

Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades
Master of Science

**Untersuchungen von
Mikroplasmajet-Entladungen mit
 N_2/O_2 -Beimischungen vor Oberflächen**

**Studies on microplasmajet-discharges with N_2/O_2 admixtures in
front of surfaces**

Alexander Knodel
geboren in Herdecke

Bochum 2018

Lehrstuhl für Experimentalphysik II
Fakultät für Physik und Astronomie
Ruhr-Universität Bochum

Erstgutachter: Dr. V. Schulz-von der Gathen
Zweitgutachter: Prof. Dr. A. von Keudell
Abgabedatum: 28. September 2018

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Stickstoffmonoxidverteilung im Gasstrahl eines mikroskalierten Plasmajets mittels laser-induzierter Fluoreszenz (LiF) untersucht. Als Arbeitsgas wurde ein Standardliter Helium mit einer Stickstoff-/Sauerstoff-Beimischung von 8 sccm und 3 sccm verwendet. Übliche NO-Dichten liegen zwischen $2 \cdot 10^{13} \text{ 1/cm}^3$ und $2 \cdot 10^{14} \text{ 1/cm}^3$, bei einer eingekoppelten Leistung von 1,8 W. Das Stickoxid wurde im Gasstrahl in einer Entfernung von bis zu 1,5 cm nachgewiesen. Über die Optische Emissionsspektroskopie wurden Unterschiede in den Konzentrationsverhältnissen der N_2/O_2 -Beimischung von 8 (LiF: 2,67), bei einer Gesamtbeimischung von 0,5 % (LiF: 0,6 % bis 1 %) zum Arbeitsgas festgestellt. Über die Absorptionsspektroskopie wurde die Ozon-Dichte untersucht. Berechnete Ozon-Dichten lagen bei 10^{15} 1/cm^3 . Zur Vermeidung von Ozonakkumulation sollte ein Luftabzug eingesetzt werden. Über die Schlieren-Fotografie wurde der Gasstrahl untersucht. Der empfindliche Helium-Gasstrahl des Jets sollte zur Stabilisierung ummantelt werden. Aus den Bildern konnte eine Gasstrahlbreite von 1 mm direkt am Gasaustritt und von 2 mm in einem Zentimeter Entfernung ermittelt werden. Im Gasstrahl wurde mittels LiF ein Gauß-Profil gemessen, dessen Halbwertsbreite von 0,8 mm sich mit den Ergebnissen zur Schlieren-Fotografie deckt.

Abstract

Laser-induced fluorescence (LiF) is used to determine the density of nitric oxide in the gas jet of a microscaled atmospheric pressure plasma. The jet is operated in 1 slm of Helium mixed with 8 sccm of nitrogen and 3 sccm of oxygen. The NO density is measured in a range of $2 \cdot 10^{13} \text{ 1/cm}^3$ to $2 \cdot 10^{14} \text{ 1/cm}^3$, applying a power of 1,8 W to the plasma. NO was detected in a distance of 1,5 cm to the plasma outlet. LiF has shown maximum NO production using an admixture of 0,6 % to 1 % (ratio: 2,67). Using optical emission spectroscopy, admixtures of 0,5 % (ratio: 8) were found in contrast. Using ozone absorption spectroscopy, densities of 10^{15} 1/cm^3 were measured. It was found that air ventilation is obligatory to avoid ozone accumulation. Using Schlieren imaging, the dynamics of the effluent was investigated. Due to Helium as the processing gas, the gas jet is found to be sensitive to ambient air. It is therefore necessary to isolate it against external disturbances. The effluent was found to have a width of 2 mm in the outlet and 2 mm in a distance of one centimeter. The jet profile using LiF is gaussian with a FWHM of 0,8 mm, matching the results of Schlieren imaging.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Zielsetzung	2
2	Physikalische Grundlagen	3
2.1	Die Gasphasenchemie von Stickstoffmonoxid	3
2.2	Mikroplasma	5
2.3	Elementarprozesse der Gasentladung	6
2.4	Einführung der Molekülnotation	9
2.5	Grundlagen zur Absorptionsspektroskopie	10
2.6	Die laser-induzierte Fluoreszenz	13
2.7	Die Schlieren-Fotografie	18
3	Der Versuchsaufbau	19
3.1	Die Plasmaquelle	19
3.2	Die Optische Emissionsspektroskopie	25
3.3	Die Schlieren-Fotografie	27
3.4	Die Absorptionsspektroskopie	28
3.5	Die laser-induzierte Fluoreszenz	30
4	Ergebnisse	40
4.1	Die Optische Emissionsspektroskopie	40
4.2	Die Schlieren-Fotografie am Mikroplasmajet	49
4.3	Die Ozon-Absorptionsspektroskopie	54
4.4	Untersuchungen an Mikroplasmajet-Entladungen mittels laser-induzierter Fluoreszenz	59
5	Zusammenfassung und Ausblick	76
5.1	Zusammenfassung	76
5.2	Ausblick	78
	Literatur	80

1 Einleitung

1.1 Motivation

Mit der Erforschung von Atmosphärendruck Plasmen ist in der Plasmaphysik ein neuer Forschungszweig gewachsen, der bis in die klinische Medizin hinein ragt. Die Plasmamedizin ermöglicht durch reaktive Teilchenspezies eine direkte Anwendung auf der Haut und fördert die Wundheilung. Dadurch öffnet sich ein neues Fenster zur Behandlung von chronischen und infizierten Wunden mit multiresistenten Bakterien [1, 2, 3]. Entscheidend dafür sind neben Elektronen, Ionen und UV-Strahlung auch die Dichten von Sauerstoff- und Stickstoff-Radikalen (kurz RONS). Eines dieser Moleküle ist Stickstoffmonoxid. Als körpereigenes Molekül und Radikal wirkt Stickstoffmonoxid konzentrationsabhängig bei der Gefäßerweiterung, der Wundheilung, aber auch beim Zelltod [4]. Während die genauen Wechselwirkungsmechanismen im Körper im letzten Jahrzehnt zunehmend erforscht wurden [5], ist die Körperreaktion durch äußere Anwendung auf der Haut und Oberflächen weitgehend unverstanden.

Verschiedene Mikroplasmaquellen und Plasmageometrien wurden bereits konzipiert und die Teilchendichte vorkommender Spezies wie atomarer Sauerstoff [6] oder auch NO untersucht [7, 8, 9]. Mikroplasmen zeichnen sich vor allem durch einen Entladungskanal auf Mikrometer-Skala aus, was den benötigten Druckbereich zur Zündung der Gasentladung auf Atmosphärendruck hebt. Die Temperatur der Teilchenspezies des in dieser Arbeit genutzten Plasmas ist durch ein Ungleichgewicht geprägt. Während die Elektronentemperatur für gewöhnlich mehrere zehntausende Kelvin beträgt [10], bleibt die Gastemperatur im Bereich der Raumtemperatur. Deshalb werden diese Art Plasmen oft auch „kalte Plasmen“ genannt. Dies hat gegenüber den thermischen Plasmen den Vorteil, dass die Elektronentemperatur die Reaktionskinetik beschleunigt und katalysierende Prozesse beibehält, während der thermische Stress für Proben und Oberflächen durch Schwerteilchen gering bleibt.

Die Charakterisierung der Plasmaquellen und die exakte Beschreibung der reaktiven Spezies ist sehr herausfordernd. So spielen nicht nur die Gasphasenchemie an sich, sondern auch die Geometrie des Plasmas und die Plasmachemie eine entscheidende Rolle [11]. Der „COST Reference Microplasma Jet“ ist ein Mikroplasmajet, der für die biomedizinische Anwendung konstruiert wurde. Er wurde in den letzten

Jahren intensiv untersucht und ist in verschiedenen diagnostischen Methoden eingesetzt worden. So wurden beispielsweise Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen, die Gasstrahldynamik untersucht, und verschiedene Laserdiagnostiken zur Bestimmung der atomaren Sauerstoffdichte durchgeführt [6, 11, 12, 13, 14]. Obwohl der COST Jet für eine einfache Anwendung konstruiert wurde, sind einige Aspekte, wie beispielsweise die Gasstrahl-turbulenz oder Dispersion zu beachten.

Die NO-Verteilung mittels laser-induzierter Fluoreszenz ist im Gasstrahl des COST Jets noch nicht untersucht worden. Aufbauend auf dem bisherigen Wissensstand wird daher nun die NO-Dichte untersucht.

1.2 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist daher die Untersuchung der NO Dichte mittels laser-induzierter Fluoreszenz im Gasstrahl einer mikroskalierten Plasmaquelle. Dazu sollen zunächst Arbeitsbedingungen für die empfindliche laser-induzierte Fluoreszenz gefunden und schließlich die NO-Verteilung untersucht werden. Die Arbeitspunkte für die laser-induzierte Fluoreszenzmessungen werden über Optische Emissionsspektroskopie eingegrenzt. Durch Schlieren-Bilder wird die Gasstrahldynamik an Helium unter strömender Raumluft untersucht. Auch die Verringerung der NO-Dichte durch Ozon wird betrachtet. Dazu wird die Ozon-Dichte via Absorptionsspektroskopie an definierten Punkten bestimmt und deren Bedeutung für die Fluoreszenzmessung eingeordnet. In der laser-induzierten Fluoreszenz werden Gasfluss, eingekoppelte Leistung, und Position der Laseranregung variiert und das Dichteverhalten bestimmt.

2 Physikalische Grundlagen

Dieses Kapitel gibt einen kurzen Überblick über die in der Arbeit relevanten physikalischen Grundlagen. Für eine ausführliche Einführung in die Grundlagen der Plasmaphysik werden die Lehrbücher von F. Chen [10] oder M. A. Liebermann und A. J. Lichtenberg [15] empfohlen.

2.1 Die Gasphasenchemie von Stickstoffmonoxid

Stickstoffmonoxid (kurz NO) ist ein natürlich vorkommendes Radikal. Im Körper nimmt das Stickstoffmonoxid eine entscheidende Rolle in verschiedenen Prozessen ein. Diese erstrecken sich konzentrationsabhängig von der Wundheilung über die Gefäßdilatation [4] bis zur Apoptose. Typische Reaktionszeiten im Blut liegen bei $t_{\text{Reaktion}} = 0,05 \text{ s}$ bis 1 s [16].

In Tabelle 2.1 sind die wichtigsten Reaktionen für den Auf- und Abbau von NO dargestellt. Die Bildung des NO ist auf die Reaktion von OH (1.1), atomaren Stickstoff (N) (1.3) und Sauerstoff (O) (1.4) nach Dissoziation der Moleküle H_2O , N_2 und O_2 zurückzuführen. Der dominanteste Kanal ist offensichtlich die Reaktion von molekularem Sauerstoff mit atomarem Stickstoff. Auch die Reaktion von Sauerstoff- und Stickstoffatomen (1.2) ist ein Produktionskanal von NO. Die NO-Produktion über OH findet weitaus seltener statt, zu einer Rate von $4,6 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$. Pipa et al [17] zeigten, dass Wasser wichtig für die NO-Produktion ist. Diese Theorie wird gleichwohl von Douat et al [7] nicht bestätigt.

In Anwesenheit von Sauerstoffoxiden (natürlicherweise in der Luft oder durch Zugabe von O_2 zum Plasma) oxidiert NO. Über die Radikale N und O wird NO nach (2.1) und (2.2) wieder abgebaut. Entsprechend sind die Radikale sowohl Produktions- als auch Vernichtungskanal für NO. HO_2 (2.5) baut NO ab. Die Reaktion (2.3) wird in einem eigenen Kapitel besonders betrachtet, da das Ozon im Rahmen dieser Arbeit intensiver untersucht wird. Reaktion (2.4) ist bei Zugabe von Wasser relevant, das in der Entladung dissoziiert wird. Reaktion (2.5) findet vor allem über langlebige He-Metastabile und weitaus seltener als die anderen Reaktionen statt. Ein Grund dafür ist die Produktion der Metastabilen, ein anderer die hohe Stoßrate unter

Atmosphärendruck. Dieser verringert die Lebenszeit der Radikale. Beide Aspekte werden im nächsten Kapitel diskutiert.

Die Reaktionskonstanten variieren von $4,6 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$ bis zu $1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Reaktionskonstanten auf eine Einheit normiert. Dadurch ergeben sich Ungenauigkeiten, weil die Anzahl der Moleküle nach der idealen Gasgleichung abgeschätzt wird und sowohl Volumen, als auch Druck- und Temperaturbereich mitunter deutlich voneinander abweichen (vgl. zum Beispiel (1.3) 2 Bar bis 5 Bar und (1.4) 1 bar bis 3 bar).

#	Reaktion	$k [\text{m}^3\text{s}^{-1}]$	Quelle
(1.1)	$\text{N} + \text{OH} \longrightarrow \text{NO} + \text{H}$	$4,6 \cdot 10^{-17}$	[18]
(1.2)	$\text{N} + \text{O} \longrightarrow \text{NO}$	$(10^{-10} - 10^{-11})\text{m}^6/\text{s}^*$	[19]
(1.3)	$\text{N}_2 + \text{O} \longrightarrow \text{NO} + \text{N}$	$10^{-8} - 10^{-9**}$	[20]
(1.4)	$\text{O}_2 + \text{N} \longrightarrow \text{NO} + \text{O}$	10^{-4***}	[21]
(2.1)	$\text{NO} + \text{N} \longrightarrow \text{O} + \text{N}_2$	$3,2 \cdot 10^{-17}$	[18]
(2.2)	$\text{NO} + \text{O} \longrightarrow \text{NO}_2$	$3,4 \cdot 10^{-17}$	[22]
(2.3)	$\text{NO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1,2 \cdot 10^{-19}$	[18]
(2.4)	$\text{NO} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$6 \cdot 10^{-18}$	[18]
(2.5)	$\text{NO} + \text{OH} + \text{M} \longrightarrow \text{HNO}_2 + \text{M}$	$3,3 \cdot 10^{-43} \text{ m}^6/\text{s}$	[18]
*	$T=327 \text{ K}$	$p=10^5 \text{ Pa}$	
**	$T=1880 \text{ K}$	$p=(2466 - 5733)\text{Pa}$	
***	$T=450 \text{ K}$	$p=(1330 - 2660)\text{Pa}$	

Tabelle 2.1: Die Gasphasenchemie mit entsprechenden Reaktionskonstanten k der verschiedenen Reaktionen für den Auf- und Abbau von NO bei einer Gastemperatur $T = 450 \text{ K}$. Die Reaktionskonstanten wurden nach NIST [23] (mit *, ** und *** markiert) über die ideale Gasgleichung mit den bei NIST angegebenen Drücken und Temperaturen bestimmt.

Allgemein können einzelne Reaktionen vor allem wegen der komplexen Reaktionskinetik nicht isoliert untersucht werden, da nach Tabelle 2.1 nicht nur N und O auf verschiedene Weise mit NO reagieren, sondern N und O auch untereinander wechselwirken. Ozon wird beispielsweise durch atomaren Sauerstoff gebildet und führt damit selbst zu einer Verringerung der atomaren Sauerstoffdichte. Auch die gesamte Gasphasenchemie ist im Rahmen dieser Arbeit nicht zu erfassen. Es wird sich daher auf die in Tabelle 2.1 dargestellten Reaktionen, insbesondere (1.2)-(1.4) und (2.2)-(2.3) konzentriert. Eine Übersicht der über 2000 Reaktionen bietet NIST [23].

2.2 Mikroplasmen

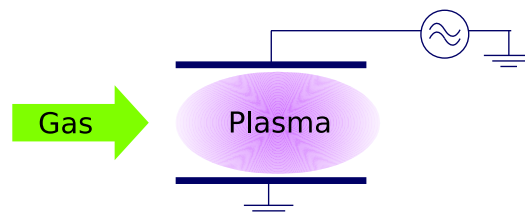


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer Mikroplasma-Entladung. Übersetzt, aus der Dissertation von J. Golda [12].

Mikroplasmen sind eine Form von Plasmen, die eine geringe Ausdehnung des Entladungskanals aufweisen. Typische Größenordnungen gehen bis in den Millimeter-Bereich, von 0,25 mm bis 2,7 mm [24, 25, 26]. Dadurch können die Plasmen unter Atmosphärendruck betrieben werden, was eine Anwendung in der Medizin ermöglicht. In Abbildung 2.1 ist eine schematische Darstellung eines solchen Mikroplasmas gezeigt. Unter Anlegen einer Spannung erfolgt durch Ionisation die Zündung der Gasentladung. Mikroplasmen können prinzipiell mit Gleich- und Wechselstrom betrieben werden. Um das Plasma zu charakterisieren, wird üblicherweise die Elektronendichte angegeben. Die Elektronendichte eines Mikroplasmajets liegt beispielsweise im Bereich von $n_e = 7 \cdot 10^{16} \text{ 1/m}^3$ [25], variiert aber je nach Geometrie, Arbeitsgasen und eingekoppelter Leistung. Die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen wird durch die Elektronenenergieverteilungsfunktion (*engl. electron energy distribution function*, kurz EEDF) beschrieben. Dies ist eine Wahrscheinlichkeitsverteilung der Elektronen. Die Form der Verteilung hängt dabei von den Arbeitsparametern des Plasmas ab, wie beispielsweise des angelegten elektrischen Feldes oder der Gaszusammensetzung. Im thermischen Gleichgewicht liegt eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung vor, sodass eine Elektronentemperatur angegeben werden kann. Übliche Elektronentemperaturen liegen bei $T_e = 2,5 \text{ eV}$ [27].

Für RF-getriebene Plasmajets werden als Arbeitsgase neben Luft [28] auch Edelgase wie Helium oder Argon genutzt, welche aufgrund ihrer Eigenschaften als Inertgas bevorzugt werden. Das Gas strömt zwischen den Elektroden hindurch, typische sind Flüsse liegen zwischen 0,5 bis 3 Standardlitern [11]. Oft werden geringfügige Beimischungen von beispielsweise Sauerstoff oder Stickstoff verwendet, dessen Plasmachemie eine Oberflächenbehandlung und Schichtenbildung ermöglicht [29]. Dabei reagieren reaktive Spezies an der Oberfläche oder bilden oxidierte, bzw. nitrierte Schichten aus. In der Literatur [1, 2, 3] finden die Plasmen u.a. in der Wundheilung Anwendung, in der das vorgestellte Stickstoffmonoxid eine entscheidende Rolle

spielt.

2.2.1 Instabilitäten von Atmosphärendruckplasmen

Atmosphärendruckplasmen sind durch die Abhängigkeit der Stromdichte j vom Druck p nach $j \propto p^2$ und der reduzierten freien Weglänge anfällig für Instabilitäten [10]. Änderungen in der Stromdichte führen zu Änderungen in der Elektronendichte und der Gasttemperatur [10]. Im RF-Mikroplasmajet entstehen relevante thermische Instabilitäten der Gasentladung vornehmlich durch die Temperaturabhängigkeit der Beimischung in die Gasentladung und durch die kontrahierte Entladung zwischen den Elektroden bei hoher eingekoppelter Leistung. Die Temperaturabhängigkeit bei beispielsweise Sauerstoff ist auf die negativen Ionen zurückzuführen. Wird Sauerstoff in die Entladung gegeben, sinkt somit die Elektronendichte im Plasma, die Gasttemperatur sinkt und die Neutralteilchendichte vergrößert sich. Dies führt zu einer Verkleinerung des elektrischen Feldes. Damit sinkt auch die Elektronentemperatur und der Prozess setzt sich fort [10]. Die zeitliche Dynamik wird dabei durch den langsamsten Prozess, dem Temperaturanstieg im Bereich von ms, beschrieben [30]. Diese Form der Instabilität ist nicht zu vermeiden, aber durch Thermalisierung der Zustände zu verringern. Die Kontraktion der Entladung entsteht spontan durch Erhöhung der dissipierten Leistung. Die Schwelle zur Kontraktion ist abhängig vom Gas und dessen Gesamtfluss. Dabei erhöht sich die Elektronendichte in der Gasentladung, wodurch die Gasttemperatur und schließlich die Stärke des elektrischen Feldes steigt. Am Gasaustritt entsteht schließlich die Kontraktion, da dort die Kühlung des beigegebenen Gases und dessen Wärmekapazität nicht zur Kompensation des Temperaturanstieges ausreicht. Die Kontraktion führt zu einer lokalen Aufheizung der Elektroden.

Neben der Gasphasenchemie spielen auch die Elektronen und Ionen im Plasma eine wichtige Rolle. Die wichtigsten Elementarprozesse in Plasmen sind An- und Abregung, Ionisation und Rekombination der freien, ungebundenen Elektronen, Stoß- und Streuprozesse und schließlich Absorption und Emission [10].

2.3 Elementarprozesse der Gasentladung

Um die in dieser Arbeit benutzten spektroskopischen Methoden und die einhergehende Plasmaphysik zu verstehen, ist ein Grundverständnis der Elementarprozesse von An- und Abregung wichtig. Eine ausführliche Beschreibung dieser und weiterer spektroskopischen Grundlagen findet sich beispielsweise im Herzberg [31] oder als Grundlagenbuch in der Atom- und Quantenphysik [32].

2.3.1 Anregungsprozesse im Plasma

In Atmosphärendruckplasmen spielen verschiedene Anregungs- und Ionisationsprozesse eine Rolle, von denen nun einige vorgestellt werden. Eine ist die Elektronenstoßanregung.

Elektronenstoßanregung



Durch Elektronenstöße wird das sich im Grundzustand X befindene Teilchen in einen energetisch höheren Zustand X^* angeregt. Dabei muss das Elektron e^- die Energieschwelle der Anregung überschreiten. Überschreitet das Teilchen die Ionisationsgrenze wird es ionisiert. Auch langlebige Metastabile X^M können über diese Reaktion entstehen. Dabei ist der Übergang in den Grundzustand quantenmechanisch gemäß den Auswahlregeln unter Dipol-Abstrahlung verboten [10].

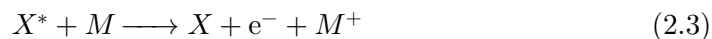
Schrittweise Elektronenanregung



Die schrittweise Anregung bezeichnet die Anregung eines Atoms über aufeinanderfolgende Elektronenstöße am Atom. Wird die Ionisierungsgrenze überschritten, wird das Atom, wie in Gleichung (2.2) dargestellt, ionisiert (X^+). Unter Atmosphärendruck ist die mittlere freie Weglänge gering, was zu einer hohen inelastischen Stoßrate der Teilchen führt [10]. Dadurch ist es wahrscheinlicher, dass das Elektron zwischen Stößen schrittweise seine Energie abgibt, anstatt bei der einfachen Stoßanregung seine volle Energie abzugeben.

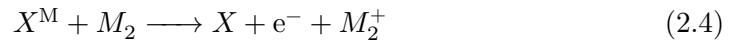
Chemische Anregung

Unter Beimischung von zusätzlichen Gasen (wie Sauerstoff oder Stickstoff) können Ionen M^+ unter Elektronenabstrahlung gebildet werden.



X^* ist dabei beispielsweise ein angeregtes Atom der Gasbeimischung, M kann ein anderes, angeregtes Teilchen des Edelgases oder ein Teilchen im Grundzustand der Beimischung sein [10].

Über gebildete Metastabile können ionisierte Moleküle M_2^+ (und freie Elektronen) entstehen, unter der Reaktion



wobei M_2 ein Molekül darstellt. Dies ist die Penning-Ionisation. Es bildet sich ein ionisiertes Molekül unter Elektronenabstrahlung. Bei der Penning-Ionisation muss die Energie im angeregten Zustand des Teilchens, bzw. der Metastabilen höher als das Ionisationspotential, i.e. die minimal benötigte Energie zur Ionisierung, sein.

Auf weitere Reaktionen, wie die Bildung angeregter Dimer, wird an dieser Stelle verzichtet und stattdessen auf die Lehrbücher verwiesen [10].

2.3.2 Abregungsprozesse im Plasma

Nachdem einige Anregungsprozesse vorgestellt wurden, folgen nun die Abregungsprozesse. Einige wichtige sind in Abbildung 2.2 dargestellt.

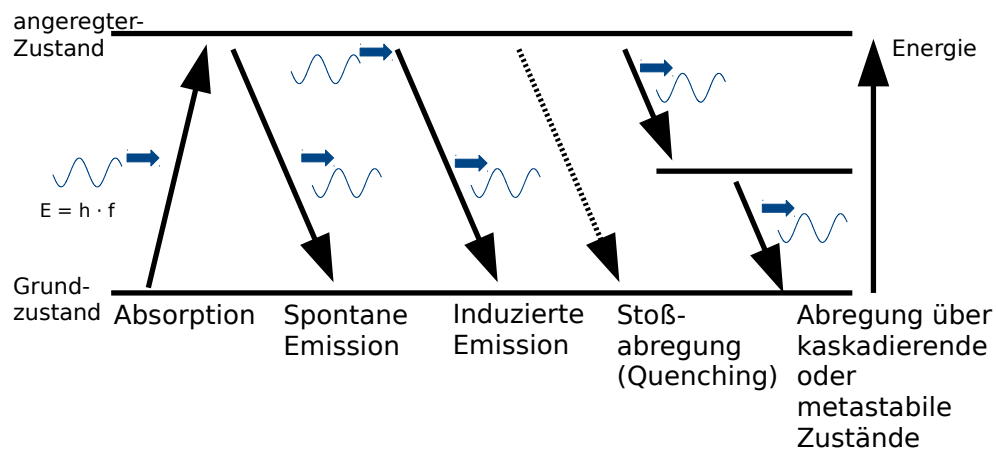


Abbildung 2.2: Vereinfachte schematische Skizze der in Atmosphärenplasmen auftretenden Absorption und Emission. Dargestellt sind die spontane und induzierte Emission, die Stoßabregung, sowie Abregungszweige über kaskadierende oder metastabile Zustände.

Ausgehend von einem Grundzustand eines einfachen, beliebigen 2-Niveau-Systems kann durch Einstrahlen eines Photons die Anregung in einen angeregten Zustand

erfolgen. Nach dem Prinzip der Energieminimierung erfolgt die Relaxation in den Grundzustand, die in diesem Beispiel vornehmlich über die spontane oder induzierte Emission, die Stoßabregung (*engl.* „Quenching“) oder kaskadierende, bzw. metastabile Zustände stattfindet. Während bei der spontanen Emission spontan ein Photon der Differenzenergie emittiert wird, entsteht bei der induzierten oder stimulierten Emission ein Photon nach Einstrahlung. Das zweite Photon wird mit gleicher Energie, Polarisierung und Richtung des ersten Photons emittiert. Der dritte Prozess ist das Quenching, bei dem der Energieübertrag durch Stöße erfolgt. Dadurch relaxiert das Teilchen in einen niederenergetischen Zustand. Ein weiterer Zerfallskanal sind die Metastabilen. Dies sind Zustände, die sich zeitlich langsamer in den Grundzustand entleeren als die Zustände über andere Emissionsprozesse, da der Übergang optisch verboten ist. Bei den Kaskaden handelt es sich um zwischengelagerte Zustandswechsel, Emissionen aus höheren Zuständen, die wiederum in energetisch niedrigere Zustände weiter emittieren, bis der Grundzustand erreicht ist.

2.4 Einführung der Molekülnotation

Für die Auswahl des Anregungsbandes des Stickoxids wird nun die Notation der Zustände bei Molekülen eingeführt [31].

$$^{2S+1}|A|_{\Omega}$$

mit

S = Spin

$\Sigma = [-S, S]$ = Gesamtspin

$A = [0, L]$ = Projektion des Bahndrehimpulses L

$\Omega = A + \Sigma$ = Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die Kernverbindungsachse

Mit der Drehimpulsquantenzahl L lässt sich in Molekülen die Quantenzahl A beschreiben, in dem griechische Buchstaben verwendet werden. Für $A = 0, 1, 2, \dots, L$ gilt $A = \Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$. Dies ist analog zur Atom-Nomenklatur.

Die Bezeichnung des Grundzustandes ist als X definiert, die angeregten Zustände folgen dem Alphabet nach $A, B, \dots$. Lateinische Buchstaben stehen für gleichen Spin S , bzw. Multiplizität $M = 2S + 1$.

Neben der elektronischen Aufspaltung der Zustände existieren vibronische und rotorische Zustände. Entsprechend besitzen die Kerne des NO-Moleküls neben elektronischer Zustände auch die Möglichkeit des vibronischen Energieaustauschs (engl. *vibrational energy transfer*, kurz VET) oder rotorischen Energieaustauschs (engl. *rotational energy transfer*, kurz RET). Der Born-Oppenheimer-Näherung nach kann durch die Masseunterschiede die Atomkerndynamik von der Bewegung der Elektronenhülle entkoppelt werden [31]. Die Kerne können also über einen gemeinsamen Schwerpunkt rotieren oder gegenseitig zwischen zwei Atomkernen vibrieren [31]. Charakterisiert werden diese Effekte über die Quantenzahlen n_{el} , ν_{vib} und J_{rot} in Einheiten von Wellenzahlen.

Ein wichtiges Kriterium bei der Auswahl des Fluoreszenzüberganges ist durch die Auswahlregeln nach Hund gegeben, welche Dipolübergänge mit den Rotationsquantenzahlen $\Delta J = [-1, 0, 1]$ erlauben. Diese Übergänge werden als *P*- ($\Delta J = -1$), *Q*- ($\Delta J = 0$) und *R*-Zweig ($\Delta J = 1$) bezeichnet. Durch die Spin-Bahn-Kopplung entstehen im Grundzustand des NO-Moleküls zwei weitere Aufspaltungen pro Rotationszweig, bzw. Zustand. Beispielhaft für den *P*-Zweig im energetisch niedrigeren Zustand ist dies ein $^2\Pi_{1/2}$ -, bzw. $^2\Pi_{3/2}$ -Zweig, für *Q* und *R* analog. Bei der Aufnahme der NO-Verteilung entsteht also ein Spektrum mit vielen Banden.

Der Übergang zwischen zwei Zuständen erfolgt mit einer Wahrscheinlichkeit nach dem Einsteinschen Koeffizienten $A_{\nu',\nu''}$ (mit dem energetisch höher liegenden Übergang ν' und dem energetisch darunter liegenden Zustand ν''). Außerdem existieren verschiedene Größen, wie der Hönl-London-Faktor oder der Frank-Condon-Faktor, welche die Wahrscheinlichkeit des Überganges quantifizieren. Der Hönl-London-Faktor $S_{J',J''}$ beschreibt die Intensitätsverteilung auf die Rotationszweige des Überganges und der Einstein-Koeffizient $A_{\nu',\nu''}$ die Wahrscheinlichkeit zwischen den Übergängen ν' und ν'' . Durch den Franck-Condon-Faktor $q_{\nu',\nu''}$ lässt sich die Wahrscheinlichkeit des Übergangs zwischen Schwingungszuständen beschreiben [33]. Diese Größen quantifizieren also Wahrscheinlichkeiten für Zustandsübergänge.

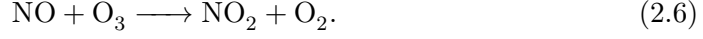
2.5 Grundlagen zur Absorptionsspektroskopie

In den folgenden zwei Kapiteln werden die spektroskopischen Methoden dieser Arbeit präsentiert.

Ozon entsteht hauptsächlich unter Reaktion von atomaren und molekularen Sauerstoff nach Gleichung (2.5) [33].



Wie bereits in Abschnitt 2.1 erwähnt, reagiert NO mit Ozon (O_3) weiter zu molekularem Sauerstoff (O_2) und Stickstoffdioxid (NO_2). Dadurch verringert sich die NO-Dichte.



Ozon ist insbesondere deshalb von Bedeutung für die Dichteverringern, da es im Vergleich zu den Radikalen längerlebig ist und im Plasma kontinuierlich entsteht. Es sammelt sich daher im Absorptionsvolumen an [24, 34]. Eine mögliche diagnostische Methode zur Ozon Dichtebestimmung ist die Ozon-Absorption durch Einstrahlung von UV-Licht, welche im Folgenden diskutiert wird. In Abbildung 2.3

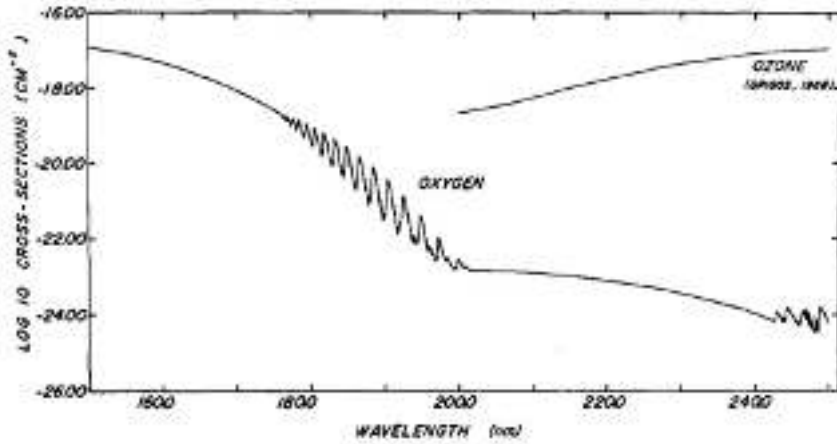


Abbildung 2.3: Band des molekularen Sauerstoff mit angedeuteten Hartley-Band [35].

ist der dekadische Logarithmus des Wechselwirkungsquerschnitts zwischen einem Projektil und einem Streukörper gegen die Wellenlänge aufgetragen. Erkennbar ist das Schumann-Runge-Band des molekularen Sauerstoffs („Oxygen“), das in ein Kontinuum (Herzberg-Kontinuum) übergeht. Ebenfalls angedeutet ist das Hartley-Band („Ozone“), welches im Folgenden noch intensiver diskutiert wird.

Das Absorptionsspektrum von Ozon wurde bereits bestimmt. Es zeigt sich ein spektral breites Kontinuum (das Hartley Band). Dieses ist in Abbildung 2.4 als Absorptionskoeffizient gegen die Wellenlänge dargestellt. Das Band zeigt ein Maximum bei 255 nm und ist gaußförmig. Zur Bestimmung der Ozondichte wird das Lambert-Beersche Gesetz nach Gleichung (2.7) [24] benutzt.

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \frac{L(\lambda) - P(\lambda)}{L_0(\lambda) - B(\lambda)} = \exp(-k(\lambda) \times l) \quad (2.7)$$

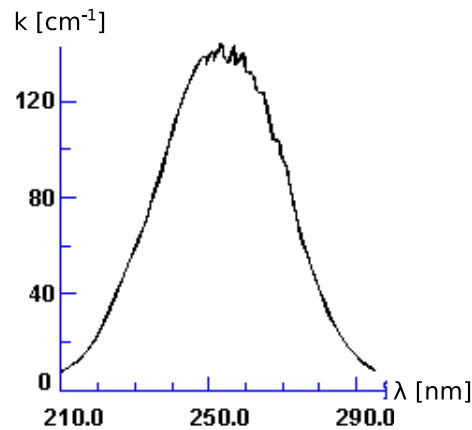


Abbildung 2.4: Das Hartley-Band, bzw. Ozon-Kontinuum [36]. Dargestellt ist der Absorptionskoeffizient k gegen die Wellenlänge λ .

Dabei ist I die Intensität der Deuteriumlampe nach Absorption, I_0 die Intensität der Deuteriumlampe mit Gasfluss, k der Abschwächungskoeffizient und l die Absorptionslänge im Medium. Zur Bestimmung des Abschwächungskoeffizienten, bzw. der Dichte werden folgende Größen benötigt:

- $L(\lambda)$ – Plasma und Lichtquelle angeschaltet
- $L_0(\lambda)$ – Plasma ausgeschaltet Lichtquelle aktiv
- $P(\lambda)$ – Plasma angeschaltet, Lichtquelle ausgeschaltet
- $B(\lambda)$ – Plasma und Lichtquelle ausgeschaltet

Bei der Messung von $L_0(\lambda)$ muss darauf geachtet werden, dass das Plasma zwar ausgeschaltet, der Gasfluss allerdings vorhanden ist. Andernfalls tritt im Luft-Helium-Übergang Brechung auf. Zudem wird eine zu große Ozondichte durch Dissoziation der Sauerstoffmoleküle bestimmt, die nicht auf das Plasma selbst zurückzuführen ist.

Der Abschwächungskoeffizient hängt linear mit der Dichte im energetisch niedrigeren Zustand nach Gleichung (2.8) [24] zusammen.

$$k(\lambda) = \sigma(\lambda) \times N_i \times F(\lambda) \quad (2.8)$$

mit

$$\begin{aligned}\sigma(\lambda) &= \text{Wechselwirkungsquerschnitt} \\ N_i &= \text{Dichte des energetisch niedrigeren Zustandes} \\ F(\lambda) &= \text{normalisierter Formfaktor.}\end{aligned}$$

Der Formfaktor gibt an, welche Form der Absorptionspeak nach dem Hartley Band besitzt [24].

Die Ozondichte kann somit unter Nutzung des Bandenmaximums nach Gleichung (2.9) [34] bestimmt werden. Streng genommen müsste über die Absorptionsbande integriert werden. Da allerdings die Schumann-Runge Bänder des molekularen Sauerstoffs spektral mit dem Hartley Band des Ozon überlappen, wird eine Überlagerung gemessen, wenn über das Hartley-Band integriert wird. Durch die vernachlässigte Integration der Bande wird nach Gleichung (2.9) die Dichte verringert, aber der Überlapp minimiert. Dies stellt somit einen Kompromiss aus beiden Effekten dar.

$$\ln \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) = S = \sigma(\lambda) \times l \times N_i \quad (2.9)$$

S bezeichnet dabei die Linie unter dem Hartley-Band, welche in die Ozondichte umgerechnet werden kann. Der Absorptionsquerschnitt beträgt $\sigma(\lambda = 257 \text{ nm}) = 10^{-17} \text{ cm}^2$ ($T = 298 \text{ K}$) [37].

2.6 Die laser-induzierte Fluoreszenz

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit den grundlegenden Aspekten der laser-induzierten Fluoreszenz (LiF). Eine ausführliche Erörterung der theoretischen Grundlagen findet sich in „Grundlagen der Experimentalphysik“ von W. Demtröder [38].

Der Vorteil dieser Art der Diagnostik besteht in der räumlichen wie zeitlichen Auflösung, die durch den genutzten Laser gegeben ist. Zudem können im Gegensatz zur Emissionsspektroskopie Informationen zum Grundzustand gewonnen werden – in der Emissionsspektroskopie sind dies angeregte Zustände.

Bei der laser-induzierten Fluoreszenz wird eine Molekülbande mit spezifischer Wellenzahl oder Wellenlänge eines Übergangs mittels eines Lasers angeregt, die schließlich in einen niederenergetischen Zustand fluoresziert. Da die Wahrscheinlichkeit der spontanen Emission mit der dritten Potenz der Übergangsfrequenz steigt [39, S. 327],

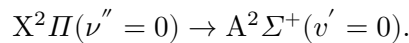
wird vornehmlich hochfrequentes Licht zur Anregung eingesetzt. Dabei kann das Fluoreszenzlicht Aufschluss über die Besetzungsdichte des Grundzustandes oder bei Vermessen zweier Rotationszustände über die Rotationstemperatur geben [39, S. 288]. Wie bereits in Abschnitt 2.3.2 skizziert, sind Konkurrenzprozesse über beispielsweise die strahlungsfreie Stoßabregung zu bilanzieren, da diese nicht vom Detektor registriert werden und in der Bestimmung der Teilchendichte zu einer Verringerung der berechneten Dichte führen.

2.6.1 Die Molekülbänder des NO

Zur Anregung der NO-Molekülbänder sind im UV-Bereich verschiedene Übergänge denkbar. Die Wahl des Bandes hängt dabei im Wesentlichen von der Übergangswahrscheinlichkeit in den Grundzustand und dem Überlapp zu anderen absorbierenden Banden ab. Auch die Emissionsintensität ist dabei zu berücksichtigen, da bei einer anderen Wellenlänge als der Laserwellenlänge detektiert werden muss, um das LiF-Signal nicht zu stören. Dieser Prozess wird nun schrittweise diskutiert.

Bei einer Elektronentemperatur $T_e \approx 3 \text{ eV}$ existiert im Grundzustand die höchste Populationsdichte [31, 40, 41]. Von dort aus wird in einen energetisch höheren Zustand $A, B, C, \dots$ angeregt, wobei der erste angeregte Zustand A die kleinste Energiedifferenz zum Grundzustand besitzt. Dort wird wiederum der kleinste Vibrationszustand bei $v'' = 0$ angeregt, da dieser aus gleichen Gründen wie bei der Grundzustandsargumentation am stärksten besetzt ist [42].

In der Literatur [40, 41, 43] werden verschiedene Übergänge vorgestellt, von denen nach der vorangegangenen Überlegung folgender Übergang gewählt wird



In Abbildung 2.5 ist die Zustandsenergie eines Moleküls in Form eines Morsepotentials gegen den Kernabstand aufgetragen. Zusätzlich sind noch einmal die Übergänge von der Anregung aus dem Grundzustand $X^2\Pi$ in den angeregten Zustand $A^2\Sigma^+$ und die Emission in das erste und zweite vibronische Niveau gezeigt. Die Skizze verdeutlicht zusätzlich die steigende Energie zu höheren elektronischen Zuständen und die Aufspaltung in rotorische und vibronische Zustände J und ν .

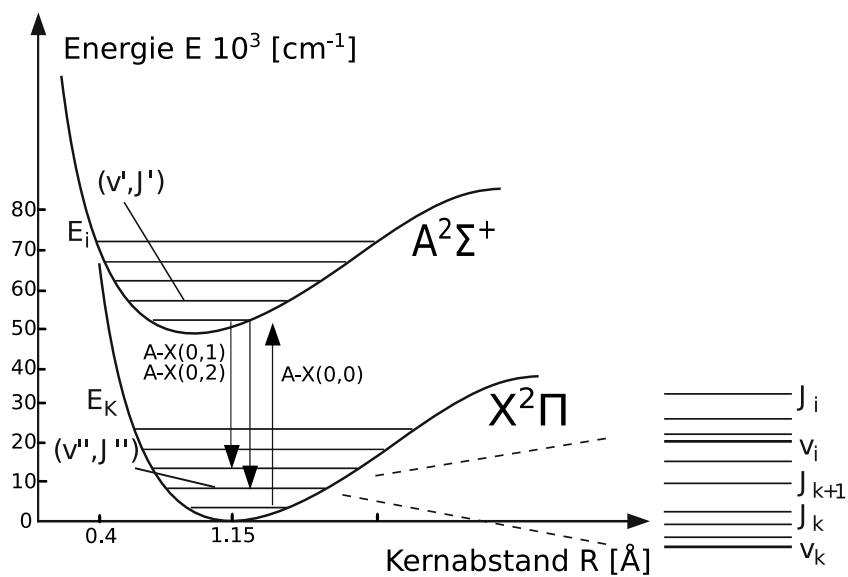


Abbildung 2.5: Schematische Skizze der NO- γ -Banden. Gezeigt ist die Anregung aus dem Grundzustand $X^2\Pi$ in den angeregten Zustand $A^2\Sigma^+$ und der beobachteten Emission. Eingezeichnet sind auch die Aufspaltung der rotorischen und vibronischen Niveaus (v und J). Die Zeichnung ist nicht maßstabsgetreu und eine eigens abgewandelte Form aus den Werken von W. Demtröder [38] und der Dissertation von M. Kirschner [44].

Damit die Lasereinstrahlung das Messsignal nicht stört, wird die Fluoreszenz unter einer höheren Wellenlänge betrachtet und ein Bandpassfilter eingesetzt. Optimalerweise überlagert der Filter mehrere Emissionszustände zur Erfassung der Fluoreszenz, ohne aber Interferenzen von Zuständen anderer absorbierender oder emittierender Banden zu transmittieren. Tatsächlich überlappt aber die A-X(0,0)-Bande des NO mit Sauerstoff-Derivaten, unter anderem mit Banden des Ozons (Hartley), aber auch des molekularen Sauerstoffs (Schumann-Runge-Band), sodass ein Mischsignal aufgenommen wird. Es gibt daher keine optimale Transmissionskurve für einen entsprechenden Filter, da sich der Überlapp der Sauerstoff-Banden und die NO-Fluoreszenz nicht trennen lassen. Insbesondere die Vordissoziation von Sauerstoff limitiert durch höhere Übergangswahrscheinlichkeiten die Lebenszeit der angeregten Zustände. Dadurch erhöht sich bei höherem Druck die O₂-LiF und begünstigt mit steigendem Druck ein Vermischen von der Messsignale [40, 41, 45].

Über die Detektion des A-X(0,2)- und A-X(0,3)-Zustandes lässt sich durch die höheren Franck-Condon-Faktoren ein 80% stärkeres Detektionssignal als zum (0,0)-Band beobachten [41]. Ein Bandpassfilter ist daher einerseits zur Unterdrückung der Laserstrahlung sinnvoll, aber auch zur Beobachtung mehrerer Emissionszustände.

Für NO und den gewählten Anregungszustand A-X(0,0) sind wichtige Parameter in Tabelle 2.2 dargestellt.

λ [nm]	T_e [1/cm]	$S_{J'=0, J''=0}$	$A_{\nu'=0, \nu''=0}$ [1/s]
226,548 [31]	43965,7 [31]	0,15 [46]	$1,002 \cdot 10^6$ [47]
$\sigma(\lambda, T)$ [cm ²]	D_{00} [eV]	t [ns]	$q_{\nu'=0, \nu''=0}$
$2 \cdot 10^{-17}$ [48]	1 [49]	192 [50]	0.16558 [51]

Tabelle 2.2: Wellenlänge, Elektronentemperatur, Hönl-London-Faktor, Einstein-Koeffizient, Wechselwirkungskoeffizient, Dissoziationsenergie, Fluoreszenzdauer und Franck-Condon Faktor für den A-X(0,0)-Übergang.

mit

λ = Wellenlänge

T_e = Elektronentemperatur

$S_{J', J''}$ = Hönl-London-Faktor, J'' energ. niedrigerer Rotationszustand

$A_{\nu', \nu''}$ = Einstein-Koeffizient, ν'' energ. niedrigerer Zustand

$\sigma(T, \lambda)$ = Wechselwirkungsquerschnitt bei $T = 2800$ K und $\lambda = 226,548$ nm

D_{00} = Dissoziationsenergie.

2.6.2 Kalibrierung

Bei der Detektion der Fluoreszenz spielen unter anderem der Raumwinkel der Abstrahlung und die Effizienz am Detektor eine entscheidene Rolle [39]. Auch Streuung ist charakteristisch für das System. Zur Bestimmung der absoluten NO-Dichte im Gasstrahl des Mikroplasmas muss der Aufbau daher kalibriert werden. Dies geschieht durch Hinzugabe eines Gases bekannter Konzentration. In dem Volumen wird dann die Intensität in Abhängigkeit des Druckes vermessen.

Die Dichte des Stickoxids im Grundzustand $X(\nu = 0)$ lässt sich über folgende Formel nach der Veröffentlichung von van Gessel et al [40] bestimmen.

$$n_{\text{NO}} = \frac{n_{\text{cal}} E_{\text{cal}} \tau_{\text{cal}}}{I_{\text{cal}}} \times \frac{I_{\text{LiF}}}{E \tau} \quad (2.10)$$

mit

n_{NO} = Teilchendichte des NO im Grundzustand

n_{cal} = Teilchendichte des NO aus der Kalibrierung

E_{cal} = Laserenergie aus der Kalibrierung

τ_{cal} = Zerfallskonstante der Fluoreszenz bei der Kalibrierung

I_{cal} = Intensität am Detektor bei der Kalibrierung

I_{LiF} = Intensität am Detektor bei der Messung

E = Laserenergie bei Messung

τ = Zerfallskonstante der Fluoreszenz bei der Messung.

2.6.3 Die lineare laser-induzierte Fluoreszenz

Sind spontane und induzierte Emission im Gleichgewicht, wird von Sättigung gesprochen. Dabei führt eine Steigerung der Intensität zu keiner Erhöhung des Messsignals, sprich das Absorptionsmedium wird für die Lasereinstrahlung transparent. Die Sättigung wirkt sich auf das erhaltene Messsignal aus. Das Linienprofil der Fluoreszenz ist eine Überlagerung der Molekülübergänge und ein Gemisch aus Gauß- und Lorentz-Form (das Voigt-Profil). Wird nun Sättigung erreicht, ergibt sich ein Plateau im Spektralprofil und die Breite des Profils ist vergrößert. Dadurch können keine Rückschlüsse auf die Dichte der Teilchenspezies mehr gemacht werden [39]. Daher sollte stets im linearen Bereich zwischen Laserenergie und laser-induzierter Fluoreszenz gearbeitet werden.

2.7 Die Schlieren-Fotografie

Das letzte Kapitel der physikalischen Grundlagen widmet sich der Schlieren-Fotografie. Diese ist als vorbereitende Messung ein zentraler Baustein auf dem Weg zur Messung der Dichteverteilung an NO, da es Aussagen über die Gasstrahlstabilität leichter Arbeitsgase macht.

Der Schlieren-Effekt bezeichnet lokal auflösbare Inhomogenitäten („Flimmern“), die auf der Brechung des Lichts in Abhängigkeit des Umgebungsgases basieren [52, S. 29]. Physikalische Ursache ist die lineare Abhängigkeit des Brechungsindex n von der Dichte ρ des Umgebungsgases [53]. Dieser Effekt kann bei Gasen mit geringer Dichte genutzt werden, um flussbestimmte Verwirbelungen und Inhomogenitäten optisch sichtbar zu machen.

$$n = \frac{c_0}{c_1}$$
$$n - 1 = k\rho$$

mit

c_0 = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum

c_1 = Ausbreitungsgeschwindigkeit im Medium

k = Gladstone-Konstante

Bei der Schlieren-Fotografie wird Licht durch das zu untersuchende Objekt auf einer Kante, der Schlierenkante, abgebildet. Der Grundgedanke der Schlieren-Fotografie fußt dabei darauf, dass ein Teil des Strahlenbündels über einer Kante abgeschnitten wird. Dadurch wird die Intensität des Lichts, welches an der Schlierengrenze zwischen zwei Gasen gebrochen wurde, reduziert. Dabei muss die Schlierenkante dieselbe Orientierung wie die Schliere selbst aufweisen, da die gemessene Intensität proportional zum Dichtegradienten in Flussrichtung nach Gleichung (2.11) ist.

$$I \propto \frac{d\rho}{dy} \quad (2.11)$$

Dies wird in Grautönen im Schlieren-Bild erkennbar. Die Dichte des Gases ist ein Maß für den gerichteten Fluss des Arbeitsgases. Durch Betrachtung der Intensitäten im Schlieren-Bild lässt sich unter Annahme laminarer Flüsse die Breite des Gasstrahls bestimmen.

3 Der Versuchsaufbau

In diesem Kapitel werden die vier Versuchsaufbauten der Optischen Emissionsspektroskopie, der Schlieren-Fotografie, der Ozon-Absorptionsspektroskopie und der laser-induzierten Fluoreszenz präsentiert.

3.1 Die Plasmaquelle

Der COST Reference Microplasma Jet, kurz COST Jet, ist ein 2016 von J. Gol-da et al [11] entwickelter mikroskalierter Plasmajet, der unter Atmosphärendruck betrieben wird. Er besteht aus zwei Hauptkomponenten: Dem Jet-Kopf mit dem Entladungskanal und einem Gehäuse, in dem elektrische Bauteile und Sensoren für Strom und Spannung verbaut sind. Zwischen den Edelstahlelektroden des hier benutzten μ APPJ zündet eine kapazitive gekoppelte RF-Gasentladung (*engl. capacitively coupled plasma*, kurz CCP-Entladung).

Dieser Mikroplasmajet wird im Rahmen dieser Arbeit mit Helium betrieben. Die Frequenz des Jets bei $w_{\text{rf}} = 13,56 \text{ MHz}$ liegt über der Plasmafrequenz der Ionen, aber unter der Frequenz der Elektronen, sodass die Entladung durch die Elektronen am elektrischen Feld geheizt wird und aufrechterhalten wird. Der COST-Jet wird unter 1 slm betrieben. Typische eingekoppelte Leistungen liegen zwischen 200 mW und 1 W.

3.1.1 Der Jet-Kopf

Der Jet-Kopf besteht aus zwei symmetrischen Edelstahlelektroden, die in einem Abstand von $d_{\text{Kanal}} = 1 \text{ mm}$, dem Entladungskanal ((ii) in Abbildung 3.1), angebracht sind. Der Entladungskanal ist 30 mm lang. Nach außen werden die Elektroden durch zwei 1,5 mm dicke und 50 mm lange Quartsscheiben isoliert, die einen Millimeter in longitudinale Richtung überstehen. Dies formt die Sicherheitslücke, (iii) in Abbildung 3.1. In transversale Richtung sind die 4,5 mm hohen Elektroden mit einem Vakuumkleber abgedichtet (TorrSeal, dunkelblauer Bereich in Abbildung 3.1). Richtung Gaszuleitung befindet sich die 11,5 mm lange, plasmafreie Gasmischzone ((i) in

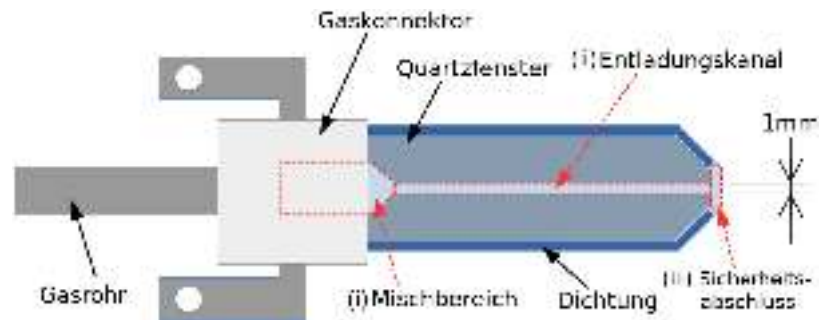


Abbildung 3.1: Der Kopf des μ APPJ bestehend aus zwei symmetrischen Edelstahlelektroden, die durch den Entladungskanal (ii) voneinander getrennt werden, einer Keramik-Halterung (Gaskonnektor) und einer 1/4" Gasleitung [11] (übersetzt).

Abbildung 3.1), die in die Keramikhalterung zur elektrischen Isolation (Gaskonnektor in Abbildung 3.1) hineinragt. Verbunden damit ist ein 1/4" Edelstahl-Gasrohr, das über ein Edelstahl Swagelok-Adapter (Typ Ultratorr) an die Gaszuleitung angebracht wird [11].

3.1.2 Das Jet-Gehäuse

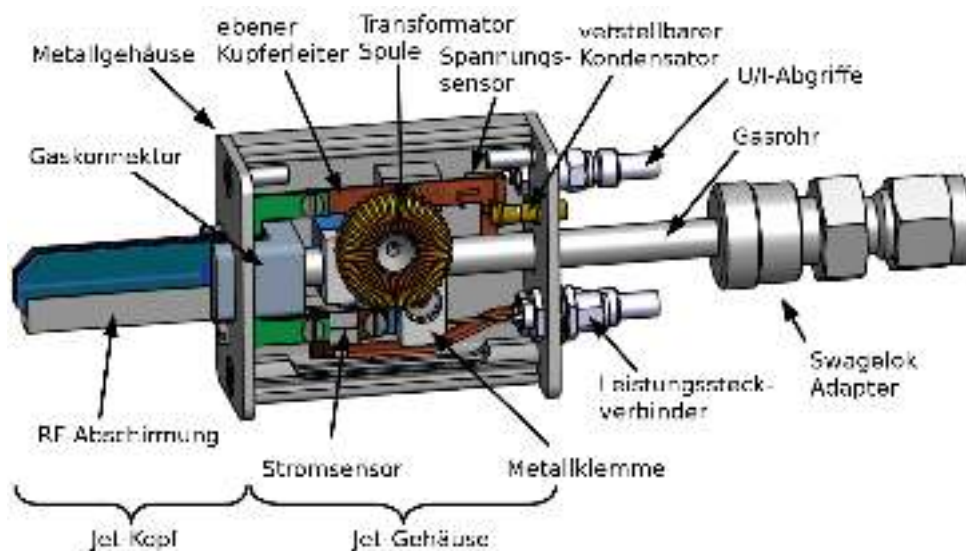


Abbildung 3.2: Die Komponenten des Jet-Gehäuses, aus der Publikation von J. Golda [11] (übersetzt).

In Abbildung 3.2 ist das Jet-Gehäuse mit seinen elektronischen Komponenten

abgebildet. Zur Impedanzanpassung zum Verbraucher wird ein abstimmbarer LC-Schwingkreis mit einem verstellbaren Kondensator benutzt, der auf die Resonanz bei einer Frequenz von $f = 13,56$ MHz abgestimmt wird. Eine Spannungssensor ist kapazitiv an die Elektrode gekoppelt. Dabei ist eine Kalibrierung des internen Spannungssensors notwendig. Der Strom wird über den Spannungsabfall über einen $4,7\ \Omega$ Widerstand gemessen. Die Elektroden, bzw. Quarzplatten werden von einem geerdeten Edelstahlschutzmantel abgedeckt, sodass lediglich der Strom über den Entladungskanal gemessen wird [11]. Angebracht sind außerdem U/I -Abgriffe und ein Leistungssteckverbinder zur Leistungseinkopplung.

3.1.3 Kalibrierung der Spannungssonde

Zu Messung des Spannungsabfalls über die beiden Elektroden ist ein externer Spannungstastkopf notwendig, welche den Spannungsabfall über die Elektroden misst. Zusätzlich muss der Tastkopf auf die Impedanz des Oszilloskops abgestimmt werden. Zur Impedanzanpassung des Spannungstastkopf, Modell Tektronix P5100A, an das Oszilloskop wird der interne Impedanz-Abgriff eines Oszilloskops (Agilent DSO 7104B) genutzt. Zur Kalibrierung wird an das Oszilloskop ein $50\ \Omega$ Abschlusswiderstand angeschlossen. Dies dient der Minimierung der Signalreflexionen und minimiert die Abhängigkeit der Signalabschwächung von der Kabellänge. Der Spannungstastkopf wird zur Kalibrierung an die getriebene Elektrode angeschlossen und am Gehäuse geerdet. Über Aufnahme des Spannungsabfalls an der Elektrode dividiert durch die intern gemessene Spannung wird ein Kalibrierungsfaktor bestimmt. Dies geschieht automatisiert über ein Skript, welches an den Spannungskurven eine Sinusfunktion angleicht. Der Kalibrierungsfaktor K wird zur Bestimmung der externen Spannung mit der internen Spannung an den Elektroden multipliziert. Er beträgt für den genutzten Jet

$$K = 2160. \quad (3.1)$$

3.1.4 Bestimmung des Stromes

Zur Bestimmung des Stroms I ist ein Widerstand verbaut. Zusammen mit dem Abschlusswiderstand $R_{\text{Abschluss}} = 50\ \Omega$ ergibt sich über die Parallelschaltung nach dem Ohmschen Gesetz

$$I = \frac{U_i}{\sqrt{2}} \frac{R_{\text{intern}} + R_{\text{Abschluss}}}{R_{\text{intern}} \cdot R_{\text{Abschluss}}} \quad (3.2)$$

mit der Spannungsamplitude U_i und dem internen Widerstand $R_{\text{intern}} = 4,8\ \Omega$ im Gehäuse des Jets.

3.1.5 Bestimmung der eingekoppelten Leistung

Da ein Plasma als System von elektrischen Bauteilen beschrieben werden kann, lässt es sich über die Bestimmung von Spannung, Strom und Phase charakterisieren. Die dissipierte Leistung P ist proportional zur Spannung U , dem Strom I und der Phase ϕ .

$$P = U \cdot I \cdot \cos(\phi) \quad (3.3)$$

Durch Phasenverschiebungen durch verschiedene Kabellängen, aber auch Bauunterschiede in der Position der Spannungssonde muss eine Nullphase, d.h. eine Referenzphase ohne Gasentladung ϕ_{ref} , aufgenommen werden. Ohne Entladung fungiert der Jet als Kondensator ohne dissipierte Leistung, sodass die Referenzphase aufgenommen werden kann.

Nach Gleichung (3.2), der kalibrierten Spannungssonde und der Referenzphase kann die eingekoppelte Leistung nach Gleichung (3.3) bestimmt werden

$$P = \frac{U_u}{\sqrt{2}} \cdot K \cdot \frac{I_i}{\sqrt{2}} \frac{R_{\text{intern}} + R_{\text{Abschluss}}}{R_{\text{intern}} \cdot R_{\text{Abschluss}}} \cdot \cos[-\pi/2 + (\phi - \phi_{\text{ref}})]. \quad (3.4)$$

Die eingekoppelte Leistung nach Gleichung (3.4) wird zu jeder Messung angegeben.

3.1.6 Die Zündung der Gasentladung

Zur Zündung der Gasentladung wird ein 13,56 MHz-Netzteil verwendet. Zur Stabilisierung der eingekoppelten Leistung über das Netzteil, wie auch zur Entladungsstabilisierung wird der Jet über eine Dauer von 30 Minuten equilibriert, was Messfluktuationen minimiert. Diese Prozedur ist in allen Messungen identisch und wird daher nicht erneut diskutiert.

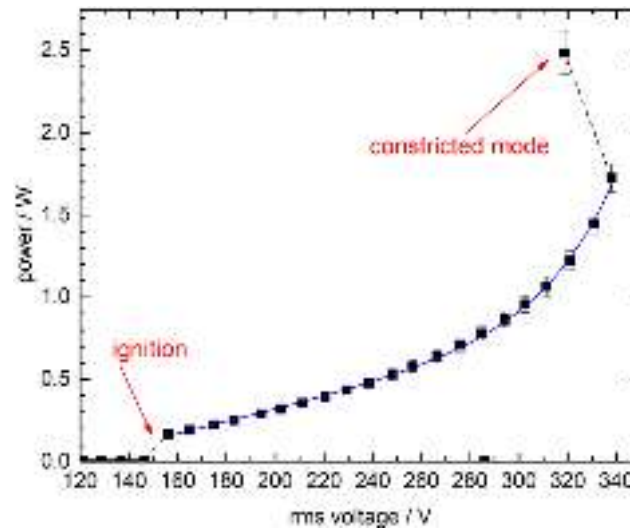


Abbildung 3.3: Die dissipierte Leistung gegen die Spannung des COST Jets. Eingezeichnet sind Erlischen und Zündung der Gasentladung, sowie der Übergang zur Konraktion [12].

In Abbildung 3.3 ist die eingekoppelte Leistung gegen die externe Spannung aufgetragen. Die Abbildung stammt aus der Dissertation von J. Golda [12] und zeigt markante Punkte der Gasentladung mit dem Arbeitsgas Helium bei 1 slm Fluss und einem Druck von 990 mbar. Die Entladung zündet durch Anlegen einer Spannung an die Elektroden („ignition“) bei einer Spannung von 157 V. In Abbildung 3.3 steigt die Leistung für steigende Spannungen an, bis zu einem spontanen Übergang bei einer Spannung von 340 V, wo die Entladung in der Nähe des Gasaustritts an den Elektroden kontrahiert („constricted mode“). Für die Arbeit wird im stabilen Bereich der Entladung zwischen 0,13 W bis 1,8 W [12] gemessen.

In Abbildung 3.4 ist der Aufbau des COST Jets in den kommenden Messreihen dargestellt. Der Aufbau ist in allen Messungen identisch und wird in künftigen Skizzen nur noch auf den Jet-Kopf beschränkt.

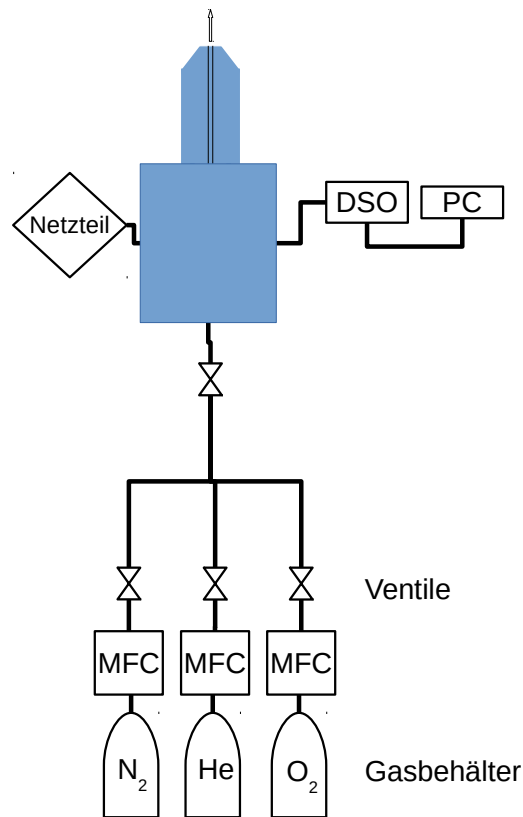


Abbildung 3.4: Der Aufbau des COST Jets in kommenden Messreihen. MFC: Massenflussregler. DSO: Oszilloskops.

Als Arbeitsgas wird Helium mit den Beimischungen Sauerstoff (O_2) und Stickstoff (N_2) verwendet. Helium und Stickstoff besitzen eine Reinheit von 99,999 %, Sauerstoff von 99,998 %. Die Gase sind über Massenflussregler („MFC“) und Ventile an den COST Jet angeschlossen. Ein Abschlussventil verhindert Verunreinigungen und Feuchtigkeit im Gaskanal. Der Jet wird bei allen Messungen entgegen der Gravitationsrichtung orientiert. Dies wird mit der Untersuchung der Schlieren-Fotografie diskutiert. Der Jet wird über ein RF-Netzteil betrieben und ist an ein digitales Oszilloskop („DSO“) angeschlossen. Über ein Computer werden schließlich Spannung und Strom ausgelesen, wie in Abschnitt 3.1.5 beschrieben.

3.2 Die Optische Emissionsspektroskopie

Für die optische Emissionsspektroskopie werden, sofern nicht explizit erwähnt, folgende Standardbedingungen nach Tabelle 3.1 benutzt.

Eigenschaft	Wert
Arbeitsgas	Helium
Heliumfluss	1 slm
Beimischung	Sauerstoff und Stickstoff
Sauerstofffluss	0,5 sccm
Stickstofffluss	4 sccm
Messposition	zentriert am Gasaustritt
Mittlungen	20
Integrationszeit	5 s
Emissionslinie	A-X(0,0) (226,87 nm)

Tabelle 3.1: Standardbedingungen für die Optische Emissionsspektroskopie. Falls nicht anders erwähnt, wird unter diesen Bedingungen gemessen.

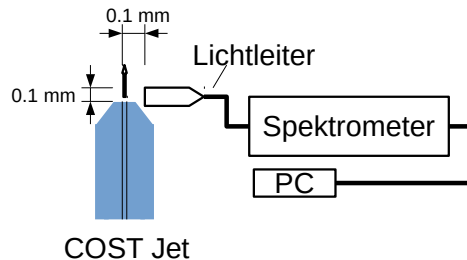


Abbildung 3.5: Aufbau zur Optischen Emissionsspektroskopie am Gasaustritt des COST Jets.

Abbildung 3.5 zeigt den Versuchsaufbau zur Optischen Emissionsspektroskopie. Direkt am Austritt des Gasstrahls des COST Jets wird eine Faser der Firma OceanOptics (QP 600-2-UV-BX) transversal zur Flussrichtung fixiert. Detektiert wird mit einem Spektrometer der Marke OceanOptics, Modell HR4000 mit einem Wellenlängenbereich von 197,9 nm bis 666 nm (Auflösung $\lambda_r = 0,5$ nm). Ein Computer wertet die Daten aus und erzeugt mit vordefinierter Wellenlängenkalibrierung das

Spektrum. Über die Spannungssensor und den Widerstand des COST-Jets können Spannung und Strom über ein digitales Oszilloskop (Agilent DSO 2024A) gemessen werden. Dabei werden $50\,\Omega$ -Abschlusswiderstände verwendet und über 2048 Mittlungen vermessen. Das Signal wird dabei ausgewertet, in dem an die Messdaten der Spannung und des Stroms ein Sinus angepasst und nach Gleichung (3.4) die Leistung bestimmt wird. Zur Gasflussregulation werden Massenflussregler der Marke AnalytMFC mit Maximalflüssen von 5 sccm (Stickstoff), 100 sccm (Sauerstoff) und 3 slm (Helium) verwendet.

Da bei der optischen Emissionsspektroskopie jede Form von Licht registriert wird, sind einige Korrekturen notwendig. Zum einen muss eine Dunkelstrom-Korrektur vorgenommen werden, um das Schrotrauschen der Elektronik zu minimieren. Als zweite Korrektur ist der Abzug eines Hintergrundspektrums notwendig, um den Einfluss des Umgebungslichtes zu minimieren. Dies wird unter denselben Bedingungen wie die Dunkelstromkorrektur vorgenommen. Dabei wird ein Hintergrundspektrum aufgenommen und dieses vom gemessenen Spektrum subtrahiert.

3.3 Die Schlieren-Fotografie

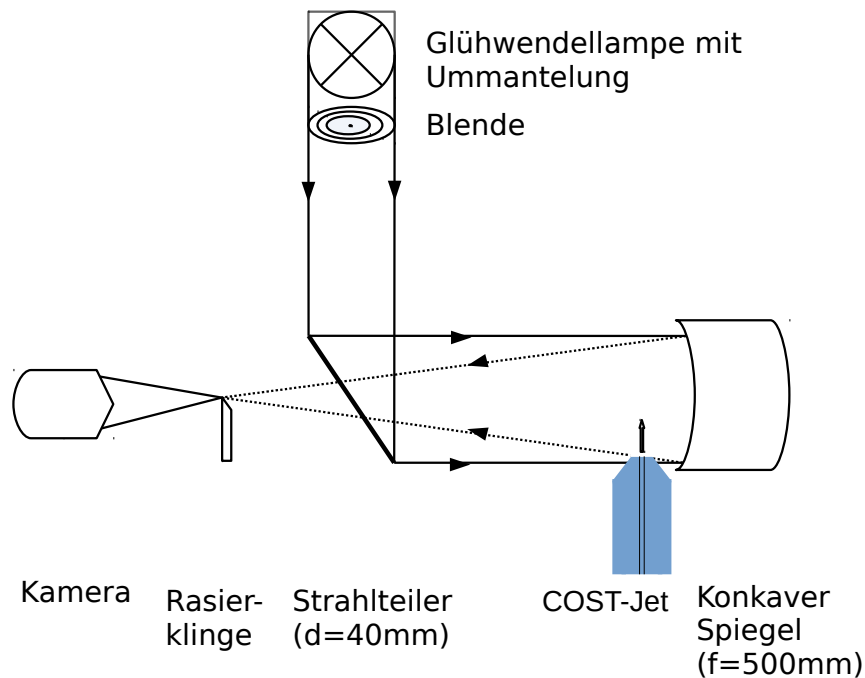


Abbildung 3.6: Schematische Skizze des Messaufbaus zum Schlieren-Effekt. Eine Glühlampe wird hinter eine Blende gesetzt und bildet paralleles Licht über einen Strahlteiler aus Glas über den Jet auf den konkaven Spiegel ab. Dieses Licht wird auf eine Rasierklinge abgebildet, ein Strahlenbündel abgeschnitten und über eine Kamera eingefangen. Der Fokus an der Lampe wird in der Abbildung nicht dargestellt.

Mit Hilfe des in Abbildung 3.6 dargestellten Aufbaus werden Schlieren in Form von Grautönen intensitätsverteilt dargestellt. Paralleles Licht einer eingehausten Glühlampe wird auf einen Strahlteiler aus Glas (Dicke $D=8\text{ mm}$) gebracht. Über eine verstellbare Blende kann die Intensität der dahinter stehenden Glühlampe reguliert werden. Das Licht wird über den Jet-Kopf auf einen plankonkaven Spiegel justiert. Im Helium-Luft-Übergang wird das Licht gebrochen und auf die vertikal orientierte Rasierklinge fokussiert. Die entstehenden Schlieren zeigen sich durch unterschiedliche Brechung des Lichts im Umgebungsgas (die Schlierengrenze), was auf der Kamera durch intensitätsverteilte Grautöne erkennbar wird. Im Brennpunkt auf der Schlierenkante wird ein Teil des Strahlenbündels abgedeckt und somit die

Intensität des Lichts reduziert. Nur das von der Kante weg gebrochene Licht gelangt zur Kamera. Als Helium-Fluss wird 1 slm verwendet.

3.4 Die Absorptionsspektroskopie

Zur UV-Absorptionsspektroskopie des Ozon eignet sich eine Deuteriumlampe. Das Spektrum einer Deuteriumlampe, kurz D2-Lampe, ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Aufgetragen ist die Bestrahlungsstärke pro Wellenlänge gegen die Wellenlänge in einem Abstand von 50 cm.

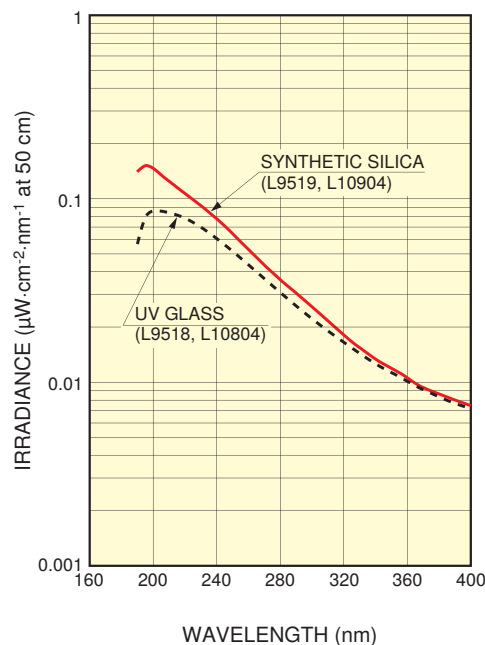


Abbildung 3.7: Spektrum einer Deuterium-Lampe [54]. Aufgetragen ist die Bestrahlungsstärke pro Wellenlänge gegen die Wellenlänge.

Die D2-Lampe emittiert im UV. Die abfallende Flanke in Abbildung 3.7 zu 200 nm ergibt sich durch die sinkende Empfindlichkeit des Detektors. Zur Bestimmung der Ozondichte im Gasstrahl des COST Jets wird folgender Messaufbau nach Abbildung 3.8 realisiert.

Genutzt wird das Spektrometer (Typ QE6500) der Firma OceanOptics und eine Deuterium-Lampe (Typ L9518) mit Netzteil (Typ C9559) der Firma Hamamatsu. Auf jede Faser werden Kollimatoren der Firma OceanOptics gesetzt und justiert. Dies erfolgt mittels der D2-Lampe in Detektionsrichtung und für den Kollimator

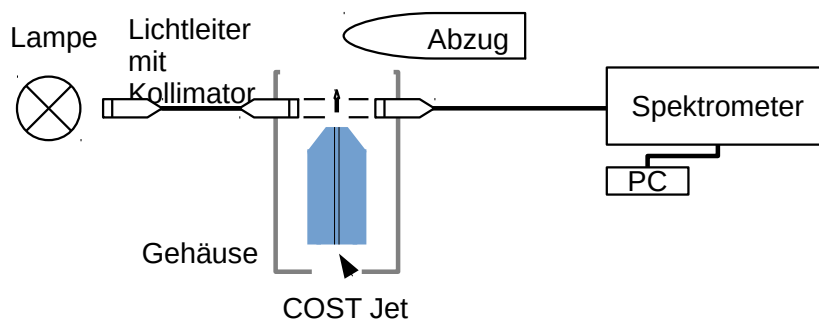


Abbildung 3.8: Schematische Skizze des Messaufbaus zur Ozon-Absorption. Über eine D2-Lampe wird das parallelisierte Licht durch den COST Jet geleitet. Das Licht wird auf die Faser und schließlich zum Spektrometer gebracht.

zum Spektrometer mittels einer Diode. Dabei wird auch noch einmal die Justage bis zur D2-Lampe überprüft und die Fasern aufeinander abgestimmt. Die Kollimatoren sind so eingestellt, dass das Licht parallel bei maximaler Intensität durch das Absorptionsmedium läuft. Der Abstand der Fasern zum COST Jet wird dabei auf 1 mm gesetzt. Als Massenflussregler werden zwei Regler der Firma Bronkhorst mit Maximalflüssen von 20 slm (Helium) und 9 sccm (Stickstoff) eingesetzt. Für Sauerstoff wird ein Massenflussregler der Firma AnalytMFC mit einem Maximalfluss von 5 sccm benutzt.

Vor jeder Messung muss die D2-Lampe zur Unterdrückung von Dissoziation des molekularen Sauerstoff aus der Umgebungsluft und Temperaturstabilisierung 30 Minuten equilibriert werden. Außerdem werden wie bei den Messungen zur Optischen Emissionsspektroskopie Korrekturen des Dunkelstroms vorgenommen und ein gemitteltes Hintergrundspektrum subtrahiert. Die Integrationszeit ist dabei so gewählt, dass keine Sättigung bei maximaler Signalintensität stattfindet. Die maximale Anzahl an Zählpulsen beträgt für dieses Spektrometer 60 000. Aufgrund der geringen Absorption von Ozon ist eine hohe Anzahl an Spektrenmittlungen erforderlich. Es wird über 70 ms integriert und über 1200 Spektren gemittelt. Der Strahlradius beträgt (2 ± 2) mm. Da im feldfreien Bereich der Entladung gemessen wird, ist der Beitrag des Plasmas zur Messung nicht nachweisbar. Das Hintergrundspektrum der Deuteriumlampe wird mit Gasfluss aufgenommen. Dadurch wird eine Verschmierung der gemessenen Dichte durch die Lichtbrechung in Helium und Dissoziation des hinzugefügten Sauerstoff vermieden, wie in Abschnitt 2.5 erwähnt. Für den

Aufbau wird eine eigens konstruierte Verrohrung („Gehäuse“) eingesetzt, um den Jet-Gasstrahl gegenüber Verwirbelungen durch die Raumluft oder Luft-Absaugungen zu isolieren. Die Wellenlängen-Kalibrierung des Spektrometers wird an der D_{α} -Linie der Deuteriumlampe überprüft. Durch die Akkumulation des Ozon wird zwischen jeder Messung eine 15-minütige Wartezeit festgesetzt, in der das Ozon aus dem Absorptionsvolumen entweichen kann und der Jet ohne Sauerstoff-Beimischung betrieben wird.

Für die Absorptionsspektroskopie an Ozon werden, sofern nicht explizit erwähnt, folgende Standardbedingungen nach Tabelle 3.2 benutzt.

Eigenschaft	Wert
Arbeitsgas	Helium
Heliumfluss	1 slm
Beimischung	Sauerstoff
Sauerstofffluss	3 sccm
Messposition	zentriert am Gasaustritt
Mittlungen	
Integrationszeit	60 ms
Emissionslinie	257 nm)

Tabelle 3.2: Standardbedingungen für die Absorptionsspektroskopie an Ozon. Falls nicht anders erwähnt, wird unter diesen Bedingungen gemessen.

3.5 Die laser-induzierte Fluoreszenz

Im folgenden Kapitel wird zunächst der Aufbau des Lasersystems beschrieben. Anschließend folgt die Begründung zur Wahl des Anregungsbandes, welche wichtige Bedingungen an den benutzten Filter und an das Material der Optiken des Messaufbaus stellt. Schließlich wird der Messaufbau selbst vorgestellt.

3.5.1 Das Lasersystem

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit dem Aufbau des benutzten Lasersystems. Eine ausführliche Erörterung der theoretischen Grundlagen zum Laser findet sich in „Grundlagen der Laserstrahlquellen“ von T. Graf [55] oder W. Koechner [56].

Das Lasersystem besteht aus drei Hauptkomponenten. Dem Neodym-dotiertem Yttrium-Aluminium-Granat-Laser (ND:YAG-Laser oder kurz YAG) als Pumplaser,

einem Farbstofflaser (engl. *DYE-Laser*) und einem weiteren Frequenzmischkristall zur Erzeugung von Wellenlängen bei 226 nm. Die erzeugte UV-Strahlung wird dann zur Anregung des Grundzustandes der γ -Bande von NO genutzt und das Fluoreszenzlicht unter senkrechter Abstrahlung erfasst.

Der ND:YAG-Laser

Der Pumplaser ist ein ND:YAG-Laser der Firma Innolas, Modell Spitlight Compact DPSS. Der ND:YAG besteht aus dem Resonator mit Laserkopf, einem Verstärker und einem Frequenzverdoppler, bzw. -verdreifacher zur Erzeugung der Zweiten, bzw. Dritten Harmonischen ($\lambda_{3,YAG} = 355 \text{ nm}$). Der YAG wird mittels Laserdioden optisch gepumpt und besitzt eine Pulsfrequenz von 100 Hz ($\lambda_{YAG} = 1064 \text{ nm}$). Der YAG liefert derzeit eine Pumpenergie von 25 mJ, einer Pulsbreite von 4 ns und einem Strahldurchmesser von $d = 3 \text{ mm}$ bei einer Wellenlänge von $\lambda_{3,YAG} = 355 \text{ nm}$. Die Kondensatoren des Oszillators werden mit einem Strom von $I_{Osz} = 280 \text{ A}$ bei einer Pulsbreite von 200 μs betrieben. Da der Brechungsindex temperaturabhängig ist, verfügt das System über eine Kristallheizung, um den Frequenzvervielfacherkristall auf eine konstante Temperatur zu bringen. Die Verzögerung an der Pockels-Zelle beträgt 215 μs . Die hier aufgeführten Daten stammen aus dem Handbuch des Lasers der Firma Innolas [57].

Der Farbstofflaser

Der schematische Aufbau des Farbstofflasers ist in Abbildung 3.9 dargestellt.

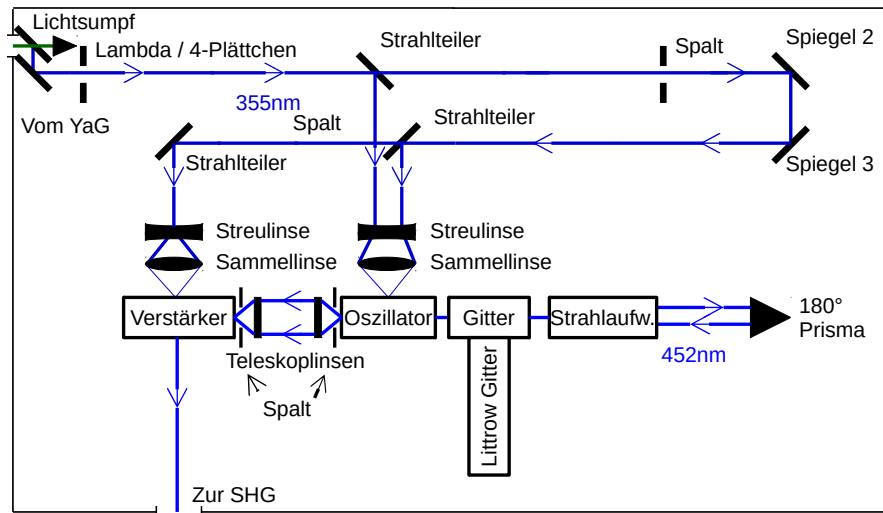


Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau des Farbstofflasers. Aus zeichnerischen Gründen ist der tatsächliche Strahlverlauf leicht abgewandelt, indem der erste Strahlteiler am Pump laser und Umlenkspiegel 2 vertauscht sind.

Das frequenzverdoppelte Licht des YAGs wird über nicht-reflektierende Spiegel transmittiert und mittels eines Lichtsumpfs gefangen. Das frequenzverdreifache Licht ($\lambda_{3, \text{YAG}} = 355 \text{ nm}$) des YAGs wird zur Drehung der Polarisationsrichtung durch ein $\lambda/4$ -Plättchen geleitet. Das Licht ist bei $\lambda = 355 \text{ nm}$ aus Richtung YAG horizontal polarisiert. Durch die Ausrichtung des E-Feldes in vertikale Richtung wird somit die Effizienz des Pumpens am Farbstofflaser erhöht. Das eingestrahelte Licht wird über Strahlteiler sukzessive auf die flüssigkeitsgefüllte Oszillatorküvette (Resonator) und eine flüssigkeitsgefüllte Verstärkerküvette geleitet. Mit dem frequenzverdreifachten Licht wird der Farbstofflaser der Firma Radiant Dyes (Modell Narrowscan) also optisch gepumpt. Dabei wird der Farbstoff selbst in einem Kreislauf gebracht, um eine Dissoziation der Farbstoffmoleküle zu verhindern. Das optisch gepumpte Licht emittiert Photonen, die über ein Selektionsgitter und ein stufenförmiges, geblaztes Littrow-Gitter (*engl.* „blaze“: funkeln) wellenlängenabhängig getrennt werden. Das Blazegitter besitzt nach der Gittergleichung eine höhere Beugungseffizienz

als herkömmliche Gitter, da der Einfallswinkel des Strahls dem Ausfallwinkel des Strahls entspricht (Littrow-Anordnung). Das erhöht die Effizienz der gewählten Beugungsordnung im Spektralbereich. Der Strahl wird im Resonator durch Prismen aufgeweitet und über ein 180° -Prisma. Durch ein $\lambda/2$ -Plättchen wird die senkrecht aufeinander stehende Polarisation des Lichts zwischen Zweiter Harmonischer und der Fundamentalen gekippt, sodass diese parallel zueinander verlaufen. Damit wird die Effizienz der Frequenzmischung erhöht (Dichroismus der Farbstoffflüssigkeit).

Je nach optischer Dichte des Farbstoffes wird eine unterschiedlich tiefe Absorption des ND:YAG-Laserlichts und damit Emission der Photonen erreicht. Im Farbstofflaser wird eine Coumarin-47-Mischung auf Ethanolbasis mit dem Mischverhältnis $c_{\text{Oszillator}} = 0,25 \text{ g/l}$ für den Oszillator und $c_{\text{Verstärker}} = 0,083 \text{ g/l}$ für den Verstärkerkreislauf verwendet. Dabei wird der Farbstoff für 15 Minuten im Ultraschallbad gelöst. Da der Farbstoff binnen zwei Wochen unter stetiger Nutzung weitgehend degeneriert, also die Lasertätigkeit bis auf wenige Mikrojoule vollständig abnimmt, muss dieser regelmäßig erneuert werden. Dabei liefert der Farbstofflaser eine anfängliche Energie von $160 \mu\text{J}$ bei einer frequenzverdoppelten Wellenlänge von $\lambda_{2\omega, \text{Dye}} = 226 \text{ nm}$. Die Ansteuerung des Gitters zur Wellenlängenselektion funktioniert dabei programmgesteuert.

Die Frequenzmischeinheit

Das emittierte Licht gelangt schließlich in einen weiteren Kristall zur Frequenzverdopplung und in eine Pellin-Brocca-Einheit mit Prismen, um die UV-Wellenlänge von den übrigen Wellenlängen räumlich zu trennen. Dies ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Von dort aus gelangt das Licht durch einen dielektrischen Abschwächer, mit dem die Intensität des Laserlichts gesteuert wird. Danach wird das Licht über drei Umlenkspiegel zum Messaufbau geleitet.

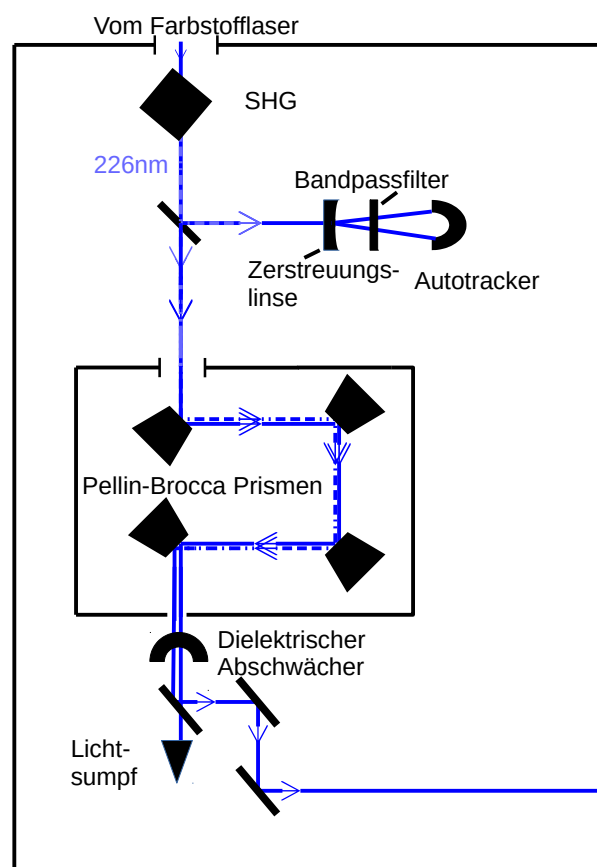


Abbildung 3.10: Schematischer Aufbau der Frequenzmischeinheit.

Durch den Verdopplerkristall lassen sich Wellenlängen im UV-Bereich, wie beispielsweise bei

$\lambda_{2\omega} = 226,94 \text{ nm}$ (Zweite Harmonische des Farbstofflasers) erzeugen, welche zur Anregung genutzt werden. Die rotierbaren Kristalle ermöglichen eine Effizienzsteuerung der Frequenzmischung. Dies geschieht mit einer Tabelle, welche den relativen Rotationsschritten eine Wellenlänge zuordnet (*engl.* „Lookup-Table“). Über die Messpunkte wird dann interpoliert und somit sichergestellt, dass an der definierten Wellenlänge der Kristall die immer gleiche, relative Position einnimmt. Eingezeichnet ist auch der „Autotracker“ des Lasers. Der Autotracker ist durch zwei benachbarte Dioden realisiert, die über eine elektrische Schaltung die Rotation des Verdopplerkristalls steuern [55]. Der Autotracker wird zwar nicht genutzt, ist aber für die spätere Diskussion wichtig.

Durch die Durchstimmbarkeit des Farbstofflasers können verschiedene Banden abgerastert und so eine genaue Übersicht über die NO-Verteilung angegeben werden. Abhängig von der Besetzung des Moleküls (vgl. dazu Tabelle 2.2) ist die Laserenergie über Abschwächer zu wählen. Dies ist notwendig, um nicht in die Sättigung der laser-induzierten Fluoreszenz zu gelangen (vgl. Abschnitt 2.6.3).

3.5.2 Der Messaufbau zur laser-induzierten Fluoreszenz

Für die laser-induzierte Fluoreszenz werden, sofern nicht explizit erwähnt, die Standardbedingungen nach Tabelle 3.3 benutzt. Der Aufbau zur laser-induzierten

Eigenschaft	Wert
Arbeitsgas	Helium
Heliumfluss	1 slm
Beimischung	Sauerstoff und Stickstoff
Sauerstofffluss	3 sccm
Stickstofffluss	8 sccm
Anregungsposition	zentriert am Gasaustritt

Tabelle 3.3: Standardbedingungen für die laser-induzierte Fluoreszenz. Falls nicht anders erwähnt, wird unter diesen Bedingungen gemessen.

Fluoreszenz besteht im Wesentlichen aus drei Komponenten: Dem Lasersystem, dem COST Reference Microplasma Jet und dem Detektor, einem Photovervielfacher. Dies ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Das vom Farbstofflaser kommende Licht erreicht schließlich den Gasaustritt des COST Jet. Dabei wird das Laserlicht über eine plankonvexe Suprasil-Linse (Brennweite $f_L = 300$ mm, Durchmesser $d_L = 40$ mm) auf den vertikal orientierten Jet fokussiert und zur Anregung der NO-Banden genutzt (vgl. Abbildung 3.11). Zwischen Linse und COST-Jet wird senkrecht zum Strahlengang ein CaF_2 -Strahlteiler ($d = 40$ mm) gesetzt. Damit werden 5 % bis 10 % des UV-Lichts auf eine Diode mit vorgeschalteter Streuscheibe gebracht und so die Laserenergie überwacht. Das Laserlicht wird in einem Lichtsumpf abgefangen. Aufgrund möglicher Dispersionseffekte durch die Gasstrahldynamik wird der Jet vertikal mit der geerdeten Elektrode in Richtung der Detektionsrichtung orientiert, wie in Abbildung 3.12 dargestellt. Dadurch wird verhindert, dass der Laserstrahl durch den Dichtegradienten im Helium-Luft-Übergang gebrochen wird. Außerdem wird zur Reduktion des Streulichts durch die Gasentladung der Jet quer zum Strahlengang positioniert, sodass das emittierte UV-Licht der Gasentladung nicht das Fluoreszenzsignal überlagert. Dies wird in den Ergebnissen zur Schlieren-Fotografie diskutiert. Der COST Jet ist in eine würfelförmige Druckkammer mit kreisrunden Ausbohrungen eingelassen. Als Massenflussregler werden zwei Regler der Firma Bronkhorst mit Maximalflüssen von 20 slm (Helium) und 9 sccm (Stickstoff) eingesetzt. Für Sauerstoff wird ein Massenflussregler der Firma AnalytMFC mit einem Maximalfluss von 5 sccm benutzt. Eine schematische Skizze dessen ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Die Druckkammer ist für Hoch- und Niederdruck konzipiert und ist daher für eine spätere Kalibrierung geeignet. Die Fenster werden mit Dichtungsringen und

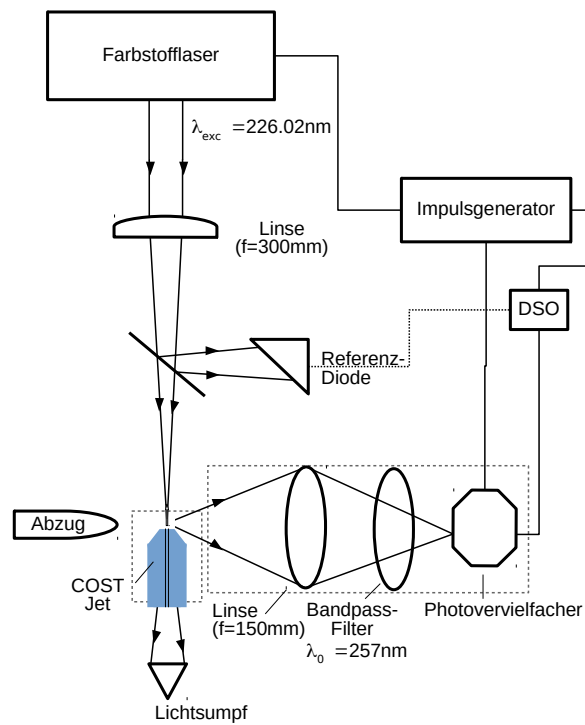


Abbildung 3.11: Schematische Skizze des Messaufbaus zur laser-induzierten Fluoreszenzmessreihe. Abgebildet ist der Strahlengang vom Farbstofflaser über die plankonvexe Linse zum COST-Jet. Das emittierte Licht gelangt über einen Bandpassfilter zum Detektor.

gehaltene Quarzfenster abgeschlossen. Entgegen der Detektionsrichtung ist eine Vakuumpumpe angeflanscht. In der oberen Ausbohrung wird der Absaugschlauch montiert, von unten der COST Jet. Die Absaugung dient dazu eine Akkumulation des Ozon gering zu halten.

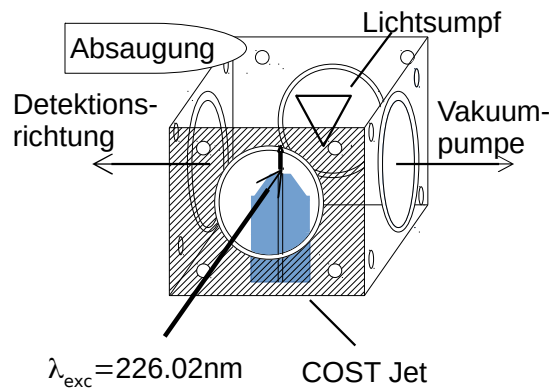


Abbildung 3.12: Schematische Skizze der Druckkammer. Die obere und untere Seite des Würfels sind aus Übersichtsgründen nicht dargestellt, diese sind allerdings baugleich zu den anderen Würfelseiten. Von unten wird der Jet eingelassen.

Das laser-induzierte, emittierte Fluoreszenzlicht wird über eine bikonvexe Linse ($f=150\text{ mm}$, $d=80\text{ mm}$) in $4f$ -Abbildung auf den Detektor fokussiert. Das Laserstreulicht wird mittels eines Bandpassfilters der Firma Semrock, Typ FF01-257 unterdrückt. Der Filter hat eine Zentralwellenlänge von $\lambda_{0,\text{Fi}} = 257\text{ nm}$ und eine Halbwertsbreite von 16 nm .

Das emittierte Fluoreszenzlicht wird im 90° -Winkel zur Streustrahlenreduktion bei maximaler Intensität des Fluoreszenzlicht (kürzester Weg der Dipol-Abstrahlung) eindimensional detektiert. Dies wird über einen Photovervielfacher der Firma Hamamatsu, Typ R928, mit einem angelegten Potential von $-1,1\text{ kV}$ realisiert. Der Dunkelstrom liegt bei $4\text{ }\mu\text{A}$. Durch die Pulsung erreichen in 10 ms Laserpulse das Gasgemisch. Durch die Lebensdauer des NO von $200\text{ ns} \ll 10\text{ ms}$ kann durch Zeitschaltung des Detektors eine Untersuchung der Fluoreszenz unternommen werden. Der Photovervielfacher wird von einem Pulsgenerator (*engl.* „Delay-Generator“, kurz DG) DG535 von Stanford geschaltet. Dieser erhält das Signal der Laserdioden, verzögert es um einen Puls, also 10 ms , und aktiviert den Photovervielfacher für 200 ns . Durch die Messzeitregulierung das Signal zu Rauschverhältnis (SNR) deutlich erhöht, in dem zeitlich zwischen zwei Pulsen gemessen wird. Das Signal

des Photovervielfachers gelangt zum Oszilloskop. Genutzt wird ein Oszilloskop der Firma Tektronix, Typ 2024B. Das Signal des Photovervielfachers wird über 128 Pulse gemittelt.

Zur Bestimmung absoluter NO-Dichten wird der Aufbau kalibriert. Dies geschieht, in dem ein NO-Helium-Gasgemisch genutzt wird. In der Helium-NO-Gasflasche befindet sich 5 % NO. Die Druckkammer wird evakuiert und bis zu 2,25 mbar mit dem Gasgemisch befüllt. Anschließend wird mit reinem Helium auf 974,5 mbar aufgefüllt und die Messprozedur mit reinem Helium wiederholt. Da somit mehrere Kalibrierungsfaktoren bestimmt werden, kann der Fehler der Kalibrierung diskutiert werden. Die laser-induzierter Fluoreszenz wird bei einer Anregungswellenlänge von 226,258 nm beobachtet. Die Kammer wird mittels einer Drehschieberpumpe (Leybold D 16 BCS) evakuiert und mit Helium aufgefüllt. Der Drucksensor ist von der Firma Pfeiffer Vacuum, Typ CMR 371.

Da die Messungen zur laser-induzierten Fluoreszenz wechselseitig voneinander abhängen, bspw. das Messsignal gleichzeitig von der Position der Anregung und vom Gasfluss abhängt, müssen zur Isolation der Effekte bereits im Voraus mögliche Arbeitsbedingungen gefunden werden. Der Ablauf der Messungen ist daher folgender: Zunächst wird diejenige Anregungswellenlänge bestimmt, bei der das Fluoreszenzsignal möglichst hoch ist. Damit wird dann derjenige horizontale Abstand zum COST Jet gefunden, der die NO-Dichte maximiert. Dabei wird eine anfängliche zentrierten Anregung direkt am Gasaustritt gewählt. Zur Überprüfung der linearen laser-induzierten Fluoreszenz wird mittels des dielektrischen Abschwächers bewertet, ob die Emission bei steigender Laserenergie sättigt. Schließlich wird die Beimischung variiert und der Einfluss der Leistungseinkopplung in die Gasentladung untersucht.

4 Ergebnisse

Zunächst wird die Optische Emissionsspektroskopie als erstes Instrument zum Nachweis von NO und zur Bestimmung von Arbeitspunkten für die laser-induzierte Fluoreszenz verwendet. Dies ermöglicht zum einen einen qualitativen Vergleich zwischen den diagnostischen Methoden, aber vereinfacht zum anderen auch das Aufnehmen eines Fluoreszenzsignals, da ein Nachweis des Stickoxids bereits erfolgt und als mögliche Fehlerquelle ausgeschlossen ist. Anschließend wird die Gasstrahldynamik eines mikroskalierten Plasmajets über die Schlieren-Fotografie untersucht, um die Stabilität des Helium gegenüber der strömenden Raumluft zu beurteilen. Folgend wird die Auswirkung der Dichtereduktion durch Ozon via Absorptionsspektroskopie untersucht und die Dichte der Spezies an definierten Punkten angegeben. Nach Abschluss dieser vorbereitenden Maßnahmen zum Eingrenzen der Arbeitsparameter und der Untersuchung der Stabilität der Gasstrahldynamik folgen schließlich Parametervariationen zur laser-induzierten Fluoreszenz, mit denen Aussagen über den Verlauf der NO-Dichten gemacht werden.

In den folgenden Messreihen sind die Messpunkte direkt miteinander verbunden. Dies dient lediglich dazu den Verlauf besser nachzustellen und ist kein theoretisches Modell an den Messdaten.

4.1 Die Optische Emissionsspektroskopie

Bei der Optischen Emissionsspektroskopie (kurz OES) wird Licht spektral zerlegt und intensitätsabhängig erfasst. Durch Hinzugabe von Stickstoff und Sauerstoff in eine Helium-Gasentladung lässt sich NO in der Entladung nachweisen. Dabei ist die Energie des Übergangs charakteristisch, sodass eine Zuordnung zu den aussendenden Banden erfolgen kann, wenn die Emissionswellenlänge bekannt ist.

Im folgenden Kapitel wird der Verlauf der relative Emissionsintensität unter Variation der Beimischungen von Sauerstoff und Stickstoff und der Leistung betrachtet. Auch die ortsabhängige Emission entlang des Gasstrahls wird untersucht.

4.1.1 Übersichtsspektren der Gasentladung

Zunächst wird eine Übersicht der Gasentladung durch Aufnahme von Emissionsspektren erstellt. In Abbildung 4.1 ist ein Spektrum mit dem Arbeitsgas Helium, $\phi_{\text{He}} = 1 \text{ slm}$, dargestellt. Aufgetragen ist die Intensität der Emission der Gasentladung gegen die Wellenlänge λ . Die Integrationszeit des Spektrometers liegt bei 700 ms bei 20 Mittlungen.

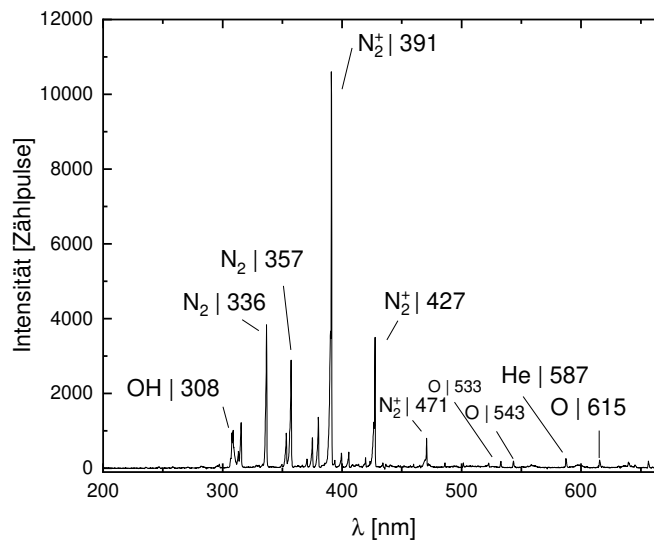


Abbildung 4.1: Verlauf der Emissionsintensität gegen die Wellenlänge. Das so entstehende Übersichtsspektrum ist mit einer eingekoppelten Leistung $P = 505 \text{ mW}$ bei $\phi_{\text{He}} = 1 \text{ slm}$ bestimmt worden. Es wird über 20 Spektren gemittelt. Die Integrationszeit beträgt $t_{\text{Integration}} = 700 \text{ ms}$.

Das Spektrum wird mit einer eingekoppelten Leistung in die Gasentladung von $P = 505 \text{ mW}$ aufgenommen. Im Diagramm sind die identifizierten Banden markiert, wobei die Molekülbanden des Stickstoffs, ionisiert wie nicht ionisiert, die stärkste Emissionsintensität aufzeigen. Das ist überraschend, da kein Stickstoff in die Gasentladung beigemischt wurde. Erkennbar sind insgesamt vier Molekülbanden. Zum einen die N_2^+ -Banden bei 391 nm und 427 nm mit etwa 10500 und 3000 Zählpulsen. Zum anderen die N_2 -Banden (zweites positives Band) bei 336 nm und 357 nm mit 3000 und 4000 Zählpulsen. Außerdem können noch Wasserrückstände nach Dissoziation (OH bei 308 nm) und die Emission einzelner Sauerstoffatome (beispielsweise O bei 615 nm) identifiziert werden. Das dissoziierte Wasser könnte den Ergebnissen

von Pipa et al [17] nach bereits zur NO-Produktion beitragen. Dies setzt allerdings voraus, dass die erkennbaren Stickstoffmolekülbanden im Plasma nicht nur ionisiert, sondern vor allem dissoziiert werden, um nach Reaktion (1.1) der Tabelle 2.1 zur NO-Produktion beizutragen. Da an der Elektrodenkante des COST Jets gemessen wird, ist das Stickstoff durch die Diffusion der aufgenommen Umgebungsluft in den Entladungskanal zu erklären. Problematisch ist die linienintegrierte Messung der Emission. Da die Emission in Raumluft gemessen wird und die Luftströmung unter nicht kontrollierten Bedingungen stattfindet, hängt die Detektion der ionisierten Stickstoffmoleküle vor allem von deren Lage und der Wahrscheinlichkeit der Emission ab. Die Emission der Banden unterliegt einer Wahrscheinlichkeitsverteilung. Je nach Übergangswahrscheinlichkeit können also auch weitere Spezies in der Entladung vorhanden sein, die im Spektrum nicht erkennbar sind. Ein Beispiel sind Helium-Metastabile, wie z.B. im Übergang $2^3P_{1,2} \rightarrow 2^3S_1$, [58].

Nun wird untersucht, wie sich die Intensität der Banden unter Zugabe von Stickstoff und Sauerstoff verändern. In Abbildung 4.2 ist ein Übersichtsspektrum (A) mit Gasflüssen von $\phi_{\text{He}} = 1 \text{ slm}$, $\phi_{\text{O}_2} = 0,5 \text{ sccm}$, $\phi_{\text{N}_2} = 4 \text{ sccm}$ dargestellt. Aufgetragen ist die Emissionsintensität gegen die Wellenlänge. Die eingekoppelte Leistung in die Gasentladung beträgt in (A) $P = 909 \text{ mW}$ bei einer Integrationszeit von $t = 700 \text{ ms}$. In (B) liegt diese bei $P = 728 \text{ mW}$ bei einer Integrationszeit von $t = 5 \text{ s}$.

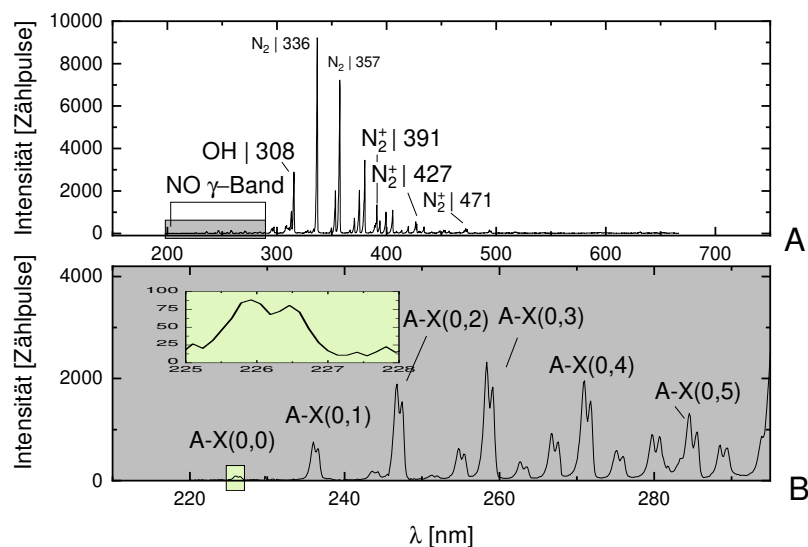


Abbildung 4.2: Verlauf der Emissionsintensität gegenüber der Wellenlänge. Übersichtsspektrum (A) mit einer eingekoppelten Leistung $P = 909 \text{ mW}$. Integrationszeit A: $t = 700 \text{ ms}$. Das zweite Spektrum (B) ist bei einer eingekoppelten Leistung $P = 728 \text{ mW}$ aufgenommen worden. Integrationszeit B: $t = 5 \text{ s}$.

Im Vergleich zu Abbildung 4.1 zeigen sich zwei Effekte besonders. Einerseits sind nun die Stickstoff-Neutrale bei 336 nm mit 9000 Zählpulsen und bei 357 nm mit etwa 8000 Zählpulsen dominant, wo in Abbildung 4.1 noch die ionisierten Stickstoff-Banden die stärkste Intensität besaßen. Andererseits ist Helium auch bei größerer Skalierung nicht zu identifizieren. Fraglich bleibt, ob die erkennbaren Banden des ionisierten Moleküls bei 391 nm und 427 nm aus der Stickstoffzugabe entstehen, oder ob es dabei, wie eingangs vermutet, um das Stickstoff aus der Umgebungsluft handelt. Wichtig für die NO-Produktion sind nach Tabelle 2.1 atomarer Sauerstoff und Stickstoff. Im Teilbild (B) wird bei höherer Integrationszeit von 5 s die Emission der NO-Banden bei 220 nm bis 280 nm betrachtet. Bei der Integrationszeit aus A mit 700 ms waren diese nicht eindeutig zu erkennen. Beschriftet sind die Übergänge aus dem ersten angeregten Zustand in den Grundzustand. Erkennbar sind die Übergänge der verschiedenen Vibrationszustände. In einem weiteren Ausschnitt wird die NO-Emission des nullten Vibrationszustandes in den Grundzustand betrachtet. Die NO-Bandenemission liegt bei 226,87 nm bei 90 Zählpulsen. Im Vergleich zu den bereits am Spektrometer gesättigten Stickstoffbanden mit 16000 Zählpulsen ist das eine relative Intensität von unter 0,6%. Die Ausprägung der NO-Banden im Vergleich zur N₂-Emission ist also äußerst gering. Das setzt eine hohe Anzahl

an Mittlungen und eine lange Messzeit voraus, um NO detektieren zu können. Die geringe Ausprägung der NO-Banden kann verschiedene Ursachen haben. Obwohl der Wellenlängenbereich des Spektrometers mit bis zu 200 nm angegeben ist, bleibt unklar, wie empfindlich es wirklich an der Aufnahmegrenze ist. Weitere Gründe sind niedrige Dichten des NO an der gemessenen Position, viele Teilchen im Grundzustand oder die Thermalisierung der Zustände.

Wie bereits in Abschnitt 2.6.1 begründet, ist der A-X(0,0)-Übergang für die spätere laser-induzierte Messreihen attraktiv. Für die folgenden Messreihen wird daher die Emissionswellenlänge bei 226,87 nm benutzt und der Verlauf der Emissionsintensität unter verschiedenen Variationen betrachtet.

4.1.2 Die Variation der Sauerstoff- und Stickstoff-Beimischung

Im ersten Schritt zur Untersuchung der N_2/O_2 -Beimischung wird geprüft, ob das in der Luft vorhandene Stickstoff zusammen mit einer Sauerstoff-Beimischung in die Gasentladung bereits eine signifikante Ausprägung der NO-Banden zeigt. Da sich mit höherer N_2/O_2 -Beimischung auch die Leistung zur Zündung erhöht, ist ein Arbeitspunkt zu definieren, an dem das Plasma unter allen Beimischungen stabil bleibt. Dies ist eine direkte Folge des höheren Energieverlusts durch die stärkere Besetzung der Rotations- und Vibrationszustände, sowie der O^- -Ionen [59].

Zunächst wird lediglich die Sauerstoff-Beimischung ohne Stickstoff-Zugabe variiert. Damit soll überprüft werden, ob das in der Luft vorhandene molekulare Stickstoff zusammen mit dem dissoziierten, atomaren Sauerstoff nach Reaktion (1.3) aus Tabelle 2.1 bereits für eine signifikante NO-Emission ausreicht. Dabei werden erneut Spektren aufgenommen, die bei der Grundzustandsemission des NO bei $\lambda = 226,87$ nm ausgewertet werden. Es konnte keine NO-Emission beobachtet werden. Zur Bildung von NO ist also die Diffusion des Sauerstoffs aus der Umgebungsluft nicht ausreichend.

In einem zweiten Schritt wird daher die N_2 -Beimischung unter Beigabe von 1 sccm Sauerstoff variiert. Dies ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Die eingekoppelte Leistung beträgt $P = 750 \text{ mW}$. Aufgetragen ist die Emissionsintensität gegen die Wellenlänge. Dargestellt ist auch die auf das Maximum normierte Intensität. Der rote Punkt stellt eine Messung in einer reinen Helium-Gasentladung dar. Dieser wird bei einer eingekoppelten Leistung von $P = 505 \text{ mW}$ aufgenommen ist bei allen kommenden Messungen identisch. In Abbildung 4.3 zeigt sich zunächst ein Anstieg der Emis-

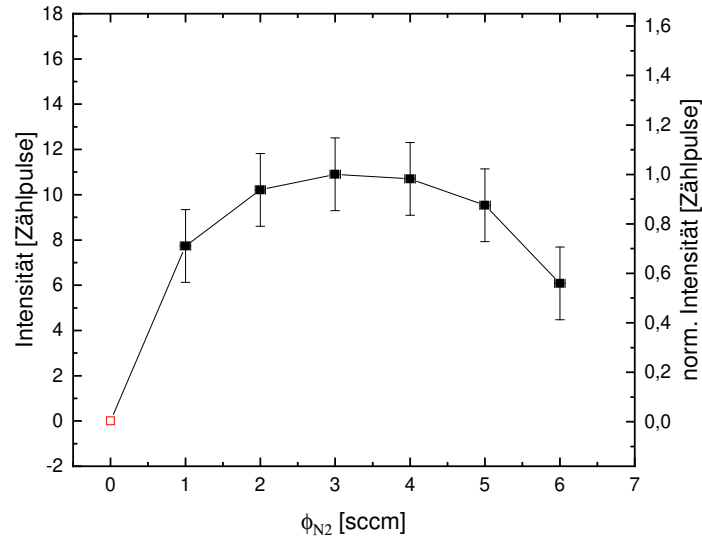


Abbildung 4.3: Intensität der NO-Linie des A-X(0,0)-Übergangs unter N_2 -Beimischung. Die eingekoppelte Leistung beträgt $P = 750 \text{ mW}$. Aufgetragen ist auch die auf das Maximum normierte Intensität.

sionsintensität von 3 sccm bis 4 sccm Stickstofffluss auf 10 Zählpulse. Danach fällt die Intensität wieder ab, bis auf unter 60 % der maximalen Intensität. Bei 1 sccm Stickstoff-Beimischung ist eine Emission von 70 % der maximalen Intensität zu beobachten. Daraus kann geschlossen werden, dass eine erhöhte Zugabe von Stickstoff nicht zwingend die NO-Emission steigert. Bei konstanter Leistungseinkopplung in das Plasma werden unter Erhöhung der Stickstoff-Beimischung möglicherweise weniger Moleküle dissoziiert. Durch die höhere Anzahl an Molekülen steigt auch der Energieverbrauch, der zur Anregung der Molekülzustände benötigt wird. Dadurch sinkt die Produktionsrate nach (1.1), (1.3) und (1.4) nach Tabelle 2.1. Dies betrifft zwar auch die Bildung von molekularem Stickstoff (2.1) und die Oxidation zu Stickstoffdioxid (2.2), allerdings sind die Reaktionskonstanten um Acht, bzw. 13

Größenordnungen kleiner. Es ist daher nicht zu erwarten, dass sich Produktion und Vernichtung von NO aufheben. Insgesamt fällt die Intensität über den gesamten Messbereich unter Stickstoff-Zugabe nicht unter 50 % der maximalen Intensität, weshalb es naheliegt, dass eine Zugabe von Stickstoff zur Entladung für die Produktion von NO essentiell ist – selbst wenn zusätzlich kein Sauerstoff hinzugegeben wird. Dies passt zu Ergebnissen von van Gessel et al [40].

Da zur Produktion von NO auch atomarer Sauerstoff nach (1.2) und (1.3) (Tabelle 2.1) benötigt wird, erfolgt nun eine Hinzugabe von Sauerstoff zur Gasentladung bei konstanter Gesamtbeimischung von 4 sccm. Dies ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Die eingekoppelte Leistung in die Gasentladung beträgt $P = 734 \text{ mW}$.

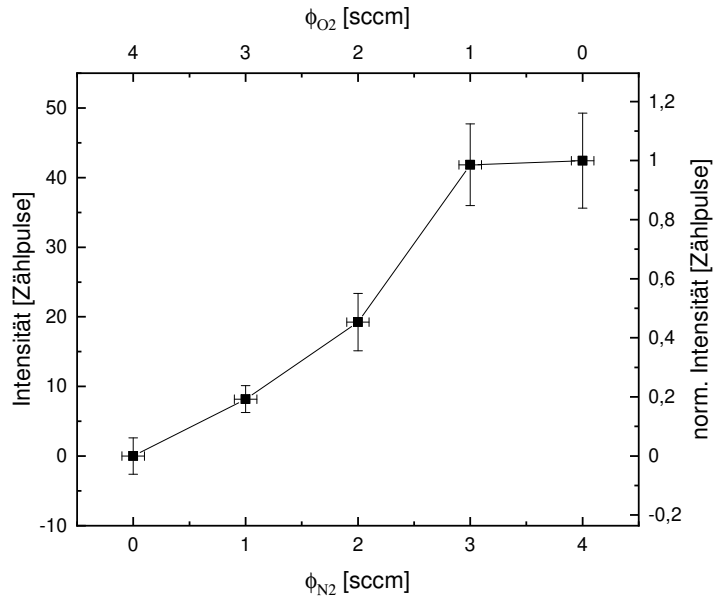


Abbildung 4.4: Intensität der NO-Linie des A-X(0,0)-Übergangs unter konstanter Gesamtbeimischung. Die eingekoppelte Leistung beträgt $P = 734 \text{ mW}$. Aufgetragen ist auch die auf das Maximum normierte Intensität.

In Abbildung 4.4 ist die Emissionsintensität gegen den Stickstoff- und Sauerstoff-Fluss aufgetragen. Die Gesamtbeimischung wird auf 4 sccm konstant gehalten und der Einfluss der erhöhten Sauerstoffzufuhr (mit gleichzeitig reduzierter Stickstoff-Beimischung) untersucht. Aufgetragen ist auch die auf das Maximum normierte Intensität. Die eingekoppelte Leistung beträgt $P = 734 \text{ mW}$. Erkennbar ist ein Anstieg der Emissionsintensität mit steigendem Stickstoff-Anteil. Bis zu einer Sauerstoff-Beimischung von 1 sccm steigt die Intensität an, ohne Sauerstoff sättigt die Emission auf 42 Zählpulse. Der Intensitätsverlauf ist im Einklang mit Abbildung 4.3, bei dem

die Intensität bei 3 sccm bis 4 sccm N_2 maximal wird. Nach den Reaktionen (1.2) bis (1.4) aus Tabelle 2.1 wäre zu erwarten gewesen, dass eine Sauerstoff-Beimischung eine erhöhte NO-Produktion folgen lässt. Dies liegt vermutlich an der Art der Diagnostik, bei dem nur die Emission angeregter Zustände detektiert werden. Durch die Beigabe von Sauerstoff zum Plasma wird die Entladung durch negative Ionen elektronegativer [59]. Dadurch sinkt die Intensität im Plasma, was in den Messergebnissen zu dem Eindruck führt, dass eine Entladung ohne Sauerstoff-Beimischung optimal wäre. Dadurch sinkt die Emission, was aber nicht mit der NO-Dichte korreliert. Douat et al [7] zeigten, dass Mischverhältnisse von $He/N_2/O_2$ von 99.5/0.36/0.07 für maximale NO-Produktion genutzt werden sollten. Auch andere Veröffentlichungen kommen auf ähnliche Mischverhältnisse [8, 9, 17, 45, 60]. Daraus lässt sich schließen, dass die Bedingung zur maximalen NO-Produktion sowohl Sauerstoff, als auch Stickstoff sind. Die Außenluft ist dazu weder ausreichend, noch sind damit genaue Beimischungen von Sauerstoff und Stickstoff zu quantifizieren. Durch den gerichteten Fluss der Sauerstoff- und Stickstoff-Beimischung in die Gasentladung werden nicht nur die Moleküle dissoziiert, sondern auch eine gleichmäßige Vermischung sichergestellt.

Ein weiterer Faktor, der hier nicht untersucht wird, ist der Einfluss der Gesamtkonzentration. Unter Beibehaltung des Mischverhältnisses zwischen Stickstoff und Sauerstoff von 8-1 hätte die Gesamtbeimischung variiert werden können, um ein Sättigungsverhalten zu untersuchen und eine mögliche Erhöhung der Emission auszuschließen.

Maximal wird die Intensität nach Abbildung 4.4 bei $\Phi_{N_2} = 4$ sccm und $\Phi_{O_2} = 0,5$ sccm, sodass diese Beimischung für weitere Untersuchungen gewählt wird.

4.1.3 Die Variation der eingekoppelten Leistung

Durch höhere Strom- und Spannungsamplituden kann die eingekoppelte Leistung erhöht werden. Dadurch erhöht sich die Elektronendichte, was mehr Moleküle anregt und ionisiert. Dadurch steigt die Emission der Gasentladung. Es wird daher erwartet, dass eine höhere Leistungseinkopplung auch zu einer höheren Intensität der Fluoreszenz führt. Abbildung 4.5 zeigt die Intensität der Emission des A-X(0,0)-

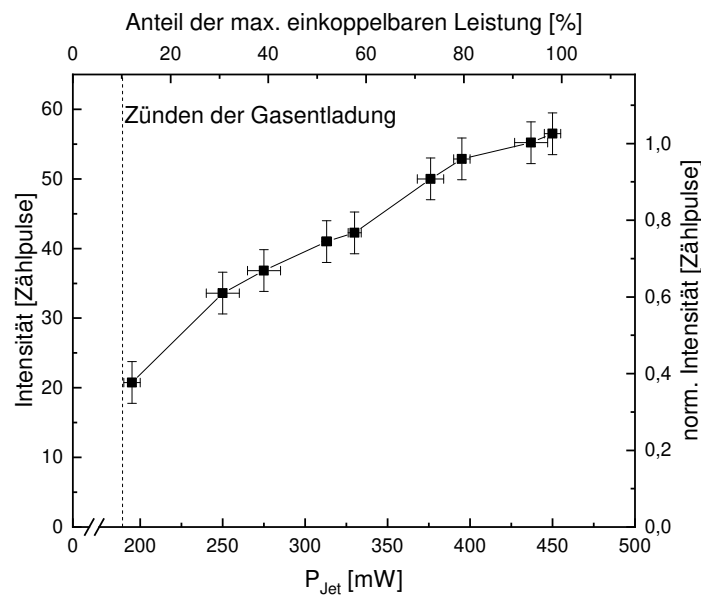


Abbildung 4.5: Intensität der NO-Linie des A-X(0,0)-Übergangs unter Variation der Leistung. Aufgetragen ist auch die auf das Maximum normierte Intensität und der relative Anteil der maximal eingekoppelbaren Leistung.

Übergangs gegen die eingekoppelte Leistung. Eingezeichnet ist auch die Leistung, bei der die Entladung zündet. Dargestellt ist zudem der Anteil der maximalen eingekoppelbaren Leistung bis zur Kontraktion, um relative Vergleiche zu ziehen. Aufgetragen ist auf der zweiten y-Achse die auf das Maximum normierte Intensität. Die Intensität steigt von 20 Zählpulsen bei 200 mW auf 60 Zählpulse bei 475 mW an. Ohne Gasentladung kann keine Emission produziert werden. Das Minimum der Intensität ist daher plausibel. Sättigung ist nicht erkennbar.

Für die laser-induzierte Fluoreszenz werden zu Beginn folgende Arbeitsbedingungen nach Tabelle 4.1 festgelegt.

Es wird ein Stickstofffluss von 4 sccm bei einer Kleinstbeimischung Sauerstoff von

Eigenschaft	Wert
Beimischung	Sauerstoff und Stickstoff
Sauerstofffluss	0,5 sccm
Stickstofffluss	4 sccm
Leistung	maximal
Messposition	zentriert an der Elektrodenkante
Anregungsband	A-X(0,0)

Tabelle 4.1: Startbedingungen für die kommenden Messung zur laser-induzierten Fluoreszenz.

0,5 sccm verwendet. Gemessen wird unter maximaler Leistungseinkopplung direkt an der Elektrodenkante.

Weitere mögliche Faktoren, die einen Einfluss auf die Detektion der Emission nehmen, sind der Umgebungsdruck, die Raumtemperatur, die Luftfeuchte und die Empfindlichkeit des Systems nach den oben angeführten Korrekturen. Kritisch sollte außerdem betrachtet werden, ob der Massenflussregler bei einem Maximalfluss von 100 sccm noch bis zu 0,5 sccm zuverlässig misst.

4.2 Die Schlieren-Fotografie am Mikroplasmajet

In diesem Kapitel wird der Gasstrahl des COST Jets mittels Schlieren-Fotografie untersucht. Dazu werden mögliche flussbestimmte Verwirbelungen des Helium genauer betrachtet. Mit diesen Informationen können dann die empfindlichen Messungen der Absorptionsspektroskopie und der laser-induzierten Fluoreszenz durchgeführt werden.

Die folgenden Schlieren-Bilder werden manuell skaliert, da die Abbildung nicht 1:1 ist. Der Entladungskanal ist 1 mm breit. Damit kann ein Koordinatensystem in die Bilder gezeichnet werden.

4.2.1 Die Untersuchung der Gasstrahldynamik

Im ersten Schritt wird die Gasdynamik im freien Gasstrahl untersucht. In Abbildung 4.6 ist der Gasstrahl des vertikal orientierten Jets bei einem Arbeitsgasfluss von $\Phi_{\text{He}} = 1 \text{ slm}$ erkennbar.

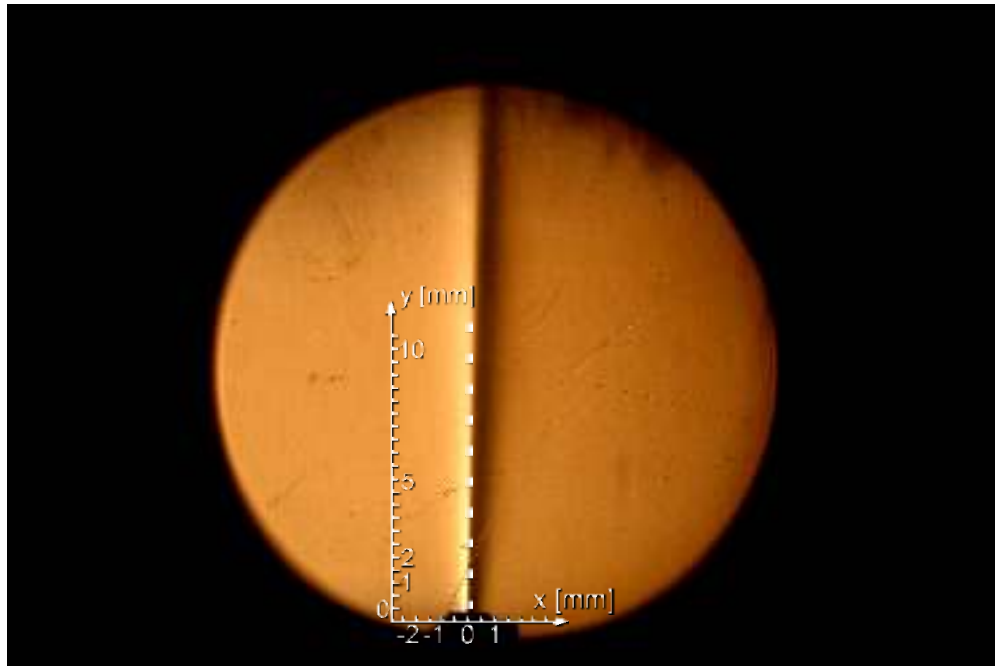


Abbildung 4.6: Schlieren-Effekt ohne Plasma bei einer Gaszufuhr von $\Phi_{\text{He}} = 1 \text{ slm}$ bei vertikaler Orientierung Jet/Klinge (digital aufgehellt).

Eingezeichnet ist außerdem ein Koordinatensystem und eine vertikale Achse, um das Auge zu führen. Die Elektrodenkante des Jets liegt dabei am Nullpunkt des Koordinatensystems. Anhand des Koordinatensystems zeigt sich ein Drift des Gasstrahls. Um diesen Effekt zu minimieren, wird der Jet in ein weitgehend geschlossenes System gebracht. Zum Ablüften des anstauenden Heliums wird ein kleiner Bereich zur Abluft offen gelassen.

Direkt an der Elektrodenkante und in einer Entfernung von 10 mm wird ein vertikaler Schnitt durch die Schliere gemacht. Daraus ergibt sich ein Profil entlang der x-y-Position. Dies ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

Aufgetragen ist die Intensität gegen die x-Position aus Abbildung 4.6. Erkennbar sind vier Extrema. Die beiden lokalen Extrema bei $-1,8 \text{ mm}$ und $-1,5 \text{ mm}$ horizontaler

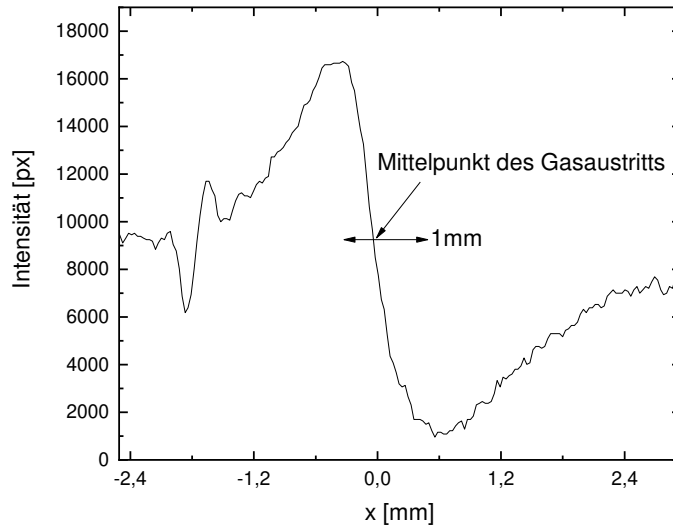


Abbildung 4.7: Das horizontale Profil entlang einer Schliere an der Elektrodenkante des COST Jets.

Richtung sind Verunreinigungen am Spiegel. Die anderen beiden Extrema bei $-0,4\text{ mm}$ und $0,6\text{ mm}$ sind der Gasstrahl aus Abbildung 4.6. Der Wendepunkt dessen stellt also die Mitte des Gasstrahls dar. Das Intensitätsmaximum bei $-0,6\text{ mm}$ ist der aufgehellte Bereich links des Gasstrahls aus Abbildung 4.6, das Intensitätsminimum bei $0,6\text{ mm}$ der dunkle Bereich rechts des Gasstrahls aus Abbildung 4.6. Über die Abstände zwischen den Peaks kann also die Breite des Gasstrahls abgeschätzt werden. Dieser beträgt direkt an der Elektrodenkante $1,0\text{ mm}$. Für größere Abstände sollte sich der Gasstrahl durch die ansteigende Dichte auffächern. Die Auffächerung wird dadurch deutlich, dass die Breite der Peaks bei zunehmenden Intensitätsverlust größer werden (hier nicht gezeigt). Die Breite des Gasstrahls könnte durch turbulente Strömungen an der Elektrodenkante erklärt werden. Dies wird allerdings nicht direkt aus dem Bild deutlich und ist mit der Schlieren-Fotografie schwierig zu beweisen, da zum Schlieren-Nachweis die Rasierklinge entsprechend der Verwirbelung orientiert werden müsste, um Dichtegradienten optisch sichtbar zu machen.

Nun wird der COST Jet um 180° gedreht. In Abbildung 4.8 ist der COST Jet von

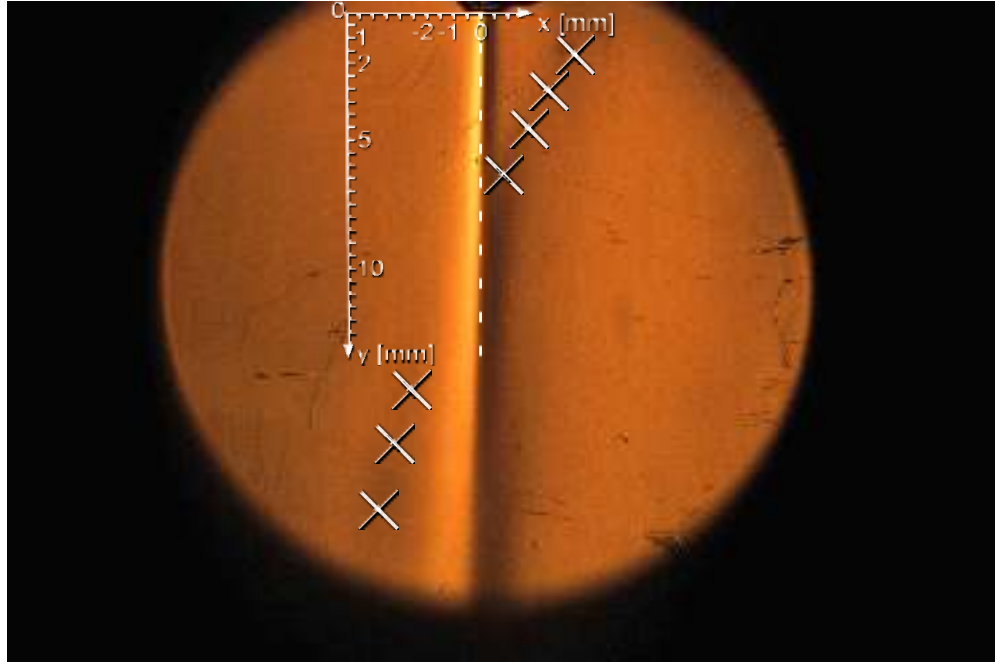


Abbildung 4.8: Schlieren-Effekt ohne Plasma bei einer Gaszufuhr von $\Phi_{\text{He}} = 1 \text{ slm}$ bei vertikaler Orientierung Jet/Klinge (digital aufgehellt). Die Bedeutung der Kreuze wird im Text erklärt.

oben orientiert, erkennbar durch das Zusammenfallen von Nullpunkt des Koordinatensystems und der Elektrodenkante am Jet. Der Gasfluss des Arbeitsgases beträgt $\Phi_{\text{He}} = 1 \text{ slm}$. Eingezeichnet ist außerdem eine vertikale Linie, um den Verlauf des Gasstrahls besser beurteilen zu können. Der Gasfluss erfolgt in Gravitationsrichtung. Das Helium steigt auf, wie in Abbildung 4.8 erkennbar, markiert durch Kreuze. Dies liegt an der Dichte des Heliums, die kleiner als die Dichte der Umgebungsluft ist. Auch S Kelly et al [13] haben diesen Effekt in ihren Bildern zur Schlieren-Fotografie benannt.

In Abbildung 4.9 ist die Breite des Gasstrahls gegen die Entfernung zur Elektrodenkante dargestellt.

Dargestellt ist die Orientierung des Jets gegen (schwarz, durchgezogen) und in (rot, gestrichelt) Gravitationsrichtung. Zum besseren Verständnis des folgenden Textes wird die Orientierung im Text mit „von oben“, also in Gravitationsrichtung, und „von unten“, gegen die Gravitation, abgekürzt. Zuerst wird die Orientierung von unten beschrieben. Ausgehend von der Breite von 1 mm an den Elektroden des

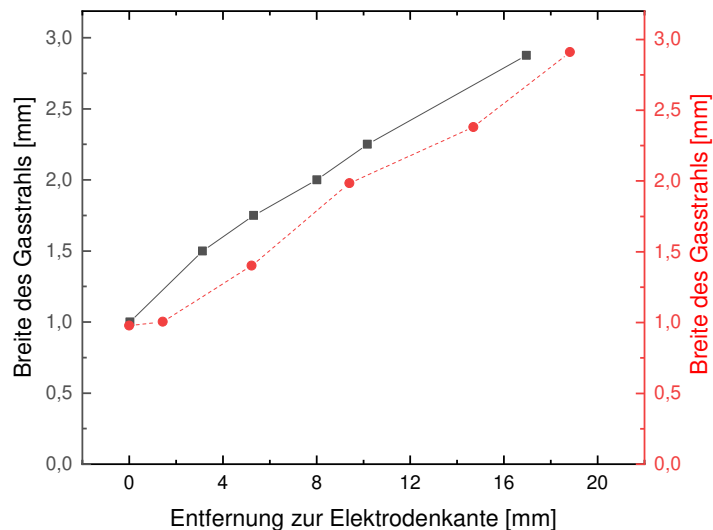


Abbildung 4.9: Breite des Gasstrahls gegen die Entfernung zur Elektrodenkante.

Gasstrahls nimmt diese bis auf 3 mm in 16 mm Entfernung zu. Im Gegensatz dazu steht die Breite des Gasstrahls bei der Jetorientierung von oben. Diese beträgt an der Elektrodenkante ebenfalls 1 mm und nimmt bis auf 3 mm in 18 mm Entfernung zu. Der Gasstrahl fächert also langsamer auf. Das ist überraschend, da vermutet wurde, dass das leichte Helium aufsteigt und somit der Gasstrahl schneller auffächert. Stattdessen zeichnet sich eine konstante Verschiebung zwischen den beiden Strahlen ab. Diese beträgt 0,15 mm.

Problematisch an dieser Art der Auswertung ist, dass die Intensität davon abhängt, welcher Anteil an Licht an der Rasierklinge abgeschnitten wird. Damit ergibt sich schließlich auch die Breite des Profils und die Kontraste im Bild. Während das Zentrum des Gasstrahls eindeutig zu bestimmen ist, können je nach Intensität und dem Abschneiden des Lichts auf der Rasierklinge unterschiedliche Dichtegradienten sichtbar werden. Auch die Doppelbrechung an dem Strahlteiler erweist sich als ungünstig, da eine Gesamtverschiebung des Lichts stattfindet. Auch die manuelle Skalierung der Koordinatensysteme ist fehlerbehaftet, da nur eine Abschätzung über die Breite des Entladungskanals erfolgt. Qualitative Aussagen sind, sofern die Schliere sichtbar wird, grundsätzlich möglich, aber Vergleiche zwischen verschiedenen Schlierenbildern sind schwierig, da sie schnell fehlleitend sind.

Für die kommenden Messung zur laser-induzierten Fluoreszenz wird nun eine Ab-

schätzung für eine optimale Orientierung des COST Jets gemacht. Die Gasstrahldynamik scheint in beide Richtungen gleich stabil, wobei ein Drift des Gasstrahls erkennbar ist. Durch das aufsteigende Helium ist allerdings eine Ausrichtung entgegen der Schwerkraft sinnvoll. Der Gasstrahl in Gravitationsrichtung zeigte eine Auffächerung, die mit steigender Entfernung langsamer größer wird als die entgegen der Gravitation. Dies ist allerdings nicht von Bedeutung für die laser-induzierte Fluoreszenz, da direkt an den Elektroden gemessen wird. Von einer horizontalen Orientierung des COST Jets ist abzuraten, da durch die Brechung des Fluoreszenzlichts im Übergang zwischen dem Helium-Gasstrahl und der Umgebungsluft eine Verschiebung entsteht. Zudem könnte das Licht sonst im Gasstrahl absorbiert werden. Für die kommenden Messung sollte der Entladungskanal des Jets senkrecht zur Detektionsrichtung orientiert werden, um Streulicht durch die Entladung zu vermeiden.

Zusammenfassend lassen sich folgende Schlüsse für die kommenden Messreihen festhalten. Da die Messungen in einem Labor mit starker Belüftung stattfinden, sollte wie in diesen Messungen bereits geschehen, eine Verrohrung verwendet werden. Außerdem ist der COST Jet entgegen der Gravitation einzuspannen. Dies ist in Tabelle 4.2 festgehalten.

Eigenschaft	Wert
Jetorientierung	↑
Verrohrung	✓

Tabelle 4.2: Folgerungen aus der Schlieren-Fotografie.

4.3 Die Ozon-Absorptionsspektroskopie

Wie in Abschnitt 2.5 erwähnt, lässt sich über das Lambert-Beersche Gesetz die Ozondichte linienintegriert bestimmen. Dies wird im Folgenden angewandt, um eine Abschätzung über die Dichteabnahme des NOs durch das gebildete Ozon an der Elektrodenkante des COST Jets zu machen. Die Fehler in der Ozon-Dichte werden über Gaußsche Fehlerfortpflanzung bestimmt. Fehlerbehaftete Größen sind I_0 und I .

4.3.1 Die Ozon-Dichte unter Variation der eingekoppelten Leistung

In Abbildung 4.10 ist die Absorbanz $A = -\log_{10}(I/I_0)$ gegen die Wellenlänge aufgetragen, gemessen unter verschiedenen Leistungen und einer Sauerstoff-Beimischung

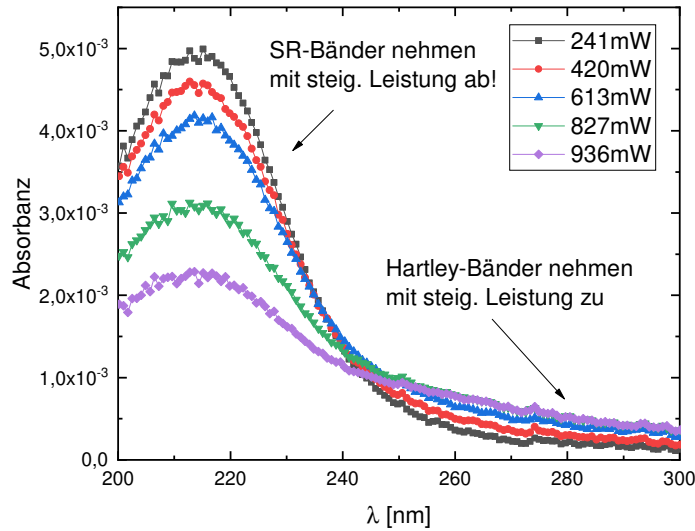


Abbildung 4.10: Verlauf der Ozon-Dichte gegen die Wellenlänge bei verschiedenen Leistungen. Die Sauerstoff-Beimischung beträgt $\phi_{\text{O}_2} = 3 \text{ sccm}$.

von $\phi_{\text{O}_2} = 3 \text{ sccm}$. Erkennbar ist die Abnahme der Sauerstoffdichte von 241 mW bis 936 mW bei $\lambda = 220 \text{ nm}$. Dies ist das Schumann-Runge-Band des molekularen Sauerstoffs. Durch die steigende höhere Elektronendichte wird das zugegebene Sauerstoff weiter dissoziiert und damit die Sauerstoffdichte reduziert. Die Bandenhöhe sinkt. Bei Vervielfachung der Leistung auf 827 mW ist die Absorbance um $3 \cdot 10^{-2}$ gesunken. Selbst bei maximaler Leistung von 936 mW ist das Band noch erkennbar. Daraus lässt sich schließen, dass nicht der gesamte molekulare Sauerstoff dissoziiert wird. Der dissoziierte Sauerstoff geht proportional in die Produktion des Ozon ein. Die Schumann-Runge-Bänder des molekularen Sauerstoffs um 220 nm nehmen ab, während das Hartley-Band um 257 nm zunimmt. Die Dichten des Ozon nehmen für steigende Leistungen zu.

Für die kommenden Messungen wird das aufgenommene Spektrum bei einer Wellenlänge von 257 nm ausgewertet. Dies entspricht dem Maximum des Absorptionsbandes (Hartley-Band). Die Ozon-Dichte wird mittels Gleichung (2.9) bestimmt.

In Abbildung 4.11 ist dieses Verhalten für die feste Wellenlänge bei 257 nm gezeigt. Der Graph zeigt die Ozon-Dichte gegen die Leistung unter einem Fluss von $\phi_{\text{O}_2} = 3 \text{ sccm}$. Eingezeichnet ist auch die Zündung der Gasentladung. Dabei ist wie bei den Messungen der OES auch der Anteil der maximal einkoppelbaren

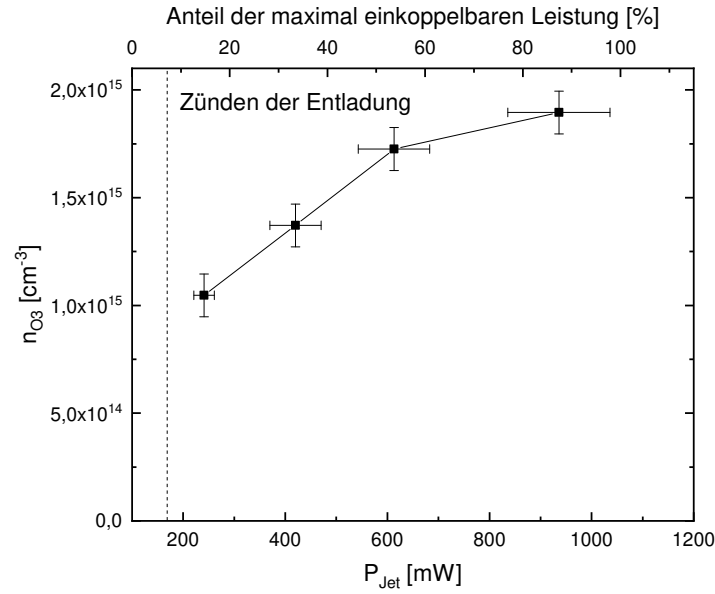


Abbildung 4.11: Verlauf der Ozon-Dichte gegen die Leistung. Die Sauerstoff-Beimischung beträgt $\phi_{\text{O}_2} = 3 \text{ sccm}$.

Leistung gezeigt. Erkennbar ist eine ansteigende Dichte um $1 \cdot 10^{15} \text{ 1/cm}^3$ für steigende Leistungen zwischen 200 mW bis 1000 mW. Die Dichteerhöhung liegt an der erhöhten Dissoziation des molekularen Sauerstoffs. Zu diesem Schluss und vergleichbaren Ozondichten von $1 \cdot 10^{15} \text{ 1/cm}^3$ bei 0,5 %-Sauerstoffbeimischung kamen auch V. Schulz von der Gathen et al [6]. Ob Sättigung vorliegt, ist nicht direkt ableitbar. Allerdings ist zu erwarten, dass eine Erhöhung der Leistung bei vollständiger Dissoziation des molekularen Sauerstoffs keine Dichteerhöhung des Ozons nach Gleichung (2.5) mehr bewirkt. Es ist sogar möglich, dass eine vollständige Dissoziation des Sauerstoffs die Ozondichte senkt, da der atomare Sauerstoff erst wieder zu molekularen reagieren muss, damit Ozon gebildet werden kann. Aufgrund des niedrigen Dissoziationsgrades im Plasma [12] ist dies allerdings nicht sehr wahrscheinlich. Auch die Dissoziation des Ozon spielt mit steigender Elektronendichte eine Rolle, die zur Sättigung der Ozon-Dichte führen kann. Die Dissoziationsenergie von molekularen Sauerstoff liegt mit 5 eV [49]. Die Dissoziationsenergie des Ozon bei 4 eV [49]. Das Ozon dissoziiert also bei niedrigeren Elektronenenergien und damit mit größerer Wahrscheinlichkeit als das O_2 . Dadurch könnte die Sättigung entstehen.

4.3.2 Die Ozon-Dichte unter Variation der Sauerstoffbeimischung

In Abbildung 4.12 ist der Verlauf der Ozon-Dichte gegen die Sauerstoff-Beimischung abgebildet. Dabei wird eine Leistung von $P = 1,08 \text{ W}$ eingekoppelt. Der Sauerstoff-

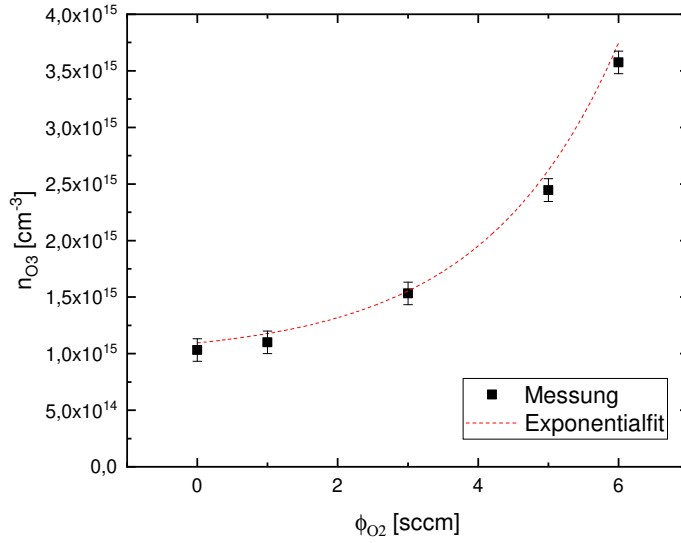


Abbildung 4.12: Verlauf der Ozon-Dichte gegen die Sauerstoff-Beimischung nach Absorption von Ozon. Die eingekoppelte Leistung beträgt $P_{\text{Jet}} = 1,08 \text{ W}$.

fluss wird von 0 sccm bis 6 sccm erhöht, um eine Akkumulation des Ozon möglichst gering zu halten. Bei der Absorption ist lediglich ein sehr kleiner Bruchteil messbar. In Abbildung 4.12 zeigen sich Absorptionen von 0,1 Prozent bis 0,35 Prozent. Dies entspricht Dichten von $n_{O_3} = 10^{15} \text{ 1/cm}^3$ bis $3,75 \cdot 10^{15} \text{ 1/cm}^3$. Es zeigt sich eine stetige, exponentielle Erhöhung der Dichte. Dies ist teilweise durch die Plasmachemie zu erklären, nach dem durch Dissoziation von Sauerstoff nach Abschnitt 2.1 mehr Ozon produziert wird. Zu dem Ergebnis kommen auch V Schulz-von der Gathen et al [6] und J Waskoenig et al [61]. Die angepasste Funktion folgt einer Exponentialfunktion.

$$n(t) = y_0 + n_0 \exp(-x/k_0)$$

mit

$$\begin{aligned}y_0 &= \text{Verschiebung der Anpassungsfunktion} = 10^{15} \text{ 1/cm}^3 \\n(x) &= \text{flussabhängige Dichte} \\n_0 &= \text{Ausgangsdichte an der Elektrodenkante} = 10^{14} \text{ 1/cm}^3 \\k_0 &= \text{Konstante} = (1,92 \pm 0,04) \text{ sccm}.\end{aligned}$$

Der Verlauf ist überraschend. Mit ansteigenden Flüssen wäre ein Maximum zu erwarten gewesen, bei dem sich die Erzeugung des Ozon durch atomaren Sauerstoff und der Verlust durch Dissoziation beider Spezies ausgleichen. Durch die hohe eingekoppelte Leistung könnte es jedoch sein, dass die Produktion auch bei höheren Flüssen höher ist als der Verlust des Ozon, da die Katalyse der Reaktionen temperaturabhängig ist. Auch dann wäre allerdings ein Maximum bei höheren Flüssen zu erwarten.

Da Ozon im Vergleich zu den Atomen langlebig ist, sammelt es sich in der Region um die Elektrodenkante am COST Jet an. In geschlossenen Systemen beträgt die Halbwertszeit 1500 Minuten [62]. In allen Messungen mit Sauerstoff-Beimischung sollte daher ein Abzug verwendet werden. Es muss jedoch beachtet werden, dass eine zu starke Luftströmung die Stabilität des Gasstrahls beeinflusst. Es ist daher ein Kompromiss aus beiden Effekten zu wählen, in dem der Luftabzug in einem Abstand von 30 cm platziert wird.

Die Herausforderung dieser Messung liegen vor allem im Signal-zu-Rausch-Verhältnis zwischen Absorption und Hintergrundlicht, da in Stahlrichtung detektiert wird. Die Strahlbreite beträgt (2 ± 2) mm. Das kollimierte Licht hat einen Durchmesser von 7 mm. Die Absorption wird also integriert gemessen, was Fluktuationen in der Absorption mittelt. Wie sich in den Messungen gezeigt hat, lag die Absorption des Ozon im Gasstrahl des COST Jets bei 0,1 Prozent bis 0,35 Prozent. Das erfordert eine hohe Anzahl an Mittlungen und eine größtmögliche Integrationszeit. Zusätzlich muss die hier benutzte Deuteriumlampe langzeitstabil sein. In den ersten 30 Minuten schwankt die Intensität der Lampe um 10 %. Dies liegt zwei Größenordnungen über der eigentlichen Absorption. Während der Messungen sind Unterschiede von 15 Zählpulsen aufgefallen. Diese beinhalteten allerdings auch das Schrotrauschen und das Umgebungslicht. Allein dies gibt pro Spektrum einen Fehler von 25 %. Unter Annahme eines gleichverteilten, größtmöglichen Fehlers wird dieser durch die 1200 Mittlungen somit auf 0,02 % gesenkt. Erst damit ist die Art der Diagnostik überhaupt möglich und durch die vielen Mittlungen auch sehr genau.

Die wesentlichen Ergebnisse dieses Kapitels in Form der Ozondichte und des Abzuges sind in Tabelle 4.3 festgehalten.

Eigenschaft	Wert
n_{O_3}	$1 \cdot 10^{15} \text{ 1/cm}^3$ bis $4 \cdot 10^{15} \text{ 1/cm}^3$
Abzug	✓ (in einem Abstand von 30 cm $\gg$ Position der Anregung)

Tabelle 4.3: Folgerungen aus der Ozon-Absorptionsspektroskopie.

4.4 Untersuchungen an Mikroplasmajet-Entladungen mittels laser-induzierter Fluoreszenz

Im folgenden Kapitel wird aufbauend auf den bisherigen Messreihen die laser-induzierte Fluoreszenz an der Elektrodenkante des COST Jets gemessen. Die untersuchten Einflüsse erstrecken sich von der NO-Verteilung, der ortsabhängigen Dichteverteilung, verschiedenen Beimischungen, sowie der eingekoppelten Leistung des Jets. Die jeweiligen Arbeitspunkte sind in den Diagrammen rot hervorgehoben. Dies bezeichnet die Flüsse, Leistungen und Positionen, die während der Messung bei den jeweils anderen Messungen benutzt wurden. Alle Messfehler werden über die Gaußsche Fehlerfortpflanzung angegeben. Als fehlerbehaftete Größen werden Temperatur, Druck, Intensität und Energie (von der Kalibrierung und der Messung) betrachtet. Die Wellenlänge wird auf Picometer als signifikante Nachkommastelle angegeben, da dies die maximale Auflösung des Lasers ist.

4.4.1 Die Abstimmkurve des Farbstoffes

Für den verwendeten Farbstoff Coumarin-47 wird eine „Abstimmkurve“ aufgenommen, welche wellenlängenabhängig die Energie des Laserstrahls prüft und damit die Durchstimmbarkeit des Farbstofflasers festlegt.

In Abbildung 4.13 ist die Laserenergie hinter dem Abschwächer gegen die Farbstoffwellenlänge aufgetragen. Der aufgenommene Wellenlängenbereich liegt zwischen 443 nm bis 472 nm (Maximum 454 nm). In Abbildung 4.13 zeigt sich zwischen 447 nm bis 459 nm eine relative Effizienz der Konversion von 69% der Maximalleistung von 160 μJ . Nach D Guthals und J Nibler [63] liegt der Spektralbereich von Coumarin-47 zwischen 440 nm bis 475 nm (Maximum 454 nm). Es wird allerdings auf Ethanol-Basis mit einem anderer Konzentration von $c=1,15 \text{ g/l}$ gemessen. Da für die laser-induzierte Fluoreszenz prinzipiell auch Energien von 1 μJ ausreichend sind [60], kann der Laser für diesen Anwendungsbereich rein energetisch für den gesamten Spektralbereich verwendet werden. Schließlich hängt die Empfindlichkeit der Messung von der Effizienz der Frequenzverdopplung ab. Da die Lookup-Tabelle mit dem relativen Rotationsschritten des Kristalls gegen die Wellenlänge nur den

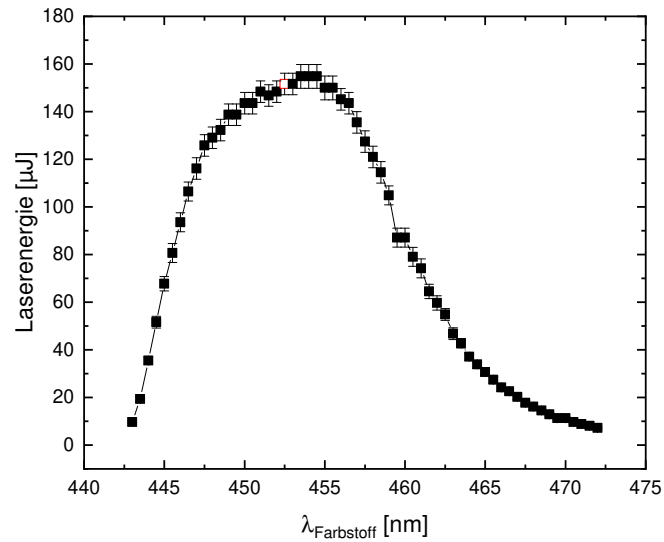


Abbildung 4.13: Die Laserenergie an der Pellin-Brocca-Einheit gegen Variation der Wellenlänge unter maximaler Frequenzverdopplungseffizienz.

effektiven Messbereich von 225 nm bis 227 nm abdeckt, wird der Kristall über Dioden (*engl.* Autotracker) angesteuert. Dies ermöglicht eine hohe Effizienz der Frequenzverdopplung auch für Wellenlängen außerhalb des genannten Messbereiches, in dem durch manuelle Rotation des Kristalls die gemessene Intensität maximiert wird.

4.4.2 Lineare laser-induzierte Fluoreszenz

Zur Überprüfung der linearen laser-induzierten Fluoreszenz muss kontrolliert werden, ob eine Erhöhung der Laserenergie zu einer Erhöhung der Fluoreszenz führt. Ist dies nicht mehr der Fall, wird von „Sättigung“ gesprochen und das Absorptionsmedium wird transparent gegenüber weiterer Laseranregung. Damit lassen sich keine Rückschlüsse auf die NO-Dichte ziehen, da die Dichte der Spezies nach Gleichung (2.10) proportional zur Laserenergie und Fluoreszenzintensität ist. In Abbildung 4.14 ist die Fluoreszenzintensität gegen die Laserenergie aufgetragen. Die Messung erfolgt durch Drehung des Abschwächers, was zu einer Energieabschwächung und damit einer Fluoreszenzreduktion führt.

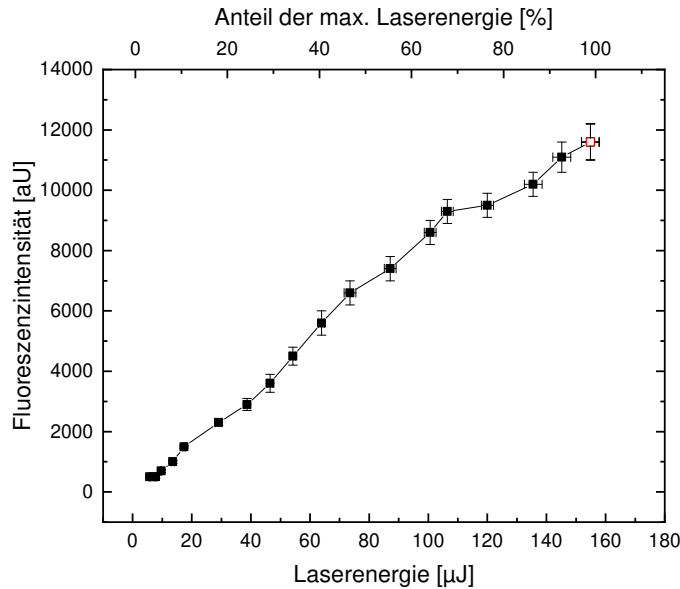


Abbildung 4.14: Der Verlauf der Fluoreszenzintensität gegen die Laserenergie. Die eingekoppelte Leistung des Jets ist $P_{\text{Jet}} = 1,76 \text{ W}$. Die frequenzverdoppelte Farbstoffwellenlänge beträgt $\lambda = 226,018 \text{ nm}$.

Der COST Jet wird dabei mit einer eingekoppelten Leistung von $P_{\text{Jet}} = 1,76 \text{ W}$ betrieben. Die Laserenergie bei $\lambda = 226,018 \text{ nm}$ wird nach dem Abschwächer vermessen. Es zeigt sich ein Anstieg der Fluoreszenz zwischen $10 \mu\text{J}$ bis $160 \mu\text{J}$. Die maximale Energie des Lasers beträgt $160 \mu\text{J}$. Das globale Maximum stellt somit keine Sättigung der Fluoreszenz dar, sondern kennzeichnet die maximale Energie des Farbstofflasers. Der Abschwächer deckt eine Rotation von 15° ab. Dadurch ist die Abschwächung der Laserenergie lediglich über einen kleinen Intervall möglich. Hinter

dem Abschwächer wurde ein asymmetrisches Strahlprofil des Lasers beobachtet. Wenn die Flanken der Gaußkurve des Laserprofils ungleich sind, wird die langsam abfallender Flanke mit Rotation des Abschwächers langsamer abgeschnitten als die steilere Flanke. Dies führt dann bei Rotationswinkeln rechts und links der Vertikalen zu unterschiedlichen Laserenergien.

Es kann also davon ausgegangen werden, dass nicht im Sättigungsbereich der laser-induzierten Fluoreszenz gemessen wird und Rückschlüsse auf die NO-Dichte möglich sind. In den kommenden Unterkapiteln wird ebenfalls das Wort „Sättigung“ benutzt. Dies hat nichts mit dem in diesem Unterkapitel untersuchten Effekt zu tun, sondern ist eine Folge anderer dort diskutierter Effekte.

4.4.3 Die Kalibrierung des Aufbaus

Zur Bestimmung absoluter NO-Dichten wird der Aufbau kalibriert. Dies geschieht durch druckabhängige Aufnahme der Fluoreszenzintensität nach Laseranregung.

p_{Anfang} [mbar]	p_{Ende} [mbar]	I_{cal} [mV]	Kalibrierfaktor K [V/(J * cm ³)]
2,25*	974,5	280	$8 \cdot 10^{11}$
481	988	115	$9,4 \cdot 10^{11}$
526	991	42	$1,4 \cdot 10^{12}$
348	996	10	$2,0 \cdot 10^{12}$
E_{cal}	80 µJ		
K_{Mittel}	$1,3 \cdot 10^{12}$ V/(J * cm ³)		

Tabelle 4.4: Drücke und Intensität zur Kalibrierung des Messaufbaus. Der mit einem Stern markierte Messpunkt wird im Text erklärt.

mit

$$\begin{aligned}
 p_{\text{Anfang}} &= \text{Druck nach Evakuierung} \\
 p_{\text{Ende}} &= \text{Druck nach dem Befüllen} \\
 I_{\text{cal}} &= \text{Intensität bei der Kalibrierung} \\
 E_{\text{cal}} &= \text{Laserenergie bei der Kalibrierung} \\
 K/K_{\text{Mittel}} &= (\text{gemittelter}) \text{ Kalibrierungsfaktor.}
 \end{aligned}$$

Der erste mit einem Stern markiert Wert bezeichnet den Druck nach Befüllen der Druckkammer mit dem NO-Gemisch. Anschließend wird lediglich Helium nachgefüllt.

Aus den Drücken kann die jeweilige Konzentration des NO in der Druckkammer bestimmt werden. Mittels der idealen Gasgleichung bei $T = 293,15$ K und dem Partialdruck des NO kann die Dichte der Spezies in der Druckkammer bei der Kalibrierung bestimmt werden. Über Gleichung (2.10) wird dann der Kalibrierungsfaktor und die absolute Dichte des NO bei Messung im Gasstrahl des COST Jets bestimmt.

Prinzipiell sollten die Kalibrierungsfaktoren aus Tabelle 4.4 identisch sein. Die Faktoren fluktuieren um eine Größenordnung. Anhand dessen lässt sich sagen, dass die Konzentration des NO nicht exakt der Berechneten entspricht. Dies liegt daran, dass der erste gemessene Druck von 2,25 mbar nicht das gesamte NO-Gemisch enthält, sondern auch Restluft, welche die Konzentration des NO verringert, da dieses oxidiert. Außerdem fußt die Berechnung der NO-Dichte auf einer optimalen Mischung des Gases in der Druckkammer. Gerade bei geringen Drücken ist zusätzlich zu erwarten, dass die Effizienz der Pumpe nachlässt. Für die Bestimmung der absoluten NO-Dichte nach Gleichung (2.10) wurden aus Zeitmangel außerdem die Zerfallskonstanten der Fluoreszenz bei Kalibrierung und Messung gleichgesetzt. Die Zerfallskonstanten sind nach van Gessel et al [40] ein Maß für das Quenching. Da die Messung in einer Gasentladung stattfindet, ist nicht zu erwarten, dass die Entladung und das Helium-NO-Gemisch in der Druckkammer gleichermaßen quenchen. Außerdem ist das Quenching selbst druckabhängig, da mit sinkendem Druck die mittlere freie Weglänge zunimmt und die Teilchen somit weniger stoßen. van Gessel et al [40] bestimmten die Zeitkonstante des Zerfalls in der Kalibrierung auf 124 ns. Im Plasma beträgt diese den Autoren nach 24 ns. Obwohl die Zerfallskonstante von der eingekoppelten Leistung, den Beimischungen und dem Gesamtfluss in das Plasma abhängig ist, zeigen sich Unterschiede um einen Faktor fünf. Insofern ist zu erwarten, dass der Kalibrierungsfaktor um einen ähnlichen Faktor zu klein bestimmt wird, was proportional in die Bestimmung der NO-Dichte eingeht.

Aus Zeitgründen konnte kein Modell des Jet-Kopfes in die Druckkammer eingelassen werden, um Streuprozesse nachzustellen. Aus Platzgründen ist dies mit dem Original grundsätzlich nicht möglich. Auch dies führt zu einem Fehler in der Bestimmung der NO-Dichte.

Die Energie wird in den folgenden Messungen nach der Pellin-Brocca-Einheit gemessen. Dadurch fällt durch die Umlenkspiegel und den Strahlteiler bis zur Anregung der NO-Banden die Intensität um etwa 15 % ab. Nach van Gessel et al [7] sind Laserenergien von 1 μ J ausreichend. Dies beeinflusst die Messung also nicht, sondern verschiebt die NO-Dichte um einen konstanten Faktor.

4.4.4 Die NO-Verteilung

Zunächst wird die NO-Verteilung durch Aufnahme eines Spektrums untersucht, welche einen Zusammenhang zwischen der Emissionsintensität und der Anregungswellenlänge herstellt. Das Anregungsspektrum wird zum Vergleich mittels LiFSIM [64] simuliert. Die Parameter der Simulation sind in Tabelle 4.5 dargestellt. Dabei werden Temperatur T , Druck p , das wellenlängenabhängige Detektionsintervall $\lambda_{\text{Detektion}}$, sowie ein Bandpassfilter mit Transmissionsintervall λ_{Filter} simuliert, welcher durch eine binäre Stufenform beschrieben ist. Es werden auch Beiträge durch Druckverbreiterung und Druckverschiebung, sowie das Quenching berücksichtigt. Simuliert wird über ein kontinuierliches, lineares Drei-Niveau-System. Außerdem werden die Energiedichte des Lasers ρ_{Laser} , die Pulslänge l und das Mischverhältnis $k_{\text{N}_2\text{-O}_2}$ der Spezies N_2, O_2 dargestellt.

T [K]	p [Pa]	$\lambda_{\text{Detektion}}$ [nm]	λ_{Filter} [nm]	ρ_{Laser} [mJ/cm ²]	l [ns]	$k_{\text{N}_2\text{-O}_2}$
396	10^5	226.24-226.28	241-273	10	20	0.7-0.3

Tabelle 4.5: Parameter der Simulation der NO-Verteilung

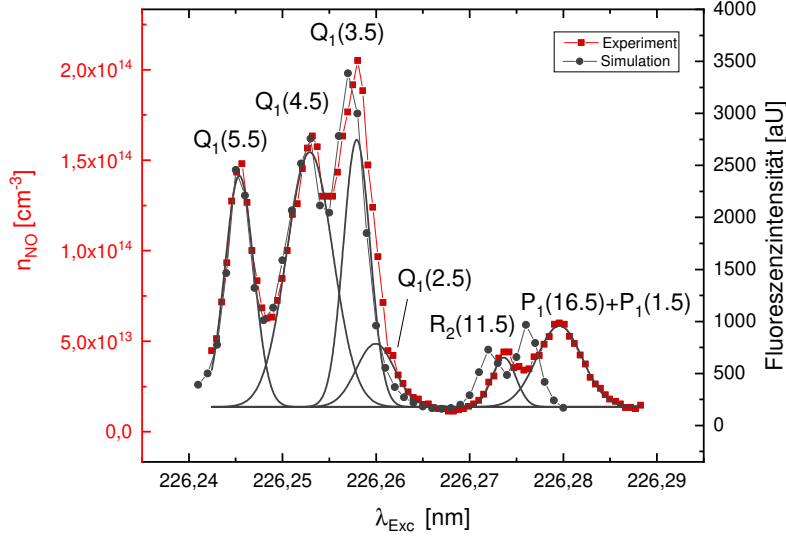


Abbildung 4.15: Das verschobene Anregungsspektrum mit der Anregungswellenlänge λ_{Exc} . Im Diagramm sind das Experiment (graue Kreise) und die Simulation (rote Quadrate) zusammen mit den identifizierten Banden (graue durchgezogene Linien) überlagert dargestellt. Der Jet wird bei einer eingekoppelten Leistung $P_{\text{Jet}} = 1,51 \text{ W}$ betrieben. Die Laserenergie beträgt $E_{\text{Laser}} = 60 \mu\text{J}$.

In Abbildung 4.15 ist die NO-Verteilung mit den identifizierten Banden mit Hilfe von LiFSIM [64] dargestellt. Aufgetragen ist die NO-Dichte gegen die Anregungswellenlänge. Der Jet wird bei einer eingekoppelten Leistung $P_{\text{Jet}} = 1,51 \text{ W}$ betrieben. Die Laserenergie beträgt $E_{\text{Laser}} = 60 \mu\text{J}$. Die gemessenen Dichten des Stickoxids variieren zwischen $5 \cdot 10^{12} \text{ 1/cm}^3$ bis $2 \cdot 10^{14} \text{ 1/cm}^3$. Die ursprüngliche Verteilung ist in der Wellenlänge verzerrt. Das Spektrum ist also wellenlängenverschoben und weist Dispersion auf. Die Wellenlängenverschiebung aus dem ursprünglichen Anregungsspektrum und der Simulation wird aus der Differenz zwischen Simulation und Experiment an der Bande bei $226,245 \text{ nm}$ nachkalibriert. Sie beträgt

$$\delta\lambda = 2,347 \text{ pm.}$$

Die Dispersion kann beispielsweise an der Frequenzvervielfachung in den Kristallen liegen, deren Phasenanpassung durch Nichtlinearitäten verzerrt sein könnte. Dabei spielen die Kristallorientierung im Strahlengang, sowie die Intensität der Eingangswelle eine Rolle. Da das Spektrum nicht nur verschoben, sondern zusätzlich, wie bei höherer Wellenlänge zu erkennen, gestreckt ist, ist zusätzlich von einer linearen

oder kosinusförmigen Dispersion auszugehen. Das Kosinusprofil könnte direkt mit der Gittergleichung zusammenhängen und daher ein Laserattribut darstellen.

Klar erkennbar sind fünf Banden, eine sechste liegt bei 226,26 nm unterhalb des $Q_1(3.5)$ -Zweiges. Eingezeichnet sind lediglich diejenigen mit der höchsten relativen Intensität. Der Beitrag aller Banden ist in Tabelle 4.6 dargestellt. Dabei zeigt Abbildung 4.15 vor allem die Dominanz der Q -Rotationszweige ($\Delta J = 0$) für $v' = 2 \longrightarrow v'' = 1$. Dass der Zweig überhaupt existiert, liegt am dem Bahndrehmoment um die Kernachse im Grundzustand des NO. Dabei fällt auf, dass vor allem die Banden des P und R -Zweiges eine niedrigere Dichte besitzen und damit die Besetzung dieser Zustände geringer ist als die des Q -Zweiges. Die hier zu sehenden Zustände des Q -Zweiges besitzen niedrigere Rotationsquantenzahlen (3.5, 4.5, 5.5) als der P - und R -Zweig (11.5, 16.5). Daraus lässt sich schließen, dass im Gasstrahl mehr Moleküle Nahe des Grundzustands sind.

In Abbildung 4.15 sind wie auch in der Publikation von Van Gessel et al [40] hohe (11.5, 16.5) und niedrige (1.5, 2.5, 3.5, 4.5, 5.5) Rotationsquantenzahlen vermischt. Van Gessel et al [40] fanden heraus, dass niedrige und hohe Rotationsquantenzahlen ein entgegen gesetztes Temperaturverhalten zeigen. Bei hohen Rotationstemperaturen sinkt die Linienintensität, bei niedrigen steigt sie. Die Effekte kompensieren sich also. Dadurch schließen sie, dass die Temperaturabhängigkeit im gewählten Spektralbereich vernachlässigbar klein ist („the variation between 300 and 600 K is less than 3%.“ [40]). Die Simulation bestimmt eine Rotationstemperatur von 396 K im Gasstrahl des COST Jets. Die Rotationstemperatur hängt dabei von der eingekoppelten Leistung und den Beimischungen in die Gasentladung ab. Eine andere Publikation von Van Gessel et al [60] berichtet über eine Rotationstemperatur von (1007 ± 50) K, bei einer Leistung von 30 W in der Gasentladung ihres Jets (5 mm Abstand in axiale Richtung). Der Gasfluss des Arbeitsgases Helium beträgt dort 6 slm mit einer Trockenluft-Beimischung von 0 % bis 6 %.

Insgesamt wurde damit das Stickoxid im Gasstrahl des COST Jets nachgewiesen! Mit Hilfe der NO-Verteilung lässt sich nun diejenige Wellenlänge bestimmen, welche die Fluoreszenz maximiert. Auf Basis dessen wird nun zunächst der Verlauf der ortsabhängigen NO-Dichte untersucht und Beimischung, sowie eingekoppelte Leistung variiert.

Wellenlänge [nm]	Rel. Intensität	Übergang ($\Delta J_{\nu',\nu''} (J_{\nu''})$)
226.251	0.26	$Q_1(0.5)$
226.256	0.12	$P_{21}(1.5)$
226.276	0.13	$P_1(1.5)$
226.256	0.44	$Q_1(1.5)$
226.258	0.20	$P_{21}(2.5)$
226.258	0.63	$Q_1(2.5)$
226.257	0.26	$P_{21}(3.5)$
226.257	0.80	$Q_1(3.5)$
226.253	0.30	$P_{21}(4.5)$
226.253	0.94	$Q_1(4.5)$
226.245	0.31	$P_{21}(5.5)$
226.245	1	$Q_1(5.5)$
226.235	0.08	$Q_1(6.5)$
226.272	0.24	$R_2(11.5)$
226.276	0.22	$P_1(16.5)$
226.251	0.19	$P_1(17.5)$

Tabelle 4.6: Auftretende Bänder in Abbildung 4.15 nach LiFSIM [64] mit den in Tabelle 4.5 beschriebenen Parametern.

4.4.5 Der Verlauf der ortsabhängigen Dichteverteilung

Der Verlauf der Dichteverteilung an der Elektrodenkante des COST Jets in transversaler Richtung ist in Abbildung 4.16 dargestellt. Die Messung des Profils ist abhängig vom Strahldurchmesser des Laserstrahls. Durch den Durchmesser des Laserstrahls von $d = 3 \text{ mm}$ ($\lambda_{3, \text{YAG}} = 355 \text{ nm}$) ist der gesamte Entladungskanal bereits abgedeckt. Das Messergebnis ist also eine Faltung von Strahlprofil und tatsächlicher NO-Dichte Verteilung.

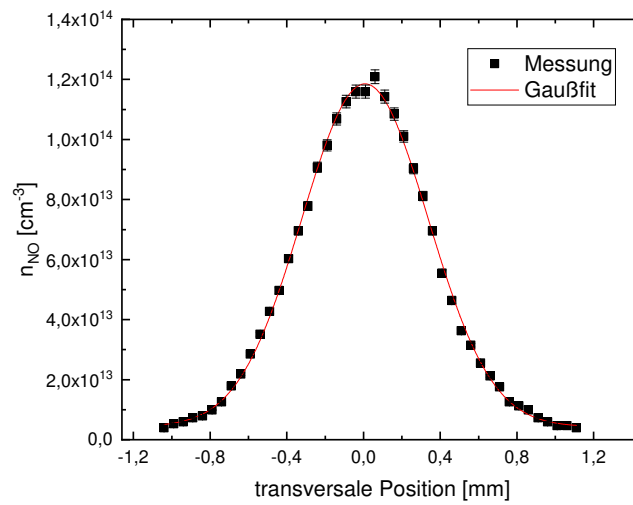


Abbildung 4.16: Verlauf der Dichteverteilung an der Elektrodenkante des COST Jets in transversaler Richtung. Am Jet wird eine eingekoppelte Leistung von $P = 1,48 \text{ W}$ genutzt und bei einer Laserenergie von $E = 79 \mu\text{J}$ bei $\lambda = 226,061 \text{ nm}$ gemessen.

Aufgetragen ist die NO-Dichte gegen die transversale Position an der Elektrodenkante des COST Jets. Der Jet wird mit einer eingekoppelten Leistung von $P = 1,48 \text{ W}$ betrieben. Die Laserenergie bei $\lambda = 226,061 \text{ nm}$ beträgt $E = 79 \mu\text{J}$.

Dabei zeigt sich ein gaußförmiges Profil beim horizontalen Schnitt durch den Gasstrahl. Die (volle) Halbwertsbreite beträgt $(0,792 \pm 0,006) \text{ mm}$. Dies ist in guter Übereinstimmung zum Entladungskanal des Jets mit 1 mm Breite. Das Maximum liegt mittig der Elektrodenkante bei $0,05 \text{ mm}$.

Im Zentrum des Gasstrahls ist die NO-Dichte mit $1,2 \cdot 10^{14} \text{ 1/cm}^3$ am höchsten. In einer transversalen Position 50 mm rechts und links der Elektrodenkante wird eine

Dichte von $3 \cdot 10^{13} \text{ 1/cm}^3$ bestimmt. Das Profil entsteht durch den Transport des Arbeitsgases Helium, da der Fluss des Gases deutlich höher als die der Beimischungen ist, $\Phi_{\text{He}} \gg \Phi_{\text{N}_2} > \Phi_{\text{O}_2}$. Das Profil des Gasstrahls unter Schlieren-Fotografie nach Abbildung 4.7 zeigte eine Gasstrahlbreite von 1 mm. Gemessen wird dort die Breite des Helium-Gasstrahls, hier wird der Dichteverlauf des NO beurteilt. Die deutlichen Unterschiede in der gemessenen Breite lassen sich wie mutmaßlich folgt erklären. Das Stickoxid wird durch das Arbeitsgas transportiert. Starke Strömungen treiben das Radikal in axiale Richtung. Kommt es zu Stößen an Luftpartikeln wie zum Beispiel Staub, wird das Stickoxid vermutlich von seiner Transportbahn abgedrängt. Es sammelt sich aus axialer Sicht rechts und links des Gasstrahls an. Die Verteilung dessen ist statistisch und folgt einer Gauß-Verteilung. Eine andere Publikation von V Schulz-von der Gathen [65] zeigt dasselbe Diffusionsprofil für den Grundzustand von atomaren Sauerstoff bei einer eingekoppelten Leistung von $P = 15 \text{ W}$ unter einem Helium-Fluss von $\Phi = 1,4 \text{ slm}$ mit 1 % Sauerstoff-Beimischung in 5 mm Entfernung zur Elektrodenkante. Die Halbwertsbreite beträgt dort rund 2 mm. Die größere Breite liegt an der Entfernung zur Elektrodenkante. Durch die Dichtezunahme fächert sich der Gasstrahl auf.

Nun wird der Verlauf der NO-Dichte unter Variation des axialen Abstands von der Elektrodenkante des COST Jets untersucht. Dies ist in Abbildung 4.17 dargestellt.

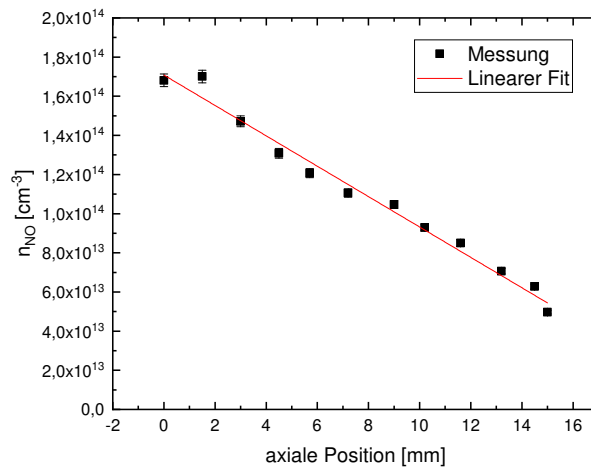


Abbildung 4.17: Der Verlauf der NO-Dichte unter Variation der axialen Position, ausgehend von der Elektrodenkante als Nullpunkt. Die eingekoppelte Leistung des Jets beträgt $P = 1,58 \text{ W}$. Die Laserenergie liegt bei $E = 40 \mu\text{J}$ bei $\lambda = 226,015 \text{ nm}$.

Dabei wird am Maximum der NO-Dichte bei 0,05 mm aus Abbildung 4.16 gemessen.

Die eingekoppelte Leistung des Jets beträgt $P = 1,58 \text{ W}$. Die Laserenergie liegt bei $E = 40 \mu\text{J}$ bei $\lambda = 226,015 \text{ nm}$. Die NO-Dichte bleibt bis 2 mm zunächst konstant bei $1,7 \cdot 10^{14} \text{ 1/cm}^3$ und sinkt dann kontinuierlich ab. Nach 1 cm ist die Intensität bereits halbiert, nach 1,5 cm bei 33 % der Ausgangsdichte.

Ein Faktor bei der Profilbildung des Gasstrahls ist die Gasphasenchemie des Stickoxids. So reagiert das NO nach Reaktion (2.1)-(2.5) aus Tabelle 2.1 mit verschiedenen Reaktionspartnern. Relevant dürften da vor allem nach bereits nachgewiesene Ozon nach Reaktion (2.3) sein, aber auch die Stickstoff- (2.1) und Sauerstoff-Atome (2.2) spielen dabei eine wichtige Rolle [40]. V. Schulz-von der Gathen et al [6] haben dabei eine atomare Sauerstoffdichte von $1 \cdot 10^{15} \text{ 1/cm}^3$ am Gasaustritt eines mikroskalierten Plasmajet unter 0,5 % Sauerstoff-Beimischung nachgewiesen. In dieser Arbeit werden Ozon-Dichten von $1 \cdot 10^{15} \text{ 1/cm}^3$ gemessen.

Die Reaktionskinetik des Radikals kann als Exponentialfunktion beschrieben werden. Zur Anpassung des Verlaufs wird dennoch eine mit einer linearen Funktion überlagert. Die Linearisierung in der abfallenden Flanke der Exponentialfunktion ist vermutlich auf die Überlagerung zweier Prozesse zurückzuführen. Die Lebensdauer des NO und den diffuseren Gasstrahl. Als Fitfunktion wird $y = mx + b$ verwendet, mit

$$\begin{aligned} m &= (-8 \cdot 10^{12} \pm 3 \cdot 10^{11}) \text{ 1/(mm * cm}^3\text{)} \\ b &= (2 \cdot 10^{14} \pm 4 \cdot 10^{12}) \text{ 1/cm}^3 \end{aligned}$$

Ein weiterer Punkt ist die Auffächerung des Gasstrahls. Wie bereits in Abbildung 4.16 festgestellt, ist die Verteilung der NO-Dichte gaußförmig. Selbst wenn stets auf dem Maximum gemessen wird, bringt dies durch den Drift des Gasstrahls in jede Raumrichtung und die Auffächerung somit einen Messfehler, der sich in dieser Messung widerspiegelt. 0,5 mm in transversaler Richtung wird nur noch 60 % der NO-Dichte gemessen. In axialer Richtung wird also nur ein Bruchteil der tatsächlichen Menge gemessen, da die Auflösung des Aufbaus zu gering ist. Tatsächlich müsste an jeder axialen Position über das Profil integriert werden, um zuverlässige Aussagen über die Menge zu erhalten. Zwar ist die gemessene Dichte also solche korrekt, aber es kann nicht gesagt werden, in welcher transversalen Position des Gasstrahl tatsächlich gemessen wird.

4.4.6 Die NO-Dichte unter Variation der Beimischung

In Abbildung 4.18 ist der Verlauf der NO-Dichte unter Variation der N_2/O_2 -Beimischung gezeigt.

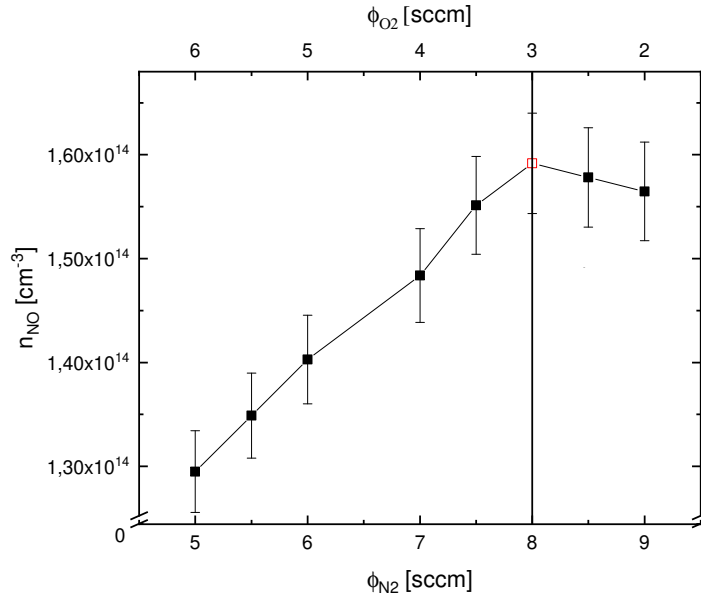


Abbildung 4.18: Der Verlauf der NO-Dichte unter Variation der N_2/O_2 -Beimischung. Die eingekoppelte Leistung liegt bei $P = 1,69$ W. Die Laserenergie beträgt $E = 97 \mu J$ bei $\lambda = 226,015$ nm.

Dabei zeigt sich ein Maximum bei einer Beimischung von $\Phi_{N_2} = 8$ sccm, bzw. $\Phi_{O_2} = 3$ sccm (circa ein Prozent Gesamtbeimischung) zu $1,57 \cdot 10^{14} 1/cm^3$. Offenbar steigt die NO-Dichte bis zum besagten Arbeitspunkt an und fällt dann unter geringeren Intensitätsverlust wieder ab. Die Stickstoffbeimischung sollte also um einen Faktor drei höher als die Sauerstoffbeimischung sein. Dies weicht von den Messungen der Optischen Emissionsspektroskopie ab, widerspricht ihr aber nicht. Die Abweichung rührt vermutlich von der Art der Detektion her. Während bei der OES lediglich Aussagen über angeregten Zustände gemacht werden können, untersucht die LiF die Besetzungsdichte im Grundzustand des Moleküls. Bei Sauerstoff-Beimischungen ab 3 sccm bis 6 sccm scheint der Abbau des NO auf bis zu $1,30 \cdot 10^{14} 1/cm^3$ durch zu viel Sauerstoff, bzw. zu wenig Stickstoff zu überwiegen. Dies ist eine direkte Folge der Besetzung der Rotations- und Vibrationszustände durch Zugabe von Sauerstoff [59] und der Bildung von O^- -Ionen. Dadurch reduziert sich die Elektronendichte und das Plasma wird elektronegativer. Die Messung passt zu den Beobachtungen

der OES, dass ohne die Dissoziation des Stickstoffs kein NO gebildet wird. Bei Stickstoff-Beimischungen über 8 sccm sinkt die Intensität ab. Dies könnte daran liegen, dass nach Reaktion (1.2) von atomaren Sauerstoff und Stickstoff weniger NO produziert wird. Dies wird auch in der Veröffentlichung von Douat et al [7] unter einem Heliumfluss von 1,4 slm mit 710 ppm Sauerstoff, bzw. 3500 ppm Stickstoff nachgewiesen. Andere Autoren wie M Uddi et al [45] und Murakami et al [66] thematisieren hauptsächlich die Oxidation des NO. Da die Reaktionskonstanten temperaturabhängig sind, könnte das die Katalyse einzelner Reaktionen begünstigen. Eine Überprüfung aller Reaktionen und das darauf folgende Abschätzen der Gasphasenchemie geht allerdings über den Rahmen einer Masterarbeit hinaus.

In Abbildung 4.19 wird unter Beibehaltung der Stickstoff-Sauerstoff-Verhältnisses untersucht, welche Gesamtbeimischung die höchste NO-Dichte liefert. Aufgetragen ist der Verlauf der NO-Dichte unter Variation der Beimischung bei konstantem Verhältnis.

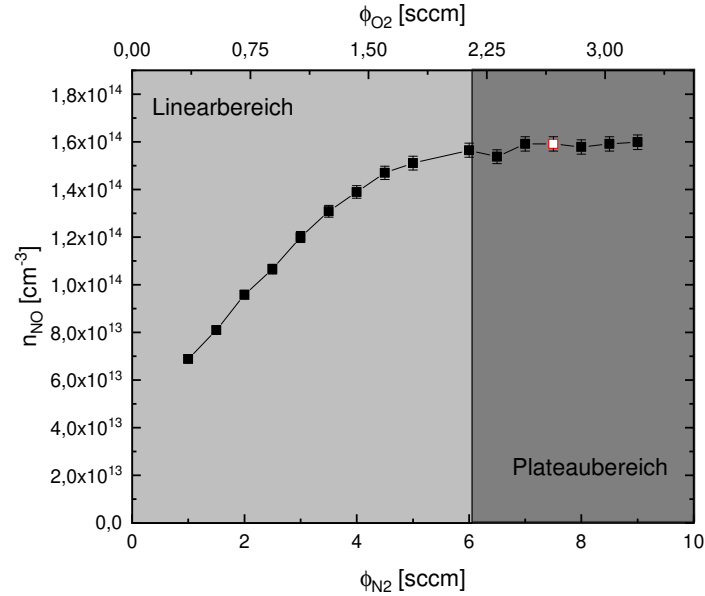


Abbildung 4.19: Der Verlauf der NO-Dichte unter Variation des Flusses bei konstantem N_2/O_2 -Verhältnis der Beimischung. Die eingekoppelte Leistung beträgt $P = 1,69$ W. Die Energie des Lasers liegt bei $E = 97 \mu J$ bei $\lambda = 226,015$ nm.

Die eingekoppelte Leistung beträgt $P = 1,69$ W. Die Energie des Lasers liegt bei $E = 97 \mu J$ bei $\lambda = 226,015$ nm. Es lassen sich zwei Bereiche abgrenzen. Bis zu $\Phi_{N_2} = 6$ sccm, bzw. $\Phi_{O_2} \approx 2$ sccm steigt die NO-Dichte auf $1,6 \cdot 10^{14} 1/cm^3$ an. Oberhalb dieses Punktes ist ein gesättigtes Verhalten erkennbar. Daraus lässt sich

schließen, dass für eine maximale NO-Produktion eine Gesamtbeimischung von 1 % benötigt wird. Eine Gesamtbeimischung von über 1 % zeigt hingegen keine Erhöhung der NO-Dichte. Ein Grund könnte die eingekoppelte Leistung der Gasentladung sein. Da die Leistung nicht variiert wird, deutet der Punkt bei 2 sccm Sauerstoff denjenigen an, an dem die Elektronen zur Anregung der zusätzlichen Moleküle und durch negative Sauerstoffionen benötigt werden [59]. Interessant wäre also, ob eine Erhöhung der Leistung bei steigendem N_2/O_2 -Verhältnis ebenfalls zu einer Sättigung in der Intensität führt. Zu viel atomarer Sauerstoff hingegen begünstigt zudem die Ozon-Produktion, was die Produktion von NO hemmt. Diese Punkte wurde bereits ausführlich in Abschnitt 4.4.5 und Abschnitt 4.4.6 diskutiert.

Douat et al [7] untersuchten den Gesamtfluss mit einem Mischverhältnis von 99,5 % Helium, 0,07 % Sauerstoff und 0,36 % Stickstoff bei einer eingekoppelten Leistung von $P = 1,6$ W. Dort zeigte sich bei Gesamtflüssen bis 2 slm ein Absinken der NO-Dichte von $1,75 \cdot 10^{14} \text{ 1/cm}^3$ auf unter $1,25 \cdot 10^{13} \text{ 1/cm}^3$. Mit 0,36 % Stickstoff-Beimischung und 0,07 % Sauerstoff-Beimischung weicht das Beimischungsverhältnis zu dem dieser Arbeit mit 0,7 % Stickstoff-Beimischung und 0,2 % Sauerstoff-Beimischung recht deutlich ab. Das Messergebnis hängt von der Leistungseinkopplung und den weiteren Beimischungen ab. Die Autoren nutzten Wasser in der Gasentladung, um die NO-Produktion zu steigern. Ob die Beimischung von Wasser allerdings wirklich die NO-Produktion steigert, ist umstritten [7].

4.4.7 Die NO-Dichte unter Variation der eingekoppelten Leistung

In Abbildung 4.20 wird die eingekoppelte Leistung variiert. Aufgetragen ist die NO-Dichte gegen die eingekoppelte Leistung. Die Laserenergie beträgt $E = 100 \mu\text{J}$ bei $\lambda = 226,061 \text{ nm}$. Es zeigt sich ein ansteigender Verlauf in der NO-Dichte von $3 \cdot 10^{13} \text{ 1/cm}^3$ bis zu $1,2 \cdot 10^{14} \text{ 1/cm}^3$, der zu sättigen scheint. Als Anpassungsfunktion wird $f(x) = A \exp(-x/x_0) + y_0$ verwendet, mit

$$\begin{aligned} A &= (-1,3 \times 10^{14} \pm 1,5 \times 10^{12}) \text{ 1/cm}^3 \\ x_0 &= (0,74 \pm 0,03) \text{ W} \\ y_0 &= (1,3 \times 10^{14} \pm 2,1 \times 10^{12}) \text{ 1/cm}^3. \end{aligned}$$

Die Gründe zum ansteigenden Verlauf der NO-Dichte sind vielschichtig. Bei niedrigen Leistungen sinkt die Anzahl der dissoziierten Moleküle von Sauerstoff und Stickstoff ab. Dadurch wird die Produktion von NO nach Reaktion (1.1) und (1.2) nach Tabelle 2.1 gehemmt. Eine Erhöhung der Leistung erhöht zwar die NO-Produktion, scheint aber in eine Sättigung überzugehen. Ähnlich wie bei den Messung zur

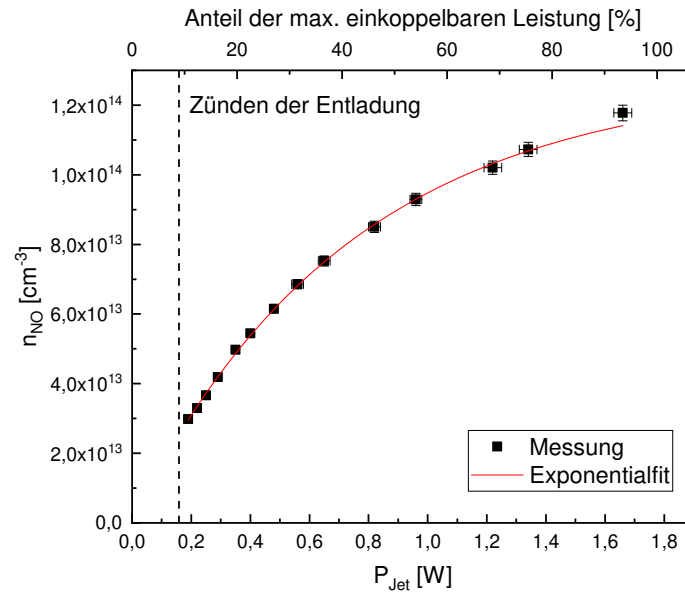


Abbildung 4.20: Der Verlauf der NO-Dichte unter Variation der eingekoppelten Leistung des Jets. Die Laserenergie beträgt $E = 100 \mu\text{J}$ bei $\lambda = 226,061 \text{ nm}$.

Ozondichte könnte auch dies auf die erhöhte Dissoziation des NO zurückzuführen sein. Die Dissoziationsenergie des NO liegt bei 1 eV [49]. Da die Sättigung erst bei etwa 1,8 W einsetzt, während sie bei der Ozon-Messung bereits bei 800 mW erkennbar war, kann die Dissoziation allerdings nicht der alleinige Grund sein. Möglicherweise reduziert sich auch die Anzahl an Molekülen im Grundzustand.

Diese Messung stimmt mit der Messung aus der Optischen Emissionsspektroskopie überein. Douat et al [7] konnten eine Erhöhung der NO-Dichte bis 2,5 W feststellen. Sie benutzten einen Heliumfluss von 1,4 slm. Mit 0,36 % Stickstoff-Beimischung und 0,07 % Sauerstoff-Beimischung ist die Gesamtbeimischung in den Messungen der Autoren deutlich geringer, allerdings bei deutlich höheren Gesamtfluss. Nach der Arbeit von I. Pietka [14] wird die Leistung in Form von Wärme in Helium abgeführt. Es könnte also sein, dass der Anstieg der NO-Dichte unter höheren Leistungen bis zu 2,5 W ein Effekt der höheren Wärmeabfuhr über das Helium ist. Die Erhöhung der NO-Dichte unter ansteigender eingekoppelter Leistung ist im Einklang mit weiteren Veröffentlichungen nach A Pipa et al [17] und van Gessel et al [40].

Bei den verschiedenen Messungen wurde nicht immer dieselbe Anregungswellenlänge genutzt (vgl. zB. Abschnitt 4.4.5: $\lambda = 226,061 \text{ nm}$ und $\lambda = 226,015 \text{ nm}$), sondern jeweils auf die höchste Fluoreszenz reguliert. Insgesamt liegen die Spektralbereiche

50 pm auseinander. Über ein Wavemeter wurde festgestellt, dass die Laserwellenlänge nach der Frequenzverdopplung periodisch schwankt. Insofern ist ein genaues „Treffen der Bande“ aus der NO-Verteilung praktisch unmöglich. Eventuell lässt sich dieser Effekt allerdings durch den Einsatz der Autotracker beheben, falls das Problem wirklich durch die Frequenzverdopplung entsteht. Durch die unterschiedliche Anregungswellenlänge schwankt auch die Fluoreszenzintensität. Durch die gute Übereinstimmung der NO-Verteilung und der gaußförmigen Verteilung bei Variation der transversalen Position scheint der Effekt allerdings durch die Mittlungen nicht ausschlaggebend zu sein, sodass quantitative Aussagen dennoch möglich sind.

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine Mikroplasmajet-Entladung mit N_2/O_2 -Beimischungen mit dem Arbeitsgas Helium ($\Phi_{\text{He}} = 1 \text{ slm}$) untersucht. Ziel war die NO-Dichtebestimmung mittels laser-induzierter Fluoreszenz. Dabei diente die Optische Emissionsspektroskopie zur Eingrenzung der Arbeitsbedingungen. Über die Schlieren-Fotografie wurde die Gasstrahldynamik des Heliums unter strömender Raumluft untersucht. Durch die Ozon-Absorptionsspektroskopie konnten Ozondichten bestimmt werden, die zu einer Reduktion der NO-Dichte führt. Über die laser-induzierte Fluoreszenz wurde schließlich NO im Gasstrahl nachgewiesen und verschiedene Parameter variiert.

Die Optische Emissionsspektroskopie (OES) hat gezeigt, dass die Außenluftdiffusion des Stickstoffs in einem Helium-Sauerstoff-Plasma nicht ausreichend zur NO Produktion ist. Daraufhin wurde Stickstoff in die Entladung gegeben, mit einer Sauerstoff-Beimischung von 1 sccm. Unter einer Integrationszeit von 5 s konnte daraufhin ein kleines Emissionssignal von 90 Zählpulsen bei 226,87 nm beobachtet werden. Um diejenige Beimischung zu finden, welche die höchste Emission liefert, wurde unter konstanter Gesamtbeimischung der Sauerstoff- und Stickstoff-Anteil variiert. Es zeigte sich, dass geringfügige Beimischungen von 0,5 sccm Sauerstoff mit 4 sccm Stickstoff die größte Emission zeigen. Dies überraschte zunächst, da zur NO-Produktion Sauerstoff zwingend notwendig scheint. Der Grund lag allerdings an den zugegebenen Molekülen, welche die Elektronendichte durch Besetzung der zusätzlichen Zustände und damit die Emission reduzieren [59]. Auch die negativen Ionen des Sauerstoffs wurden als Grund angeführt. Bei Variation der eingekoppelten Leistung könnte ein Anstieg der Emission bis zu 450 mW beobachtet werden. Dies erschien schlüssig, da eine Erhöhung der Elektronendichte mit der Emission korreliert.

Die Schlieren-Fotografie hat die Gasstrahldynamik untersucht. Dabei fiel auf, dass der Gasstrahl einen Drift aufweist. Die Breite des Gasstrahls an der Elektrodenkante wurde mit einer Breite von 1 mm bestimmt, in 10 mm Entfernung betrug diese 2 mm. Unter Drehung des COST Jets konnte zusätzlich ein Aufsteigen des Heliums beobachtet werden, weshalb festgehalten wurde, dass der Jet für die laser-induzierte

Fluoreszenz entgegen der Gravitationsrichtung eingespannt werden soll. Außerdem sollte der Jet stets gegen Luftströmungen isoliert werden.

Der dritte Abschnitt widmete sich der Ozon-Absorptionsspektroskopie. Dabei wurden an der Elektrodenkante des Jets Leistung und Sauerstofffluss variiert. In einem Übersichtsspektrum konnte gezeigt werden, dass die Bänder des molekularen Sauerstoffs abnehmen und dafür die des Ozon zunehmen. Für eine Leistung von 1 W bei 3 sccm Sauerstoff zeigte sich eine beginnende Sättigung der Ozondichte. Es wird vermutet, dass dies mit der Dissoziation des Ozon zusammenhängt. Unter Variation der Sauerstoff-Beimischung wurde schließlich der Verlauf der Ozon-Dichte untersucht. Der Verlauf steigt exponentiell an, was überraschend war. Es wurde vermutet, dass die hohe Leistung einen exponentiellen Verlauf andeutet, aber das Maximum lediglich bei höheren Flüssen liegt. Typische Dichten lagen bei 10^{15} 1/cm^3 . Durch die hohen Dichten wurde festgehalten, dass stets ein Luftabzug benutzt werden sollte. Gleichwohl wurde kritisch gesehen, dass die zusätzliche Luftströmung die Stabilität des Helium-Gasstrahls reduziert.

Das letzte Kapitel widmete sich der laser-induzierten Fluoreszenz (LiF) an Stickstoffmonoxid. Zunächst wurden dazu verschiedene vorbereitende Maßnahmen getroffen, in dem die Abstimmkurve des Farbstoffes und der Linearbereich der Fluoreszenz verifiziert wurden. Darauf folgte eine Kalibrierung des Messaufbaus, um absolute Dichten des NO angeben zu können. Dies geschah durch laser-induzierter Fluoreszenz an NO in Helium mit bekannter Konzentration von 5 %. Bei der Kalibrierung mussten aus Zeitgründen verschiedene Annahmen getroffen werden, die zu einem systematischen Fehler in der Dichtebestimmung führen. Eine Annahme war die Gleichheit der Zerfallskonstanten aus der Kalibrierung und der Messung. Da diese auch ein Maß für das druckabhängige Quenching sind, war dies eine sehr grobe, aber zeitlich unvermeidliche Annahme. Auch Streuprozesse an den Jetelektroden wurden bei der Kalibrierung außer Acht gelassen.

Durch Messung und Simulation der NO-Verteilung konnte das Stickoxid mit einer Dichte von 10^{14} 1/cm^3 nachgewiesen werden. Das Spektrum selbst war in der Wellenlänge verschoben und wies Dispersion auf.

Der nächste Abschnitt untersuchte die ortsabhängige Verteilung des Stickoxids. Dabei wurde in transversaler Richtung ein Gauß-Profil der NO-Dichte gemessen, dessen Halbwertsbreite von 0,8 mm sich gut mit der Breite des Endladungskanals von 1 mm deckt und daher plausibel ist. Diese Größe ist im Einklang mit den Ergebnissen zur Schlieren-Fotografie. Da diese aber stark von der Intensität des Lichts abhängig sind, während der Laser eine hohe Orts- und Zeitauflösung besitzt und die Grundzustandsdichte annähernd der Gesamtdichte entspricht, wird den Ergebnissen der laser-induzierten Fluoreszenz mehr vertraut. Der Verlauf der NO-Dichte unter axialer Position zeigte einen linearen Abfall. Es wurde vermutet, dass

der Abfall exponentiell mit stärkerer Abnahme der flacheren Flanke ist, da die Lebensdauer des NO und der diffuse Gasstrahl die Präzision der Messung reduzieren. Das Stickoxid wurde im Gasstrahl in einer Entfernung von bis zu 1,5 cm nachgewiesen. Unter Variation der Beimischung konnte eine Maximaldichte von $1,6 \cdot 10^{14} \text{ 1/cm}^3$ bei 8 sccm Stickstoff und 3 sccm Sauerstoff gefunden werden. Die Abweichung zur OES fußt vermutlich auf der Diagnostik selbst. Bei der OES wird die Emission angeregter Zustände detektiert, während bei der LiF die Grundzustandsdichte bestimmt wird. Unter konstanter Gesamtbeimischung in die Gasentladung liefert 1 % an N_2/O_2 eine Maximaldichte von $1,6 \text{ 1/cm}^3$. Schließlich wurde der Verlauf der NO-Dichte unter Variation der eingekoppelten Leistung betrachtet. Erneut konnte ein Sättigungsverhalten beobachtet werden, was vermutlich wieder auf die Dissoziation des Moleküls zu höheren Leistungen zurückzuführen ist. Typische Dichten lagen auch hier bei 10^{14} 1/cm^3 bei 1,8 W eingekoppelter Leistung.

5.2 Ausblick

Obwohl die Arbeit bereits einige Fragen klärt, so stellen sich um das Arbeitsthema noch viele offene Fragen, die über den Rahmen dieser Masterarbeit hinausgehen. Beispielsweise könnte die Wechselwirkung des NO und weiterer Radikale mit Festkörpern und Flüssigkeiten untersucht werden. Einen möglichen Ansatz gibt Lackmann et al [67] bei der Behandlung von flüssigkeitsgelösten Cystein. Allerdings sind bei dieser Behandlungsmöglichkeit die für die klinische Medizin wichtigen Punkte der Immunantwort und Veränderung an DNA, RNA und anderen Proteinen nicht inbegriffen.

Auch innerhalb des Messportfolio können am Jet noch einige Fragen geklärt werden. Ein Betrieb des Jets ist auch prinzipiell mit Argon möglich [12], führt durch die geringere Wärmekapazität des Gases allerdings zu häufigeren Kontraktionen der Entladung. Durch die unterschiedliche Wärmekapazität zwischen Argon und Helium kann sich die NO-Dichte leistungsabhängig verändern.

Die Arbeit hat gezeigt, dass eine Integration des Gaußprofils in transversaler Richtung nötig wäre, um die NO-Mengen in axialer Richtung zu bestimmen. Die zweidimensionale Dichteverteilung des Stickoxids könnte somit untersucht werden. Dies ermöglicht eine gezielte Anwendung am Patienten, da eine Behandlung auf der Haut mit genauer Kenntnis der NO-Menge erfolgen kann.

Auch der Einfluss des atomaren Sauerstoffs und Ozon ist aus chemischer Sicht nicht vollständig geklärt. Dazu könnten bekannte chemische Modelle wie das Afterglow-Modell auf die Wechselwirkung mit Oberflächen ausgeweitet werden.

Auch der Einfluss der Kontraktion der Gasentladung wurde am Mikroplasmastrahl noch nicht untersucht. Dadurch könnte das NO stärker dissoziieren und sich die Sättigung bei Leistungsvariation verschieben.

Literatur

- [1] A Lührmann, R Matthes und A Kramer. „Impact of cold atmospheric pressure argon plasma on antibiotic sensitivity of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* strains in vitro“. In: *GMS Hygiene and Infection Control* (2016). DOI: 10.3205/dgkh000277.
- [2] S Emmert et al. „Atmospheric pressure plasma in dermatology: Ulcus treatment and much more“. In: *Clinical Plasma Medicine* 1.1 (2013), S. 24–29. ISSN: 2212-8166. DOI: 10.1016/j.cpme.2012.11.002.
- [3] G Isbary, J Heinlin und T Shimizu. „Successful and safe use of 2min cold atmospheric argon plasma in chronic wounds: results of a randomized controlled trial“. In: *British Journal of Dermatology* 167 (2012), S. 404–410. DOI: 10.1111/j.1365-2133.2012.10923.x.
- [4] J Erckenbrecht. „Experimentelle und klinische Untersuchungen zum oxidativen und nitrosativen Abbau und Transport von Stickstoffmonoxid im Plasma“. Dissertation. Universität Düsseldorf, 2004. URL: <https://books.google.de/books?id=RtBhnQEACAAJ>.
- [5] Malte Kelm. „Nitric oxide metabolism and breakdown“. In: *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* 1411.2 (1999), S. 273–289. ISSN: 0005-2728. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0005-2728\(99\)00020-1](https://doi.org/10.1016/S0005-2728(99)00020-1).
- [6] V Schulz-von der Gathen et al. „Optical Diagnostics Of Micro Discharge Jets“. In: *Contrib. Plasma Phys.* 47.7 (2007). DOI: 10.1002/ctpp.200710066.
- [7] C Douat et al. „Production of nitric/nitrous oxide by an atmospheric pressure plasma jet“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 25 (2016). DOI: 0963-0252/25/2/025027.
- [8] S Babayan, G Ding und R Hicks. „Determination of the Nitrogen Atom Density in the Afterglow of a Nitrogen and Helium, Nonequilibrium, Atmospheric Pressure Plasma“. In: *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 21.4 (2001). DOI: 10.1023/A:1012094817122.
- [9] A Pipa et al. „Absolute production rate measurements of nitric oxide by an atmospheric pressure plasma jet (APPJ)“. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008). DOI: 10.1088/0022-3727/41/19/194011.

-
- [10] F Chen. *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*. Third edition. Cham u. a.: Springer, 2016. ISBN: 9783319223087. DOI: 10.1007/978-3-319-22309-4.
- [11] J Golda et al. „Concepts and characteristics of the ‘COST Reference Microplasma Jet’“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 49.8 (2016). DOI: 10.1088/0022-3727/49/8/084003.
- [12] J Golda. „Cross-correlating discharge physics, excitation mechanisms and plasma chemistry to describe the stability of an RF-excited atmospheric pressure argon plasma jet“. Dissertation. Ruhr-Universität Bochum, Universitätsbibliothek, 2018.
- [13] S Kelly, J Golda und MM Turner. „Gas and heat dynamics of a micro-scaled atmospheric pressure plasma reference jet“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 48.44 (2015). DOI: 10.1088/0022-3727/48/44/444002.
- [14] I Pietka. „Energiebilanz im COST-Mikroplasmajet bei Betrieb in Argon“. Bachelorarbeit. Ruhr-Universität Bochum, 2017.
- [15] M Liebermann und A Lichtenberg. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. Wiley-Interscience, 2005. ISBN: 9780471720010.
- [16] P Horn. „Aktivität und Bedeutung der erythrozytären NOS bei kardiovaskulären Risikofaktoren“. Dissertation. RWTH Aachen, 2008. URL: http://darwin.bth.rwth-aachen.de/opus3/volltexte/2008/2448/pdf/Horn_Patrick.pdf.
- [17] A Pipa et al. „Controlling the NO production of an atmospheric pressure plasma jet“. In: *J. Phys. D. Appl. Phys.* 45 (2012). DOI: 10.1088/0022-3727/45/8/085201.
- [18] R Dorai und M Kushner. „A model for plasma modification of polypropylene using atmospheric pressure discharges“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 36.6 (2003), S. 666. DOI: 10.1088/0022-3727/36/6/309.
- [19] I Campbell und A Thrush. „The association of oxygen atoms and their combination with nitrogen atoms“. In: *Proc. R. Soc. London* 296 (1967).
- [20] J Blauwens, B Smets und J Peeters. „Mechanism of ”Prompt” NO Formation in Hydrocarbon Flames“. In: *Symp. Int. Combust. Proc.* 16 (1977).
- [21] A Fernandez, A Goumri und A Fontijn. „Kinetics of the reactions of N(4S) atoms with O₂ and CO₂ over wide temperatures ranges“. In: *J. Phys. Chem. A* 102 (1998).

- [22] R Atkinson et al. „Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement VI. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry“. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 26.6 (1997), S. 1329–1499. ISSN: 0047-2689. DOI: 10.1063/1.556010.
- [23] J Manion et al. *NIST Chemical Kinetics Database, NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0, Release 1.6.8, Data version 2015.09*. Gaithersburg, Maryland: National Institute of Standards und Technology (NIST), 2018. URL: <https://kinetics.nist.gov/kinetics/rpSearch?cas=10102439> (besucht am 18.08.2018).
- [24] B Niermann, A Kanitz und J Winter. „Impurity intrusion in radio-frequency micro-plasma jets operated in ambient air“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 44 (2011). DOI: 10.1088/0022-3727/44/32/325201.
- [25] T Hemke et al. „Ionization by bulk heating of electrons in capacitive radio frequency atmospheric pressure microplasmas“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 22.1 (2013). ISSN: 0963-0252. DOI: 10.1088/0963-0252/22/1/015012.
- [26] Spatial dynamics of helium metastables in sheath or bulk dominated rf micro-plasma jets. „Niermann, B and Hemke, T and Babaeva, N and Böke, M and Kushner, M and Mussenbrock, T and Winter, J“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 44.48 (2011). DOI: 10.1088/0022-3727/44/48/485204.
- [27] C O’Neill, J Waskoenig und T Gans. „Tailoring electron energy distribution functions through energy confinement in dual radio-frequency driven atmospheric pressure plasmas“. In: *Applied Physics Letters* 101.15 (2012). DOI: 10.1063/1.4758463.
- [28] H Guo et al. „Development of an atmospheric pressure air microplasma jet for the selective etching of parylene-C film“. In: 2015, S. 268–271. DOI: 10.1109/ MEMSYS.2015.7050940.
- [29] F Kogelheide et al. „FTIR spectroscopy of cysteine as a ready-to-use method for the investigation of plasma-induced chemical modifications of macromolecules“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 49.8 (2016). DOI: 10.1088/0022-3727/49/8/084004.
- [30] W Nighan und W Wiegand. „Causes of arcing in cw CO₂ convection laser discharges“. In: *Applied Physics Letters* 25.11 (1974), S. 633–636. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.1655338.
- [31] G Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure*. D. Van Nostrand Company Inc., 1950.

-
- [32] H Haken und H Wolf. *Atom- und Quantenphysik: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. 8. Aufl. Springer-Lehrbuch. Berlin: Springer, 2004. ISBN: 9783540026211.
- [33] H Okabe. *Photochemistry of small molecules*. New York: Wiley, 1978. ISBN: 0471653047.
- [34] S Baldus et al. „Atomic oxygen dynamics in an air dielectric barrier discharge: a combined diagnostic and modelling approach“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 48.27 (2015). DOI: 10.1088/0022-3727/48/27/275203.
- [35] M. W. P. Cann et al. „High resolution atmospheric transmission calculations down to 28.7 km in the 200–243-nmspectral range“. In: *Appl. Opt.* 18.7 (1979), S. 964–977. DOI: 10.1364/AO.18.000964.
- [36] F Ortenberg. *Ozone: Space Vision (Space monitoring of Earth Atmospheric Ozone)*. 2002.
- [37] M Griggs. „Absorption coefficients of ozone in the ultraviolet and visible regions“. In: *The Journal of Chemical Physics* 49 (1968), S. 857–859. DOI: 10.1063/1.1670152.
- [38] W Demtröder. *Experimentalphysik 3 – Atome, Moleküle und Festkörper*. 5. Aufl. Springer Verlag, 2016. DOI: 10.1007/978-3-662-49094-5.
- [39] L Bergmann und C Schaefer. *Lehrbuch der Experimentalphysik*. Berlin: de Gruyter, 2006. ISBN: 9783110174847. DOI: 10.1515/9783110198140.
- [40] A van Gessel, K Alards und P Bruggeman. „NO production in an RF plasma jet at atmospheric pressure“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 46.26 (2013). DOI: 10.1088/0022-3727/46/26/265202.
- [41] W Bessler et al. „Strategies for laser-induced fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames.“ In: *Appl. Opt.* 41.18 (Juni 2002), S. 3547–3557. DOI: 10.1364/AO.41.003547.
- [42] D Gerling. „Untersuchung der Stickoxid-Bildung in Flammen mit Hilfe laser-optischer Messverfahren“. Dissertation. RWTH Aachen, 1996.
- [43] M Rosa, K Klavuhn und R Hanson. „LIF Spectroscopy of NO and O₂ in High-Pressure Flames“. In: *Combustion Science and Technology* (1996). DOI: 10.1080/00102209608951981.
- [44] M Kirschner. „Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie von Molekülen in einem Hochenthalpie-Freistrahler zur Bestimmung der Rotationstemperatur“. Dissertation. Universität der Bundeswehr München, Juni 2017. URL: <https://athene-forschung.rz.unibw-muenchen.de/doc/119381/119381.pdf>.

- [45] M Uddi et al. „Nitric oxide density measurements in air and air/fuel nanosecond pulse discharges by laser induced fluorescence“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 42.7 (2009). DOI: 10.1088/0022-3727/42/7/075205.
- [46] H Scheingraber und C Vidal. „Measurement of Hönl-London factors on ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$) transitions in NO“. In: *The Journal of Chemical Physics* 83 (1985). DOI: 10.1063/1.449098.
- [47] L Piper und L Cowles. „Transition moment variation for NO ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$)“. In: *The Journal of Chemical Physics* 85 (1986). DOI: 10.1063/1.451098.
- [48] H Meinel. „Detection of Nitric Oxide by the Resonance Absorption Technique“. In: *Zeitschrift für Naturforschung* (1975), S. 323–328. DOI: 10.1515/zna-1975-0311.
- [49] F Neufingerl und A Palka. *Chemie 1: Allgemeine und anorganische Chemie*. Jugend und Volk, 2015. ISBN: 3710031850.
- [50] T Settersten, B Patterson und W Humphries. „Radiative lifetimes of NO $A^2\Sigma^+(v' = 0, 1, 2)$ and the electronic transition moment of the $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ system“. In: *The Journal of Chemical Physics* 131 (2009). DOI: 10.1063/1.3227520.
- [51] H Ory, A Gittleman und J Maddox. „Franck-Condon Factors for the no Beta and Gamma Band Systems“. In: *Astrophysical Journal* 139 (1964). DOI: 10.1088/0370-1328/91/2/329.
- [52] R Messerschmid. „Zerstäubung von Flüssigkeiten in einer nicht angepassten Lavaldüse“. Dissertation. Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2004. URL: <http://hss.ulb.uni-bonn.de/2004/0391/0391.pdf>.
- [53] G Settles. *Schlieren and Shadowgraph Techniques*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2001. ISBN: 978-3-642-63034-7. DOI: 10.1007/978-3-642-56640-0.
- [54] Hamamatsu Photonics K.K. *Deuterium Lamps (D2 Lamps)*. 2018. URL: https://www.hamamatsu.com/resources/pdf/etd/D2lamps_TLS1017E.pdf (besucht am 20.09.2018).
- [55] T Graf. *Grundlagen der Laserstrahlerzeugung*. Teubner Verlag, 2009. ISBN: 3834807702.
- [56] W Koechner. *Solid-State Laser Engineering*. 2nd. Springer Series, 1976. ISBN: 978-0-387-29338-7. DOI: 10.1007/0-387-29338-8.
- [57] InnoLas Laser GmbH. *SpitLight Compact DPSS Datasheet*. 2017. URL: www.innolas-laser.com/dam/jcr:36a7233e-27d5-4ce6-8ede-2baa1fb43693/Ansicht_IL_LA_Factsheet_SpL_DPSS_Compact_20170618.pdf%5C%5C?s=93B1648437B53EDC6034F37F0665B1B3F49E9458 (besucht am 06.09.2018).

-
- [58] K Niemi et al. „The role of helium metastable states in radio-frequency driven helium–oxygen atmospheric pressure plasma jets: measurement and numerical simulation“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 20 (2011). DOI: 10.1088/0963-0252/20/5/055005.
- [59] S Reuter et al. „Atomic oxygen in a cold argon plasma jet: TALIF spectroscopy in ambient air with modelling and measurements of ambient species diffusion“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 21.2 (2012). DOI: 10.1088/0963-0252/21/2/024005.
- [60] A van Gessel et al. „Temperature and NO density measurements by LIF and OES on an atmospheric pressure plasma jet“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 46 (2013). DOI: 10.1088/0022-3727/46/9/095201.
- [61] J Waskoenig et al. „Atomic oxygen formation in a radio-frequency driven micro-atmospheric pressure plasma jet“. In: *Plasma Sources Sci. Technol.* 19 (2010). DOI: 10.1088/0963-0252/19/4/045018.
- [62] J McClurkin, D Maier und K Iteleji. „Half-life time of ozone as a function of air movement and conditions in a sealed container“. In: *Journal of Stored Products Research* 55 (2013), S. 41–47.
- [63] Dennis M. Guthals und Joseph W. Nibler. *Tuning ranges of 355 nm pumped dyes from 410 to 715 nm*. Bd. 29. 3. 1979, S. 322–324. DOI: [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(79\)90108-1](https://doi.org/10.1016/0030-4018(79)90108-1).
- [64] W Bessler et al. „A versatile modeling tool for nitric oxide LIF spectra“. In: *Proceedings of the U.S. Sections of Combustion Institute* (März 2003).
- [65] V Schulz-von der Gathen et al. „Spatially resolved diagnostics on a microscale atmospheric pressure plasma jet“. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008). DOI: 10.1088/0022-3727/41/19/194004.
- [66] T Murakami et al. „Chemical kinetics and reactive species in atmospheric pressure helium–oxygen plasmas with humid-air impurities“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 22 (2013). DOI: 10.1088/0963-0252/22/1/015003.
- [67] J Lackmann et al. „Chemical fingerprints of cold physical plasmas - an experimental and computational study using cysteine as tracer compound“. In: *Scientific Reports* 8.1 (Mai 2018). DOI: 10.1038/s41598-018-25937-0.

Eine Odyssee an Masterarbeit (Danksagung)

Das war ein langes Jahr. Es fing mit den Schwerpunktsprüfungen (und allen dafür benötigten Einzelprüfungen) an, dann eine kurze Verschnaufpause des Einarbeitens. Nach anfänglichen Unsicherheiten und sehr rudimentären Aufbauten, die hoffentlich niemand fotografiert hat, dann ein erstes Setup. Viel Lernbedarf beim „8er“, meinem ersten Laser. Ein altes Flagschiff seiner Zeit, mit Alterserscheinungen. „Das wird morgen laufen“, dachte und sagte ich mir oft.

Im März 2018 leckte das Flagschiff, obwohl es noch mehrere Monate nach der letzten Wartung noch seinen Dienst tat. Das Laserlicht des YAGs schoss durch die Tropfen und erzeugte ein schönes Kunstmuster auf dem Stab. Schaden rund 6000-10000 Euro. Der Tag war gelaufen. Der Kapitän nimmt's locker. Da kann auch der staatliche Zuschuss für die Masterarbeit nicht aushelfen. Das alte Flagschiff droht nun zu sinken. Ansonsten alles gut. Außer Panik. Außer der Ungewissheit, was aus der Masterarbeit wird. Tage der Stille, fast wie in einer Waffenruhe, in der keiner genau weiß, was als nächstes passiert. Das flaue Gefühl im Magen, nicht zu wissen, was und wie man weitermisst, wo ohnehin vorher nicht viel gemessen wurde. Daraufhin mal Herrn Trump besuchen. Der Besuch in den Staaten stand an. Die mit Abstand coolste Erfahrung des Studiums!

Allerdings kein Urlaub, sondern vier Wochen Forschungsaufenthalt. Die sind da mindestens genauso bürokratisch wie wir. Genau mein Ding. Dort ist es vor allem eines: Warm. Wie hier zur Hochsaison, nur immer. Meine Freundin wäre vermutlich noch während des Landeanflugs wegen der hohen Luftfeuchte mit einem Kollaps in's KH. Ostküste, aber nur auf der Karte. Vom Meer weit und breit keine Spur. Viele neue Erfahrungen mit Collin, Michael und deren Freunden. Brayden, ein Doktorrand dort, der im Spagat zwischen dem Militär und der Forschung macht. Auch nicht ganz einfach. Das muss man honorieren. Ungewohntes Bild. Keep it simple – Thank you, guys!

Die Kapitänin dort, Katharina. Früher Jung-Professorin an der RUB, jetzt das Äquivalent dazu an der NCState. Kann man mal machen. Neue Freunde, neue Sprache, neuer Arbeitskreis, neues Labor, dazu kommt ein halbfremder Master-Studi aus Deutschland. Mehr neue Umgebung geht nicht. Dazu Vorlesungen, Evaluationen und Mangobier. Gott sei Dank gibt es hier Fiege! So viele Eindrücke. Nicht nur das erste Mal in den Staaten, nicht nur das erste Mal alleine fliegen, nicht nur der erste

Langstreckenflug, nicht nur bei einer nahezu wildfremden vier Tage übernachten und hoffen vom Flughafen abgeholt zu werden. Hammer. Couchsurfing im Universitätsstil. Ganz ohne viel Bürokratie, zumindest bis zur Landesgrenze. Die vielen tiefsinnigen Gesprächen auf dem Balkon. Katharina, Du weißt, was ich meine. Und die Gute hat auch noch die Unterkunft finanziert! Der Rest dann vom Kapitän hier. Wahnsinn. Merci!

Zurück in Deutschland mit vielen wichtigen Erfahrungen, die ich mir hätte sonst nicht leisten können. Inzwischen wurde ein neuer Laser aufgetrieben. Theoretisch läuft er. Man darf nur nicht hinschauen. Denn dann entstehen viele Wochen Arbeit, Telefonate, Besuche der jeweiligen Firmen. Leidtragende vor allem Volker und Friederike. Wie ihr das ohne Herzinfarkt überlebt habt, irritiert mich bis heute ein wenig. Dann wurde es sehr warm in Deutschland. Wochenlang. Mein Vorteil: Das Labor ist klimatisiert. Und alle im Urlaub. So verbrachte ich dort mehr Zeit als im Bett. Viel Frust mit der Empfindlichkeit der Messungen, viel Unerfahrenheit auf praktisch allen Gebieten der Diagnostik. Irgendwann „wurde“ dann aber „alles gut“. Die Kuh ist vom Eis. Das Schiff im Hafen. Die Katze vom Dach. Jetzt noch in Ruhe gestresst zu Ende schreiben; Land in Sicht!

Das ist eine Geschichte von 90 Seiten, die mich eine Weile begleitet hat. Dazwischen stehen viele Leute, von denen ich je nach Phase dieser Arbeit vielleicht den ein oder anderen Kopfschmerzen bereitet habe. Meinen Dank gebührt an erster Stelle meinem Betreuer und dem Kapitän Volker, ... ohne denen der neue Laser bis heute sicher nicht laufen würde. Punkt. Alleine das ist schon Weltklasse!

...dessen Ideenreichtum mich oft gerettet hat.

...der mit mir alles haarklein bespricht. Das ist nicht selbstverständlich. Auch der Besuch in den Staaten ist zur Hälfte ihm zu verdanken. Die andere Hälfte geht an Katharina.

Julian. Die Kekse reichen vermutlich nicht für die geklaute Zeit und Nerven, daher noch einmal ganz persönlich: Danke!

Friederike und allen anderen AEPT-Matrosen. Du hast mit dem Kapitän viel Herzblut in den Laser gesteckt. Ich hoffe Du findest Dich oben teilweise wieder. Auch das eine feste Säule, ohne die das hier nix geworden wäre. Danke!

Beatrix, meine Bürokollegin und Marc, die immer ein offenes Ohr für mich haben und aus ihrer Erfahrung schöpfen. An Marc habe ich sicher einige Jahre Lebenszeit verloren. Aber alt werden lohnt sich heutzutage auch nicht mehr. An meinen Erstgutachter und den höchsten Kapitän Herrn von Keudell, der einen Teil der Zeitreise nun nachlesen muss. Auch wenn wir uns in meiner Zeit der Arbeit nicht täglich über die Füße gelaufen sind, so ist er einer der drei Großen, die das große

Ganze vor Augen haben und das auch durchziehen. Marc Böke, dazu gehörst Du auch!

Danke auch den Technikern, die mich bei meinen Aufbauten stets unterstützt haben und an alle anderen Lehrstuhlkollegen, die hier nicht namentlich genannt sind, es aber sicher genauso verdienen!

Nun zur Familie. Das ist trotz aller Nostalgie wohl das Wichtigste im Leben. Meine Mutter, die eine innere Ruhe hat, die für mich unerreichbar ist. Danke, dass Du mich immer hinter mir stehst, selbst wenn ich Unrecht habe und mich in allen Phasen des Lebens begleitest. Mein Bruder danke ich für das Auto, ohne das ich an der S1 viel Freude gefunden hätte – und auch, dass wir uns nach wie vor sehr gut verstehen. An Frank, für die immerzu schönen Zeiten. Meine Oma, weil man Omas einfach gern haben muss. Valerie. 5 Jahre sind eben auch eine Hausnummer. Mal gucken wie weit wir kommen. Meine Freunde: Sebastian, Fabian, Miles. Für's Zocken. Für die offenen Ohren. Für das Bier, das Kino. Für die schöne Zeit!

Das war's wohl jetzt. Anker werfen. Abschluss. Studium aus. Keine Nachspielzeit. Keine Verlängerung, kein Elfmeterschießen. Bis November geht's jetzt in den wohlverdienten Urlaub. Gott waren die letzten Wochen unschön. 100 Stunden in 10 Tagen. Lieber nicht noch einmal. Dann PhD. Vielleicht werden ja einige der Geschichten neu erzählt oder fortgesetzt. Ich hoffe es. Danke für's Lesen. Danke für die schöne Zeit und die schönen Erfahrungen!

Wenn ich anderen Master-Studis einen Tipp mitgeben kann: Bleibt entspannt und macht das Beste aus der Zeit. Die Ruhe hat mir manchmal gefehlt.

Eidesstattliche Versicherung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Abschlussarbeit mit dem Titel „Untersuchungen von Mikroplasmajet-Entladungen mit N₂/O₂-Beimischungen vor Oberflächen“ selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe erbracht habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht. Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Ort, Datum

Unterschrift

Belehrung

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50 000 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden (§ 63 Abs. 5 Hochschulgesetz –HG–).

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt wird mit Freiheitsstrafe bis zu 3 Jahren oder mit Geldstrafe bestraft.

Die Technische Universität Dortmund wird ggf. elektronische Vergleichswerkzeuge (wie z. B. die Software „turnitin“) zur Überprüfung von Ordnungswidrigkeiten in Prüfungsverfahren nutzen.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen.

Ort, Datum

Unterschrift