

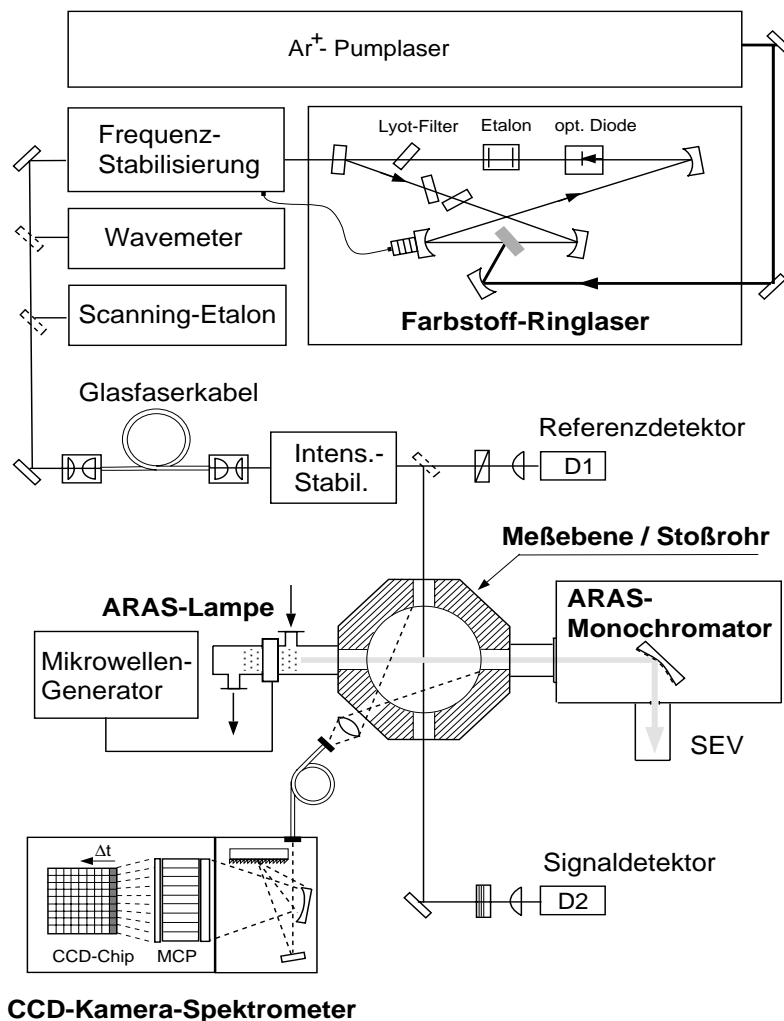
## 4 Die optische Meßtechnik

In dieser Arbeit werden drei verschiedene spektroskopische Techniken zum Nachweis von Molekülen und Atomen angewandt: Die Farbstoff-Ringlaser-Absorptions-Spektroskopie zur quantitativen Messung von  $C_2$ -Radikalen, die CCD-Kamera- gestützte Emissionsspektroskopie zur gleichzeitigen Messung von  $C_2$ -,  $C_3$ - und CN-Radikalen sowie die Atom-Resonanz-Absorptions-Spektroskopie (ARAS) zur Messung von C-, O- und N-Atomen. Abb. 4.1 zeigt den Aufbau und die Anordnung der drei simultan am Stoßrohr eingesetzten optischen Meßtechniken. Aufbau und Funktionsweise der verwendeten Spektrometer sowie die Durchführung und Auswertung von Kalibrierungsmessung werden nachfolgend beschrieben.

### 4.1 Das Farbstoff-Ringlaser-Spektrometer

Mit der Entwicklung von Farbstoff-Ringlasern [59] steht für die Molekülspektroskopie eine in einem weitem Wellenlängenbereich ( $250 \text{ nm} < \lambda < 900 \text{ nm}$ ) durchstimmbare, kontinuierliche Lichtquelle zur Verfügung, die sich durch eine extrem schmale Bandbreite von  $\Delta\nu/\nu < 10^{-8}$  auszeichnet. Hiermit ist die Eigenschaft der Monochromatizität praktisch erfüllt, die die Voraussetzung für die in Kapitel 2.3.1 beschriebene direkte Berechnung der Molekülkonzentration aus der gemessenen Absorption ist.

Bei einem Farbstofflaser wird die für die Laserstrahlung benötigte Energie mit einem externen Pumplaser in eine mit hohem Druck durch eine spaltförmige Düse gepresste Farbstofflösung eingekoppelt. Aufgrund der spektral sehr breiten Übergänge der organischen Farbstoffmoleküle kann für einen spezifischen Farbstoff Laserlicht in einem weiten Wellenlängenbereich von 50 bis 100 nm emittiert werden. Die gewünschte extreme Schmalbandigkeit des Laserlichtes wird durch ein Lyotfilter und ein Etalon als wellenlängenselektierende Elemente erreicht. Über sie Elemente wird auch die Arbeitsfrequenz des Lasers eingestellt. Die Feinabstimmung der Frequenz erfolgt über drehbare Quarzplättchen und einem piezoelektrisch verstellbaren Laserspiegel, mit denen die optische Weglänge im Resonator variiert wird. Ein stabiler Betrieb des Lasers in einer Resonatormode wird jedoch erst durch das Konzept des Ringlasers möglich. Im Gegensatz zu herkömmlichen, linearen Lasern mit zwei Resonatorspiegeln bildet sich im Ringlaser mit vier Resonatorspiegeln keine stehende, sondern eine umlaufende Lichtwelle aus. Hierdurch wird die durch den Pumplaser angeregte Besetzungsinversion in dem



**CCD-Kamera-Spektrometer**

Abbildung 4.1: Aufbau der optischen Diagnostiken und deren Anordnung an der Meßebene des Stoßrohrs: das Farbstoff-Ringlaser-Spektrometer (oben), das ARAS-Spektrometer (mitte) und das CCD-Kamera-Spektrometer (unten links).

Farbstoffstrahl gleichmäßig abgebaut und die Ausbildung interferenzbedingter Minima und Maxima verhindert, was zu einem wechselnden Anschwingen mehrerer Resonatormoden führen würde. Zur Festlegung einer Umlaufrichtung muß in einem Ringlaser als zusätzliches Element eine optische Diode eingebaut werden, die die unerwünschte Laufrichtung des Laserstrahls unterdrückt.

Das in dieser Arbeit verwendete Farbstoff-Ringlaser-Spektrometer wurde im wesentlichen während einer vorangegangenen Dissertation am Institut für Verbrennung und Gasdynamik aufgebaut [6]. Der verwendete Farbstoff-Ringlaser (Spectra Physics RDL380D) wird von einem  $\text{Ar}^+$ -Laser (Spectra Physics 2045-15) gepumpt, dessen Wellenlänge, abhängig von dem verwendeten Laserfarbstoff, auf 514 nm oder 365 nm ein-

Tabelle 4.1: Technische Daten des Farbstoff-Ringlaser-Systems Spectra Physics RDL380D für verschiedene Wellenlängenbereiche.

Wellenlängenbereich / nm	423 - 470	497 - 535	565 - 630
Farbstoff	Stilbene 3	Coumarin 307	Rhodamin 6G
Pumpwellenlänge / nm	365	365	514
Pumpleistung / W	3	4	4.5
Ausgangsleistung / mW (bei $\lambda_{max}$ )	120 (431 nm)	50 (505 nm)	300 (585 nm)

gestellt werden kann. In dieser Arbeit wurde der Laser mit zwei verschiedenen Farbstoffen und den dazugehörigen Resonatoroptiken betrieben. Mit dem einfach zu handhabenden Farbstoff Stilbene 3 (Arbeitsbereich von 425 bis 470 nm) wurde  $C_2$  über Absorptionslinien der (1,0)-Bande des  $d^3\Pi_g \leftarrow a^3\Pi_u$  Übergangs gemessen. Der für die  $C_2$  Messung optimale Wellenlängenbereich der (0,0)-Bande (480 bis 520 nm) konnte mit dem bisher nur für gepulste Laser angegebenen Farbstoff Coumarin 307 erreicht werden. Die wichtigsten Betriebsdaten des Farbstoff-Ringlaser-Systems sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Das Lasersystem kann aktiv frequenzstabilisiert werden, wodurch die Linienbreite des emittierten Laserlichtes von 10 MHz auf 500 kHz reduziert wird. Bei den unter Stoßwellenbedingungen vorliegenden hohen Temperaturen und Drücken sind die gemessenen Linien jedoch so stark verbreitert, daß auf die Frequenzstabilisierung verzichtet werden kann. Als Frequenzmeßgerät wurde ein nach dem Prinzip des Michelson-Interferometers arbeitendes und mit einem He-Ne-Referenzlaser versehenes Wavemeter (Burleigh WA20-VIS) mit einer Genauigkeit von  $\Delta\nu = 0.01\text{cm}^{-1}$  verwendet. Da das Wavemeter bei dieser Genauigkeit Frequenzänderungen erst nach einer Zeitverzögerung von ca. 2 s anzeigt, muß zusätzlich ein Scanning Etalon zur schnellen, relativen Frequenzmessung eingesetzt werden, um Modensprünge direkt vor der Messung auszuschließen.

Das Laserlicht wird über ein Glasfaserkabel an das Stoßwellenrohrs geführt. Dort ist ein aktiv geregelter elektro-optischer Modulator (EOD Stabilaser LA300) zur Intensitätsstabilisierung angebracht, der das Rauschen des Laserlichtes auf unter 1 % reduziert. Ein Strahlteiler spaltet das Laserlicht in einen Signalstrahl, der durch die Meßebe-  
ne geht, und in einen Referenzstrahl, der über ein drehbares Polfilter abgeglichen wird.

Beide Strahlen werden mittels zweier baugleicher, schneller Si-Photodetektoren gemessen. Die Differenz wird verstärkt und als Meßsignal mit einem Computer aufgezeichnet. Durch die Kombination der Intensitätsstabilisierung und der Differenzmeßtechnik kann eine Absorption des Laserstrahls bis zu 0.1 % gemessen werden.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten hohen Temperaturen kommt es zu einer starken thermischen Emission der reagierenden Gasgemische, die bei einem Auftreffen auf dem Signaldetektor die Absorptionsmessung verfälschen würde. Um die Emission zu unterdrücken wird daher ein Interferenzfilter mit einer Durchlaßbandbreite von  $\pm 5$  nm um die Laserwellenlänge vor dem Signaldetektor angebracht. Eine ausreichende Reduzierung der thermischen Strahlung wurde jedoch erst durch einen Abstand von 50 cm zwischen Detektor und Stoßrohrfenster erreicht. Dabei wird ausgenutzt, daß die Emission quadratisch mit dem Abstand abnimmt, während die Intensität des Laserstrahl fast unverändert bleibt.

Die Zeitaufösung des Spektrometers ergibt sich aus der Zeit, die die reflektierte Stoßwelle benötigt, um den etwa 3 mm breiten Laserstrahl zu durchlaufen, sie beträgt bei typischen Stoßwellengeschwindigkeiten etwa  $5\mu s$ . Die Stoßfront erzeugt beim Durchlaufen des Laserstrahls ein Schlierensignal von der Breite der Zeitaufösung als Artefakt auf dem Absorptionssignal. Dieses Schlierensignal kann zu einer genauen Festlegung des Zeitnullpunktes genutzt werden.

#### 4.1.1 Kalibriermessungen zur Spektroskopie des $C_2$ Radikals

Die Berechnung der  $C_2$ -Konzentration aus der Farbstoff-Ringlaser-Absorption auf einer ausgewählten Rotationslinie erfordert eine genaue Kenntnis spektroskopischer Daten. Die Spektroskopie des  $C_2$ -Radikals, insbesondere der in dieser Arbeit genutzte  $d^3\Pi_g \leftrightarrow a^3\Pi_u$  Übergang, sind seit über siebenzig Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Die in Tabelle 2.2 für diesen Übergang aufgeführten spektroskopischen Konstanten und die Franck-Condon Faktoren  $q_{v',v''}$  [51] können als sehr gut bekannt angenommen werden. Die genaueste und umfassendste Angabe der Positionen einzelner Rotationslinien in den verschiedenen Schwingungsbanden, basierend auf hochauflösenden Emissionsmessungen, findet sich bei Phillips und Davis [54]. Zur Konzentrationsberechnung muß zusätzlich die Stoßverbreiterung und vor allem die elektronische Oszillatorstärke  $f_{el}$  bekannt sein. Zur Stoßverbreiterung von  $C_2$  in Argon existiert nur

eine Messung bei sehr hohen Temperaturen zwischen 5000 K und 7600 K [60]. Aus dem dort angegebenen Stoßquerschnitt  $\sigma_{C_2-Ar} = 68 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  läßt sich nach Gl. 2.39 die Stoßverbreiterung  $\Delta\nu_c$  berechnen und nach Gl. 2.40 mit  $n = 0.7$  in den Temperaturbereich dieser Arbeit extrapolieren. Der so erhaltene Wert von  $\Delta\nu_c = 0.034 \text{ cm}^{-1}$  bei 3000 K stimmt sehr gut mit den in [61], [62] und [63] angegebenen Werten der Stoßverbreiterung für OH, NH und CH in Argon überein. Da diese Moleküle etwa den gleichen Durchmesser und damit den gleichen geometrischen Stoßquerschnitt wie  $C_2$  haben, ist dies ein Indiz dafür, daß die Extrapolation zu vernünftigen Werten führt. Eine gewisser Fehler in  $\Delta\nu_c$  ist für die Konzentrationsberechnung nicht kritisch, da die Linienverbreiterung bei den in dieser Arbeit vorherrschenden Temperaturen und Drücken zum größeren Teil von der exakt berechenbaren Dopplerverbreiterung  $\Delta\nu_D$  bestimmt wird. So bewirkt ein Fehler von 30 % in  $\Delta\nu_c$  nur einen Fehler von 5 % in der Konzentrationsberechnung.

Wesentlich wichtiger ist eine genaue Kenntnis der elektronische Oszillatorstärke, da diese in etwa linear in die Konzentrationsberechnung eingeht. Für die elektronische Oszillatorstärke  $f_{el}$  des  $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$  Übergangs von  $C_2$  sind zahlreiche Werte veröffentlicht worden, von denen einige in Tabelle 4.2 aufgelistet sind. Wie zu erkennen, weichen diese jedoch zum Teil sehr stark voneinander ab. Ältere Werte, die auf direkten Emissions- und Absorptionsmessungen bei Stoßrohrexperimenten oder in Graphitöfen basieren, streuen sehr stark um einem Durchschnittswert von  $f_{el} = 0.025$ . Aktuellere Werte, die aus der gemessenen Lebensdauer des angeregten  $d^3\Pi_g$ -Zustands abgeleitet wurden, liegen bei deutlich höheren Werten von etwa  $f_{el} = 0.043$ . Um die Unsicherheit in  $f_{el}$  einzuschränken, wurden in dieser Arbeit eigene Kalibriermessungen zur Bestimmung von  $f_{el}$  durchgeführt.

Zuerst wurden anhand von gerechneten Spektren (siehe Abb. 2.3) geeignete Linien ausgewählt. Neben einer hohen Absorption in dem gewünschten Temperaturbereich sollten die Linien mit dem Farbstoff-Ringlaser gut erreichbar sein und möglichst nicht von schwächeren Linien aus weiteren Bändern überlagert sein, da dies eine genaue spektroskopische Berechnung erschwert hätte. Die Wellenzahlen der in dieser Arbeit untersuchten und zur  $C_2$ -Messung verwendeten Linien sind in Tabelle 4.3 mit den zugehörigen Schwingungs- und Rotationsübergängen und der Absorption im Linienzentrum für 1 ppm  $C_2$  in Ar bei 3500 K und 2 bar aufgelistet. Die der Berechnung

Tabelle 4.2: Einige Literaturwerte zur elektronischen Oszillatorstärke  $f_{el}$  des  $C_2(d^3\Pi_g \leftrightarrow a^3\Pi_u)$ -Übergangs.

$f_{el}$	Methode	Quelle
0.067	Theorie	Clementi (1960) [64]
0.0002	Emission / Graphit-Ofen	Barger und Broida (1963) [65]
0.007	Emiss. u. Abs. / Graphit-Ofen	Hagan und Brewer (1963) [66]
$0.023 \pm 0.003$	Emission / Stoßrohr	Sviridov et al. (1965) [67]
$0.028 \pm 0.004$	Absorption / Stoßrohr	Sviridov et al. (1966) [68]
$0.028 \pm 0.009$	Emission / Stoßrohr	Harrington et al. (1966) [69]
$0.033 \pm 0.003$	Emission / Stoßrohr	Fairbairn (1966) [70]
$0.035 \pm 0.005$	Emission / Stoßrohr	Arnold (1968) [71]
$0.035 \pm 0.005$	Emission / Stoßrohr	Cooper and Nicholls (1975) [72]
0.041	Theorie	Arnold (1978) [73]
0.040	Theorie	Cooper (1981) [74]
0.043	Theorie	Chabalowski (1981) [75]
$0.045 \pm 0.003$	Lebensdauermessung	Stark und Davis (1985) [76]
$0.040 \pm 0.006$	Lebensdauermessung	Bauer et al. (1986) [77]
$0.042 \pm 0.003$	Lebensdauermessung	Naulin et al. (1988) [78]

zugrundeliegenden Linienpositionen aus [54] sind in Wellenzahlen bis zur zweiten Nachkommastelle angegeben.

Da eine Abweichung um einige  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  in der Linienpositionen durchaus zu einem Fehler in der Konzentrationsbestimmung führt, wurden die genauen Positionen der ausgewählten Linien in einer Serie von Stoßrohrexperimenten überprüft. Hierbei wurden Mischungen von 50 ppm  $C_2H_2$  in Argon bei möglichst konstanten Temperaturen und Drücken um 3500 K und 2 bar als  $C_2$ -Quelle verwendet (siehe auch Kap. 5). Dabei wurde die Laserwellenlänge in Frequenzschritten von  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  in der Umgebung der Linien variiert. Die in Abb. 4.2 gezeigte gute Übereinstimmung zwischen dem errechneten und dem experimentell gefundenen Absorptionsspektrum für die Linie bei  $19667.73 \text{ cm}^{-1}$  fand sich auch für die anderen in Tabelle 4.3 aufgeführten Linien. Dies ist eine gute Bestätigung für die Richtigkeit der in [54] angegebenen Linienpositionen sowie des verwendeten spektroskopischen Modells. Ein sorgfältiger Vergleich der Absorption

Tabelle 4.3: Daten der in dieser Arbeit zur C<sub>2</sub>-Messung verwendeten Absorptionslinien.

Wellenzahl cm <sup>-1</sup>	Band	Rotationsübergänge	Abs. von 1 ppm C <sub>2</sub> in Ar bei 3500 K und 2 bar
19355.60	0,0	$P_1(14) + P_1(15) + P_1(16) +$ $P_2(12) + P_2(13) + P_2(14) +$ $P_2(15) + P_3(11) + P_3(15)$	2.40 %
19667.73	0,0	$R_1(37) + R_2(36)$	0.70 %
19704.92	0,0	$R_1(40) + R_2(39)$	0.65 %
21393.12	1,0	$R_1(37) + R_2(36) + R_3(35)$	0.31 %
21403.15	1,0	$R_1(38) + R_2(37)$	0.21 %
21414.67	1,0	$R_1(39) + R_2(38)$	0.19 %

im Zentrum des Bandenkopfes bei 19355.60 cm<sup>-1</sup> mit der Absorption in den anderen Linienzentren zeigte, daß die 9 den Bandenkopf bildenden Rotationslinien mit einer Abweichung von weniger als 0.01 cm<sup>-1</sup> übereinanderliegen. Die Absorptionskoeffizienten der 9 Linien lassen sich daher einfach addieren und die starke Absorption im Bandenkopf bei 19355.60<sup>-1</sup> kann zur quantitativen Bestimmung der C<sub>2</sub>-Konzentration genutzt werden. Die so erreichbare niedrige Nachweisgrenze für C<sub>2</sub> von 0.05 ppm machte eine direkte Kalibrierung der Oszillatorstärke möglich. Hierzu wurde eine Serie von Laserabsorptionsmessungen bei 19355.60 cm<sup>-1</sup> in Stoßwellenexperimenten mit stark verdünnten Mischungen von 0.5 bis 2 ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in Argon durchgeführt. Die zusätzlichen Experimente mit C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> waren erforderlich, um einen möglichen Einfluß durch Aceton-Verunreinigungen bei C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Mischungen auszuschließen. Aus einfachen reaktionskinetischen und thermodynamischen Betrachtungen folgt, daß bei diesen hohen Verdünnungen und bei Reaktionsbedingungen von 3200 K ≤ T ≤ 4000 K und p ≈ 2 bar die Bildung von C<sub>2</sub> durch H-Atom Abspaltungen von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> bzw. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> deutlich schneller ist als bimolekulare Folgereaktionen oder der thermische Zerfall von C<sub>2</sub> (siehe auch Kap. 5). Der Maximalwert der C<sub>2</sub>-Konzentration kann daher mit der C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>- bzw. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Ausgangskonzentration in etwa gleichgesetzt werden. Eine genaue Betrachtung unter Verwendung des in Kap. 5 entwickelten detaillierten Reaktionsmechanismus zeigt, daß bei einer Temperatur von 3750 K und einem Druck von 2 bar eine Ausgangskonzentration von 1 ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> eine Maximalkonzentration von 0.96 ppm C<sub>2</sub> ergibt. Die veranschaulichte Linie in Abb. 4.3 zeigt den zeitlichen Verlauf der Laserabsorption bei

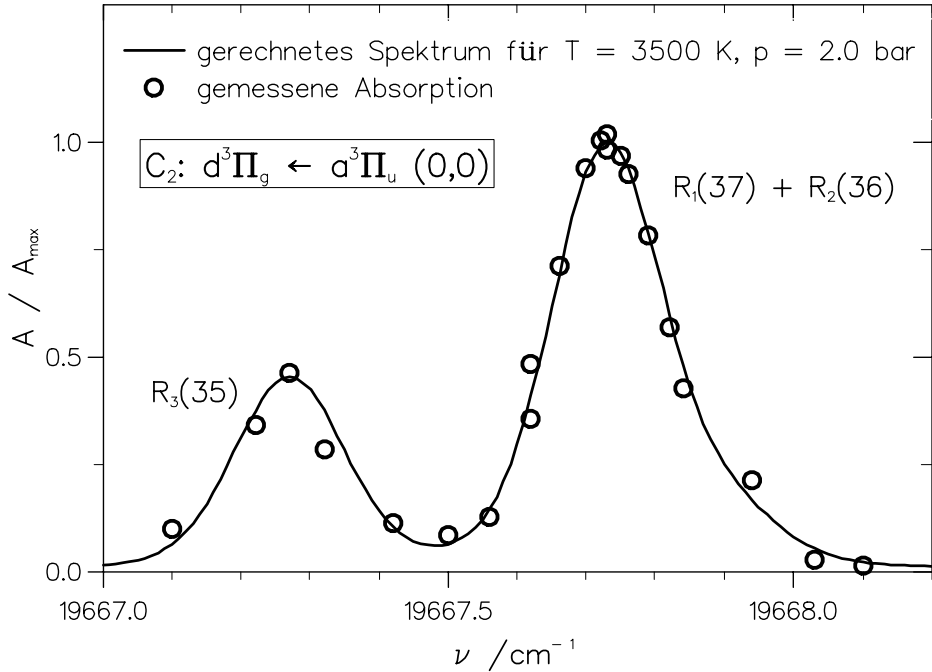


Abbildung 4.2: Berechnetes Spektrum in der Umgebung des Übergangs  $R_1(37) + R_2(36)$  mit dem Linienzentrum bei  $19667.73 \text{ cm}^{-1}$  im Vergleich mit Laserabsorptionsmessungen die bei Stoßrohrexperimenten in  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar}$ -Mischungen und  $T \approx 3500 \text{ K}$ ,  $p \approx 2 \text{ bar}$  durchgeführt wurden.

$19355.60 \text{ cm}^{-1}$  für ein Kalibrierexperiment mit 1 ppm  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Weiterhin sind als gepunktete und strich-punktierter Linie berechnete Absorptionsverläufe auf der Basis der Oszillatorstärken  $f_{el} = 0.025$  und  $f_{el} = 0.043$  dargestellt. Der gestrichelt gezeichnete Absorptionsverlauf, der eine optimale Anpassung an das Meßergebnis bedeutet, wurde mit einem Wert von  $f_{el} = 0.050$  berechnet. Als Mittelwert aus 15 Experimenten wurde eine Oszillatorstärke von  $f_{el} = 0.049 \pm 0.003$  gefunden. Dieser Wert liegt etwa 15 % über dem Mittelwert der aus den Lebensdaueremessungen bestimmten neueren Literaturwerte [76], [77], [78], wobei die jeweiligen Fehlergrenzen sich jedoch überschneiden. Die bei Lebensdaueremessungen möglichen Fehlerquellen wie die endliche Zeitaufösung der Meßgeräte oder eine Verfälschung der Abklingkurve durch Emissionen anderer Moleküle wie  $\text{C}_3$  [78] führen immer zur Bestimmung einer zu großen Lebensdauer und damit einer zu kleinen Oszillatorstärke. Ein um 15 % höherer Wert ist daher durchaus plausibel. Die um den Faktor zwei kleineren, aus direkten Emissions- und Absorptionsmessungen bestimmten, älteren Literaturwerte [65] - [72] können aus zwei Gründen als relativ ungenau eingeschätzt werden. Zum einen sind quantitative Emissionsmessungen und auch breitbandige Absorptionsmessungen schwierig und immer mit großen



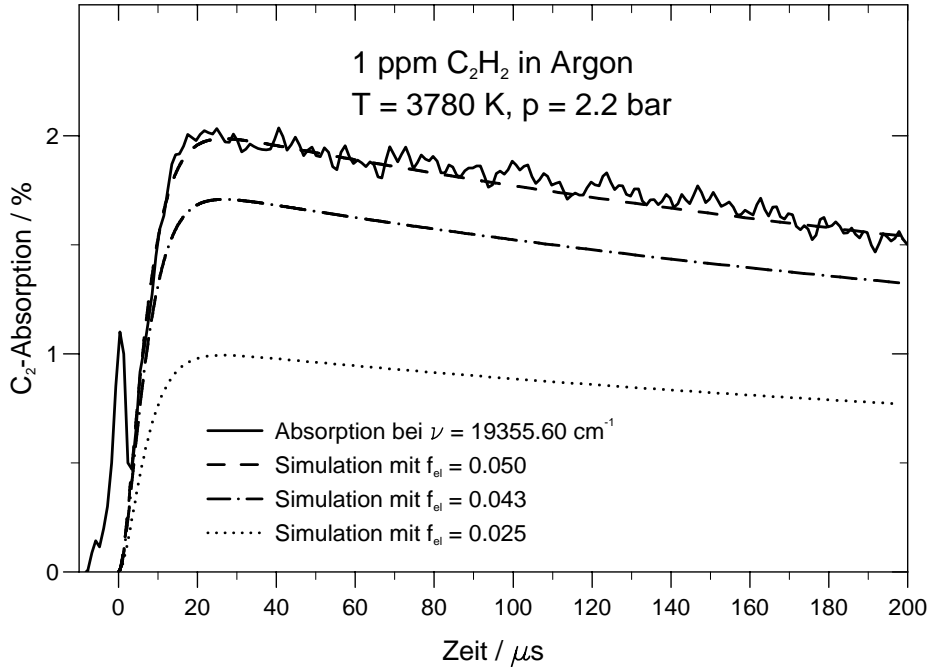


Abbildung 4.3: Kalibrierexperiment zur Bestimmung der elektronischen Oszillatorstärke  $f_{el}$ . Eingezeichnet sind Simulationsrechnungen mit dem optimal angepaßten Wert von  $f_{el} = 0.050$  sowie mit neueren ( $f_{el} = 0.043$ ) und älteren ( $f_{el} = 0.025$ ) Literaturwerten.

experimentellen Fehlern behaftet. Zum anderen lag der  $f_{el}$  - Bestimmung aus den Graphitofenmessungen und den älteren Stoßrohrexperimenten eine Berechnung der Gleichgewichtskonzentration von C<sub>2</sub> zugrunde. Diese ist jedoch aufgrund der Unsicherheit in den thermodynamischen Daten von C<sub>2</sub> (siehe Kap. 5) ebenfalls sehr ungenau. Die in dieser Arbeit durchgeführten Absorptionsmessungen sind dagegen bis auf 0.1 % genau und die C<sub>2</sub>-Konzentrationsbestimmung ist aufgrund der geringen Ausgangskonzentrationen unabhängig von thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen, so daß der hier bestimmte Wert von  $f_{el} = 0.049 \pm 0.003$  als zuverlässig angesehen werden muß.

Aus einer Fehlerbetrachtung einschließlich der Ungenauigkeiten des Absorptionssignals, der Frequenz- und Temperaturbestimmung sowie der spektroskopischen Daten läßt sich abschätzen, daß die Bestimmung der C<sub>2</sub>-Konzentrationen aus den Laserabsorptionsmessungen mit einer Genauigkeit von etwa 15 % möglich ist.

## 4.2 Das CCD-Kamera-Spektrometer

Das verwendete CCD-Kamera-Spektrometer der Firma LA-Vision, dessen schematischer Aufbau in Abb. 4.1 unten links dargestellt ist, ermöglicht gleichzeitig die spektral und zeitlich aufgelöste Messung der Lichtintensität. Das beim Stoßrohrexperiment emittierte Licht wird über einen Lichtwellenleiter auf den Eintrittsspalt eines 1/8 m Gitterspektrographen fokussiert. Das Gitter der Firma Oriel mit 600 Linien/mm hat eine spektrale Auflösung von 1.3 nm und kann in einem Experiment einen Spektralbereich von 250 nm darstellen. Der von dem Gitter spektral aufgelöste Lichtfluß trifft auf eine Photokathode, in der er in einen Elektronenstrom umgewandelt wird. Hinter der Photokathode befindet sich eine Mikro-Channel-Plate (MCP), die den Elektronenstrom bis zu tausendfach verstärkt. Die MCP besteht aus zahlreichen, parallel zueinander angeordneten Sekundärelektronen-Vervielfältigern, wodurch erreicht wird, daß bei der Verstärkung die spektrale Information erhalten bleibt. Der aus der MCP austretende Elektronenstrom wird auf 6 kV beschleunigt und über eine Phosphorschicht wieder in sichtbares, grünes Licht umgewandelt. Dieses Licht wird über ein paralleles Bündel von Glasfasern zu einem aus  $372 \times 584$  Speicherzellen bestehenden CCD-Chip geführt, welcher mit einer Maske so abgedeckt ist, daß nur die obersten Zeilen belichtet werden. Die in diesen Zeilen als elektrische Ladungsverteilung gespeicherte spektrale Information wird dann in Zeitschritten von einigen  $\mu s$  in den unteren, unbelichteten Teil des CCD-Chips geschoben, der so als Speicher dient. Die elektronische Verschiebegeschwindigkeit wird auf  $2 \mu s / \text{Zeile}$  eingestellt, so daß bei 584 Zeilen der komplette Zeitverlauf eines typischen Stoßwellenexperiment von etwa  $1000 \mu s$  auf dem Chip Platz findet. Die Wellenlängenabhängigkeit der Gitterreflexion und der Photomultiplerverstärkung muß bei der Auswertung der aufgenommenen Bilder über eine Kalibrierkurve berücksichtigt werden. Der gesamte beobachtbare Wellenlängenbereich erstreckt sich von 220 nm bis 800 nm. Die Zeitauflösung des CCD-Kamera-Spektrometers ergibt sich, analog zu der des Ringlaser-Spektrometers, aus der Laufzeit der Stoßwelle durch das Meßvolumen. Bedingt durch den großen Eintrittswinkel des emittierten Lichtes in das Glasfaserkabel beträgt sie bei dem verwendeten Aufbau etwa  $20 \mu s$ . Durch das Anbringen von Schlitzblenden zwischen Meßfenster und Eintrittsöffnung des Glasfaserkabel läßt sich die Zeitauflösung verbessern, wodurch jedoch die Nachweisempfindlichkeit deutlich verschlechtert wird.

### 4.3 Das ARAS-Spektrometer

Das in dieser Arbeit eingesetzte ARAS-Spektrometer sowie seine Anordnung am Stoßrohr sind in Abb. 4.1 zu beiden Seiten der Meßebeine dargestellt. Als Mikrowellenentladungslampe wurde ein Quarzglasrohr mit 12 mm Innendurchmesser verwendet, durch welches Lampengas mit einem Druck von ca. 6 mbar strömt. Die zur Messung der verschiedenen atomaren Spezies verwendeten Lampengasmischungen sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. Von einem Mikrowellengenerator des Typs EMS Mikrotron 200 wird eine Mikrowellenstrahlung von ca. 50 W bei einer Frequenz von 2.45 GHz erzeugt und mit einer Antenne in das Lampengas eingekoppelt. Die Lampe ist direkt am Meßkopf des Stoßrohres angebracht und durch ein LiF-Fenster mit einer hohen Transmission im VUV-Spektralbereich von diesem abgetrennt. Auf der gegenüberliegenden Seite des Meßkopfes fällt das Licht durch ein weiteres LiF-Fenster auf den Eintrittsspalt eines 0.5 m McPherson Monochromator mit einer linearen Gitterdispersion von 1.7 nm/mm. Hinter dem Monochromator wird das Licht von einem SEV-Photomultiplier mit einem Arbeitsbereich von  $115 \text{ nm} < \lambda < 185 \text{ nm}$  detektiert. Die gesamte Monochromator/Photomultiplier Einheit wird über einen Turbomolekularpumpstand evakuiert.

Die Zeitaufösung des ARAS-Spektrometers beträgt bei einem Durchmesser des Eintritts-Fensters von 8 mm etwa  $10 \mu\text{s}$ .

#### 4.3.1 C-, N-, und O-Atom Kalibriermessungen

Die Kalibrierung der in dieser Arbeit verwendeten ARAS-Diagnostiken zur Messung von C-, O-, und N-Atomen wurden sämtlich mit einfachen Zerfallssystemen durchgeführt. Hierbei wurden die Temperaturen so hoch gewählt, daß der Ausgangsstoff innerhalb der Meßzeit vollständig in die jeweiligen Atome dissoziierte. Aufgrund der geringen Konzentrationen der Ausgangsstoffe im ppm-Bereich können Sekundärreaktionen vernachlässigt werden. Die Kalibrierung der O-Atom-Diagnostik erfolgte über den thermischen Zerfall von  $\text{N}_2\text{O}$  bei Temperaturen über 2100 K, die C-Atom Kalibrierung über den  $\text{CH}_4$ -Zerfall oberhalb 3800 K und zur N-Atom Kalibrierung wurden zwei Systeme verwendet: der Zerfall von  $\text{NO}$  bei Temperaturen über 4800 K sowie der Zerfall von  $\text{N}_2$  oberhalb von 6000 K. Die so gemessenen Kalibrierkurven für die drei atomaren Spezies sind in Abb. 4.4 zusammengefaßt. Bei der C-Atom Kalibrierung ist zu

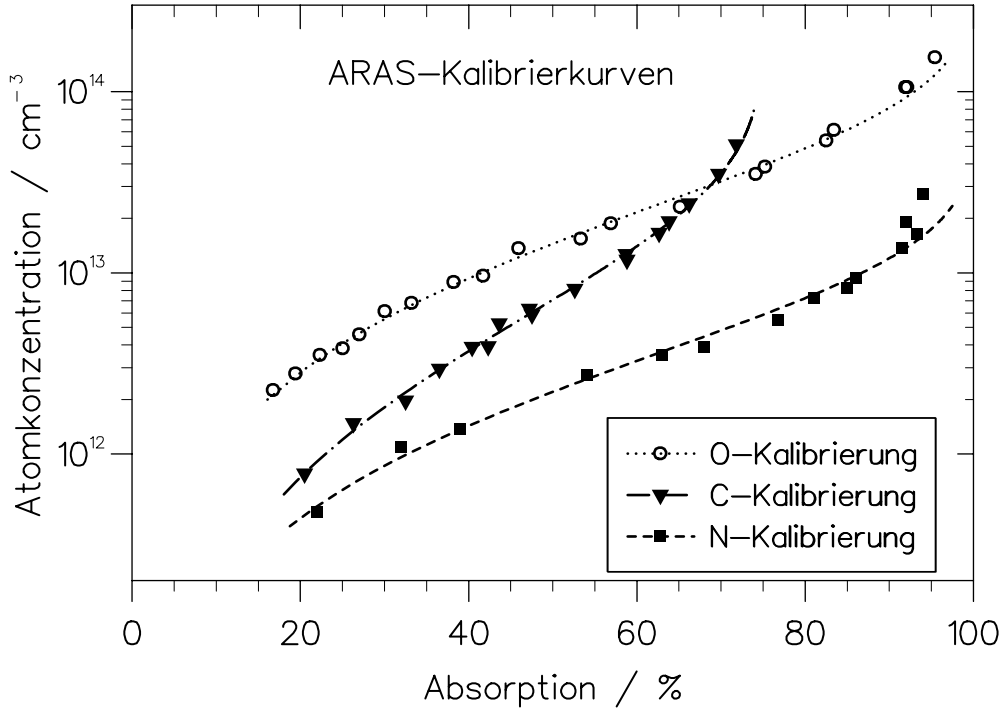


Abbildung 4.4: Kalibrierkurven für die O-, C- und N-Atommessungen.

Tabelle 4.4: Parameter der in dieser Arbeit verwendeten ARAS-Diagnostiken.

Atome	Übergang	$\lambda / \text{nm}$	Lampengas	$\sigma / \text{cm}^{3n-1}$	n
C	${}^3P - {}^3D$	156.1	1 % $\text{CO}_2$ in He	$8.5 \cdot 10^{-9}$	0.56
O	${}^3P_{2,1,0} - {}^3S_1$	130.5	1 % $\text{O}_2$ in He	$6.24 \cdot 10^{-11}$	0.69
N	${}^4S_{3/2} - {}^4P_{5/2,3/2,1/2}$	119.9	1 % $\text{N}_2$ in He	$1.62 \cdot 10^{-10}$	0.71

erkennen, daß auch bei sehr hohen C-Atom Konzentrationen die Absorption den Wert von  $A_{max} = 75\%$  nicht überschreitet. Die Ursache ist ein starker nichtresonanter Anteil in der Lampenemission, hervorgerufen durch im Lampengas vorhandene CO-Moleküle. Zur mathematischen Darstellung der C-Atom Kalibrierkurve in Form eines modifizierten Lambert-Beer Gesetzes ist es daher sinnvoll, die Absorption mit der maximalen Absorption zu normieren und die Größe  $A^* = A/A_{max}$  zu betrachten. In Tabelle 4.4 sind die Daten der zur C-, N- und O-Atom Messung verwendeten ARAS-Diagnostiken zusammengefaßt, wobei über  $\sigma_\nu$  und  $n$  die Ergebnisse der Kalibriermessungen in Form des modifizierten Lambert-Beer-Gesetzes nach Gl. 2.43 wiedergegeben werden.