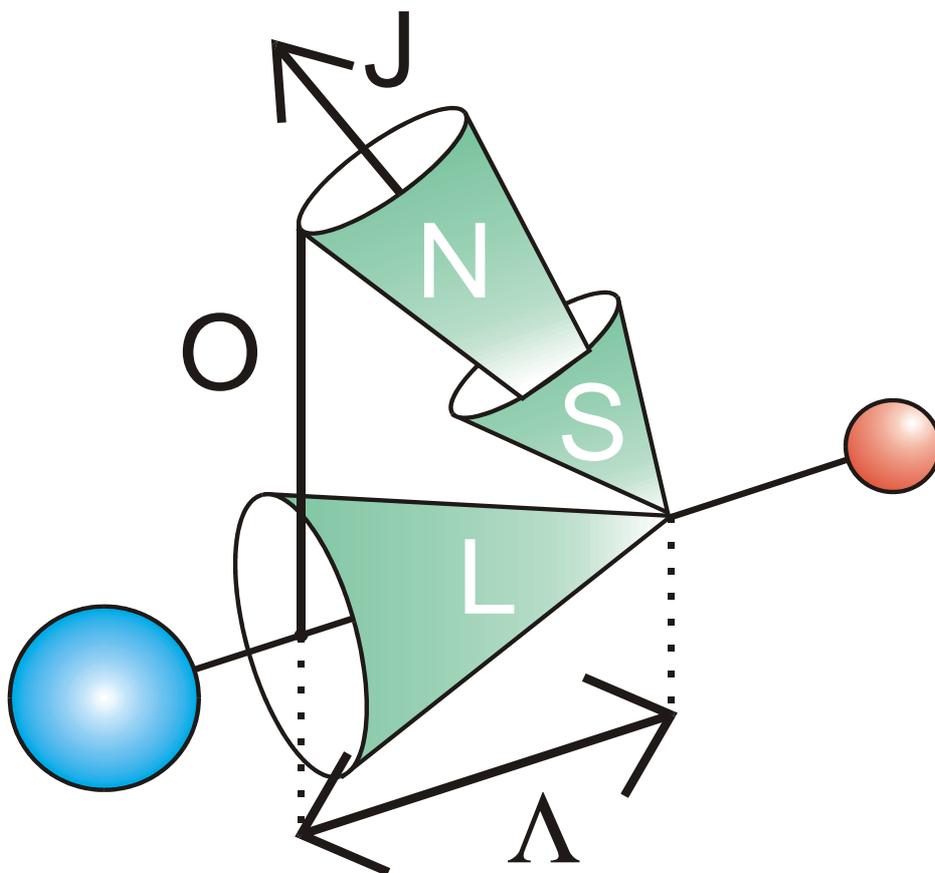


Ulrich Lenhard

Entwicklung eines physikalischen Modells
zur Beschreibung polarisationsaufgelöster,
stoßinduzierter Energietransferprozesse
kleiner Radikale in Flammen:
ps-LIF Messungen und Simulationen von
OH und NO



Cuvillier Verlag Göttingen

Entwicklung eines physikalischen Modells
zur Beschreibung polarisationsaufgelöster,
stoßinduzierter Energietransferprozesse
kleiner Radikale in Flammen:
ps-LIF Messungen und Simulationen von
OH und NO

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften der Universität Bielefeld

vorgelegt von
Ulrich Lenhard

Bielefeld, im September 2005

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2005
Zugl.: Bielefeld, Univ., Diss., 2005
ISBN 3-86537-698-3

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2005
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2005
Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-86537-698-3

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht als:

A. Brockhinke, U. Lenhard, A. Bülter, K. Kohse-Höinghaus, "Energy transfer in the OH A $^2\Sigma^+$ state: The role of polarization and of multi-quantum energy transfer," *Phys. Chem. Chem. Phys.* vol. 7, pp. 874-881, 2005.

U. Lenhard, M. Letzgus, K. Kohse-Höinghaus, A. Brockhinke, "Polarization and rotational energy transfer effects in LIF spectra of the OH A $^2\Sigma^+$ state," *Invited article for the special issue of the Journal of Physical Chemistry to honor Dave Golden on the occasion of his 70th birthday*, (submitted 2005).

Teile dieser Arbeit wurden auf folgenden Tagungen präsentiert:

A. Brockhinke, A. Bülter, U. Rahmann, A. Schocker, U. Lenhard, K. Kohse-Höinghaus, "Nachweis von radikalischen Spezies in brennstoffreichen Flammen mit laserspektroskopischen Verfahren," *99. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 1. - 3. Juni 2000, Würzburg

A. Brockhinke, A. Bülter, U. Rahmann, U. Lenhard, K. Kohse-Höinghaus, "Experimental and numerical study of energy transfer processes in small radicals," *11th Gordon Research Conference on Laser Diagnostics for Combustion Research*, July 1-6, 2001, Mount Holyoke College, South Hadley, USA

A. Brockhinke, A. Bülter, U. Rahmann, U. Lenhard, K. Kohse-Höinghaus, "Energie-transfer-Messungen an kleinen Radikalen mittels ps-laserinduzierter Fluoreszenz," *100. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*, 24. - 26. Mai 2001, Stuttgart

A. Brockhinke, A. Bülter, U. Rahmann, U. Lenhard, K. Kohse-Höinghaus, "Study of energy transfer processes as prerequisite of quantitative LIF measurements," *The 29th International Symposium on Combustion*, July 21-26, 2002, Hokkaido University, Sapporo, Japan

A. Brockhinke, A. Bülter, U. Rahmann, U. Lenhard, K. Kohse-Höinghaus, "Untersuchungen zum Energietransfer kleiner Radikale mittels ps-laserinduzierter Fluoreszenz," *101. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*, 9. -11. Mai 2002, Potsdam

A. Brockhinke, A. Bülter, U. Rahmann, U. Lenhard, K. Kohse-Höinghaus, "Energy Transfer Processes in CH, OH and NO: Experiment and Simulation," *12th Gordon Research Conference on Laser Diagnostics for Combustion Research* August 17-22, 2003, Queen's College, Oxford, UK

A. Brockhinke, A. Bülter, U. Rahmann, U. Lenhard, K. Kohse-Höinghaus, "Untersuchung stoßinduzierter Prozesse beim LIF-Nachweis von NO, CH und OH," *102. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*, 29. - 31. Mai 2003, Kiel

A. Brockhinke, A. Bülter, U. Rahmann, U. Lenhard, M. Letzgus, K. Kohse-Höinghaus, "Polarization effects in time-resolved LIF spectra of small radicals affected by energy transfer," *LACEA 2004 - Laser Applications to Chemical and Environmental Analysis*, February 9-11, 2004, Annapolis, MD, USA

A. Brockhinke, A. Bülter, U. Rahmann, U. Lenhard, M. Letzgus, K. Kohse-Höinghaus, "Polarization effects in time-resolved LIF spectra of small radicals affected by energy transfer," *The 30th International Symposium on Combustion*, July 25-30, 2004, University of Illinois, Chicago, USA

A. Bülter, U. Lenhard, M. Letzgus, U. Rahmann, K. Kohse-Höinghaus, A. Brockhinke, "Untersuchung stoßinduzierter Prozesse beim LIF-Nachweis von NO, CH und OH," *103. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*, 20. - 22. Mai 2004, Dresden, Germany

M. Letzgus, S. Rinne, U. Lenhard, A. Bülter, K. Kohse-Höinghaus, A. Brockhinke, "Measurement of picosecond time-resolved LIF spectra of small radicals affected by energy transfer," *13th Gordon Research Conference on Laser Diagnostics for Combustion Research*, July 31 to August 5, 2005, Mount Holyoke College, South Hadley, USA

M. Letzgus, A. Bülter, U. Lenhard, U. Rahmann, K. Kohse-Höinghaus, A. Brockhinke, "LASKIN: Efficient simulation of spectra affected by energy transfer," *13th Gordon Research Conference on Laser Diagnostics for Combustion Research*, July 31 to August 5, 2005, Mount Holyoke College, South Hadley, USA

Danksagung

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von November 2000 bis August 2005 an der Fakultät für Chemie an der Universität Bielefeld im Arbeitskreis Physikalische Chemie I unter der Leitung von Frau Prof. Dr. K. Kohse-Höinghaus angefertigt. Für die Überlassung des interessanten Themas und ihrem steten Interesse am Fortgang der Arbeit danke ich ihr sehr herzlich.

Herrn Prof. Dr. Uwe Manthe danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates.

Herrn HD Dr. Andreas Brockhinke danke ich für die direkte Betreuung dieser Arbeit, für seine Anregungen und für seine ständige Diskussionsbereitschaft.

Für die Diskussionen, die der Arbeit viele neue Impulse gaben, danke ich Herrn Dr. Zeyad Alwahabi.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dipl. Chem. Ulrich Rahmann und Herrn Dr. Andreas Bültner für die Unterstützung bei Simulationsrechnungen, sowie meinen Blockpraktikanten Herrn Dipl. Chem. Markus Köhler, Frau Dipl. Chem. Janine Feldmann und Herrn Dipl. Chem. Ulf Struckmeier für ihre Unterstützung bei etlichen Messkampagnen.

Desweiteren danke ich den übrigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für das gute Arbeitsklima.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, meiner Familie und meinen Freunden für ihre Unterstützung und ihre Geduld.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 1.1 | Motivation | 1 |
| 1.2 | Zielsetzung | 4 |
| 2 | Struktur und Spektroskopie | 5 |
| 2.1 | Relevanz der OH- und NO-Spektroskopie | 5 |
| 2.2 | Struktur des OH- und NO-Radikals | 9 |
| 2.2.1 | Hund'sche Kopplungsfälle | 9 |
| 2.2.1.1 | Fall (a) | 10 |
| 2.2.1.2 | Fall (b) | 12 |
| 2.2.2 | Auswahlregeln elektronischer Übergänge | 13 |
| 2.2.3 | Elektronische Struktur des OH-Radikals | 14 |
| 2.2.4 | Elektronische Struktur des NO-Radikals | 16 |
| 2.2.5 | Nomenklatur der Übergänge | 18 |
| 2.3 | Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) | 19 |
| 2.3.1 | Stoßinduzierte Energietransferprozesse | 21 |
| 2.3.1.1 | Rotationsenergietransfer (RET) | 22 |
| 2.3.1.2 | Elektronische Fluoreszenzlöschung (Quenching) | 24 |
| 2.3.1.3 | Vibrationsenergietransfer (VET) | 28 |
| 2.3.2 | Prädissoziationseffekte | 29 |
| 2.4 | Simulation von Fluoreszenzspektren mit LASKIN | 30 |
| 3 | Experimenteller Aufbau | 33 |
| 3.1 | Das <i>Pikosekunden</i> -System | 34 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.2 | Das <i>Nanosekunden</i> -System | 37 |
| 3.3 | Untersuchungsobjekte | 39 |
| 3.3.1 | Brennertypen und Gaszelle | 39 |
| 3.3.2 | Flammenzusammensetzung und Gasmischungen | 41 |
| 4 | Datenaufnahme und Kalibrierung | 45 |
| 4.1 | Skalierung und Kalibrierung der Rohdaten | 46 |
| 4.2 | Fluoreszenzamplitude und zeitliche Abklingkurve | 48 |
| 4.3 | Anregungs-Emissions Spektroskopie | 50 |
| 4.4 | Polarisationsaufgelöste Messungen | 50 |
| 5 | Mechanismus des VETs nach Anregung von OH | 55 |
| 5.1 | Rotationsstrukturen von $v' = 0, 1$ | 56 |
| 5.2 | Zeitliche Profile der Zustände $v' = 0, 1$ und 2 | 59 |
| 5.3 | Zusammenfassung der VET-Messungen | 62 |
| 6 | Polarisationseffekte der Fluoreszenz | 63 |
| 6.1 | Stoßfreie Polarisation der Fluoreszenz | 65 |
| 6.1.1 | Anregung durch linear polarisierte Strahlung | 69 |
| 6.1.2 | Anregung durch zirkular polarisierte Strahlung | 72 |
| 6.2 | Darstellung durch Zustandsmultipole | 74 |
| 6.3 | Einfluß des Kernspins auf die Polarisation | 79 |
| 6.4 | Depolarisation durch RET | 82 |
| 6.4.1 | IOS-Scaling der Multipoltransfereffizienz | 88 |
| 6.5 | Simulation der Polarisation durch LASKIN | 89 |
| 7 | Polarisationsaufgelöster Energietransfer | 93 |
| 7.1 | Zeitaufgelöste Fluoreszenz von OH $v' = 2$ | 93 |
| 7.1.1 | Skalierung der experimentellen Werte | 94 |
| 7.1.2 | Validierung der Polarisationsamplitude | 96 |
| 7.1.3 | Dynamik der Depolarisation | 98 |
| 7.1.4 | Parameter zur Simulation der Polarisation | 103 |
| 7.2 | Zeitintegrierte Fluoreszenz von OH $v' = 1$ | 105 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 7.2.1 | Polarisation spektral aufgelöster Fluoreszenz | 106 |
| 7.3 | Zeitaufgelöste Breitbandfluoreszenz von $v' = 2$ | 112 |
| 7.3.1 | Isotrope Fluoreszenz | 113 |
| 7.3.2 | Anisotrope Fluoreszenz | 117 |
| 8 | Fluoreszenz von NO im A-X System | 121 |
| 8.1 | Fluoreszenz von NO $v' = 0$ | 121 |
| 8.1.1 | Bestimmung der Flammentemperatur | 123 |
| 8.1.2 | Rotationsstruktur von NO $v' = 0$ | 124 |
| 8.2 | Zeitaufgelöste Fluoreszenz von NO $v' = 2$ | 131 |
| 9 | Zusammenfassung und Diskussion | 137 |
| 9.1 | Polarisationseffekte in der OH-Fluoreszenz | 137 |
| 9.2 | NO-Fluoreszenz | 143 |
| A | Polarisationsaufgelöste Fluoreszenz von OH | 145 |
| A.1 | Fluoreszenz von OH $v'=1$ | 145 |
| A.2 | Zeitaufgelöste Fluoreszenz von OH $v'=2$ | 148 |
| A.3 | Breitbandfluoreszenz von OH $v'=2$ | 152 |
| B | Fluoreszenz von NO $v' = 0$ und 2 | 161 |

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Der Primärenergieverbrauch der Bundesrepublik Deutschland wurde 2004 zu 83.6 % durch Verbrennung der fossilen Energieträger Mineralöl, Erdgas, Braun- und Steinkohle gedeckt. Der Anteil der regenerativen Energien stieg zwar in den letzten zehn Jahren um 120 % an, mit einem erreichten Anteil von 1.1 % am Gesamtverbrauch im Jahre 2004 ist die regenerative Energiegewinnung jedoch noch weit davon entfernt, auch nur ansatzweise den geplanten Ausstieg aus der Atomenergie zu kompensieren, sodass voraussichtlich der Anteil der Energiegewinnung durch Verbrennung in Zukunft noch ansteigen wird [1].

Die seit Jahrzehnten steigende mittlere Temperatur auf der Erde mit weitreichenden Folgen wie die Zunahme von Wetterextremen und ihre Folgeschäden, das Abschmelzen der Polkappen und Gletscher, das einen Anstieg des Meeresspiegels nach sich zieht, sowie die Verschiebung der Klimazonen mit Gefährdung der Landwirtschaft und biologischen Vielfalt, wird durch die große Mehrheit der Klimaexperten als anthropogen verursacht angesehen. Dieser Treibhauseffekt resultiert vor allem aus der Emission von CO₂ durch Verbrennung fossiler Brennstoffe, die die natürlichen CO₂-Quellen verstärkt. Um die Steigerung des Treibhauseffektes abzubremsen, wurde 1992 beim Umweltgipfel in Rio de Janeiro die Klimarahmenkonvention beschlossen mit dem Ziel: “die Stabilisierung der Treibhausgaskonzentrationen auf einem Niveau zu

erreichen, ... dass sich die Ökosysteme auf natürliche Weise den Klimaänderungen anpassen können, die Nahrungsmittelerzeugung nicht bedroht wird und die wirtschaftliche Entwicklung auf nachhaltige Weise fortgeführt werden kann." (Zitat aus: Klimarahmenkonvention 1992). Auf weiteren Konferenzen wurde versucht, die Rahmenkonvention in konkrete Reduktionszahlen für Staaten und Regionen umzusetzen. Dieses wurde im Kyoto-Protokoll 1997 von 35 Industrieländern mit dem Plan einer Reduktion des CO₂-Ausstoßes um 5.2 % bis zum Jahr 2012 im Vergleich zum Referenzjahr 1990 ratifiziert, wobei die verschiedenen Länder unterschiedlich betroffen sind. Die Vorgabe für Deutschland ist die Reduktion um 21 % bis zum Jahr 2010. Die Bundesrepublik ist bei einer erreichten Reduktion von 18.3 % bis 2004 auf dem besten Weg, dieses Ziel zu erreichen.

Des weiteren macht ein weltweit begrenzter Vorrat an fossilen Brennstoffen und die Abhängigkeit vom Import einen sparsamen Verbrauch der Energieträger zwingend notwendig. Die Bundesrepublik ist zu 74.4 % auf Importe von Energieträgern angewiesen, bei Erdöl sogar zu 96.1 %. Die größten Anteile des Erdölimports erfolgen mit 31.9 % aus Anrainerstaaten der Nordsee. Das Ölvorkommen in der Nordsee wird jedoch bei Beibehaltung der gegenwärtigen Fördermenge in etwa zehn Jahren erschöpft sein, sodass es in naher Zukunft zu einer Umstrukturierung des Imports und anderen Abhängigkeiten sowohl in wirtschaftlicher als auch in politischer Hinsicht kommen wird [1].

Vor diesem Hintergrund ist die Erforschung der chemischen und physikalischen Prozesse in Flammen zur Optimierung von Verbrennungssystemen zu sehen. Eine optimierte Verbrennung reduziert deutlich den Einsatz von Primärenergieträgern und verringert damit gleichzeitig wie im Kyoto-Protokoll gefordert den CO₂-Ausstoß. Sie wirkt sich günstig auf den Treibhauseffekt aus und reduziert die wirtschaftliche und politische Abhängigkeit von Förderländern. Die aktuelle Ölpreisentwicklung bestätigt die Notwendigkeit solcher Maßnahmen.

Der chemische Reaktionsmechanismus von Verbrennungsprozessen ist recht komplex. Er besteht je nach Brennstoff aus dem Zusammenspiel hunderter Verbindungen und ist durch die Reaktion radikalischer Spezies dominiert. Zusätzlich zum chemischen Reaktionsmechanismus beeinflussen der Energie- und Materiefluss maßgeblich die Prozesse in der Flamme [2]. Bei Kenntnis aller Prozesse ist es möglich, durch geziel-

te Modifizierung der Parameter die Verbrennung zu optimieren. Technisch werden Verbrennungen schon auf sehr hohem Niveau genutzt. Durch Vorgaben der Effizienz bei gleichzeitiger Reduzierung der Schadstoffe im Abgas, wie z.B. Stickoxide (NO_x), Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Ruß, werden jedoch weiterhin neue Strategien der Verbrennung diskutiert, die eine weitere Erforschung der physikalischen und chemischen Prozesse bei der Verbrennung notwendig machen.

Anhand quantitativer Messungen von Konzentrationsprofilen wesentlicher Radikale in Flammen lassen sich Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus der Verbrennung ziehen. Beim Vergleich der experimentellen Konzentrationsprofile mit Simulationen, die auf einer Vielzahl von Teilreaktionen basieren, können auf diese Weise Modelle zum Reaktionsmechanismus validiert werden. Radikale, die bei Verbrennungen in hohen Konzentrationen vorkommen, sind besonders das OH- und das NO-Radikal. Beide Radikale besitzen sowohl in der Flammenchemie als auch in der Atmosphärenchemie Schlüsselpositionen in den Reaktionsmechanismen [3,4]. Zur Charakterisierung einer Flamme sind daher quantitative Messungen von NO und OH erforderlich.

Eine sehr sensitive Methode zur Messung von Minoritätenspezies in Flammen ist die laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) [3,5–7]. Die besonders für kleine Radikale geeignete laserinduzierte Fluoreszenz vereinigt die Vorteile einer berührungslosen in situ Messung mit einer hohen Orts- und Zeitauflösung sowie hoher Spezifität und Sensitivität bis in den ppb-Bereich hinein [4,5].

Das Problem der laserinduzierten Fluoreszenz ist ihre Quantifizierung. Hierbei ist die Stärke des Fluoreszenzsignals proportional zur Besetzung des angeregten Zustands. Die Abhängigkeit vom Grundzustand wird jedoch maßgeblich von der Quantausbeute bestimmt. Diese hängt von der für jedes Teilchen typischen Lebensdauer des angeregten Zustands sowie von konkurrierenden stoßinduzierten Energietransferprozessen ab. Im Abgas einer atmosphärischen Methanflamme fluoreszieren so nur etwa 3 von 1000 angeregten Hydroxylradikalen [8]. Quantitative Messungen des Fluoreszenzsignals erfordern deshalb eine Berücksichtigung der Energietransferprozesse.

1.2 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Quantifizierung stoßinduzierter Prozesse in Flammen und die Untersuchung dieser auf quantitative Messungen.

Primäres Ziel ist dabei die Analyse der Anisotropie des Fluoreszenzsignals. Das Auftreten von Polarisationseffekten wurde für zweiatomige Moleküle bereits untersucht [9], bei Messungen radikalischer Spezies in Flammen jedoch nie berücksichtigt. Diese Polarisationseffekte können bei der Messung der Fluoreszenzintensität einen Fehler von bis zu 200 % verursachen [10, 11]. Wie die spektrale Struktur und die Lebensdauer der Fluoreszenz wird jedoch auch ihre Polarisation von Stoßprozessen beeinflusst. Durch Analyse der simultan ablaufenden Energietransferprozesse und der zeitlichen Dynamik der Polarisationseffekte ist zu klären, inwieweit Fluoreszenzmessungen in atmosphärischen Flammen von der Polarisation beeinträchtigt sind. Erklärtes Ziel ist es dabei, für die Beschreibung des Energietransfers und der Dynamik der Polarisation ein einheitliches physikalisches Modell zu finden. Auf der Grundlage dieses Modells soll anschließend das LASKIN-Programm modifiziert werden. Dieses Programm, das unter Einbeziehung der Energietransferprozesse Fluoreszenzspektren simulieren kann, soll so erweitert werden, dass auch polarisationsaufgelöste Fluoreszenzspektren simuliert werden können. Hierdurch erhält man ein Werkzeug, um allgemein den Einfluss von Polarisationseffekten auf Fluoreszenzmessungen quantifizieren zu können.

Da die Stoßdynamik des OH-Radikals mit umgebenden Teilchen weitestgehend bekannt ist, ist das OH (A-X)-System mit seinen aufgelösten Rotationsstrukturen prädestiniert, um die Dynamik der Polarisation der Fluoreszenz im Vergleich zu den Energietransferprozessen zu untersuchen.

Weiterhin sollen durch Messungen der Fluoreszenz von NO A $v' = 0$ die spektrale Struktur der NO-Fluoreszenz aufgeklärt werden. Messungen der NO-Fluoreszenz werden meist zur Bestimmung der Flammentemperatur benutzt, die in der Regel nicht wellenlängenaufgelöst durchgeführt werden. Anhand von Fluoreszenzmessungen von NO A $v' = 2$ soll das Quenching und der VET im Zustand $v' = 2$ untersucht werden. Für das Ziel der Simulation der NO-Fluoreszenz können so benötigte Koeffizienten des Energietransfers bestimmt werden.

Kapitel 2

Struktur und Spektroskopie

2.1 Relevanz der OH- und NO-Spektroskopie

Die radikalischen Spezies OH und NO beeinflussen maßgeblich die Chemie der Verbrennung sowie auch die der Atmosphäre. Die Untersuchung dieser Spezies trägt somit zu einem besseren Verständnis der komplexen Reaktionsmechanismen bei.

Das NO-Radikal als Quelle einer ganzen Reihe von Stickoxiden zählt zu den Hauptverschmutzern in der Atmosphärenchemie. Es wird hauptsächlich durch Verbrennungsprozesse gebildet und ist somit zum größten Teil anthropogen verursacht. Mit dem Verhältnis von NO zu NO₂ steht die Ozonkonzentration in einem photochemischen Gleichgewicht. Eine übermäßige Verschmutzung mit Stickoxiden bewirkt so den in Sommermonaten starken Anstieg von O₃ in der bodennahen Atmosphäre, der zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen führt. Andererseits kann das photochemische Gleichgewicht in der Stratosphäre auch zu einem Abbau der lebenswichtigen Ozonschicht führen [12]. Das in Bodennähe gebildete NO spielt zwar wegen relativ schnellen Abbaus oberhalb der Tropopause keine Rolle mehr, hier kann jedoch durch die Emission von Flugzeugturbinen die Ozonchemie der Stratosphäre deutlich beeinflusst werden [13]. Der Abbaumechanismus von Ozon ist wiederum der Hauptkanal zur Bildung des OH-Radikals in der Atmosphäre. Dieses reaktive Radikal ist primär für die Oxidation von diversen Luftverschmutzungen, wie z.B. Kohlenmonoxid, Methan, Schwefeldioxid und höhere Kohlenwasserstoffe verantwortlich. Die Konzentration von

OH ist damit ein Maß für die Reinigungskapazität der Atmosphäre; typische Konzentrationen liegen bei 10^6 Moleküle/cm³ [14].

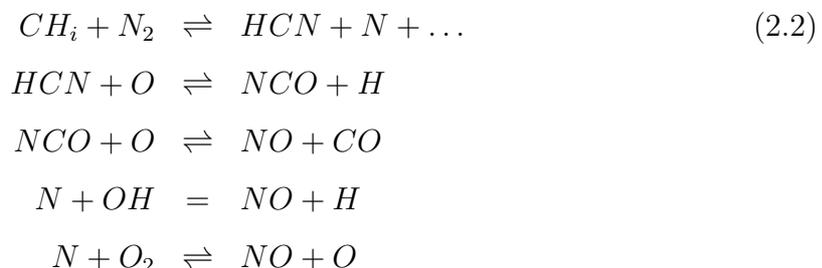
Auch in der Flammenchemie nimmt das OH-Radikal bei Oxidationsprozessen eine Schlüsselposition ein. Mit Konzentrationen von etwa 10^{18} Moleküle/cm³ ist es deutlich das am häufigsten vorkommende Radikal in Flammen. Es steuert so wesentlich das radikalisch dominierte Reaktionssystem der Verbrennung; seine Konzentration ist ein Indikator für die Prozesstemperatur. Für die Charakterisierung von Verbrennungsprozessen ist daher eine Quantifizierung des OH-Radikals notwendig.

Anders als beim OH-Radikal, dessen Konzentration eng mit dem Oxidationsprozess verknüpft ist, wird die Bildung des NO-Radikals durch drei verschiedene Reaktionskanäle diskutiert [2]. Die NO_x-Konzentration hängt deshalb stark von den jeweiligen Flammenbedingungen ab. Der erste Mechanismus ist der *thermische* oder *Zeldovich*-Mechanismus [15].



In mageren Bereich der Flamme reagiert molekularer Stickstoff mit Sauerstoffradikalen. Es entsteht NO und ein Stickstoffradikal. Dieses Radikal reagiert wiederum mit molekularem Sauerstoff zu NO und einem Sauerstoffradikal. Der thermische Mechanismus ist, seinem Namen nach, über die hohe Aktivierungsenergie der N₂-Spaltung thermisch kontrolliert und findet praktisch erst in Temperaturbereichen oberhalb von 1000 K statt.

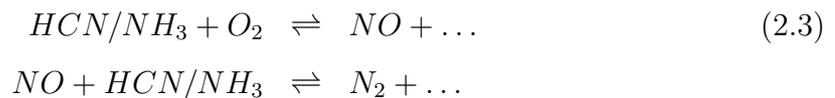
Der zweite Weg zur Produktion von NO ist der *Prompt*- oder *Fenimore*-Mechanismus [16].



Der *Prompt*-Mechanismus ist um einiges komplexer als der *thermische*. Er läuft über eine Kaskade von Reaktionen ab, bei denen eine ganze Reihe von Verbindungen eine

wichtige Rolle spielen. Die eigentliche Spaltung des molekularen Stickstoffs findet hauptsächlich bei der Reaktion mit CH statt. Dieses Teilchen ist seinerseits so reaktiv, dass Reaktionsenergien von nur 84 kJ/mol für die Spaltung ausreichen [17]. Der Mechanismus ist damit bereits unterhalb von 1000 K aktiv. Er hängt jedoch stark von der Reaktionszone der jeweiligen Flamme ab.

Neben diesen beiden Mechanismen, die hauptsächlich unterhalb bzw. oberhalb von 1000 K die NO-Produktion aus molekularem Stickstoff verursachen, kann der Stickstoff auch aus stickstoffhaltigen Verbindungen des Brennstoffs stammen [18]. Bei der Verbrennung von Kohle wird so mehr als 80 % des NOs durch diesen Kanal gebildet [19]. Mechanistisch läuft die Bildung von NO hier durch die Oxidation der Vorläufer NH₃ und HCN ab, bei gleichzeitiger konkurrierender Reduktion zu molekularem Stickstoff [20]



Neben den produktiven gibt es in kohlenwasserstoffhaltigen Flammen auch destruktive Kanäle, welche die NO-Konzentration reduzieren. Beim *reburning* wird NO durch diverse Kohlenwasserstoffspezies abgebaut [21, 22].



Durch verschiedene Ansätze zur Optimierung des Brennerdesigns und des Brennstoffgemisches ist es möglich, den NO_x-Ausstoß größtenteils zu vermeiden. Diese kostengünstigen Methoden, gekoppelt mit einer selektiven katalytischen Reinigung des Abgases, führen zu einer fast vollständigen Vermeidung der NO_x-Emission [23]. Durch die chemische Relevanz und durch die hohen Konzentrationen im Vergleich zu anderen Radikalen sind das OH und das NO wichtige Sondenmoleküle zur Vermessung von Flammen. Die zwei Moleküle mit ihren klaren spektralen Strukturen sind prädestiniert für Messungen mit optischen Methoden. Diese besitzen gegenüber einer physikalischen Probenentnahme aus Flammen den Vorteil, dass sie das empfindliche Verbrennungssystem nicht stören. Für die optische Messung von radikalischen Minoritätenspezies wiederum bietet sich besonders die laserinduzierte Fluoreszenz an [5].

In einem typischen LIF-Experiment wird das Radikal durch Absorption von Laserstrahlung entsprechender Wellenlänge elektronisch angeregt. Für das Molekül besteht nun die Möglichkeit, durch spontane Emission von Photonen die durch Auswahlregeln bestimmten energetisch tieferliegenden Niveaus zu besetzen. Findet dieser Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen gleicher Spinmultiplizität statt, wie bei dem betrachteten System des $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$ Überganges des OH- und NO-Radikals, so spricht man von Fluoreszenz. Das sehr große Übergangsmoment des A-X Überganges von NO [24] wie von OH [25] macht die LIF-Technik zu dem extrem sensitiven Instrument der berührungslosen in situ Messung bis in den ppb-Bereich hinein. Durch den Einsatz schmalbandiger, gepulster Laser zeichnet sich diese Methode zusätzlich noch durch eine hohe Selektivität sowie hohe Orts- und Zeitaufösung aus.

Das Problem bei der laserinduzierten Fluoreszenz ist jedoch die Quantifizierung des Messsignals. Dieses ist proportional zur Besetzung des angeregten Zustands. Die Abhängigkeit vom Grundzustand wird jedoch von der Quantenausbeute bestimmt. Diese hängt von der für jedes Teilchen typischen Lebensdauer des angeregten Zustands sowie von konkurrierenden stoßinduzierten Energietransferprozessen innerhalb des angeregten Zustands ab. Die Energietransferprozesse führen zu einer signifikanten Umverteilung der Besetzung vom einem anfangs laserangeregten Niveau in andere, durch Stöße zugängliche Niveaus. Die Geschwindigkeiten, mit denen diese Prozesse ablaufen, sind nicht nur spezifisch für die Radikale OH und NO, sondern auch temperatur- und druckabhängig, sowie maßgeblich von den chemischen Eigenschaften der Stoßpartner beeinflusst. Eine möglichst gute Beschreibung der Energietransferprozesse ist deshalb für die quantitative Auswertung von LIF-Signalen unerlässlich. Hierzu gehört auch die Betrachtung der Winkelabhängigkeit des Fluoreszenzsignals. Dieser als Polarisation bekannte Effekt hängt von der Anregungs-Detektionsgeometrie ab. Man beobachtet jedoch auch eine Abhängigkeit dieses Effektes von den Energietransferprozessen. Für die vollständige Quantifizierung des LIF-Signals ist daher die Einbeziehung der Polarisation in die stoßinduzierten Energietransferprozesse notwendig, deren Abhängigkeiten sich aus der Beschreibung der energetischen Strukturen der Radikale OH und NO ableiten lassen.

2.2 Struktur des OH- und NO-Radikals

Sowohl das OH- als auch das NO-Radikal sind heteroatomare, lineare, zweiatomige Moleküle und gehören mit 9 bzw. 15 Valenzelektronen zu den offenschaligen Spezies. Nach der Nomenklatur für elektronische Konfigurationen wird der elektronische Grundzustand mit X bezeichnet. Alle weiteren Zustände gleicher Spinmultiplizität, aber verschiedener Energie werden mit steigender Reihenfolge nach dem Alphabet benannt. Die elektronischen Zustände werden noch in Vibrations- und Rotationszustände aufgespalten. Die einzelnen rovibronischen Niveaus werden so durch die Spezifizierung der Vibrationsquantenzahl v , der Rotationsquantenzahl J und der Spinquantenzahl S unterschieden.

Die spektroskopische Konvention legt weiterhin fest, dass alle Quantenzahlen des angeregten elektronischen Zustandes mit (') und alle Zustände des elektronischen Grundzustandes mit (") gekennzeichnet werden [26].

Grundsätzlich wird bei der Notation von Übergängen der energetisch höherliegende Zustand zuerst benannt, unabhängig davon in welcher Richtung der Übergang erfolgt. Für die Analyse der Feinstruktur der Vibrationsbanden ist es notwendig, die involvierten Rotationslinien genau beschreiben zu können. Die energetische Lage der Rotationsniveaus wird durch Kopplungen der in einem zweiatomigen Molekül vorhandenen Drehimpulse bestimmt. Die einzelnen Kopplungsmöglichkeiten werden durch die Hund'schen Fälle beschrieben.

2.2.1 Hund'sche Kopplungsfälle

Im OH- wie im NO-Radikal sind für die Bildung der Rotationsstruktur der Energiezustände die folgenden drei Drehimpulse von Relevanz [26]: Der Gesamtspin der Elektronen \vec{S} , der Gesamtbahndrehimpuls \vec{L} und der Drehimpuls der Molekülachse \vec{O} . Die Kopplungsmöglichkeiten dieser Drehmomente werden in den ersten beiden Hund'schen Kopplungsfällen diskutiert. Die Einbeziehung des Kernspins \vec{I} führt zu einer Hyperfeinstruktur in den spektroskopischen Zuständen. Diese Aufspaltung ist jedoch so schwach, dass sie für die Energiestruktur des OH- und NO-Radikals erst einmal vernachlässigt werden kann.

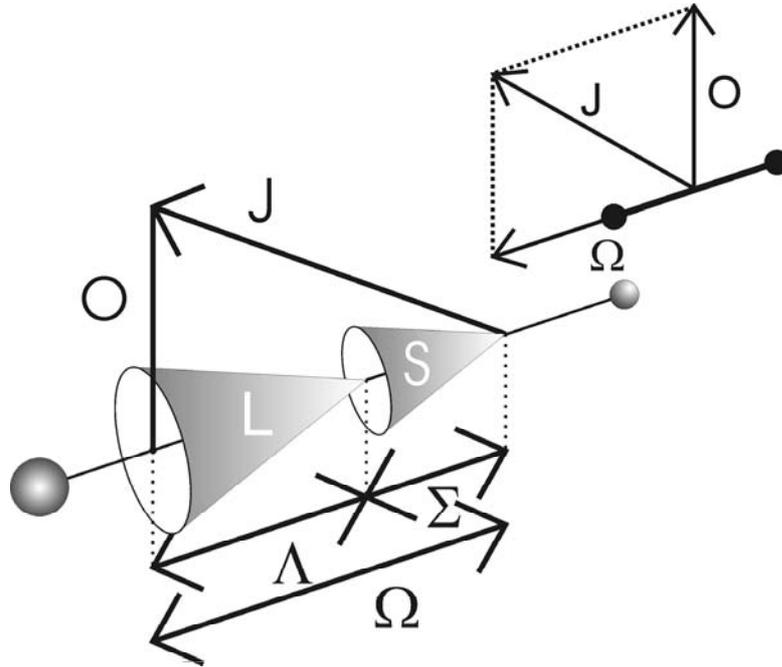


Abb. 2.1: Hund'sche Kopplungsschema (a)

2.2.1.1 Fall (a)

Anders als im atomaren Fall besitzt ein zweiatomiges Molekül ein durch die Kerne hervorgerufenenes, axial symmetrisches elektrisches Feld entlang der Kernverbindungsachse. An diesem elektrischen Feld kann sich der Bahndrehimpuls \vec{L} der Stärke $\sqrt{L(L+1)}\hbar$ ausrichten. Durch diese Kopplung präzediert der Bahndrehimpuls um die Kernverbindungsachse, sodass nur die Projektion $M_L\hbar$ auf die Kernverbindungsachse unabhängig von der Bewegung ist. Hierbei kann M_L die Werte

$$M_L = L, L - 1, L - 2, \dots, -L \quad (2.5)$$

annehmen. Im elektrischen Feld beeinflusst eine Umkehrung der Bewegungsrichtung nicht den Energiezustand des Systems. Im Hund'schen Kopplungsfall (a) sind daher alle Zustände mit gleichen $|M_L|$ entartet. Nach gängiger Nomenklatur setzt man

$$\Lambda = |M_L|. \quad (2.6)$$

Für gegebene Werte L erhält man so

$$\Lambda = 0, 1, 2, \dots, L. \quad (2.7)$$

In Analogie zur Atomspektroskopie, wo die Termsymbole S, P, D, \dots für $L = 0, 1, 2$ Verwendung finden, werden die Zustände mit den entsprechenden Termsymbolen

$$\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots \quad \text{für} \quad \Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.8)$$

benannt.

Wenn $\Lambda \neq 0$ wird der Spinvektor \vec{S} durch ein internes Magnetfeld, das durch die Bewegung der Elektronen erzeugt wird, ebenfalls an die Kernverbindungsachse gebunden. S ist nun genau wie L keine gute Quantenzahl mehr sondern nur Σ , die Quantenzahl der Projektion des Spins auf der Molekülachse mit dem Betrag $\Sigma\hbar$. Σ ist durch

$$\Sigma = S, S - 1, S - 2, \dots, -S \quad (2.9)$$

gegeben. Anders als Λ kann Σ auch negative Werte annehmen, da die Energie des Systems in einem Magnetfeld sehr wohl von der Drehorientierung abhängt.

Der Gesamtdrehimpuls der Elektronen, beschrieben durch die Quantenzahl Ω , ist die Summe der Komponenten Λ und Σ .

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| \quad (2.10)$$

Der Gesamtdrehimpulsvektor der Elektronen koppelt mit dem Drehimpulsvektor der Molekülrotation \vec{O} zum resultierenden Gesamtdrehimpulsvektor \vec{J} . Da der Vektor nicht kleiner sein kann als seine Komponenten, erhält man für die Quantenzahl J mit einem gegebenen Ω

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots \quad (2.11)$$

Auf Grund dieser Kopplung können die Energieniveaus der Rotation annähernd durch

$$E = hc \cdot B[J(J + 1) - \Omega^2] \quad (2.12)$$

berechnet werden.

Bei immer schnelleren Moleküldrehungen kann das elektronische System der Molekülachse in zunehmendem Maße nicht mehr folgen. Die fortschreitende Entkopplung des Orbitaldrehmomentes von der Molekülachse äußert sich in der Aufhebung der Entartung der Λ -Zustände. Dieser Effekt wird als Λ - *doubling* bezeichnet. Er wirkt sich in den Grundzuständen von NO und OH jedoch nur durch eine sehr geringe Aufspaltung aus. Unterschiedliche Paritäten in der Aufspaltung führen jedoch zu unterschiedlichen spektroskopischen Übergängen.

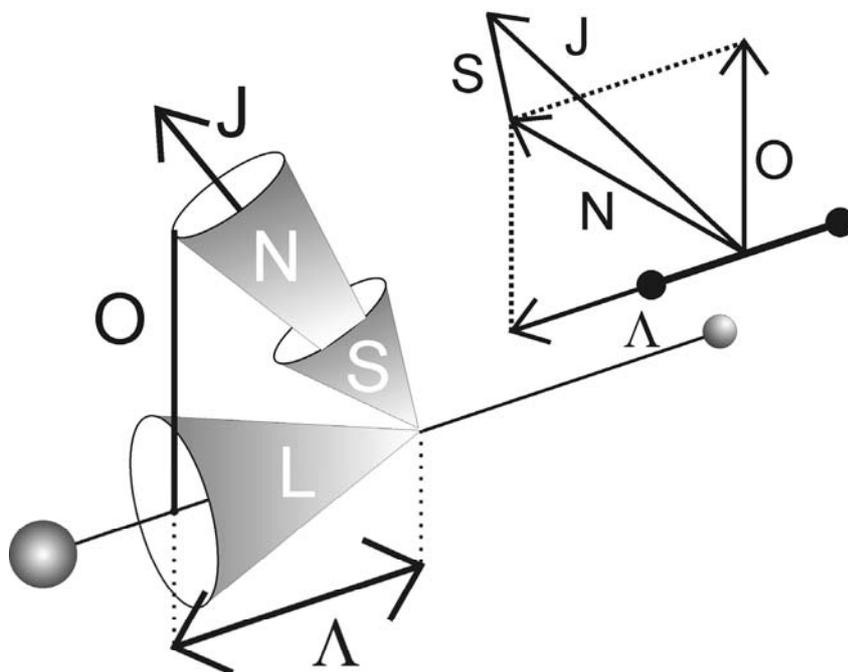


Abb. 2.2: Hund'sche Kopplungsschema (b)

2.2.1.2 Fall (b)

Wie bereits bemerkt, kann der Vektor \vec{S} nicht an die Kernverbindungsachse gebunden werden, wenn Λ gleich Null ist, da in diesem Fall kein magnetisches Feld entsteht, an dem sich der Spinvektor ausrichten kann. Dieses hat zur Folge, dass Ω nicht definiert ist, und der Hund'sche Fall (a) auf dieses Beispiel nicht angewandt werden kann. Dieser Fall, bei dem \vec{S} nicht oder nur sehr schwach an die Kernverbindungsachse koppelt, wird exakt für Moleküle mit $\Lambda = 0$ und näherungsweise für leichte Moleküle mit geringem Bahndrehimpuls beobachtet.

Im Kopplungsfall (b) bildet die Projektion $\Lambda\hbar$ und \vec{O} einen resultierenden Vektor \vec{N} . Die entsprechende Quantenzahl ist

$$N = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots \quad (2.13)$$

\vec{N} ist der gesamte Drehimpuls des Moleküls mit Ausnahme des Spins. Für $\Lambda=0$ ist \vec{N} identisch mit der Moleküldrehung.

\vec{S} koppelt mit \vec{N} zum Gesamtdrehimpuls \vec{J} . Die Quantenzahl J kann somit für ein

gegebenes N in $2S + 1$ verschiedene Spinzustände aufgespalten werden ($N \geq S$).

$$J = (N + S), (N + S - 1), (N + S - 2), \dots, |N - S| \quad (2.14)$$

Die Energie dieser Zustände kann durch

$$E = hc \cdot B[N(N + 1) - \Lambda^2] + f(J, N, S) \quad (2.15)$$

beschrieben werden.

2.2.2 Auswahlregeln elektronischer Übergänge

Strahlende Übergänge zwischen elektronischen Zuständen sind für Moleküle erlaubt, wenn sich beim Übergang das elektrische Dipolmoment des Moleküls ändert [27]. Diese Bedingung wird für die Veränderung der Symmetrie und der Quantenzahlen diskutiert. Die Restriktionen bezüglich der Veränderungen dieser Eigenschaften und Größen, die für das Auftreten eines Übergangsdipolmomentes notwendig sind, werden als Auswahlregeln des Übergangs bezeichnet. In Falle des OH- und NO-Radikals muss noch zwischen Auswahlregeln unterschieden werden, die allgemein gelten und Auswahlregeln, die abhängig von der speziellen Definition der Quantenzahlen im entsprechenden Hund'schen Fall sind.

Eine allgemeine Auswahlregel für jedes atomare System ist für die Quantenzahl J des Gesamtdrehimpulses durch

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (2.16)$$

gegeben. Weiterhin gilt allgemein, dass sich beim Übergang die Parität der Wellenfunktionen ändert.

$$+ \leftrightarrow -, \quad + \not\leftrightarrow +, \quad - \not\leftrightarrow - \quad (2.17)$$

Es sind nur Übergänge zugelassen, bei denen sich die Parität der Wellenfunktion ändert.

Variationen der speziellen Auswahlregeln kommen durch unterschiedliche Definitionen der Quantenzahlen in den unterschiedlichen Kopplungsschemata zustande. Die Quantenzahl Λ ist sowohl für Kopplungsfall (a) als auch (b) definiert. Für sie gilt die Regel:

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1 \quad (2.18)$$

Weiterhin ist für beide Kopplungsschemata der Spin definiert. Für die zugehörige Quantenzahl gilt

$$\Delta S = 0. \quad (2.19)$$

Im Kopplungsfall (b) ist die Quantenzahl N definiert. Als Auswahlregel zwischen zwei dieser Zustände erhält man noch

$$\Delta N = 0, \pm 1 \quad (2.20)$$

außer $\Delta N = 0$ für Σ - Σ -Übergänge. Für den Übergang beim Kopplungsfall (a) gilt

$$\Delta \Sigma = 0, \quad \Delta \Omega = 0, \pm 1 \quad (2.21)$$

Es sei jedoch anzumerken, dass die speziellen Auswahlregeln nur dann strenge Gültigkeit besitzen, wenn sowohl der Ausgangs- als auch der Endzustand durch denselben Kopplungsfall beschrieben wird, in dem auch die Quantenzahl definiert ist. Ist dieses nicht der Fall, besitzen die speziellen Auswahlregeln keine strenge Gültigkeit mehr, z.B. können hier Übergänge mit $\Delta N = \pm 2$ beobachtet werden, solange die allgemeine Auswahlregel $J = 0, \pm 1$ erfüllt ist.

2.2.3 Elektronische Struktur des OH-Radikals

Die Potentialkurven der wichtigsten elektronischen Zustände des OH-Radikals werden in Abbildung 2.3 dargestellt. Aus dem Grundzustand X sind die Zustände A und B zugänglich, wobei der Zustand A durch repulsive Zustände gestört wird.

Der elektronische Grundzustand X besitzt die Konfiguration $[1\sigma^2]\{2\sigma^23\sigma^21\pi^3\}$ [28]. Es befindet sich also ein ungepaartes Elektron in einem π -Orbital. Bei einem Bahndrehimpuls von $\Lambda=1$ und einer Spinmultiplizität von 2 spaltet sich der Grundzustand in die Zustände ${}^2\Pi_{1/2}$ und ${}^2\Pi_{3/2}$ auf. Für schwache Rotationen um die Molekülachse gehorcht das OH-Radikal im Grundzustand dem Hund'schen Kopplungsfall (a). Die Feinstrukturzustände $\Omega = 1/2$ und $\Omega = 3/2$ besitzen eine Aufspaltung von -126 cm^{-1} [29]. Mit zunehmendem Moleküldrehimpuls wird die Kopplung des Spins an die Kernachse geschwächt. Es findet ein Übergang von Kopplungsfall (a) nach (b) statt [30]. Hieraus folgt eine Annäherung der Energieniveaus der Feinstrukturzustände. Die Feinstrukturzustände werden üblicherweise als $f_1(N)$ - oder e- bzw.

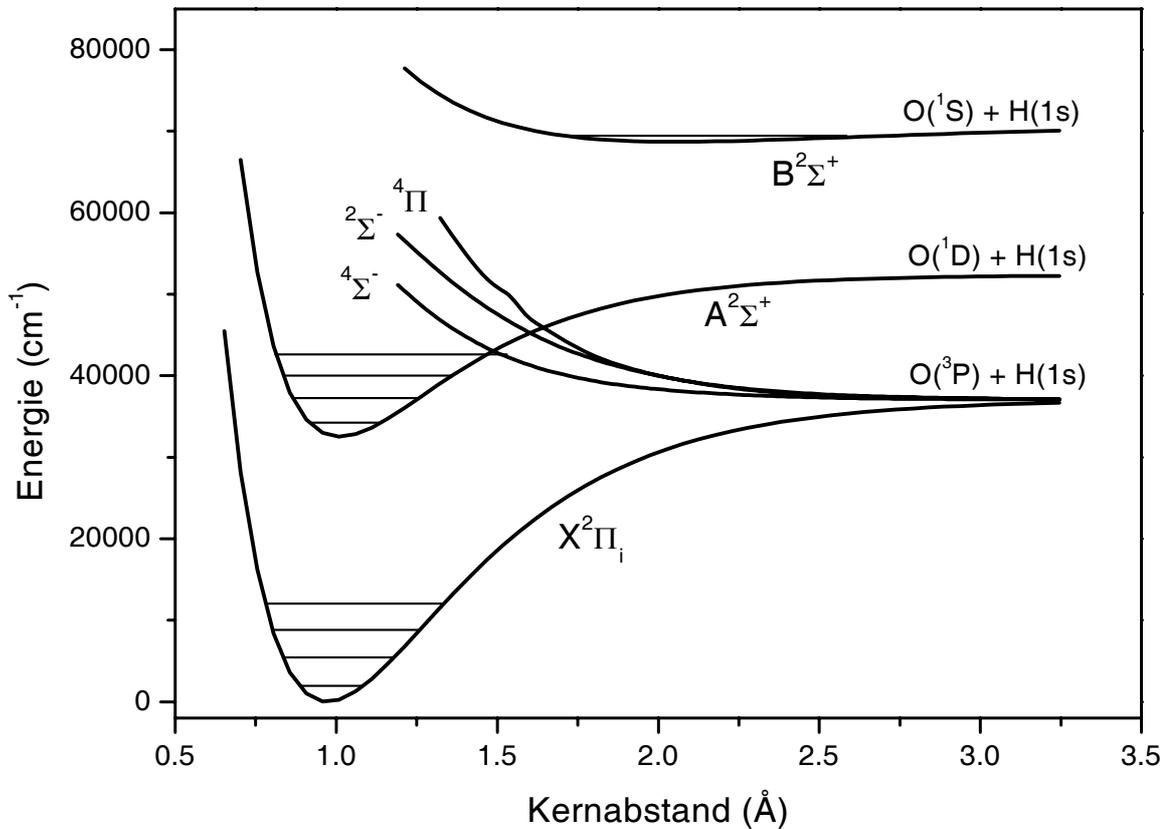


Abb. 2.3: Potentialkurven des OH-Radikals.

$f_2(N)$ - oder f -Zustände bezeichnet, wobei der $f_1(N)$ -Zustand stets der energetisch tiefere ist. Im Falle des Grundzustandes des OH-Radikals liegt dabei jedoch eine Invertierung der Spin-Bahn-Kopplung vor, sodass die $f_1(N)$ -Zustände durch $J = N + \frac{1}{2}$ und die $f_2(N)$ Zustände durch $J = N - \frac{1}{2}$ dargestellt werden. Die Invertierung wird mit dem Index i im Termsymbol berücksichtigt. Bei einer Gleichgewichtsauslenkung von 0.97 \AA [31] besitzt der X Zustand ein Vibrationsquant von 3735 cm^{-1} sowie eine Rotationskonstante von 18.9 cm^{-1} [26]. Die Dissoziation in $O(^3P)$ und $H(^2S)$ erfolgt ab 36678 cm^{-1} .

Im ersten angeregten Zustand besitzt das OH-Radikal die elektronische Struktur $[1\sigma^2]\{2\sigma^23\sigma^11\pi^4\}$ [28] bei einer Anregungsenergie von 32682.5 cm^{-1} . Es befindet sich also ein ungepaartes Elektron in einem σ -Orbital. Der Bahndrehimpuls dieses Zustands beträgt damit $\Lambda=0$ bei einer Spinmultiplizität von 2. Es handelt sich somit um

einen ${}^2\Sigma^+$ Zustand. Wegen des fehlenden Bahndrehimpulses folgt zwingend der Kopplungsfall (b). Die Energiezustände sind schematisch in Abbildung 2.5 dargestellt. Die ähnliche Auslenkung von 1.01 \AA [31] bei einem Vibrationsquant von 3180 cm^{-1} [26] verglichen mit dem Grundzustand gewährleistet nicht nur eine fast gleiche Rotationskonstante von 17.4 cm^{-1} , sondern auch hohe Franck-Condon-Faktoren für den A-X Übergang. Dieser Übergang eignet sich daher hervorragend für die Detektion des Grundzustandes [3]. Der A Zustand dissoziiert jenseits von 19754.5 cm^{-1} zu $O(^1D)$ und $H(^2S)$ [32]. Durch die Kreuzung der repulsiven Potentialkurven des ${}^4\Sigma^-$ und des ${}^2\Sigma^-$ Zustands der Konfiguration $[1\sigma^2]\{2\sigma^23\sigma^24\sigma^11\pi^2\}$, sowie des ${}^4\Pi$ Zustandes resultierend aus $[1\sigma^2]\{2\sigma^23\sigma^14\sigma^11\pi^3\}$, prädissoziiert der A Zustand schon ab $v' = 2$ [33], [34].

Der zweite angeregte Zustand B ${}^2\Sigma^+$ mit $[1\sigma^2]\{2\sigma^23\sigma^24\sigma^11\pi^2\}$ spielt für die Flammendiagnostik nur eine untergeordnete Rolle. Bei einer Auslenkung von 2.08 \AA bei einer Anregungsenergie von 68710 cm^{-1} ist dieser Zustand nur schwer aus dem X Zustand zu erreichen. Mit einer Dissoziationsenergie von 1370 cm^{-1} zerfällt er leicht zu $O(^1S)$ und $H(^2S)$ [32]. Er eignet sich jedoch zum Nachweis höchster Rotationszustände des Grundzustandes. Mit Hilfe des B-X Übergangs wurden so die Besetzungsdichten von nasentem OH (X, $v'' = 6 - 9$) detektiert, das aus der atmosphärischen Reaktion $O_3 + H \rightarrow OH + O_2$ resultiert [35, 36].

2.2.4 Elektronische Struktur des NO-Radikals

Die elektronischen Zustände des NO-Radikals ähneln denen des OH-Radikals (siehe Abb. 2.4). Der Grundzustand X ist ebenfalls ein ${}^2\Pi$ -Zustand. Die Spinzustände sind jedoch nicht invertiert. Bei einer Gleichgewichtsauslenkung von 1.16 \AA besitzt dieser Zustand mit 1910 cm^{-1} ein kleineres Vibrationsquant als das OH-Radikal. Aufgrund der wesentlich größeren Masse beträgt die Rotationskonstante lediglich 1.7 cm^{-1} [37]. Der Grundzustand dissoziiert oberhalb von 53319 cm^{-1} in $N(^4S)$ und $O(^3P)$ [26].

Der spektroskopisch wichtige A ${}^2\Sigma^+$ Zustand ist durch Anregung von 43966 cm^{-1} zu erreichen [38]. Seine Gleichgewichtsauslenkung ist mit 1.06 \AA kleiner als beim Grundzustand, sodass nicht der A-X (0-0), sondern der A-X (2-0) Übergang den stärksten Franck-Condon-Faktor besitzt [24]. Zusammen mit dem Vibrationsquant

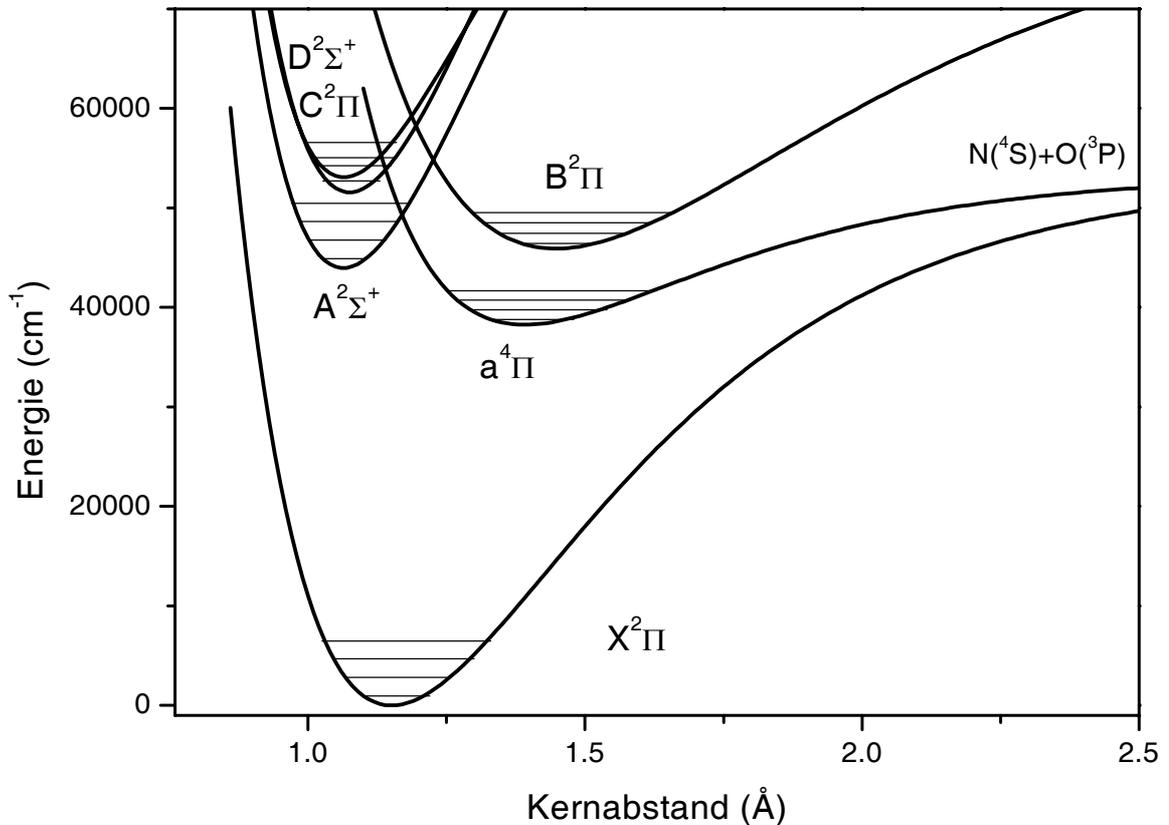


Abb. 2.4: Potentialkurven des NO-Radikals.

von 2371 cm^{-1} und einer Rotationskonstante von 2.0 cm^{-1} ähnelt dieser Zustand den $C^2\Sigma^+$ und $D^2\Sigma^+$ Zuständen mit fast gleichen Auslenkungen, Vibrations- und Rotationskonstanten [26]. Die Zustände $C^2\Sigma^+$ und $D^2\Sigma^+$ befinden sich aber 51588 cm^{-1} und 53097 cm^{-1} über dem Grundzustand. Ab $v' = 3$ prädissoziiert der A Zustand aufgrund von Wechselwirkung mit dem Kontinuum des Grundzustandes. Die Zustände C und D werden durch die kreuzende Potentialkurve des $a^4\Pi$ Zustandes oberhalb seiner Dissoziationsgrenze gestört. Sie prädissoziieren dadurch bereits ab $v' = 0$ [39,40]. Der elektronische $B^2\Pi$ Zustand ist mit einer Anregung von 45918 cm^{-1} zu erreichen. Aufgrund der großen Auslenkung von 1.45 \AA sind Übergänge aus dem Grundzustand nicht sehr wahrscheinlich. Erst bei der Anregung höherer Vibrationszustände in B ist der Übergang im Vakuum-UV beobachtbar [41]. Der Zustand zeichnet sich durch Übergänge zum $a^4\Pi$ Zustand aus.

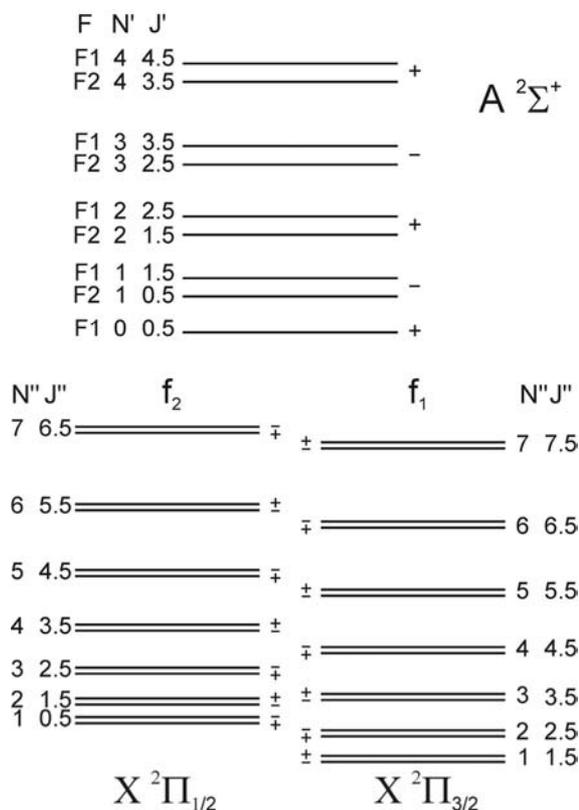


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der rovibronischen Zustände des Grundzustands $X^2\Pi$ und des ersten angeregten Zustands $A^2\Sigma^+$ von NO und OH.

2.2.5 Nomenklatur der Übergänge

Durch die erwähnten Auswahlregeln sind 12 elektronische Übergänge für ein gegebenes N erlaubt. Nach der Nomenklatur von *Dieke und Crosswhite* [42] werden alle Übergänge mit gleichem ΔN als Zweige zusammengefasst. Die Zweige werden für $\Delta N = -2, -1, 0, 1, 2$ mit den Buchstaben O, P, Q, R und S benannt. Weiterhin werden die Zweige mit Indizes der durch die Spin-Bahn-Kopplung erzeugten Aufspaltung (1 für F_1 bzw. f_1 und 2 für F_2 bzw. f_2) gekennzeichnet, indem das Anfangs- und Endniveau angegeben wird. Bei Übergängen mit gleichen Anfang- und Endniveau wird auf den redundanten Index verzichtet. Diese Übergänge werden Hauptzweige genannt. Übergänge zwischen unterschiedlichen Feinstruktur-niveaus bezeichnet man als Satelliten. Sie besitzen ähnliche Energie wie die entsprechenden Hauptzweige, weisen jedoch nur eine geringe Intensität auf. Für sie gilt $\Delta J \neq \Delta N$.

| Linie | Ausgangs- und Zielniveau | ΔJ | ΔN |
|-------------|---------------------------------|------------|------------|
| $O_{12}(N)$ | $F_1(N-2) \rightarrow f_2(N)_e$ | -1 | -2 |
| $P_1(N)$ | $F_1(N-1) \rightarrow f_1(N)_e$ | -1 | -1 |
| $P_2(N)$ | $F_2(N-1) \rightarrow f_2(N)_f$ | -1 | -1 |
| $P_{12}(N)$ | $F_1(N-1) \rightarrow f_2(N)_f$ | 0 | -1 |
| $Q_1(N)$ | $F_1(N) \rightarrow f_1(N)_f$ | 0 | 0 |
| $Q_{21}(N)$ | $F_2(N) \rightarrow f_1(N)_f$ | -1 | 0 |
| $Q_2(N)$ | $F_2(N) \rightarrow f_2(N)_e$ | 0 | 0 |
| $Q_{12}(N)$ | $F_1(N) \rightarrow f_2(N)_e$ | 1 | 0 |
| $R_1(N)$ | $F_1(N+1) \rightarrow f_1(N)_e$ | 1 | 1 |
| $R_{21}(N)$ | $F_2(N+1) \rightarrow f_1(N)_e$ | 0 | 1 |
| $R_2(N)$ | $F_2(N+1) \rightarrow f_2(N)_f$ | 1 | 1 |
| $S_{21}(N)$ | $F_2(N+2) \rightarrow f_1(N)_f$ | 1 | 2 |

Tabelle 2.1: Strahlende Übergänge nach der N-Nomenklatur

2.3 Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)

LIF ist die spontane Emission aus einem mit Laserstrahlung angeregten Zustand. Wird die Fluoreszenz bei derselben Wellenlänge wie die Anregung betrachtet, spricht man von resonanter Fluoreszenz. In der Regel werden Fluoreszenzsignale aber bei einer längeren Wellenlänge als der des anregenden Laserstrahls beobachtet, um Störungen durch Streustrahlung zu vermeiden. Der Einsatz von schmalbandigen, durchstimmbaren Lasern ermöglicht eine selektive Anregung einzelner rovibronischer Zustände. Die LIF-Spektren besitzen daher gegenüber herkömmlichen Emissionsspektren eine relativ einfache Struktur.

Bei quantitativen LIF-Messungen muss berücksichtigt werden, dass das Signal proportional zur Besetzungsdichte des angeregten Zustands ist. Die Abhängigkeit vom Grundzustand ist maßgeblich durch die Quantenausbeute bestimmt, dem Verhältnis aus absorbiertes und emittiertes Strahlung. Neben der Fluoreszenz müssen dabei noch weitere Kanäle berücksichtigt werden, die die Quantenausbeute beeinflussen.

Prädissoziation, Photoionisation und Fluoreszenzlöschung (Quenching) führen zu einem strahlungslosen Abbau der Population des angeregten Zustandes. Rotationsenergieübertrag (RET) und Vibrationsenergieübertrag (VET) verursachen das Auftreten zusätzlicher Linien bzw. zusätzlicher Banden in den Spektren.

Bei dem Fall eines Zwei-Niveau-Systems kann die Fluoreszenzintensität jedoch mit wenigen Parametern beschrieben werden [43]. Bei geringen Laserleistungen lässt sie sich unabhängig von Einflüssen der stimulierten Emission durch eine lineare Funktion der Laserleistung (*lineare LIF*) und der Fluoreszenzeffizienz $\frac{A_{21}}{A_{21}+Q_{21}}$ darstellen.

$$I_F \sim N_1^0 B_{12} I_\nu \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} \quad (2.22)$$

- N_1^0 : Anzahl der Teilchen im ungestörten Grundzustand
- B_{12}, A_{21} : Einsteinkoeffizient der Absorption und spontanen Emission
- I_F : Intensität der Fluoreszenz
- I_ν : Intensität des Lasers
- Q_{21} : Quenching

Eine weitere Möglichkeit, den Einfluss des Quenchings auf die Fluoreszenz zu beobachten, ist es, den zeitlichen Verlauf der Fluoreszenz zu untersuchen.

$$I_F(t) \sim N_1^0 B_{12} e^{-(A_{21}+Q_{21})t} \quad (2.23)$$

Hierfür gilt jedoch für die Anregungsdauer τ und Abbaugeschwindigkeit $(A+Q)$: $\tau \cdot (A + Q) \ll 1$.

Der Vorteil der zeitaufgelösten Betrachtung ist, dass sich hier der Quenchingprozess unabhängig von der Fluoreszenzamplitude auswirkt. Diese hängt nämlich zusätzlich noch von experimentellen Werten ab, wie z.B. dem Detektionsvolumen und dem Raumwinkel der Detektion.

Bei einem Multi-Niveau-System wie es durch die zahlreichen rovibronischen Zustände des OH- oder NO-Radikals gegeben ist, kann die Fluoreszenzintensität nicht so einfach beschrieben werden. Es müssen zusätzlich zu den zwei lasergekoppelten Niveaus noch alle durch Energieübertragungsprozesse erreichbaren Zustände berücksichtigt werden. Auch hier gilt in erster Näherung, dass bei ausreichend schwacher Laserintensität die Fluoreszenzintensität proportional zur Anregungsenergie ist. Der Einfluss

der Kopplung der zwei am laserinduzierten Übergang beteiligten Zustände ist so gering, dass der X Zustand noch durch eine Boltzmann-Verteilung beschrieben werden kann. Bei zunehmender Laserintensität ist die thermische Verteilung dagegen nicht mehr gewährleistet, da signifikant Besetzung aus dem lasergekoppelten Grundzustandsniveau entfernt wird. Sehr hohe Laserintensität führt zu einer ausgeprägten Nichtgleichgewichtsverteilung, die im Extremfall zu einer identischen Besetzung der lasergekoppelten Zustände führt. In diesem Bereich ist das Fluoreszenzsignal vollkommen gesättigt und unabhängig von einer Erhöhung der Laserintensität [43].

2.3.1 Stoßinduzierte Energietransferprozesse

Die stoßinduzierten Energietransferprozesse (RET, VET, Quenching) beeinflussen maßgeblich die spektrale Struktur und die Quantenausbeute im LIF Spektrum. Jeder dieser Prozesse wird durch Stöße mit den umgebenden Teilchen induziert. Allgemein sind sie daher von der Stoßzahl und damit vom Druck und der Temperatur sowie der Masse der Stoßpartner abhängig. Erschwerender Weise hängen jedoch die stoßinduzierten Energietransferprozesse zusätzlich noch von der Art des Stoßpartners, der Stoßenergie und dem rovibronischen Zustand des Radikals selbst ab. Die Basis für eine quantitative Beschreibung dieser Prozesse ist daher die Aufspaltung des Energietransfers in einzelne zustandsspezifische bimolekulare Prozesse. Die Beobachtung des LIF Signals des am Stoßprozess beteiligten Radikals folgt somit der Kinetik pseudo-erster Ordnung. Wegen der Abhängigkeit der so erhaltenen Geschwindigkeitskonstante k_i von der Temperatur, wird für eine bessere Vergleichbarkeit der thermische Wirkungsquerschnitt σ_i eingeführt.

$$\sigma_i = \frac{k_i}{\langle v_i \rangle} \quad (2.24)$$

Hierbei ist $\langle v_i \rangle$ die mittlere thermische Geschwindigkeit der Teilchen im Stoßkomplex, wie sie aus der Maxwell-Boltzmann Verteilung [44] folgt.

$$\langle v_i \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \quad (2.25)$$

k : Boltzmannkonstante

μ : reduzierte Masse des Stoßkomplexes vom Radikal und Stoßpartner i

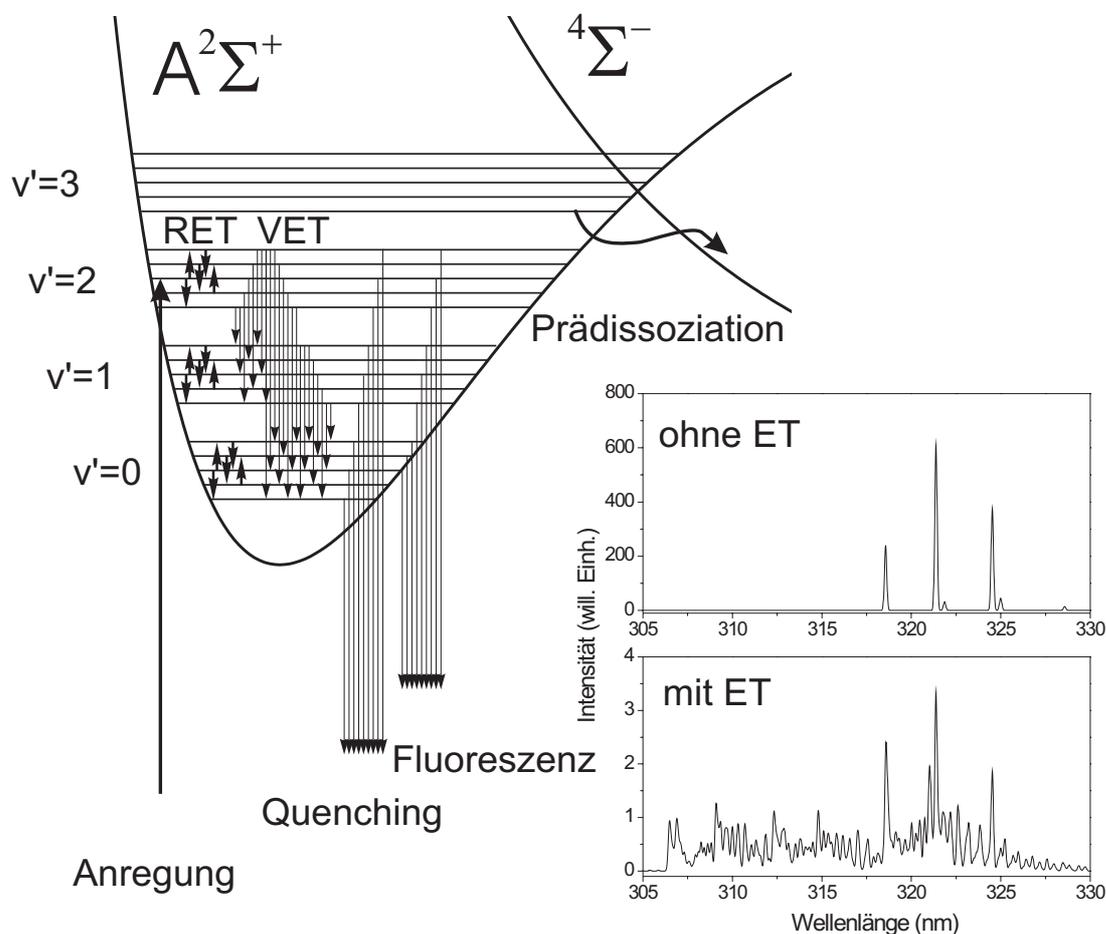


Abb. 2.6: Schema des Energietransfers nach Anregung von OH $A^2\Sigma^+$. Man unterscheidet zwischen stoßinduziertem Rotationsenergieübertragung (RET), Vibrationsenergieübertragung (VET) und Quenching. Desweiteren treten noch die spontanen Prozesse der Fluoreszenz und für höhere Zustände Prädissoziation durch Wechselwirkung mit repulsiven Zuständen auf. Die Energietransferprozesse (ET) wirken sich auf die Spektren allgemein durch das Auftauchen zusätzliche Linien und durch eine insgesamt geringere Fluoreszenzintensität aus.

2.3.1.1 Rotationsenergieübertragung (RET)

Der Rotationsenergieübertragungprozess ist der Effekt bei Stößen, der zu einer Änderung der Rotationsquantenzahlen führt. Die RET-Querschnitte sind dabei außer vom Quantenzustand des Ausgangs- und Endniveaus der Radikale noch von der Art des

Stoßpartners und der Stoßenergie abhängig. Diese wird bei einer Boltzmann- Verteilung durch die Badtemperatur ausgedrückt. Für das OH-Radikal wurde der RET eingehend untersucht.

Burris et al. [45,46] bestimmten die OH-Stoßquerschnitte für den totalen RET für die Stoßpartner N₂ und O₂ der Schwingungsniveaus $v' = 0$ und $v' = 1$ im A²Σ⁺ Zustand bei Raumtemperatur, Stöße mit N₂ bei Flammentemperatur untersuchten *Stepowski und Cottureau* [47]. Eine weitere Querschnittsbestimmung führten *Lucht et al.* [48] für H₂O durch. Zustandsspezifische RET-Koeffizienten für He, Ar, N₂, CO₂, H₂O wurden bei 300 K in den Vibrationszuständen $v' = 0$ und $v' = 1$ bestimmt [49–51]. Für eine vollständige Beschreibung des RETs unter Berücksichtigung der ersten 20 Rotationsniveaus innerhalb eines Schwingungszustandes werden jedoch mehr als 1000 zustandsspezifische Koeffizienten benötigt, von denen eine Vielzahl nicht experimentell zugänglich sind.

Den vorhandenen Datensatz nutzte *Kienle* [52] daher in Kombination mit einem so genannten Scaling Formalismus (ECS-EP-Gesetz), der es ermöglicht, aus einem relativ kleinen Koeffizientensatz (1-4 Parameter pro Stoßpartner) alle erforderlichen zustandsspezifischen Koeffizienten für den Vibrationszustand $v' = 0$ abzuschätzen. Der Scaling Formalismus beruht auf dem ECS-Gesetz (Energy-Corrected-Sudden Law) von *DePristo et al.* [53] [54], einem Scaling Gesetz, das eine Weiterentwicklung des IOS-Gesetzes (Infinite-Order-Sudden Law) [55] [56] für Stöße zweiatomiger Moleküle mit sphärischen Teilchen darstellt. Das IOS-Gesetz resultiert dabei aus der exakten Lösung der Schrödingergleichung für den Streuprozess. Allerdings werden beim Streuprozess alle weitreichenden Wechselwirkungen vernachlässigt.

Die exergonischen RET-Koeffizienten (also die Übergänge mit $N_a \geq N_e$ und $J_a \geq J_e$; wobei die Indizes a und e den Ausgangs- bzw. Endzustand kennzeichnen) werden durch die Gleichung 2.26 beschrieben.

$$k_{N_a J_a \rightarrow N_e J_e} = (2J_e + 1) \sum_{L=N_a-N_e}^{N_a+N_e} M_L^{N_a J_a N_e J_e} |A_L^{N_a N_e}|^2 k_L \quad (2.26)$$

- $M_L^{N_a J_a N_e J_e}$: Kopplungsterm molekularer Drehmomente
- $A_L^{N_a N_e}$: Adiabaticitätsterm
- k_L : Basiskoeffizient

Die endergonischen RET-Koeffizienten werden über das *Prinzip des detaillierten Gleichgewichts* durch Gleichung 2.27 repräsentiert [53].

$$k_{N_e J_e \rightarrow N_a J_a} = \frac{2J_a + 1}{2J_e + 1} \exp\left(-\frac{E_{N_a} - E_{N_e}}{k_B T}\right) k_{N_a J_a \rightarrow N_e J_e} \quad (2.27)$$

E_{N_a}, E_{N_e} : Energie des Ausgangs- und Endzustandes

Die zustandsspezifischen RET-Koeffizienten können nach Gleichung 2.26 als Linearkombination von Basiskoeffizienten k_L dargestellt werden. Die Variationsparameter M_L und A_L beschreiben die Drehmomentkopplungen und den Einfluss weitreichender Wechselwirkungen. Die Basiskoeffizienten k_L können durch verschiedene *Fitting Laws* abgeschätzt werden. In diesem Fall wird eine Kombination des EGL-Gesetzes (Exponential Gap Law) von *Procaccia und Levine* [57] mit dem SPG-Gesetz (Statistical Power Gap Law) von *Brunner et al.* [58] verwendet.

$$k_L \equiv k_{F_1(L) \rightarrow F_1(0)} = C \left(\frac{E_L}{B_v}\right)^{-\alpha} \exp\left(-\frac{\beta E_L}{k_B T}\right) \quad (2.28)$$

B_v : Rotationskonstante

Mit diesem Scaling Formalismus können alle RET-Koeffizienten des Vibrationsniveaus $v' = 0$ mit Hilfe von nur vier Parametern abgeschätzt werden. Die Parameter wurden anhand des vorhandenen experimentellen Datensatzes angepasst [8]. *Rahmann et al.* [59] zeigten, dass der für die Berechnung der zustandsspezifischen RET-Koeffizienten für $v' = 0$ verwendete Satz von Parametern auch in den Vibrationszuständen $v' = 1$ bis $v' = 3$ eingesetzt werden kann.

2.3.1.2 Elektronische Fluoreszenzlöschung (Quenching)

Unter dem Begriff des Quenchings versteht man alle Reaktionskanäle, die zu einem kollisionsinduzierten, strahlungslosen Abbau der Fluoreszenzintensität führen. Die Stoßquerschnitte, die zu einer Fluoreszenzlöschung führen, hängen wesentlich von der Natur des jeweiligen Stoßpartners und der Badtemperatur ab.

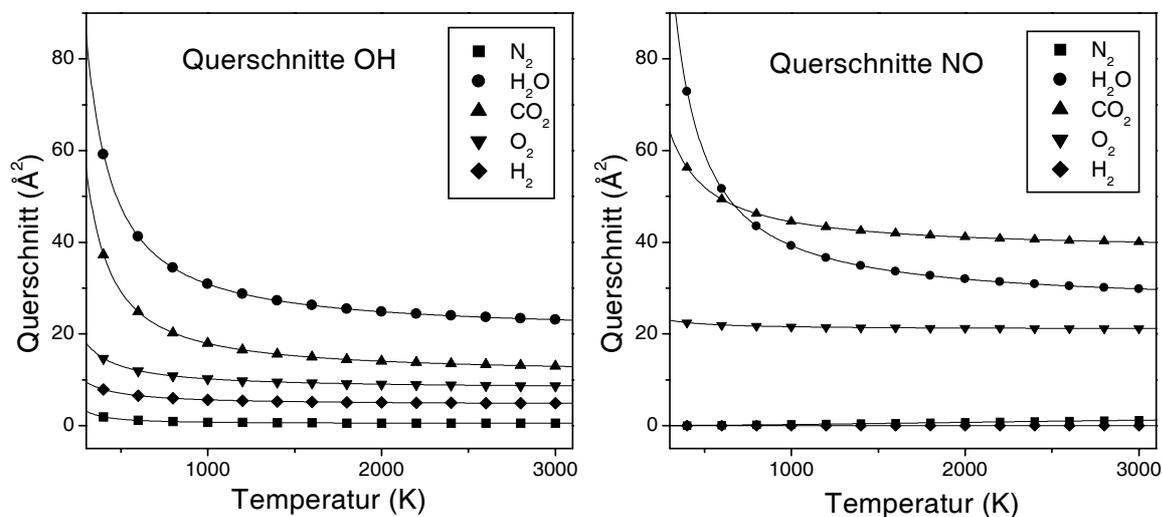
Thermisch gemittelte Quenchingkoeffizienten wurden für den OH $A^2\Sigma^+ v' = 0$ Zustand bei 1200 K für H, H₂O, H₂, O₂ [60] und N₂ [61] und bei Raumtemperatur für H₂O [62,63] ermittelt. Für die zustandsspezifischen Quenchingkoeffizienten wurde eine Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl gefunden. *Copeland et al.* [62] ermittelten eine Abnahme der zustandsspezifischen Quenchingkoeffizienten bei 300 K von 15 % von $N' = 7$ gegenüber $N' = 0$, *Cleveland et al.* [63] sogar eine Abnahme von 40 % für $N' = 16$ gegenüber $N' = 3$ mit H₂O als Stoßpartner. *Jeffries et al.* [64] fanden bei Messungen von 1200 K bis 2300 K bei Flammenbedingungen ebenfalls den Abfall des thermisch gemittelten Stoßquerschnittes mit der Rotationsquantenzahl. Dieser zeigte sich seinerseits temperaturabhängig, sodass bei 2300 K nur noch eine Abnahme von 6 % für $N' = 16$ gegenüber $N' = 3$ gefunden wurde. Fluoreszenzmessungen von *Bailey et al.* [65] ergaben einen Abfall der Quantenausbeute um 25 % aufgrund wachsender Stoßquerschnitte von N₂, O₂ und CO₂ zwischen 204 K und 294 K. *Paul et al.* [66] ermittelten spezifische Quenchingkoeffizienten für die Vibrationszustände $v'=1, 0$ für Ar, CO, CO₂, Kr, N₂, NO, O₂ und Xe bei 1900 K und 2300 K in einem Stoßwellenrohr. Die spezifischen Koeffizienten besitzen bei dieser Temperatur nach *Paul et al.* [66] keine Rotationsabhängigkeit mehr. *Copeland et al.* [67] erweitern die Daten zustandsspezifischer Koeffizienten der Vibrationszustände $v' = 0, 1$ für $N' = 0, 4$ der Stoßpartner CF₄, CH₄, CO₂, H₂O, NH₃, N₂, N₂O und SF₆ bei Raumtemperatur. Beim Vergleich wurden für $v' = 1$ nahezu gleiche, wenn nicht größere Stoßquerschnitte als für $v' = 0$ gefunden. Zur Abschätzung der zustandsspezifischen Quenchingkoeffizienten schlug *Kienle* [8], aufgrund des Vergleichs von Simulationen der Fluoreszenzabklingkurven mit den von *Lee* [68] ermittelten Daten aus Experimenten zur Lebensdauerbestimmung bei 1360 K, folgenden empirischen Zusammenhang vor:

$$k_N^Q = k_0^Q \cdot \exp(-aN). \quad (2.29)$$

Für den temperaturabhängigen Parameter a wurde nach den Werten von *Jeffries* [64] folgende lineare Beziehung postuliert:

$$a = 0.0455 + T \cdot (-2 \cdot 10^{-5}). \quad (2.30)$$

Eine entsprechende Abhängigkeit der Stoßquerschnitte für das Quenching von NO $A^2\Sigma^+$ wurde nicht gefunden. Zu diesem Radikal gibt es ebenfalls eingehende Studien



| Stoßpartner | OH $\sigma_{\infty}(\text{Å}^2)$ | NO $\sigma_{\infty}(\text{Å}^2)$ |
|------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| N ₂ | 0.4 | 3.98 |
| O ₂ | 8 | 21 |
| H ₂ O | 20 | 26 |
| H ₂ | 4.5 | 0.001 |
| CO ₂ | 11 | 38 |

Abb. 2.7: Quenchingverhalten von OH und NO im Vibrationszustand $v'=0$ mit ausgesuchten Stoßpartnern nach *Tamura et al.* [81].

des temperaturabhängigen Quenchingverhaltens unterschiedlichster Stoßpartner. Es wurden mittels beheizter Quarzzellen im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zu 1600 K Quenchquerschnitte für den Vibrationszustand $v' = 0$ von flammenrelevanten Spezies als Stoßpartner, wie CO, CO₂, H₂O, O₂, NO und N₂ [65, 69–76], sowie für $v' = 0, 1, 2$ bei Raumtemperatur für NO und N₂ ermittelt. Für höhere Temperatur bis zu 4500 K wurden Messungen im Stoßwellenrohr für Ar, N₂O, CO, CO₂, H₂O, O₂, H₂, NO und N₂ [77–79] und in hauptsächlich durch H₂O dominierten Flammen [80] durchgeführt.

Die Temperaturabhängigkeit der Stoßquerschnitte von OH und NO lässt auf die Bildung eines Stoßkomplexes schließen, der durch den attraktiven Anteil im Wechsel-

wirkungspotential dominiert wird. *Lin et al.* [82] berücksichtigten dabei ein Lennard-Jones-artiges attraktives Potential zwischen dem OH-Radikal und dem Stoßpartner. Dieses Modell lieferte jedoch nur eine unzureichende Übereinstimmung bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Quenchingquerschnitte. In einem weiteren Modell wurden von *Fairchild et al.* [60] statt des Lennard-Jones-Potentials Multipol-Wechselwirkungen verschiedenen Grades und ein repulsives Zentrifugalpotential verwandt. Das OH-Radikal unterscheidet sich dabei von dem NO-Radikal durch ein wesentlich größeres Dipolmoment von 2.0 D [26] gegenüber 1.1 D [83]. Beim NO-Radikal spielen andererseits durch eine höhere Polarisierbarkeit die induzierten Multipolmomente im Potential eine größere Rolle. Durch stärkere Molekülrotationen nimmt im zeitlichen Mittel der Dipolcharakter des OH-Radikals und damit die Anisotropie des für die Bildung des Stoßkomplexes verantwortlichen Potentials ab. Hierdurch wird für höhere Rotationsquantenzahlen beim OH-Radikal das attraktive Potentialminimum abgeschwächt. Dieses Modell liefert über weite Bereiche eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten der meisten Stoßpartner, erklärt jedoch nicht, dass Spezies wie N_2 oder CF_4 so gut wie überhaupt kein Quenching verursachen. Durch einen für das Quenching von NO $A^2\Sigma^+$ ursprünglich postulierten Harpunen Mechanismus [72, 75, 76] kann diese Tatsache auch für das OH erklärt werden. In diesem Modell wird in einem einleitenden Schritt ein Elektron vom Stoßpartner auf das Radikal übertragen. Bei der Rückübertragung des Elektrons im Ion-Ion-Komplex geht das Radikal strahlungslos in den Grundzustand über. Explizit wurde dieses Modell von *Paul et al.* für beide Radikale vorgestellt [84, 85]. *Bailey et al.* [86] kombinierten die Modelle von *Fairchild et al.* und *Paul et al.* für die Beschreibung des Quenchings von OH. Sie postulierten ein Harpunen Modell als Quenchingkanal, berücksichtigten bei der Annäherung der Stoßpartner jedoch Multipol-Wechselwirkungen. *Tamura et al.* [81] stimmten mit der Beschreibung von *Paul et al.* überein, passten die Temperaturabhängigkeit der Stoßquerschnitte jedoch mit Exponentialfunktionen an. Mit diesen Funktionen lassen sich die Temperaturabhängigkeiten der Quenchingquerschnitte von OH und NO von Raumtemperatur bis hin zu Flammentemperatur mittels weniger Parameter beschreiben (siehe Abb. 2.7).

2.3.1.3 Vibrationsenergietransfer (VET)

Der Vibrationsenergietransfer ist der Prozess, bei dem das OH- oder NO-Radikal durch Stöße mit Teilchen aus der Umgebung seinen Vibrationszustand ändert, ohne dass es zu einem elektronischen Übergang kommt. Obwohl dieser Prozess die Änderung des Rotationszustandes beinhalten kann, ist er nicht durch Drehmomentkoppelungen bestimmt wie der RET. Bei Vibrationsquanten von 3181 cm^{-1} und 2371 cm^{-1} gegenüber Rotationsquanten von nur 17.4 cm^{-1} und 2.0 cm^{-1} für den A $^2\Sigma^+$ Zustand von OH bzw. NO besitzt das streutheoretisch hergeleitete ECS-Gesetz keine Gültigkeit mehr. Geometrisch wird für einen effektiven VET Prozess ein co-linearer Stoßkomplex favorisiert [87]. In einem Fluoreszenzspektrum macht sich der Vibrationsenergietransfer durch das Auftauchen neuer Vibrationsbanden bemerkbar. Für das OH-Radikal wurde dieser Prozess für den $v' = 1 \rightarrow 0$ Übergang eingehend untersucht. Für das NO-Radikal liegen hingegen nur wenige Messungen vor [79, 88–90].

Wie beim Quenching sind beim Vibrationsenergietransfer die Wirkungsquerschnitte abhängig von der Rotationsquantenzahl [91]. Frühe OH-LIF Studien von *Lengel und Crosley* [92] belegen einen abnehmenden Trend des Energietransfers mit wachsenden Quantenzahlen von OH $v'=1 \rightarrow 0$ mit den Stoßpartnern H_2 , D_2 und N_2 und lassen so auf ein anisotropes Wechselwirkungspotential schließen. *Copeland et al.* [67] erweitern den Datensatz der VET Koeffizienten für OH($A^2\Sigma^+, v'=1$) bei Raumtemperatur um die Stoßpartner CF_4 , CH_4 , CO_2 , H_2 , NH_3 , N_2 , N_2O und SF_6 . Dabei wurden die Stoßpartner in drei Kategorien bezüglich ihres Quenching- und VET-Verhaltens eingeteilt. (i) Stark polare Spezies, wie H_2O , besitzen einen großen Quenchingquerschnitt mit einem vergleichsweise kleinen VET Querschnitt; (ii) Spezies wie CH_4 , CO_2 und N_2O weisen sowohl für den VET als auch für das Quenching vergleichbare Wirkungsquerschnitte auf; (iii) inerte Spezies wie CF_4 , N_2 und SF_6 besitzen große Querschnitte für den VET, sind aber ineffiziente Quencher. *Paul* [66] ermittelte im Rahmen von Experimenten am Stoßwellenrohr verschiedene VET Stoßquerschnitte von Ar, CO, CO_2 , Kr, N_2 , NO, O_2 und Xe im Temperaturbereich von 1900 K bis 2300 K. Von *Crosley* [93] wurde weiterhin die Abhängigkeit der totalen VET Koeffizienten von der Temperatur untersucht. *Lengel* [92] fand eine Übereinstimmung der Abhängigkeit der VET-Querschnitte von den Rotationsquantenzahlen für ver-

schiedene Vibrationszustände. *Smith* [94] beschrieb bei Messungen in einer mageren atmosphärischen CH_4/Luft -Flamme eine Umverteilung der Rotationszustände beim VET Prozess. Die Verteilung der Rotationszustände im durch VET populierte Vibrationsniveau kann annähernd durch eine Boltzmann-Verteilung beschrieben werden [45, 67, 92, 94–97]. Die der Boltzmann-Verteilung entsprechende Temperatur (apparente Temperatur) steht jedoch nicht in Bezug zur Flammentemperatur, sondern weist stets einen höheren Wert auf. *Williams* und *Crosley* [98] beschrieben diese Verteilung mittels einer zusammengesetzten Funktion aus zwei Boltzmann-Verteilungen und erreichten so eine größere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Für eine genauere Beschreibung des VET Prozesses, der zu solch einer Rotationsverteilung führt, wurden verschiedene Modelle diskutiert [95]. Das von *Rahmann et al.* [59] favorisierte Modell fächert den totalen VET Koeffizienten eines Anfangsniveaus in einen Satz für die Zielniveaus zustandsspezifischer VET-Koeffizienten auf. Die Rotationsverteilung mit der Tendenz einer erhöhten apparenten Temperatur wird dabei durch die Gewichtung der einzelnen Übergänge mit der Entartung $(2J + 1)$ der Zielniveaus simuliert.

2.3.2 Prädissoziationseffekte

Bei der Prädissoziation handelt es sich um einen Reaktionskanal, der das Teilchen auch weit unterhalb der Dissoziationsgrenze zerfallen lässt. Dies geschieht durch Wechselwirkung mit alternativen Zuständen, die repulsiv oder ihrerseits dissoziativ wirken. Der NO A-Zustand ab $v' = 4$ prädissoziiert durch Wechselwirkung mit dem Kontinuum des NO X-Zustandes [39] (siehe Abb. 2.4). Der OH $\text{A}^2\Sigma^+$ Zustand wird ab dem Vibrationsniveau $v' = 3$ von Prädissoziation bestimmt [99, 100]. Für den Vibrationszustand $v' = 2$ ist die Prädissoziation für eine genaue quantitative Betrachtung ebenfalls nicht zu vernachlässigen [28, 59, 101]. Die prädissoziativen Eigenschaften sind hier durch Kopplungen des $\text{A}^2\Sigma^+$ Zustandes mit den repulsiven $^4\Sigma^-$, $^2\Sigma^-$ Zuständen und dem $^4\Pi$ Zustand zu erklären (siehe Abb. 2.3). Sie haben ihren Ursprung in der $\text{O}(^3P) + \text{H}(^2S)$ Dissoziationsgrenze des OH-Grundzustandes [28] und kreuzen die Potentialkurve des $\text{A}^2\Sigma^+$ Zustandes oberhalb des dritten Vibrationsniveaus. Die Prädissoziation nimmt allgemein mit der Rotation des Moleküls zu. Sie wird z.B.

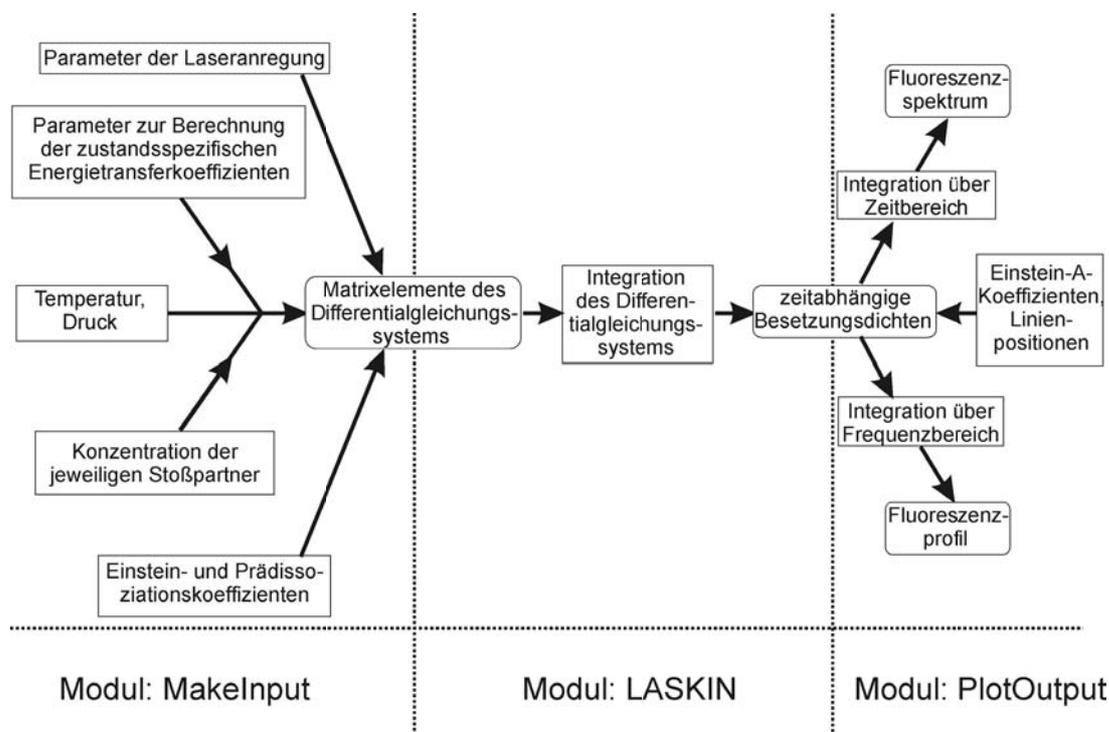


Abb. 2.8: Schematischer Aufbau des Simulationsprogramms LASKIN.

ebenfalls in den Zuständen $v' = 0$ und $v' = 1$ beim OH ab dem Rotationsniveau 23 bzw. 15 beobachtet [102].

2.4 Simulation von Fluoreszenzspektren mit LASKIN

Für eine Interpretation von Fluoreszenzspektren ist die Simulation dieser Spektren oftmals hilfreich. Erst beim Vergleich von Messungen mit Simulationen können genauere Aussagen über die einander überlagernden Energietransferprozesse gemacht werden. Das Simulationsprogramm LASKIN [103] ist hierfür bestens geeignet und wurde eigens für diesen Zweck programmiert. Das in mehreren Diplomarbeiten und Dissertationen sukzessiv weiter entwickelte Programm ist inzwischen fähig, zeit- und wellenlängenaufgelöste Fluoreszenzspektren der Radikale OH, CH und NO zu simulieren. Gegenüber anderen Simulationsprogrammen (LIFBASE [104], LIFSim [105]) be-

sitzt dieses Programm die Fähigkeit, alle zustandsspezifischen stoßinduzierten Energietransferprozesse in die Simulation einzubeziehen. Im Rahmen dieser Arbeit ist das Programm um die Simulation polarisationsaufgelöster Spektren erweitert worden. Diese Erweiterung beinhaltet vor allem die Betrachtung der Veränderung der Polarisation durch die zustandsspezifischen Energietransferprozesse. Das Simulationsprogramm LASKIN setzt sich aus drei Modulen zusammen.

Das erste Modul *MakeInput* stellt eine Matrix aus zustandsspezifischen Energietransferraten auf. Dazu werden die Systemparameter Druck, Temperatur, Stoßpartner und deren Konzentrationen benötigt. Aus diesen Parametern berechnet das Programm mit Hilfe der in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Modelle und Abhängigkeiten einen Satz von Raten, der die komplette Dynamik des angeregten Zustands beschreibt. Für das OH-Radikal beschränkt man sich dabei für jedes Vibrationsniveau auf die Rotationszustände $N' = 0 - 20$, da selbst bei Flammentemperaturen von 2500 K nur 1.5 % der Besetzung auf Zustände $N > 20$ fallen. Die Anregung wird durch das Laserprofil und die Laserleistung sowie die genauen Anregungslinien beschrieben. Aus der Zustandsdichtebestimmung des Ausgangszustandes, berechnet über die Temperaturverteilung, wird mit den entsprechenden Einsteinkoeffizienten die Rate der Anregung bestimmt. Das Modul *LASKIN* besteht aus einem Differentialgleichungslöser. Mit seiner Hilfe wird aus dem Differentialgleichungssystem, bestehend aus den Gleichungen

$$\frac{dn_j}{dt} = \left(\sum_{i \neq j} R_{ij} n_i + \sum_{i \neq j} V_{ij} n_i \right) - n_j \left(\sum_{i \neq j} R_{ji} + \sum_{i \neq j} V_{ji} + Q_j + A_j + P_j \right) \quad (2.31)$$

aller j Zustände, eine zeitlich aufgelöste Besetzungsdichte aller Zustände berechnet. Hierbei sind R_{ij} , V_{ij} und Q_j die über alle Stoßpartner gewichteten RET, VET und Quenching Koeffizienten vom Zustand i zum Zustand j bzw. zum Grundzustand. A_j und P_j sind die spontanen Prozesse der Fluoreszenz und der Prädissoziation.

Das dritte Modul *PlotOut* berechnet mit einem Satz der Einstein-A-Koeffizienten alle aus den Zuständen resultierenden Übergänge. Hierbei können Fluoreszenzspektren zeitlich ausgewählter Bereiche sowohl als Linienspektren als auch mit verschiedenen Faltungsroutinen in beliebiger Auflösung berechnet werden. Desweiteren lassen sich auch zeitliche Verläufe für einzelne Zustände, Banden, Linien oder Wellenlängenbereiche darstellen.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

In dieser Arbeit wurden Fluoreszenzmessungen mit zwei verschiedenen Apparaturen durchgeführt, die im folgenden vorgestellt werden. Das erste Lasersystem bietet durch im Vergleich zu den zu beobachtenden Prozessen kurze Pulse die Möglichkeit einer Zeitauflösung. Mit einer nominellen Pulslänge von 80 ps lassen sich so die stoßinduzierten Prozesse in atmosphärischen Flammen mit Stoßzeiten von etwa 100 ps bis 200 ps zeitlich auflösen. Der Nachteil dieses Systems ist, dass aufgrund der extrem kurzen Pulse bei einer festen Repetitionsrate von nur 10 Hz die Aufnahmezeit der Fluoreszenz vergleichsweise lang ist.

Das zweite Lasersystem ist dem ersten, was die Aufnahmezeit angeht, überlegen. Bei Pulslängen von 20 ns und einer Repetitionsrate von bis zu 50 Hz beträgt sie hier nur wenige Sekunden. Die mit diesem System gemessenen Spektren besitzen daher ein äußerst günstiges Signal/Rausch-Verhältnis. Weiterhin lassen sich aufgrund der kurzen Aufnahmezeiten hintereinander aufgenommene Spektren miteinander vergleichen, da sie praktisch unter denselben Bedingungen gemessen worden sind. Bei der Pulslänge von etwa 20 ns ist eine zeitliche Auflösung atmosphärischer Flammen jedoch nicht mehr möglich.

Die Fluoreszenzmessungen von NO und OH wurden der Übersichtlichkeit bezüglich der Flammzusammensetzung halber in H₂-Flammen durchgeführt, die mit zwei kommerziellen Laborbrennern (Henckenbrenner, Schweißbrenner) erzeugt worden sind. Zusätzlich wurde NO in Gasgemischen bei Raumtemperatur in einer Zelle untersucht.

3.1 Das *Pikosekunden*-System

Das Kernstück des ersten Lasersystems, skizziert in Abbildung 3.1, ist der Titan:Saphir-Laser der Firma Spectra Physics, Modell Tsunami. Das aktive Medium ist ein mit Ti^{3+} dotierter Saphir-Kristall. Das Medium wird mit einem Ar^+ -Ionen Laser der Firma Spectra Physics, Modell BeamLok 2060 mit einer Leistung von 6 W gepumpt, wobei die Ti^{3+} -Ionen in einem Bereich von 400 nm bis über 600 nm absorbieren können. Der Fluoreszenzübergang erfolgt in einem Bereich von 600 nm bis 1000 nm, sodass durch die geringe Überlagerung der Absorptions- und Emissionsbande ein recht großer Durchstimmbereich von 750 nm bis 900 nm abgedeckt werden kann.

Durch eine regenerative Modenkopplung (modelocking) durch einen akustooptischen Modulator (AOM) und eine Reduktion der Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD) durch ein Gires-Tournois Etalon (GTI) werden Pulse von 80 ps bei einer Repetitionsrate von 82 MHz mit einer Ausgangsleistung von einem Watt erzeugt. Die Reinheit der linearen Polarisation des Laserstrahls ist beim Austritt größer als 500:1.

Die Emissionswellenlänge des Ti:Saphir-Lasers wird durch ein Wavemeter (WS/6, HighFinesse) kontrolliert, die Pulsform durch einen Autokorrelator (PulseCheck, APE). Die Verstärkung der durch den Ti:Saphir-Laser erzeugten Strahlung erfolgt sukzessive durch einen regenerativen und zwei Linearverstärker (TSA50), die durch zwei gütegeschaltete Nd:YAG-Laser (Quanta Ray GCR130 & GCR190, Spectra Physics) mit einer Repetitionsrate von 10 Hz gepumpt werden. Durch die Synchronisation des Ti:Saphir-Lasers mit dem Verstärker ist es möglich, gezielt nur einzelne Pulse des Ti:Saphir-Lasers in das Verstärkersystem einzukoppeln. In dem regenerativen Verstärker werden die selektierten Pulse um einen Faktor $\approx 10^6$ verstärkt. Die Linearverstärker bewirken eine weitere Verstärkung um die Faktoren $\approx 2,5$ und ≈ 5 , sodass vor der Frequenzvervielfachungsstufe Pulsenergien von 10 mJ bis 15 mJ erreicht werden. Der Vorteil dieser Technik (*injection seeding*) ist, dass die Pulsform und Frequenz unabhängig vom Verstärkersystem nur durch den externen Ti:Saphir-Laser vorgegeben wird. Durch die Einkopplung der relativ schwachen, aber qualitativ guten Pulse des Ti:Saphir-Lasers (kurze Pulsdauer, geringe Bandbreite, hohe Durchstimmbarkeit) entsteht so energiereiche gepulste Laserstrahlung hoher Qualität.

Die Frequenzvervielfachung zur Erzeugung von UV-Strahlung von etwa 260 nm aus

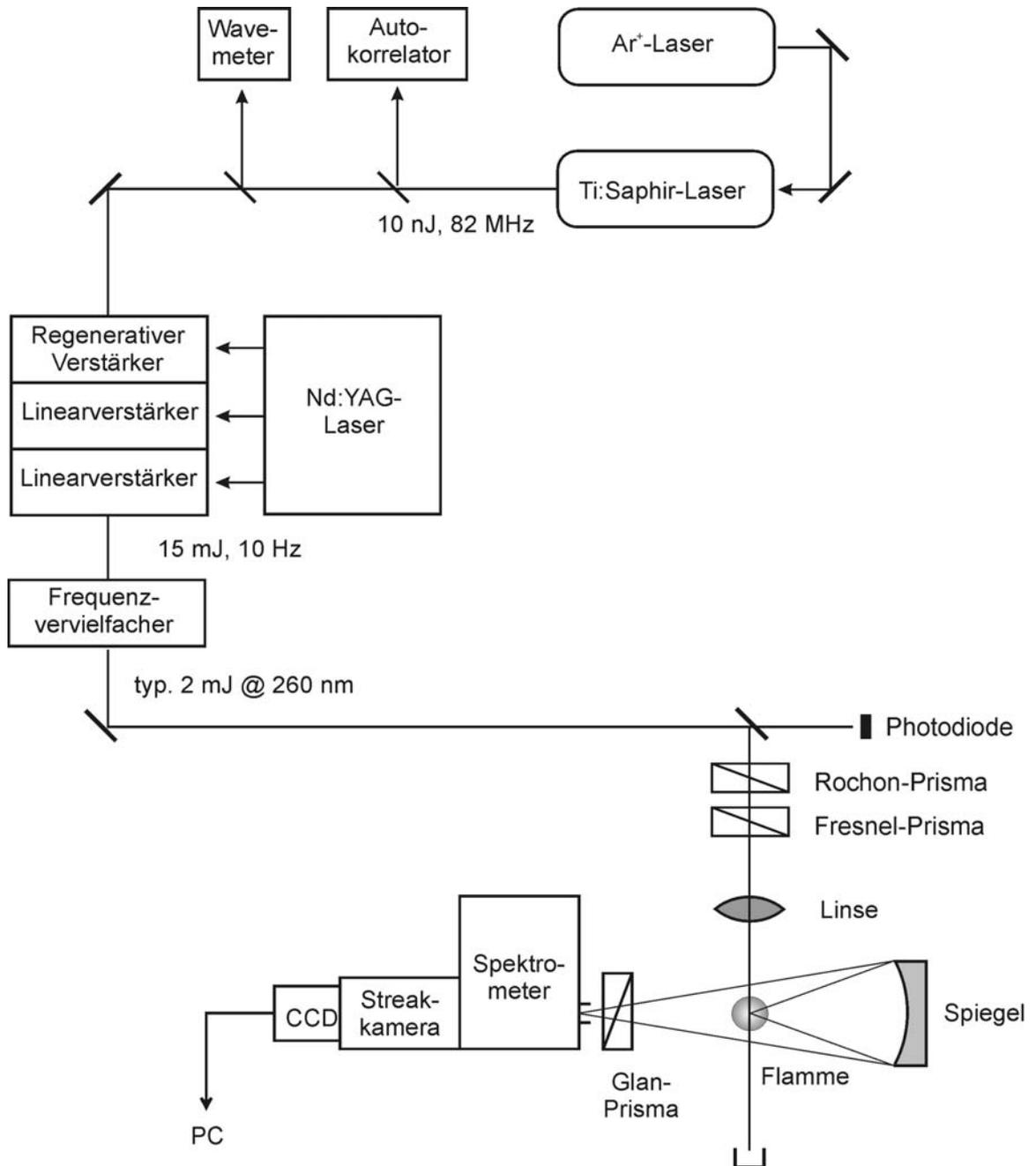


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus des *ps*-Lasersystems.

IR-Strahlung erfolgt für die Anregung des OH-Radikals mittels zweier KDP-Kristalle. Am ersten Kristall erfolgt eine Frequenzverdopplung, am zweiten wird durch einen Mischprozess aus der frequenzverdoppelten und der fundamentalen Wellenlänge die dritte harmonische Frequenz erzeugt. Bei einer Effizienz von $\approx 20\%$ werden typische Ausgangsenergien von 2 mJ erreicht. Die Anregung des NO-Radikals bei 205 nm erfolgt mit der vierten harmonischen Frequenz. Nach der Verdopplung am ersten KDP-Kristall erfolgt eine zweite Verdopplung durch einen BBO-Kristall. Eine maximale Effizienz von $\approx 1\%$ liefert so Pulsenergien von maximal 0.15 mJ.

Der Laserstrahl wird mit einer Linse ($f = 2\text{ m}$) auf einen Strahldurchmesser von ca. 1 mm im Detektionsvolumen fokussiert. Auf eine stärkere Fokussierung wird zur Vermeidung von Sättigungseffekten im Fluoreszenzsignal verzichtet. Die Emissionsstrahlung wird senkrecht zur Laserachse mittels eines Hohlspiegels ($d = 250\text{ mm}$, $f = 250\text{ mm}$) gesammelt und auf den Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet. Für eine gute spektrale Auflösung bei ausreichender Lichtintensität beträgt die Öffnung des Spaltes $100\text{ }\mu\text{m}$.

Das Spektrometer SpectraPro-275i der Firma Acton Research Corporation bietet die Option, zwischen drei Beugungsgittern auszuwählen. Die Gitter mit Gitterkonstanten von $1/3600\text{ mm}$, $1/1800\text{ mm}$ und $1/150\text{ mm}$ unterscheiden sich durch ihre Wellenlängenauflösung und das simultan detektierbare Sichtfenster. In der Bildebene befindet sich senkrecht zum Eintrittsspalt des Monochromators der Eintrittsspalt der Streak-Einheit. Die Öffnung beträgt $300\text{ }\mu\text{m}$. Die Streak-Einheit C2830 der Firma Hamamatsu dient zur zeitlichen Auflösung des Fluoreszenzsignales. Das strichförmige, wellenlängenaufgelöste Fluoreszenzsignal löst aus einer Photokatode Elektronen heraus, die durch eine Beschleunigungsspannung auf eine *micro channel plate* (MCP) gelenkt werden. Die MCP dient als Bildverstärker. Die Elektronen werden durch eine zweite, zeitlich variable Spannung seitlich abgelenkt. Die wählbaren Zeitfenster der Streak-Kamera sind 0.5 ns, 1 ns, 2 ns, 5 ns und 10 ns. Nach Verstärkung durch die MCP treffen die Elektronen auf einen Phosphorschirm P20 (siehe Abbildung 3.2). Die Phosphoreszenz wird mit einer CCD-Kamera (Modell C4880, Hamamatsu, 1000×1018 Bildpunkte) aufgenommen. Für polarisationsaufgelöste Messungen gewährleistet ein Rochon-Prisma die lineare Polarisation des Lasers. Durch Kombination der Einstellungen von einem Glan-Thompson-Polarisator direkt vor dem

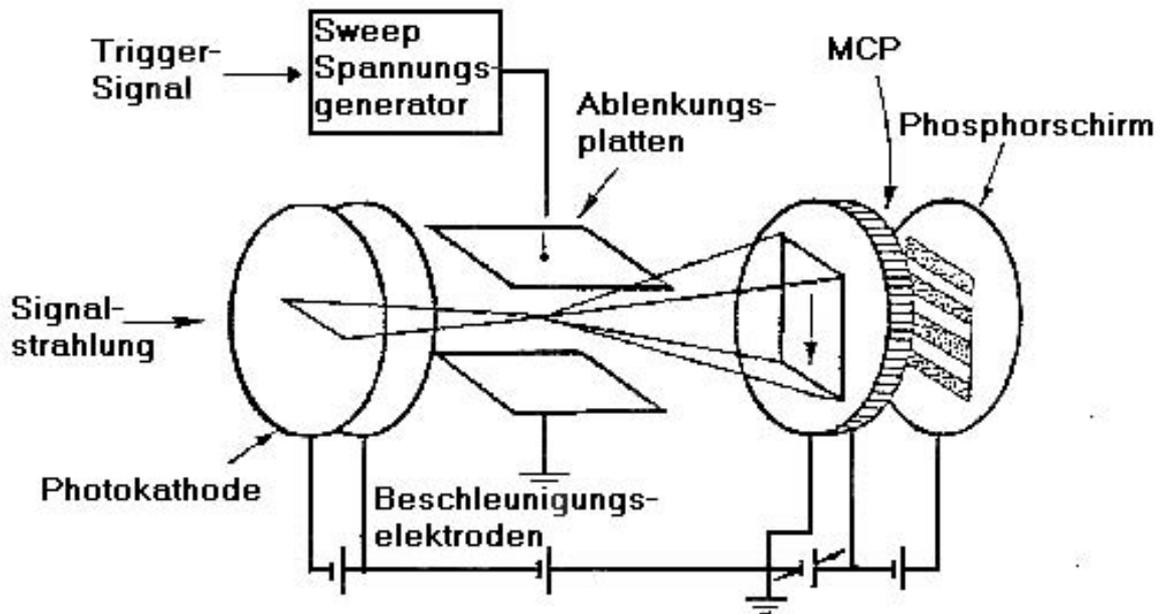


Abb. 3.2: Funktionsprinzip der Streak-Einheit [106].

Eintrittsspalt des Detektionssystems und einem Fresnel-Rhombus im Strahlengang des Lasers hinter dem Rochon-Prisma kann jetzt die parallele und vertikale Fluoreszenzgeometrie eingestellt werden. Die entsprechenden geometrischen Anordnungen werden in Kapitel 6 beschrieben (siehe Abb. 6.3).

Zur Protokollierung der Laserintensität wird das Streulicht des Lasers hinter dem letzten, hochreflektierenden Spiegel mit einer Photodiode gemessen. Das Signal wird über einen Boxcar-Integrator (Stanford Research Systems SRS 250) integriert und über einen Computer ausgelesen. Das Signal ist proportional zur Laserenergie.

3.2 Das Nanosekunden-System

Das *ns*-Lasersystem, skizziert in Abbildung 3.3, besteht aus einem Farbstofflaser (LAS, LDL 205), gepumpt von einem mit XeF betriebenen Excimerlaser (Lambda Physics, Compex 150T). Bei einer festen Wellenlänge von 351 nm produziert der Excimerlaser mit einer variablen Repetitionsrate von bis zu 50 Hz Laserpulse von 150 mJ. Zur Anregung von OH und NO bei etwa 280 nm bzw. 225 nm wer-

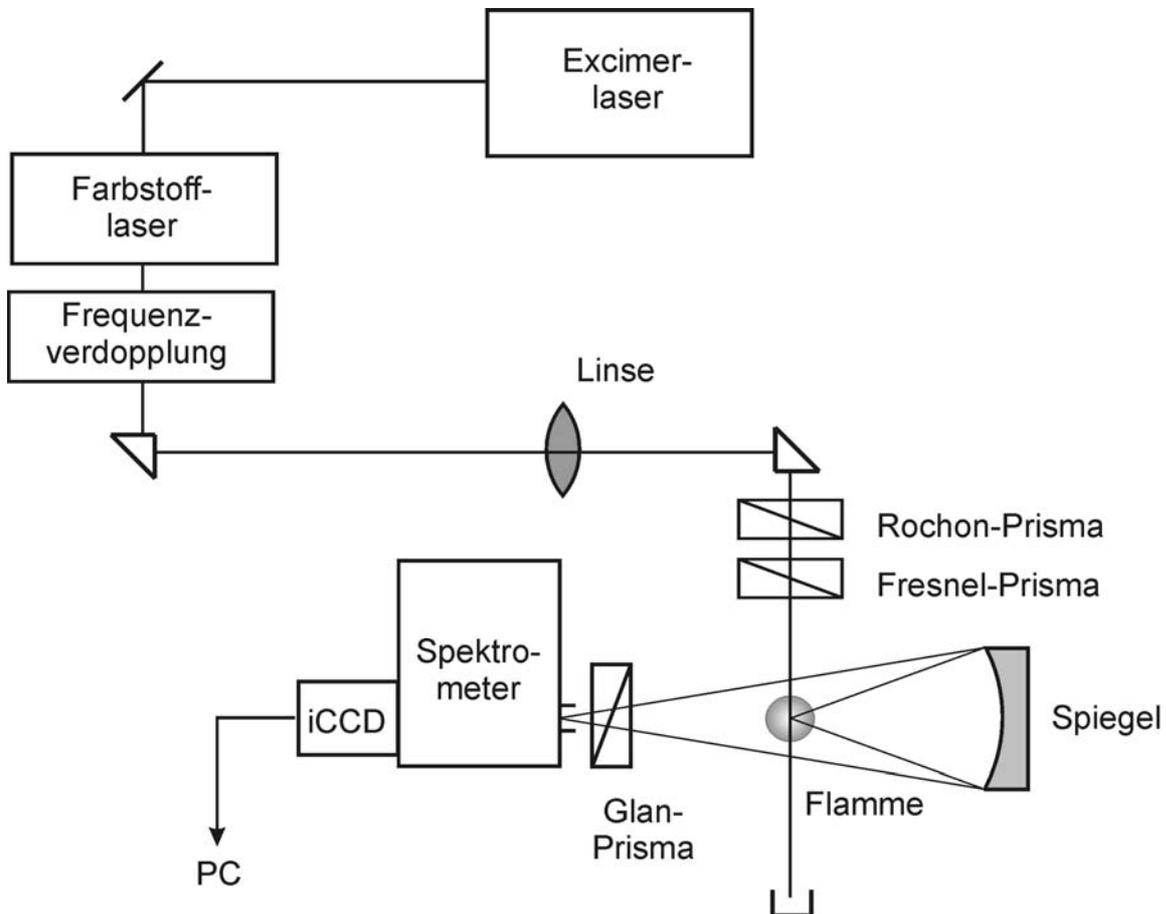


Abb. 3.3: Schematische Darstellung des *ns*-Lasersystems.

den die Laserfarbstoffe Rhodamin 19 und Coumarin 120 mit Konzentrationen von 1.2 g/l bzw. 0.25 g/l in Ethanol für den Oszillator und 0.25 g/l bzw. 0.08 g/l für den Verstärker verwendet. Mit diesen Farbstoffen kann die Ausgangswellenlänge des Farbstofflasers in Bereichen von 562 nm bis 572 nm und 428 nm bis 457 nm durchgestimmt werden. Nach einer Frequenzverdopplung durch einen BBO-Kristall können so die benötigten Wellenlängenbereiche von 281 nm bis 286 nm und 214 nm bis 228.5 nm erreicht werden. Über Quarzprismen geleitet, wird die Laserstrahlung mit einer Linse ($f=1000$ mm) 10 cm hinter der Flamme fokussiert. Möglichen Sättigungseffekten bei zu großer Energiedichte wird mit einem Strahldurchmesser von etwa 1 mm im Probevolumen vorgebeugt. Die Detektionsachse befindet sich senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lasers. Mit einem Sammelspiegel ($f=125$ mm, $d=125$ mm) wird die

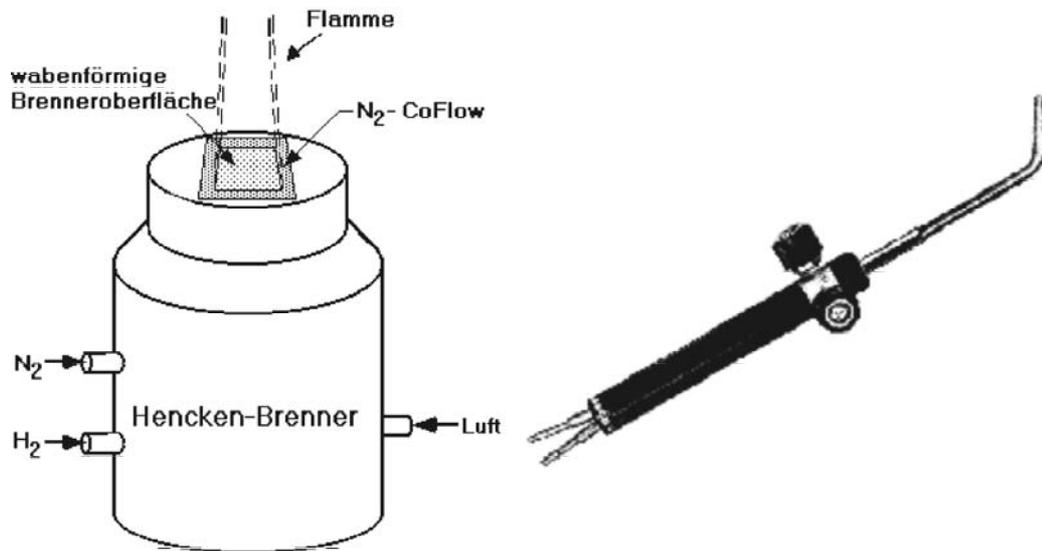


Abb. 3.4: (links) Schematische Darstellung des Henckenbrenners. (rechts) Darstellung des Schweißbrenners.

Fluoreszenz auf den Eintrittspalt des Monochromators fokussiert. Der Monochromator (SpectraPro-306i, Acton Research) bietet wie beim *ps*-Lasersystem die Wahl zwischen drei Gittern (siehe Abschnitt 3.1). Detektiert wird die wellenlängenaufgelöste Fluoreszenz mit einer CCD-Kamera (Flamestar II, 384×286 Bildpunkte). Dieselbe Anordnung von Rochon-Prisma, Fresnel-Rhombus und Glan-Thompson-Prisma wie beim *ps*-Lasersystem, gewährleistet die polarisationsaufgelöste Messung. Da die Laserenergie bei diesem Versuchsaufbau weitestgehend konstant ist, braucht sie zum direkten Vergleich der Messungen untereinander nicht eigens protokolliert werden.

3.3 Untersuchungsobjekte

3.3.1 Brennertypen und Gaszelle

In dieser Arbeit wurden Laborbrenner der Firma Hencken und ein kommerzieller Minitherm-A Schweißbrenner der Firma Messer-Griesheim zur Erzeugung definierter Flammen verwendet (siehe Abb. 3.4). Das Probenvolumen befindet sich, solange es nicht anders beschrieben wird, 2 mm oberhalb der Brenneroberfläche.

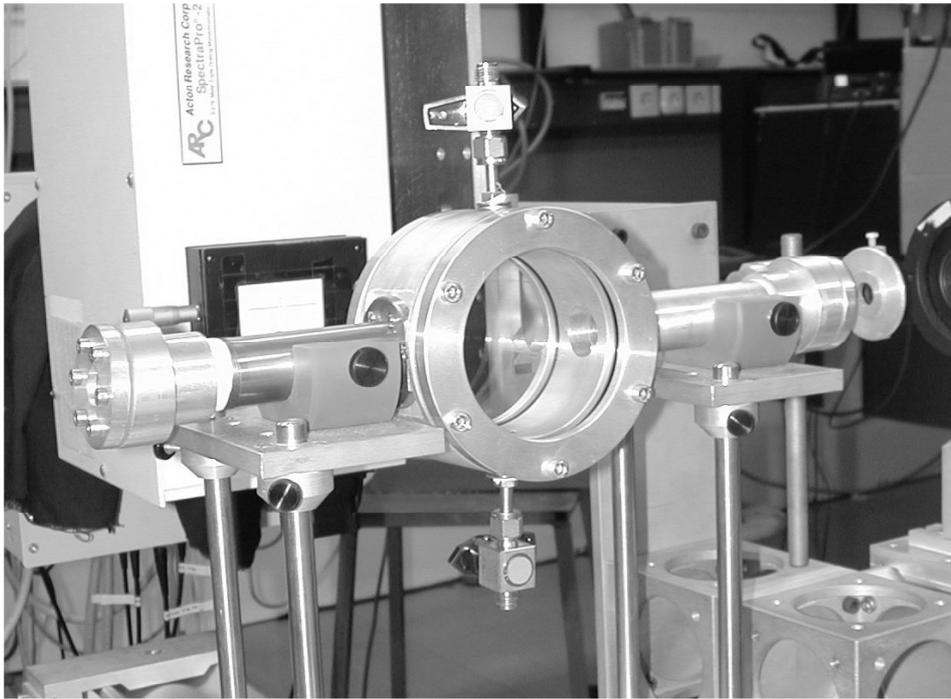


Abb. 3.5: Gaszelle für Kaltgasmessungen

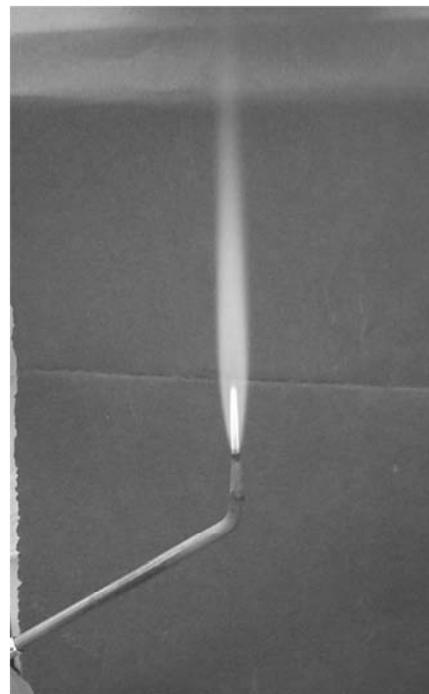


Abb. 3.6: (links) Henckenbrenner, (rechts) Schweißbrenner

Der Henckenbrenner besitzt an seiner Oberfläche eine Vielzahl von wabenförmig angeordneten Düsen. Durch diese Düsen strömen Brennstoff bzw. Oxidator aus. Die Flamme des Henckenbrenners ist demnach eine Agglomeration von kleinen Diffusionsflammen, die in ihrer Summe eine vorgemischte laminare Flamme bildet. Der Vorteil dieses Brenners ist, dass im Gegensatz zu anderen planaren Brennertypen (z.B. McKenna-Brenner) weniger Wärmerücktransport zur Brenneroberfläche durch eine leicht abgehobene Flammenfront stattfindet. Zusätzlich kann durch am Rand angebrachte Düsen die Flamme mit einem Inertgas stabilisiert werden.

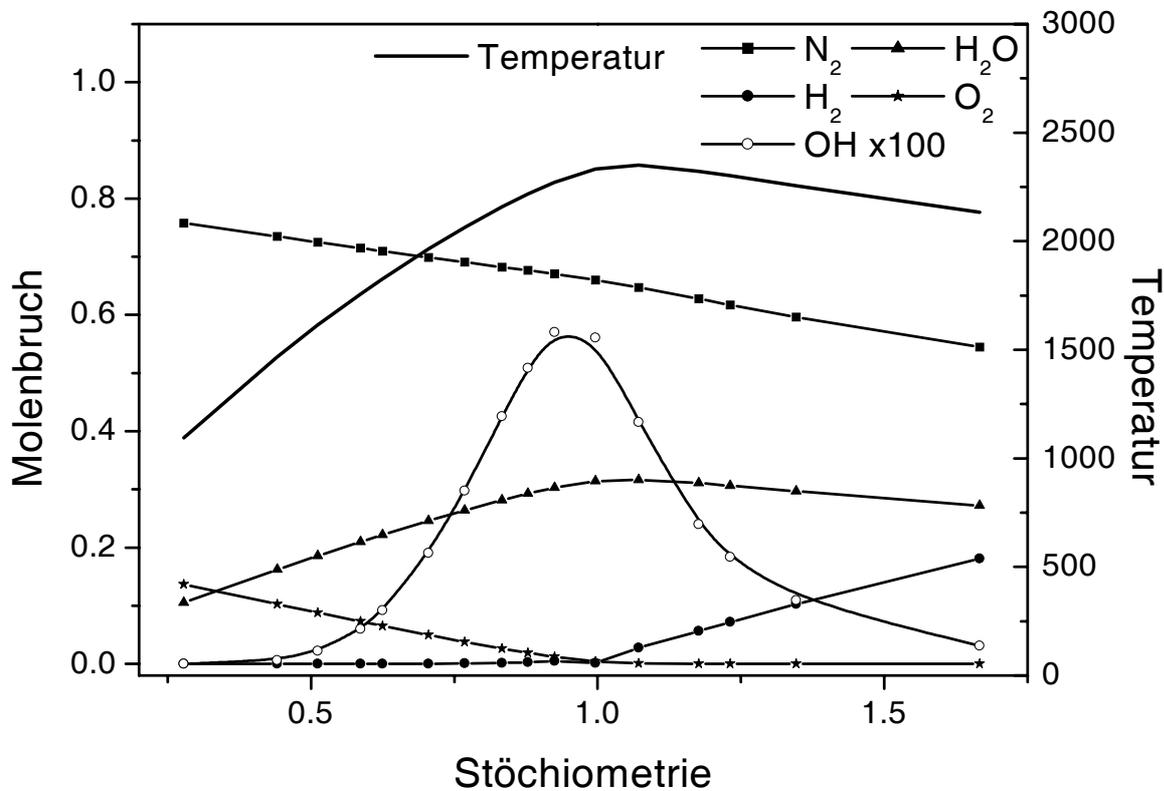
Im Schweißbrenner werden Brennstoff/Oxidator-Gemische verbrannt. Diese vorgemischten Flammen sind jedoch nicht laminar, sondern werden durch turbulente Gaseinwirbelungen bestimmt. Da dieser Brenner jedoch die Verwendung reinen Sauerstoffs als Oxidator zulässt, können wesentlich höhere Temperaturen und damit auch höhere OH- bzw. NO-Konzentrationen erzeugt werden.

Die NO-Messungen wurden zum Teil in einer Gaszelle durchgeführt. Durch das Design der Zelle ist sie nicht temperierbar, sodass alle Messungen mit dieser Zelle bei Raumtemperatur aufgenommen worden sind.

3.3.2 Flammenszusammensetzung und Gasmischungen

Für alle Messungen des OH-Radikals wurde wegen der Übersichtlichkeit der Stoßumgebung eine H₂/Luft-Flamme verwendet. Durch die Verwendung des Henckenbrenners kann diese Flamme in erster Näherung adiabatisch berechnet werden. Das Simulationsprogramm NASA [107] liefert aus den Gaszusammensetzungen unter Benutzung einer thermodynamischen Datenbank die wichtigsten verbrennungsrelevanten Spezies in der Flamme sowie ihre Temperatur. Für die H₂/Luft-Flamme sind in Abb. 3.7 diese Profile in Abhängigkeit von der Stöchiometrie Φ dargestellt, dem Verhältnis von Brennstoff zu Oxidator¹. Die mit Abstand am stärksten vertretenen Spezies sind die Edukte H₂, O₂ und N₂ sowie das Produkt H₂O. Bei der Variation der Stoßumgebung in der Flamme ist besonders das Verhältnis von N₂ zu H₂O interessant. Gerade diese beiden Spezies sind nicht nur die beiden Hauptbestandteile der H₂/Luft-Flamme,

¹Das Verhältnis ist normiert, sodass bei optimalem Verhältnis die Stöchiometrie $\Phi = 1$ beträgt. Flammen mit $\Phi < 1$ sind brennstoffarm, Flammen mit $\Phi > 1$ brennstoffreich.


 Abb. 3.7: Adiabatische Zusammensetzung einer H_2/Luft -Flamme.

sie besitzen auch die extremsten Stoßquerschnitte für das Quenching und den VET mit gegensätzlichem Verhalten. H_2O ist mit Abstand der effektivste Quencher in der Flamme, N_2 der schlechteste. Beim VET besitzt umgekehrt H_2O mit Abstand den kleinsten Querschnitt. Ihr Verhältnis bestimmt somit hauptsächlich die Stoßumgebung der Flamme.

Die Variation der Flammenstöchiometrie bei Verwendung des Henckenbrenners erfolgte im Experiment zwischen $\Phi = 0.5$ und $\Phi = 1$. In diesem mageren Bereich steigt durch Erhöhung des Brennstoffanteils die H_2O -Konzentration bis auf das Maximum an. Die N_2 -Konzentration fällt bei stetig sinkendem Luftanteil gleichmäßig über den gesamten Bereich von $\Phi = 0.5$ bis $\Phi = 1$ hinweg ab. Der Bereich zwischen $\Phi = 0.5$ und $\Phi = 1$ ist demnach der Bereich der größten Änderung des $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnisses (siehe Abb. 3.7). Die Temperatur steigt in diesem Bereich nach adiabatischer Berechnung von 1590 K auf 2335 K an. Unterhalb von $\Phi = 0.5$ sinkt die OH-Konzentration

| | | | | | | | |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Φ | 1.0 | 0.88 | 0.79 | 0.75 | 0.66 | 0.58 | 0.5 |
| Temperatur | 2335 K | 2220 K | 2096 K | 2036 K | 1888 K | 1744 K | 1590 K |
| N ₂ | 0.660 | 0.676 | 0.688 | 0.693 | 0.705 | 0.716 | 0.727 |
| H ₂ O | 0.314 | 0.293 | 0.270 | 0.259 | 0.232 | 0.208 | 0.182 |
| H ₂ | 0.013 | 0.003 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| O ₂ | 0.004 | 0.018 | 0.034 | 0.041 | 0.058 | 0.074 | 0.090 |
| H ₂ (slm) | 6 | 5.28 | 4.74 | 4.5 | 3.96 | 3.48 | 3 |
| Luft (slm) | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |

Tabelle 3.1: Mit NASA [107] berechnete Temperaturen und Molenbrüche in der H₂/Luft-Flamme mit entsprechenden Gasflüssen.

stark ab. Die berechneten Molenbrüche der wichtigsten Spezies sind für die in der Arbeit verwendeten H₂/Luft-Flammen in Tabelle 3.1 aufgelistet. Die entsprechenden Stöchiometrien der Flamme wurden bei Verwendung des Henckenbrenners bei einer konstanten Flussrate von 15 slm Luft mit zwischen 3 slm und 6 slm variierenden Flussraten von H₂ erzeugt.

Zusätzlich erfolgten OH-Messungen in Schweißbrennerflammen mit Gasflüssen von 1 slm H₂ und 2.5 slm Luft. Trotz der Gaseinwirbelungen bei diesem Brenner sollten die Molenbrüche der Hauptbestandteile 2 mm über der Düsenöffnung noch näherungsweise den adiabatischen Berechnungen entsprechen. Die gleiche Flamme wurde auch bei den zeitaufgelösten NO-Messungen benutzt. Zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses wurde hier zusätzlich die Flamme mit 1 % NO dotiert.

Weitere NO-Messungen erfolgten in einer nicht dotierten, stöchiomerischen H₂/O₂-Flamme mit Flüssen von 0.75 slm H₂ und 1.5 slm O₂. Durch die höhere Temperatur wird hier NO in ausreichenden Mengen durch den *Zeldovich*-Mechanismus gebildet. Die Messung erfolgte jedoch 20 mm über der Brennerdüse, sodass adiabatische Bedingungen nicht mehr erfüllt sind.

Für NO-Messungen bei Raumtemperatur und Standarddruck wurden Gasmixturen mit 1 % NO-Volumenanteil verwendet, die mit Hilfe ihrer Partialdrücke direkt vorher gemischt worden waren. Zum Mischen wurden die Gase N₂, H₂, CH₄, Ar und Luft verwendet.

Kapitel 4

Datenaufnahme und Kalibrierung

Bei Messungen des Fluoreszenzsignals mit dem *ps*- und dem *ns*-System werden die Daten mit CCD-Kameras aufgenommen (siehe Kapitel 3). Durch Anordnung des Detektionssystems des *ps*-Systems ist es möglich, die Fluoreszenz zeit-, orts-, wellenlängen- und polarisationsaufgelöst zu messen. Aufgrund des ungünstigen Signal/Rausch-Verhältnisses sind jedoch Aufnahmezeiten von bis zu drei Stunden erforderlich. Potokollierte Laserenergien weisen typische Standardabweichungen von 7 % über eine Minute hinweg auf, bei längerer Betrachtung zeigt sich jedoch ein kontinuierlicher Abfall der Energie. Dieser ist auf eine stete Dejustierung des System mit der Zeit zurückzuführen, der im laufendem Betrieb nicht ausreichend entgegengewirkt werden kann. Aus diesem Grund werden längere Messungen vermieden, indem sie aus einer Reihe von Messungen von maximal 10 Minuten aufsummiert werden.

Dem *ns*-System fehlt die Möglichkeit der Zeitauflösung. Durch die konstante Laserenergie und die Durchstimmpbarkeit der Wellenlänge des Lasers ist es jedoch möglich, die einzelnen Fluoreszenzmessungen in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge zu bestimmen. Auf diese Weise kann aus einem Satz von Fluoreszenzmessungen ein Anregungs-Emissionsspektrum erzeugt werden. Wegen des besseren Signal/Rausch-Verhältnisses betragen die Aufnahmezeiten der Fluoreszenz des zweiten Systems maximal fünf Minuten.

Die genaue Analyse der Fluoreszenzdaten wird in den folgenden Abschnitten beschrieben.

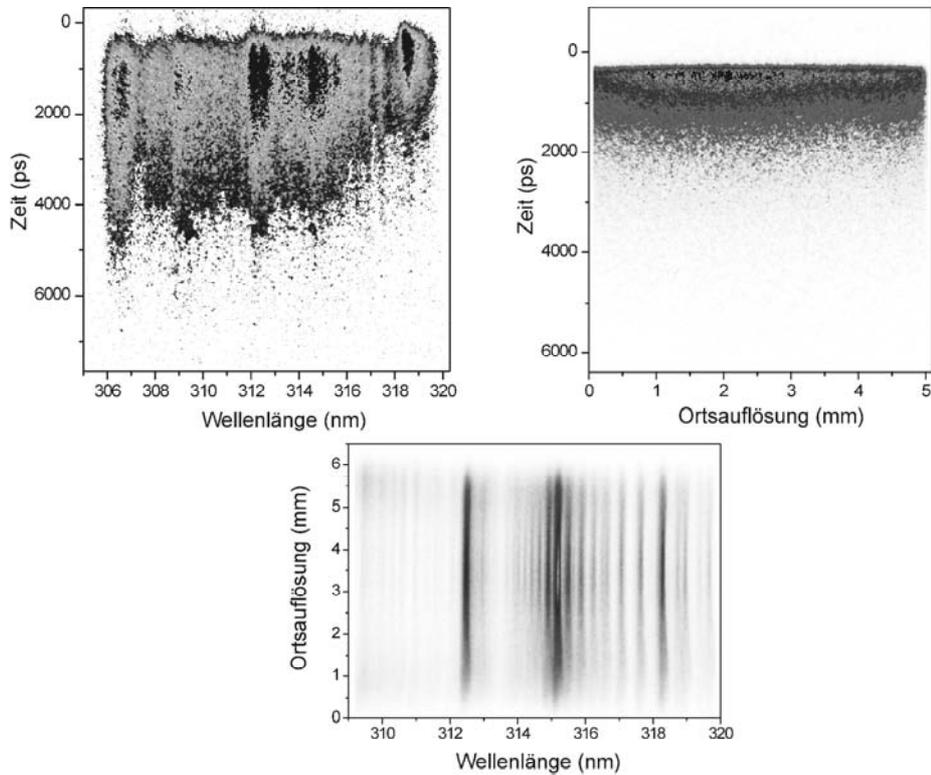


Abb. 4.1: Typische Rohdatenbilder der CCD-Kameras. Die oberen Bilder stammen vom *ps*-System, das untere vom *ns*-System. Durch Anordnung der Detektionssysteme kann die Fluoreszenz simultan in Abhängigkeit von Kombinationen aus Ort, Zeit, Fluoreszenz- und Anregungswellenlänge gemessen werden.

4.1 Skalierung und Kalibrierung der Rohdaten

Die zweidimensionalen Intensitätsverteilungen, die von den CCD-Kameras aufgenommen werden, können als Falschfarbenbilder graphisch dargestellt werden. Typische Rohdatenbilder sind in Abb. 4.1 skizziert. Durch Kombination paralleler oder vertikaler Anordnung der Eintrittsspalte von Monochromator und Streak-Einheit zum Laserstrahl zeigen so die Rohdatenbilder die Auflösung von Ort, Zeit und Wellenlänge entlang ihrer Achsen. Das *ps*-System liefert somit simultan zeit- und wellenlängenaufgelöste oder zeit- und ortsauflöste, das *ns*-System orts- und wellenlängenaufgelöste Fluoreszenzbilder. Im Fall der zeit- und ortsauflösten Kombination des *ps*-Systems fungiert der Monochromator mit seinem spektralem Sichtfenster lediglich als Filter.

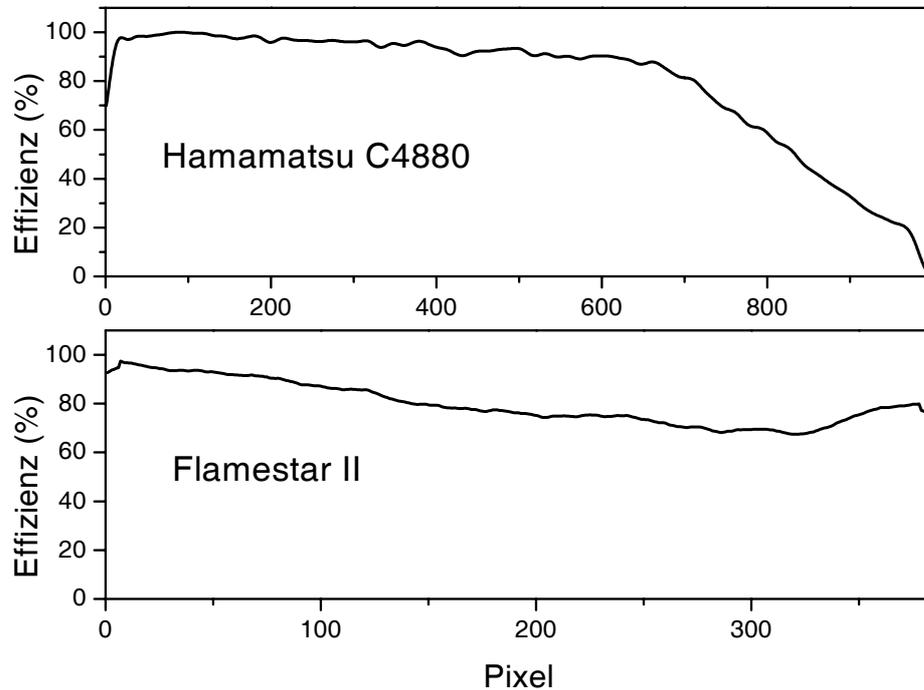


Abb. 4.2: Horizontales Kalibrationsprofile der Detektionssysteme.

Diese Funktion kann nach Ausbau des Monochromators auch durch eine Glasfilterkombination geleistet werden. Für quantitative Aussagen müssen die Bilder jedoch zunächst bearbeitet werden.

Aufgrund des Hintergrundrauschens, das abhängig von der Aufnahmezeit, der Verstärkungsstufe und der Temperatur ist, ist das Bild mit einem Offset behaftet. Die Rohdatenbilder des *ps*- und *ns*-Systems werden daher zunächst mit den Programmen WinImgeval [108] bzw. AESeval [109] bearbeitet. Die Programme ziehen von den Rohdaten ein Hintergrundbild ab und führen eine Korrektur mit der Detektionseffizienz durch. Die Detektionseffizienz ist eine Apparatfunktion des Detektionssystems. Zur Kalibrierung wurde zuvor die Intensität einer Halogenlampe wellenlängenaufgelöst gemessen. Mit einer annähernd konstanten Energieverteilung der Halogenlampe zeigt das Spektrum so direkt die Detektionseffizienz des Detektorsystems an. Die Korrekturfunktionen entlang der horizontalen Achsen sind in Abb. 4.2 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Effizienz besonders beim *ps*-System oberhalb von 700 Pixeln deutlich abfällt. Weiterhin führt das Programm WinImgeval eine zeitliche Skalierung durch.

Die zeitliche Achse ist linear und wird durch die variable Ablenkspannung der Streak-Einheit bestimmt. Die Skaleneinteilung ist vom Hersteller der Kamera vorgegeben. Es werden dabei zwischen den verschiedenen Einstellungen der Streak-Einheit (0.5 ns, 1 ns, 2 ns, 5 ns, 10 ns) bei einer maximalen Auflösung von ≈ 100 ps unterschieden (siehe Abschnitt 4.2). Die Orts- und Wellenlängenskalierung erfolgt manuell. Die spektrale Auflösung ist dabei abhängig vom Gitter und beträgt beim feinsten Gitter (Gitterkonstante $1/3600$ mm) 0.1 nm. Die Ortsauflösung beträgt 0.07 mm. Das skalierte und kalibrierte Datenbild steht nun einer weiteren Auswertung zu Verfügung. Hierzu können durch beide Programme in den skalierten und kalibrierten Datenbildern Bereiche markiert werden, über die dann horizontale bzw. vertikale Profile aufintegriert werden können. Auf diese Weise können je nach Achsendimension örtliche und zeitliche Fluoreszenzprofile sowie herkömmliche Spektren aus den Datenbildern generiert werden.

4.2 Bestimmung der Fluoreszenzamplituden und zeitlicher Abklingkurven

Bei der Bestimmung von Fluoreszenzabklingzeiten aus zeitlichen Profilen ist die apparative Pulsfunktion nicht zu vernachlässigen. Diese resultiert einerseits aus dem anregenden Laserpuls von 80 ps, jedoch auch aus der zeitlichen Dispersion der hochauflösenden Gitter. Das beobachtete Signal $F(t)$ ist somit ein Faltungsprodukt aus der apparativen Pulsfunktion $P(t)$ und dem wirklichen Fluoreszenzabklingverhalten $I(t)$. Die Auflösung des Fluoreszenzabklingverhaltens ist also von der Pulsfunktion bestimmt und beträgt ≈ 100 ps.

$$F(t) = P(t) \otimes I(t) \quad (4.1)$$

Die Pulsfunktion ist durch Aufnahme der Rayleighstreuung zugänglich. Prinzipiell ist die Entfaltung der Funktion durch eine Fourier-Transformation möglich. Dieses setzt jedoch ein sehr gutes Signal/Rausch-Verhältnis voraus, was nicht immer gegeben ist. In diesem Fall wird daher die Methode der *numerical reconvolution* (numerische Rückfaltung) benutzt [110]. Aus der Pulsfunktion und einer *geschätzten* Funktion,

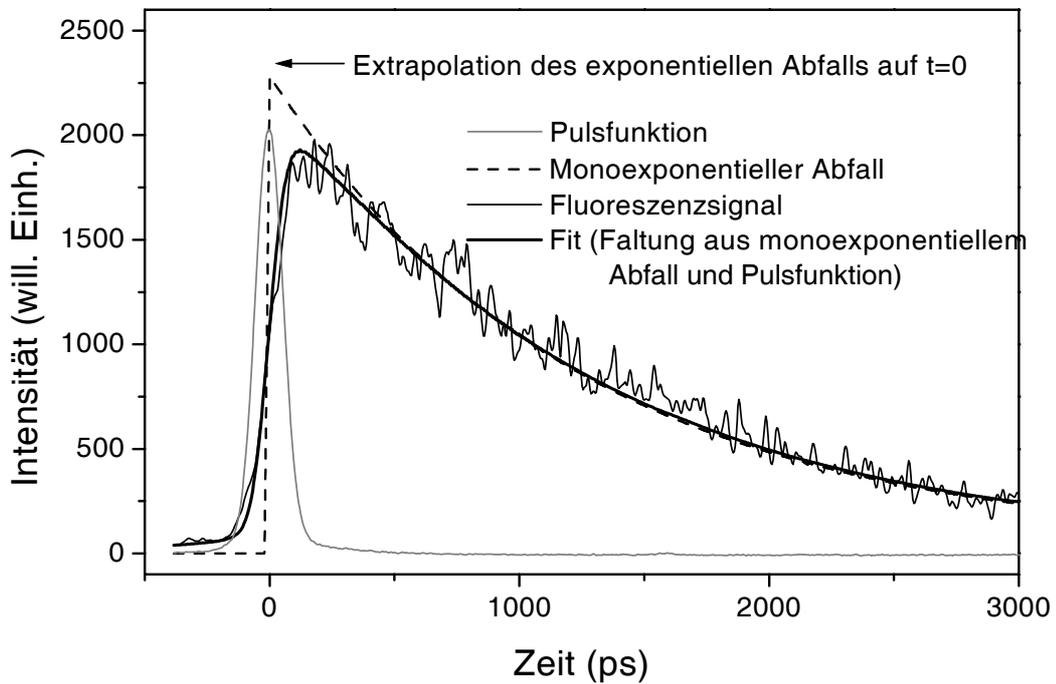


Abb. 4.3: Anpassung eines exponentiellen Abfalls an ein experimentelles zeitliches Profil der Fluoreszenzintensität unter Berücksichtigung des Laserpulses.

die das Abklingen der Fluoreszenz beschreibt, wird eine Faltung berechnet. Nach der Methode des kleinsten Fehlerquadrates nach Marquardt wird diese Faltung den experimentellen Werten durch Variation der Parameter der geschätzten Funktion angepasst. Das Programm WinImgeval berechnet auf diese Weise die Parameter der Fluoreszenzabklingkurven anhand von zusammengesetzten Exponentialfunktionen.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(R(t_i) - F(t_i))^2}{\sigma_i} \quad (4.2)$$

n : Anzahl der Meßwerte

$R(t_i)$: Meßwerte

$F(t_i)$: mit dem Puls gefaltete Testfunktion

σ_i : Standardabweichung der Meßwerte von dem Faltungsprodukt

Das Programm ist zusätzlich in der Lage, einen konstanten Untergrund sowie eine zeitliche Drift gegenüber der Pulsfunktion zu berücksichtigen. Es liefert neben den Ergebnissen der Anpassung auch ein gewichtetes Residuum, das ein weiteres Kriterium

für die Güte der Anpassung ist.

Durch Extrapolation der entfalteten Anpassung ist neben der Fluoreszenzabklingzeit auch die Fluoreszenzamplitude bei $t=0$ zugänglich. Dieser Wert ist unabhängig von stoßinduzierten Prozessen und wird daher nicht von der Quantenausbeute beeinflusst. Durch die Zeitauflösung ist es daher möglich, quenchfreie, quantitative Messungen durchzuführen, sowie bei polarisationsaufgelösten Messungen den Polarisationsseffekt in einem nicht durch Stöße beeinflussten System zu beobachten [3, 10].

4.3 Anregungs-Emissions Spektroskopie

Durch die automatische Durchstimbarkeit des Farbstofflasers im *ns*-System ist es möglich einen größeren Frequenzbereich schrittweise durchzufahren. Bei der Anregungs-Emissions Spektroskopie (AES) wird hierbei bei jeder Anregungswellenlänge ein Fluoreszenzbild aufgenommen. In diesen Bildern wird je über einen definierten Ortsbereich ein Spektrum integriert. Die eigentlichen AES-Datenbilder werden nun durch zeilenweise Aneinanderreihung dieser Spektren erzeugt (siehe Abb. 4.4). Die Datenbilder besitzen daher die Information der Intensität in Abhängigkeit der Anregung auf der einen und der Emission auf der anderen Achse. Es lassen sich so leicht verschiedene Spezies durch ihre unterschiedlichen Signaturen in den Datenbildern nebeneinander identifizieren. Quantitativ lassen sich auch aus diesen Bildern Fluoreszenzspektren beliebiger Anregungswellenlängen und Anregungsspektren bestimmter Fluoreszenzbereiche bilden.

4.4 Polarisationsaufgelöste Messungen

Für die polarisationsaufgelösten Messungen werden zwei Spektren miteinander verglichen. Gemäß der Definition des Polarisationsgrades, eingeführt in Kapitel 6, Gleichung 6.22, verwendet man hierzu Messungen, bei denen der Winkel zwischen den Feldvektoren der Anregung und der Fluoreszenz 0° bzw. 90° beträgt. Die so erhaltene parallele und vertikale Geometrie verspricht stärkste Polarisationsseffekte in der Fluoreszenz. Die Winkelverhältnisse werden mit einem Fresnel-Rhombus (F) im Strah-

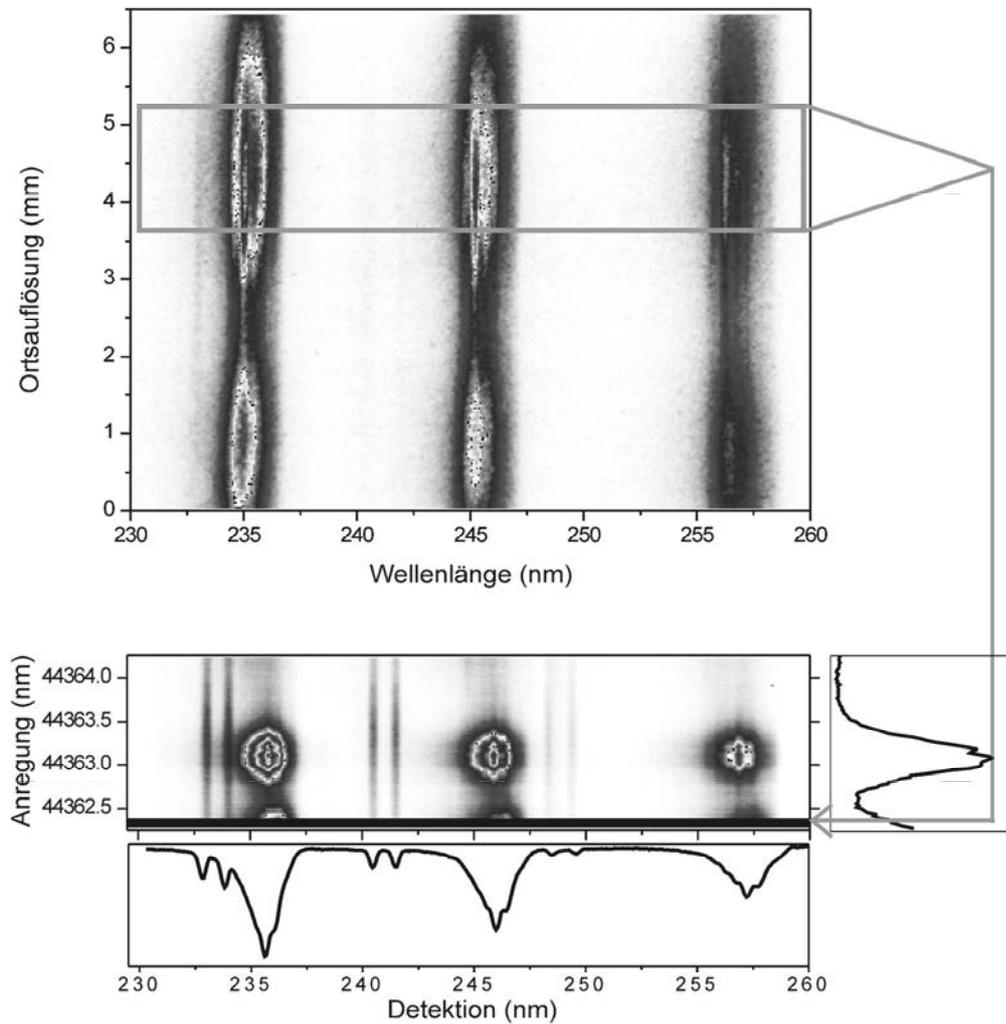


Abb. 4.4: Aus einem Satz von Fluoreszenzspektren, die mit fortlaufender Anregungswellenlänge durchgeführt worden sind, kann ein Anregungs-Emissionsspektrum (AES) erzeugt werden.

lengang des Lasers und einem Glan-Thompson-Prisma (G) auf der Detektionsachse gemäß Abbildung 4.5 definiert.

Durch die Detektion über einen Raumwinkel, abhängig vom Radius und Abstand des Sammelspiegels (S) zur Probe, ist jedoch die rechtwinklige Anregungs-Detektionsgeometrie nicht mehr gegeben, sodass die durch die Prismen definierten Intensitäten

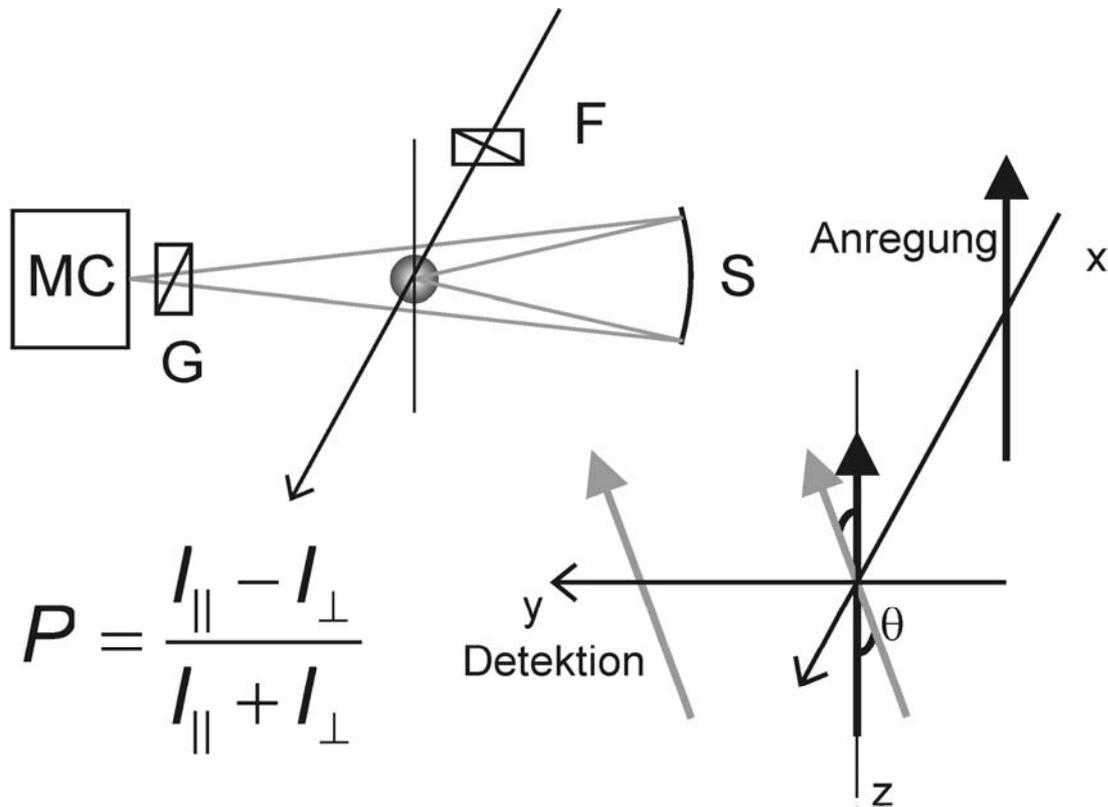


Abb. 4.5: Schematische Darstellung des Strahlengangs in der Detektion bis zum Monochromator (MC). Die Polarisationsausrichtungen sind durch den Fresnel-Rhombus (F) und das Glan-Thompson-Prismas (G) definiert, die Fluoreszenz wird mit dem Spiegel (S) gesammelt. Der Polarisationsgrad P wird durch das Verhältnis paralleler und vertikaler ($\theta=0^\circ, 90^\circ$) Fluoreszenz definiert. Diese können experimentell wegen der Detektion über einen Raumwinkel nicht erreicht werden.

I_{\parallel} und I_{\perp} Winkelbeziehungen zwischen Anregungs- und Detektionsvektoren aufweisen, die von 0° und 90° abweichen. Zur Korrektur muss über den gesamten Raumwinkel die Winkelabhängigkeit zwischen Laser und Fluoreszenz integral betrachtet werden.

$$\begin{aligned}
 I_{\parallel} &= \int_{-\alpha_{min}}^{+\alpha_{max}} I(0^\circ + \alpha) 2\sqrt{r^2 - a \tan \alpha} d\alpha \\
 I_{\perp} &= \int_{-\alpha_{min}}^{+\alpha_{max}} I(90^\circ + \alpha) 2\sqrt{r^2 - a \tan \alpha} d\alpha
 \end{aligned}
 \tag{4.3}$$

Die Signalstärke setzt sich dabei aus der winkelabhängigen Intensität I (siehe Analyse in Kap. 6, Gl. 6.21), die bei 0° und 90° Extremstellen aufweist, und der Fläche des Spiegels zusammen, die die in dem Winkelbereich $d\alpha$ bzw. $90^\circ + d\alpha$ einfallende Fluoreszenz auf den Monochromatoreingang abbildet. Durch die radiale Symmetrie des Spiegels ist diese Gewichtungsfunktion für die parallele bzw. vertikale Detektionsanordnung gleich. Abhängig von Spiegeldurchmesser und Abstand zur Probe ergeben sich für die beiden Versuchsaufbauten, das *ps*- und das *ns*-System (siehe Kap. 3), Raumwinkel von 16.7° bzw. 10.2° , in denen die Fluoreszenzintensität gesammelt wird. Die aus diesen Winkeln resultierenden Fehler in der Detektion bewirken, dass der Messwert der Polarisation stets um mindestens 4.2 % bzw. 1.6 %, verglichen mit der tatsächlich auftretenden Polarisation, reduziert ist. Diese relativen Fehler sind dabei unabhängig von der Kombination der Anregungs- und Detektionszweige sowie der Rotationsquantenzahl J .

Kapitel 5

Mechanismus des VETs nach Anregung von OH $v'=2$

Durch Vibrationsenergie transfer (VET) werden bei der OH A-X (2-0)-Anregung in Stoßprozessen die Zustände $v' = 1$ und $v' = 0$ besetzt. Der genaue Mechanismus der Besetzung dieser Zustände durch den VET ist jedoch nicht bekannt, die Literatur beschränkt sich lediglich auf die Beschreibung des VETs $v' = 1 \rightarrow 0$ (siehe Abschnitt 2.3.1.3). Für die Besetzung des Zustands $v' = 0$ bieten sich jedoch zwei Möglichkeiten. Die erste Möglichkeit läuft über einen konsekutiven Mechanismus ab, einer Kaskade von VET-Prozessen von $\Delta v' = -1$. Aus dem Zustand $v' = 2$ wird zunächst der Zustand $v' = 1$ und aus diesem der Zustand $v' = 0$ besetzt, sodass dieser Kanal die Besetzungen aller Zustände beinhaltet. Die zweite Möglichkeit ist die direkte Populierung des Zustands $v' = 0$ aus $v' = 2$ mit $\Delta v' = -2$, ohne den Zustand $v'=1$ einzubeziehen.

Ob und wie stark sich diese beiden Prozesse auf den VET auswirken, wird in diesem Kapitel durch Analyse zeitlich aufgelöster Fluoreszenzspektren einer stöchiometrischen H_2 /Luft-Flamme untersucht, was jedoch durch spektral sich überlagernde Fluoreszenzbanden erschwert wird (siehe Abb. 5.1). Aus diesem Grund werden zunächst die spektralen Strukturen der aus den Zuständen $v' = 2, 1$ und 0 resultierenden Banden untersucht. Mit Kenntnis der Überlagerung und der Besetzungsverhältnisse kann der Mechanismus des VETs durch Vergleich der Fluoreszenzprofile mit kinetischen Simulationen aufgeklärt werden.

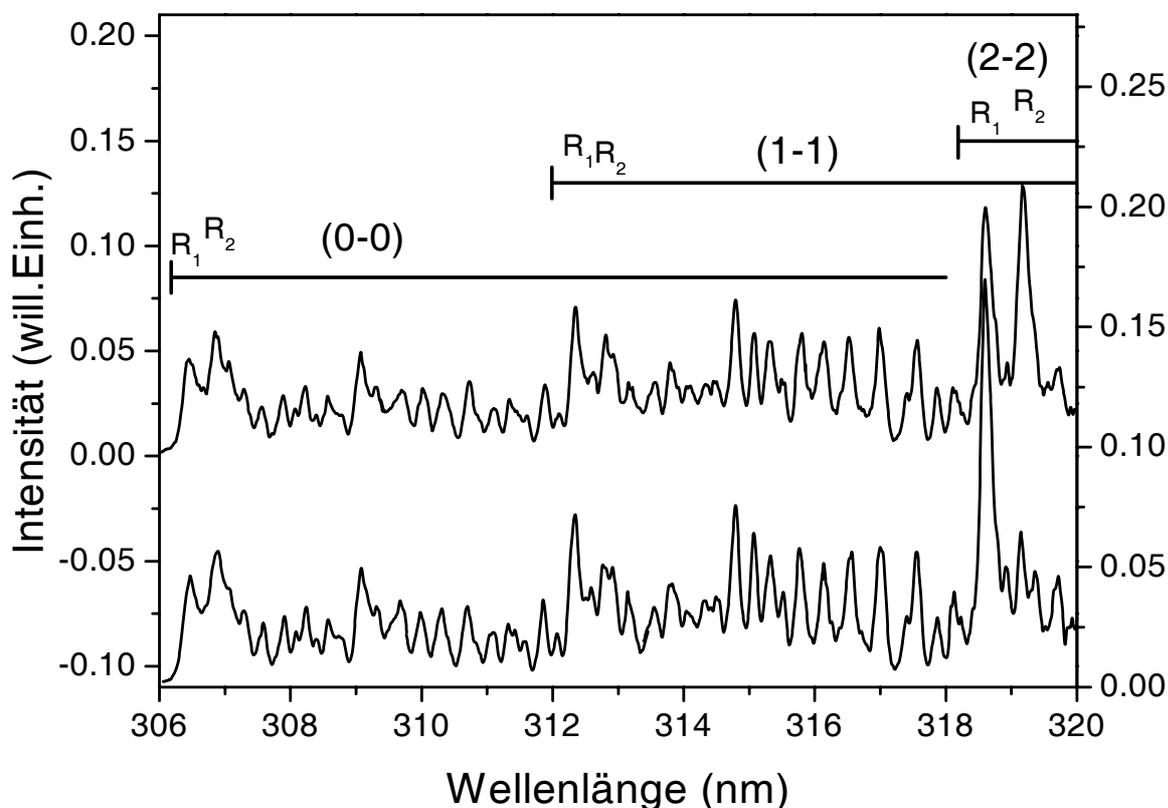


Abb. 5.1: Vergleich der Rotationsstruktur der OH A-X (0-0)- und (1-1)- Bande nach Anregung in (2-0) Q₁₆ (unten) und Q₂₇ (oben).

5.1 Rotationsstrukturen und Besetzungsverhältnisse von $v' = 0$ und $v' = 1$

Der Bereich, in dem sich simultan die Banden der Zustände $v' = 2, 1$ und 0 beobachten lassen, befindet sich mit der (0-0)-, (1-1)- und (2-2)-Bande zwischen 306 nm und 330 nm. Wie in Abbildung 5.1 bis 5.3 dargestellt ist, sind wegen der deutlichen Überlagerungen die Intensitäten der einzelnen Banden jedoch nicht direkt zugänglich. Erst die Beschreibung der Überlagerung macht somit eine quantitative Bestimmung der Besetzungen möglich.

Zur Analyse wurden daher jeweils vier einander überlappende hochauflösende Spektren aufgenommen, aufeinander skaliert und zusammengefügt. Auf diese Weise entstehen hochaufgelöste Spektren zwischen 306 nm und 320 nm (Abb. 5.1). Zur Über-

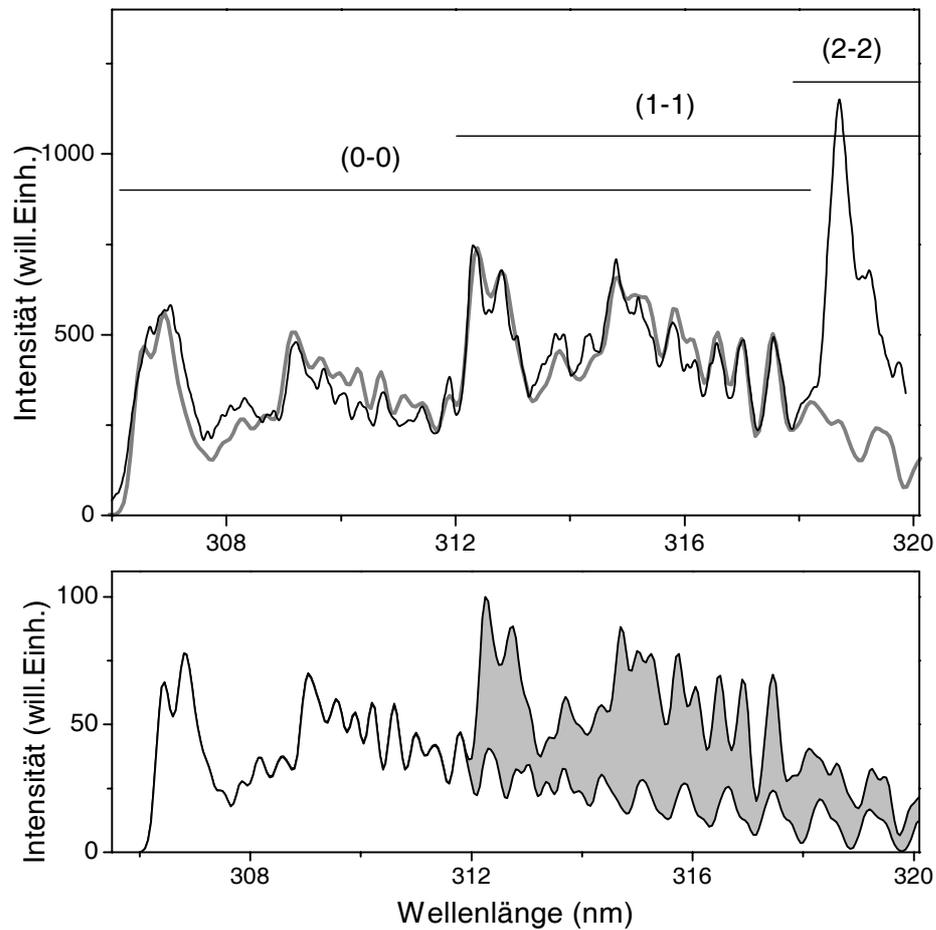


Abb. 5.2: (oben) Überlappender Bereich der (0-0)-, (1-1)- und (2-2)-Bande nach OH A-X (2-0) Q_{16} -Anregung. Die (0-0)- und (1-1)-Bande können phänomenologisch durch Temperaturanpassungen beschrieben werden. (unten) Bei Annahme von Boltzmann-Verteilungen lässt sich die spektrale Struktur des abgebildeten Bereichs recht gut simulieren. Die schattierten Bereiche entsprechen den Anteilen der (0-0)- und (1-1)-Bande an der Fluoreszenzintensität.

prüfung dieser Prozedur und um die Intensitäten der (0-0)- und (1-1)- zur (2-2)-Bande direkt miteinander vergleichen zu können, wurden darüber hinaus Spektren geringerer Auflösung aber größerer spektraler Breite von 306 nm bis 326 nm aufgenommen (Abb. 5.2 und 5.3). Alle Banden beginnen jeweils mit einem R_1 -, dicht gefolgt von einem R_2 -Bandenkopf. Bei der durch VET besetzten (0-0)- und (1-1)-Bande sind die Bandenköpfe deutlich bei etwa 306.5 nm und 312.5 nm zu sehen. Die (2-2)-Bande

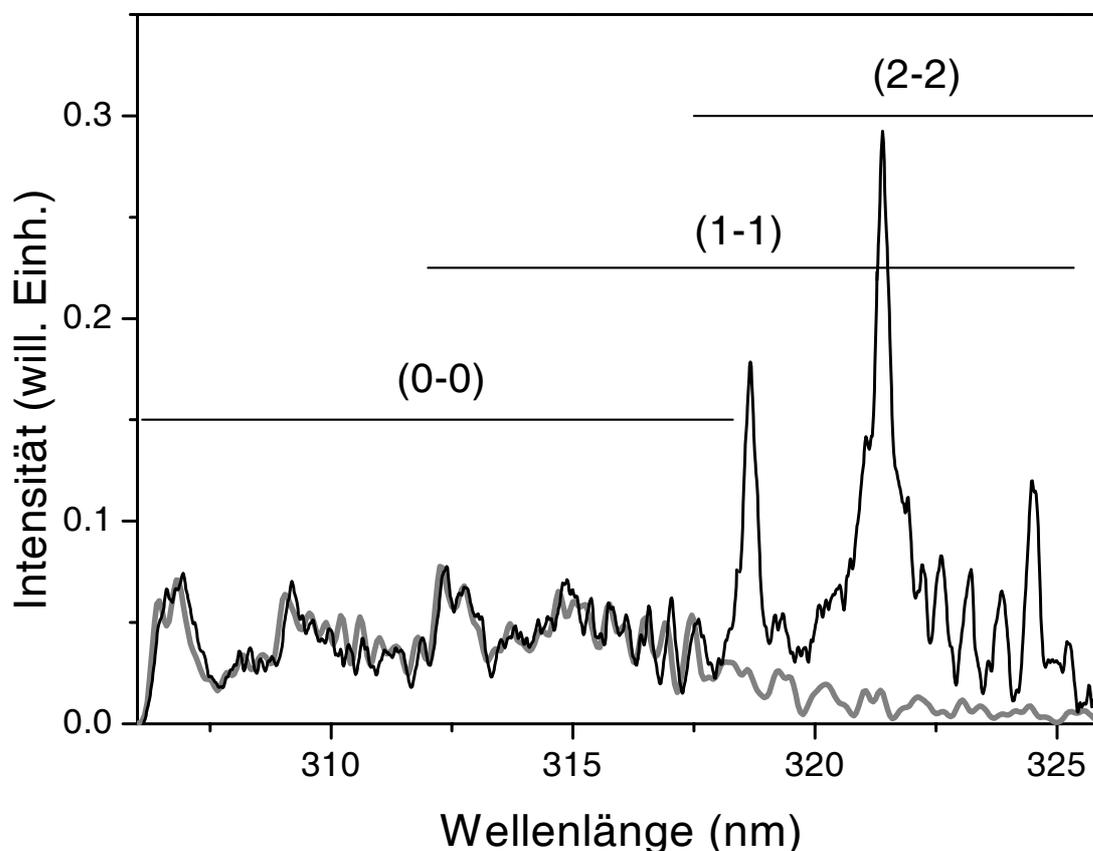


Abb. 5.3: Überlappende Bereiche der (0-0)-, (1-1)-Bande und (2-2)-Bande nach OH (2-0) Q_{16} -Anregung. Die Strukturen der (0-0)- und (1-1)-Bande werden durch Boltzmann-Verteilungen unterschiedlicher Temperaturen simuliert.

ist noch durch die R-Bandenköpfe ab 318.5 nm in den hochaufgelösten Messungen vorhanden. Die Rotationsstruktur der (2-2)-Bande nach (2-0)-Anregung ist durch vorhergehende Arbeiten in unserer Gruppe experimentell wie theoretisch so gut beschrieben, dass die R-Bandenköpfe für die Repräsentation der gesamten (2-2)-Bande ausreichen [59, 111].

Für die Berechnung der Überlagerung in einer vorangegangenen Arbeit [97] wurde bereits gezeigt, dass die Rotationsstrukturen der (0-0)- und (1-1)-Bande nach Anregung in $v' = 2$ bei Bedingungen atmosphärischer Flammen unabhängig von der Rotationsquantenzahl, dem Anregungsweig und der Stöchiometrie sind. In Abbildung 5.1 zeigen identische Strukturen in den Spektren von 306 nm bis 318 nm bei

Anregung von (2-0) Q₂₇ und Q₁₆, dass die Besetzung der Zustände $v' = 1$ und 0 durch den VET auch noch unabhängig von dem angeregten Spinzustand ist. Dieses ist in der Hinsicht bemerkenswert, da der schnellere RET-Prozess¹, der konkurrierend zum VET stattfindet und innerhalb eines Vibrationsniveaus die Rotationsverteilung beeinflusst, einen Erhalt der e/f-Symmetrie bewirkt [112,113]. Dieses bedeutet, dass die Rotationsstrukturen der durch den VET besetzten Zustände $v' = 0$ und 1 zu einem großen Teil durch den VET selbst geprägt werden, der eine Verteilung erzeugt, die weitestgehend unabhängig von der Anregung und der Stoßumgebung ist. Die Abhängigkeiten von der Stöchiometrie zeigen sich daher nur in der Besetzungsstärke der einzelnen Vibrationszustände [97]. Hier zeigt sich eine Abhängigkeit des VETs von der Flammzusammensetzung [66,67] und der Anregungsquantenzahl N [92,95]. Die spektrale Struktur der durch VET resultierenden Banden wird durch ein Emissionsspektrum, das auf einer Boltzmann-Verteilung basiert, mit apparenten Temperaturen von 4000 K für den Zustand $v' = 1$ und 7000 K für den Zustand $v' = 0$ angepasst (siehe Abb. 5.2). Mit dieser Anpassung ist nicht nur die spektrale Struktur der Zustände $v' = 1$ und $v' = 0$ beschrieben, sondern auch ihr Besetzungsverhältnis und die Überlagerung der Banden. Durch Extrapolation dieser Anpassung ist es dann möglich, die Intensitäten der (0-0)-, (1-1)- und (2-2)-Banden zwischen 306 nm und 326 nm annähernd zu bestimmen. Die Integration der Flächen in Abbildung 5.3 liefern Intensitätsverhältnisse von 49.7 % der (2-2)-Bande gegenüber 50.3 % der (0-0)- und (1-1)-Bande. Dieses entspricht etwa einem Verhältnis der Populationen von 71.0 % in $v' = 2$, 16.4 % in $v' = 1$ und 12.6 % in $v' = 0$. Mit gleicher Technik aber wesentlich schlechterer Auflösung fanden *Steffens et al.* [114] ein Besetzungsverhältnis von 86 % in $v' = 2$, 8 % in $v' = 1$ und 6 % in $v' = 0$ nach Anregung von Q₁₄ ($v'=2$) einer CH₄/O₂-Unterdruckflamme.

5.2 Zeitliche Profile der Zustände $v' = 0, 1$ und 2

Um zeitliche Fluoreszenzprofile untereinander besser vergleichen zu können, sollten sie aus demselben simultan aufgenommenen Datenbild stammen. Zum Vergleich des

¹Die Koeffizienten des totalen RETs sind für eine stöchiometrische H₂/Luft-Flamme um mehr als das zwanzigfache größer als der entsprechende VET-Koeffizient.

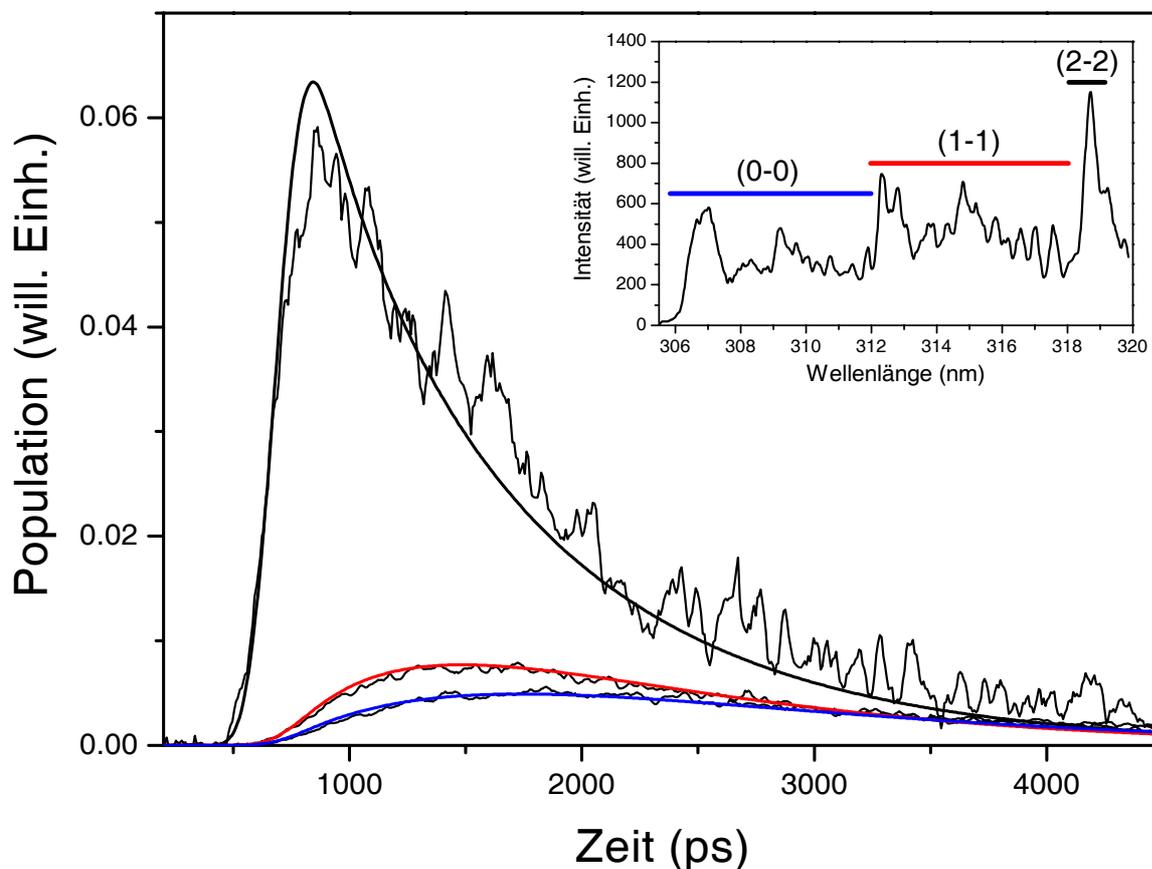


Abb. 5.4: Experimentelle und simulierte Profile der gekennzeichneten spektralen Bereiche der (0-0)- und (1-1)- Bande sowie des (2-2) R₁-Bandenkopfes nach (2-0) Q₁₆-Anregung.

zeitlichen Verhaltens der (0-0)-, (1-1)- und (2-2)-Bande bietet sich hierfür das entsprechende Datenbild des Spektrums 5.2 an, als Rohdaten gezeigt in Abbildung 4.1. Der gesamte spektrale Bereich des Datenbildes wird von der (0-0)-, (1-1)- und dem R-Bandenkopf der (2-2)-Bande ausgefüllt. Es werden somit alle drei Banden simultan detektiert. Für die zeitliche Analyse werden drei Profile aus dem Datenbild ausgelesen. Das erste zeitliche Profil von 306 nm bis 312 nm besteht nur aus der Fluoreszenz der (0-0)-Bande. Wie in Abb. 5.2 zu sehen ist, wird mit diesem Wellenlängenbereich aber nur ein Teil der (0-0)-Bande erfasst. Das zweite Profil von 312 nm bis 318 nm wird von der (1-1)-Bande dominiert. Wie bei dem ersten Profil geht auch hier die (1-1)-Bande über den Bereich des Profils hinaus. Weiterhin ist dieser Bereich

noch von Ausläufern der (0-0)-Bande überlagert. Das dritte Profil von 318.2 nm bis 318.5 nm besteht hauptsächlich aus dem R₁-Bandenkopf der (2-2)-Bande. Er wird von Teilen der (1-1)- und (0-0)-Bande gestört. Kein einziges Profil gibt somit allein das vollständige zeitliche Verhalten einer Bande wieder. In Abbildung 5.4 sind die Profile der Bereiche trotzdem auf die Populationsverhältnisse der Banden aus dem vorangehenden Abschnitt 5.1 skaliert.

Die Maxima der Fluoreszenz der überlagerten (1-1)- und (0-0)-Bande sind um 630 ps bzw. 950 ps gegenüber der (2-2)-Bande verschoben. Die Verschiebung der Maxima der (1-1)- zur (0-0)-Bande deutet auf den konsekutiven Mechanismus zur Besetzung des Vibrationszustandes $v' = 0$ hin. Aufgrund der Verschiebung von nur 320 ps ist jedoch auch ein Beitrag über den Multiquantentransfer von $v' = 2$ zur Besetzung des Zustands $v' = 0$ wahrscheinlich. Genauerem Aufschluss erfordern kinetische Simulationen.

Bei der Simulation durch das Programm LASKIN werden die zeitlichen Fluoreszenzprofile aus den überlagerten Teilbereichen des Spektrums berechnet. Die so erhaltenen Profile können direkt mit den experimentellen Profilen in Abbildung 5.4 verglichen werden. Die Vielzahl von Koeffizienten des RETs, VETs und Quenchings, die für die Simulation des Multiniveausystems benötigt werden, können durch bestimmte Gesetzmäßigkeiten aus verhältnismäßig wenig Basiskoeffizienten gebildet werden.

Die Abhängigkeit des totalen VETs von der Rotationsquantenzahl für H₂O und H₂ wird linear durch $k_V(N')/k_V(0) = 1 - 0.0343 \cdot N'$ und für N₂ exponentiell durch $k_V(N')/k_V(0) = \exp(-0.08 \cdot N')$ bei der Simulation abgeschätzt [95]. Dieses erlaubt die Beschreibung der Stärke des VETs spezifisch für einen Stoßpartner allein durch den Koeffizienten $k_V(N' = 0)$. Die Rotationsverteilung durch den VET in den Zuständen $v' = 1$ und 0 wird zustandsspezifisch mit der Entartung der Zielniveaus von $2J + 1$ gewichtet. Auf diese Weise wird die stärkere Besetzung höherer Rotationszustände in den durch VET besetzte Zustände durch das *degenerierte* branching-Modell berücksichtigt [59, 95]. Quenching koeffizienten besitzen oberhalb von 2250 K keine Rotationsabhängigkeit mehr [8]. Bei der adiabatischen Flammentemperatur von 2335 K kann daher das Quenching aller Zustände eines Vibrationsniveaus konstant mit einem Koeffizienten k_Q beschrieben werden. Die Koeffizienten des RETs werden durch das semi-empirische *ECS-EP*-Gesetz berechnet [8, 59].

Die LASKIN-Simulation liefert durch Anpassung der VET- und Quenchingkoeffizienten in Abbildung 5.4 eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Profilen. Für die VET-Koeffizienten wurden mit 110 % für den $1 \rightarrow 0$ - und $2 \rightarrow 1$ -Übergang und 42 % für den $2 \rightarrow 0$ -Übergang, bezogen auf die Extrapolation der Literaturwerte des VETs von $v' = 1 \rightarrow 0$ in einer stöchiometrischen H_2/Luft -Flamme in adiabatischer Umgebung, Koeffizienten bestimmt, die deutlich unterschiedlich sind.

Für das Quenching wurden Koeffizienten von 145 % für die Zustände $v' = 2$ und $v' = 1$ und 154 % für den Zustand $v' = 0$, bezogen auf den Literaturwert von $v' = 0$ der berechneten Flammzusammensetzung, gefunden. Die Abweichungen der experimentellen von den Literaturwerten lassen sich durch Unstimmigkeiten in der Berechnung der Flammzusammensetzung und der Temperatur erklären.

5.3 Zusammenfassung der VET-Messungen

Die in den zwei vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Populationsverteilungen und Fluoreszenzabklingverhalten ergeben für die stöchiometrische H_2/Luft -Flamme Quenchingkoeffizienten von $k_Q = 2.87 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ für $v' = 2$ und $v' = 1$ und $k_Q = 3.04 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ für $v' = 0$. Die VET-Koeffizienten betragen sowohl für den $2 \rightarrow 1$ - als auch für den $1 \rightarrow 0$ -Übergang $k_V = 1.63 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. Der Multiquantenübergang $2 \rightarrow 0$ hat einen Koeffizienten von $k_V = 6.08 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. Beim Vergleich sind die Werte des $2 \rightarrow 1$ - und $1 \rightarrow 0$ -Übergangs mit $\Delta v = -1$ vergleichbar. Der Multiquantentransfer mit $\Delta v = -2$ fällt beträchtlich kleiner aus. Dieses Verhältnis lässt eine Energie- oder Quantenzahlskalierung des VETs vermuten. Trotz der nur weniger als halb so großen Rate des $2 \rightarrow 0$ -Übergangs, wird der $v' = 0$ Zustand zu 66.5 % durch diesen Prozess bevölkert. Dieses verursacht nicht nur die um 320 ps verschobenen Maxima der Zustände $v' = 1$ und $v' = 0$, es erklärt auch das relativ konstante Besetzungsverhältnis von $v' = 1$ zu $v' = 0$. Dieses Verhältnis von etwa 1.3, gemessen in der stöchiometrischen H_2/Luft -Flamme, findet sich ebenso in einer mageren H_2/Luft -Flamme von $\Phi = 0.5$ [97] und in einer stöchiometrischen CH_4/O_2 -Unterdruckflamme [114] wieder, wobei der gesamte VET-Anteil mit 49 % und mit 14 % wesentlich von den hier gemessenen 29 % abweichen.

Kapitel 6

Polarisationseffekte der Fluoreszenz

Die Winkelabhängigkeit des Fluoreszenzsignals beeinflusst durch die apparativ bedingte Anregungs-Detektionsgeometrie die Linienstärke in den Spektren. Abbildung 6.1 zeigt diesen als Polarisationseffekt bezeichneten Einfluss auf das OH-Spektrum einer atmosphärischen, stöchiometrischen H_2 /Luft-Flamme. Dargestellt sind das isotrope Spektrum der Fluoreszenz, das frei ist von Polarisationseffekten sowie zwei polarisationsbehaftete Spektren. Die Polarisationseffekte des Spektrums I resultieren dabei aus der üblicherweise verwendeten Anregungs-Detektionsgeometrie, nämlich der Detektion senkrecht zur Anregung durch linear polarisierte Laserstrahlung. Im Spektrum II wird dieser Effekt zusätzlich noch durch eine Vorzugsrichtung in der Detektionseffizienz verstärkt. Vorzugsrichtungen in der Detektionseffizienz entstehen zum Beispiel bei der Verwendung von Dispersionsgittern, wie sie in jedem Monochromator eingesetzt werden, sodass besonders wellenlängenaufgelöste Spektren von starken Polarisationseffekten behaftet sind.

Der Fehler der Linienstärke durch Polarisationseffekte, der durch die übliche Anregungs-Detektionsgeometrie entsteht, beträgt in diesem Spektrum für einzelne Rotationslinien, die teilweise verstärkt aber auch teilweise abgeschwächt werden, bis zu 50 %. Die OH-Spektren der Anregung der prädissoziativen Zustände in $v'=3$ haben deutlich größere Polarisationseffekte von bis zu 200 % für einzelne Rotationslinien [115]. Besonders die Hauptzweige sind hiervon betroffen [116]. Polarisationseffekte

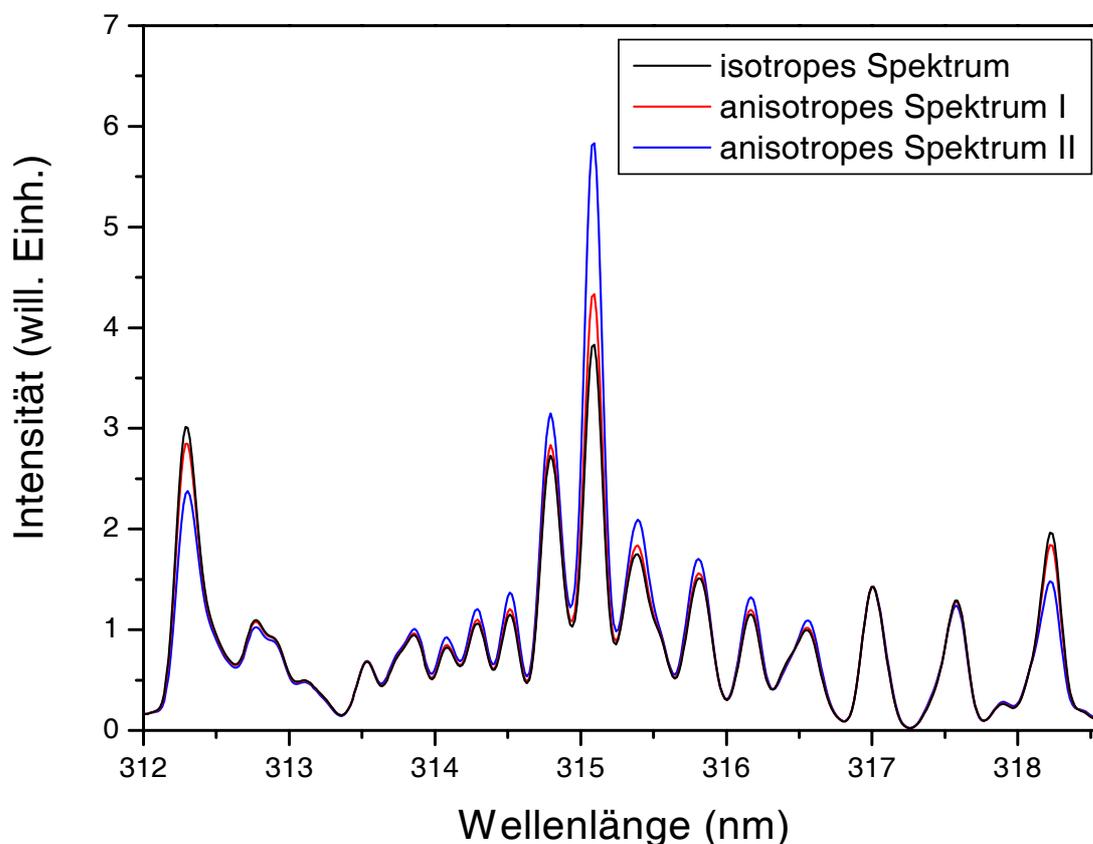


Abb. 6.1: Einfluss der Polarisation auf die Linienstärken im OH-Spektrums.

nehmen allgemein in den RET-Linien mit zunehmender Entfernung von den Linien der direkt angeregten Zustände ab. Die spektrale Struktur wird also durch die Polarisierungseffekte im erheblichen Maße beeinflusst, sodass bei der Analyse der Energietransferprozesse diese Effekte auf jeden Fall berücksichtigt werden müssen.

In diesem Kapitel werden die Polarisierungseffekte der Fluoreszenz quantifiziert. Hierzu wird der Polarisationsgrad P (siehe Gl. 6.22) eingeführt. Eine Berechnung der Polarisation im stoßfreien Fall ist durch Berücksichtigung der Laserpolarisation, der Anregungs-Detektionsgeometrie und der Übergangsdipolmomente von der Anregung und der Fluoreszenz möglich. Um den Einfluss von stoßinduzierten Energietransferprozessen auf die Polarisation auszudrücken, bedarf es jedoch einer streuungstheoretischen Betrachtung des Teilchens im angeregten Zustand. Im Rahmen der quantenmechanischen IOS-Theorie ist es möglich Transfereffizienzen für das Alignment und

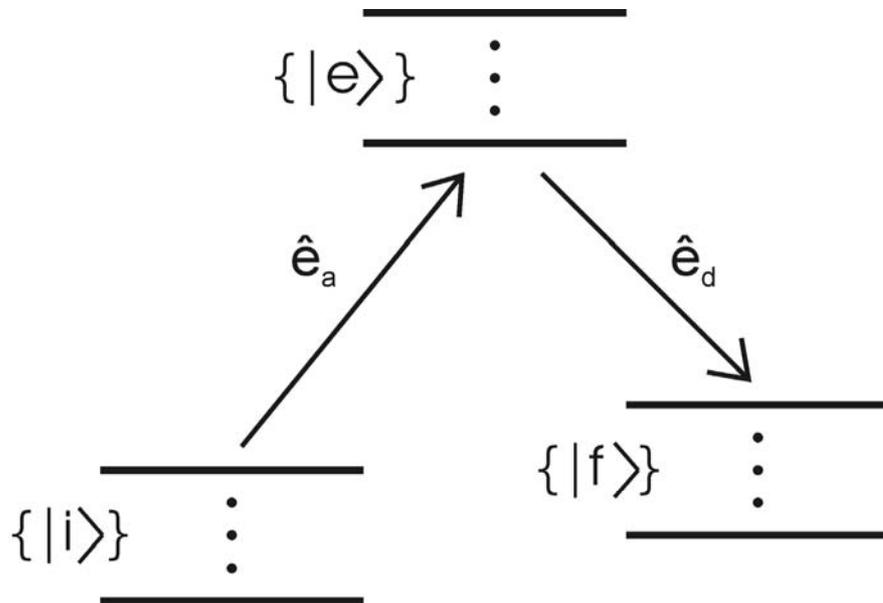


Abb. 6.2: Schaubild der linearen Fluoreszenz. Der Prozess ist aufgespalten in eine Anregung aus dem Ensemble der M-Zustände des Ausgangszustands $|i\rangle$ in das Ensemble des angeregten Zustandes $|e\rangle$ und der Fluoreszenz aus diesem Ensemble in das Ensemble des Endzustandes $|f\rangle$.

die Orientierung der räumlichen Verteilung des Drehmomentvektors \vec{J} bei inelastischen Stößen abzuschätzen. Aus diesen Verteilungen resultiert die Polarisation der Fluoreszenz.

6.1 Stoßfreie Polarisation der Fluoreszenz

Die laserinduzierte Fluoreszenz resultiert aus zwei Teilprozessen [117]. Im ersten Schritt, der Absorption, wird ein Teilchen im Grundzustand $|i\rangle$ durch Aufnahme eines Photons in den angeregten Zustand $|e\rangle$ überführt. Das Photon besitzt dabei nicht nur den genauen Energiebetrag des Übergangs, es wird zusätzlich durch den Einheitsvektor seines elektrische Feldes \hat{e}_a beschrieben. Aus dem angeregten Zustand kommt es im zweiten Schritt bei gleichzeitiger Emittierung eines Lichtquants der Polarisation \hat{e}_d zu einem Dipolübergang in den Endzustand $|f\rangle$. Das emittierte Licht wird als Fluoreszenz wahrgenommen. Die Anisotropie dieses Signals ist das Maß für

den Polarisierungseffekt, für diesen Versuch skizziert in Abb. 6.2.

Solange man mögliche Hyperfeinwechselwirkungen vernachlässigt, werden die Zustände durch die Quantenzahlen des elektronischen Zustands α , der Rotation J und der magnetischen Quantenzahl M vollständig beschrieben.

Für eine komplette Entkopplung der Anregung von der Fluoreszenz und zur einfacheren Beschreibung müssen folgende Voraussetzungen bei dem zu untersuchenden System erfüllt sein:

- Bei der Anregung spielen Sättigungseffekte keine Rolle.
- Die Verteilung der Zeeman-Zustände im Grundzustand ist isotrop, d.h. alle M_i -Zustände sind gleich stark besetzt und besitzen keine spezielle Phasenbeziehung.
- Die Zeeman-Zustände im angeregten Zustand sind entartet und besitzen dieselben Lebensdauern.
- Es gibt keinerlei Wechselwirkung mit der Umgebung.

Sind diese Bedingungen erfüllt, kann die Fluoreszenz als zusammengesetzt aus zwei unabhängigen Prozessen der Absorption und Emission betrachtet werden und der Polarisierungseffekt für das ungestörte System einfach berechnet werden. Die Intensität der Fluoreszenz ist dabei abhängig vom Quadrat der Übergangswahrscheinlichkeiten der Absorption sowie der der Emission.

$$I \propto \sum_{M_i} \sum_{M_f} \sum_{M_e, M'_e} \langle \alpha_e J_e M_e | (\hat{e}_a \cdot \mathbf{r}) | \alpha_i J_i M_i \rangle \langle \alpha_i J_i M_i | (\hat{e}_a^* \cdot \mathbf{r}) | \alpha_e J_e M'_e \rangle \\ \langle \alpha_e J_e M'_e | (\hat{e}_d \cdot \mathbf{r}) | \alpha_f J_f M_f \rangle \langle \alpha_f J_f M_f | (\hat{e}_d^* \cdot \mathbf{r}) | \alpha_e J_e M_e \rangle \quad (6.1)$$

Hierbei ist \mathbf{r} der Operator des elektrischen Übergangsdipols des molekularen Systems. Das Produkt mit \hat{e} bildet einen Operator der Photoneneffizienz, der effektiven Wechselwirkung des Moleküls mit Licht, wobei $(\hat{e} \cdot \mathbf{r})$ die Photonenabsorption und $(\hat{e}^* \cdot \mathbf{r})$ die Photonenemission beschreibt [118]. Gleichung 6.1 lässt sich als Produkt zweier Matrizen schreiben

$$I \propto \sum_{M_e, M'_e} A_{M_e, M'_e} F_{M'_e, M_e}, \quad (6.2)$$

wobei die Matrixelemente A_{M_e, M'_e} den Absorptions- und die Matrixelemente $F_{M'_e, M_e}$ den Fluoreszenzprozess beschreiben.

$$\begin{aligned} A_{M_e, M'_e} &= \sum_{M_i} \langle \alpha_e J_e M_e | (\hat{e}_a \cdot r) | \alpha_i J_i M_i \rangle \langle \alpha_i J_i M_i | (\hat{e}_a^* \cdot r) | \alpha_e J_e M'_e \rangle \\ &= \langle \alpha_e J_e M_e | (\hat{e}_a \cdot r) P_i (\hat{e}_a^* \cdot r) | \alpha_e J_e M'_e \rangle \end{aligned} \quad (6.3)$$

$$\begin{aligned} F_{M'_e, M_e} &= \sum_{M_f} \langle \alpha_e J_e M'_e | (\hat{e}_d \cdot r) | \alpha_i J_i M_i \rangle \langle \alpha_i J_i M_i | (\hat{e}_d^* \cdot r) | \alpha_e J_e M_e \rangle \\ &= \langle \alpha_e J_e M'_e | (\hat{e}_d \cdot r) P_f (\hat{e}_d^* \cdot r) | \alpha_e J_e M_e \rangle \end{aligned} \quad (6.4)$$

Zur Vereinfachung wurden die Projektionsoperatoren P_i und P_f eingeführt, die nicht von den sphärischen Operatoren der Photoneneffizienz beeinflusst werden.

$$P_i = \sum_{M_i} | \alpha_i J_i M_i \rangle \langle \alpha_i J_i M_i | \quad (6.5)$$

$$P_f = \sum_{M_f} | \alpha_f J_f M_f \rangle \langle \alpha_f J_f M_f | \quad (6.6)$$

Es lassen sich daher die Terme der Operatoren zusammenfassen und durch Tensoralgebra in Skalarprodukte aufspalten.

$$(\hat{e} \cdot r) (\hat{e}^* \cdot r) = \sum_{k, q} (-1)^{k-q} [e^{(1)} \otimes e^{*(1)}]_q^{(k)} \cdot [r^{(1)} \otimes r^{(1)}]_{-q}^{(k)} \quad (6.7)$$

Die Indices k und q geben den Rang und die Ordnung des Skalarprodukts der Tensoren wieder. Während k in diesem Fall die Werte $k = 0-2$ annehmen kann, variiert q für ein gegebenes k mit $q = -k, \dots, k$. Das Skalarprodukt $[e^{(1)} \otimes e^{*(1)}]_q^{(k)}$ enthält dabei allein die Informationen über die Ausrichtung des elektrischen Feldes und $[r^{(1)} \otimes r^{(1)}]_{-q}^{(k)}$ enthält alle Informationen des molekularen Systems. Der erste Tensor wird daher Polarisationstensor genannt.

$$[e^{(1)} \otimes e^{*(1)}]_q^{(k)} = E_q^k(\hat{e}, \hat{e}^*) \quad (6.8)$$

Einsetzen von 6.5, 6.7, 6.8 in 6.3 liefert:

$$\begin{aligned} A_{M_e, M'_e} &= \langle \alpha_e J_e M_e | (\hat{e}_a \cdot r) P_i (\hat{e}_a^* \cdot r) | \alpha_e J_e M'_e \rangle \\ &= \langle \alpha_e J_e M_e | \sum_{k, q} (-1)^{k-q} [e^{(1)} \otimes e^{*(1)}]_q^{(k)} P_i [r^{(1)} \otimes r^{(1)}]_{-q}^{(k)} | \alpha_e J_e M'_e \rangle \\ &= \sum_{k, q} (-1)^{k-q} E_q^k(\hat{e}_a, \hat{e}_a^*) \langle \alpha_e J_e M_e | [r^{(1)} \otimes r^{(1)}]_{-q}^{(k)} P_i | \alpha_e J_e M'_e \rangle \end{aligned} \quad (6.9)$$

Diese Gleichung kann durch das Wigner-Eckart-Theorem 6.10 vereinfacht werden.

$$\boxed{\langle \alpha' J' M' | T(k, q) | \alpha J M \rangle = (-1)^{J'-M'} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -M' & q & M \end{pmatrix} \langle \alpha' J' || T^k || \alpha J \rangle} \quad (6.10)$$

Eine detailliertere Herleitung des Wigner-Eckart-Theorem findet sich bei *Zare* [117]. Durch die Anwendung des Theorems 6.10 auf Gleichung 6.9 werden die Matrixelemente $\langle \alpha_e J_e M_e | [r^{(1)} \otimes r^{(1)}]_{-q}^{(k)} P_i | \alpha_e J_e M'_e \rangle$ von der räumlichen Information der Zeeman-Zustände entkoppelt.

$$A_{M_e, M'_e} = \sum_{k, q} (-1)^{k-q+J_e-M_e} E_q^k(\hat{e}_a, \hat{e}_a^*) \begin{pmatrix} J_e & k & J_e \\ -M_e & -q & M'_e \end{pmatrix} \times \langle J_e || [r^{(1)} \otimes r^{(1)}]^{(k)} P_i || J_e \rangle \quad (6.11)$$

Die Matrixelemente des zusammengesetzten Komponententensors $[r^{(1)} \otimes r^{(1)}]^{(k)}$ können als Kombination von Elementen der einzelnen Tensoren dargestellt werden.

$$\boxed{\begin{aligned} & \langle \alpha J || [r^{(k_1)} \otimes r^{(k_2)}]^{(k)} || \alpha' J' \rangle \\ &= (-1)^{k+J+J'} (2k+1)^{\frac{1}{2}} \sum_{\alpha'', J''} \left\{ \begin{matrix} k_1 & k_2 & k \\ J' & J & J'' \end{matrix} \right\} \\ & \times \langle \alpha J || r^{(k_1)} || \alpha'' J'' \rangle \langle \alpha'' J'' || r^{(k_2)} || \alpha' J' \rangle \end{aligned}} \quad (6.12)$$

Bei der Anwendung von 6.12 auf 6.11 lässt der Projektionsoperator P_i nur Elemente mit $J'' = J_i$ zu.

$$\begin{aligned} A_{M_e, M'_e} &= \sum_{k, q} (-1)^{k-q+J_e-M_e} E_q^k(\hat{e}_a, \hat{e}_a^*) \begin{pmatrix} J_e & k & J_e \\ -M_e & -q & M'_e \end{pmatrix} \\ & (-1)^{k+J_e+J_e} (2k+1)^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & k \\ J_e & J_e & J_i \end{matrix} \right\} \\ & \times \langle J_e || r^{(1)} || J_i \rangle \langle J_i || r^{(1)} || J_e \rangle \\ &= \sum_{k, q} (2k+1)^{\frac{1}{2}} E_q^k(\hat{e}_a, \hat{e}_a^*) (-1)^{J_e-M_e-q} \begin{pmatrix} J_e & k & J_e \\ -M_e & -q & M'_e \end{pmatrix} \\ & (-1)^{J_e+J_i} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & k \\ J_e & J_e & J_i \end{matrix} \right\} \left| \langle J_e || r^{(1)} || J_i \rangle \right|^2 \end{aligned} \quad (6.13)$$

Analog zu Gleichung 6.13 berechnen sich die Matrixelemente der Fluoreszenz.

$$F_{M'_e, M_e} = \sum_{k', q'} (2k'+1)^{\frac{1}{2}} E_{q'}^{k'}(\hat{e}_d, \hat{e}_d^*) (-1)^{J_e-M'_e-q'} \begin{pmatrix} J_e & k' & J_e \\ -M'_e & -q' & M_e \end{pmatrix}$$

$$(-1)^{J_e+J_f} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & k' \\ J_e & J_e & J_f \end{matrix} \right\} \left| \langle J_e || r^{(1)} || J_f \rangle \right|^2 \quad (6.14)$$

Einsetzen von Gleichung 6.13 und 6.14 in Gleichung 6.2 liefert nun die Intensität des Fluoreszenzsignals nach Absorption aus einem isotropen Grundzustand.

$$\begin{aligned} I \propto \sum_{M_e, M'_e} \sum_{k, q} (2k+1)^{\frac{1}{2}} E_q^k(\hat{e}_a, \hat{e}_a^*) (-1)^{J_e-M_e-q} \begin{pmatrix} J_e & k & J_e \\ -M_e & -q & M'_e \end{pmatrix} \\ (-1)^{J_e+J_i} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & k \\ J_e & J_e & J_i \end{matrix} \right\} \left| \langle J_i || r^{(1)} || J_e \rangle \right|^2 \\ \sum_{k', q'} (2k'+1)^{\frac{1}{2}} E_{q'}^{k'}(\hat{e}_d, \hat{e}_d^*) (-1)^{J_e-M'_e-q} \begin{pmatrix} J_e & k' & J_e \\ -M'_e & -q' & M_e \end{pmatrix} \\ (-1)^{J_e+J_f} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & k' \\ J_e & J_e & J_f \end{matrix} \right\} \left| \langle J_e || r^{(1)} || J_f \rangle \right|^2 \end{aligned} \quad (6.15)$$

Durch Orthogonalität der $3J$ -Symbole lässt sich diese Gleichung vereinfachen.

$$\begin{aligned} I \propto \left| \langle J_i || r^{(1)} || J_e \rangle \right|^2 \left| \langle J_e || r^{(1)} || J_f \rangle \right|^2 \\ \sum_{k, q} (-1)^q E_q^k(\hat{e}_a, \hat{e}_a^*) E_{-q}^k(\hat{e}_d, \hat{e}_d^*) a^k(J_i, J_e, J_f) \end{aligned} \quad (6.16)$$

mit

$$a^k(J_i, J_e, J_f) = (-1)^{J_i+J_e+J_f+J_e} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & k \\ J_e & J_e & J_i \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & k \\ J_e & J_e & J_f \end{matrix} \right\} \quad (6.17)$$

6.1.1 Anregung durch linear polarisierte Strahlung

\hat{e}_a und \hat{e}_d sind die Einheitsvektoren des elektrischen Feldes von anregender und detektierte Strahlung. Durch sie ist die Ausrichtung der Polarisationsensoren $E_q^k(\hat{e}_a, \hat{e}_a^*)$ bzw. $E_q^k(\hat{e}_d, \hat{e}_d^*)$ aus Gleichung 6.8 definiert. Zur genauen Entwicklung der Tensoren lassen sie sich als Kontraktion einzelner Komponenten aufspalten.

$$E_q^k(\hat{e}, \hat{e}^*) = \sum_{\mu=0}^q (-1)^q (2k+1)^{\frac{1}{2}} e(1, \mu) e^*(1, q-\mu) \begin{pmatrix} 1 & 1 & k \\ \mu & (q-\mu) & -q \end{pmatrix} \quad (6.18)$$

Wird zur Anregung linear polarisierte Strahlung verwendet, deren elektrisches Feld in Richtung der z-Achse ausgerichtet ist, besteht der Polarisationsensor aus den Komponenten $e(1, 0)$ und $e^*(1, 0)$. Er beschränkt sich somit aufgrund der Symmetrie zur

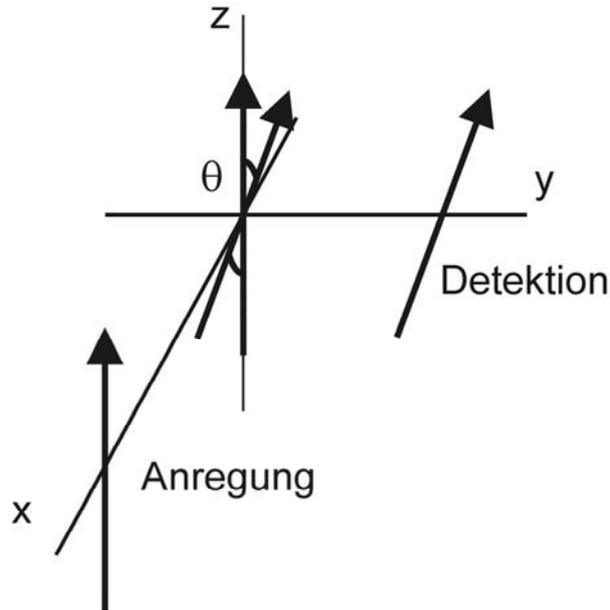


Abb. 6.3: Winkelbeziehung zwischen den Polarisationsvektoren der Anregung und der Detektion bei linear polarisierter LIF.

z-Achse und der fehlenden Phasenbeziehungen der Strahlung nur auf die Komponente mit $q = 0$. Der Polarisationsensor der Absorption vereinfacht sich demnach zu

$$E_0^k(\hat{e}_a, \hat{e}_a^*) = (2k + 1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (6.19)$$

Die Polarisationsensoren der Fluoreszenz und der Absorption besitzen nicht zwangsläufig dieselbe räumliche Ausrichtung. Vielmehr spannen die Einheitsvektoren \hat{e}_a und \hat{e}_d im Raum den Winkel θ auf (siehe Abb. 6.3). Der Polarisationsoperator der Fluoreszenz lässt sich daher als Polarisationsoperator der Absorption darstellen, auf den eine Drehung wirkt.

$$\begin{aligned} E_0^k(\hat{e}_d, \hat{e}_d^*) &= \sum_q D_{q0}^k(0, \theta, 0) E_0^k(\hat{e}_a, \hat{e}_a^*) \\ &= D_{00}^k(0, \theta, 0) E_0^k(\hat{e}_a, \hat{e}_a^*) \\ &= (2k + 1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} P_k(\cos \theta) \end{aligned} \quad (6.20)$$

Der Tensor der Emission nach Anregung mit linear polarisierter Strahlung ist demnach ebenfalls nur auf die Komponente mit $q = 0$ beschränkt. Die Intensität der

Fluoreszenz wird jetzt winkelabhängig durch Einsetzen der Gleichungen 6.20, und 6.19 in Gleichung 6.16 gegeben.

$$I \propto \left| \langle J_i || r^{(1)} || J_e \rangle \right|^2 \left| \langle J_e || r^{(1)} || J_f \rangle \right|^2 (-1)^{J_i+J_e+J_f+J_e} \sum_k (2k+1) \begin{pmatrix} 1 & 1 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{Bmatrix} 1 & 1 & k \\ J_e & J_e & J_i \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & k \\ J_e & J_e & J_f \end{Bmatrix} P_k(\cos \theta) \quad (6.21)$$

Die Summierung beschränkt sich aus Triangulationsgründen auf die Terme der Ränge $k = 0 - 2$, wobei der Term des Ranges $k = 0$ isotrop ist und der Term des Ranges $k = 1$ aus der Rechnung herausfällt. Der Term mit dem Rang $k = 2$ variiert mit $\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2}$.

Der winkelabhängige Term mit Rang $k = 2$ besitzt bei 0° und 90° Extremstellen. Bei der Messung der Anisotropie der Fluoreszenz nach Anregung mit linear polarisierter Strahlung beschränkt man sich daher auf das Verhältnis der Intensitäten bei diesen Winkeleinstellungen. Man definiert den Grad der Polarisation P daher durch

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}. \quad (6.22)$$

Bei genauerer Betrachtung der Intensität der linearen Polarisation besitzt der winkelabhängige Term bei 54.7° eine Nullstelle. Messungen bei diesem Winkel ergeben eine Fluoreszenzintensität frei von Polarisierungseffekten. Diese Winkeleinstellung wird *magischer Winkel* genannt.

Eine weitere gängige Definition ist die der Anisotropie R .

$$R = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \quad (6.23)$$

Durch die stärkere Gewichtung von I_{\perp} in der Skalierung von R vereinfacht sich der Term zur Berechnung der Anisotropie zu

$$R = \frac{\begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ J_e & J_e & J_i \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ J_e & J_e & J_f \end{Bmatrix}}{\begin{Bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ J_e & J_e & J_i \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ J_e & J_e & J_f \end{Bmatrix}}. \quad (6.24)$$

Die Polarisation P hängt mit der Anisotropie R durch

$$P = \frac{3R}{2 + R} \quad (6.25)$$

zusammen.

6.1.2 Anregung durch zirkular polarisierte Strahlung

Bei der Verwendung von zirkular polarisierter Strahlung zur Anregung besitzt der Einheitsvektor des Feldes eine Phasenbeziehung. Bei einer Ausbreitung in Richtung der z-Achse lässt sich der Einheitsvektor durch

$$\hat{e}(\beta, \delta) = \cos \beta \hat{x} + e^{i\delta} \sin \beta \hat{y} \quad (6.26)$$

darstellen. Links drehende zirkulare Polarisation ist durch $\beta = \pi/4$ und $\delta = \pi/2$ definiert

$$\hat{e}(\beta = \pi/4, \delta = \pi/2) = 2^{-\frac{1}{2}}(\hat{x} + i\hat{y}), \quad (6.27)$$

rechts drehende Polarisation durch $\beta = 3\pi/4$ und $\delta = \pi/2$

$$\hat{e}(\beta = 3\pi/4, \delta = \pi/2) = 2^{-\frac{1}{2}}(\hat{x} - i\hat{y}). \quad (6.28)$$

Diese Funktionen werden durch die sphärischen Komponenten $-e(1, 1)$ und $e(1, -1)$ ausgedrückt. Mit der Beziehung

$$e^*(1, \mu) = (-1)^\mu e(1, -\mu) \quad (6.29)$$

resultiert aus der Betrachtung der Gleichung 6.18 ein Polarisationsensor der Anregung für links drehende Polarisation von

$$E_0^k(\hat{e}_a, \hat{e}_a^*) = -(2k + 1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & k \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (6.30)$$

sowie

$$E_0^k(\hat{e}_a, \hat{e}_a^*) = -(2k + 1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & k \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (6.31)$$

für rechts drehende Polarisation. Wie bei der linearen fallen bei der zirkularen Polarisation der Anregung, bei passender Wahl des Koordinatensystems, alle Komponenten, außer die mit $q = 0$, aus der Rechnung heraus. Das Maß der zirkularen Polarisation der Fluoreszenz ist also

$$C = \frac{I(\text{gleich}) - I(\text{gegen})}{I(\text{gleich}) + I(\text{gegen})}, \quad (6.32)$$

| Übergang | Polarisation | |
|----------|---|-----------------------------------|
| | P | C |
| Q Q | $\frac{6J^3+13J^2+4J-6}{18J^3+47J^2+24J-6}$ | $\frac{5}{8J^2+8J-1}$ |
| R R | $\frac{2J^2+5J+3}{14J^2-5J+1}$ | $\frac{5J(2J+3)}{14J^2+3J+20}$ |
| P P | $\frac{J(2J-1)}{14J^2+33J+20}$ | $\frac{5(J+1)(2J-1)}{14J^2-5J+1}$ |
| R P | $\frac{1}{7}$ | $-\frac{5}{7}$ |
| R Q | $-\frac{2J+3}{6J-1}$ | $-\frac{5}{6J+7}$ |
| P Q | $-\frac{2J-1}{6J+7}$ | $-\frac{5}{6J+1}$ |

Tabelle 6.1: Polarisationsverhältnisse sortiert nach Anregungs- und Detektionszweigen.

Die Rotationsquantenzahl J bezieht sich auf den angeregten Zustand. Von diesem Zustand aus gesehen ist die Kombination vom Anregungs- und Fluoreszenzzweig austauschbar, d.h. die Kombinationen RQ und QR ergeben dieselbe Polarisation.

wobei $I(\text{gleich})$ und $I(\text{gegen})$ die Intensität mit gleicher bzw. entgegen gerichteter Drehorientierung der Fluoreszenz gegenüber der Anregung bedeutet. Die Intensitäten $I(\text{gleich})$ bzw. $I(\text{gegen})$ berechnen sich durch Einsetzen der Polarisationsensoren 6.30, 6.31 in Gleichung 6.16. Bei einer Detektion in Anregungsrichtung wird die Betrachtung des Winkels zwischen den Ausrichtungen der Polarisationsensoren von Anregung und Detektion, wie in Gleichung 6.20 betrachtet, überflüssig. Die Polarisation C ist damit durch

$$C = \frac{3 \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ J_e & J_e & J_i \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ J_e & J_e & J_f \end{Bmatrix}}{2 \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ J_e & J_e & J_i \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ J_e & J_e & J_f \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ J_e & J_e & J_i \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ J_e & J_e & J_f \end{Bmatrix}} \quad (6.33)$$

gegeben. In Tabelle 6.1 wird die Rotationsabhängigkeit der Polarisation aller möglichen Kombinationen der Anregungs- und Fluoreszenzzweige dargestellt. Wie aus Gl. 6.21 und 6.33 ersichtlich ist, verhält sich dabei die Polarisation hinsichtlich der Vertauschung der Übergangszweige von Absorption und Fluoreszenz vom angeregten Zu-

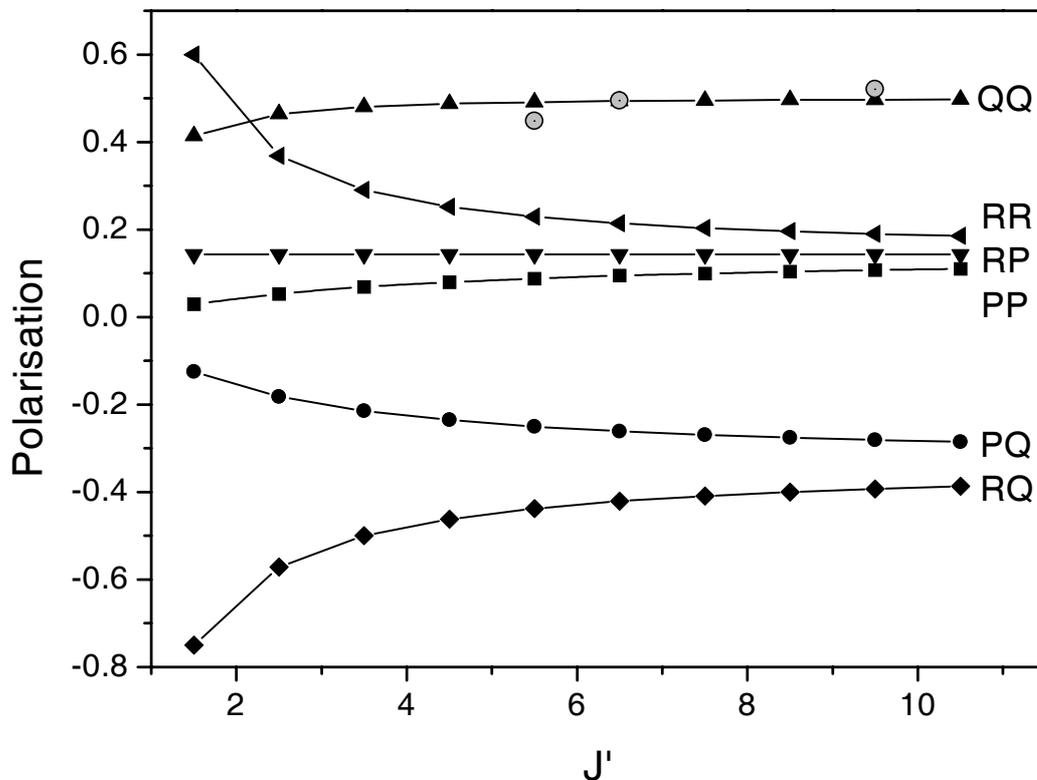


Abb. 6.4: Polarisation P des Fluoreszenzsignals in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl J' des angeregten Zustandes, aufgespalten nach den Kombinationen der Anregungs- und Fluoreszenzzweige. Die Reihenfolge der Zweige ist austauschbar, d.h. der Verlauf von PR ist identisch mit RP. Die experimentellen Werte der QQ-Kombination werden in Abschnitt 7.1.2 diskutiert.

stand aus gesehen kommutativ, sodass sich die Anzahl der möglichen Kombinationen auf sechs beschränkt. Für den Fall der Anregung durch linear polarisierte Strahlung wird der J -abhängige Verlauf aller Zweigkombinationen in Abbildung 6.4 gezeigt.

6.2 Darstellung durch Zustandsmultipole

In Abschnitt 6.1 wird die Polarisation eines ungestörten Systems berechnet. Dabei wird vorausgesetzt, dass der Grundzustand eine isotrope Verteilung der M_J -Zustände aufweist. Mittels Anregung wird eine Anisotropie dieser Verteilung erzeugt. Aus dem angeregten Zustand findet die Fluoreszenz statt, deren Polarisation von der Aniso-

tropie der M_j -Verteilung des angeregten Zustands verursacht wird.

Eine Sättigung wird dabei ausgeschlossen. Diese würden zu kohärenten Zuständen führen, sodass die Fluoreszenz nicht mehr unabhängig von der Anregung wäre [119]. Eine isotrope Verteilung der M_j -Zustände im Grundzustand ist auch nicht notwendigerweise der Fall. Entsteht das Probeteilchen erst kurz vor der Anregung durch reaktive Stöße oder durch eine Photofragmentierung, kann seine M_j -Verteilung durchaus eine Anisotropie aufweisen [120–123]. Darüber hinaus können auch gerichtete Stöße, wie sie im Molekularstrahl auftreten, eine Anisotropie im Grundzustand erzeugen [124, 125].

Die Annahme, dass das Teilchen bei Flammenbedingungen störungsfrei aus dem angeregten Zustand durch Fluoreszenz in den Grundzustand zurückfällt, entspricht ebenfalls nicht der Realität. Tatsächlich befindet sich das angeregte Teilchen in einer Umgebung, mit der es durch Stöße wechselwirkt (siehe Abschnitt 6.4). Desweiteren kann auch durch Hyperfeinwechselwirkung der Kernspin Einfluss auf die M_j -Verteilung nehmen (siehe Abschnitt 6.3).

Die genaue Beschreibung der Besetzungstärke der Rotationszustände sowie deren räumliche Ausrichtung anhand ihrer M_j -Verteilung vom Grund- und angeregten Zustand in Form von Dichtematrizen ${}^{JJ}\rho_{M,M'}$ ist somit unumgänglich. Die Matrizen sind durch den Dipolübergang der Absorption miteinander gekoppelt und durch fehlende Kohärenz nur auf der Diagonalen besetzt. Die zeitliche Evolution dieser Matrizen durch Wechselwirkungen ist zur vollständigen Beschreibung der polarisationsaufgelösten Fluoreszenz herauszuarbeiten. Die Handhabung einer solchen Matrix ist jedoch recht umständlich. Eine Vereinfachung ist die Darstellung dieser Matrizen durch Linearkombinationen von Zustandsmultipolen [126]. Die Zustandsmultipole sind definiert als:

$${}^{JJ}\rho_Q^K = \sum_{M_e, M'_e} (2K + 1)^{\frac{1}{2}} (-1)^{J_e - M_e} \begin{pmatrix} J_e & J_e & K \\ M_e & -M'_e & -Q \end{pmatrix} {}^{JJ}\rho_{M, M'} \quad (6.34)$$

Das Monopolmoment beschreibt die Besetzungsdichte. Alle Multipole mit ungeradem Rang bilden die Orientierung, die mit geradem Rang werden als Alignment von \vec{J} bezeichnet. Durch diese Aufteilung werden sie in Klassen von antisymmetrischen und symmetrischen Zustandsmultipolen aufgespalten. Aus der Linearkombina-

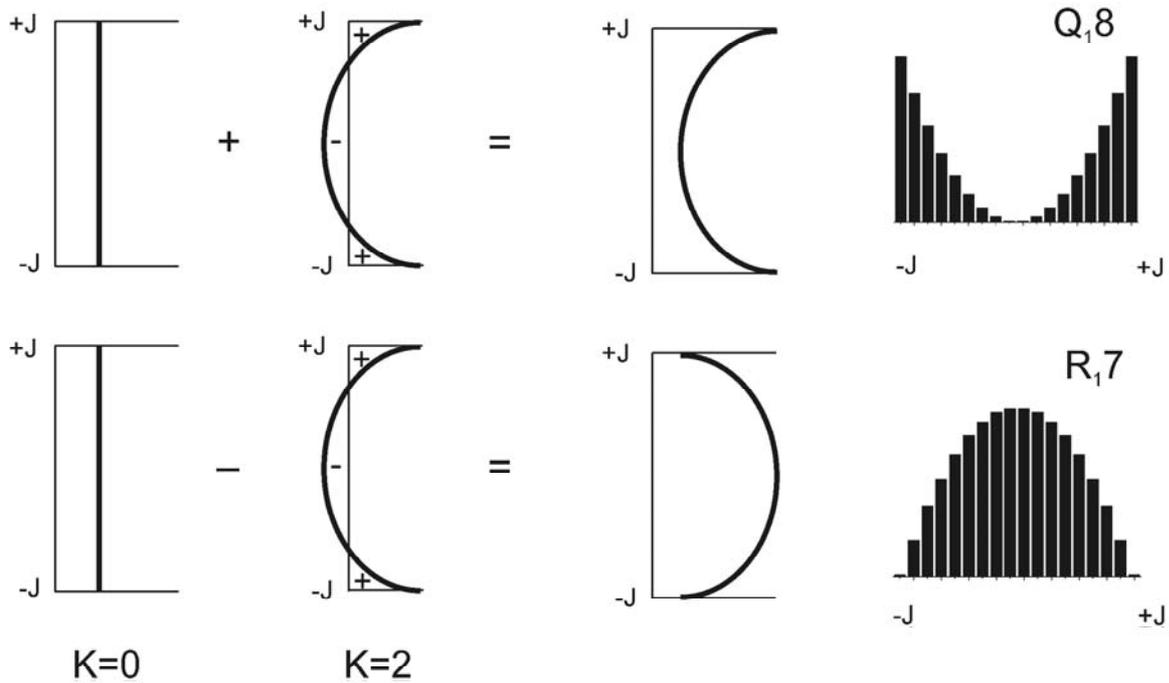


Abb. 6.5: M -Verteilung des angeregten Zustands als Linearkombination der Multipole mit $K = 0$ und $K = 2$, wie sie bei der Q_{18} - und R_{17} -Anregung aus einem isotropen Grundzustand mit einem linear polarisierten Laser auftreten.

tion verschiedener Multipole lässt sich die Dichtematrix entwickeln.

$${}^{JJ}\rho_{M,M'} = \sum_{K,Q} (2K+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} J_e & J_e & K \\ M_e & -M'_e & Q \end{pmatrix} {}^{JJ}\rho_Q^K \quad (6.35)$$

Schematisch ist dieses Vorgehen in Abbildung 6.5 dargestellt. Durch LIF-Techniken sind die Multipole des angeregten Zustands experimentell zugänglich [127–129]. Die Dichtematrix des angeregten Zustandes ${}^{J_e J_e}\rho_{M_e, M'_e}$ lässt sich für den stoßfreien Fall auch aus der Dichtematrix des Grundzustandes ${}^{J_i J_i}\rho_{M_i, M'_i}$ berechnen, der durch den Dipolübergang in den angeregten Zustand überführt wird [130].

$${}^{J_e J_e}\rho_{M_e, M'_e} = \sum_{M_i, M'_i} \langle \alpha_e J_e M_e | (\hat{e}_a \cdot r) | \alpha_i J_i M_i \rangle \langle \alpha_i J_i M_i | (\hat{e}_a^* \cdot r) | \alpha_e J_e M'_e \rangle {}^{J_i J_i}\rho_{M_i, M'_i} \quad (6.36)$$

Wird ein isotroper Grundzustand angenommen, sind alle Elemente dieser Dichtema-

trix konstant und diagonal mit M_i . Gleichung 6.36 vereinfacht sich so zu

$${}^{J_e J_e} \rho_{M_e, M'_e} = \sum_{M_i} \langle \alpha_e J_e M_e | (\hat{e}_a \cdot r) | \alpha_i J_i M_i \rangle \langle \alpha_i J_i M_i | (\hat{e}_a^* \cdot r) | \alpha_e J_e M'_e \rangle, \quad (6.37)$$

einer Gleichung, die identisch mit Gleichung 6.3 ist [131].

Während in Abschnitt 6.1 näher auf den Polarisationsensor eingegangen wird, wird hier ein vereinfachter effektive Übergangoperator angenommen. Mit der Verwendung linear polarisierten Lichts zur Anregung, das entlang der z -Achse ausgerichtet ist, kann der effektive Übergangoperator durch

$$\hat{e}_z \cdot r_z = \hat{e}_0^1 \cdot r_0^1 \cdot (-1)^0 \quad (6.38)$$

beschrieben werden [127]. Die Dichtematrix des angeregten Zustandes, hervorgegangen aus einem isotropen Grundzustand, vereinfacht sich damit zu

$${}^{J_e J_e} \rho_{M_e, M'_e} = \sum_{M_i} |\hat{e}_0^1|^2 \langle \alpha_e J_e M_e | r_0^1 | \alpha_i J_i M_i \rangle \langle \alpha_i J_i M_i | r_0^1 | \alpha_e J_e M'_e \rangle^*. \quad (6.39)$$

Die Zustandsmultipole des angeregten Zustands stellen sich hieraus mit Hilfe der Beziehung 6.35 dar.

$$\begin{aligned} \rho_0^K(\hat{e}_z) &= \sum_{M_i, M_e, M'_e} (2K+1)^{\frac{1}{2}} (-1)^{J_e - M_e} \begin{pmatrix} J_e & J_e & K \\ M_e - M'_e & 0 & \end{pmatrix} \\ &\quad \langle \alpha_e J_e M_e | r_0^1 | \alpha_i J_i M_i \rangle \langle \alpha_i J_i M_i | r_0^1 | \alpha_e J_e M'_e \rangle^* \end{aligned} \quad (6.40)$$

Durch Vereinfachung der Gleichung 6.40 mit dem Wigner-Eckhart-Theorem 6.10 und Zusammenfassung der auftretenden $3J$ -Symbole ergibt sich

$$\begin{aligned} \rho_0^K(\hat{e}_z) &= (2K+1)^{\frac{1}{2}} (-1)^{J_e + J_i + K} \begin{pmatrix} 1 & 1 & K \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & K \\ J_e & J_e & J_i \end{matrix} \right\} \\ &\quad |\langle \alpha_e J_e M_e | r^1 | \alpha_i J_i M_i \rangle|^2. \end{aligned} \quad (6.41)$$

In dieser Gleichung beschränkt sich die mögliche Ordnung des Zustandsmultipols aus Triangulationsgründen auf $K = 0 - 2$. Das Dipolmoment mit $K = 1$ ist in dieser Rechnung null. Die Dichtematrix \mathbf{A} des angeregten Zustandes kann demnach allein durch den Monopol ρ_0^0 und den Quadrupol ρ_0^2 vollständig beschrieben werden. Wie in Abbildung 6.6 dargestellt ist, hängen Stärke und Vorzeichen dieser Größen direkt von

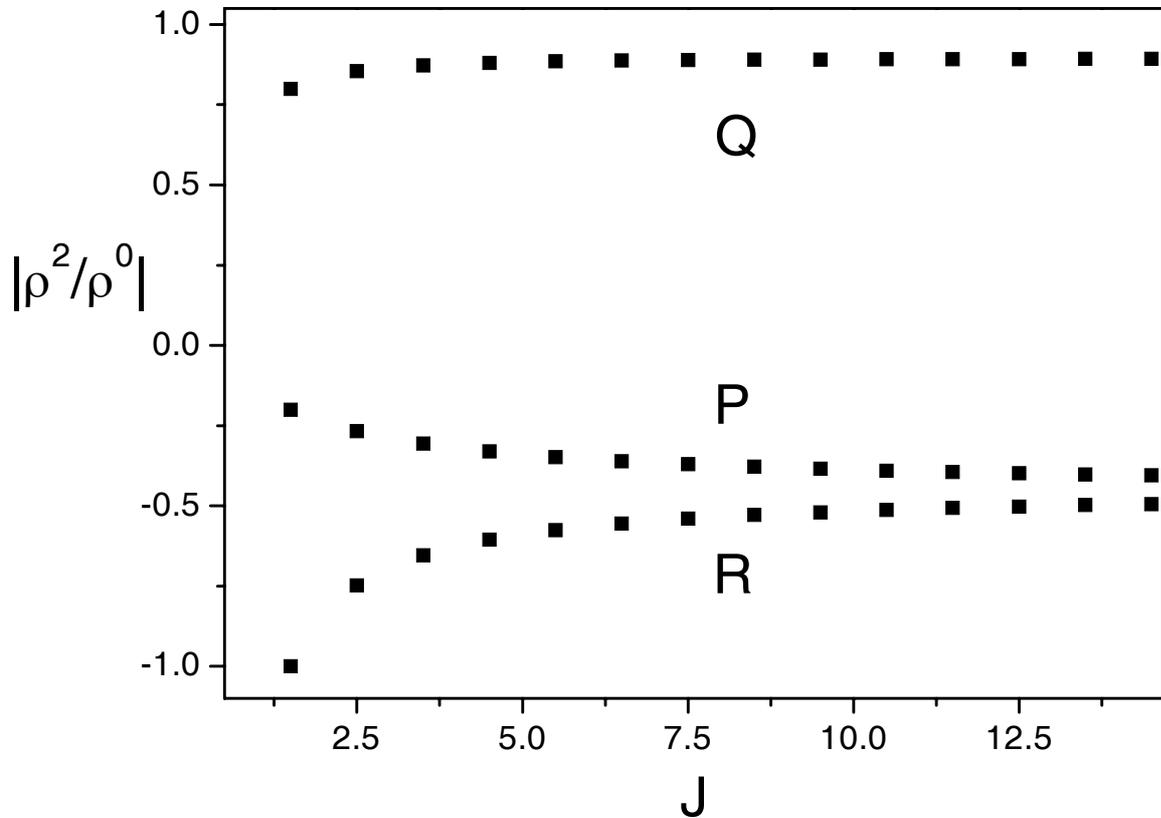


Abb. 6.6: Betrag des effektiven Alignments des $A \ ^2\Sigma^+$ -Zustandes nach P-, Q- und R-Anregung in Abhängigkeit von der Quantenzahl.

der Art des Anregungszweiges und der -quantenzahl ab. Die Fluoreszenz berechnet sich nun aus 6.41 und 6.35 eingesetzt in 6.2.

$$\begin{aligned}
 I \propto & \sum_{M_e, M'_e} \sum_K \rho_0^K(\hat{e}_z) (-1)^{J_e - M'_e} (2K + 1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} J_e & J_e & K \\ M'_e & -M_e & 0 \end{pmatrix} \\
 & (2K + 1)^{\frac{1}{2}} E_0^K(\hat{e}_d, \hat{e}_d^*) (-1)^{J_e - M'_e} \begin{pmatrix} J_e & K & J_e \\ -M'_e & 0 & M_e \end{pmatrix} \\
 & (-1)^{J_e - J_f} |\langle J_e || r^1 || J_f \rangle|^2 \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & K \\ J_e & J_e & J_f \end{matrix} \right\} \quad (6.42)
 \end{aligned}$$

Durch die Orthogonalitätsbeziehung der $3J$ -Symbole und Einsetzen des Polarisationsensors vereinfacht sich 6.42 zu

$$I \propto \sum_K (-1)^{J_e - J_f} (2K + 1)^{\frac{1}{2}} \rho_0^K(\hat{e}_z) \begin{pmatrix} 1 & 1 & K \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} 1 & 1 & K \\ J_e & J_e & J_f \end{array} \right\} |\langle J_e || r^{-1} || J_f \rangle|^2 P_K(\cos \theta). \quad (6.43)$$

Die Polarisation stellt sich demnach mit Hilfe der Zustandsmultipole des angeregten Zustandes durch

$$P = \frac{\left(\left\{ \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 2 \\ J_e & J_e & J_f \end{array} \right\} / \left\{ \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 0 \\ J_e & J_e & J_f \end{array} \right\} \right) \rho_0^2 / \rho_0^0}{\frac{1}{3} \left(\left\{ \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 2 \\ J_e & J_e & J_f \end{array} \right\} / \left\{ \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 0 \\ J_e & J_e & J_f \end{array} \right\} \right) \rho_0^2 / \rho_0^0 - \sqrt{\frac{8}{9}}} \quad (6.44)$$

dar. Es fällt auf, dass aus dem effektive Alignment des angeregten Zustands, definiert als $J_e J_e \rho_0^2 / J_e J_e \rho_0^0$, direkt die Polarisation der Fluoreszenz resultiert. Sie ist jedoch nicht proportional zum effektiven Alignment.

6.3 Einfluß des Kernspins auf die Polarisation

Viele Moleküle besitzen einen Kernspin I . Dieser beträgt beim OH-Radikal zum Beispiel $\frac{1}{2}$, beim NO-Radikal 1. Die Hyperfeinwechselwirkung ist in der Regel relativ schwach. Sie bedeutet aber, dass durch die Kopplung von I und J zu F , J nicht mehr zeitlich und örtlich konstant ist. Vielmehr kommutiert der Drehimpuls von F mit dem Hamilton-Operator des Systems.

$$F = J + I, J + I - 1, \dots, |J - I| \quad (6.45)$$

Eine Dipolanregung zum Zeitpunkt $t = 0$ verursacht nun Multipolmomente in der Verteilung von J . Auf I hat die Dipolanregung jedoch keinen Einfluss, sodass die Verteilung von I isotrop bleibt. Die Kopplung bewirkt eine zeitliche Evolution der Multipolmomente. Da nach dem Vektormodell J und I um F präzedieren, wird für $\rho(t)$ ein geringerer Wert erwartet als für $\rho(t = 0)$. Diese Depolarisation der Multipolmomente ist abhängig von der Stärke der Kopplung und findet auch statt, wenn die Hyperfeinwechselwirkung in der Messung nicht spektral aufgelöst wird [132–135]. Zur Quantifizierung wird die Zeitabhängigkeit der Multipoltensoren durch die Zeitabhängigkeit reduzierter Matrixelemente ausgedrückt [117].

$$\begin{aligned} \frac{\rho_q^K(t)}{\langle J || \rho^K(t) || J \rangle} &= \frac{\rho_q^K(0)}{\langle J || \rho^K(0) || J \rangle} \\ \rho_q^K(t) &= \rho_q^K(0) \frac{\langle J || \rho^K(t) || J \rangle}{\langle J || \rho^K(0) || J \rangle} \end{aligned} \quad (6.46)$$

Der Tensor, der mit dem Hamilton-Operator des Systems kommutiert,

$$X_q^K(t) = [\rho_q^K(t) \otimes I_0^0^K] \quad (6.47)$$

wird durch reduzierte Matrixelemente

$$\begin{aligned} \langle JIF' || X_q^K(t) || JIF \rangle &= \langle JIF' || [\rho_q^K(t) \otimes I_0^0^K] || JIF \rangle \\ &= [(2F' + 1)(2F + 1)(2K + 1)]^{\frac{1}{2}} \\ &\quad \times \begin{Bmatrix} J & J & K \\ I & I & 0 \\ F' & F & K \end{Bmatrix} \langle J || \rho^K(t) || J \rangle \langle I || I^0 || I \rangle \end{aligned} \quad (6.48)$$

dargestellt. Nach $\langle J || \rho^K(t) || J \rangle$ aufgelöst, wird 6.48 aufgrund der Orthonormalität des $9J$ -Symbols zu

$$\langle J || \rho^K(t) || J \rangle = \sum_{F', F} \frac{\langle JIF' || X_q^K(t) || JIF \rangle}{\langle I || I^0 || I \rangle} \begin{Bmatrix} J & J & K \\ I & I & 0 \\ F' & F & K \end{Bmatrix} (2K + 1)^{\frac{1}{2}}. \quad (6.49)$$

$X^K(t)$ kann durch eine Ähnlichkeitstransformation mit den Operatoren des zeitlichen Verlaufes in $X^K(t = 0)$ überführt werden,

$$X^K(t) = e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} X^K(t = 0) e^{i\mathcal{H}t/\hbar} \quad (6.50)$$

wobei \mathcal{H} der Hamilton-Operator des Systems mit den Hyperfeinenergieniveaus E_F ist. Der zeitliche Verlauf der reduzierten Matrixelemente der Zustandsmultipole kann nun durch Einsetzen von 6.50 und 6.47 in 6.48 berechnet werden

$$\langle J || \rho^K(t) || J \rangle = \langle J || \rho^K || J \rangle G^K(t) \quad (6.51)$$

mit

$$\begin{aligned} G^K(t) &= \sum_{F, F'} e^{i(E_{F'} - E_F)t/\hbar} (2F' + 1)(2F + 1)(2K + 1) \begin{Bmatrix} J & J & K \\ F' & F & K \\ I & I & 0 \end{Bmatrix}^2 \\ &= \sum_{F, F'} e^{i(E_{F'} - E_F)t/\hbar} \frac{(2F' + 1)(2F + 1)}{2I + 1} \begin{Bmatrix} F' & F & K \\ J & J & I \end{Bmatrix}^2. \end{aligned} \quad (6.52)$$

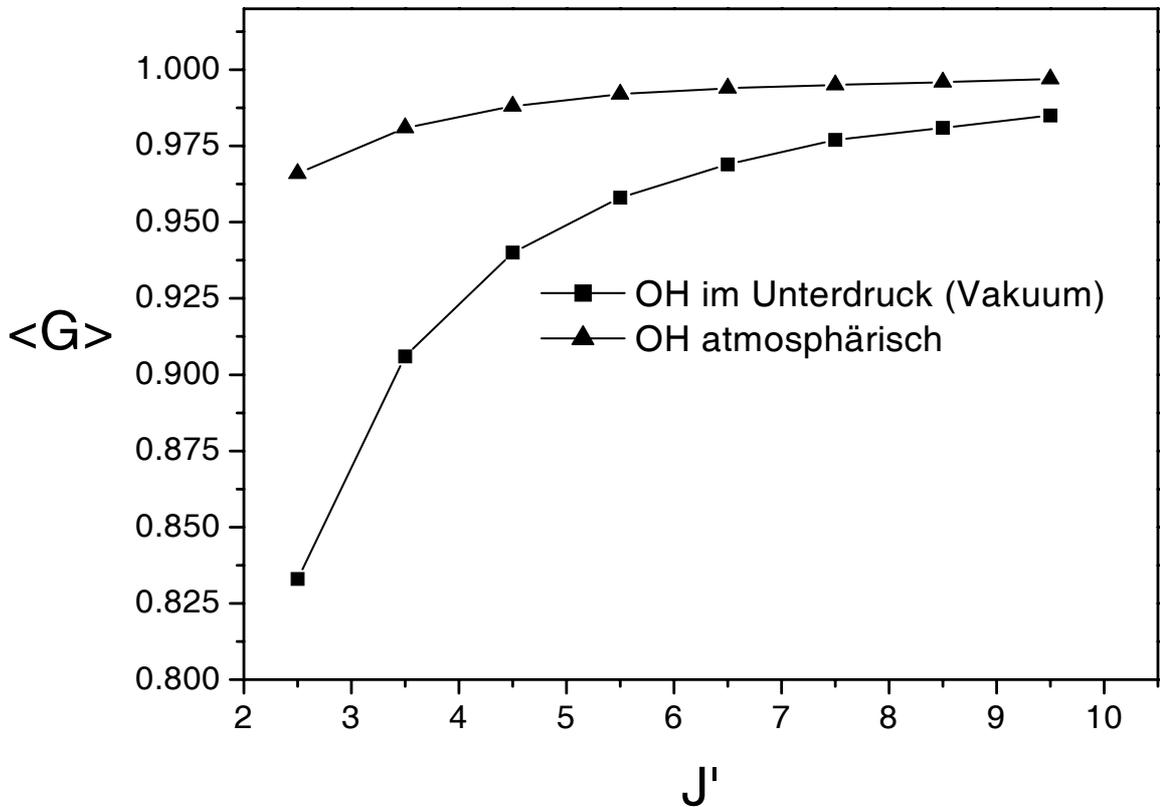


Abb. 6.7: Korrekturterm des Alignments von J von OH $A^2\Sigma^+$ durch Kopplung mit dem Kernspin I .

Das Einsetzen der Gleichung 6.51 in 6.46 liefert ein Ergebnis, dass eine getrennte Entwicklung der Multipolmomente des Ranges K zeigt.

$$\rho_q^K(t) = \rho_q^K \cdot G^K(t) \quad (6.53)$$

Die Multipole werden durch die Kopplung von J und I also nicht gemischt, jedoch um den Faktor G^K reduziert. Dieses bedeutet auch, dass durch die Hyperfeinwechselwirkung keine zusätzlichen Multipolmomente entstehen.

Beim Austausch von F und F' in 6.52 fallen die Imaginärteile aus der Gleichung heraus.

$$G^K(t) = \sum_{F,F'} \cos((E_{F'} - E_F)t/\hbar) \frac{(2F' + 1)(2F + 1)}{2I + 1} \left\{ \begin{array}{ccc} F' & F & K \\ J & J & I \end{array} \right\}^2 \quad (6.54)$$

Wie in Gleichung 6.54 zu sehen ist, kommt es bei kleinen Hyperfeinaufspaltung zu einer schnellen Oszillation der Terme mit $F \neq F'$. Anhand dieser Frequenz können mittels Quantenbeat-Spektroskopie [136, 137] Hyperfeinaufspaltungen von OH [138, 139] und NO [140, 141] bestimmt werden.

Bei fehlender zeitlicher Auflösung wird der oszillierende Faktor gemittelt betrachtet. Integriert mit der Gewichtungsfunktion der abklingenden Fluoreszenz berechnet sich so der gemittelte Faktor $\langle G^K \rangle$ durch

$$\begin{aligned} \langle G^K \rangle &= \int_0^\infty G^K(t) \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) dt \\ &= \sum_{F, F'} \frac{(2F' + 1)(2F + 1)}{2I + 1} \left\{ \begin{matrix} F' & F & K \\ J & J & I \end{matrix} \right\}^2 \frac{1}{1 + \omega_{F_e, F'_e}^2 \tau^2}. \end{aligned} \quad (6.55)$$

Für das OH-Radikal in einer atmosphärischen Flamme bedeutet Gleichung 6.55, bei einer Hyperfeinaufspaltung im Bereich von ≈ 400 MHz [142] und einer Lebensdauer der Fluoreszenz von ≈ 500 ps, eine Reduzierung des Polarisationsverhältnisses in Abhängigkeit von J (siehe Abb 6.7). Der Einfluss nimmt mit steigendem J ab und beträgt ab $J = 6.5$ nicht mehr als 2 %, was bei experimentellen Messungen in der Fehlertoleranz liegt. Bei Messungen im Unterdruck mit Fluoreszenzen größerer Lebensdauer erhöht sich jedoch der Einfluss des Kernspins auf die Polarisation deutlich.

6.4 Depolarisation durch RET

Der Verlust der Polarisation des Fluoreszenzsignals durch RET kommt durch die Wechselwirkung des Moleküls im angeregten Zustand mit umgebenden Teilchen zustande. Nach der Überführung in den angeregten Zustand $|e\rangle$ kommt es durch Energietransferprozesse zu einem Übergang innerhalb dieses Zustandes zu $|e'\rangle$. Während im Abschnitt 2.3.1.1 vorrangig auf die Änderung der Rotationsenergie eingegangen wird, kommt es durch die Stöße auch zu einer Änderung des Drehmomentes \vec{J} , das sich auf seine räumliche Verteilung auswirkt. Aus dieser Veränderung resultiert die Abnahme der Polarisation bei der Fluoreszenz aus dem Zustand $|e'\rangle$, verglichen mit der Fluoreszenz aus dem Zustand $|e\rangle$. Eine Skizze dieser Prozesse ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Dieses Phänomen der Depolarisation der Fluoreszenz durch inelastische

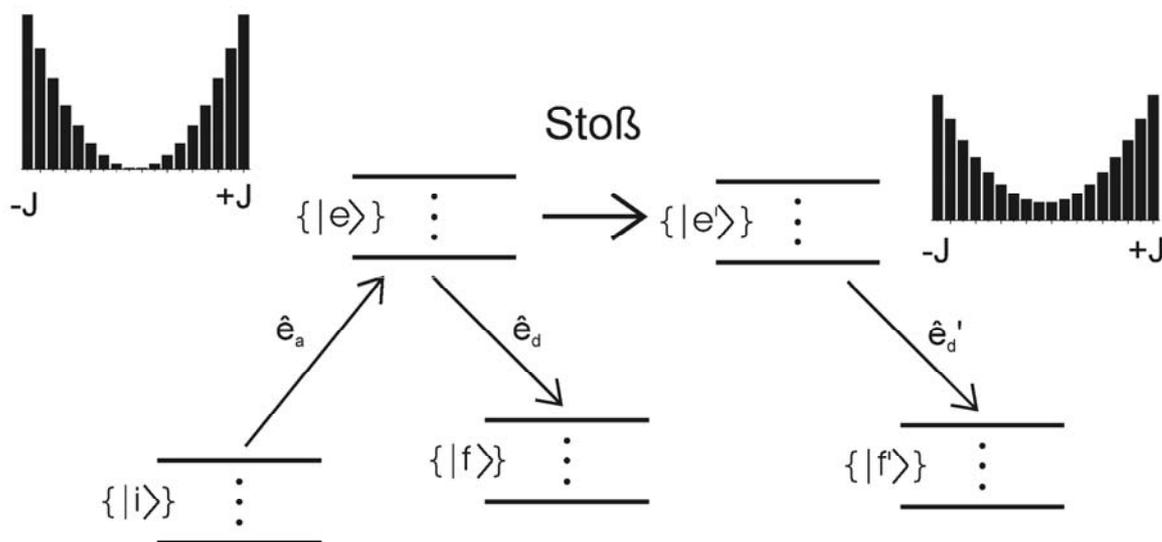


Abb. 6.8: Niveauschema der laserinduzierten Fluoreszenz, aufgespalten nach Anregung, Stoßprozess und Fluoreszenz. Der Stoßprozess hat Einfluss auf die M_J -Verteilung des angeregten Zustands.

Stöße ist bereits für geschlossenschalige, wie für offenschalige zweiatomige Moleküle experimentell beobachtet worden [9].

Zur Quantifizierung der Depolarisation der Fluoreszenz ist die Beschreibung der Dynamik der Stoßprozesse unumgänglich, die die Orientierung und das Alignment des angeregten Zustands verändern. Hierfür reichen jedoch nicht die zustandsspezifischen Stoßquerschnitte der Energieniveaus $\sigma_{J_e \rightarrow J'_{e'}}$ aus, sondern es werden Querschnitte benötigt, die ebenso die entarteten M_J -Zustände verknüpfen. Durch die große Anzahl dieser Stoßquerschnitte $\sigma_{J_e M \rightarrow J'_{e'} M'}$, bedarf es einer im Vergleich zu Abschnitt 2.3.1.1 erweiterten Theorie, um den Einfluss des Rotationsenergie transfers auf die Polarisation zu beschreiben.

Eine erste theoretische Untersuchung der Polarisation im Rotationsenergie transfer wurde durch *Rowe und McCaffery* [143] geliefert. Sie benutzten die Betrachtung von *Arthurs und Dalgarno* [144], die die Streuung von sphärischen Teilchen an einem starren Rotator mit einer close-coupled (CC) Formulierung beschrieben. Hier wurde die hohe M_J -Entartung durch die Einführung von Zustandsmultipolen im Rotationsenergie transfer behandelt, sodass anstelle einer M_J -Auflösung Stoßquerschnitte

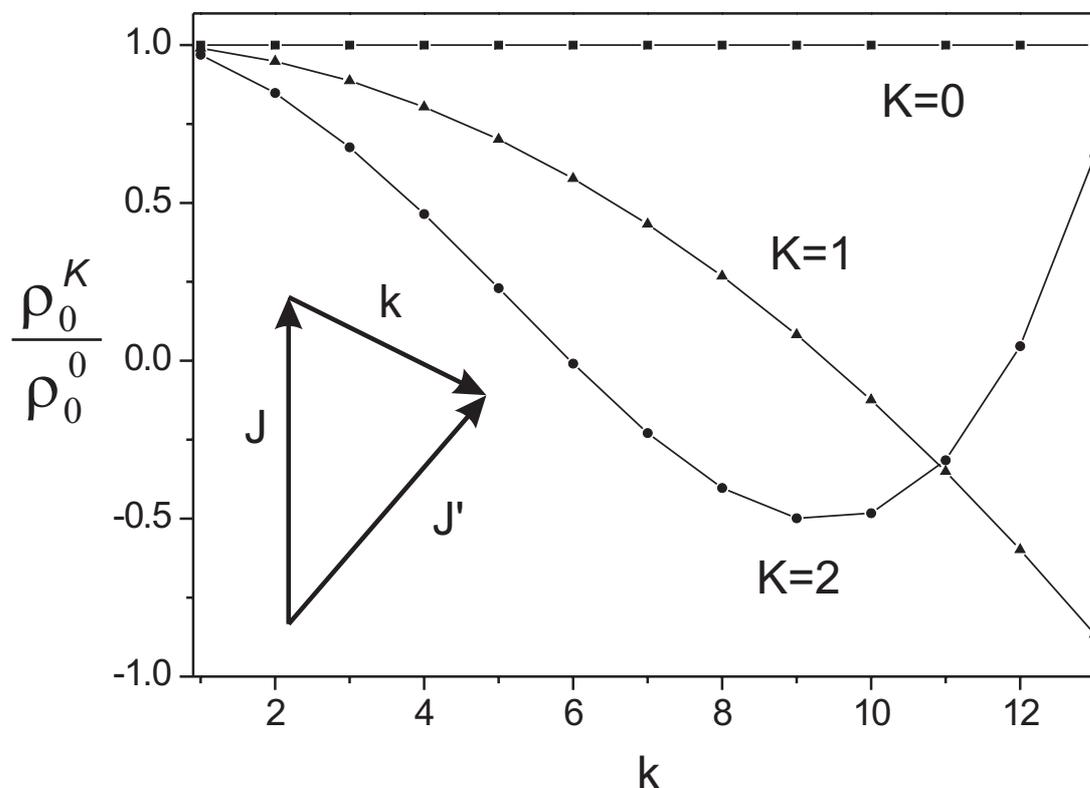


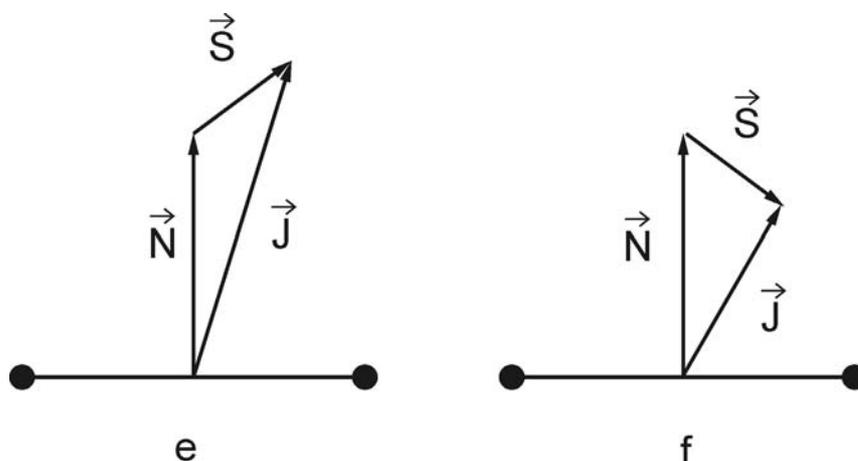
Abb. 6.9: Verhältnis der Multipolquerschnitte mit $K = 0 - 2$ zum Monopol $K = 0$ in Abhängigkeit zum Drehmomentstransfer k für $J = 6$ und $\Delta J = +1$.

für Zustandsmultipole $\sigma_{JJ'}^{KQ}$ definiert wurden. Für die Darstellung dieser Stoßquerschnitte sind jedoch alle Elemente der Übergangsmatrix \mathbf{T} aus der Streuungstheorie notwendig. Diese Matrix wird von *Alexander et al.* [145,146] durch irreduzible Tensor­komponenten mit der Ordnung k dargestellt. Dabei ist k identisch mit dem Transfer des Drehmoments zwischen L und J im Stoßkomplex, der Drehmomente des sphärischen Teilchens und des Dimeres des betrachteten Systems, d.h. $k = |\vec{J}' - \vec{J}| = |\vec{L}' - \vec{L}|$. Es ergibt sich daher der Ausdruck

$$\sigma_{JM \rightarrow J'M'} = \frac{\pi}{k_J^2} \sum_{kq} \begin{pmatrix} J & J' & k \\ -m & m' & -q \end{pmatrix}^2 \cdot P_{JJ'}^k \quad (6.56)$$

mit k_J als Wellenvektor. In $P_{JJ'}^k$ ist die Tensor-Opazität als

$$P_{JJ'}^k = (2k + 1)^{-1} \sum_{LL'} |\langle J'L' || T^k || JL \rangle|^2 \quad (6.57)$$

Abb. 6.10: Vektormodel der Drehmomente des e- und f-Niveaus bei $\text{OH } ^2\Sigma^+$.

definiert. Die Multipolquerschnitte können somit aus Gleichung 6.34 und 6.56 dargestellt werden.

$$\sigma_{JJ'}^{KQ} = \frac{\pi}{k_J^2} \sum_k (-1)^{J+J'+k+K} \left\{ \begin{matrix} J' & J' & K \\ J & J & k \end{matrix} \right\}^2 \cdot P_{JJ'}^k \quad (6.58)$$

Die Sensitivität für die Änderung des Zustandsmultipols der M_J -Verteilung der Ordnung K bei einem einzelnen Übergang mit der Drehmomentänderung k durch einen Stoß für $J = 6$ und $\Delta J = +1$, skaliert auf den Monopol der Verteilung, ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Wie zu sehen ist, ändert sich das Alignment der Verteilung bei kleineren vektoriellen Drehmomentsänderungen k stärker als die Orientierung. Nur bei $k = 12 - 13$ ist die Änderung der Orientierung stärker. Es ist daher zu erwarten, dass sich die Orientierung und das Alignment der M_j -Verteilung bei Stoßprozessen, die alle verschiedenen Drehmomentsänderungen k beinhalten, unterschiedlich verhalten.

Die Basis für die Beschreibung der Depolarisation der Fluoreszenz des angeregten OH-Radikals ist die Beschreibung des Streuprozesses von zweiatomigen offenschaligen Teilchen im $^2\Sigma$ -Zustand mit sphärischen Teilchen im 1S -Zustand von *Alexander* [147] in der Infinite-Order-Sudden- (IOS)-Näherung [55,148], sowie diese Repräsentation im Hund'schen Kopplungsfall (b) von *Corey und McCourt* [149]. Diese Repräsentation unterscheidet die in Abbildung 6.10 dargestellten Spinzustände für das zweiatomige Molekül im $^2\Sigma$ -Zustand. *Corey und McCourt* zeigen, dass innerhalb des Hund'schen

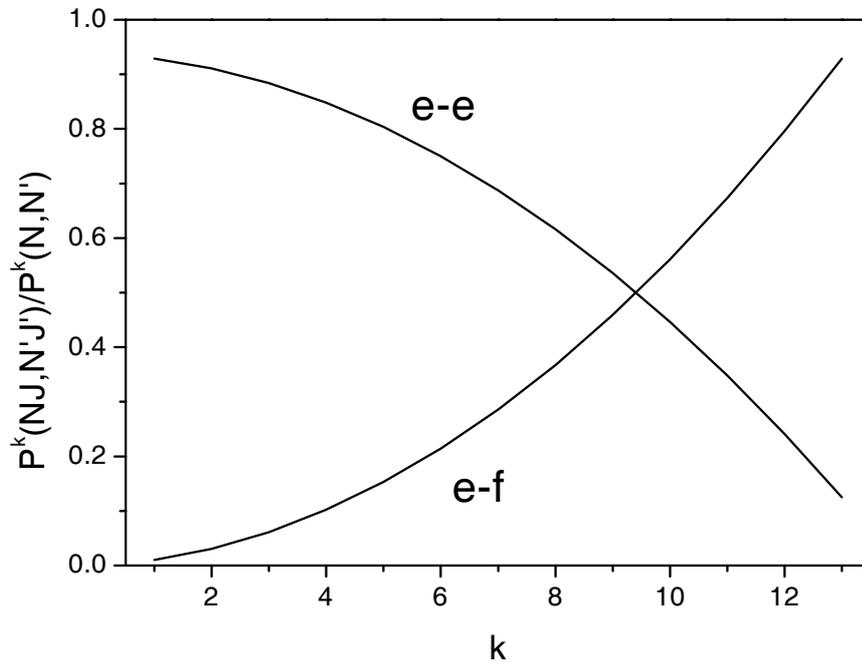


Abb. 6.11: Verhältnis von spinabhängiger zur spinunabhängiger Tensor-Opazität bei Beibehaltung oder beim Übergang zwischen den Spinzuständen e und f.

Kopplungsfall (b) der Spin S während des Streuprozesses nur eine beobachtende Rolle spielt und die elektrostatische Interaktion allein N mit L koppeln lässt. Für den Stoßprozess ergeben sich zusätzlich zur Definition von J im Hund'schen Fall (b)

$$J = N + S \quad (6.59)$$

die Kopplungsregeln

$$j = N + L \quad (6.60)$$

$$\mathcal{J} = j + S \quad (6.61)$$

für den Gesamtdrehimpuls des Stoßkomplexes \mathcal{J} und den Gesamtdrehimpuls ohne Spin j .

Die spinabhängige Tensor-Opazität ist in dieser Darstellung durch

$$P^k(N'J', NJ) = (2J' + 1)(2J + 1) \left\{ \begin{matrix} N & N' & k \\ J' & J & S \end{matrix} \right\}^2 P^k(N', N) \quad (6.62)$$

mit der spinunabhängigen Tensor-Opazität

$$P^k(N', N) = (2k + 1)^{-1} \sum_{LL'} |\langle N'L' || T^k || NL \rangle|^2 \quad (6.63)$$

in Anlehnung an 6.57 gegeben. Das Verhältnis beider Tensor-Opazitäten ist sowohl durch die Entartungsfaktoren als auch durch das Quadrat des $6J$ -Symbols gegeben. Dieser Term beschreibt die Neigung zu einer Spinumkehrung in Abhängigkeit von der Drehmomentsänderung k bei Stößen der Änderung der Quantenzahlen von J nach J' . Abbildung 6.11 zeigt, dass eine Spinumkehrung mit zunehmender Drehmomentsänderung k wahrscheinlicher wird. Für kleine k wirkt sich die Drehmomentsänderung jedoch nur auf die Änderung von N aus. Da die spinunabhängige Tensor-Opazität selbst mit k abnimmt, erklärt dieses die Neigung zur Beibehaltung des Spinzustandes bei Stößen [113, 150]. Mit Hilfe dieser Darstellung der Tensor-Opazitäten setzten *Corey und Alexander* [151] nach dem Formalismus von *Alexander und Orlikowski* [152] die Dichtematrizen, ausgedrückt durch die Multipole des $|e\rangle$ und $|e'\rangle$ Zustands vor und nach dem Stoßprozess, in Beziehung.

$$\frac{\rho_Q^K(J', N')}{\rho_0^0(J', N')} = E^K(NJ, N'J') \frac{\rho_Q^K(J, N)}{\rho_0^0(J, N)} \quad (6.64)$$

Der dabei entstandene Faktor der Multipoltransfereffizienz ist durch

$$E^K(NJ, N'J') = \frac{(-1)^{K-J-J'} [(2J+1)(2J'+1)]^{\frac{1}{2}} \sum_k (-1)^{-k} \left\{ \begin{matrix} J & J & K \\ J' & J' & k \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} N & N' & k \\ J' & J & S \end{matrix} \right\}^2 P_{N',N}^k}{\sum_k \left\{ \begin{matrix} N & N' & k \\ J' & J & S \end{matrix} \right\}^2 P_{N',N}^k} \quad (6.65)$$

gegeben. Diese Multipoltransfereffizienz zeigt den Grad an, der vom K -ten effektiven Multipol bei dem Stoß erhalten bleibt. Der Transfer von Polarisation ist nach diesem Ausdruck unabhängig von der Besetzungsdichte und kann so getrennt von dessen Dynamik betrachtet werden. Weiterhin bedeutet diese Multipoltransfereffizienz, dass die zeitliche Evolution der Multipole unabhängig voneinander stattfindet, es also keine Vermischung der Multipole gibt, sowie keine weiteren Multipole auftauchen können. Bei Anregung durch linear polarisierte Strahlung muss demnach nur der Transfer des effektiven Alignments, ρ_0^2/ρ_0^0 , betrachtet werden.

6.4.1 IOS-Scaling der Multipoltransfereffizienz

Innerhalb der *Infinite-Order-Sudden*- IOS-Näherung (siehe Abschnitt 2.3.1.1) von *Goldflam* [55, 148] und *Kahre* [56] ist die spinunabhängige Tensor-Opazität denkbar einfach dargestellt. Sie ist nämlich proportional zum Stoßquerschnitt des niedrigsten erreichbaren Zustands.

$$P^k(N', N) = (2N' + 1)(2N + 1)(2k + 1) \begin{pmatrix} N' & k & N \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \sigma_{k \rightarrow 0} \quad (6.66)$$

Durch den Formalismus der tensoriellen Darstellung der T-Matrix ist es jedoch nicht möglich, das IOS-Gesetz durch energetische Korrekturen auf das *Energy-Corrected-Sudden*- (ECS)-Gesetz zu erweitern. Der Basisquerschnitt wird durch das *Statistical-Power-Gap*- (SPG)-Gesetz von *Brunner und Pritchard* [153]

$$\sigma_{k \rightarrow 0} = a(k + 1/2)^{-\gamma} \quad (6.67)$$

durch zwei Parameter a und γ angenähert. Die Tensor-Opazität wird so, auch wenn das IOS-Gesetz nicht streng gültig ist, annähernd durch

$$P^k(N', N) = a(2N' + 1)(2N + 1)(2k + 1) \begin{pmatrix} N' & k & N \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 (k + 1/2)^{-\gamma} \quad (6.68)$$

beschrieben. Durch Einsetzen in die Multipoltransfereffizienz 6.65 ergibt sich

$$E^K(NJ, N'J') = (-1)^{K-J-J'} [(2J + 1)(2J' + 1)]^{\frac{1}{2}} \times \frac{\sum_k (-1)^{-k} \left\{ \begin{matrix} J & J & K \\ J' & J' & k \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} N & N' & k \\ J' & J & S \end{matrix} \right\}^2 \begin{pmatrix} N' & k & N \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 (k + 1/2)^{1-\gamma}}{\sum_k \left\{ \begin{matrix} N & N' & k \\ J' & J & S \end{matrix} \right\}^2 \begin{pmatrix} N' & k & N \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 (k + 1/2)^{1-\gamma}}. \quad (6.69)$$

Mit diesem Term wird der Transfer von effektiver Orientierung und effektivem Alignment durch einen Stoß im Rahmen der IOS-Näherung beschrieben. Die Darstellung der Quadrupoltransfereffizienz vom Zustand $N = 6$ mit $\Delta N = -1$ und $\Delta N = -2$ für ein Teilchen im ${}^2\Sigma$ -Zustand, wie dem angeregten OH-Radikal, zeigt in Abbildung 6.12 nur eine schwache Abhängigkeit von der Quantenzahl N . Wie die Stoßquerschnitte des RETs weist auch die Transfereffizienz große Unterschiede bei spinerhaltenden und nicht spinerhaltenden Übergängen auf. Mit Parametern des (SPG)-Gesetzes von $\gamma = 1.00 - 1.75$, was für ${}^2\Sigma^+$ -Teilchen ein physikalisch sinnvoller Bereich ist [113], ist die Transfereffizienz beim spinerhaltenden Übergang um das dreifache bis vierfache größer als der entsprechende Übergang ohne Spinerhaltung.

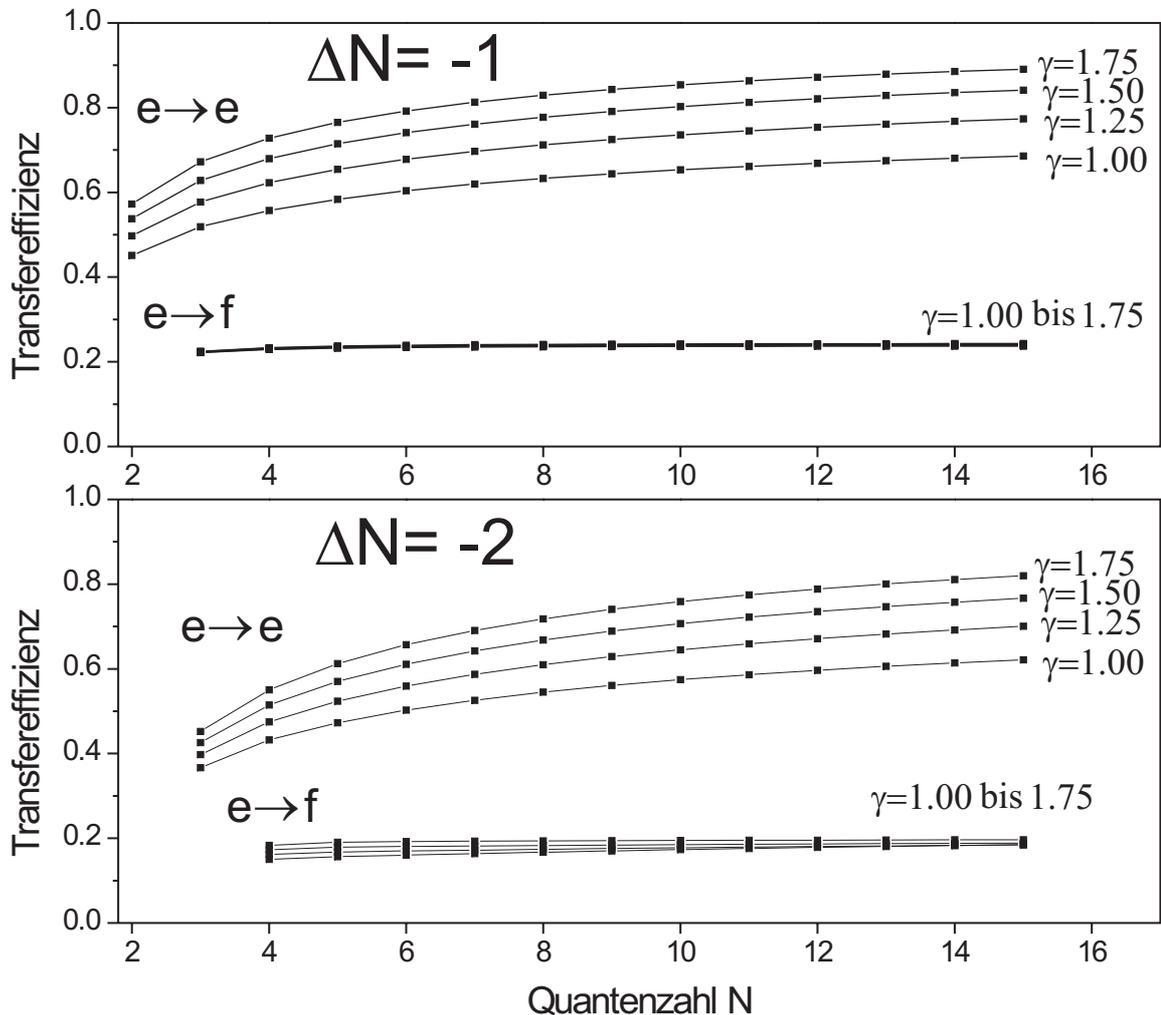


Abb. 6.12: Berechnete Alignmenttransfereffizienz des OH A ($^2\Sigma^+$ $N'=6$, e) -Zustandes bei einem Stoß mit $\Delta N = -1$ und $\Delta N = -2$. Die Parameter des *power-laws* in der IOS-Näherung befindet sich mit $\gamma = 1 - 1.75$ in einem physikalisch sinnvollen Bereich [113].

6.5 Simulation der Polarisation durch LASKIN

Zur Simulation der Polarisation in der Fluoreszenz von OH A $^2\Sigma^+$ ist eine Modifizierung des Simulationsprogrammes LASKIN notwendig. Das Programm berechnet die vollständige Dynamik der Population der Energiezustände des angeregten Zustands. Aus der berechneten Besetzung dieser Zustände können Fluoreszenzspektren

und zeitliche Profile generiert werden (siehe Abschnitt 2.8). Das Programm behandelt somit in einem Differenzialgleichungssystem nur die Besetzungsdichten der Energiezustände, nicht jedoch deren räumliche Entartung in den M_J -Zuständen. Das Ziel ist es nun, das Programm so zu modifizieren, dass mit Hilfe der Einbeziehung der räumlichen Information Spektren simuliert werden können, die einer parallelen bzw. vertikalen Anregungs-Detektionsgeometrie entsprechen. Prinzipiell kann dieses Ziel auf zwei Wegen erreicht werden.

In der ersten Überlegung wird das Differenzialgleichungssystem auf die volle Anzahl der entarteten M_J -Zustände für jedes J erweitert. Der Vorteil dieser Methode ist, dass das Differenzialgleichungssystem nach wie vor eine reine Populationsdynamik berechnet. Mit den in Kapitel 6.2 vorgestellten Möglichkeiten kann sowohl die Anfangsverteilung der M_J -Zustände des direkt durch den Laser angeregten Zustands berechnet werden, als auch aus den sich entwickelnden M_J -Verteilungen auf die Polarisation der Fluoreszenzlinien jedes einzelnen Energiezustandes geschlossen werden. Aus den Summierungen aller entarteten M_J -Zustände resultieren nach wie vor die Besetzungsstärken der Energieniveaus. Der Nachteil ist jedoch ein enorm gestiegener Bedarf an zustandsspezifischen Koeffizienten, von denen keiner experimentell durch laserinduzierte Fluoreszenz zugänglich ist. Desweiteren ist durch die die Entartung der betrachteten Zustände das System deutlich überbestimmt.

Die zweite Möglichkeit der Simulation von polarisationsaufgelösten Fluoreszenzspektren ist die Betrachtung der Zustandsmultipole der M_J -Verteilung jedes Energieniveaus. Hierdurch wird eine Überbestimmung des Systems vermieden. Es wurde in Abschnitt 6.2 gezeigt, dass bei der Anregung durch linear polarisiertes Licht ausschließlich das Monopol- ρ_0^0 und das Quadrupolmoment ρ_0^2 entsteht. Diese Multipole können beim Energietransfer getrennt voneinander behandelt werden (siehe Abschnitt 6.4). Die Simulation kann sich also vollkommen auf diese zwei Multipolmomente beschränken und diese in zwei getrennten Differenzialgleichungssystemen behandeln. Der Monopol beschreibt dabei die Besetzungstärke, das effektive Alignment ρ_0^2/ρ_0^0 die Polarisation der M_J -Verteilung. Beide Größen sind durch laserinduzierte Fluoreszenz zugänglich (siehe Abschnitt 7.1.3) und können zudem durch Anpassungen mit Gleichung 6.56 und 6.58 für alle Zustände extrapoliert werden. Hierbei stellt sich jedoch das Problem, dass für die Anpassung der Stoßquerschnitte der höher-

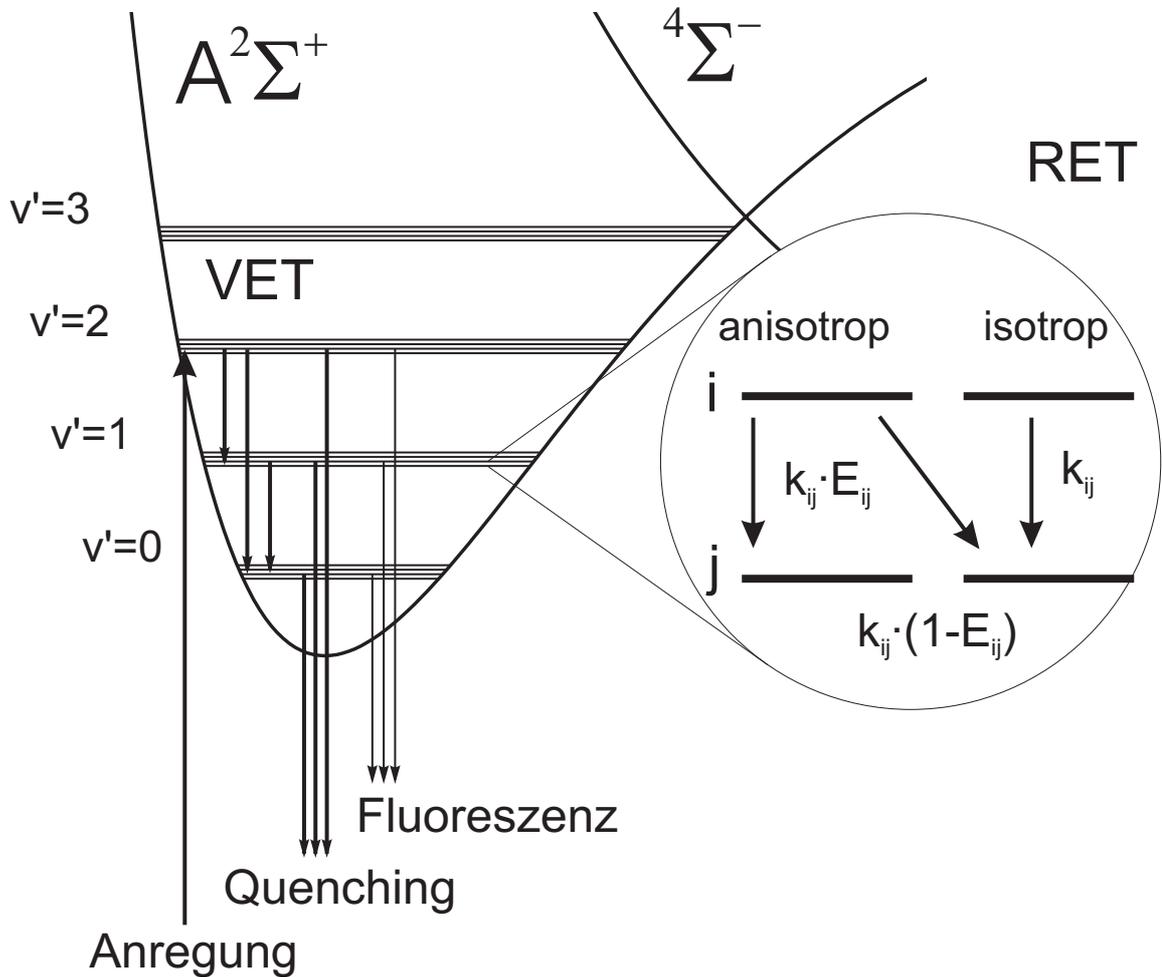


Abb. 6.13: Die Dynamik des Alignments wird durch Mischung eines isotropen und eines anisotropen Satzes von Rotationsniveaus simuliert. Der RET ist exemplarisch durch den Übergang vom Rotationsenergieniveau i nach j mit dem RET-Koeffizienten k_{ij} dargestellt. E_{ij} ist die Transfereffizienz des Alignments. Sie beschreibt den Anteil des Alignments, der durch den Stoß von Zustand i nach j erhalten bleibt.

en Multipole nur das (IOS)-Gesetz herangezogen werden kann. Dieses liefert jedoch aufgrund weitreichender Wechselwirkungspotentiale nicht die beste Beschreibung des RETs im OH A²Σ⁺-Zustand [49, 51, 52, 154].

Die Lösung dieses Problems ist die Betrachtung der Multipoltransfereffizienz, vorgestellt in Gleichung 6.64. Diese gibt an, wie stark sich das effektive Multipolmoment

bei einem Stoß ändert. Der Vorteil dieser Methode ist die Entkopplung der Polarisierungseffekte von der Stoßdynamik. Diese kann weiterhin mit dem bewährten ECS-EP-Gesetz für OH A $^2\Sigma^+$ nach *Kienle* [51] für die Vibrationsniveaus $v' = 0 - 3$ berechnet werden [59].

Zur Simulation der Besetzungsdichte und des Alignments werden zwei Sätze von Zuständen generiert, ein isotropes und ein anisotropes für jedes Energieniveau. Beide Zustände drücken Populationsdichten aus. Dem anisotropen Satz wird nun das durch Anregung entstehende effektive Alignment zugeordnet, dem isotropen das effektive Alignment von Null. Die Dynamik des Alignments wird nun durch Mischung beider Sätze von Energieniveaus simuliert. Die Anregung findet in das anisotrope Niveau hinein statt. Aus diesem Niveau gibt es nun zustandsspezifische Übergänge zu weiteren Energiezuständen, jeweils ausgedrückt durch das isotrope und anisotrope Niveau. Diese Übergänge sind anteilig mit der Multipoltransfereffizienz auf beide Zustände aufgespalten. Skaliert sind diese Übergänge auf den Geschwindigkeitskoeffizienten der Populationsdynamik, sodass die Summe aus anisotropen und isotropen Zuständen immer noch die Gesamtpopulation widerspiegelt. Aus einem isotropen Zustand gibt es nur noch Übergänge zu ebenfalls isotropen Zuständen. Die Summe der Alignments, gewichtet auf die Population beider Zustände, ergibt das Gesamtalignment. Mit zunehmender Anzahl der Stöße sammelt sich die Population in den isotropen Zuständen. Es kommt zu einer Depolarisation, deren Geschwindigkeit von den zustandsspezifischen Energietransferprozessen und den Transfereffizienzen des Alignments abhängig ist. Schematisch ist dieses Vorgehen in Abbildung 6.13 dargestellt.

Durch diese Prozedur können die vom LASKIN-Programm aufgestellten Koeffizienten weiterhin genutzt werden. Wie in Abbildung 6.13 skizziert ist, erweitert sich das Differentialgleichungssystem für den polarisationsaufgelösten Rotationsenergietransfer auf die doppelte Anzahl von Zuständen bei einer Verdreifachung der Geschwindigkeitskoeffizienten. Für jede weitere Multipolkomponente wird ein weiterer doppelter Satz von Zuständen benötigt, da sich die Multipole unabhängig voneinander entwickeln. Die Simulation der Polarisation bei Anregung mit zirkular polarisiertem Licht mit den höheren Multipolmomenten der Ordnung $K = 1$ und $K = 2$ erfordert demnach den doppelten Aufwand wie die Simulation der Polarisation nach Anregung mit linear polarisiertem Licht.

Kapitel 7

Modellierung und Experiment zum polarisationsaufgelösten Energietransfer

In diesem Kapitel werden detaillierte und umfangreiche polarisationsaufgelöste OH-Fluoreszenzspektren präsentiert. Anhand der zeitlich aufgelösten Spektren ausgesuchter Anregungslinien wird das Verhalten der Polarisation analysiert und durch Anpassung an das Polarisationsmodell, das in Kapitel 6 entwickelt wurde, durch Transfereffizienzen der Zustandsmultipole quantifiziert. Durch Extrapolation der so erhaltenen Transfereffizienzen wird die Simulation der gesamten Polarisation der Fluoreszenz ermöglicht und an zeitlich nicht aufgelösten OH-Fluoreszenzspektren getestet. In einem dritten Abschnitt wird die Polarisation der zeitaufgelösten Breitbandfluoreszenz untersucht.

7.1 Zeitaufgelöste Fluoreszenz von OH $v' = 2$

Fluoreszenzmessungen nach Anregung von OH A $^2\Sigma^+v' = 2$ bieten im Bereich von 312 nm bis 330 nm die Möglichkeit der simultanen Detektion der (2-2)- neben der durch VET verursachten (1-1)-Bande. In diesem Abschnitt wird anhand von experimentellen Fluoreszenzprofilen der zeitliche Verlauf der Polarisation unter mechanis-

tischen Gesichtspunkten untersucht. Aus der Analyse wird das Polarisationsmodell, beschrieben in Kapitel 6, validiert, sodass der zeitliche Verlauf der Polarisation auf der Basis moleküldynamischer Multipoltransfereffizienzen erklärt und simuliert werden kann.

Bei den hoch aufgelösten Messungen beträgt der spektrale Bereich der Detektion lediglich 5.8 nm, sodass es nicht möglich ist, neben Teilen des VETs noch die gesamte (2-2)-Bande abzubilden. Man ist hier auf den R- und den Q-Zweig der (2-2)-Bande beschränkt, wobei sich Emissionen aus dem R-Zweig in einem Bandenkopf sammeln. Für die Analyse einzelner Linien steht so nur der Q-Zweig zur Verfügung. Aus praktischen Gründen beschränkt sich die Anregung ebenfalls nur auf Q-Linien. Sie besitzen nicht nur gegenüber den R- und P-Linien größere Übergangswahrscheinlichkeiten, die Detektion des Q-Zweigs nach Anregung im Q-Zweig verspricht ebenfalls den höchsten Grad der Polarisation des Fluoreszenzsignals von 0.4 bis 0.5 (siehe Abbildung 6.4). Es werden die Anregungslinien Q_{15} , Q_{16} und Q_{19} benutzt, deren Rotationsquantenzahlen um den Bereich des Maximums der Boltzmann-Verteilung im Grundzustand von $J'' = 7.5$ herum verteilt sind. Wie in den zeitlich gemittelten Spektren in den Abbildungen 7.4, 7.5 und 7.6 zu sehen ist, wird der Q-Zweig nur schwach überlagert. Den isoliert stehenden Peaks können somit einzelne Linien zugeordnet werden.

7.1.1 Skalierung der experimentellen Werte

Die Messung der Polarisationseffekte erfordert eine doppelte Messung der Spektren, sowohl in paralleler, als auch in vertikaler Ausrichtung. Die vertikalen Ausrichtungen können dabei prinzipiell auf zwei Arten bewerkstelligt werden (siehe Abb. 7.1). Bei der ersten Möglichkeit wird das Glan-Thompson-Prisma der Detektion gegenüber der parallelen Ausrichtung um 90° gedreht. Durch diese Methode werden jedoch Einbußen in der Detektionseffizienzen in Kauf genommen, sobald die weitere Detektion des Signals abhängig von der Polarisation ist. Dieses trifft auf jeden Fall auf Monochromatoren zu, die das Signal über eine Spiegeloptik mit einem Dispersionsgitter spektral auflösen. Bei ungünstiger Polarisation betragen die Einbußen in der Detektoreffizienz ungefähr 50 %. Die zweite Möglichkeit ist die Drehung des Laserstrahls durch den Fresnel-Rhombus um 90° . In diesem Fall bleibt die Detektion in der optimalen Konfi-

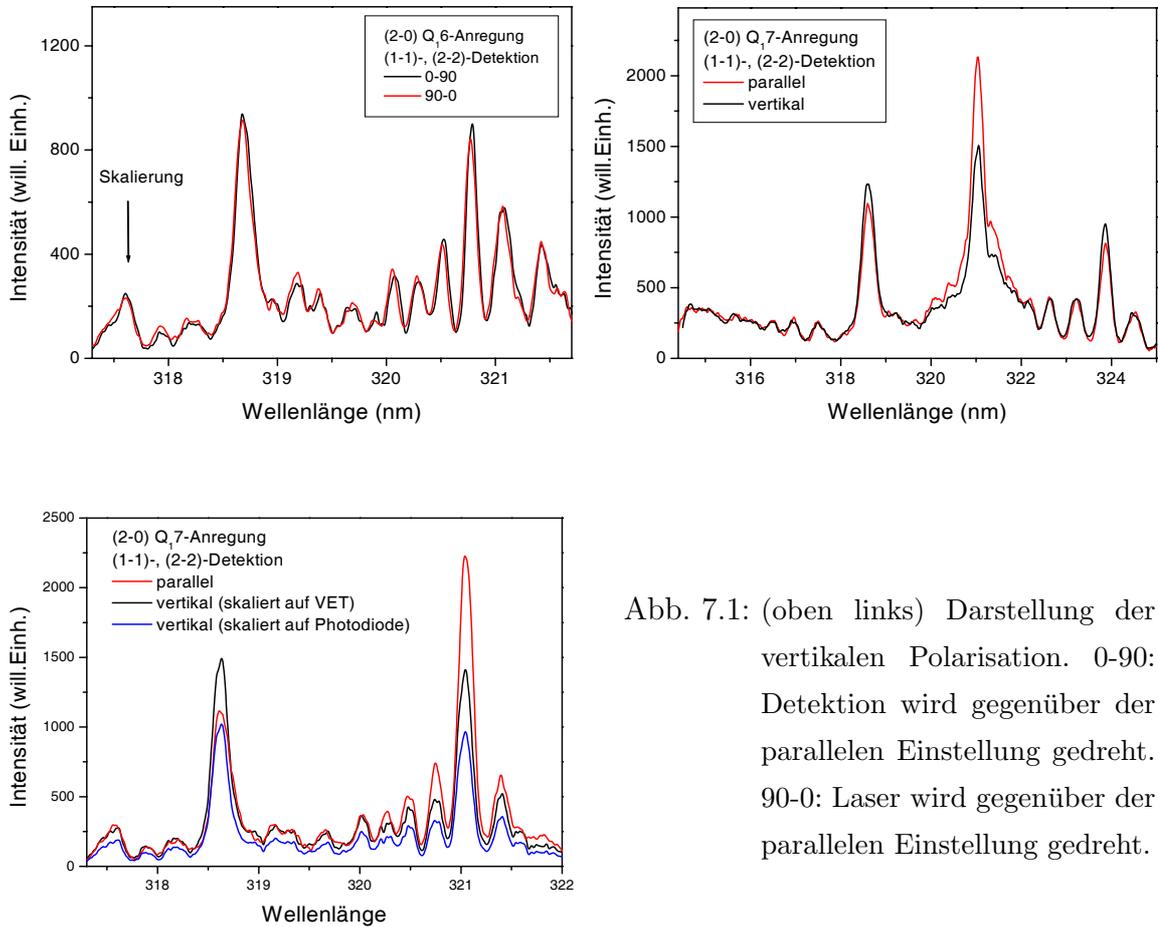


Abb. 7.1: (oben links) Darstellung der vertikalen Polarisation. 0-90: Detektion wird gegenüber der parallelen Einstellung gedreht. 90-0: Laser wird gegenüber der parallelen Einstellung gedreht.

Abb. 7.2: (oben rechts) polarisationsaufgelöstes Spektrum der (1-1)- und (2-2)-Bande nach (2-0) Q₁7-Anregung skaliert auf den VET.

Abb. 7.3: (unten links) Vergleich der Skalierung auf den VET gegenüber der Skalierung auf das Signal einer Photodiode.

guration. Ein Strahlversatz lässt sich jedoch nicht immer verhindern, sodass sich das Probevolumen minimal ändern kann. Dieses führt unter Umständen zu einem Fehler bei der Skalierung beider Spektren. Die Lösung ist eine Skalierung auf Signale in den Spektren selbst, die frei von Polarisierungseffekten sind. Bei Betrachtung von Abb. 7.2 trifft dieses auf den VET zu. Unter der Annahme, dass die Depolarisation durch Stöße stattfindet, ist die polarisationsfreie Betrachtung der VET-Banden auch legitim, da im Schnitt mehr als zwanzig RET-Stöße stattfinden, bevor es zu einem effektiven

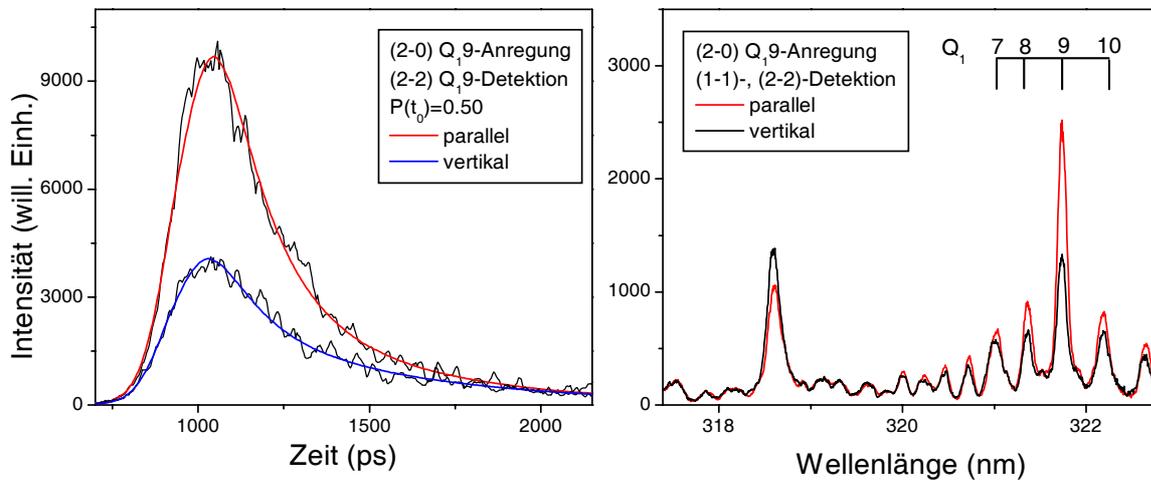


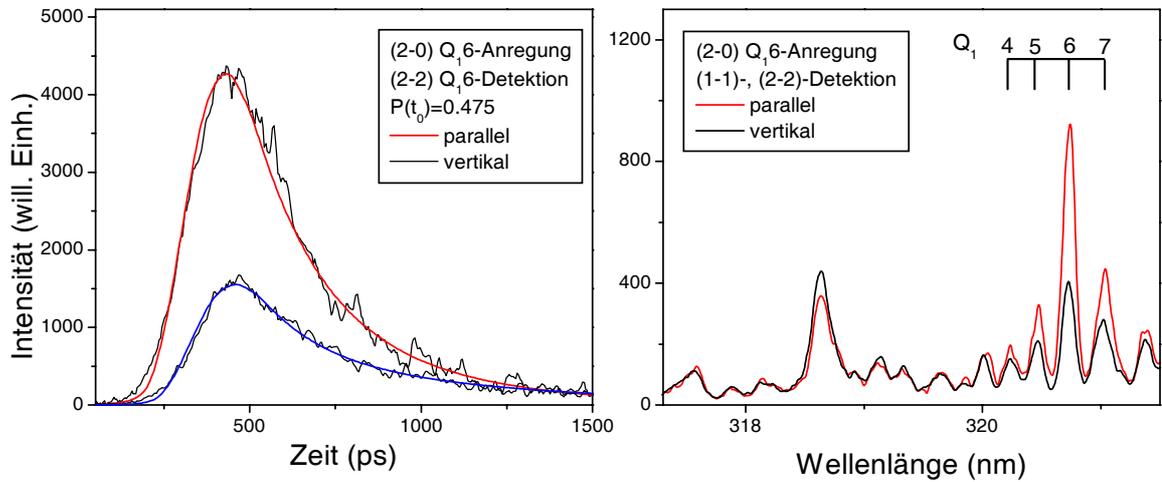
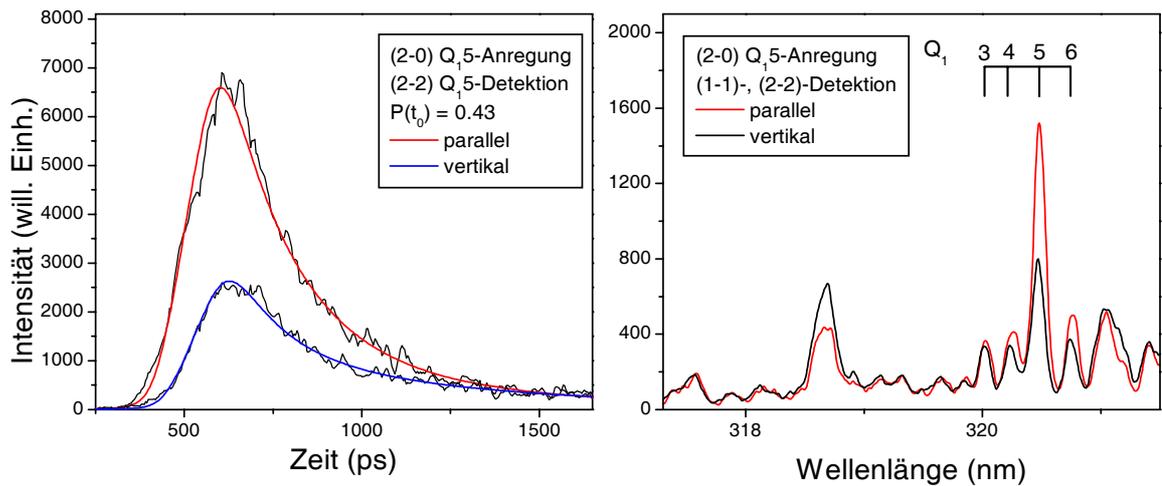
Abb. 7.4: Biexponentielle Anpassung der (2-2) Q_{1,9} Linie und Spektrum nach (2-0) Q_{1,9}-Anregung

VET-Stoß kommt¹. Der Vergleich der Photodiodeskalierung mit der Skalierung auf den VET zeigt in Abb. 7.3 signifikante Abweichungen, sodass in den weiteren Messungen die Spektren nur auf den simultan mitgemessenen VET skaliert werden. Für rotationsaufgelöste Messungen nach Anregung in $v' = 2$ wird idealerweise daher die (2-2)-Bande überlagert durch die (1-1)-Bande detektiert. Dieser Bereich bietet einen stärkeren VET-Anteil als die (2-1)-Bande überlagert von der (1-0)-Bande.

7.1.2 Validierung der Polarisationsamplitude

Die zeitaufgelöste Polarisation entspricht zu Anfang der Polarisation des ungestörten Systems. Zu zeigen ist jedoch, ob sich die in Abschnitt 6.1 beschriebene Berechnung des ungestörten Systems auch auf die Anfangspolarisation des OH A²Σ⁺-Zustands anwenden lässt. Hier werden der Grundzustand und der angeregte Zustand in verschiedenen Hund'schen Kopplungsfällen diskutiert. Theoretisch wird dies von *Doherty und Crosley* [11] vorausgesagt. Ihre eigenen zeitlich integrierten Messungen an einer atmosphärischen Methanflamme weisen jedoch aufgrund depolarisierender Effekte nur Tendenzen in diese Richtung auf. Erst zeitlich aufgelöste Messungen erlauben durch

¹Die Koeffizienten des totalen RETs sind für eine stöchiometrische H₂/Luft-Flamme um mehr als das zwanzigfache größer als der entsprechende VET-Koeffizient.

Abb. 7.5: Biexponentieller Fit der (2-2) Q_16 -Linie und Spektrum nach (2-0) Q_16 -AnregungAbb. 7.6: Biexponentielle Anpassung der (2-2) Q_15 -Linie und Spektrum nach (2-0) Q_15 -Anregung

eine Rückextrapolation der Fluoreszenzen die Bestimmung der Anfangspolarisation, um die Theorie zu bestätigen.

Die Messungen der Q_15 -, Q_16 - und Q_19 -Anregung liefern simultan sowohl die diversen Fluoreszenzprofile als auch die zeitlich integrierten Spektren (Abb. 7.4, 7.5 und 7.6). Anhand dieser Spektren wurden die parallelen und vertikalen Datensätze auf den VET skaliert. Die resultierenden Fluoreszenzprofile der Q -Hauptzweige werden

durch biexponentielle Abklingkurven mit den entsprechenden Pulsfunktionen gefaltet angepasst. Das Verhältnis der Amplituden der biexponentiellen Funktionen gibt nun Aufschluss über die stoßfreie Polarisation. Mit Werten der Q₁₅-Anregung von 0.43, der Q₁₆-Anregung von 0.475 und der Q₁₉-Anregung von 0.5, liegt nur der letzte Wert knapp über den theoretischen Werten von 0.491, 0.494 und 0.497. Die Abweichung von -12.4 %, -3.8 % und +0.6 % bestätigen im Hinblick auf den systematischen Fehler der Detektionsoptik von -4.2 % (siehe Abschnitt 4.4) die theoretischen Werte. Dargestellt sind die experimentellen Werte zusammen mit den berechneten in Abbildung 6.4. Die Berechnung der Anfangspolarisationen der Fluoreszenz in Abschnitt 6.1 besitzt somit zumindest für OH $^2\Sigma^+ v' = 2$ in der QQ-Anregungs-Detektionskombination und im Rotationsquantenzahlenbereich von $J = 5.5 - 9.5$ ihre Gültigkeit.

7.1.3 Dynamik der Depolarisation

Das dynamische Verhalten der Polarisation wird anhand der (2-0) Q₁₆-Anregung in der Detektion des (2-2) Q-Zweiges diskutiert.

Bei der Betrachtung der zeitintegrierten Spektren (Abb. 7.12) ist das Verhältnis der Intensitäten der parallelen zur vertikalen Messung beim Q₁₆-Hauptzweig mit 2.24 noch am stärksten. Gegenüber dem Verhältnis von 2.81 am Anfang, gemessen durch Rückextrapolation des zeitlichen Profils, ist jedoch eine deutliche Depolarisation eingetreten. Schwächer ist die Polarisation der Nachbarlinien Q₁₅ und Q₁₇. Hier beträgt das Polarisationsverhältnis 1.58 bzw. 1.60. Die Q₁₄-Linie mit $\Delta J = -2$ hat ein Polarisationsverhältnis von nur noch 1.34. Aufgrund der sinkenden Intensität mit zunehmender Entfernung vom Hauptzweig und dem steigenden Anteil der Überlagerungen sind weitere Polarisationsverhältnisse nicht verlässlich bestimmbar. Bei $\Delta J = -5$ ist die Polarisation nahezu gänzlich verloren gegangen.

Die abnehmende Polarisation in den RET-Linien beweist jedoch keine Depolarisation durch den RET-Prozess, denn sie kann auch durch eine einheitliche spontane Depolarisation aller Zustände erklärt werden. Durch die im Vergleich zum F₁₆-Zustand spätere Populierung durch eben den RET besäßen die Nachbarzustände dadurch auch eine kleinere Polarisation. Genauen Aufschluss bietet daher nur die Analyse der zeitlichen Fluoreszenzprofile und die daraus resultierende zeitlich aufgelöste Polarisation

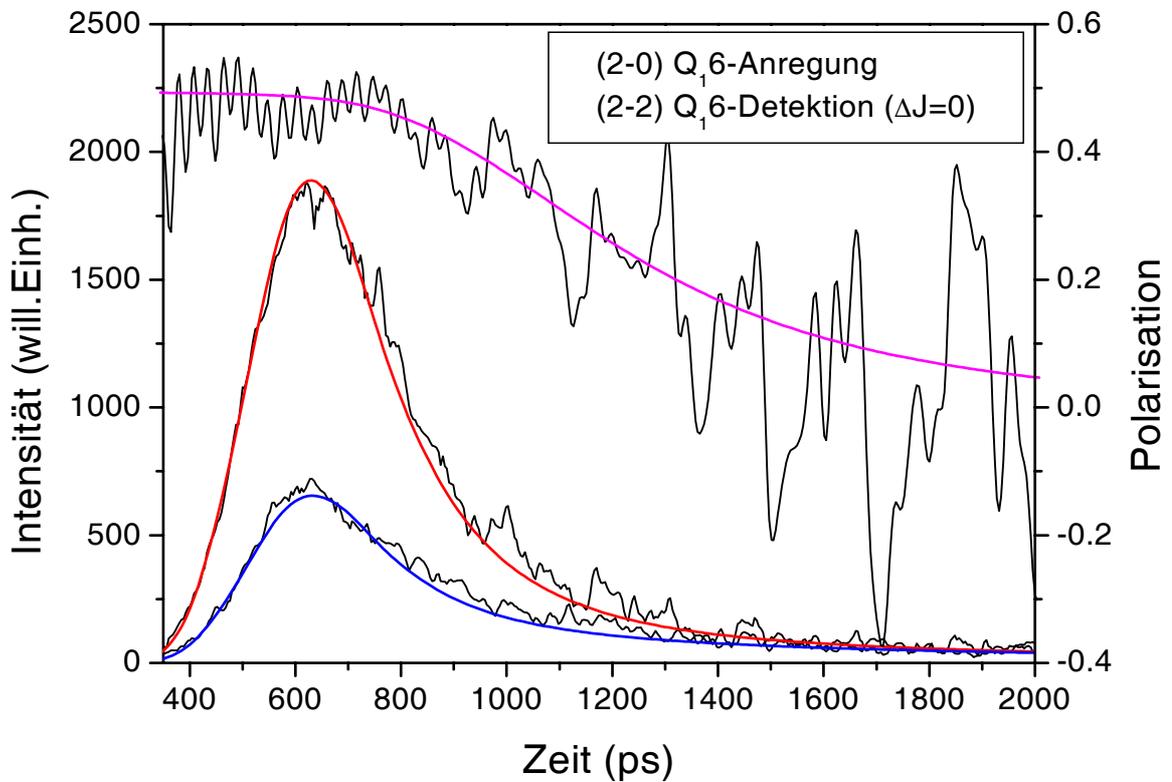


Abb. 7.7: Zeit- und polarisationsaufgelöste Profile der (2-2) Q_{16} -Linie nach Q_{16} -Anregung und die resultierende Polarisation verglichen mit LASKIN-Simulationen.

der Q_{16} - und umgebender Linien.

Die Profile der parallelen und vertikalen Fluoreszenz der Q_{16} -Linie sind in Abbildung 7.7 zu sehen. Die aus beiden Intensitätskurven resultierende Polarisation startet zu Beginn der Anregung wie zu erwarten mit 0.47, nahe dem theoretischen Wert der stoßfreien Polarisation von 0.494. Diese Polarisation bleibt bis etwa 180 ps über das Maximum der Fluoreszenz hinaus auf diesem hohen Niveau, während die Fluoreszenz zu diesem Zeitpunkt bereits auf etwa die Hälfte seiner Intensität abgefallen ist. Erst jetzt setzt eine nennenswerte Depolarisation mit einer Halbwertszeit von etwa 460 ps ein. Die Halbwertszeit der Polarisation ist damit um das 2.5-fache größer als die der entsprechenden Fluoreszenz. Die wesentlich größere Halbwertszeit der Polarisation und die Tatsache, dass sie während des Maximums der Fluoreszenz und darüber hinaus konstant beim Maximalwert liegt, erklärt den hohen Grad der Polarisation in

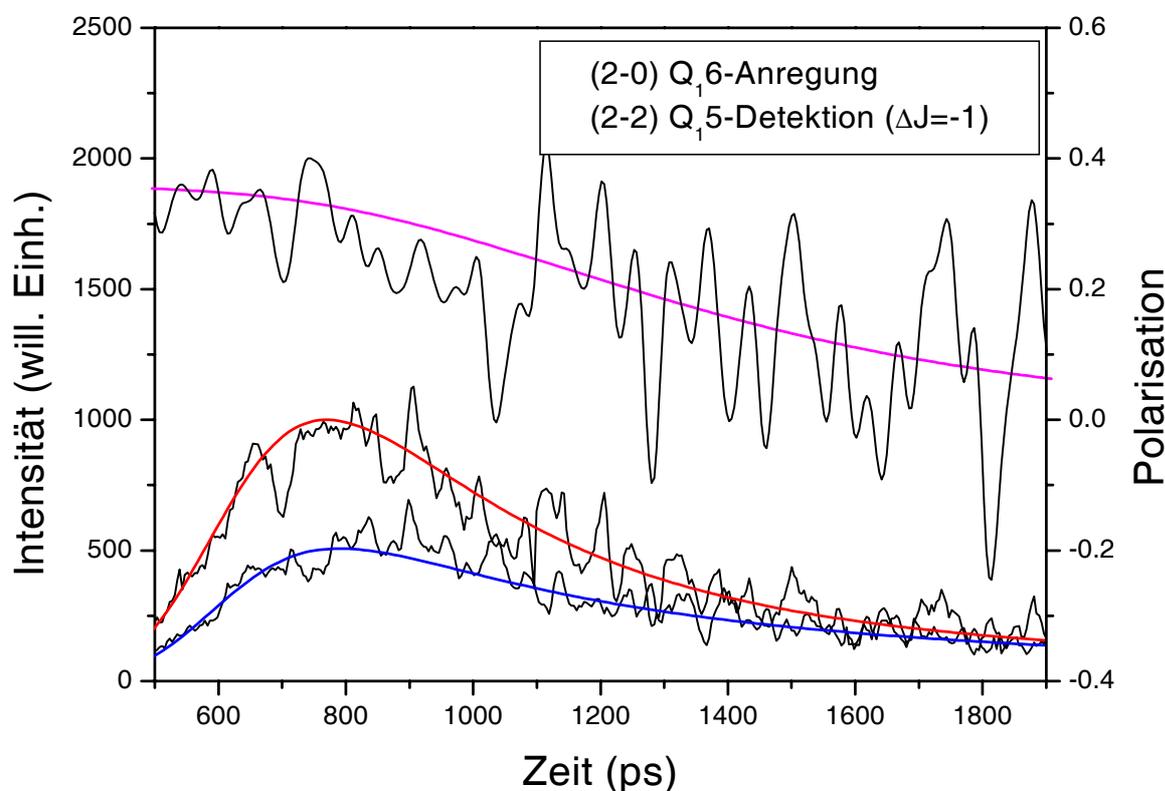


Abb. 7.8: Zeit- und polarisationsaufgelöste Profile der (2-2) Q_{15} -Linie nach Q_{16} -Anregung und die resultierende Polarisation verglichen mit LASKIN-Simulationen.

den zeitlich integriert betrachteten Linien ².

Die zeitlich aufgelöste Fluoreszenz der Nachbarlinien zur Q_{16} -Linie, Q_{15} und Q_{17} , besitzen deutlich weniger Intensität als die Q_{16} -Linie (siehe Abbildung 7.8, 7.9). Alle Profile stammen hierbei aus denselben Datensätzen. Die Intensitäten und zeitlichen Verschiebungen sind daher alle simultan gemessen und somit absolut vergleichbar. Eventuelle Skalierungsfehler wirken sich auf alle Profile gleichermaßen aus.

Verglichen mit der Q_{16} -Linie besitzen die Q_{15} - und Q_{17} -Linien deutlich abweichen-

²Das Plateau am Anfang der Polarisationskurve resultiert bis zu einem bestimmten Grad aus der entsprechenden Pulsfunktion der Anregung. Ein Plateau, das nach dem Maximum der Fluoreszenz jedoch noch um weitere 180 ps erhalten bleibt, ist durch die Pulsform nicht zu erklären. Das Verhalten der Polarisation kann also keineswegs monoexponentiell sein. Ein Mechanismus der Depolarisation, der rein spontan oder durch elastische Stöße abläuft, ist durch diese Kurvenform ausgeschlossen.

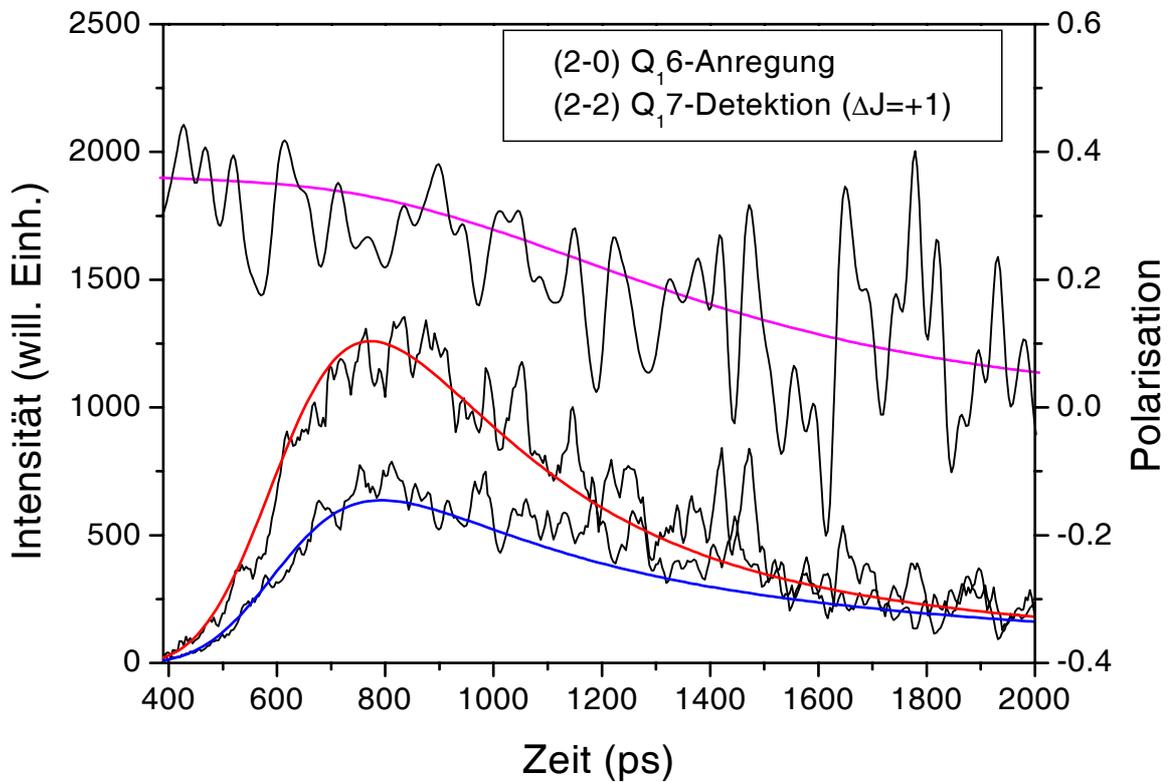


Abb. 7.9: Zeit- und polarisationsaufgelöste Profile der (2-2) Q₁₇-Linie nach Q₁₆-Anregung und die resultierende Polarisation verglichen mit LASKIN Simulationen.

de Polarisationsverhalten. Ihre Polarisationskurven weisen keine ausgeprägten Plateaus auf. Außerdem starten die Kurven bei tieferen Anfangspolarisationen. Da beide Zustände erst durch den RET bevölkert werden, erhält man durch Rückextrapolation dieser Polarisationskurven auf den zeitlichen Ursprung die Polarisation, mit der sie beim ersten Stoß bevölkert werden. Dieses ist der RET vom F₁₆-Zustand nach F₁₅ bzw. F₁₇, denn kein anderer Zustand als F₁₆ ist zu diesem Zeitpunkt besetzt. Weiterhin können zu diesem Zeitpunkt noch keine depolarisierenden Prozesse stattgefunden haben. Die reduzierte Anfangspolarisation ist demnach allein auf den spezifischen RET-Übergang zurückzuführen. Sowohl die Q₁₅- als auch die Q₁₇-Linie starten mit einer Polarisation von 0.34 bzw. 0.35 bei etwa 70 % der Q₁₆-Anfangspolarisation. Hieraus resultiert gemäß Gleichung 6.44 eine Multipoltransfereffizienz von ebenfalls etwa 70 % für den Transfer des effektiven Alignments bei den Übergängen aus dem

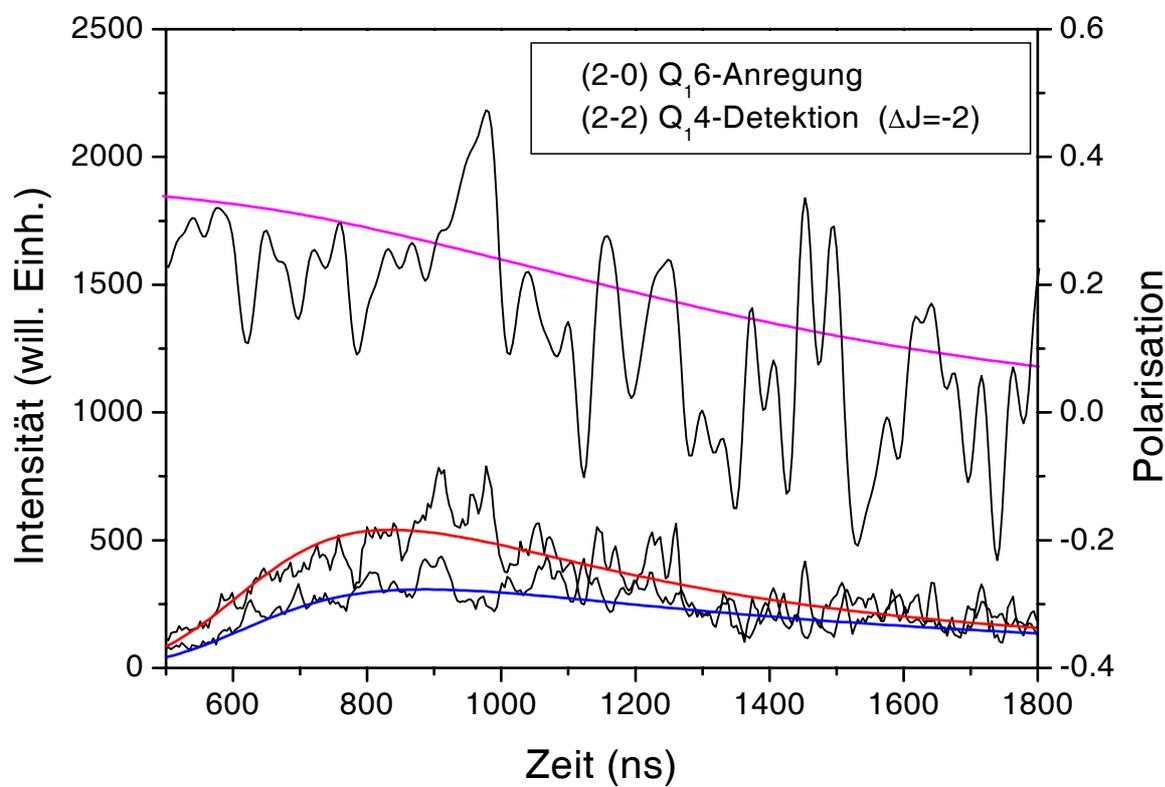


Abb. 7.10: Zeit- und polarisationsaufgelöste Profile der (2-2) Q_{14} -Linie nach Q_{16} -Anregung und die resultierende Polarisation verglichen mit LASKIN-Simulationen.

Zustand F_{16} mit $\Delta N = \pm 1$. Aus den zeitlichen Profilen der Q_{14} -Linie in Abbildung 7.10 lässt sich analog die Multipoltransfereffizienz mit dem RET aus F_{16} mit $\Delta N = -2$ bestimmen. Diese fällt mit 59 % deutlich geringer aus als der entsprechende Übergang mit $\Delta N = -1$. Die experimentell bestimmten Transfereffizienzen stimmen in ihrer Größe so mit den in Abschnitt 6.4.1 theoretisch vorhergesagten Werten überein.

Die simultane Untersuchung der polarisationsaufgelösten Fluoreszenzprofile des direkt angeregten Zustands und benachbarter durch RET bevölkerter Zustände wurde zusätzlich noch bei einer (2-0) Q_{15} -Anregung mit einer tieferen sowie bei einer (2-0) Q_{19} -Anregung mit einer höheren Rotationsquantenzahl, durchgeführt. Die entsprechenden Fluoreszenzprofile und Spektren sind im Anhang A.2 abgebildet. Es zeigen sich bei den Linien der direkt angeregten Zustände, genau wie bei der Q_{16} -Anregung,

ausgeprägte Plateaus. Die Multipoltransfereffizienz liegt für beide Zustände für die Übergänge mit $\Delta N = \pm 1$ wiederum bei etwa 70 %. Dieses Verhalten deckt sich mit den in Abschnitt 6.4.1 vorhergesagten Werten, die auch nur schwache Abhängigkeiten von der Anregungsquantenzahl aufweisen.

7.1.4 Parameter zur Simulation der Polarisation

Anhand der gemessenen Multipoltransfereffizienzen des effektiven Alignments von konstanten 70 % bei den Zuständen F₁₅, F₁₆ und F₁₉ für den RET mit $\Delta N = \pm 1$ (siehe Abschnitt 7.1.3) und der gemessenen Anfangspolarisation, die der berechneten Polarisation des ungestörten Systems entspricht (siehe Abschnitt 7.1.2), lässt sich nun die Polarisation mit einigen Annahmen gemäß Abschnitt 6.5 simulieren.

Das Fehlen der N -Abhängigkeit der experimentell bestimmten Transfereffizienzen von 70 % für $N = 5-9$ mit $\Delta N = \pm 1$ bestätigt die in Abschnitt 6.4.1 berechnete Tendenz, die erst eine deutliche N -Abhängigkeit für $N < 4$ aufweist. Aus diesem Grund werden die Transfereffizienzen des RETs aller Zustände mit $\Delta N = \pm 1$ mit konstanten 70 % angenommen. Die Prozesse des RETs mit Spinumkehrung und des Multiquanten-RETs werden ebenfalls mit den 70 % Transfereffizienz angenommen, obwohl sich diese Werte weder auf experimentelle Messungen noch auf theoretische Überlegungen stützen. Für eine erste Abschätzung ist aufgrund der viel schwächeren Gewichtung dieser Depolarisationskanäle durch wesentlich kleinere RET-Koeffizienten die Annahme einer einheitlichen Transfereffizienz für alle RET-Prozesse jedoch sinnvoll.

Zusätzlich wird die Transfereffizienz des VETs mit 0 % angenommen, denn dieser Prozess liefert in den zeitlich integrierten VET-Banden keine messbare Polarisation (siehe Abb. 7.2). Mit diesen Annahmen,

- ein konstanter Alignmentverlust bei inelastischen Stößen des RETs von 30 %,
- eine vollständige Depolarisation mit dem VET,

sind die verschiedenen zeit- und polarisationsaufgelösten Fluoreszenzprofile von der (2-0) Q₁₆- (siehe Abb.7.7, 7.8, 7.9, 7.10) sowie der (2-0) Q₁₅- und (2-0) Q₁₉-Anregung (siehe Anhang A.2) simuliert.

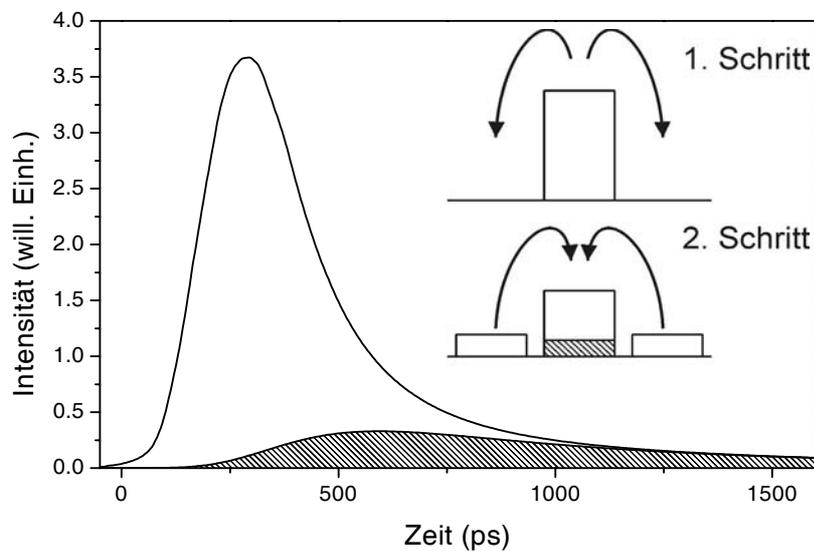


Abb. 7.11: Simulation der Population des direkt angeregten F₁₆-Zustandes. Schraffierter Bereich markiert den Anteil der Population durch RET-Rücktransfer.

Das Plateau der Polarisation während des Maximums der Fluoreszenz der Hauptzweige wird sehr gut wiedergegeben. Es ist mit dem Simulationsmodell so zu erklären, dass der Verlust der Polarisation der Linie des direkt angeregten Zustands nur über Repopulierung aus Nachbarzuständen abläuft. Da dieser Prozess, wie in Abbildung 7.11 dargestellt, mindestens zwei Stöße benötigt, ist der Verlust der Polarisation des Hauptzweiges zeitlich zum Abfall der Besetzungsdichte verschoben. Über den Anteil der repopulierten an der Gesamtbesetzung ist die Depolarisation somit direkt abhängig von der Populationsdynamik. In Abbildung 7.11 sind diese Anteile an der Population für den direkt angeregten Q₁₆-Zustand simuliert. In der Abbildung sieht man, dass mit der Zeit der Anteil der Population durch Rücktransporte an Gesamtpopulation sehr stark zunimmt.

Eine spontane Depolarisation oder eine Depolarisation durch inelastische Stöße ist in der Simulation bisher nicht enthalten. Diese Prozesse würden einen monoexponentiellen Abfall der Polarisation bewirken. Sie würden also im Bereich des Maximums der Fluoreszenz den größten Abfall der Polarisation verursachen. Genau dieser Bereich wird von den Simulationen aber sehr genau wiedergegeben. Der Vergleich der Simulation mit den experimentellen Profilen zeigt also, dass diese Prozesse der spontanen

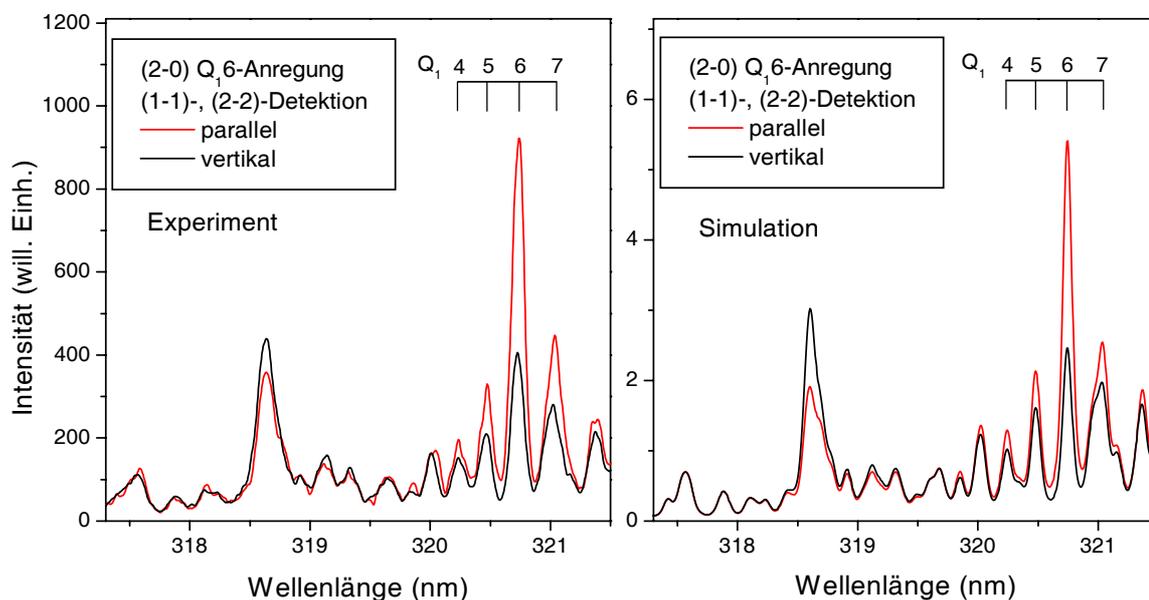


Abb. 7.12: Vergleich vom experimentellen und simulierten polarisationsaufgelösten Spektrum der (1-1)- und (2-2)-Bande nach (2-0) $Q_1 6$ -Anregung.

Depolarisation hier keine Relevanz besitzen, obwohl sie theoretisch möglich sind. Abweichungen tauchen bei den Profilen des direkt angeregten Zustands erst bei späteren Zeiten auf. Zu diesen Zeiten ist die Intensität der Fluoreszenz bereits sehr stark abgefallen, sodass hier zum Beispiel die $Q_1 6$ -Linie in Abbildung 7.7 signifikant von der (1-1) $P_2 12$ -Linie aus der VET-Bande überlagert wird. Trotz kleinerer Abweichungen in den Profilen werden durch dieses Simulationsmodell auch die entsprechenden zeitlich integrierten Spektren sehr gut wiedergegeben. Der Vergleich des experimentellen und des simulierten Spektrums in Abbildung 7.12 zeigt eine hervorragende Übereinstimmung.

7.2 Zeitintegrierte Fluoreszenz von OH $v' = 1$

Die polarisationsaufgelösten Messungen der Spektren nach Anregung von OH $A^2\Sigma^+ v' = 1$ erfolgten am ns -System in einer atmosphärischen, stöchiometrischen H_2 /Luft-Flamme eines Schweißbrenners. Mit diesem System wurden die Probleme bei der Skalierung durch die Verwendung konstanterer Anregungsenergie umgangen. Gleich-

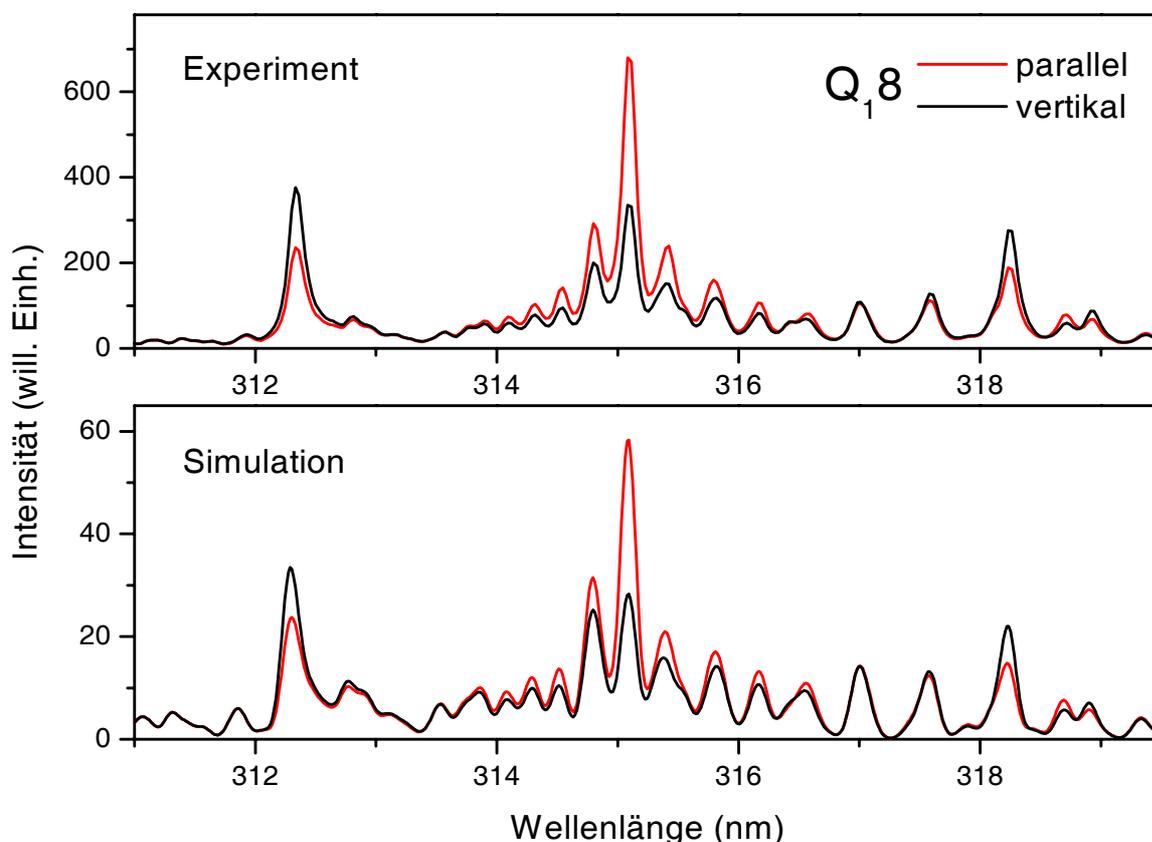


Abb. 7.13: Experimentelles und simuliertes Spektrum der (1-1)-Bande nach Q_18 -Anregung.

zeitig konnte aufgrund eines stärkeren Messsignals eine größere Bandbreite von zum Teil schwächeren Anregungslinien benutzt werden, um das Simulationsmodell mit den in Abschnitt 7.1 ermittelten Werten zu testen.

Die spektral hochaufgelösten Spektren decken einen Bereich von 11 nm ab. Dieses reicht für die simultane Messung der (1-1)- und Teile der (0-0)-Bande von 309 nm bis 321 nm aus. Es kann also das vollständige R-, Q- und P-Zweigsystem der (1-1)-Bande vermessen und gleichzeitig immer noch auf den VET skaliert werden.

7.2.1 Polarisation spektral aufgelöster Fluoreszenz

Durch Anregung von OH im R- und Q-Zweig werden bei Variation der Anregungsquantenzahl von $J = 2.5 - 10.5$ teilweise dieselben angeregten Zustände bevölkert. In

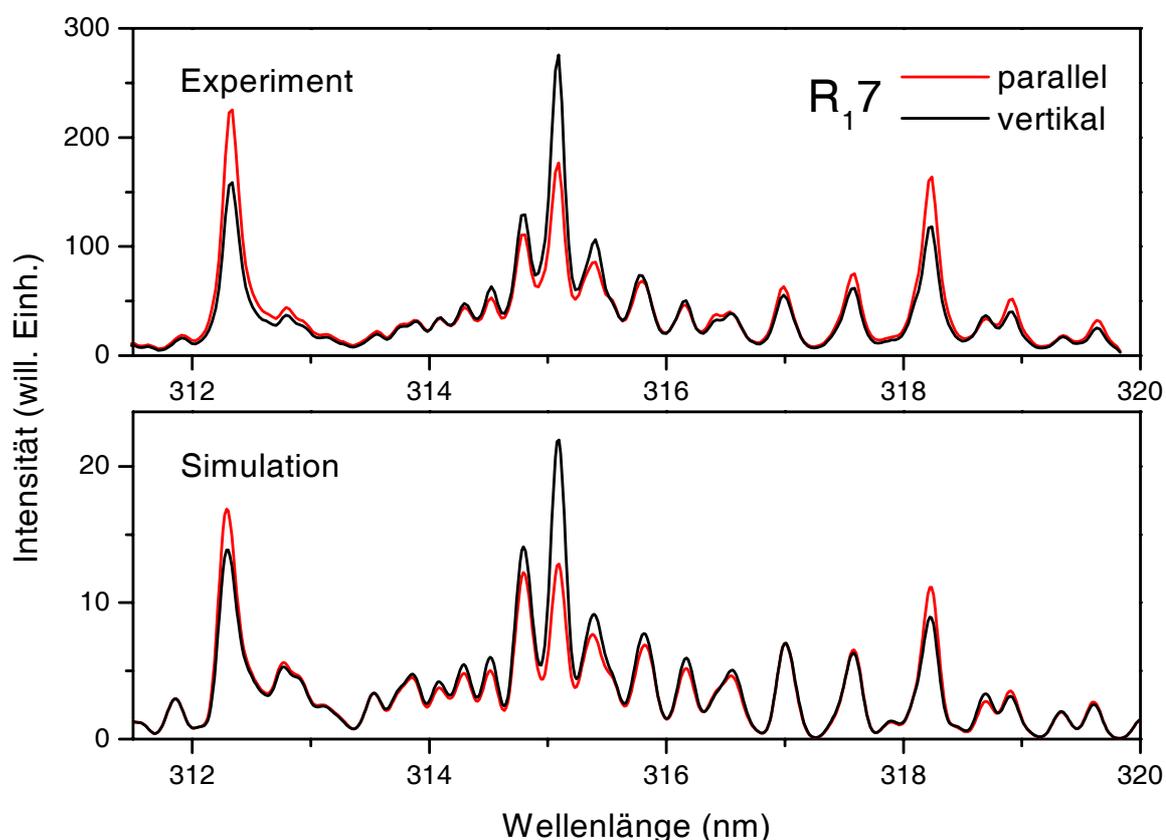


Abb. 7.14: Experimentelles und simuliertes Spektrum der (1-1)-Bande nach R_{17} -Anregung.

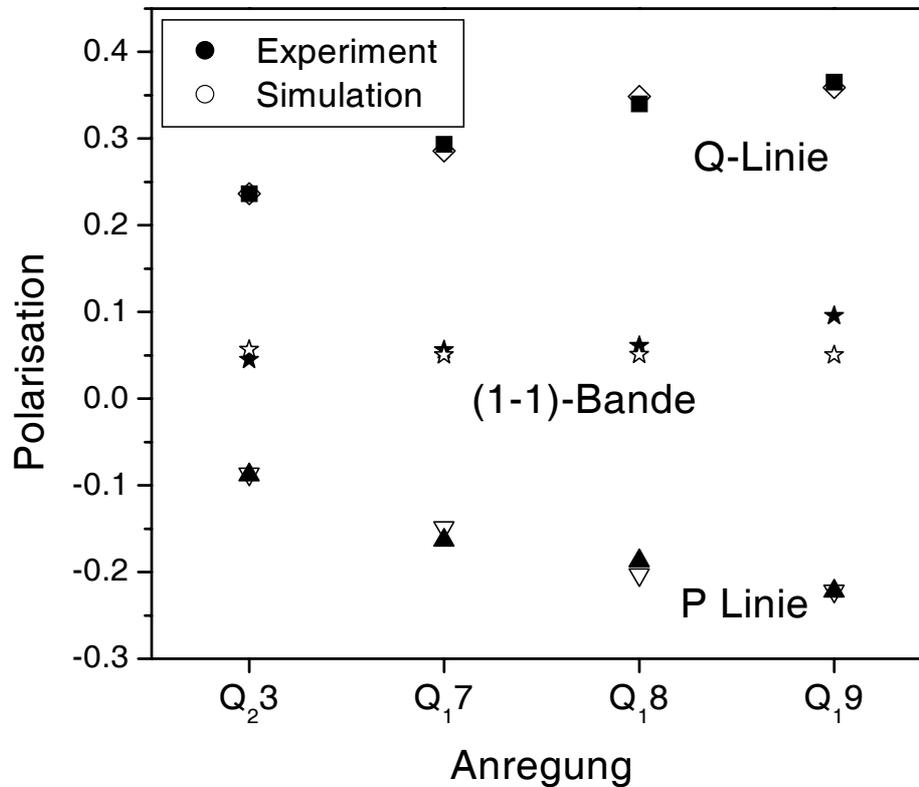
Abbildung 7.13 und 7.14 wird durch eine Q_{18} - und eine R_{17} -Anregungslinie derselbe F_{18} -Zustand angeregt. Hier ist deutlich das unterschiedliche Verhalten der Polarisation vom R- und P- zum Q-Zweig zu erkennen, das zusätzlich noch vom Anregungs-zweig abhängig ist. Bei der Anregung im Q-Zweig ist die Polarisation im Q-Zweig positiv und im R- und P-Zweig negativ. Bei der Anregung im R-Zweig sind die Vorzeichen genau invers. Bei genauer Betrachtung der Intensitätsverhältnisse sind die parallele und die vertikale Ausrichtung zwischen der Anregung im Q- und im R-Zweig jedoch keinesfalls austauschbar. Die Dominanz des Q-Zweiges ist bei Anregung im Q-Zweig in paralleler Detektionsgeometrie ausgeprägter als die vertikale bei Anregung im R-Zweig. Trotz gleicher Populationsdynamik im $A^2\Sigma^+$ -Zustand nach Q_{18} - und R_{17} -Anregung ist dieses Verhalten in erster Linie darauf zurückzuführen, dass das isotrope Fluoreszenzsignal nicht das arithmetische Mittel aus den Fluoreszenzen von

der parallelen und der vertikalen Ausrichtung ist, sondern dass sich der Polarisations-effekt in der parallelen Einstellung stärker auswirkt. Des weiteren ist die Stärke des Polarisierungseffektes auch noch abhängig von der Kombination von den Anregungs- und den Detektionszweigen und ihrer Rotationsquantenzahlen. Die Auswirkung der Polarisation auf die Form der gesamten Fluoreszenzbande ist damit recht komplex. Erschwerend kommt der dynamische Prozess der Depolarisation hinzu. Der Vergleich der experimentellen Spektren mit den jeweiligen Simulationen zeigt in allen Fällen auf den ersten Blick eine sehr gute Übereinstimmung (siehe Abb. 7.13, 7.14 und weitere Spektren im Anhang A.1).

Aus den Anregungen im Q- und R-Zweig resultieren Polarisationsverhältnisse der QQ-, QP-, RQ- und RP- Anregungs-Detektionskombination, da die R-Linien in einem Bandenkopf durch die Detektion nicht aufgelöst werden können. Die bei der Detektion aufgenommenen Q- und P-Hauptzweige resultieren hierbei jeweils aus demselben angeregten Zustand. Aus diesem Grund ist deren Depolarisation gleich, auch wenn sich die im angeregten Zustand gespeicherte räumliche Information auf die Fluoreszenzlinien jeweils verschieden auswirkt. Durch simultane Detektion des Q- und P-Zweiges ist hierdurch eine weitere Möglichkeit der Skalierung beider Spektren von paralleler und vertikaler Einstellung zueinander gegeben. Durch das unterschiedliche Vorzeichen in der Polarisation vom Q- und P-Zweig geht bei einer fehlerhaften Skalierung die Stärke eines von beiden Polarisationsverhältnissen immer auf Kosten des anderen. In Abbildung 7.15 und 7.16 sind die so nachträglich skalierten Polarisationsverhältnisse der Q- und P-Hauptzweige zur entsprechenden Anregung im Q- und R-Zweig dargestellt. Die Simulation dieser zeitlich integrierten Polarisationen geben die Werte in ausgesprochen guter Übereinstimmung wieder.

In den Abbildungen 7.15 und 7.16 sind außerdem die Polarisationen der gesamten (1-1)-Bande zu sehen, die durch die entgegengesetzte Polarisation der einzelnen Zweige weitaus schwächer ist, als die der einzelnen Zweige selbst. Sie zeigt dabei zwar eine Abhängigkeit vom Anregungszweig, jedoch nur eine schwache von der Rotation. So beträgt sie nach Anregung im Q-Zweig 0.045 bis 0.096, nach Anregung im R-Zweig nur -0.027 bis -0.041.

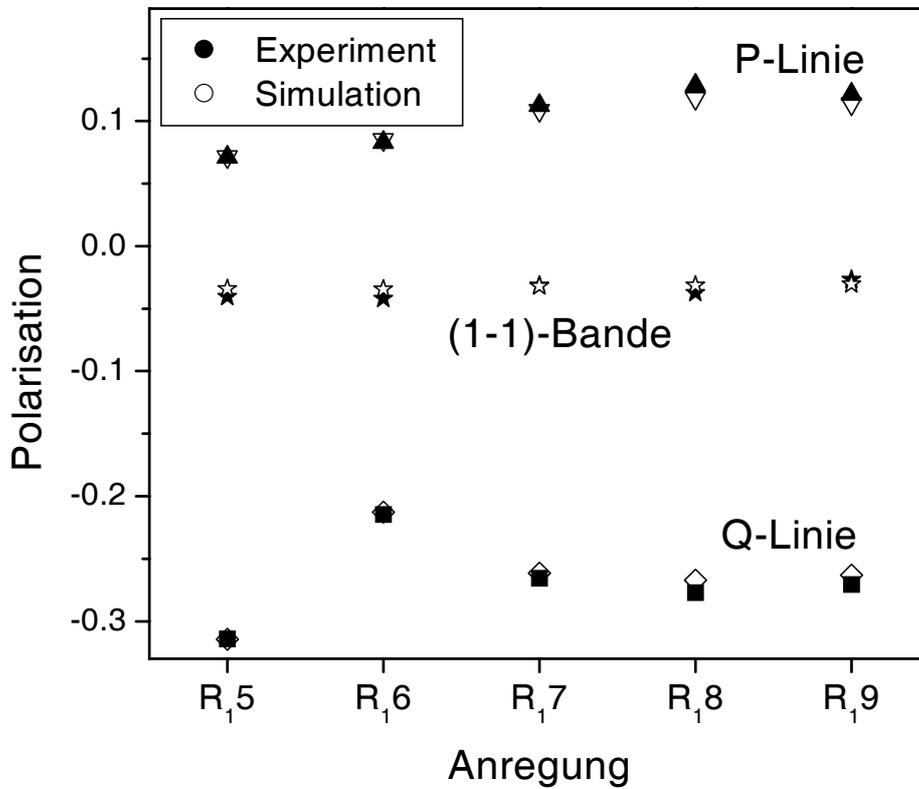
Der Betrag der zeitlich integrierten Polarisationen der Q- und P-Hauptzweige weist sowohl nach Anregung im Q- als auch im R-Zweig mit steigenden Rotationsquan-



| Anregung | Q | P | (1-1) |
|-----------------|---------------|-----------------|---------------|
| Q ₂₃ | 0.237 (0.237) | -0.088 (-0.087) | 0.045 (0.057) |
| Q ₁₇ | 0.293 (0.286) | -0.163 (-0.149) | 0.056 (0.051) |
| Q ₁₈ | 0.340 (0.349) | -0.187 (-0.203) | 0.061 (0.051) |
| Q ₁₉ | 0.365 (0.359) | -0.222 (-0.222) | 0.096 (0.050) |

Abb. 7.15: Gemessene und simulierte Polarisation der Q- und P-Linie des direkt angeregten Zustands sowie der gesamten (1-1)-Bande nach Anregung im Q-Zweig.

tenzahlen eine steigende Tendenz auf. Um keine falschen Schlüsse aus diesem Trend zu ziehen, darf die Abweichung der Q-Linie bei der R₁₅-Anregung nicht außer Acht gelassen werden. Dieser Wert weicht als einziger vom Trend ab und besitzt statt der kleinsten die größte Polarisation seiner Reihe (siehe Abb. 7.16). Da er jedoch perfekt mit seiner Simulation übereinstimmt, ist ein Messfehler nahezu ausgeschlossen. Seine



| Anregung | Q | P | (1-1) |
|------------------|-----------------|---------------|-----------------|
| R ₁ 5 | -0.314 (-0.314) | 0.071 (0.071) | -0.041 (-0.034) |
| R ₁ 6 | -0.215 (-0.213) | 0.083 (0.085) | -0.042 (-0.035) |
| R ₁ 7 | -0.266 (-0.262) | 0.113 (0.108) | -0.031 (-0.032) |
| R ₁ 8 | -0.277 (-0.267) | 0.129 (0.118) | -0.037 (-0.031) |
| R ₁ 9 | -0.271 (-0.263) | 0.122 (0.114) | -0.027 (-0.030) |

Abb. 7.16: Gemessene und simulierte Polarisation der Q- und P-Linie des direkt angeregten Zustands sowie der gesamten (1-1)-Bande nach Anregung im R-Zweig.

Abweichung ist auf Überlagerungen von Spektrallinien zurückzuführen, die in den Simulationen bereits berücksichtigt werden. Die Stärke der Überlagerungen nehmen in der Regel mit höheren Anregungsquantenzahlen ab, da sich hier die spektralen Abstände der Linien vergrößern. Da es durch Überlagerungen nur zu einer Abnahme der Polarisation der Hauptzweige kommen kann, ist der steigende Trend der Polaris-

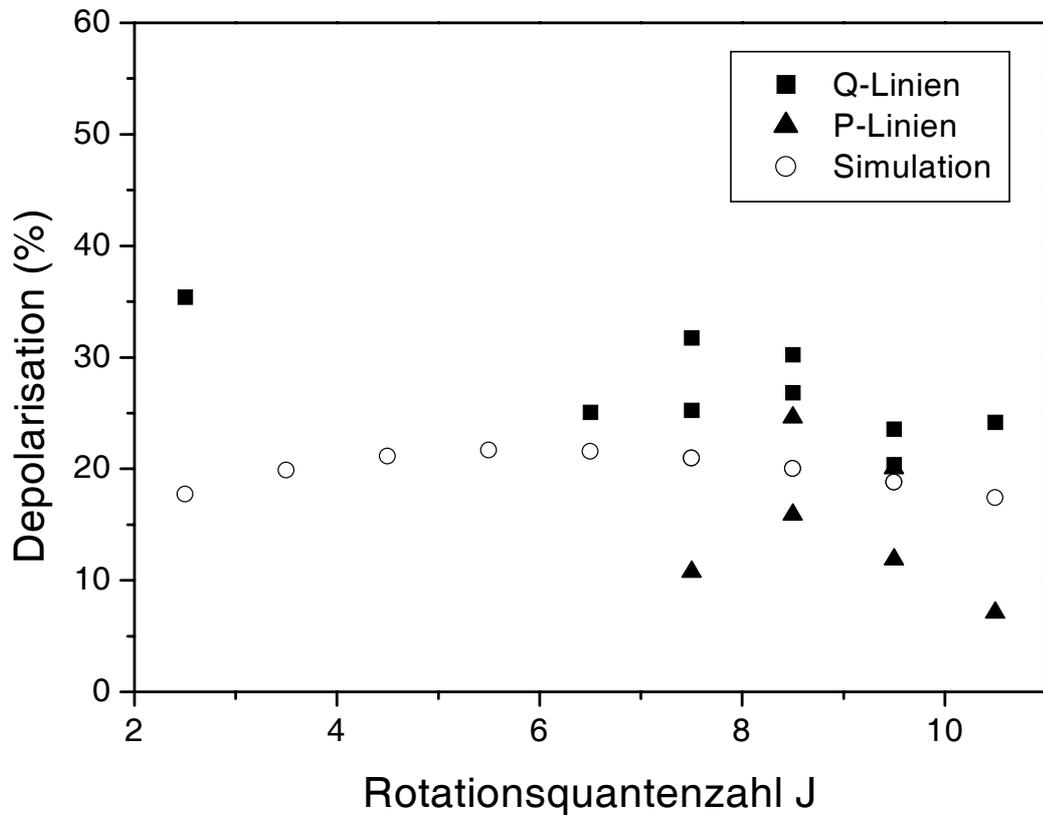


Abb. 7.17: Grad der Depolarisation der Hauptzweige in Abhängigkeit von der Anregungsquantenzahl.

tion mit der Quantenzahl mit dem Einfluss der Überlagerungen auf das Spektrum im Einklang. Es bedeutet aber auch, dass nicht die abweichende Q-Linie von besonders starker Überlagerung betroffen ist, sondern alle übrigen Q-Linien. Die vergleichsweise schwache Überlagerung der Q_{16} -Linie gegenüber der Q_{17} - und weiterer Linien ist durch die Position des Q_2 -Bandenkopfes auf der Höhe der Q_{17} -Linie zu erklären.

Um trotzdem von diesen Polarisationen auf den Grad der stoßinduzierten Depolarisationen der Fluoreszenzen der einzelnen Rotationszustände schließen zu können, werden sie auf stoßfreie aber überlagerte Polarisationsimulationen normiert. In Abbildung 7.17 sind so die Stoßdepolarisationsraten für die Q- und R-Linien in Abhängigkeit zur Quantenzahl des angeregten Zustands abgebildet. Verglichen werden diese Werte mit den simulierten Depolarisationen der entsprechenden Zustände. Man erkennt, dass die Depolarisation der Q- und P-Linien zwischen den Quantenzahlen 6.5 und

10.5 im Angeregten Zustand, wenn überhaupt, nur eine schwache Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl besitzt, die durch die Simulation recht gut wiedergegeben wird. Man sieht jedoch auch, dass die Korrektur der Überlagerung nicht fehlerfrei ist. Die Depolarisationen der stärkeren Q-Linien sind so stets größer als die der entsprechenden schwächeren P-Linien.

Die Messung nach Q_23 -Anregung mit der stärksten Überlagerung (siehe Anhang A.2) führt zur größten Abweichung von der Simulation. Inwieweit diese Abweichung nur auf die Überlagerung zurückzuführen ist oder ob sie tatsächlich eine Abhängigkeit der Transfereffizienz vom Rotationszustand widerspiegelt, kann nicht geklärt werden. Die wesentlich stärkere Depolarisation der Linien bei kleineren Rotationsquantenzahlen, wie bei *McCaffery* [9] für zweiatomige Moleküle zitiert ist, entzieht sich damit der Auflösung der OH-LIF Spektroskopie.

7.3 Zeitaufgelöste Breitbandfluoreszenz

von $v' = 2$

Durch die Detektion des breitbandigen Fluoreszenzsignals erhält man ein wesentlich stärkeres Signal als bei spektraler Auflösung, sodass diese Strategie besonders häufig bei quantitativen Messungen verwendet wird. Die Auswirkung der Polarisationseffekte auf die Quantenausbeute verursacht bei der Quantifizierung jedoch Probleme, die in diesem Kapitel untersucht werden.

Durch Entfernen des Monochromators kann die vollständige Intensität der OH-Fluoreszenz simultan gemessen werden. Durch eine Kombination von Kantenfiltern wird dennoch ein spektraler Bereich definiert, der weder die Rayleighstreuung noch langwellige Hintergrundstrahlung, sondern nur parallel die Banden des Zustands $v' = 2$ und die aus dem VET resultierenden zulässt. In Abbildung 7.18 sind die Transmissionskurven der Filterkombinationen UG11/WG320 und UG11/WG280 im Vergleich zu einem simulierten Spektrum dargestellt. Mit der Filterkombination UG11/WG320 werden dabei nur Fluoreszenzen der (2-2)-, (1-1)- und (0-0)-Banden detektiert, während bei der Kombination UG11/WG280 zusätzlich noch die (2-1)- und (1-0)- Banden erfasst werden.

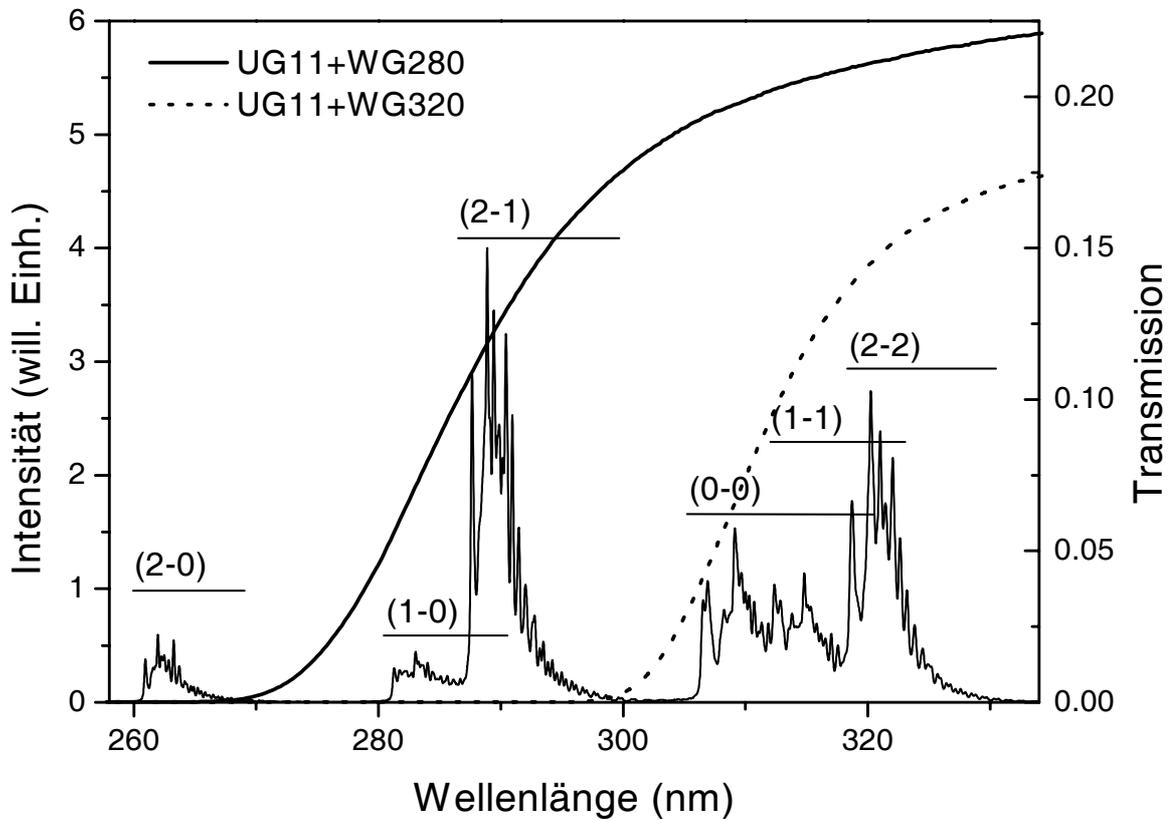


Abb. 7.18: Vergleich der Transmissionen der Filterkombinationen mit einem simulierten Spektrum einer OH A-X (2-0)-Anregung.

Zur Analyse der Polarisierungseffekte wird zunächst das isotrope Fluoreszenzsignal untersucht. Durch Kenntnis der isotropen Fluoreszenz können die auftretenden Polarisierungseffekte diskutiert werden.

7.3.1 Isotrope Fluoreszenz

Zur Untersuchung der isotropen OH-Fluoreszenz werden störende Polarisierungseffekte auf zwei Arten berücksichtigt. Bei der ersten Methode wird die Fluoreszenz polarisationsaufgelöst gemessen. Aus dieser Auflösung kann das isotrope Signal berechnet werden³. Die zweite Methode berücksichtigt die Polarisierung durch Messung der Fluoreszenz

³Das isotrope Signal berechnet sich aus dem parallelen und vertikalen Signal durch eine 2:1 gewichtete Mittelung (siehe Gl. 6.21).

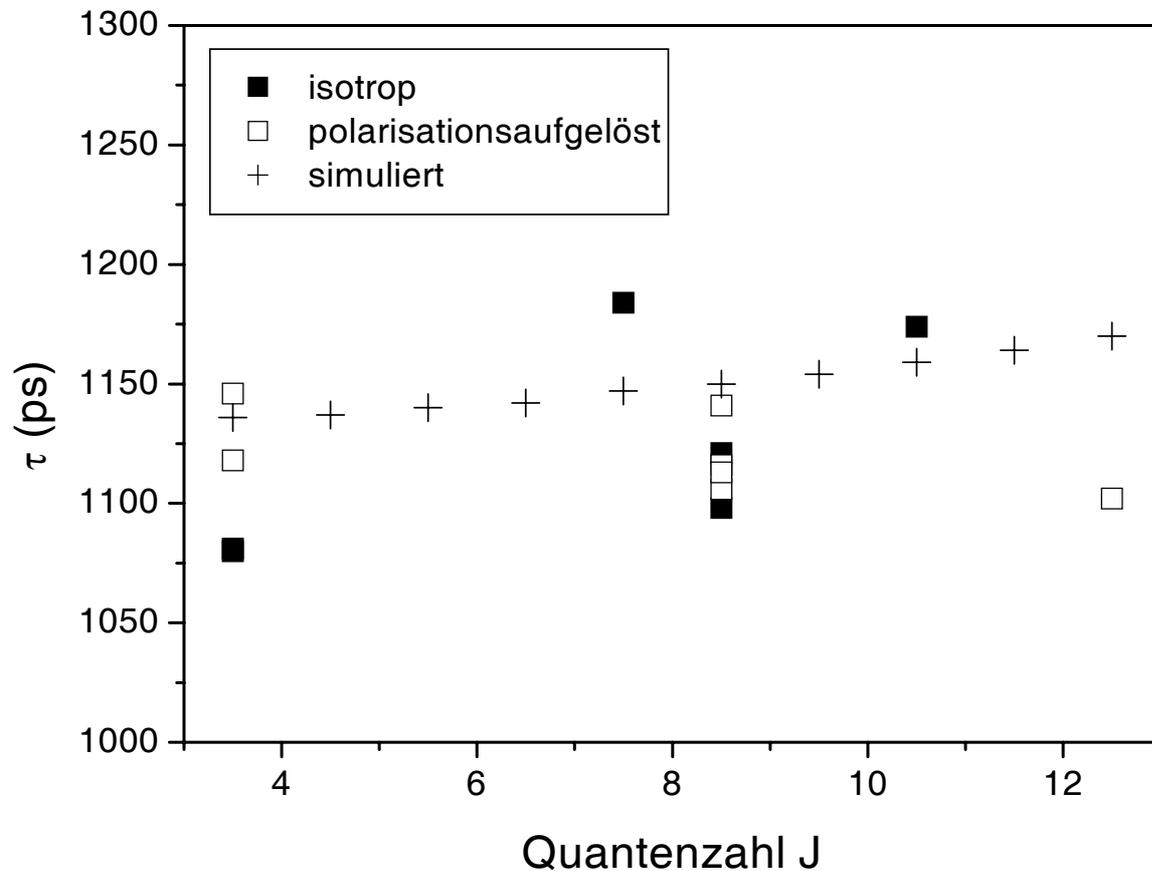


Abb. 7.19: Rotationsquantenzahlabhängigkeit der Lebensdauer der Breitbandfluoreszenz gemessen mit der WG280/UG11-Filterkombination.

reszenz im *magischen Winkel*, bei dem Polarisierungseffekte erst gar nicht auftreten. Das Abklingverhalten der zeitaufgelösten, isotropen Fluoreszenz erweist sich in der Breitbanddetektion als abhängig von der Anregungsquantenzahl und der Stöchiometrie. Einen großen Einfluss besitzt jedoch auch die Wahl des Kantenfilters, sodass die Messungen mit den zwei Kantenfiltern getrennt analysiert werden müssen. Bei diesen Messungen machen sich die verschieden stark gewichteten VET-Banden in der Detektion bemerkbar. Für eine erfolgreiche Simulation der Breitbandfluoreszenz werden daher die in Kapitel 5 ermittelten VET- und Quenchingkoeffizienten benötigt.

Die Abhängigkeit der experimentellen Abklingzeiten von der Rotationsquantenzahl in der stöchiometrischen H_2/Luft -Flamme ist in den Abbildungen 7.19 und 7.20 dargestellt. Mit beiden Filterkombinationen ist eine steigende Abklingzeit bei Messungen

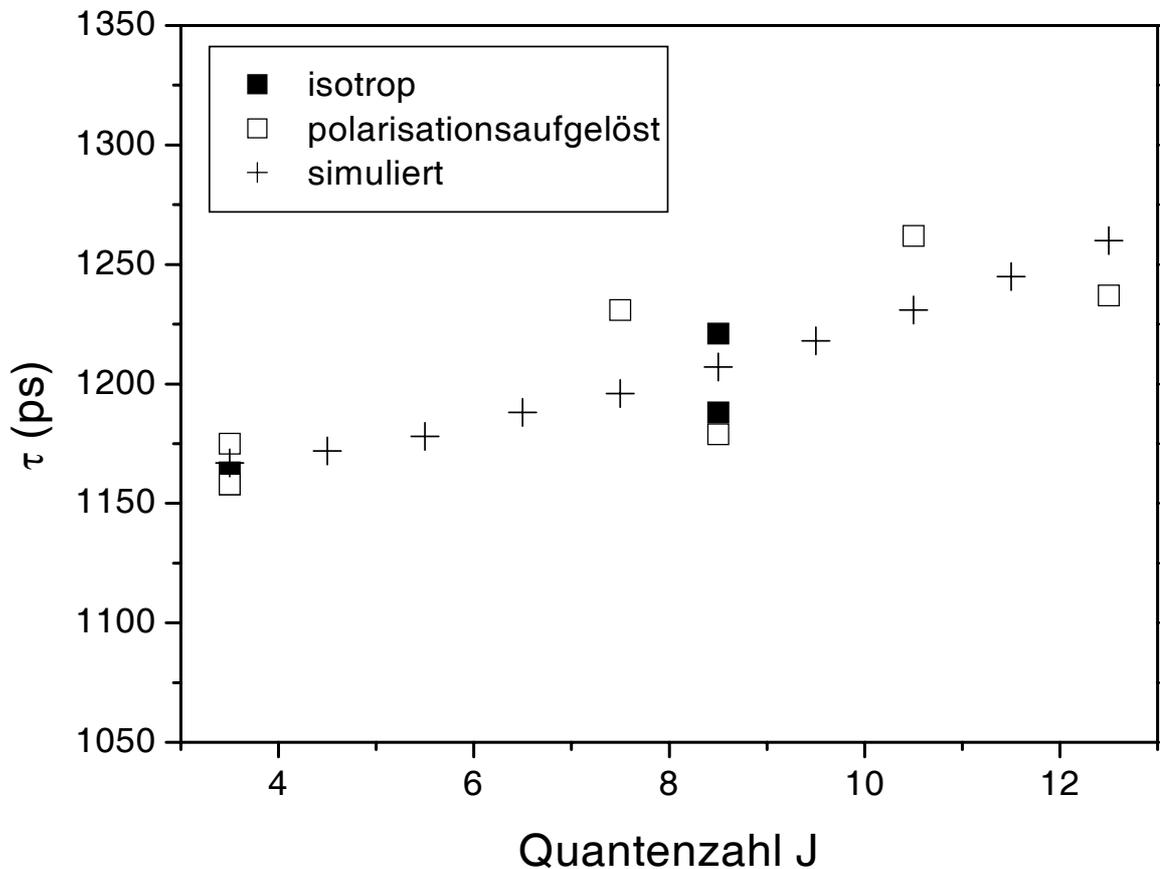


Abb. 7.20: Rotationsquantenzahlabhängigkeit der Lebensdauer der Breitbandfluoreszenz gemessen mit der WG320/UG11-Filterkombination.

in der gleichen stöchiometrischen H_2/Luft -Flamme mit der Rotation zu beobachten. Die Steigerung der Lebensdauer ist jedoch bei der UG11/WG320-Filterkombination mit 7 % mehr als doppelt so groß wie die bei der UG11/WG280-Filterkombination mit weniger als 3 % Zuwachs bei Variation der Quantenzahlen zwischen 3.5 und 12.5. Auf das Quenching ist dieses Verhalten nicht zurückzuführen, denn dieses weist bei den herrschenden Flammentemperatur von 2335 K keine J -Abhängigkeit mehr auf [64, 66].

Die Variation der Abklingzeiten wird in der Simulation rein durch den J -abhängigen VET erreicht [95]. Durch die unterschiedlichen spektralen Bereiche der Kantfilter, und damit durch die unterschiedlich starken Repräsentationen des VETs entstehen so die unterschiedlichen Abhängigkeiten der Fluoreszenzabklingkurven von

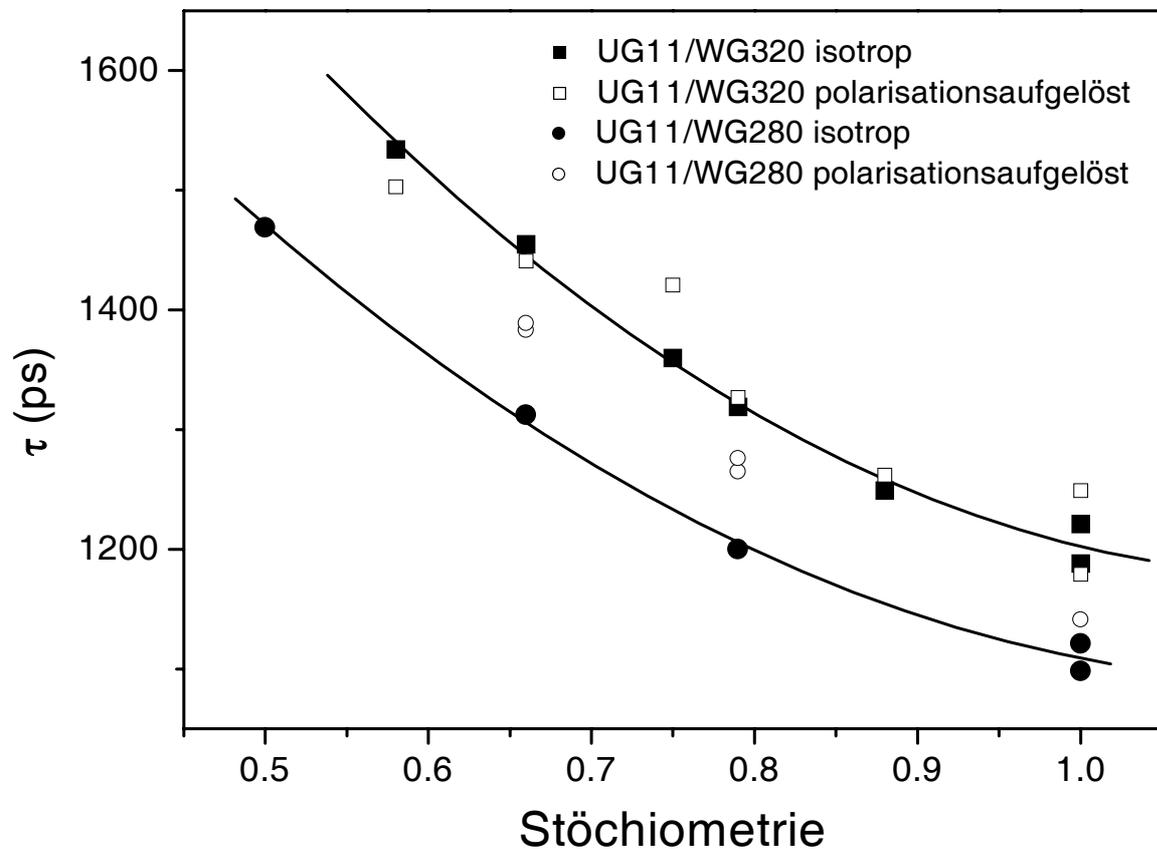


Abb. 7.21: Abhängigkeit der Lebensdauer des OH A $^2\Sigma^+$ -Zustandes nach (2-0) Q_18 -Anregung von der Flammenstöchiometrie gemessen mit der UG11/WG280- und UG11/WG320-Filterkombination. Es werden isotrope Messungen mit polarisationsaufgelösten Messungen, aus denen die isotrope Lebensdauer berechnet wurde, verglichen.

den Rotationsquantenzahlen. Die Simulation gibt für beide Filterkombinationen die Lebensdauern und deren J -Abhängigkeit richtig wieder. Die gute Übereinstimmung der Simulation mit den Messergebnissen (Abb. 7.19 und 7.20) bestätigt somit die Richtigkeit der Beschreibung der VET-Prozesse in Kapitel 5.

Eine wesentlich stärkere Abhängigkeit besitzt die Fluoreszenzlebensdauer von der Stöchiometrie. Mit abnehmender Stöchiometrie wächst die Lebensdauer stark an. Diese Abhängigkeit spiegelt die Veränderung der Flammzusammensetzung und -temperatur wieder. Dieses Verhalten ist mit einem größer werdenden Verhältnis N_2

zu H_2O bei gleichzeitig sinkender Temperatur mit abnehmender Stöchiometrie zu erklären. In Abbildung 7.21 bilden die experimentellen Abklingzeiten nach Anregung von (2-0) Q_18 einen deutlichen Trend. Die Werte des UG11/WG320-Filters sind dabei stets 100 ps kleiner als die entsprechenden Werte des UG11/WG280-Filters. Aufgrund mangelnder Übereinstimmung mit den simulierten Werten wird auf deren Darstellung verzichtet. Die Abweichungen resultieren höchstwahrscheinlich aus der nicht korrekten Wiedergabe der Flammzusammensetzung.

7.3.2 Anisotrope Fluoreszenz

In diesem Abschnitt wird die Polarisierung der zeitaufgelösten Fluoreszenz bei Breitbanddetektion diskutiert. Beispielhaft werden dazu in den Abbildungen 7.22 und 7.23 experimentelle, polarisationsaufgelöste Breitbandmessungen nach Anregung von (2-0) Q_18 und P_14 mit verschiedenen Filterkombinationen, Anregungszweigen sowie Rotationsquantenzahlen vorgestellt und mit Simulationen verglichen. Die isotropen Fluoreszenzkurven, berechnet aus parallel und vertikal polarisierter Fluoreszenz mit Abklingzeiten von 1141 ps und 1175 ps werden von der Simulation mit 1150 ps und 1167 ps recht gut wiedergegeben.

Die Polarisationsamplituden sind durch die simultanen Detektionen der R-, Q- und P-Hauptzweige der (2-2)- und (2-1)-Bande durch ihre auf die Linienstärke gewichteten Mittel der Anfangspolarisationen gegeben. Da sich die Vorzeichen der Polarisierungen des R-, P- und Q-Zweiges teilweise widersprechen, hebt sich ein Großteil der Polarisierungseffekte in den Breitbandmessungen, wie schon bei der (1-1)-Bande beobachtet (siehe Abschnitt 7.2), gegenseitig auf. Die Stärke der Polarisationsamplitude ist demnach nur abhängig von der Anregung und der Filterkombination. Die Filterkombinationen UG11/WG280 und UG11/WG320 liefern in diesem Fall annähernd gleiche Anfangspolarisationen (siehe Tabelle 7.1). Wird durch die Wahl der Kantensfilter jedoch ein Hauptzweig aus der Detektion herausgefiltert um z.B. Streulicht zu vermeiden, müsste man eine starke Veränderung der Polarisationsamplitude erwarten. Dieses ist hier jedoch nicht der Fall, sodass durch die Dominanz des Q-Zweiges die Polarisation nach Anregung im Q-Zweig positiv und Anregung im R- und P-Zweig negativ ist. Die so vorhergesagten Polarisierungen von 0.14 bzw. -0.06 nach Q_18 - und

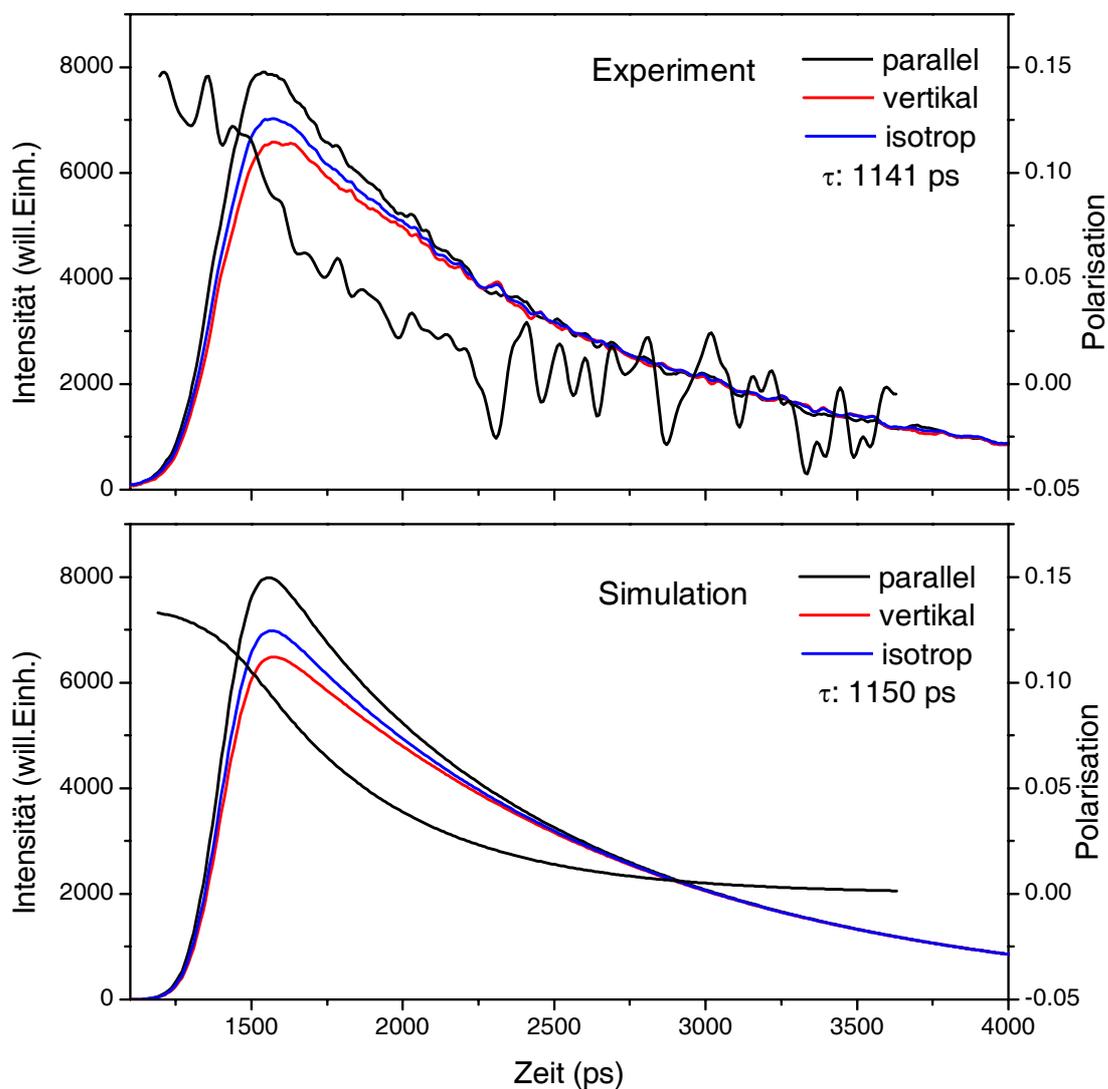


Abb. 7.22: Experiment und Simulation zur polarisations- und zeitaufgelösten Fluoreszenz einer (2-0) Q_18 -Anregung in Breitbanddetektion mit der Filterkombination UG11/WG280.

P_{14} -Anregung spiegeln sich in den experimentellen Werten von 0.14 und -0.05 wieder.

Die polarisationsaufgelösten Messungen liefern abklingende Polarisationen, die mit ihren Simulationen gut übereinstimmen. Sie sind nach anfänglichem Einfluss der Pulsfunktion annähernd monoexponentiell. Mit experimentell bestätigten 490 ps und

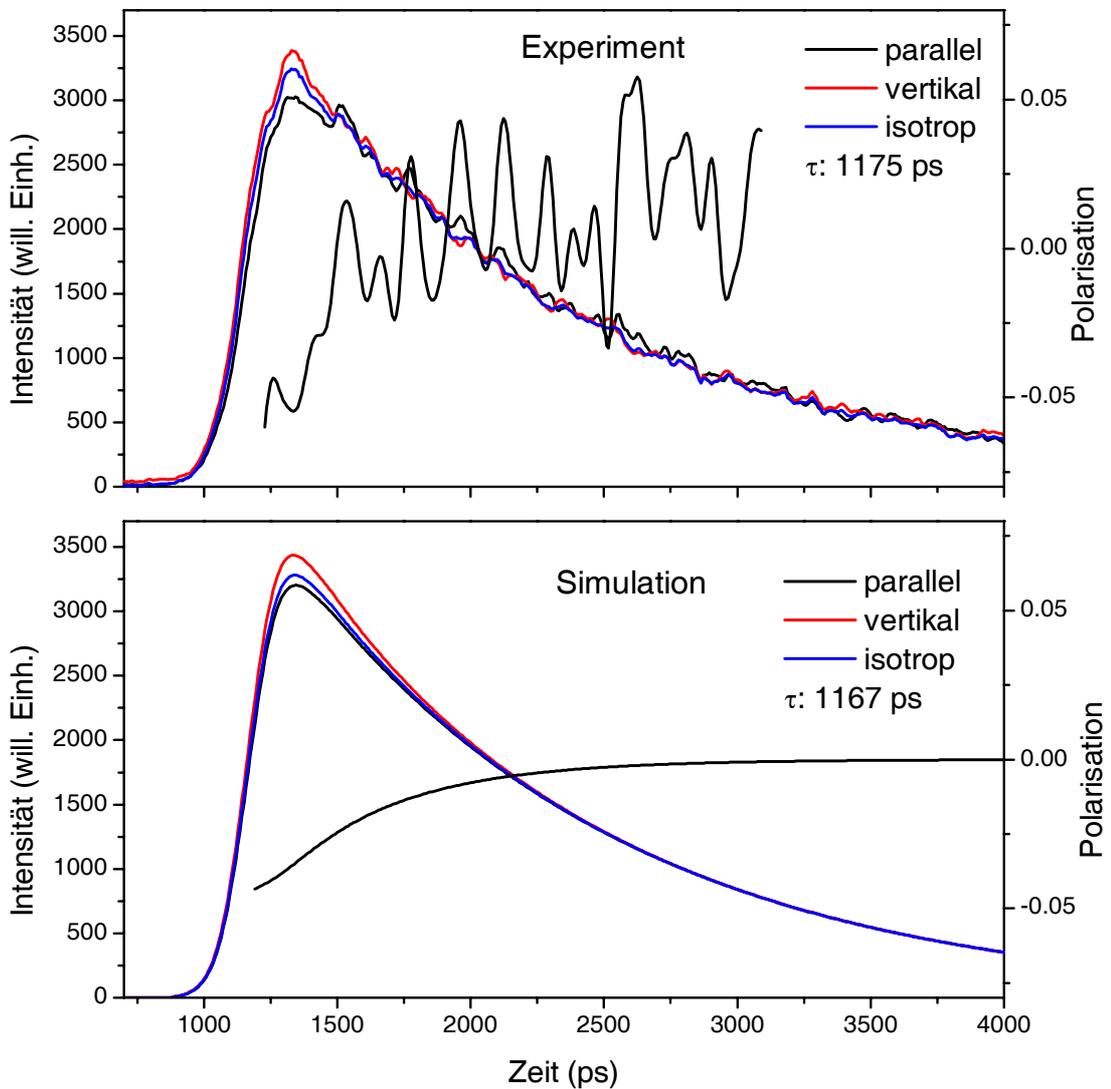


Abb. 7.23: Experiment und Simulation zur polarisations- und zeitaufgelösten Fluoreszenz einer (2-0) P_{14} -Anregung in Breitbanddetektion mit der Filterkombination UG11/WG320.

440 ps ist die Abklingzeit der Polarisation nach Q_{18} -Anregung um 10 % größer als die der P_{14} -Anregung. Die Fluoreszenzlebensdauer ist jedoch hier mit ≈ 1150 ps so groß, dass die Polarisation der Gesamtfluoreszenz nur 0.039 bei Q_{18} - und -0.022 bei P_{14} -Anregung beträgt, was zu einem maximalen Fehler in der Bestimmung der zeit- und wellenlängenintegrierten Intensität von 5.8 % bei der (2-0) Q_{18} -Anregung und

| J' | P ₁ | Q ₁ | R ₁ |
|------|----------------|----------------|----------------|
| 1.5 | -0.0622 | -0.0186 | -0.1741 |
| 2.5 | -0.0605 | 0.0775 | -0.1377 |
| 3.5 | -0.0600 | 0.1071 | -0.1184 |
| 4.5 | -0.0608 | 0.1227 | -0.1082 |
| 5.5 | -0.0609 | 0.1310 | -0.1005 |
| 6.5 | -0.0607 | 0.1363 | -0.0945 |
| 7.5 | -0.0611 | 0.1417 | -0.0910 |
| 8.5 | -0.0605 | 0.1441 | -0.0870 |
| 9.5 | -0.0605 | 0.1473 | -0.0844 |
| 10.5 | -0.0604 | 0.1501 | -0.0823 |
| 11.5 | -0.0596 | 0.1517 | -0.0796 |
| 12.5 | -0.0598 | 0.1552 | -0.0784 |
| 13.5 | -0.0588 | 0.1566 | -0.0761 |
| 14.5 | -0.0581 | 0.1589 | -0.0742 |

Tabelle 7.1: Berechnete Anfangspolarisation der Fluoreszenz in der Breitbanddetektion nach Anregungszeit in OH A $v' = 2$.

1.9 % bei der (2-0) P₁₄ Anregung führt. Die Polarisierungseffekte wirken sich ebenso auf die Kurvenformen der zeitlich aufgelösten Breitbandfluoreszenzen aus. Hier entsteht ein maximaler Fehler bei der Fluoreszenzlebensdauer von 8.2 % bzw. 2.4 % bei Anregung von (2-0) Q₁₈ und (2-0) P₁₄⁴. Die Depolarisation in der zeitlich integrierten Breitbandmessung beträgt 73 % bzw. 64% und ist somit deutlich höher als die Depolarisation von nur etwa 20 % bei den Hauptzweigen.

⁴Der maximal abweichende Wert vom isotropen Signal tritt durch Polarisierungseffekte in paralleler Anregungs-Detektionsgeometrie auf.

Kapitel 8

Fluoreszenz von NO im A-X System

Neben der eher negativen Rolle durch seine hohe Umweltbelastung ist das NO-Radikal für die Spektroskopie in Flammen ein geeignetes Sondenmoleküle. Durch die hohe Stabilität des Radikals kann es in fast allen Bereichen der Flamme und des Abgases gefunden und sogar der Flamme zugemischt werden. Aufgrund hoher Quantenausbeute hat sich die Fluoreszenz aus dem A-X Übergang zur Detektion etabliert. Durch verhältnismäßig gute Rotationsauflösungen im Vergleich zu Laserbandbreiten eignet sich das NO-Radikal durch selektive Anregung verschiedener Rotationszustände besonders gut zur Bestimmung der Flammentemperatur [3]. In diesem Kapitel werden NO-LIF Messungen nach Anregung von $v' = 0$ und 2 vorgestellt. Anhand von spektralen und zeitlichen Auflösungen wird der Energietransfer diskutiert.

8.1 Fluoreszenz von NO $v' = 0$

Die Untersuchung der Fluoreszenz von NO A $^2\Sigma^+v' = 0$ erfolgte in einer stöchiometrischen H₂/O₂-Flamme eines Schweißbrenners am *ns*-System. Durch turbulente Gaseinwirbelungen gelangt Stickstoff in die Flamme, aus dem durch den thermischen NO-Mechanismus das spektroskopische Zielmolekül hergestellt wird. Es ist also mit einer steigenden NO-Konzentration mit zunehmendem Abstand zur Brennerdüse zu

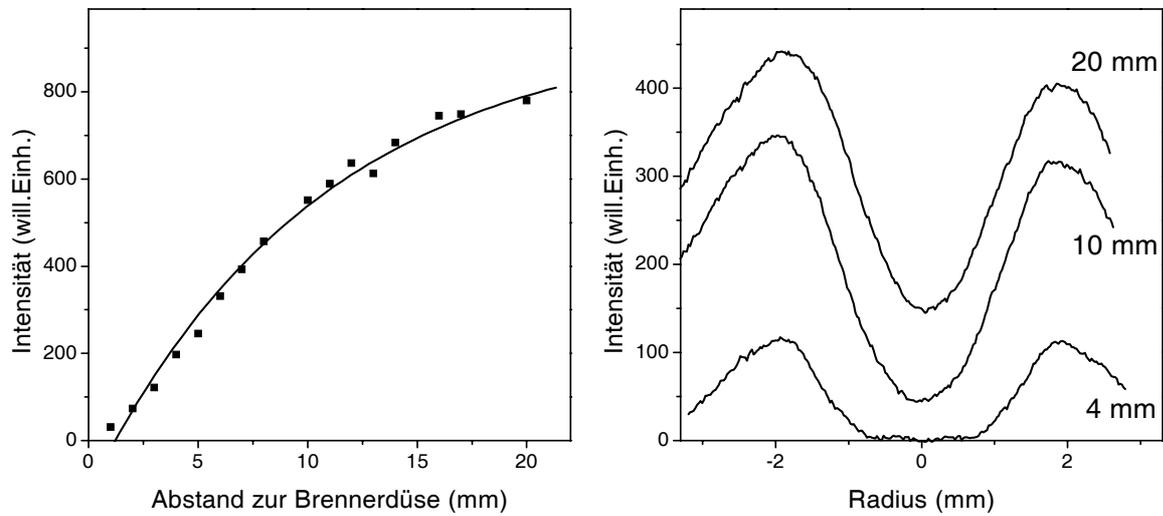


Abb. 8.1: (links) Höhenprofil der NO-Konzentration über der Schweißbrennerdüse (rechts) Radiale Verteilung der NO-Konzentration in verschiedenen Höhen

rechnen, da im zunehmendem Maße Stickstoff in die Flamme gelangt. Andererseits nimmt die Temperatur mit größer werdendem Abstand zur Brennerdüse ab, was die NO-Bildung beeinträchtigt. Ein asymptotisches Ansteigen der NO-Konzentration mit Abstand zur Brennerdüse bis auf einen maximalen Wert ist somit zu erwarten. In den abstandsabhängigen Messungen, dargestellt in Abbildung 8.1, spiegelt sich dieses Verhalten wider. Durch eine Ortsauflösung entlang des Laserstrahls durch die Flamme wird zusätzlich gezeigt, dass die NO-Konzentration nicht gleichmäßig verteilt ist. Durch die Einwirbelung ist das NO-Radikal zu Anfang nur in den Flanken der Flamme zu finden. Die NO-Konzentration im radialem Zentrum steigt erst ab 4 mm über der Brennerdüse an. Während die NO-Konzentration in den Flanken bei einem Abstand von 20 mm annähernd ihr Maximum erreicht hat, ist die Konzentration im Zentrum noch nicht einmal auf die Hälfte der NO-Konzentration des Randbereiches angestiegen. Oberhalb von 20 mm wird die Flamme jedoch zusehends instabil, weshalb alle weiteren Messungen in dieser Flamme bei dieser Höhe über der Düse durchgeführt wurden, obwohl hier die maximale NO-Konzentration noch nicht erreicht ist.

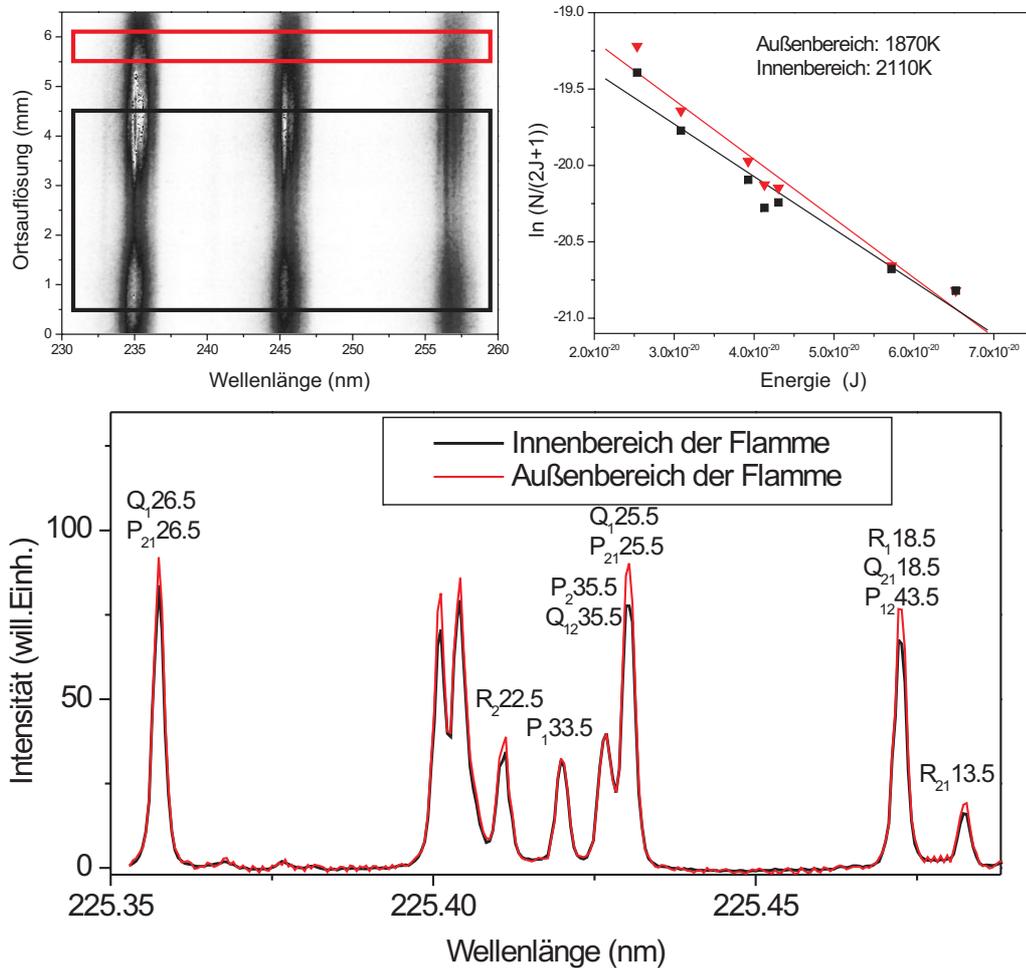


Abb. 8.2: Bestimmung der Flammentemperatur im Rand- und im Kernbereich 20 mm über der Brennerdüse. (links oben) Beispielspektrum ortsaufgelöster Fluoreszenz bei einer Anregung: Rand- und Kernbereich der Flamme sind farblich gekennzeichnet. (rechts oben) Boltzmann-Plot der Linienmaxima aus dem Anregungsspektrum zur Temperaturbestimmung. (unten) Anregungsspektrum der gesammelten Fluoreszenzintensität, gemessen im Rand- und Kernbereich der Flamme.

8.1.1 Bestimmung der Flammentemperatur

Zur Bestimmung der Temperatur wird ein Anregungs-Emissionsspektrum in einem Wellenlängenbereich von 225.35 nm bis 225.49 nm aufgenommen. In diesem Bereich befinden sich Linien mit Rotationsquantenzahlen zwischen $J = 13.5$ und $J = 35.5$,

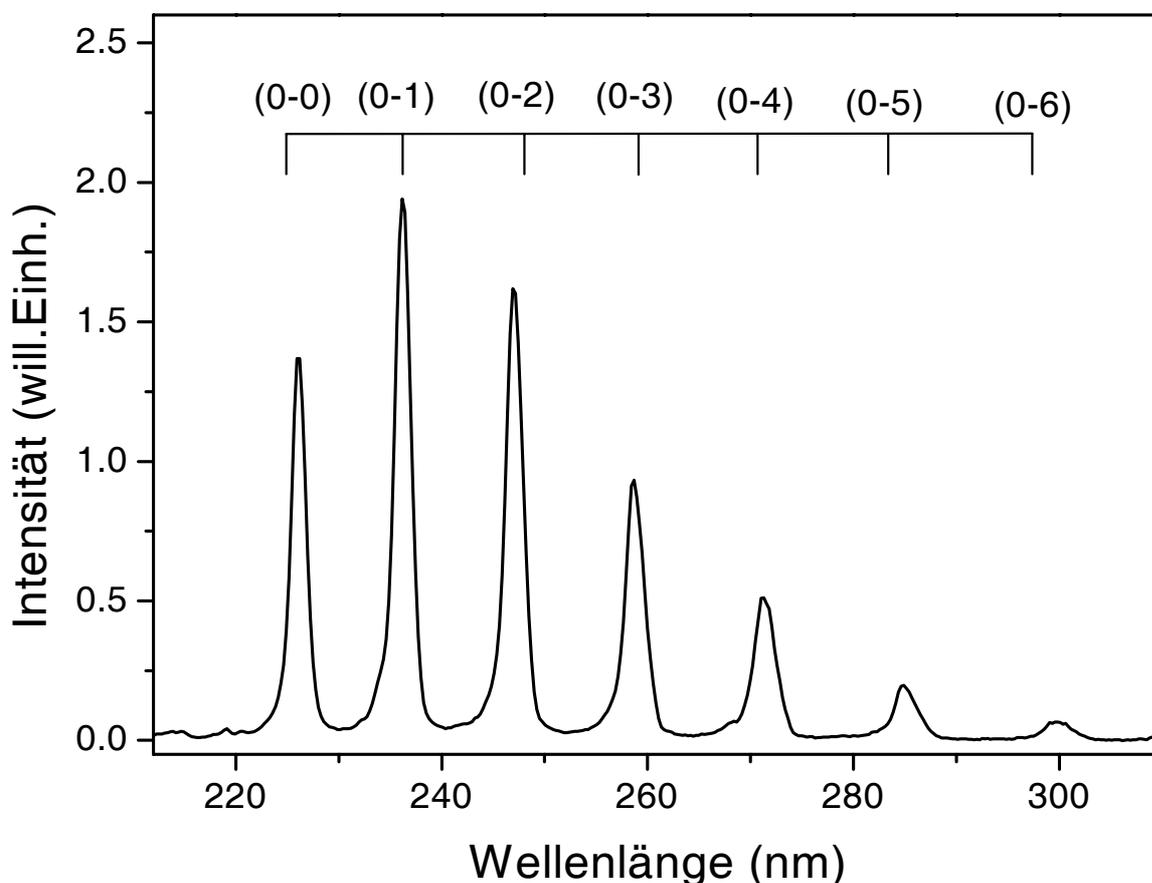


Abb. 8.3: Stärken der Fluoreszenzbanden bei NO A-X (0-0) P₁₁26.5-Anregung.

sodass ein relativ großer Quantenzahlenbereich abgedeckt wird. Gemessen wird ortsaufgelöst sowohl im Zentrum der Flamme als auch in ihrem Randbereich. Die genauen Ortsbereiche sind in Abbildung 8.2 dargestellt. Unabhängig von den verschiedenen NO-Konzentrationen ist die Temperatur mit 2110 K im Zentrum um mehr als 200 K höher als die Temperatur von 1870 K im Randbereich. Beim Vergleich mit der adiabatisch berechneten Temperatur von 3078 K liegen beide Temperaturen jedoch nicht allzuweit voneinander entfernt.

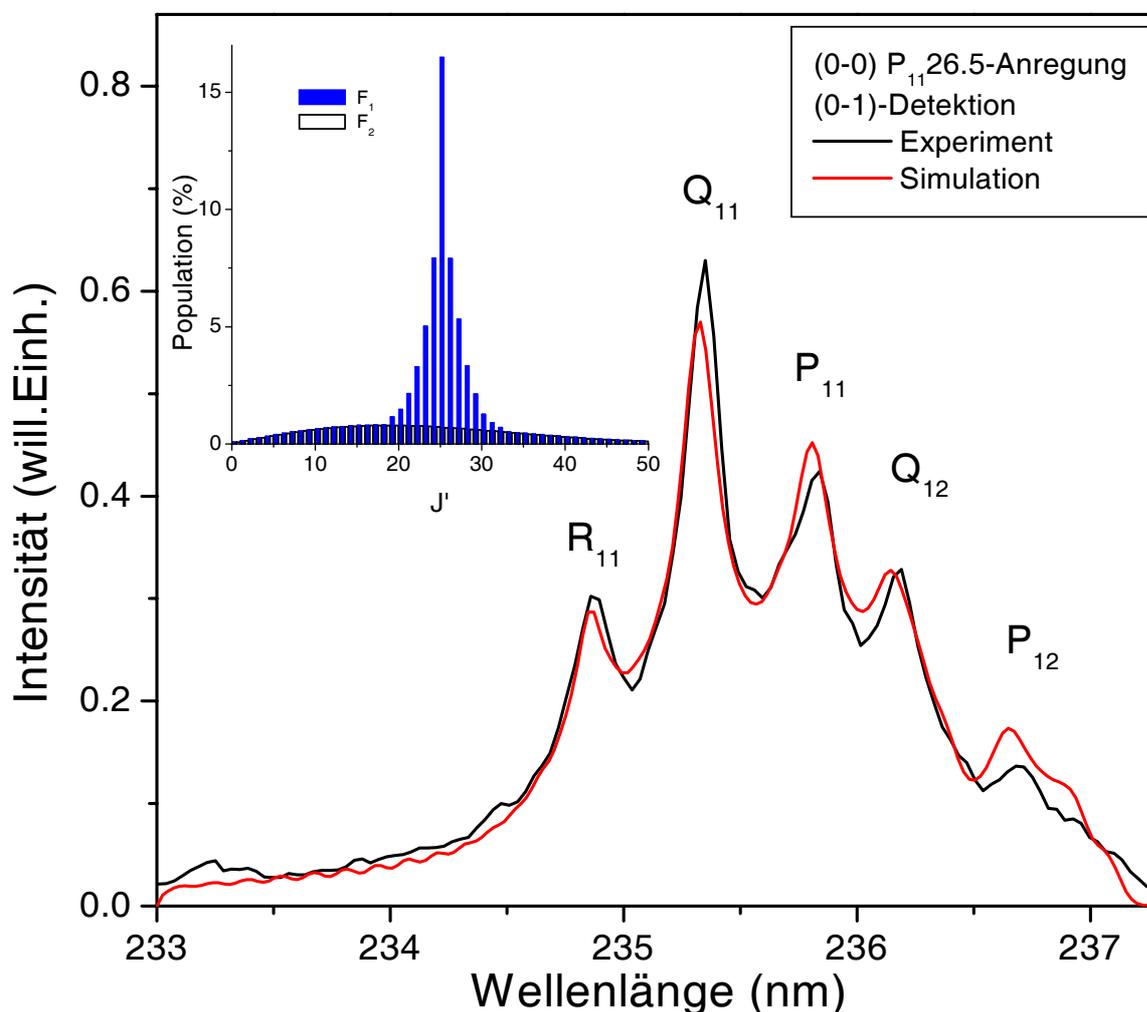
8.1.2 Rotationsstruktur von NO $v' = 0$

In der Regel wird für Konzentrationsmessungen oder zur Temperaturbestimmung die NO-Fluoreszenz zeit- und wellenlängenintegriert betrachtet [3]. Bei wellenlängenauf-

gelöster Detektion der NO-Fluoreszenz wird der Vorteil dieser Strategie schnell klar. Zwischen 220 nm und 300 nm befinden sich mit den (0-0)-, (0-1)-, (0-2)-, (0-3)-, (0-4)-, (0-5)- und (0-6)-Banden eine Vielzahl von Banden mit annehmbaren Beiträgen zur Gesamtfluoreszenz, die alle aus demselben angeregten Vibrationsniveau stammen. Durch unterschiedliche Gleichgewichtsauslenkungen zwischen dem angeregten und dem Grundzustand besitzt nicht die (0-0)- sondern die (0-1)-Bande die größte Intensität. Alle folgenden Banden sinken in ihrer Intensität wieder ab. Die aus der Lage der Banden berechnete Vibrationskonstante und Anharmonizität des Grundzustandes von $\approx 1900 \text{ cm}^{-1}$ und $\approx 14 \text{ cm}^{-1}$ entsprechen genau den Literaturwerten [155]. Hochaufgelöste Spektren zeigen deutliche Rotationsstrukturen in den Banden. Stellvertretend wird diese Struktur anhand der starken (0-1)-Bande diskutiert. Größere Rotationskonstanten im angeregten als im Grundzustand versetzen die Linien bei zunehmender Rotationsquantenzahl zu kürzeren Wellenlängen hin. Die (0-1)-Bande besitzt so mit der $P_{12}10.5$ -Linie ihr absolutes Maximum bei der Wellenlänge von 237.09 nm. Zu kürzeren Wellenlängen hin klingt die (0-1)-Bande, je nach Verteilung der Rotationszustände, langsam aus. Ausgeprägte Bandenköpfe, wie bei den OH-Spektren, gibt es im NO-Spektrum bei Flammentemperaturen nicht. Dieses ist auf die wesentlich breitere Boltzmann-Verteilung zurückzuführen. Bei einer Anregung von Rotationszuständen im Bereich des Maximums der Verteilung von 19.5 liegen die Linien der Bandenköpfe recht weit von der Anregungslinie und damit vom direkten Einfluss der Anregung entfernt.

In Abbildung 8.4, 8.5 und 8.6 sind die (0-1)-Banden nach Anregung von (0-0) $P_{11}26.5$, $P_{11}41.5$ und $R_{22}22.5$ zusammen mit ihren Simulationen dargestellt. Die simulierten Spektren wurden mit dem Programm LIFBASE [104] generiert.

Während die $P_{11}26.5$ - und $R_{22}22.5$ -Linien Quantenzahlen im Bereich des Maximums der Boltzmann-Verteilung haben, liegt die Rotationsquantenzahl der $P_{11}41.5$ -Linie deutlich darüber. Mit der $P_{11}26.5$ - und $R_{22}22.5$ -Linie werden zusätzlich noch unterschiedliche Spinzustände angeregt. Das Spektrum der $P_{11}26.5$ -Anregung zeigt in Abbildung 8.4 eine deutliche Präferenz des direkt angeregten Zustands. Obwohl einzelne Rotationslinien spektral nicht aufgelöst werden können, zeigt das Spektrum genau an den Positionen der $R_{11}24.5$ -, $Q_{11}25.5$ -, $P_{11}26.5$ -, $Q_{12}25.5$ - und $P_{12}26.5$ -Linie, den Linien des direkt angeregten $F_125.5$ -Zustandes, starke Peaks. Die Breite der einzelnen


 Abb. 8.4: Struktur der NO (0-1)-Bande nach (0-0) P_{11} 26.5-Anregung.

Peaks lässt auf den RET schließen. Das Fehlen von Strukturen des F_2 -Spinzustandes zeigt weiterhin eine hohe e/f-Symmetrie im RET. Die Rotationsstruktur entspricht damit in erster Näherung der im Einschub von Abbildung 8.4 dargestellten. Die Verteilung basiert auf einer Boltzmann-Verteilung bei Flammentemperatur, bei der der direkt angeregte Zustand und seine Nachbarzustände des gleichen Spinzustandes verstärkt sind. Aus diesen Rotationszuständen kann ein Spektrum mit guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum erzeugt werden. Aus der angepassten Rotationsverteilung lässt sich eine Besetzung des Spinzustandes F_1 von 75 % ablesen mit einer Besetzungsdichte des direkt angeregten Zustand von 16.5 %. Die

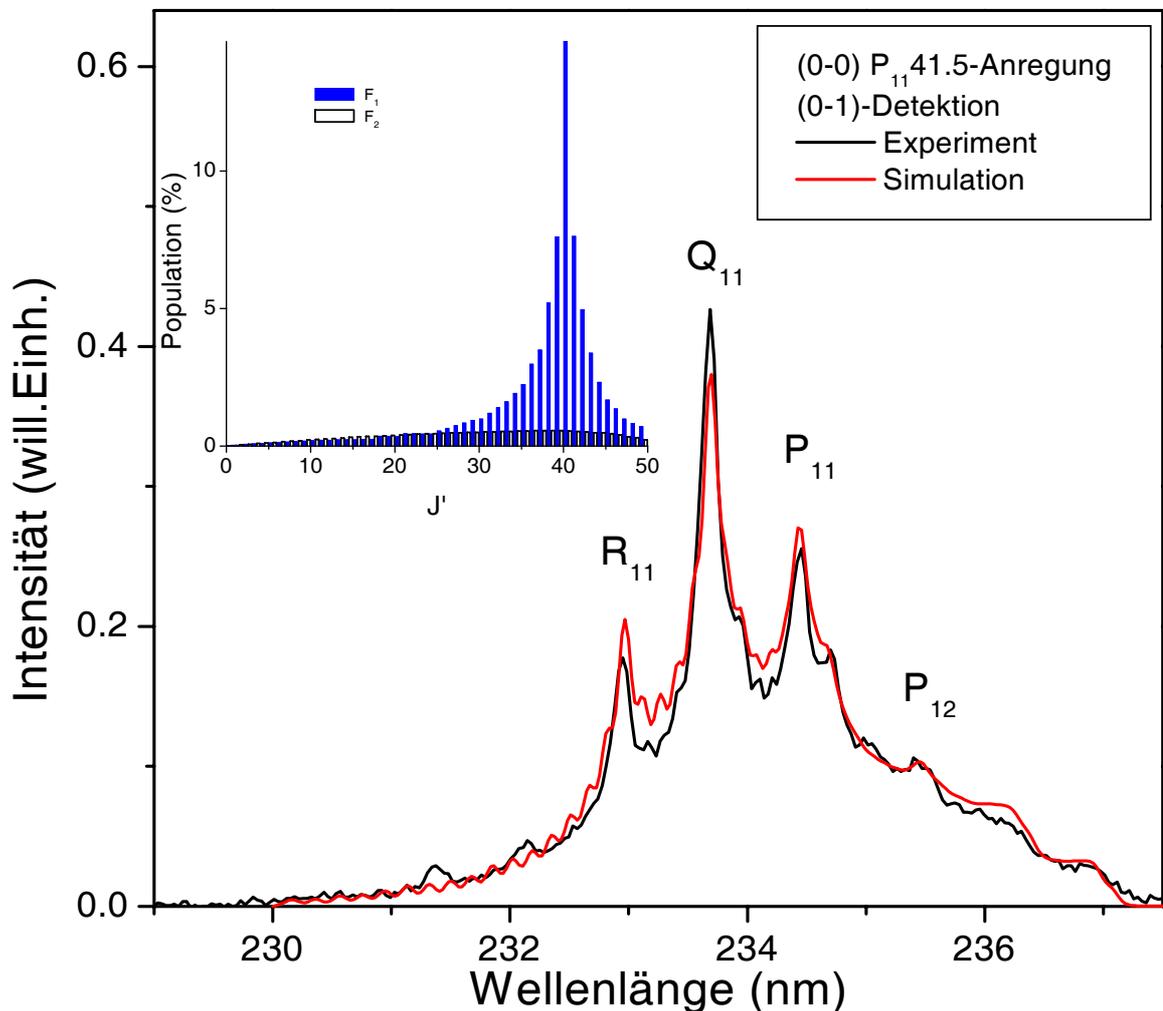


Abb. 8.5: Struktur der NO (0-1)-Bande nach (0-0) $P_{11}41.5$ -Anregung.

Unstimmigkeiten der Simulation bei der Stärke der R_{11} -, Q_{11} - und P_{11} -Peaks beruhen größtenteils auf Polarisierungseffekten.

In Abbildung 8.5 ist das Spektrum dargestellt, das nach Anregung von (0-0) $P_{11}41.5$ beobachtet wird. Im Vergleich zum Spektrum der $P_{11}26.5$ -Anregung ist dieses Spektrum durch die dominanten Linien des direkt angeregten Zustandes zu kleineren Wellenlängen hin verschoben, wodurch nur die R_{11} -, Q_{11} -, P_{11} - und P_{12} -Peaks zu sehen sind. Bei der Beschreibung der Rotationsverteilung wird analog zur Beschreibung des $P_{11}26.5$ -Spektrums vorgegangen. Die Anregungsquantenzahl von 41.5 erfordert jedoch eine stärkere Berücksichtigung der hohen Rotationszustände, sodass bei der

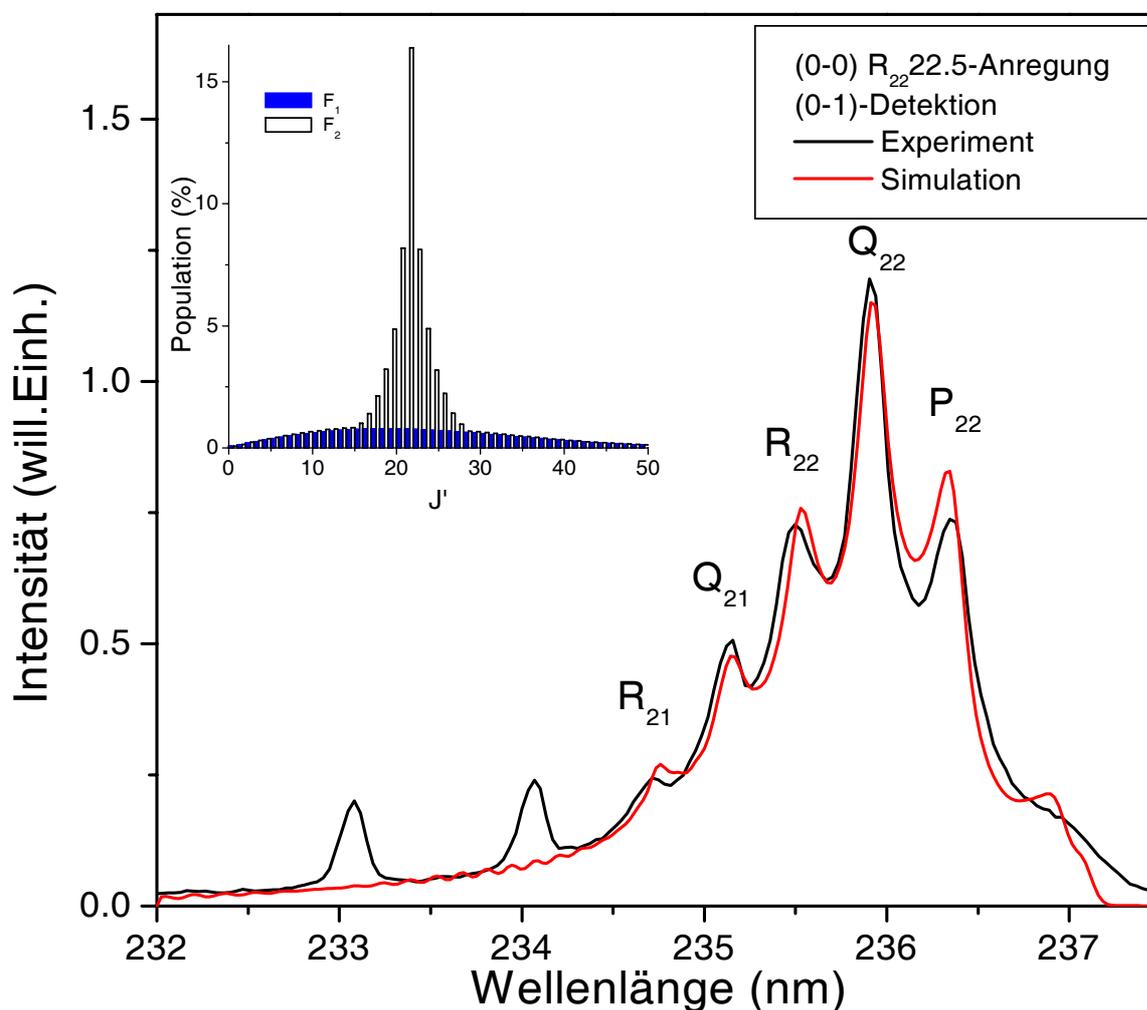


Abb. 8.6: Struktur der NO (0-1)-Bande nach (0-0) $R_{22}22.5$ -Anregung.

Temperaturverteilung eine scheinbare Temperatur von 3500 K angenommen wird. Durch diese wesentlich breitere Verteilung fällt der Gesamtanteil des direkt angeregten Niveaus zur Gesamtpopulation von 16.5 % bei der $P_{11}26.5$ -Anregung auf 15.2 % ab. Nichtsdestotrotz wächst der Anteil der Besetzungsdichte im angeregten F_1 Spin-zustand auf 80 % an.

Die Anregung von $R_{22}22.5$ liefert in Abbildung 8.6 in der Besetzungsverteilung des angeregten Zustands ein sehr ähnliches Bild wie bei der $P_{11}26.5$ -Anregung. Die Basis der Verteilung bildet wiederum die Temperaturverteilung mit 2110 K. Bei ähnlichem RET-Verhalten besitzt in diesem Fall jedoch der F_2 -Spinzustand die Besetzungsdich-

te von 75 % und der F₂23.5-Zustand eine Besetzungsdichte von 16.5 %. Die Peaks können hier bei den direkten Linien der R₂₁22.5-, Q₂₁23.5-, R₂₂22.5-, Q₂₂23.5- und P₂₂24.5-Zweige beobachtet werden. Die fehlende P₂₁24.5-Linie wird vom R₂₂-Zweig überdeckt. Die bedeutende Abweichung des experimentellen Spektrums von der Simulation ist durch das Vorhandensein zwei weiterer Peaks bei 233.1 nm und 234.1 nm zu erklären, die nicht zum NO- sondern zum O₂-Spektrum gehören.

Bei der (0-0)-Anregung von NO können gleichzeitig O₂-Resonanzen des B-X Übergangs angeregt werden [156]. Dieses Schumann-Runge-Bandensystem resultiert aus einem elektronischen ${}^3\Pi_g^- - {}^3\Pi_u^-$ Übergang. Durch die Symmetrie des elektronischen Systems wird bei gegebener Anregung so nur ein Dublett aus einem P- und einem R-Zweig erwartet, das zusätzlich nur aus Linien mit ungeraden Rotationsquantenzahlen besteht. Die genaue Identifizierung findet durch die Betrachtung eines Anregungs-Emissionsspektrums statt. Das in Abbildung 8.7 dargestellte Spektrum zeigt die Fluoreszenz im Bereich von 230 nm bis 260 nm bei der Anregung von 44362.25 cm^{-1} bis 33264.25 cm^{-1} . Neben der NO-Resonanz ist hier noch die zweite, verschobene, deutlich breitere Resonanz zu sehen. Zusätzlich zur Dublett- ist hier auch eine Bandenstruktur zu erkennen, die auf eine Vibrationskonstante schließen lässt, die nur unwesentlich kleiner ist als die des NO-Grundzustandes. All dies spricht für eine O₂-Resonanz.

Die Anregung von O₂ bei 44363.2 cm^{-1} kann theoretisch durch verschiedene Banden erreicht werden. Mit der (0-3)-, (2-4)-, (5-5)-, (8-6)- und (11-7)-Bande wird jedoch von Grundzuständen ausgegangen, die durch die Boltzmann-Verteilung mit steigender Quantenzahl zunehmend weniger besetzt werden. Durch ähnliche Gleichgewichtsauslenkungen im Grund- wie angeregten Zustand sind Übergänge gleichen Vibrationsniveaus jedoch begünstigt, sodass die (5-5)-Bande trotzdem bei Flammentemperatur mit Abstand die größte Intensität aller möglichen Banden besitzt [157].

Die Abstände der Dubletts zueinander resultieren aus den unterschiedlichen Energien der Schwingungsniveaus im Grundzustand. Die Unterschiede von 1390 cm^{-1} und 1380 cm^{-1} entsprechen somit Energieunterschieden der Niveaus $v'' = 6 \rightarrow 7$ und $v'' = 7 \rightarrow 8$ mit berechneten Werten von 1399 cm^{-1} und 1377 cm^{-1} . Übergänge von $v'' = 5 \rightarrow 6$ und $v'' = 8 \rightarrow 9$ unterscheiden sich von diesen bei einer tabellierten Vibrationskonstante von 1580.2 cm^{-1} mit einer Anharmonizität von 12.1 cm^{-1}

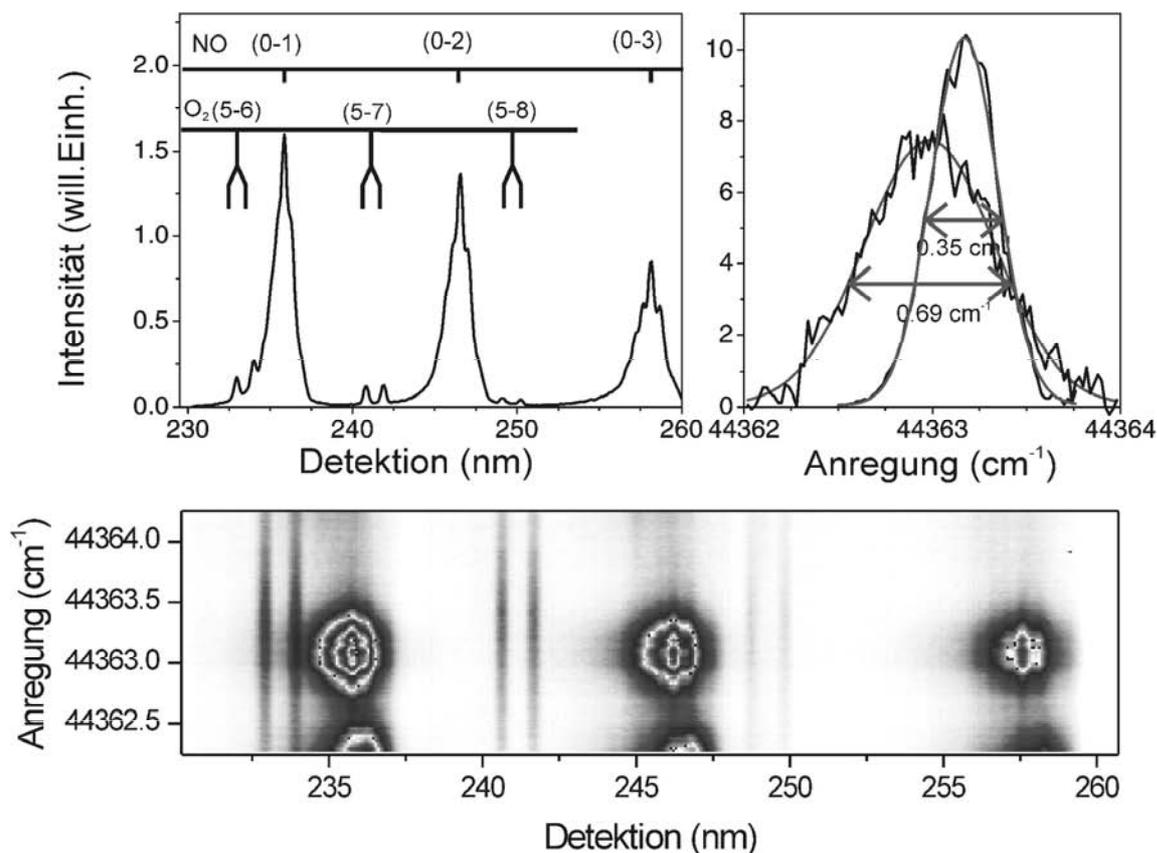


Abb. 8.7: Überlagerung der NO A-X (0-0) R_{222.5}-Anregung mit Resonanz des O₂ B-X Systems. (oben links) Fluoreszenzspektrum nach Anregung bei 44363.2 cm⁻¹ (oben rechts) Anregungsresonanz von NO und O₂ (unten) Anregungs-Emissionsspektrum

zumindest um 20 cm⁻¹. Die Anregung kann somit als O₂ (5-5)-Bande mit Fluoreszenzen im Anregungs-Emissionsspektrum der (5-6)-, (5-7)- und (5-8)-Bande identifiziert werden.

Aus der Aufspaltung der Dubletts von 189 cm⁻¹ lässt sich eine Rotationsquantenzahl von $v' = 34$ berechnen. Die theoretische Aufspaltung aus diesem Zustand beträgt 187 cm⁻¹ gegenüber 176 cm⁻¹ und 198 cm⁻¹ der Nachbarzustände $v' = 32$ und $v' = 36$. Durch den Vergleich der Anregungsfrequenz mit Linienfrequenzen, berechnet mit den von *Laux et al.* [157] tabellierten Konstanten, stellt sich letztendlich die R33-Linie als Anregungslinie heraus.

Eine weitere Information liefert die Linienbreite der Anregung. Die Verbreiterung der NO-Resonanz von 0.35 cm^{-1} ist von der Dopplerverbreiterung und der Bandbreite der Laserstrahlung dominiert. Die Verbreiterung der O₂-Resonanz hängt zusätzlich noch, aufgrund stark prädissoziativen Verhaltens des B $^3\Pi_u^-$ -Zustandes, von der natürlichen Linienverbreiterung ab. Diese ist wiederum vom Vibrations-, Rotations- und Spinzustand des angeregten Zustandes abhängig. Bei gleicher Laserbandbreite und ähnlicher Dopplerverbreiterung von zusammen etwa 0.35 cm^{-1} bleibt für die natürliche Linienbreite der O₂-Resonanz ein Anteil von etwa 0.58 cm^{-1} bei einer Gesamtverbreiterung von 0.69 cm^{-1} übrig. Dieses entspricht ziemlich genau der Linienverbreiterung von 0.55 cm^{-1} des F₁34 ($v' = 5$)-Zustandes von O₂ [158]. Die beiden anderen Spinzustände F₂ und F₃ verursachen durch natürliche Verbreiterungen von 1.6 cm^{-1} und 2.5 cm^{-1} kaum Intensitätsmaxima in dem AES-Spektrum von Abbildung 8.7. Bei Hochdruckmessungen von NO ist die Druckverbreiterung dominierend. Mit ähnlichen Linienformen aller drei Spinzustände des Sauerstoffs wie die NO-Linien wird damit der Einfluss der O₂-Resonanzen auf das NO-Spektrum wesentlich größer [159–161].

8.2 Zeitaufgelöste Fluoreszenz von NO $v' = 2$

Die Untersuchung der Fluoreszenz von NO A $^2\Sigma^+v' = 2$ erfolgte am *ps*-System. Diese Wellenlänge des NO (2-0)-Überganges bei 205 nm wird durch Frequenzvervierfachung aus Licht der Wellenlänge von 820 nm generiert. Wegen der geringen Konversionseffizienz von nur 1 % und der resultierenden Pulsenergien von $<0.1 \text{ mJ}$, zeichnen sich die Spektren allgemein durch ein schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis aus.

Gemessen werden die Fluoreszenzen bei Standarddruck und -temperatur in einer Gaszelle. Die Temperatur von 292 K verursacht ein Maximum in der Rotationsverteilung des Grundzustandes von $J'' = 7.5$. Dieses wird durch die Wahl der Anregungslinie Q₂₂6.5 berücksichtigt. Zur Befüllung der Zelle werden Gasgemische verschiedener Gase mit 1 % NO mittels ihrer Partialdrücke dotiert. Mit H₂, N₂, Luft, CH₄ und Ar wird so der Einfluss einer ganzen Reihe von flammenrelevanten Gasen auf die Fluoreszenz gemessen. Die Gase O₂ und CO₂ zeigen leider bei Standarddruck und -temperatur eine oxidierende Wirkung auf das NO-Radikal, sodass die Fluoreszenzmessungen hier nicht erfolgreich waren. Zum Vergleich wird die Fluoreszenz von NO

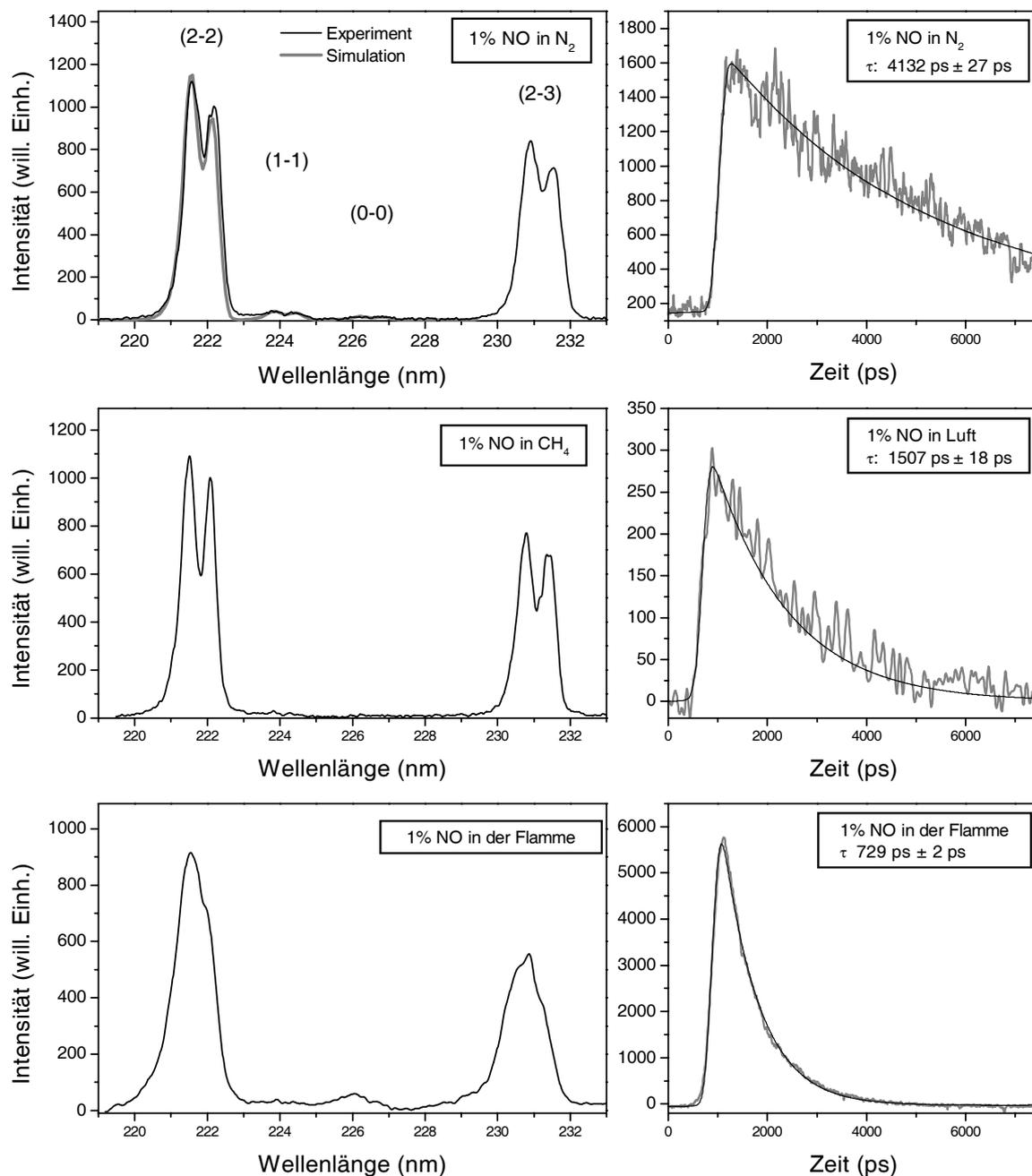


Abb. 8.8: (links) Spektren der NO $v' = 2$ Fluoreszenz verschiedener Gasmischungen, sowie einer stöchiometrischen H₂/Luft-Flamme. (rechts) Zeitlich aufgelöste Fluoreszenz der (2-2)-Bande. Die unterschiedliche Stoßumgebung und Temperatur führt zu deutlich verschiedenen Lebensdauern.

| | τ (ps) | k (10^{-10} cm ³ s ⁻¹) | σ (Å ²) |
|-----------------|-------------|--|----------------------------|
| CH ₄ | 4445±18 | 0.063±0.020 | 0.82±0.26 |
| Luft | 1507±18 | | |
| N ₂ | 4132±27 | 0.070±0.020 | 1.06±0.32 |
| Ar | 3103±16 | 0.10±0.021 | 1.68±0.35 |
| H ₂ | 4406±23 | 0.063±0.020 | 0.35±0.11 |
| *O ₂ | | 1.08±0.25 | 17.2±3.8 |
| Flamme | 729±2 | | |

Tabelle 8.1: Lebensdauer, Geschwindigkeitskonstante und Quenchingquerschnitt der mit NO dotierten Gasmischungen bei Raum- bzw. Flammentemperatur. *O₂-Querschnitt ist aus den Messungen der N₂- und Luft-Gasmische berechnet.

A $^2\Sigma^+v' = 2$ zusätzlich in einer stöchiometrischen H₂/Luft-Flamme gemessen. Aufgrund der höheren Temperatur wird hier eine P₂₂19.5-Anregungslinie verwendet. Detektiert wird die Fluoreszenz spektral aufgelöst zwischen 219 nm und 233 nm. Am oberen und unteren Ende dieses Bereiches befinden sich die (2-2)- und (2-3)-Banden bei 222 nm und 231 nm (siehe Abb. 8.8). Diese Banden besitzen nach der (2-0)- die stärksten Intensitäten aller aus dem $v' = 2$ Zustand resultierenden Banden, ohne jedoch von Rayleighstreuung überlagert zu sein. Zwischen der (2-2)- und (2-3)-Bande befinden sich die (1-1)- und die (0-0)-Banden mit Wellenlängen von 224 nm und 226.5 nm. Durch die Detektion in diesem Wellenlängenbereich ist es somit möglich, die Fluoreszenz starker Banden der Zustände $v' = 2, 1$ und 0 simultan zu bestimmen. Aus den angepassten Fluoreszenzabklingzeiten der (2-2)-Banden lassen sich die Lebensdauern der Quenchingprozesse spezifisch für die einzelnen mit NO dotierten Gasmische bestimmen (siehe Abb. 8.8). Die Lebensdauern variieren dabei zwischen 4445 ps für die Fluoreszenz im CH₄-Gasmisch, bis hin zu 729 ps bei der Fluoreszenz in der Flamme. Die Lebensdauern, Geschwindigkeitskonstanten und Quenchingquerschnitte aller Gasmische sind in Tabelle 8.1 aufgelistet¹. Die mit Abstand

¹Bei der Berechnung des spezifischen Quenchingquerschnittes wird ein Wert von 40 Å² für den spezifischen NO-Quenchingquerschnitt von $v' = 2$ angenommen. Dieses ist der Literaturwert von NO $v' = 0$ [69, 78].

kürzeste Lebensdauer der Fluoreszenz, gemessen in der Flamme, ist in erster Linie auf die wesentlich kürzeren Stoßzeit, bedingt durch die höhere Temperatur, zurückzuführen. Werden die Abklingkurven bei Raumtemperatur miteinander verglichen, wird im Luftgemisch eine Lebensdauer von 1507 ps gemessen, was nur ein Drittel der Lebensdauer der N₂-Gasmischung ausmacht. Mit der Annahme, dass Luft auch noch zu 80 % aus N₂ und nur zu 20 % aus O₂ besteht, resultiert hieraus ein Quenchingquerschnitt von 17.2 Å² für O₂ bei Raumtemperatur, der wesentlich größer ist als der Querschnitt von N₂ von 1.06 Å². Bei der Fluoreszenz der Flamme ist diese Rechnung mit der ungefähren Zusammensetzung von 68 % N₂ und 32 % H₂O nicht möglich, da hierzu der Quenchingquerschnitt von N₂ bei Flammentemperatur benötigt wird. Der H₂O-Querschnitt kann jedoch abgeschätzt werden, indem angenommen wird, dass das Quenching vollständig über Stöße mit H₂O stattfindet, welches bei $v' = 0$ mit Abstand den größten Querschnitt besitzt. Dieses entspricht einem Querschnitt von etwa $50 \text{ Å}^2 \pm 15 \text{ Å}^2$ bei Flammentemperatur, einem Wert, der dem Wert im Zustand $v' = 0$ von 50 Å^2 entspricht [78].

Die hier gemessenen Quenchingkonstanten des Zustands $v' = 2$ zeigen im Vergleich mit Literaturwerten für die Zustände $v' = 0$ und $v' = 1$ für Ar, CH₄ und besonders für N₂ deutlich größere Werte. Diesen starken Anstieg bemerken auch *Nee et al.* [89] in systematischen Untersuchungen des NO-Quenchings in $v' = 0-2$ mittels Anregung durch Synchrotronstrahlung. Ihre Geschwindigkeitskoeffizienten von $5.9 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ für Stöße mit N₂ und $4.1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ für Stöße mit Ar in $v' = 2$ sind um das 16-fache bzw. um das 60-fache gegenüber den Koeffizienten in $v' = 0$ von $3.7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und $6.9 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ angestiegen. Diese Quenchingkonstanten von $v' = 2$ befinden sich im Einklang mit den hier vorgestellten Werten.

Die Fluoreszenz der Banden der NO (2-0) Q₂₂6.5-Anregung wird bei Raumtemperatur in eine Dublettstruktur aufgespalten (siehe Abb. 8.8). Diese Struktur resultiert aus den Bandenköpfen der Linien der F₁- und F₂-Zweige, die jeweils einen gemeinsamen Ursprung besitzen. Diese Struktur ist in der Fluoreszenz der NO (2-0) P₂₂19.5-Anregung in der Flamme nicht mehr zu sehen, was nach der Analyse der Besetzungsverhältnisse nach Anregung bei Flammenbedingungen in $v' = 0$ in Kapitel 8.1.2 nicht weiter verwunderlich ist.

Der VET beim NO fällt, verglichen mit dem VET beim OH, äußerst gering aus.

Während der VET bei Anregung von OH $v' = 2$ starke Banden verursacht (siehe Kapitel 5), finden sich bei Anregung von NO $v' = 2$ nur im N₂- und CH₄-Gasgemisch, sowie in der Flamme entsprechende Banden in den Spektren (siehe Abb. 8.8). Bei der CH₄-Gasgemisch sind die (1-1)- und (0-0)-Banden, die durch den VET verursacht sind, jedoch so schwach, dass sie nur durch die auffälligen Dublettstrukturen erkennbar sind. Eine Quantifizierung ist hier nahezu ausgeschlossen. Durch das Anpassen einer LIFBASE-Simulation [104] an das experimentelle Spektrum der N₂-Gasgemisch ergeben sich Besetzungsverhältnisse von 92.8 % in $v' = 2$, 4.8 % in $v' = 1$ und 2.6 % in $v' = 0$. Aus diesen Verhältnissen lässt sich mit dem in Tabelle 8.1 vorgestellten Quenchingkoeffizient für $v' = 2$ und den Quenchingkoeffizienten für $v' = 1$ und $v' = 0$ von *Nee et al.* [89] in einem Drei-Niveau-System die entsprechenden VET-Koeffizienten von $1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ für die Übergänge von $v' = 2 \rightarrow 1$ und von $v' = 1 \rightarrow 0$, sowie etwa $5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ für den $v' = 2 \rightarrow 0$ Übergang abschätzen. Dieses deckt sich mit berichteten VET-Koeffizienten für Stöße mit N₂ von $9.5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ [90] bzw. $1.98 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ [79] für den $v' = 1 \rightarrow 0$ Übergang. Aufgrund der fehlenden Dublettstruktur bei insgesamt breiteren Banden im Flammenspektrum gestaltet sich die Bestimmung des VETs hier schwieriger. Es ist jedoch zu erkennen, dass hier die Intensität der (0-0)- gegenüber der (1-1)-Bande größer ist. Es lässt sich ein Anteil des Zustands $v' = 0$ mit etwa 6.3 % an der Besetzung des Zustands $v' = 2$ abschätzen. Eine Auswertung für den Zustand $v' = 1$ ist aufgrund von Überlagerungen nicht möglich.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nicht nur die bisher detailliertesten polarisationsaufgelösten Messungen am OH-Radikal präsentiert, es wurde vor allem ein einheitliches, nachhaltiges Modell entwickelt, mit dem sich alle Aspekte der polarisationsaufgelösten Fluoreszenz in atmosphärischen Flammen in Übereinstimmung mit Messergebnissen simulieren lassen. Weiter wurden NO-Messungen durchgeführt. Hier wurde nach A-X Anregung in die Vibrationsniveaus $v' = 0$ und $v' = 2$ die Rotationsstruktur und das Quenchingverhalten untersucht. Beides ist bisher entweder noch nicht oder nur lückenhaft in der Literatur beschrieben.

9.1 Polarisationseffekte in der OH-Fluoreszenz

Nachdem die Entstehung, die geometrische Interpretation und die Darstellung von Polarisationseffekten der laserinduzierten Fluoreszenz in Kapitel 6 zusammengefasst wurde, wird in dieser Arbeit erstmals eine systematische Untersuchung der Polarisationseffekte von OH A $^2\Sigma^+v' = 1$ und 2 in atmosphärischen Flammen vorgestellt. Die Polarisationseffekte des ungestörten Systems resultieren aus der Wechselwirkung von Licht mit Materie. In diesem Fall entsteht die Winkelabhängigkeit der Fluoreszenz durch die Polarisation des anregenden Lasers und durch die Ausrichtungen der Übergangsdipolmomente von Absorption und Fluoreszenz des Probemoleküls. Die Anisotropie der Fluoreszenz wurde in dieser Arbeit auf quantenmechanischer Basis durch die Betrachtung der Kopplung vorhandener Drehmomente mathematisch

beschrieben (siehe Abschnitt 6.1).

Die Quantifizierung der Polarisation erfolgt durch die Definition des Polarisationsgrades, einem Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten bei paralleler bzw. senkrechter Feldausrichtung zur anregenden Strahlung¹. Aus diesem Grund gehören zu jeder polarisationsaufgelösten Messung jeweils zwei Fluoreszenzmessungen, die ins Verhältnis gesetzt werden. Um diese zwei unabhängigen Messungen miteinander vergleichen zu können, wurden verschiedene Methoden der Skalierung gegeneinander abgewogen. Die Abwägung zeigte, dass ausschließlich die Skalierung auf interne Signale, die bereits in den Fluoreszenzspektren vorhanden sind, erfolgreich ist. Es bieten sich hierfür besonders die Signale des Vibrationsenergie transfers (VET) und das Intensitätsverhältnis der Hauptzweige zueinander an (siehe Kapitel 7).

In umfangreichen zeit-, wellenlängen- und polarisationsaufgelösten Messungen von OH A $^2\Sigma^+ v' = 2$ wurde durch zeitliche Rückextrapolation der theoretische Wert der störungsfreien Polarisation als Anfangspolarisation identifiziert. Dieser besitzt einen Polarisationsgrad von bis zu 0.5, d.h. die parallele Fluoreszenz besitzt hier bis zu 300 % der Intensität der vertikalen Fluoreszenz. Darüber hinaus wurde mit diesen Messungen das zeitliche Verhalten der Polarisation wellenlängenaufgelöst bestimmt. Durch die simultane Messung nicht nur der Hauptzweige sondern auch deren benachbarter Linien wurde so erstmals die zeitlich aufgelöste Polarisation detailliert in einer ganzen Bande bestimmt (siehe Kapitel 7.1).

Das sich im Spektrum von Linie zu Linie zeitlich stark verändernde Polarisations-signal lässt Rückschlüsse auf die Dynamik der Polarisation zu. Hierbei darf nicht nur die zeitliche Depolarisation erwähnt werden, sondern es muss auch der Transfer der Polarisation von dem ursprünglich angeregten auf durch stoßinduzierte Energietransferprozesse bevölkerte Zustände berücksichtigt werden. Anhand der gemessenen Fluoreszenzen konnte in dieser Arbeit erstmals ein Modell entwickelt werden, das beide Aspekte der Polarisation beinhaltet.

Hierzu ist eine erweiterte Darstellung der Polarisation der Fluoreszenzstrahlung notwendig, die eine dynamische Betrachtung zulässt. Diese Darstellung unterscheidet sich von der Repräsentation des ungestörten Systems durch die Möglichkeit einer

¹Der Polarisationsgrad ist definiert als Differenz von paralleler und vertikaler Fluoreszenz, die auf die Summe von beiden Fluoreszenzen skaliert ist.

Wechselwirkung mit der Umgebung. Diese Wechselwirkung findet während der Lebensdauer des angeregten Zustands statt und wirkt sich in der zeitlichen Veränderung der M_J -Verteilung aus. Diese durch die Anregung anfangs erzeugte anisotrope M_J -Verteilung des angeregten Zustands beinhaltet sämtliche räumliche Information, aus der die Polarisierung der Fluoreszenz resultiert. Durch die Beschreibung der Veränderung der Dichtematrix der M_J -Zustände durch stoßinduzierte Energietransferprozesse ist es möglich, das Verhalten der Polarisierung der Fluoreszenz mit demselben Modell zeitlich wie energetisch vorherzubestimmen.

Die Dichtematrix des angeregten Zustands wird der Einfachheit halber durch Linearkombinationen von Zustandsmultipolen dargestellt. In der mathematischen Darstellung in Kapitel 6 wird gezeigt, dass allein der Monopol ρ_0^0 und der Quadrupol ρ_0^2 zur Beschreibung der vollständigen Verteilung ausreicht. Hierbei beschreibt der Monopol die Besetzungsdichte, der Quadrupol das Alignment. Dies bedeutet, dass die gesamte Dichtematrix des angeregten Zustands vollständig durch zwei Skalare dargestellt werden kann, und dass das komplexe Polarisationsverhalten nur von der Dynamik dieser beiden Multipole abhängt.

Im hier vorgestellten Modell der Polarisierung wird die Wechselwirkung des angeregten OH-Radikals mit der Umgebung durch Stöße durch die quantenmechanische Streuungstheorie im Rahmen der IOS- (*Infinite-Order-Sudden*)-Näherung beschrieben. Die Dynamik der Besetzungstärke ist gleichbedeutend mit dem Rotationsenergietransfer (RET), der bereits mit dem ECS-Gesetz, einer Erweiterung des IOS-Gesetzes, beschrieben wird (siehe Abschnitt 2.3.1.1). Eine entsprechende Erweiterung für die Dynamik des Alignments ist nicht möglich. Mit der Betrachtung von Transfereffizienzen des effektiven Alignments ρ_0^2/ρ_0^0 mit jedem inelastischen Stoß kann der RET weiterhin mit dem ECS-Gesetz, die Transfereffizienz mit dem IOS-Gesetz beschrieben werden. Das bestehende Simulationsprogramm LASKIN kann somit übernommen werden. Für die Simulation der polarisationsaufgelösten Spektren wurde es jedoch um die stoßinduzierte Multipoltransfereffizienz erweitert.

Messungen in einer atmosphärischen H_2 /Luft-Flamme liefern konstante Transfereffizienzen von 70 % bei Übergängen von den Zuständen F_{15} , F_{16} und F_{19} mit $\Delta N = \pm 1$ und liegen damit genau im Rahmen der Vorhersage der IOS-Näherung (siehe Abschnitt 7.1). Simulationen mit diesen konstanten Transfereffizienzen bei allen RET-

Prozessen liefern sehr gute Übereinstimmungen mit dem zeitlichen Verhalten der einzelnen Linien. Ein spontaner Depolarisationskanal oder eine Depolarisation durch elastische Stöße kann durch den Vergleich der Simulationen mit den experimentellen Werten demnach vernachlässigt werden.

Die Depolarisation der Linien direkt angeregter Zustände tritt diesem Modell nach erst durch eine Repopulierung durch zuvor besetzter Zustände ein. Dieser aus mindestens zwei Stößen bestehende Prozess der Depolarisation ist damit zeitlich gegenüber dem Abfall der Fluoreszenz verschoben, der auf Quenching basiert. Aus diesem Grund kann der Abfall der Polarisation zwar phänomenologisch durch eine Lebensdauer beschrieben werden, die Ableitungen von Depolarisationsquerschnitten und -geschwindigkeitskonstanten daraus ist aufgrund der zeitlichen Verschiebung der Depolarisation jedoch prinzipiell falsch. Trotzdem wurde diese Beschreibung bei Untersuchungen der Hauptzweige durch Fluoreszenzmessungen [162,163], Polarisationspektroskopie [133,164,165] und Vier-Wellen Mischtechniken [139,166–169] eingesetzt. Das Abfallen der experimentellen Polarisationskurve des direkt bevölkerten Zustands bei Q_{16} -Anregung kann mit einer Abklingzeit von 460 ps angenähert werden. Dieser Wert ist mit der von *Beaud et al.* ermittelten Lebensdauer der Polarisation der Q_{14} -Linie bei Q_{14} -Anregung von 500 ps vergleichbar [162], ohne der gemessenen zeitlich integralen Depolarisation von nur 20 % zu widersprechen.

Mit dem hier entwickelten Modell werden nicht nur zeitlich aufgelöste Polarisationsprofile einzelner Linien, sondern es werden auch aus vielen Übergängen resultierende zeitlich integrierte wellenlängen- und polarisationsaufgelöste Spektren mit sehr guter Übereinstimmung simuliert. Bei diesen Messungen ist der dominante Polarisations-effekt im Aufbau von polarisationsbehafteter Intensität im gesamten Spektrum zu sehen. Die Dynamik der Polarisation zeigt sich hier in erster Linie also nicht im Abbau, sondern im Transfer der Polarisation. Das Modell wurde durch Vergleich mit Messungen der Anregungen mit $J' = 2.5 - 10.5$ im Q- und R-Anregungszweig des $v' = 1$ Zustands getestet. Es beschreibt dabei das gleiche entfernungsabhängige Verhalten einer abnehmenden integralen Polarisation der Zustände, wie es für verschiedene zweiatomige Moleküle bereits durch Doppel-Resonanz-Messungen beschrieben wurde [170–174]. Die geringe Depolarisation der Hauptzweige von nur etwa 20 % wurde trotz einer scheinbaren Polarisationslebensdauer von ungefähr 460 ps beim

OH durch die Simulation richtig beschrieben.

Mit dem Modell konnten auch Polarisierungseffekte der OH-Fluoreszenz von $v' = 2$ in der für die technische Anwendung relevanten Breitbanddetektion mit guter Übereinstimmung mit experimentellen Messungen simuliert werden (siehe Abschnitt 7.3.2). Hierzu wird die genaue isotrope Fluoreszenzlebensdauer benötigt. Diese erweist sich in zeitlich aufgelösten Messungen als abhängig von der Anregungsquantenzahl, von der Stöchiometrie und von dem Filtersystem der Detektion (siehe Abschnitt 7.3.1). Durch die Wahl des Kantensfilters werden die VET-Banden verschieden stark in die Fluoreszenzmessung einbezogen. Simulationen, die diesen Abhängigkeiten entsprechen, bestätigen demnach die in Kapitel 5 ermittelten VET-Koeffizienten für Übergänge nach Anregung in $v' = 2$.

Zeit- und polarisationsaufgelöste Messungen mit Breitbanddetektion zeigen nur einen schwachen Polarisierungseffekt in der Fluoreszenz (siehe Abschnitt 7.3.2). Die geringe Anfangspolarisation ist auf die Neutralisation der Polarisierungen verschiedener Zweigsysteme mit gegensätzlichen Vorzeichen zurückzuführen. Das zeitliche Verhalten der Polarisierung bei Q_{18} -Anregung ist nahezu monoexponentiell mit Abklingzeiten von 490 ps. Dies, und die wesentlich größere Fluoreszenzlebensdauer von etwa 1150 ps, lässt die Depolarisation der zeitlich integrierten Breitbandmessung auf über 70 % in der atmosphärischen H_2 /Luft-Flamme steigen. Zusammen mit der geringen Anfangspolarisation beträgt die Gesamtpolarisation der Fluoreszenz bei Q_{18} -Anregung in Breitbanddetektion hier nur 0.039, was einen maximalen systematischen Fehler in der Bestimmung der Intensität von 5.8 % bei der Q_{18} -Anregung bedeutet². Diese Fehler sind erstaunlich groß im Hinblick darauf, dass sie bei der Quantifizierungen der LIF-Signale in der Verbrennungsdiagnostik der letzten Jahrzehnte weitestgehend unberücksichtigt blieben.

Durch Verwendung alternativer Anregungs- und Detektionsstrategien kann der Einfluss der Polarisierung deutlich ansteigen. Bei Anregung und Detektion im selben Band wird zur Vermeidung von Streulicht ein ganzer Hauptzweig heraus gefiltert, wie es beim Nachweis des CH-Radikals durchgeführt wird [175]. Dieses vergrößert deutlich die Anfangspolarisation. Betrachtet man die Depolarisation, so verringert sie sich,

²Der maximal abweichende Wert vom isotropen Signal tritt durch Polarisierungseffekte in paralleler Anregungs-Detektionsgeometrie auf.

wenn das Quenching gegenüber dem RET ansteigt. Dies ist zum Beispiel bei Anregung stark prädissoziativer Zustände der Fall, sodass bei Anregung von $\text{OH } ^2\Sigma^+ v' = 3$ von starken Polarisierungseffekten berichtet wird [114, 176].

Mit dem hier entwickelten Modell lassen sich Polarisierungseffekte des OH-Radikals erstmalig zeit- und wellenlängenaufgelöst sowie in Breitbanddetektion erfolgreich simulieren. Es kann dabei nicht nur mit demselben Modell die zeitliche Depolarisation der Zustände korrekt wiedergegeben werden, sondern auch der Transfer der Polarisierung auf andere Zustände. Es wird somit die Gesamtheit aller auftretenden Polarisierungseffekte mit einem einheitlichen, physikalisch sinnvollen und einfachen Modell beschrieben. Scheinbare Widersprüche zwischen den zeit- und den wellenlängenaufgelösten Messungen der Polarisierung aus der Literatur können mit diesem Depolarisationsmechanismus ebenso erklärt werden wie überraschend kleine Polarisierungseffekte in der Breitbanddetektion von $\text{OH } ^2\Sigma^+ v' = 2$. Das Modell ist somit zur Simulation der polarisationsaufgelösten Fluoreszenz von OH in atmosphärischen H_2/Luft -Flammen universell einsetzbar.

Die Anwendung des Modells für andere Stoßumgebungen ist ohne Probleme möglich. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass eine veränderte Stoßdynamik den RET und die Polarisierungseffekte beeinflusst. Wegen der Verwendung unterschiedlicher Scaling-Gesetze zur Beschreibung der Stoßdynamik (IOS, ECS) ist hier eine Validierung notwendig. Gleiches gilt für Anregung bei kleineren Rotationsquantenzahlen, die bei Flammenbedingungen nur schwer erreichbar sind. Hier zeigt die Transfereffizienz nach dem IOS-Gesetz eine starke J -Abhängigkeit. Die Skalierung der Stoßdynamik von atmosphärischen Flammen auf Messungen im Unterdruck ist ebenfalls nicht ohne weiteres möglich. Es tauchen z.B. bei kleinen Drücken Effekte auf, die bei Normaldruck zu vernachlässigen sind, wie Kopplungen von J mit dem Kernspin I [177, 178] (siehe Abschnitt 6.3). Im Rahmen des in Kapitel 6 entwickelten Formalismus ist es möglich, die Theorie der Polarisierungen auch auf andere Moleküle zu erweitern. Diese Moleküle sollten von denselben Drehmomentkopplungen bestimmt werden. In der Flammendiagnostik zählen dazu, außer dem $\text{OH } ^2\Sigma^+$, unter anderem das $\text{NO } ^2\Sigma^+$ und das $\text{CH } ^2\Delta$.

9.2 NO-Fluoreszenz

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit war die Untersuchung der Rotationsstruktur des NO-Radikals mittels laserinduzierter Fluoreszenz nach Anregung in $v' = 0$. Diese wurde in einer stöchiometrischen H_2 /Luft-Flamme durchgeführt. Die Flammenszusammensetzung wurde anhand adiabatischer Rechnungen abgeschätzt, die Flammentemperatur mittels Anregungs-Emissionsspektroskopie bestimmt. Zur Untersuchung bietet sich die (0-1)-Bande an, da sie die größte Intensität aller auftretenden Banden aufweist. Bei der Analyse der spektralen Struktur dieser Bande können so Rückschlüsse auf die Rotationsstruktur des Zustands $v' = 0$ gezogen werden. Nach Anregung im F_1 - und F_2 -Zustand durch eine $P_{11}26.5$ - und eine $R_{22}22.5$ -Linie, aus Zuständen in der Nähe des Rotationsmaximums von 19.5, wird ein äquivalentes RET-Verhalten mit hoher e/f-Symmetrie beobachtet, sodass im Spinzustand der Anregung jeweils 75 % der Besetzungsdichte vorhanden ist. Dieses Verhältnis wächst bei Anregung des $F_140.5$ -Zustandes, weit oberhalb des Rotationsmaximums der Boltzmann-Verteilung, auf 80 % an. Störende Resonanzen wurden dem Schumann-Runge-System von O_2 zugeordnet.

Zeitlich aufgelöste Messungen von verschiedenen Gasgemischen, die mit NO dotiert sind, zeigen nach Anregung in $v' = 2$ bei Standardtemperatur und -druck unterschiedliche Quenchingverhalten. Mit der Bestimmung der Quenchingquerschnitte von O_2 , N_2 , H_2 , Ar und CH_4 werden eine ganze Reihe von zustandsspezifischen Koeffizienten bestimmt, die für das Fluoreszenzlöschen in der Flamme relevant sind.

Der Vergleich der bestimmten Koeffizienten mit dem Quenching der NO-Fluoreszenz einer stöchiometrischen H_2 /Luft-Flamme zeigt bei Flammenbedingungen deutlich größere Koeffizienten. Dies liegt hauptsächlich an kürzeren Stoßzeiten bei Flammentemperatur. Darüber hinaus lässt sich jedoch auch der Quenchingquerschnitt von H_2O in der Flamme mit $50 \pm 15 \text{ \AA}^2$ abschätzen, einem Wert der etwa fünfzigfach größer ist als der entsprechende Wert von N_2 .

Einen nennenswerten VET vom Zustand $v' = 2$ in die Zustände $v' = 1$ und $v' = 0$ wurde nur bei N_2 als Stoßpartner gefunden. Mit Koeffizienten von $1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ für Übergänge mit $\Delta v' = 1$ und $5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ für $\Delta v' = 2$, liegt dieses im Bereich der Literatur für den $v' = 1 \rightarrow 0$ Übergang [79, 90].

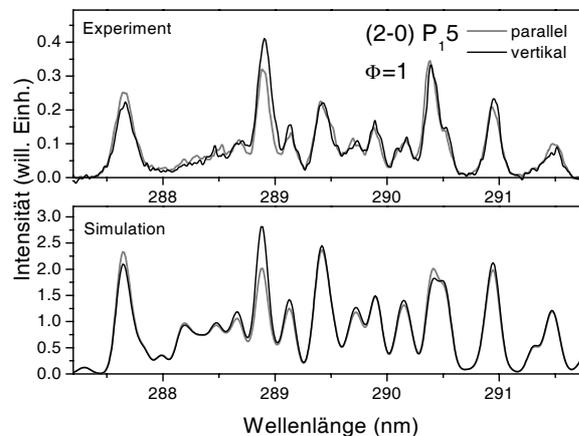
Durch diese Aufklärung ist es möglich, das LASKIN-Simulationsprogramm auf die Berechnung von NO-Fluoreszenzspektren zu erweitern. Die wellenlängenaufgelösten Spektren einzelner Banden, die in dieser Arbeit präsentiert werden, ermöglichen mit ihrer Auflösung erstmals das Abschätzen von RET-Prozessen im angeregten Zustand.

Anhang A

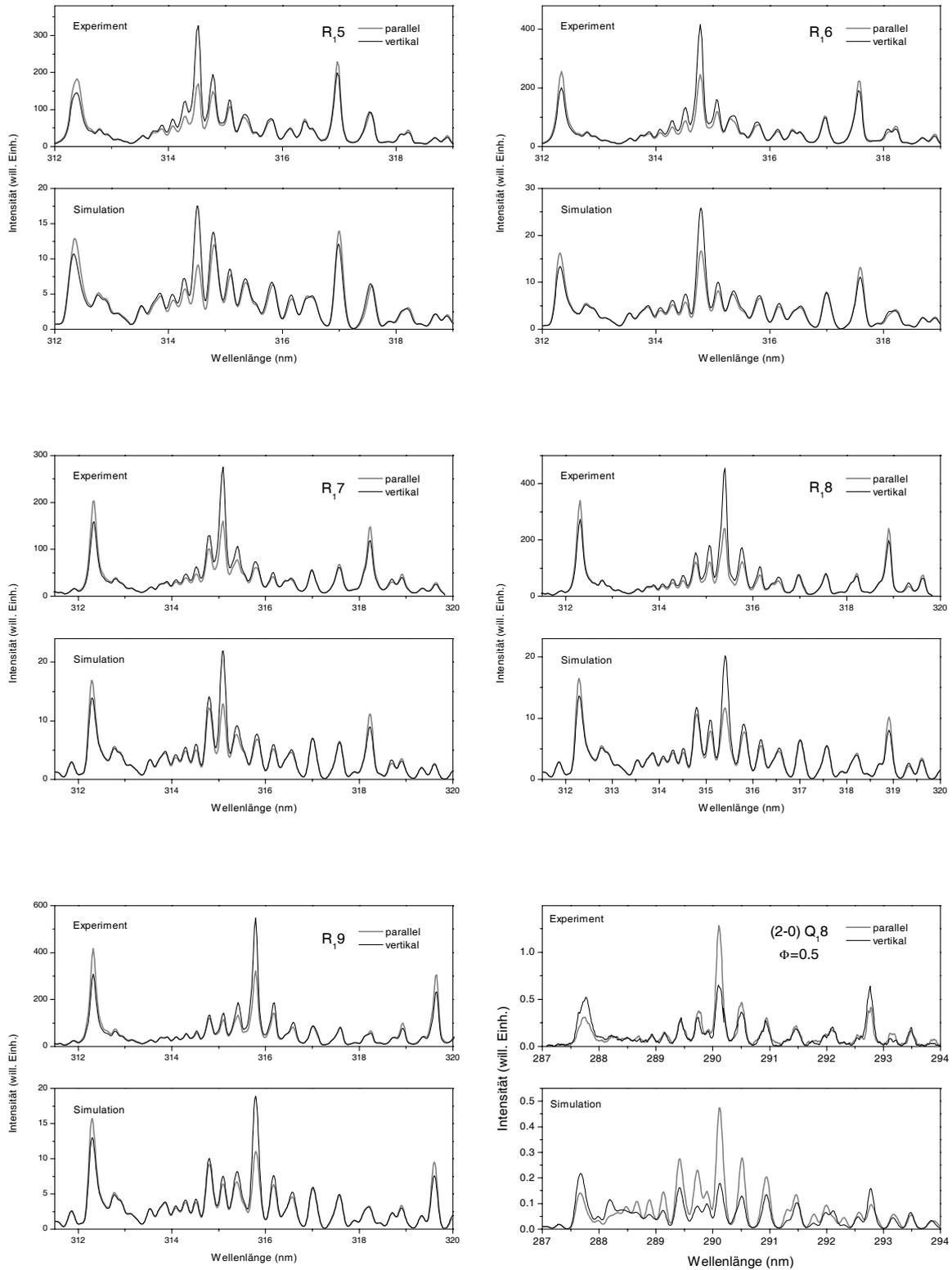
Polarisationsaufgelöste Fluoreszenz von OH

A.1 Fluoreszenz von OH $v'=1$

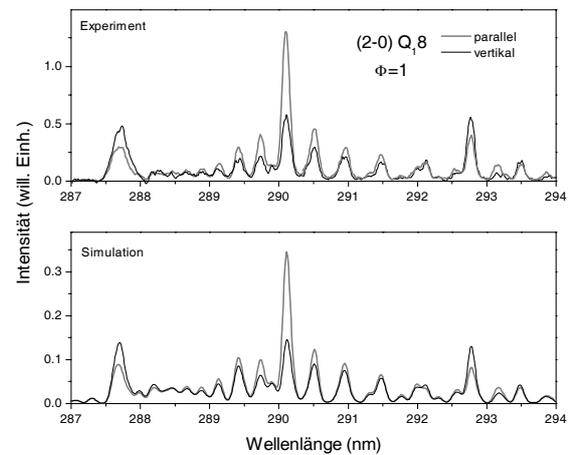
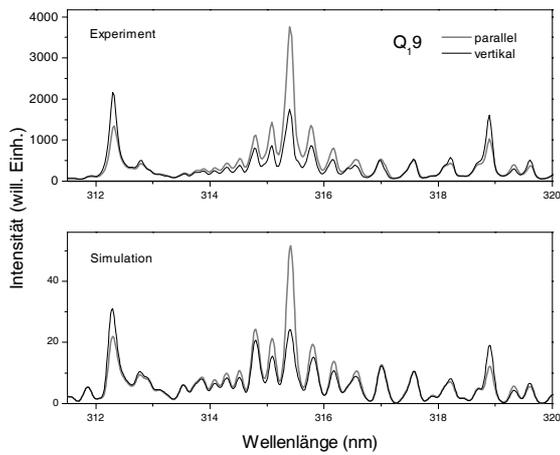
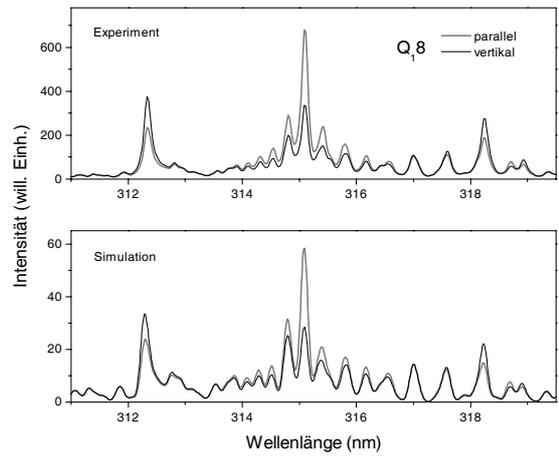
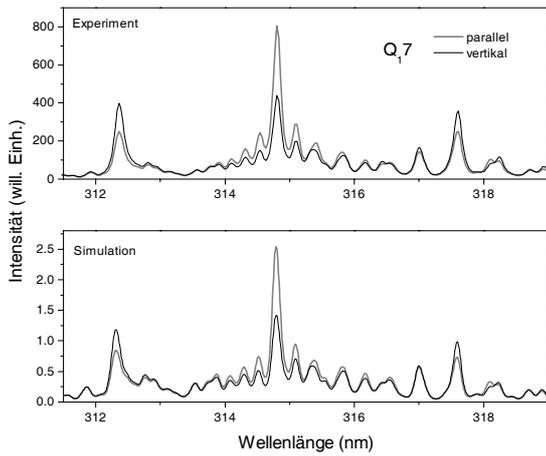
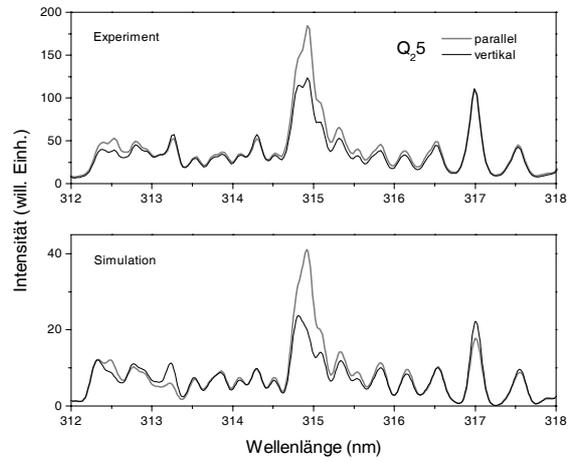
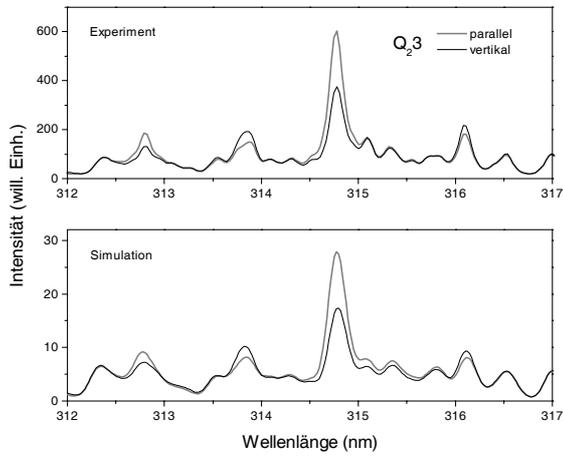
Vergleich polarisationsaufgelöster, experimenteller und simulierter Spektren der OH (1-0) R₁₆-, R₁₇-, R₁₈-, R₁₉-, Q₂₃-, Q₂₅-, Q₁₇-, Q₁₈-, Q₁₉-Anregung in einer stöchiometrischen H₂/Luft-Flamme, sowie Spektren der OH (2-0) P₁₅- und Q₁₈-Anregung in einer H₂/Luft-Flamme der Stöchiometrie $\Phi = 0.5$ und $\Phi = 1$. Eine Diskussion der Spektren findet in Abschnitt 7.2 statt.



Anhang A. Polarisationsaufgelöste Fluoreszenz von OH

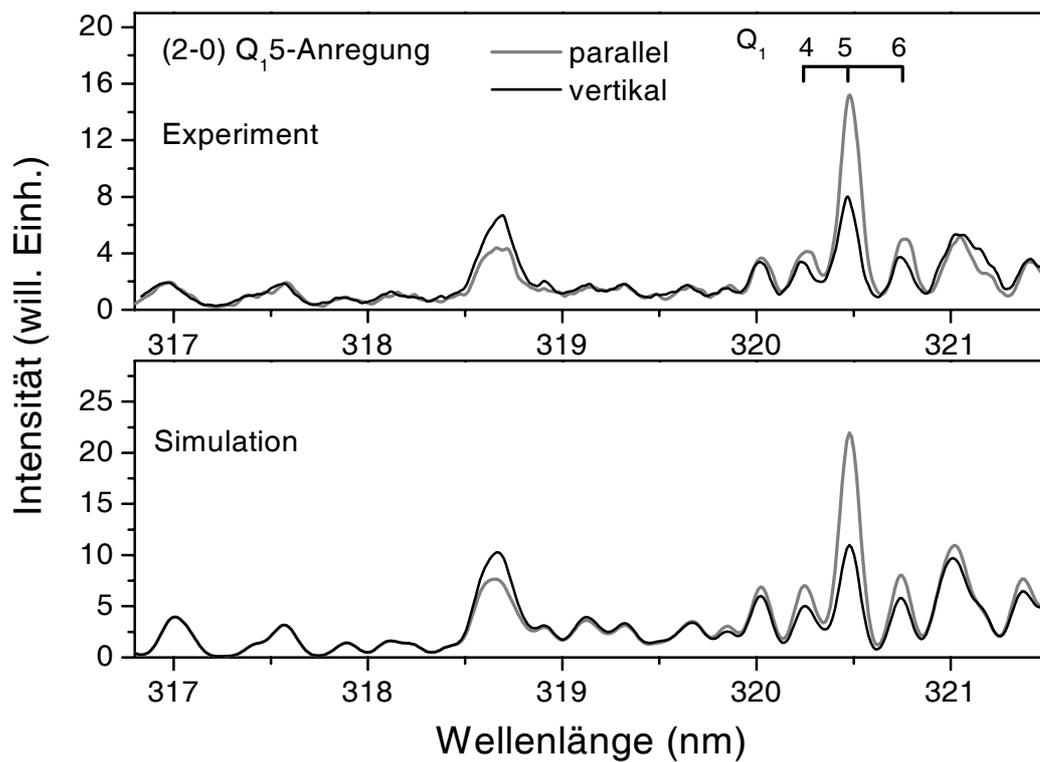


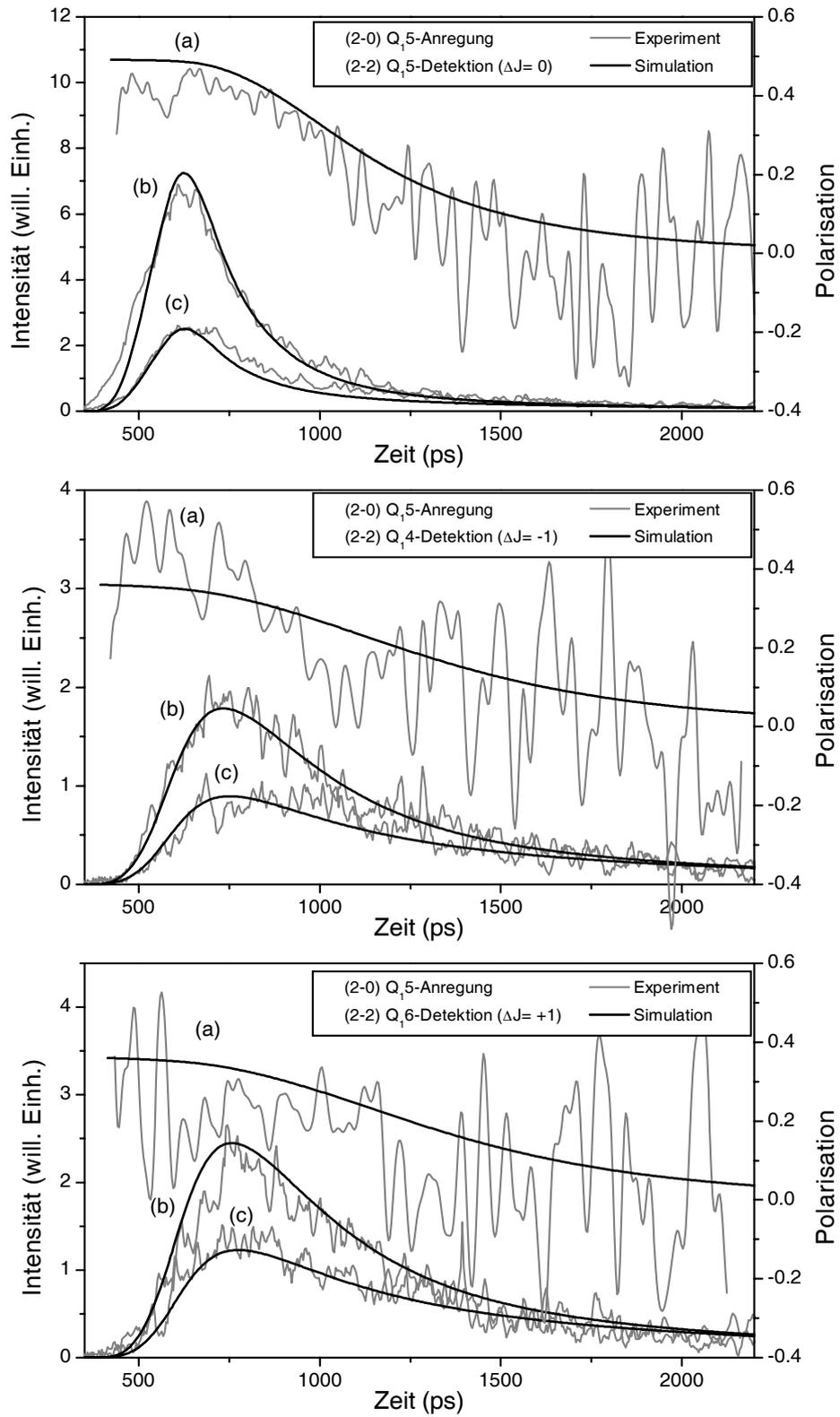
A.1. Fluoreszenz von OH $v'=1$



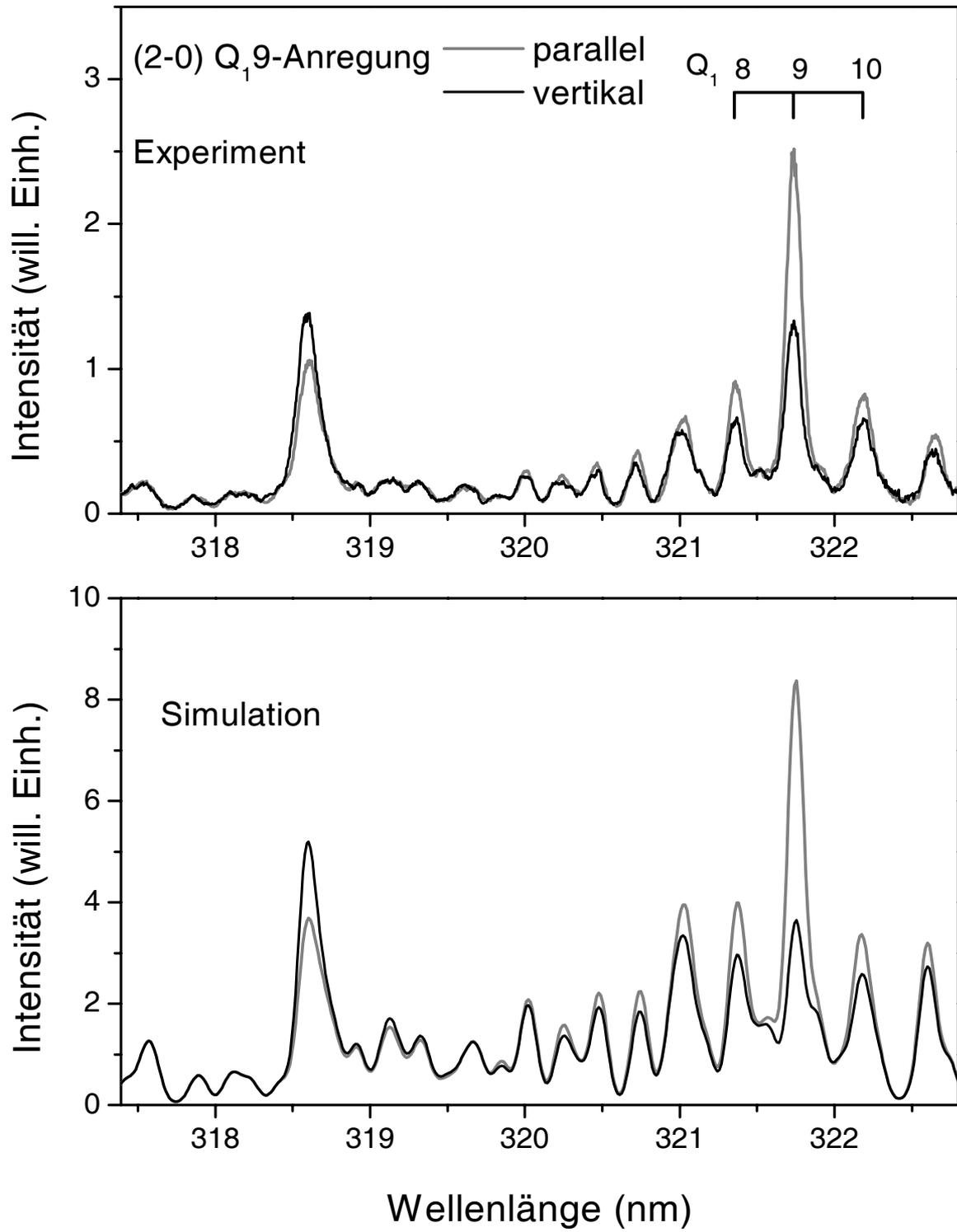
A.2 Zeitaufgelöste Fluoreszenz von OH $v'=2$

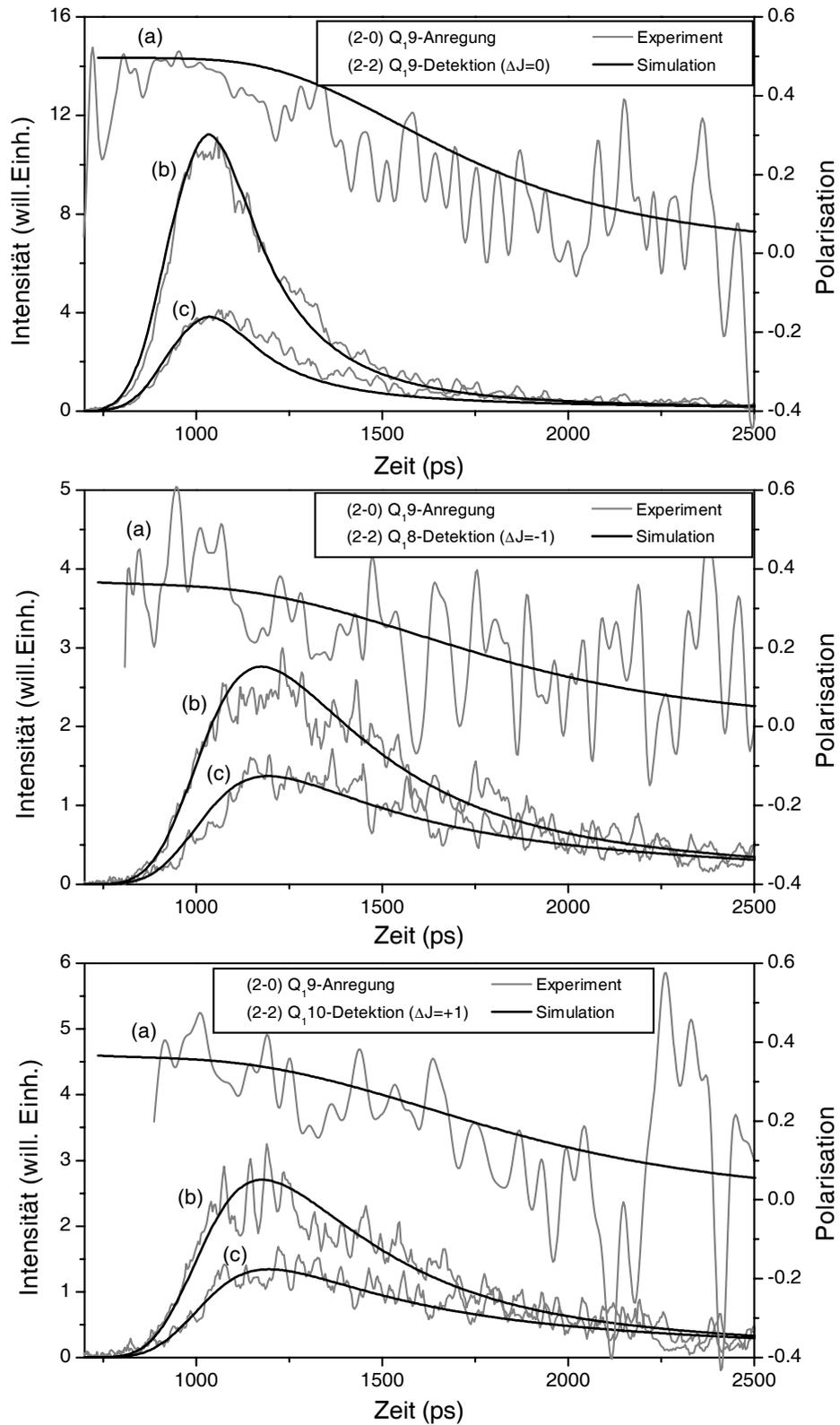
Vergleich zeit- und polarisationsaufgelöster experimenteller und simulierter Profile einzelner Linien im Spektrum der OH (2-0) Q_1 5- und Q_1 9-Anregung in einer stöchiometrischen H_2 /Luft-Flamme, sowie deren zeitlich integrierte Spektren. Eine Diskussion der Spektren findet in Abschnitt 7.1 statt.





(a) Polarisation, (b) parallele und (c) vertikale Fluoreszenz

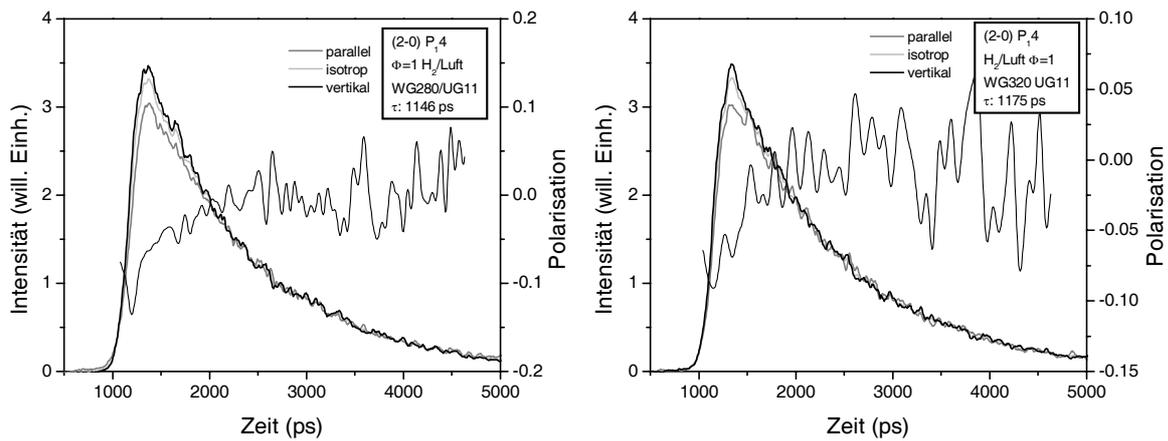




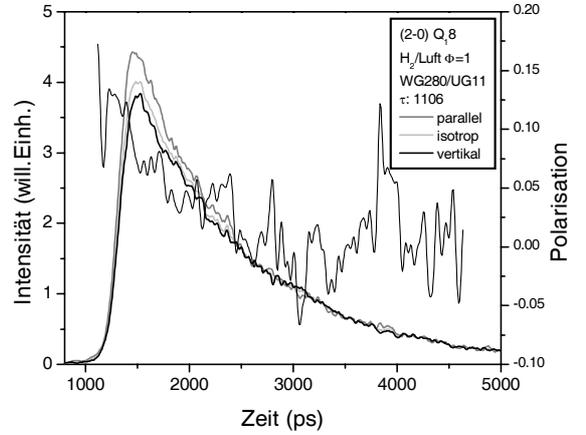
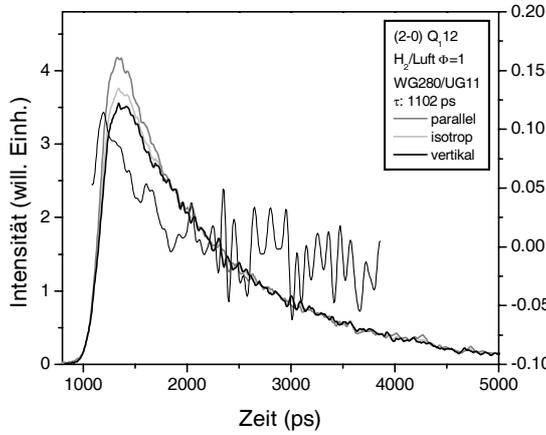
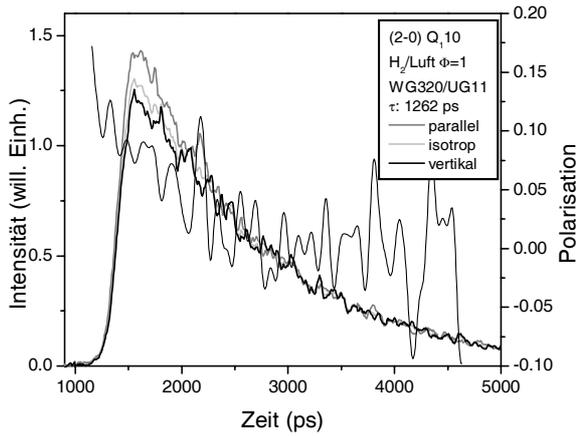
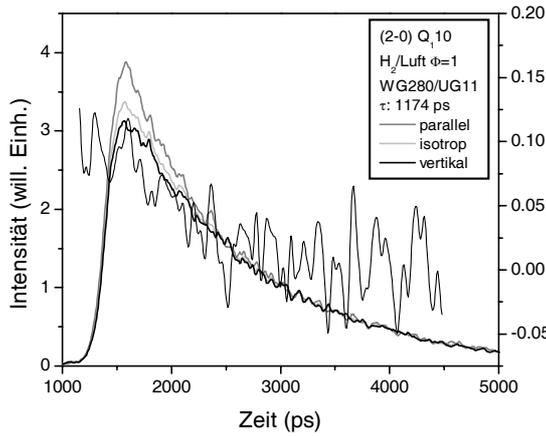
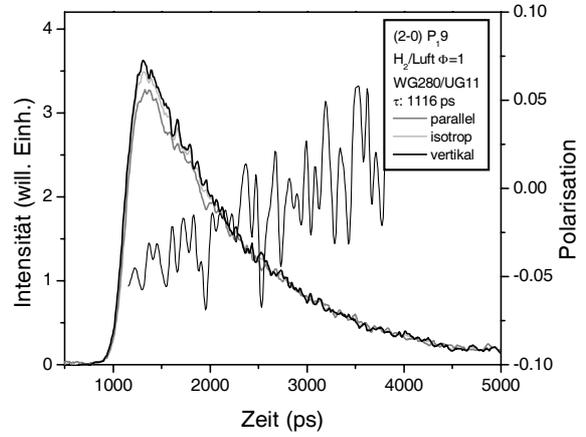
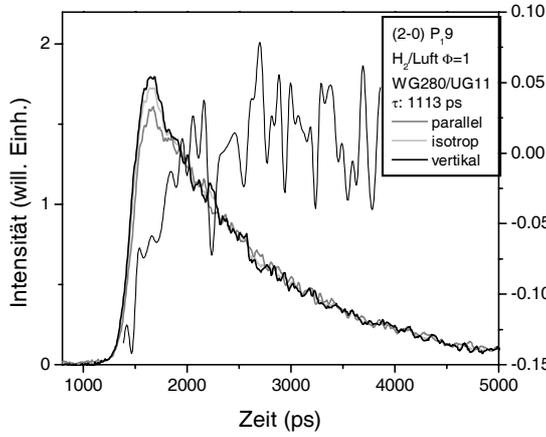
(a) Polarisation, (b) parallele und (c) vertikale Fluoreszenz

A.3 Breitbandfluoreszenz von OH $v'=2$

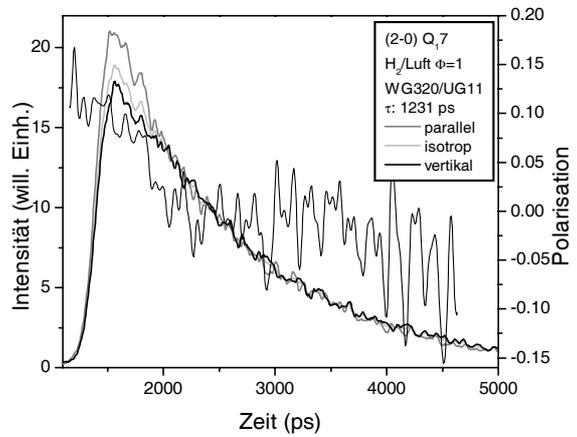
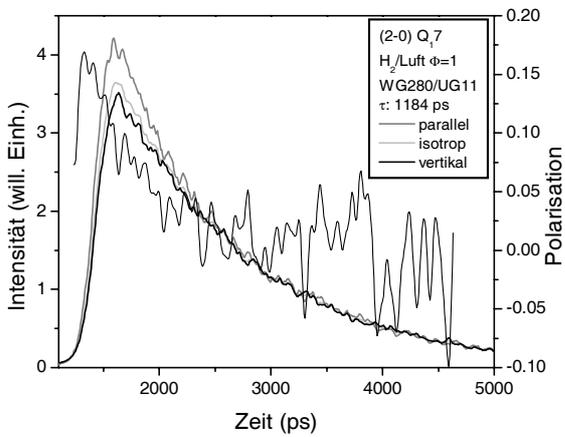
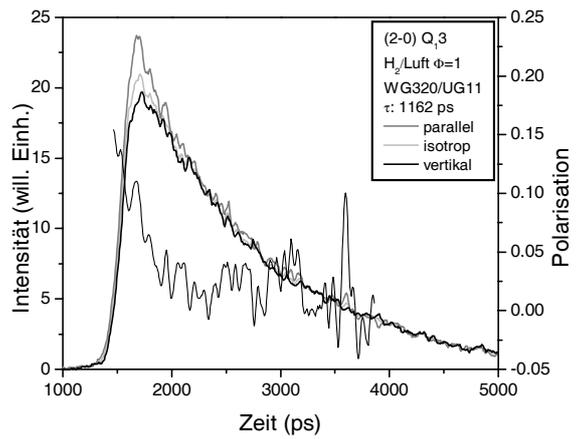
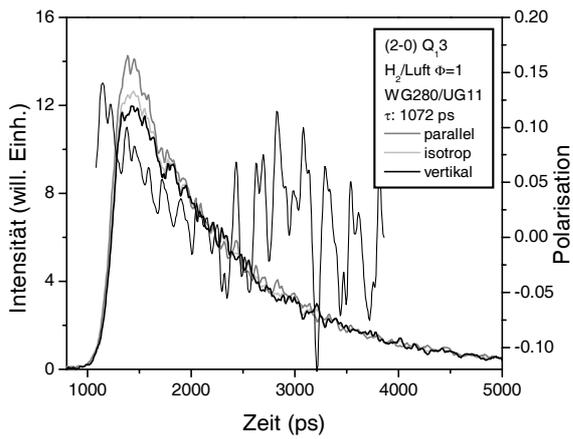
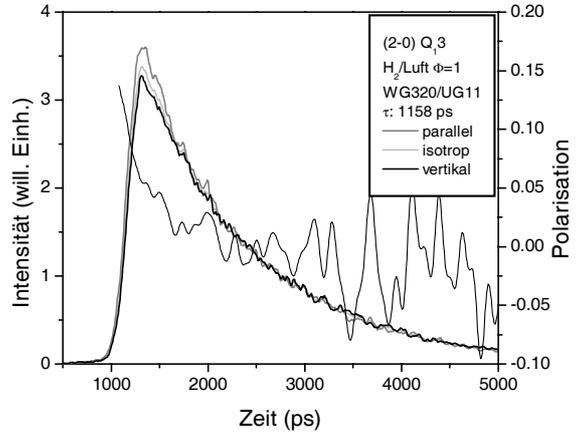
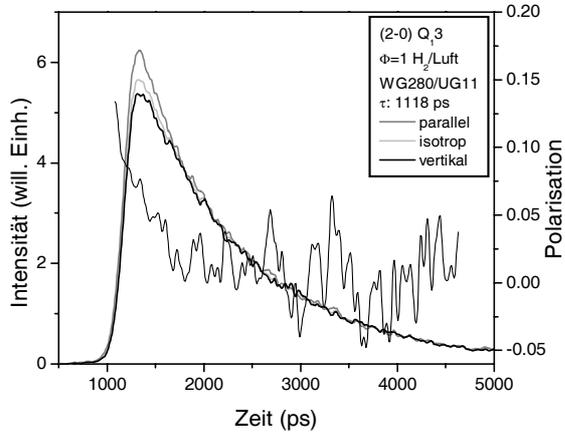
Darstellung zeit- und polarisationsaufgelöster Messungen der Fluoreszenz von OH $v'=2$ in Breitbanddetektion mit Variation der Stöchiometrie und der Anregungslinien. Aus paralleler und vertikaler Fluoreszenz wurden die anisotropen Fluoreszenzprofile berechnet. Eine Diskussion der Profile findet in Abschnitt 7.3 statt.



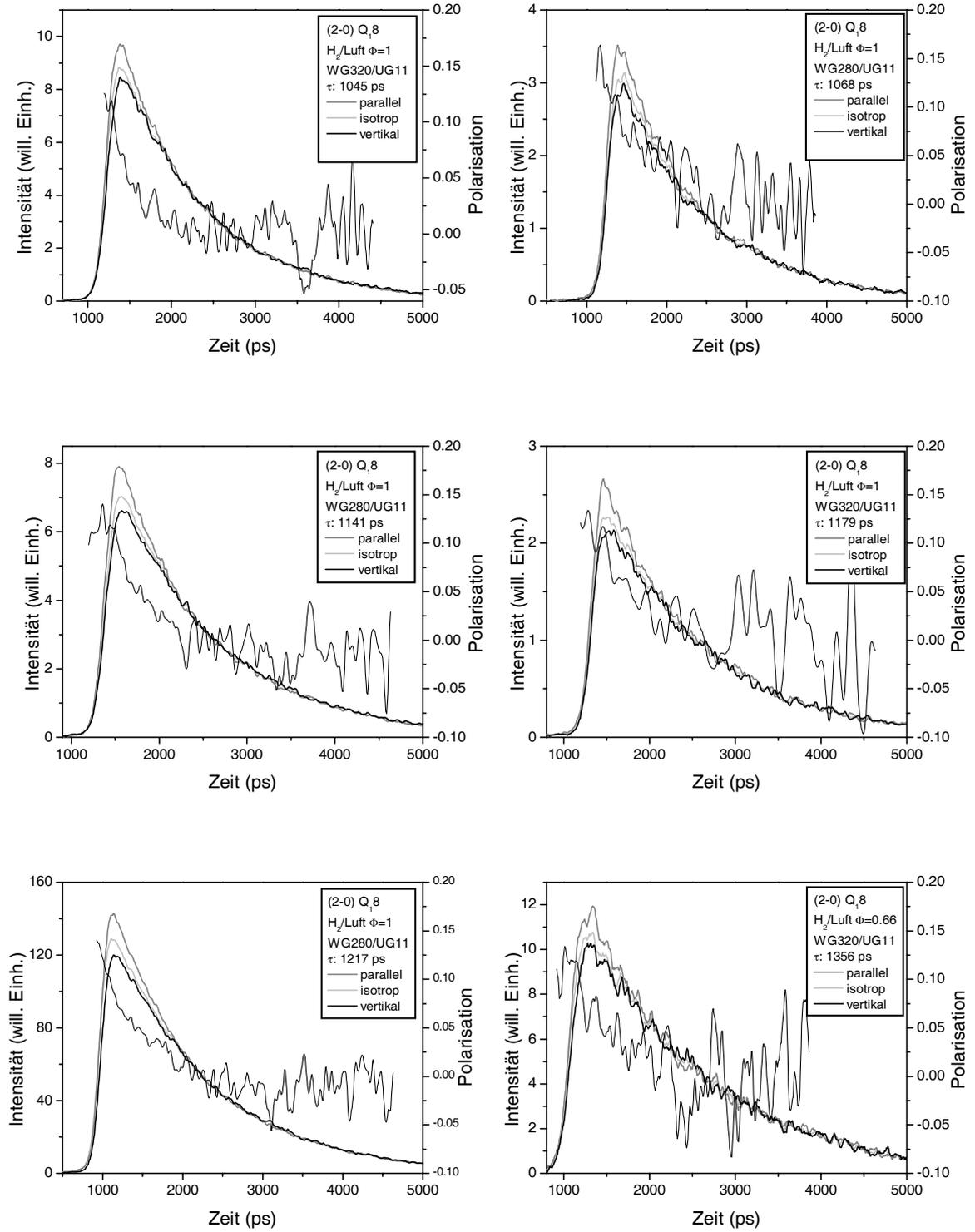
A.3. Breitbandfluoreszenz von OH $v'=2$



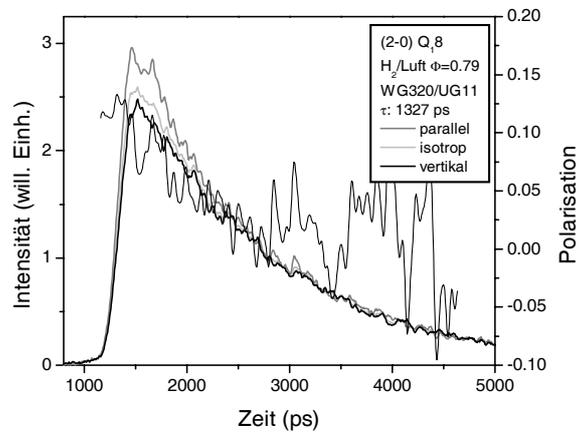
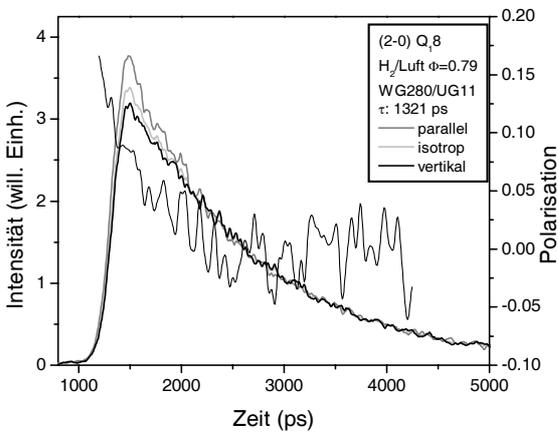
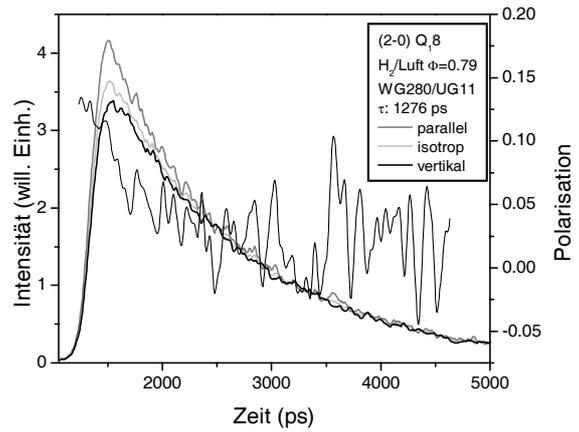
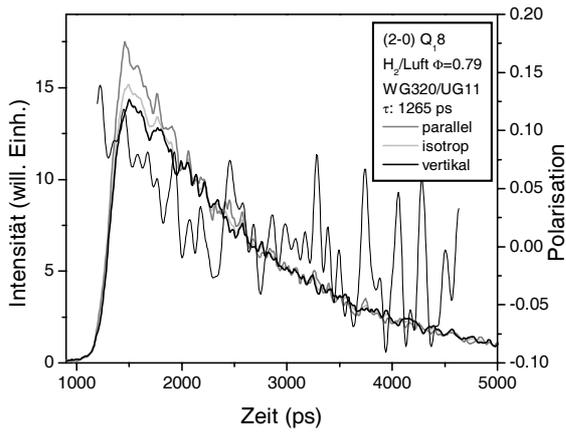
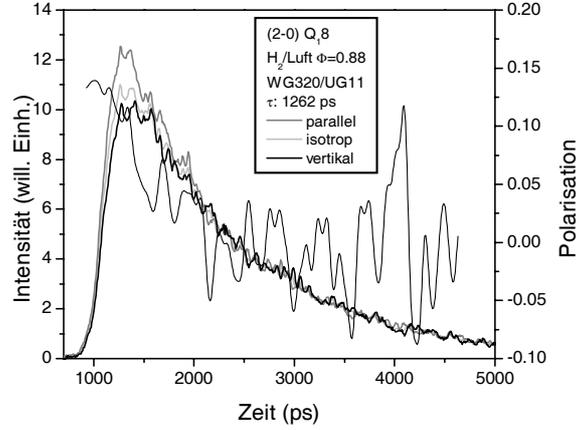
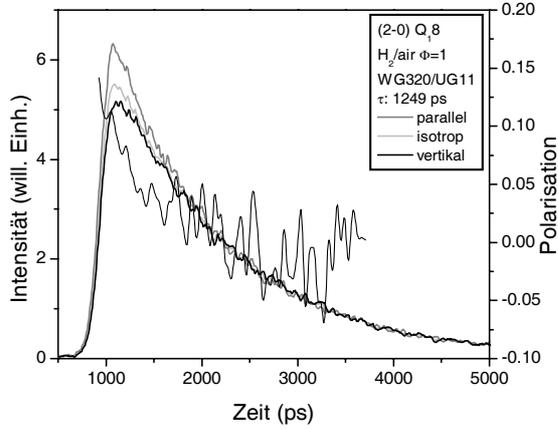
Anhang A. Polarisationsaufgelöste Fluoreszenz von OH



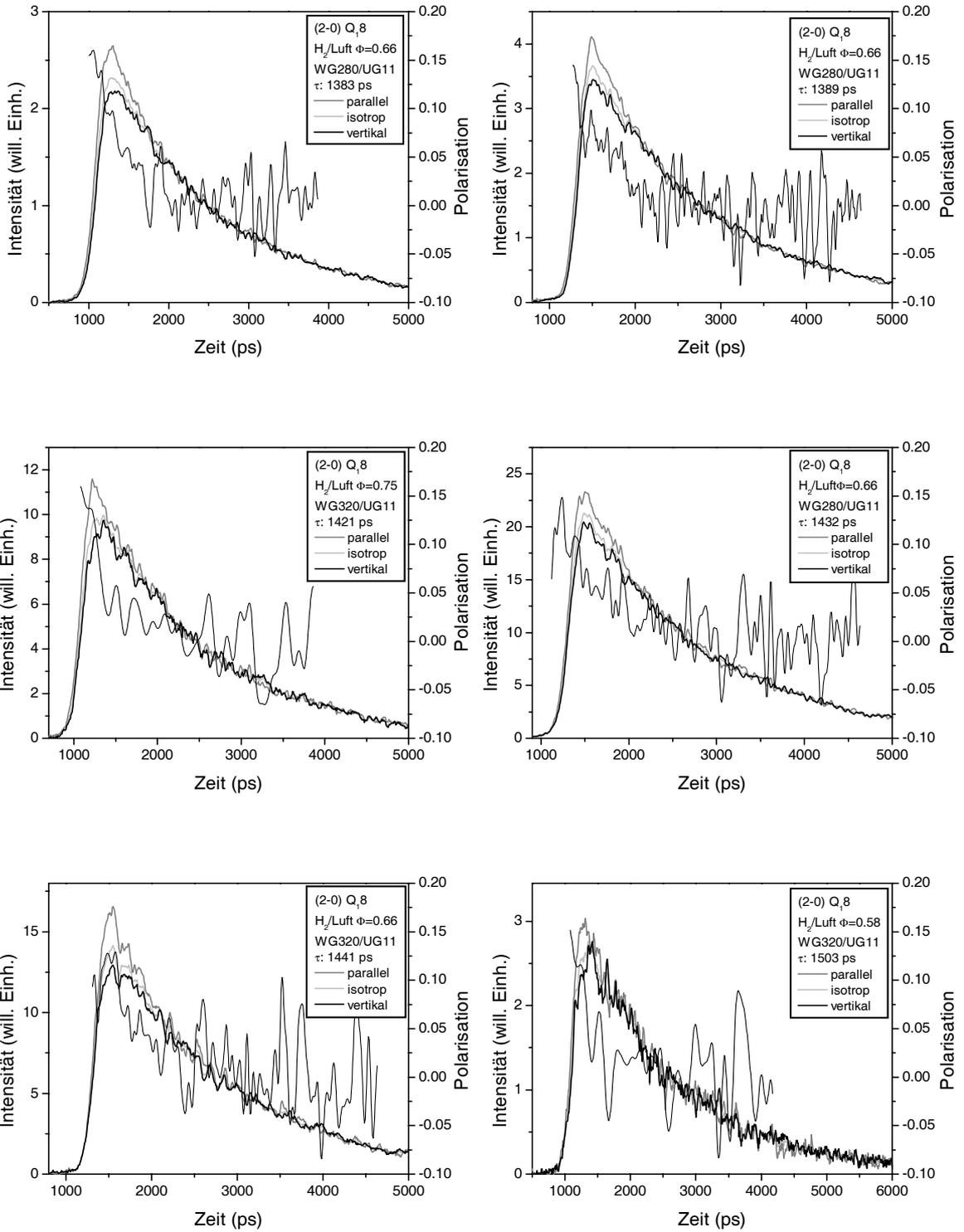
A.3. Breitbandfluoreszenz von OH $v'=2$



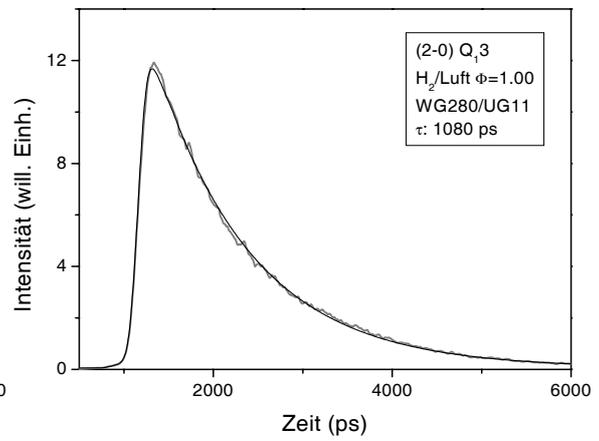
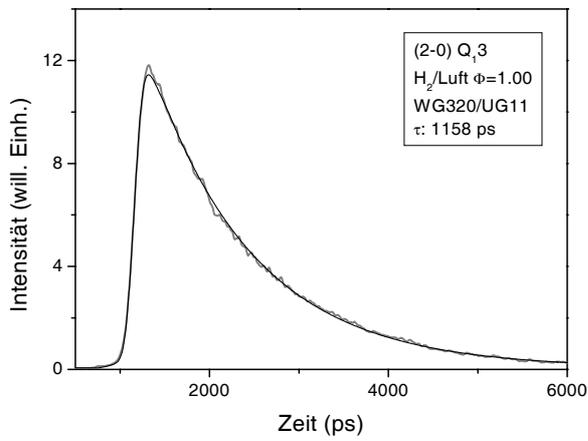
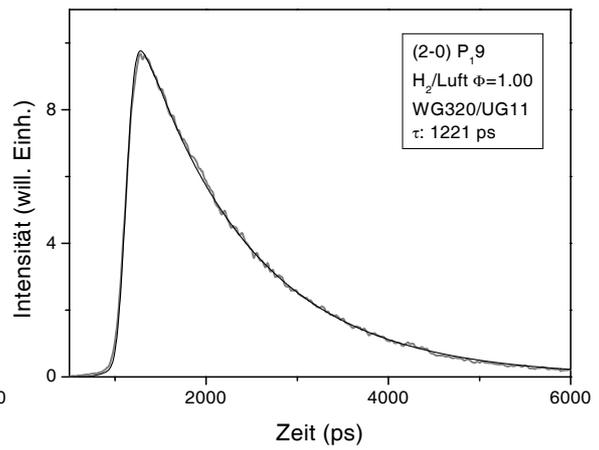
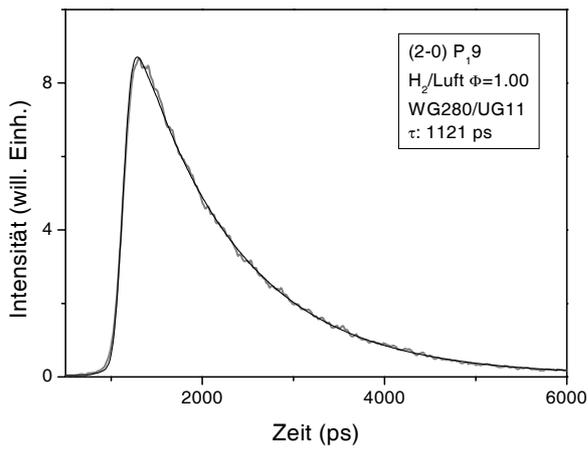
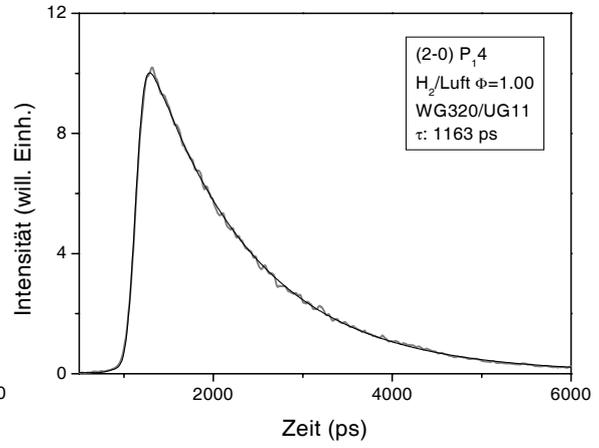
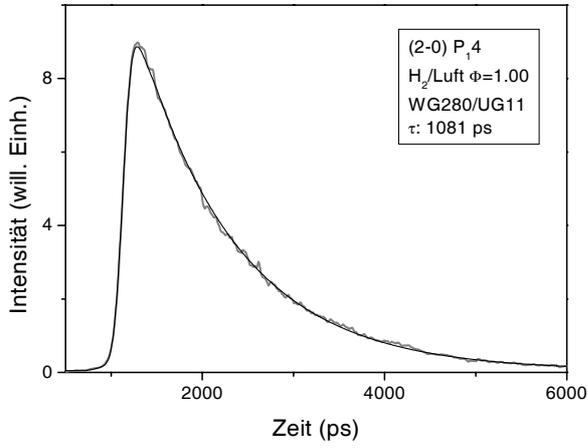
Anhang A. Polarisationsaufgelöste Fluoreszenz von OH



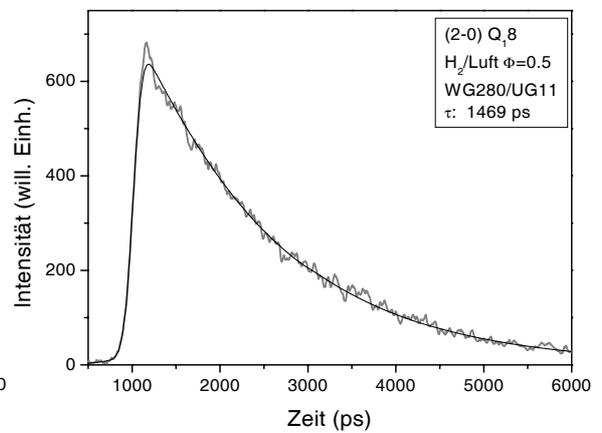
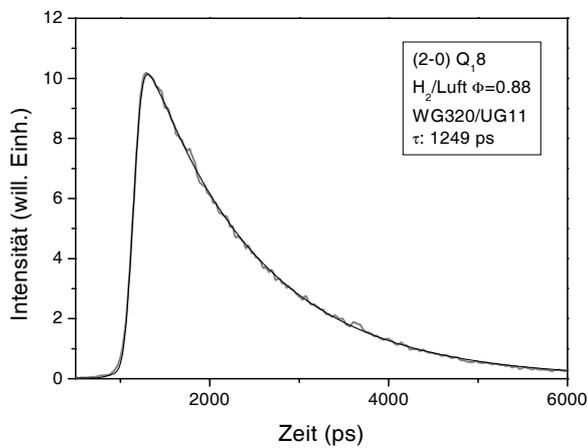
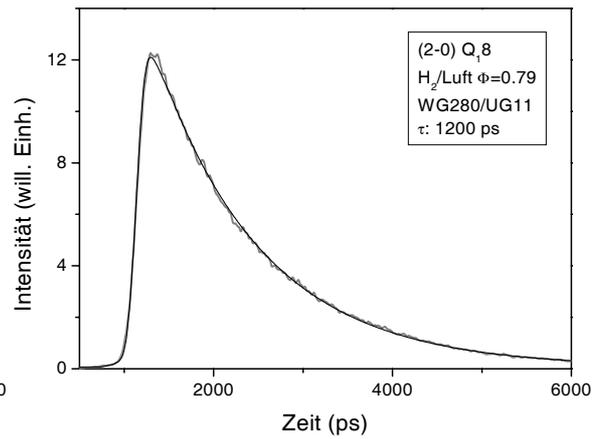
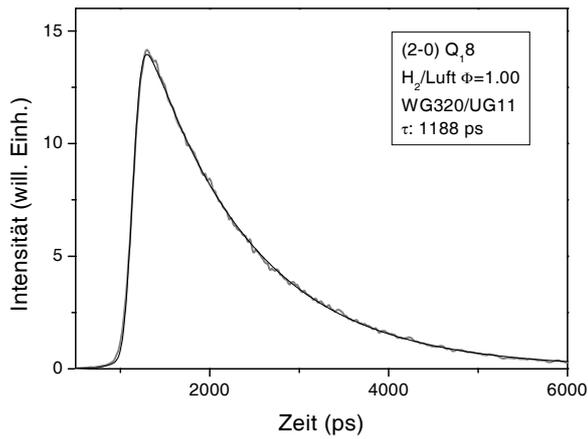
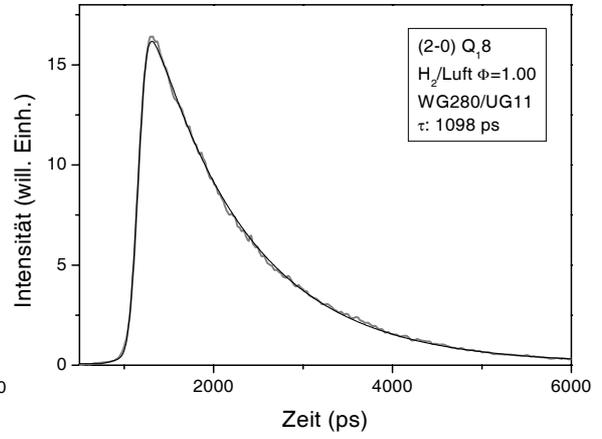
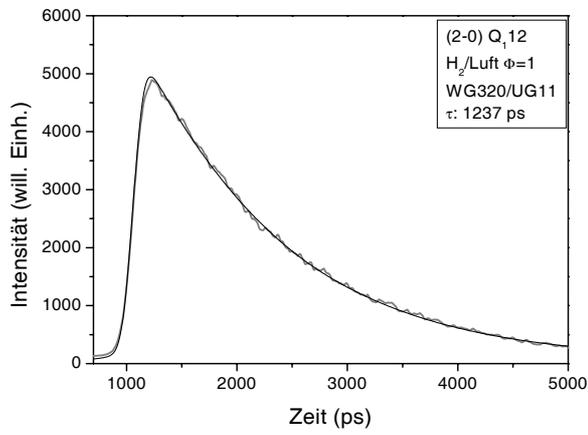
A.3. Breitbandfluoreszenz von OH $v'=2$



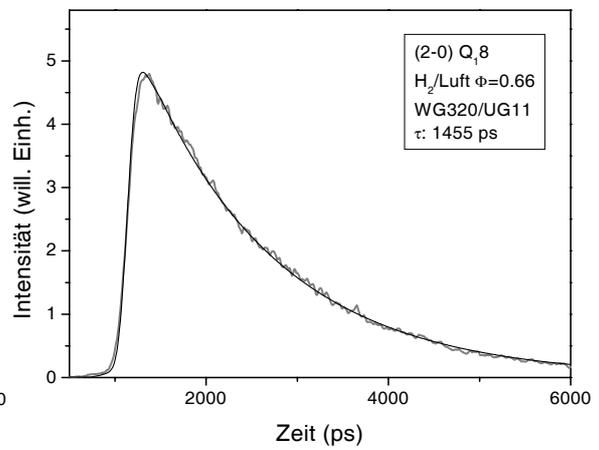
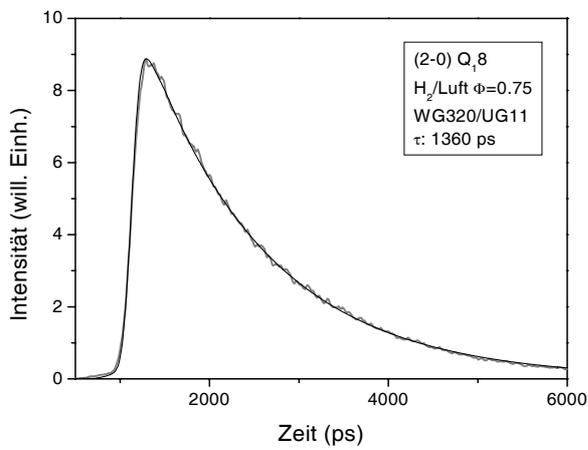
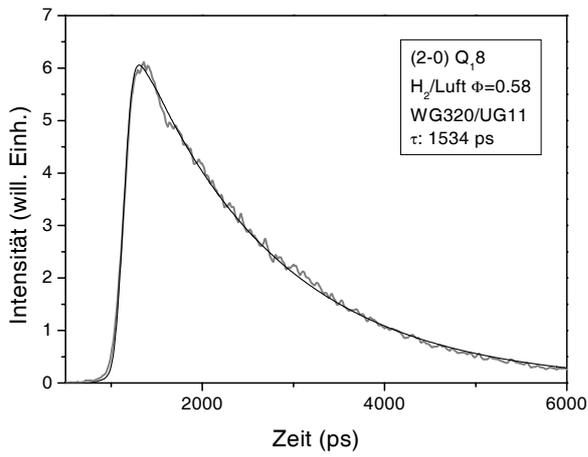
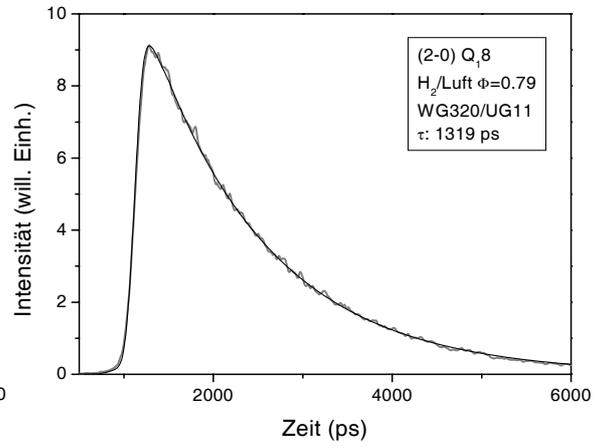
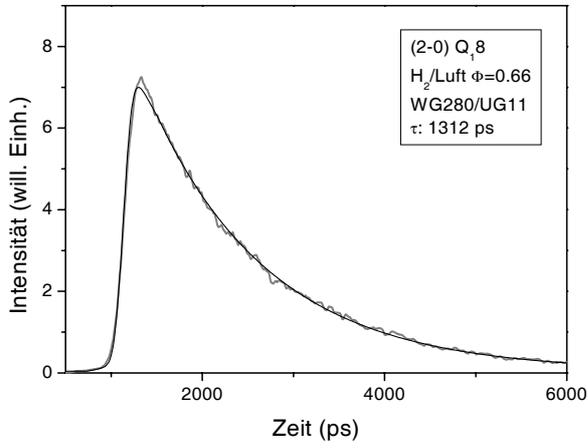
Anhang A. Polarisationsaufgelöste Fluoreszenz von OH



A.3. Breitbandfluoreszenz von OH $v'=2$

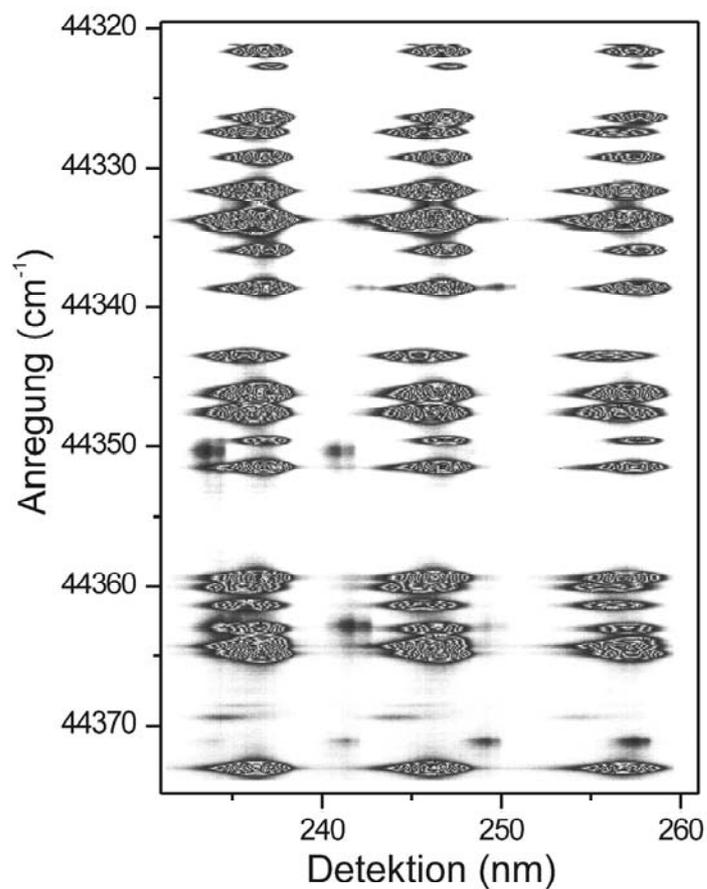


Anhang A. Polarisationsaufgelöste Fluoreszenz von OH

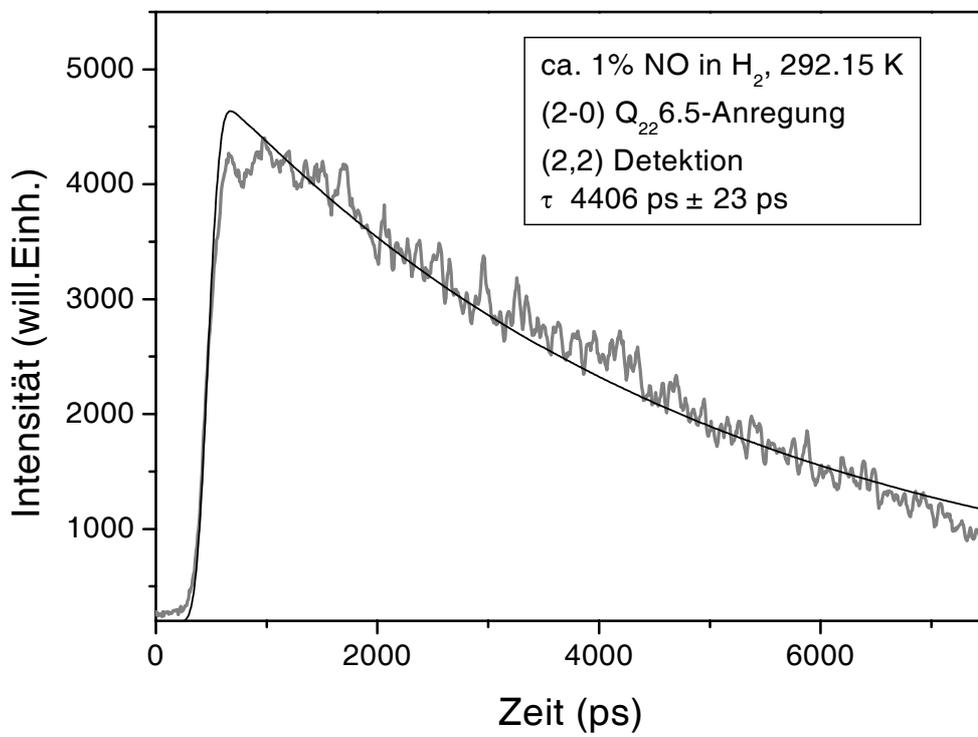
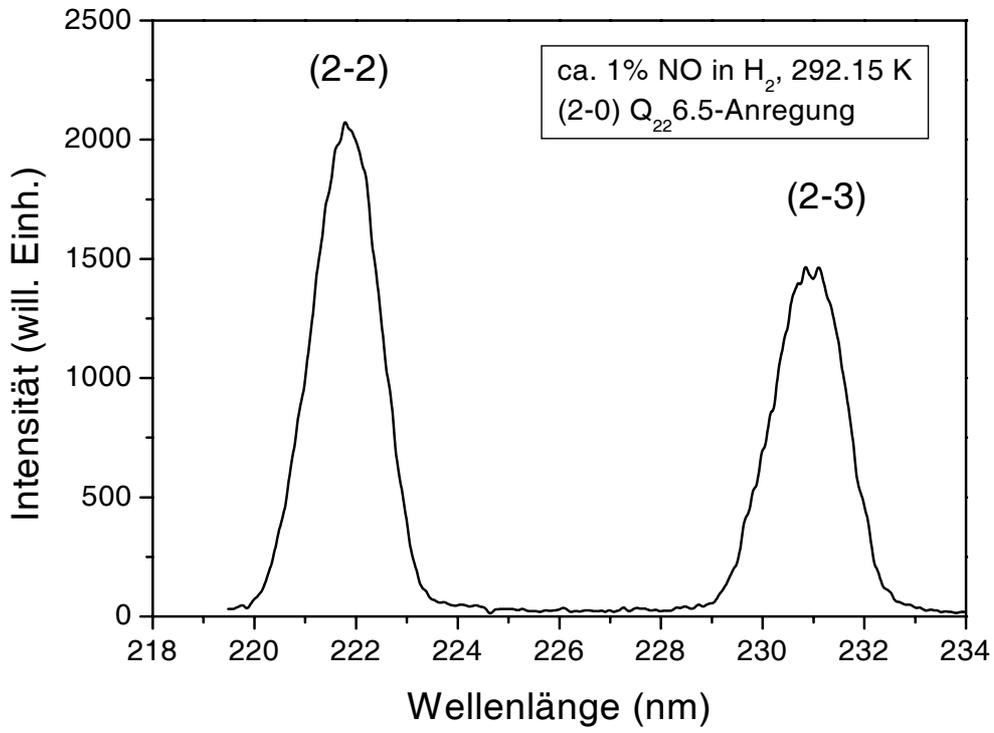


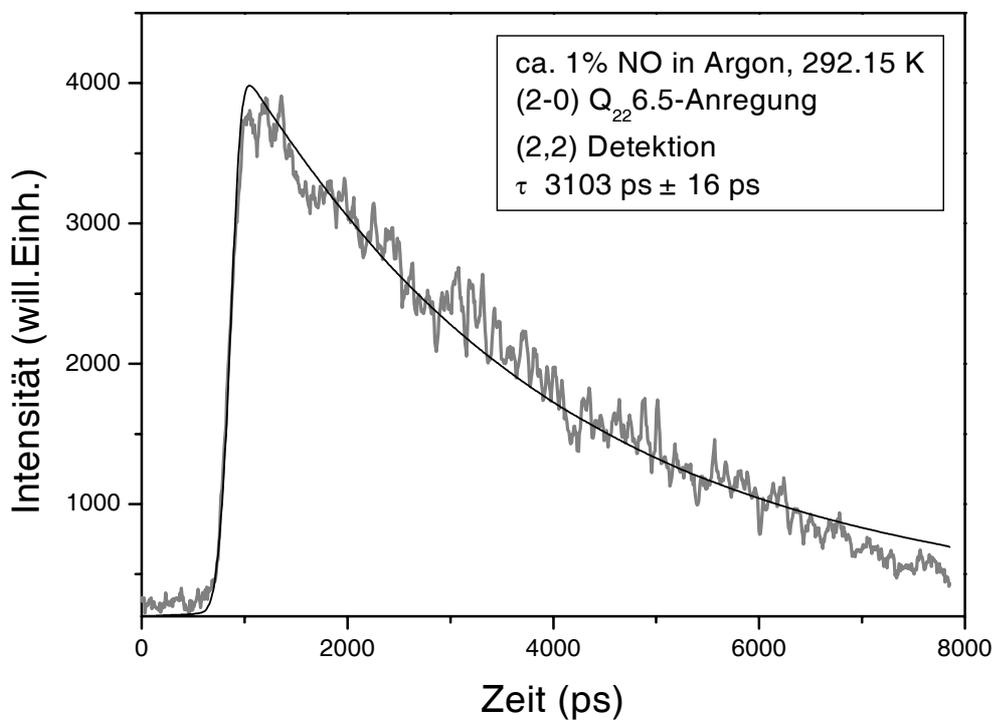
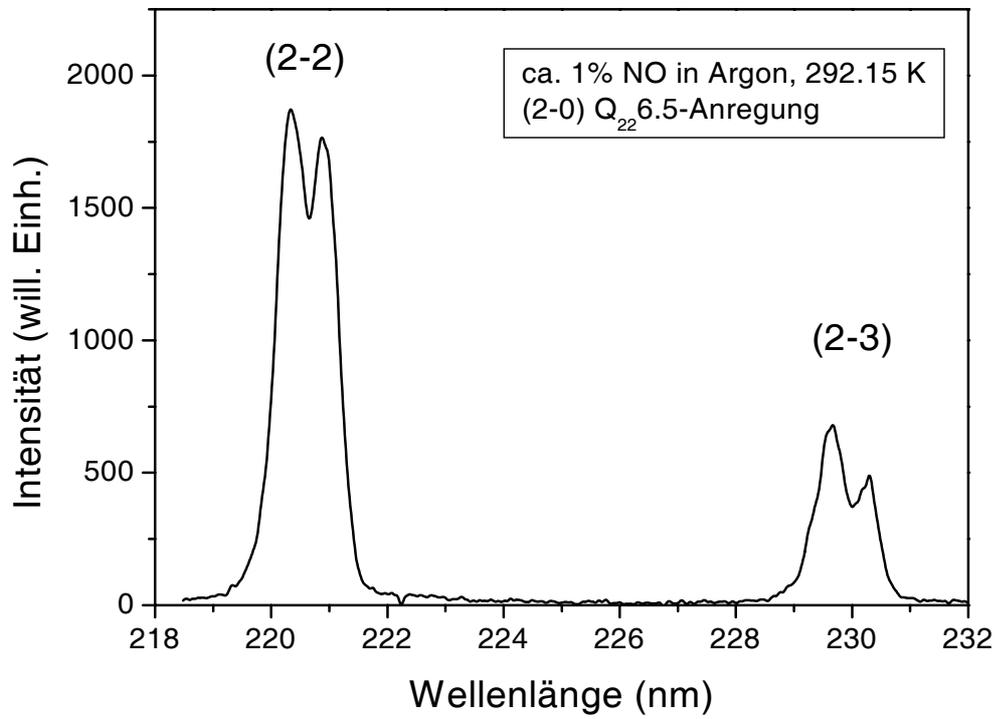
Anhang B

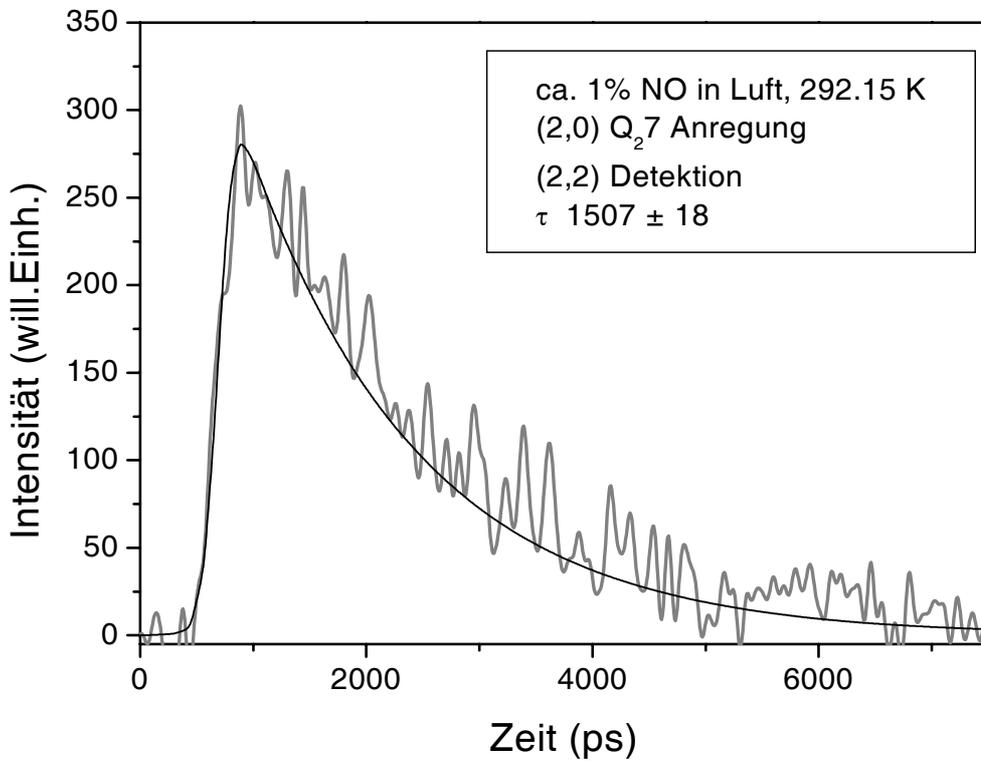
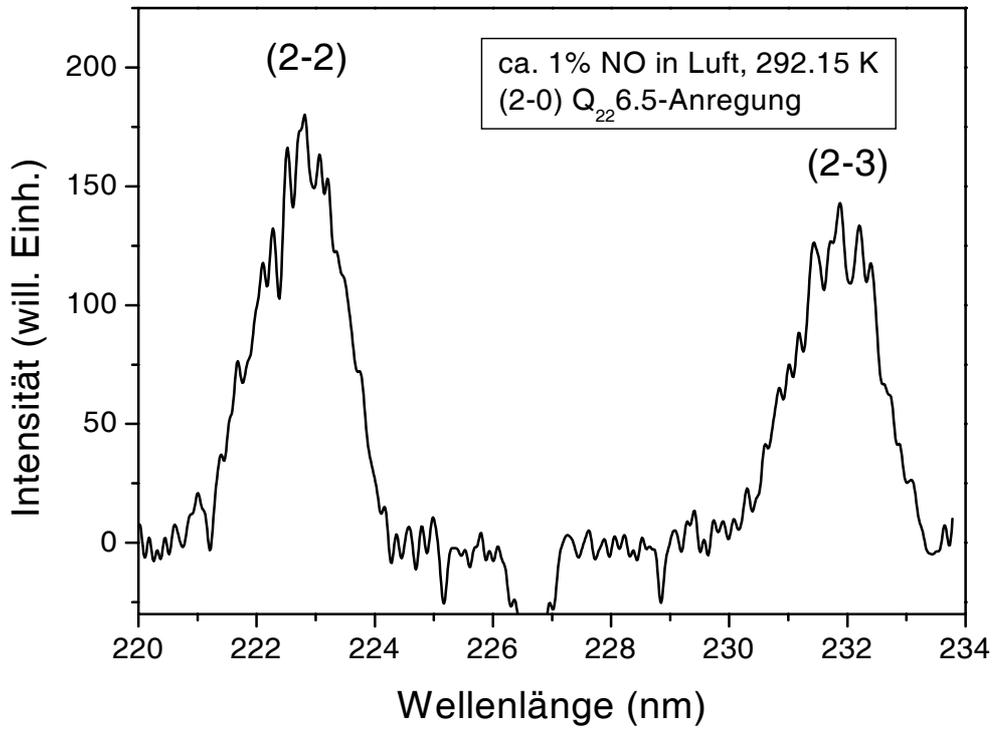
Fluoreszenz von NO $v' = 0$ und 2

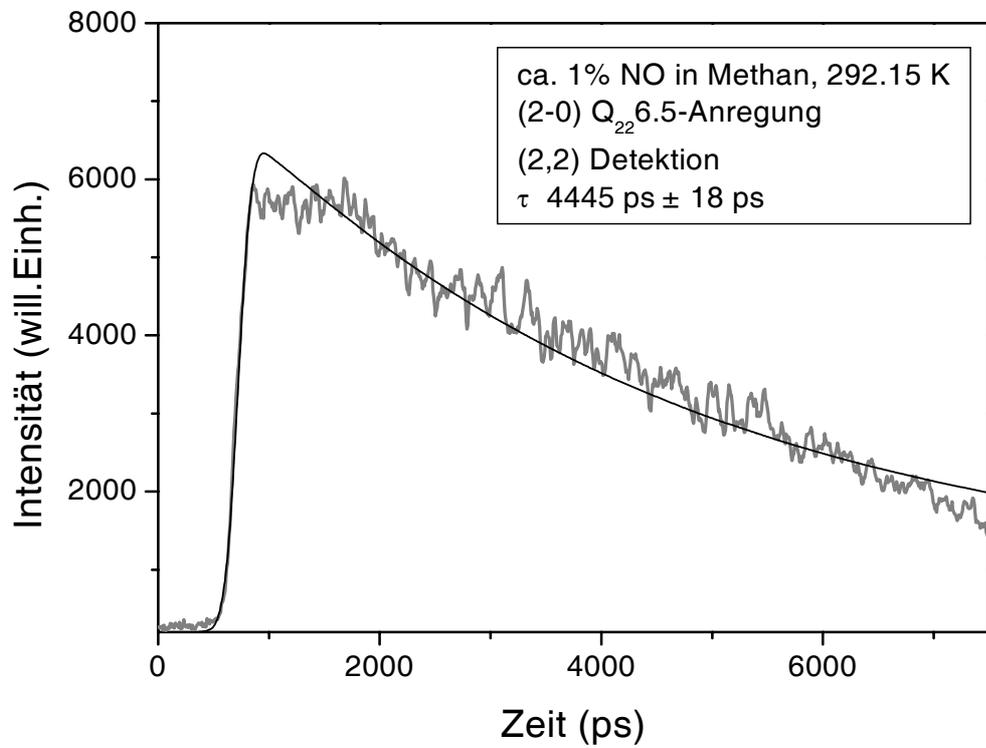
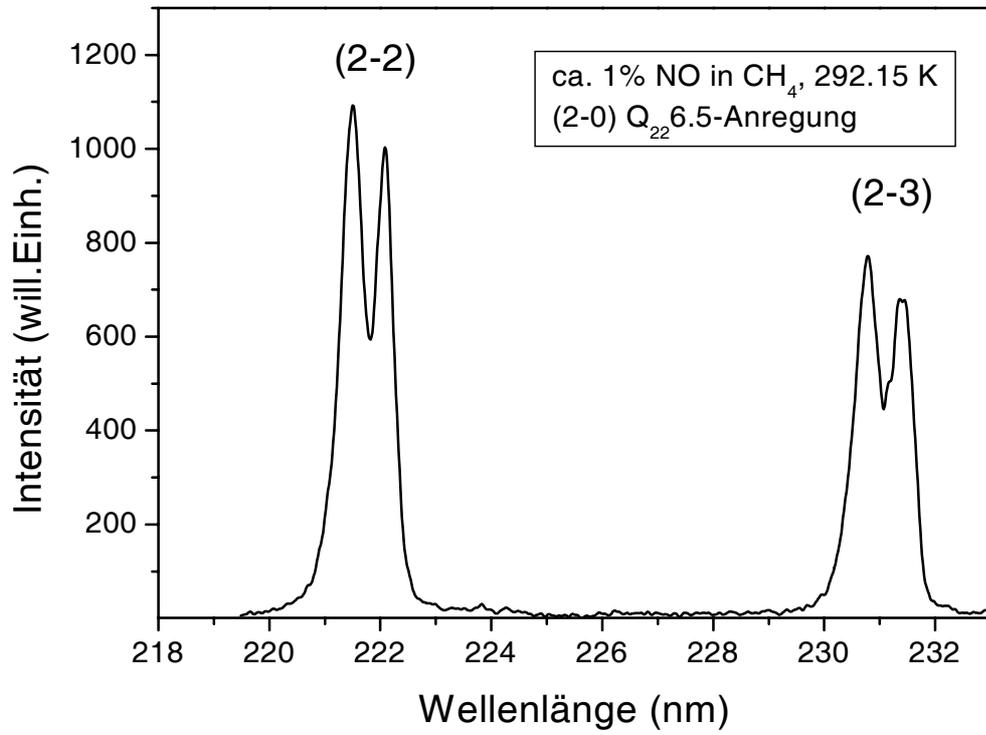


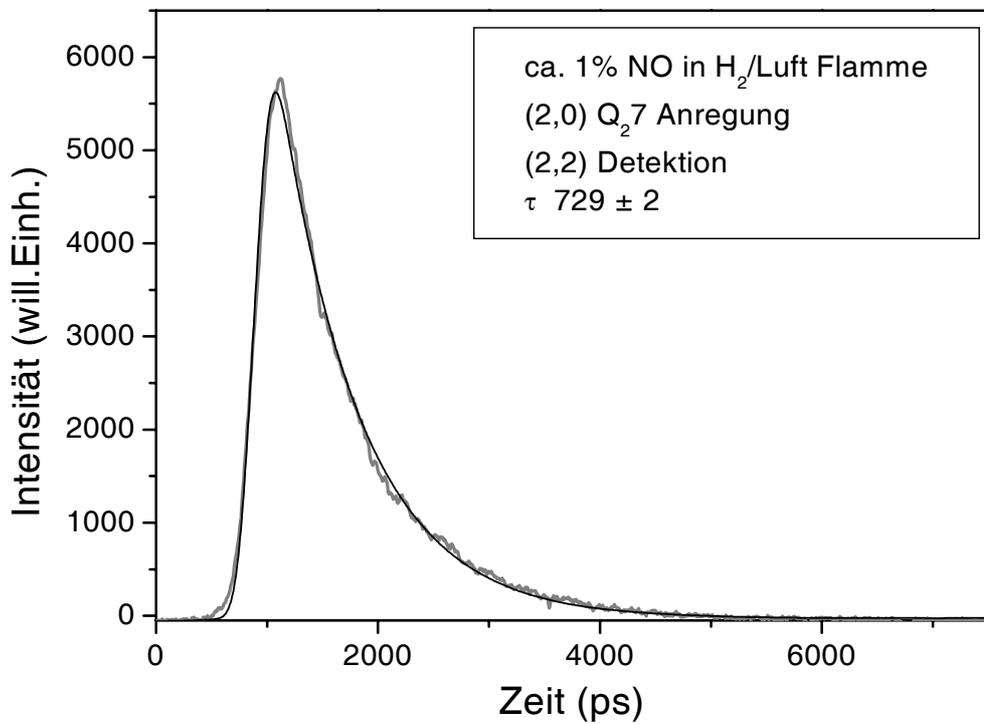
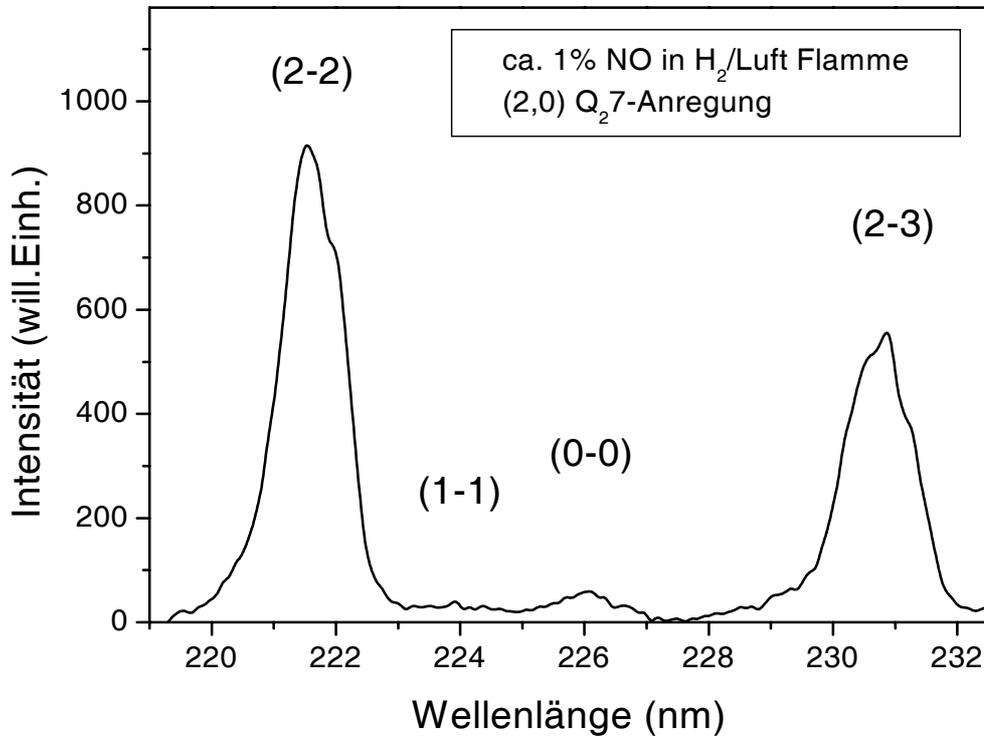
Anregungs-Emissionsspektrum von NO $v' = 0$ in einer stöchiometrischen H₂/O₂-Flamme. Neben den NO- tauchen auch O₂-Resonanzen auf.

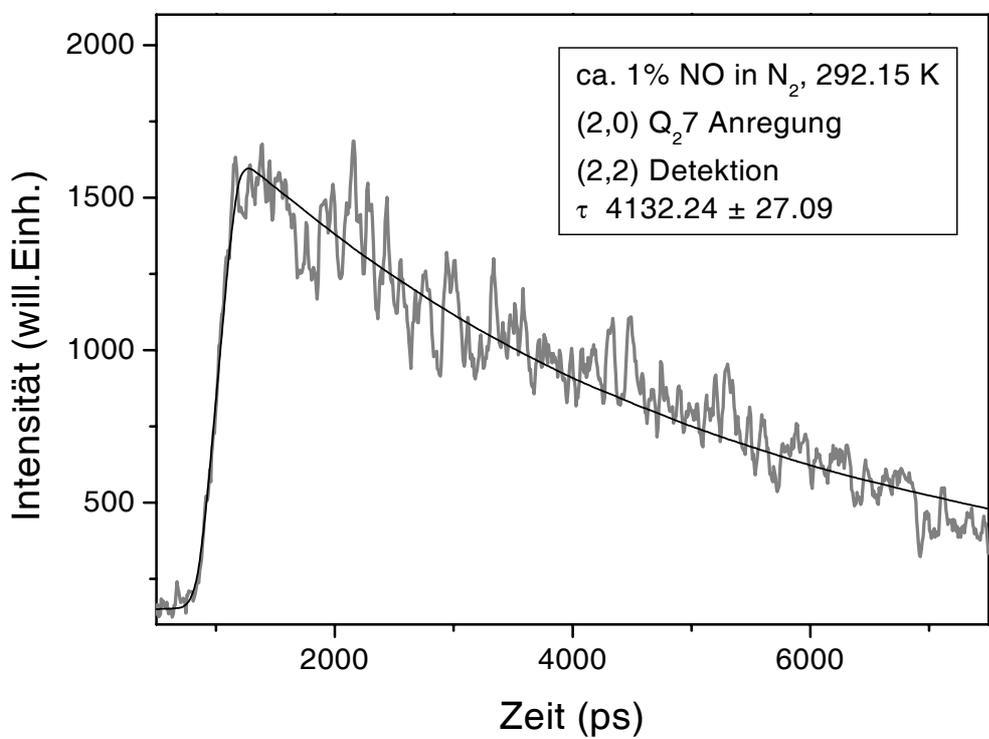
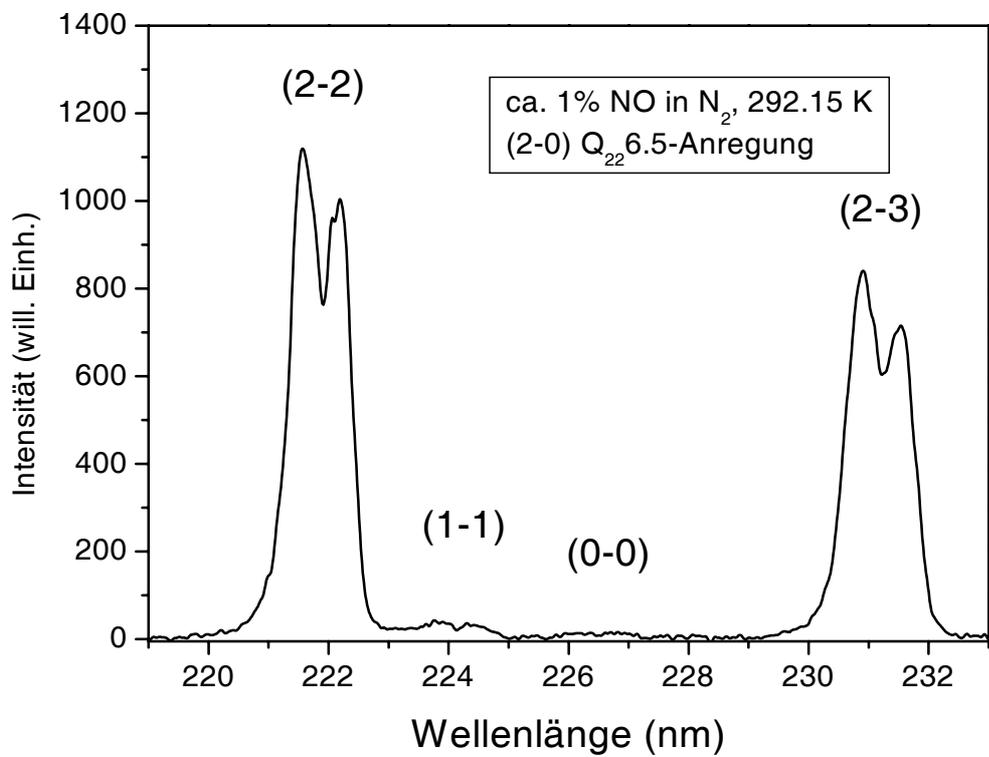












Literaturverzeichnis

- [1] B. für Wirtschaft und Arbeit, *Energiedaten - Nationale und Internationale Entwicklung*. 2004.
- [2] K. K. Kuo, *Principles of Combustion*. Wiley, New York, 2nd ed., 2005.
- [3] K. Kohse-Höinghaus and J. B. Jeffries, *Applied Combustion Diagnostics*. Taylor and Francis, New York, 2002.
- [4] D. E. Heard and M. J. Pilling, "Measurement of OH and HO₂ in the troposphere," *Chemical Reviews*, vol. 103, pp. 5163–5198, 2003.
- [5] K. Kohse-Höinghaus, "Laser techniques for the quantitative detection of reactive intermediates in combustion systems," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 20, pp. 203–279, 1994.
- [6] M. Alden, "Laser spectroscopic techniques for combustion diagnostics," *Combustion Science and Technology*, vol. 149, pp. 1–18, 1999.
- [7] J. W. Daily, "Laser induced fluorescence spectroscopy in flames," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 23, pp. 133–199, 1997.
- [8] R. Kienle, "Experiment und Modellentwicklung zum Einfluß des stoßinduzierten Energietransfers auf die laserinduzierte Fluoreszenz von OH ($A^2\Sigma^+, v' = 0$) unter Flammenbedingungen.," *Dissertation, Universität Bielefeld*, 1994.
- [9] A. J. McCaffery, M. J. Proctor, and B. J. Whitaker, "Rotational energy-transfer - polarization and scaling," *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 37, pp. 223–244, 1986.

- [10] A. Brockhinke, U. Lenhard, A. Bülter, and K. Kohse-Höinghaus, “Energy transfer in the OH $A^2\Sigma^+$ state: The role of polarization and of multi-quantum energy transfer,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 7, pp. 874–881, 2005.
- [11] P. M. Doherty and D. R. Crosley, “Polarization of laser-induced fluorescence in hydroxyl in an atmospheric-pressure flame,” *Applied Optics*, vol. 23, pp. 713–721, 1984.
- [12] P. J. Crutzen, “The Role of NO and NO₂ in the Chemistry of the Troposphere and Stratosphere,” *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, vol. 7, pp. 443–472, 1979.
- [13] B. Kärcher and T. Peter, “Luftreinhaltung Forschungsbericht 295 41 814: Auswirkungen der Emissionen des Luftverkehrs oberhalb der Tropopause auf die stratosphärische Ozonschicht (ALTO),” *Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit*, 2000.
- [14] J. Lelieveld, F. J. Dentener, W. Peters, and M. C. Krol, “On the role of hydroxyl radicals in the self-cleansing capacity of the troposphere,” *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 4, pp. 2337–2344, 2004.
- [15] Y. B. Zeldovich, “The oxidation of nitrogen in combustion and explosions,” *Acta Physicochim UDSSR*, vol. 21, pp. 577–628, 1946.
- [16] C. P. Fenimore, “Reactions of Fuel-Nitrogen in Rich Flame Gases,” *Combustion and Flame*, vol. 26, pp. 249–256, 1976.
- [17] J. A. Miller and S. P. Walch, “Prompt NO: Theoretical prediction of the high-temperature rate coefficient for $CH + N_2 \rightarrow HCN + N$,” *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 29, pp. 253–259, 1997.
- [18] D. W. Pershing and J. O. L. Wendt, “Relative Contributions of Volatile Nitrogen and Char Nitrogen to NO_x Emissions from Pulverized Coal Flames,” *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 18, pp. 60–67, 1979.

- [19] L. D. Smoot and P. J. Smith, *Coal combustion and gasification*. Plenum Press, New York, 1985.
- [20] G. G. De Soete, "Overall Reaction Rate of NO and N₂ Formation from Fuel Nitrogen," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 15, pp. 1093–1102, 1974.
- [21] R. C. Corlett, L. E. Monteith, C. A. Halgren, and P. C. Malte, "Molecular Nitrogen Yields from Fuel-Nitrogen in Backmixed Combustion," *Combustion Science and Technology*, vol. 19, pp. 95–106, 1979.
- [22] B. Atakan and A. T. Hartlieb, "Laser diagnostics of NO reburning in fuel-rich propene flames," *Applied Physics B*, vol. B71, pp. 697–702, 2000.
- [23] S. C. Hill and L. D. Smoot, "Modeling of nitrogen oxides formation and destruction in combustion systems," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 26, pp. 417–458, 2000.
- [24] J. Luque and D. R. Crosley, "Transition probabilities and electronic transition moments of the A ²Σ⁺ - X ²Π and D ²Σ⁺ - X ²Π systems of nitric oxide," *Journal of Chemical Physics*, vol. 111, pp. 7405–7415, 1999.
- [25] J. Luque and D. R. Crosley, "Transition probabilities in the A ²Σ⁺ - X ²Π_i electronic system of OH," *Journal of Chemical Physics*, vol. 109, pp. 439–448, 1998.
- [26] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*. V. Van Nostrand Company, Princeton, 1967.
- [27] P. W. Atkins and R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*. University Press, Oxford, 2005.
- [28] D. R. Yarkony, "A theoretical treatment of the predissociation of the individual rovibronic levels of OH/OD (A ²Σ⁺)," *Journal of Chemical Physics*, vol. 97, pp. 1838–1849, 1992.

- [29] J. L. Destombes, C. Marliere, and F. Rohart, “A unique model for the interpretation of OH vibrational ground-state spectra : Λ -Doubling hyperfine structure, pure rotational spectrum, and A $^2\Sigma$ -X $^2\Pi$ (0, 0) electronic band analysis,” *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 67, pp. 93–116, 1977.
- [30] A. Goldman and J. R. Gillis, “Spectral line parameters for the A $^2\Sigma$ -X $^2\Pi$ (0,0) band of OH for atmospheric and high temperatures,” *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, vol. 25, pp. 111–135, 1981.
- [31] S. R. Langhoff, E. F. Van Dishoeck, R. Wetmore, and A. Dalgarno, “Radiative lifetimes and dipole moments of the A $^2\Sigma^+$, B $^2\Sigma^+$, and C $^2\Sigma^+$ states of OH,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 77, pp. 1379–1390, 1982.
- [32] E. F. Van Dishoeck and A. Dalgarno, “Photodissociation processes in the OH molecule,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 79, pp. 873–888, 1983.
- [33] G. Parlant and D. R. Yarkony, “A theoretical analysis of the state-specific decomposition of OH (A $^2\Sigma^+$, v' , N', F1/F2) levels, including the effects of spin-orbit and Coriolis interactions,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 110, pp. 363–376, 1999.
- [34] J. J. L. Spaanjars, J. J. ter Meulen, and G. Meijer, “Relative predissociation rates of OH (A $^2\Sigma^+$, $v' = 3$) from combined cavity ring down laser-induced fluorescence measurements,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 107, pp. 2242–2248, 1997.
- [35] E. S. Hwang, J. B. Lipson, R. W. Field, and J. A. Dodd, “Detection of OH (X, v'' , J'') via the B $^2\Sigma^+$ - X $^2\Pi$ transition and properties of the B $^2\Sigma^+$ state,” *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 105, pp. 6030–6037, 2001.
- [36] A. D. Sappey, D. R. Crosley, and R. A. Copeland, “Laser-Induced Fluorescence of the B $^2\Sigma^+$ - X $^2\Pi$ System of OH: Detection of $v'' = 8$ and 9,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 90, pp. 3484–3489, 1989.

- [37] C. Amiot, R. Bacis, and G. Guelachvili, "Infrared study of the X $^2\Pi$ $v=0, 1, 2$ levels of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$. Preliminary results on the $v=0, 1$ levels of $^{14}\text{N}^{17}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$, and $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$," *Canadian Journal of Physics*, vol. 56, pp. 251–265, 1978.
- [38] J. R. Reisel, C. D. Carter, and M. Laurendeau, "Einstein coefficients for rotational lines of the (0,0) band of the NO A $^2\Sigma^+$ - X $^2\Pi$ system," *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, vol. 47, pp. 43–54, 1992.
- [39] J. Luque and D. R. Crosley, "Radiative and predissociative rates for NO X $^2\Pi$ $v'=0-5$ and D $^2\Sigma^+$ $v'=0-3$," *Journal of Chemical Physics*, vol. 112, pp. 9411–9416, 2000.
- [40] A. B. Callear and M. J. Pilling, "Fluorescence of nitric oxide. VII. Quenching rates of NO C $^2\Pi$ ($v'=0$), its rate of radiation to NO A $^2\Sigma^+$, energy transfer efficiencies, and mechanisms of predissociation," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 66, pp. 1618–1634, 1970.
- [41] J. Luque and D. R. Crosley, "Vibrational and rotational dependence of NO B $^2\Pi$ state quenching," *Journal of Chemical Physics*, vol. 100, pp. 7340–7347, 1994.
- [42] G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, "The Ultraviolet Bands of OH," *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, vol. 2, pp. 97–199, 1962.
- [43] A. C. Eckbreth, *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*. Gordon and Breach, Amsterdam, 2 ed., 1996.
- [44] G. H. Findenegg, *Statistische Thermodynamik*. Steinkopff, Darmstadt, 1985.
- [45] J. F. Burris, J. Butler, T. J. McGee, and W. Heaps, "Collisional deactivation rates for A $^2\Sigma^+$ ($v'=1$) state of hydroxyl radical," *Chemical Physics*, vol. 124, pp. 251–258, 1988.
- [46] J. F. Burris, J. Butler, T. J. McGee, and W. Heaps, "Quenching and rotational transfer rates in the 0 manifold of OH (A $^2\Sigma^+$)," *Chemical Physics*, vol. 151, pp. 233–238, 1991.

- [47] D. Stepowski and M. J. Cottureau, "Time resolved study of rotational energy transfer in A $^2\Sigma^+$ ($v' = 0$) state of OH in a flame by laser induced fluorescence," *Journal of Chemical Physics*, vol. 74, pp. 6674–6679, 1981.
- [48] R. P. Lucht, D. W. Sweeney, and N. M. Laurendeau, "Time-resolved fluorescence investigation of rotational transfer in A $^2\Sigma^+$ ($v = 0$) OH," *Applied Optics*, vol. 25, pp. 4086–4095, 1986.
- [49] A. Jörg, A. D. Esposti, and H. J. Werner, "Quantum scattering study of rotational energy transfer in OH (A $^2\Sigma^+$, $v' = 0$) in collisions with He (1S)," *Journal of Chemical Physics*, vol. 93, pp. 8757–8763, 1990.
- [50] A. Jörg, U. Meier, and K. Kohse-Höinghaus, "Rotational energy transfer in OH (A $^2\Sigma^+$, $v' = 0$): A method for the direct determination of state-to-state transfer coefficients," *Journal of Chemical Physics*, vol. 93, pp. 6453–6462, 1990.
- [51] R. Kienle, A. Jörg, and K. Kohse-Höinghaus, "State-to-state rotational energy transfer in OH (A $^2\Sigma^+$, $v' = 1$)," *Applied Physics B*, vol. B56, pp. 249–258, 1993.
- [52] R. Kienle, M. P. Lee, and K. Kohse-Höinghaus, "A detailed rate equation model for the simulation of energy transfer in OH laser-induced fluorescence," *Applied Physics B*, vol. B62, pp. 583–599, 1996.
- [53] A. E. Depristo, S. D. Augustin, R. Ramaswamy, and H. Rabitz, "Quantum number and energy scaling for nonreactive collisions," *Journal of Chemical Physics*, vol. 71, pp. 850–865, 1979.
- [54] A. E. Depristo and H. Rabitz, "Quantum Number and Energy Scaling of Rotationally Inelastic Scattering Cross Sections," *Chemical Physics*, vol. 24, pp. 201–210, 1977.
- [55] R. Goldflam, S. Green, and D. J. Kouri, "Infinite order sudden approximation for rotational energy transfer in gaseous mixtures," *Journal of Chemical Physics*, vol. 67, pp. 4149–4161, 1977.
- [56] V. Khare, "On the l_z -conserving energy sudden approximation for atom–diatom scattering," *Journal of Chemical Physics*, vol. 68, pp. 4631–4640, 1978.

-
- [57] I. Procaccia and R. D. Levine, "Cross sections for rotational energy transfer: An information-theoretic synthesis," *Journal of Chemical Physics*, vol. 64, pp. 808–817, 1976.
- [58] T. A. Brunner, R. D. Driver, N. Smith, and D. E. Pritchard, "Simple Scaling Law for Rotational-Energy Transfer in $\text{Na}_2^*\text{-Xe}$ Collisions," *Physical Review Letters*, vol. 41, pp. 856–859, 1978.
- [59] U. Rahmann, W. Kreutner, and K. Kohse-Höinghaus, "Rate-equation modeling of single- and multiple-quantum vibrational energy transfer of OH ($\text{A } ^2\Sigma^+ v'=0$ to 3)," *Applied Physics B*, vol. B69, pp. 61–70, 1999.
- [60] P. W. Fairchild, G. P. Smith, and D. R. Crosley, "Collisional quenching of $\text{A } ^2\Sigma^+$ OH at elevated temperatures," *Journal of Chemical Physics*, vol. 79, pp. 1795–1807, 1983.
- [61] R. A. Copeland and D. R. Crosley, "Temperature dependent electronic quenching of OH ($\text{A } ^2\Sigma^+, v' = 0$) between 230 and 310 K," *Journal of Chemical Physics*, vol. 84, pp. 3099–3105, 1986.
- [62] R. A. Copeland and D. R. Crosley, "Rotational Level Dependent Quenching of OH ($\text{A } ^2\Sigma^+$) at Flame Temperatures," *Chemical Physics Letters*, vol. 107, pp. 295–300, 1984.
- [63] C. B. Cleveland and J. R. Wiesenfeld, "Electronic quenching of highly rotationally excited hydroxyl ($\text{A } ^2\Sigma, v' = 0, 1$) by water," *Chemical Physics Letters*, vol. 144, pp. 479–485, 1988.
- [64] J. B. Jeffries, K. Kohse-Höinghaus, G. P. Smith, R. A. Copeland, and D. R. Crosley, "Rotational-level-dependent quenching of OH ($\text{A } ^2\Sigma^+$) at flame temperatures," *Chemical Physics Letters*, vol. 152, pp. 160–166, 1988.
- [65] A. E. Bailey, D. E. Heard, P. H. Paul, and M. J. Pilling, "Collisional quenching of OH ($\text{A } ^2\Sigma^+, v'=0$) by N_2 , O_2 and CO_2 between 204 and 294 K. Implications for atmospheric measurements of OH by laser-induced fluorescence," *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, vol. 93, pp. 2915–2920, 1997.

- [66] P. H. Paul, J. Durant, J. L., J. A. Gray, and M. R. Furlanetto, "Collisional electronic quenching of OH A $^2\Sigma^+$ ($v'=0$) measured at high temperature in a shock tube," *Journal of Chemical Physics*, vol. 102, pp. 8378–8384, 1995.
- [67] R. A. Copeland, M. L. Wise, and D. R. Crosley, "Vibrational Energy Transfer and Quenching of OH (A $^2\Sigma^+$, $v' = 1$)," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 92, pp. 5710–5715, 1988.
- [68] M. P. Lee, R. Kienle, and K. Kohse-Höinghaus, "Measurements of rotational energy transfer and quenching in OH A $^2\Sigma^+$, $v' = 0$ at elevated temperature," *Applied Physics B*, vol. B58, pp. 447–457, 1994.
- [69] M. C. Drake and J. W. Ratcliffe, "High temperature quenching cross sections for nitric oxide laser-induced fluorescence measurements," *Journal of Chemical Physics*, vol. 98, pp. 3850–3865, 1993.
- [70] A. B. Callear and I. W. M. Smith, "Fluorescence of nitric oxide. II. Vibrational energy transfer between NO A $^2\Sigma^+$ ($v = 3, 2, \text{ and } 1$) and N₂ X $^1\Sigma^+$ ($v = 0$)," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 59, pp. 1735–1746, 1963.
- [71] R. Zhang and D. R. Crosley, "Temperature dependent quenching of A $^2\Sigma^+$ NO between 215 and 300 K," *Journal of Chemical Physics*, vol. 102, pp. 7418–7424, 1995.
- [72] G. D. Greenblatt and A. R. Ravishankara, "Collisional. quenching of NO (A, $v' = 0$) by various gases," *Chemical Physics Letters*, vol. 136, pp. 501–505, 1987.
- [73] I. S. McDermid and J. B. Laudenslager, "Radiative lifetimes and electronic quenching rate constants for single-photon-excited rotational levels of NO (A $^2\Sigma^+$, $v' = 0$)," *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, vol. 27, pp. 483–492, 1982.
- [74] G. A. Raiche and D. R. Crosley, "Temperature dependent quenching of the A $^2\Sigma^+$ and B $^2\Pi$ states of NO," *Journal of Chemical Physics*, vol. 92, pp. 5211–5217, 1990.

-
- [75] M. Asscher and Y. Haas, "The quenching mechanism of electronically excited Rydberg states of nitric oxide," *Journal of Chemical Physics*, vol. 76, pp. 2115–2126, 1982.
- [76] Y. Haas and G. D. Greenblatt, "A charge-transfer model for the quenching of electronically excited nitric oxide. Electron affinity of the quenchers," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 90, pp. 513–517, 1986.
- [77] U. E. Meier, G. A. Raiche, D. R. Crosley, G. P. Smith, and D. J. Eckstrom, "Laser-Induced Fluorescence Decay Lifetimes of Shock Heated NO A $^2\Sigma^+$," *Applied Physics B*, vol. 53, pp. 138–141, 1991.
- [78] P. H. Paul, J. A. Gray, J. Durant, J. J., and J. W. Thoman, "Collisional electronic quenching rates for NO $^2\Sigma^+$ ($v'=0$)," *Chemical Physics Letters*, vol. 259, pp. 508–514, 1996.
- [79] J. W. Thoman, J. A. Gray, J. Durant, J. L., and P. H. Paul, "Collisional electronic quenching of NO A $^2\Sigma^+$ by N₂ from 300 to 4500 K," *Journal of Chemical Physics*, vol. 97, pp. 8156–8163, 1992.
- [80] R. J. Cattolica, T. G. Mataga, and J. A. Cavolowsky, "Electronic quenching and vibrational relaxation of NO A $^2\Sigma$ ($v'=1$ and $v'=0$) by collisions with H₂O," *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, vol. 42, pp. 499–508, 1989.
- [81] M. Tamura, P. A. Berg, J. E. Harrington, J. Luque, J. B. Jeffries, G. P. Smith, and D. R. Crosley, "Collisional quenching of CH(A), OH(A), and NO(A) in low pressure hydrocarbon flames," *Combustion and Flame*, vol. 114, pp. 502–514, 1998.
- [82] H. M. Lin, M. Seaver, K. Y. Tang, A. E. W. Knight, and C. S. Parmenter, "The role of intermolecular potential well depths in collision-induced state changes," *Journal of Chemical Physics*, vol. 70, pp. 5442–5457, 1979.

- [83] J. A. Gray, R. L. Farrow, J. L. Durant, and L. R. Thorne, "The electric dipole moment of NO A $^2\Sigma^+ v' = 0$ measured using Stark quantum-beat spectroscopy," *Journal of Chemical Physics*, vol. 99, pp. 4327–4333, 1993.
- [84] P. H. Paul, "A model for temperature-dependent collisional quenching of OH A $^2\Sigma^+$," *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, vol. 51, pp. 511–524, 1994.
- [85] P. H. Paul, J. A. Gray, J. Durant, J. L., and J. W. Thoman, "A model for temperature-dependent collisional quenching of NO A $^2\Sigma^+$," *Applied Physics B*, vol. B57, pp. 249–259, 1993.
- [86] A. E. Bailey, D. E. Heard, D. A. Henderson, and P. H. Paul, "Collisional quenching of OH(A $^2\Sigma^+$, $v' = 0$) by H₂O between 211 and 294 K and the development of a unified model for quenching," *Chemical Physics Letters*, vol. 302, pp. 132–138, 1999.
- [87] A. J. McCaffery, Z. T. Alwahabi, M. A. Osborne, and C. J. Williams, "Rotational transfer, an angular momentum model," *Journal of Chemical Physics*, vol. 98, pp. 4586–4602, 1993.
- [88] T. Imajo, K. Shibuya, K. Obi, and I. Tanaka, "Energy transfer and electronic quenching of the low-lying Rydberg states of nitric oxide in nitric oxide/nitrogen mixtures," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 90, pp. 6006–6011, 1986.
- [89] J. B. Nee, C. Y. Juan, J. Y. Hsu, J. C. Yang, and W. J. Chen, "The electronic quenching rates of NO (A $^2\Sigma^+$, $v' = 0-2$)," *Chemical Physics*, vol. 300, pp. 85–92, 2004.
- [90] J. F. Burris, T. J. McGee, and J. Barnes, "Time Resolved Fluorescence Studies of the A $^2\Sigma^+$ ($v' = 1$) State of Nitric Oxide: Lifetimes and Collisional Deactivation Rates," *Chemical Physics Letters*, vol. 121, pp. 371–376, 1985.
- [91] K. L. Steffens and D. R. Crosley, "Vibrational energy transfer in OH A $^2\Sigma^+$ between 195 and 295 K," *Journal of Chemical Physics*, vol. 112, pp. 9427–9432, 2000.

- [92] R. K. Lengel and D. R. Crosley, "Energy transfer in A $^2\Sigma^+$ OH. II. Vibrational," *Journal of Chemical Physics*, vol. 68, pp. 5309–5324, 1978.
- [93] D. R. Crosley, K. J. Rensberger, and J. B. Jeffries, "Vibrational and rotational energy transfer in X $^2\Pi_i$ OH," *American Institute of Physics Conference Proceedings*, pp. 615–620, 1989.
- [94] G. P. Smith, M. J. Dyer, and D. R. Crosley, "Pulsed laser optoacoustic detection of flame species," *Applied Optics*, vol. 22, pp. 3995–4003, 1983.
- [95] A. T. Hartlieb, D. Markus, W. Kreutner, and K. Kohse-Höinghaus, "Measurement of vibrational energy transfer of OH (A $^2\Sigma^+$, $v'=1$ to 0) in low-pressure flames," *Applied Physics B*, vol. B65, pp. 81–91, 1997.
- [96] A. Brockhinke and K. Kohse-Höinghaus, "Energy transfer in combustion diagnostics: Experiment and modeling," *Faraday Discussions*, vol. 119, pp. 275–286, 2001.
- [97] U. Lenhard, "Energietransfer des OH-Radikals im (A $^2\Sigma^+$)-Zustand: ps-LIF Untersuchungen der Vibrationsniveaus $v'=1$ und $v'=2$," *Diplomarbeit, Universität Bielefeld*, 2000.
- [98] L. R. Williams and D. R. Crosley, "Collisional vibrational energy transfer of OH (A $^2\Sigma^+$, $v'=1$)," *Journal of Chemical Physics*, vol. 104, pp. 6507–6514, 1996.
- [99] J. A. Gray and R. L. Farrow, "Predissociation lifetimes of OH A $^2\Sigma^+$ ($v'=3$) obtained from optical-optical double-resonance linewidth measurements," *Journal of Chemical Physics*, vol. 95, pp. 7054–7060, 1991.
- [100] D. E. Heard, D. R. Crosley, J. B. Jeffries, G. P. Smith, and A. Hirano, "Rotational level dependence of predissociation in the $v'=3$ level of OH A $^2\Sigma^+$," *Journal of Chemical Physics*, vol. 96, pp. 4366–4371, 1992.
- [101] K. L. Steffens, J. B. Jeffries, and D. R. Crosley, "Collisional energy transfer in predissociative OH laser-induced fluorescence in flames," *Optics Letters*, vol. 18, pp. 1355–1357, 1993.

- [102] R. A. Sutherland and R. A. Anderson, "Radiative and predissociative lifetimes of the $A^2\Sigma^+$ state of OH," *Journal of Chemical Physics*, vol. 58, pp. 1226–1234, 1973.
- [103] U. Rahmann, A. Bülter, U. Lenhard, R. Düsing, A. Markus, A. Brockhinke, and K. Kohse-Höinghaus, *LASKIN - A Simulation Program for Time-Resolved LIF-Spectra*. University of Bielefeld, Faculty of Chemistry, Physical Chemistry I, <http://pc1.uni-bielefeld.de/~laskin>, 2005.
- [104] J. Luque and D. R. Crosley, "LIFBASE: Database and spectral simulation program," *SRI International Report MP 99-009*, 1999.
- [105] W. G. Bessler, C. Schulz, V. Sick, and J. W. Daily, *A versatile modeling tool for nitric oxide LIF spectra*. <http://www.lifsim.com>, 2003.
- [106] H. Photonics, *Instruction Manual, C2830 Temporal Disperser*. 2005.
- [107] S. Gordon and B. J. McBride, *Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions, rocket performance, incident and reflected shocks, and Chapman-Jouguet detonations*. NASA Report SP-273, NASA Lewis Research Center, Cleveland, Ohio, 1976.
- [108] A. Bülter and M. Letzgus, *WinImgeval*. 2003.
- [109] A. Bülter, *AESeval*. 2003.
- [110] D. V. O'Connor, W. R. Ware, and J. C. Andre, "Deconvolution of fluorescence decay curves. A critical comparison of techniques," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 83, pp. 1333–1343, 1979.
- [111] U. Rahmann, "Energietransfer am OH-Radikal - Experiment und Simulation," *Dissertation, Universität Bielefeld - in preparation*, 2005.
- [112] R. K. Lengel and D. R. Crosley, "Energy transfer in $A^2\Sigma^+$ OH. I. Rotational," *Journal of Chemical Physics*, vol. 67, pp. 2085–2101, 1977.

-
- [113] M. H. Alexander, J. E. Smedley, and G. C. Corey, "On the physical origin of propensity rules in collisions involving molecules in ${}^2\Sigma$ electronic states," *Journal of Chemical Physics*, vol. 84, pp. 3049–3058, 1986.
- [114] K. L. Steffens, J. Luque, J. B. Jeffries, and D. R. Crosley, "Transition probabilities in OH A ${}^2\Sigma^+$ - X ${}^2\Pi$: Bands with $v' = 2$ and 3," *Journal of Chemical Physics*, vol. 106, pp. 6262–6267, 1997.
- [115] E. W. Rothe, Y. Gu, A. Chrysosostomou, P. Andresen, and F. C. Bormann, "Effect of laser intensity and of lower-state rotational energy transfer upon temperature measurements made with laser-induced predissociative fluorescence," *Applied Physics B*, vol. B66, pp. 251–258, 1998.
- [116] A. Brockhinke, W. Kreutner, U. Rahmann, K. Kohse-Höinghaus, T. B. Setters-ten, and M. A. Linne, "Time-, wavelength, and polarization-resolved measurements of OH (A ${}^2\Sigma^+$) picosecond laser-induced fluorescence in atmospheric-pressure flames," *Applied Physics B*, vol. 69, pp. 477–485, 1999.
- [117] R. N. Zare, *Angular momentum : understanding spatial aspects in chemistry and physics*. Wiley, New York, 1988.
- [118] A. Omont, "Irreducible components of the density matrix. Application to optical pumping," *Progress in Quantum Electronics*, vol. 5, pp. 69–138, 1977.
- [119] R. Altkorn and R. N. Zare, "Effects of saturation on laser-induced fluorescence measurements of population and polarization," *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 35, pp. 265–289, 1984.
- [120] H. M. Yin, J. L. Sun, Y. M. Li, K. L. Han, G. Z. He, and S. L. Cong, "Photodissociation dynamics of the S₂ state of CH₃ONO: State distributions and alignment effects of the NO (X ${}^2\Pi$) photofragment," *Journal of Chemical Physics*, vol. 118, pp. 8248–8255, 2003.
- [121] A. V. Demyanenko, A. B. Potter, V. Dribinski, and H. Reisler, "NO angular distributions in the photodissociation of (NO)₂ at 213 nm: Deviations from axial recoil," *Journal of Chemical Physics*, vol. 117, pp. 2568–2577, 2002.

- [122] M. C. Yoon, Y. S. Choi, and S. K. Kim, "The OH product state distribution from the photodissociation of hexafluoroacetylacetone," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 104, pp. 4352–4355, 2000.
- [123] M. Brouard, P. O’Keeffe, D. M. Joseph, and D. Minayev, "NO rotational orientation following 308 nm photodissociation of NO₂," *Physical Review Letters*, vol. 86, pp. 2249–2252, 2001.
- [124] P. P. Feofilov, *The physical basis of polarized emission*. Consultants Bureau, New York, 1961.
- [125] M. J. Weida and D. J. Nesbitt, "Collisional alignment of CO₂ rotational angular momentum states in a supersonic expansion," *Journal of Chemical Physics*, vol. 100, pp. 6372–6385, 1994.
- [126] K. Blum, *Density matrix theory and applications*. Plenum Press, New York, 1981.
- [127] A. J. Bain and A. J. McCaffery, "Complete determination of the state multipoles of rotationally resolved polarized fluorescence using a single experimental geometry," *Journal of Chemical Physics*, vol. 80, pp. 5883–5892, 1984.
- [128] S. L. Cong, K. L. Han, and N. Q. Lou, "Alignment determination of symmetric top molecule using rotationally resolved LIF," *Chemical Physics*, vol. 249, pp. 183–190, 1999.
- [129] S. L. Cong, K. L. Han, G. Z. He, and N. Q. Lou, "Determination of population, orientation and alignment of symmetric top molecule using laser-induced fluorescence," *Chemical Physics*, vol. 256, pp. 225–237, 2000.
- [130] A. J. Bain and A. J. McCaffery, "On the measurement of molecular anisotropies using laser techniques. III. Detection of the higher multipoles," *Journal of Chemical Physics*, vol. 83, pp. 2641–2645, 1985.
- [131] A. J. Bain and A. J. McCaffery, "On the measurement of molecular anisotropies using laser techniques. I. Polarized laser fluorescence," *Journal of Chemical Physics*, vol. 83, pp. 2627–2631, 1985.

- [132] R. P. Lucht, S. Roy, and T. A. Reichardt, "Calculation of radiative transition rates for polarized laser radiation," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 29, pp. 115–137, 2003.
- [133] M. L. Costen, H. J. Crichton, and K. G. McKendrick, "Measurement of orientation and alignment moment relaxation by polarization spectroscopy: Theory and experiment," *Journal of Chemical Physics*, vol. 120, pp. 7910–7926, 2004.
- [134] C. H. Greene and R. N. Zare, "Determination of product population and alignment using laser-induced fluorescence," *Journal of Chemical Physics*, vol. 78, pp. 6741–6753, 1983.
- [135] U. Fano and J. H. Macek, "Impact excitation and polarization of the emitted light," *Reviews of Modern Physics*, vol. 45, pp. 553–573, 1973.
- [136] R. Luypaert and J. Vancraen, "Hyperfine-structure quantum beats: application of the graphical methods of angular-momentum theory to the calculation of intensity profiles," *Journal of Physics B*, vol. 10, pp. 3627–3636, 1977.
- [137] R. N. Zare, "Molecular level-crossing spectroscopy," *Journal of Chemical Physics*, vol. 45, pp. 4510–4518, 1966.
- [138] J. Xin, I. Ionescu, D. Kuffel, and S. A. Reid, "On the energy dependence of the Zeeman and hyperfine parameters in the $\tilde{A}^2\Sigma^+$ state of OH and OD," *Chemical Physics*, vol. 291, pp. 61–72, 2003.
- [139] A. A. Suvernev, R. Tadday, and T. Dreier, "Measurement and theoretical modeling of quantum beats in picosecond time-resolved degenerate four-wave mixing and polarization spectroscopy of OH in atmospheric pressure flames," *Physical Review A*, vol. 58, pp. 4102–4115, 1998.
- [140] E. F. McCormack and E. Sarajlic, "Polarization effects in quantum coherences probed by two-color, resonant four-wave mixing in the time domain," *Physical Review A*, vol. 6302, 2001.

- [141] M. Rutkowski and H. Zacharias, "Depolarisation of the spatial alignment of the rotational angular momentum vector by hyperfine interaction," *Chemical Physics*, vol. 301, pp. 189–196, 2004.
- [142] J. J. ter Meulen, G. W. M. Van Mierlo, and A. Dymanus, "Determination of the hyperfine structure in the A $^2\Sigma_{1/2}^+$ state of OH by frequency-doubled dye-laser radiation," *Physical Review Letters*, vol. 43, pp. 29–32, 1979.
- [143] M. D. Rowe and A. J. McCaffery, "Transfer of state multipoles in excited A $^1\Sigma_u^+$ Li₂ following rotationally inelastic collisions with He - experiment and theory," *Chemical Physics*, vol. 43, pp. 35–54, 1979.
- [144] A. M. Arthurs and A. Dalgarno, "The Theory of Scattering by a Rigid Rotator," *Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences*, vol. 256, pp. 540–551, 1960.
- [145] M. H. Alexander, "Tensorial factorization and rotationally inelastic collisions," *Journal of Chemical Physics*, vol. 71, pp. 5212–5220, 1979.
- [146] M. H. Alexander and S. L. Davis, "M dependence in rotationally inelastic collisions in cell experiments: Implications of an irreducible tensor expansion for molecules in $^1\Sigma$ electronic states," *Journal of Chemical Physics*, vol. 78, pp. 6754–6762, 1983.
- [147] M. H. Alexander, "Rotationally inelastic collisions between a diatomic molecule in a $^2\Sigma^+$ electronic state and a structureless target," *Journal of Chemical Physics*, vol. 76, pp. 3637–3645, 1982.
- [148] R. Goldflam, D. J. Kouri, and S. Green, "On the factorization and fitting of molecular scattering information," *Journal of Chemical Physics*, vol. 67, pp. 5661–5675, 1977.
- [149] G. C. Corey and F. R. McCourt, "Inelastic differential and integral cross sections for $^{2S+1}\Sigma$ linear molecule- 1S atom scattering: the use of Hund's case b representation," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 87, pp. 2723–2730, 1983.

- [150] R. K. Lengel and D. R. Crosley, "Rotational dependence of vibrational relaxation in A $^2\Sigma^+$ OH," *Chemical Physics Letters*, vol. 32, pp. 261–264, 1975.
- [151] G. C. Corey and M. H. Alexander, "Rotationally inelastic collisions between a molecule in a $^2\Sigma$ electronic state and a 2S atom: Sudden factorization, scaling, and symmetry relations," *Journal of Chemical Physics*, vol. 85, pp. 1859–1865, 1986.
- [152] M. H. Alexander and T. Orlikowski, "Polarization and M-dependent effects in rotationally inelastic collisions of open-shell diatomic molecules: Ar–NO ($X\ ^2\Pi_{1/2}$)," *Journal of Chemical Physics*, vol. 80, pp. 1506–1516, 1984.
- [153] T. A. Brunner and D. E. Pritchard, "Fitting laws for rotationally inelastic collisions," *Advances in Chemical Physics*, vol. 50, pp. 589–641, 1982.
- [154] R. Kienle, M. P. Lee, and K. Kohse-Höinghaus, "A scaling formalism for the representation of rotational energy transfer in OH (A $^2\Sigma^+$) in combustion experiments," *Applied Physics B*, vol. 63, pp. 403–418, 1996.
- [155] R. Freedman and R. W. Nicholls, "Molecular constants for the $v'' = 0$ ($X\ ^2\Pi$) and $v' = 0, 1$ (A $^2\Sigma^+$) levels of the NO molecule and its isotopes," *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 83, pp. 223–227, 1980.
- [156] I. J. Wysong, J. B. Jeffries, and D. R. Crosley, "Laser-induced fluorescence of O($3p^3\ P$), O₂ and NO near 226 nm: photolytic interferences and simultaneous excitation in flames," *Optics Letters*, vol. 14, pp. 767–769, 1989.
- [157] C. O. Laux and C. H. Kruger, "Arrays of radiative transition probabilities for the N₂ 1st and 2nd positive, NO beta and gamma, N₂⁺ 1st negative, and O₂ Schumann-Runge band systems," *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, vol. 48, pp. 9–24, 1992.
- [158] B. R. Lewis, S. T. Gibson, and P. M. Dooley, "Fine-structure dependence of predissociation linewidth in the Schumann-Runge bands of molecular oxygen," *Journal of Chemical Physics*, vol. 100, pp. 7012–7035, 1994.

- [159] W. G. Bessler, C. Schulz, T. Lee, J. B. Jeffries, and R. K. Hanson, "Strategies for laser-induced fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames. I. A-X (0,0) excitation," *Applied Optics*, vol. 41, pp. 3547–3557, 2002.
- [160] W. G. Bessler, C. Schulz, T. Lee, J. B. Jeffries, and R. K. Hanson, "Strategies for laser-induced fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames. II. A-X(0,1) excitation," *Applied Optics*, vol. 42, pp. 2031–2042, 2003.
- [161] W. G. Bessler, C. Schulz, T. Lee, J. B. Jeffries, and R. K. Hanson, "Strategies for laser-induced fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames. III. Comparison of A-X excitation schemes," *Applied Optics*, vol. 42, pp. 4922–4936, 2003.
- [162] P. Beaud, P. P. Radi, D. Franzke, H.-M. Frey, B. Mischler, A.-P. Tzannis, and T. Gerber, "Picosecond investigation of the collisional deactivation of OH A $^2\Sigma^+$ ($v' = 1$, $N' = 4, 12$) in an atmospheric-pressure flame," *Applied Optics*, vol. 37, pp. 3354–3367, 1998.
- [163] E. A. Brinkman and D. R. Crosley, "Collisional depolarization in laser-induced fluorescence of OH," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 108, pp. 8084–8088, 2004.
- [164] A. Dreizler, R. Tadday, P. Monkhouse, and J. Wolfrum, "Time and spatially resolved LIF of hydroxyl A $^2\Sigma^+$ ($v' = 1$) in atmospheric-pressure flames using picosecond excitation," *Applied Physics B*, vol. 57, pp. 85–87, 1993.
- [165] A. Dreizler, R. Tadday, A. A. Suvernev, M. Himmelhaus, T. Dreier, and P. Foggi, "Measurement of orientational relaxation times of OH in a flame using picosecond time-resolved polarization spectroscopy," *Chemical Physics Letters*, vol. 240, pp. 315–323, 1995.
- [166] S. Williams, L. A. Rahn, and R. N. Zare, "Effects of different population, orientation, and alignment relaxation rates in resonant four-wave mixing," *Journal of Chemical Physics*, vol. 104, pp. 3947–3955, 1996.

-
- [167] A. A. Suvernev, A. Dreizler, T. Dreier, and J. Wolfrum, "Polarization-spectroscopic measurement and spectral simulation of OH(A $^2\Sigma$ - X $^2\Pi$) and NH(A $^3\Pi$ - X $^3\Sigma$) transitions in atmospheric pressure flames," *Applied Physics B*, vol. 61, pp. 421–427, 1995.
- [168] R. Tadday, A. Dreizler, A. A. Suvernev, and T. Dreier, "Measurement of orientational relaxation times of OH (A $^2\Sigma^+$ - X $^2\Pi$) transitions in atmospheric pressure flames using picosecond time-resolved nonlinear spectroscopy," *Journal of Molecular Structure*, vol. 410, pp. 85–88, 1997.
- [169] R. Tadday, A. A. Suvernev, T. Dreier, and J. Wolfrum, "Quantum beat spectroscopy of OH radicals in atmospheric pressure flames," *Chemical Physics Letters*, vol. 268, pp. 117–124, 1997.
- [170] L. D. Snow, R. N. Compton, and J. C. Miller, "A study of collisional disalignment of state-selected nitric oxide A $^2\Sigma^+$ (J,M_J) using multiphoton ionization," *Journal of Chemical Physics*, vol. 88, pp. 1652–1657, 1988.
- [171] G. Sha, W. Sun, B. Jiang, E. Hintsä, and C. Zhang, "Angular momentum reorientation in CO (A $^1\Pi$)–He rotational energy transfer studied by optical–optical double resonance multiphoton ionization spectroscopy," *Journal of Chemical Physics*, vol. 98, pp. 9487–9495, 1993.
- [172] C. D. Pibel and C. B. Moore, "Molecular angular momentum reorientation of electronically excited hydrogen (B $^1\Sigma_u^+$)," *Journal of Chemical Physics*, vol. 93, pp. 4804–4811, 1990.
- [173] S. J. Silvers, R. A. Gottscho, and R. W. Field, "Collisional depolarization of state selected (J,M_J) BaO A $^1\Sigma^+$ measured by optical–optical double resonance," *Journal of Chemical Physics*, vol. 74, pp. 6000–6008, 1981.
- [174] J. B. Norman and R. W. Field, "Collision-induced angular momentum reorientation and rotational energy transfer in CaF(A $^2\Pi_{1/2}$)–Ar thermal collisions," *Journal of Chemical Physics*, vol. 92, pp. 76–89, 1990.

- [175] A. Bülter, “Energietransfer im ersten elektronisch angeregten Zustand $A^2\Delta$ des CH-Radikals: Experiment und Simulation,” *Dissertation, Universität Bielefeld*, 2003.
- [176] P. Andresen, A. Bath, W. Groger, H. W. Lulf, G. Meijer, and J. J. ter Meulen, “Laser-induced fluorescence with tunable excimer lasers as a possible method for instantaneous temperature field measurements at high pressures: checks with an atmospheric flame,” *Applied Optics*, vol. 27, pp. 365–378, 1988.
- [177] M. H. Alexander and P. J. Dagdigian, “Collision-induced transitions between molecular hyperfine levels: Quantum formalism, propensity rules, and experimental study of $\text{CaBr} (X^2\Sigma^+) + \text{Ar}$,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 83, pp. 2191–2200, 1985.
- [178] M. H. Alexander, S. L. Davis, and P. J. Dagdigian, “Inelastic collisions of $\text{CaCl} (X^2\Sigma^+)$ with Ar: A collaborative theoretical and experimental study,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 83, pp. 556–566, 1985.

