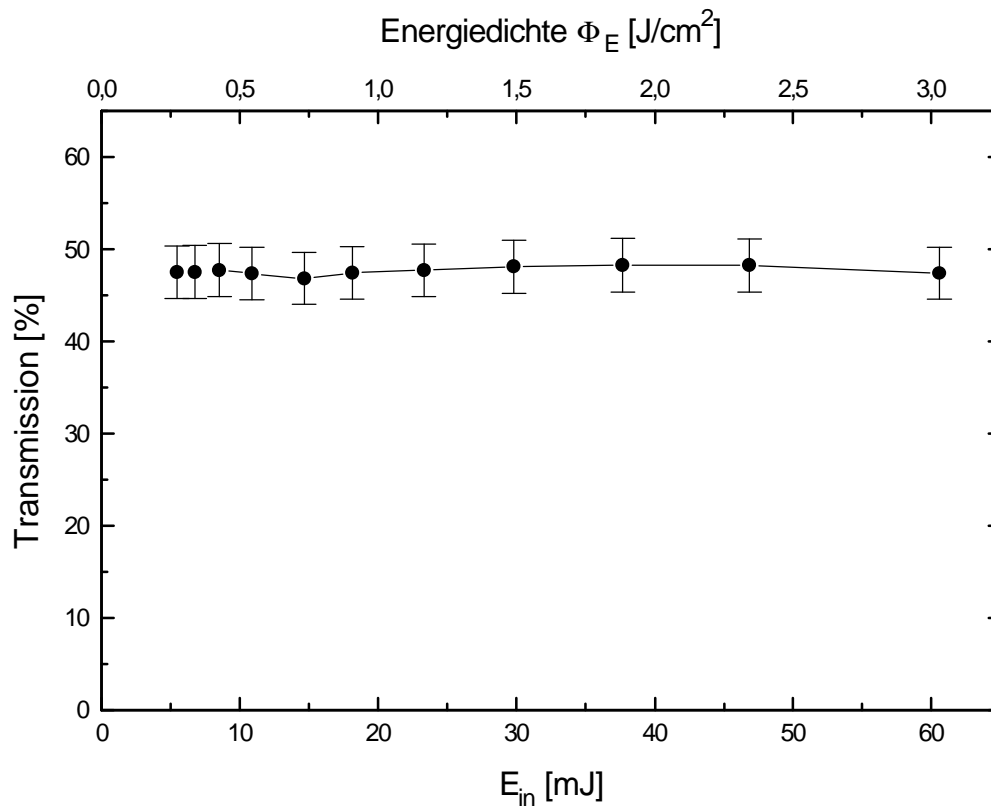


Abb. 4.10: Transmission als Funktion der eingekoppelten Energie im gütegeschalteten Laserbetrieb. Die obere Skala gibt die mittlere eingekoppelte Energiedichte wieder. Bei  $E_{in} = 60 \text{ mJ}$  zeigte der Lichtwellenleiter keine Zerstörungserscheinungen. Höhere Energien konnten nicht eingekoppelt werden. Länge: 1,14 m;  $\text{CCl}_4/\text{FEP-LWL}$ ;  $f = 200 \text{ mm}$

Den genauen Meßablauf zeigt Abb. 4.11. Hier ist die eingestrahlte und ausgekoppelte Energie der einzelnen Laserpulse aufgetragen. Die oberen Stufenfunktionen zeigen die eingestrahelten Energien  $E_{in}$  und darunter die transmittierten Energien  $E_{trans}$ . In der unteren Hälfte des Diagramms sind die pro Puls berechneten Transmissionswerte dargestellt. Der konstante Verlauf der transmittierten Energie und der Transmission als Funktion der Pulszahl zeigen, daß keine laserinduzierten Zerstörungsprozesse im Lichtwellenleiter stattfinden (vgl. Transmission bei freilaufendem Laser, nächster Abschnitt). Die Transmission von 50 % bei einem 1,14 m langen Lichtwellenleiter entspricht einer Dämpfung von 3 dB. Dieser Wert beinhaltet die Reflexionsverluste an Ein- und Auskopplung, die Einkoppelverluste und die längenabhängigen Absorptionsverluste. Die Spektren vor und nach Laserbeschuß, vgl. Abb. 4.12, zeigen bis auf die Wasserabsorptionsbanden keine Veränderungen. Die Absorptionsbande des  $\text{CCl}_4$  bei

300 nm zeigt vor (0 Pulse) und nach Laserbestrahlung (25000 Pulse) keine Verschiebung ( $< 8$  nm). Da die Spektren über einen sehr großen Spektralbereich aufgenommen wurden, dauert die Aufnahme ca. 25 Minuten. Innerhalb der Zeit zur Aufnahme der Spektren und der Lasermessung stieg die Wasserkonzentration von 0,12 mmol/l auf 0,39 mmol/l. Der Anstieg während der Lasermessung hat im Rahmen der Meßgenauigkeit, wie in Abb. 4.11 dem Transmissionsverlauf entnommen werden kann, keinen Einfluß auf die Transmissionsmessung.

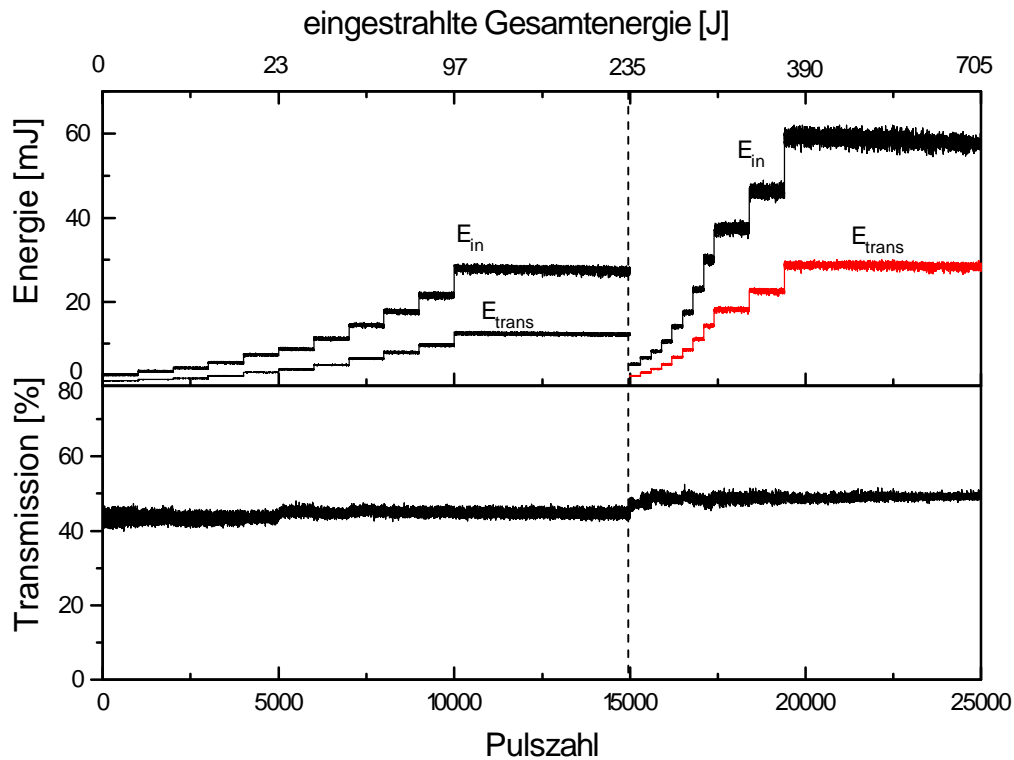


Abb. 4.11: Obere Hälfte: Eingestrahelte und ausgekoppelte Pulsenergien  $E_{in}$  und  $E_{trans}$  der einzelnen Laserpulse. Untere Hälfte: Die pro Puls berechneten Transmissionen der in der oberen Hälfte dargestellten Energien  $E_{in}$  und  $E_{trans}$ . Nach 15000 Pulsen (gestrichelte Linie) wurde der Laser auf maximale Leistung justiert (kein homogenes räumliches Strahlprofil mehr) und der Lichtwellenleiter wurde nach Trocknung im Exsikkator mit weiteren 10000 Laserpulsen bestrahlt. Repetitionsrate: 4 Hz; Länge des LWL: 1,14 m;  $t_p = (360 \pm 30)$  ns

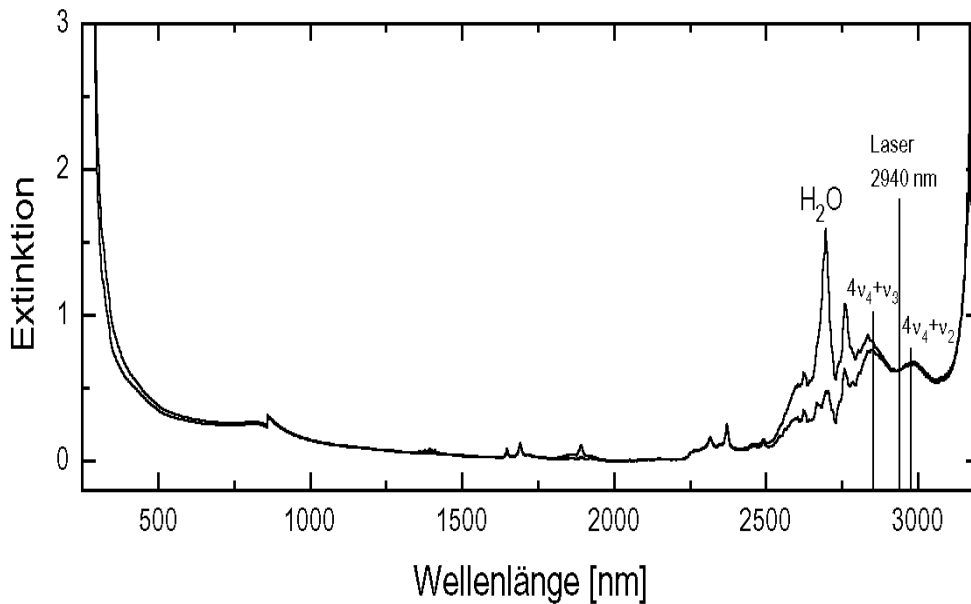


Abb 4.12: Spektren des Lichtwellenleiters vor (0 Pulse) und nach Laserbestrahlung (25000 Pulse). Bis auf die unterschiedlichen Wasserkonzentrationen sind keine Änderungen vor und nach Laserbestrahlung aufgetreten. Die Wasserkonzentration stieg während der Messung von 0,12 auf 0,39 mmol/l; Länge: 1,14 m; CCl<sub>4</sub>/FEP-Lichtwellenleiter

Es zeigten sich im Lichtwellenleiter auch nach einer eingestrahnten Gesamtenergie von über 705 J (Summe der eingestrahnten Pulsenergien  $E_{in}$ ) keine laserinduzierten Schädigungen. Nach einer Trocknung konnte der vermessene Lichtwellenleiter erneut verwendet werden.

### Transmission in Abhängigkeit vom Biegeradius

Zur Bestimmung der Transmission in Abhängigkeit vom Biegeradius des flüssigkeitsgefüllten Lichtwellenleiters wurde ein 1,1 m langer Lichtwellenleiter um 180° gebogen und fixiert. Bei einer konstanten eingekoppelten Energie von  $E_{in} = 20$  mJ wurde die Transmission bei den verschiedenen Biegeradien bestimmt. Der Biegeradius wurde ab Schlauchmitte mit einer Meßunsicherheit von  $u_r = 500$  µm vermessen. Bei den verschiedenen Biegeradien wurde über 500 Pulse gemittelt. Die Transmission als Funktion des Biegeradius ist in Abb. 4.13 dargestellt. Es zeigt sich eine Abnahme der Transmission bei Biegeradien unter 20 mm. Bei größeren Biegeradien ist die Transmission weitgehend konstant.

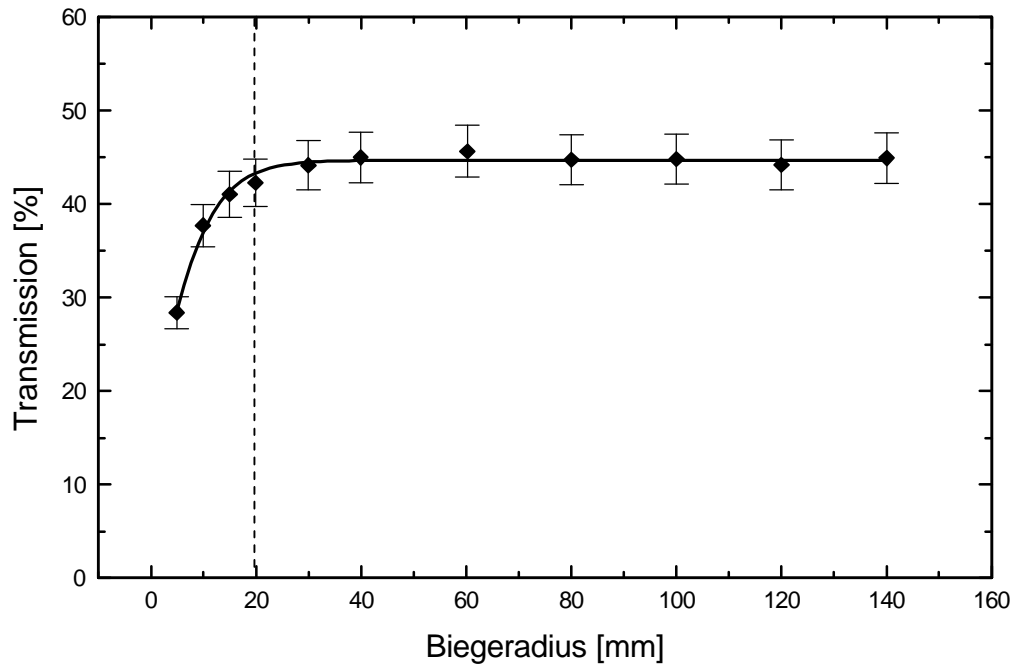


Abb. 4.13: Transmission als Funktion des Biegeradius im gütegeschalteten Laserbetrieb. Länge: 1,1 m; Eine Abnahme der Transmission findet ab Biegeradien von etwa 20 mm statt.

Die Wasserkonzentrationszunahme während der Messung lag unter 0,3 mmol/l. Bei kleinen Biegeradien ( $< 15$  mm) und einer maximalen Eingangsenergie von  $E_{in} = 60$  mJ wurde der Lichtwellenleiter irreversibel zerstört. Dieser Zerstörungsprozeß wird in Kapitel 4.6 genauer beschrieben.

#### 4.5.2 Transmission bei freilaufendem Laser

Zur Messung der Transmission als Funktion der Energie wurden je 500 Laserpulse einer Pulsenergie in einen FEP /  $CCl_4$ -Lichtwellenleiter eingekoppelt. Die gemittelten Transmissionswerte für einen 1,1 m langen und geraden Lichtwellenleiter zeigt Abb. 4.14. Die Messung wurde bei einer Repetitionsrate von 4 Hz durchgeführt. In Abhängigkeit von der eingekoppelten Energie zeigte der Lichtwellenleiter eine mittlere Transmission von 50 %. Je höher die eingekoppelte Energie war, desto häufiger konnten vereinzelte Mikroblitze an verschiedenen Stellen im Lichtwellenleiter beobachtet werden. Bei Energien unter 100 mJ konnte eine Transmission von 55 % erreicht werden. Bei höheren Energien fiel die Transmission auf 50 % ab.

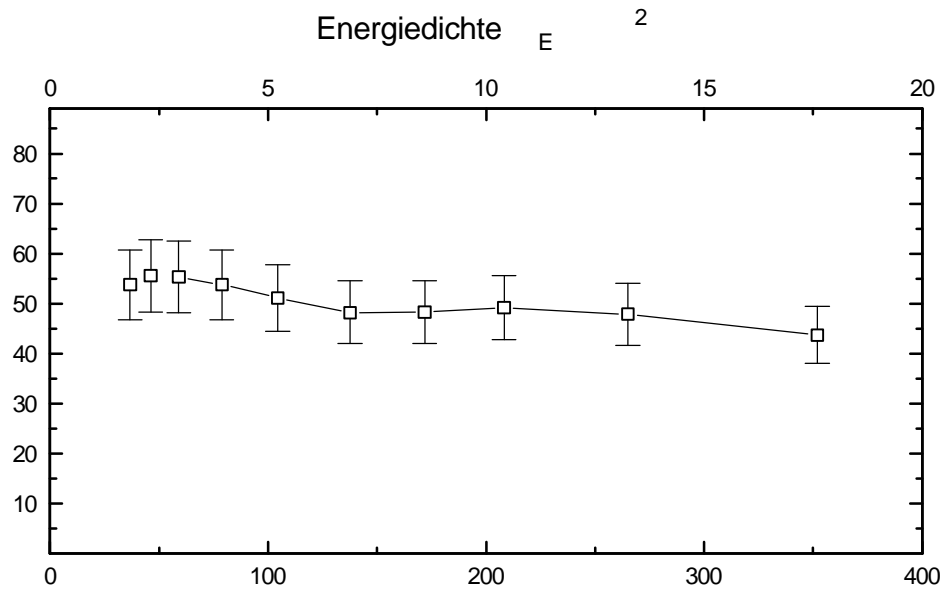


Abb. 4.14: Transmission eines flüssigkeitsgefüllten Lichtwellenleiters als Funktion der eingekoppelten Energie. Innendurchmesser: 1,6mm; Länge: 1,1m;  $CCl_4$ -Füllung / FEP-Mantel

Bei einer Energie von 410 mJ setzte ein irreversibler Zerstörungsprozeß ein. Abb. 4.15 zeigt die Transmissionsabnahme dieses Zerstörungsprozesses als Funktion der Pulszahl. Die eingestrahlte Gesamtenergie ist an der oberen Achse aufgetragen.

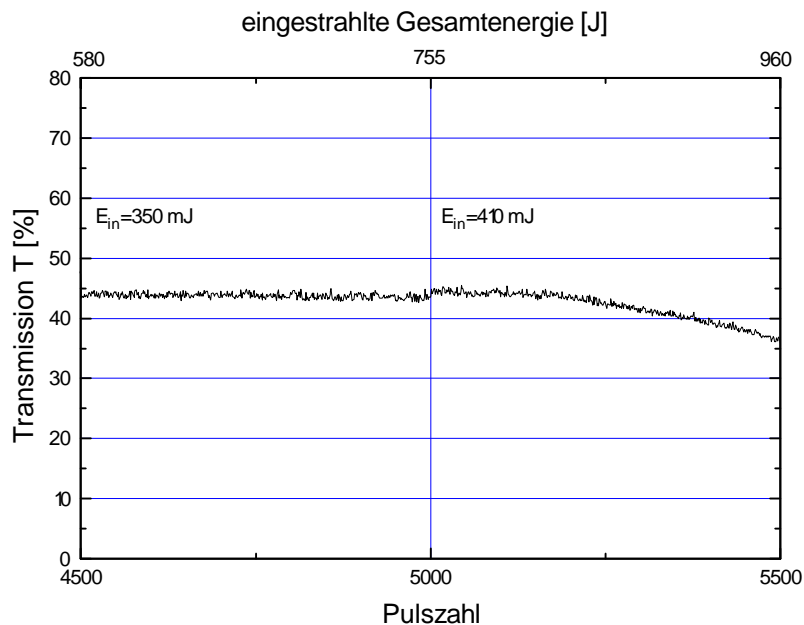


Abb. 4.15: Transmission des oben gezeigten Lichtwellenleiters als Funktion der Pulszahl. Bei einer eingekoppelten Energie von 350 mJ ist die Transmission konstant. Wird die eingekoppelte Energie auf 410 mJ erhöht, setzt ein irreversibler Zerstörungsprozeß im Lichtwellenleiter ein und die Transmission sinkt von Puls zu Puls.

Bei einer Energie von  $E_{\text{in}} = 350$  mJ ist die Transmission von Puls zu Puls noch konstant. Durch den hohen Reinheitsgrad dieses Lichtwellenleiters zeigte die Transmission einen glatten Verlauf. Es traten im gesamten Lichtwellenleiter Mikrobhitze auf, die aber nicht so stark waren, daß sie im Transmissionsverlauf zu erkennen waren. Hierbei wurde eine maximal übertragene Energie von  $E_{\text{trans}} = 155$  mJ erreicht. Bei Erhöhung der eingekoppelten Energie auf  $E_{\text{in}} = 410$  mJ sank die Transmission von Puls zu Puls. In den hier dargestellten 500 Pulsen nahm die Transmission um 8% ab. Im Lichtwellenleiter waren an vielen Stellen starke Mikrobhitze zu beobachten. Um die Wasserkonzentration zu bestimmen, wurde die Messung vor der vollständigen Zerstörung abgebrochen. Die Wassergehalt stieg von 0,1 mmol/l auf 0,53 mmol/l. Diese Konzentrationserhöhung führt zu einer Transmissionsabnahme unter 3 % und kann daher nicht allein für den Abfall der Transmission verantwortlich sein. Zusätzlich zur Konzentrationserhöhung von Wasser wies das Spektrum des Lichtwellenleiters nach Laserbestrahlung eine Bandenverschiebung vom UV-Bereich in den sichtbaren Spektralbereich auf. Die Spektren vor und nach Laserbestrahlung zeigt Abb. 4.16. An den Stellen der stärksten Mikrobhitze wurde lokal eine Gelbfärbung der Kernflüssigkeit beobachtet. Bandenverschiebung und Gelbfärbung sind Indikatoren einer laserinduzierten Schädigung des Lichtwellenleiters. Eine Wiederholung der Transmissionsmessung nach mehreren Stunden zeigt, daß es sich um eine irreversible Schädigung handelt. Diese wird in Kapitel 4.6 näher erläutert.

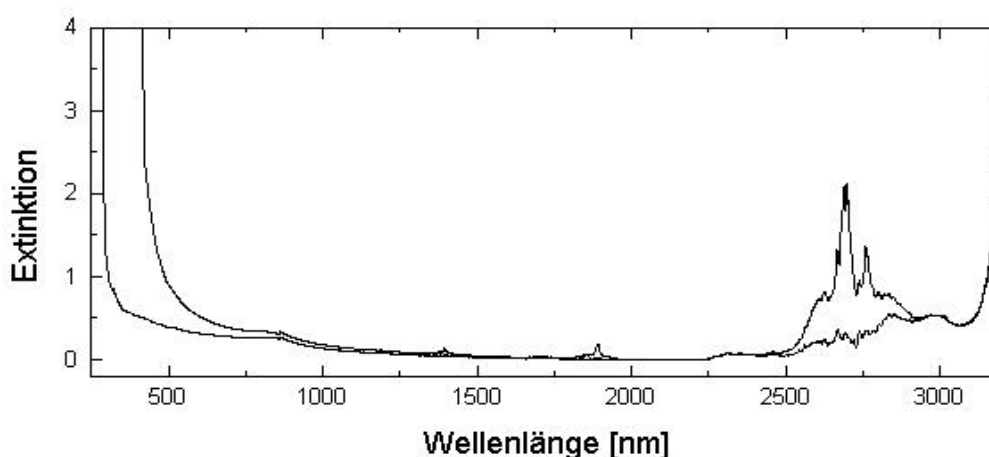
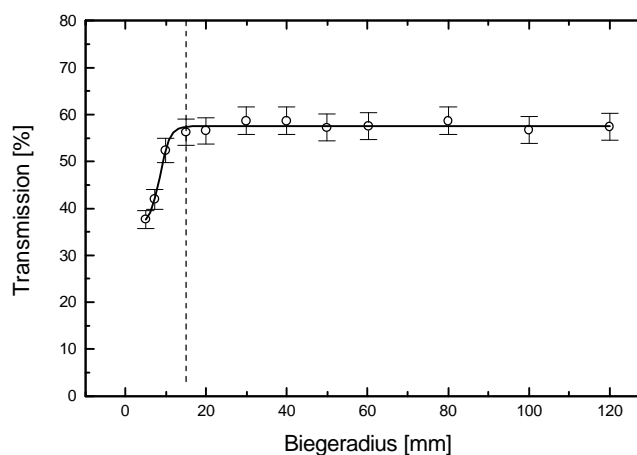


Abb. 4.16: Spektren vor und nach Laserbestrahlung. Links im Bild ist eine Absorptionsbandenverschiebung zu beobachten. Diese wird in Kapitel 4.6 erläutert. Zwischen 2500 und 2800 nm ist der Anstieg der Wasserabsorptionsbanden zu sehen.

### Transmission in Abhängigkeit vom Biegeradius

Zur Bestimmung der Transmission in Abhängigkeit vom Biegeradius beim freilaufenden Laser wurde ein 1 m langer Lichtwellenleiter mit einer 180°-Biegung untersucht. Bei einer konstanten Energie von 20 mJ wurde die Transmission bei den verschiedenen Biegeradien bestimmt. Der Biegeradius wurde ab Schlauchmitte mit einer Meßunsicherheit von  $u_r = 500 \mu\text{m}$  vermessen. Bei den verschiedenen Biegeradien wurde über 500 Pulse gemittelt. Die gemessenen Transmissionen zeigt Abb. 4.17. Durch die hohe numerische Apertur  $NA = 0,54$  des Lichtwellenleiters ist die Transmission bei Biegeradien zwischen 130 mm und 15 mm nahezu konstant. Erst ab Biegeradien unter 15 mm wird die Transmission stark reduziert.

Abb. 4.17: *Transmission als Funktion des Biegeradius bei freilaufendem Laser. Die Transmissionen wurden an einem 1m langen Lichtleiter bei einer konstanten Eingangsenergie von 20 mJ gemessen.*



### Mit Bromtrichlormethan befüllter Lichtwellenleiter

Aufgrund der in Kapitel 3 beschriebenen Lichtempfindlichkeit wurden die Lichtleiter im Dunkeln mit Bromtrichlormethan befüllt und getrocknet. Auch die Transmissionsmessungen wurden in einem abgedunkelten Raum durchgeführt, so daß eine Zersetzung des  $\text{CBrCl}_3$  durch Tages- oder Raumlicht ausgeschlossen werden konnte. Die mit dieser Kernflüssigkeit erreichten, über 1000 Pulse gemittelten Transmissionen zeigt Abb. 4.18.

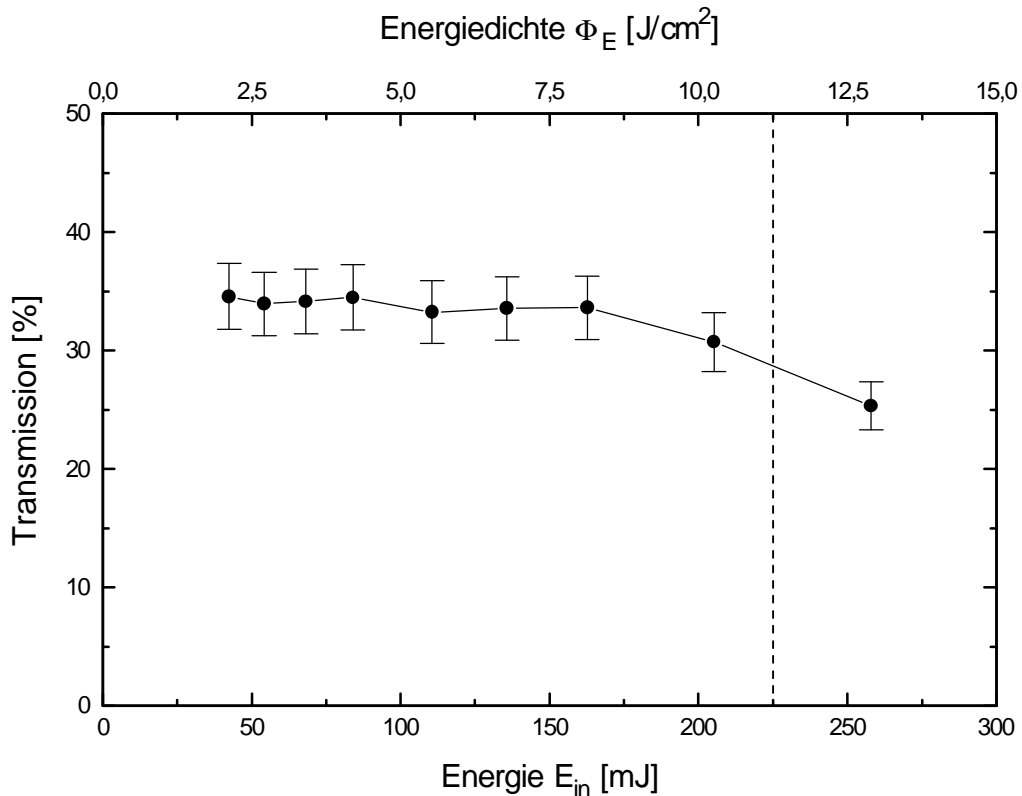


Abb. 4.18: Gemittelte Transmission als Funktion der eingekoppelten Energie eines mit Bromtrichlormethan befüllten Lichtwellenleiters. Ab einer eingekoppelten Energie von 200 mJ traten sporadisch starke Blitze auf. Bei einer Energie von 250 mJ wurde der Lichtleiter irreversibel zerstört. Länge: 93cm

Trotz der sehr aufwendig gereinigten Flüssigkeit (vgl. Kapitel 3) konnte nur eine Transmission von 35% erreicht werden. Obwohl hier wie bei den mit  $CCl_4$ -befüllten Lichtwellenleitern die am Anfang des Kapitels beschriebene Messingekopplung verwendet wurde, wurde der Lichtwellenleiter bei einer Energie von 250 mJ zerstört. An den Stellen des Lichtwellenleiters, wo während des Laserbeschusses häufig starke Blitze zu beobachten waren, war nach Laserbeschuss die Kernflüssigkeit lokal gelbbraun gefärbt. Die Spektren vor und nach dem Laserbeschuss zeigt Abb. 4.19. Wie beim  $CCl_4$ -gefüllten Lichtwellenleiter tritt im sichtbaren Spektralbereich eine Absorptionsbandenverschiebung auf. Nach Laserbeschuss ist die Durchsicht des Lichtwellenleiters gelbbraun.

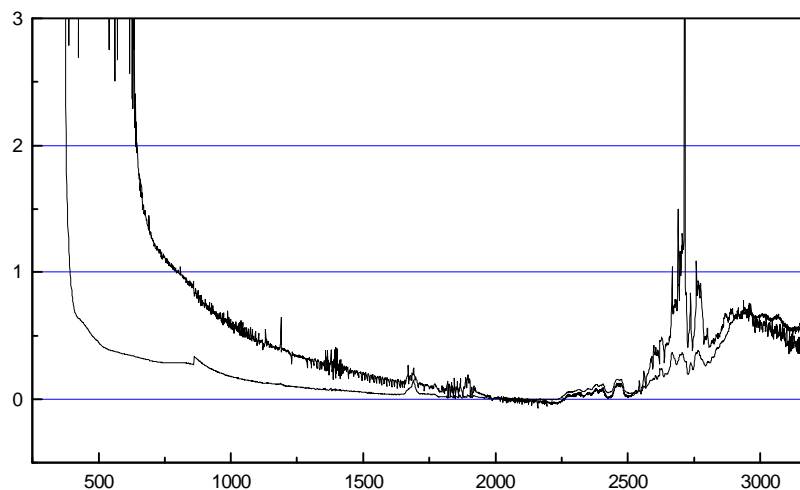


Abb. 4.19: Spektren des mit Bromtrichlormethan befüllten Lichtwellenleiters vor und nach Laserbeschuß. Länge: 93 cm. Das Spektrum nach Laserbeschuß zeigt eine deutliche Absorptionsbandenverschiebung in den sichtbaren Wellenlängenbereich.

### 4.5.3 Vergleich verschiedener $\text{CCl}_4$ -gefüllter Lichtwellenleiter

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Lichtwellenleiter hergestellt und untersucht. In Abb. 4.20 sind die Dämpfungen verschiedener  $\text{CCl}_4$ -gefüllter Lichtwellenleiter in Abhängigkeit ihrer Länge aufgetragen. Anhand dieser Auftragung ist ein Vergleich der Lichtleiter untereinander möglich.

Die mit a) bezeichneten Meßwerte zeigen Lichtwellenleiter mit einer hohen Dämpfung. Sie stammen von wassergesättigten Lichtwellenleitern unterschiedlicher Länge mit beschädigten Fenstern. Die mit b) bezeichneten Werte wurden an getrockneten Lichtwellenleitern mit Fenstern hoher optischer Güte gemessen, die noch „von Hand“, daß heißt ohne die in Abschnitt 4.1 beschriebene Apparatur, befüllt wurden. Sie wiesen daher einen nicht so hohen Reinheitsgrad im Lichtwellenleiter auf. Gerade c) verbindet die in Kapitel 3 vorgestellten Küvettenmessungen. Diese zeigen die minimal möglichen Dämpfungen, begrenzt durch die intrinsische Absorption von  $\text{CCl}_4$ .

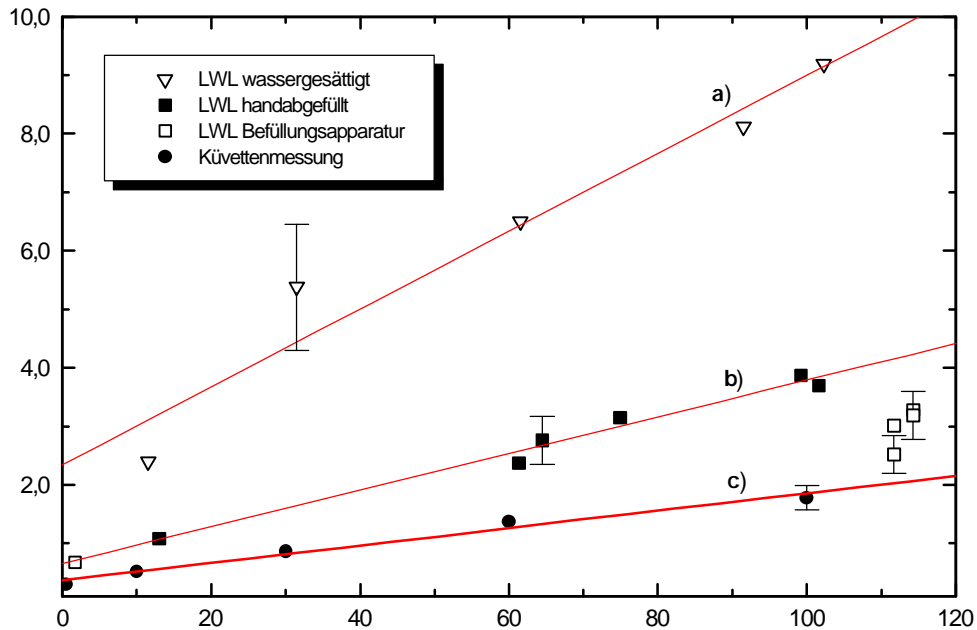


Abb. 4.20: Dämpfungen verschiedener Lichtwellenleiter als Funktion ihrer Länge. Die Dämpfungen wurden bei einer konstanten Eingangsenergie von 15 mJ bestimmt. a) Wassergesättigte Lichtwellenleiter; b) „Von Hand“ abgefüllte und getrocknete Lichtwellenleiter; c) Küvettenmessungen (vgl. Kap. 3). Zwischen b) und c) liegen die mit der in Abschnitt 4.1 beschriebenen Apparatur befüllten Lichtwellenleiter.

Die verschiedenen Geraden wurden durch lineare Regression bestimmt. Der Schnittpunkt der Geraden mit der y-Achse ist ein Maß für die längenunabhängigen Verluste. Kurve a) zeigt mit 2,4 dB den höchsten Achsenabschnitt. Dieser hohe „Offset“ setzt sich aus den Reflexionsverlusten der Ein- und Auskoppelfenster, aus den Einkoppelverlusten und aus den Verlusten der beschädigten Fenster zusammen. Mit Einkoppelverlusten werden zusätzliche Verluste durch die Verwendung des in Abschnitt 4.2 beschriebenen Metallröhrchens bezeichnet. Wird der „Offset“ ohne die Reflexionsverluste subtrahiert, ergibt sich für einen Meter Länge nahezu die Dämpfung von wassergesättigtem  $\text{CCl}_4$  von 6,7 dB. Es zeigt sich daher auch hier eine gute Übereinstimmung mit den im Spektrometer ermittelten Dämpfungen (vgl. Kapitel 3.1.3). Die Differenz der Achsenabschnitte der Geraden b) und c) kann mit zusätzlichen Einkoppelverlusten durch Verwendung des beschriebenen Metallröhrchens im Lichtwellenleiter begründet werden. Genauer konnte dies im Rahmen der Meßfehler von 10 % nicht analysiert werden.

Durch die Verwendung der Befüllungsapparatur konnte eine deutliche Verbesserung der Dämpfung erreicht werden {vgl. Werte zwischen Kurve b) und Kurve c)}. Es konnten so Lichtwellenleiter mit einer Dämpfung von 2,5 dB bei 1,14 m Länge hergestellt werden. Das

entspricht einer Dämpfung von 2,3 dB pro Meter ( $T = 59\%$ ). Unter Berücksichtigung der Einkoppelverluste entspricht dieser Wert nahezu der minimal möglichen Dämpfung der Küvettenmessungen (Kurve c). Die Differenz kann mit Streuverlusten im Lichtwellenleiter begründet werden. Verluste können sich einerseits durch Streuung an Unebenheiten der Schlauchinnenfläche durch die teilkristalline Struktur von FEP selbst und andererseits an nicht völlig auszu-schließenden Staubpartikeln zusammensetzen.

## 4.6 Laserinduzierte Schädigung des Lichtwellenleiters

Mit laserinduzierter Schädigung des Lichtwellenleiters wird eine irreversible Abnahme der Transmission bezeichnet. Als Indikator einer solchen Schädigung zeigt sich eine Absorptionsbandenverschiebung im Spektrum des bestrahlten Lichtwellenleiters (vgl. Abb. 4.16). Eine solche Schädigung des Lichtwellenleiters tritt im gütegeschalteten Laserbetrieb bei maximaler eingekoppelter Energie ( $E_{in} = 60\text{ mJ}$ ) nur bei Biegeradien unter 15 mm auf. Im freilaufenden Laserbetrieb liegt die „Zerstörschwelle“ eines mit der in Abschnitt 4.1 beschriebenen Apparatur befüllten Lichtwellenleiters bei  $E_{in} = 410\text{ mJ}$  (vgl. Abb. 4.15).

Um die Auswirkungen des Schädigungsprozesses auf die Transmission des Lichtwellenleiters meßtechnisch deutlicher zu erfassen, wird ein stärker verunreinigter  $\text{CCl}_4$ -gefüllter Lichtwellenleiter verwendet. Zunächst wird dieser Prozeß phänomenologisch beschrieben. Anschließend erfolgt eine Deutung dieses Prozesses aufgrund der im Lichtwellenleiter nachgewiesenen chemischen Zersetzungsprodukte.

In Abb. 4.21 a) ist die eingekoppelte Energie  $E_{in}$  und die transmittierte Energie  $E_{trans}$  in Abhängigkeit von der Pulszahl dargestellt. Die eingestrahlte Gesamtenergie (Summe der Laserpulseenergien  $E_{in}$ ) wird oberhalb der Kurven angegeben. Kurve b) zeigt die zugehörige Transmission.

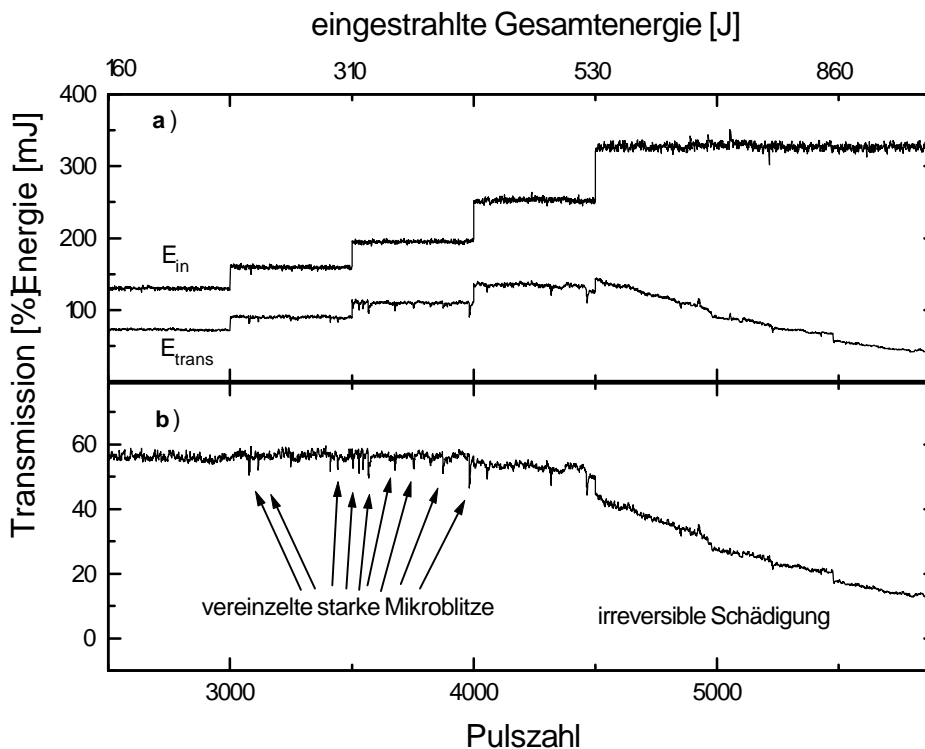


Abb 4.21: Schädigungsprozeß eines Lichtwellenleiters in Abhängigkeit von der Pulszahl. In a) sind die eingekoppelte Energie  $E_{in}$  und die transmittierte Energie  $E_{trans}$  dargestellt. In b) ist die zugehörige Transmission der einzelnen Pulse aufgetragen.

#### • Auftreten kurzzeitiger Lumineszenzen

Je höher die eingekoppelte Energie ist, desto häufiger treten „Mikroblitze“ an verschiedenen Stellen im Lichtwellenleiter auf. Sehr starke Mikroblitze sind in der Transmissionskurve an den nach unten zeigenden Spikes zu erkennen. Die Anzahl der Mikroblitze nimmt mit steigender Laserenergie zu. Ab einer für den hergestellten Lichtwellenleiter spezifischen Energie, hier bei  $E_{in} = 330$  mJ, sind nahezu bei jedem Puls starke Mikroblitze und an diesen Stellen eine Mantelmaterialabtragung zu beobachten. Dadurch fällt die Transmission irreversibel ab. Ab der Erhöhung von  $E_{in}$  auf 330 mJ (Puls 4501) führt die eingestrahle Gesamtenergie zu einer Abnahme der Transmission von 51 % auf 14 %. Die Gesamtenergie der ersten 4500 Pulse betrug 530 J. Zu der beschriebenen Transmissionsabnahme führte insgesamt die eingestrahle Gesamtenergie von 980 J.

Es zeigte sich, daß diese Zerstörschwelle stark vom erreichten Reinheitsgrad der hergestellten Lichtwellenleiter abhängt. Trotz der aufwendigen Befüllungstechnik (Kap. 4.1) waren Verunreinigungen bei der Befüllung der Lichtwellenleiter nicht zu verhindern. Partikel in der Grö-

Benennung einiger Mikrometer absorbieren die Laserstrahlung und führen zu sporadischen Mikroblitzen. Diese können zu einer Abtragung des Mantelmaterials führen, so daß sich weitere Fremdpartikel in der Kernflüssigkeit befinden. An diesen können wiederum Mikroblitze auftreten.

Der Lichtwellenleiter weist an den Stellen, wo starke Mikroblitze zu beobachten waren, eine gelborange Färbung auf. Diese ist auch im Spektrum des Lichtwellenleiters durch eine Absorptionsbandenverschiebung zu erkennen.

Im folgenden wird gezeigt, daß die Mikroblitze bei ausreichender Laserenergie zu photochemischen oder thermischen Reaktionen in der Kernflüssigkeit führen.

#### • Chemische Zersetzung der Kernflüssigkeit

Die hellgelbe Verfärbung, die sich an Stellen bildet, an denen Mikroblitze in  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CBrCl}_3$  auftreten, weisen auf photochemische oder thermische Reaktionen innerhalb des Lichtwellenleiters hin. Das Chromatogramm der Kernflüssigkeit eines zerstörten, mit  $\text{CCl}_4$  befüllten Lichtwellenleiters zeigt Abb. 4.22. Im Vergleich zu reinem  $\text{CCl}_4$  (vgl. Abb. 3.6) treten eine Reihe zusätzlicher Produkte auf. Diese konnten mit Hilfe der Massenspektren als folgende Substanzen identifiziert werden:

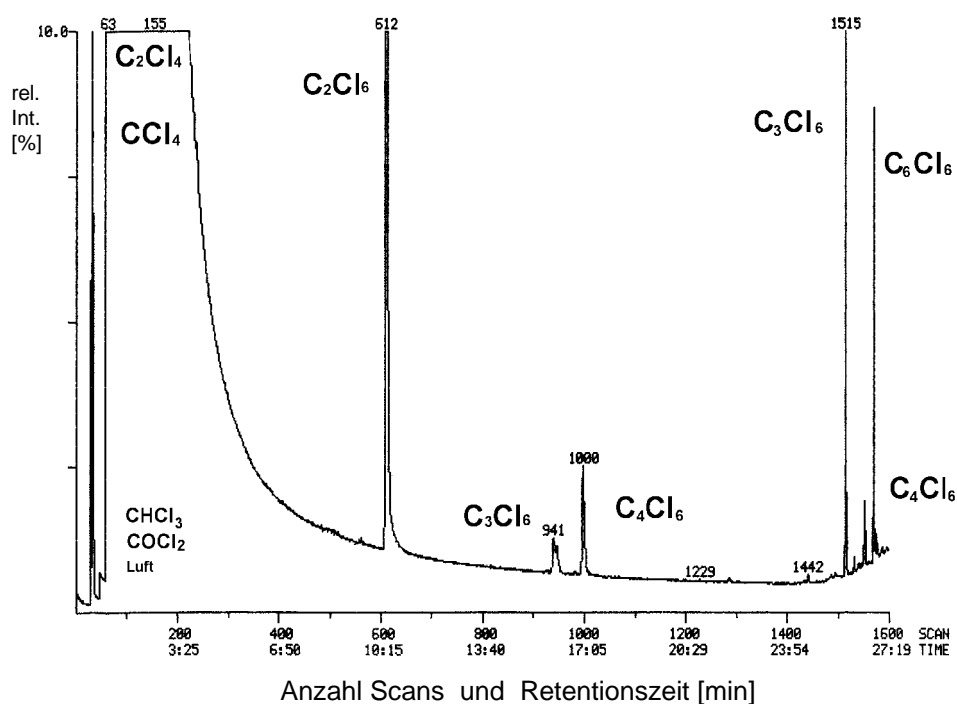


Abb. 4.22: GCMS-Chromatogramm der Kernflüssigkeit aus dem zerstörten Lichtwellenleiter. Gegenüber reinem  $\text{CCl}_4$  treten eine Reihe zusätzlicher Zersetzungsprodukte auf.

Tetrachlorethylen	$C_2Cl_4$	(in geringen Mengen auch im reinen $CCl_4$ )
Hexachlorethan	$C_2Cl_6$	
Perchlorpropen	$C_3Cl_6$	
Perchlorbutadien	$C_4Cl_6$	
Hexachlorbenzol	$C_6Cl_6$	

Diese Produkte wurden durch Laserbestrahlung in Verbindung mit den lokal auftretenden Mikroblitzen innerhalb eines mit  $CCl_4$  befüllten Lichtwellenleiters erzeugt. Da sämtliche Produkte Chlor enthalten, müssen sie durch eine Zersetzung des  $CCl_4$  gebildet worden sein. Das Mantelmaterial besteht, wie in Kapitel 3 erläutert, aus fluorhaltigen Verbindungen. Fluorhaltige Verbindungen, die nach Bestrahlung des Mantelmaterials in der Gasphase (Kap. 3) nachgewiesen wurden, konnten in diesem Fall nicht gefunden werden.

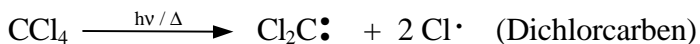
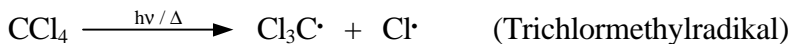
Der Zersetzungsprozeß des  $CCl_4$  konnte in einer Küvette nachgestellt werden. Dazu wurde in einer Küvette mit 1 cm Schichtdicke eine Teflon-FEP-Probe in 1 ml  $CCl_4$  eine Stunde mit einer Repetitionsrate von 4 Hz bestrahlt. Bei einer Energiedichte oberhalb der Zersetzungsschwelle von FEP (vgl. Kapitel 3) wurde das FEP-Material in Partikeln abgetragen. Traten die abgetragenen Partikel in den Strahlengang des Lasers, blitzten sie stark auf. Das  $CCl_4$  wies anschließend auch hier eine hellgelbe Färbung auf. Das GCMS-Chromatogramm des analysierten  $CCl_4$  zeigte die gleichen Zersetzungsprodukte, wie das der Kernflüssigkeit des Lichtwellenleiters.

Dieser Prozeß in der Küvette konnte verstärkt werden, wenn das  $CCl_4$  mit feinen Kohlepartikeln angereichert wurde. Fast die gesamte Energie des Laserpulses wurde innerhalb der Küvette absorbiert und führte zu starken Blitzen und teilweise zu Schockwellen innerhalb der Küvette. Die Farbe des Küvetteninhaltes änderte sich von farblos (mit kleinen schwarzen Kohlepartikeln) nach Gelb bis Orange. Es wurden wiederum die gleichen Zersetzungsprodukte nachgewiesen, wobei die gemessenen Konzentrationen um ein Vielfaches höher waren als bei Bestrahlung des Lichtwellenleiters bzw. des Mantelmaterials.

Die analysierten Zersetzungsprodukte, bei denen es sich ausnahmslos um perchlorierte Verbindungen handelt, deuten auf einen einheitlichen Bildungsmechanismus hin. In der Substanzklasse der Halogenkohlenwasserstoffe bietet sich eine Erklärung für die Bildung der

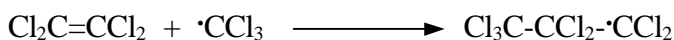
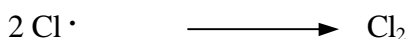
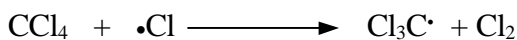
nachgewiesenen Produkte durch einen Radikalmechanismus an. Für die Radikalstartreaktion muß eine Dissoziationsenergie von  $E_{\text{diss}}=284 \text{ kJ/mol}$  (homolytische Spaltung von C-Cl) für  $\text{CCl}_4$  aufgebracht werden [12]. Folgende zwei Initiierungsreaktionen für eine Zersetzung sind denkbar:

Radikalstart:

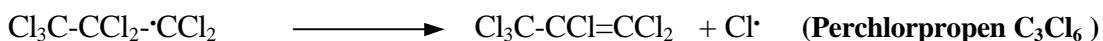


Die entstandenen Chlorradikale bilden durch Dimerisierung, Radikalrekombinationen, Radikalladditionen und weitere Radikalreaktionen eine Vielzahl neuer Chlorkohlenwasserstoffverbindungen. Dadurch ergibt sich ein sehr komplexer Reaktionsverlauf. Die folgenden Reaktionsgleichungen stellen nur eine Möglichkeit für die Entstehung der verschiedenen Produkte dar. Die nachgewiesenen Zersetzungsprodukte sind rechts in Klammern angegeben.

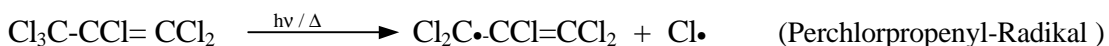
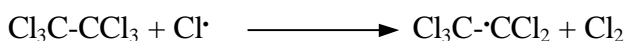
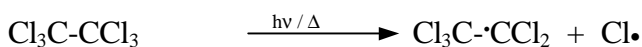
Radikalfolgereaktionen:

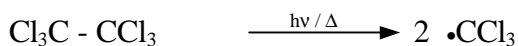
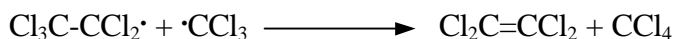
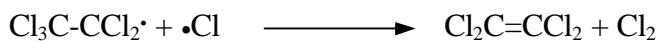
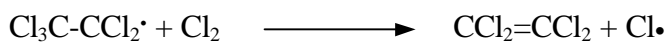


oder

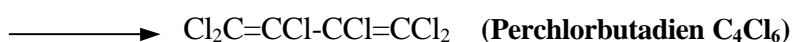
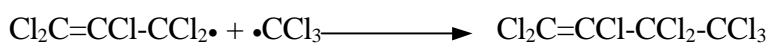
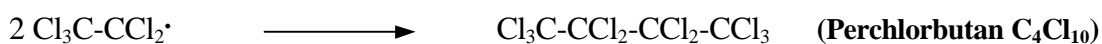


Sekundäre Initiierungen, da  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  Hauptprodukt ist:

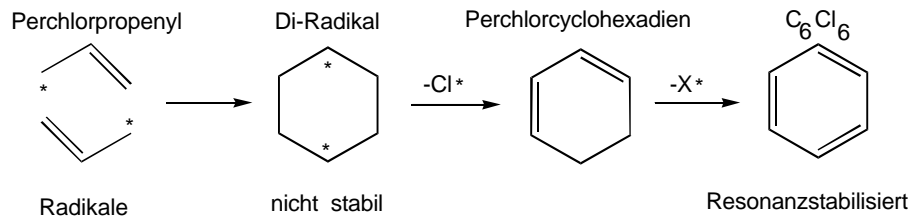


Folgereaktionen:

Durch Rekombination der gebildeten Radikale können auch höhermolekulare Stoffe entstehen:



Hexachlorbenzol kann folgendermaßen gebildet werden:





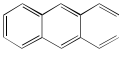
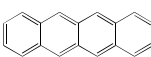
### • Färbung der Flüssigkeit

Alle angeführten Verbindungen absorbieren nicht im sichtbaren Wellenlängenbereich und können die gelbe Färbung bzw. die in den Spektren auftretende Bandenverschiebung nicht erklären. Zur Deutung dieser farblichen Veränderung werden zwei Möglichkeiten genannt, die einzeln oder gemeinsam für eine Färbung des  $\text{CCl}_4$  verantwortlich sein können:

a) Bandenverschiebung durch kondensierte Aromaten

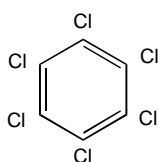
Die Spektren kondensierter Aromaten weisen  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\rho$ -Banden im UV-Bereich auf. Mit zunehmender Anzahl anellierter Benzolringe verschieben sich diese Banden zu längeren Wel-

lenlängen. Dieser bathochrome Shift in der Reihe der Acene führt von Tetracen an zum Auftreten von Farbe [23]:

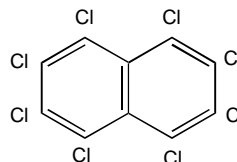
Benzol		farblos
Naphthalin		farblos
Anthracen		farblos
Tetracen		orange-gelb

Die genaue Bandenverschiebung ist abhängig von der Anzahl der anellierten Benzolringe und von der Form der Anellierung (linear oder angular). Außerdem beeinflussen die Substituenten der Benzolringe diese Banden. Wird von den  $\alpha$ -,  $\beta$ - und p-Banden die langwelligste Bande betrachtet, verschiebt sie sich bei linear anellierten aromatischen Kohlenwasserstoffen (Acene) von  $\lambda_{\max} = 300$  nm bei einem Benzolring bis zu  $\lambda_{\max} = 650$  nm bei einer Kette mit sechs Benzolringen. Bei angular anellierten Aromaten (Phene) wird die langwelligste Bande bis  $\lambda_{\max} = 480$  nm bei sechs Benzolringen verschoben [34]. Werden Wasserstoffatome des Benzols durch elektroneivere Chlor-Atome substituiert, führt dies wie bereits oben angeführt zu einer zusätzlichen Bandenverschiebung.

In den oben angeführten Zersetzungsprodukten wurden Hexachlorbenzol-Ringstrukturen massenspektrometrisch nachgewiesen. Da die Konzentrationen der Zersetzungsprodukte sehr gering im Vergleich zur Basissubstanz  $\text{CCl}_4$  sind, wurde die Probenflüssigkeit konzentriert. Dies geschah durch langsames Eindampfen des flüssigen  $\text{CCl}_4$ . Zurück blieb eine orange-gelbliche, kristalline Substanz. In diesem Rückstand konnten neben hohen Konzentrationen von Hexachlorbenzol zusätzlich  $\text{C}_{10}\text{Cl}_8$ -Ringsysteme nachgewiesen werden.



$\text{C}_6\text{Cl}_6$



$\text{C}_{10}\text{Cl}_8$

Höhermolekulare Ringsysteme sind mit Hilfe der EI-Massenspektrometrie (Electron-Impact-MS) nicht zugänglich, da diese vor der Ionisation thermisch zerfallen und nur die gebildeten Fragmente analysiert werden können. Aus diesem Grund versagte der eindeutige Nach-

weis, daß die höhermolekularen kondensierten Aromaten für die Farbgebung der Lösung verantwortlich sind.

#### b) kolloide Kohlenstofflösung

Durch fortwährenden Laserbeschuß werden die abgetragenen Partikel des Mantelmaterials pyrolysiert. Es kann so eine Suspension nicht sedimentierender, kleiner Kohlenstoff-Partikel in der Größenordnung einiger Mikrometer entstehen, eine sogenannte kolloide Lösung. Auch diese weist abhängig vom Teilchendurchmesser und der Teilchenkonzentration ein unterschiedliches Absorptionsspektrum im UV/VIS-Spektralbereich und eine gelborange Färbung auf. Die Extinktionskoeffizienten von Graphit-Hydrosol in Abhängigkeit von der Wellenlänge für Teilchendurchmesser  $< 2,5 \mu\text{m}$  in wässriger Lösung sind in Abb. 4.23 aufgetragen.

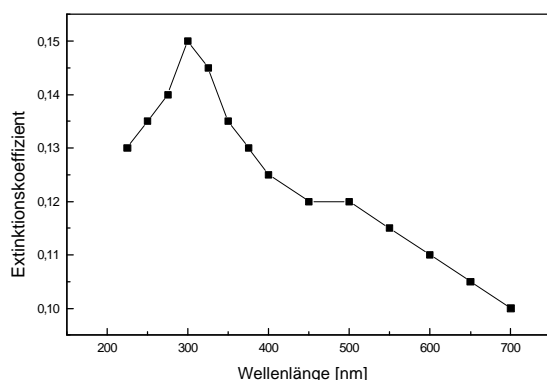


Abb. 4.23: Extinktionskoeffizient von Graphit-Hydrosol in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Der Teilchendurchmesser wird mit  $< 2,5 \mu\text{m}$  angegeben. Aufgetragen nach Werten aus [35]

Die beschriebene Abtragung des Mantelmaterials und die chemische Zersetzung der Kernflüssigkeit sind verantwortlich für den Transmissionsrückgang des Lichtwellenleiters. Pyrolysierte Mantelmaterialpartikel, vergleichbar mit feinen Kohlenstoffpartikeln, weisen ein hohes Absorptionsvermögen (mittlerer Wert 98 %) für Licht von Wellenlängen bis etwa  $5 \mu\text{m}$  auf [36]. Streuung der Laserstrahlung an den Partikeln führt zu zusätzlichen, durch die hohe Absorption nicht eindeutig bestimmbareren Transmissionsverlusten [33]. Bei der Zersetzung der Kernflüssigkeit sind die auftretenden C-Doppelbindungen und die Vielzahl der möglichen Kombinationstöne durch die verschiedenen Verbindungen für eine Absorption bei der Laserwellenlänge verantwortlich.

Die chemische Zersetzung von  $\text{CBrCl}_3$  ist nahezu identisch mit der von  $\text{CCl}_4$ . Es treten hier zusätzlich zu den auch bei  $\text{CCl}_4$  nachgewiesenen Zersetzungsprodukten noch Substanzen auf, bei denen ein oder mehrere Chloratome durch Bromatome substituiert sind, wie  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{Br}$ ,

$\text{CCl}_2\text{Br}_2$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$ . Die Dissoziationsenergie zur Abspaltung eines Bromatoms ist mit  $E_{\text{Dis}} = 207 \text{ kJ/mol}$  um  $77 \text{ kJ/mol}$  niedriger als die zur Abspaltung eines Chloratoms.

Zusammengefaßt liegt bei der irreversiblen Schädigung in beiden Fällen die gleiche Kausalkette vor: Zunächst kommt es bei Bestrahlung zu einer Abtragung des Mantelmaterials. An den zusätzlich entstandenen Partikeln finden chemische Zersetzungsprozesse der Kernflüssigkeit im Bereich der Mikroblitze statt. Sichtbarer Indikator für diesen irreversiblen Zersetzungsprozeß ist die einsetzende Gelbfärbung der Kernflüssigkeit.

## 5. Zusammenfassung

Der Er:YAG-Laser ist von großem medizinischem Interesse, da die Wellenlänge des Lasers nahezu im Maximum der Wasserabsorptionskurve liegt. Um einen klinischen Einsatz zu ermöglichen, werden flexible und mechanisch stabile Lichtwellenleiter benötigt. Die Entwicklung eines flüssigkeitsgefüllten Kunststofflichtwellenleiters ist Gegenstand dieser Arbeit. Als Kernflüssigkeiten wurden hochreiner Tetrachlorkohlenstoff und Bromtrichlormethan eingesetzt. Schläuche aus den Teflon-Derivaten FEP und THV wurden als Mantelmaterial verwendet. Es wurden sowohl grundlegende Untersuchungen an den verwendeten Materialien durchgeführt als auch komplette Lichtwellenleiter hergestellt und untersucht.

Die Einflüsse von Wasser und anderen chemischen Verunreinigungen auf die Transmission der Kernflüssigkeiten wurden beschrieben. Die Transmissionsabnahme durch gelöstes Wasser wurde spektroskopisch quantifiziert. Durch Aufnahme von Schwingungsspektren im Bereich von 4000 bis 2000  $\text{cm}^{-1}$  konnten weitere chemische Verunreinigungen, die zu einer Absorptionserhöhung führen, analysiert werden. Die Extinktion von  $\text{CCl}_4$  wurde in Abhängigkeit der Schichtdicke bestimmt. Die bei einem Meter gemessene Dämpfung von 1,9 dB/m stimmt gut mit dem im Spektrometer ermittelten Wert von 2 dB/m überein. Die maximal erreichbare Transmission der Lichtwellenleiter einschließlich der Reflexionsverluste ist damit bei der Wellenlänge von 2940 nm durch intrinsische Absorption auf  $T = 65\%$  begrenzt.

Eine Zerstörung der reinen Kernflüssigkeiten  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CBrCl}_3$  wurde mit dem verwendeten Lasersystem nicht erreicht. Die Zerstörschwelle liegt somit im freilaufenden Laserbetrieb über einer Energiedichte von  $\phi_E > 1,3 \text{ kJ/cm}^2$  und über einer Leistungsdichte von  $\phi_L > 800 \text{ MW/cm}^2$  im gütegeschalteten Laserbetrieb.

Bei Transmissionsmessungen der Kernflüssigkeiten wurde ein thermischer Linseneffekt beobachtet. Dieser konnte durch eine gleichmäßige Ausleuchtung und eine daraus resultierende gleichmäßige Erwärmung der Flüssigkeit bei den Messungen minimiert werden.

Die Teflon-Derivate FEP und THV wurden auf ihre Eignung als Mantelmaterial anhand ihrer Zerstörschwellen verglichen. Die Zersetzung der Materialien konnte durch die bei der Laserbestrahlung entstandenen Gase spektroskopisch nachgewiesen werden. Es zeigte sich, daß FEP sowohl im gütegeschalteten als auch im freilaufenden Laserbetrieb eine höhere Zerstörschwelle

aufweist. THV war im freilaufenden Laserbetrieb ungeeignet, da das Material nicht formstabil war und schmolz.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielzahl von flüssigkeitsgefüllten Lichtwellenleitern hergestellt. Sie bestanden aus etwa ein Meter langen Teflon-FEP-Schläuchen mit einem Innendurchmesser von  $r_i = 1,6$  mm und einem Außendurchmesser von  $r_A = 2,2$  mm. An den Enden waren sie durch  $\text{CaF}_2$ -Fenster abgeschlossen. Bei Verwendung von FEP als Mantelmaterial und Tetrachlorkohlenstoff als Kernflüssigkeit haben die Lichtwellenleiter eine numerische Apertur von  $NA = 0,54$ . Es wurde eine kontinuierliche Verbesserung der Transmission und eine Erhöhung der übertragbaren Energie des Lichtwellenleiters erreicht. Durch die Herstellung bedingte chemische Verunreinigungen konnten im Lichtwellenleiter spektroskopisch analysiert und ausgeschlossen werden. Weiterhin zeigte sich, daß Diffusionsprozesse durch das Mantelmaterial beachtet werden müssen. Es wurde eine Wasserpermeation von

$$P_{H_2O} = 3,3 \cdot 10^{-15} \frac{\text{mol}}{\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} \quad \text{und} \quad \text{eine Tetrachlorkohlenstoffpermeation von}$$

$$P_{CCl_4} = 1,94 \cdot 10^{-18} \frac{\text{mol}}{\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} \quad \text{bestimmt. Das entspricht einer Wasserkonzentrationserhöhung}$$

von 1 mmol/l innerhalb von 5 Stunden und führt bei einem 60 cm langen Lichtwellenleiter zu einer Transmissionsabnahme von 5 %. Pro Tag und 1 m Länge diffundieren 480 nl  $\text{CCl}_4$  aus dem Lichtwellenleiter. Die Diffusion von Wasser durch das Mantelmaterial konnte zur Trocknung des Lichtwellenleiters eingesetzt werden.

Die Zerstörschwelle der hergestellten Lichtwellenleiter hängt sehr stark vom erreichten Reinheitsgrad ab. Partikel in der Größenordnung einiger Mikrometer, die bei der Befüllung in den Schlauch gelangten, sorgten für Inhomogenitäten im Lichtwellenleiter. Von diesen kann ab einer spezifischen Energie eine laserinduzierte Schädigung des Lichtwellenleiters ausgehen. Durch kleine Mikroexplosionen im Lichtwellenleiter verstärkte sich dieser Effekt mit der Abtragung von Mantelmaterial. In der Kernflüssigkeit wurde bei einer Zerstörung des Lichtwellenleiters eine chemische Zersetzung nachgewiesen. In Zusammenhang mit Mikroblitzen wurde eine Gelbfärbung der Kernflüssigkeit beobachtet. Um solche Effekte zu minimieren, werden hohe Forderungen an den Reinheitsgrad bei der Herstellung gestellt.

Durch Kenntnisse dieser Vorgänge konnten Lichtwellenleiter konstruiert und mit Reinheitsgraden hergestellt werden, die bei gütegeschaltetem Laserbetrieb mit der maximalen Laserenergie von 60 mJ nicht zerstört wurden. Auch nach über 25000 Pulsen bei einer übertragenen Pulsenergie von 30 mJ (Eingestrahlte Gesamtenergie  $> 800$  J) zeigten sie keinen Abfall in der

Transmission. Es stand daher am distalen Ende eine Leistungsdichte von über  $4 \text{ MW} / \text{cm}^2$  zur Verfügung. Erst bei extremem Abknicken des Lichtwellenleiters mit Biegeradien unter 15 mm und maximaler Energie wurden diese im gütegeschalteten Laserbetrieb zerstört. Es wurden im gütegeschalteten Laserbetrieb Transmissionen von 50 % bei einem Meter Länge bzw. Dämpfungen von 3 dB/m erreicht.

Bei freilaufendem Laser konnten Energien bis 155 mJ (Eingestrahlte Gesamtenergie  $> 750 \text{ J}$ ) ausgekoppelt werden, ohne daß der Lichtwellenleiter zerstört wurde. Es standen so am distalen Ende Energiedichten über  $7 \text{ J}/\text{cm}^2$  zur Verfügung. Es konnten Transmissionen von 55 % bei einem Meter Länge bzw. Dämpfungen von 2,3 dB/m erreicht werden.

Mit den hergestellten Lichtwellenleitern wurden erste in-vitro-Versuche durchgeführt. Porcines Diskus-und Kondilus-Gewebe wurde mit den am distalen Ende des Lichtwellenleiters erreichten Energiedichten ablatiert. Die Gewebeabtragung war sowohl im Direktkontakt als auch im Abstand von 2 mm möglich.

## A1. CCl<sub>4</sub> -Daten

Eigenschaften	Werte	Quelle
Molgewicht	153,82 g/mol	Merck-Katalog 1992/93
Dichte	1,5924 g/l (20°C) 1,58439 g/cm <sup>3</sup> (25°C)	Sorbe, <i>Sicherheitstechnische Kenndaten chemischer Stoffe</i> , 31. Erg. Lfg. 6/93
Schmelz- und Siedepunkt	Smp.: -22°C; -22,9°C Sdp.: 76°C; 76,7°C	Merck-Katalog 1992/93
Brechungsindex	n = 1,460	D. R. Lide (Hrsg.). <i>CRC Handbook of chemistry and physics</i> , 74 <sup>th</sup> Ed., Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo <b>1993</b>
MAK-Wert, etc.	10 ml/m <sup>3</sup> (1991); 65 mg/m <sup>3</sup> bzw. 10 ppm, H (Hautresorption) LD <sub>50</sub> (oral, Ratte) = 2350 mg/kg LD <sub>50</sub> (Haut, Ratte) = 5070 mg/kg LD <sub>50</sub> (Inhal., Ratte) = 8000 mg/kg  LD <sub>50</sub> (oral, Ratte) = 2800 mg/kg LD <sub>50</sub> (oral, Hund) = 1000 mg/kg LCLo (Inhal., Ratte) = 4000 ppm/4 h  LD <sub>50</sub> (oral) = 0,4 mg/kg Körpergewicht tödl. Dosis ab 175 mg/l Atemluft Ohnmacht: 1250 ppm (8000 mg/m <sup>3</sup> ) in 15 min Kopfschmerzen ect.: 340 ppm (2200 mg/m <sup>3</sup> ) in 30 min	Merck-Katalog  DIN-Sicherheitsdatenblatt (Merck, 1987)  Sorbe, <i>Sicherheitstechnische Kenndaten chemischer Stoffe</i> , 31. Erg. Lfg. 6/93
Sättigungskonzentration in der Atmosphäre	754 g/m <sup>3</sup> bei 20°C (4,9 mmol/l)  732 g/m <sup>3</sup> bei 20°C 1100 g/m <sup>3</sup> bei 30°C 2290 g/m <sup>3</sup> bei 50°C	Merck-Katalog  Sorbe, <i>Sicherheitstechnische Kenndaten chemischer Stoffe</i> , 31. Erg. Lfg. 6/93
Dampfdruck	120 hPa bei 20°C  116 mbar bei 20°C 180 mbar bei 30°C 415 mbar bei 50°C 705 mbar bei 65°C	Merck-Katalog  Sorbe, <i>Sicherheitstechnische Kenndaten chemischer Stoffe</i> , 31. Erg. Lfg. 6/93

Volumenausdehnungskoeffizient	$\gamma = 1,22 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ $\Delta V = V_0 \cdot \gamma \cdot T$ $V_0$ : Volumen bei 0°C $\Delta T$ : Temperatur in K  $\frac{V_1}{V_2} = \frac{1 + \gamma T_1}{1 + \gamma T_2}$  20-70 °C: 1,229; 1,250; 1,271; 1,292; 1,315; 1,338 · 10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>  250-300 K:	A. Hammer, K. Hammer. <i>Taschenbuch der Physik</i> , 5. Aufl., Lindauer Verlag, München 1978, S. 149.  L. A. K. Staveley et al. <i>Trans. Faraday Soc.</i> <b>1955</b> , 51, 323-343.  Harrison et al. <i>Pr. Roy. Soc. A</i> <b>1957</b> , 230-...
Dissoziationsenergie	$E_{\text{Diss}}(\text{CCl}_4) = 67,9 \pm 3 \text{ kcal/mol}$ (284 kJ/mol)  $E_{\text{Diss}}(\text{C-Cl}) = 326 \text{ kJ/mol}$ (Alkane)  $E_{\text{Diss}}(\text{C-Cl}) = 327,2 \text{ kJ/mol}$	J. B. Farmer et al. <i>J. Chem. Phys.</i> <b>1956</b> , 24, 348-352.  D. Henschler. <i>Angew. Chem.</i> <b>1994</b> , 106, 1997-2012. D. Henschler. <i>Toxikologie chlororganischer Verbindungen</i> , VCH, Weinheim, etc. <b>1994</b> .  J. Huheey
Löslichkeit von Wasser in CCl <sub>4</sub>	7,5 mmol/l bei 20 °C  8,56 mmol/l bei 25 °C	C. K. Rosenbaum et al., 1930 E. Greinacher et al., 1955  E. J. Donahue et al., 1952
Löslichkeit von CCl <sub>4</sub> in Wasser	0,77 g/1000 g Wasser	P. Gross, 1929
Wärmeleitfähigkeit k	0,100 W / (m K) bei 25°C (0,2519-0,00048 T) 10 <sup>-3</sup>  Cal/(cm s Grad) für -5 bis 65°C	D. Samios: <i>Relaxationsprozesse bei der Energieübertragung</i> , Dissertation Uni Bielefeld, 1979, S. 162
Koeffizienten der Sellmeier-Formel	K=2,2084 a <sub>1</sub> =0,012158 λ <sub>1</sub> <sup>2</sup> =0,021348 a <sub>2</sub> =0,0143 λ <sub>2</sub> <sup>2</sup> =42,12 a <sub>3</sub> =0,0221 λ <sub>3</sub> <sup>2</sup> =65,94 a <sub>4</sub> =0,0079 λ <sub>4</sub> <sup>2</sup> =84,27 a <sub>5</sub> =0,0154 λ <sub>5</sub> <sup>2</sup> =100,00 a <sub>6</sub> =12,301 λ <sub>6</sub> <sup>2</sup> =162,61 a <sub>7</sub> =6,8266 λ <sub>7</sub> <sup>2</sup> =173,21	[12]

## A2. CBrCl<sub>3</sub>-Daten

Eigenschaften	Werte	Quelle
Molgewicht	198,27 g/mol	Merck-Katalog 1992/93
Dichte	2,01 g/l (20°C) 1,997g/cm <sup>3</sup> (25°C)	Merck-Katalog 1992/93 Sorbe, <i>Sicherheitstechnische Kenndaten chemischer Stoffe</i> , 31. Erg. Lfg. 6/93
Schmelz- und Siedepunkt	Smp.: -5 °C Sdp.: 105 °C; 42-43,6 °C/92 Torr Smp.: -5,6 °C Sdp.: 104,7 °C	Merck-Katalog 1992/93 Beilstein Sorbe, <i>Sicherheitstechnische Kenndaten chemischer Stoffe</i> , 31. Erg. Lfg. 6/93
Brechungsindex	n = 1,5051	Sorbe, <i>Sicherheitstechnische Kenndaten chemischer Stoffe</i> , 31. Erg. Lfg. 6/93
MAK-Wert, etc.	LDLo (oral, Ratte) = 100 mg/kg KG (= 0,5 mmol/kg KG)	Merck-Katalog 1992/93
Volumenausdehnungskoeffizient	$\gamma = 1,062 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (25-32 °C)  $\Delta V = V_0 \cdot \gamma \cdot T$ V <sub>0</sub> : Volumen bei 0°C ΔT: Temperatur in K  $\frac{V_1}{V_2} = \frac{1 + \gamma T_1}{1 + \gamma T_2}$	W. I. Bengough, R. A. M. Thomson. <i>Trans. Faraday Soc.</i> <b>1959</b> , 59, 268-271.
Dissoziationsenergie	E <sub>Diss</sub> (Cl <sub>3</sub> C-Br) = 49,5 ± 3 kcal/mol (207 kJ/mol)  E <sub>Diss</sub> (C-Br) = 285 kJ/mol	J. B. Farmer et al. <i>J. Chem. Phys.</i> <b>1956</b> , 24, 348-352.  J. Huheey
Dipolmoment	μ = 0,21 D	Beilstein II 31

### A3. Thermische Daten von Teflon-Polymeren

Name	Polymer	Aktivierungs- energie (kcal mol <sup>-1</sup> )	Arrhenius faktor (s <sup>-1</sup> )	Gewichts- Verlustrate bei 350 °C (% pro min)	Temperatur (°C) für 1% Gew.-Verlust pro min
Vinyliden- fluorid	--CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> --	60	10 <sup>15</sup>	0.01	415
Teflon	--CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> --	80	10 <sup>19</sup>	2 x 10 <sup>-6</sup>	512
FEP	--CF <sub>2</sub> CF(CF <sub>3</sub> )--	57	10 <sup>18</sup>	77	290
Teflon-THV	CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> / CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> / CF <sub>2</sub> CF(CF <sub>3</sub> )	52	10 <sup>13</sup>	0.04	403
Teflon-FEP	CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> / CF <sub>2</sub> CF(CF <sub>3</sub> )	64	10 <sup>15</sup>	5 x 10 <sup>-5</sup>	513

Tab. A12.1: *Thermische Stabilität von fluorhaltigen Polymeren im Vakuum, gemittelte Werte aus [9]. Aktivierungsenergie: Energie, ab der erste Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden konnten; Arrheniusfaktor: Maß für Reaktionsgeschwindigkeit; Die Werte stammen aus Experimenten mit konstanter Temperaturerhöhung von 100°C/h.*

Komponente	bei 500 °C		bei 800 °C		bei 1200 °C		
	Exp.	1	2	3	4	5	6
HF		0	0	0	0	0,2	0,5
CF <sub>4</sub>		1,5	1,2	1,6	1,8	1,7	2,6
C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>		94,8	95,1	92,5	89,9	81,0	75,2
C <sub>3</sub> F <sub>6</sub>		3,7	3,7	5,9	6,5	5,3	5,8
V <sub>Pyr</sub>		0	0	0	1,8	11,8	15,9
Gesamt		100	100	100	100	100	100

Tab. A12.2: *Analyse der Zersetzungsprodukte von PTFE bei der Pyrolyse bei verschiedenen Temperaturen im Vakuum. Die bei den verschiedenen Temperaturen entstehenden Produkte sind in Gewichtsprozent der gasförmigen Komponenten aufgeführt. [9].*

## Literaturverzeichnis

- [1] B. Vedlin,  
„*The Erbium Laser's Bright Future in Medicine*“,  
BIOPHOTONICS INTERNATIONAL, July/August (1995), p. 42-46
- [2] Ch. Deuerling, W. Prettl, M. Nübler-Moritz, H. Niederdellmann, P. Hering,  
W. Falkenstein, B. Rückle  
„*Transmission Systems for the Er:YAG-Laser (2,94 $\mu$ m), State of the Art*“
- [3] H. Kar, H. Ringelhan,  
„*Grundlagen und Technik der Photoablation*“,  
ECOMED, Landsberg; Zürich (1992), S. 22-31
- [4] C. Deuerling  
„*In-vitro-Untersuchung zur Evaluierung von optischen Transmissionssystemen im nahen Infraroten für die prospektive Anwendung in der minimal invasiven Chirurgie*“  
Diplomarbeit Uni Regensburg, Institut für Angewandte Physik, Februar (1995)
- [5] D. Marcuse  
„*Principles of Optical Fiber Measurements*“  
ACADEMIC PRESS, INC., New York (1981), p. 5
- [6] A. Frank, K. Biederbick  
„*Kunststoff-Kompendium*“  
Vogel-Buchverlag, Würzburg (1984), S. 94-180
- [7] H. Batzer  
„*Polymere Werkstoffe Bd. 1, Chemie und Physik*“  
G. Thieme Verlag, Stuttgart (1985), Kap. 3-6
- [8] R. Klein  
„*Bearbeitung von Polymerwerkstoffen mit infraroter Laserstrahlung*“  
Dissertation RWTH Aachen (1990)
- [9] C.H. Bamford, C.F.H. Tipper  
„*Degradation of Polymers*“  
Comprehensive Chemical Kinetics, Volume **14**  
Elsevier Scientific Publishing Company, Oxford (1975) , S. 121-173
- [10] M. Haisch  
„*Untersuchungen über Lichtleiter für die Übertragung hoher Laserenergien:  
-Ray-Tracing-Rechnungen, -Lichtleiter mit flüssigem Kern*“,  
MPQ-Report 160, Garching (1991),
- [11] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke  
„*Schwingungsspektroskopie*“  
Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1988), S 60, 67, 134
- [12] H.H. Marvin  
„*The Selective Transmission And The Dispersion Of Liquid Chlorides*“  
Physical Review, Vol. **34**, No. 3, (1912), p. 161

- [13] J. Meister, S. Diemer, W. Fuß, P. Hering  
„*Flüssigkeitslichtleiter für gepulste Laser im IR*“  
Zwischenbericht zum Antrag auf Forschungsförderung  
vom Bundesministerium für Forschung und Technologie, (1995)
- [14] J.B. Farmer, I.H.S. Henderson, F.P. Lossing, D.G. Marsden  
„*Free radicals by mass spectroscopy. IX. Ionization potentials of CF<sub>3</sub> and CCl<sub>3</sub> radicals and bond dissociation energies in some derivatives*“  
J. Phys. Chem. **24**, (1956), p. 348-352
- [15] H. Weber, Herziger  
„*Laser: Grundlagen und Anwendungen*“  
Physik Verlag, Weinheim (1978), S. 120
- [16] „*RM 6600 Universal Radiometer*“  
Operating Instructions, Publication No. 22027, Revision A-1  
Laserprobe Inc., USA, Fa. Polytec, D-7517 Waldbronn
- [17] M. Kauf, S. Schuberth, J. Hutfless, J. Betz, S. Zeuner, H. Lengfellner  
„*Atomlagen-Thermosäule, Ein neuartiger Detektor für die Laserstrahldiagnose*“,  
Laser-Magazin **5/94**, S. 12-16
- [18] A.H. Firester, M.E. Helle, P. Sheng,  
„*Knife-edge scanning measurements of subwavelength focused light beams*“  
APPLIED OPTICS, Vol. **16**, No. 7, July (1977), p. 1971-1974
- [19] M.B. Schneider, W.W. Webb,  
„*Measurement of submicron laser beam radii*“  
APPLIED OPTICS, Vol. **20**, No. 8, April (1981), p. 1382-1388
- [20] Y. Suzaki, A. Tachibana,  
„*Measurement of the  $m$  sized radius of Gaussian laser beam using the scanning knife-edge*“  
APPLIED OPTICS, Vol. **14**, No. 12, December (1975), p. 2809-2811
- [21] R.M. O'Connell, R.A. Vogel,  
„*Abel inversion of knife-edge data from radially symmetric pulsed laser beams*“  
APPLIED OPTICS, Vol. **26**, No.13, July (1987), p. 2528-2532
- [22] S. Diemer, W. Fuß, M. Haisch, J. Meister, P. Hering  
„*Liquid lightguides for 2.94  $\mu\text{m}$* “  
SPIE Proc., Vol. **2396** (1995)
- [23] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh  
„*Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*“  
Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1984), Kap. 1,2,4
- [24] A. Donges, R. Noll  
„*Lasermeßtechnik*“  
Grundlagen und Anwendungen  
Hüthig-Verlag, Heidelberg (1993), S. 260-271

- [25] I.H. Malitson  
„*Refractive Index of CaF<sub>2</sub>*“  
APPLIED OPTICS, Vol. **2** (1963), p. 1103
- [26] G. Eden  
„*Untersuchung der Lichtausbreitung in isotropen und durch externe elektrische Felder gestörten anisotropen Flüssigkeiten*“  
Dissertation Universität Bremen (1988)
- [27] Landolt-Börnstein  
„*Zahlenwerte und Funktionen. Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen*“,  
Springer Verlag (1961), 6. Aufl., Band II, Teil 2b, S. 1-64 bis 1-120
- [28] Sorbe  
„*Sicherheitstechnische Kenndaten chemischer Stoffe*“  
*Ergänzende Lieferung 31. 6/93*
- [29] D. Samios  
„*Relaxationsprozesse bei der Energieübertragung in flüssigem CCl<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub> und deren Mischungen*“  
Dissertation Universität Bielefeld (1979)
- [30] J. Brandrup, E.H. Immergut  
„*Physical Constants of Fluoropolymers*“,  
Polymer Handbook, **3<sup>rd</sup>** Ed., JohnWiley & Sams (1989), V/35-V/56
- [31] P.G. Peterson, L.M. Kushner, T. Shimanouchi  
„*Tables of Molecular Vibrational Frequencies*“,  
Consolidated Volume **I**, National Standard Reference Data System  
United States Department of Commerce (1972), p. 48, 75
- [32] Vorläufige Ergebnisse, Dr. S. Diemer, MPQ Garching
- [33] Kuchling,  
„*Taschenbuch der Physik*“  
Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/Main (1985), S. 609
- [34] M. Klessinger, J. Michl,  
„*Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*“  
Physikalische Organische Chemie, Band 3, VCH-Verlag (1989), S. 1-69
- [35] Gmelin  
„*Handbuch der anorganischen Chemie*“  
8. Aufl., Kohlenstoff: Teil B, Lfg. **3**  
Verlag Chemie, Weinheim (1968), S. 923-933
- [36] Gmelin  
„*Handbuch der anorganischen Chemie*“  
8. Aufl., Kohlenstoff: Teil B, Lfg. **2**  
Verlag Chemie, Weinheim (1968), S. 695-704
- [37] H. Ehrich, B. Hasse, M. Maubach, K.G. Müller  
„*Plasma Deposition of Thin Films Utilizing the Anodic Vacuum Arc*“  
IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE, Vol. **18**, No. 6, December (1990)

- [38] F. Wondrazek, F. Frank  
Laser und Optoelektronik 20(4), (1988), S. 62
- [39] J.T. Walsh, J.P. Cummings,  
„*Effect of the Dynamic Optical Properties of Water on Midinfrared Laser Ablation*“,  
Las Surg Med **15** (1994), p. 295-305
- [40] E. Reichel, H. Schmidt-Kloiber, „*Photodisruption*“  
in Berlien Müller: „*Angewandte Lasermedizin*“,  
Lehr- und Handbuch für Praxis und Klinik, Laser-Medizin-Zentrum Berlin,  
ecommed Verlagsgesellschaft mbH, Landsberg (1989),  
2. Erg. Lfg., 6 / 1990, Abschn. 14, S. 5,12

## Veröffentlichungen

Folgende Veröffentlichungen sind bereits erschienen oder befinden sich zur Zeit in Vorbereitung:

- [1] R. Jung, J. Meister, S. Diemer, M. Haisch, W. Fuß, P. Hering  
„*Untersuchungen an flüssigkeitsgefüllten Lichtleitern für den Er:YAG-Laser*“,  
Frühjahrstagung der DPG, Jena 11.3.-18.3.1996
  
- [2] J. Meister, R. Jung, S. Diemer, M. Haisch, W. Fuß, P. Hering, M. Nübler-Moritz,  
R. Schiessl, U. Bachmaier, W. Prettl  
„*Entwicklung und Anwendung von Flüssigkeitslichtwellenleitern für den Er:YAG  
(2,94  $\mu\text{m}$ )- und den Er:YSGG (2,79  $\mu\text{m}$ )-Laser*“  
Frühjahrstagung der DPG, Jena 11.3.-18.3.1996
  
- [3] J. Meister, R. Jung, S. Diemer, M. Haisch, W. Fuß, P. Hering,  
„*Advances in the Development of Liquid Core Waveguides for IR Applications*“,  
SPIE Proc. (1996), im Druck

## Danksagung

Die experimentelle Arbeit am Institut für Lasermedizin hat mir sehr viel Spaß gemacht, ermöglichte sie mir doch einen Einblick in die verschiedensten medizinischen und physikalischen Aufgabenstellungen. Diese Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. P. Hering konzipiert. Für das interessante Thema und die sehr gute Betreuung möchte ich mich bedanken.

Herrn Prof. Dr. W. Behmenburg, Institut für Experimentalphysik, sei für die Übernahme des Koreferats gedankt.

Herrn Prof. Dr. R. Kaufmann, Leiter des Instituts für Lasermedizin, sei dafür gedankt, daß er die Arbeit an seinem Institut ermöglichte.

Für die stete Diskussionsbereitschaft und die Unterstützung möchte ich mich bei Herrn J. Meister und Herrn Dr. M. Haisch bedanken.

Für die zahlreichen wertvollen Hilfestellungen bei allen chemischen Problemen bedanke ich mich bei Herrn Dr. W. Fuß und Herrn Dr. S. Diemer vom Max-Planck-Institut für Quantenoptik, Garching.

Für die Unterstützung bei den massenspektrometrischen Analysen sei Herrn Dr. U. Matthiesen, Institut für physiologische Chemie II, und Herrn Dr. H. Nehring, Biologisch-Medizinisches Forschungszentrum, gedankt.

Für die Anfertigung der zahlreichen Einkoppel-Prototypen gilt mein Dank dem Leiter der mechanischen Werkstatt Herrn Münstermann.

Desweiteren möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Erklärung nach § 19 Abs. 8 und § 20 Abs. 1 PO:

Hiermit erkläre ich, daß ich die Arbeit selbstständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

Düsseldorf, den 2.5.96

Roland Jung