Optimierung des Messsignals eines Spurengassensors für Stickstoffmonoxid mittels einer zweistufigen Lock-In-Technik

Autor: Florian Anschütz

Betreuer: Fabian Munkes

Prüfer: Prof. Dr. Tilman Pfau

5. Physikalisches Institut, Universität Stuttgart

17. August 2023

Ehrenwörtliche Erklärung

Hiermit versichere ich gemäß §24.7 der Prüfungsordnung 2015,

- 1. dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe,
- 2. dass ich keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt und alle wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommenen Aussagen als solche gekennzeichnet habe,
- 3. dass die eingereichte Arbeit weder vollständig noch in wesentlichen Teilen Gegenstand eines anderen Prüfungsverfahrens gewesen ist, und
- 4. dass das elektronische Exemplar mit den anderen Exemplaren übereinstimmt.

Stuttgart, den 17. August 2023

Inhaltsverzeichnis

| 1 | Einl | leitung | 1 |
|---|------|--|----|
| 2 | The | oretische Grundlagen | 3 |
| | 2.1 | Atom-Licht-Wechselwirkung | 3 |
| | | 2.1.1 Zweizustandssystem | 3 |
| | | 2.1.2 Spektrale Linienbreite | 7 |
| | 2.2 | Rotationsspektren linearer Moleküle | 10 |
| | | 2.2.1 Starrer Rotator | 10 |
| | | 2.2.2 Nichtstarrer Rotator | 12 |
| | 2.3 | Rydberg-Zustände | 13 |
| | | 2.3.1 Rydberg-Formel | 13 |
| | | 2.3.2 Stark Effekt | 13 |
| | 2.4 | Amplitudenmodulation | 15 |
| | | 2.4.1 Prinzip des phasenempfindlichen Gleichrichters | 15 |
| 3 | Exp | erimenteller Aufbau | 19 |
| | 3.1 | Messprinzip des Spurengassensors | 19 |
| | 3.2 | Experimenteller Versuchsaufbau | 20 |
| 4 | Aus | wertung und Ergebnisse | 23 |
| | 4.1 | Messsignal | 23 |
| | 4.2 | Anstiegszeit des Transimpedanzverstärkers | 24 |
| | 4.3 | Verbreiterung durch Zeitkonstante | 26 |
| | 4.4 | Verbreiterung durch Scangeschwindigkeit | 28 |
| | 4.5 | Rauschen nach dem Vorverstärker | 28 |
| | 4.6 | Signal-Rausch-Verhältnis | 29 |
| | 4.7 | Optimierung der Referenzfrequenz | 31 |
| | 4.8 | Zweistufige Lock-in-Technik | 34 |
| | | 4.8.1 Optimierung des Messsignals | 34 |
| | | 4.8.2 Vergleich einstufige und zweistufige Lock-in-Technik | 36 |
| | | 4.8.3 Optimierung mit Savitzky-Golay-Filter | 38 |
| | | 4.8.4 Einzelmessung Stark-Map mit optimierten Parametern | 39 |
| 5 | Fazi | it | 41 |
| | 5.1 | Zusammenfassung | 41 |
| | 5.2 | Ausblick | 42 |

1 Einleitung

In einem *proof of concept* Experiment konnte bereits gezeigt werden, dass sich eine Zwei-Photonen-Anregung als Sensorprinzip für geringe Konzentrationen von Stickstoffmonoxid in einem Hintergrundgas eignet [1]. Der Sensor wurde anschließend weiter überarbeitet und wird aktuell als Durchflusszelle betrieben, wobei der Druck und das elektrische Feld varriert werden können.

Das Auslesen des Sensors ist optogalvanisch realsiert. Über eine Drei-Photonen-Anregung wird Stickstoffmonoxid in den Rydbergzustand angeregt. Die Moleküle können durch Stöße ionisieren und durch Anlegen eines elektrischen Feldes lässt sich ein Strom messen, welcher sich wiederum mit einem Transimpedanzverstärker in eine Messspannung umwandeln lässt. Dieses Sensorprinzip eignet sich sehr gut um Präzessionsmessungen durchzuführen, da der Sensor auf Grund der schmalen Linienbreiten der genutzten *Continuous Wave* Laser extrem selektiv ist [2].

Der Sensor kann bei der Erforschung von Krankheiten genutzt werden. Beispielsweise kann der Stickstoffmonoxidgehalt in der Atemluft von Menschen gemessen werden, um Asthma zu diagnostizieren [3]. Hierfür eignet sich dieses Sensorprinzip sehr gut, da für die Durchflusszelle nur sehr kleine Gasvolumina benötigt werden. Hinzu kommt, dass durch die elektronische Auslesung und den Einsatz von Lock-in-Verstärkern Störefekte deutlich reduziert werden können. Damit der Sensor aber Konzentrationen von Stickstoffmonoxid im *parts per billion* Bereich detektieren kann, muss dieser extrem empfindlich sein und optimal eingestellt werden.

Physikalisch ist solch ein Sensor nützlich, da er eine sehr hohe Empfindlichkeit aufweist und mit der schmalen Linienbreite sehr präzise Rydbergübergänge angeregen kann. Im Vergleich zu Atomen besitzen Moleküle zusätzliche Rotationsfreiheitsgrade. Daher treten im Spektrum zusätzliche Linien auf. Diese können sehr nahe beieinander liegen, was zur Folge hat, dass beim Stark-Effekt im schwachen Feld *avoided crossings* beobachtet werden können. Der Stark-Effekt lässt sich außerdem nutzen um die Quantendefekte von Stickstoffmonoxid zu messen. Zusätzlich können mit dem Sensor die Druckverbreiterung und Druckverschiebung im reinen Stickstoffmonoxid und in einem Hintergrundgas untersucht werden.

Ziel dieser Arbeit ist die Verbesserung der Empfindlichkeit des Sensors. Im ersten Schritt wird die Anstiegszeit des Transimpedanzwandlers bestimmt, welche die darauf folgenden Einstellungen des Lock-in-Verstärker limitiert. Der Lock-in-Verstärker wird zunächst einstufig betrieben, optimiert und es wird dessen Einfluss auf die Signalbreite überprüft. Anschließend wird der Versuchsaufbau auf zweistufigen Lock-in-Betrieb umgebaut und auf optimale Messparameter optimiert. Der zweistufige Betrieb wird zuletzt mit dem einstufigen Betrieb verglichen.

Die Verbesserung der Empfindlichkeit des Sensors nutzt bei der Messung des Stark-Effekts, da dies die Auflösung für sehr schwache Effekte erhöht, genauso wie bei der Verbesserung eines sensitiven Sensors für die Medizin.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Atom-Licht-Wechselwirkung

2.1.1 Zweizustandssystem

Die Eigenzustände eines Atoms oder Moleküls sind quantisiert und bilden ein Zustandssystem, welches N, unterschiedliche Energieniveaus besitzt. Zur Vereinfachung wird ein Zweizustandssystem betrachtet. Ein Zweizustandssystem ist ein Modellsystem, welches beispielsweise die beiden Spinzustände $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ von Spin 1/2 Teilchen beschreibt. Es eignet sich ebenfalls gut um die elektronischen Übergänge, die in der Atom- und Molekülphysik auftauchen, einzuführen. Beim Zweizustandssystem wird angenommen, dass ein quantenmechanisches System genau zwei Eigenzustände besitzt, den Grundzustand $|0\rangle$ und den angeregten Zustand $|1\rangle$. Die zugehörigen Eigenenergien sind E_0 und E_1 . Durch Absorption von Strahlung kann das System in den angeregten Zustand befördert werden und durch Emission wieder in den Grundzustand zurückfallen. Das in



Abbildung 2.1: Zweizustandssystem mit Eigenenergien E_0 und E_1 , sowie den Eigenzuständen $|0\rangle$ und $|1\rangle$. Die Verstimmung des Lasers berechnet sich durch $\omega_L - \omega_0$ und gibt den Energieunterschied zur Resonanz ω_0 an.

Abbildung 2.1 abgebildete System wird nun wie in [4] beschrieben gelöst. Hierfür wird ein semiklassisches Modell verwendet, wobei das Zweizustandssystem quantenmechanisch und das elektrische Feld klassisch behandelt wird. Der Hamiltonian eines solchen Systems lässt sich mit $\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}_0 + \hat{\mathbf{H}}'$ beschreiben, wobei $\hat{\mathbf{H}}_0$ dem Hamiltonoperator des ungestörten Systems und $\hat{\mathbf{H}}'$ der Störung entspricht. Die Lösung des ungestörten Systems ist eine Superposition der Eigenzustände, sodass sich jeder mögliche Zustand mit den komplexen, zeitabhängigen Koeffizienten $c_0(t)$ und $c_1(t)$ zu

$$|\psi\rangle = c_0(t) \cdot |0\rangle + c_1(t) \cdot |1\rangle \tag{2.1}$$

darstellen lässt. Aus der Normierungsbedingung der Wellenfunktion folgt mit der Orthogonalität der Eigenzustände $1 = \langle \psi | \psi \rangle = |c_0|^2 + |c_1|^2$. Die Störung durch das elektrische Feld lässt sich mit $\hat{\mathbf{H}}' = e\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{E}_0 \cos(\omega_{\mathrm{L}}t)$ beschreiben. ω_{L} entspricht hier der Kreisfrequenz des oszillierenden elektrischen Feldes und $\hat{\mathbf{d}} = e\hat{\mathbf{r}}$ dem elektrischen Dipol eines Atoms mit einem Elektron. Wie in [4] beschrieben, kann diese Störung jedoch sehr einfach auf Mehrelektronensysteme erweitert werden, indem über alle auftretenden Ladungen summiert wird. Durch Einsetzten von Gleichung (2.1) in die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{\mathbf{H}}\psi,$$
 (2.2)

lassen sich die zwei Bedingungen

$$i\dot{c}_0 = \Omega_{\rm R} \cos(\omega_{\rm L} t) e^{-i\omega_0 t} c_1 \tag{2.3}$$

$$i\dot{c}_1 = \Omega_{\rm R}^* \cos(\omega_{\rm L} t) e^{i\omega_0 t} c_0 \tag{2.4}$$

an die Koeffizienten c_0 und c_1 herleiten, wobe
i $\Omega_{\rm R}$ der Rabifrequenz entspricht, welche sich durch

$$\Omega_{\rm R} = \frac{\langle 0|\hat{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{E}_0|1\rangle}{\hbar} = \frac{e}{\hbar} \int \psi_0^* \hat{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{E}_0 \psi_1 \mathrm{d}^3 r \qquad (2.5)$$

berechnen lässt. Die Dipolapproximation gilt, wenn die Wellenlänge des Lasers sehr viel größer ist als der Radius des Atoms $\lambda_L >> a_{Atom}$. In diesem Fall kann die Amplitude des elektrischen Feldes $|\mathbf{E}_0|$ aus dem Integral in Gleichung (2.5) gezogen werden, weil diese näherungsweise über das ganze Atom als konstant angenommen werden kann.

Näherung für ein schwaches elektrisches Feld

Für ein schwaches Feld und ein Atom, welches sich bei t = 0 im Grundzustand befindet, kann die Bedingung $c_0(t) = 1$ angesetzt werden. Mit der Drehwellennäherung, welche den sehr schnell rotierenden Term in $c_1(t)$ vernachlässigt, lässt sich hiermit

$$|c_2(t)|^2 = \Omega_{\rm R}^2 \left(\frac{\sin\left(\frac{\omega_{\rm L} - \omega_0}{2}\right)}{\omega_{\rm L} - \omega_0} \right)^2 \tag{2.6}$$

4

herleiten [5]. Für eine verschwindende Laserverstimmung gilt somit

$$|c_2(t)|^2 = \left(\frac{\Omega_{\rm R}}{2}\right)^2 t^2.$$
 (2.7)

Näherung für ein starkes elektrisches Feld

Werden die schnell rotierenden Terme in den Gleichungen (2.3) ebefalls vernachlässigt, vereinfacht sich das Gleichungssystem zu

$$\dot{c}_{0}(t) = \frac{i\Omega_{\rm R}}{2} c_{1}(t) e^{i(\omega_{\rm L} - \omega_{0})}, \qquad (2.8)$$

$$\dot{c}_{1}(t) = \frac{i\Omega_{\rm R}^{*}}{2}c_{0}(t)e^{-i(\omega_{\rm L}-\omega_{0})}.$$
(2.9)

Im Fall, dass sich das System bei t = 0 im Grundzustand befindet, gilt $c_0(0) = 1$ und $c_1(0) = 0$ und damit lässt sich die Rabi-Oszillation zu

$$|c_{2}(t)|^{2} = \frac{\Omega_{\rm R}^{2}}{\Omega_{\rm R}^{2} + (\omega_{\rm L} - \omega_{0})^{2}} \sin^{2} \left(\frac{\Omega_{\rm R}^{2} + (\omega_{\rm L} - w_{0})^{2}}{2} t \right)$$
(2.10)

herleiten. Für eine verschwindende Verstimmung des Lasers gilt

$$|c_2(t)|^2 = \sin^2\left(\frac{\Omega_{\rm R}t}{2}\right).$$
 (2.11)

Dichtematrix

Zur Beschreibung eines physikalischen Systems muss $|\Psi_0\rangle$ bestimmt werden. Daher erfolgt dies durch Messung eines Satzes von Observablen. Allerdings ist dies nicht immer möglich, da eine exakte Messung beispielsweise nicht durchgeführt werden kann. Durch Einführen von statistischer (inkohärenter) Information werden die Startwerte $|\Psi_i\rangle$ mit Wahrscheinlichkeit p_i realisiert [6]. Ein solches System kann nicht mehr mit der Schrödingergleichung beschrieben werden. Die Dichtematrix ist in der Lage ein solches System zu beschreiben und ist definiert durch

$$\hat{\rho}_{=} |\Psi\rangle\langle\Psi| \,. \tag{2.12}$$

Befindet sich ein quantenmechanisches System mit Sicherheit in einem bestimmten Zustand, so spricht man von einem reinen Zustand. Die Dichtematrix eines gemischen Zustands ist hingegegen durch

$$\hat{\rho}_{=}\sum_{i} p_{i} \left| \Psi_{i} \right\rangle \Psi_{i} \left| \left(2.13 \right) \right\rangle$$

definiert, wobei $\sum_i p_i = 1$ gilt. Die Diagonalelemente in der Dichtematrix werden als Populationen bezeichnet und geben die Wahrscheinlichkeit an, dass sich das System in dem zugehörigen Zustand befindet. Hingegen werden die Nebendiagonalelemente in der Dichtematrix als Kohärenzen bezeichnet und geben die Phasenbeziehung zwischen den Zuständen an. Für eine undefinierte Phase werden die Nebendiagonalelemente Null [7]. Die Dynamik wird durch die Von Neumann Gleichung

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}\hat{\rho}}{\mathrm{d}t} = [\hat{\mathbf{H}}, \,\hat{\rho}] \tag{2.14}$$

beschrieben, wobei der Kommutator [$\hat{\mathbf{H}}$, $\hat{\rho}$] mit

$$[\hat{\mathbf{H}}, \hat{\rho}] |\Psi\rangle = (\hat{\mathbf{H}}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{\mathbf{H}}) |\Psi\rangle$$
(2.15)

berechnet wird. Die Dichtematrix eines Zweizustandssystem wie in Abbildung 2.1 kann in der Basis

$$|0\rangle = \begin{pmatrix} 1\\0 \end{pmatrix} \quad |1\rangle = \begin{pmatrix} 0\\1 \end{pmatrix} \tag{2.16}$$

dargestellt werden. Für einen reinen Zustand hat die Dichtematrix die Form

$$\hat{\rho}_{=} \begin{pmatrix} \rho_{00} & \rho_{01} \\ \rho_{10} & \rho_{11} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_0 c_0^* & c_0 c_1^* \\ c_1 c_0^* & c_1 c_1^* \end{pmatrix}.$$
(2.17)

Bei der Anregung durch einen Laser mit großer Intensität wird die Dynamik der Koeffizienten c_i des Zweizustandssystems mit den Gleichungen in (2.8) beschrieben. Für die Laserverstimmung $\delta = \omega_L - \omega_0$ folgt für die zeitliche Ableitung ρ_{00}

$$\frac{\mathrm{d}\rho_{00}}{\mathrm{d}t} = \dot{c}_0 c^* + c_0 \dot{c}^* = \frac{i}{2} \left(\Omega_{\mathrm{R}} \rho_{10} e^{i\delta} - \Omega_{\mathrm{R}}^* \rho_{01} e^{-i\delta} \right).$$
(2.18)

Der spontante Zerfall wird nun nachträglich durch die exponentielle Zerfallsrate γ

$$\left(\frac{d\rho_{10}}{dt}\right)_{\rm spon} = -\frac{\gamma}{2}\rho_{10} \tag{2.19}$$

eingeführt, wie in [8] beschrieben ist. Für

$$\tilde{\rho}_{01} = e^{-i\delta t} \rho_{01}$$
$$\tilde{\rho}_{10} = e^{i\delta t} \rho_{10}$$

6

folgen die Blochgleichungen für das Zweizustandssystem mit

$$\frac{d\rho_{00}}{dt} = +\gamma \rho_{11} + \frac{i}{2} \left(\Omega_{\rm R} \rho_{10} e^{i\delta t} - \Omega_{\rm R}^* \rho_{01} e^{-i\delta t} \right), \qquad (2.20)$$

$$\frac{d\rho_{11}}{dt} = -\gamma \rho_{11} + \frac{i}{2} \left(\Omega_{\rm R}^* \rho_{01} e^{-i\delta t} - \Omega_{\rm R} \rho_{10} e^{i\delta t} \right), \qquad (2.21)$$

$$\frac{d\tilde{\rho}_{01}}{dt} = -i\delta\tilde{\rho}_{01} + i\frac{\Omega_{\rm R}^*}{2}(\rho_{11} - \rho_{00}), \qquad (2.22)$$

$$\frac{\mathrm{d}\tilde{\rho}_{10}}{\mathrm{d}t} = +i\delta\tilde{\rho}_{10} + i\frac{\Omega_{\mathrm{R}}}{2}\left(\rho_{00} - \rho_{11}\right).$$
(2.23)

2.1.2 Spektrale Linienbreite

Dieser Abschnitt folgt [9] und [10].

Natürliche Linienbreite

Physikalische Systeme tendieren dazu ihre Energie zu minimieren. Ein angeregter Atomzustand besitzt eine mittlere Lebensdauer τ_n . Mit der Heisenberg'schen Unschärferelation folgt somit, dass die Energieunschärfe

$$\Delta E \ge \tau_{\rm n} \frac{\hbar}{2} \tag{2.24}$$

beträgt. In dieser Gleichung taucht das Planksche Wirkungsquantum \hbar auf, dass das kleinste Energiepaket für die physikalisch sinnvolle Wirkung darstellt. Die daraus resultierende Linienbreite wird natürliche Linienbreite bezeichnet. In einem klassischen Bild kann der Übergang zwischen zwei Zuständen aus einer gedämpften Oszillation eines elektrischen Oszillators berechnet werden. Das Ergebnis ist ein Lorentz-Profil

$$I(\omega) = I_0 \frac{\Gamma/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2/4}$$
(2.25)

und enthält die totale Intensität I_0 , die Halbwertsbreite Γ und die Resonanzfrequenz ω_0 . Die Funktion ist symmetrisch um die Resonanzfrequenz ω_0 . Aus der Halbwertsbreite lässt sich mit

$$\tau_{\rm n} = \frac{1}{\Gamma} \tag{2.26}$$

die mittlere Lebensdauer τ_n berechnen.

Druckverbreiterung

In einem klassischen Bild wechselwirken die Teilchen in einem Gas durch Stöße. Bei solchen Stößen kann der Absorptionsprozess eines Teilchens gestört werden. Die daraus folgende Intensitätsverteilung entspricht einem Lorentz-Profil und dessen Linienbreite γ_L kann näherungsweise mit

$$\gamma_{\rm L} = \gamma_{0\rm L} \left(\frac{p}{p_0}\right) \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}} = \gamma_{0\rm L}^0 p \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(2.27)

dargestellt werden. In dieser Gleichung entspricht γ_{0L}^0 der Breite bei Atmosphärendruck und p_0 und T_0 den Referenzwerten für Druck und Temperatur.

Dopplerverbreiterung

Der optische Doppler-Effekt beschreibt die Veränderung der Wellenlänge einer elektromagnetischen Welle auf Grund von Bewegung. Bewegt sich ein Sender beim Aussenden in Ausbreitungsrichtung der Welle, so sieht ein Beobachter beim Empfangen diese blau verschoben. Hingegen sieht ein Empfänger eine Welle rot verschoben, wenn sich dieser in die entgegengesetzte Richtung bewegt. Aus $\lambda = c/\nu$ und $\lambda' = \lambda - v/\nu$ lässt sich die Energieverschiebung auf Grund des Doppler-Effekts

$$\nu' = \frac{\nu}{1 - \frac{\nu}{c}} \tag{2.28}$$

herleiten. Die Geschwindigkeitsverteilung in einem realen Gas folgt einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung, welche einer Temperatur T eine Wahrscheinlichkeitsfunktion über alle möglichen Geschwindigkeiten v zuordnet. Aus dieser lässt sich die Intensitätsverteilung

$$I(\omega) = I(\omega_0) e^{-\frac{Mc^2}{2k_{\rm B}T} \frac{(\omega - \omega_0)^2}{\omega_0^2}}$$
(2.29)

herleiten. Die Halbwertsbreite dieser Verteilung ist mit der Masse M mit

$$\Delta\omega = \frac{2\omega_0}{c} \sqrt{\frac{2k_{\rm B}T}{M}\ln 2}.$$
(2.30)

gegeben.

8

Tabelle 2.1: Zusammenfassung der Verbreiterungsmechanismen einer Spektrallinie des vorherigen Kapitels, angelehnt an [10]: Es kann zwischen homogenen und inhomogenen Effekten unterschieden werden. Die homogenen Effekte tragen zu einer Linienform in Form eines Lorentz-Profils bei und werden durch Prozesse hervorgerufen, die für alle Teilchen gleich gelten. Hingegen zeigt sich bei inhomogenen Effekte treten eine Linie in der Form eines Gauß-Profils. Die inhomogenen Effekte treten nur auf Gruppen von Teilchen mit der selben Linienbreite zu [12].

| Linienver- breiterung | Form- funktion | Intensitätsverteilung $I(\nu)$ | Linienbreite $\gamma_i = \Delta \nu_i / 2$ |
|----------------------------|-------------------|--|--|
| natürliche Lebensdauer | Lorentz | $I(\omega) = I_0 \frac{\Gamma/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2/4}$ | $\frac{16\pi^3 g_{\rm n}}{3\epsilon_0 h g_{\rm m}} R_{\rm nm} ^2 \upsilon_{\rm nm}^3$ |
| Doppler- Verbreiterung | Gauß | $I(\omega) = I(\omega_0)e^{-\frac{Mc^2}{2RT}\frac{(\omega-\omega_0)^2}{\omega_0^2}}$ | $\frac{\nu_0}{c}\sqrt{\frac{2k_{\rm B}T}{M}\ln 2}$ |
| Druck- Verbreiterung | Lorentz | $I(\omega) = I_0 \frac{\Gamma/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2/4}$ | $\gamma_{\rm L}^0 p \left(rac{T_0}{T} ight)^{rac{1}{2}}$ |
| Flugzeit- Verbreiterung | Gauß | $I(\omega) = C^* e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{d(\omega - \omega_0)}{2v}\right)^2}$ | $\frac{v}{\pi d}\sqrt{2ln2}$ |

Flugzeitverbreiterung

Wie in [11] beschrieben kann bei Übergängen mit sehr langen Lebensdauern die Wechselwirkungszeit t_{ww} der Moleküle mit dem Laserlicht zu einer Verbreiterung führen. Diese wird als Flugzeitverbreiterung bezeichnet und wird signifikant, wenn t_{ww} sehr viel kleiner ist als die natürliche Lebensdauer τ_n . Die Flugzeitverbreiterung entspricht einem inhomogenen Prozess und somit einem Gauß-Profil. Für Atome mit senkrechter Geschwindigkeit v zum Laserstrahl mit Durchmesser d folgt eine Gauß-Verteilung nach [11]

$$I(\omega) = C^* e^{-\left(\frac{d(\omega-\omega_0)}{2\nu\sqrt{2}}\right)^2}.$$
(2.31)

Voigt-Profil

Die wesentliche Form einer Spektrallinie ist eine Überlagerung aus einem Lorentz-Profil mit Intensitätsverteilung I_L und einem Gauß-Profil mit Intensitätsverteilung I_G falls

diese unabhängigen Linien entsprechen. Die daraus resultierende Intensitätsverteilung lässt sich durch die Berechnung des Faltungsintegrals

$$I_{\rm V} = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{\rm L}(x - x') I_{\rm G}(x') dx'$$
(2.32)

darstellen. In Tabelle 2.1 sind die wesentlichen Verbreiterungen und ihre Formfunktion zusammengefasst.

2.2 Rotationsspektren linearer Moleküle

Moleküle unterscheiden sich von Atomen durch ihre zusätzlichen Freiheitsgrade. Die Anzahl der Freiheitsgrade wird durch 2 unterschiedliche Fälle bestimmt. Ein *n* atomiges Molekül, welches nicht linear aufgebaut ist, besitzt im Allgemeinen 3*n* Freiheitsgrade. Diese setzen sich aus drei Translationsfreiheitsgraden, drei Rotationsfreiheitsgraden und 3n - 6 Vibrationsfreiheitsgraden zusammen. Ein linear aufgebautes Molekül, wie beispielsweise Stickstoffmonoxid, besitzt 3 Translationsfreiheitsgrade und 2 Rotationsfreiheitsgrade und somit 3n - 5 Vibrationsfreiheitsgrade. Die Rotation entlang der Molekülachse wird bei linearen Molekülen nicht beobachtet, da die Rotationsenergie in diesem Fall auf Grund des verschwindenen Trägheitsmoments divergieren würde. Die nachfolgenden Herleitungen folgen dem Lehrbuch [13].

2.2.1 Starrer Rotator



Abbildung 2.2: Rotationsfreiheitsgrade eines starren Rotators mit Bindungsabstand R, Winkelfrequenz ω und Massen m_1 und m_2 . Nach [13].

Die Rotationsenergie ist in der klassischen Mechanik gegeben durch

$$E_{\rm rot} = \frac{1}{2\theta} |\mathbf{N}|^2. \tag{2.33}$$

10

In dieser Gleichung entspricht θ dem Trägheitsmoment und **N** dem Rotationsdrehimpuls des Moleküls. Für ein zweiatomiges Molekül kann das Trägheitsmoment durch einen starren Rotator genähert werden, sodass sich dieses mit der reduzierten Masse m_r zu

$$\theta = m_1 R_1^2 + m_2 R_2^2 = m_r R^2 \tag{2.34}$$

schreiben lässt. Für den quantenmechanischen Drehimpulsoperator ${\bf N}$ lauten die Eigenwerte

$$\mathbf{N}^{2}\Psi = \hbar^{2}N(N+1)\Psi \qquad \qquad N = 0, 1, 2, ...,$$
(2.35)

(2.36)

sodass die Rotationsenergie zu

$$E_{\rm rot} = \frac{\hbar^2}{2\theta} N(N+1)$$
 $N = 0, 1, 2, ...$ (2.37)

(2.38)

folgt. Es lässt sich noch die Energie in Einheiten von cm $^{-1}$ zu

$$F(N) = \frac{E_{\text{rot}}}{hc} = BN(N+1)$$
(2.39)

umrechnen. Dabei taucht die molekülspezifische Rotationskonstante

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c\theta} \tag{2.40}$$

auf. Für einen elektrischen Dipolübergang gelten die Auswahlregeln

$$\Delta N = \pm 1 \qquad \Delta m_N = 0, \pm 1. \tag{2.41}$$

(2.42)

Diese Auswahlregeln lassen dich durch Berechnen der Übergangsmatrixelemente, unter Vernachlässigung des Spins und unter Verwendung der Kugelflächenfunktionen Y_{Nm} herleiten. Für einen Übergang $N \to N + 1$ mit der Wellenzahl $\tilde{\nu}_{N \to N+1}$ gilt

$$\tilde{\nu}_{N \to N+1} = 2B(N+1).$$
 (2.43)

Die Linien im Spektrum sind somit äquidistant mit Abstand 2*B*. Die Besetzungsdichte der Rotationsniveaus folgt einer Boltzmann-Verteilung. Mit der (2N + 1)-fachen Entartung eines Energiezustandes ist das Verhältnis der Besetzungszahl dieses Zustands zum Grundzustand gegeben durch

$$(2N+1)e^{-Bhc/k_{\rm B}T}$$
 (2.44)

gegeben.

2.2.2 Nichtstarrer Rotator



Abbildung 2.3: Rotationsfreiheitsgrad des nichtstarren Rotators. Für N = 0 entspricht der Bindungsabstand R dem Bindungsabstand in Ruhelage R_e . k beschreibt die Stärke der Bindung mit dem Ansatz einer elastischen Bindung. Nach [13].

In einem klassischen Bild ist der Bindungsabstand eines linearen Moleküls nicht statisch, sondern kann sich auf Grund der Zentrifugalkraft für höhere Rotationsquantenzahlen ausdehnen. Durch den erhöhten Bindungsabstand des Moleküls steigt das Trägheitsmoment, was zu einer Verringerung der Rotationsenergie führt. Somit verkleinert sich der Abstand der Linien im Spektrum für große Quantenzahlen und die Linien im Spektrum sind nicht mehr äquidistant. Wie in [13] beschrieben wird zur Beschreibung der Ausdehnung des Bindungsabstandes eine elastische Bindung mit Federkonstante k angenommen. Dieser Ansatz führt zur Dehnungskonstante D

$$D = \frac{\hbar^3}{4\pi k \theta^2 R_e^2 c},\tag{2.45}$$

wobe
i $R_{\rm e}$ dem Bindungsabstand des Moleküls in Ruhelage entspricht. Die Rotationsterme lassen sich mit

$$F(N) = BN(N+1) - DN^2(N+1)^2$$
(2.46)

berechnen und für einen Übergang $N \rightarrow N + 1$ gilt

$$\tilde{\nu}_{N \to N+1} = 2B(N+1) - 4D(N+1)^3.$$
(2.47)

2.3 Rydberg-Zustände

2.3.1 Rydberg-Formel

Dieser Abschnitt folgt den Erklärungen aus [14]. Die Energieeigenwerte des Wasserstoffatoms lassen sich mit $E_n = -\text{Ry}/n^2$ berechnen, wobei die Rydberg-Energie Ry der Energie des Wasserstoffatoms im Grundzustand entspricht und ungefähr -13.6 eV beträgt. Für ein, auf eine hohe Bahn angeregtes Elektron eines beliebigen Atoms oder Moleküls, lässt sich die Energie des Elektrons mit

$$E_n = \frac{-\mathrm{Ry}}{\left(n-\delta\right)^2} \tag{2.48}$$

nähern, wobei δ dem Quantendefekt entspricht. Der Quantendefekt δ gibt somit die Korrektur zu einer zugehörigen Energie im Wasserstoffatom an. Der Quantendefekt tritt auf, da das Rydberg-Elektron eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Atomkernnähe besitzt. Die Kernladung wird nicht perfekt durch die inneren Elektronen abgeschirmt. Dadurch sieht das Rydberg-Elektron eine erhöhte Kernladung und somit kann es nicht als Wasserstoffatom angenähert werden. Im Vergleich zu Zuständen mit anderen *l* Quantenzahlen besitzt ein Elektron im s-Zustand eine sehr hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern. Somit ist auch hier der Quantendefekt am Größten. Es gelten für Rydberg-Atome und Rydberg-Moleküle die in Tabelle 2.2 aufgelisteten Skalierungen in Abhängigkeit der Quantenzahl *n*.

Tabelle 2.2: Skalierung physikalischer Größen mit Quantenzahl *n* für Rydberg-Atome [15].

| Größe | Energie | Abstand der Linien | Atomradius |
|------------|----------|--------------------|------------|
| Skalierung | n^{-2} | n^{-3} | n^2 |

2.3.2 Stark Effekt

Der Stark Effekt beschreibt die Aufspaltung der Spektrallinien eines Atoms oder Moleküls im statischen elektrischen Feld. Im Folgenden ist zur Vereinfachung ein elektrisches Feld entlang der z-Achse angenommen, sodass das elektrische Feld die Form $\mathbf{E} = (0, 0, -E_z)^T$ besitzt. Zur Berechnung der Verschiebung der Energieniveaus wird die Störungstheorie verwendet. Des Weiteren seien $|\psi_n^{(0)}\rangle$ die Eigenzustände und $E_n^{(0)}$ die zugehörigen Eigenenergien des ungestörten Systems $\hat{\mathbf{H}}^{(0)}$. Der Gesamt-Hamiltonian lässt sich somit zu $\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}^{(0)} + \hat{\mathbf{H}}^{(1)}$ schreiben, wobei $\hat{\mathbf{H}}^{(1)}$ der Störung durch das elektrische Feld mit $\hat{\mathbf{H}}^{(1)} = eE_z z$ entspricht. Es können nun zwei Fälle unterschieden werden.

Nichtentartete Störungstheorie

Im nichtentarteten Fall lässt sich die Energiekorrektur durch die Störung mit

$$\Delta E_n^{(1)} = \langle \psi_n | \hat{\mathbf{H}}^{(1)} | \psi_n \rangle \tag{2.49}$$

berechnen. Für ein elektrisches Feld entlang der z-Achse ist m_l eine gute Quantenzahl. Somit sind die Zustände, die für ein gegebenes l ein $m_l = \pm l$ besitzen, nicht entartetet [16]. Diese Zustände werden als *circular states* bezeichnet. Analog zum Wasserstoffatom ist der Stark Effekt von nichtentarteten Rydberg-Zuständen immer quadratisch, da diese kein permanentes Dipolmoment besitzen. Das Verschwinden der ersten Korrektur lässt sich auch aus der Symmetrie des Paritätsoperators $\hat{\mathbf{P}}$ zeigen. Dieser ist selbstadjungiert, daher gilt $\hat{\mathbf{P}} = \hat{\mathbf{P}}^{-1} = \hat{\mathbf{P}}^{\dagger}$ und besitzt für die Kugelflächenfunktionen die Eigenwerte $\hat{\mathbf{P}}Y_{lm} = (-1)^l Y_{lm}$. Gleichzeitig transformiert $\hat{\mathbf{P}}$ den Stark-Hamiltonian mit $\hat{\mathbf{P}}^{-1}\hat{\mathbf{H}}^{(1)}\hat{\mathbf{P}} = -\hat{\mathbf{H}}^{(1)}$. Dadurch können nur gemischte Zustände zu der ersten Korrektur beitragen und es folgt

$$\Delta E_n^{(1)} = \langle \psi_n | \hat{\mathbf{H}}^{(1)} | \psi_n \rangle = 0.$$
(2.50)

Die zweite Ordnung lässt sich mit

$$\Delta E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{\left| \langle \psi_k | \hat{\mathbf{H}}^{(1)} | \psi_n \rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$
(2.51)

berechnen.

Entartete Störungstheorie

In der entarteten Störungstheorie sind die Energieeigenwerte $E_n^{(0)} k$ -fach entartet. Wie in [17] beschrieben, lassen sich die Energieeigenwerte für die Störung in erster Ordnung durch Lösung der Säkulargleichung

$$\left|\hat{\mathbf{H}}_{nn'}^{(1)} - E^{(1)}\delta_{nn'}\right| = 0$$
(2.52)

berechnen.

2.4 Amplitudenmodulation



Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau eines Lock-in Verstärkers mit Eingängen In Ref für die Referenzspannung, In Signal für die Signalspannung und Ausgang Out.

2.4.1 Prinzip des phasenempfindlichen Gleichrichters

Um ein schwaches Messsignal aus einem stark verrauschten Hintergrund zu extrahieren kann ein Lock-in Verstärker verwendet werden. In Abbildung 2.4 ist die Prinzipschaltung eines Lock-in-Verstärkers mit einer beliebigen Messstrecke abgebildet. Zunächst wird dem zu messenden Signal ein Referenzsignal periodisch überlagert (Modulation). Die Modulation wird durch eine periodische Veränderung in der Intensität des Lasers verwirklicht. Die Messstrecke folgt der Modulation und liefert ein periodisches Messsignal, das sich mit einem Verstärker verstärken und in eine Spannung umwandeln lässt. Bis die Messstrecke auf die Anregung durch die Modulation reagiert, benötigt sie eine gewisse Zeit. Diese Zeit kann alleine schon durch elektrische Leiter hervorgerufen werden, da die Ausbreitungsgeschwindigkeit in elektrischen Leitern endlich ist. Hinzu kommt, dass die Anregung von Atomen nicht unmittelbar passiert, sondern wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben. Die Anstiegszeit des Eingangsverstärkers bewirkt ebenfalls, dass die Messstrecke nicht instantan auf die Anregung reagiert. Somit wird sich das Referenzsignal, mit dem die Modulation hervorgerufen wurde, und das Messsignal in einer konstanten Phase unterscheiden. Dadurch bedingt muss dem Demodulator ein Phasenschieber vorgeschaltet werden, mit dem die Phase der Referenzspannung verschoben werden kann. Die Referenzstufe erzeugt aus dem periodischen Eingangssignal eine Rechteckspannung mit der Frequenz der Modulation. Wie in [18] beschrieben, ist das resultierende Signal am Ausgang des Demodulators für ein periodisches Messsignal $U(t) = V \cdot \sin(\omega t)$ mit Amplitude V, Kreisfrequenz ω und einer rechteckförmigen Referenzspannung R(t) die

Multiplikation der beiden Spannungen $U(t) \cdot P(t)$. Die Fourierreihe der Rechteckswechselspannung mit Amplitude 1 ist

$$R(t) = \frac{4}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin((2k-1)\omega t)}{2k-1}.$$
(2.53)

In dieser Reihe tauchen nur die ungeraden Vielfachen der Grundfrequenz ω auf. Ein Additionstheorem für das Produkt von zwei Winkelfunktionen lautet

$$\sin x \sin y = \frac{1}{2} \left(\cos \left(x - y \right) - \cos \left(x + y \right) \right). \tag{2.54}$$

Mit diesem Additionstheorem folgt für das Produkt $U(t) \cdot R(t)$, dass in der resultierenden Funktion nur cos-Funktionen mit den Frequenzen $2k \cdot \omega$ mit $k \in \mathbb{N}_0$ enthalten sind. Der Summand für k = 0 lautet dabei für eine Rechteckspannung mit Amplitude 1

$$U_0 = \frac{2}{\pi} \cdot V. \tag{2.55}$$

Falls sich Rechteckspannung und Messsignal um eine konstante Phase Φ unterscheiden, berechnet sich das Signal am Ausgang des Tiefpassfilters mit

$$U_0 = \frac{2}{\pi} \cdot V \cdot \cos \Phi. \tag{2.56}$$



Abbildung 2.5: Signalformen am phasenempfindlichen Gleichrichter nach [18]. Abgebildet ist das Messsignal U(t), die Referenzspannung R(t), das Produkt beider $U(t) \cdot R(t)$ und die Ausgangsspannung $U_{out}(t)$ nach dem Tiefpassfilter für eine Referenzfrequenz f = 654 Hz und Amplitude des Messsignals V = 1. Nachgeschaltet ist ein digitaler Tiefpassfilter der Ordnung 1 mit Zeitkonstante $\tau = 30$ ms. Der Output des Tiefpassfilters nähert sich $2/\pi$ an.

Die anderen Summanden in der Reihe lassen sich mit einem Tiefpassfilter eliminieren. Die charakteristischen Größen eines Tiefpassfilters sind seine Ordnung und seine Zeitkonstante. Für einen Filter wie Abbildung 2.6 lässt sich die Zeitkonstante des Tiefpassfilters mit $\tau = R \cdot C$ berechnen. Die Grenzfrequenz, bei der das Ausgangssignal eines Filters der Ordnung 1 $U_{out} = 1/\sqrt{2} \cdot U_{ein}$ beträgt, berechnet sich durch

$$f_{\rm c} = 1/(2\pi\tau).$$
 (2.57)



Abbildung 2.6: Tiefpassfilter erster Ordnung mit Widerstand *R*, Kapazität *C*, Eingang In und Ausgang Out.

In der Elektrotechnik wird die Abschwächung durch den Tiefpassfilter oft durch das Pegelmaß in Bel angegeben. Das Pegelmaß Q der Ein- und Ausgangsspannungen U_{ein} und U_{aus} berechnet sich mit

$$Q = 20 \log_{10} \left(\frac{U_{\text{out}}}{U_{\text{in}}} \right) \, \text{dB}, \qquad (2.58)$$

sodass bei einer Abschwächung von $U_{out}/U_{in} = 1/2$ das Pegelmaß $Q \approx -6$ dB beträgt. Ein Tiefpassfilter *n*-ter Ordnung besteht näherungsweise aus *n* hintereinander geschalteten Tiefpassfiltern erster Ordnung [19]. Die Abschwächung hierfür ist $\approx -n \cdot 6$ dB/oct. Die Einheit dB/oct gibt die Flankensteilheit, es entsprechen -6 dB/oct einer Abschwächung von -20 dB/dec. Ein Tiefpassfilter *n*-ter Ordnung kann auch durch seine Anstiegszeit t_a charakterisiert werden. Sie gibt an wie lange der Tiefpassfilter braucht um ein Signal von 10 % auf 90 % zu integrieren. Mit der Zeitkonstante τ eines einzelnen Tiefpassfilters berechnet sich die Anstiegszeit näherungsweise mit [19]

$$t_{\rm a} \approx \frac{2\pi\tau}{3}.\tag{2.59}$$

Die resultierende Zeitkonstante berechnet sich hingegen mit

$$\tau_{\rm ges} = \sqrt{n} \cdot \tau. \tag{2.60}$$

Für die daraus resultierende Anstiegszeit $t_{a res}$ folgt somit

$$t_{\rm ares} = \frac{2\pi\tau\sqrt{n}}{3}.$$
 (2.61)

Die Ausgangsspannung des Tiefpassfilters ist in [20] gegeben durch

$$U(t) = U_{\max} \cdot \left(1 - e^{\frac{-t}{\tau}}\right). \tag{2.62}$$

3 Experimenteller Aufbau

3.1 Messprinzip des Spurengassensors



Abbildung 3.1: Schematisches Messprinzip: Über eine Drei-Photonen-Anregung wird Stickstoffmonoxid in den Rydberg-Zustand angeregt. Durch Stöße mit anderen Molekülen können die schwach gebundenen Elektronen der Rydbergmoleküle ionisieren. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes können die freien Ladungen in einen Messstrom überführt werden. Abbildung modifiziert mit Einverständnis aus [2]. Das schematische Messprinzip in Abbildung 3.1 zeigt das Anregungsschema, mit dem die Stickstoffmonoxid-Moleküle über eine Drei-Photonen-Anregung in den Rydberg-Zustand angeregt werden. Um den $A^{2}\Sigma^{+} \leftarrow X^{2}\Pi_{3/2}$ Übergang anzuregen wird der UV-Laser mit dem Laser-Lock-Setup auf einen Rotationsübergang im Bereich von 226 nm gelockt. Vereinfacht bedeutet das Locken der Laser, dass der Laser über einen Regelkreis und ein Fabry-Pérot-Interferometer auf eine bestimmte Emissionsfrequenz stabilisiert wird. Der grüne Laser regt den Übergang $H^{2}\Sigma^{+} \leftarrow A^{2}\Sigma^{+}$ an und wird ebenfalls gelockt. Über den Laser 835 nm werden die Moleküle nun in den Rydberg-Zustand angeregt. Die Auslesung des Messsignal ist elektronisch realisiert. Durch Stöße können die angeregten Moleküle ionisieren, und über eine Elektrode kann ein elektrisches Feld angelegt werden. Der dabei entstehende Messstrom wird mit einem Transimpedanzverstärker verstärkt und in eine Spannung umgewandelt. Die verwendeten Laser sind *Continuous-Wave* Laser. Diese Laser besitzen den Vorteil, dass sie sehr schmale Linienbreiten besitzen. Dies ist nötig um präzise Spektroskopie betreiben zu können.

3.2 Experimenteller Versuchsaufbau



Abbildung 3.2: Durchflussmesszelle aus Glas mit PCB und mit Top-Elektrode, welche ins Zellinnere zeigt und Kupferplatte als Top-Elektrode. Mit der Bottom-Elektrode wird das elektrische Feld in der Zelle erzeugt wird. Die Bottom-Elektrode auf dem PCB sammelt die Ladungen ein und mit der Messelektronik wird der Elektrodenstrom verstärkt und ausgelesen.

Bevor Gas in die in Abbildung 3.3 abgebildete Glaszelle eingeleitet wird, wird mit dem Gassetup ein Vakuum erzeugt. Die zwei Vakuumpumpen des Experiments können ein Vakuum von bis zu $1 \cdot 10^{-5}$ mbar erzeugen. Die Turbopumpe erreicht einen Druckbereich von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar bis 1.5 mbar. Das Gassetup ist beispielsweise in [21] beschrieben. An vier Massendurchflussreglern kann der Gasfluss zwischen 5 sccm und 50 ksccm



Abbildung 3.3: Vereinfachter experimenteller Aufbau: Die drei Laser 226 nm, 540 nm und 835 nm regen die Stickstoffmonoxidmoleküle in der Rydberg-Zustand an. Die beiden akustooptischen Modulatoren AOM540 und AOM835 stabilisieren die Laserleistung und können optional genutzt werden um das Messsignal zu modulieren. Die Lock-in-Verstärker SR530 und SR830 demodulieren das Messsignal anschließend.

eingestellt werden. Es können zwei Gasflaschen gleichzeitig angeschlossen werden, sodass auch Messungen mit Stickstoffmonoxid in einem Hintergrundgas möglich sind. Der optische Aufbau der notwendig ist, um die Laser zu locken, ist in [22] näher beschrieben. Nach dem Locken der Laser bei 226 nm und 540 nm und Einstellen des Scans über den Rydberg-Übergang mit dem Laser 835 nm können die Messungen automatisiert durchgeführt werden. Ein Python Skript steuert die Massendurchflussregler sowie die Spannungsquelle für das elektrische Feld. Lediglich zwei Ventile am Eingang der Zelle müssen von Hand betätigt werden, um den Druck im gewünschten Bereich einzustellen. Über den Massendurchflussregler kann ein gewisser Druckbereich in einer automatisierten Messung erreicht werden. Die beiden Laser 540 nm und 835 nm können optional mit den akustooptischen Modulatoren AOM540 und AOM835 in ihrer Leistung stabilisiert und in der Intensität moduliert werden. Die akustooptischen Modulatoren nutzen dafür das Prinzip der Photoelastizität [23]. Dieses Prinzip nutzt Schallwellen um periodische Veränderungen in der Dichte eines Kristalls zu erzeugen, was zu einer periodischen Modulation des Brechungsindex führt. Die Rückführung der Laserintensität ist mit einer Photodiode realisiert, sodass die Laserintensität mit dem AOM über einen PID geregelt werden kann. Die akustooptischen Modulatoren werden über zwei Red Pitayas angesteuert. Bei der Verwendung der Lock-in-Verstärker können die akustooptischen Modulatoren mit einem Rechteck moduliert werden. Die Beschaltung ist in Abbildung 3.4 abgebildet. Out1 steuert einen Transistor an, welcher beim Schalten die Masse für den AOM Treiber bereitstellt. Der Ausgang OUT2 wird von einem PID geregelt, der wiederum über das Red Pitaya angesteuert werden kann. Beim Einsatz von



Abbildung 3.4: Beschaltung Red Pitaya: Out1 liefert ein Rechtecksignal. Out2 ist das Signal für den AOM Treiber. In1 liefert die Laserintensität für den PID.

beiden Lock-in-Verstärkern wird der Ausgang des ersten Lock-in-Verstärkers auf den Eingang des zweiten Lock-In-Verstärkers gegeben. Der experimentelle Aufbau hierfür ist in Abbildung 3.3 abgebildetet. Der Laserstrahl bei 226 nm verläuft in Gegenrichtung zu den Laserstrahlen bei 540 nm und 835 nm. Durch diesen Aufbau wird die Verbreiterung auf Grund des Dopplereffekts abgeschwächt. U_{offset} erzeugt das elektrische Feld in der Zelle und kann zwischen -10 V bis 10 V variiert werden. Das elektrische Feld sollte im Idealfall dem eines Plattenkondensators entsprechen, kann aber auf Grund von Raumladungen auch davon abweichen. Die Messspannung des Transimpedanzverstärkers kann entweder direkt am Oszilloskop angezeigt werden oder optional bei der Verwendung der Lock-in-Verstärker SR830 und SR530 auf dessen Eingänge gegeben werden.

4 Auswertung und Ergebnisse

4.1 Messsignal



Abbildung 4.1: Stark-Effekt für Linien bei einer elektrischen Feldstärke von $E = -10/0.84 \,\mathrm{V\,cm^{-1}}$ und einem Druck $p = 0.08 \,\mathrm{mbar}$. Der mittlere Peak besitzt keine sichtbare Verschiebung durch Stark-Effekt während der linke und rechte Peak linear aufspaltet. Der rechte Plot zeigt den Fit der Messdaten. Die Messdaten sind stückweise mit Gleichung (2.25) gefittet, wobei die Basislinie mit einem Polynom dritter Ordnung angesetzt ist. Die Anhebung der Basislinie im Roten kommt durch eine Linie zustande, die bei einer etwas kleineren Energie liegt und ins Blaue schiebt.

In aktuellen Experimenten am Projekt wird der Einfluss des Drucks auf mit dem Stark-Effekt aufgespaltene Rydberg-Linien untersucht. Beim Messen der Linienbreiten dieser Rydberg-Linien ist es wichtig, dass der Messprozess und die Messelektronik diese nicht beeinflusst. In Abbildung 4.1 ist ein Ausschnitt des Messsignals bei einer angelegten elektrischen Feldstärke von E = -10/0.84 V cm⁻¹ abgebildet. Der grüne Laser ist in dieser Messung mit einem AOM moduliert, daher liegt die Basislinie bei ungefähr 20 pA. Der Zustand spaltet im elektrischen Feld linear auf. Das Messsignal zeigt noch sehr viel Rauschen. Zusätzlich werden am Experiment *Stark-Maps* für Rydberg-Linien in Stickstoffmonoxid gemessen. Abbildung 4.2 zeigt eine *Stark-Map* für die Zustände 27(6) und 24(4). Die erste Zahl in dieser Schreibweise entspricht der Hauptquantenzahl *n* des Elektrons und die zweite Zahl dem Drehimpuls des Ionenkerns N^+ . Mittels einer hohen Auflösung können hier beispielsweise *avoided crossings* beobachtet werden. Um dies zu erreichen ist ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis notwendig. Das Messsignal in Abbildung 4.1 weist für den linken und rechten Peak eine Asymmetrie auf, weshalb die Breiten der Fits streuen. Die Asymmetrie könnte durch eine Inhomogenität in der



Abbildung 4.2: Stark-Map bei Zustand 27(6) und 32(4). Der Infrarot Laser wird über 30 GHz bei $\lambda = 840.78$ nm gescannt. Die Auflösung des elektrischen Feldes beträgt 0.18 V cm⁻¹. Die Messdaten sind mit einem *savgol*-Filter geglättet.

elektrischen Feldstärke hervorgerufen worden sein. Beispielsweise kann das elektrische Feld durch eine Überlagerung der elektrischen Felder von Raumladungen, die sich an den Zellwänden fest setzen, lokal variieren. Eine Asymmetrie auf Grund des Laserscans kann ausgeschlossen werden, da die Asymmetrie symmetrisch zum Zentrum ist.

4.2 Anstiegszeit des Transimpedanzverstärkers

Wie in [21] beschrieben, ist die Zeitkonstante des Transimpedanzverstärkers die signifikante Größe bei der Dynamik des elektrischen Signals. Das Oszilloskop misst die Spannung, die der Transimpedanzverstärker ausgibt. Über das Ohmsche Gesetz und den Rückkopplungswiderstand des Transimpedanzverstärkers $R = 1 \text{ G}\Omega$ lässt sich der Elektrodenstrom mit Ausgangsspannung U_{TIA}

$$I = \frac{U_{\text{TIA}}}{R} \tag{4.1}$$

berechnen. Um die benötigte Zeitkonstante des Lock In Verstärkers abzuschätzen wird die Anstiegszeit τ_{Tia} des vorgeschalteten Transimpedanzverstärkers gemessen. Der Transimpedanzverstärker soll in einer Periode $10 \cdot \tau_{Tia}$ Integrationszeit bekommen. Da der Transimpedanzverstärker näherungsweise einen passiven Tiefpass erster Ordnung ent-



Abbildung 4.3: Anstiegs- und Abfallszeitmessungen τ_r und τ_f des Transimpedanzverstärkers. Für die Messreihe sind der grüne Laser und der UV Laser *gelockt*. Der grüne Laser ist mit dem rechteckförmigen Signal bei f = 0.8 Hz moduliert, sodass das Signal periodisch ein- und ausgeschaltet wird. Die Messungen sind stückweise mit Gleichung (4.2) gefittet.

hält [19], folgt aus Gleichung (2.62), dass sich für $t = 5 \cdot \tau_{\text{Tia}}$ die parasitäre Kapazität des Transimpedanzverstärker zu $\approx 99\%$ auflädt. Die hierfür benötigte Zeitkonstante des Lock-in Verstärkers beträgt damit $\tau = 2 \cdot t$. In Abbildung 4.3 ist die Anstiegs- und Abfallszeitmessung des Transimpedanzverstärkers abgebildet. Die Elektrodenströme sind mit Gleichung (4.1) berechnet. Die hierfür verwendete Fitfunktion lautet

$$I(t) = \begin{cases} a \cdot \left(1 - e^{\frac{-(t-t_0)}{\tau_r}}\right) + c & t_0 \le t \le t_1 \\ a \cdot e^{\frac{-(t-t_1)}{\tau_f}} + c & t > t_1 \\ a + c & t < t_0, \end{cases}$$
(4.2)

und fittet die Messdaten stückweise mit einer Stufe. Die mittlere Anstiegszeit und Abfallszeit beträgt $\bar{\tau}_r = 112 \,\mu s$ und $\bar{\tau}_f = 130 \,\mu s$. Für $\bar{\tau}_{Tia} = 1/2 \cdot (\bar{\tau}_f + \bar{\tau}_r) = 121 \,\mu s$ lässt sich die Referenzfrequenz des Lock-in-Verstärkers zu

$$f_{\rm LI} = \frac{1}{10 \cdot \bar{\tau}_{\rm Tia}} \approx 826 \,\mathrm{Hz} \tag{4.3}$$

berechnen. Wie in [20] beschrieben, lässt sich die Zeitkonstante des Lock-in-Verstärkers über die Referenzfrequenz mit

$$\tau_{\rm LI} = \frac{10}{f_{\rm LI}} = 100 \cdot \bar{\tau}_{\rm Tia} \approx 12.1 \,\mathrm{ms.}$$
 (4.4)

abschätzen. Damit ist τ_{LI} ein grober Richtwert für die Einstellung der Zeitkonstante des Lock-in-Verstärkers. Um die Zeitkonstante in Hinsicht auf ein optimales Messsignal auszuwählen, muss jedoch der Einzelfall betrachtet werden. Bei der Einstellung der Zeitkonstante des Lock-in-Verstärkers ist noch zu beachten, dass sich die resultierende Zeitkonstante beim Einsatz einer Tiefpassschaltung höherer Ordnung mit Gleichung (2.60) verändert, sodass für einen Tiefpass dritter Ordnung und den eingestellten Zeitkonstante $\tau = 10 \text{ ms}$ und $\tau = 30 \text{ ms}$ die daraus resultierenden

$$\tau_{\text{ges}}(10 \text{ ms}) \approx \sqrt{3} \cdot 10 \text{ ms} \approx 17.3 \text{ ms}$$

 $\tau_{\text{ges}}(30 \text{ ms}) \approx \sqrt{3} \cdot 30 \text{ ms} \approx 52.0 \text{ ms}$

gilt.

4.3 Verbreiterung durch Zeitkonstante

Die Linienbreiten im Spektrum der Moleküle sind wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben druckabhängig. Daher ist es bei Messungen, in denen der Druck variiert und die Linienbreite gemesen wird wichtig, dass die Linienbreite nicht aufgrund der Zeitkonstante des Lock-in-Verstärkers verbreitert. In Abbildung 4.4 ist die Druckverbreiterung und Druckverschiebung für unterschiedliche Zeitkonstanten τ_{LI} des Lock-in-Verstärkers unter dem Druck für den 22(4) Zustand aufgetragen. Für jeden Druck wird der Laser über 13 GHz gescannt. Jeder einzelne Scan dauert 19 s. Somit beträgt die Scangeschwindigkeit $\approx 0.7 \,\text{GHz s}^{-1}$. Die Referenzmessung in Abbildung 4.4 TIA ist eine Messung ohne Lock-in-Verstärker. Diese Messung liefert bei der niedrigsten Druckmessung eine Breite von ungefähr 80 MHz. Die Integrationszeit, mit der der Infrarotlaser über diesen Übergang scannt, berechnet sich nun mit

$$\tau_{\rm int} = \frac{19\,\text{s} \cdot 80\,\text{MHz}}{13\,\text{GHz}} \approx 117\,\text{ms.} \tag{4.5}$$

Damit der Lock-in-Verstärker die Breite dieses Übergangs nicht verfälscht, sollte die Integrationszeit über den Übergang größer sein als die Anstiegszeit des Lock-in-Verstärkers. Die Anstiegszeit t_a des Lock-in-Verstärkers wird mit Gleichung (2.61) berechnet und



27

führt zu den in Tabelle 4.1 augelisteten Anstiegszeiten. Tabelle 4.1 zeigt, dass der Lock-

| au in ms | Ordnung des Filters | Anstiegszeit t_a in ms |
|----------|---------------------|--------------------------|
| 10 | 1 | 20.9 |
| 10 | 3 | 36.3 |
| 10 | 4 | 41.9 |
| 30 | 1 | 62.8 |
| 30 | 3 | 108.8 |

Tabelle 4.1: Berechnete Anstiegszeite t_a des Lock-in-Verstärkers.

in-Verstärker für eine Zeitkonstante von $\tau = 30$ ms und einen Tiefpass dritter Ordnung die Bedingung $t_a < \tau_{int}$ noch erfüllt. Für quantitative Messungen sollte die Zeitkonstante niedriger gewählt werden, weil dann das Messergebnis genauer wird. Um die Auswirkung der Zeitkonstante auf die Druckverbreiterung weiter zu untersuchen, sind die in Abbildung 4.4 abgebildeten Messungen durchgeführt. Für $\tau = 100$ ms und einer Flankensteilheit von 18 dB/oct zeigt sich eine massive Verbreiterung auf Grund der Zeitkonstante. Da die gefitteten Linienbreiten wegen der Asymmetrie des Messsignals etwas streuen, ist die leichte Verbreiterung bei der Lock-in-Zeitkonstante $\tau = 30$ ms und einem Tiefpass dritter Ordnung vertretbar.

4.4 Verbreiterung durch Scangeschwindigkeit

Die Scangeschwindigkeit ist insbesondere für die Druckmessungen interessant, da diese sehr lange dauern und die Laser-Locks auf Grund von thermischen Schwankungen sehr instabil sind. Die Messungen in Abbildung 4.5 zeigen, dass die Scangeschwindigkeit im Bereich von $v_{\text{Scan}} = 0.12 \,\text{GHz}\,\text{s}^{-1}$ bis 1.6 GHz s⁻¹ keinen signifikanten Einfluss auf die Linienbreiten haben. Die Schwankungen werden durch die Fits der Lorentzfunktion hervorgerufen. Das Messsignal ist asymmetrisch, daher lassen sich die Funktionen nicht perfekt fitten. Um genauere Aussagen zu treffen, müsste die Asymmetrie reduziert werden.

4.5 Rauschen nach dem Vorverstärker

Das Rauschen der Messschaltung vor dem Vorverstärker hat in der Regel den größten Einfluss auf das Gesamtrauschen, da der Vorverstärker nicht nur das Signal sondern auch das Rauschen verstärkt. Abbildung 4.6 zeigt wie ein Signal beim Zustand 22(4) ausgewertet wird. Die Messdaten sind mit (2.25) gefittet, wobei ein *Offset* hinzugefügt ist. Der *Offset* wird nun als Basis *B* bezeichnet. Die Signalstärke entspricht der Amplitude der Lorentzfunktion und wird mit *H* bezeichnet. Die *Peak-to-peak noise* wird im Bereich links und rechts vom Signal bestimmt. Die Basis kommt durch den grünen und ultravioletten



Abbildung 4.5: Linienbreite und Verschiebung der Linien beim linearen Stark-Effekt des Zustands 22(4) über der Scangeschwindigkeit v_{Scan} .

Laser zustande. Der Fit liefert B = 21.4 pA, H = 487.6 pA und die Auswertung der *Peak-to-peak noise* liefert h = 105.6 pA. Um sehr schwache Effekte zu messen ist es notwendig, dass die *Peak-to-peak noise* reduziert wird. Eine Möglichkeit das Rauschen zu minimieren ist es, noch kürzere Versorgungsleitungen und Signalleitungen zu verwenden.

4.6 Signal-Rausch-Verhältnis

Das Signal-Rausch-Verhältnis SNR (engl. *signal-to-noise ratio*) ist bei den Druckmessungen wichtig, um in einem großen Druckbereich Messresultate zu erzielen. Wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, verbreitert das Signal bei hohem Druck. Bei niedrigem



Abbildung 4.6: Messung der *Peak-to-peak noise* des Transimpedanzverstärkers beim Zustand 22(4) mit Basis *B*, *Peak-to-peak noise h* und Signalamplitude *H*. Das Signal ist mit einer Lorentzfunktion (2.25) mit zusätzlichem *Offset* gefittet. Die *Peak-to-peak noise* ist im Bereich ohne Signal als |max(signal) – min(signal)| bestimmt.

Druck sinkt die Signalstärke, da sich weniger Moleküle im Gas befinden. Das Signal-Rausch-Verhältnis kann mit

$$SNR = \frac{2(H-B)}{h} \tag{4.6}$$

definiert werden, wobei *H* der Höhe des Peaks, *B* der Basis und *h* der *Peak-to-peak* noise entsprichen. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist eine relative Größe und hängt vom betrachteten Zustand ab, da die Übergangswahrscheinlichkeit zustandsabhängig ist. In Abbildung 4.7 ist das Signal-Rausch-Verhältnis unter der Zeitkonstante des Lock-in-Verstärkers aufgetragen. In einer Messung ist nur der grüne Laser moduliert und in einer anderen Messung nur der rote Laser. Der rote Laser ist hierbei über den Übergang des Zustand 22(4) bei $U_{offset} = -10$ V gescannt und der grüne und ultraviolette Laser sind gelockt. Für den Rydberg-Zustand 22(4) zeigt sich, dass das Signal-Rausch-Verhältnis beim Modulieren des roten Lasers deutlich größer ist als beim Modulieren des grünen Lasers. Die Übergangwahrscheinlichkeit ist jedoch abhängig von der elektrischen Feldstärke, wie beispielsweise in der Stark-Map beim linearen Stark-Effekt erkannt werden kann. Für ein niedriges elektrisches Feld sind die Linien schwächer als für ein hohes elektrisches Feld. Das höchste SNR wird bei $\tau = 30$ ms erreicht. Für niedrigere Zeitkonstanten steigt die Grenzfrequenz f_c an. Abbildung 4.8 zeigt, dass die *Peak-to-peak noise* für kleinere Zeitkonstanten stark ansteigt. Für sehr große Zeitkonstanten ist die



Abbildung 4.7: Signal-Rausch-Verhältnis SNR für unterschiedliche Zeitkonstanten τ und Modulation der Lock-in-Verstärker beim Zustand 22(4). In beiden Messungen ist jeweils nur ein Laser moduliert. Die Flankensteilheit beträgt bei allen Messungen 18 dB/oct. Für $\tau = 30$ ms ist das SNR am höchsten. Bei allen Messungen ist das SNR bei der Modulation des roten Lasers höher als beim grünen Laser.



Abbildung 4.8: *Peak-to-peak noise* für unterschiedliche Zeitkonstanten des Lock-in-Verstärkers.

Peak-to-peak noise sehr klein, jedoch fällt die Signalstärke auf Grund der Verbreiterung des Peaks durch die zu hohe Zeitkonstante und die damit verbundene Integrationszeit stark ab.

4.7 Optimierung der Referenzfrequenz

Der Transimpedanzverstärker wirkt näherungsweise wie ein Tiefpass erster Ordnung. Somit kann die Grenzfrequenz, mit der das Signal moduliert wird, auch gemessen werden. In Abbildung 4.9 und Abbildung 4.10 ist das Pegelmaß nach Gleichung (2.58) berechnet und anschließend mit der Übertragungsfunktion eines Tiefpassfilters erster



Abbildung 4.9: Abfall des Pegelmaß Q für unterschiedliche Referenzfrequenzen des Lock-in-Verstärkers. Der rote Laser ist mit dem AOM835 moduliert. Die Zeitkonstante des Lock-in-Verstärkers beträgt $\tau = 30$ ms bei 18 dB Flankensteilheit. Es ist ein Peak beim 22(4) Zustand, der einen quadratisch Stark-Effekt bei 1 V Spannung zeigt, mit Gleichung (2.25) gefittet.

Ordnung

$$U_{\rm a} = \frac{U_{\rm e}}{\sqrt{1 + \left(\frac{f}{f_{\rm c}}\right)^2}} \tag{4.7}$$

gefittet. Für jede Referenzfrequenz sind 3 Messungen durchgeführt worden und die gemittelten Amplituden sind in Abbildung 4.9 und Abbildung 4.10 zu sehen. Für den roten Laser zeigt sich in Abbildung 4.9, dass die Daten sehr gut durch eine Übertragungsfunktion eines Tiefpassfilters angenähert werden. Die Abschwächung geht bei ungefähr 150 Hz in die Verstärkung über, weil der Fit nicht perfekt ist und U_E über den Fit bestimmt ist. Bei ungefähr 3.5 kHz weicht der Fit sehr stark von den Messdaten ab. Allerdings beträgt an dieser Stelle die Abschwächung schon über –20 dB und ist daher für die Optimierung uninteressant. Die Grenzfrequenz des Fits beträgt $f_c \approx 840$ Hz. Auch in Abbildung 4.9 zeigt sich, dass der Fit für Frequenzen bis ungefähr 1 kHz sehr gut die Messdaten annähert. Die Grenzfrequenz konnte aus dem Fit zu $f_c \approx 821$ Hz bestimmt werden. Für höhere Frequenzen weicht der Fit allerdings sehr stark von den Messdaten



Abbildung 4.10: Abfall des Pegelmaß Q für unterschiedliche Referenzfrequenzen des Lock-in-Verstärkers. Der grüne Laser ist mit dem AOM540 moduliert. Die Zeitkonstante des Lock-in-Verstärkers beträgt $\tau = 30$ ms bei 18 dB Flankensteilheit. Es ist ein Peak beim 22(4) Zustand, der einen quadratischen Stark-Effekt bei 1 V Spannung zeigt, mit Gleichung (2.25) gefittet.

ab. Die Messdaten ließen sich in diesem Bereich auch nicht mit einem Tiefpass höherer Ordnung fitten. Die wesentliche Größe, die die Referenzfrequenz der Lock-in-Verstärker begrenzt, ist die Anstiegszeit des Transimpedanzverstärkers. Theoretisch können auch andere Prozesse die Referenzfrequenz der Lock-in-Verstärker begrenzen. Beispielsweise entsprechen die Rabifrequenz und die Flugzeit der Moleküle auch Zeitkonstanten, die die maximale Referenzfrequenz begrenzen. Beispielsweise ist die Flugzeit der NO⁺-Ionen in [24] für die aktuelle Durchflusszelle, ausgehend von einem idealen Plattenkondensator bei U = -10 V, zu $\bar{\tau}_{Ion} = 1.6$ µs abgeschätzt. Für eine Integrationszeit über 10 Flugzeiten der Moleküle liefert eine analoge Abschätzung zu Gleichung (4.3)

$$f_{\rm LI} = \frac{1}{10 \cdot \bar{\tau}_{\rm Ion}} = \frac{1}{10 \cdot 1.6\,\mu \rm{s}} \approx 62.5\,\rm{kHz}.$$
 (4.8)

33

4.8 Zweistufige Lock-in-Technik

Die bei den Messungen verwendeten Lock-in-Parameter befinden sich für alle in diesem Kapitel aufgelisteten Parameter in Tabelle 4.4.



4.8.1 Optimierung des Messsignals

Abbildung 4.11: Optimierung der Referenzfrequenz bei der zweistufigen Lock-in-Technik auf dem Zustand 22(4): Die Signalstärke im Plot (oben) ist sehr niedrig. Optimiert ist daher die Referenzfrequenz des zweiten Lock-in-Verstärkers von $f_{830} = 110$ Hz (oben) zu $f_{830} = 80$ Hz (unten). Es resultiert dadurch eine höhere Signalstärke im Plot (unten).

Um die beiden Laser $\lambda = 540$ nm und $\lambda = 835$ nm gleichzeitig an zwei Lock-in-Verstärker zu betreiben wird die Verschaltung entsprechend Abbildung 3.3 aufgebaut, wobei der AOM540 bei der Referenzfrequenz von SR830 betrieben wird und der AOM835 bei der Referenzfrequenz von SR530. Zunächst müssen die Phasen an den Lock-in-Verstärkern eingestellt werden. Dafür wird als Erstes die Phase mit nur einem Lock-in-Verstärker optimiert und anschließend auf die zweistufige Lock-in-Technik umgesteckt und die zweite Phase optimiert. Wie in Abbildung 4.2 beschrieben ist die Referenzfrequenz der Lock-in-Verstärker durch die Anstiegszeit des Transimpedanzwandlers begrenzt und der Wert hierfür beträgt ungefähr $f_{LI} = 826$ Hz. Damit nun der erste Lock-in-Verstärker



Abbildung 4.12: Optimierung der Referenzfrequenz bei der zweistufigen Lock-in-Technik auf dem Zustand 22(4): Die Signalstärke im Plot (oben) ist negativ. Daher die Referenzfrequenz des zweiten Lock-in-Verstärkers von $f_{830} = 15$ Hz (oben) zu $f_{830} = 60$ Hz (unten) optimiert. Bei einer kleineren Referenzfrequenz als der *Cutoff-Frequenz* wird das Signal nicht mehr gefiltert. Durch Verringern der Referenzfrequenz wird das Signal wieder gefiltert, dies ist im Plot (unten) zu sehen.

in einer Periode $10 \cdot \tau$ Integrationszeit bekommt, muss gelten

$$f_{830} = \frac{1}{0, 1 \cdot \tau \cdot 2\pi}$$

Also gilt, dass die untere Grenze der Zeitkonstante durch $\tau_{830} \approx 2 \text{ ms}$ gegeben ist. Für den Lock-in-Verstärker SR830 wird somit eine Referenzfrequenz bei $f_{830} = 810 \text{ Hz}$ und eine Zeitkonstante $\tau_{830} = 3 \text{ ms}$ bei 3 dB/oct Flankensteilheit eingestellt. Die Grenzfrequenz, mit der der zweite Lock-in-Verstärker SR530 nun betrieben werden kann, ist durch die *Cutoff-Frequenz* des ersten Lock-in-Verstärkers SR830 gegeben. Näherunsweise berechnet sich mit Gleichung (2.60) $\tau_{ges} = \sqrt{3} \cdot \tau \approx 5.2 \text{ ms}$ und mit Gleichung (2.57) $f_c = 31 \text{ Hz}$. Abbildung 4.11 zeigt, wie die Reduzierung von f_{530} überhalb der Grenzfrequenz die Signalstärke erhöhen kann. Die Signalstärke steigt, weil der zweite Lock-in-Verstärker beim Verkleinern der Modulationsfrequenz in einer Periode mehr Signal aufnehmen kann. Abbildung 2.5 zeigt wie die Signalstärke an einem Lock-in-Verstärker langsam ansteigt. Falls der zweite Lock-in-Verstärker allerdings mit einer zu kleinen Frequenz



Abbildung 4.13: Optimierung der Scangeschwindigkeit bei der zweistufigen Lock-in-Technik auf dem Zustand 22(4): Das Signal im Plot (oben) ist asymmetrisch auf Grund einer zu hohen Zeitkonstante und das daraus resultierende Verschmieren des Signals. Optimiert ist daher die Scangeschwindigkeit von $v_{\text{Scan}} = 1 \text{ GHz s}^{-1}$ (oben) zu $v_{\text{Scan}} = 2 \text{ GHz s}^{-1}$ (unten). (oben) zu $f_{830} = 60 \text{ Hz}$ (unten). Daraus resultiert, dass das Signal im Plot (unten) nicht mehr asymmetrisch ist. Alternativ kann auch die Zeitkonstante des zweiten Lock-in-Verstärkers herabgesetzt werden.

betrieben wird, kann der Tiefpassfilter im ersten Lock-in-Verstärker diese Frequenz nicht mehr filtern. Diesen Fall zeigt Abbildung 4.12. Für eine zu hohe Zeitkonstante am zweiten Lock-in-Verstärker kann der Fall auftreten, dass das Signal asymmetrisch wird. Dieser Fall ist in Abbildung 4.13 abgebildet. Der Laser scannt zu schnell über den Übergang, sodass das Signal verschmiert. Durch Verringern der Scangeschwindigkeit oder Reduzieren der Zeitkonstante am zweiten Lock-in-Verstärker wird das Signal wieder symmetrisch.

4.8.2 Vergleich einstufige und zweistufige Lock-in-Technik

In Abbildung 4.14 ist eine Messung mit optimierten Lock-in-Parametern für die einstufige Lock-In-Technik (oben) und die zweistufige Lock-in-Technik (unten) abgebildet. Die Messwerte sind mit Gleichung (2.25) gefittet. Die Amplitude des Lorentz H entspricht der Signalstärke, der Offset in der Lorentzfunktion wird als Basis B bezeichnet und



Abbildung 4.14: Vergleich zwischen einstufiger Lock-in-Technik mit Modulation des roten Lasers (oben) und zweistufiger Lock-in-Technik (unten) beim Zustand 22(4). Die charakteristischen Größen Amplitude *H*, Basis *B* und *Peak-to-peak noise* sind analog zu Abbildung 4.8 und Gleichung (4.7) ausgewertet. Der Fit mit der Lorentzfunktion liefert die in Tabelle 4.2 aufgelisteten Parameter.

Tabelle 4.2: Parameter zu Abbildung 4.14. Bei der einstufigen Modulation ist der rote Laser moduliert.

| Modulation | Amplitude H | Peak-to-peak noise h | Basis B | SNR |
|------------|-------------|----------------------|---------|------|
| einstufig | 226.8 pA | 11.2 pA | 0.2 pA | 40.5 |
| zweistufig | 26.7 pA | 1.5 pA | 0.06 pA | 35.3 |

das Rauschen ist am Rand wie in Abbildung 4.8 bestimmt. Daraus lässt sich das SNR mit Gleichung (4.7) bestimmen. Die Fittingparamter und berechneten Werte sind in Tabelle 4.2 abgebildet. Die Signalstärke fällt bei der zweistufigen Lock-in-Technik auf ungefähr ein Zehntel der Amplitude der einstufigen Lock-in-Technik ab. Aus der Theorie sollte die Signalstärke auf Grund der Modulation mit einem Rechteck um ungefähr die Hälfte absinken. Zum Zeitpunkt dieser Arbeit konnte noch nicht genau erklärt werden warum die Signalstärke so massiv abfällt.



4.8.3 Optimierung mit Savitzky-Golay-Filter

Abbildung 4.15: Vergleich zwischen einstufiger Lock-in-Technik mit Modulation des roten Lasers (oben) und zweistufiger Lock-in-Technik (unten) beim Zustand 22(4) mit Savitzky-Golay-Filter, wobei über 40 Messpunkte gemittelt ist. Die charakteristischen größen Amplitude *H*, Basis *B* und *Peak-to-peak noise* sind analog zu Abbildung 4.8 und Gleichung (4.7) ausgewertet. Der Fit mit der Lorentzfunktion liefert die in Tabelle 4.3 aufgelisteten Parameter.

Ein Savitzky-Golay-Filter ist ein Glättungsfilter. Die Anstiegszeit des Transimpedanzwandlers beträgt ungefähr $\tau_{TIA} = 0.1$ ms. Pro Messung werden 2.500.000 Datenpunkte aufgenommen. Die Messzeit der Daten in Abbildung 4.14 beträgt ungefähr 50 s. Es soll nun über $10 \cdot \tau_{TIA}$ gemittelt werden, sodass sich die Anzahl der Datenpunkte pro Mittelung *p* durch

$$p = \frac{2.500.000 \cdot 10 \cdot 0.1 \,\mathrm{ms}}{50 \,\mathrm{s}} = 50 \tag{4.9}$$

bestimmen lässt. Durch diese Mittelung soll geprüft werden, ob sich das SNR bei der zweistufigen Lock-in-Technik verbessern lässt. In Abbildung 4.14 sind die Messdaten und die dazugehörigen Fits abgebildet. Das SNR ist wie im vorherigen Kapitel bestimmt. In Tabelle 4.3 sind die daraus hervorgehenden Parameter aufgelistet. Das SNR ließ sich bei dieser Messung durch die Mittelung bei der zweistufigen Lock-in-Technik nicht so weit verbessern, dass es die einstufige Lock-in-Technik übertraf. Allerdings muss für eine abschließende Aussage erst noch genau untersucht werden, warum die Signalstärke bei

der zweistufigen Lock-in-Technik so ungewöhnlich niedrig ist.

Tabelle 4.3: Parameter zu Abbildung 4.15. Bei der einstufigen Modulation ist der rote Laser moduliert. Die Messdaten sind hier mit einem Savitzky-Golay-Filter geglättet, wobei über 40 Datenpunkte gemittelt wurde und eine Regression mit einem Polynom dritten Grades durchgeführt wurde.

| Modulation | Amplitude H | Peak-to-peak noise h | Basis B | SNR |
|------------|-------------|----------------------|---------|-------|
| einstufig | 226.8 pA | 2.4 pA | 0.2 pA | 187.1 |
| zweistufig | 26.7 pA | 0.3 pA | 0.05 pA | 170.1 |

10 Signal 8 6 Strom in pA 4 2 0 0.0 2.5 5.0 7.5 10.0 12.5 15.0 Frequenz in GHz

4.8.4 Einzelmessung Stark-Map mit optimierten Parametern

Abbildung 4.16: Linearer und quadratischer Stark-Effekt beim Zustand 22(4) für ein elektrisches Feldes bei $U_{offset} = -10 \text{ V}$ und ohne nachträgliche Filterung.

Die Messung in Abbildung 4.16 zeigt den Zustand 22(4) bei $U_{offset} = -10$ V. Im Vergleich zur Messung in Abbildung 4.1 zeigt die Messung deutlich weniger Rauschen. Bei der Nutzung der zweistufigen Lock-in-Technik sind somit hochaufgelöste Messungen möglich, ohne dass die Messdaten nachträglich massiv gefiltert werden müssen.

Tabelle 4.4: Parameter für den Lock-in-Verstärker SR530 bei der Modulation des roten Lasers. Die Parameter des Lock-in-Verstärkers SR830, mit dem der grüne Laser moduliert wird, lauten $\tau_{830} = 3 \text{ ms}$, $f_{830} = 810 \text{ Hz}$ und Filterordnung n = 3. Es ist ein Abschwächer mit -10 dB am Eingang des Lock-in-Verstärkers SR530 eingebaut. Bei der Messung mit der einstufigen Lock-in-Technik in Abbildung 4.14 sind die Lock-in-Paramater $\tau_{830} = 10 \text{ ms}$, $f_{830} = 810 \text{ Hz}$ und Filterordnung n = 3 verwendet.

| Messung | $	au_{530}$ | f_{530} | $v_{ m Scan}$ |
|----------------------|-------------|------------------|--------------------------------|
| Abbildung 4.11 oben | 100 ms | $110\mathrm{Hz}$ | $1\mathrm{GHzs^{-1}}$ |
| Abbildung 4.11 unten | 100 ms | 80 Hz | $1{ m GHzs^{-1}}$ |
| Abbildung 4.12 oben | 300 ms | $15\mathrm{Hz}$ | $5\mathrm{GHz}\mathrm{s}^{-1}$ |
| Abbildung 4.12 unten | 300 ms | 60 Hz | $5\mathrm{GHz}\mathrm{s}^{-1}$ |
| Abbildung 4.13 oben | 300 ms | 60 Hz | $1{ m GHzs^{-1}}$ |
| Abbildung 4.13 unten | 300 ms | 60 Hz | $2\mathrm{GHz}\mathrm{s}^{-1}$ |
| Abbildung 4.15 unten | 300 ms | 65 Hz | $5\mathrm{GHz}\mathrm{s}^{-1}$ |
| Abbildung 4.16 | 300 ms | 65 Hz | $5\mathrm{GHz}\mathrm{s}^{-1}$ |

5 Fazit

5.1 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, das Messsignal bei der Messung der Stark-Maps, den Druckverschiebungen und Druckverbreiterungen zunächst mit der einstufigen und später mit der zweistufigen Lock-in-Technik zu optimieren. Um dies zu Erreichen wurde die Anstiegszeit des Transimpedanzverstärkers $\bar{\tau}_{TIA} = 121 \,\mu s$ gemessen und damit die maximale Referenzfrequenz $f_{\text{LI}} = 826 \text{ Hz}$ und die zugehörige Zeitkonstante $\tau_{\text{LI}} = 12.1 \text{ ms}$ des Lock-in-Verstärker abgeschätzt. Anschließend wurde der Einfluss der Zeitkonstante des Lock-in-Verstärkers auf die Linienbreite gemessen und ausgewertet. Bei $\tau_{LI} = 100 \text{ ms}$ 18 dB/oct zeigte sich eine signifikante Verbreiterung. Bei $\tau_{LI} = 30 \text{ ms} 18 \text{ dB/oct}$ zeigte sich eine leichte Verbreiterung beim linken und rechten Peak, jedoch kommt diese durch die Verbreiterung der Asymmetrie zustande. Der mittlere Peak verbreitert bei dieser Zeitkonstante nicht. Die Asymmetrie kann nicht durch den Laserscan hervorgerufen werden, da eine Asymmetrie auf Grund des Laserscans symmetrisch zur Scanrichtung wäre. Da die Druckmessungen auf Grund der vielen Messreihen und instabiler Laserlocks sehr lange dauern, wurde der Einfluss der Scangeschwindigkeit auf die Linienbreite gemessen. Es konnte keine Verbreiterung für den Bereich $0.12 \,\mathrm{GHz}\,\mathrm{s}^{-1}$ bis $1.6\,\mathrm{GHz}\,\mathrm{s}^{-1}$ nachgewiesen werden. Als nächstes wurde das Signal-Rausch-Verhältnis für unterschiedliche Zeitkonstanten des Lock-in-Verstärkers gemessen. Bei der Modulation des roten Lasers war die SNR signifikant größer als bei der Modulation des grünen Lasers. Die beste SNR wurde bei $\tau = 30$ ms und einer Flankensteilheit von 18 dB/oct erreicht. Die zweistufige Lock-in-Technik wurde zunächst in der Phase des zweiten Lock-in-Verstärkers optimiert und anschließend mit den aus der einstufigen Lock-in-Technik bekannten Limits für die Parameter weiter optimiert. Die zweistufige Lock-In-Technik zeigte prinzipiell eine ähnlich hohe SNR wie die einstufige Technik, allerdings musste die Scandauer hierfür um einen Faktor 5 erhöht werden. Ein weiteres Abfallen der Basislinie konnte im Vergleich zur einstufigen Lock-in-Technik mit der Modualtion auf dem roten Laser nicht beobachtet werden. Auch die Verwendung eines Savitzky-Golay-Filters konnte das SNR bei der zweistufigen Lock-in-Technik nicht wesentlich im Vergleich zur einstufigen Lock-in-Technik verbessern. Allerdings kann diese Messung noch nicht mit Sicherheit verifiziert werden, da der gemessene Strom um vier Größenordnungen kleiner ist, als durch die reine Modulation erwartbar. Es konnte noch nicht geklärt werden, woher dieser Unterschied stammt.

5.2 Ausblick

Um das Messsignal weiter zu verbessern, sind unterschiedliche Ansätze möglich. Zum Einen wird das Messsignal massiv durch die Laserleistung des UV-Lasers beeinflusst. Dieser liefert aktuell 7 mW vor der Zelle. Der Laser hat über die Zeit stark an Leistung verloren. Die Leistung des grünen Lasers kann mit dem aktuellen PPLN Kristall nicht mehr erhöht werden, da der Kristall nicht mehr Laserleistung verträgt.

Ein weiterer Punkt, mit dem das Messsignal verbessert werden kann, ist das Rauschen zu minimieren. Beispielsweise könnten die Versorgungsleitungen des Transimpedanzwandlers verkürzt werden, indem das Versorgungsnetzteil näher an der Zelle platziert wird. Auch die Abschirmung der Zelle von außen könnte das Rauschen reduzieren.

Die Lock-in-Verstärker werden aktuell durch die Anstiegszeit des Verstärkungsschaltkreises begrenzt. Wenn die Anstiegszeit weiter verbessert wird, können die Lock-in-Verstärker schneller moduliert werden.

In der Stark-Map in Abbildung 4.2 sind bei den quadratischen Stark Effekten intensive, durchgezogene Linien zu sehen. Die Linien entsprechen dem Stark-Effekt im Nullfeld. Aktuell können wir die Linien nicht mit der Molekültheorie erklären. Der Lock-in-Verstärker sollte hochfrequente Modulationen im elektrischen Feld herausfiltern. Wie bei der Asymmetrie auch, könnte es auch um eine Inhomogenität im elektrischen Feld auf Grund von Raumladungen handeln. Aktuell werden dazu am Projekt Simulationen durchgeführt die das elektrische Feld in der Zelle untersuchen.

Um mögliche Raumladungen in der Zelle zu entfernen, gibt es verschiedene Ansätze. Beispielsweise könnte die Geometrie der Zelle verändert werden oder die Zelle mit einer Beschichtung versehen werden, sodass sich Raumladungen nicht an den Zellwänden festsetzen können.

Literatur

- J. Schmidt u. a. "Proof of concept for an optogalvanic gas sensor for NO based on Rydberg excitations". In: *Applied Physics Letters* 113.1 (Juli 2018). DOI: 10.1063/ 1.5024321 (siehe S. 1).
- [2] F. Munkes. "Continuous-wave absorption spectroscopy on the $X^2\Pi_{1/2}$ to $A_2\Sigma^+$ transition of nitric oxide". Magisterarb. 5. Physikalsiches Institut Universität Stuttgart, 11. Nov. 2019 (siehe S. 1, 19).
- B. Buszewski, T. Ligor und A. Amann. "Human exhaled air analytics: biomarkers of diseases". In: *Biomedical Chromatography* 21.6 (2007), S. 553–566. DOI: 10. 1002/bmc.835 (siehe S. 1).
- [4] C. J. Foot. *Atomic physics*. Oxford University Press, 2005. ISBN: 0198506953 (siehe S. 3, 4).
- [5] M. Fox. Quantum Optics. 2006 (siehe S. 5).
- [6] G. Blatter. Quantenmechanik. 2014/15 (siehe S. 5).
- [7] I. Bloch. "Licht-Atom Wechselwirkung im Zwei-Niveau System". In: (4. Feb. 2004) (siehe S. 6).
- [8] P. v. d. S. Harold J. Mecalf. Laser Cooling and Trapping. 1999 (siehe S. 6).
- [9] L. Bergmann, C. Schaefer und H. v. W. u. Raith. Lehrbuch Der Experimentalphysik: Band 4: Bestandteile Der Materie. Atome, Molekule, Atomkerne, Elementarteilchen. Walter De Gruyter Inc, 2003, S. 957. ISBN: 9783110168006 (siehe S. 7).
- [10] H. v. K. Bergmann Schaefer. Lehrbuch der Experimentalphysik: Band 5: Gase, Nanosysteme und Flüssigkeiten. Gase, Nanosysteme, Flussigkeiten (Bergmann-Schaefer Lehrbuch Der Experimentalphysik). Walter De Gruyter Inc, 2005, S. 1105. ISBN: 9783110174847 (siehe S. 7, 9).
- [11] W. Demtröder. Laserspektroskopie. Springer Berlin Heidelberg, 2007. DOI: 10. 1007/978-3-540-33793-5 (siehe S. 9).
- [12] Spektrum. Lexikon der Optik Linienbreite. URL: https://www.spektrum.de/ lexikon/optik/linienbreite/1881 (siehe S. 9).
- [13] W. Haken. Molekülphysik und Quantenchemie. Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen (Springer-Lehrbuch). Springer, 2005, S. 530. ISBN: 9783540303145 (siehe S. 10, 12).
- [14] H. Friedrich. *Theoretical Atomic Physics*. Springer, 2017, S. 659. ISBN: 9783319477671 (siehe S. 13).

- [15] T. Pfau. Fortgeschrittene Atomphysik. Universität Stuttgart, 2013 (siehe S. 13).
- [16] R. Lutwak u. a. "Circular states of atomic hydrogen". In: *Physical Review A* 56.2 (Aug. 1997), S. 1443–1452. DOI: 10.1103/physreva.56.1443 (siehe S. 14).
- [17] E. L. L.D. Landau. Quantentheorie. Carl Hanser Verlag München Wien, 1976 (siehe S. 14).
- [18] Versuchsanleitung Lock-in-Verstärker. Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Physik. URL: https://homepages.uni-regensburg.de/~erc24492/Lock-In/Log-In-secret.pdf (siehe S. 15, 17).
- U. Tietze und C. Schenk. *Halbleiter-Schaltungstechnik*. Springer Berlin Heidelberg, 1983. DOI: 10.1007/978-3-662-07645-3 (siehe S. 18, 25).
- [20] C. Ermer. LOCK IN Funktion und Anwendung. Probleme, beachtenswertes in der Praxis. 5. Dez. 2019. URL: https://homepages.uni-regensburg.de/~erc 24492/PDFs/Lock-In-Praxis.pdf (siehe S. 18, 26).
- [21] P. Neufeld. "Collisional ionization of Rydberg states in nitric oxide". Magisterarb.
 5. Physikalisches Institut Universität Stuttgart, 29. Sep. 2022 (siehe S. 20, 24).
- [22] P. Pruy. "Aufbau eines frequenzstabilisierten Masterlasers für Transfercavities". Bachelorarb. 5. Physikalsiches Institut Universität Stuttgart, 1. Nov. 2019 (siehe S. 21).
- [23] W. B. Frank L. Pedrotti Leno S. Pedrotti. Optik für Ingenieure. Grundlagen. 2002 (siehe S. 21).
- [24] E. Eder. "Entwicklung und Optimierung des elektrischen Feldes in einer Durchflusszelle zur Detektion von Rydbergzuständen in Stickstoffmonoxid". 5. Physikalisches Institut Universität Stuttgart, 17. Aug. 2023 (siehe S. 33).

Danksagung

Als Erstes möchte ich mich bei Prof. Dr. Pfau für die Ermöglichung diese Arbeit an einem so interessanten Experiment durchzuführen sowie die freundliche Aufnahme an seinem Institut bedanken.

Bei Fabian Munkes möchte ich mich für die umfangreiche und kompetente Betreuung bedanken sowie das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Mein Dank gilt auch Dr. Harald Kübler für die vielen beantworteten Fragen, die einfallsreichen Ideen und das KorrekturLesen dieser Arbeit.

Mein ganz besonderer Dank gilt Alexander Trachtmann für die Hilfe bei den Messungen und das KorrekturLesen.

Bei Ettore Eder, Maurice Schamber und Yannick Schellander bedanke ich mich für die interessanten Gespräche über das Experiment und das gute Arbeitsklima.

Als Letztes möchte ich mich bei meinen Eltern für die Unterstützung im Physik Studium bedanken.