

Polarisationsspektroskopie für die Untersuchung von Plasmaprozessen

Von der Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik und Geodäsie
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Arne Meindl

aus Tönisvorst

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. S. Fasoulas
Mitberichter: Prof. Dr. Jürgen Wöllenstein

Tag der mündlichen Prüfung: 16.12.2021

Institut für Raumfahrtsysteme der Universität Stuttgart

2022

Mehr Licht
– **Johann Wolfgang von Goethe**

Vorwort

Diese Dissertation entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Raumfahrtsysteme (IRS) der Universität Stuttgart. Als Teil der Arbeitsgruppe für High Enthalpy Flow Diagnostics (HEFDiG) bot sich mir die einzigartige Möglichkeit, meine Forschungsideen im Bereich der Entwicklung von Laserdiagnostik zum Erforschen von Plasmen frei und kreativ zu entfalten.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Stefanos Fasoulas als Direktor des Instituts für Raumfahrtsysteme und Doktorvater dieser Dissertation.

Herrn Prof. Dr. Jürgen Wöllenstein gebührt mein Dank für den Mitbericht zu meiner Doktorarbeit.

Ich möchte Herrn Dr.-Ing. Stefan Löhle, Gruppenleiter von HEFDiG, für die unzähligen fachlichen Diskussionen und motivierenden Worte danken. Ohne sein Vertrauen in mich und meine wissenschaftlichen Ideen und Fähigkeiten gäbe es diese Dissertation nicht.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern von HEFDiG danke ich von ganzem Herzen. Dr.-Ing. Thomas Marynowski, Dr.-Ing. Hannes Fulge, Dr.-Ing. Tobias Hermann, Dr.-Ing. Martin Eberhart, Dr. Fabian Zander, Dr.-Ing. Christoph Eichhorn, Ulf Fuchs, Rainer Öfele, Fabian Hufgard, David Leiser, Igor Hörner, Felix Grigat, Christian Dürnhofer, Dr. Ranjith Ravichandran, Dr. Erik Poloni, und Dr. Nathan Stern, ich danke Euch. Ob bei fachlichen Diskussionen, meist am und um den Kaffeetisch, oder geselligen Runden am Stammtisch, ich konnte stets auf Euch zählen. HEFDiG sind für mich nicht nur ehemalige Kollegen, sondern Freunde.

Ich möchte mich außerdem bei Julian Beyer aus dem Fachbereich Numerik am IRS für seine Beiträge während der Entwicklung meines spektralen Simulationscodes bedanken.

Ich bedanke mich bei Herrn Dr. Andreas Steiger, dessen Forschung auf dem Gebiet der Polarisationspektroskopie viele Grundlagen für diese Dissertation geschaffen hat, für gemeinsame Diskussionen und Ratschläge.

Der mechanischen Werkstatt des IRS, Karlheinz Schneider, Gert Jaißer und allen ehemaligen und aktuellen Auszubildenden möchte ich für die tatkräftige Unterstützung meiner Forschung danken. Auch auf die Hilfe und Expertise der elektronischen Werkstatt konnte ich mich stets verlassen. Vielen Dank, Manfred Hartling und Olaf Riedl.

Ich bedanke mich bei Dr.-Ing. Andreas Schulz, Irina Kistner und Katharina Wiegers vom Nachbarinstitut IGVP für fachliche Diskussionen und technische Hilfe rund um die Mikrowellen-Plasmaquelle.

Ich werde meine Zeit am IRS und bei HEFDiG nie vergessen.

Garching, Februar 2022

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	10
Abstract	11
1 Einleitung	12
1.1 Motivation	14
1.2 Stand der Forschung	16
1.3 Zielsetzung der Arbeit	16
2 Theoretische Grundlagen	18
2.1 Wechselwirkung von Licht und Materie	18
2.2 Atome und ihre Struktur	21
2.3 Energiezustände von zweiatomigen Molekülen	24
2.4 Besetzung von Energieniveaus	28
2.5 Spektroskopie im Allgemeinen	28
2.6 Verbreiterung von Spektrallinien	31
2.7 Prädissoziation	33
2.8 Optische Emissionsspektroskopie	34
2.9 Absorptionsspektroskopie	36
2.10 Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie	37
2.11 Polarisationspektroskopie	41
3 Messtechnik- und Anlagenbeschreibung	54
3.1 Lasersystem	54
3.2 Messaufbau für Polarisationspektroskopie	57
3.3 Datenerfassung	60
3.4 Synchronisierung	62
3.5 Kaltgaszelle	64
3.6 Plasmaquelle	65
4 Simulation von Polarisationspektren	69
4.1 Anforderungen	69
4.2 Programmarchitektur	70
4.3 Berechnung von Polarisationspektren	71
4.4 O ₂ Schumann-Runge Absorption	73
4.5 NO _γ Absorption	78
4.6 NO _β , NO _δ , und NO _ε Absorption	81
5 Ergebnisse	83
5.1 Zwei-Photonen Induzierte Polarisationspektroskopie von Xenon	83
5.2 Abschätzung der Messempfindlichkeit für atomaren Sauerstoff O	92
5.3 Detektion von O ₂ Schumann-Runge Absorption in atmosphärischem O ₂ -Plasma	95
5.4 Untersuchung von atmosphärischem CO ₂ -Plasma	101

Inhaltsverzeichnis

5.5	Untersuchung von atmosphärischem Luftplasma	105
5.6	Fazit	108
6	Zusammenfassung	109

Symbolverzeichnis

A_L	Querschnittsfläche eines Laserstrahls m^2	N_i	Teilchenzahl im Anregungszustand i [-]
$A_{\nu \rightarrow \nu'}$	Einsteinkoeffizient der Emission ... $\frac{1}{\text{s}}$	$P(\delta\nu)$	Profil der Linienform ... s
B_ν	Rotationskonstante ... cm^{-1}	P_p	Prädissoziationsrate ... Hz
$B_{\nu \rightarrow \nu'}$	Einsteinkoeffizient der Absorption $\frac{\text{m}^3}{\text{Js}^2}$	P_{PI}	Photoionisierungsrate ... Hz
$B_{\nu \rightarrow \nu''}$	Einsteinkoeffizient der stimulierten Emission ... $\frac{\text{m}^3}{\text{Js}^2}$	Q	Zustandssumme ... [-]
D_ν	Zentrifugalverzerrungskonstante cm^{-1}	Q_c	Quenchingrate ... Hz
E	Bestrahlungsstärke ... $\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$	S	Gesamtspinquantenzahl ... [-]
E	Energie ... J	S_F	bei LIF detektiertes Signal ... $\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$
E	elektrische Feldstärke ... $\frac{\text{V}}{\text{m}}$	S_J	Hönl-London Faktor ... [-]
E_D	Dissoziationsenergie ... cm^{-1}	S_{PS}	Signal der Polarisationspektroskopie [-]
E_L	Laserpulsenergie ... J	T	Temperatur ... K
F	Rotationsenergie des Molekülzu- stands ... cm^{-1}	T_e	elektronische Energie des Molekülzu- stands ... cm^{-1}
G	Vibrationsenergie des Molekülzu- stands ... cm^{-1}	U	potentielle Energie ... cm^{-1}
I	Intensität ... $\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$	V_F	fluoreszierendes Volumen ... m^3
J	Gesamtdrehimpuls-, Rotationsquan- tenzahl ... [-]	W	komplexe Fehlerfunktion
L	Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl [-]	\dot{V}	Volumenstrom ... $\frac{\text{m}^3}{\text{s}}$
L	Weglänge ... m	b_i	Fensterabsorption ... [-]
M	Magnetische Quantenzahl des Ge- samtdrehimpulses / Multiplizität .. [-]	b_r	Fensterdoppelbrechung ... [-]
N	Drehimpulsquantenzahl ohne Spin [-]	g_i	Entartung des Zustands i ... [-]
N_0	Gesamtteilchenzahl ... [-]	l	Drehimpulsquantenzahl ... [-]
		m	Masse ... kg
		m_l	magnetische Quantenzahl ... [-]
		m_s	magnetische Spinquantenzahl ... [-]
		n	Brechungsindex ... [-]
		n	Hauptquantenzahl ... [-]

Symbolverzeichnis

n	Teilchendichte m^{-3}	π	linear polarisiert
p	Druck Pa	σ	Absorptionsquerschnitt m^2
r	Kernabstand im Molekül m	σ^+	linksdrehend zirkular polarisiert
r_e	Gleichgewichtsabstand der Kerne im Molekül m	σ^-	rechtsdrehend zirkular polarisiert
s	Spinquantenzahl [-]	$\sigma^{(2)}$	Wirkungsquerschnitt der Zwei-Photonen Absorption m^4
t	Zeit s	τ	Lebensdauer eines angeregten Zustands s
v	Vibrationsquantenzahl [-]	θ	Kreuzungswinkel der Polarisatoren bei PS rad
Griechische Symbole		$\tilde{\epsilon}$	Energie in Wellenzahlen cm^{-1}
α	Absorptionskoeffizient m^{-1}	ξ	Faktor der Resttransmission [-]
β	Asymmetriekoeffizient [-]	$\zeta_{P,Q,R}$	Korrekturfaktor für Molekülrotation bei PS [-]
Δ	Kennzeichnung einer Differenz	Indizes	
$\delta\nu$	Halbwertsbreite Hz	0	ursprünglich / unverändert
ϵ	Emissionskoeffizient $\frac{\text{W}}{\text{m}^3}$	∞	Umgebung
η	Quanteneffizienz eines Detektors . . [-]	c	vom Druck verursacht
Γ	Halbwertsbreite bei PS Hz	D	Dopplerbreite
γ_v	Spin-Rotations-Aufspaltungskonstante cm^{-1}	$Disp$	Dispersion
λ	Wellenlänge m	e	bezogen auf das elektronische Anregungsniveau
λ_v	Spin-Orbit-Aufspaltungskonstante cm^{-1}	el	elektronisch
μ	reduzierte Masse kg	G	gaußförmig
ν	Frequenz Hz	J	bezogen auf das rotatorische Anregungsniveau
ν_0	Zentralfrequenz eines Übergangs . . Hz	kin	kinetisch
Ω	Raumwinkel der Detektion sr	L	lorentzförmig
ω	Frequenz Hz	n	natürlich
ω_e	Anharmonizitätsfaktor cm^{-1}	pot	potentiell
$\omega_e x_e$	Anharmonizitätsfaktor cm^{-1}	$Pump$	Pumpstrahl
$\omega_e y_e$	Anharmonizitätsfaktor cm^{-1}	rot	rotatorisch
$\omega_e z_e$	Anharmonizitätsfaktor cm^{-1}	V	zum Voigtprofil gehörend

v	bezogen auf das vibratorische Anregungsniveau	HWHM	Halbe Halbwertsbreite
vib	vibratorisch	IGVP	Institut für Grenzflächenverfahr- technik und Plasmatechnologie
Konstanten		IPG	induktiver Plasmagenerator
ϵ_0	elektrische Feldkonstante $\cdot 8,8542 \frac{As}{Vm}$	IRS	Institut für Raumfahrtssysteme
π	Kreiszahl 3,1415926[...]	KI	Konfidenzintervall
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum $299792458 \frac{m}{s}$	LAS	Laserabsorptionsspektroskopie
h	Planck'sches Wirkungsquantum $6,62607015 \cdot 10^{-34} Js$	LIF	Laserinduzierte Fluoreszenzspektro- skopie
k	Boltzmannkonstante $1,38065 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$	LTG	lokales thermodynamisches Gleichge- wicht
Obere Indizes		MPD	magneto-plasmadynamischer Genera- tor
'	Kennzeichnung des oberen Energieni- veaus eines Übergangs	ND	Neutraldichte
"	Kennzeichnung des unteren Energie- niveaus eines Übergangs	Nd:YAG	Neodym-dotiertes Yttrium- Aluminium-Granat
*	komplex konjugiert	NEQAIR	Nonequilibrium Air Radiation
+	linksdrehend	NIST	National Institute of Standards and Technology
-	rechtsdrehend	OES	Optische Emissionsspektroskopie
Abkürzungen		PARADE	Plasma Radiation Database
BBO	Bariumborat	PMT	Photoelektronenvervielfacher
CARS	kohärente Anti-Stokes Raman Streu- ung	PS	Polarisationsspektroskopie
CO ₂	Kohlenstoffdioxid	SPARTAN	Simulation of Plasma Radiation in Thermodynamic Nonequilibrium
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan	TALIF	Zwei-Photonen Absorption laserin- duzierte Fluoreszenzspektroskopie
DFWM	entartete Vierwellenmischung	TIPS	Zwei-Photonen induzierte Polarisati- onsspektroskopie
FWHM	Volle Halbwertsbreite	TPG	thermischer Lichtbogengenerator
HEFDiG	High Enthalpy Flow Diagnostics Group		

Kurzfassung

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der laserdiagnostischen Messmethode der Polarisationspektroskopie mit dem Ziel, ihr Potential für Forschungs- und Entwicklungsanwendungen in der Plasmatechnologie zu demonstrieren. Hierfür wird ein Messaufbau für die Polarisationspektroskopie entwickelt. Er erlaubt spektral hochauflösende Messungen im Wellenlängenbereich um 226 nm. In diesem Spektralbereich kann die Absorption von O, O₂ und NO untersucht werden. Diese drei Spezies sind für verschiedene Plasmaprozesse wie die Simulation von atmosphärischen Eintrittsbedingungen in Plasmawindkanälen sowie der Erzeugung von Plasma bei atmosphärischem Druck für NO_x-Syntheseprozesse oder den gezielten Abbau von klimaschädlichen Abgasen wie CO₂ von Bedeutung. Der Versuchsaufbau wird anhand von Messungen des Xenon $7p[1/2]_0$ Zwei-Photonen Übergangs kalibriert. Mit einer speziell für die Polarisationspektroskopie entwickelten Kaltgaszelle können systematische Untersuchungen an Xenon bei präzise kontrollierbaren Drücken vorgenommen werden. Für den Messaufbau wird eine instrumentelle Linienverbreiterung von 0,264 pm festgestellt. Erstmals wird die druckabhängige Verbreiterung und die druckabhängige Rotverschiebung von Xenon $7p[1/2]_0$ gemessen. Die Druckverbreiterung beträgt 1,475 pm/bar. Die Rotverschiebung ist 1,685 pm/bar. Das linear vom Druck abhängige Verhalten dieser Eigenschaften des Xenonübergangs wird verwendet um die Modellierung der Polarisationslinienform zu verifizieren. Auf Basis der Untersuchungen an Xenon kann ein unteres Detektionslimit für die messbare Teilchendichte atomaren Sauerstoffs für den Messaufbau zu $n_O \geq 3,29 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ bestimmt werden. Möglichkeiten die Empfindlichkeit signifikant zu erhöhen, sind die Verwendung von Polarisatoren mit einem besseren Auslöschungsvermögen sowie Laserpulsen höherer Energie. Für die Untersuchung der molekularen Spezies O₂ und NO wird ein Line-by-Line Code für die Simulation von Polarisationspektren von O₂ Schumann-Runge $B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ und vier NO-Absorptionsübergängen ($\gamma, \beta, \delta, \epsilon$) entwickelt. Die Berücksichtigung der Prädissoziation und der damit verbundenen Verbreiterung der Rotationslinien ist von entscheidender Bedeutung für die korrekte Simulation der O₂-Spektren. In der vorliegenden Dissertation wird O₂ zum ersten mal mit der Polarisationspektroskopie detektiert. Als Nachweis werden Messungen in reinem O₂-Plasma durchgeführt. Dieses wird mit einer mikrowellengetriebenen Plasmaquelle bei Atmosphärendruck erzeugt. Eine Referenzbedingung zur Validierung des Simulationsprogramms unter der Annahme von $T_{trans} = T_{rot}$ und $T_{vib} = T_{el}$ wird definiert. Hierfür werden Messdaten aus der Entwicklungsphase der Plasmaquelle verwendet und der Plasmazustand wird emissionsspektroskopisch untersucht. Die simulierten Polarisationspektren der Referenzbedingung stimmen sehr gut mit den gemessenen Spektren überein. Das Potential des Messverfahrens für die Untersuchung von Plasmaprozessen wird anhand von zwei Anwendungsfällen demonstriert. Hierfür werden Messungen im Resonator der Mikrowellenplasmaquelle bei Atmosphärendruck durchgeführt. In Luftplasma wird eine relative Teilchendichte $n_{O_2}/n_{NO} = 1500$ detektiert. Der niedrige NO-Gehalt deutet darauf hin, dass die Bildung von NO vornehmlich in den Bereichen kälterer Strömung stattfindet. Messungen von O₂ in CO₂-Plasma zeigen, dass die Plasmabedingungen mit $T_{rot} = 2660 \text{ K}$ und $T_{vib} = 6115 \text{ K}$ im thermischen Nichtgleichgewicht sind. Plasmabedingungen dieser Art begünstigen den effizienten Abbau von CO₂, da Rückreaktionen nach der Dissoziation von CO₂ unterbunden werden. Dies resultiert in einem erhöhten O₂-Gehalt des CO₂-Plasmas. Vergleichsmessungen in O₂-Plasma bestätigen dies. Es wird festgestellt, dass das CO₂-Plasma 2,4-mal mehr O₂ enthält als in einem thermischen CO₂-Plasma zu erwarten wäre. Die beiden Anwendungsfälle demonstrieren das Potential der Polarisationspektroskopie als Instrument für die Erforschung und Entwicklung von Plasmaprozessen.

Abstract

This dissertation investigates the laser diagnostic technique of polarization spectroscopy with the goal to demonstrate its potential for research and development applications in the field of plasma technology. For this purpose, an experimental setup for polarization spectroscopy is developed. It allows for measurements with high spectral resolution in the wavelength region around 226 nm. The accessible spectral range covers absorption features of O, O₂ and NO. These three species are important for multiple plasma processes, e.g. the simulation of atmospheric entry conditions in plasma wind tunnel facilities, as well as processes for NO_x synthesis and the decomposition of climate-damaging waste gases such as CO₂, both of which can require plasma conditions with atmospheric pressures. The experimental setup is calibrated with measurements of the xenon $7p[1/2]_0$ two-photon transition. A cold gas cell specifically designed for polarization spectroscopy allows for systematic investigation of the xenon transition at pressure conditions that can be precisely controlled. The experimental broadening of the polarization spectroscopy setup is found to be 0.264 pm. For the first time, the pressure broadening and the pressure dependent red shift of the xenon $7p[1/2]_0$ transition are determined. The pressure broadening is found to be 1.475 pm/bar with a pressure dependent red shift of 1.685 pm/bar. The linear dependence of the effects on the pressure is used to verify the modeling approach of the polarization line shapes. Based on the xenon measurements, the lower detection limit for atomic oxygen for the experimental setup is found to be $n_O \geq 3,29 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$. The setup's sensitivity may be increased by employing polarizers with a better extinction ratio and higher energy laser pulses. For the investigation of the molecular species O₂ and NO, a line-by-line code is developed. It includes simulation capabilities for O₂ Schumann-Runge $B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ absorption as well as a total of four different NO transitions (γ , β , δ , ϵ). Predissociation is found to have a major impact on the simulated O₂ spectra. This dissertation demonstrates the detection of O₂ for the first time using the technique of polarization spectroscopy. This is verified with measurements in pure O₂ plasma created in a microwave plasma torch operating at atmospheric pressure. A reference plasma condition assuming $T_{trans} = T_{rot}$ and $T_{vib} = T_{el}$ is defined in order to enable validation of the simulation code. Optical emission spectroscopy is performed and the results are used in combination with data from the development cycle of the plasma torch in order to specify the reference condition. The simulated polarization spectra are in excellent agreement with polarization spectroscopy measurements performed at the reference O₂ plasma condition. The technique's potential for the experimental investigation of plasma processes is demonstrated for two different applications. In both cases, the measurements are carried out within the resonator of the microwave powered plasma torch operating at atmospheric pressure. A relative number density of $n_{O_2}/n_{NO} = 1500$ is determined from measurements in air plasma. The NO concentration is low compared to O₂. This is a strong indication that the NO is predominantly formed in the outer, colder regions of the plasma flow. Measurements of O₂ in CO₂ plasma are used to determine the temperatures $T_{rot} = 2660 \text{ K}$ and $T_{vib} = 6115 \text{ K}$. The plasma conditions are found to be in thermal non-equilibrium, which enables efficient CO₂ decomposition since back reactions after the dissociation of CO₂ are inhibited. This behavior results in an elevated O₂ content of the CO₂ plasma. Reference measurements in O₂ plasma are used to verify this. The CO₂ plasma is found to contain 2.4 times more O₂ than the amount expected in a thermal CO₂ plasma. Both applications demonstrate the potential of polarization spectroscopy as a valuable diagnostic tool for plasma conditions of both research applications as well as technology development.

1 Einleitung

Wenn von dem *Aggregatzustand* eines Stoffes die Rede ist, werden die Zustände *fest*, *flüssig* und *gasförmig* unmittelbar assoziiert. Es ist intuitiv verständlich, dass ein Feststoff durch Energiezufuhr verflüssigt und eine Flüssigkeit in ein Gas umgewandelt werden kann. Auf der Erde begegnet man diesen Aggregatzuständen täglich. Jenseits der Erde befinden sich jedoch mehr als 99 % der Materie in einem vierten Aggregatzustand, dem sogenannten *Plasmazustand* [1]. Der Begriff *Plasma* leitet sich aus dem Altgriechischen von $\pi\lambda\sigma\mu\alpha$ für *das Gebilde* oder *das Geformte* ab [2]. Ein Plasma kann entstehen, wenn einem Gas Energie zugeführt wird. Im Zuge dieser Energiezufuhr wird das Gas zunehmend *ionisiert*, indem sich Elektronen aus den Atomen und Molekülen lösen. Ein Plasma enthält also freie Elektronen und positiv geladene Ionen. Diese Zusammensetzung gibt dem Plasmazustand besondere Eigenschaften, die ihn grundlegend von einem einfachen Gas unterscheiden. Ein Plasma ist elektrisch leitend und wechselwirkt aufgrund seiner Ladungen mit elektromagnetischen Feldern. Nach außen ist die Gesamtladung eines Plasmas neutral, da es ebenso viele positiv geladene Ionen wie freie Elektronen enthält. Man bezeichnet ein Plasma deshalb als *quasineutral*.

Wenngleich sich die überwältigende Mehrheit aller Materie im sichtbaren Universum im Plasmazustand befindet, begegnet man Plasmen in der Natur eher selten, beispielsweise in Form von Wetterleuchten, beziehungsweise Blitzen, und Polarlichtern. Das prominenteste Beispiel allerdings ist die Sonne, die selbst aus Plasma besteht und außerdem Plasma in Form von Sonnenwinden aussendet. Auch die Magnetosphäre der Erde besteht aus Plasma.

Plasmazustände gewinnen seit Anfang des 20. Jahrhunderts stetig an Bedeutung für die Wissenschaft und die Entwicklung neuer Technologien [3] und nehmen heute einen wichtigen Stellenwert für zahlreiche technologische und wissenschaftliche Anwendungen ein. Sie sind vertreten in den Glimmentladungen von Leuchtstoffröhren [2] und werden bei der Herstellung von Mikroelektronik eingesetzt [4]. Plasmaforschung ist entscheidend für die Erforschung und Entwicklung von nuklearer Fusionstechnologie [5] und Plasmatechnik hat ein großes Potential für den zukünftigen Einsatz in der Krebstherapie [6].

Wie diese kleine Auswahl an Beispielen aus Natur, Technik und Wissenschaft verdeutlicht, können sich Plasmen stark unterscheiden. Verschiedene Plasmazustände können in Bezug auf ihre Elektronendichte und Elektronentemperatur kategorisiert werden. Bild 1.1 zeigt eine Übersicht über die Einordnung verschiedener Plasmen. Die Elektronendichte gibt an, wie viele freie Elektronen pro Volumeneinheit im Plasma enthalten sind und die Elektronentemperatur ist ein Maß für die kinetische Energie der freien Elektronen [1, 2].

Das Vorhaben der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung und Anwendung eines diagnostischen Verfahrens, das es erlaubt, bestimmte Plasmazustände besser zu verstehen. Hierbei liegt besonderer Fokus auf Plasmabedingungen, die am Instituts für Raumfahrtssysteme (IRS) der Universität Stuttgart Gegenstand der Forschung sind. In den Plasmawindkanälen des IRS werden Bedingungen simuliert, die an der Oberfläche eines Raumfahrzeugs, das in eine Planetenatmosphäre eintritt, herrschen [7, 8, 9]. Zur Erzeugung der Plasmen werden induktive Plasmageneratoren (IPG), magneto-plasmadynamische Generatoren (MPD) sowie thermische Lichtbogengeneratoren (TPG) eingesetzt [10]. Die Plasmawindkanäle eignen sich beispielsweise, um Hitzeschutzmaterialien für Raumfahrzeuge zu qualifizieren [11]

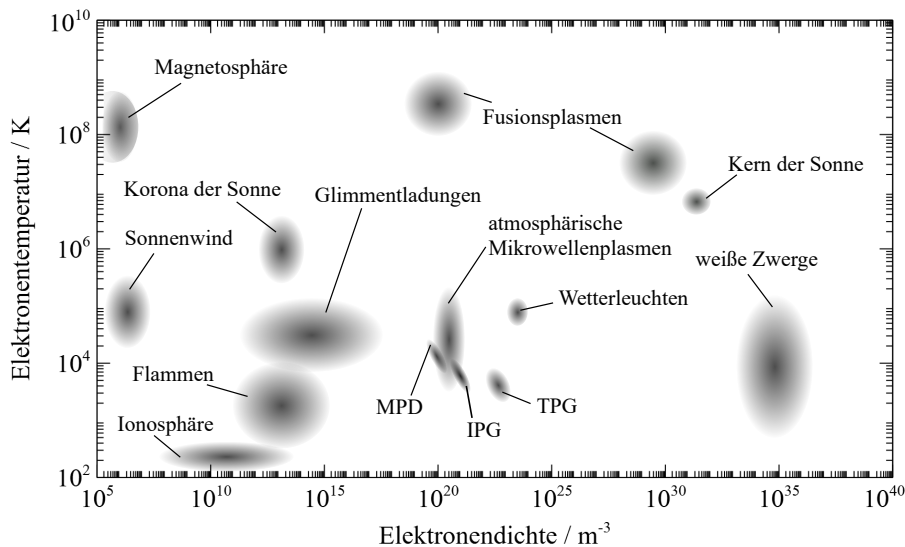


Bild 1.1 Elektronentemperaturen und -dichten verschiedener Plasmen aus Natur, Technik und Kosmos.

oder den Eintritt von Meteoroiden in die Erdatmosphäre zu untersuchen [12]. Bild 1.2 zeigt ein Plasma in einem Plasmawindkanal, ausgestattet mit einem TPG, beim Test eines Hitzeschutzmaterials. In der Brennkammer des TPG wird ein Lichtbogen zwischen einer Anode und einer Kathode gezündet. Das Gas wird beim Durchströmen der Brennkammer angeregt und ionisiert, bevor es durch eine Düse in Richtung der Materialprobe entspannt wird.

Diagnostische Methoden, die für den Einsatz in Plasmawindkanälen geeignet sind, können mitunter auch bei der Untersuchung terrestrischer Plasmaprozesse einen Wissensgewinn ermöglichen. Die Erforschung von Plasmazuständen am IRS schließt deshalb die Untersuchung eines bei atmosphärischem Druck operierenden Mikrowellenplasmagenerators ein. Bild 1.3 zeigt diesen im Betrieb. Das Gas strömt durch ein Quarzrohr von unten nach oben und wird im Resonator, dem vom Metallgehäuse ummantelten Teil des Quarzrohrs, von intensiver Mikrowellenstrahlung angeregt, sodass das hell leuchtende Plasma entsteht.

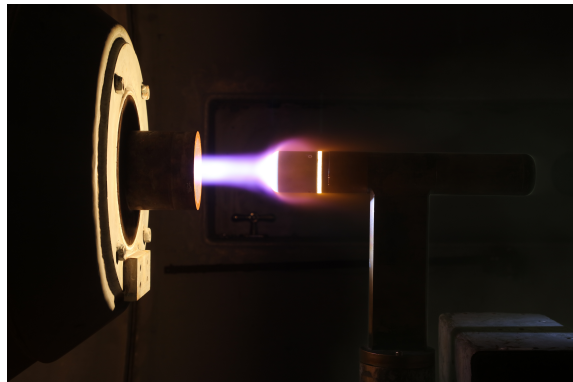


Bild 1.2 Plasma im Plasmawindkanal für den Test von Hitzeschutzmaterialien in der Raumfahrt.

Derartige Plasmageneratoren können beispielsweise bei der Plasmasynthese von Stickoxiden NO_x , die beispielsweise bei der Düngerproduktion Verwendung finden, zum Einsatz kommen [13]. Außerdem zeigen sie großes Potential als zukünftige Technologie für den gezielten Abbau klimaschädlicher Abgase [14]. Im Gegensatz zu den Plasmen eines atmosphärischen Wiedereintritts, bei denen die niedrigen Drücke der oberen Atmosphäre simuliert werden, kommen bei diesen terrestrischen Plasmaprozessen Drücke bis hin zu Atmosphärendruck zum Einsatz.

1.1 Motivation

Unabhängig von der Anwendung ist für die Erforschung neuer Plasmatechnologien und die Entwicklung konkreter Anwendungen ein grundlegendes Verständnis des jeweiligen Plasmazustands und der ablaufenden Prozesse erforderlich. Wie heiß ist das Plasma? Wie schnell strömt es? Was ist seine Zusammensetzung? Welche Prozesse und Reaktionen laufen ab? Wie stark werden die Atome und Moleküle im Plasma angeregt? Die Disziplin der Plasmadiagnostik ermöglicht es, Antworten auf diese Fragen zu finden.

Man unterscheidet zwischen intrusiven und nicht-intrusiven Messverfahren. Bei intrusiven Messverfahren wird ein Objekt, beispielsweise eine Sonde, in das zu untersuchende Plasma eingebracht, um dort eine Messung durchzuführen. Beispiele für intrusive Messungen sind elektrostatische Sonden [15] und mechanische Sonden, die bei der Messung von makroskopischen Plasmaeigenschaften wie Totaldruck [16], Strömungsgeschwindigkeit [16], Wärmestromdichte [17, 18] und massenspezifischer Enthalpie [19, 20] zum Einsatz kommen. Man bezeichnet derartige Messansätze als intrusiv, da das Plasma durch das Einbringen von Fremdkörpern gestört wird.

Um die tatsächlichen Bedingungen des Plasmas zu charakterisieren, ohne dabei seine makroskopischen Parameter zu stören, wird auf nicht-intrusive Messverfahren zurückgegriffen. Wie in den Bildern 1.3 und 1.2 deutlich zu erkennen ist, zeichnet sich Plasma durch sein helles Leuchten aus. Dieses Leuchten wird verursacht durch energetisch angeregte Atome, Moleküle und Ionen, die ihre innere Energie in Form von Licht abstrahlen. Die optische Emissionsspektroskopie nutzt dieses Licht, um das Plasma zu charakterisieren [21]. Die Gasteilchen können aber auch durch äußere Einstrahlung von Licht gezielt angeregt werden, wodurch das eingestrahelte Licht charakteristisch abgeschwächt wird. Dieses Prinzip wird beim Messverfahren der Absorptionsspektroskopie ausgenutzt [22]. Beide dieser nicht-intrusiven Messverfahren benötigen vergleichsweise einfache Versuchsaufbauten, erlauben allerdings ausschließlich sichtintegrierte Informationen über den Plasmazustand. Ein fundamentaler Unterschied der beiden Methoden ist, dass sich mit Hilfe von absorptionsbasierten Messverfahren die energetischen Grundzustände der Atome und Moleküle im Plasma untersuchen lassen, während Emission naturgemäß nur von energetisch angeregten Teilchen stammen kann. In Plasmen, die im Bereich der Plasmawindkanalanlagen oder atmosphärischen Mikrowellenplasmen liegen, besiedeln die meisten Teilchen ihre energetischen Grundzustände [23, 24, 8]. Deshalb sind Informationen, die mit Hilfe der Laserdiagnostik gesammelt werden, repräsentativ für die große Mehrzahl der Teilchen in diesen Plasmazuständen.

Für die nicht-intrusive Messung von Plasmaeigenschaften an einer konkreten Position im Plasma können experimentell aufwändigere laserdiagnostische Verfahren eingesetzt werden. In den Plasmawindkanälen des Instituts für Raumfahrtssysteme wird hierfür das Messverfahren der Laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) verwendet [23, 25]. Bei diesem Verfahren werden wie bei der Absorptionsspektroskopie Gasteilchen gezielt mit einem Laser angeregt. Gemessen wird

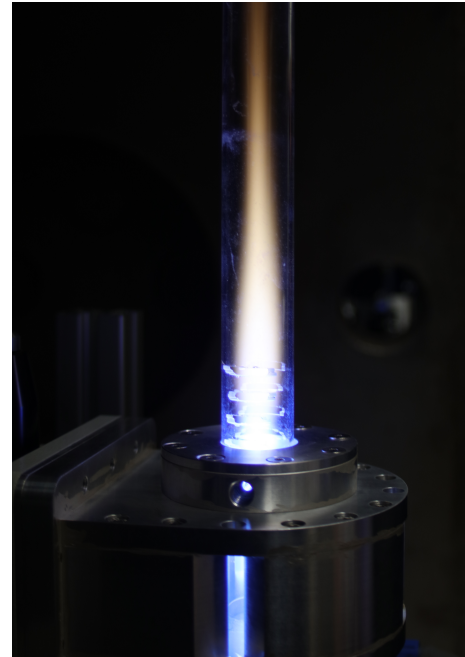


Bild 1.3 Mikrowellenplasma bei Atmosphärendruck.

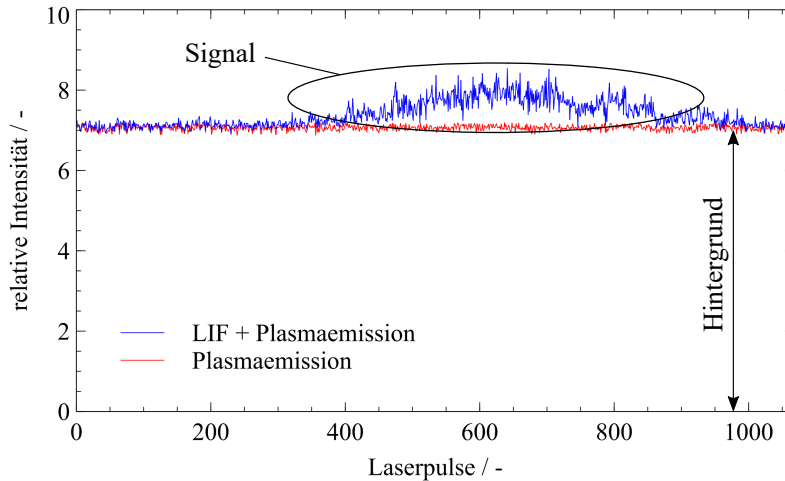


Bild 1.4 Rohdaten einer LIF Messung von atomarem Sauerstoff O in einem CO₂-Plasma im Plasmawindkanal.

allerdings nicht die Abschwächung der Laserstrahlung nach dem Passieren des gesamten Plasmas, sondern das Leuchten der Gasteilchen an der gewünschten Messposition in Folge der Laseranregung. Dieses Messschema ist in der Plasmadiagnostik durch zwei Einflüsse limitiert. Zum einen können die vom Laser angeregten Gasteilchen ihre innere Energie durch Stöße mit anderen Gasteilchen verlieren, statt das zu detektierende Licht abzustrahlen. Dieser Prozess wird als Stoßauslöschung oder *Quenching* bezeichnet und wird mit steigenden Drücken zunehmend wahrscheinlicher. LIF ist deshalb vornehmlich für Messungen bei geringen Drücken geeignet. Um dieses Problem zu umgehen, kann die zur Anregung genutzte Laserenergie auf sehr kurze Laserpulsdauern im Femtosekundenbereich konzentriert werden [26, 27]. Aufgrund der hohen Laserleistungen treten mit diesem Ansatz allerdings andere Problemen wie Photoionisierung und stimulierte Emission in den Vordergrund [26]. Eine weitere mögliche Schwierigkeit bei der Anwendung von LIF in der Plasmadiagnostik ist die Tatsache, dass das Plasma selbst hell leuchten kann. In diesem Fall existiert bei LIF Messungen in Plasma ein substantielles Hintergrundsignal. Bild 1.4 zeigt das Rohsignal einer erfolgreichen LIF Messung von atomarem Sauerstoff in einem CO₂-Plasma, aufgenommen in einem Plasmawindkanal, im Vergleich zum Signalhintergrund der Plasmaemission. In diesem Fall erfolgt die Anregung mit einem Zwei-Photonen-Absorptionsansatz [9]. Bei der gezeigten Messung wird ein Bandpassfilter vor dem Detektor eingesetzt, um so wenig Plasmaemission wie möglich gemeinsam mit dem LIF Signal zu detektieren. Die Detektion von Teilen der spontanen Emission der Sauerstoffatome lässt sich allerdings nicht vermeiden. Dies liegt daran, dass die Emission des Plasmas bei charakteristischen Wellenlängen der Sauerstoffatome stattfindet. Die laserinduzierte Fluoreszenz wird ebenfalls bei diesen Wellenlängen detektiert, da sie nach der Anregung denselben Emissionsmechanismen folgt, wie die spontane Emission des Plasmas. Je nach der zu untersuchenden Plasmaanwendung kann die spontane Emission so intensiv werden, dass LIF Messungen stark erschwert oder sogar gänzlich unmöglich gemacht werden.

Kohärente laserdiagnostische Verfahren bieten die Möglichkeit die Limitierungen von fluoreszenzbasierten Messmethoden zu umgehen. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass das Messsignal in Form von Laserstrahlung detektiert werden kann. Die Überschneidung von Plasmaemission und Messsignal ist dann nicht mehr gegeben. Beispiele für kohärente laserdiagnostische Messverfahren sind die kohärente Anti-Stokes Raman Streuung (CARS) und die

1 Einleitung

entartete Vierwellenmischung (DFWM) [28, 29, 30, 31]. Beide Verfahren zeichnen sich durch einen sehr großen experimentellen Aufwand im Vergleich zu LIF aus. Drei Laserstrahlen müssen jeweils punktgenau auf die Messposition fokussiert werden. Das Signal entsteht als vierter Laser-ähnlicher Strahl. Seine Orientierung ist durch die Richtung der einfallenden Strahlen vorgegeben. Bei CARS müssen zudem mehrere verschiedene Laserquellen zur Erzeugung der Laserstrahlung eingesetzt werden. Bei DFWM müssen alle drei einfallenden Laserstrahlen unterschiedlich polarisiert werden.

Ein weiteres kohärentes Messverfahren, dessen experimentelle Komplexität zwischen der von LIF und CARS/DFWM angesiedelt ist, ist die Polarisationspektroskopie (PS) [32]. Bei diesem Verfahren werden zwei unterschiedlich polarisierte Laserstrahlen an der gewünschten Messposition unter flachem Winkel gekreuzt. Das Messsignal wird einem der Laserstrahlen im Moment der Absorption in Form einer Änderung seiner Polarisation aufgeprägt. Das Verfahren wird also nicht von Quenching gestört und die Plasmaemission hat keinen Einfluss auf den Signalhintergrund. Mit entsprechend gewählten Anregungsschemata für die zu untersuchenden Teilchen, kann die Methode mit einer einzigen Laserquelle für beide Laserstrahlen realisiert werden. Die geringere experimentelle Komplexität von PS im Vergleich zu anderen kohärenten laserdiagnostischen Verfahren ist sowohl für den Einsatz in großen Anlagen, wie Plasma-windkanälen, als auch für Messungen mit limitiertem optischen Zugang wie beispielsweise im Resonator eines Mikrowellengenerators (siehe Bild 1.3) vielversprechend.

1.2 Stand der Forschung

Die Messmethode der Polarisationspektroskopie ist bisher nicht so etabliert wie andere laserdiagnostische Messverfahren, wie zum Beispiel LIF oder CARS. Die Methode wurde erstmals 1976 von Wiemann und Hänsch für die Detektion von atomarem Wasserstoff H präsentiert [32]. Seitdem wurde das Potential für die Detektion ausgewählter molekularer und atomarer Spezies im Laufe der Zeit wiederholt demonstriert. Dokumentierte Anwendungsfälle schließen die Detektion von NH, CH, OH, CO, N₂, NH₃, NO, H, O, Cs und Rb ein [33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40]. Die bisherige Detektion von O ist begrenzt auf einen elektronisch angeregten Zustand [39]. Damit ist einer der größten Vorteile der Laserdiagnostik in diesem Fall noch unerfüllt. Die Möglichkeit zur Detektion von NO wurde demonstriert, bisher aber nicht für spektral hochauflösende Messungen genutzt [37, 41]. Da die veröffentlichten Untersuchungen mit der PS Methode überschaubar sind, ist der zu erwartende Entwicklungsaufwand vergleichsweise groß, wenn die Methode für die Charakterisierung von unbekanntem Plasmabedingungen eingesetzt werden soll.

1.3 Zielsetzung der Arbeit

In dieser Arbeit soll ein neuartiger Detektionsaufbau für die Polarisationspektroskopie entwickelt werden. Der Aufbau soll mit einer einzelnen Laserquelle vergleichsweise einfach gehalten werden. Das System soll Messungen im Spektralbereich um 226 nm ermöglichen, denn hier lassen sich mit O, O₂ und NO potentiell gleich mehrere Spezies, die von Interesse für die Plasmdiagnostik sind, detektieren. Zudem kann der experimentelle Aufbau mit Hilfe von Messungen an Xenon bei sehr genau kontrollierbaren Bedingungen kalibriert werden. Xenon wird bei der LIF Methode für die Kalibrierung absoluter Teilchendichten von atomarem Sauerstoff O verwendet [42]. Aus diesem Grund kann der Messaufbau mit Hilfe der Xenonmessungen im Hinblick auf die Empfindlichkeit gegenüber O analysiert werden. Eine Mikrowellenplasmaquelle (siehe Bild 1.3) soll eingesetzt werden, um bei atmosphärischem Druck Plasmabedingungen zu

schaffen, bei denen LIF Messungen durch Stoßauslöschungsprozesse enorm erschwert wären. Das Potential der PS Methode für hochauflösende Messungen von O_2 und NO soll untersucht werden. O_2 wurde noch nie zuvor mit PS detektiert. Deshalb muss anhand von Messungen in reinem O_2 -Plasma zunächst die Möglichkeit zur O_2 -Detektion nachgewiesen werden. In atmosphärischem CO_2 - und Luftplasma sollen die gesammelten Erkenntnisse dann in zwei anwendungsbezogenen Bedingungen zu Einsatz kommen. Wie am Anfang dieses Kapitels erwähnt, sind mikrowellengetriebene Plasmaquellen Gegenstand von Untersuchungen für Syntheseprozesse von Stickoxiden und den Abbau von klimaschädlichen Gasen, wie z.B. CO_2 . Mit den beiden Anwendungsfällen soll deshalb das Potential der PS Methode für die Forschung und Entwicklung in der Plasmatechnologie demonstriert werden.

Nach diesem einleitenden Kapitel werden in Kapitel 2 die zum Verständnis der Polarisationspektroskopie notwendigen theoretischen Grundlagen erläutert. Außerdem wird das Messverfahren neben etablierten plasmadiagnostischen Methoden eingeordnet. Im nachfolgenden Kapitel 3 erfolgt eine detaillierte Beschreibung der für die vorliegende Arbeit verwendeten Messtechnik sowie der Versuchsanlagen. Ein speziell für die Simulation von Polarisationspektren entwickeltes Simulationsprogramm wird in Kapitel 4 vorgestellt. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit werden in Kapitel 5 diskutiert. Hierzu wird der laserdiagnostische Aufbau anhand von Xenonmessungen kalibriert. Eine Referenzbedingung in O_2 -Plasma bei atmosphärischem Druck wird zur Validierung des Simulationsprogramms genutzt. Dies ist notwendig, da für die vorliegende Arbeit erstmalig O_2 mit Hilfe der Polarisationspektroskopie detektiert wird. Anschließend wird das Potential der Messmethode zur Analyse von Plasmaprozessen anhand von zwei Anwendungsfällen in atmosphärischem Luft- und CO_2 -Plasma demonstriert. In Kapitel 6 werden die Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit zusammengefasst.

2 Theoretische Grundlagen

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Weiterentwicklung des laserspektroskopischen Messverfahrens der Polarisationspektroskopie für plasmadiagnostische Anwendungen. Es handelt sich hierbei um ein Messverfahren, bei dem einem Laserstrahl durch Änderung seiner Polarisation bei Interaktion mit Gasteilchen im Plasma Informationen aufgeprägt werden können. Diese Informationen können im Anschluss durch akkurate physikalische Modellierung des Vorgangs entschlüsselt, interpretiert und für Messungen verschiedener Art genutzt werden. Hierfür ist ein Verständnis der zu Grunde liegenden physikalischen Prinzipien bei der Wechselwirkung von Licht und Materie unerlässlich. In diesem Kapitel werden ebendiese quantenmechanischen Grundlagen diskutiert: Die Wechselwirkung von Licht und Materie sowie die charakteristischen Eigenschaften von Atomen und Molekülen im spektroskopischen Sinne. Darüber hinaus wird die Polarisationspektroskopie als nicht sehr weit verbreitete Methode neben anderen spektroskopischen Messverfahren eingeordnet. Auf diese Weise erfährt die Leserin oder der Leser nicht nur Details über die Polarisationspektroskopie selbst, sondern erhält zudem eine Übersicht über verschiedene spektroskopische Ansätze und deren Eigenarten.

2.1 Wechselwirkung von Licht und Materie

Die allgemeine Grundlage für die Untersuchung eines Mediums mit Hilfe von Licht, ist die Tatsache, dass Materie und Licht in vorhersagbarer Weise miteinander wechselwirken. Eine detaillierte Übersicht über die Wechselwirkungsprozesse zwischen Licht und Materie gibt beispielsweise Demtröder [43]. Die Eigenschaft des Lichts, sich nicht nur als ein Lichtteilchen, dem Photon, sondern zudem auch als eine elektromagnetische Welle charakterisieren zu lassen, spielt hierfür eine entscheidende Rolle. Man spricht hierbei vom *Welle-Teilchen-Dualismus* des Lichts. Die Frequenz des Lichts ν - und somit seine Wellenlänge λ - sind über das Planck'sche Wirkungsquantum h direkt mit der Energie E verknüpft, die ein Photon, oder Lichtquant, mit sich führt.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

Die Geschwindigkeit c ist die Lichtgeschwindigkeit, mit der sich das Photon im Vakuum fortbewegt. Frequenz ν und somit Wellenlänge λ bestimmen, welche Farbe das Licht hat. Die Bezeichnung *Farbe* ist hierbei sehr limitierend, da der für uns sichtbare Spektralbereich bei Wellenlängen zwischen etwa 400 und 700 nm liegt und lediglich einen schmalen Ausschnitt möglicher Lichtfrequenzen darstellt. Jenseits des sichtbaren Spektralbereichs findet man infrarotes Licht, Mikrowellen und schließlich Radiowellen in Richtung längerer Wellenlängen und ultraviolettes Licht, Röntgenstrahlung und schließlich Gammastrahlung in Richtung der kürzeren. Kürzere Wellenlängen bedeuten eine höhere Lichtfrequenz und somit mehr Energie pro Lichtquant. Das Beobachten der Frequenz, oder Farbe, des Lichts, erlaubt es demnach direkt, die Energie der enthaltenen Photonen festzustellen. Dies ist eine der Grundvoraussetzungen für die spektroskopische Betrachtung eines Mediums.

Eine weitere Grundvoraussetzung ist die Tatsache, dass Atome und Moleküle, die Bestandteile der Materie, Licht aufnehmen und abgeben können und dabei ihre innere Energie ansteigt

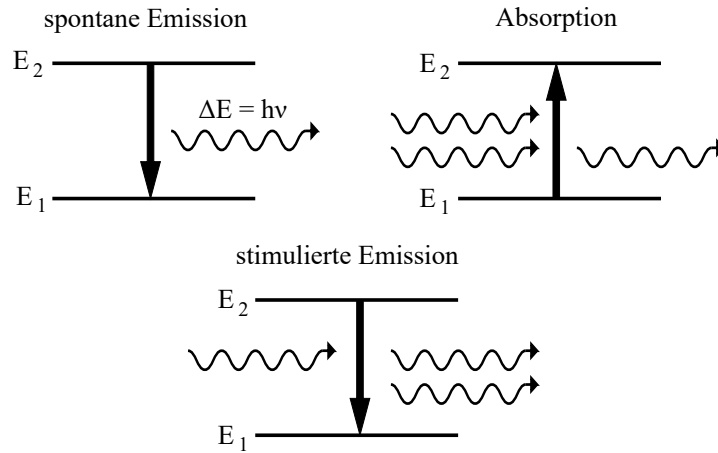


Bild 2.1 Veranschaulichung der Wechselwirkungen zwischen Licht und Materie im Zwei-Energie-Schema mit $E_2 > E_1$.

beziehungsweise absinkt. Bild 2.1 zeigt eine schematische Übersicht über die möglichen Interaktionen von Licht und Materie. Die ersten beiden Wechselwirkungsmechanismen sind die der *Absorption* und der *spontanen Emission* von Licht. Bei der Absorption wird die Energie des Lichtquants der inneren Energie des Elementarteilchens hinzugefügt. Es befindet sich anschließend in einem angeregten Zustand. Ein angeregtes Teilchen hat sich von seinem Zustand der günstigsten Energieverteilung entfernt und strebt an, wieder seinen Zustand niedrigster Energie, den *Grundzustand*, einzunehmen. So hat jeder angeregte Zustand eine begrenzte Lebensdauer, nach welcher die zuvor aufgenommene Energie wieder in Form von Licht abgegeben wird. Hierbei spricht man von spontaner Emission. Die Frequenz des abgestrahlten Lichts ist durch die vom Teilchen abgegebene Energie eindeutig definiert.

Eine dritte Möglichkeit der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie ist der Vorgang der *stimulierten Emission*. Sie kann eintreten, wenn ein angeregtes Teilchen mit einem Photon wechselwirkt. Bedingung hierfür ist, dass die Energie des Photons exakt der Energiedifferenz zwischen dem angeregten und einem niedrigeren Energieniveau des Teilchens entspricht. Durch Wechselwirkung mit dem einfallenden Photon strahlt das angeregte Teilchen seine Energie in Form eines Photons identischer Frequenz ab. In diesem Fall ist zudem die Richtung des abgestrahlten Photons durch die des Einfallenden festgelegt. Bei der spontanen Emission wird das Photon in eine zufällige Raumrichtung abgestrahlt. Stimulierte Emission ist der grundlegende Effekt, der zur Erzeugung von Laserstrahlung ausgenutzt wird, da sich mit ihrer Hilfe Licht in genau einer Richtung immer weiter verstärken lässt.

Die Absorption und Emission von Licht sind nicht die einzigen Mechanismen, die Atomen und Molekülen erlauben, Energie aufzunehmen oder abzugeben. Stöße untereinander, mit anderen Teilchen oder Elektronen können ebenfalls Auslöser für einen Zuwachs oder eine Abnahme der inneren Energie von Elementarteilchen sein, allerdings sind diese Prozesse strahlungslos. *Streuprozesse* sind eine weitere mögliche Wechselwirkung von Licht und Materie. Photonen werden von einem Atom oder Molekül abgelenkt. Behält das Photon hierbei seine Energie, die nach Gleichung 2.1 direkt mit seiner Frequenz beziehungsweise Wellenlänge verknüpft ist, spricht man von einem elastischen Streuprozess. Ein Beispiel hierfür ist die *Rayleigh*-Streuung [43]. Bei inelastischen Streuprozessen wird die Energie des gestreuten Photons durch Wechselwirkung mit dem streuenden Teilchen verändert. Dies geschieht beispielsweise bei der Raman-

Streuung [44]. Die möglichen Streuprozesse bei der Interaktion von Licht und Materie sollen an dieser Stelle nicht weiter vertieft werden. Detaillierte Diskussionen dieser Effekte können beispielsweise bei Demtröder nachgelesen werden [43, 45].

Die Energieniveaus, die ein Atom oder Molekül einnehmen kann, sind charakteristisch für die jeweilige Spezies und hängen davon ab, wie das Elementarteilchen aufgebaut ist. Die Energiezustände sind quantisiert. Dies bedeutet, dass ein Photon, oder Lichtquant, nur dann absorbiert oder emittiert werden kann, wenn seine Energie exakt der Energiedifferenz zweier möglicher Energieniveaus des jeweiligen Elementarteilchens entspricht. Informationen darüber, welche Frequenzen des Lichts von einem Medium absorbiert oder emittiert werden, erlauben daher direkte Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des Mediums. Für die Beschreibung dieser *quantenmechanischen* Effekte ist die *Schrödingergleichung* von zentraler Wichtigkeit. An dieser Stelle soll ihre Bedeutung für die Quantenmechanik in Kürze diskutiert werden. Detailliertere Hintergründe, Diskussionen und Herleitungen können beispielsweise bei Demtröder nachgelesen werden [43]. In ihrer zeitunabhängigen, eindimensionalen Form lautet die Schrödingergleichung [43, 46]

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} [E - E_{pot}(x)] \psi(x) = 0 \quad (2.2)$$

mit der Wellenfunktion

$$\psi(x, t) = \psi(x) e^{-i2\pi\nu t} \quad (2.3)$$

und der Lösung der Wellengleichung ψ . Die Schrödingergleichung beschreibt, wie sich ein Teilchen der Masse m in einem Kraftfeld, welches durch die potentielle Energie $E_{pot}(x)$ beschrieben wird, bewegt. $E = E_{pot} + E_{kin}$ ist seine Gesamtenergie mit dem kinetischen Anteil E_{kin} . Über die potentielle Energie E_{pot} kann ein Teilchen modelliert werden. Atome können beispielsweise als Teilchen in einem Potentialkasten angenähert werden, um die möglichen elektronischen Anregungszustände zu bestimmen, während die Anregungszustände der Atomkerne in einem zweiatomigen Molekül beispielsweise über einen harmonischen Oszillator beziehungsweise einen starren Rotator modelliert werden können [43]. Nach *Born* ist hierbei die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte eines Teilchens durch das Absolutquadrat seiner Wellenfunktion $|\psi|^2$ gegeben. Ein Elektron in einer Atomhülle beispielsweise hält sich je nach elektronischem Anregungszustand dementsprechend bevorzugt an bestimmten Positionen auf. Die Schrödingergleichung ist also essentiell, um den quantenmechanischen Aufbau von Atomen und Molekülen mathematisch zu beschreiben. Die Struktur von Atomen und zweiatomigen Molekülen wird in den beiden folgenden Abschnitten im Detail erläutert. Da sich der niederenergetische und der angeregte Zustand eines Übergangs durch unterschiedliche Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilungen auszeichnen, sind manche Übergänge sehr viel wahrscheinlicher als andere. Hieraus ergeben sich die sogenannten *Auswahlregeln* für quantenmechanische Übergänge. Sie geben vor, zwischen welchen Energiezuständen eines Teilchens mit hoher Wahrscheinlichkeit ein energetischer Übergang stattfinden kann und zwischen welchen Energiezuständen dies unwahrscheinlich ist.

2.2 Atome und ihre Struktur

Atome sind Elementarteilchen der Materie. Sie stellen die kleinstmögliche Portion eines chemischen Elements dar. Um welches chemische Element es sich handelt, wird durch den Aufbau seiner Atome bestimmt. Sie verfügen über einen *Atomkern* und eine *Atomhülle*. Der Kern ist zusammengesetzt aus positiv geladenen *Protonen* und ungeladenen *Neutronen*. Ein Sonderfall ist das Wasserstoffatom, dessen Kern lediglich aus einem einzelnen Proton besteht. Insgesamt verfügen Atomkerne daher stets über eine positive elektrische Ladung. Die Anzahl der Protonen im Atomkern, auch *Ordnungszahl* genannt, entscheidet, zu welchem chemischen Element ein Atom zu zählen ist. Die Anzahl der Neutronen im Kern ist nicht entscheidend für das Element und es kann Abweichungen geben. Atome mit einer von der Norm abweichenden Neutronenanzahl werden *Isotope* genannt. Der quantenmechanische Aufbau von Atomen wird beispielsweise von Herzberg [47] und Demtröder [43] detailliert diskutiert.

Die Atomhülle besteht aus negativ geladenen *Elektronen*, die sich außerhalb des Atomkerns in diskreten Abständen um den Atomkern bewegen. Diese Abstände werden oft anschaulich in *Schalen* unterteilt. Dieser anschauliche Atomaufbau entspricht dem *Bohr'schen Atommodell*, das, wenngleich nicht ganz korrekt, die quantenmechanischen Beobachtungen der Physik seiner Zeit zu erklären vermochte. In diesem Modell bewegen sich die Elektronen auf Kreisbahnen um den Atomkern. Tatsächlich können sich Elektronen innerhalb einer Schale auf verschiedenen *Orbitalen* aufhalten. Das einfachste Orbital ist eine Kugelschale um den Atomkern.

Ein Atom ist nach Außen hin neutral geladen. In seiner Hülle halten sich deshalb genauso viele Elektronen auf, wie Protonen in seinem Kern zu finden sind. Ist dies nicht der Fall, ist das Gesamtteilchen elektrisch geladen und es wird als *Ion* bezeichnet.

Für die Quantisierung der Energiezustände eines Atoms ist eine Eigenschaft seiner Elektronen entscheidend: Sie können lediglich diskrete, geordnete Konfigurationen einnehmen. Diese möglichen Konfigurationen lassen sich durch *Quantenzahlen* beschreiben:

- Die Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3, \dots$ kennzeichnet die Schale in der sich das Elektron aufhält.
- Die Drehimpulsquantenzahl $l = 0, 1, 2, 3, \dots < n$ kennzeichnet die Form des Orbitals in dem sich das Elektron aufhält. Beim Beschreiben der Gesamtkonfiguration wird das Orbital für $l = 0, 1, 2, 3$ mit s, p, d, f abgekürzt.
- Die magnetische Quantenzahl $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \leq l$ kennzeichnet die räumliche Orientierung des Drehimpulses.
- Elektronen verfügen über einen Spin. Die Spinquantenzahl $s = \frac{1}{2}$ kennzeichnet den Spin-Drehimpuls der Elektronen.
- Die magnetische Spinquantenzahl $m_s = \pm \frac{1}{2}$ kennzeichnet die räumliche Orientierung des Spin-Drehimpulses.

Die mögliche Besetzung der Atomhülle wird durch das *Pauli Prinzip* vorgegeben. Es besagt, dass keine zwei Elektronen eines Atoms in allen Vier der Quantenzahlen n, l, m_l, m_s übereinstimmen können. Daraus resultierend können sich in einer durch n und l gekennzeichneten *Unterschale* maximal $2(2l + 1)$ Elektronen aufhalten. Im Grundzustand des Atoms, dem Zustand der geringsten Energie, nehmen die Elektronen eine Konfiguration an, bei der die Quantenzahlen so klein wie möglich sind. Die Elektronen, die sich dann in der äußersten Schale aufhalten, werden als *Valenzelektronen* bezeichnet [47].

Bei der *elektronischen Anregung* wird die Konfiguration der Elektronen in der Atomhülle verändert. Beispielsweise kann ein Valenzelektron eine höhere Schale besiedeln, wenn es die Energiedifferenz zu dieser Schale durch Absorption der exakt richtigen Energiemenge überbrücken kann.

Die Energiezustände eines Atoms werden bestimmt durch Wechselwirkung der Magnetfelder, die von den Elektronen als bewegte Ladungen erzeugt werden, mit den magnetischen Momenten, die durch ihren Spin hervorgerufen werden. Um diese Wechselwirkungen in einem Mehrelektronensystem treffend beschreiben zu können, werden die magnetischen Momente aneinander gekoppelt. Wie genau diese Kopplung strukturiert sein muss, hängt von der betrachteten atomaren Spezies ab. Für manche Konfigurationen der Elektronenhülle ist die Wechselwirkung des Spin- und des Bahnmoments der individuellen Elektronen stärker ausgeprägt als die Wechselwirkung mit den anderen Elektronen. Bei anderen Konfigurationen der Elektronenhülle kann beispielsweise die Wechselwirkung der magnetischen Spin- und Bahnmomente verschiedener Elektronen signifikant sein. Die Energiezustände leichter Atome, wie zum Beispiel atomarer Sauerstoff, lassen sich mit der *LS-Kopplung* beschreiben. Für dieses Kopplungsschema wird angenommen, dass die Wechselwirkung der Elektronen untereinander dominant ist im Vergleich zu der Wechselwirkung des magnetischen Bahn- und Spinnmoments eines einzelnen Elektrons. Der Gesamtdrehimpuls L des Systems mit i Elektronen wird berechnet als

$$L = \sum_i l_i \quad (2.4)$$

mit dem Betrag $|L| = \sqrt{L(L+1)}\hbar$ und $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ wird üblicherweise mit S,P,D,F,... in der Notation des jeweiligen Zustands abgekürzt. Der Gesamtspin S wird analog bestimmt zu

$$S = \sum_i s_i \quad (2.5)$$

mit $|S| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$. Anschließend werden L und S zum Gesamtdrehimpuls J des Systems gekoppelt nach

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S| \quad (2.6)$$

mit $|J| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$. Für $L > S$ erhält man insgesamt $2S + 1$ mögliche Werte für J . Dies ist die Multiplizität M des Zustands. Bei $L < S$ gibt es $2L + 1$ mögliche Werte für J . Da es sich bei L , S und J um Vektoren handelt, wird der Kopplungsvorgang auch als *Vektorkopplung* bezeichnet.

Die Energiezustände, die sich mit Hilfe der LS-Kopplung beschreiben lassen, werden meist in einer vereinheitlichten Notation abgekürzt. Dieses Termschema ermöglicht es, auf einen Blick die relevanten Quantenzahlen des betrachteten atomaren Zustands zu erfassen. Die Schreibweise folgt dem Schema

$$n l^x M L_J. \quad (2.7)$$

Hier ist x die Anzahl der Valenzelektronen. Bei Multiplizitäten $M = 1, 2, 3$ spricht man von Singulett-, Dublett-, beziehungsweise Triplettzuständen. Für jeden Wert, den J annehmen kann, existiert ein eigenes Energieniveau des Atoms. Man spricht von der *Feinstrukturaufspaltung* der Energieniveaus. Bild 2.2 veranschaulicht diese Aufspaltung anhand eines Beispiels. Für die Beschreibung der Energiezustände vieler Atome, insbesondere denen von Schwereren, ist die LS-Kopplung nicht geeignet. Es existiert eine Vielzahl weiterer Kopplungsschemata, die zur Beschreibung verschiedener Spezies angewandt werden. Wie bereits angedeutet, setzt die LS-Kopplung voraus, dass die Bahndrehimpulse l_i der i Elektronen stark aneinander koppeln.

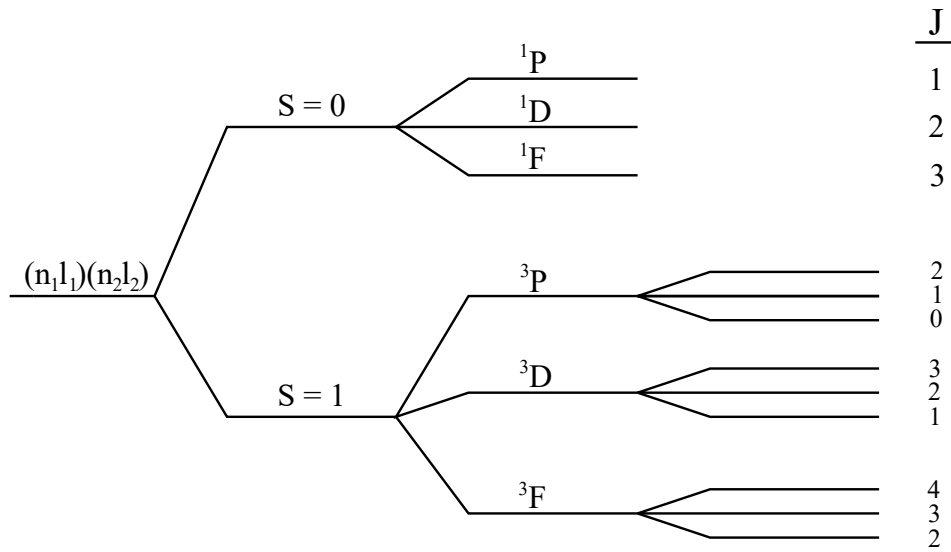


Bild 2.2 Energetische Feinstrukturaufspaltung für die L-S-Kopplung einer $(n_1p)^1(n_2d)^1$ -Konfiguration [43].

Gleiches gilt für die Spins s_i . Ist Gegenteiliges der Fall, sind also Spin und Bahndrehimpuls jedes einzelnen Elektrons jeweils stark aneinander gekoppelt, wird die sogenannte *jj-Kopplung* verwendet. Die LS- und die jj-Kopplung stellen also gegensätzliche Extremfälle dar. Für diese Arbeit ist insbesondere Xenon als atomare Spezies von Relevanz. Keiner der beiden diskutierten Extremfälle ist zur Beschreibung von angeregtem Xenon geeignet. Für dessen Beschreibung hat sich die *jK-Kopplung* bewährt. Hierbei werden Spin- und Bahndrehimpuls, s und l , des Valenzelektrons nacheinander an den Gesamtdrehimpuls $j_{H\ddot{u}lle}$ der restlichen Elektronenhülle gekoppelt um den Gesamtdrehimpuls J zu erhalten.

$$K = j_{H\ddot{u}lle} + l \quad (2.8)$$

$$J = K + s \quad (2.9)$$

$j_{H\ddot{u}lle}$ wird nach dem Schema der LS-Kopplung bestimmt. Das Notationsschema der jK-Kopplung für Xenon folgt üblicherweise der *Racah* Notation.

$$nl[K]_J \quad (2.10)$$

Es existieren weitere Kopplungsansätze und Notationsschemata um diverse Atomstrukturen zu beschreiben. Dieser Abschnitt konzentriert sich auf die Beschreibung der zum Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendigen Termsymbole. Eine umfassende Übersicht über die hier beschriebenen und weitere Notationsschemata geben beispielsweise Martin und Wiese [48].

2.3 Energiezustände von zweiatomigen Molekülen

Während Atome lediglich elektronische Anregung erfahren können, zeichnen sich Moleküle aufgrund ihrer Zusammensetzung aus mehreren, aneinander gebundenen Atomkernen durch weitere Anregungsmechanismen aus. Detaillierte Beschreibungen der Struktur zweiatomiger Moleküle werden beispielsweise von Herzberg [49] und Demtröder [43] gegeben. Neben der elektronischen Anregung, können zudem *vibratorische* und *rotatorische* Freiheitsgrade eines Moleküls angeregt werden. Jedes elektronische Energieniveau eines Moleküls verfügt über mehrere mögliche vibratorische Anregungszustände und es gibt zahlreiche rotatorische Anregungszustände für jeden Vibrationszustand. Die Energiebeträge, die zur Anregung der unterschiedlichen Freiheitsgrade eines Moleküls notwendig sind, können deshalb in absteigender Reihenfolge wie folgt sortiert werden:

$$E_{el} \gg E_{vib} \gg E_{rot}. \quad (2.11)$$

Die Indizes *el*, *vib* und *rot* kennzeichnen die Anregungsmechanismen - elektronisch, vibratorisch sowie rotatorisch.

Folgt man der *Born-Oppenheimer Näherung*, können die verschiedenen Anregungsmöglichkeiten eines Moleküls getrennt voneinander betrachtet werden. Diese Annahme beruht auf der Tatsache, dass die Atomkerne wesentlich schwerer und träger sind als die Elektronen, die sie umgeben. Die einzelnen Beiträge zum Energiezustands E eines Moleküls können demnach unabhängig bestimmt werden:

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (2.12)$$

Wie bei Atomen mit mehreren Elektronen, müssen bei der quantenmechanischen Beschreibung von Molekülzuständen ebenfalls Bahn- und Spinnmomente aneinander gekoppelt werden. Analog zu den Atomen ist es möglich, dass für unterschiedliche Moleküle verschiedene Kopplungsschemata verwendet werden müssen um eine zutreffende Beschreibung der jeweiligen Zustände zu erreichen. Die verschiedenen Kopplungsschemata werden als *Hund'sche Fälle* oder *Hund'sche Kopplungsfälle* bezeichnet. Die vorliegende Diskussion beschränkt sich auf die beiden wichtigsten Kopplungsfälle, Fall a) und Fall b). Unabhängig vom Kopplungsfall werden zunächst, wie bei der LS-Kopplung, Gesamtbahndrehimpuls L und Gesamtspindrehimpuls S gebildet.

Im Hund'schen Fall a) wechselwirkt L mit dem elektrostatischen Feld der beiden Kernladungen und S mit dem Magnetfeld der Elektronen. Die Kopplung zwischen L und S ist schwach und wird vernachlässigt. Die Projektion von L auf die Verbindungsachse der Kerne im Molekül nimmt die Werte $\Lambda \hbar$ an mit

$$\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.13)$$

Die Projektion von S enthält die Werte $\Sigma \hbar$ mit

$$\Sigma = S, S - 1, \dots, -S, \quad (2.14)$$

was also insgesamt $(2S + 1)$ Werten entspricht. Hier ist Σ die Multiplizität. Λ und Σ koppeln dann zum Drehimpuls Ω mit

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|. \quad (2.15)$$

Der Hund'sche Fall a) wird im Bild 2.3a veranschaulicht.

Der Hund'sche Fall b) findet dann Anwendung, wenn die Spin-Bahn Kopplung ausgeprägt ist. Es koppeln also L und S zu Gesamtdrehimpuls J , aus dessen Projektion auf die Molekülachse sich dann Ω ergibt. Der Hund'sche Fall b) ist im Bild 2.3b skizziert.

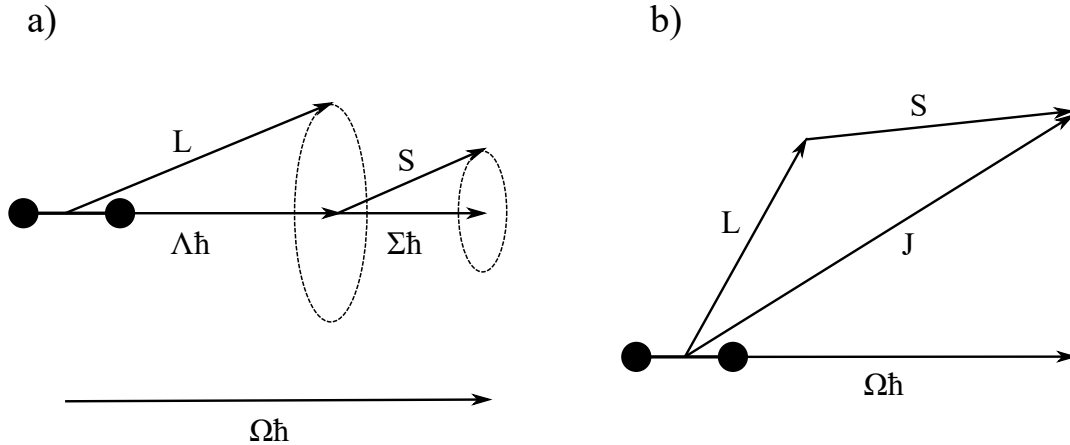


Bild 2.3 Kopplungsschemata für die Hund'schen Fälle a) und b) [50].

Das resultierende Notationsschema für Molekülzustände ist wie folgt strukturiert:

$$\Sigma\Lambda\Omega \quad (2.16)$$

Analog zur Benennungskonvention für L bei den Atomen werden die Werte $\Lambda = 0, 1, 2, 3$ als Buchstaben $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi$ angegeben. Handelt es sich beim angegebenen Zustand um den elektronischen Grundzustand des Moleküls, wird dieser typischerweise mit einem X vor dem Termsymbol gekennzeichnet. Die Kennzeichnung der nächsthöheren elektronischen Zustände erfolgt dann dem Alphabet nach mit A, B, C, \dots . Häufig wird das Termsymbol eines Molekülzustands durch die Zeichen g oder u , für *gerade* beziehungsweise *ungerade*, und $+$ oder $-$ ergänzt. Diese Angaben beziehen sich auf Symmetrieeigenschaften der Orbitale, die an dieser Stelle nicht weiter behandelt werden.

Bei manchen Molekülzuständen ist eine eindeutige Zuordnung zu einem der Hund'schen Fälle nicht möglich. Ein Beispiel wäre ein Molekülzustand, der bei geringer rotatorischer Anregung gut durch den Kopplungsfall a) beschrieben werden kann, aber bei hoher rotatorischer Anregung besser durch Fall b). In diesem Fall spricht man von einem Zwischenzustand zwischen a) und b).

Die Vibration von zweiatomigen Molekülen lässt sich zutreffend als anharmonischer Oszillator modellieren. Bei der harmonischen Oszillation lässt sich ein Schwingungszustand durch eine harmonische, beispielsweise sinusförmige Schwingung beschreiben. Eine Auslenkung des Systems aus seiner Ruhelage resultiert in einer *Rückstellkraft*, die proportional mit dem Abstand zur Ruhelage anwächst. Mit wachsender Auslenkung aus seiner Ruhelage weicht ein anharmonischer Oszillator zunehmend stark vom harmonischen Oszillator ab. Auf das zweiatomige Molekül bezogen, bedeutet dies anschaulich, dass sich der Abstand der Atomkerne im Molekül aufgrund der Schwingung periodisch verkleinert beziehungsweise vergrößert. Bei wachsender Annäherung haben die Kernladungen eine zunehmend abstoßende Wirkung aufeinander. Wächst die Entfernung der Kerne ausreichend stark an, kommt es zur *Dissoziation* des Moleküls. Es teilt sich wieder in zwei getrennte Atome auf. Zur Berechnung der potentiellen Energie U eines Molekülzustands unter Beachtung seines anharmonischen Schwingungsverhaltens wird

hier das Morse-Potential verwendet [46].

$$U = E_D \left(1 - e^{-\beta(r-r_e)}\right)^2 \quad (2.17)$$

E_D ist die Dissoziationenergie, also jene Energiemenge, die das Molekül im gegebenen Zustand erhalten muss, um zu dissoziieren. r_e ist der Gleichgewichtsabstand der Atomkerne, also jener Abstand, den die Kerne einnehmen wenn sie im gegebenen elektronischen Anregungszustand weder vibratorische noch rotatorische Energie enthalten. Bei $r = r_e$ nimmt U also seinen Minimalwert an. Der Koeffizient β kann bestimmt werden aus

$$\beta = 1.2177 \cdot 10^7 \omega_e \sqrt{\frac{\mu}{E_D}} \quad (2.18)$$

mit der reduzierten Masse

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (2.19)$$

Die beiden Atome mit Massen m_1 und m_2 im zweiatomigen Molekül können sich unterscheiden. Man spricht dann von *heteronuklearen* Molekülen. Der Faktor ω_e ist ein Anharmonizitätsfaktor für den jeweiligen Molekülzustand.

Bild 2.4 veranschaulicht das Morsepotential anhand einer Skizze. Die geringstmögliche potentielle Energie für einen gegebenen elektronischen Anregungszustand eines zweiatomigen Moleküls tritt auf, wenn es weder vibratorische noch rotatorische Anregung gibt und die Kerne den Gleichgewichtsabstand r_e haben. Wird das Molekül vibratorisch angeregt, erhöht sich unweigerlich auch der internukleare Abstand bis das Molekül dissoziiert und die Kerne nicht mehr aneinander gebunden sind.

Die innere Energie eines Moleküls lässt sich durch Normierung mit dem Faktor hc gemäß Gleichung (2.1) als Kehrwert einer Wellenlänge ausdrücken. Dieser Wert der Energie $\tilde{\epsilon}$ wird üblicherweise als Wellenzahl in der Einheit cm^{-1} angegeben. Gleichung (2.12) lässt sich damit ausdrücken als [49]

$$\tilde{\epsilon} = T_e + G_{e,v} + F_{e,v,J}. \quad (2.20)$$

T_e ist die elektronische Energie des Molekülzustands, $G_{e,v}$ die vibratorische Energie des Molekülzustands und $F_{e,v,J}$ der Anteil der inneren Energie, der in der rotatorischen Anregung steckt. Der Index e bezieht sich auf die elektronische Anregung. v und J sind die Quantenzahlen der Vibration beziehungsweise Rotation. Die Vibrationsenergien $G_{e,v}$ des Moleküls können als Funktion seiner Vibrationsquantenzahl v mit Hilfe der *Dunham Expansion* berechnet werden [51].

$$G_{e,v} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \omega_e z_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^4 \quad (2.21)$$

Die Faktoren ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ und $\omega_e z_e$ sind abhängig vom Molekül und dessen elektronischem Anregungszustand, der durch Energie T_e (in cm^{-1}) gekennzeichnet ist.

Die Berechnung der Rotationsenergie des Molekülzustands ist in der Regel aufwändiger und bedarf zusätzlicher Konstanten und Annahmen. Außerdem spielt es hierfür eine Rolle, welchem Hund'schen Kopplungsfall sich der Molekülzustand zuordnen lässt beziehungsweise wie man sein uneindeutiges Verhalten am besten annähern kann, sollte es sich um einen Zwischenzustand handeln. An dieser Stelle soll ein einfaches Beispiel genügen. Man stelle sich das zweiatomige Molekül als einen *starrten Rotator* vor. Die beiden Kerne rotieren also umeinander und halten dabei einen konstanten Abstand zueinander ein. Die Rotationsenergie $F_{e,v,J}$ lässt sich dann mit Hilfe der Rotationsquantenzahl J ausdrücken als

$$F_{e,v,J} = BJ(J+1) \quad (2.22)$$

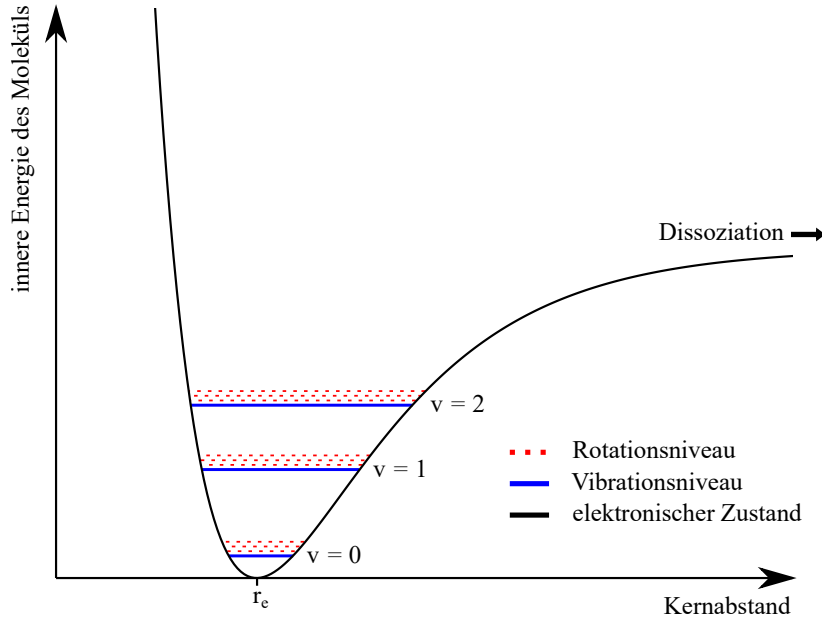


Bild 2.4 Schematische Darstellung zur Verdeutlichung der potentiellen Energie des Anregungszustands eines zweiatomigen Moleküls als Funktion des Kernabstands für einen elektronischen Anregungszustand und verschiedene Vibrationsquantenzahlen v . Zur Veranschaulichung werden die Rotationsenergien nicht maßstabsgetreu dargestellt.

mit einer Rotationskonstanten B . Da das Molekül aber nicht nur rotieren, sondern auch vibrieren kann, ist der Abstand der Kerne nicht konstant. Deshalb muss das Modell des starren Rotators ergänzt werden zu

$$F_{e,v,J} = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2. \quad (2.23)$$

B_v ist die Rotationskonstante. Der Term $-D_v J^2(J+1)^2$ ermöglicht die Modellierung einer nicht-starren Rotation, bei der sich der Abstand der Kerne zueinander ändern kann. Hierbei wird die Konstante D_v verwendet um der Zentrifugalverzerrung Rechnung zu tragen. Sowohl D_v als auch B_v sind Konstanten für einen gegebenen Molekülzustand charakterisiert durch e, v, J . In der Regel werden sie für jedes Vibrationsniveau v einzeln bestimmt. Bei der Modellierung von Molekülzuständen ist eine ausgiebige Recherche der Fachliteratur empfehlenswert, da sich ganze Studien ausschließlich auf die Bestimmung derartiger Konstanten für gewisse Molekülzustände und Spezies konzentrieren. Ein guter Ausgangspunkt hierfür ist das *Chemistry WebBook* des *National Institute of Standards and Technology* (NIST) [52], das eine ausführliche Zusammenstellung spektroskopischer Konstanten für verschiedene Energieniveaus zahlreicher Spezies mit Verweisen auf die jeweiligen Veröffentlichungen auflistet.

2.4 Besetzung von Energieniveaus

In realen Anwendungsfällen werden selten nur einzelne Moleküle betrachtet, sondern meist ein Medium, welches aus einer Vielzahl von Molekülen besteht. Bei genauerer Betrachtung lässt sich feststellen, dass sich nicht alle Moleküle im selben Anregungszustand befinden. Die Moleküle im Medium verteilen sich auf diverse elektronische, vibratorische und rotatorische Anregungszustände. Um dies modellieren zu können, benötigt man also eine *Verteilungsfunktion*. Liegt lokales thermodynamisches Gleichgewicht (LTG) vor, folgt die Besetzung der Energiezustände der sogenannten *Boltzmann-Verteilung* [43].

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i e^{(-\frac{\epsilon_i}{kT})}}{Q} \quad (2.24)$$

N_i ist die Anzahl der Teilchen im Anregungszustand i mit der Energie ϵ_i . Die Gesamtanzahl der Moleküle der betrachteten Spezies ist N_0 . Das Verhältnis $\frac{N_i}{N_0}$ ist also jener Anteil der Moleküle, der sich im Anregungszustand i befindet. T steht für die Temperatur und k ist die *Boltzmannkonstante*. g_i ist die *Entartung* des Zustands und beschreibt, wie viele verschiedene Zustände mit der Energie ϵ_i existieren. Sie berechnet sich als Produkt der Spin-Entartung und der räumlichen Entartung. Die Spin-Entartung ist durch die Multiplizität des Zustands gegeben und die räumliche Entartung ergibt sich aus Λ . Für $\Lambda = 0$ ist der Zustand einfach räumlich entartet, für $\Lambda > 0$ zweifach. Die *Zustandssumme* Q setzt alle verschiedenen Anregungszustände der Moleküle in Beziehung zueinander.

$$Q = \sum_i g_i e^{(-\frac{\epsilon_i}{kT})} = Q_{el} Q_{vib} Q_{rot} \quad (2.25)$$

Die Funktionen Q_{el} , Q_{vib} und Q_{rot} sind die Zustandssummen der verschiedenen Anregungsarten. Insgesamt muss also gelten

$$\sum_i \frac{N_i}{N_0} = 1. \quad (2.26)$$

Die Entartungen g_i und möglichen Energiezustände ϵ_i sind durch die Molekülstruktur vorgegeben. Dementsprechend ist die entscheidende Variable in dieser Verteilungsfunktion die Temperatur T . Um ein Medium treffend beschreiben zu können, empfiehlt es sich, eine eigene Temperatur für jeden der drei Anregungsmechanismen anzunehmen. Man erhält die Temperaturen T_{el} , T_{vib} und T_{rot} . Diese Unterteilung ist in der Regel notwendig, da der Spezialfall $T_{el} = T_{vib} = T_{rot}$ nur bei thermodynamischem Gleichgewicht zutrifft [49]. T_{el} , T_{vib} und T_{rot} sind ein direktes Maß für die innere Energieverteilung der Moleküle im Medium.

2.5 Spektroskopie im Allgemeinen

Bis hier sind die quantenmechanischen Grundlagen für den Aufbau und die Energieverteilung in Atomen und Molekülen diskutiert worden. Diese Kenntnisse über Elementarteilchen können genutzt werden, um etwas über ein unbekanntes Medium herauszufinden. Die unterschiedlichen Atom- beziehungsweise Molekülstrukturen verschiedener Spezies resultieren in einer Wechselwirkung mit Licht, die charakteristisch für die Zusammensetzung eines Mediums ist. Die Untersuchung eines Mediums mit Hilfe von Licht, sei es absorbiertes oder emittiertes Licht, wird als *Spektroskopie* bezeichnet. Beispielsweise bei Demtröder und Herzberg finden sich detaillierte Diskussionen über die Atom- [43, 47] und Molekülspektroskopie [43, 49]. Bei der Spektroskopie werden stets energetische Übergänge von einem Energiezustand eines Teilchens in einen anderen

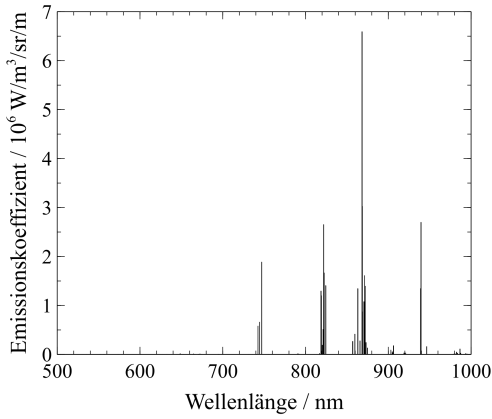


Bild 2.5 Mit PARADE simuliertes Emissionsspektrum von atomarem Stickstoff N für $n(N) = 10^{20} \text{ m}^{-3}$, $T_{\text{trans}} = 3000\text{K}$, $T_{\text{el}} = 5000\text{K}$.

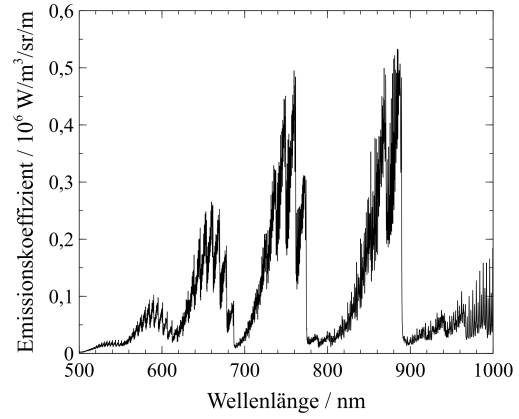


Bild 2.6 Mit PARADE simuliertes Emissionsspektrum von molekularem Stickstoff N_2 für $n(\text{N}_2) = 10^{20} \text{ m}^{-3}$, $T_{\text{trans}} = T_{\text{rot}} = 3000\text{K}$, $T_{\text{el}} = T_{\text{vib}} = 5000\text{K}$.

beobachtet. Die Energiedifferenz der beiden Zustände bestimmt die Frequenz beziehungsweise Wellenlänge des involvierten Lichts. Ein *Spektrum* ist im Wesentlichen ein Histogramm von absorbierten oder emittierten Photonen bei unterschiedlichen Frequenzen.

Für Atome ist die Energiedifferenz ΔE_{el} zwischen elektronischen Anregungszuständen für die Form des Spektrums entscheidend. In einem Atomspektrum lassen sich für jeden elektronischen Übergang diskrete, dünne *Linien* beobachten.

Bei zweiatomigen Molekülen existieren für jeden elektronischen Übergang diverse vibratorische Übergänge und für jeden vibratorischen Übergang zahlreiche rotatorische Übergänge. Viele Linien aus verschiedenen Übergangsarten liegen im Spektrum eng beieinander. So ergibt sich eine *Bandenstruktur* für das Molekülspektrum.

Ein Vergleich der beiden in den Bildern 2.5 und 2.6 gezeigten Spektren veranschaulicht diese Unterschiede zwischen Atom- und Molekülspektren anhand von simulierten Emissionsspektren von N beziehungsweise N_2 . Die Emission der Stickstoffatome ist auf einige wenige diskrete Linien konzentriert, während die Stickstoffmoleküle im vollständigen abgebildeten Spektralbereich emittieren. Die Spektren sind mit dem spektralen Simulationscode PARADE (Plasma Radiation Database) [53] erstellt worden.

Die Energiedifferenz ΔE eines Übergangs kann nach Gleichung (2.12) bestimmt werden zu

$$\Delta E = \Delta E_{\text{el}} + \Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{rot}}. \quad (2.27)$$

Gemäß Gleichung (2.20) lässt sich die Energiedifferenz für den energetischen Übergang ausdrücken durch eine Wellenzahl $\tilde{\nu}$ als

$$\tilde{\nu} = T_{e'} - T_{e''} + G_{e',v'} - G_{e'',v''} + F_{e',v',J'} - F_{e'',v'',J''}. \quad (2.28)$$

Mit der Markierung ' wird das obere der beiden Energieniveaus gekennzeichnet, mit '' das untere.

Nicht alle möglichen Kombinationen von Zuständen lassen sich tatsächlich auch in Form von Übergängen beobachten. Bei energetischen Übergängen in Atomen beispielsweise, ist zu beachten, dass ein Photon ebenfalls über einen Spin verfügt. Aus diesem Grund muss sich der

Drehimpuls während des Übergangs ändern. Es sind Übergänge mit $\Delta l = \pm 1$ möglich, oder *erlaubt*. Derartige Vorschriften für energetische Übergänge werden *Auswahlregeln* genannt. Anschaulich können die Auswahlregeln also als eine Konsequenz aus der Impulserhaltung angesehen werden. Nicht erlaubte Übergänge werden als *verboten* bezeichnet. Verbotene Übergänge sind nicht unmöglich, doch sie sind sehr viel unwahrscheinlicher als erlaubte Übergänge und spielen in den meisten spektroskopischen Anwendungen nur eine untergeordnete Rolle oder sind gänzlich zu vernachlässigen.

Für Moleküle gibt es Auswahlregeln für die Rotationszustände der im Übergang involvierten elektronischen und vibratorischen Energieniveaus. Die Rotationsquantenzahl kann sich um Beträge $\Delta J = 0, \pm 1$ ändern. Hieraus ergeben die *Zweige* eines Rotationsspektrums. Übergänge mit $\Delta J = 0$ gehören zum *Q-Zweig*, $\Delta J = +1$ charakterisiert den *R-Zweig* und Übergänge mit $\Delta J = -1$ sind Teil des *P-Zweigs* eines Spektrums. Für Übergänge zwischen unterschiedlichen Vibrationsniveaus während eines elektronischen Übergangs gibt es keine harten Regeln. Allerdings sind gewisse Übergänge wahrscheinlicher als andere. Dieses Phänomen ist bekannt als das *Franck-Condon-Prinzip*. Ebenso wie schon zuvor die Born-Oppenheimer-Näherung kann es mit Hilfe der Überlegung veranschaulicht werden, dass die Kerne im Molekül wesentlich schwerer und träger sind als die Elektronen in der Hülle. Während eines elektronischen Übergangs bewegen sich die Kerne im Molekül also kaum und befinden sich bei erfolgter elektronischer An- oder Abregung immer noch auf denselben Positionen, welche dann im neuen elektronischen Zustand wieder einer konkreten vibratorischen Anregung zuzuordnen sind.

Neben ihren Frequenzen oder Linienpositionen sind die Intensitäten der Übergänge charakteristisch für die Form eines Spektrums. Wichtigster bestimmender Parameter für die Intensitäten einzelner Übergänge ist die Wahrscheinlichkeit, mit der die Absorption, spontane Emission oder stimulierte Emission erfolgt. Die *Einsteinkoeffizienten* sind direkt mit diesen Wahrscheinlichkeiten verknüpft. $A_{l \rightarrow l'}$ ist der Einsteinkoeffizient der spontanen Emission, $B_{l' \rightarrow l}$ gehört zur Absorption und $B_{l \rightarrow l'}$ gilt für die stimulierte Emission. Letzterer sei hier der Vollständigkeit halber angeführt wird aber nicht weiter diskutiert.

Wie bereits in Abschnitt 2.1 erläutert, kehrt ein Teilchen, das sich in einem angeregten Zustand befindet, nach einer gewissen Lebensdauer dieses Zustands wieder in einen niederenergetischen Zustand zurück. Dabei erfolgt spontane Emission. $A_{l \rightarrow l'}$ ist deshalb direkt mit der Lebensdauer τ verknüpft.

$$A_{l \rightarrow l'} = \frac{1}{\tau} \quad (2.29)$$

Nach Hilborn stehen die Einsteinkoeffizienten der Emission und der Absorption in formellem Zusammenhang [54].

$$B_{l' \rightarrow l} = \frac{g_{l'}}{g_l} \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} A_{l \rightarrow l'} \quad (2.30)$$

Wie bisher steht g für die Entartung des jeweiligen Zustands und ν für die Frequenz des Übergangs.

Für die Intensität von Rotationsspektren spielen außerdem die *Hönl-London* Faktoren S_J eine Rolle. Sie geben vor, wie die Intensität eines Übergangs auf die verschiedenen Rotationszweige und -zahlen aufgeteilt werden muss. Je nachdem welcher Kopplungsfall zutrifft, werden sie anders, als Funktion der Rotationsquantenzahlen J , berechnet.

Abschließend ist es natürlich ebenfalls entscheidend für die Intensitäten eines Spektrums, wie viele Atome oder Moleküle einer betrachteten Spezies sich im Messvolumen aufhalten. Diese Größe wird als Teilchendichte n bezeichnet. Zudem ist relevant, welcher Anteil dieser Teilchendichte jeweils auf die Ausgangsniveaus der betrachteten Übergänge abfallen. Hierzu benötigt man eine Verteilungsfunktion, wie in Abschnitt 2.4 diskutiert. Für Emission ist die

Teilchendichte im angeregten Zustand n' entscheidend. Bei der Absorption beeinflusst n'' das gemessene Spektrum.

2.6 Verbreiterung von Spektrallinien

Obwohl sich aus den Überlegungen zur Quantisierung der Energieniveaus von Atomen und Molekülen diskrete Energien für alle Übergänge ergeben, stellt man in einem real gemessenen Spektrum fest, dass Spektrallinien nicht nur bei der Frequenz ν_0 des Übergangs liegen, sondern *verbreitert* sind. Sie besitzen ein Linienprofil $P(\Delta\nu)$. Wie stark eine Spektrallinie verbreitert ist und welche Form sie schlussendlich hat, hängt von einer Vielzahl äußerer Einflüsse ab. In diesem Abschnitt werden ausgewählte Verbreiterungsmechanismen genauer erläutert. Detaillierte Erläuterungen der hier beschriebenen und weiterer Verbreiterungsmechanismen geben beispielsweise Demtröder [45], Eckbreth [55] oder Kneubühl und Sigrist [56].

Ein Einfluss, der ungeachtet des Anwendungsfalls immer auftritt, ist die *natürliche Verbreiterung*. Sie ist bedingt durch die *Heisenberg'sche Unschärferelation* von Energie E und Zeit t [49]:

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (2.31)$$

Da Energie und Frequenz über Gleichung (2.1) verknüpft sind, lässt sich diese Unschärfe auf die Frequenz ν übertragen. Das Linienprofil der natürlichen Linienbreite $P_n(\nu)$ wird durch ein *Lorentzprofil* beschrieben.

$$P_n(\nu) = \frac{1}{2\pi} \frac{\delta\nu_n}{(\nu - \nu_0)^2 + (\delta\nu_n/2)^2} \quad (2.32)$$

Die volle Halbwertsbreite der natürlichen Verbreiterung $\delta\nu_n$ kann mit Hilfe der Lebensdauer τ berechnet werden.

$$\delta\nu_n = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (2.33)$$

Die natürliche Linienbreite fällt im Vergleich mit anderen Verbreiterungsmechanismen in der Regel vernachlässigbar klein aus.

Ein weiterer Verbreiterungsmechanismus ist die *Dopplerverbreiterung*. Atome und Moleküle bewegen sich zunehmend stark mit steigender Translationstemperatur T_{trans} im Medium. Der Doppler-Effekt gibt diesem Mechanismus seinen Namen. Anschaulich bedeutet dies, dass sich bei der Emissionsspektroskopie zu einem gegebenen Zeitpunkt stets ein Anteil der Teilchen auf das Spektrometer zu bewegen und ebenso viele von ihm weg. Die Geschwindigkeit der Teilchen führt aus Sicht des beobachtenden Spektrometers zu einer Stauchung beziehungsweise Streckung, der emittierten Frequenzen. Analog verschiebt sich bei der Absorptionsspektroskopie die eingestrahlte Lichtfrequenz aus Sicht der sich bewegenden Teilchen. Die Dopplerverbreiterung wird durch ein *Gaußprofil* beschrieben.

$$P_D(\nu) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\delta\nu_D} e^{-4\ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\delta\nu_D}\right)^2} \quad (2.34)$$

Die Halbwertsbreite $\delta\nu_D$ wird berechnet zu

$$\delta\nu_D = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{8kT_{trans}\ln 2}{m}} \quad (2.35)$$

mit der Boltzmannkonstante k und der Masse m des jeweiligen Teilchens.

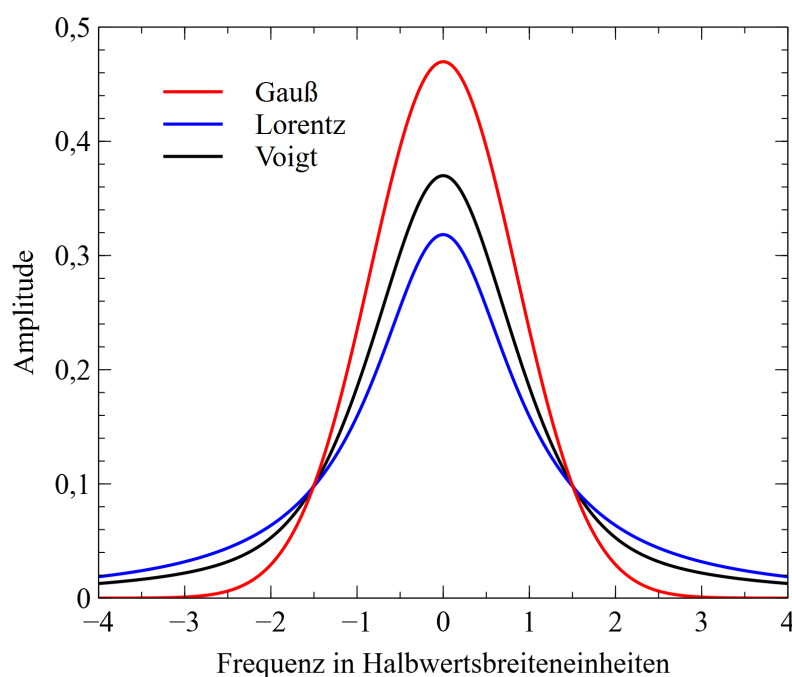


Bild 2.7 Vergleich von Lorentz-, Gaußprofil mit einem Voigtprofil mit gleichen lorentz- und gaußförmigen Verbreiterungsanteilen $\delta\nu_L = \delta\nu_G$.

Unter dem Überbegriff *Druckverbreiterung* oder *Stoßverbreiterung* werden verschiedene Mechanismen zusammengefasst. Bei diesen Mechanismen wechselwirken Teilchen im Medium miteinander. Höhere Teilchendichten und dementsprechend höhere Drücke im Medium verstärken diese Wechselwirkungseffekte. Beispielsweise können die Teilchen durch Stöße miteinander wechselwirken und dabei ihre Energieniveaus gegenseitig leicht beeinflussen. Zur Berechnung des Linienprofils $P_c(\nu)$ der Druckverbreiterung gibt es keine einheitlichen Formeln, da sich die dominanten Mechanismen und deren Ausmaße für unterschiedliche Medien stark unterscheiden können. Beispielsweise ist es von großer Bedeutung, welche Moleküle als Stoßpartner im Medium zur Verfügung stehen. In der Regel werden empirische Formeln zur Modellierung herangezogen.

Die insgesamt resultierende Form einer Spektrallinie ist also in der Regel durch eine Kombination aus lorentz- und gaußförmigen Verbreiterungseinflüssen gekennzeichnet. Um beiden Einflüssen Rechnung zu tragen, kann ein *Voigtprofil* verwendet werden. Es entsteht durch Faltung von Lorentz- und Gaußprofil. Eine Gegenüberstellung der drei Profilarten ist in Bild 2.7 dargestellt. Ein gaußförmiges Profil ist wesentlich schmaler als ein lorentzförmiges. Bei letzterem sind die Linienflügel deutlich betonter und das Gesamtprofil erstreckt sich dadurch über einen breiteren Spektralbereich. Das dargestellte Voigtprofil verfügt über gleiche Anteile lorentz- und gaußförmiger Verbreiterungen. Für die Grenzfälle $\delta\nu_L \gg \delta\nu_G$ und $\delta\nu_G \gg \delta\nu_L$ nähert sich die Form des Voigtprofils der des Lorentz- beziehungsweise Gaußprofils an.

Da das Voigtprofil nicht analytisch berechnet werden kann, muss es angenähert werden. Eine sehr verbreitete Möglichkeit, ein Voigtprofil ohne großen Rechenaufwand aus einem Lorentz- und einem Gaußprofil zu berechnen liefern die Arbeiten von Liu sowie Olivero und Longbothum

[57, 58]. Das Voigtprofil wird berechnet zu

$$P_V(\nu) = c_L P_L(\nu, \delta\nu_V) + c_G P_G(\nu, \delta\nu_V). \quad (2.36)$$

$P_L(\nu, \delta\nu_V)$ und $P_G(\nu, \delta\nu_V)$ sind Lorentz- beziehungsweise Gaußprofile nach Gleichungen (2.32) und (2.34), wobei

$$\delta\nu_V = 0,5346\delta\nu_L + \sqrt{0,2166\delta\nu_L^2 + \delta\nu_G^2}. \quad (2.37)$$

Die Faktoren c_L und c_G werden bestimmt nach

$$c_L = 0,68188 + 0,61293d - 0,18384d^2 - 0,11568d^3 \quad (2.38)$$

und

$$c_G = 0,32460 - 0,61825d + 0,17681d^2 + 0,12109d^3 \quad (2.39)$$

mit

$$d = \frac{\delta\nu_L - \delta\nu_G}{\delta\nu_L + \delta\nu_G}. \quad (2.40)$$

An dieser Stelle sei angemerkt, dass für diesen Ansatz sämtliche lorentz- und gaußförmigen Einflüsse vor der Berechnung des Voigtprofils zusammengefasst werden müssen, falls es jeweils mehrere geben sollte.

$$\delta\nu_L = \delta\nu_{L1} + \delta\nu_{L2} \quad (2.41)$$

$$\delta\nu_G^2 = \delta\nu_{G1}^2 + \delta\nu_{G2}^2 \quad (2.42)$$

Die Intensität einer Spektrallinie ist ein integraler Wert. Sie bezieht sich also immer auf die Fläche unter ihrem spektralen Linienprofil. Aus diesem Grund muss bei der Anwendung eines Linienprofils auf die theoretisch berechnete Intensität einer Linie darauf geachtet werden, dass das Profil *flächennormiert* ist, da sonst die Intensität des Übergangs verfälscht wird. Es muss also gelten:

$$\int_0^\infty P(\nu) d\nu = 1. \quad (2.43)$$

2.7 Prädissoziation

Wird ein Molekül durch Zuführung von Energie in einen höheren elektronischen Zustand angeregt, kann es zur Dissoziation des Moleküls kommen. Dies geschieht wenn die innere Energie des Moleküls im angeregten Zustand die Dissoziationsenergie E_D des Zustands erreicht. Bei der *Prädissoziation* kommt es zur Dissoziation des Moleküls, obwohl E_D des angeregten Zustands nicht erreicht wird. Dies kann dann geschehen, wenn die Kurve der potentiellen Energie des angeregten Zustands von Potentialkurven *nichtbindender* Zustände geschnitten wird [49, 59]. Derartige Zustände zeichnen sich dadurch aus, dass die Atome im Molekül nicht chemisch aneinander gebunden sind, wie es in einem normalen, bindenden Zustand der Fall wäre. In den Potentialkurven nichtbindender Zustände spiegelt sich diese Eigenschaft darin wieder, dass sie monoton mit wachsendem Kernabstand abfallen und kein lokales Minimum besitzen. Die Vibrationsniveaus dieser Zustände sind nicht mehr klar getrennt, sondern bilden ein Kontinuum. Aus diesem Grund führt die Präsenz von Prädissoziation bei bestimmten elektronischen Molekülübergängen zu zusätzlicher Verbreiterung der Spektrallinien. Diese Verbreiterung ist nicht konstant, sondern variiert für verschiedene Vibrations- und Rotationsniveaus. Prädissoziation ist ein Konkurrenzprozess zur Emission, da angeregte Teilchen zerfallen, ohne Licht zu emittieren.

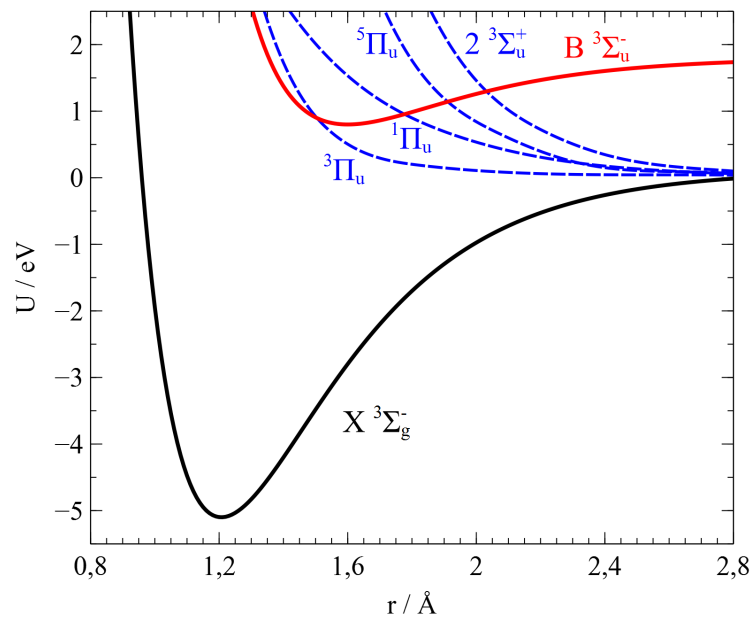


Bild 2.8 Potentielle Energien des Grundzustands $X^3\Sigma_g^-$ und des angeregten Zustands $B^3\Sigma_u^-$ von O_2 , die gemeinsam das Schumann-Runge Band ausmachen. Die Zustände $^3\Pi_u$, $^1\Pi_u$, $^5\Pi_u$ und $2^3\Sigma_u^+$ sind nichtbindende Zustände. Weil sie die Kurve der potentiellen Energie des $B^3\Sigma_u^-$ Zustands kreuzen, tritt Prädissociation auf. Das Diagramm wurde reproduziert aus Cosby et al. [59].

Ein Beispiel für einen Übergang mit starker Prädissociation ist O_2 *Schumann-Runge*. Dieser Übergang hat als unteres Niveau den elektronischen Grundzustand $X^3\Sigma_g^-$. Der obere elektronische Zustand wird mit $B^3\Sigma_u^-$ bezeichnet. Er wird von vier nichtbindenden Zuständen gekreuzt. Bild 2.8 zeigt die Potentiale der beiden stabilen und der vier nichtbindenden Molekülzustände, die bei der Spektroskopie von O_2 *Schumann-Runge* eine Rolle spielen.

2.8 Optische Emissionsspektroskopie

Bei der optischen Emissionsspektroskopie (OES) handelt es sich um das vermeintlich simpelste aller spektroskopischer Verfahren. Dessen ungeachtet ist es eines der wichtigsten und wertvollsten Messverfahren in der Plasmadiagnostik und verwandten Disziplinen wie der Verbrennungsdiagnostik [60, 61, 62]. Die Grundlagen der Emissionsspektroskopie werden beispielsweise von Thorne [63] im Detail besprochen. Eine Skizze, die das grundlegende Messprinzip verdeutlicht, ist in Bild 2.9 dargestellt.

Ein zu untersuchendes Medium enthält Atome oder Moleküle, die sich in einem angeregten Zustand befinden. Folgerichtig kommt es zu spontaner Emission von Licht. Bei OES ist das emittierte Licht Gegenstand der Messung. OES ist also eine passive Messmethode. Das abgestrahlte Licht wird über seine Wellenlängen aufgefächert und anschließend detektiert. Die räumliche Auftrennung der Wellenlängenanteile geschieht im Spektrometer beispielsweise mit Hilfe eines Prismas oder eines Gitters. Die Emission jedes einzelnen Photons erfolgt ungerichtet, also in einer zufälligen Richtung. Ein Medium, das durch spontane Emission Licht emittiert, strahlt demnach gleichmäßig in alle Raumrichtungen.

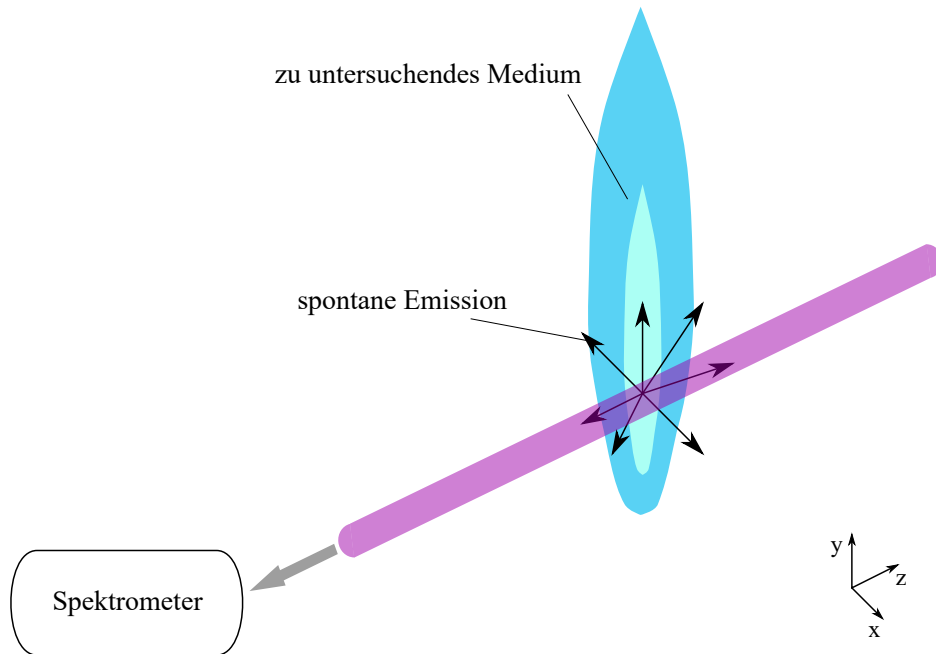


Bild 2.9 Schematische Darstellung des Messprinzips von OES für die Messung an einer Plasmaströmung.

Die gemessenen absoluten Intensitäten des Spektrums hängen auch von äußeren Faktoren ab. Ein Beispiel sind die optischen Komponenten, die zum Einfangen des Lichts genutzt werden und es ins Spektrometer leiten. Auch der Abstand des Messapparates zur Messposition hat einen Einfluss. Aus diesem Grund ist es notwendig, OES Messungen zu kalibrieren. Geeichte Kalibrierlampen mit einer bekannten spektralen Strahlungsdichte können hierfür verwendet werden. Im Anschluss an eine OES Messung wird die Kalibrierlampe möglichst exakt auf die Messposition gestellt und ein Referenzspektrum aufgenommen. Der Abgleich zwischen bekanntem Intensitätsverlauf und Referenzspektrum liefert einen Kalibrierfaktor für jede Wellenlänge. Auf diese Weise lässt sich das OES Spektrum in absolute Intensitäten, die unabhängig vom Messaufbau sind, umrechnen.

Die Intensität einer Linie im Emissionsspektrum ist durch den Emissionskoeffizienten ϵ definiert.

$$\epsilon = n' A_{\rightarrow}'' h\nu \quad (2.44)$$

Da die Emission des Lichts beim Übergang der Teilchen von einem angeregten energetischen Zustand zu einem Zustand niedriger Energie erfolgt, können mit OES lediglich Teilchen in angeregten Zuständen detektiert werden. Um von diesen angeregten Teilchen zurückzurechnen auf die Gesamtanzahl von Molekülen oder Atomen im Medium bedarf es dann eines Modells für die innere Energieverteilung wie in Abschnitt 2.4 diskutiert. Je nach Bedingung gestaltet sich die OES Messung eines Übergangs, der starke Prädissoziation erfährt, als sehr schwierig bis hin zu unmöglich, da die angeregten Moleküle dissoziieren können statt Licht zu emittieren.

Ein OES Spektrum liefert zunächst stets nur sichtintegrierte Informationen. Das Volumen der Detektion verläuft vollständig durch das zu untersuchende Medium. Will man nun aber ein Spektrum für eine konkrete Position im Medium erhalten, ist dies nicht ohne zusätzlichen Aufwand möglich. Eine Möglichkeit sind Messungen entlang mehrerer paralleler Sichtlinien durch das Medium. Unter der Annahme von Rotationssymmetrie kann man dann mit Hilfe

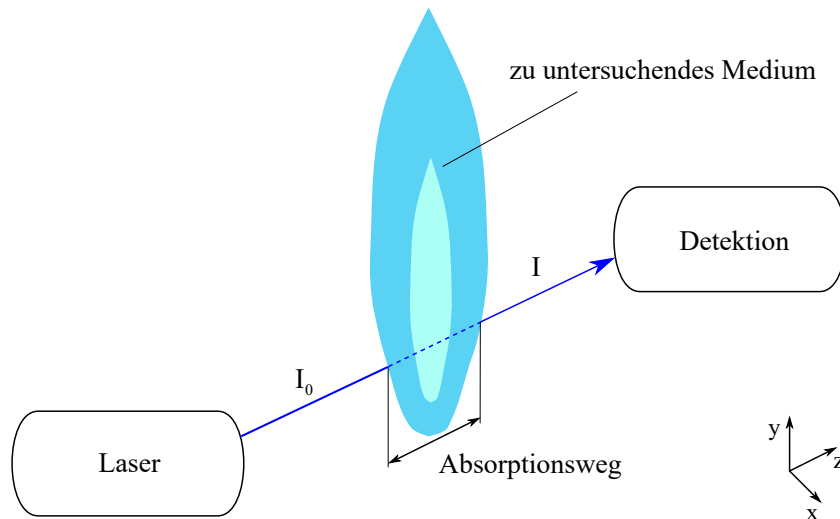


Bild 2.10 Schematische Darstellung des Messprinzips von LAS für die Messung an einer Plasmaströmung.

einer Abeltransformation auf lokale Spektren zurückrechnen [64].

2.9 Absorptionsspektroskopie

Bei der Absorptionsspektroskopie betrachtet man die wellenlängenabhängige Abschwächung von Licht, nachdem dieses das Medium von Interesse passiert hat. Das verwendete Licht kann ein breitbandiges Spektrum haben. Da dieses Spektrum bekannt ist, können sämtliche Änderungen im Spektrum Interaktionen mit Molekülen oder Atomen im Medium zugeschrieben werden. Für derartige Untersuchungen ist dann wie bei OES ein Spektrometer für die Detektion notwendig.

Die astronomische Bestimmung der Zusammensetzung der Atmosphären von Exoplaneten ist ein aktuelles Beispiel für diese Art von Absorptionsspektroskopie. Das beobachtbare Spektrum eines Sterns wird geringfügig verändert, wenn sich ein Exoplanet vor dem Stern befindet. Durch diese Änderungen kann man Rückschlüsse darauf ziehen, welche Spezies in der Atmosphäre des Planeten vertreten sein müssen [65].

Eine Unterart der Absorptionsspektroskopie ist die Laserabsorptionsspektroskopie (LAS). Hier wird statt einer breitbandigen Lichtquelle ein schmalbandiger Laser verwendet. Dieser wird beim Passieren des Mediums abgeschwächt. Mit Laserstrahlung lassen sich ausgewählte Übergänge der Teilchen im Medium gezielt untersuchen. Das Messprinzip von LAS ist in Bild 2.10 skizziert.

Gegenstand der Messung ist also die verbliebene Intensität nachdem der Laserstrahl das Medium passiert hat. Das *Lambert-Beer'sche* Gesetz setzt die gemessene Intensität I in Beziehung mit dem Absorptionskoeffizienten α des Mediums und dem Absorptionsweg L [46].

$$I = I_0 e^{-\alpha L} \quad (2.45)$$

Die Intensität des Laserstrahls vorm Erreichen des Mediums ist I_0 . Der Absorptionsweg L ist jene Strecke, die der Laserstrahl im absorbierenden Medium zurücklegt.

Der Absorptionskoeffizient α enthält Informationen über die Teilchendichte n'' [43].

$$\alpha = n''\sigma \quad (2.46)$$

σ ist der Absorptionsquerschnitt des untersuchten quantenmechanischen Übergangs. Er ist proportional zum Einsteinkoeffizienten der Absorption $B''_{\rightarrow'}$. Je größer σ , desto wahrscheinlicher wird ein einfallendes Photon von einem Teilchen in Zustand n'' absorbiert.

$$\sigma = \frac{h\nu}{c} B''_{\rightarrow'} P(\nu) \quad (2.47)$$

$P(\nu)$ ist das Linienprofil der Absorption.

Mit Hilfe von LAS können, im Gegensatz zu OES, direkt die niederenergetischen Niveaus der Atome und Moleküle untersucht werden. Die Messung findet auch bei LAS sichtintegriert statt. Die direkte Messung an bestimmten Positionen im Medium ist also, wie bei OES, ohne zusätzlichen Aufwand nicht möglich. Um lokal aufgelöste Informationen zu erhalten, kann beispielsweise ein zweiter Laserstrahl eingesetzt werden, um die Teilchen an der gewünschten Messposition anzuregen und dort eine Sättigung hervorzurufen. Der eigentliche Messstrahl wird als Folge der lokalen Sättigung beim Passieren des Mediums anders abgeschwächt. Aus den Absorptionsunterschieden zwischen Messungen mit und ohne Sättigungslaser, können dann lokale Informationen für die Position der Sättigung bestimmt werden [66].

2.10 Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie

Bei dem Verfahren der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) wird wie bei LAS ein Laser genutzt, um gezielt energetische Übergänge von Interesse anzuregen. Der Unterschied zu LAS besteht darin, dass die Messgröße nicht die Abschwächung des Laserstrahls ist, sondern die *Fluoreszenz* der angeregten Teilchen. Die mit dem Laser angeregten Energiezustände der Teilchen haben eine Lebensdauer nach der sie die absorbierte Energie wieder in Form von Licht emittieren (siehe Abschnitt 2.1). Der gesamte Prozess der initialen Laseranregung mit darauffolgender Lichtemission gibt LIF seinen Namen. Bild 2.11 skizziert das Messprinzip von LIF. Die Verwendung eines gepulsten Lasers bietet die Möglichkeit, den exakten Zeitpunkt der Anregung zu kennen und die Detektion entsprechend auszulösen. Darüber hinaus haben Laserpulse den Vorteil, dass die Anregungsenergie, und dementsprechend auch die Fluoreszenz, auf kurze Dauern konzentriert wird, die Messung der Lebensdauer angeregter Zustände ermöglicht und außerdem besonders bei der Untersuchung von bereits leuchtenden Medien, zum Beispiel in der Plasmadiagnostik, von Vorteil ist. Detaillierte Informationen über die LIF Methode und die physikalischen Hintergründe gibt beispielsweise Demtröder [45, 43].

Obwohl bei LIF eine Emission detektiert wird, wird wie bei LAS das niederenergetische Niveau des Übergangs untersucht. Dies ist möglich, da die Fluoreszenz als direkte Konsequenz der Absorption entsteht. Das Messvolumen ist bei LIF also gegeben durch die Schnittmenge der einfallenden Laserstrahlung mit dem Bereich, der von der Detektionsoptik beobachtet wird. Die Detektion erfolgt in der Regel orthogonal zur Anregungsrichtung, da sich so Streulichteinflüsse der Laserstrahlung im Detektor minimieren lassen. Die Fluoreszenz an der gewünschten Messposition kann beispielsweise mit Hilfe einer Sammellinse auf die Detektorfläche eines Photoelektronenvervielfachers (PMT) abgebildet werden. Eine LIF Messung verfügt im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Verfahren über das Potential für sehr hohe lokale Auflösungen. Eine Position von Interesse kann direkt untersucht werden. Hierfür sind keine weiteren Annahmen notwendig.

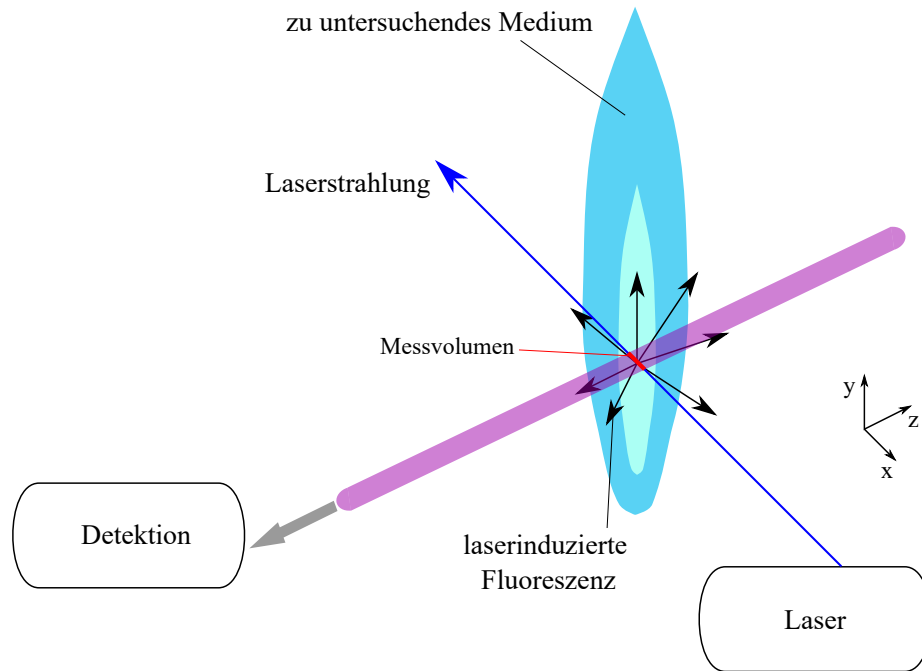


Bild 2.11 Schematische Darstellung des Messprinzips von LIF für die Messung an einer Plasmaströmung.

Es ist möglich, mit Hilfe von LIF direkt zweidimensionale Informationen im Medium von Interesse zu sammeln. Dies ist erreichbar, indem zur Anregung ein *Lasersheet*, ein eindimensional aufgeweiteter Laserstrahl, und zur Detektion dann eine Kamera verwendet wird.

Die Menge an detektierbarer Fluoreszenz hängt bei LIF maßgeblich von den Bedingungen im zu untersuchenden Medium und der untersuchten Spezies im Speziellen ab. Der Grund hierfür sind Konkurrenzprozesse, die dafür sorgen, dass nicht für jedes absorbierte Photon als Folge ein Fluoreszenzphoton abgestrahlt wird. Ein Konkurrenzprozess ist beispielsweise die Prädissoziation, bei der ein angeregtes Molekül vorzeitig zerfällt. Weiterhin kann ein angeregtes Teilchen durch Stöße mit anderen Teilchen seine Energie abgeben, ohne dabei Licht zu emittieren. Dieser Effekt wird als *Quenching* bezeichnet. Die Konkurrenzprozesse senken die effektive Lebensdauer τ des angeregten Zustands.

$$\tau = \frac{1}{A_{l \rightarrow u} + Q_c + P_p + P_{PI}} \quad (2.48)$$

Hier ist Q_c die Quenchingrate, P_p die Prädissoziationsrate und P_{PI} die Rate der Photoionisierung. Insbesondere das Auftreten von Prädissoziation ist sehr anwendungsabhängig. Sie spielt bei bestimmten Molekülübergängen eine Rolle, bei denen die Anregung auf nichtbindende Zustände erfolgen kann, wie in Abschnitt 2.7 diskutiert wird. Werden Atome untersucht, ist sie nie von Belang. Quenching ist abhängig vom Druck, da bei höheren Dichten mehr Teilchenstöße im Medium passieren. Darüber hinaus ist Q_c abhängig von der Zusammensetzung des Mediums, da sich unterschiedliche Spezies in ihren Stoßquerschnitten unterscheiden. Die Photoionisierung mit der Rate P_{PI} spielt eine Rolle wenn die anzuregenden Atome oder Moleküle zu viel Energie aufnehmen und als Folge ionisiert werden. Dieser Prozess spielt vor allem bei Anwendungen mit sehr großen Laserintensitäten an der Messposition eine Rolle. Unter Vernachlässigung von P_p und P_{PI} lässt sich Q_c also direkt aus einer Lebensdaueremessung des

Zustands bestimmen, da $A_{\nu \rightarrow \nu'}$ für den untersuchten Übergang in der Regel als Literaturwert bekannt ist. Es ist deshalb nicht notwendig genaue Partialdrücke verschiedener Spezies an der Messposition und deren Stoßquerschnitte zu kennen. Für eine Lebensdauerermessung muss die Fluoreszenz an der Messposition mit sehr hoher zeitlicher Auflösung, also beispielsweise mit einem PMT, detektiert werden, da sich Lebensdauern üblicher Anwendungen in Nanosekundenbereichen bewegen. Auch hierfür ist die Verwendung kurzer Laserpulse für die Anregung erforderlich.

Das detektierte Fluoreszenzsignal S_F wird sowohl von physikalischen als auch experimentellen Parametern beeinflusst [67, 46]:

$$S_F \propto \frac{\Omega}{4\pi} V_F \eta n'' \frac{A_{\nu \rightarrow \nu'}}{A_{\nu \rightarrow \nu'} + Q_c} \frac{E_L}{A_L} \sigma P(\nu). \quad (2.49)$$

Der Term $\frac{\Omega}{4\pi} V_F \eta$ beschreibt den Einfluss der Detektion und ihrer Ausrichtung auf die Signalstärke. Ω ist der Raumwinkel der Detektion, V_F das fluoreszierende Volumen und η ist die Effizienz des Detektors bei der Wellenlänge der Fluoreszenz. E_L ist die Energie der Laserpulse und A_L die Querschnittsfläche des Lasers an der Messposition. Ihr Verhältnis ist ein Maß für die Intensität I der Laserstrahlung an der Messposition. Für den Absorptionsquerschnitt σ ist hier zu beachten, dass es sich im Gegensatz zu Gleichung (2.46) um einen integralen Wert für den Absorptionsübergang handelt. Dies ist daran zu erkennen, dass das Linienprofil $P(\nu)$ gesondert aufgeführt wird.

Obwohl die Fluoreszenz vom energetisch angeregten Niveau abgestrahlt wird, lässt sich durch Einbeziehen der Raten $A_{\nu \rightarrow \nu'}$ und Q_c direkt auf die Teilchendichte im niederenergetischen Zustand n'' zurück schließen.

Da selbst in vielen Verbrennungs- und Plasmaanwendungen die meisten Teilchen ihren energetischen Grundzustand besiedeln, ist dessen Untersuchung von besonderem Interesse [23, 9, 43]. Um Atome aus ihrem Grundzustand anzuregen, müssen vergleichsweise große Energiedifferenzen überbrückt werden. Hierzu sind Photonen im Vakuum-UV Bereich (VUV, < 200 nm) des elektromagnetischen Spektrums notwendig. Die Verwendung von VUV Strahlung in einem Versuchsaufbau ist nicht trivial, da sie von der Umgebungsluft absorbiert wird. Der Strahlengang des Lasers müsste deshalb evakuiert oder mit Schutzgas befüllt werden. Eine Möglichkeit diesen großen experimentellen Aufwand zu umgehen, ist die Verwendung eines Zwei-Photonen Absorptionsansatzes. Es ist möglich einen Übergang durch simultane Absorption von zwei Photonen zu realisieren. Die Photonen müssen für diesen Ansatz dann jeweils weniger Energie mitführen. Wird weiterhin ein einzelner Laser zur Anregung genutzt, ist die Energie gleichmäßig auf beide Photonen aufgeteilt. Für die Anregung des Übergangs können so zwei Photonen mit jeweils doppelter Wellenlänge im Vergleich zur Anregung mit einem einzelnen Photon genutzt werden. Auf diese Weise lässt sich der Grundzustand eines Atoms auch ohne VUV-Strahlung anregen. Mit einem Zwei-Photonen Absorptionsansatz wird die Bezeichnung der Methode zu TALIF konkretisiert (TA aus dem Englischen von *Two-Photon Absorption*).

Die Rate der Zwei-Photonen Absorption ist nicht mehr linear von der Intensität I der Laserstrahlung an der Messposition abhängig. Da zwei Photonen gleichzeitig absorbiert werden, ergibt sich eine quadratische Abhängigkeit. Der Absorptionsquerschnitt für die Zwei-Photonen Absorption $\sigma^{(2)}$ ist ebenfalls ein anderer als für einen normalen Absorptionsvorgang. Dass zwei Photonen zeitgleich absorbiert werden ist um viele Größenordnungen unwahrscheinlicher als die Absorption eines einzelnen Photons [23, 68]. Die Abhängigkeit aus Beziehung (2.49) ändert sich für diesen Fall zu [42]

$$S_F \propto \frac{\Omega}{4\pi} V_F \eta n'' \frac{A_{\nu \rightarrow \nu'}}{A_{\nu \rightarrow \nu'} + Q_c} \frac{E_L^2}{A_L^2} \sigma^{(2)} P(\nu). \quad (2.50)$$

Für erfolgreiche TALIF Messungen, sind also deutlich höhere Laserintensitäten nötig.

Ein verbreiteter Anwendungsfall für TALIF ist die Messung von Grundzustandsteildichten atomarer Spezies. Dies lässt sich realisieren, indem eine Messung im unbekanntem Medium verglichen wird mit einer Referenzmessung bei bekannter Teilchendichte n'' . Lassen sich die experimentellen Parameter konstant halten zwischen Messung und Referenzmessung, sind die Unterschiede in den Fluoreszenzsignalen direkt auf unterschiedliche Teilchendichten zurückzuführen. Für Plasmaanwendungen sind atomare Spezies von Interesse meist reaktionsfreudige Radikale, wie zum Beispiel atomarer Sauerstoff O , die sich nicht einfach in einem kontrollierbaren Umfeld für eine Referenzmessung aufstauen lassen. Für diese Fälle hat es sich etabliert, Edelgase für die Kalibrierung zu nutzen, da diese ohne großen Aufwand in einer Kaltgaszelle bei regelbarem Druck und bekannter Temperatur bereit gestellt werden können. Welches Edelgas jeweils in Frage kommt, hängt von der zu untersuchenden atomaren Spezies ab. Um die experimentellen Parameter so konstant wie möglich zu halten, muss das Edelgas über einen Zwei-Photonen Übergang verfügen, der spektral möglichst nah an dem des Radikals liegt. Ein gängiges Beispiel ist die Messung der Teilchendichte von atomarem Sauerstoff n''_O mit Hilfe einer Xenon Referenzmessung mit bekanntem n''_{Xe} . Lassen sich die experimentellen Parameter konstant halten, ergibt sie sich aus [42, 9]

$$n''_O = \frac{S_{F,O}}{S_{F,Xe}} \frac{\eta_{Xe}}{\eta_O} \frac{A_{Xe}}{A_{Xe} + Q_{c,Xe}} \frac{A_O + Q_{c,O}}{A_O} \frac{E_{L,Xe}}{E_{L,O}} \frac{\sigma_{Xe}^{(2)}}{\sigma_O^{(2)}} \frac{P(\nu)_{Xe}}{P(\nu)_O} n''_{Xe}. \quad (2.51)$$

Die Wellenlänge der Fluoreszenz kann sich hierbei zwischen den beiden Spezies unterscheiden. Dementsprechend ist die Effizienz der Detektion η auch hier noch vertreten, da die Empfindlichkeit eines Photodetektors für verschiedene Wellenlängen unterschiedlich sein kann. Fast alle Größen können einfach gemessen werden, oder sind Literaturwerte oder Herstellerangaben. Der relative Absorptionsquerschnitt $\sigma_{Xe}^{(2)}/\sigma_O^{(2)}$ für die beiden Übergänge muss bekannt sein, damit eine Kalibrierung gelingen kann. Für Xenon und atomaren Sauerstoff gibt es ausgiebige Untersuchungen hierzu [67, 69, 70, 71, 72]. In Bild 2.12 ist das Termschema für die Zwei-Photonen Anregung des Grundzustandstriplets atomaren Sauerstoffs neben einem zur Kalibrierung geeigneten Xenonübergang aufgetragen. Der relative Absorptionsquerschnitt beträgt für diese beiden Übergänge $\sigma_{Xe}^{(2)}/\sigma_O^{(2)} = 0,36$ [69]. Beide Anregungen erfolgen mit zwei Photonen mit je 225,5 nm beziehungsweise 225,6 nm. Die angegebene Wellenlänge für die Zwei-Photonen Absorption von O bezieht sich auf die Anregung der Grundzustandskomponente 3P_2 mit der Energie 0 cm^{-1} . Die Fluoreszenzwellenlängen liegen mit 462,6 nm und 844,9 nm spektral weiter auseinander. Für die Detektion müssen deshalb wie oben diskutiert unterschiedliche Bandpassfilter für die beiden Spezies verwendet werden.

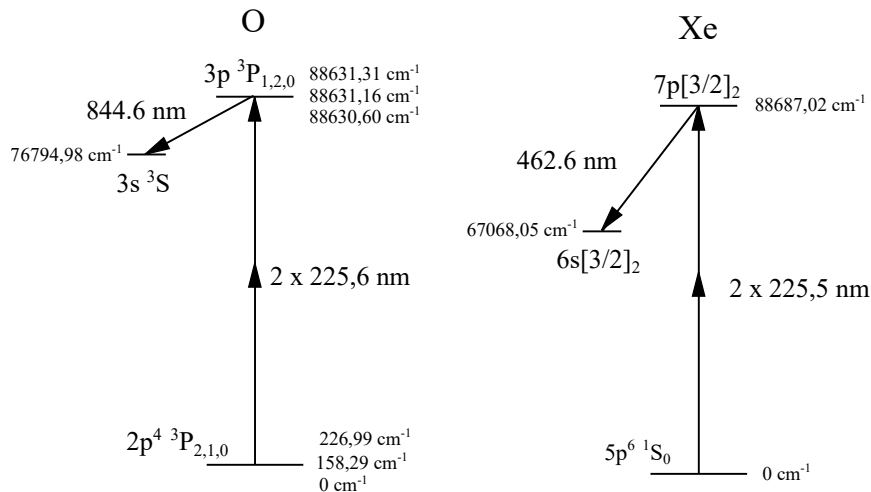


Bild 2.12 Anregungsschemata zur TALIF Detektion vom Grundzustandstriplet atomaren Sauerstoffs O und zur absoluten Teilchendichtekalibrierung geeignetem Xenonübergang.

2.11 Polarisationspektroskopie

Die Polarisationspektroskopie (PS) ist eine laserdiagnostische Messmethode, bei der die Messinformationen über auftretende Absorption einem Laserstrahl aufgeprägt werden, indem dessen Polarisation verändert wird [32]. Hierzu sind zwei polarisierte Laserstrahlen, ein Pump- und ein Messstrahl, die an der gewünschten Messposition im Medium unter flachem Winkel gekreuzt werden, notwendig. Bild 2.13 illustriert das grundlegende Messprinzip der Polarisationspektroskopie. Durch die Interaktion im Medium wird die Polarisation des Messstrahls verändert.

Das abgebildete Aufbauschema orientiert sich am experimentellen Aufbau dieser Arbeit. Hier wird ein linear (π) polarisierter Messstrahl und ein stärkerer, zirkular (σ) polarisierter Pumpstrahl verwendet. Das $+/-$ steht für links- beziehungsweise rechtsdrehende zirkulare Polarisation. Der Pumpstrahl ist entweder σ^+ - oder σ^- -polarisiert. Die beiden Strahlen sind kopropagierend ausgerichtet und haben dieselbe Wellenlänge, da sie vom selben Laser erzeugt werden.

Die Detektion der Polarisationsänderung kann mit Hilfe eines Linearpolarisators erfolgen. Dieser muss 90° zur Polarisation des Messstrahls ausgerichtet sein. Auf diese Weise transmittiert er den Messstrahl nicht, es sei denn seine Polarisation ändert sich. Der zur Detektion der Polarisationsänderung verwendete Linearpolarisator wird *Analysator* genannt. Hinter dem Analysator kann die Detektion des Lichts beispielsweise wieder mit einem PMT erfolgen.

Je nach Anwendung sind unterschiedliche Abwandlungen der experimentellen Anordnung möglich. Die Laserstrahlen können beispielsweise in entgegengesetzter Ausrichtung das Medium passieren. Dies eröffnet die Möglichkeit zur Aufnahme von nahezu dopplerfreien Signalen, also Messungen ohne den Einfluss von Dopplerverbreiterung. Bei kontrapropagierenden Strahlen können lediglich Teilchen, die sich nicht in Richtung der Laserstrahlen bewegen, resonant mit beiden Laserstrahlen gleichzeitig wechselwirken. Dopplerfreie Messungen sind beispielsweise von Interesse, wenn andere Verbreiterungsmechanismen genau untersucht werden sollen [73].

Die Polarisation des Pumpstrahls kann für die Anregung von Molekülen auch π -polarisiert sein, mit gedrehter Polarisationsebene im Vergleich zum Messstrahl. Außerdem ist es je nach Anwendung möglich, unterschiedliche Laser für die Erzeugung der beiden Strahlen zu verwenden. So kann beispielsweise bei Zwei-Photonenresonanz sicher gestellt werden, dass nicht beide

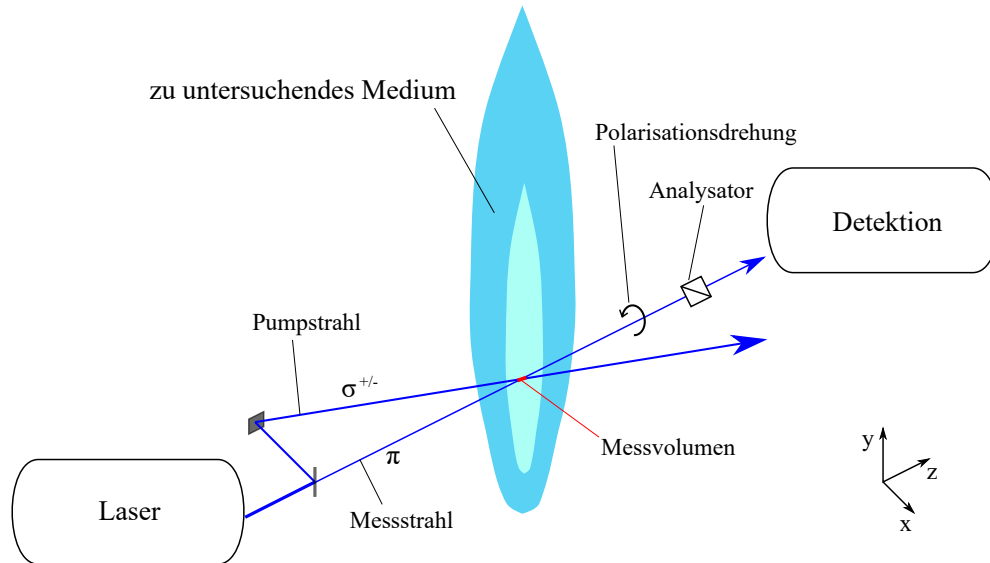


Bild 2.13 Schematische Darstellung des Messprinzips von PS für die Messung an einer Plasmaströmung.

absorbierte Photonen aus demselben Strahl stammen können. Für unterschiedliche Messanforderungen sind bei der Polarisationsspektroskopie also Anpassungen des Anregungsschemas möglich.

Unabhängig von der genauen Konfiguration verfügt PS über einige vorteilhafte Eigenschaften. Wie bei LAS und LIF lassen sich die niederenergetischen Teilchenzustände detektieren. Im Gegensatz zu LAS ist PS allerdings keine sichtintegrierte Messmethode. Das Messvolumen wird durch das Volumen, in dem sich Pump- und Messstrahl kreuzen, festgelegt. In der Regel besitzt es eine etwas größere Ausdehnung als punktuelle Messungen bei LIF. Im Unterschied zu LIF hat Quenching keinen Effekt auf PS Messungen. Die Polarisation des Messstrahls wird im Moment der Absorption verändert und ihm so das Messsignal aufgeprägt. Ob das angeregte Teilchen im Anschluss fluoresziert oder seine Energie durch Stöße abgibt, ist für das PS Signal nicht von Belang. PS eignet sich daher für Messungen bei höheren Drücken, bei denen das Quenching LIF Messungen massiv erschweren oder sogar gänzlich unmöglich machen würde. Es ist möglich mit Hilfe von sehr kurzen Laserpulsen im Femtosekundenbereich den mit LIF beziehungsweise TALIF untersuchbaren Druckbereich deutlich nach oben zu vergrößern [26, 27, 74]. Die Anregung und Detektion der Fluoreszenz läuft in diesem Fall schneller ab, sodass die höheren Quenchingraten die Messung nicht behindern. Die sehr kurzen Pulsdauern resultieren in sehr hohen Leistungsdichten im Messvolumen. Deshalb treten andere Konkurrenzeffekte wie Photoionisation oder stimulierte Emission in den Vordergrund [26]. Alternative Ansätze für die Kalibrierung derartiger LIF Messungen in Bezug auf absolute Teilchendichten werden derzeit erforscht [27]. Im Folgenden wird sich auf die etablierte LIF Messmethode mit Laserpulsdauern im Nanosekundenbereich bezogen.

Die Messverfahren LIF und PS belegen unterschiedliche Nischen im Portfolio der Laserdiagnostik. Die LIF Methode funktioniert bei sehr niedrigen Drücken für welche die Empfindlichkeit von PS nicht ausreicht und im Gegenzug lässt sich PS dort anwenden, wo LIF zunehmend durch Konkurrenzprozesse erschwert wird. Gerade in der Plasmadiagnostik haben kohärente Messverfahren wie PS noch einen weiteren Vorteil. Fluoreszenz findet naturgemäß

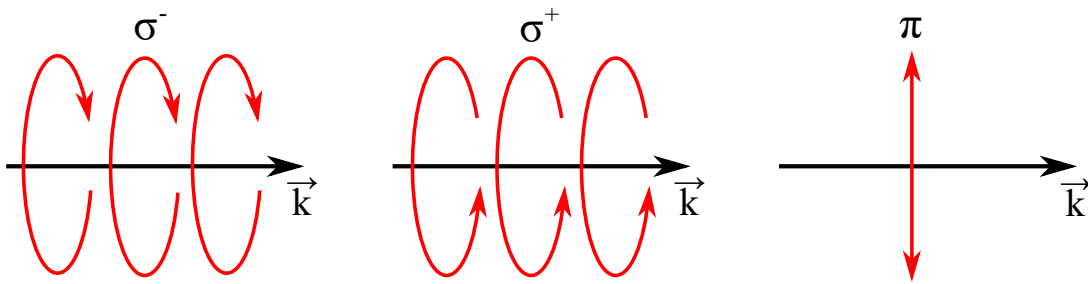


Bild 2.14 Skizze der Bewegung des elektrischen Feldvektors in Bezug zum Ausbreitungsvektor \vec{k} der elektromagnetischen Welle bei den Polarisationszuständen σ^- , σ^+ und π [43].

an charakteristischen Emissionsfrequenzen für die untersuchte Spezies statt. In einem stark angeregten Medium, wie einem Plasma, tritt bei der Fluoreszenzwellenlänge auch ohne Laseranregung bereits spontane Emission auf. Bei LIF verzeichnet man in leuchtenden Medien wie Plasmen daher schnell große Hintergrundsignale während der eigentlichen Fluoreszenzmessung. Da bei kohärenten laserdiagnostischen Messverfahren Laserstrahlung Gegenstand der Messung ist, erschwert das Leuchten des Plasmas die Detektion nicht.

Im Folgenden wird Schritt für Schritt dargelegt, wie die Polarisationsänderung des Messstrahls bei PS herbeigeführt wird.

Die Polarisation von Licht ist über dessen Wellencharakter definiert. Licht verfügt als elektromagnetische Welle über eine elektrische und eine magnetische Feldkomponente. Diese Felder stehen orthogonal aufeinander. Die Polarisationsrichtung von Licht ist definiert als die Richtung des elektrischen Feldvektors, also die Raumrichtung in der das elektrische Feld schwingt. Die Zustände linearer (π)- und zirkularer (σ^\pm)-Polarisation beziehen sich also auf das zeitliche Verhalten des Feldvektors des elektrischen Feldes. Bild 2.14 veranschaulicht die unterschiedlichen Bewegungsmuster der elektrischen Feldvektoren linearer und zirkularer Polarisationszustände.

Bei π -Polarisation schwingt das elektrische Feld in einer konstanten Ebene auf und ab. Steht diese Ebene beispielsweise horizontal im Raum, spricht man entsprechend von *horizontaler* Polarisation. Bei σ -polarisiertem Licht dreht sich der Feldvektor mit konstanter Winkelgeschwindigkeit um die Ausbreitungsrichtung des Lichtes. Die Photonen von σ -polarisiertem Licht verfügen also über einen Drehimpuls.

Tatsächlich handelt es sich bei π -polarisiertem Licht um eine Superposition von gleichen Anteilen von σ^+ - und σ^- -polarisierten Photonen [43]. Die individuellen Photonen haben also auch bei π -Polarisation einen Drehimpuls, die resultierende Welle jedoch nicht. Für PS bedeutet dies also, dass der Pumpstrahl beispielsweise ausschließlich σ^+ -polarisierte Photonen enthält, während der Messstrahl aus gleichen Anteilen von σ^+ - und σ^- -Polarisation besteht.

Zur Veranschaulichung der Wechselwirkung im Medium, soll zunächst die Wechselwirkung des Pumpstrahls mit den Energieniveaus für den Absorptionsübergang eines Moleküls betrachtet werden. Bild 2.15 veranschaulicht die selektive Entvölkerung bestimmter magnetischer Unterniveaus des niederenergetischen Zustands durch die Pumpwelle für einen Übergang mit den Drehimpulsen $J = 2 \rightarrow 1$. Die Entvölkerung der Unterniveaus entsteht, da bei der Absorption

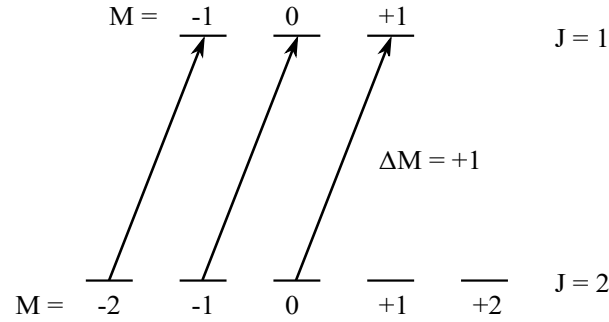


Bild 2.15 Entvölkerung der magnetischen Unterniveaus durch Absorption von σ -polarisiertem Licht bei einem Übergang mit $J = 2 \rightarrow 1$ [43].

eines σ -polarisierten Photons aus Gründen der Impulserhaltung $\Delta M = \pm 1$, je nach Drehrichtung der Pump polarisation, gelten muss. Für die σ^+ - beziehungsweise σ^- -polarisierten Photonen des Messstrahls gilt dasselbe. Aus diesem Grund wird eine der beiden Komponenten nun beim Passieren des Pumpvolumens stärker absorbiert als die andere. Anschließend ist der Messstrahl nicht mehr linear, sondern elliptisch polarisiert, da nun eine der beiden σ -Komponenten dominiert. Die magnetische Quantenzahl M beschreibt die räumliche Orientierung des Drehimpuls eines Moleküls. Der Pumpstrahl richtet die Moleküle also im Raum aus. Er induziert eine *optische Anisotropie*. Kristalle, die als Polarisatoren eingesetzt werden, funktionieren analog hierzu. Ihre Moleküle sind im Raum geordnet, sie sind also optisch anisotrop und ändern die Polarisation von transmittiertem Licht. Absorption der Pumpwelle führt also dazu, dass das Medium wie ein Polarisator auf den Messstrahl wirkt, indem sich Absorptionskoeffizient α und Brechungsindex n des Mediums für die beiden σ -Bestandteile des Messstrahls unterschiedlich stark ändern.

Die mathematische Herleitung des PS Signals auf Basis der beiden σ -polarisierten Komponenten des Messstrahls wird sehr detailliert von Demtröder beschrieben [45]. Der Messstrahl bewege sich in z -Richtung und sei in x -Richtung linear polarisiert. Die elektrischen Felder der beiden zirkularen Komponenten können dann beschrieben werden durch

$$E^+ = E_0^+ e^{i(\omega t - k^+ z) - 1/2\alpha^+ z} \quad (2.52)$$

und

$$E^- = E_0^- e^{i(\omega t - k^- z) - 1/2\alpha^- z} \quad (2.53)$$

für σ^+ beziehungsweise σ^- mit den Amplituden

$$E_0^+ = \frac{1}{2} E_0 (\hat{x} + i\hat{y}) \quad (2.54)$$

und

$$E_0^- = \frac{1}{2} E_0 (\hat{x} - i\hat{y}). \quad (2.55)$$

Hier ist ω die Frequenz und t die Zeit. \hat{x} und \hat{y} sind Einheitsvektoren für die entsprechende Raumrichtung. Die Wellen stehen also orthogonal aufeinander. Die Produkte $k^+ z$ und $k^- z$ beschreiben die Phasenzustände der beiden Wellen. Kreuzt der Messstrahl nun den Pumpstrahl im Messvolumen der Länge L kommt es zu einer Phasenverschiebung durch die Änderung des Brechungsindex n

$$(k^+ - k^-)L = \frac{\omega}{c} (n^+ - n^-)L \quad (2.56)$$

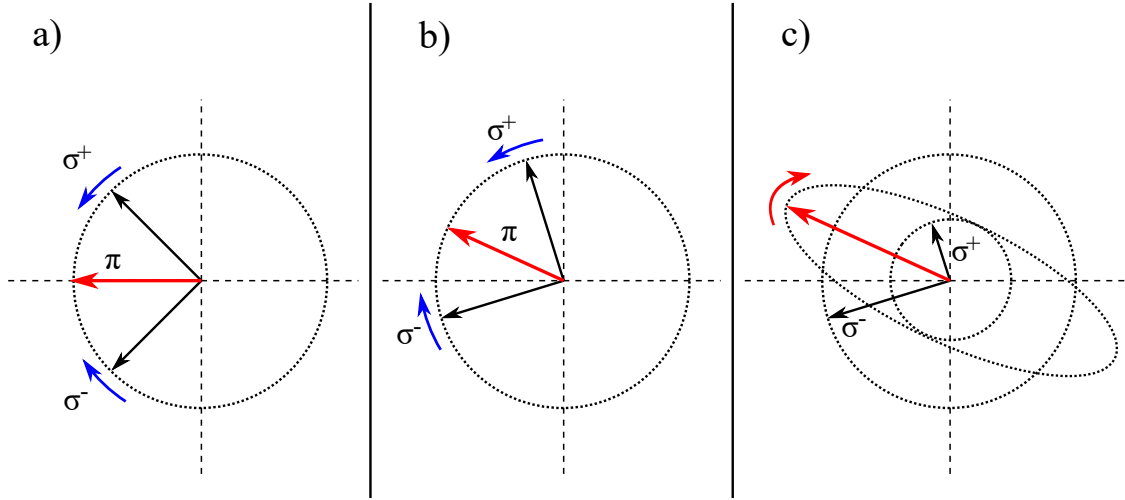


Bild 2.16 Schematische Darstellung der Polarisationsänderung des Messstrahls mit der Ausbreitungsrichtung des Lichts als Draufsicht. a) Horizontal polarisierter Messstrahl vor der Interaktion als Kombination gleicher Anteile σ^+ und σ^- ; b) Phasenverschiebung der zirkularen Komponenten als Folge der Doppelbrechung führt zur Verdrehung der linearen Polarisationsebene; c) Ungleichmäßige Absorption der $\sigma^{+/-}$ -Anteile des Messstrahls macht die Gesamtpolarisation elliptisch.

und eine Änderung der Amplituden durch den Absorptionskoeffizienten α

$$\Delta E = \frac{1}{2} E_0 \left(e^{-\frac{1}{2}\alpha^+ L} - e^{-\frac{1}{2}\alpha^- L} \right). \quad (2.57)$$

Bild 2.16 skizziert die Änderung des Messstrahls von linearer zu elliptischer Polarisation, die bei PS durch Phasenverschiebung und ungleichmäßige Absorption der $\sigma^{+/-}$ -polarisierten Anteile des Messstrahls entsteht.

Wenn zwischen Messvolumen und Polarisatoren Fenster eingesetzt werden, dann beeinflussen diese durch ihren Brechungsindex ebenfalls die Lichtwellen. Hierfür wird die komplexe Größe $b^{+/-} = b_r^{+/-} - i b_i^{+/-}$ eingeführt. Die Fensterabsorption wird durch b_i beschrieben mit dem Absorptionskoeffizienten $\alpha_F = \frac{2\omega}{c} b_i$. Die Doppelbrechung der Fenster beschreibt b_r . Nach sämtlichen Interaktionen in Messvolumen und Fenstern, kann man die beiden orthogonalen Wellen wieder additiv zusammenführen. Hierfür ist es nützlich, gemittelte Größen wie

$$n = \frac{1}{2}(n^+ + n^-) \quad (2.58)$$

und Differenzen nach

$$\Delta n = n^+ - n^- \quad (2.59)$$

zu verwenden. α , $\Delta\alpha$, b und Δb werden analog berechnet.

Insgesamt ist die Amplitude dann

$$E(L) = \frac{1}{2} E_0 e^{i\omega t} e^{-i\frac{\omega}{c}(nL+b_r)} e^{-(\frac{\alpha L}{2} - \alpha_F)} \left[(\hat{x} + i\hat{y}) e^{iD} + (\hat{x} - i\hat{y}) e^{-iD} \right] \quad (2.60)$$

mit

$$D = \frac{\omega}{2c} (\Delta n L + \Delta b_r) - i \left(\frac{1}{4} \Delta\alpha L + \frac{1}{2} \Delta b \right). \quad (2.61)$$

Es ist möglich, dass der Analysator nicht exakt um 90° verdreht zur Polarisationssebene des Messstrahls ausgerichtet ist, sondern um einen Winkel θ hiervon abweicht. Für kleine Werte für θ sowie den Annahmen, dass der Pumpstrahl ein gasförmiges Medium nur geringfügig in Bezug auf $\Delta\alpha$ und Δn verändert und die Fensterdoppelbrechung Δb_r ebenfalls nur klein ist, lässt sich die Beziehung aus Gleichung (2.60) vereinfachen zu

$$E = E_0 e^{i\omega t} e^{[i\frac{\omega}{c}(nL+b_r) - \frac{1}{2}\alpha L - b_i]} (\theta + D). \quad (2.62)$$

Die vom Analysator transmittierte Intensität I kann mit der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 berechnet werden aus

$$I = c\epsilon_0 E E^*. \quad (2.63)$$

E^* ist die komplex Konjugierte von E . Ihre Verwendung trägt der Tatsache Rechnung, dass die beiden Komponenten des Messstrahls senkrecht aufeinander stehen. Ein zusätzlicher Einfluss auf die vom Analysator transmittierte Intensität I ist eine in der Realität stets vorhandene Fehlerhaftigkeit des Analysators. Leider existieren keine perfekten optischen Komponenten und entsprechend wird auch ein perfekt gekreuzter Analysator stets einen kleinen Anteil ξI_0 mit $\xi \ll 1$ der ursprünglichen Intensität I_0 transmittieren. Insgesamt erhält man die transmittierte Intensität I aus

$$I = I_0 e^{-\alpha L - 2b_i} \left[\xi + \theta'^2 + \left(\frac{1}{2}\Delta b_i\right)^2 + \frac{1}{4}\Delta b_i L \Delta\alpha + \frac{\omega}{c}\theta' L \Delta n + \left(\frac{\omega}{2c}L\Delta n\right)^2 + \left(\frac{1}{4}L\Delta\alpha^2\right) \right] \quad (2.64)$$

mit

$$\theta' = \theta + \frac{\Delta b_r \omega}{2c}. \quad (2.65)$$

Aus Gleichung (2.65) ist ersichtlich, dass sich der optimale Kreuzungswinkel der Polarisatoren verändert, wenn im experimentellen Aufbau zwischen Messposition und Polarisatoren Fenster mit einer Doppelbrechung Δb_r vorhanden sind.

Gleichung (2.64) hat große Ähnlichkeit zum Lambert-Beer'schen Gesetz aus Gleichung (2.45). Dies ist einleuchtend, da sie, ebenso wie das Lambert-Beer'sche Gesetz, eine transmittierte Intensität beschreibt. Bei PS ist die Absorption des Mediums allerdings nur einer von mehreren möglichen Einflussfaktoren. Tatsächlich ist der Einfluss der direkten Absorption des Messstrahls α für die transmittierte Intensität I hinter dem Analysator vernachlässigbar klein, sodass $I_0 e^{-\alpha L} = I_0$ angenommen werden kann. Ist zudem der Einfluss der Fenster zu vernachlässigen, oder sind keine Fenster im Versuchsaufbau vorhanden, reduziert sich Gleichung (2.64) zu

$$I = I_0 \left[\xi + \theta^2 + \frac{\omega}{c}\theta L \Delta n + \left(\frac{\omega}{2c}L\Delta n\right)^2 + \left(\frac{1}{4}L\Delta\alpha^2\right) \right]. \quad (2.66)$$

Für perfekt gekreuzte Polarisatoren mit $\theta = 0$ kann sie weiterhin vereinfacht werden zu

$$I = I_0 \left[\xi + \left(\frac{\omega}{2c}L\Delta n\right)^2 + \left(\frac{1}{4}L\Delta\alpha^2\right) \right]. \quad (2.67)$$

So wie der Absorptionskoeffizient α nach Gleichungen (2.46) und (2.47) der Linienform seines Absorptionsprofils folgt, gilt selbiges hier auch für $\Delta\alpha$. Δn hingegen folgt einem Dispersionsprofil. Dispersion und Absorption repräsentieren den Real- beziehungsweise Imaginärteil des komplexen Brechungsindex [75]. Die Kramers-Kronig Beziehungen sind mathematische Relationen, die den Real- und Imaginärteil bestimmter komplexer Funktionen miteinander in

Beziehung setzen [76, 77]. Sie lassen sich verwenden, um Absorption und Dispersion mathematisch miteinander zu verknüpfen. Im Folgenden wird ein Modell für die Linienform der Polarisationspektroskopie auf Basis dieser Verknüpfung entwickelt.

Weil in der vorliegenden Arbeit kopropagierende Pump- und Messstrahlen verwendet werden, folgt das Absorptionsprofil einem Voigtprofil. Aus Gleichung (2.67) ist damit ersichtlich, dass sich die Gesamtliniensform in der Polarisationspektroskopie für vernachlässigbaren Fenstereinfluss und perfekt gekreuzte Polarisatoren aus einer Kombination eines Voigtprofils $P_V(\Delta\nu)$ und eines zugehörigen Dispersionsprofils $P_{Disp}(\Delta\nu)$ ergibt zu

$$P_{PS}(\Delta\nu) = P_V(\Delta\nu)^2 + P_{Disp}(\Delta\nu)^2. \quad (2.68)$$

Da P_{Disp} direkt mit P_V verknüpft ist, ist eine Berechnung von P_V über den in Abschnitt 2.6 diskutierten Näherungsansatz nicht zielführend. Mit Hilfe der komplexen Fehlerfunktion W können beide Profile simultan bestimmt werden aus [78, 79]

$$P_V(\Delta\nu) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\Gamma'_D} \operatorname{Re} [W(x(\Delta\nu) + iy)] \quad (2.69)$$

und

$$P_{Disp}(\Delta\nu) = -\frac{1}{\sqrt{\pi}\Gamma'_D} \operatorname{Im} [W(x(\Delta\nu) + iy)] \quad (2.70)$$

mit

$$x(\Delta\nu) = \frac{\Delta\nu}{\Gamma'_D}, \quad (2.71)$$

$$y = \frac{\Gamma_L}{\Gamma'_D} \quad (2.72)$$

und

$$\Gamma'_D = \frac{\Gamma_D}{\sqrt{\ln 2}}. \quad (2.73)$$

Γ_D und Γ_L sind die halben Halbwertsbreiten (HWHM) der gauß- beziehungsweise lorentzförmigen Anteile.

Für diesen Ansatz muss die komplexe Fehlerfunktion W angenähert werden. Sie ist gegeben durch

$$W(z) = \frac{i}{\pi} \int_0^\infty \frac{e^{-t^2}}{z-t} dt \quad (2.74)$$

für eine komplexe Zahl $z = x + iy$. Durch Entwicklung in eine Fourierreihe kann sie angenähert werden zu [80, 81]

$$W(z) \approx i \frac{1 - e^{i\tau_m z}}{\tau_m z} + i \frac{\tau_m^2 z}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=1}^N a_n \frac{(-1)^n e^{i\tau_m z} - 1}{n^2 \pi^2 - \tau_m^2 z^2} \quad (2.75)$$

mit

$$a_n \approx \frac{2\sqrt{\pi}}{\tau_m} e^{-\frac{n^2 \pi^2}{\tau_m^2}} \quad (2.76)$$

für den Bereich

$$-\tau_m \leq \tau \leq \tau_m. \quad (2.77)$$

Für die Berechnung von W wurde für diese Arbeit eine öffentlich verfügbare Matlabfunktion verwendet. Sie wurde von Abrarov und Quine, den Autoren des oben beschriebenen Näherungsansatzes entwickelt [80, 81]. Innerhalb dieser Funktion wird zusätzlich noch ein weiterer Näherungsansatz über einen Laplace Kettenbruch verwendet, um die Genauigkeit in den äußeren

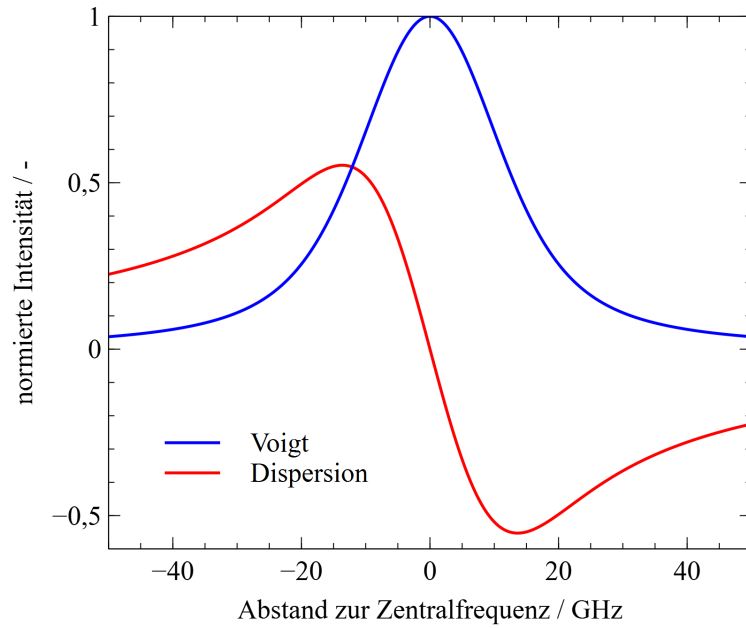


Bild 2.17 Normiertes Voigt- und korrespondierendes Dispersionsprofil mit $\Gamma_D = \Gamma_L = 8\text{GHz}$ berechnet nach (2.69)-(2.73).

Wertebereichen zu erhöhen [82]. Bild 2.17 zeigt ein Voigt- und das zugehörige Dispersionsprofil berechnet nach Gleichungen (2.69)-(2.73).

Das nach Gleichung (2.68) zusammengesetzte Polarisationsprofil ist symmetrisch. Bild 2.18 vergleicht das normierte Polarisationsprofil, gebildet aus den Profilen aus Bild 2.17, mit dem normierten Voigtprofil. Das maximale Residuum ist kleiner als 6%. Wie stark die Abweichung ausgeprägt ist, hängt davon ab, wie groß die gauß- und lorentzförmigen Anteile der Profile sind. Für $\Gamma_L \gg \Gamma_D$ nähert sich das Voigtprofil einem Lorentzprofil an. Hierbei ist die Form des Voigtprofils identisch zu der des PS Profils. Bild 2.19 veranschaulicht diesen Fall. Die maximale Abweichung zwischen PS- und Voigtprofil ergibt sich für den Fall, dass sich das Voigtprofil einem Gaußprofil annähert mit $\Gamma_D \gg \Gamma_L$. Bild 2.20 veranschaulicht diesen Zustand.

Für den Fall, dass der Analysator nicht perfekt gekreuzt ist, wie bei Gleichung (2.66), wird das Polarisationsprofil $P_{PS}(\Delta\nu)$ asymmetrisch. Hier soll die zusätzliche Asymmetrie durch den Koeffizienten $\pm\beta$ ausgedrückt werden. Für diesen Fall kann $P(\Delta\nu)$ modelliert werden als

$$P_{PS}(\Delta\nu) = P_V(\Delta\nu)^2 + [P_{Disp}(\Delta\nu) \pm \beta]^2 . \quad (2.78)$$

Bild 2.21 verdeutlicht den Einfluss des Koeffizienten β auf die Linienform des Polarisationsprofils. Ein Linienflügel wird angehoben während der andere abgesenkt wird. Zudem wird die Wellenlängenposition des Maximums verschoben. Für negative β würden sich in Bezug zur Zentralwellenlänge gespiegelte Profile ergeben. Mit wachsendem β nähert sich die Form des Polarisationsprofils zunehmend der eines Dispersionsprofils an. Physikalisch kommt die durch β modellierte Asymmetrie nach Gleichungen (2.78) und (2.66) durch die Winkelabweichung θ von der ideal gekreuzten Ausrichtung des Analysators zustande.

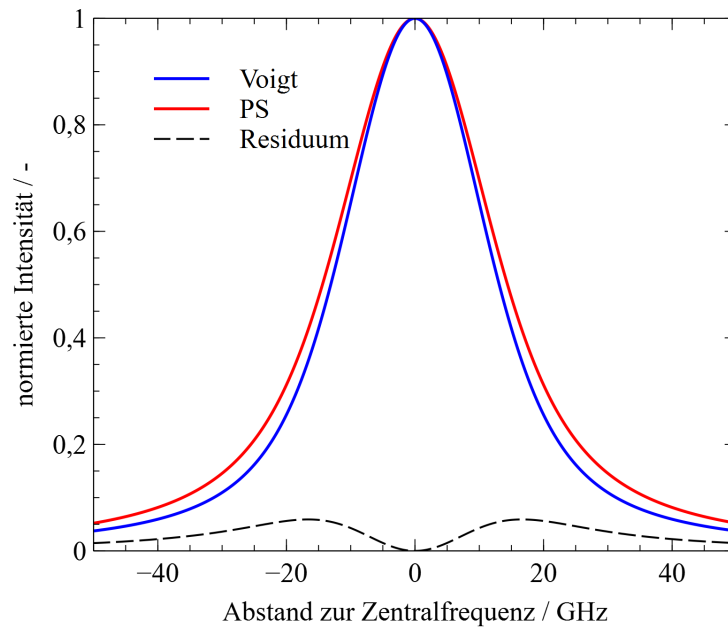


Bild 2.18 Normierte Voigt- und PS Profile mit $\Gamma_D = \Gamma_L = 8$ GHz. Das PS Profil wurde nach Gleichung (2.68) aus Voigt- und Dispersionsprofil gebildet. Der Maximalwert des Residuums beträgt 0,0591.

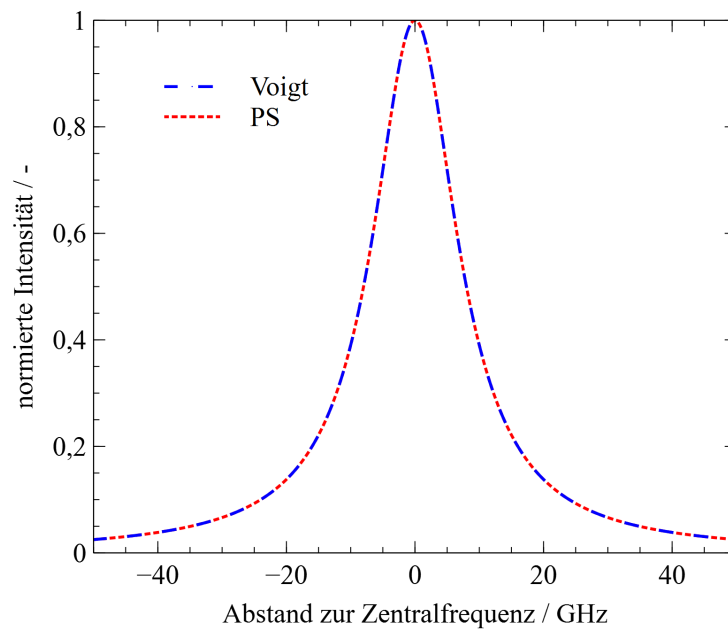


Bild 2.19 Normierte Voigt- und PS Profile mit $\Gamma_L = 8$ GHz und $\Gamma_D = 10^{-9}$ GHz.

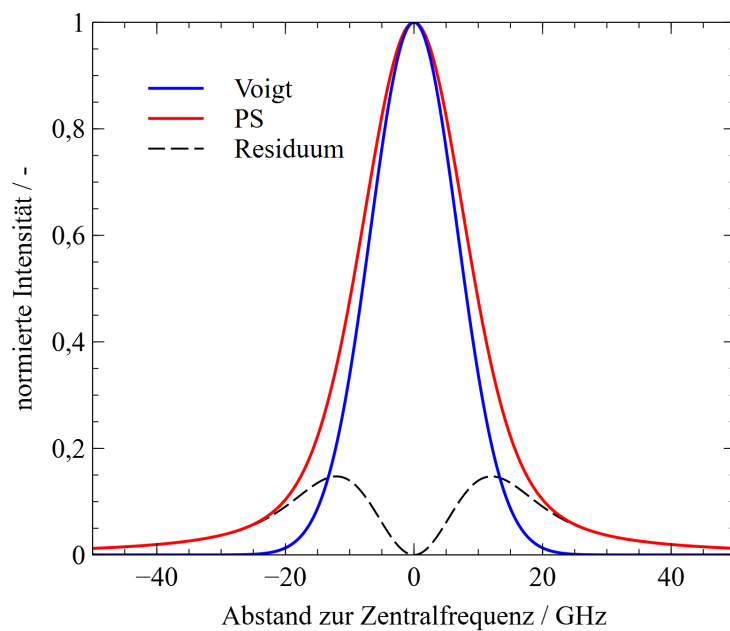


Bild 2.20 Normierte Voigt- und PS Profile mit $\Gamma_D = 8$ GHz und $\Gamma_L = 10^{-9}$ GHz. Der Maximalwert des Residuums beträgt 0,1473.

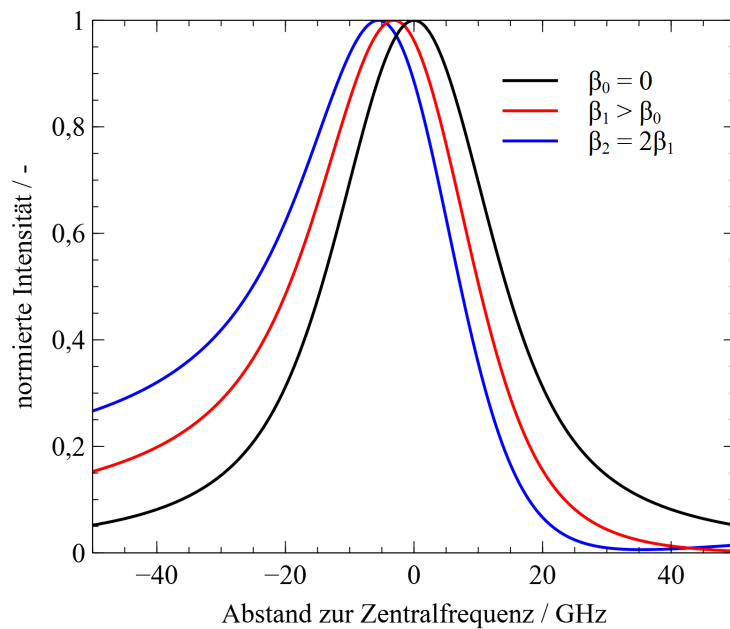


Bild 2.21 Normierte Polarisationsprofile gebildet nach Gleichung (2.78) aus Voigt- und Dispersionsprofil gemäß Bild 2.17 für verschieden große Asymmetriekoeffizienten β .

Das PS Messsignal S_{PS} skaliert mit der Intensität der Pumpstrahlung I_{Pump} , dem Absorptionsquerschnitt σ und der Teilchendichte des unteren Energieniveaus n'' nach [37, 83]

$$S_{PS} \propto (\sigma n'' I_{Pump} \zeta_{P,Q,R})^2. \quad (2.79)$$

Dies ist einleuchtend, da der Absorptionskoeffizient nach Gleichung (2.46) linear von n'' und σ abhängt, und die vom Analysator transmittierte Intensität mit dem Quadrat der Absorptionsunterschiede der Komponenten des Messstrahls $\Delta\alpha^2$ anwächst. Der entscheidende Mechanismus für die Entstehung der optischen Anisotropie ist die Absorption des Pumpstrahls. Größere Pumpstrahlintensitäten I_{Pump} führen deshalb zu größeren Absorptionsunterschieden $\Delta\alpha$ zwischen den beiden zirkularen Komponenten der Messstrahlpolarisation. Durch den Faktor $\zeta_{P,Q,R}$ wird der Absorptionsquerschnitt in Abhängigkeit der Rotationszustände des Moleküls korrigiert. Dies ist notwendig, da unterschiedlich rotierende Moleküle auf unterschiedliche Weise mit polarisiertem Licht wechselwirken. Für zirkulare Pumpstrahlpolarisation und Pump- und Messstrahlen mit denselben Wellenlängen kann ζ für P , Q und R Zweige eines Molekülspektrums berechnet werden aus [83]

$$\zeta_P = \frac{3(2J''^2 + J'' - 1)}{2J''(2J'' - 1)}, \quad (2.80)$$

$$\zeta_Q = \frac{3}{2J''(J'' - 1)} \quad (2.81)$$

und

$$\zeta_R = \frac{3(2J''^2 + 3J'')}{2(J'' + 1)(2J'' + 3)} \quad (2.82)$$

mit J'' als Rotationsquantenzahlen des unteren Energiezustands.

Bei zirkularer Pump polarisation dominieren P und R Zweige das Spektrum, während bei linearer Pump polarisation Q Zweige besonders intensiv detektiert werden können.

Auch bei der Polarisationspektroskopie kann ein Anregungsschema gewählt werden, das auf Zwei-Photonen Absorption basiert. Die Methode wird dann üblicherweise mit der Abkürzung TIPS bezeichnet (TI aus dem Englischen von *Two-Photon induced*). Wie bei TALIF ist dieser Ansatz beispielsweise nützlich, wenn die Grundzustände atomarer Spezies untersucht werden sollen. Die Auswahl an verfügbaren Zwei-Photonen Übergängen ist bei TIPS allerdings deutlich eingeschränkter als bei TALIF. Um geeignete Übergänge zu identifizieren, ist es hilfreich die Auswahlregeln für die Zwei-Photonen Absorption und ihre Polarisationsabhängigkeit zu betrachten. Sie sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Hier stehen ΔJ und ΔM für Änderungen des Gesamtdrehimpulses beziehungsweise dessen Ausrichtung.

Die gewünschte Polarisationskombination ist auch beim Zwei-Photonen Ansatz σ^+ und σ^- , wobei ein Photon aus dem Pump- und das andere aus dem linear polarisierten Messstrahl stammt. Andere Kombinationen von Photonen führen zu deutlich vermindertem oder gar keinem TIPS Signal. Ist der Pumpstrahl beispielsweise σ^+ -polarisiert, muss das σ^- -polarisierte Photon aus dem Messstrahl absorbiert werden und als Folge dessen Polarisation verändert werden. Kombinationen, die Absorption von π -polarisiertem Licht erlauben, führen im Gegenzug zu keiner Polarisationsänderung des Messstrahls. Die Möglichkeit der Absorption zwei gleicher σ -polarisierten Photonen wäre ebenfalls nicht wünschenswert. Können beispielsweise zwei gleiche σ^+ -polarisierte Photonen zum Übergang beitragen, so können sie beide aus dem Pumpstrahl stammen, wenn dieser σ^+ -polarisiert ist, oder es kommt zu keiner Absorption bei σ^- -Polarisation des Pumpstrahls. Um möglichst viele ungewollte Polarisationskombinationen auszuschließen, empfiehlt sich deshalb die Wahl eines Übergangs mit $\Delta J : 0 \rightarrow 0$. Ein solcher

Tabelle 2.1 Auswahlregeln der Zwei-Photonen Absorption [84].

Polarisationen	Verbotene Übergänge
σ^+, σ^-	$\Delta M \neq 0$
σ^+, π	$\Delta J : 0 \rightarrow 0; \Delta M \neq -1$
σ^-, π	$\Delta J : 0 \rightarrow 0; \Delta M \neq 1$
π, π	$\Delta J : 0 \leftrightarrow 1; \Delta M \neq 0$
σ^+, σ^+	$\Delta J : 0 \leftrightarrow 1, 0 \rightarrow 0, 1/2 \rightarrow 1/2;$ $\Delta M \neq -2$
σ^-, σ^-	$\Delta J : 0 \leftrightarrow 1, 0 \rightarrow 0, 1/2 \rightarrow 1/2;$ $\Delta M \neq 2$
Zusätzliche Regeln für zwei Photonen gleicher Frequenz	
verboten:	$\Delta J : 0 \leftrightarrow 1$
verboten:	für $ \Delta J = 1 : \Delta M : 0 \rightarrow 0$

Übergang macht die Absorption von allen Polarisationskombinationen außer σ^+, σ^- und π, π unmöglich. Weil der Pumpstrahl bei der Polarisationspektroskopie um ein Vielfaches intensiver als der Messstrahl ist, ist die Absorption von σ^+, σ^- allerdings sehr viel wahrscheinlicher als die Absorption von zwei π -polarisierten Photonen aus dem schwächeren Messstrahl. Das Messsignal für TIPS wird von Dux et al. hergeleitet zu [38]

$$\frac{E}{E_0} = \frac{1}{16} \left(\sigma^{(2)} g^{(2)} n'' \frac{E_{Pump} L}{h\nu} \right)^2 P_{PS}(\Delta\nu) + R. \quad (2.83)$$

E, E_0 sind die Bestrahlungsstärken des Messstrahls hinter dem Analysator beziehungsweise vor der Interaktion mit dem Pumpstrahl. Die Bestrahlungsstärke des Pumpstrahls an der Messposition wird durch E_{Pump} gekennzeichnet. Der Korrelationsfaktor $g^{(2)}$ hängt vom verwendeten Lasersystem ab. Für Einmodenlaser ist $g^{(2)} = 1$. Bei einem Farbstofflasersystem, wie es in dieser Arbeit verwendet wird, kann $g^{(2)} = 2$ angenommen werden [42]. Die Resttransmission R kommt durch Fehlerhaftigkeit des Analysators und möglicher Abweichung von der perfekt gekreuzten Ausrichtung zu Stande. Sie umfasst also den Anteil $\xi + \theta^2$ aus Gleichung (2.66).

Zur Bestimmung einer unbekanntem Teilchendichte n'' kann wie bei TALIF eine Referenzmessung mit einem Edelgas bekannter Teilchendichte dienen. Tatsächlich wurde der Ansatz der Edelgaskalibrierung ursprünglich für die Messung von atomarem Wasserstoff H mit der TIPS Methode angewendet [38] und erst später für die Bestimmung absoluter Teilchendichten auf die TALIF Methode übertragen [42].

Die mit Hilfe von Tab. 2.1 formulierte Anforderung $\Delta J = 0 \rightarrow 0$ für Polarisationspektroskopie mit einem Zwei-Photonen Anregungsschema bedeutet, dass für TIPS die gängigen TALIF Anregungsschemata aus Bild 2.12 nicht anwendbar sind.

Bild 2.22 zeigt Zwei-Photonen Übergänge von O und Xe, die prinzipiell für TIPS geeignet sind. Während für Xe ein gänzlich anderer Übergang gewählt werden muss, erfüllt bei atomarem Sauerstoff eine Feinstrukturkomponente des Grundzustandstriplets die Bedingung. Das Energieniveau der 3P_0 Komponente des Grundzustandstriplets von O liegt mit $226,99 \text{ cm}^{-1}$ über dem energetischen Nullniveau der 3P_2 Komponente. Gemäß den Überlegungen aus Abschnitt 2.4 wird sich die Mehrzahl der Sauerstoffatome auf die niederenergetischeren Zustände 3P_2 (0 cm^{-1}) und 3P_1 ($158,29 \text{ cm}^{-1}$) des Grundzustandstriplets verteilen.

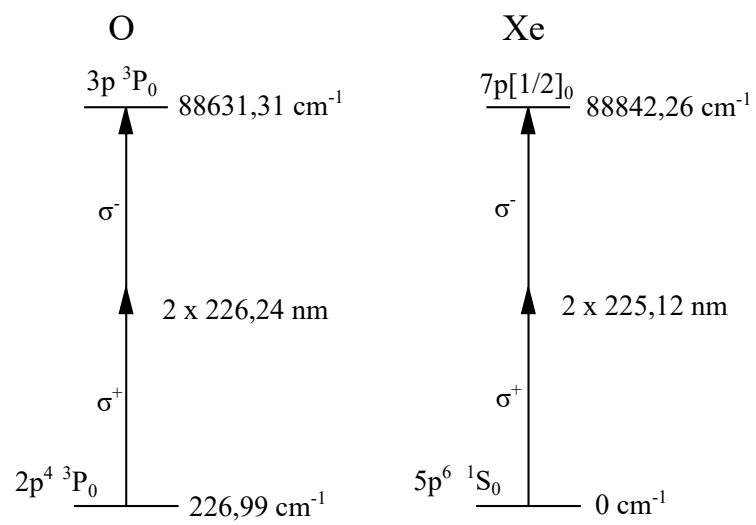


Bild 2.22 Geeignete Anregungsschemata zur TIPS Detektion von atomarem Sauerstoff O und Xenon.

3 Messtechnik- und Anlagenbeschreibung

In diesem Kapitel wird die verwendete Messtechnik im Detail diskutiert. Verglichen mit den anderen in Kapitel 2 vorgestellten optischen Messmethoden ist der messtechnische Aufwand der Polarisationspektroskopie groß, da vergleichsweise viele optische Komponenten und mehrere Detektoren im experimentellen Aufbau enthalten sind. Wie üblich für eine laserdiagnostische Anwendung mit einem gepulsten Laser ist zudem eine exakte Synchronisierung zwischen Lasersystem, Detektion und Messdatenerfassung notwendig. Für erfolgreiche Messungen ist die richtige Justierung des Messaufbaus unabhängig von der Messmethode stets unerlässlich. Aufgrund der Komplexität des experimentellen Messaufbaus der PS Methode, werden Aspekte der Justierung, die von besonderer Wichtigkeit für erfolgreiche Messungen sind, hervorgehoben. Der experimentelle Aufbau wird für diese Arbeit anhand von Xenonmessungen mit Zwei-Photonen Anregungsschema in einer speziell für PS entwickelten Kaltgaszelle qualifiziert, um störende Einflüsse auf das Messsignal auszuschließen. Anschließend werden Experimente mit verschiedenen Plasmen durchgeführt.

3.1 Lasersystem

Für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wird ein Farbstofflaser verwendet. Er besteht aus zahlreichen optischen Komponenten, die es ermöglichen, die monochrome Laserstrahlung eines Pumplasers zu Laserpulsen mit durchstimmbarer Wellenlänge im gewünschten Spektralbereich zu konvertieren. In diesem Abschnitt wird das Lasersystem im Detail betrachtet. Die Laserpulse mit Wellenlängen um 226 nm werden mit einem Farbstofflaser Modell *NarrowScan* der Firma *Radiant* erzeugt. Der Farbstofflaser wird mit einem frequenzverdreifachten Neodym-dotierten Yttrium-Aluminium-Granat (Nd:YAG) Laser Modell *Spotlight Compact 400-20* von *Innolas* bei 355 nm gepumpt. Der Pumplaser besitzt eine Pulsfrequenz von 20 Hz mit einer maximal erreichbaren Pulsenergie von 200 mJ. Die Energie der Pumplaserpulse kann über die Pockelszellenverzugszeit in der Steuersoftware eingestellt werden. Das aktive Medium des Pumplasers wird mit Blitzlampen angeregt. Die Pockelszellenverzugszeit legt fest, wann die Laserpulse in Bezug zum Auslösen der Blitzlampen aus dem Resonator des Pumplasers ausgekoppelt werden sollen. Für diese Arbeit betrug sie zwischen 200 μ s und 230 μ s, was in einer Pulsenergie von 100 mJ bis 130 mJ resultiert.

Bild 3.1 zeigt den optischen Aufbau des Farbstofflasers. Die Laserpulse des Pumplasers werden mit Hilfe der Spiegel M1 - M3 zur Hauptverstärkerküvette K2/B geleitet. Mit den Strahlteilern BS1 und BS2 werden auf dem Weg dorthin 5 % beziehungsweise 10 % der Pumpstrahlung für Oszillator und Vorverstärker ausgekoppelt. Die Strahlfallen S1-S3 können bei der Justierung des Systems eingesetzt werden, um den Pumpstrahl vollständig zu blockieren beziehungsweise nur den Oszillator oder nur Oszillator und Vorverstärker zu aktivieren. Die Farbstofflösung in Küvette K1 wird sowohl für den Oszillator als auch als Vorverstärker verwendet. Die Pumpstrahlen werden vor den Küvetten mit Hilfe von Linsen aufgeweitet und in Richtung der jeweiligen Küvetten fokussiert. Durch die Küvetten werden während des Betriebs Ethanol-Coumarin(120)-Lösungen gepumpt. Die Lösung für Küvette K1 enthält 0,25 g/l Coumarin und 0,16 g/l 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO). Die Zugabe von DABCO erhöht

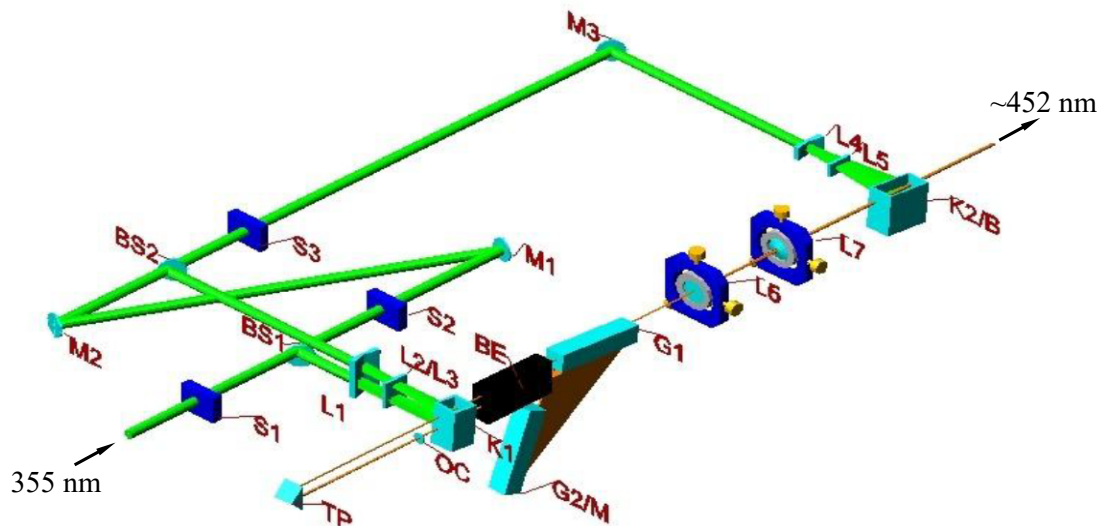


Bild 3.1 Anordnung der optischen Komponenten im *NarrowScan* Farbstofflaser: BE - Strahlaufler; BS1/BS2 - Strahlteiler; G1 - Gitter für streifenden Einfall; G2/M - motorgesteuertes Littrowgitter; K1 - Oszillator- und Vorverstärkerküvette; K2/B - Hauptverstärkerküvette; L1/L4 - Aufweitelinsen; L2/L3/L5 - Fokussierlinsen; L6/L7 - Teleskoplinsen; M1/M2/M3 - Spiegel; OC - Ausgangskoppler; S1/S2/S3 - bewegliche Strahlfallen; TP - Umlenkprisma [85].

die Lebensdauer der Farbstofflösung [86]. Für die Hauptverstärkerküvette K2/B enthält die Farbstofflösung 0,083 g/l Coumarin und 0,504 g/l DABCO. Im Oszillator wird die Fluoreszenz des Laserfarbstoffs in einen Laserstrahl mit einer Wellenlänge von ~ 452 nm konzentriert. Hierzu wird das Licht zwischen dem Gitter G2/M, einem Reflexionsgitter mit 30001/mm, und dem Ausgangskoppler OC reflektiert und es kommt zu stimulierter Emission. Die zu verstärkende Wellenlänge wird durch Anpassung der Orientierung des Gitters G2/M ausgewählt. Das Durchstimmen der Laserwellenlängen während einer Messung wird über einen Schrittmotor, der G2/M zieht beziehungsweise schiebt, erreicht. Hierbei muss beachtet werden, dass das Gitter über eine Feder an den Motor gekoppelt ist. Aus diesem Grund ist die Wellenlängenauswahl genauer wenn das Gitter geschoben statt gezogen wird. Um dies zu gewährleisten kann die Wellenlänge während der Messung von größeren zu kleineren Werten durchgestimmt werden.

Nachdem die Laserpulse den Oszillator verlassen haben, werden sie beim erneuten Passieren der Küvette K1 verstärkt. Über die Teleskoplinsen L6 und L7 kann die Richtung der Laserpulse nachjustiert werden. Bei den meisten Anwendungen wird über diese Teleskopoptik außerdem sicher gestellt, dass der Laserstrahl kollimiert wird. Für diese spezielle Anwendung hat es sich allerdings bewährt, den Strahl leicht aufzuweiten. Auf diese Weise lässt sich eine bessere Fokussierung von Pump- und Messstrahl an der Messposition erreichen. In der Hauptverstärkerküvette K2/B werden die Laserpulse noch einmal verstärkt.

Die Laserstrahlung wird anschließend mit einem beta-Bariumborat (β -BBO) Kristall durch Frequenzverdopplung von ~ 452 nm zu ~ 226 nm konvertiert. Die Effizienz dieses Vorgangs beträgt etwa 15 %. Nach Passieren des Kristalls muss der fundamentale vom frequenzverdoppelten Anteil getrennt werden. Dies geschieht über eine Anordnung von vier Pellin-Broca Prismen, die die beiden Anteile unterschiedlich stark brechen und so räumlich voneinander trennen. Der β -BBO Kristall wird ebenfalls über einen Schrittmotor angesteuert und so während des Durchstimmens der Wellenlängen mitrotiert. Über eine Motorkontrolleinheit wird die Rotation

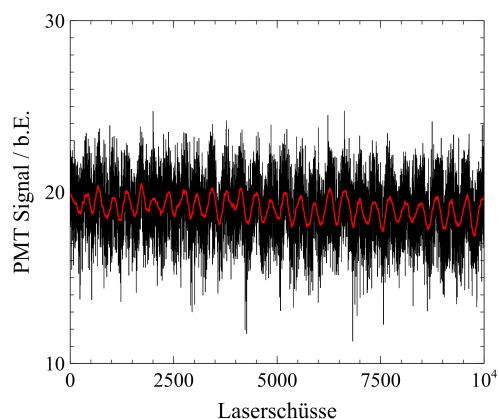


Bild 3.2 Intensität von 10000 Laserpulsen, aufgenommen ohne vorangehende Warmlaufzeit des Lasersystems (schwarz) und gleitender Mittelwert zur Veranschaulichung des Schwingungsverhaltens (rot).

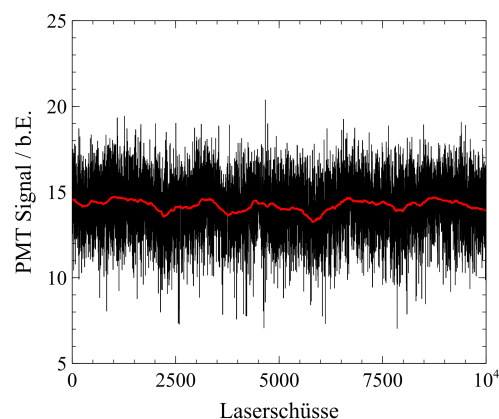


Bild 3.3 Intensität von 10000 Laserpulsen, aufgenommen nach einer Betriebsdauer des Lasersystems von einer Stunde (schwarz) und gleitender Mittelwert zur Veranschaulichung des Schwingungsverhaltens (rot).

des Kristalls automatisch an die Positionen des Gitters angepasst. Hierzu muss die Ausrichtung des Kristalls kalibriert werden. In der Steuersoftware des Lasersystems wird hierfür eine Datenbank angelegt. Für diskrete Wellenlängenpositionen, im und um den Messbereich gelegen, wird eine optimale Orientierung des Kristalls eingestellt. Hierfür wird das räumliche Strahlprofil der Laserpulse mit dem CCD Sensorsystem von *Spiricon* analysiert. Während einer Messung interpoliert die Steuersoftware des Lasersystems dann zwischen den Positionen der Kalibrierung, um den Kristall korrekt mitrotieren zu lassen. Dies ist notwendig, weil die optimale Weglänge der Laserstrahlung im Kristall von ihrer Wellenlänge abhängt und diese während einer Messung durchgestimmt wird. Die kleinstmöglichen Wellenlängenschritte des Systems betragen 0,1 pm für die frequenzverdoppelten Laserpulse. Die Dauer der Laserpulse beträgt 8 ns bei einer Energie von etwa 450 μ J pro Puls.

Im Zuge dieser Arbeit konnte beobachtet werden, dass die emittierte Wellenlänge des Farbstofflasers nach einer Neujustierung des Systems um Beträge im pm-Bereich vom Sollwert abweichen kann. Die Abweichungen sind klein genug, dass es sich nicht merklich auf die Messprozedur auswirkt, da der durchgestimmte Wellenlängenbereich einer Messung, selbst für eine einzelne Atomlinie, wesentlich größer ist als diese Wellenlängenverschiebung.

Die Komponenten des Lasersystems, angefangen beim Pumplaser bis hin zu den Schrittmotoren, der Farbstofflösung und dem β -BBO Kristall des Farbstofflasers sind anfällig für thermische Veränderungen während des Betriebs. Konkret äußert sich dies darin, dass die Laserenergie während einer Messung oszillieren kann. Bild 3.2 zeigt den zeitlichen Verlauf der Intensität von 10000 Laserpulsen. Die Messung erfolgte unmittelbar nach Einschalten des Lasersystems. Die Intensität der Pulse wurde mit PMT 1 im PS Messaufbau ohne Versuchsmedium und Pumpstrahl detektiert. Der Intensitätsverlauf ist von einer deutlich sichtbaren Oszillation geprägt. Für Bild 3.3 wurde die Messung nach einer Betriebsdauer von einer Stunde wiederholt. Die hochfrequente Oszillation aus Bild 3.2 ist verschwunden. Ein Oszillieren mit deutlich verminderter Frequenz ist zu erkennen.

Bei der Polarisationspektroskopie ist die vom Analysator transmittierte Intensität entscheidend für das Messsignal. Oszillationen in der Intensität der Laserpulse können sich über

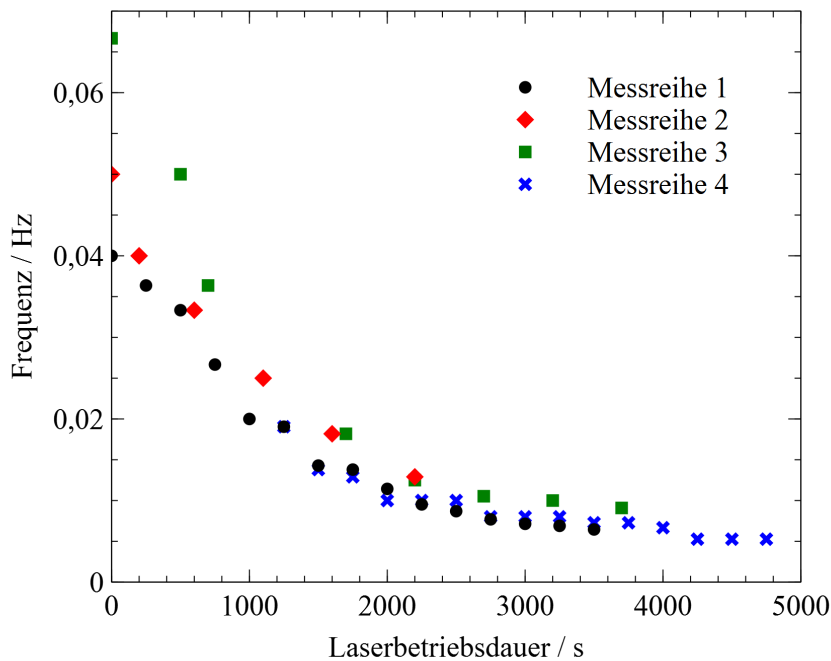


Bild 3.4 Frequenz der Oszillationen der Intensität der Laserpulse über der Betriebsdauer des Lasersystems für vier Messreihen.

die Resttransmission des Analysators den gemessenen Spektren aufprägen und müssen deshalb minimiert werden. Aus dem Vergleich der Bilder 3.2 und 3.3 wird deutlich, dass die Oszillationen durch kontinuierlichen Betrieb des Lasersystems verringert werden können. Um dieses Verhalten systematisch zu untersuchen, wurden weitere solcher Messungen durchgeführt. Die Schwingungsfrequenzen der Laserintensitäten wurden dann mit einer Fourier-Analyse bestimmt. Bild 3.4 zeigt die Entwicklung der Frequenz der Intensitätsschwingung für unterschiedliche Betriebsdauern des Lasersystems. Insbesondere innerhalb der ersten halben Stunde nach Inbetriebnahme des Lasersystems sind die Schwingungen sehr ausgeprägt. Sie nehmen allerdings auch nach einer Stunde noch weiter ab. Für diese Arbeit wurde auf Basis dieser Untersuchungen beschlossen, das Lasersystem vor Messungen stets mehrere Stunden warmlaufen zu lassen. In den Messdaten ist dann keine Oszillation der Intensitäten mehr festzustellen.

3.2 Messaufbau für Polarisationspektroskopie

Die Funktionalität, die Wellenlänge von Pump- und Messstrahl im Wellenlängenbereich zwischen 225 nm und 227 nm während der Messung durchstimmen zu können, ist notwendig für die Messung von Polarisationspektren der zu analysierenden Spezies. Hierfür wird das in Abschnitt 3.1 vorgestellte Farbstofflasersystem verwendet. Eine schematische Übersicht des Messaufbaus für die Polarisationspektroskopie ist in Bild 3.5 dargestellt. Die Laserpulse des Pumplasers werden über die Spiegel S1 und S2 in den Farbstofflaser geleitet. Dieser liefert Laserpulse mit durchstimmbarer Wellenlänge im gewünschten Spektralbereich.

Am Strahlteiler ST1 werden 3% der Laserenergie ausgekoppelt. Dieser Anteil wird zur

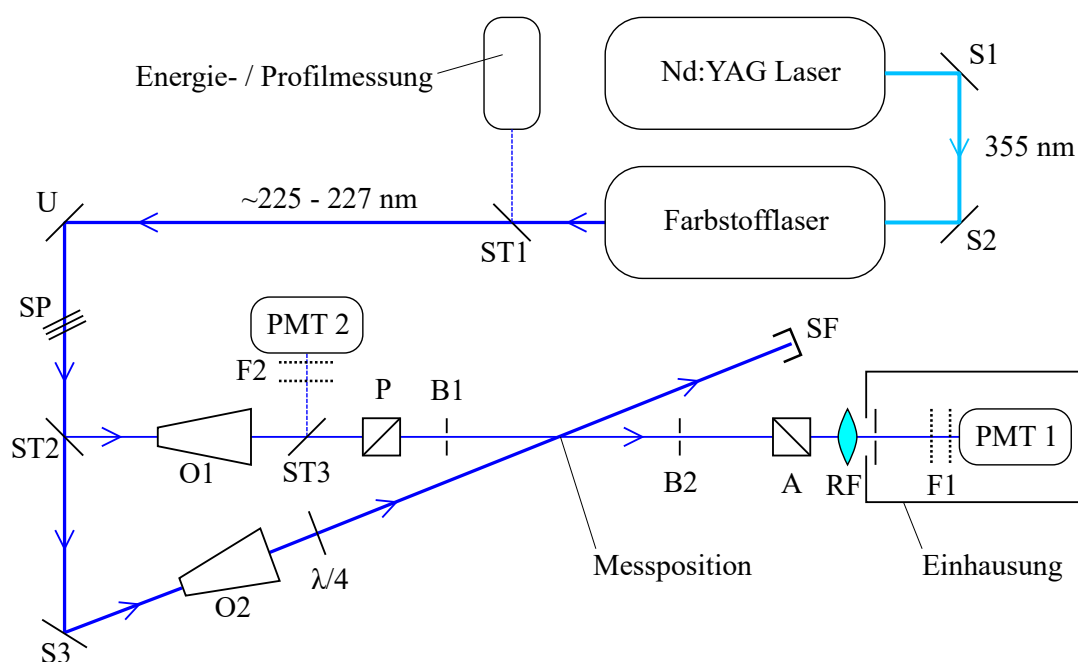


Bild 3.5 Experimentelle Anordnung für Polarisationspektroskopie: A - Analysator; B1/B2 - Blenden, F1/F2 - Filterkombinationen; $\lambda/4$ - $\lambda/4$ -Verzögerungsplättchen; O1/O2 - Fokussieroptiken; P - Linearpolarisator; PMT 1/PMT 2 - Photoelektronenvervielfacher; RF - räumlicher Filter; S1/S2/S3 - Spiegel; SF - Strahlfalle; SP - Stapelpolarisator; ST1/ST2/ST3 - Strahlteiler; U - Umlenkoptiken.

Messung der Pulsenergie mit einer Sonde (*RjP 735*) von *Laser Probe Incorporation* genutzt. Alternativ wird an dieser Stelle ein CCD-Sensorsystem der Firma *Spiricon* verwendet, um das räumliche Strahlprofil zu analysieren. Letzteres ist auch bei der Durchführung von Messungen sehr hilfreich um sicherzustellen, dass die Rotation des β -BBO Kristalls korrekt eingestellt ist, da sich Abweichungen unmittelbar auf das räumliche Strahlprofil der Laserpulse auswirken.

Die Laserpulse werden über zwei Prismen, die Umlenkoptiken U in Bild 3.5, zum optischen Tisch geleitet. Dort passieren sie einen Stapelpolarisator SP, der aus mehreren Quarzplättchen zusammengesetzt ist. Sie sind im Brewster-Winkel zur Einstrahlrichtung orientiert. Der Farbstofflaser produziert zum Großteil linear polarisiertes Licht ($> 98\%$). Der SP verbessert die Reinheit dieser linearen Polarisation noch weiter.

Mit dem Strahlteiler ST2 wird die Laserstrahlung in einen intensiven Pumpstrahl und einen schwächeren Messstrahl aufgespalten. ST2 ist eine Sonderanfertigung von *Rocky Mountain Instruments*. Er ist für einen Einstrahlwinkel von 45° konzipiert. Seine Transmission und Reflexion stehen im Verhältnis 9:1.

Der Pumpstrahl, der von ST2 transmittierte Anteil, wird über einen hochreflektierend beschichteten UV-Spiegel S3 in Richtung der Messposition umgeleitet. Mit Hilfe der Fokussieroptik O2, bestehend aus mehreren Linsen zur Aufweitung und anschließenden Fokussierung des Strahls, wird der Pumpstrahl auf die etwa einen Meter entfernte Messposition auf einen Strahldurchmesser von $300\ \mu\text{m}$ fokussiert. Hinter der Messposition endet der Pumpstrahl in einer Strahlfalle SF. Direkt hinter den Fokussieroptiken O2, bevor er die Messposition erreicht, wird der Pumpstrahl mit einem $\lambda/4$ -Plättchen nullter Ordnung zirkular polarisiert.

Der von ST2 reflektierte Messstrahl wird ebenfalls mit einer Linsenanordnung O1 zunächst aufgeweitet und anschließend auf die Messposition fokussiert. Hier kreuzt er den Pumpstrahl

unter einem Winkel von $\sim 3^\circ$ mit einem Strahldurchmesser von $200\ \mu\text{m}$. Die Überlapplänge der beiden Strahlen beträgt etwa 9 mm. Der Pumpstrahl hat einen etwas längeren Weg zur Messposition als der Messstrahl. Die zeitliche Überlappung der Laserpulse liegt dadurch bei 81 % der Pulsdauer, also 6,5 ns.

Mit einem Glan-Taylor Linearpolarisator P wird die Polarisation des Messstrahls vor der Messposition noch einmal bereinigt. Hinter der Messposition wird ein baugleicher Linearpolarisator in gekreuzter Ausrichtung zu P als Analysator A verwendet. Die Ausrichtung wird überprüft, indem die Transmission des Messstrahls ohne Messsignal minimiert wird. Tritt während einer Messung eine Polarisationsänderung des Messstrahls auf, transmittiert A mehr Licht. P und A sollten wenn möglich immer die letzten Optiken vor der Messposition beziehungsweise die Ersten dahinter sein. So lässt sich der etwaige Einfluss von zusätzlicher Doppelbrechung durch andere Optiken auf das Messsignal ausschließen.

Hinter dem Analysator befindet sich der Detektionsapparat für die transmittierte Intensität. Sein Kernstück ist der Photoelektronenvervielfacher PMT 1 (*Hamamatsu R636-10*). Alle weiteren Elemente dienen lediglich dazu, sicherzustellen, dass PMT 1 ausschließlich den Messstrahl detektiert. Detektion von Pumpstrahlstreuung muss vermieden werden. Hierzu ist der Detektionsapparat mit Ausnahme einer kleinen Öffnung für den Messstrahl vollständig eingehaust. Ein räumlicher Filter RF bestehend aus einer Linse und einer Blende kommt an der kleinen Öffnung zum Einsatz. Der Messstrahl wird von der Linse durch die minimal geöffnete Blende fokussiert und anschließend zu PMT 1 hin wieder aufgeweitet. Die Abstände sind hierbei so gewählt, dass der Messstrahlquerschnitt die Breite des Sensors von PMT 1 nicht übersteigt, während der Sensor möglichst großflächig beleuchtet wird. Vor PMT 1 ist eine Filteranordnung F1 positioniert. Ein Neutralsichtfilter (ND-Filter) schwächt die Intensität des Messstrahls vor der Detektion weiter ab, um Übersättigung oder Beschädigung von PMT 1 zu vermeiden. Ein Bandpassfilter für Wellenlängen um 226 nm stellt zudem sicher, dass kein Umgebungslicht auf den Sensor treffen kann.

Wie in Abschnitt 2.11 diskutiert, ist das Signal der Polarisationspektroskopie das Verhältnis aus transmittierter zu ungestörter Intensität des Messstrahls. Die transmittierte Intensität wird von PMT 1 detektiert. Für die Detektion der ungestörten Intensität vor der Messposition wird ein kleiner Anteil des Messstrahls mit Hilfe von Strahlteiler ST3 ausgekoppelt und zu einem baugleichen PMT 2 geleitet. ST3 ist ein einfaches Quarzplättchen, das, wenn angewinkelt positioniert, einen kleinen Teil der Intensität in Richtung PMT 2 reflektiert. Vor PMT 2 ist eine weitere Filterkombination F2 angebracht. Neben dem bereits in F1 vorhandenen Bandpassfilter für 226 nm umfasst F2 stärkere ND Filter. Auch wenn von ST3 nur ein sehr kleiner Teil des Messstrahls ausgekoppelt wird, ist das Licht doch um einiges intensiver als hinter dem Analysator. Dies macht eine stärkere Abschwächung notwendig. Durch die starke Filterung ist PMT 2 nicht annähernd so anfällig für Streulichteinflüsse wie PMT 1.

Die Blenden B1 und B2 vor beziehungsweise hinter der Messposition können wenn nötig eingesetzt werden, um Streulicht auf PMT 1 weiter zu minimieren. B1 und B2 sind gerade soweit geöffnet, dass sie den Messstrahl vollständig passieren lassen. Selbst mit Einhausung und räumlicher Filterung ließen sich Streulichteinflüsse bei Messungen im Mikrowellenplasma nicht immer vollständig vermeiden in diesem Fall wurden B1 und B2 eingesetzt. Bei Messungen in der Kaltgaszelle waren B1 und B2 nicht notwendig, da die Zelle selbst bereits ein Hindernis für etwaiges Streulicht darstellt.

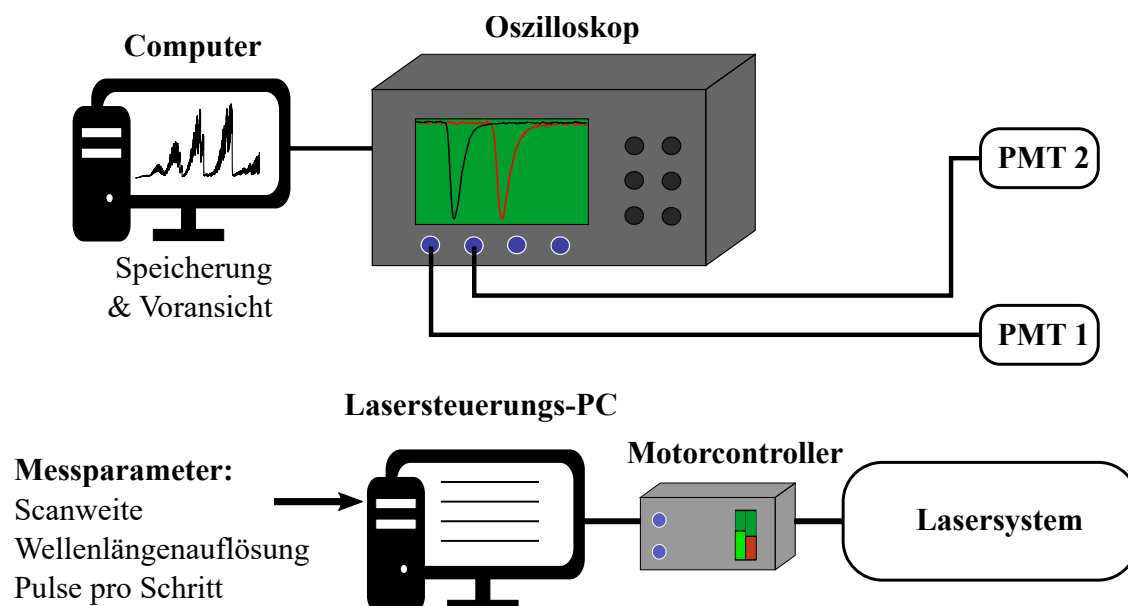


Bild 3.6 Skizze der Kontrollelemente und Datenerfassung einer PS Messung.

3.3 Datenerfassung

Bild 3.6 skizziert wie eine PS Messung gesteuert wird und die Messdatenerfassung strukturiert ist. Im weiteren Abschnitt werden die einzelnen Elemente im Detail diskutiert.

In der Laserkontrollsoftware wird die Messung definiert. Der Wellenlängenbereich, der während der Messung durchgestimmt werden soll, wird festgelegt - ebenso wie die Wellenlängenauflösung der Messung und die Anzahl an Laserpulsen, die bei jedem Wellenlängenschritt erfolgen soll. Um die zufälligen Schwankungen, die von Puls zu Puls auftreten, zu kompensieren, werden für jeden Wellenlängenschritt mehrere Laserpulse aufgezeichnet. So kann bei der Auswertung ein Mittelwert für jede Wellenlängenposition gebildet werden.

Um die Laserpulse mit den beiden PMTs auswerten zu können, wird der Schwingungsverlauf der Sensorspannung mit einem 12 bit HD-Oszilloskop vom Typ *HDO4054-OFM* von *Lecroy* aufgezeichnet. Photonen, die auf den Sensor eines PMTs treffen, lösen Elektronen aus. Diese werden anschließend vervielfacht und resultieren in einem messbaren Spannungsabfall. Je intensiver das einfallende Licht ist, desto stärker fällt die Spannung ab. Beispielhaft zeigt Bild 3.7 die qualitativen Schwingungsverläufe von PMT 1 und PMT 2 für einen Laserpuls. Für das Aufzeichnen der PMT Signale werden Kanal 1 und Kanal 2 des Oszilloskops verwendet.

Der Dektionsansatz muss die unterschiedlichen Anforderungen an die beiden PMTs beachten. In Richtung PMT 2 wird durch den Strahlteiler ST3 deutlich mehr Licht umgelenkt, als vom Analysator in Richtung PMT 1 transmittiert wird. Diese Unterschiede können über unterschiedlich starke ND-Filterung vor den beiden PMTs kompensiert werden, wie in Abschnitt 3.2 diskutiert wurde.

Die Stärke der ND-Filterung der Laserpulse legt fest, wie der Messbereich des Oszilloskops (mV/Division) gewählt werden muss, damit die Schwingungsverläufe der PMT-Spannungen

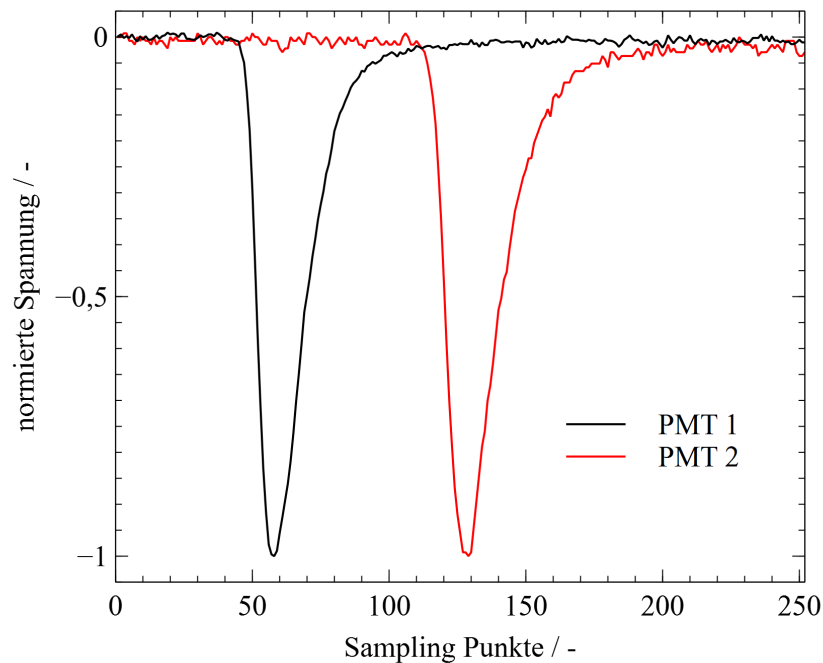


Bild 3.7 Normierte Schwingungsverläufe der detektierten Spannung für einen Laserpuls detektiert und PMT 1 und PMT 2.

vollständig im Messfenster erfasst werden. Um zu untersuchen, ob sich die Auswahl des Messbereichs auf die Qualität einer Messung auswirkt, wurden systematische Vergleichsmessungen mit einer Gleichspannung aus einer kalibrierten Spannungsquelle durchgeführt. Auf die Kanäle 1 und 2 des Oszilloskops, die zur Datenerfassung von PMT 1 beziehungsweise PMT 2 verwendet werden, wurde ein niedriger Gleichspannungswert von 1 mV und ein Höherer von 151 mV gegeben. Für Messbereiche, bei denen der Spannungswert sinnvoll detektiert werden konnte, wurde dann der gemessene Wert abgelesen. Mit dem Sollwert 1 mV wurden die Messbereiche 1 mV/div bis 1 V/div abgedeckt. Der Sollwert 151 mV deckte Messbereiche von 50 mV/div bis 10 V/div ab. Damit konnten mit den beiden Sollwerten alle Messbereiche des Oszilloskops untersucht werden. Bild 3.8 zeigt die Ergebnisse der Messungen bei einem Sollwert von 1 mV und Bild 3.9 zeigt die Ergebnisse für den höheren Sollwert von 151 mV.

Beide Kanäle zeigen ein ähnliches Verhalten. Die Genauigkeit der Messung ist gut in den kleinen Messbereichen und nimmt für größere Messbereiche stark ab. Für kleine Signalpegel sollten Messbereiche über 100 mV/div vermieden werden. Für größere Signalpegel sind Messbereiche bis maximal 1 V/div möglich.

Die ND-Filterung vor den PMTs muss also gewährleisten, dass die detektierten Spannungsverläufe stets klein genug sind, damit diese Grenzwerte eingehalten werden können. Darüber hinaus konnten durch diese Analyse Messbereiche für beide Kanäle identifiziert werden, die nie gewählt werden sollten, obwohl sie insgesamt relativ genau sind. Es zeigte sich beispielsweise, dass für Kanal 1 stets der Messbereich von 20 mV/div vermieden werden sollte, da sowohl 10 mV/div als auch 50 mV/div genauere Ergebnisse liefern.

Während einer PS Messung werden die Schwingungsverläufe der PMTs vom Oszilloskop

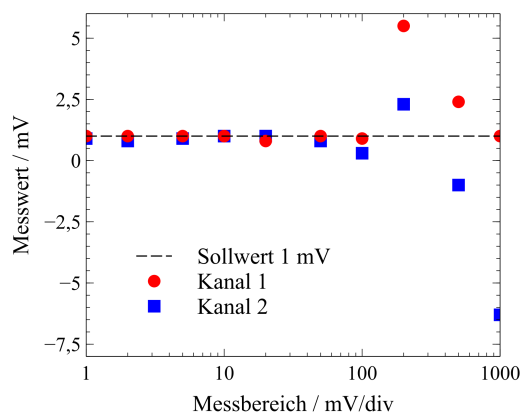


Bild 3.8 Messwerte von Kanälen 1 und 2 des Oszilloskops für verschiedene Messbereiche (mV/div) bei einem Sollwert von 1 mV.

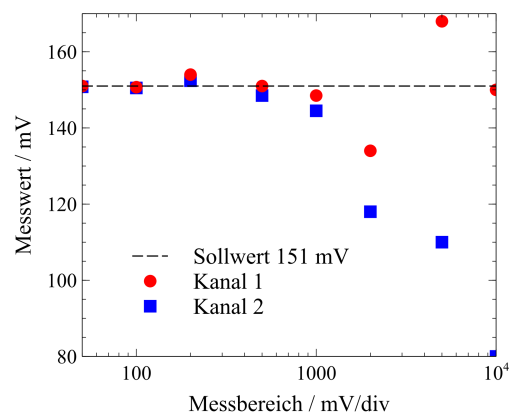


Bild 3.9 Messwerte von Kanälen 1 und 2 des Oszilloskops für verschiedene Messbereiche (mV/div) bei einem Sollwert von 151 mV.

aufgezeichnet und über ein Ethernetkabel an den Computer weitergeleitet. Dort werden sie von einem *LabView*-Programm aufgezeichnet und gespeichert. Das vom Oszilloskop aufgezeichnete Zeitfenster darf nicht zu weit gewählt werden, da die Datenübertragung sonst nicht mit der 20 Hz Pulsfrequenz einer Messung mithalten kann.

Das LabView Messprogramm dient in erster Linie dazu, die Schwingungsverläufe aufzuzeichnen, damit diese anschließend in *MATLAB* ausgewertet werden können. Darüber hinaus findet im Messprogramm eine erste rudimentäre Auswertung, inklusive Mittelung für jeden Wellenlängenschritt und Integrieren der Schwingungsverläufe, statt. So lässt sich die zu erwartende Qualität einer Messung in Echtzeit, während sie aufgenommen wird, beurteilen. Durch diese schnelle Bewertung einer Messung kann ohne Zeitverlust entschieden werden, ob ein Datensatz vielversprechend ist, oder möglicherweise Nachjustierungen am Messaufbau vorgenommen werden müssen. Da einige der in dieser Arbeit untersuchten Absorptionsübergänge nie zuvor mit der PS Methode detektiert worden sind, war die Funktionalität der Voransicht der Messdaten unerlässlich für den Erfolg der Messungen.

3.4 Synchronisierung

Um die Laserpulse mit Pulsdauern im Nanosekundenbereich exakt auszulösen und zu detektieren, ist ein Synchronisierungskonzept notwendig. Bild 3.10 zeigt wie dieses Konzept für den PS Messaufbau ausgelegt ist.

Das Herzstück der Synchronisierung ist ein digitaler Triggergenerator vom Typ *DG535* von *Stanford Research Systems*. Er schickt im 20 Hz Takt, am Referenzzeitpunkt T_0 , einen Triggerpuls an den Pump laser. Durch ihn wird die Taktung der Blitzlampen im Nd:YAG Laser festgelegt. Der Triggerpuls T_0 wird außerdem zum Motorcontroller des Farbstofflasers geschickt, damit dieser der Taktung des Pump lasers folgen kann. Dies ist notwendig, da während einer Messung eine vom Experimentator definierte Anzahl an Laserpulsen für jeden Wellenlängenschritt ausgelöst werden sollen, bevor der Motorcontroller die nächste Wellenlänge einstellt.

Im Triggergenerator werden zwei weitere Zeitpunkte A und B relativ zum Zeitpunkt T_0 definiert. Zwischen diesen Zeitpunkten können Spannungsrampen ausgegeben werden. Eine davon wird genutzt um das zeitliche Messfenster von PMT 1 festzulegen. Für diese Anwendung

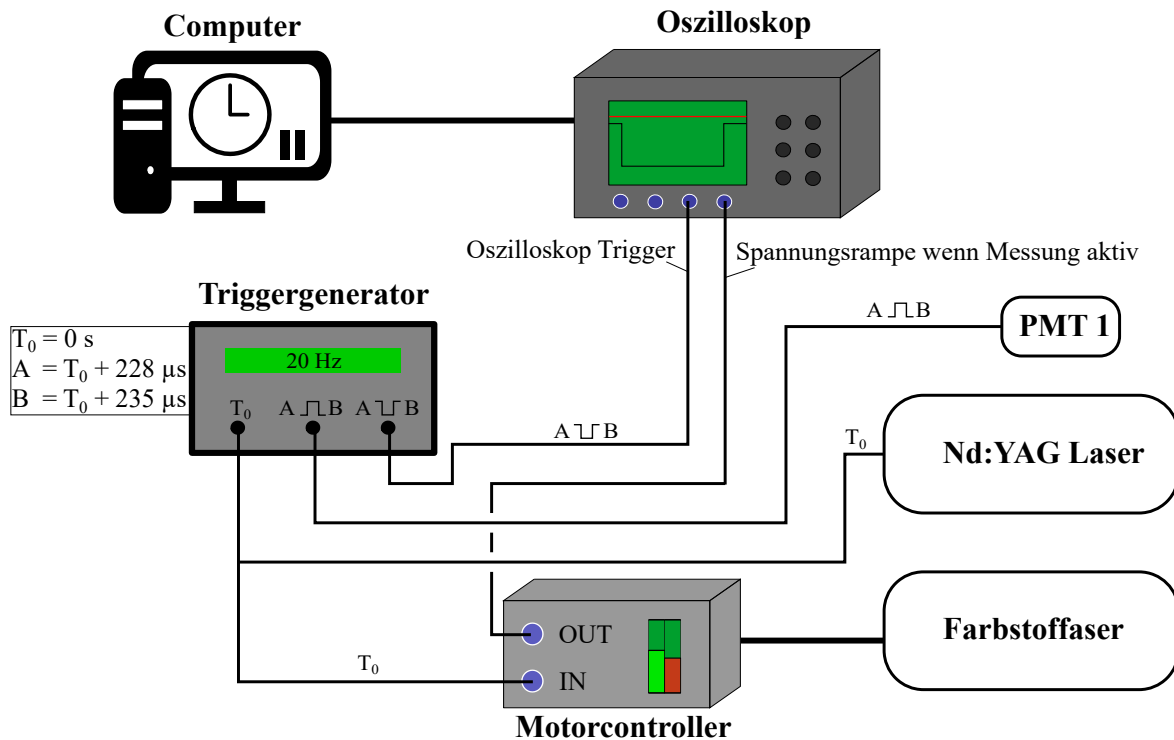


Bild 3.10 Darstellung der Synchronisierung von Lasersystem und Datenerfassung für eine Pockelszellenverzugszeit von $230 \text{ } \mu\text{s}$.

ist PMT 1 im 20 Hz Takt nur für ein Zeitfenster von $7 \text{ } \mu\text{s}$ aktiv, was die Empfindlichkeit gegenüber externen Lichteinflüssen senkt. Die andere Spannungsrampe wird ans Oszilloskop geschickt. Dort wird sie verwendet, um das zeitliche Messfenster des Oszilloskops festzulegen, sodass die Schwingungsverläufe stets mit derselben zeitlichen Verzögerung zum Auslösen der Pockelszelle im Pumplaser aufgezeichnet werden können. Die Pockelszellenverzugszeit wird am Lasersteuerungs-PC eingestellt und von dort an den Pumplaser kommuniziert. Wird die Pockelszellenverzugszeit verändert, müssen die Zeitpunkte A und B am Triggeregenerator entsprechend angepasst werden. In Bild 3.10 sind die Einstellung für eine Pockelszellenverzugszeit von $230 \text{ } \mu\text{s}$ aufgeführt.

Der Motorcontroller des Farbstofflasers gibt ein Spannungssignal an das Oszilloskop weiter wenn eine Messung aktiv ist. Das Messprogramm im Messcomputer wartet auf dieses Signal, bevor es Daten aufzeichnet. Um eine PS Messung aufzuzeichnen, wird also zunächst das Messprogramm gestartet. Anschließend werden im Lasersteuerungs-PC die Parameter für die Messung eingestellt und diese gestartet. Sobald die Motoren von Gitter und Frequenzverdopplungskristall die richtigen Positionen für die gewählte Startwellenlänge angefahren haben, beginnt die Messung, der Motorcontroller schickt die Spannungsrampe ans Oszilloskop und die Messsoftware beginnt automatisch mit der Datenaufzeichnung.

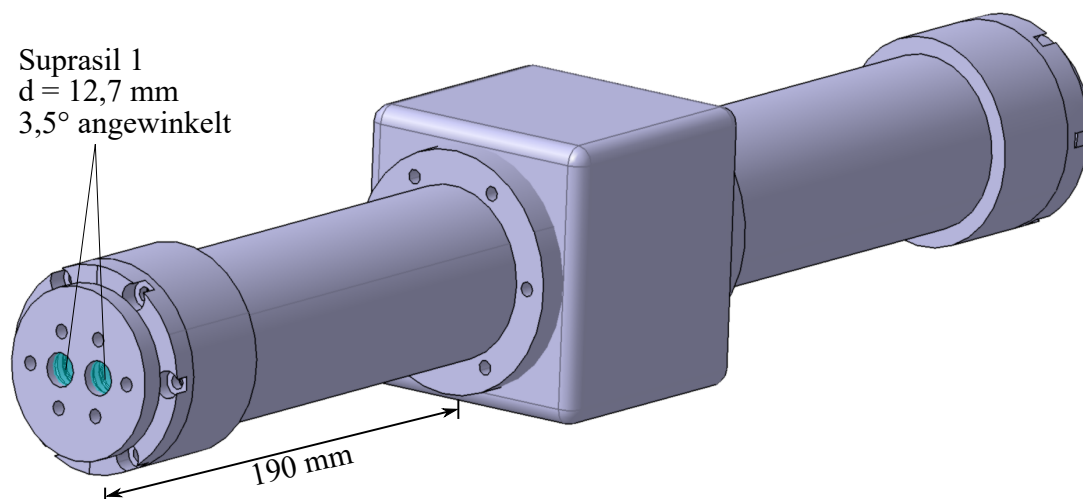


Bild 3.11 3D-Modell des für TIPS mit Xe neu entwickelten Kaltgaszellendesigns.

3.5 Kaltgaszelle

Für die Detektion von $Xe\ 7p[1/2]_0$ mit der TIPS Methode, wurde eine neue Kaltgaszelle entworfen. Die Zelle ist eine stark modifizierte Version der Kaltgaszelle, die bereits in der Vergangenheit für TALIF Messungen von Xe verwendet wurde [87, 25]. Bild 3.11 zeigt ein 3D-Modell der Kaltgaszelle für Polarisationspektroskopie.

Die ursprüngliche Zelle, wie sie für TALIF Messungen verwendet wurde, ist würfelförmig mit etwa 100 mm Kantenlänge und großen, kreisförmigen Öffnungen zur Anbringung von UV-durchlässigen Quarzfenstern. In der neuen, modifizierten Version werden statt der Quarzfenster 190 mm lange, zylindrische Aufsätze montiert. An deren Ende befinden sich Adapter, die je zwei kleinere Fenster mit 12,7 mm Durchmesser halten. Die Modifikationen sind notwendig, um den hohen Anforderungen an die Polarisationserhaltung von Pump- und Messstrahl gerecht zu werden. Zudem sollen Wechselwirkungen der beiden Laserstrahlen abseits des Messvolumens minimiert werden. Als Material für die Fenster bietet sich Suprasil 1 an. Es ist ein synthetisches Quarzglas mit isotroper Struktur und sehr geringer Doppelbrechung. Die Verlängerung der Zelle ermöglicht es, dass Pump- und Messstrahl, die in flachem Winkel gekreuzt sind, jeweils durch ihre eigenen Fenster in die Zelle eintreten beziehungsweise diese wieder verlassen können. Dies ist notwendig um die Resttransmission einer Messung zu minimieren [38]. Die Fenster sind relativ zueinander um $3,5^\circ$ angewinkelt. Hierdurch kann die Zelle so orientiert werden, dass der Einfallswinkel auf die Fensteroberfläche beider Laserstrahlen etwa orthogonal ausfällt. Auf diese Weise lassen sich Reflexionen an den Fensteroberflächen minimieren. Die Fenster werden durch eine Platte in Position gehalten. Dabei ist darauf zu achten, dass sie keinen mechanischen Spannungen ausgesetzt werden, denn dies erhöht die Doppelbrechung des Materials. Bei der Ausrichtung der Zelle sollte darauf geachtet werden, dass die Laserstrahlen die Fenster möglichst zentral passieren, denn zum Fensterrand hin wächst die Doppelbrechung.

Bild 3.12 veranschaulicht, wie die Kaltgaszelle in den Messaufbau integriert wird. Vor der Messung wird die Zelle mit einer Pumpe evakuiert, bevor sie mit Xenon befüllt wird. Die

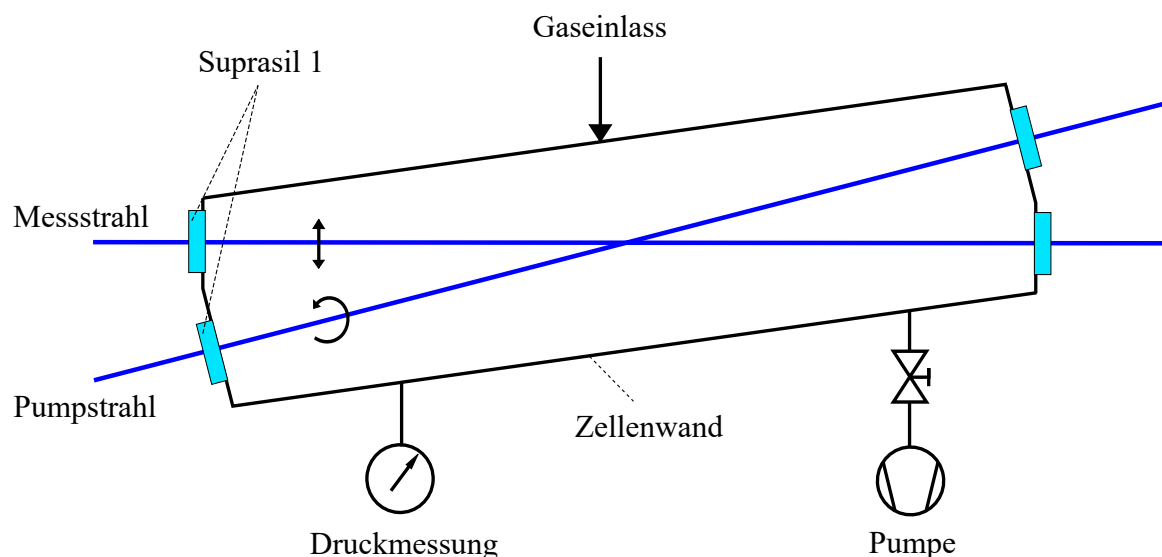


Bild 3.12 Schematische Draufsicht der Kaltgaszelle im Messaufbau für Polarisationspektroskopie.

Einströmung des Gases kann über einen Massenstromregler präzise kontrolliert werden. Die Zelle wird befüllt bis der gewünschte Enddruck erreicht ist. Dieser wird mit einer Druckmessdose gemessen.

Die Fenster der Kaltgaszelle sind bei Xenonmessungen Teil des optischen Aufbaus. Gleichungen (2.64) und (2.65) zeigen, dass die Doppelbrechung der Fenster sich auf den optimalen Kreuzungswinkel des Analysators auswirken kann. Aus diesem Grund wird der optische Messaufbau mit der Zelle in Position justiert.

3.6 Plasmaquelle

Für Untersuchungen an Luft-, O₂- und CO₂-Plasma bei atmosphärischem Druck wird ein mikrowellengetriebener Plasmagenerator verwendet. Er wurde am Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik und Plasmatechnologie (IGVP) der Universität Stuttgart entwickelt [88, 89]. Mikrowellenstrahlung mit einer Frequenz von 2,45 GHz und stufenlos regelbaren Leistungen bis 2 kW wird mit einem kommerziell erhältlichen Magnetron der Firma *Muegge* erzeugt. Die Mikrowellen werden zunächst durch einen wassergekühlten Oszillator geleitet. Dieser verhindert, dass reflektierte Leistung, die nicht ins Plasma eingekoppelt wird, das Magnetron beschädigen kann. Die reflektierte Leistung wird detektiert und angezeigt. Im Anschluss passieren die Mikrowellen einen rechteckigen Wellenleiter, bis sie schließlich den Resonator erreichen. Das Plasma wird im Resonator in einer vertikal orientierten Quarzröhre mit einem Innendurchmesser von 25,6 mm erzeugt. Die Höhe des Resonators und der Durchmesser der Quarzröhre sind durch die Frequenz der Mikrowellenanregung festgelegt [90]. Um eine Plasmaquelle dieser Art anders zu skalieren, beispielsweise für Anwendungen mit größeren Durchflüssen, müsste die Anregung deshalb bei einer anderen Frequenz stattfinden. Die notwendigen Abmaße des Resonators einer Plasmaquelle mit einer Anregungsfrequenz von 915 MHz wären beispielsweise etwa um einen Faktor 2,7 größer als die der hier verwendeten Plasmaquelle [91].

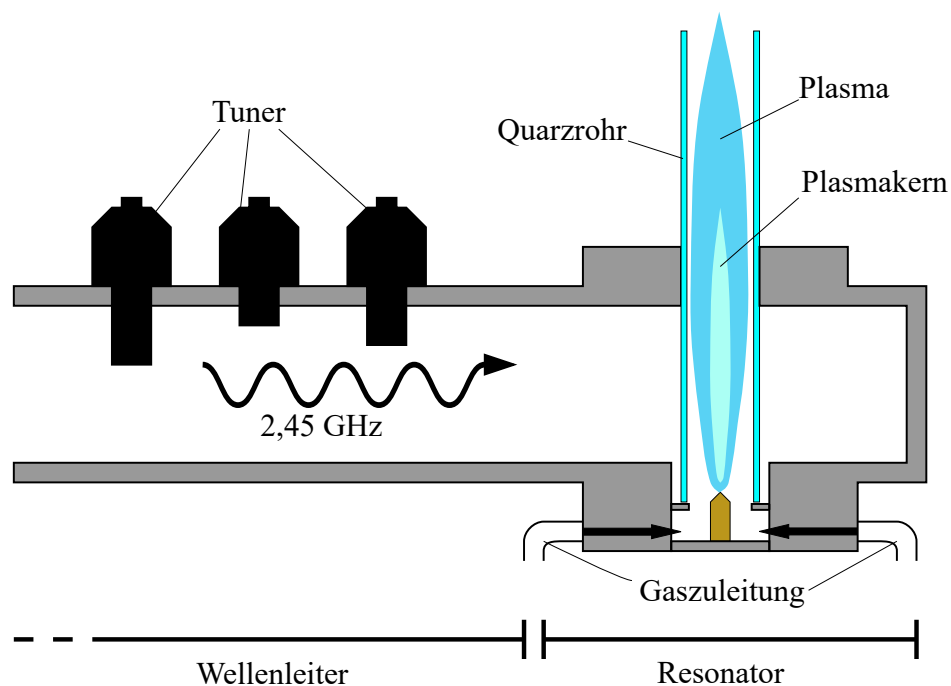


Bild 3.13 Schematische Seitenansicht des Wellenleiters und Resonators vom mikrowellengetriebenen Plasma-generator. Die Betriebsbedingungen sind über die Gasart, den Volumenstrom \dot{V} und die Mikrowellenleistung P definiert.

Das zur Plasmaerzeugung genutzte Gas wird an der Unterseite des Resonators eingespeist und strömt von unten nach oben durch die Quarzröhre. Die Gaseinspeisung erfolgt an vier Stellen tangential zur Röhre, sodass es beim Aufstieg verwirbelt wird. Hierdurch wird sichergestellt, dass das heiße Plasma nicht direkt mit dem Quarz in Berührung kommt. Bild 3.13 zeigt eine schematische Ansicht des Wellenleiters und des Resonators.

Drei Tuner auf dem Wellenleiter werden zur Impedanzanpassung genutzt. Vor der Nutzung des Generators, werden die optimalen Tunerpositionen für die Zündung gefunden, indem Wellenleiter und Resonator mit einem Netzwerkanalysator untersucht werden. Die gefundenen Tunerpositionen sind dann gültig für den gegebenen Aufbau und Luft als Arbeitsgas. Soll ein Luftplasma erzeugt werden, ist der Generator dann unmittelbar einsetzbar. Die Energieeinkopplung ist so effizient, dass das Plasma von selbst, ohne weitere Zündhilfen, im Quarzrohr zündet. Die gefundenen Tunerpositionen sind sehr empfindlich gegenüber Veränderungen. Wird beispielsweise die Quarzröhre gewechselt, ändert sich auch die optimale Positionierung der Tuner. Wird ein anderes Gas als Luft zur Plasmaerzeugung verwendet, wird die Impedanzanpassung ohne Netzwerkanalysator durchgeführt. Die Tuner werden so verstellt, dass die reflektierte Leistung minimal wird. Sobald ein Plasma erzeugt wird, ändert sich die optimale Positionierung der Tuner ebenfalls. Nach einer ersten Zündung mit gegebenem Arbeitsgas muss die reflektierte Leistung für den kontinuierlichen Betrieb erneut verringert werden. Hierbei unterscheiden sich die optimalen Einstellung außerdem für verschiedene Leistungen des Magnetrons.

Beim Betrieb des Plasmagenerators bildet sich in der Quarzröhre ein Plasma aus, dessen vertikale Ausdehnung in der Quarzröhre von der Magnetronleistung und dem Volumenstrom des Arbeitsgases abhängt. Es geht von einem helleren, stationären Plasmakern, der im Resonator

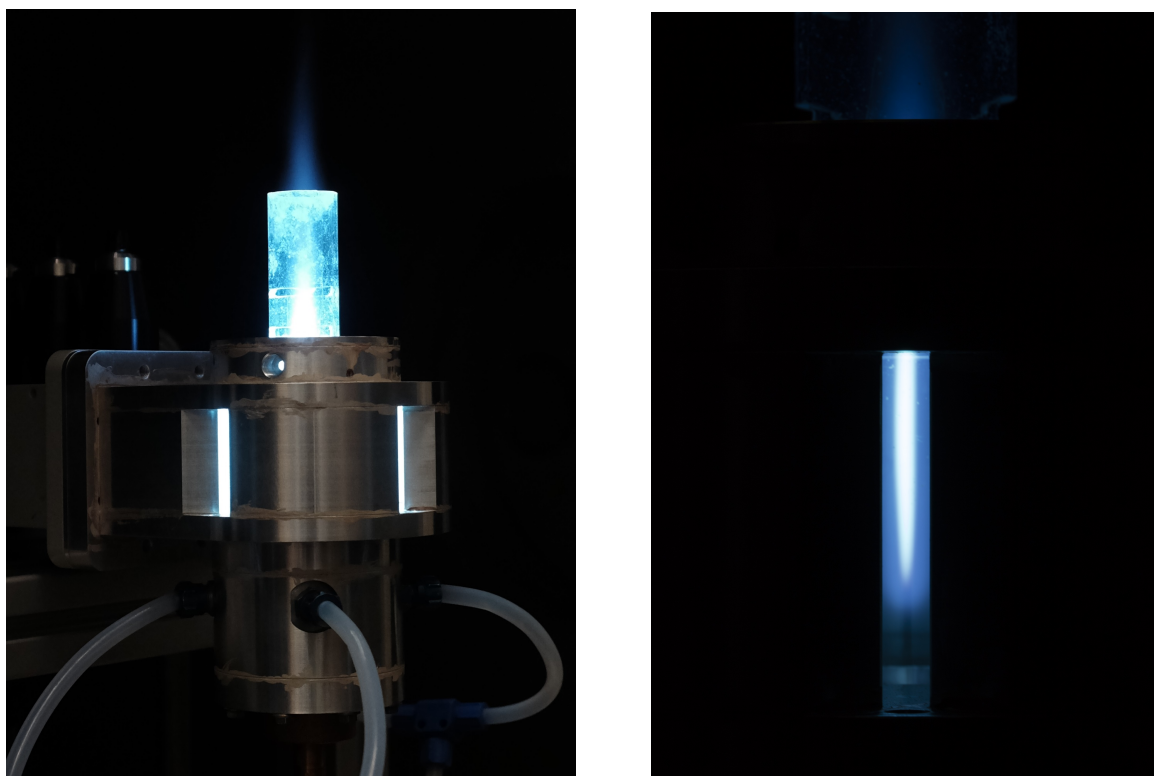


Bild 3.14 Plasmagenerator beim Betrieb mit CO_2 (links), Nahaufnahme des Plasmakerns im Resonator (rechts).

zentral in der Quarzröhre steht, aus. Plasma, das aus dem Resonator heraus nach oben strömt, wird zunehmend mit kälterer Umgebungsluft vermischt und abgekühlt. Bei Untersuchung von O_2 und CO_2 Plasma, geht daher stromabwärts vom Resonator die chemische Reinheit des Arbeitsgases verloren. Die polarisationsspektroskopischen Untersuchungen dieser Arbeit wurden deshalb im Resonator durchgeführt. Für diesen Zweck hat das aus Aluminium bestehende Resonatorgehäuse insgesamt drei optische Zugangsspalte, die jeweils etwa 5 mm breit sind. Bild 3.14 zeigt den Plasmagenerator beim Betrieb mit CO_2 . Bild 3.14 (links) zeigt den Resonator in Gesamtansicht während des Betriebs, Bild 3.14 (rechts) zeigt eine Aufnahme des stationären Plasmakerns im Resonator, aufgenommen durch den frontalen optischen Zugangsspalt mit einer sehr kurzen Belichtungszeit. Bild 3.15 veranschaulicht die PS Messposition im Resonator des Plasmagenerators anhand einer Skizze. Zwei der optischen Zugangsspalte sind an gegenüberliegenden Seiten des Resonators positioniert. Diese Anordnung der optischen Zugänge, macht PS Messungen im Resonator erst möglich, da sowohl Pump- als auch Messstrahl mit Kreuzung im Resonator justiert werden können. Der Pumpstrahl wird zwar hinter der Messposition nicht weiter benötigt, allerdings resultieren Reflexionen des Pumpstrahls im Resonator in zu großen Streulichteinträgen an PMT 1. Es muss deshalb bei der Justierung sicher gestellt werden, dass beide Laserstrahlen nach dem Passieren der Messposition den Resonator vollständig verlassen. Hierzu muss der Resonator leicht verkippt zur Einfallsrichtung beider Laserstrahlen orientiert werden.

Für erfolgreiche PS Messungen dürfen die Laserstrahlen nicht mit der Quarzröhre in Berührung kommen, da ihre Doppelbrechung die Polarisationen von Pump- und Messstrahl negativ beeinflussen würde. Um dies zu gewährleisten, wurden dünne, etwa 3 mm breite Schlitzze

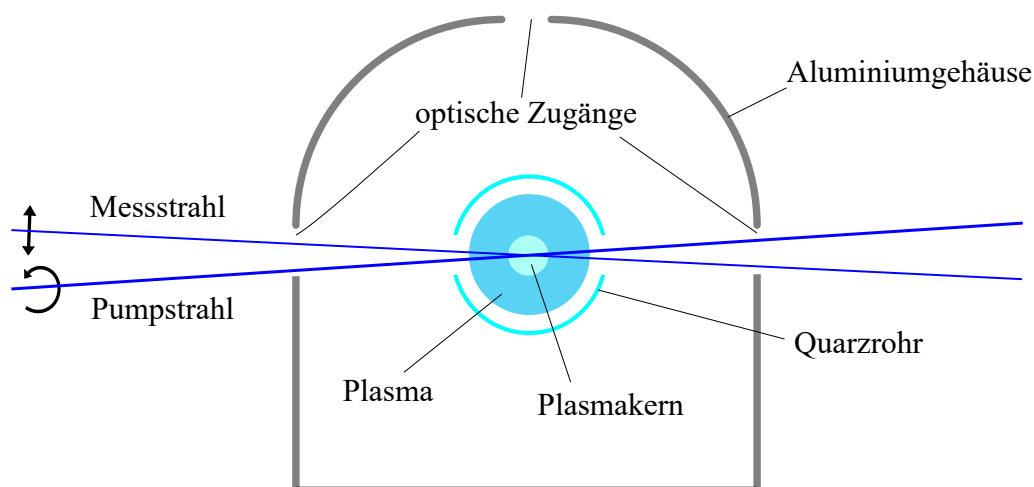


Bild 3.15 Schematische Draufsicht der Messposition für PS Messungen im Resonator des Plasmagenerators.

auf gegenüberliegenden Seiten in die Röhre gesägt, sodass die Schlitze bei eingebauter Röhre auf Höhe der Messposition, den optischen Zugängen des Resonators zugewandt, im Resonator liegen. Durch diese Schlitze können die Laserstrahlen sich im Plasmakern in der Mitte der Quarzröhre kreuzen, ohne dass ihre Polarisierungen beim Passieren des Quarzglases verunreinigt werden.

Die Plasmaerzeugung im Resonator des Mikrowellengenerators ist elektronenstoßgetrieben. Das oszillierende elektromagnetische Feld überträgt seine Energie vornehmlich an freie Elektronen [88]. Diese beschleunigten Elektronen kollidieren in Folge dann mit den Molekülen des Arbeitsgases und regen diese energetisch an. Elektronenstöße regen in erster Linie die vibratorischen Freiheitsgrade der Moleküle an. Aus diesem Grund sind die Anregungstemperaturen in Plasmabedingungen, wie in denen dieses Brenners, nicht im Gleichgewicht. Die elektronische Anregungstemperatur T_{el} und die vibratorische Anregungstemperatur T_{vib} sind deutlich höher als die rotatorische Anregungstemperatur T_{rot} , die eher der Gastemperatur T_{trans} entspricht [92]. Der Plasmagenerator wurde während seiner Entwicklung ausführlich mit emissionsspektroskopischen Messungen an Luftplasma untersucht [24]. Für Plasmen, die mit diesem Generator erzeugt werden, sind Temperaturen um $T_{trans} = T_{rot} = 3000\text{ K}$ und $T_{vib} = T_{el} = 6000\text{ K}$ zu erwarten [24, 88]. Die Temperaturen sind dabei unabhängig von der Leistung der Mikrowelle. Dies liegt daran, dass der Plasmagenerator nahe des optimalen Verhältnisses zwischen Elektronen-Neutralteilchen-Stoßfrequenz und Frequenz der Mikrowelle operiert [88, 24]. Gemäß Anregungsmechanismus ist die Stoßfrequenz, die in optimaler Aufheizung der Neutralteilchen resultiert, die Frequenz des oszillierenden elektromagnetischen Feldes. Wird die Leistung der Mikrowelle erhöht, resultiert dies dann nicht in höheren Temperaturen, sondern manifestiert sich in Form von größeren Plasmavolumina [88, 24].

4 Simulation von Polarisationspektren

Für die Simulation von Polarisationspektren wurde ein eigener *Line-by-Line* Code entwickelt. Diese Art der Berechnung von Spektren bedeutet, dass die spektralen Positionen, Intensitäten und Linienformen separat für jede individuelle Absorptionslinie berechnet werden. Zunächst wurde der Code konkret zur Simulation von O₂ Schumann-Runge Absorption entwickelt. Die Motivation hierfür ist, dass O₂ Schumann-Runge Absorption nie zuvor mit Hilfe von Polarisationspektroskopie detektiert wurde. Um diesen neuartigen laserdiagnostischen Ansatz zu verifizieren, ist es deshalb notwendig, die gemessenen Spektren mit Hilfe von Simulationen zu verifizieren. Nach der erfolgreichen Implementierung von O₂ wurde der Code erweitert und erlaubt in seiner aktuellen Form außerdem auch die Simulation von vier verschiedenen NO Übergängen.

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die konkreten Anforderungen an die Funktionalität des Codes genauer erläutert. Anschließend wird die aus den Anforderungen resultierende Programmarchitektur vorgestellt. In den darauf folgenden Abschnitten wird dann zunächst der allgemeine Berechnungsansatz für Polarisationspektren diskutiert, bevor auf die Eigenarten der implementierten Spezies und Übergänge in separaten Abschnitten genauer eingegangen wird.

4.1 Anforderungen

Bevor die Entscheidung getroffen wurde, einen eigenen Simulationscode zu entwickeln, wurde die Möglichkeit geprüft, den Line-by-Line Code PARADE [93] für die Polarisationspektroskopie anzupassen. Es wurde schnell klar, dass dieses Vorhaben nicht gelingen kann. PARADE ist ein ausgezeichnetes Werkzeug, um Spektren über einen breiten Spektralbereich schnell zu simulieren. Für akkurate Simulationen von Spektren von O₂ Schumann-Runge Absorption, die über einen schmalen Spektralbereich mit sub-pm Auflösung aufgezeichnet werden, wie die PS Messungen in dieser Arbeit, reicht die Genauigkeit der in PARADE verwendeten Berechnungsroutinen nicht aus. PARADE verfügt beispielsweise über keine Berechnungsroutine für $^3\Sigma \rightarrow ^3\Sigma$ Übergänge, was für exakte Simulation von O₂ Schumann-Runge Absorption unverzichtbar ist. Ein weiterer Aspekt, den PARADE bei der Simulation von Spektren nicht vorsieht, ist jener der Prädissoziation. Wie in Abschnitt 2.7 diskutiert wird, hat Prädissoziation einen großen Einfluss auf die Linienform von O₂ Schumann-Runge Absorptionslinien. Konkret äußert sich dies darin, dass jede einzelne Spektrallinie separat verbreitert werden muss, wenn ein Spektrum so genau wie möglich simuliert werden soll. Die Programmarchitektur von PARADE ist nicht für diesen Fall ausgelegt. Als die Ergebnisse mit anderen Simulationstools, NEQAIR [94] und SPARTAN [95], ebenfalls nicht zufriedenstellend ausfielen, wurde die Entscheidung getroffen, den eigenen Line-by-Line Code zur Berechnung von Polarisationspektren zu entwickeln.

Die Anforderungen an den Code ergeben sich aus den bereits diskutierten Aspekten:

- Die Aufgabe des Codes ist die hochauflösende Simulation von Polarisationspektren von O₂ und NO über einen schmalen Wellenlängenbereich, wie jenen, der während einer PS Messung durchgestimmt wird.

- Die Genauigkeit der simulierten Spektren soll $\Delta\lambda \leq 0.1$ pm betragen. Hierzu muss jede Rotationslinie für Übergänge mit ausgeprägter Prädissoziation mit einem eigenen Linienprofil verbreitert werden und die Berechnungsroutinen der Übergänge müssen explizit für die jeweilige Art des Übergangs vorgesehen sein.
- Der Code soll flexibel sein, sodass der Benutzer den Wellenlängenbereich festlegen kann und die Simulation bei Bedarf auf ausgewählte Vibrationsübergänge (v', v'') beschränkt werden kann.
- Der Code soll sich zum Einbinden in Algorithmen zum Approximieren von gemessenen Spektren eignen, um Messungen der Temperaturen T_{trans} , T_{rot} , T_{vib} und T_{el} zu erlauben. Diese Größen müssen hierfür als Eingangsparameter akzeptiert werden.

Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, muss die Programmarchitektur entsprechend ausgelegt sein. Darüber hinaus ist es wichtig, die unterschiedlichen Übergänge der vorgesehenen Spezies O_2 und NO individuell verschieden zu behandeln, wie im Folgenden genauer erläutert wird.

4.2 Programmarchitektur

Bei der Entwicklung des Codes stand die problemlose und unkomplizierte Anwendbarkeit im Vordergrund. Hierzu wurde der Code für *MATLAB* entwickelt, um im Einklang mit der restlichen Datenauswertung dieser Arbeit verwendet werden zu können. Der Kern des Codes ist die *MATLAB*-Funktion *PS_Sim.m*, die die Möglichkeit bietet, das Spektrum $I_{PS}(\lambda)$ eines Vibrationsbandes (v', v'') für O_2 Schumann-Runge oder vier verschiedenen NO Absorptionsübergängen zu berechnen.

Um den Code so übersichtlich wie möglich zu halten, wurden viele Berechnungsroutinen in Unterfunktionen ausgegliedert. Insgesamt greift die Hauptfunktion auf 25 Unterfunktionen zu. Einige dieser Unterfunktionen werden universell verwendet, während andere nur bei den Berechnungen für einen konkreten Übergang Verwendung finden. Der Gesamtumfang des Simulationscodes beträgt knapp 4000 Codezeilen. Auf die Hauptfunktion des Codes entfällt etwa die Hälfte hiervon.

Bild 4.1 stellt die übergeordnete Struktur des Simulationscodes anschaulich dar. Beim Initialisieren der Hauptfunktion, werden die Eingangsparameter eingegeben. Um auszuwählen, welche Spezies und welcher Übergang simuliert werden soll, werden Variablen vom Typ *String* verwendet. Für Simulation von O_2 Schumann-Runge wird beispielsweise die Spezies '*O2*' mit dem unteren elektronischen Zustand '*X*' und dem Oberen '*B*' gewählt. Das zu simulierende Vibrationsband wird durch die Vibrationsquantenzahlen v'' und v' für das Vibrationsniveau des unteren beziehungsweise des angeregten Zustands festgelegt. Weitere Eingangsparameter sind die Temperaturen T_{trans} , T_{vib} und T_{rot} in K. Die maximale Rotationsquantenzahl J_{max} legt fest, bis zu welcher Rotationsquantenzahl simuliert werden soll. Mit Hilfe der Wellenlängen λ_0 und λ_1 , mit $\lambda_1 > \lambda_0$, wird der Spektralbereich der Simulation festgelegt. Die Wellenlängenauflösung der Simulation ist auf 0,1 pm festgelegt. Falls zukünftig Bedarf besteht, kann dieser Wert auch problemlos als ein weiterer Eingangsparameter an die Funktion übergeben werden.

Da die Hauptfunktion das Spektrum eines einzelnen Vibrationsübergangs berechnet, benötigt sie die Zustandssumme Q_{vib} für alle vibratorischen Übergänge, sodass die Hauptfunktion mehrfach für die Berechnung mehrerer Vibrationsbanden ausgeführt werden kann und die Banden der unterschiedlichen Vibrationsniveaus korrekt mit ihrem Besetzungsanteil skaliert werden können. Damit Q_{vib} nicht bei jeder Iteration von *PS_Sim.m* neu berechnet werden muss, wird

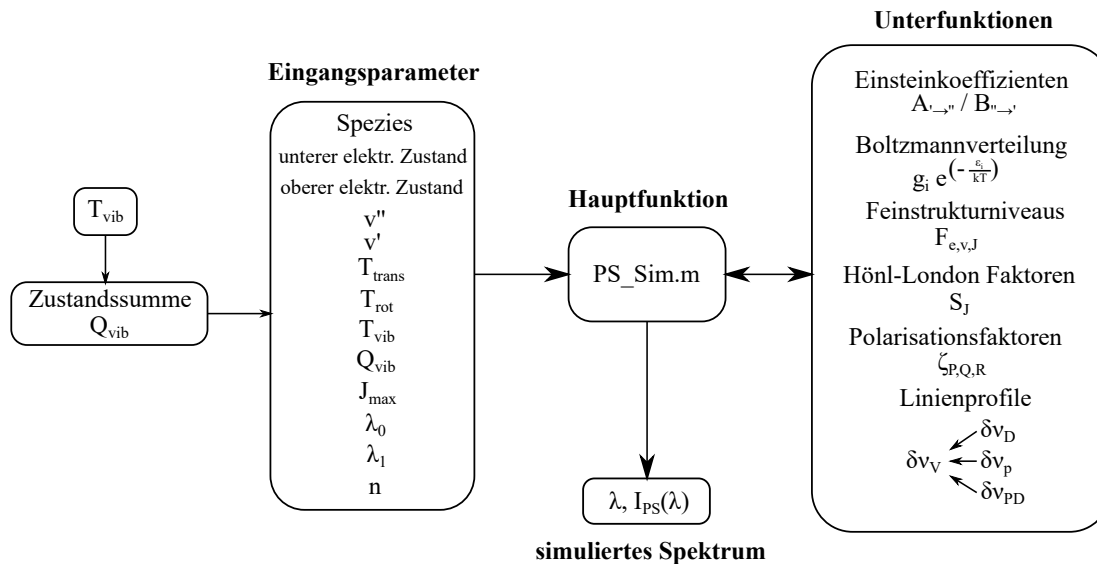


Bild 4.1 Diagramm der Struktur des Line-by-Line Codes zur Simulation von Polarisationspektren.

sie vorab einmal mit einer Unterfunktion bestimmt und dann als Eingangsparameter an die Hauptfunktion übergeben.

Um mehr als ein Vibrationsband zu simulieren, kann die Funktion in Schleifen eingebunden werden. Diese Strukturierung bietet mehrere Vorteile. Zum Einen lassen sich verschiedene Vibrationsbanden während der weiteren Verwendung der simulierten Spektren differenziert betrachten, dies ermöglicht eine genaue Bewertung der Beiträge der unterschiedlichen Vibrationsbanden am Gesamtspektrum. Ein weiterer Vorteil ergibt sich aus der konkreten Anwendung. Zweck des Simulationsprogramms ist die möglichst genaue Simulation von Polarisationspektren, die mit sub-pm Auflösung über einen vergleichsweise kleinen Spektralbereich von wenigen nm Breite aufgezeichnet werden. Auf diesen Skalen sind nicht alle Vibrationsbanden im Spektrum vertreten. Eine vollständige Simulation so eines Spektrums lässt sich deshalb auch mit ausgewählten Vibrationsbanden erreichen. So kann Rechenzeit gespart werden.

Ebenso wie sich mehrere Vibrationsbanden durch Mehrfachausführung von `PS_Sim.m` simulieren lassen, können auch Spektren, die Einflüsse von O_2 und NO enthalten, auf diese Weise berechnet werden. Über den Eingangsparameter der Teilchendichte n können die relativen Beiträge verschiedener Übergänge oder Spezies gegeneinander skaliert werden.

4.3 Berechnung von Polarisationspektren

In diesem Abschnitt wird das allgemeine Vorgehen zur Berechnung der Polarisationspektren erläutert. Dieses ist für alle implementierten Übergänge generell gleich und unterscheidet sich lediglich in der Verwendung verschiedener Konstanten. Die Eigenarten, die bei der Berechnung der verschiedenen Übergänge und Spezies zu beachten sind, werden zusammen mit den jeweils verwendeten Konstanten in den nachfolgenden Abschnitten 4.4 bis 4.6 diskutiert.

Die Berechnung der Spektren kann in drei wesentliche Schritte aufgeteilt werden. Zunächst werden die Linienpositionen der Rotations-Vibrations-Übergänge bestimmt. Anschließend wird für jeden dieser Übergänge eine Intensität berechnet. Abschließend werden dem Spektrum Linienprofile durch Faltung aufgeprägt, um den in Abschnitten 2.6 und 2.7 diskutierten Effekten

Rechnung zu tragen. Die Berechnungssequenz wird für jeden Zweig der zu simulierenden Rotations-Vibrations-Spektren unter Iteration der Rotationsquantenzahl des niederenergetischen Zustands J'' ausgeführt.

Im ersten Schritt werden die Linienpositionen des Spektrums berechnet. Wie in Abschnitt 2.5 diskutiert wurde, können die elektronischen, vibratorischen und rotatorischen Energiedifferenzen ΔE_{el} , ΔE_{vib} und ΔE_{rot} der beiden für den Übergang verantwortlichen Zustände gemäß Gleichung (2.28) separat bestimmt und anschließend aufsummiert werden, um die Linienposition $\tilde{\nu}$ zu berechnen. Sie werden in Wellenzahlen mit der Einheit cm^{-1} bestimmt. Zur Bestimmung von ΔE_{el} wird die Differenz der Energien der unteren und oberen elektronischen Zustände $T_{e''}$ und $T_{e'}$ gebildet. ΔE_{vib} wird aus den Energien $G_{e'',v''}$ und $G_{e',v'}$ bestimmt. Diese werden gemäß Gleichung (2.21) berechnet. Für ΔE_{rot} müssen die Energien der Rotationsniveaus $F_{e'',v'',J''}$ und $F_{e',v',J'}$ bestimmt werden. Ihre Berechnung unterscheidet sich maßgeblich für die unterschiedlichen Übergänge und wird deshalb in den nachfolgenden Abschnitten genauer erläutert.

Nachdem die Linienpositionen bestimmt wurden, erfolgt die Berechnung der Intensitäten für jeden Rotationsübergang des zu simulierenden Vibrationsbands. Hierzu wird zunächst die Besetzung der Rotationsniveaus mit der Rotationstemperatur T_{rot} gemäß der Boltzmann-Verteilung bestimmt. Der Berechnungsansatz hierfür wurde in Abschnitt 2.4 erläutert. Da der Code Absorptionsübergänge simuliert, ist die Modellierung der Besetzung des niederenergetischen Zustands ausreichend für die Berechnung der Spektren. Zusammen mit T_{vib} und der Zustandssumme Q_{vib} lässt sich für jedes Rotationsniveau eines Vibrationsbands eine relative Teilchendichte $dn_{v'',J''}$ bestimmen.

Neben der Besetzung des niederenergetischen Zustands wird außerdem der Absorptionsquerschnitt des Übergangs benötigt. Er kann berechnet werden aus [96]

$$\sigma_{''\rightarrow'} = \frac{h\nu}{c} B_{''\rightarrow'} S_J \quad (4.1)$$

mit dem Einsteinkoeffizienten der Absorption $B_{''\rightarrow'}$ und dem Hönl-London Faktor des Übergangs S_J . Sofern es keine Literaturwerte für $B_{''\rightarrow'}$ gibt, kann $B_{''\rightarrow'}$ mit dem Einsteinkoeffizienten der Emission $A_{'\rightarrow''}$ gemäß Gleichung (2.30) berechnet werden. Die Hönl-London Faktoren S_J sind abhängig von den Rotationsquantenzahlen des jeweiligen Übergangs und werden für die Zweige des Rotationsspektrums unterschiedlich berechnet. Die genaue Berechnungsmethode hängt außerdem von der Art des Übergangs ab und wird dementsprechend in den folgenden Abschnitten diskutiert.

Die Intensität des Übergangs im Polarisationspektrum wird modelliert als

$$I_{PS} \propto (\sigma_{''\rightarrow'} \cdot dn_{v'',J''} \cdot \zeta_{P,Q,R})^2. \quad (4.2)$$

Dies entspricht also der Beziehung (2.79) mit der Annahme konstanter Pumpstrahlintensität. Die Faktoren $\zeta_{P,Q,R}$ werden nach Gleichungen (2.80), (2.81) und (2.82) berechnet.

Die Linienform der Spektrallinien wird durch Voigtprofile angenähert. Sie werden mit dem in Abschnitt 2.6 erläuterten Näherungsansatz berechnet. Der gaußförmige Anteil der Voigtprofile $\delta\nu_D$ kann mit T_{trans} gemäß Gleichung (2.35) bestimmt werden. Für die Druckverbreiterung $\delta\nu_c$ werden empirische Formeln verwendet. Für O_2 Schumann-Runge Absorption wird $\delta\nu_c$ nach einem Ansatz berechnet, der sich bei der Simulation von Absorptionsspektren für Verbrennungsanwendungen mit ähnlichen Drücken und Temperaturen wie jene, die im Mikrowellenplasma zu erwarten sind, bewährt hat [96].

$$\delta\nu_{c,\text{O}_2,FWHM}[\text{cm}^{-1}] = 0,21 \cdot p[\text{atm}] \cdot \left(\frac{273,2\text{K}}{T_{trans}[\text{K}]} \right)^{0,7} \quad (4.3)$$

Für die Druckverbreiterung von NO, welches in dieser Arbeit in Luftplasma detektiert wird, wird eine Beziehung verwendet, die in einem Umfeld gültig ist, in dem primär Stöße mit N₂ für die Verbreiterung sorgen [97].

$$\delta\nu_{c,NO,FWHM}[\text{cm}^{-1}] = 0,585 \cdot p[\text{atm}] \cdot \left(\frac{295 \text{ K}}{T_{trans}[\text{K}]} \right)^{0,75} \quad (4.4)$$

Da die Messungen dieser Arbeit bei atmosphärischem Druck durchgeführt werden, überwiegt der lorentzförmige Anteil in den Linienformen. Im Falle von O₂ stammt außerdem der größte Anteil an der Linienform aus der Prädissoziation und ist ebenfalls lorentzförmig. Wie anschaulich anhand von Bild 2.19 gezeigt wird, fällt der qualitative Unterschied zwischen Polarisations- und Absorptionslinienform für symmetrische Profile, deren lorentzförmiger Verbreiterungsanteil überwiegt, vernachlässigbar gering aus. Die Linienprofile durch Voigtprofile anzunähern bietet die Möglichkeit, auf das Berechnen einer komplexen Fehlerfunktion zu verzichten und somit Rechenzeit einzusparen.

Die Linienprofile werden den unverbreiterten Spektren durch Faltung aufgeprägt. Damit auch die Randbereiche des durch die Eingangsparameter λ_0 und λ_1 definierten Spektralbereichs akkurat berechnet werden, wird der zu simulierende Bereich um $\pm 200 \text{ cm}^{-1}$ aufgeweitet. Nachdem die Linienprofile auf das unverbreiterte Spektrum angewendet wurden, wird der Spektralbereich der Simulation dann wieder auf λ_0 bis λ_1 reduziert. Diese Vorgehensweise ist notwendig, da Linien, deren Zentralwellenlängen außerhalb des durch λ_0 und λ_1 aufgespannten Bereichs liegen, durch die Verbreiterungsmechanismen trotzdem in den zu simulierenden Spektralbereich hineinragen können.

4.4 O₂ Schumann-Runge Absorption

Bei der Berechnung der Rotationslinienpositionen von O₂ $B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ Schumann-Runge Absorption müssen Besonderheiten beachtet werden. Da es sich um einen $^3\Sigma^- \leftarrow ^3\Sigma$ Übergang handelt, müssen die Rotationsenergien des oberen und unteren energetischen Zustands jeweils für einen Zwischenzustand zwischen den Hund'schen Kopplungsfällen a) und b) berechnet werden [98]. Die Formeln von Miller und Townes werden hierfür verwendet [99]:

$$F_1(J) = B_v J(J+1) + (2\lambda_v - \gamma_v) - (\lambda_v - B_v + \frac{1}{2}\gamma_v) - [(\lambda_v - B_v + \frac{1}{2}\gamma_v)^2 + 4J(J+1)(B_v - \frac{1}{2}\gamma_v)^2]^{\frac{1}{2}} - D_v J^2 (J+1)^2 \quad (4.5)$$

$$F_2(J) = B_v J(J+1) + (2\lambda_v - \gamma_v) - D_v J^2 (J+1)^2 \quad (4.6)$$

$$F_3(J) = B_v J(J+1) + (2\lambda_v - \gamma_v) - (\lambda_v - B_v + \frac{1}{2}\gamma_v) + [(\lambda_v - B_v + \frac{1}{2}\gamma_v)^2 + 4J(J+1)(B_v - \frac{1}{2}\gamma_v)^2]^{\frac{1}{2}} - D_v J^2 (J+1)^2 \quad (4.7)$$

Der Term $-D_v J^2 (J+1)^2$ wird hinzugefügt, um der Zentrifugalverzerrung Rechnung zu tragen. Er wird in Abschnitt 2.3 diskutiert, ebenso wie die Rotationskonstante B_v . Die Konstanten λ_v und γ_v modellieren die Aufspaltung der Vibrationsniveaus. Sie ist vornehmlich auf Spin-Orbit- (λ_v) und Spin-Rotations-Wechselwirkungen (γ_v) zurückzuführen [98].

Tabelle 4.1 Feinstrukturkomponenten $F_{1,2,3}(J)$ für die Berechnung der unterschiedlichen Zweige nach Gleichungen (4.5), (4.6), und (4.7). Der Grundzustand ist durch $''$ markiert und der angeregte Zustand durch $'$. Gemäß der Intensitätsalternierung, können die Quantenzahlen J'' und J' durch die Quantenzahl $N'' = 1, 3, 5, 7, \dots$ ausgedrückt werden.

Zweig	Grundzustand ${}^3\Sigma_g^-$	Angeregter Zustand ${}^3\Sigma_u^-$
P_1	$F_1''(J'' = N'' + 1)$	$F_1'(J' = N'')$
P_2	$F_2''(J'' = N'')$	$F_2'(J' = N'' - 1)$
P_3	$F_3''(J'' = N'' - 1)$	$F_3'(J' = N'' - 2)$
R_1	$F_1''(J'' = N'' + 1)$	$F_1'(J' = N'' + 2)$
R_2	$F_2''(J'' = N'')$	$F_2'(J' = N'' + 1)$
R_3	$F_3''(J'' = N'' - 1)$	$F_3'(J' = N'')$
${}^P Q_{12}$	$F_2''(J'' = N'')$	$F_1'(J' = N'')$
${}^R Q_{21}$	$F_1''(J'' = N'' + 1)$	$F_2'(J' = N'' + 1)$
${}^P Q_{23}$	$F_3''(J'' = N'' - 1)$	$F_2'(J' = N'' - 1)$
${}^R Q_{32}$	$F_2''(J'' = N'')$	$F_3'(J' = N'')$
${}^N P_{13}$	$F_3''(J'' = N'' - 1)$	$F_1'(J' = N'' - 2)$
${}^R P_{31}$	$F_1''(J'' = N'' + 1)$	$F_3'(J' = N'')$
${}^P R_{13}$	$F_3''(J'' = N'' - 1)$	$F_1'(J' = N'')$
${}^T R_{31}$	$F_1''(J'' = N'' + 1)$	$F_3'(J' = N'' + 2)$

Die Quantenzahl J bezieht sich auf den Gesamtdrehimpuls der Rotation einschließlich Spin. Für die übersichtliche Beschreibung von O_2 Schumann-Runge hat es sich bewährt, auf die Drehimpulsquantenzahl ohne Spin N zurückzugreifen. Die beiden Quantenzahlen sind verknüpft über $J = N - 1, N, N + 1$. Die Rotationslinien im Spektrum von zweiatomigen, homonuklearen Molekülen wie O_2 unterliegen einer charakteristischen Alternierung ihrer Intensität. Sie entsteht dadurch, dass der nukleare Spin für derartige Moleküle für jedes zweite Triplet in der Feinstruktur seiner Rotationspektren den Wert Null annimmt [100]. Auf die Quantenzahl der unteren und oberen Energieniveaus N'' und N' bezogen, äußert sich dies für O_2 Schumann-Runge darin, dass N'' nur ungerade und N' nur gerade Werte annimmt.

Bild 4.2 zeigt eine Übersicht, wie sich die Zweige des Spektrums aus Kombination der verschiedenen Feinstrukturkomponenten $F_{1,2,3}$ für die Quantenzahlen J und N ergeben. Insgesamt werden 14 verschiedene Zweige berechnet: $P_1, P_2, P_3, R_1, R_2, R_3, {}^P Q_{12}, {}^R Q_{21}, {}^P Q_{23}, {}^R Q_{32}, {}^N P_{13}, {}^R P_{31}, {}^P R_{13}$, und ${}^T R_{31}$. Im Code wird die Quantenzahl J'' als Basisgröße für die Iteration bei der Berechnung der einzelnen Zweige verwendet. Tabelle 4.1 listet auf, mit welchen Feinstrukturkomponenten die Zweige des Spektrums jeweils berechnet werden können.

Für die zur Berechnung der Vibrations- und Rotationsenergien notwendigen Konstanten, gibt es zahlreiche Quellen in der Fachliteratur zu O_2 Schumann-Runge Übergängen [101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112]. Leider konnte während der Entwicklung des Codes keine einzelne Quelle gefunden werden, deren Konstanten gemeinsam zu einer zufriedenstellenden Übereinstimmung der Linienpositionen zwischen Messung und Simulation führten. Deshalb wurde eine Vielzahl an unterschiedlichen Konstantenkombinationen aus verschiedenen Quellen systematisch getestet. Viele Kombinationen führten auf sehr ähnliche Ergebnisse und charakteristische Verläufe im gemessenen Spektrum waren leicht in den Simulationen wiederzuerkennen. Die relativen Linienpositionen passten jedoch nicht gut genug, um den hohen Anforderungen an die spektrale Auflösung des Codes gerecht zu werden.

Die beste Übereinstimmung für die relativen Linienpositionen ließ sich mit den Vibrationskonstanten $\omega_e, \omega_e x_e, \omega_e y_e$, und $\omega_e z_e$ von Park/NEQAIR85 für beide elektronische Zustände erreichen [94]. Für den elektronischen Grundzustand, werden die Konstanten λ_v und γ_v von

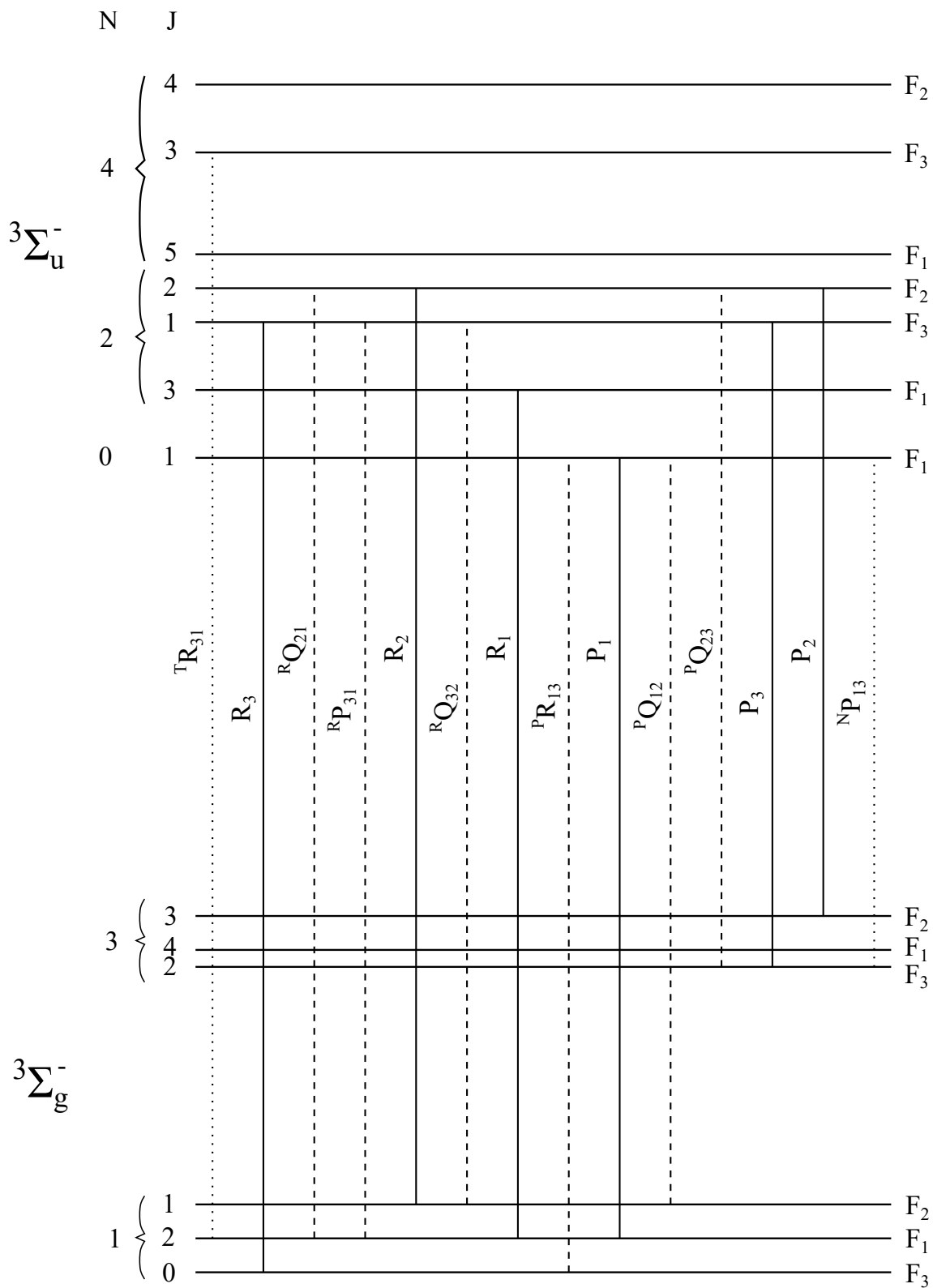


Bild 4.2 Übersicht über die Zweige eines Rotationsspektrums von O₂ B³Σ_u⁻ ← X³Σ_g⁻ Schumann-Runge [100].

Fang et al. verwendet und als konstant für alle Vibrationsniveaus angenommen [101]. B_v wird nach Laux et al. berechnet [102]. D_v wird von Rouillé et al. für Vibrationsquantenzahlen bis $v'' = 3$ angegeben und für $v'' > 3$ extrapoliert [103]. Für den angeregten elektronischen Zustand hängen λ_v und γ_v von v' ab. Sie werden Nicolet et al. entnommen [104]. Die Konstanten B_v und D_v stammen von Cosby et al. [105]. Eine Übersicht über die verwendeten Konstanten findet sich in Tabelle 4.2.

Einige der ausgewählten Konstanten wurden experimentell bei sehr hohen spektralen Auflösungen bestimmt. Rouillé verwendet hochauflösende Ramanspektroskopie [103], Nicolet nutzt Absorptionsspektren [104], und Cosby verwendet Photofragmentspektroskopie [105] um die Konstanten experimentell zu verifizieren. Während andere Anwendungen, wie zum Beispiel die Simulation von Emissionsspektren, robuster gegenüber kleinen Ungenauigkeiten der Linienpositionen im pm-Bereich sein können, sind die Anforderungen für die Simulation von Polarisationspektroskopie mit sub-pm Auflösung sehr hoch. Dies ist eine Gemeinsamkeit zwischen der Anwendung in dieser Arbeit und den Messmethoden, die zur Bestimmung einiger der verwendeten Konstanten benutzt wurden.

Für die Berechnung der Intensitäten werden Einsteinkoeffizienten $A_{\downarrow v''}$ von Laux et al. verwendet [102]. Sie erlauben Simulationen mit Vibrationsquantenzahlen bis hin zu $v'' = 21$ und $v' = 14$. Für den betrachteten Messbereich dieser Arbeit, haben Vibrationsbanden jenseits der Quantenzahlen $v'' = v' = 8$ vernachlässigbaren Einfluss, sodass die Simulationen auf Vibrationsbanden bis (8,8) begrenzt werden konnte, um Rechenzeit zu sparen.

Die Hönl-London Faktoren S_J für den Zwischenzustand zwischen den Hund'schen Fällen a) und b) werden nach Tatum et al. (Tab.2) [98] berechnet. Die Berechnung erfolgt mit den Quantenzahlen J'' und J' separat für jeden der 14 Zweige.

In Abschnitt 2.7 wurde detailliert erläutert, dass die Prädissoziation einen enormen Einfluss

Tabelle 4.2 Spektroskopische Konstanten von O_2 in cm^{-1} .

T_e	$X^3\Sigma_g^-$				$B^3\Sigma_u^-$			
	[a]				[a]			
	0				49802,1			
ω_e	1580,361				700,36			
$\omega_e x_e$	12,073				8,002			
$\omega_e y_e$	0,055				-0,375			
$\omega_e z_e$	1,1e-3				0			
v	λ_v	γ_v	B_v	$D_v \cdot 10^6$	λ_v	γ_v	B_v	$D_v \cdot 10^6$
	[b]	[b]	[c]	[d]	[e]	[e]	[f]	[f]
0	1,9848	-0,00843	1,4377	4,84256	1,69	-0,028	0,81241	4,456
1	.	.	1,4219	4,84180	1,70	-0,026	0,80012	4,622
2	.	.	1,4061	4,84100	1,69	-0,029	0,78564	4,806
3	.	.	1,3905	4,84020	1,70	-0,026	0,77022	4,990
4	.	.	1,3750	4,83940	1,81	-0,030	0,75381	5,253
5	.	.	1,3595	4,83860	1,75	-0,022	0,73668	5,627
6	.	.	1,3440	4,83780	1,79	-0,021	0,71848	6,070
7	.	.	1,3285	4,83700	1,82	-0,021	0,69876	6,636
8	.	.	1,3131	4,83620	1,91	-0,023	0,67708	7,339
[a] Park/NEQAIR85 [94] [b] Fang et al. [101]; [c] Laux et al., berechnet [102]; [d] Rouillé et al. ($v = 0...3$), extrapoliert für größere v [103]; [e] Nicolet et al. [104]; [f] Cosby et al. [105].								

Tabelle 4.3 Feinstrukturabhängige Prädissoziationslinienbreiten $\Gamma(F_{1,2,3})$ in cm^{-1} (FWHM) die zur Simulation der Polarisationspektren von O₂ Schumann-Runge verwendet werden, extrapoliert aus Lewis et al. [113].

v'	N'	$\Gamma(F_1)$	$\Gamma(F_2)$	$\Gamma(F_3)$	v'	N'	$\Gamma(F_1)$	$\Gamma(F_2)$	$\Gamma(F_3)$	
3	36	1,9250	2,2994	2,8664	6	42	2,0606	3,2840	5,1977	
	38	2,0347	2,6788	2,9000		44	2,0949	3,3812	5,5550	
	42	2,3017	2,8420	2,9248		46	2,1219	3,4704	5,9326	
	44	2,4606	2,9244	2,9128		48	2,1406	3,5504	6,3007	
4	48	3,1051	4,3106	5,0048	7	50	0,7935	1,2738	2,5421	
	52	2,9649	4,2150	4,9832		54	1,1996	1,3598	2,8629	
	54	2,8790	4,1445	4,9536	8	40	1,2105	1,9505	2,7028	
5	32	0,7176	1,3438	2,2022						
	34	0,6296	1,2933	2,1863						
	36	0,5468	1,2499	2,1733						
	38	0,4700	1,2150	2,1642						

auf Spektren von O₂ Schumann-Runge hat. Konkret ist die Prädissoziation ein zusätzlicher lorentzförmiger Verbreiterungsmechanismus der Linienformen, der bei der Modellierung der Spektren beachtet werden muss. Verglichen mit den anderen simulierten Verbreiterungsmechanismen hat die Prädissoziation mit Abstand den größten Einfluss auf die Linienformen. Die Verbreiterung der O₂ Rotationslinien korrekt anzuwenden, ist der rechenaufwändigste Teil der Simulation. Der Grund hierfür ist, dass jede einzelne Rotationslinie eines Spektrums separat verbreitert werden muss, bevor das Gesamtspektrum zusammengefügt werden kann. Dies liegt daran, dass die Prädissoziationsverbreiterung nichtlinear abhängt vom Vibrationsniveau des angeregten Zustands v'' , der Feinstrukturkomponente $F'_{1,2,3}$, die zur Berechnung des jeweiligen Zweigs gemäß Tabelle 4.1 verwendet wird, und der Quantenzahl N' . Die Daten für die Prädissoziationslinienbreiten werden den Bildern 4-22 von Lewis et al. [113] entnommen. Abhängig vom jeweiligen Vibrationsniveau sind Prädissoziationsbreiten für Quantenzahlen bis $N' = 30$, in ein paar Fällen bis $N' = 40$ verfügbar. Um die prominenten Strukturen der gemessenen Spektren modellieren zu können, ist dies nicht ausreichend. Simulationen bis hin zur Quantenzahl $N'' = 53$ sind notwendig. Aus diesem Grund wurden die Datensätze mit kubischen Splines extrapoliert, um die nichtlineare Abhängigkeit der Prädissoziationsbreiten von N' zu berücksichtigen. Um die Berechnung aller Zweige zu ermöglichen, wurde folglich bis hin zu Quantenzahlen $N' = 54$ extrapoliert. Um etwaige Ungenauigkeiten minimal zu halten, wurde die Extrapolation auf Quantenzahlen $N' \leq 54$ limitiert. Allerdings sind diese begrenzten Extrapolationen notwendig, damit die Simulation in der Lage ist, die meisten prominenten Strukturen in den gemessenen Spektren zu modellieren. Die schlussendlich verwendeten extrapolierten Prädissoziationsbreiten werden in Tabelle 4.3 aufgelistet. Die Feinstrukturabhängigkeit der Prädissoziationslinienbreiten wird in Bild 4.3 anhand von P - und R -Zweigen des Vibrationsbands (5,5) veranschaulicht. Die sehr unterschiedlichen Linienbreiten der verschiedenen Zweige sind allein auf den Einfluss der Prädissoziation zurückzuführen und demonstrieren die Notwendigkeit der akkuraten Modellierung dieses Effekts für die genaue Simulation des hochaufgelösten Spektrums.

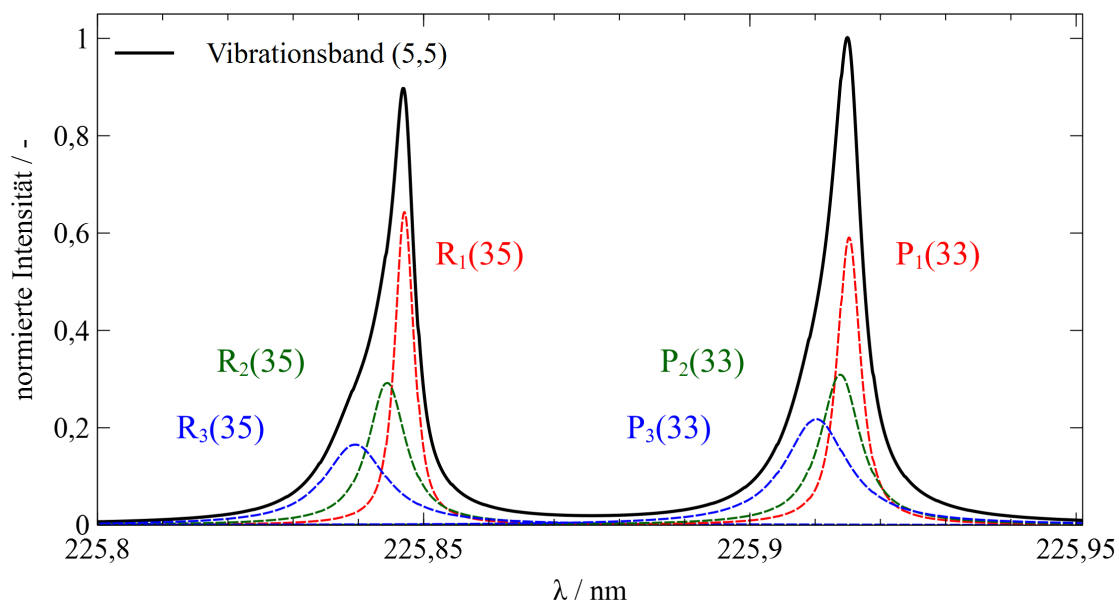


Bild 4.3 Zweige $R_{1,2,3}(N'' = 35)$ und $P_{1,2,3}(N'' = 33)$ des Vibrationsbands ($v' = 5, v'' = 5$).

4.5 NO_γ Absorption

Als NO_γ wird der Übergang zwischen dem Grundzustand $X^2\Pi$ und dem angeregten Zustand $A^2\Sigma^+$ bezeichnet. Für diesen Übergang liegt lediglich das Vibrationsband ($v' = 0, v'' = 0$) im Spektralbereich der Anwendungen dieser Arbeit, weshalb die Simulationen auf dieses Vibrationsband reduziert werden können. Der elektronische Grundzustand von NO wird sowohl von sogenanntem Spin-Splitting als auch von Λ -Doubling beeinflusst. Diese Effekte führen zu Aufspaltungen in den Energien [114, 49]. Durch das Spin-Splitting wird der $^2\Pi$ Grundzustand aufgeteilt auf die Zustände $^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2}$. Das Λ -Doubling sorgt dafür, dass sich für jede Quantenzahl J'' dieser beiden Niveaus die Energien fein aufspalten. Beide Effekte müssen bei der Modellierung zur Berechnung der Energieniveaus des Grundzustands beachtet werden. Der angeregte Zustand $A^2\Sigma^+$ muss anders modelliert werden als der Grundzustand $X^2\Pi$. Für beide Zustände wird der Modellierungsansatz von Reisel et al. verwendet [114].

Die Gesamtenergie des Grundzustands berechnet sich analog zu Gleichung (2.20), allerdings müssen ein paar Feinheiten beachtet werden:

$$\tilde{\epsilon} = \frac{A}{2} + G_{e,v} + \left\{ \begin{array}{l} F''_{ic} \\ F''_{id} \end{array} \right\}. \quad (4.8)$$

Hier ist A der Spin-Splitting Term. Er wird eingeführt, da die mittlere elektronische Anregungsenergie im Grundzustand als Folge des Spin-Splittings nicht mehr null ist. Die Energien der Rotationsniveaus F''_i werden berechnet mit

$$F''_i(J'') = B''_v [(J'' + 0,5)^2 - 1] - D''_v [(J'' + 0,5)^4 - (J'' + 0,5)^2 + 1] \mp B''_v \sqrt{\alpha} \quad (4.9)$$

mit

$$\alpha = \frac{(Y_v - 2)^2}{4} + [(J'' + 0,5)^2 - 1] \left\{ 1 + 2\mu [2(J'' + 0,5)^2 - Y_v] + \mu^2 \{ [2(J'' + 0,5)^2 - 1]^2 - 1 \} \right\} \quad (4.10)$$

und

$$Y_v = \frac{A \pm C(J'' - 0,5)^2}{B_v''} \quad (4.11)$$

sowie

$$\mu = \frac{D_v''}{B_v''}. \quad (4.12)$$

Der Term C wird verwendet, um den Einfluss des Spin-Splittings auf die Rotationsenergien zu modellieren. Für das Λ -Doubling wird der Korrekturparameter ϕ eingeführt:

$$\phi = 0,5(J'' + 0,5) \left\{ \left[\frac{2 - Y_v}{2\sqrt{(\alpha)}} \right] \left[\frac{P}{2} + Q \right] + \frac{Q}{\sqrt{\alpha}} [(J'' + 0,5)^2 - 1] \right\}. \quad (4.13)$$

Die Operationen \pm und \mp in den Gleichungen (4.9)-(4.13) beziehen sich auf die Aufspaltung des elektronischen Grundzustands. Für ${}^2\Pi_{1/2}$ wird der jeweils obere Operator verwendet und für ${}^2\Pi_{3/2}$ der jeweils untere. Der Index i für F_i'' aus Gleichung (4.9) wird dann $i = 1$ für ${}^2\Pi_{1/2}$ und $i = 2$ für ${}^2\Pi_{3/2}$. Die zusätzlichen Indizes c und d aus Gleichung (4.8) beziehen sich auf die Anwendung der Λ -Doubling Korrektur mit Hilfe von ϕ gemäß

$$F_{ic}'' = F_i'' - \phi \quad F_{id}'' = F_i'' + \phi. \quad (4.14)$$

Die Berechnung der Energien des angeregten Zustands ist unkomplizierter. Hier muss lediglich eine Feinstrukturaufspaltung in die beiden Komponenten F_1' und F_2' modelliert werden. Die Rotationsenergien werden berechnet nach

$$F_1'(J') = B_v'(J' + 0,5)(J' - 0,5) - D_v'(J' + 0,5)^2(J' - 0,5)^2 + 0,5\gamma_v(J' - 0,5) \quad (4.15)$$

und

$$F_2'(J') = B_v'(J' + 0,5)(J' + 0,5) - D_v'(J' + 0,5)^2(J' + 0,5)^2 - 0,5\gamma_v(J' + 0,5). \quad (4.16)$$

Die zur Berechnung der Energien der beiden Zustände von NO γ verwendeten Konstanten werden in Tabelle 4.4 aufgelistet. Wie bei O $_2$ Schumann-Runge wurden auch für NO γ diverse Kombinationen aus in der Literatur verfügbaren Konstanten systematisch ausprobiert und jene Kombination mit der besten Übereinstimmung zu den Messdaten hier aufgeführt. B_v' und B_v'' werden nach Laux et al. berechnet [102]. Alle weiteren Konstanten stammen aus Reisel et al. [114].

Bild 4.4 veranschaulicht, welche Zweige für ein Spektrum von NO γ relevant sind. Insgesamt besteht das Spektrum aus 12 Zweigen: P_1 , ${}^Q P_{21}$, Q_1 , ${}^R Q_{21}$, R_1 , ${}^S R_{21}$, ${}^O P_{12}$, P_2 , ${}^P Q_{12}$, Q_2 , ${}^Q R_{12}$, und R_2 . Welche Feinstrukturkomponenten für die Berechnung der jeweiligen Zweige zu verwenden sind, wird in Tabelle 4.5 aufgelistet. Für die Berechnung der Absorptionsquerschnitte gemäß Gleichung (4.1) werden die Einsteinkoeffizienten $B_{\nu \rightarrow \nu'}$ von Reisel et al. (Tab. 6(a)) verwendet. Daten für Rotationsquantenzahlen bis $J'' = 39,5$ sind verfügbar. Dies ist ausreichend für den Spektralbereich der Messungen dieser Arbeit. Die Hönl-London Faktoren S_J werden nach den Formeln aus Tabelle 4 in Reisel et al. berechnet [114]. Sowohl $B_{\nu \rightarrow \nu'}$, als auch S_J sind unterschiedlich für die jeweiligen Zweige des Spektrums und hängen von den Rotationsquantenzahlen ab.

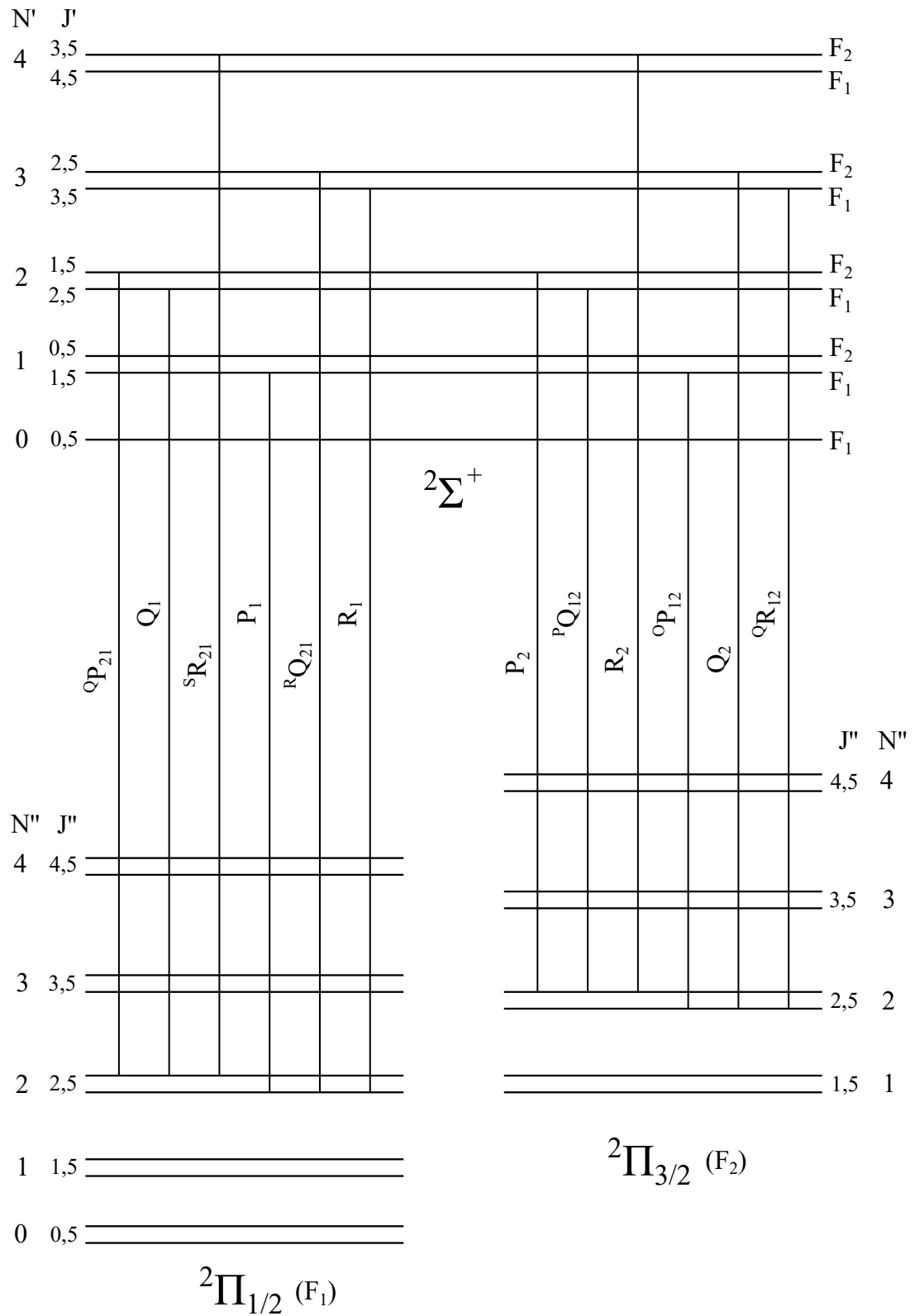


Bild 4.4 Übersicht über die Zweige eines Rotationsspektrums von NO_γ $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ für $J'' = 2, 5$ [37].

4.6 NO_β , NO_δ , und NO_ϵ Absorption

Im Zuge der Entwicklung des Programms wurden die weiteren NO Übergänge, NO_β , NO_δ und NO_ϵ , hinzugefügt. Bei Vergleichen der Simulationen mit gemessenen Polarisationspektren hat sich allerdings gezeigt, dass diese drei Übergänge im betrachteten Spektralbereich vernachlässigbaren Einfluss hatten. Im Gegensatz zu O_2 Schumann-Runge und NO_γ konnten also die für die Berechnung dieser drei weiteren NO Übergänge notwendigen Konstanten nicht verifiziert werden. Da NO_β , NO_δ und NO_ϵ für die Ergebnisse dieser Arbeit keine weitere Rolle spielen, wird in diesem Abschnitt deren Einbindung lediglich in Kürze vorgestellt.

Als NO_β wird der Übergang $B^2\Pi \leftarrow X^2\Pi$ bezeichnet, NO_δ bezieht sich auf den Übergang $C^2\Pi \leftarrow X^2\Pi$ und mit NO_ϵ wird der Übergang $D^2\Sigma \leftarrow X^2\Pi$ abgekürzt. Alle drei Übergänge gehen also, wie NO_γ , vom elektronischen Grundzustand $X^2\Pi$ aus. Wie dieser modelliert ist, wurde im Abschnitt 4.5 ausführlich diskutiert.

Die Berechnung der Rotationsenergien des angeregten Zustands erfolgt für NO_ϵ vollständig analog zu NO_γ . Entsprechend werden ebenfalls die 12 in Tabelle 4.5 aufgelisteten Zweige berechnet.

Für NO_β und NO_δ werden die Rotationsenergien des angeregten Zustands berechnet nach [115]

$$F'_1(J') = B'_v(J' + 0,5)^2 - 1 - \frac{1}{2} \sqrt{4(J' + 0,5)^2 + \frac{A}{B'_v} \left(\frac{A}{B'_v} - 4 \right)} - D'_v J'^4 \quad (4.17)$$

und

$$F'_2(J') = B'_v(J' + 0,5)^2 - 1 + \frac{1}{2} \sqrt{4(J' + 0,5)^2 + \frac{A}{B'_v} \left(\frac{A}{B'_v} - 4 \right)} - D'_v (J' + 1)^4. \quad (4.18)$$

Für NO_β und NO_δ werden jeweils die sechs Zweige P_1 , P_2 , R_1 , R_2 , Q_1 sowie Q_2 berechnet. Sämtliche Konstanten, die für die Berechnung der Linienpositionen von NO_β , NO_δ und NO_ϵ notwendig sind, werden Laux [60] entnommen.

Für die Berechnung der Intensitäten, werden für alle drei Übergänge die Einsteinkoeffizienten $A_{\nu \rightarrow \nu'}$ von Laux et al. verwendet [102]. Die Hönl-London Faktoren S_J werden für NO_ϵ ,

Tabelle 4.4 Spektroskopische Konstanten von NO in cm^{-1} .

	$X^2\Pi$			$A^2\Sigma^+$		
		[a]			[a]	
T_e		0			43966,2643	
ω_e		1904,405			2374,307	
$\omega_e x_e$		14,1870			16,1060	
$\omega_e y_e$		0			0	
$\omega_e z_e$		0			0	
A		123,0372			-	
C		-1,1871e-3			-	
P		-1,1882e-2			-	
Q		-5,43e-5			-	
v	γ_v	B_v	$D_v \cdot 10^6$	γ_v	B_v	$D_v \cdot 10^6$
0	-	[b]	[a]	[a]	[b]	[a]
		1,696084	5,326	-1,252e-2	1,986925	5,430
[a] Reisel et al. [114] [b] Laux et al., berechnet [102];						

4 Simulation von Polarisationspektren

Tabelle 4.5 Feinstrukturkomponenten $F''_{ic}(J'')$, $F''_{id}(J'')$ des Grundzustands und $F'_{1,2}(J')$ des angeregten Zustands des NO_γ Übergangs für die Berechnung der unterschiedlichen Zweige nach Gleichungen (4.8)- (4.14), und Gleichungen (4.15) und (4.16) [114]. Der Grundzustand ist durch " markiert und der angeregte Zustand durch '.

Zweig	Grundzustand $X^2\Pi$	Angeregter Zustand $A^2\Sigma^+$
P_1	$F''_{1c}(J'')$	$F'_1(J' = J'' - 1)$
$^Q P_{21}$	$F''_{1d}(J'')$	$F'_2(J' = J'' - 1)$
Q_1	$F''_{1d}(J'')$	$F'_1(J' = J'')$
$^R Q_{21}$	$F''_{1c}(J'')$	$F'_2(J' = J'')$
R_1	$F''_{1c}(J'')$	$F'_1(J' = J'' + 1)$
$^S R_{21}$	$F''_{1d}(J'')$	$F'_2(J' = J'' + 1)$
$^O P_{12}$	$F''_{2d}(J'')$	$F'_1(J' = J'' - 1)$
P_2	$F''_{2c}(J'')$	$F'_2(J' = J'' - 1)$
$^P Q_{12}$	$F''_{2c}(J'')$	$F'_1(J' = J'')$
Q_2	$F''_{2d}(J'')$	$F'_2(J' = J'')$
$^Q R_{12}$	$F''_{2d}(J'')$	$F'_1(J' = J'' + 1)$
R_2	$F''_{2c}(J'')$	$F'_2(J' = J'' + 1)$

analog zu denen von NO_γ gemäß Tabelle 4 in Reisel et al. [114] berechnet mit den Konstanten von Laux [60]. Für die Berechnung von S_J für NO_β und NO_δ werden die Formeln von Herzberg [49] verwendet.

5 Ergebnisse

Für diese Arbeit wurde ein neuartiger Versuchsaufbau für die Polarisationspektroskopie entworfen. Ziel der Untersuchungen ist die Überprüfung und Demonstration der Eignung des experimentellen Aufbaus für Messungen von O_2 , NO und atomarem Sauerstoff O. Dieses Kapitel fasst die Ergebnisse der Arbeit zusammen: Zunächst wird der Aufbau mit Hilfe von Messungen eines Zwei-Photonen Absorptionsübergangs von Xenon, der nie zuvor mit dieser Messmethode untersucht wurde, im Hinblick auf die in Abschnitt 2.11 diskutierten Grundlagen und den dort getroffenen Annahmen qualifiziert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden im *Applied Optics Journal* veröffentlicht [116]. Die Xenonmessungen werden genutzt, um die Empfindlichkeit des Messaufbaus im Hinblick auf die Detektion von atomarem Sauerstoff O abzuschätzen.

Im Anschluss wird die Messmethode erstmalig verwendet, um O_2 Schumann-Runge Absorption zu detektieren. Hierzu wird zunächst ein atmosphärisches O_2 -Plasma untersucht. Die Messungen werden mit Hilfe des in Kapitel 4 vorgestellten, eigens entwickelten Line-by-Line Codes zur hochauflösenden Simulation von Polarisationspektren verifiziert. Die Ergebnisse dieser Untersuchung wurden im *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* publiziert [117]. Anschließend wird der Code genutzt, um O_2 -Spektren, die in atmosphärischem CO_2 -Plasma aufgenommen werden, in Bezug auf die innere Energieverteilung der Moleküle auszuwerten.

Für den letzten Anwendungsfall werden Spektren in atmosphärischem Luftplasma aufgezeichnet und ausgewertet. Um dies zu ermöglichen, wird eine Zwei-Spezies-Modellierung, die sowohl O_2 - als auch NO-Absorption einschließt, verwendet.

Die Untersuchungen von CO_2 und Luftplasma mit Hilfe der Polarisationspektroskopie wurden im *Journal of Applied Physics* veröffentlicht [118].

5.1 Zwei-Photonen Induzierte Polarisationspektroskopie von Xenon

Der für diese Arbeit entwickelte Versuchsaufbau unterscheidet sich von vielen gängigen Versuchsaufbauten, die in der Literatur zu finden sind [45, 38, 32, 83, 28, 119, 73, 120, 39]. Der Messaufbau ist im Gegensatz zu vielen vorherigen Anwendungen der Methode mit seinen kopropagierenden Pump- und Messstrahlen nicht dopplerefrei. Dies hat das Potential, die Modellierung der Linienprofile zu erschweren. Ein Modell für die Linienform, das Dopplerverbreiterung mit einschließt, wurde in Abschnitt 2.11 entwickelt. Dieses gilt es zu verifizieren. Für die Beurteilung der Genauigkeit solch einer Modellierung, eignen sich einzelne Atomlinien besser als Molekülspektren, da in letzteren meist viele Linien spektral eng beieinander liegen und so die Beurteilung der Form einer einzelnen Spektrallinie erschwert wird. Darüber hinaus soll untersucht werden, ob sich der neuartige Messaufbau für die Detektion von Atomen im Grundzustand eignet. Um sowohl die Modellierung der Linienform, als auch die generelle Eignung des experimentellen Aufbaus für die Atomspektroskopie zu überprüfen, werden systematische Analysen des Xenon Zwei-Photonen Absorptionsübergangs $7p[1/2]_0 \leftarrow 5p^6\ ^1S_0$ durchgeführt. Dieser Übergang wird für diese Arbeit erstmalig mit Hilfe der Polarisationspektroskopie untersucht. Raymond et al. [121] haben mit dopplerefreier Zwei-Photonen Anregung einiger Xenonübergänge gezeigt, dass in einem Umfeld, in dem ausschließlich Xenonatome als

Stoßpartner zur Verfügung stehen, mit wachsendem Druck ein linearer Anstieg der Druckverbreiterung und eine lineare Rotverschiebung der Resonanzwellenlänge zu erwarten ist. Dieses Verhalten muss sich also auch mit dem nicht-dopplerfreien Messaufbau dieser Arbeit feststellen lassen, wenn die Modellierung der Linienform zutrifft.

Der Messaufbau für die Polarisationspektroskopie wurde im Detail in Abschnitt 3.2 diskutiert. Für Messungen mit Xenon wird eine speziell entwickelte Kaltgaszelle verwendet. Diese wurde in Abschnitt 3.5 vorgestellt.

Zunächst soll an dieser Stelle eine Differenzierung zwischen dem theoretischen und dem gemessenen TIPS Signal erläutert werden. Das theoretische TIPS Signal $\frac{E}{E_0}$ aus Gleichung (2.83) weicht vom detektierten TIPS Signal $\frac{E_1}{E_2}$ um einem instrumentellen Faktor $C(\lambda)$ ab.

$$\frac{E}{E_0} = C(\lambda) \frac{E_1}{E_2} \quad (5.1)$$

E_1 und E_2 sind die von PMT 1 beziehungsweise PMT 2 detektierten Signale. $C(\lambda)$ hängt von der Transmission der Filter vor den beiden PMTs, der Verstärkung der beiden PMTs, sowie der Größe des reflektierten Anteils am Strahlteiler vor PMT 2 ab. Einige dieser Einflüsse, wie die Transmission der Filter, sind wellenlängenabhängig. Da für die Untersuchungen dieser Arbeit nur ein schmaler Spektralbereich betrachtet wird, kann $C(\lambda) = \text{const.} = C$ angenommen werden. Für die Untersuchungen dieser Arbeit war es nicht notwendig, C zu bestimmen. Aufgrund der Tatsache, dass die Neutraldichtefilterung vor PMT 2 als Folge der höheren einfallenden Intensität sehr viel größer ausfallen muss als jene vor PMT 1, gilt $C \ll 1$. Beim Betrachten der Gleichungen (5.1), (2.78) und (2.83) wird deutlich, dass sich C unterschiedlich stark auf verschiedene Teilaspekte der TIPS Messung auswirkt. Die detektierte Resttransmission ist beispielsweise $C \cdot R$, während die Absorptions- und Dispersionsprofile $P_V(\Delta\nu)$ und $P_{Disp}(\Delta\nu)$ sowie der Asymmetriekoeffizient β mit \sqrt{C} skaliert werden. Dies muss beachtet werden, wenn eine Bestimmung der absoluten physikalischen Größen für diese Parameter angestrebt wird. Für die Untersuchungen dieser Arbeit ist dies nicht der Fall, weshalb im Folgenden auf den instrumentellen Vorfaktor C beziehungsweise \sqrt{C} verzichtet wird.

Um TIPS Messungen im Hinblick auf ihre Linienform auswerten zu können, müssen sie zunächst in Bezug auf die Resttransmission R korrigiert werden. Eine Möglichkeit, R festzustellen, besteht darin, zusätzliche Messungen mit vollständig evakuierter Kaltgaszelle durchzuführen. Ein Nachteil dieses Vorgehens ist, dass die Vergleichbarkeit zwischen einer Messung und einer solchen Referenzmessung, die zu einem späteren Zeitpunkt aufgenommen wurde, im Bezug auf R nicht gegeben sein muss. Durch kontinuierliche Bestrahlung der Zellenfenster, kann die Doppelbrechung der Fenster nachhaltig verändert werden [38, 73]. Daher ist es vorteilhaft, die Resttransmission unmittelbar aus einer Messung ohne Referenzmessung bestimmen zu können. Um die Gültigkeit dieses Vorhabens zu überprüfen, wird eine Xenonmessung durchgeführt, unmittelbar gefolgt von einer Wiederholungsmessung ohne Pumpstrahl. Bild 5.1 zeigt zwei dieser Messungen. Es ist eindeutig zu erkennen, dass das Signalniveau der Messung jenseits der Zwei-Photonen Resonanz des Xenon $7p[1/2]_0$ Übergangs auf das Niveau der Messung ohne Pumpstrahl abfällt. Es ist deshalb möglich, R direkt aus einer einzelnen Messung zu bestimmen, solange diese auch Wellenlängen jenseits des Übergangs enthält.

Da für die systematische Untersuchung der Druckverbreiterung und der druckabhängigen Rotverschiebung Messungen über einen großen Druckbereich durchgeführt werden müssen, wird überprüft, ob die Vergleichbarkeit zwischen Messungen mit sehr unterschiedlichen Drücken gewährleistet ist. Bild 5.2 vergleicht eine Messung, aufgenommen bei einem Druck von 40 mbar, mit einer, die bei 560 mbar aufgenommen wurde. Beide Messungen wurden so schnell wie

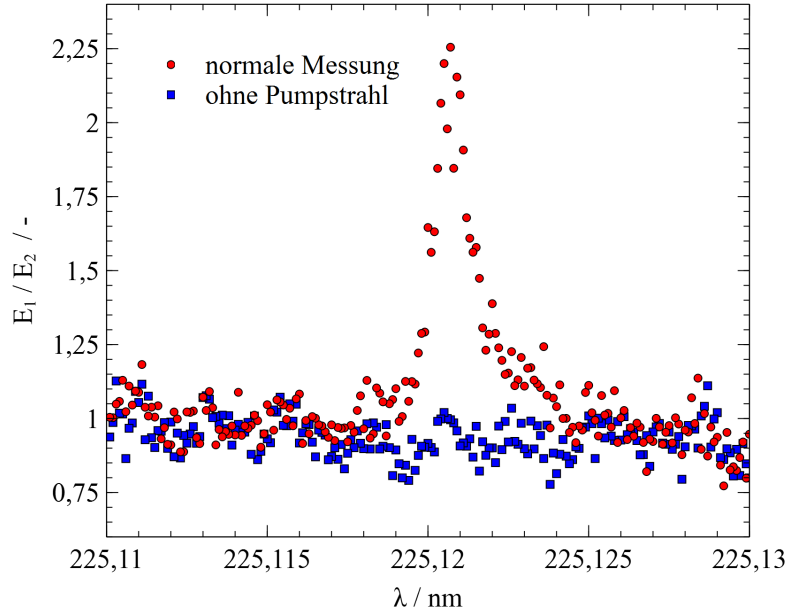


Bild 5.1 TIPS Messungen von Xenon $7p[1/2]_0$ bei $p_\infty = 227$ mbar mit und ohne Pumpstrahl.

möglich nacheinander durchgeführt, um die Vergleichbarkeit von R zu garantieren. Auch hier ist wieder deutlich zu erkennen, dass R für beide Messungen übereinstimmt. Dies bedeutet, dass druckabhängige nichtresonante Absorption keinen Einfluss auf das Messsignal haben kann, da der Messstrahl bei Wellenlängen abseits des Übergangs ansonsten mit wachsendem Druck zunehmend abgeschwächt werden müsste.

Wie in Abschnitt 2.11 diskutiert wurde, ist bei Mess- und Pumpstrahlen gleicher Wellenlänge die Absorption von zwei π -polarisierten Photonen aus dem Messstrahl grundsätzlich erlaubt. Um ein TIPS Signal zu erzeugen, müssen allerdings ein σ^+ - und ein σ^- -polarisiertes Photon gemeinsam den Übergang anregen. Eines dieser Photonen stammt dann aus dem Pumpstrahl und das andere aus dem insgesamt π -polarisierten Messstrahl. Um zu überprüfen, ob die Absorption zweier π -polarisierter Photonen des Messstrahls eine merkliche, parasitäre Wirkung auf das gemessene TIPS Signal hat, werden Messungen, bei denen die Energie des Messstrahls systematisch mit Neutraldichtefiltern abgeschwächt wird, durchgeführt. Da die Rate der Zwei-Photonen-Absorption vom Produkt der Intensitäten abhängt, verringert das selektive Abschwächen des Messstrahls die Wahrscheinlichkeit, dass zwei π -polarisierte Photonen absorbiert werden. Die Wahrscheinlichkeit der σ^+ , σ^- -Absorption hingegen wird nicht im selben Maße verringert, da der Pumpstrahl nicht abgeschwächt wird. Das TIPS Signal müsste also relativ zu R steigen, wenn die Intensität des Messstrahls verringert wird und parasitäre π , π - Absorption einen messbaren Einfluss hätte. Bild 5.3 zeigt, dass dies eindeutig nicht der Fall ist. Die Messungen mit unterschiedlich starker Abschwächung des Messstrahls sind auf ihre Maximalintensitäten normiert dargestellt. Je niedriger das Niveau der Resttransmission R ausfällt, desto stärker ist das detektierte TIPS Signal. Die gemessenen Signalstärken sind monoton fallend für abnehmende Messstrahlintensitäten. Die parasitäre Absorption von zwei π -polarisierten Photonen hat also keinen messbaren Einfluss auf die Detektion des TIPS Signals.

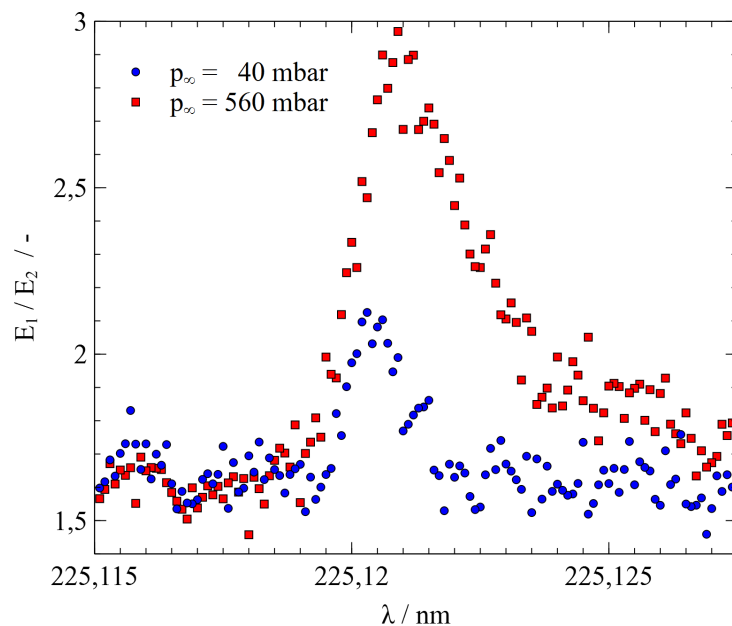


Bild 5.2 TIPS Messungen von Xenon $7p[1/2]_0$ bei unterschiedlichen Drücken.

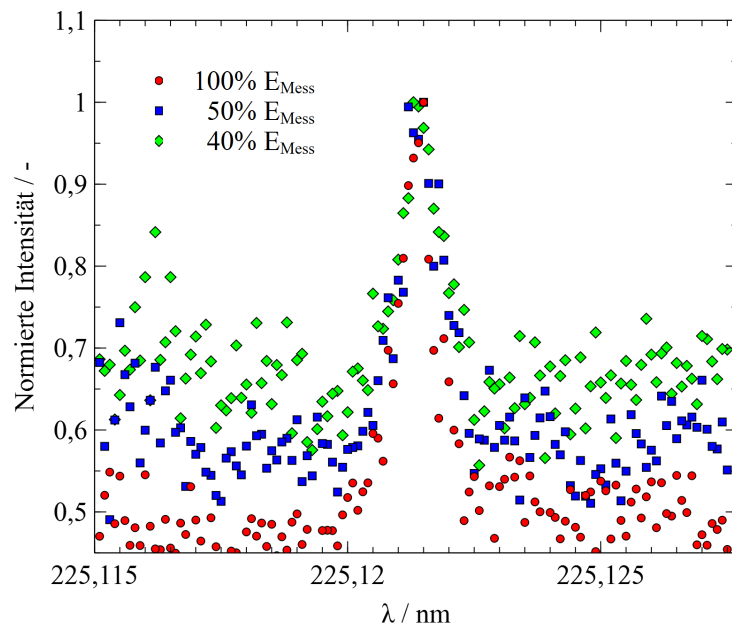


Bild 5.3 Intensitätsnormierte TIPS Messungen von Xenon $7p[1/2]_0$ bei $p_\infty = 100$ mbar mit unterschiedlichen Messstrahlintensitäten.

Um die Modellierung der Linienform zu überprüfen, werden zwei Messreihen durchgeführt und ausgewertet. Für die erste Messreihe wird das System für symmetrische Linienformen justiert. Die zweite Messreihe erfolgt mit stark asymmetrischen Linienprofilen, die durch leichte Verdrehung des Analysators erreicht werden können. Der Druck in der Kaltgaszelle wird für beide Messreihen über einen großen Druckbereich bis maximal 560 beziehungsweise 520 mbar variiert. Vor der Auswertung werden die Messungen im Hinblick auf die Resttransmission R korrigiert.

Die Modellierung der Linienform erfolgt nach Gleichungen (2.69) bis (2.73) und Gleichung (2.78). Zur Auswertung der Linienformen wird in MATLAB ein Algorithmus zur nichtlinearen Approximation der Messdaten implementiert. Dieser verwendet die in MATLAB enthaltene Funktion *lsqcurvefit*, um die Linienform mit der Methode der kleinsten Quadrate an die Messung anzunähern. Die vom Algorithmus variierbaren Parameter sind die Lorentzbreite Γ_L , die Zentralwellenlänge λ_0 , der Asymmetriekoeffizient $\pm\beta$ und ein Skalierfaktor. Die Dopplerbreite Γ_D wird nach Gleichung (2.35) für Raumtemperatur $T = 293,15$ K zu $\Gamma_D = 0,12$ pm berechnet und für alle Profile konstant gehalten. Für die Auswertung der Messungen mit symmetrischen Linienprofilen wird $\pm\beta = 0$ festgesetzt. Für die Messungen mit asymmetrischen Linienprofilen, wurde $\pm\beta$ für die Messung beim höchsten Druck mit dem Algorithmus angenähert. Da der Analysator zwischen den Messungen mit asymmetrischen Linienprofilen nicht neu justiert wurde, konnte $\pm\beta$ dann für alle weiteren Messungen mit asymmetrischen Linienprofilen als konstant angenommen werden. Dies verringert die Unsicherheiten beim Annähern der Linienprofile, da sich $\pm\beta$ für Messungen mit hohen Drücken wesentlich eindeutiger messen lässt als bei Bedingungen mit niedrigen Drücken und geringeren Signalintensitäten. Bild 5.4 zeigt eine Messung mit asymmetrischem Linienprofil bei einem Druck von $p_\infty = 400$ mbar. Neben dem Approximieren der Gesamtliniensform erlaubt die Modellierung außerdem die Rekonstruktion der zugehörigen Absorptions- und Dispersionprofile.

Um die Genauigkeit der angenäherten Linienprofile festzustellen, werden die 95 % Konfidenzintervalle (KI) der Eingangsparameter verwendet. Sie werden vom verwendeten Algorithmus mit bestimmt. Bild 5.5 zeigt beispielhaft eine der Messungen mit angenähertem Linienprofil sowie die Linienprofile für Parameter mit 95 % Konfidenz. Die Parameter der drei dargestellten Linienprofile sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

Die Residuen der drei Linienprofile verdeutlichen, dass es auch mit abweichenden Parametern möglich ist, die äußeren Bereiche der Linienflügel mit gleichbleibender Genauigkeit zu modellieren. In der Nähe der Zentralwellenlänge λ_0 der Profile nimmt die Genauigkeit allerdings ab. Hierbei sollte beachtet werden, dass es sich bei λ_0 um die Zentralwellenlänge des Absorptionsprofils handelt. Für asymmetrische Linienprofile weicht die Position des Maximums des TIPS Profils mit steigendem β zunehmend von λ_0 ab, wie in Abschnitt 2.11 diskutiert und mit Bild 2.21 verdeutlicht wurde. Um die Genauigkeit von λ_0 festzustellen, eignet sich die Analyse der Konfidenzintervalle gut. Anders sieht es bei der Lorentzbreite Γ_L aus. Dieser Sachverhalt lässt sich am Besten anhand von schmalere Linienprofilen verdeutlichen.

Tabelle 5.1 Parameter der Linienprofile aus Bild 5.5.

Profil	Γ_L	λ_0	β
Optimum	1,11 pm	225,1208 nm	0,2448
95% KI 1	1,25 pm	225,1209 nm	0,2082
95% KI 2	0,97 pm	225,1206 nm	0,2814

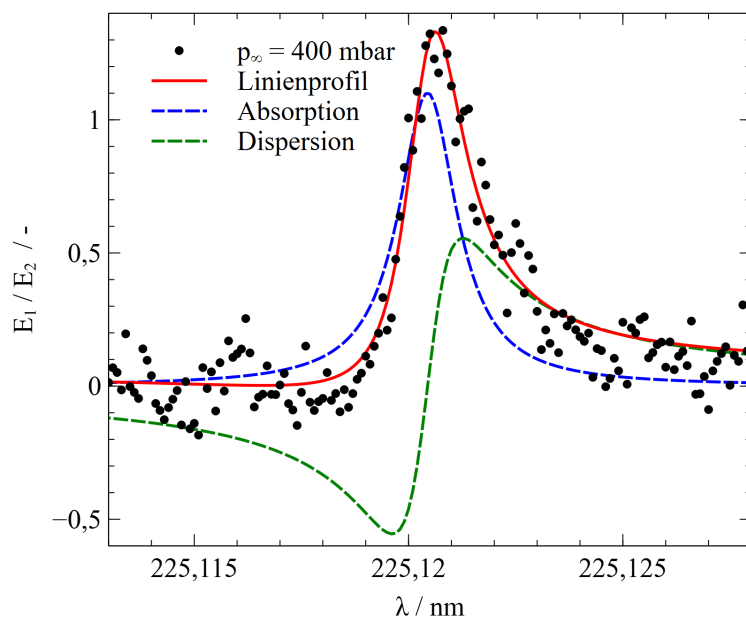


Bild 5.4 TIPS Messung von Xenon $7p[1/2]_0$ mit angenäherter asymmetrischen Linienform und den zugehörigen Absorptions- und Dispersionsprofilen mit $\Gamma_L = 0,81$ pm und $\beta = 0,2448$.

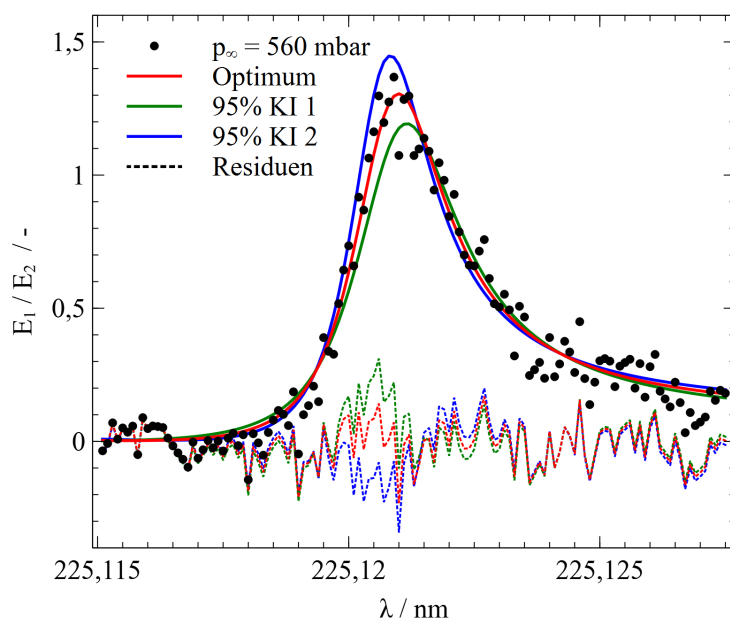


Bild 5.5 TIPS Messung von Xenon $7p[1/2]_0$ mit angenäherter asymmetrischen Linienform (Optimum) und abweichenden Linienprofilen für die 95 % Konfidenzintervalle der Eingangsparameter Γ_L , λ_0 und β (95% KI).

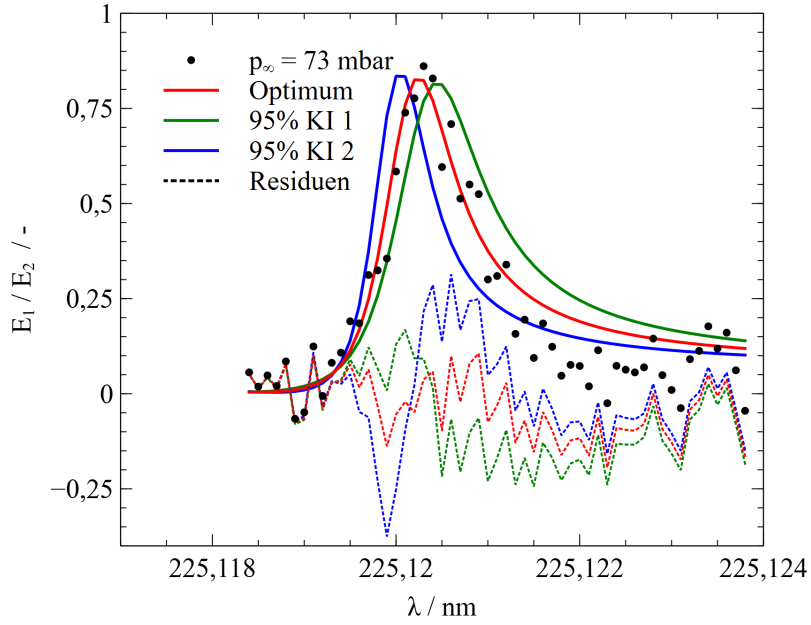


Bild 5.6 TIPS Messung von Xenon $7p[1/2]_0$ mit angenäherter asymmetrischen Linienform (Optimum) und abweichenden Linienprofilen für die 95 % Konfidenzintervalle der Eingangsparameter Γ_L , λ_0 und β (95% KI).

Für die schmalere Linienprofile von Messungen bei niedrigen Drücken ist λ_0 auch wieder sehr ähnlich für alle drei Profile. Dennoch ergeben sich mit den 95 % Konfidenzparametern hier auch im Bereich der Linienflügel große Abweichungen, wie Bild 5.6 zeigt. Profile 2 und 3 eignen sich augenscheinlich nicht, um das gemessene TIPS Profil anzunähern. Für eine Abschätzung der Genauigkeit des Parameters Γ_L werden deshalb nicht die Konfidenzintervalle verwendet. Stattdessen werden für jede Messung die Eingangsparameter des Annäherungsalgorithmus systematisch variiert und so für jede Messung mehrere mögliche, sich unterscheidende Annäherungslinienprofile bestimmt. Für mittlere bis hohe Drücke liegen die Werte für Γ_L bei $\pm 5\%$. Im Bereich niedriger Drücke steigt die Ungenauigkeit von Γ_L auf bis zu $\pm 20\%$.

Die Verläufe der druckabhängigen Zunahme der Lorentzbreite Γ_L werden in Bildern 5.7 und 5.8 für die Messungen mit asymmetrischen beziehungsweise symmetrischen Linienprofilen dargestellt. Bilder 5.9 und 5.10 zeigen die Verläufe der Rotverschiebung der Zentralwellenlänge λ_0 . Die Unsicherheit der Druckmessung beträgt $\pm 0,2$ mbar für die niedrigsten Drücke und steigt für hohe Drücke auf bis zu ± 3 mbar. Im Vergleich zu den Unsicherheiten der angenäherten Linienprofile fällt sie deshalb für den betrachteten Druckbereich (> 500 mbar) vernachlässigbar gering aus. Zur Bestimmung der druckabhängigen Verbreiterung und der Rotverschiebung, werden Ausgleichsgeraden verwendet. Die Genauigkeit der Parameter dieser Geraden wird mit Hilfe des Ansatzes zur systematischen Unsicherheitsanalyse von Moffat [122] ermittelt.

Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen sowohl die festgestellten Werte für die druckabhängigen Verbreiterungen als auch die der Rotverschiebungen für die Messungen mit symmetrischen und asymmetrischen Linienprofilen überein. Des weiteren kann für beide Effekte über den betrachteten Druckbereich ein lineares Verhalten beobachtet werden. Gemittelt über beide Messreihen kann eine Druckverbreiterung von $1,475$ pm/bar festgestellt werden. Der Ordinatenschnitt ist unter Vernachlässigung der natürlichen Linienbreite auf die instrumentelle

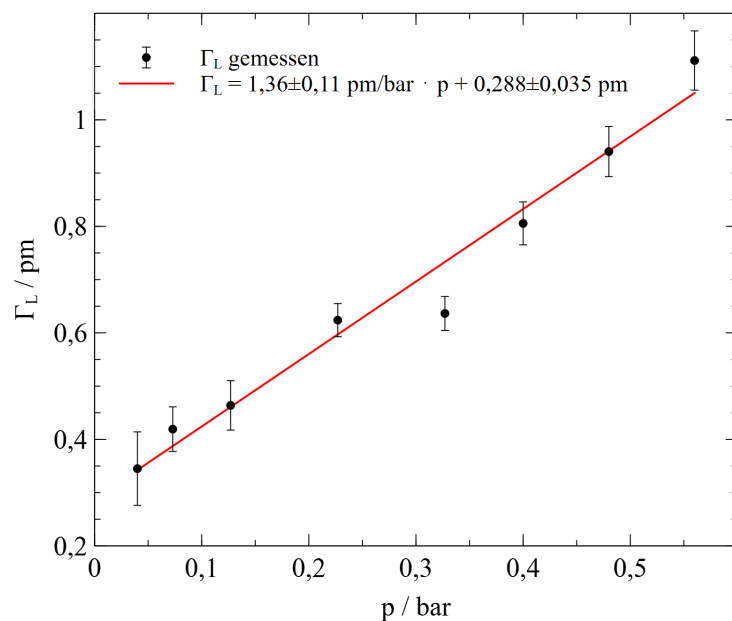


Bild 5.7 Lorentzbreiten Γ_L für TIPS Messung von Xenon $7p [1/2]_0$ bei verschiedenen Drücken mit angenäherter asymmetrischer Linienform.

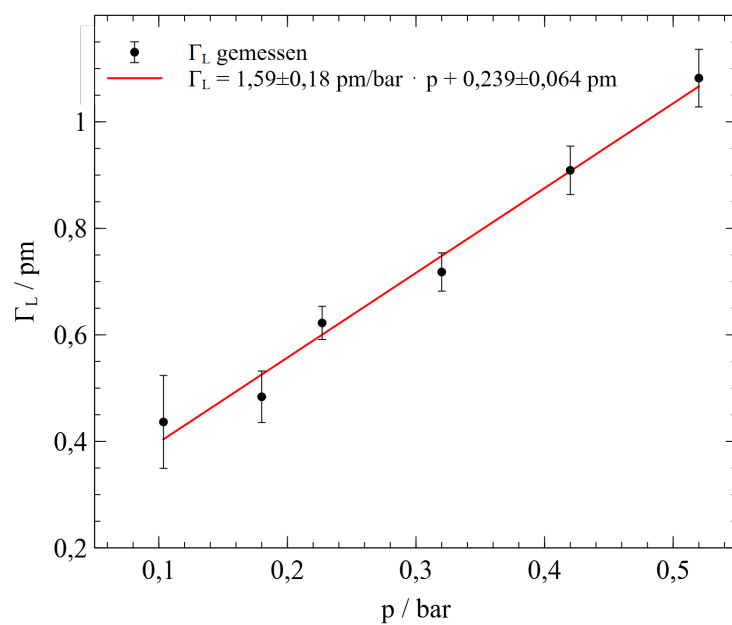


Bild 5.8 Lorentzbreiten Γ_L für TIPS Messung von Xenon $7p [1/2]_0$ bei verschiedenen Drücken mit angenäherter symmetrischer Linienform.

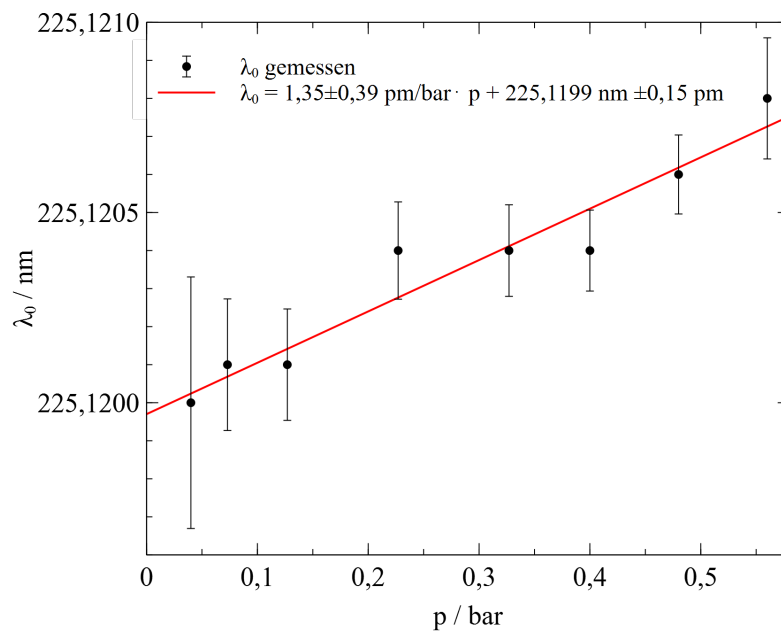


Bild 5.9 Zentralwellenlängen der Absorption λ_0 für TIPS Messung von Xenon $7p[1/2]_0$ bei verschiedenen Drücken mit angenäherter asymmetrischer Linienform.

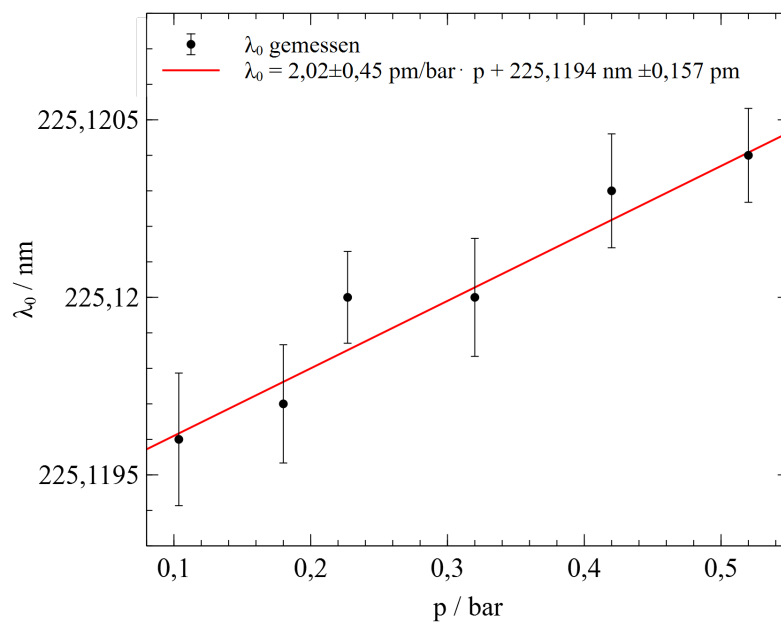


Bild 5.10 Zentralwellenlängen der Absorption λ_0 für TIPS Messung von Xenon $7p[1/2]_0$ bei verschiedenen Drücken mit angenäherter symmetrischer Linienform.

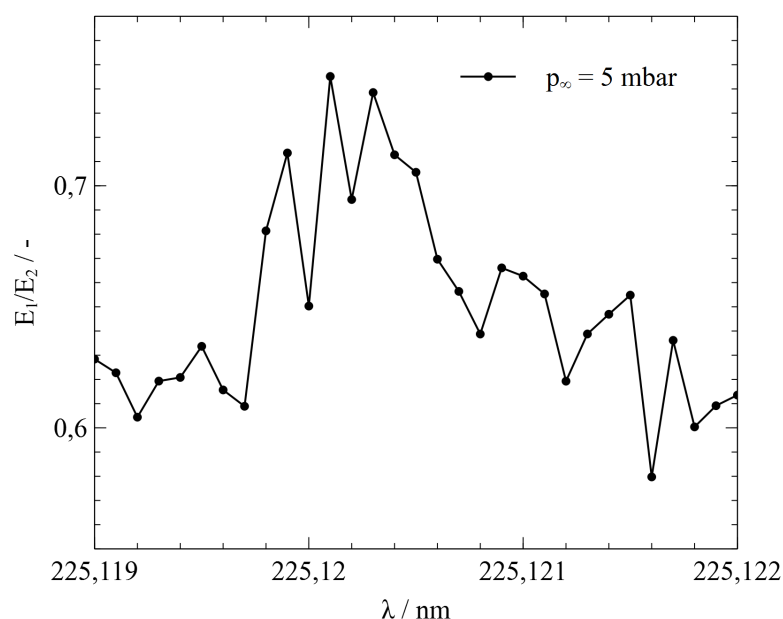


Bild 5.11 TIPS Messung von Xenon $7p[1/2]_0$ bei $p_\infty = 5$ mbar, inklusive Resttransmission R .

Verbreiterung des Messapparates zurückzuführen. Er beträgt im Mittel $0,264$ pm. Die über beide Messreihen festgestellte Rotverschiebung der Zentralwellenlängen beträgt $1,685$ pm/bar. Die Verschiebung der absoluten Zentralwellenlängen zwischen den beiden Messreihen ist auf Neujustierungen des Lasersystems zurückzuführen.

Diese Analyse liefert erstmalig Werte für die Druckverbreiterung und die druckabhängige Rotverschiebung des Xenon Zwei-Photonen Übergangs $7p[1/2]_0$. Dass sowohl die Druckverbreiterung als auch die Rotverschiebung eine lineare Abhängigkeit vom Druck aufweisen, konnte sowohl für symmetrische als auch für asymmetrische Linienprofile bestätigt werden. Für den Messaufbau dieser Arbeit gelten also die bei der Herleitung von Gleichung (2.66) getroffenen Annahmen. Somit ist der Nachweis erbracht, dass die Modellierung der Linienform auch für den neu entwickelten Messaufbau akkurate Ergebnisse liefert und der gewählte experimentelle Ansatz sich für die Detektion von Atomen in ihren Grundzuständen und für die quantitative Analyse von Polarisationspektren im Allgemeinen eignet.

5.2 Abschätzung der Messempfindlichkeit für atomaren Sauerstoff O

In Abschnitt 2.11 wird erläutert, dass sich der Xenon-Zwei-Photonen Übergang $7p[1/2]_0$ grundsätzlich für die Kalibrierung absoluter Teilchendichten atomaren Sauerstoffs O eignet. Die Empfindlichkeit des Messaufbaus gegenüber Xe $7p[1/2]_0$ kann deshalb zur Abschätzung einer zur Detektion notwendigen minimalen Teilchendichte von O verwendet werden.

Der niedrigste Druck, bei dem ein TIPS Messsignal von Xe $7p[1/2]_0$ in der Kaltgaszelle detektiert wurde, beträgt 5 mbar. Bild 5.11 zeigt eine solche Messung. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Messung ist schwach, wie an der unteren Detektionsgrenze zu erwarten ist. Gerade deshalb enthält die Messung aber wertvolle Hinweise auf die limitierenden Faktoren für die Signalintensität des Messaufbaus. Die zufälligen Schwankungen der Laserenergie fallen deutlich

stärker ins Gewicht als bei höheren Drücken. Insbesondere im Bereich der Zwei-Photonen Resonanz sind von einem Wellenlängenschritt zum nächsten starke Schwankungen der detektierten Intensität zu erkennen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das TIPS Signal gemäß Formel (2.83) quadratisch von der Pumpintensität E_{Pump}^2 abhängt. Ist das Messsignal ohnehin schon schwach, kann der Einfluss von kleinen Laserenergieschwankungen auf die detektierte Intensität so stark werden, dass er die Messung stört, wie es hier der Fall ist. Ein weiterer limitierender Einfluss ist die Resttransmission R . In der Messung aus Bild 5.11 ist R etwa um das 4,3-fache größer als die maximale Signalintensität. Wie in Abschnitt 2.11 diskutiert wurde, gibt es mehrere Faktoren, die die Größe von R beeinflussen können, wie die Kreuzung der Polarisatoren des Messstrahls und die Doppelbrechung der Fenster. Diese Beispiele können durch genaue Justierung und Auswahl von geeignetem Fenstermaterial minimiert werden. Übrig bleibt der Einfluss der Polarisatoren selbst, denn diese verfügen über ein begrenztes Auslöschungsvermögen. Für die in dieser Arbeit verwendeten Linearpolarisatoren beträgt es laut Herstellerangabe 10^{-5} . Das bedeutet also, dass die vom Analysator transmittierte Intensität bei perfekt gekreuzten Polarisatoren um den Faktor 10^{-5} abgeschwächt wird. Je stärker diese Abschwächung, desto empfindlicher lassen sich auch kleine Signale detektieren, ohne in der Resttransmission unterzugehen.

Mit dem bekannten Druck p_{Xe} lässt sich die Teilchendichte für die untere Detektionsgrenze für Xenon ausrechnen. 5 mbar Xenon entsprechen bei einer Temperatur $T = 293,15$ K gemäß der thermischen Zustandsgleichung idealer Gase und der Boltzmannkonstante k einer Teilchendichte von

$$n_{Xe}(p_{Xe} = 500 \text{ Pa}) = \frac{p_{Xe}}{kT} = 1,2354 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}. \quad (5.2)$$

Gemäß Gleichung (2.83) ist die Signalintensität des TIPS Signals für konstante Pumpenergie E_{Pump} und konstantes Messvolumen lediglich abhängig von dem Absorptionsquerschnitt $\sigma^{(2)}$ und der Teilchendichte im anzuregenden Niveau n'' . Für eine Messung von O-Atomen erhält man also dieselbe Signalintensität bei

$$\sigma_{Xe}^{(2)}(7p[1/2]_0) n_{Xe} = \sigma_O^{(2)}(^3P_0) n_O(^3P_0). \quad (5.3)$$

Niemi et al. geben den relativen Absorptionsquerschnitt der gängigen Übergänge für die Kalibrierung von TALIF Messungen (siehe Bild 2.12) an als [69]

$$\frac{\sigma_{Xe}^{(2)}(7p[3/2]_2)}{\sigma_O^{(2)}(^3P_{2,1,0})} = 0,36. \quad (5.4)$$

Bei der TALIF Kalibrierung wird der Xenonübergang $7p[3/2]_2$ verwendet, da es hierbei, im Gegensatz zur TIPS Methode, keine Einschränkungen für den Gesamtdrehimpuls des Xenonatoms gibt (siehe Abschnitt 2.11). Der relative Absorptionsquerschnitt der beiden Xenonübergänge beträgt [72]

$$\frac{\sigma_{Xe}^{(2)}(7p[1/2]_0)}{\sigma_{Xe}^{(2)}(7p[3/2]_2)} = \frac{3}{7}. \quad (5.5)$$

Auf die 3P_0 Feinstrukturkomponente des Grundzustandstriplets von atomarem Sauerstoff $^3P_{2,1,0}$ entfallen 56,1% des Gesamtabsorptionsquerschnitts [71]. Damit lässt sich der relative Absorptionsquerschnitt für die TIPS Übergänge berechnen zu:

$$\frac{\sigma_{Xe}^{(2)}(7p[1/2]_0)}{\sigma_O^{(2)}(^3P_0)} = 0,275. \quad (5.6)$$

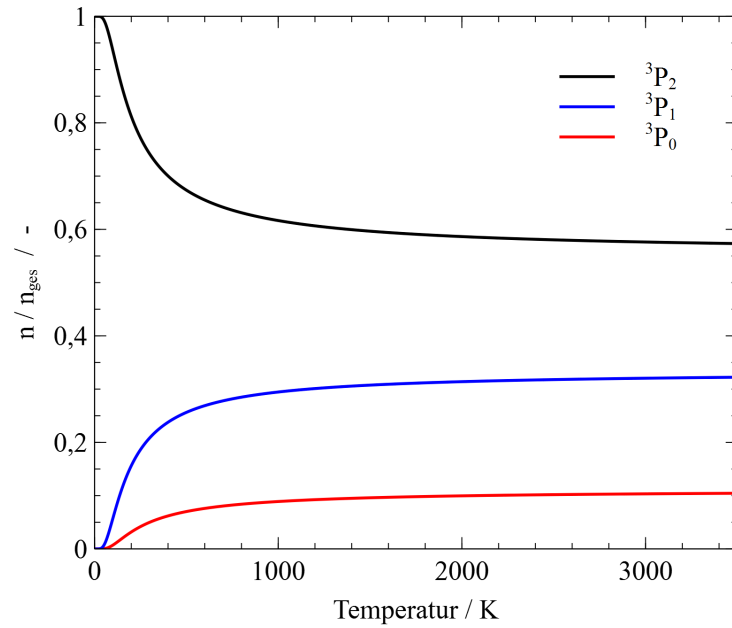


Bild 5.12 Besetzungsverteilung des Grundzustandstriplets von atomarem Sauerstoff O in Abhängigkeit der Gastemperatur.

Da mit TIPS nur die 3P_0 Komponente des O-Grundzustands detektiert wird, muss die Besetzung der Energieniveaus beachtet werden, um eine Abschätzung für eine O-Gesamtteilchendichte erhalten zu können. Bild 5.12 zeigt die Besetzungsverteilung für den O-Grundzustand in Abhängigkeit der Temperatur, berechnet mit einer Boltzmann-Verteilung (siehe Abschnitt 2.4).

Da der Zustand 3P_0 energetisch über den beiden anderen Zuständen liegt, ist er stets am wenigsten stark besiedelt. Bei einer Temperatur von 3000 K, befinden sich im Grundzustand 10,34% der Sauerstoffatome im Zustand 3P_0 . Für Plasmabedingungen mit hohen Temperaturen ist die Gesamtteilchendichte atomaren Sauerstoffs n_O also um den Faktor 9,67 größer als die detektierte Teilchendichte $n_O({}^3P_0)$. Mit Gleichungen (5.2), (5.3), und (5.6) erhält man schließlich für das untere Detektionslimit des Messaufbaus eine Teilchendichte von $n_O \geq 3,29 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$.

Die Parameter des experimentellen Aufbaus beeinflussen die erreichbare Messempfindlichkeit. Um deren Einflüsse genauer zu analysieren, ist deshalb ein Vergleich mit anderen Anwendungen der TIPS Methode sinnvoll. Dux et al. geben für die untere Detektionsgrenze für TIPS mit atomarem Wasserstoff H eine Teilchendichte von $n_H \geq 10^{19} \text{ m}^{-3}$ an, bei einem Absorptionsquerschnitt von $\sigma_H^{(2)} = 8,975 \cdot 10^{-43} \text{ m}^4$ [38]. Der Absorptionsquerschnitt für das Grundzustandstriplet des atomaren Sauerstoffs beträgt $\sigma_O^{(2)} = 2,66 \cdot 10^{-43} \text{ m}^4$, wovon 56,1% auf den 3P_0 -Zustand entfallen [71]. Unter Beachtung der Besetzungsverteilung des O-Grundzustands kann man analog zur oben getätigten Rechnung hiermit eine übertragene Messempfindlichkeit von $n_O \geq 5,82 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ erwarten.

Um den Empfindlichkeitsunterschied von knapp drei Größenordnungen zu verstehen, müssen die Unterschiede im Messaufbau zwischen dieser Arbeit und der Anwendung von Dux et al. [38] analysiert werden. Dux et al. verwenden einen dopplerfreien Ansatz mit gegenläufigen

Mess- und Pumpstrahlen. Dies bedeutet, dass die Linien weniger stark verbreitert sind und dementsprechend höhere Maximalintensitäten aufweisen. Die Länge des Messvolumens L und der Durchmesser der Laserstrahlen im Fokus sind vergleichbar mit dem Messaufbau dieser Arbeit. Die Energie des Pumpstrahls beträgt 450 mJ bei 20 ns Pulsdauer. Die Intensität des Pumpstrahls an der Messposition ist also bei gleicher Justierung etwa um einen Faktor 400 größer als im Messaufbau dieser Arbeit. Diese Tatsache alleine würde nach Gleichung (2.83) einen Unterschied in der Empfindlichkeit von gut fünf Größenordnungen bei ähnlich guter Justierung beider Aufbauten erwarten lassen. Darüber hinaus werden Linearpolarisatoren mit einem Auslöschungsvermögen von 10^{-8} verwendet. Dies bedeutet, dass Signale im zu vergleichenden Messaufbau um drei Größenordnungen kleiner ausfallen können als im Aufbau der vorliegenden Arbeit, bevor sie ähnlich stark von der Resttransmission gestört würden. Unter Beachtung dieser Unterschiede zwischen den beiden Messaufbauten, fällt der Unterschied in den Messempfindlichkeiten mit seinen knapp drei Größenordnungen sehr gering aus. Dies spricht dafür, dass die Justierung des Messaufbaus dieser Arbeit nah am Optimum liegen muss. Um die Messempfindlichkeit zu erhöhen, könnten verschiedene Maßnahmen getroffen werden. Viele hiervon ergeben sich direkt aus der Diskussion der Signalintensitäten. Soll das grundlegende Anregungsschema dasselbe bleiben, sind die beiden wesentlichen Stellschrauben die Energie des Pumpstrahls und das Auslöschungsvermögen der Polarisatoren. Für den vorliegenden experimentellen Aufbau ließe sich das untere Detektionslimit für atomaren Sauerstoff beispielsweise durch die Verwendung von Polarisatoren mit einem Auslöschungsvermögen von 10^{-8} und einer Laserquelle mit der zehnfachen Pulsenergie von $n_O \geq 3,29 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ auf $n_O \geq 1,0 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ reduzieren.

5.3 Detektion von O₂ Schumann-Runge Absorption in atmosphärischem O₂-Plasma

Für die Detektion von O₂ mit Hilfe der Polarisationspektroskopie wird mit der in Abschnitt 3.6 beschriebenen Plasmaquelle ein O₂-Plasma bei atmosphärischem Druck erzeugt. Aufgrund des Anregungsmechanismus ist davon auszugehen, dass die zu erwartende Gastemperatur $T_{trans} = T_{rot} = 3000 \text{ K}$ [24, 88] auch für den Betrieb mit O₂ gültig ist. Um zu überprüfen, ob dies auch für $T_{vib} = T_{el}$ der Fall ist, wird eine emissionsspektroskopische Voruntersuchung am Plasma durchgeführt. Hierfür wird ein Echelle-Spektrometer vom Typ *Aryelle 150* des Herstellers *LTB Lasertechnik Berlin* verwendet, welches in der Arbeitsgruppe für Diagnostik hochenthalper Strömungen (HEFDiG) für spektroskopische Untersuchungen in Plasmawindkanälen eingesetzt wird [123, 12]. Die Messung erfolgt direkt über einen Lichtwellenleiter ohne weitere Fokussieroptiken. Der Messbereich wird mit Hilfe einer Blende auf ein zylindrisches Messvolumen von 5 mm Durchmesser beschränkt. Damit die detektierten Bedingungen repräsentativ für die angestrebten polarisationspektroskopischen Untersuchungen im Resonator der Plasmaquelle sind, muss der Plasmakern betrachtet werden. Reflexionen der Plasmaemission an den Innenwänden des Resonatorgehäuses machen eine exakte Festlegung der Messposition innerhalb des Resonators mit dem gewählten Versuchsaufbau allerdings unmöglich. Aus diesem Grund werden die OES Messungen direkt am Resonatorausgang durchgeführt, wie Bild 5.13 veranschaulicht.

Damit keine wellenlängenabhängigen Transmissionsunterschiede der Quarzröhre die relativen Intensitäten im Spektrum stören, wird die Emission durch Schlitze im Quarzrohr detektiert. Die aufgezeichneten Spektren werden für absolute Bestrahlungsstärken kalibriert. Hierzu wird im Anschluss an die Plasmamessungen eine Kalibrierlampe (*Gigahertz BN102*) verwendet. Als Referenzabstand zwischen Detektionsaufbau und Kalibrierlampe wird der Abstand zwischen

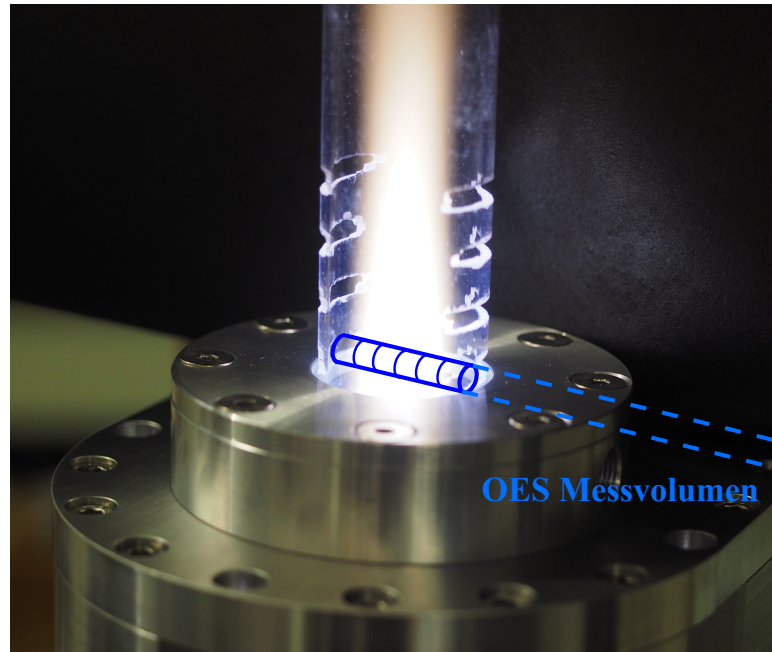


Bild 5.13 Lage des Messvolumens der Emissionsspektroskopie für Untersuchungen am O_2 -Plasma.

Detektionsaufbau und der Mitte der Quarzröhre während der Plasmamessungen gewählt. Zur Bestimmung von T_{el} werden die Emissionslinien von atomarem Sauerstoff um 777 nm und 844 nm verwendet. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe des spektralen Simulationscodes PARADE. Hierfür wird ein selbstgeschriebener Algorithmus verwendet. PARADE wird iterativ unter Variation von T_{el} ausgeführt bis die kalibrierten, auf ihre Maximalintensität normierten Spektren mit den ebenfalls normierten Spektren der Simulation übereinstimmen. Zur Annäherung der Linienform werden die simulierten Spektren zuvor mit Voigtprofilen mit gleichen lorentz- und gaußförmigen Anteilen gefaltet. Bild 5.14 zeigt den Vergleich zwischen Messung und Simulation für eine der untersuchten Plasmabedingungen. Wie in Abschnitt 3.6 diskutiert wurde, haben die gewählten Betriebsbedingungen der Plasmaquelle einen Einfluss auf die räumliche Ausdehnung des Plasmas. Dieser Effekt wird ausgenutzt, um den Plasmakern bis zur OES Messposition hin auszudehnen. Hierzu werden Messungen bei verschiedenen Volumenströmen und Mikrowellenleistungen durchgeführt. Die resultierenden Werte für T_{el} werden in Bild 5.15 aufgetragen. Aufgrund der spektralen Nähe der betrachteten Atomlinien sollte konservativ von einer Ungenauigkeit von mitunter $T_{el} \pm 1000$ K für diese Voruntersuchung ausgegangen werden. Im Rahmen der Messgenauigkeit ergibt sich ein konsistentes Bild über den betrachteten Leistungs- und Volumenstrombereich. Die einzige Ausnahme ist die Bedingung 2 kW, 25 slm. Hier tritt der Plasmakern deutlich sichtbar aus dem Resonator hervor und schneidet das OES Messvolumen. Die Referenzbedingung für die PS Messungen von O_2 Schumann-Runge $B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ Absorption kann hiermit festgelegt werden. Wie oben diskutiert bleibt es bei $T_{trans} = T_{rot} = 3000$ K. Für die beiden anderen Temperaturen werden auf Basis der OES Messung im Plasmakern der 25 slm, 2 kW Bedingung die im O_2 -Plasma zu erwartenden Werte angepasst auf $T_{vib} = T_{el} = 7000$ K, dem Mittelwert aus früheren Untersuchungen am Plasmagenerator [24, 88] und der für die vorliegende Arbeit am Plasmakern durchgeführten emissionsspektroskopischen Messung.

Während der PS Messungen wird die Plasmaquelle mit 1 kW Mikrowellenleistung und einem Durchfluss von 5 slm O_2 betrieben. Die Laserwellenlänge wird in 0,5 pm Schritten variiert. Pro

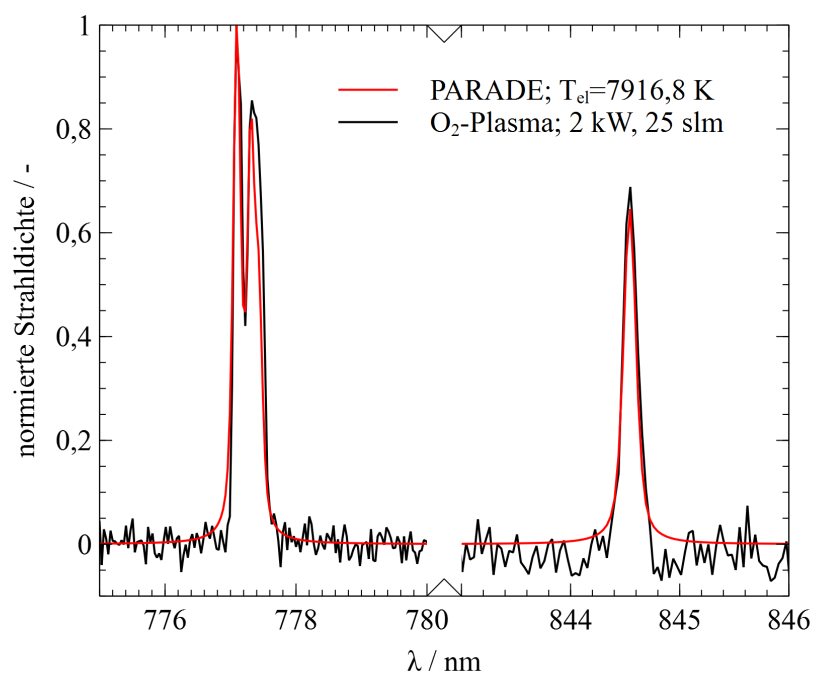


Bild 5.14 Atomlinien von atomarem Sauerstoff eines in O_2 -Plasma ($P = 2 \text{ kW}$, $\dot{V} = 25 \text{ slm}$) gemessenen Emissionsspektrums und eines mit PARADE simulierten Spektrums für $T_{el} = 7916,8 \text{ K}$.

Wellenlänge werden 20 Laserpulse aufgezeichnet und im Rahmen der Datenauswertung gemittelt, um den Messwert jeder Wellenlängenposition zu bestimmen. Die Mittelung ist notwendig, um zu vermeiden, dass zufällige Schwankungen in der Laserenergie Ausreißer im gemessenen Spektrum zur Folge haben. Der spektrale Messbereich reicht insgesamt von 225,4 bis 226,4 nm. Bild 5.16 zeigt das gemessene Spektrum. Für ein Farbstofflasersystem, wie das in dieser Arbeit verwendete, ist dieser Spektralbereich vergleichsweise groß. Für typische Anwendungen, wie die Detektion einzelner Atomlinien, ist der zu betrachtende Spektralbereich beispielsweise eine bis zwei Größenordnungen kleiner. Aus diesem Grund wird der Gesamtmessbereich in fünf je 0,2 nm breite Bereiche unterteilt. Die Gesamtmessung wird also aus fünf Einzelmessungen zusammengesetzt. Durch dieses Vorgehen kann sicher gestellt werden, dass die Orientierung des Frequenzverdopplungskristalls für den gesamten Messbereich optimiert ist, indem falls nötig zwischen den Einzelmessungen Anpassungen an der Kalibrierung des Lasersystems vorgenommen werden.

Als Nachweis, dass es sich bei dem gemessenen Spektrum um O_2 Schumann-Runge Absorption handelt, wird der in Kapitel 4 vorgestellte, selbst entwickelte Simulationsansatz verwendet. Um das gemessene und das simulierte Spektrum direkt zu vergleichen, müssen beide skaliert werden. Hierzu werden sie jeweils über die Wellenlänge integriert und mit ihren Integralen normiert. Bild 5.17 zeigt den Vergleich zwischen der PS Messung und einer Simulation. Das simulierte Spektrum wurde für die zu erwartenden Temperaturen $T_{trans} = T_{rot} = 3000 \text{ K}$ und $T_{vib} = T_{el} = 7000 \text{ K}$ berechnet. Die Wellenlängen des simulierten Spektrums wurden um 6 pm verschoben. Die Notwendigkeit für diese Verschiebung ist auf den unterschiedlichen Brechungsindex des atmosphärischen O_2 -Plasma im Vergleich zu den in der Simulation verwendeten

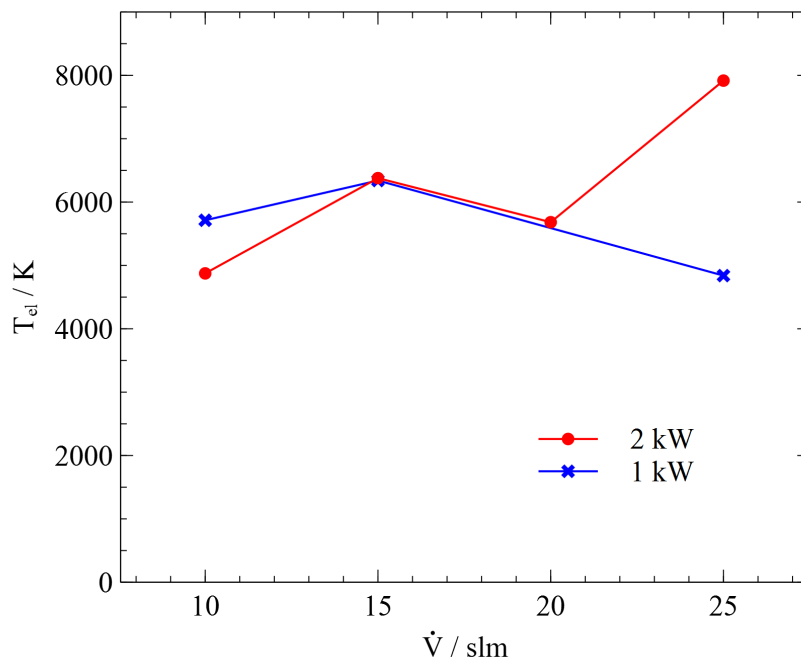


Bild 5.15 Elektronische Anregungstemperaturen T_{el} am Resonatorausgang für verschiedene Betriebsbedingungen der Plasmaquelle. Bei der Bedingung 2 kW, 25 slm wurde der Plasmakern detektiert.

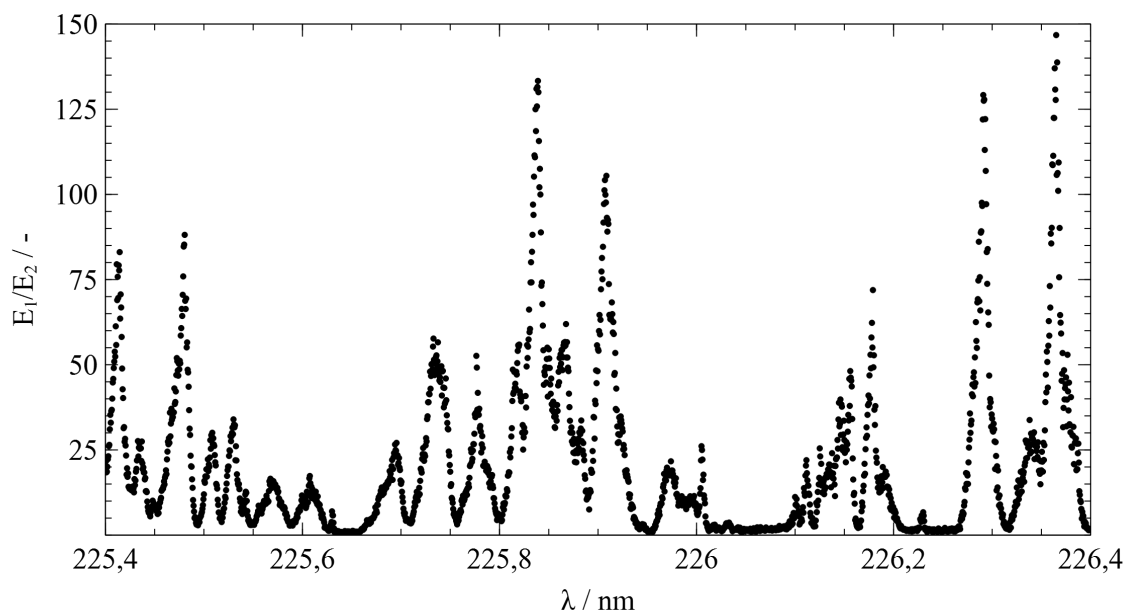


Bild 5.16 PS Spektrum, gemessen in O_2 -Plasma bei 1 atm mit 1 kW Mikrowellenleistung und 5 slm Volumenstrom O_2 .

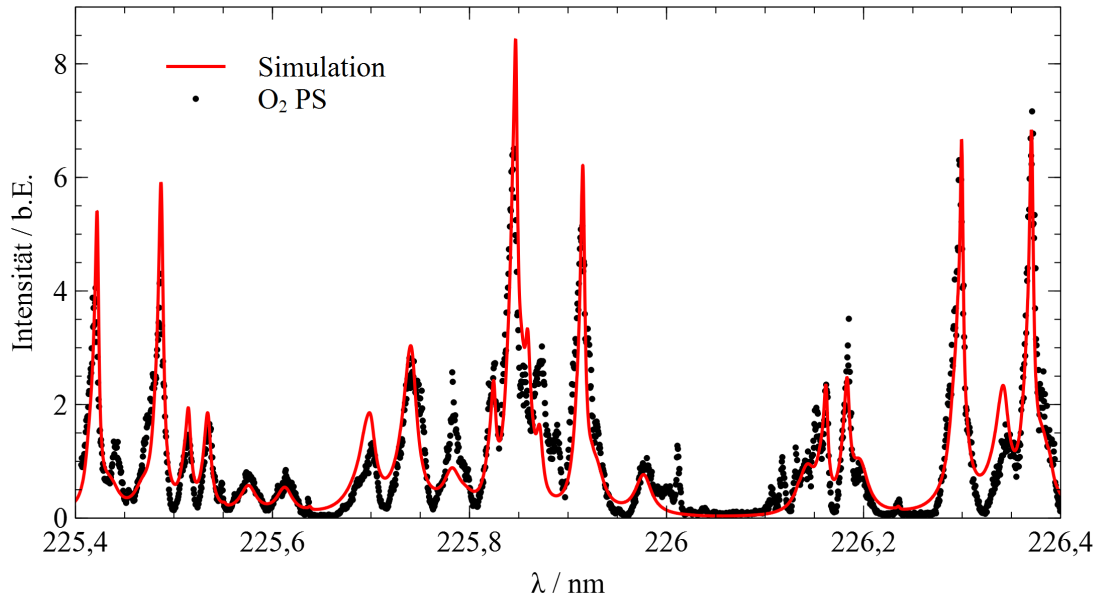


Bild 5.17 Vergleich zwischen gemessenem PS Spektrum und Simulation für $T_{trans} = T_{rot} = 3000$ K und $T_{vib} = T_{el} = 7000$ K.

Vakuumwellenlängen der Rotationsübergänge zurückzuführen. Zudem kann die Justage des Lasersystems, wie in Abschnitt 3.1 diskutiert, zu kleinen Verschiebungen der emittierten Wellenlängen führen.

Insgesamt stimmt das simulierte Spektrum sehr gut mit der Messung überein. Der Simulation gelingt es, alle wesentlichen Merkmale des gemessenen Spektrums nachzubilden. Mit Hilfe des Simulationsprogramms kann also eindeutig nachgewiesen werden, dass es sich bei dem gemessenen Spektrum um die Detektion von O_2 Absorption mit Hilfe des Verfahrens der Polarisationspektroskopie handelt. Die insgesamt kleinen Abweichungen von der Messung sind wahrscheinlich der Limitierung für die Anzahl an simulierten Rotationsquantenzahlen durch die begrenzten Daten der Prädissoziationslinienbreiten sowie den Genauigkeiten der verwendeten spektroskopischen Konstanten geschuldet. Eine detaillierte Diskussion der verwendeten Modelle und Datensätze fanden in Abschnitt 4.4 statt.

Im Anschluss an den erfolgreichen Nachweis, dass sich die Polarisationspektroskopie zur Detektion von O_2 Schumann-Runge Absorption eignet, wird die Tauglichkeit des Messverfahrens für die Messung von T_{vib} und T_{rot} untersucht. Für eine Messung von T_{vib} ist es notwendig, dass das gemessene Spektrum eine ausreichende Vielfalt von Einflüssen unterschiedlicher Vibrationsbanden enthält. Analog muss für die Messung von T_{rot} eine möglichst große Reichweite an Rotationsquantenzahlen im detektierten Spektralbereich vertreten sein. Bild 5.18 zeigt ein simuliertes O_2 Spektrum und schlüsselt auf, welche Vibrationsbanden zum Gesamtspektrum beitragen. Im betrachteten Spektralbereich sind zwar Einflüsse weiterer Vibrationsbanden enthalten, doch diese sind vernachlässigbar klein, sodass sie keinen detektierbaren Einfluss auf eine Messung nehmen. Die Vibrationsquantenzahlen reichen für den angeregten Zustand $B^3\Sigma_u^-$ von $v' = 3$ bis $v' = 8$ und für den Grundzustand $X^3\Sigma_g^-$ von $v'' = 4$ bis $v'' = 6$. Dies bedeutet, dass sich die Form gemessener Polarisationspektren auch im vergleichsweise schmalen betrachteten

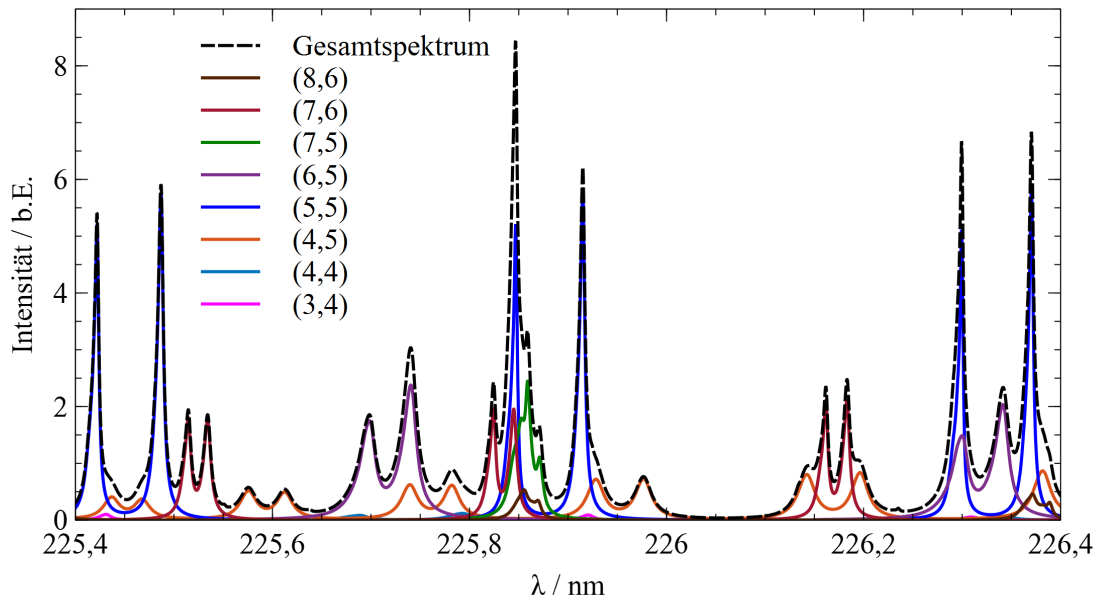


Bild 5.18 Beiträge unterschiedlicher Vibrationsbanden (v', v'') zum Gesamtspektrum von O_2 .

Spektralbereich in Abhängigkeit von T_{vib} signifikant ändert. Dies eröffnet die Möglichkeit der Messung von T_{vib} mit PS. Insbesondere die Banden (4, 5), (5, 5) und (7, 6) sind im hier untersuchten Messbereich für derartige Analysen vielversprechend, da sie an unterschiedlichen spektralen Positionen im Messbereich Merkmale aufweisen, die weitgehend ungestört vom Einfluss anderer Vibrationsbanden sind.

Um die prinzipielle Eignung des Messverfahrens für die Messung von T_{rot} zu beurteilen, werden die im Spektrum vertretenen Rotationsübergänge betrachtet. Von den insgesamt 14 simulierten Rotationszweigen, haben lediglich sechs einen detektierbaren Einfluss auf das Gesamtspektrum: P_1 , P_2 , P_3 , R_1 , R_2 , und R_3 . Die übrigen Zweige sind zwar im betrachteten Spektralbereich vertreten, allerdings sind ihre Intensitäten um Größenordnungen schwächer. In Bild 5.19 werden die im Spektrum vertretenen Rotationslinien markiert. Die Kennzeichnung der Positionen bezieht sich jeweils auf die P_2 - beziehungsweise R_2 -Zweige. Jede markierte Position steht somit jeweils stellvertretend für insgesamt drei Rotationslinien. Bild 4.3 verdeutlicht die Feinstrukturaufspaltung der Rotationsspektren.

Der betrachtete Spektralbereich deckt eine Vielzahl an Rotationsquantenzahlen ab. Sie reichen von $N'' = 9$ bis $N'' = 53$. Die markanten Merkmale in der Mitte des Spektrums um 225,9 nm enthalten Einflüsse von vielen Rotationslinien, die hauptsächlich aus höheren rotatorischen Anregungszuständen resultieren, während die Merkmale um 225,6 nm und 226,2 nm in deutlich weniger stark rotatorisch angeregten Niveaus des Grundzustands ihre Ursprünge haben. Die Polarisationspektroskopie in Kombination mit einer akkuraten Modellierung, wie hier demonstriert, eignet sich also für die Messung der Temperaturen T_{vib} und T_{rot} von O_2 Molekülen. Um die Detektion im hier betrachteten Spektralbereich zu ermöglichen, müssen ausreichend vibratorisch und rotatorisch angeregte O_2 -Moleküle im zu untersuchenden Medium vorhanden sein. Dies ist beispielsweise bei zahlreichen Plasma- oder auch Verbrennungsanwendungen gegeben.

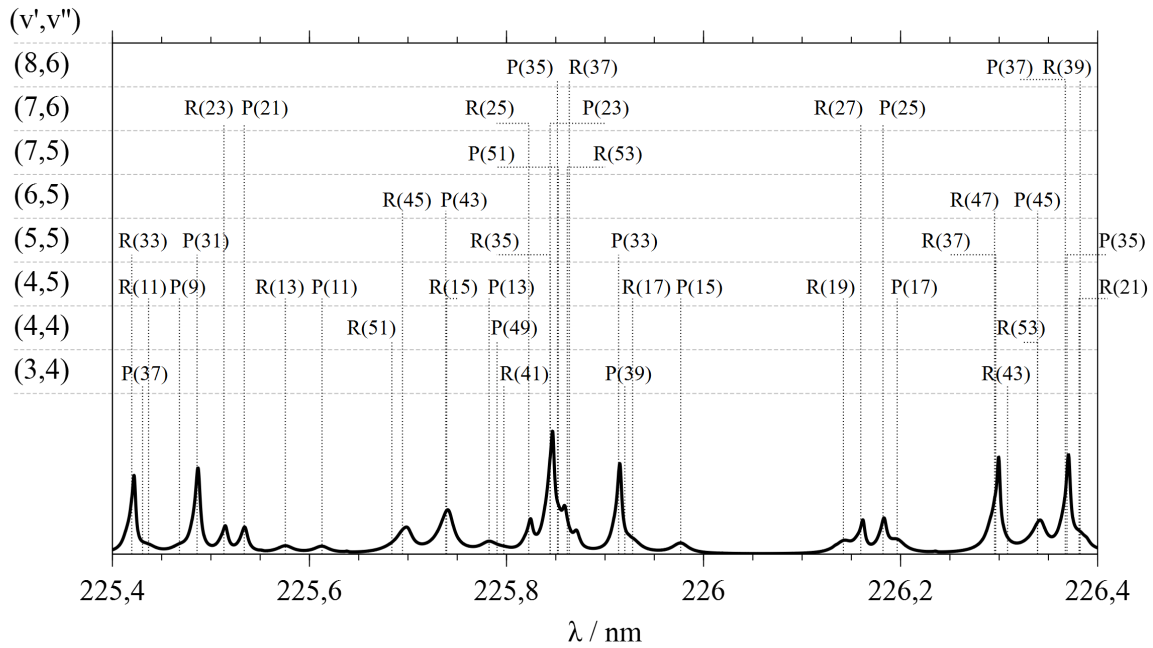


Bild 5.19 Spektrale Positionen der Rotationslinien im O₂-Spektrum, sortiert nach zugehörigen Vibrationsbanden (v', v''). Die gekennzeichneten Positionen beziehen sich auf die Zweige $P_2(N'')$ beziehungsweise $R_2(N'')$.

5.4 Untersuchung von atmosphärischem CO₂-Plasma

Für die Untersuchung an CO₂-Plasma wird die Plasmaquelle mit 5slm CO₂ und einer Mikrowellenleistung von 1kW betrieben. Die Parameter für die PS Messung sind identisch zu denen der Messungen in O₂-Plasma: Der untersuchte Spektralbereich reicht von 225,4 nm bis 226,4 nm, die Wellenlänge wird in 0,5 pm Schritten verstellt und es werden 20 Laserpulse pro Wellenlängenschritt aufgezeichnet und gemittelt. Das Gesamtspektrum wird aus fünf je 0,2 nm breiten Einzelmessungen zusammengesetzt. Die Messposition im Resonator bleibt ebenfalls unverändert. Für die Auswertung der Messung werden sowohl das gemessene, als auch die simulierten Spektren mit ihren Integralen normiert. Der Simulationscode wird in einen Auswertungsalgorithmus eingebettet. Unter Variation der Eingangsparameter T_{vib} und T_{rot} wird durch nichtlineare Regression ein Spektrum berechnet, welches für die gegebene Modellierung nach der Methode der kleinsten Quadrate die minimale Abweichung vom gemessenen Spektrum aufweist. Auf diese Weise werden T_{vib} und T_{rot} gemessen. Bild 5.20 zeigt eine PS Messung von $O_2 B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ in CO₂-Plasma und das simulierte Spektrum mit der geringsten Abweichung.

Die resultierenden Temperaturen sind $T_{vib} = T_{el} = 6115$ K und $T_{rot} = T_{trans} = 2660$ K. Es lässt sich also auch für CO₂-Plasma eine ähnliche Verteilung der inneren Energien feststellen wie im Luft- beziehungsweise O₂-Plasma (siehe Abschnitte 3.6 und 5.3). Damit ist nachgewiesen, dass die Bedingungen im Plasmakern nicht denen eines thermischen Plasmas entsprechen. Die vibratorische Anregung der Moleküle findet bevorzugt statt. Eine derartige Verteilung der inneren Energien im Plasma begünstigt die Dissoziation von CO₂ und ist deshalb anzustreben, wenn CO₂-Moleküle besonders effizient abgebaut werden sollen [1].

Da die Plasmaquelle mit reinem CO₂ betrieben wird, müssen die detektierten O₂-Moleküle

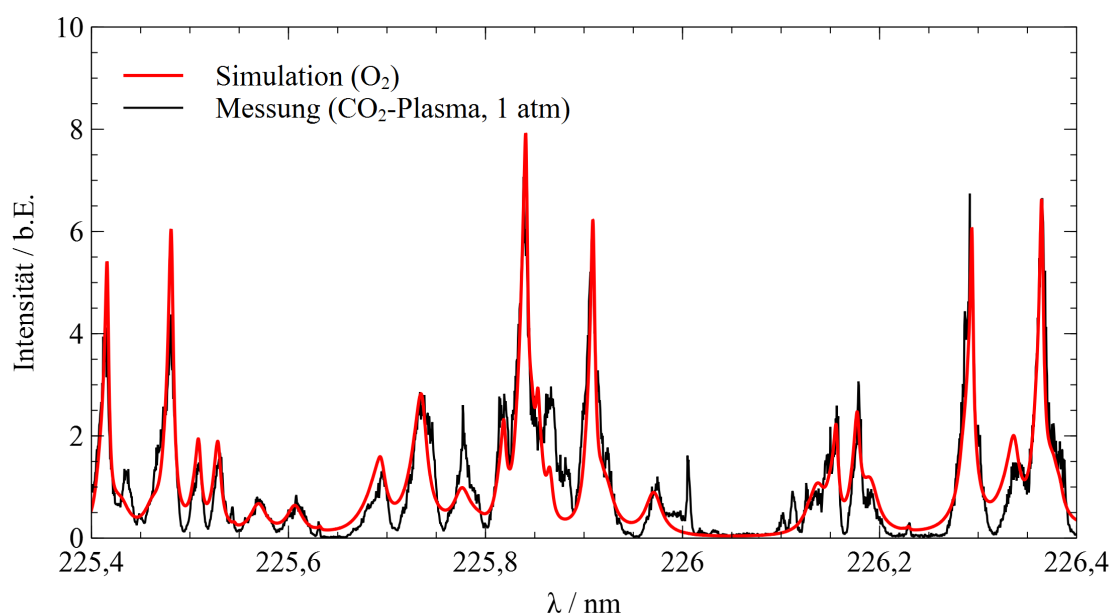


Bild 5.20 PS Messung von $O_2 B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ in CO_2 -Plasma und simuliertes Spektrum mit geringster Abweichung mit $T_{vib} = 6115\text{ K}$ und $T_{rot} = 2660\text{ K}$.

durch Reaktionen in Folge der CO_2 -Dissoziation entstehen. Die Menge des entstandenen O_2 ist deshalb ein wichtiger Indikator dafür, in welchem Umfang die CO_2 -Moleküle durch den Plasmaprozess abgebaut werden. Um dies zu analysieren, werden PS Messungen in CO_2 - und O_2 -Plasma direkt nacheinander durchgeführt, in dem zwischen den beiden Messungen lediglich das Arbeitsgas der Plasmaquelle ausgetauscht wird. Bild 5.21 zeigt die beiden gemessenen Spektren für CO_2 - beziehungsweise O_2 -Plasma. Die Messungen sind unterschiedlich skaliert, damit sie trotz der großen Intensitätsunterschiede in vergleichbarem Detaillierungsgrad dargestellt werden können. Um die beiden Messungen im Hinblick auf die relative O_2 Teilchendichte auszuwerten, werden beide Spektren mit ihrer Resttransmission korrigiert und anschließend über die Wellenlänge integriert. Das Verhältnis der Integrale beträgt $S_{PS}(O_2)/S_{PS}(CO_2) = 14,5667$. Gemäß Gleichung (2.79) gilt $S_{PS} \propto n^2$. Damit erhält man für die beiden Plasmen eine relative Teilchendichte für O_2 von $n_{O_2}(O_2)/n_{O_2}(CO_2) = 3,817$. Im O_2 -Plasma im Plasmakern im Zentrum des Resonators der Plasmaquelle ist also 3,817 mal mehr O_2 vorhanden als im CO_2 Plasma an derselben Position.

Durch Simulationen mit der Software *Chemical Equilibrium with Applications* (CEA) können die Zusammensetzungen, die in thermischen Plasmen zu erwarten sind, abgeschätzt werden [124]. Bilder 5.22 und 5.23 zeigen die Verläufe der Zusammensetzungen für CO_2 beziehungsweise O_2 bei steigender Gastemperatur für Atmosphärendruck. Der Stoffmengenanteil korrespondiert direkt mit der Teilchenzahl einer gegebenen Spezies relativ zur Gesamtzahl an Teilchen. Da das PS Messvolumen für beide Messungen gleich ist, lassen sich die relativen Teilchenzahlen aus den CEA-Simulationen direkt mit der gemessenen relativen O_2 -Teilchendichte der beiden Plasmen vergleichen.

Für thermisches CO_2 -Plasma, ist bei Atmosphärendruck und einer Gastemperatur von 2660 K etwa ein Stoffmengenanteil von 10% O_2 zu erwarten. Thermisches O_2 -Plasma besteht

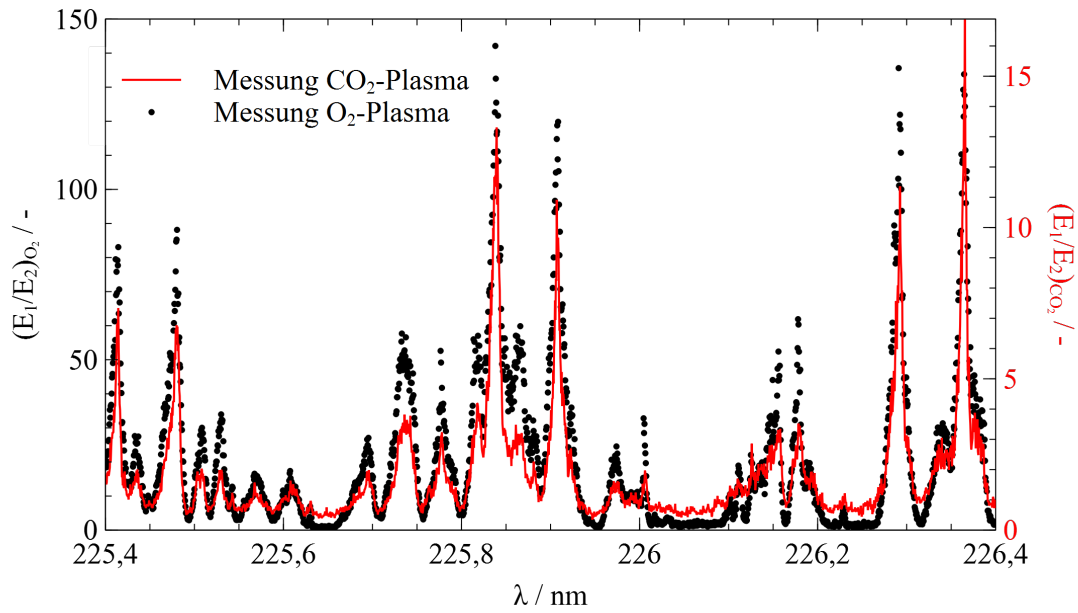


Bild 5.21 PS Messungen von O₂ $B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ in CO₂- und O₂-Plasma.

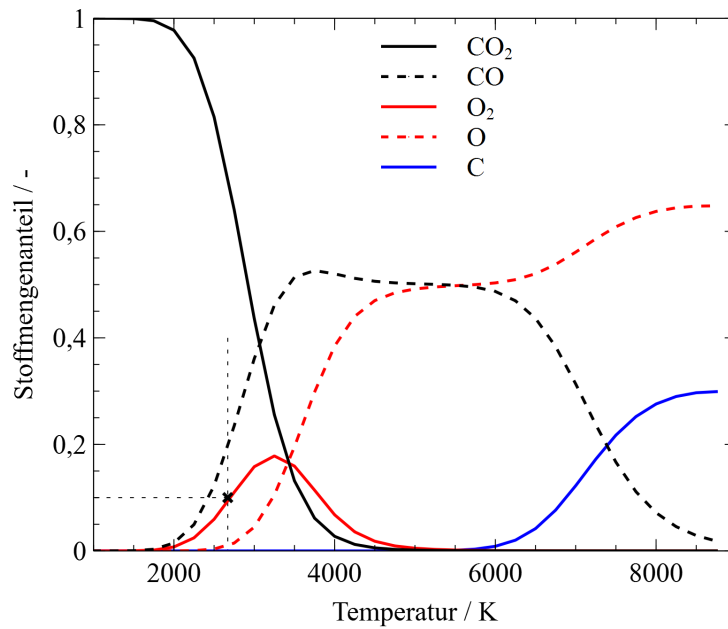


Bild 5.22 Zusammensetzung von thermischem CO₂-Plasma in Abhängigkeit der Gastemperatur bei 1 atm, simuliert mit CEA [124].

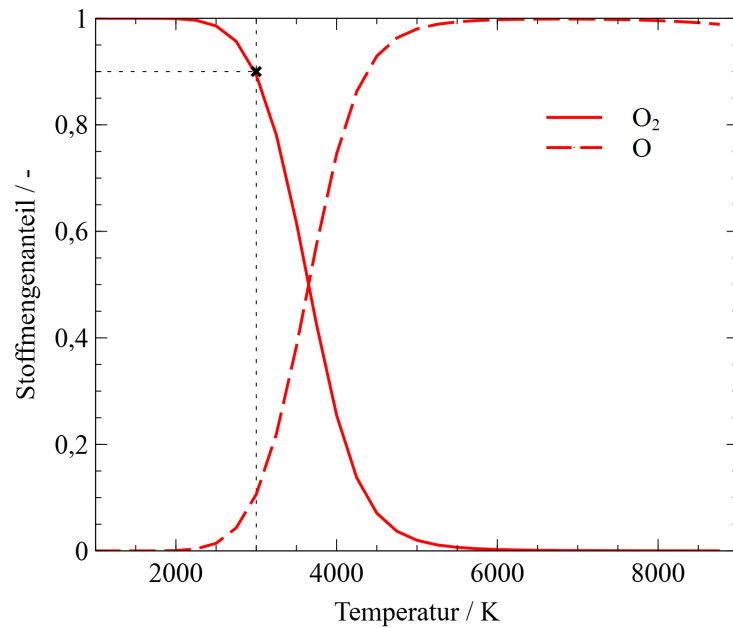


Bild 5.23 Zusammensetzung von thermischem O_2 -Plasma in Abhängigkeit der Gastemperatur bei 1 atm, simuliert mit CEA [124].

bei Atmosphärendruck im Temperaturbereich um 3000 K noch zu etwa 90 % aus O_2 -Molekülen. Das bedeutet also, dass sich in einem thermischen O_2 -Plasma etwa neunmal so viel O_2 nachweisen lassen müsste, wie in thermischem CO_2 -Plasma. Durch die PS Messungen kann allerdings gezeigt werden, dass im untersuchten O_2 -Plasma nur 3,817-mal mehr O_2 -Moleküle vorhanden sind als im CO_2 -Plasma.

Um die Bedeutung dieser Abweichung für den gezielten Abbau von CO_2 durch den Plasmaprozess zu bewerten, sind die zu Grunde liegenden Reaktionen zu betrachten. Die primäre Dissoziationsreaktion im CO_2 -Plasma ist [1]



Das CO_2 wird dann möglichst vollständig abgebaut, wenn die entsprechende Rückreaktion von Gleichung (5.7) vermieden werden kann. Sie erfolgt nach



mit einem Stoßpartner M , der von an der Reaktion unbeteiligten Gasteilchen gestellt werden kann. Um die Rückreaktion zu vermeiden, müssen die O-Radikale anderweitig gebunden werden. Hierfür kommen zwei Reaktionen in Frage. Die erste Reaktion ist die einfache Rekombination von zwei O-Atomen zu O_2 .



Diese Reaktion wird in der Plasmaphysik als *ideales Quenching* bezeichnet [1], denn sie bindet O-Radikale in O_2 -Molekülen und hilft so dabei, Reaktion (5.8) zu vermeiden. Die zweite

Reaktion wird als *super-ideales Quenching* bezeichnet, denn sie bindet nicht nur O-Radikale, sondern unterstützt währenddessen auch den weiteren Abbau von CO₂ nach [125]



Die potentielle Energie der O-Radikale wird also in diesem Fall produktiv genutzt, um den Abbau von CO₂ noch weiter zu unterstützen. Sowohl aus Sicht der Energieeffizienz des Schadstoffabbauprozesses als auch für die Konversionseffizienz des CO₂-Abbaus ist Reaktion (5.10) besonders wichtig. Insgesamt erhält man dann also im Idealfall die resultierende Reaktion [125]



Läuft die Konversion von CO₂ im Plasmaprozess effizienter ab als in einem thermischen Plasma, sollten erhöhte O₂-Konzentrationen feststellbar sein. Für die hier untersuchten Plasmabedingungen ist dies der Fall. Beide Quenchingreaktionen haben die Gemeinsamkeit, dass sie den O₂-Gehalt des Plasmas anheben, allerdings ist Reaktion (5.10) ausschließlich in CO₂-haltigem Plasma möglich, während Reaktion (5.9) sowohl in CO₂- als auch in O₂-Plasma auftreten kann. Die Erkenntnis aus der Untersuchung dieser Arbeit, dass der relative O₂-Gehalt im CO₂-Plasma im Vergleich zum O₂-Plasma etwa 2,36-mal so hoch ist, wie für thermische Plasmen zu erwarten wäre, ist also ein starkes Indiz dafür, dass die CO₂-Konversion im Plasma von den effizienten Quenchingreaktionen Gebrauch macht. Dies wird unterstützt durch die Erkenntnis, dass die innere Energieverteilung der Moleküle im Plasma nicht der eines thermischen Plasmas entspricht, sondern die vibratorischen Freiheitsgrade der Moleküle vermehrt angeregt werden, was den Abbau von CO₂-Molekülen begünstigt. Weiterhin zeigt dies, dass der CO₂-Abbau unter Verwendung eines Mikrowellengenerators vorteilhaft ist, da die Anregung maßgeblich in der Vibration stattfindet. Dies ist ein Vorteil gegenüber anderen Generatortypen.

5.5 Untersuchung von atmosphärischem Luftplasma

Luftplasmen oder im allgemeinen Plasmen aus N₂/O₂-Gemischen werden beispielsweise dazu verwendet, um NO_x zu produzieren [13]. Diese Produkte können dann in der Düngemittelproduktion verwendet werden. Die Untersuchung dieser Arbeit bietet die Gelegenheit, die Bildung von NO im Resonator der Plasmaquelle genauer zu untersuchen.

Luftplasma wird bei Atmosphärendruck in der Plasmaquelle mit 10slm Luft bei 1kW Mikrowellenleistung erzeugt. Die Messposition für die Polarisationspektroskopie befindet sich auch hierbei im Resonator der Plasmaquelle, zentral in der Quarzröhre, um den stationären Plasmakern zu untersuchen. Für die PS Messungen wird die Wellenlänge der Laserstrahlung in 0,25 nm Schritten zwischen 226,1 und 226,4 nm variiert. Pro Wellenlängenschritt werden 20 Laserpulse gemittelt. Um die Laserenergie und das räumliche Strahlprofil über den gesamten Spektralbereich so stabil wie möglich halten zu können, wird das Gesamtspektrum aus drei je 0,2 nm breiten Einzelmessungen zusammengesetzt.

Das gemessene Spektrum enthält Einflüsse von NO und O₂. Bild 5.24 zeigt ein gemessenes und ein simuliertes Polarisationspektrum mit kombiniertem Einfluss der NO_γ und O₂ Schumann-Runge Absorption. Für die Simulation wurde $T_{vib} = 7000\text{ K}$ und $T_{rot} = 3000\text{ K}$ als zu erwartende Bedingung angenommen (siehe Abschnitt 5.3).

Die schmalen Linien im Spektrum sind auf die NO_γ Absorption zurückzuführen. Die Absorptionslinien von O₂ sind aufgrund der Prädissoziation deutlich breiter. Auf den ersten Blick dominieren die schmalen NO-Linien das Spektrum, doch der Einfluss der O₂ Absorption auf

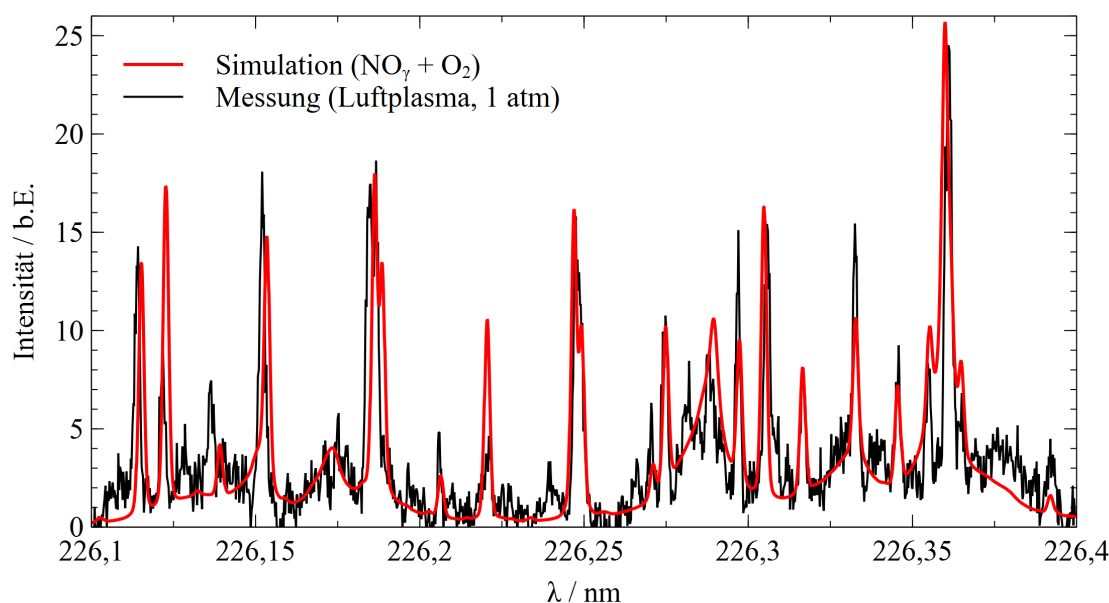


Bild 5.24 PS Messung in Luftplasma bei Atmosphärendruck mit Simulation von NO_γ $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ und O_2 Schumann-Runge $B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ bei $T_{vib} = 7000$ K und $T_{rot} = 3000$ K mit relativer Teilchendichte $n_{\text{O}_2}/n_{\text{NO}} = 1500$.

die Form des Spektrums ist ebenfalls ausgeprägt. Zur Verdeutlichung werden in Bild 5.25 die individuellen Beiträge von NO und O_2 auf die Gesamtsimulation aus Bild 5.24 aufgeschlüsselt.

Mit der kombinierten Simulation von NO_γ und O_2 Schumann-Runge gelingt es, das gemessene Spektrum sehr gut nachzubilden. In dieser Form sind die Simulationen allerdings nicht im selben Maße für Messungen von T_{vib} und T_{rot} geeignet. Dies hat mehrere Gründe. Lediglich das ($v' = 0, v'' = 0$) Vibrationsband von NO_γ hat im betrachteten Spektralbereich einen Einfluss auf die Messung und die Intensität der O_2 -Linien ist hier zu gering um sie verlässlich für eine Messung von T_{vib} zu verwenden. In Bezug auf T_{rot} würden sich die Spektren zwar prinzipiell auswerten lassen, allerdings stimmen nicht alle Linienpositionen der Simulation exakt genug mit denen der hochauflösenden Messung überein. Ein Algorithmus zur Bestimmung von T_{rot} , wie er in Abschnitt 5.4 für die Auswertung der Messungen in CO_2 -Plasma zum Einsatz kam, führt hier nicht zu sinnvollen Ergebnissen. Dies liegt daran, dass die fehlende Übereinstimmung der Linienpositionen durch eine unphysikalische Erhöhung der Dopplerbreite in der Simulation kompensiert wird. Die gemessenen Werte für $T_{trans} = T_{rot}$ werden vom Algorithmus zu sehr vergrößert, um die Linien künstlich zu verbreitern. Für eine akkurate Messung von T_{rot} müsste deshalb die Modellierung von NO_γ verbessert werden. Einen signifikanten Einfluss haben die spektroskopischen Konstanten. Wie in Abschnitt 4.5 diskutiert wurde, sind die hier verwendeten Konstanten bereits das Resultat von systematischen Variationen einer Vielzahl von in der Literatur verfügbaren Daten. Die kleinen Abweichungen, die noch zwischen Simulation und Messung bestehen, sind ein Indikator dafür, dass die Polarisationspektroskopie als spektral sehr hochauflösende Messmethode ein inhärentes Potential für die Überprüfung spektroskopischer Modelle und Konstanten aufweist.

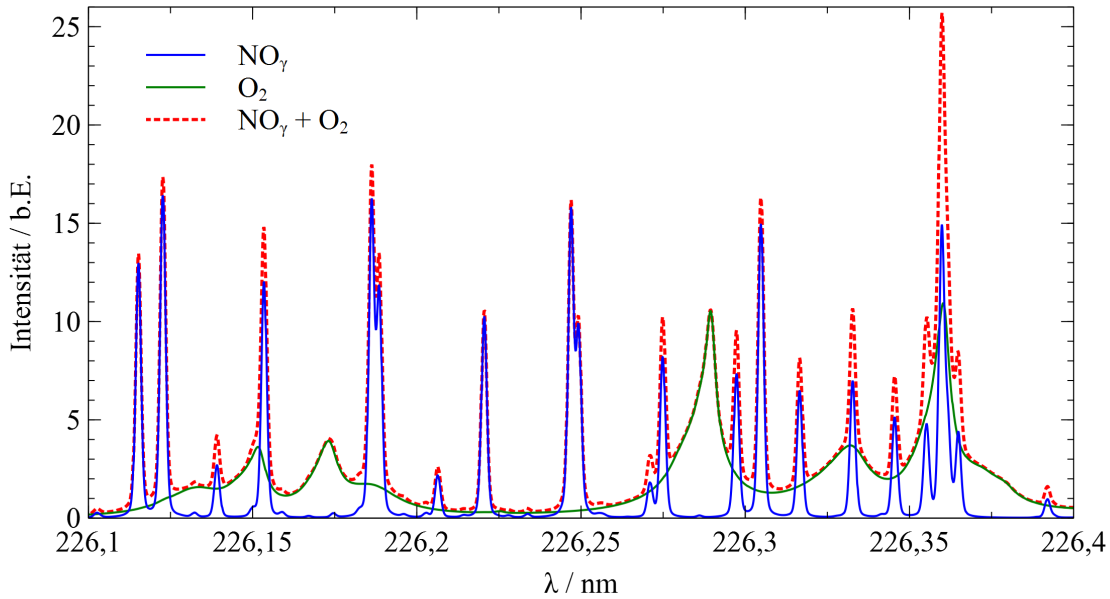
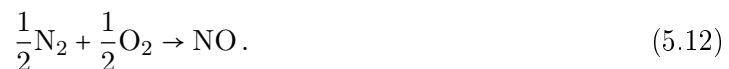


Bild 5.25 Isolierte Einflüsse von NO und O₂ auf das simulierte Spektrum aus Bild 5.24.

Unter Annahme der zu erwartenden Temperaturen $T_{vib} = 7000\text{ K}$ und $T_{rot} = 3000\text{ K}$ (siehe Abschnitt 5.3) ermöglichen die PS Messungen im Luftplasma eine Auswertung der relativen Teilchendichte n_{O_2}/n_{NO} im Zentrum des Resonators der Plasmaquelle. Hierzu können die relativen Intensitäten für beide Spezies verglichen werden. Im untersuchten Spektralbereich stammen die O₂-Linien im Wesentlichen aus Vibrationsbanden mit $v'' \geq 5$, während für NO ein Vibrationsband mit $v'' = 0$ detektiert wird. Um O₂ in diesem Spektralbereich detektieren zu können, muss seine vibratorische Anregung also deutlich höher sein. Da die detektierten Übergänge beider Spezies über vergleichbar große Einsteinkoeffizienten verfügen, muss n_{O_2} für das gemessene Spektrum deutlich größer sein als n_{NO} . Tatsächlich lässt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung für eine relative Teilchendichte $n_{O_2}/n_{NO} = 1500$ erreichen, wie in Bild 5.24 gezeigt ist. Eine Unsicherheit dieser Messung ergibt sich aus der Genauigkeit der verwendeten Einsteinkoeffizienten für die simulierten NO- und O₂-Übergänge. Da in den verwendeten Quellen für die Datensätze keine Unsicherheiten für die Einsteinkoeffizienten angegeben werden, wird dieser Einfluss hier allerdings nicht weiter beachtet. Um die Unsicherheit experimentell abzuschätzen, wurden Simulationen mit abweichenden relativen Teilchendichten durchgeführt. Jenseits einer relativen Teilchendichte $n_{O_2}/n_{NO} = 1500 \pm 100$ werden die Einflüsse von O₂ beziehungsweise NO auf das Gesamtspektrum jeweils so dominant, dass die Messung nicht mehr zufriedenstellend genau durch die Simulation approximiert wird. Auch mit dieser konservativen Schätzung, ist die Unsicherheit der Messung von n_{O_2}/n_{NO} mit dem verwendeten Modell also kleiner als 10%.

Der übergeordnete Mechanismus der NO-Synthese in Luftplasma folgt der Reaktion [1]



Reaktion (5.12) resultiert aus vielen möglichen Teilreaktionen, wie zum Beispiel dem *Zeldovich*

Mechanismus [1].



N_2^* ist hierbei ein vibratorisch angeregtes N_2 -Molekül. Die beiden Reaktionen des Zeldovich Mechanismus können einen Kreislauf bilden, bei dem stetig NO produziert wird. Voraussetzung hierfür ist eine vibratorische Anregung der N_2 -Moleküle im Plasma.

Die Erkenntnis, dass an der Messposition etwa 1500-mal mehr O_2 also NO präsent ist, lässt darauf schließen, dass die Reaktion (5.12) und somit (5.13) und (5.14) im Zentrum des Resonators eine untergeordnete Rolle spielen. Der geringe NO-Gehalt legt die Vermutung nahe, dass die detektierten NO-Moleküle nicht im heißen Plasmakern des Resonators, sondern in den kälteren Randbereichen des Plasmas entstehen und anschließend durch Diffusion zur Messposition gelangen. Der Plasmaprozess dient in diesem Fall zur Aktivierung der Gasspezies, während die Bildung von NO dann hauptsächlich jenseits des heißen Plasmakerns stattfindet. Ist das Ziel des Plasmaprozesses die NO-Synthese, bedeutet dies, dass eine effiziente Abkühlung des Plasmas, beispielsweise durch Maximierung des Oberflächenkontaktes stromabwärts von der Plasmaquelle die Bildung von NO begünstigen kann.

5.6 Fazit

Der für diese Arbeit entwickelte polarisationsspektroskopische Messansatz ist für die Untersuchung von Plasmaprozessen geeignet. Die prinzipielle Möglichkeit für Analysen des Grundzustands atomarer Spezies ist gegeben, wie mit Hilfe von Messungen am Xenon $7p[1/2]_0$ Zwei-Photonen Absorptionsübergang demonstriert werden konnte. Für erfolgreiche Messungen dieser Art an atomarem Sauerstoff im Plasma sind allerdings vergleichsweise hohe Teilchendichten notwendig. Quenching spielt hierbei keine Rolle. Sollen vornehmlich atomare Spezies in Plasmaprozessen untersucht werden, ist eine Steigerung der Empfindlichkeit über die Verwendung von Linearpolarisatoren mit besserem Auslöschungsvermögen oder eine maßgebliche Erhöhung der Laserintensitäten anzustreben. Eine weitere Einschränkung ist, dass PS Messungen von O grundsätzlich durch O_2 gestört werden können, sodass O Messungen in Plasmabedingungen mit schwacher Dissoziation zusätzlich erschwert werden.

Die PS Methode zeigt außerdem großes Potential für spektral hochauflösende Untersuchungen molekularer Spezies sowohl für die inneren Energieverteilungen der Moleküle im Plasmazustand als auch für Untersuchungen von Plasmazusammensetzungen. Die Detektion von NO ist vornehmlich für Anwendungen mit Luftplasmen beziehungsweise N_2/O_2 -Gasgemischen von Interesse. Insbesondere für die Untersuchung von Prozessen, deren explizites Ziel es ist, NO zu produzieren oder abzubauen, kann PS an NO ein wertvolles Messwerkzeug darstellen.

Die erstmalige Detektion von O_2 mit Hilfe von PS ist ein wichtiger Schritt, um die Anwendbarkeit der Messmethode auf weitere mögliche Plasmaprozesse auszuweiten. Nicht nur ist O_2 ein prominenter Bestandteil von O_2 -haltigen Plasmen, es ist beispielsweise ebenfalls ein wichtiges Produkt beim effizienten Abbau von CO_2 . Anhand der beiden Anwendungsfälle in Luft- und CO_2 -Plasma konnte demonstriert werden, dass mit der nun gegebenen Möglichkeit der O_2 -Detektion eine wichtige Lücke für die Analyse von Plasmaprozessen mit PS geschlossen werden konnte.

6 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der laserdiagnostischen Messmethode der Polarisationspektroskopie (PS) mit dem Ziel, ihr Potential für Forschungs- und Entwicklungsanwendung in der Plasmatechnologie zu demonstrieren. Polarisationspektroskopie ist eine kohärente laserdiagnostische Messmethode, bei der das Messsignal einem Laserstrahl in Form einer Polarisationsänderung aufgeprägt wird. Um dies zu erreichen, wird ein linear polarisierter Messstrahl an der gewünschten Messposition mit einem zirkular polarisierten Laserstrahl, dem intensiveren Pumpstrahl, gekreuzt. Durch Absorption des Pumpstrahls, werden die Absorptionseigenschaften des Mediums verändert, sodass unterschiedliche Polarisationsanteile des Messstrahls verschieden stark absorbiert werden und sich zudem eine Phasenverschiebung seiner Polarisationssebene ergibt. Die Polarisation des Messstrahls wird elliptisch. Hinter einem analysierenden Polarisator kann diese Polarisationsänderung empfindlich detektiert werden.

Für diese Arbeit wurde ein Messaufbau entworfen, der spektral hochauflösende Messungen um 226 nm ermöglichen soll. In diesem Spektralbereich können prinzipiell mit O, O₂, und NO drei unterschiedliche Spezies mit Relevanz für verschiedene Plasmaanwendungen detektiert werden.

Neben dem optischen Aufbau für die Polarisationspektroskopie wurde außerdem die präzise Synchronisierung der verschiedenen Elemente des Versuchsaufbaus, sowie die Datenerfassung speziell für diese Arbeit entwickelt. Der Messaufbau verwendet einen einzelnen Farbstofflaser, dessen Wellenlänge während der Messung fein durchgestimmt werden kann, als Laserquelle für Mess- und Pumpstrahl. Beide Strahlen sind kopropagierend ausgerichtet. Damit unterscheidet sich der Versuchsaufbau von vielen bisherigen Polarisationspektroskopieexperimenten, bei denen die spektralen Linienformen analytisch berechnet werden konnten. Eine alternative Modellierung für die Linienform mit Hilfe einer komplexen Fehlerfunktion wurde entwickelt. Sie modelliert sowohl lorentz- als auch gaußförmige Verbreiterungsmechanismen und erlaubt es, auch asymmetrische Linienprofile zu approximieren.

Der Versuchsaufbau wurde mit Messungen des Xenon $7p[1/2]_0$ Zwei-Photonen Absorptionsübergangs qualifiziert. Dieser Übergang wurde für diese Arbeit zum ersten Mal mit der Methode der Polarisationspektroskopie untersucht. Eine speziell für diese Arbeit entwickelte Kaltgaszelle erlaubte Messungen des Xenonübergangs bei präzise kontrollierbaren Drücken. Das spezielle Zellendesign zeichnet sich dadurch aus, dass die Polarisation von Pump- und Messstrahl so minimal wie möglich von den Fenstern der Zelle beeinflusst werden. Die Auswahl von geeignetem Fenstermaterial und der Einsatz separater Fenster für beide Strahlen sind hierfür die entscheidenden Einflussfaktoren.

Zur Überprüfung der Modellierung der spektralen Linienform wurden druckabhängige Eigenschaften von Zwei-Photonen Absorptionslinien von Xenon ausgenutzt. Mit steigendem Druck sollte der lorentzförmige Anteil der Absorptionslinien linear ansteigen. Außerdem sollte eine lineare, druckabhängige Rotverschiebung der Zentralwellenlänge der Absorption feststellbar sein. Beide dieser Eigenschaften konnten durch systematische Messungen über einen Druckbereich > 500 mbar bestätigt werden. Die Analysen erfolgten für Messungen mit asymmetrischer und symmetrischer Linienform. Die Druckverbreiterung beträgt 1,475 pm/bar. Die instrumentelle Verbreiterung des Aufbaus wurde gemessen zu 0,264 pm. Die druckabhängige Rotverschiebung

der Zentralwellenlänge ist 1,685 pm/bar. Das lineare Verhalten von Druckverbreiterung und Rotverschiebung konnte nachgewiesen und der Modellierungsansatz der Linienformen somit bestätigt werden. Zudem wurden erstmalig Daten hierzu für den Xenon $7p[1/2]_0$ -Übergang gesammelt. Diese Daten können bei der Qualifizierung vergleichbarer Messaufbauten als Referenz eingesetzt werden.

Die Xenonuntersuchungen demonstrierten außerdem die prinzipielle Eignung des Versuchsaufbaus für die Detektion des Grundzustands atomarer Spezies. Eine Abschätzung für die Messempfindlichkeit für atomaren Sauerstoff ergab ein unteres Detektionslimit von $n_{\text{O}} \geq 3,29 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$. Ein Vergleich mit der Empfindlichkeit von Polarisationspektroskopie an Wasserstoffatomen legt nahe, dass die Justierung des Aufbaus dieser Arbeit nah am Optimum liegen muss. Eine potentielle Erhöhung der Empfindlichkeit um mindestens drei Größenordnungen ließe sich in erster Linie mit einer Laserquelle mit Laserpulsen höherer Energie oder Linearpolarisatoren mit besserem Auslöschungsvermögen realisieren.

Für die Untersuchung der molekularen Spezies wurde ein Line-by-Line Code für die Simulation von Polarisationspektren von O_2 Schumann-Runge $B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ und vier NO-Absorptionsübergängen ($\gamma, \beta, \delta, \epsilon$) entwickelt. Da O_2 noch nie zuvor mit der Polarisationspektroskopie detektiert wurde, wurden zunächst Messungen an reinem O_2 -Plasma durchgeführt. Hierfür wurde eine mikrowellengetriebene Plasmaquelle verwendet. Sie erzeugt Plasma bei Atmosphärendruck. Zu erwartende Plasmabedingungen unter Annahme von $T_{\text{trans}} = T_{\text{rot}}$ und $T_{\text{vib}} = T_{\text{el}}$ für O_2 -Plasma wurden mit Hilfe von Daten aus der Entwicklungsphase der Plasmaquelle und eigens für diese Arbeit durchgeführten emissionsspektroskopischen Messungen definiert. Die PS Messungen im O_2 -Plasma stimmten sehr gut mit den Simulationsergebnissen für die zu erwartenden Bedingungen überein. Der neu entwickelte Simulationscode wurde somit verifiziert. Da das angewandte Messverfahren über eine sehr hohe spektrale Auflösung verfügt, war die korrekte Simulation der Polarisationspektren eine herausfordernde Aufgabe. Insbesondere die Prädissoziation hat einen sehr großen Einfluss auf die spektralen Linienformen, sodass jede Rotationslinie separat verbreitert werden muss. Um den Messbereich dieser Arbeit besser erfassen zu können, wurden neue Prädissoziationslinienbreiten durch nichtlineare Extrapolation aus Literaturwerten bestimmt. Die Messungen dieser Arbeit dienen als experimenteller Nachweis für diese Erweiterung der Datenbank.

Anhand von zwei Anwendungsfällen konnte das Potential von PS für die Analyse von Plasmaprozessen demonstriert werden. Messungen von O_2 in CO_2 -Plasma zeigten, dass thermisches Nichtgleichgewicht mit $T_{\text{rot}} = 2660 \text{ K}$ und $T_{\text{vib}} = 6115 \text{ K}$ im Resonator der untersuchten Plasmaquelle herrscht. Derartige Bedingungen begünstigen einen effizienten Abbau von CO_2 im Plasmaprozess. Eine Vergleichsmessung im O_2 -Plasma zeigte, dass das CO_2 -Plasma etwa 2,4-mal mehr O_2 enthält, als in einem thermischen CO_2 -Plasma zu erwarten wäre. Diese Erkenntnis unterstützt die Beobachtung des thermischen Nichtgleichgewichts und bestätigt die erhöhte Effizienz der CO_2 -Konversion im Plasmaprozess.

Für einen weiteren Anwendungsfall wurde ein Luftplasma bei atmosphärischem Druck erzeugt. Die gemessenen Spektren konnten durch eine gemeinsame Simulation von O_2 Schumann-Runge $B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ und NO $\gamma A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ Absorption modelliert werden. Die Ergebnisse legen eine relative Teilchendichte von $\frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{NO}}} = 1500$ an der Messposition im Resonator der Plasmaquelle nahe. Derartig geringe NO-Konzentrationen im Resonator sprechen dafür, dass das NO nicht im Kernplasma des Resonators entsteht, sondern durch Diffusion aus den äußeren Bereichen kälteren Plasmas an die Messposition gelangt.

Durch die Anwendungsfälle konnte das Potential der Polarisationspektroskopie als laserdiagnostisches Instrument für die Erforschung und Entwicklung von Plasmaprozessen, beispielsweise für die NO_x -Synthese oder den Abbau von klimaschädlichen Abgasen, demonstriert werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Fridman, A.: *Plasma Chemistry*. Cambridge University Press, 2008.
- [2] Fußmann, G.: *Einführung in die Plasmaphysik*. Vorlesungsmanuskript, Humboldt Universität zu Berlin, 2005.
- [3] Janzen, G.: *Plasmatechnik*. Hüthig, 1992.
- [4] Bang, S.B., Chung, T.H. und Kim, Y.: *Plasma enhanced chemical vapor deposition of silicon oxide films using TMOS/O₂ gas and plasma diagnostics*. Thin Solid Films, 444:125–131, 2003.
- [5] Barbarino, M.: *A brief history of nuclear fusion*. Nature Physics, 16(9):890–893, 2020.
- [6] Tanaka, Hiromasa, Mizuno, Masaaki, Ishikawa, Kenji, Takeda, Keigo, Nakamura, Kae, Utsumi, Fumi, Kajiyama, Hiroaki, Kano, Hiroyuki, Okazaki, Yasumasa, Toyokuni, Shinn-ya *et al.*: *Plasma medical science for cancer therapy: toward cancer therapy using nonthermal atmospheric pressure plasma*. IEEE Transactions on plasma science, 42(12):3760–3764, 2014.
- [7] Fasoulas, S.: *Experimentelle und theoretische Charakterisierung einer hochenthalpen Stickstoffströmung zur Wiedereintrittssimulation*. Dissertation, Universität Stuttgart, Institut für Raumfahrssysteme, 1995.
- [8] Hermann, T.: *Emissionsspektroskopische Analyse einer hyperbolischen Wiedereintrittsströmung im Plasmawindkanal*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2017.
- [9] Marynowski, T.: *Charakterisierung von Kohlendioxid-Plasmaströmungen für Eintrittsmanöver in der Marsatmosphäre*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2016.
- [10] Loehle, S., Fasoulas, S., Herdrich, G., Hermann, T., Massuti-Ballester, B., Meindl, A., Pagan, A. S. und Zander, F.: *The Plasma Wind Tunnels at the Institute of Space Systems: Current Status and Challenges*. In: *46th Aerodynamic Measurement Technology and Ground Testing Conference*. AIAA, 2016.
- [11] Loehle, S., Hermann, T. und Zander, F.: *Experimental Assessment of the Performance of Ablative Heat Shield Materials from Plasma Wind Tunnel Testing*. CEAS Space Journal, 2017.
- [12] Loehle, S., Zander, F., Hermann, T., Eberhart, M., Meindl, A., Oefele, R., Vaubaillon, J., Colas, F., Vernazza, P., Drouard, A. und Gattacceca, J.: *Experimental Simulation of Meteorite Ablation during Earth Entry using a Plasma Wind Tunnel*. Astrophysical Journal, 837(2), 2017.
- [13] Kim, T., Song, S., Kim, J. und Iwasaki, R.: *Formation of NO_x from Air and N₂/O₂ mixtures using a nonthermal microwave plasma system*. Japanese Journal of Applied Physics, 49(12R):126201, 2010.

- [14] Snoeckx, R. und Bogaerts, A.: *Plasma technology – A novel solution for CO₂ conversion?* Chem. Soc. Rev., 46:5805–5863, 2017.
- [15] Tiliakos, N. T., Burton, R. L. und Krier, H.: *Arcjet Anode Plasma Measurements Using Electrostatic Probes*. JPP, 14(4):560–567, Juli 1998.
- [16] Loehle, S., Fasoulas, S. und Herdrich, G.: *Messverfahren für strömende Plasmen*. Vorlesungsmanuskript, Universität Stuttgart, 2011.
- [17] Loehle, S.: *Review of Heat Flux Measurements for High Enthalpy Flows*. In: *32nd AIAA Aerodynamic Measurement Technology and Ground Testing Conference*. AIAA, jun 2016.
- [18] Hufgard, F., Loehle, S., McGilvray, M., Hermann, T., Schweikert, S., Wolfersdorf, J. von, Steelant, J. und Fasoulas, S.: *Plenum Pressure Behavior in Transiently Heat Loaded Transpiration Cooling System*. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 35(2):256–267, Dezember 2021.
- [19] Fasoulas, S., Stöckle, T. und Auweter-Kurtz, M.: *Measurement of Specific Enthalpy in Plasma Wind Tunnels using a Mass Injection Probe*. In: *32nd Thermophysics Conference*. AIAA, 1997.
- [20] Loehle, S., Steinbeck, A. und Fasoulas, S.: *Local Mass-Specific Enthalpy Measurements with a New Mass Injection Probe*. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 30(2):301–307, 2016.
- [21] Hermann, T., Loehle, S., Zander, F., Fulge, H. und Fasoulas, S.: *Characterization of a Re-entry Plasma Wind Tunnel Flow with Vacuum Ultraviolet to Near Infrared Spectroscopy*. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 30(3):673–688, 2016.
- [22] Röpcke, J., Lombardi, G., Rousseau, A und Davies, PB: *Application of mid-infrared tunable diode laser absorption spectroscopy to plasma diagnostics: A review*. Plasma Sources Science and Technology, 15(4):S148, 2006.
- [23] Loehle, S.: *Untersuchung von Wiedereintrittsplasmen mit Hilfe laserinduzierter Fluoreszenzmessungen*. Dissertation, Universität Stuttgart, Institut für Raumfahrssysteme, 2006.
- [24] Leins, M.: *Development and Spectroscopic Investigation of a Microwave Plasma Source for the Decomposition of Waste Gases*. Dissertation, Universität Stuttgart, Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik und Plasmatechnologie, 2010.
- [25] Marynowski, T., Loehle, S. und Fasoulas, S.: *Two-Photon Absorption Laser-Induced Fluorescence Investigation of CO₂ Plasmas for Mars Entry*. AIAA Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 28(3), 2014.
- [26] Dumitrache, C., Gallant, A., Stancu, G.D. und Laux, C.O.: *Femtosecond two-photon absorption laser induced fluorescence (fs-TALIF) imaging of atomic nitrogen in nanosecond repetitive discharges*. In: *AIAA Scitech 2019 Forum*, 2019.
- [27] Dumitrache, C., Gallant, A., Stancu, G.D. und Laux, C.O.: *Ground-State Atomic Nitrogen Measurements using fs-TALIF in High-Pressure NRP Discharges*. In: *AIAA Scitech 2020 Forum*, 2020.

- [28] Czarnetzki, U: *Application of non-linear optical methods to plasma diagnostics*. Le Journal de Physique IV, 7(C4):C4–175, 1997.
- [29] Lempert, W.R. und Adamovich, I.V.: *Coherent anti-Stokes Raman scattering and spontaneous Raman scattering diagnostics of nonequilibrium plasmas and flows*. Journal of Physics D: Applied Physics, 47(43):433001, 2014.
- [30] Picard, Y. J., Grisch, F., Attal-Trétout, B. und Le Boiteux, S.: *Atomic oxygen detection using two-photon degenerate four wave mixing*. Zeitschrift für Physik D, 39:49–58, 1997.
- [31] V., Krüger, Le Boiteux, S., Picard, Y. J. und Attal-Trétout, B.: *Atomic oxygen detection in flames using two-photon degenerate four-wave mixing*. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 33:2887–2905, 2000.
- [32] Wiemann, C. F. und Hänsch, T. W.: *Doppler-Free Laser Polarization Spectroscopy*. Physical Review Letters, 36(20):1170–1173, 1976.
- [33] Nyholm, K., Fritzson, R., Georgiev, N. und Aldén, M.: *Two-photon induced polarization spectroscopy applied to the detection of NH_3 and CO molecules in cold flows and flames*. Optics Communications, 114:76–82, 1995.
- [34] Kaminski, C. F., Löfstedt, B., Fritzson, R. und Alden, M.: *Two-photon polarization spectroscopy and (2+3)-photon laser induced fluorescence of N_2* . Optics Communication, 129:38–43, 1996.
- [35] Suvernev, AA, Dreizler, A, Dreier, T und Wolfrum, J: *Polarization-spectroscopic measurement and spectral simulation of OH ($A^2\Sigma^- - X^2\Pi$) and NH ($A^3\Pi^- - X^3\Sigma$) transitions in atmospheric pressure flames*. Applied Physics B, 61(5):421–427, 1995.
- [36] Kiefer, J., Li, Z., Zetterberg, J., Linvin, M. und Alden, M.: *Simultaneous laser-induced fluorescence and sub-Doppler polarization spectroscopy of the CH radical*. Optics Communications, 270:347–352, 2007.
- [37] Löfstedt, B., Fritzson, R. und Alden, M.: *Investigation of NO detection in flames by the use of polarization spectroscopy*. Applied Optics, 35:2140–2146, 1996.
- [38] Dux, R., Grützmaker, K., Rosa, M. I. de la und Wende, B.: *Absolute determination of local ground-state densities of atomic hydrogen in nonlocal-thermodynamic-equilibrium environments by two-photon polarization spectroscopy*. Physical Review E, 51(2):1416–1427, 1995.
- [39] Gianfrani, L, Sasso, A, Tino, GM und Marin, F: *Polarization spectroscopy of atomic oxygen by dye and semiconductor diode lasers*. Il Nuovo Cimento D, 13(10):1221–1234, 1991.
- [40] Harris, ML, Adams, CS, Cornish, SL, McLeod, IC, Tarleton, E und Hughes, IG: *Polarization spectroscopy in rubidium and cesium*. Physical Review A, 73(6):062509, 2006.
- [41] Löfstedt, Bengt und Aldén, Marcus: *Simultaneous detection of OH and NO in a flame using polarization spectroscopy*. Optics communications, 124(3-4):251–257, 1996.
- [42] Goehlich, A., Kawetzki, T. und Döbele, H. F.: *On absolute calibration with xenon of laser diagnostic methods based on two-photon absorption*. Journal of Chemical Physics, 108(22):9362–9370, 1998.

- [43] Demtröder, Wolfgang: *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer, 2016.
- [44] Raman, Chandrasekhara Venkata: *A new radiation*. Indian Journal of physics, 2:387–398, 1928.
- [45] Demtröder, Wolfgang: *Laserspektroskopie, 5te Edition*. Springer.
- [46] Hanson, R.K., Spearrin, R.M. und Goldenstein, C.S.: *Spectroscopy and Optical Diagnostics for Gases*. Springer, 2016.
- [47] Herzberg, G. und Spinks, J.W.T.: *Atomic Spectra and Atomic Structure*. Courier Corporation, 1944.
- [48] Martin, W. und Wiese, W.: *Atomic Spectroscopy*. Springer Handbook of Atomic, Seite 175, 2006.
- [49] Herzberg, G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure. Vol.1: Spectra of Diatomic Molecules, 2nd Edition*. D. Van Nostrand Company, 1950.
- [50] Dreizler, A.: *Einführung in die Quantenmechanik und Spektroskopie*. Vorlesungsmanuskript, Universität Stuttgart, 2011.
- [51] Dunham, J. L.: *The Energy Levels of a Rotating Vibrator*. Phys. Rev., 41:721–731, Sep 1932.
- [52] Linstrom, P.J. und Mallard, W.G.: *The NIST Chemistry WebBook: A Tool for Chemical Data Access on the Internet*. 1998. <https://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [53] Smith, A.J., Beck, J., Fertig, M. und Liebhart, H.: *Plasma Radiation Database PARADE V3.2: Final Report Issue 9*. 2013.
- [54] Hilborn, Robert C: *Einstein coefficients, cross sections, f values, dipole moments, and all that*. American Journal of Physics, 50(11):982–986, 1982.
- [55] Eckbreth, A.C.: *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*, Band 3. CRC press, 1996.
- [56] Kneubühl, F.K. und Sigrist, M.W.: *Laser*. Springer, 2008.
- [57] Liu, Y., Lin, J., Huang, G., Guo, Y. und Duan, C.: *Simple empirical analytical approximation to the Voigt profile*. Journal of the Optical Society of America B, 18(5):666–672, 2001.
- [58] Olivero, J. J. und Longbothum, R. L.: *Empirical Fits to the Voigt Line Width: A Brief Review*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 17:233–236, 1977.
- [59] Cosby, PC, Park, H, Copeland, Richard A und Slanger, TG: *Predissociation linewidths in O₂ B³Σ_u⁻ (v= 0, 2)*. The Journal of chemical physics, 98(7):5117–5133, 1993.
- [60] Laux, C.O.: *Optical diagnostics and radiative emission of air plasmas*. Dissertation, Stanford University, 1993.

- [61] Burkert, A, Müller, D und Paa, W: *Si and SiO detection in a HMDSO/propane/air flame using spatially resolved optical emission spectroscopy (OES)*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 114:101–108, 2013.
- [62] Fantz, Ursel: *Emission spectroscopy of molecular low pressure plasmas*. Contributions to Plasma Physics, 44(5-6):508–515, 2004.
- [63] Thorne, A., Litzén, U. und Johansson, S.: *Spectrophysics: Principles and Applications*. Springer Science & Business Media, 1999.
- [64] Fulge, H., Loehle, S. und Fasoulas, S.: *A Noise Resistant Abel Transformation Algorithm tested on Optical Emission Spectroscopy*. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 30(2):266–273, 2016.
- [65] Kreidberg, L.: *Exoplanet Atmosphere Measurements from Transmission Spectroscopy and other Planet-Star Combined Light Observations*. arXiv Vordruck, arXiv:1709.05941, 2017.
- [66] Nomura, S. und Komurasaki, K.: *Translational temperature measurements in a shock layer by point-measurement laser absorption spectroscopy*. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 29(4):649–652, 2015.
- [67] Döbele, H. F., Mosbach, T., Niemi, K. und Schulz-Von Der Gathen, V.: *Laser-induced Fluorescence Measurements of Absolute Atomic Densities: Concepts and Limitations*. Plasma Sources Science and Technology, 14:S31–S41, 2005.
- [68] Fletcher, D.: *Arcjet flow properties determined from laser-induced fluorescence of atomic nitrogen*. Applied Optics, 38(9):1850–1858, 1999.
- [69] Niemi, K., Schulz-Von Der Gathen, V. und Döbele, H.F.: *Absolute calibration of atomic density measurements by laser-induced fluorescence spectroscopy with two-photon excitation*. Journal of Physics D: Applied Physics, 34(15):2330, 2001.
- [70] Niemi, K., Schulz-Von Der Gathen, V. und Döbele, H.F.: *Absolute atomic oxygen density measurements by two-photon absorption laser-induced fluorescence spectroscopy in an RF-excited atmospheric pressure plasma jet*. Plasma Sources Science and Technology, 14(2):375, 2005.
- [71] Bamford, D.J., Jusinski, L.E. und Bischel, W.K.: *Absolute two-photon absorption and three-photon ionization cross sections for atomic oxygen*. Physical Review A, 34(1):185, 1986.
- [72] Alekseev, V. und Setser, D.W.: *Quenching Rate Constants and Product Assignments for Reactions of Xe ($7p [3/2]_2$, $7p [5/2]_2$, and $6p' [3/2]_2$) Atoms with Rare Gases, CO, H₂, N₂O, CH₄, and Halogen-Containing Molecules*. The Journal of Physical Chemistry, 100(14):5766–5780, 1996.
- [73] Steiger, A.: *Starkverbreiterung des 2S-Zustands von Wasserstoff und Deuterium in Bogenplasmen niedriger Dichte*. Dissertation, Technische Universität Berlin, Fachbereich 4 (Physik), 1993.
- [74] Kulatilaka, W.D., Gord, J.R. und Roy, S.: *Femtosecond two-photon LIF imaging of atomic species using a frequency-quadrupled Ti: sapphire laser*. Applied Physics B, 116(1):7–13, 2014.

- [75] Sutherland, R.L.: *Handbook of Nonlinear Optics*. CRC press, 2003.
- [76] Boyd, R.W.: *Nonlinear Optics, Third Edition*. Academic Press, Inc., Orlando, FL, USA, 2008, ISBN 0123694701 9780123694706.
- [77] L. Kronig, R. de: *On the Theory of Dispersion of X-Rays*. J. Opt. Soc. Am., 12(6):547–557, Jun 1926.
- [78] Ma, W., Foltynowicz, A. und Axner, O.: *Theoretical description of Doppler-broadened noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectroscopy under optically saturated conditions*. J. Opt. Soc. Am. B, 25(7):1144–1155, Jul 2008.
- [79] Wang, J.: *Dicke narrowing and speed-dependent effects in dispersion signals*. Dissertation, Umea University, Sweden, Department of Physics, 2013.
- [80] Abrarov, S.M. und Quine, B.M.: *On the Fourier expansion method for highly accurate computation of the Voigt/complex error function in a rapid algorithm*. arXiv Vordruck, arXiv:1205.1768, 2012.
- [81] Abrarov, S.M. und Quine, B.M.: *Efficient algorithmic implementation of the Voigt/complex error function based on exponential series approximation*. Applied Mathematics and Computation, 218(5):1894–1902, 2011.
- [82] Gautschi, W.: *Efficient computation of the complex error function*. SIAM Journal on Numerical Analysis, 7(1):187–198, 1970.
- [83] Teets, R. E., Kowalski, F. V., Hill, W. T., Carlson, N. und Hansch, T. W.: *Laser Polarization Spectroscopy*. In: Zewail, Ahmed H. (Herausgeber): *Advances in Laser Spectroscopy I*, Band 0113, Seiten 80 – 87. International Society for Optics and Photonics, SPIE, 1977.
- [84] Bonin, K. D. und McIlrath, T. J.: *Two-photon electric-dipole selection rules*. J. Opt. Soc. Am. B, 1(1):52–55, 1984.
- [85] Radiant Dyes Laser and Accessories GmbH: *Radiant NarrowScan Benutzerhandbuch*. 2015.
- [86] Von Trebra, R. und Koch, T.H.: *DABCO stabilization of coumarin dye lasers*. Chemical Physics Letters, 93(4):315–317, 1982.
- [87] Eichhorn, C.: *Über die Mehr-Photonen-Spektroskopie an Xenon zur plasmadiagnostischen Untersuchung elektrischer Weltraumantriebe*. Dissertation, Universität Stuttgart, Institut für Raumfahrssysteme, 2014.
- [88] Leins, M., Walker, M., Schulz, A., Schumacher, U. und Stroth, U.: *Spectroscopic Investigation of a Microwave-Generated Atmospheric Plasma Torch*. Contrib. Plasma Phys., 52(7):615–628, 2012.
- [89] Schulz, A. et al.: *Scalable Microwave Plasma Sources From Low to Atmospheric Pressure*. Contrib. Plasma Phys., 52(7):607–614, 2012.
- [90] Jackson, J.D.: *Classical Electrodynamics, Third Edition*. John Wiley & Sons, 1999.

- [91] Kopecki, J.: *Entwicklung und spektroskopische Untersuchung eines Mikrowellen-Plasmabrenners für die Schichtabscheidung aus Pulvern*. Dissertation, Universität Stuttgart, Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik und Plasmatechnologie, 2012.
- [92] Park, C.: *Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics*. John Wiley & Sons, 1990.
- [93] Smith, A. J., Wood, A., Dubois, J., Fertig, M., Liebhart, H. und Pfeiffer, B.: *Plasma Radiation Database PARADE V2.3*, 2009.
- [94] Park, C.: *Nonequilibrium air radiation (NEQAIR) program: User's manual*. 1985.
- [95] Silva, M. Lino Lino da, Lopez, B. und Espinho, S.: *SPARTAN 2.6 User's Manual*. 2016.
- [96] Di Rosa, M.D., Klavuhn, K.G. und Hanson, R.K.: *LIF Spectroscopy of NO and O₂ in High-Pressure Flames*. *Combustion Science and Technology*, 118(4-6):257–283, 1996.
- [97] Chang, A.Y., DiRosa, M.D. und Hanson, R.K.: *Temperature dependence of collision broadening and shift in the NO A← X (0, 0) band in the presence of argon and nitrogen*. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 47(5):375–390, 1992.
- [98] Tatum, J.B. und Watson, J.K.G.: *Rotational Line Strengths in ³Σ[±]-³Σ[±] Transitions with Intermediate Coupling*. *Canadian Journal of Physics*, 49(21):2693–2703, 1971.
- [99] Miller, S.L. und Townes, C.H.: *The Microwave Absorption Spectrum of (O¹⁶)₂ and O¹⁶O¹⁷**. *Physical Review*, 90(4):537, 1953.
- [100] Brix, P. und Herzberg, G.: *Fine structure of the Schumann-Runge bands near the convergence limit and the dissociation energy of the oxygen molecule*. *Canadian Journal of Physics*, 32(2):110–135, 1954.
- [101] Fang, T.M., Wofsy, S.C. und Dalgarno, A.: *Opacity distribution functions and absorption in Schumann-Runge bands of molecular oxygen*. *Planetary and Space Science*, 22(3):413–425, 1974.
- [102] Laux, C.O. und Kruger, C.H.: *Arrays of radiative transition probabilities for the N₂ first and second positive, NO beta and gamma, N+ 2 first negative, and O₂ Schumann-Runge band systems*. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 48(1):9–24, 1992.
- [103] Rouillé, G., Millot, G., Saint-Loup, R. und Berger, H.: *High-resolution stimulated Raman spectroscopy of O₂*. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 154(2):372–382, 1992.
- [104] Nicolet, M., Cleslik, S. und Kennes, R.: *Aeronomic problems of molecular oxygen photodissociation—V. Predissociation in the Schumann-Runge bands of oxygen*. *Planetary and space science*, 37(4):427–458, 1989.
- [105] Cosby, P.C. und Helm, H.: *Photofragment spectroscopy of O₂: Excitation of the Schumann-Runge band system*. *The Journal of Chemical Physics*, 90(3):1434–1439, 1989.
- [106] Copeland, R.A., Cosby, P.C., Crosley, D.R., Jeffries, J.B. und Slanger, T.G.: *Vibrationally excited O₂ in flames: Measurements on v ' = 9–11 by laser-induced fluorescence*. *The Journal of chemical physics*, 86(5):2500–2504, 1987.

- [107] Krupenie, P.H.: *The spectrum of molecular oxygen*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1(2):423–534, 1972.
- [108] Allison, A.C., Dalgarno, A. und Pasachoff, N.W.: *Absorption by vibrationally excited molecular oxygen in the Schumann-Runge continuum*. Planetary and Space Science, 19(11):1463–1473, 1971.
- [109] Matsui, T., Cheung, A.S.C., Leung, K.W.S., Yoshino, K., Parkinson, W.H., Thorne, A.P., Murray, J.E., Ito, K. und Imajo, T.: *High resolution absorption cross-section measurements of the Schumann-Runge bands of O₂ by VUV Fourier transform spectroscopy*. Journal of Molecular Spectroscopy, 219(1):45–57, 2003.
- [110] Cheung, A.S.C., Yoshino, K., Esmond, J.R. und Parkinson, W.H.: *The Schumann-Runge Absorption Bands of O₂ at 670 K and the Spectroscopic Constants of the Ground State, X³Σ_g⁻*. Journal of Molecular Spectroscopy, 178(1):66–77, 1996.
- [111] Creek, D.M. und Nicholls, R.W.: *A comprehensive re-analysis of the O₂ (B³Σ_u⁻ - X³Σ_g⁻) Schumann-Runge band system*. Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences, 341(1627):517–536, 1975.
- [112] Ory, H.A. und Gittleman, A.P.: *Unusual Variation of Franck-Condon Factors for the O₂ Schumann-Runge Band System*. The Astrophysical Journal, 139:357, 1964.
- [113] Lewis, B.R., Gibson, S.T. und Dooley, P.M.: *Fine-structure dependence of predissociation linewidth in the Schumann-Runge bands of molecular oxygen*. The Journal of Chemical Physics, 100(10):7012–7035, 1994.
- [114] Reisel, J.R., Carter, C.D. und Laurendeau, N.M.: *Einstein coefficients for rotational lines of the (0, 0) band of the NO A²Σ⁺ - X²Π system*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 47(1):43–54, 1992.
- [115] Winter, M.: *Emissionsspektroskopische Untersuchung der Umströmung von Probenkörpern in hochenthalpen Plasmaströmungen*. Dissertation, Universität Stuttgart, Institut für Raumfahrssysteme, 2007.
- [116] Meindl, A., Loehle, S. und Fasoulas, S.: *Two-photon induced polarization spectroscopy of xenon 7p[1/2]₀*. Applied Optics, 57(31):9414–9422, November 2018.
- [117] Meindl, A., Loehle, S., Beyer, J. und Fasoulas, S.: *Polarization spectroscopy of molecular oxygen - experiment and simulation*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 256:107309, 2020.
- [118] Meindl, A., Loehle, S. und Fasoulas, S.: *Polarization spectroscopy for quantitative analysis of atmospheric CO₂ and air plasma flows*. Journal of Applied Physics, 128(23):233304, 2020.
- [119] López-Hernández, O., Hernández-Gómez, S., Ponciano-Ojeda, F.S., Mojica-Casique, C., Colín-Rodríguez, R., Flores-Mijangos, J., Sahagún, D., Ramírez-Martínez, F. und Jiménez-Mier, J.: *A laser spectroscopy system with combined absorption, polarization rotation and fluorescence detection to study two photon transitions in atomic rubidium*. Journal of Applied Research and Technology, 13(6):543–550, 2015.

- [120] Steiger, M.: *Messungen der Starkverbreiterung von Wasserstoff mittels Zwei-Photonen-Polarisationsspektroskopie und Dispersionsinterferometrie*. Dissertation, Technische Universität Berlin, Fachbereich 4 (Physik), 2000.
- [121] Raymond, T.D., Böwering, N., Kuo, C.Y. und Keto, J.W.: *Two-photon laser spectroscopy of xenon collision pairs*. Physical Review A, 29(2):721, 1984.
- [122] Moffat, R.J.: *Describing the uncertainties in experimental results*. Experimental Thermal and Fluid Science, 1(1):3 – 17, 1988.
- [123] Loehle, S., Hermann, T., Zander, F. und Marynowski, T.: *Echelle Spectroscopy for High Enthalpy Flow Diagnostics*. In: *46th Aerodynamic Measurement Technology and Ground Testing Conference*. AIAA, 2016.
- [124] Gordon, S. und McBride, B.J.: *Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium*. NASA reference publication, 1311, 1994.
- [125] D’Isa, F.A., Carbone, E.A.D., Hecimovic, A. und Fantz, U.: *Performance analysis of a 2.45 GHz microwave plasma torch for CO₂ decomposition in gas swirl configuration*. Plasma Sources Science and Technology, 29(10):105009, 2020.