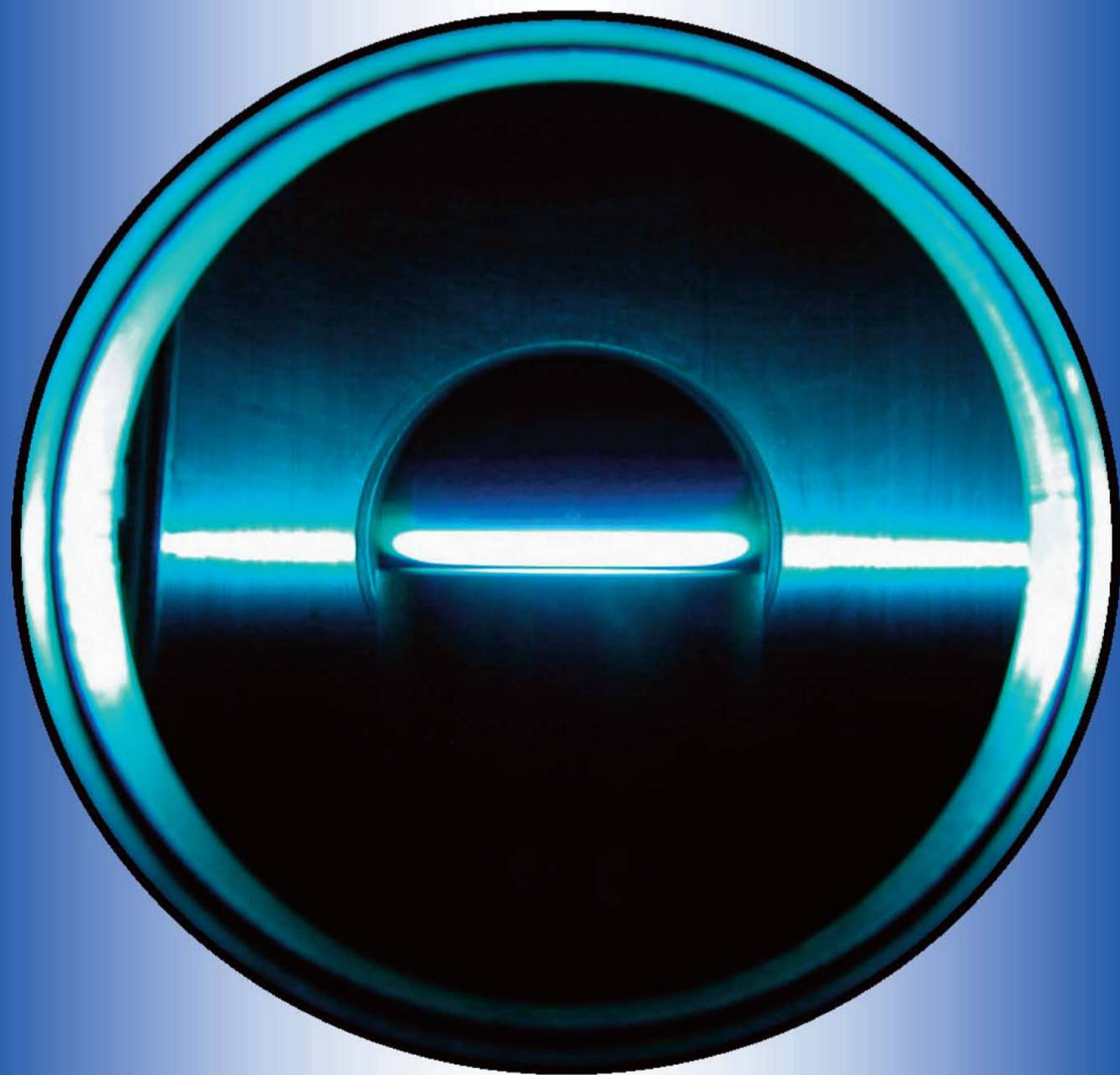


Markus Köhler

---

**Systematische  
Brennstoffuntersuchungen  
mittels quasi-simultaner  
CRD- und LIF-Spektroskopie**

---



**Cuvillier Verlag Göttingen**  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Systematische Brennstoffuntersuchungen  
mittels quasi-simultaner  
CRD- und LIF-Spektroskopie



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften der Fakultät für Chemie  
der Universität Bielefeld

vorgelegt von  
Markus Köhler

Bielefeld, im Oktober 2008

### **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

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

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2009

Zugl.: Bielefeld, Univ. Diss., 2008

978-3-86727-863-8

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2009

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://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, 2009

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-863-8

*Meinen Eltern  
in Dankbarkeit gewidmet.*



# DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von 2005 bis 2008 an der Universität Bielefeld erstellt. Am Beginn möchte ich allen danken, die zum Gelingen beigetragen haben.

Frau Prof. Dr. Katharina Kohse-Höinghaus möchte ich für die herzliche Aufnahme in ihren Arbeitskreis der Physikalischen Chemie I, die interessante Themengestaltung und stete Förderung meiner Arbeit, insbesondere durch die Möglichkeiten zum regen wissenschaftlichen Austausch im In- und Ausland, danken.

Herrn PD Dr. Andreas Brockhinke danke ich für die fachliche Betreuung, den zahlreichen konstruktiven Diskussionen und der Offenbarung der kleinen Kniffe im Laboralltag.

Ich danke den Werkstätten der Fakultät für Chemie unter Leitung von Manfred Hoffmann und Achim Kluck, die für das Gelingen der Arbeit unentbehrlich waren.

Ein großes Dankeschön geht an Patrick Oßwald, den ich für die ergiebige Zusammenarbeit im Labor und den wunderbaren Zeiten in der Luft danke.

Dr. Werner Mersch danke ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit im Praktikum und die aTTraktiven Entscheidungsfindungen.

Mein ganz besonderer Dank gilt Harald Waterbör, der mir mit seiner offenen, geduldigen und hilfsbereiten Art zugleich Freund und Kollege war. Sein Einsatz und seine Ratschläge über Promotion und andere Lebensfragen waren für mich unersetzlich.

Den ehemaligen Mitarbeitern und Doktoren Dr. Tina Kasper, Dr. Edgar Fischer Rivera, Dr. Michael Kamphus danke ich für ihre Hilfe und Anregungen.

Meiner Büroinsassin Stefanie Schwedler danke ich für das unterhaltsame Durchschlagen durch den Uni-Dschungel seit dem ersten Semester.

Ulf Struckmeier danke ich für die lehrreichen Diskussionen und erinnerungswürdigen Praktikumszeiten. Vielen Dank für das genaue Korrekturlesen dieser Arbeit!

Für die angenehme Zusammenarbeit in seiner Block- und Diplomzeit und dem freundlichen Rauswurf aus dem Labor danke ich Patrick Nau.

Für den angenehmen Round-Trip in Neu England und ständigen Computer-Support danke ich Dr. Michael Letzgus.

Nicht unerwähnt sollen die hilfreichen Leute bleiben, die ihren Beitrag durch Korrekturen oder Diskussionen geleistet haben; Dank an Angela Seipel, Britta Vogel, Thorben Cordes, Silvia Niehaus und Eike Heilmann.

Ich danke der gesamten PC1 für die allgemeine Unterstützung, die gemütlichen Grillabende und gemeinsamen Aktivitäten.

Insbesondere meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht, mich jederzeit motiviert und in jeder Hinsicht unterstützt haben, gilt mein ganz besonderer Dank!



# Systematic fuel investigations in combustion using quasi-simultaneous cavity ring-down and laser-induced fluorescence spectroscopy

Being the main driving force in our modern society and industry, energy is an essential requirement for the functionality of our everyday life<sup>[1]</sup>. The primary energy consumption has increased in the past decades on a global scale. Over the last twenty years, the use of oil and coal has continued to grow and their share of the energy supply has increased. In 2007, the energy in Germany was mainly generated by combustion and over 80 % of the primary energy consumption is still covered by fossil fuels. Furthermore, the International Energy Agency (IEA) forecasts that fossil fuels are the main power supply for the next 30 years to come<sup>[2]</sup>.

Limited supply of energy sources around the world make an optimization and therefore understanding of combustion processes a compulsive necessity. The focus is not on efficient combustion alone, but includes the reduction of environmental pollutants likewise. Undesired combustion products like soot or nitric oxides pose health risks and environmental dangers to people, plants, and animals. Therefore it is essential to gain a deep understanding of the ongoing processes. These economical and environmental interests are the main impetus of modern combustion research.

Combustion itself is a complex sequence of exothermic chemical reactions between a fuel and an oxidant accompanied by the production of heat. Although flames are known for centuries, the combustion processes are not fully understood. In order to comprehend these extensive physical and chemical interactions, several methods ranging from spectroscopy over numerical kinetic simulations to mass spectrometry have been developed and evolved over the years. With the introduction of lasers as reliable diagnostic tools in combustion, a variety of laser-based techniques have been developed. The selective, non-intrusive exploration of a wide range of physical (pressure, temperature), chemical (species concentrations) and flow field parameters (velocity, turbulence) made laser-based techniques indispensable for combustion diagnostics.

In this respect, the contribution of the present thesis consists of two parts: Methodical experimental work for combustion diagnostics as well as gaining comprehensive insights in flame chemistry.



The first main achievement of this study is the combination of two complementary laser-based techniques for the analysis of minority species in flames in one experimental setup (section 4.1). The Laser-induced Fluorescence (LIF) technique and Cavity Ring-down-Spectroscopy (CRDS) as an absorption technique were merged into one single setup.

CRDS is a powerful absorption technique to detect these species with high sensitivity and accuracy due to its multi-pass nature. In a typical CRDS experiment, a short laser pulse is injected into a cavity formed by two highly reflective mirrors with the absorbing matter for investigation in between. Therefore, the absorption path length is significantly longer, making the CRDS method highly sensitive. CRDS provides precise quantitative measurements up to the sub-ppb-level without the need of further calibrations and is not affected by fluctuations in the laser. The technique has all the benefits of classical absorption methods and allows measurements of radicals with low quantum yields ( $^1\text{CH}_2$ ) or dissociative excited states ( $\text{CH}_3$ ), not accessible by other methods. However, the technique is limited in spatial resolution due to the "line-of-sight" behavior.

LIF as a complementary fluorescence technique delivers a fast and accurate determination of intermediates in flames and has a superior spatial resolution<sup>[3]</sup>. Challenges emerge in the quantification of the data because complicated energy transfer in the excited states is hard to quantify and there is a serious lack of constants for these transfers. Therefore, the common measurements obtained are usually relative. The revised experimental setup in this work allows quasi-simultaneous measurements with CRDS and LIF, thereby combining the positive features of both non-intrusive techniques.

One of the objects of this work was the improvement of both techniques. Both have been vastly enhanced in order to provide accurate and reliable experimental planning and keep maintenance to a low level. The overall structure of the CRDS analysis program has been redone and reworked from scratch to use new installed components to their full potential. The most significant modernization of the CRDS setup is the installation of the oscilloscope CompuScope 12400, allowing parallel measurements and data evaluation (section 4.5). In addition, the high speed operation sets the course for single pulse statistics, which were not possible with the old setup. Therefore, a new software KWYJIBO has been written with the LABVIEW platform, which combines the experimental control and the evaluation of the data in a single user-friendly interface (section 4.2).

Additional work has been done to analyse a phenomenon in CRDS, called "non-resonant" effect, which alters the baseline during measurements (section 5.4). The systematic studies in this work give new insights in this matter and evidence has been found that the shift results from broadband absorption of other species in the flame and from Mie-scattering.

Additionally, the LIF-routine has been reworked. In contrast to the existing setup, the planar Laser-induced Fluorescence technique (PLIF) was rebuilt and used in these studies. The PLIF method provides a complete height profile of a desired species in one single shot, which strongly reduces the measurement period. Comparisons of CH-profiles with CRDS measurements show a very good agreement, underlining the consistency of both techniques (section 5.3.2).

Hitherto, all of the experiments and investigations mentioned above were performed in the UV- and VIS-region. There is an ongoing desire to reach for new wavelengths in order to make more species accessible. On that account, a collaboration with the University of Strathclyde was undertaken, to test a new prototype infrared laser for applications in combustion diagnostics (chapter 7). These so-called Quantum Cascade Lasers (QCL) are an entire new generation of tunable high-resolution semiconductor lasers, covering the mid-IR region from 3 to 25  $\mu\text{m}$ . Modern applications of the QCL range over various subject areas, but their use in combustion research has not been investigated yet<sup>[4]</sup>.

In the present work, the first successful application of an 8  $\mu\text{m}$  QCL in flame diagnostics is presented. The setup provides instantaneous high resolution spectra for methane, acetylene and water without extensive calibrations in low-pressure flat field flames and allows a simultaneous detection due to the high speed nature of this technique. Signal to noise ratios of 1000 and higher provide a high sensitivity and detection limit down to the parts per trillion region may be obtained under favorable conditions, making the QCL a very useful addition in combustion science.

With this preceding methodical work, a worthwhile contribution to the understanding of combustion processes is presented.

The second main achievement of this thesis is the comprehensive study of sixteen pre-mixed, laminar flames including four fuels under current research (methane, ethanol, cyclopentene and propene), which have been systematically investigated in various stoichiometries (chapter 3). First, information of the flame temperature is indispensably needed for the quantification of the CRDS data and form the basis of the numerical calculations. Therefore, three non-intrusive techniques (OH-CRDS, CH-CRDS and NO-LIF) have been tested and evaluated (section 6.1). In the end, NO-LIF provides the satisfying compromise between accuracy and experimental effort and all sixteen flames are characterized by this method.

One objective is the examination of intermediates and trace gas species. These highly reactive and short lived molecules play an important role in the initial parts of combustion and are a major controlling factor for the following reaction pathways. In this

work, the detection and quantification of four important species is presented: namely the CH-radical, the C<sub>2</sub>-molecule, the CH<sub>3</sub>-radical and the CH<sub>2</sub>O-molecule. These species are crucial for the understanding of combustion processes and the initial steps of soot formation. Several important aspects can be confirmed for various fuels, like similar behavior of CH and C<sub>2</sub> in lean flames and a slightly preceding C<sub>2</sub>-profile in respect to the CH-profile for rich flames. These trends are not covered by otherwise well-established numerical calculations.

Concerning this matter, comparisons of experimental data with numerical simulations are another important part of this thesis (section 6.3). Therefore, experimental data is compared to three well-established models in order to get a better understanding of the interlinking processes. Furthermore, there is a special focus on a model build in collaboration with the Deutsche Luft- und Raumfahrtzentrum (DLR). The DLR-mechanism is especially developed for longer chained hydrocarbon fuels and is enhanced by the C<sub>2</sub>-species in this work. In general, comparisons with model calculations are generally in good agreement, but show discrepancies in absolute concentrations (roughly by a factor of 2) and the shape of the profiles for the commonly uncharted species like C<sub>2</sub>. The differences are even getting larger, when CH<sub>3</sub> is compared to the simulations. Considering prominent afflictions with the initial species involved, some features of current models should be considered with appropriate scepticism.

In this respect, the newly presented hydrocarbon radical pool theory by Schofield and Steinberg<sup>[5]</sup> gains more importance because it unifies several aspects of the combustion chemistry (section 2.2). In summary, their theory states that hydrocarbon fragments and species form a network of very fast reactions. In this way, they are simply converting from one radical to another and so on. They now become the main part of a very dynamic hydrocarbon pool and initiate the growth of the aromatic soot precursors. The question of whether C<sub>2</sub> or CH have significant parts to play is answered, accounting equal importance to each radical due to the assumed highly interactive hydrocarbon radical pool. This thesis presents the first systematic studies for different fuels to examine the theory (section 6.4) and results from this work support the hydrocarbon radical pool theory.

In conclusion, the methodical work on optical laser-based analytics presented in this thesis is of crucial importance for applied combustion diagnostics. The methods are used to perform systematic studies for various fuels in order to get deeper, comprehensive insights into combustion processes. The experimental investigations of new approaches like the hydrocarbon radical pool theory set the groundwork for better flame modeling and therefore, getting closer to efficient and clean combustion.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeine Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1	Grundlagen der Verbrennungschemie . . . . .	8
2.1.1	Verbrennungsprozesse . . . . .	11
2.1.2	Flammentypen . . . . .	13
2.1.3	Stöchiometrie . . . . .	19
2.2	Die Theorie vom Kohlenwasserstoff-Radikalpool . . . . .	22
2.2.1	Entwicklung der Kohlenwasserstoff-Radikalpool-Theorie . . . . .	24
2.2.2	Erläuterungen zum Radikalpool . . . . .	26
2.2.3	Folgen der Radikalpool-Theorie . . . . .	27
2.3	Optische Analytik in der Verbrennungsdiagnostik . . . . .	29
2.3.1	Cavity Ring-down-Spektroskopie . . . . .	29
2.3.2	Laserinduzierte Fluoreszenz-Spektroskopie . . . . .	35
<b>3</b>	<b>Laminare Flammensysteme</b>	<b>39</b>
3.1	Niederdrucksystem für laminare Flammen . . . . .	40
3.1.1	Die Niederdruckbrennerkammer . . . . .	40
3.1.2	Der Brenner nach McKenna . . . . .	43
3.1.3	Der Verdampfer . . . . .	44
3.2	Untersuchte Flammensysteme . . . . .	47
<b>4</b>	<b>Experimentelles und Simulationen</b>	<b>51</b>
4.1	Quasi-simultane CRD- und LIF-Experimente . . . . .	52
4.1.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	52
4.1.2	Das Lasersystem . . . . .	54
4.1.3	Das CRD-System . . . . .	56
4.1.4	Das LIF-System . . . . .	58
4.2	Datenerfassung und Auswertung der Messdaten . . . . .	61
4.2.1	Steuerung und Datenaufnahme des CRD-Experiments . . . . .	61
4.2.2	Auswertung der CRD-Daten . . . . .	64
4.2.3	Bestimmung der absoluten Teilchendichte . . . . .	69
4.2.4	Auswertung der LIF-Datensätze . . . . .	73
4.3	NO-LIF Temperaturmessungen . . . . .	74
4.3.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	74
4.3.2	Bearbeitung der Rohdaten . . . . .	76

4.4	PLIF- und 2D-Messungen . . . . .	76
4.4.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	77
4.4.2	Kalibrierungen . . . . .	78
4.5	Experimentelle Neuerungen und Erweiterungen . . . . .	80
4.6	Modellierungen und Simulationen . . . . .	87
4.6.1	Modellierungen mit CHEMKIN-II . . . . .	87
4.6.2	Weitere Programme . . . . .	91
<b>5</b>	<b>Speziesdetektion und Methodik</b>	<b>95</b>
5.1	Detektion und Analytik der Verbrennungsspezies . . . . .	96
5.1.1	Das CH <sub>3</sub> -Radikal . . . . .	96
5.1.2	Das C <sub>2</sub> -Molekül . . . . .	105
5.1.3	Das CH-Radikal . . . . .	111
5.1.3.1	Untersuchung anderer Spektralbereiche . . . . .	117
5.1.3.2	PLIF-Messungen am CH-Radikal . . . . .	120
5.1.4	Das CH <sub>2</sub> O-Molekül . . . . .	123
5.1.4.1	Spektroskopie . . . . .	124
5.1.4.2	Quantitative Analyse in laminaren Niederdruckflammen	126
5.2	Thermometrie . . . . .	137
5.2.1	Übersicht der invasiven und nichtinvasiven Temperaturbestimmungen . . . . .	137
5.2.2	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	138
5.2.2.1	CRDS-Thermometrie . . . . .	138
5.2.2.2	NO-LIF-Thermometrie . . . . .	141
5.2.3	Temperaturbestimmung mittels NO-LIF . . . . .	143
5.2.4	Zusammenfassung . . . . .	145
5.3	Methodenvergleich und Datenkonsistenz . . . . .	148
5.3.1	Vergleich der verwendeten CRD-Systeme anhand des CH-Radikals	148
5.3.2	Vergleich der CRD- und PLIF-Methoden anhand des CH-Radikals	151
5.3.3	Vergleich mit massenspektrometrischen Daten . . . . .	154
5.4	Der nicht-resonante Effekt . . . . .	160
<b>6</b>	<b>Systematische Flammenuntersuchungen</b>	<b>169</b>
6.1	Temperaturbestimmungen . . . . .	170
6.1.1	Temperaturprofile . . . . .	170
6.1.2	Wärmeverluste . . . . .	171
6.2	Systematische quantitative Brennstoffuntersuchungen . . . . .	175
6.2.1	Das CH <sub>3</sub> -Radikal . . . . .	175
6.2.2	Das C <sub>2</sub> -Molekül . . . . .	178
6.2.3	Das CH-Radikal . . . . .	180
6.3	Numerische Simulationen . . . . .	183
6.3.1	Methanflammen . . . . .	183
6.3.2	<i>cyclo</i> -Pentenflammen . . . . .	187
6.3.3	Propenflammen . . . . .	191

6.3.4	Erweiterung der Mechanismen . . . . .	194
6.4	Diskussion der Radikalpool-Theorie . . . . .	199
6.5	Neue Erkenntnisse in der Flammenchemie . . . . .	201
<b>7</b>	<b>Flammendiagnostik im mittleren IR-Bereich</b>	<b>203</b>
7.1	Einleitung . . . . .	204
7.1.1	Klassische bipolare Diodenlaser . . . . .	204
7.1.2	Übersicht verfügbarer Diodenlasersysteme . . . . .	205
7.1.3	Unipolare Quantenkaskadenlaser . . . . .	207
7.1.4	Anwendung des Quantenkaskadenlasers . . . . .	210
7.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	212
7.2.1	Das Lasersystem . . . . .	213
7.2.2	Optischer Aufbau und Detektion . . . . .	213
7.2.3	Die Herriott-Multirefleksionszelle . . . . .	215
7.3	Datenanalyse und Kalibrationen . . . . .	217
7.3.1	Kalibration der x-Achse - Wellenlängenkalibrierung . . . . .	218
7.3.2	Kalibration der y-Achse - Intensitätskorrekturen . . . . .	220
7.3.3	„Rapid-passage“-Effekt und Linienbreite . . . . .	222
7.3.4	Untersuchungen mit der Herriott-Multipasszelle . . . . .	225
7.4	Ergebnisse . . . . .	225
7.4.1	Einfluss stabiler Spezies . . . . .	226
7.4.2	Quantitative Analyse des Spektralbereichs von 1274 bis 1278 cm <sup>-1</sup>	227
7.4.2.1	Brennstoff: Methan . . . . .	227
7.4.2.2	Brennstoff: Propen . . . . .	234
7.4.2.3	Brennstoff: <i>cyclo</i> -Penten . . . . .	236
7.4.2.4	Brennstoff: Ethanol . . . . .	238
7.5	Ausblick . . . . .	242
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>245</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>249</b>
A.1	Resonatorspiegel . . . . .	249
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>251</b>
	<b>Index</b>	<b>269</b>
	<b>Veröffentlichungen</b>	<b>271</b>



*There is a single light of science, and to brighten it anywhere is to brighten it everywhere.*

ISAAC ASIMOV

# Kapitel 1

## Einleitung

Feuer bzw. Verbrennungsprozesse sind eine essentielle Voraussetzung für das Funktionieren und die Entwicklung unserer modernen Gesellschaft. Im alltäglichen Leben reicht die Anwendung der Verbrennung von der bekannten, aber chemisch und physikalisch hochkomplexen Kerzenflamme bis hin zum Betrieb von Kraftwerken, die die benötigte Energie für unsere Gesellschaft bereitstellen<sup>[1]</sup>. Dabei werden etwa 80 % des Primärenergieverbrauchs in der Bundesrepublik Deutschland durch fossile Energieträger gedeckt<sup>[7]</sup>. Laut der International Energy Agency (IEA) werden fossile Brennstoffe, wie Kohle, Erdöl und Erdgas, auch in den kommenden 30 Jahren die Hauptenergiequelle bleiben.

Abbildung 1.1 zeigt die bisherige weltweite Entwicklung und die Prognose der IEA<sup>[2]</sup>.

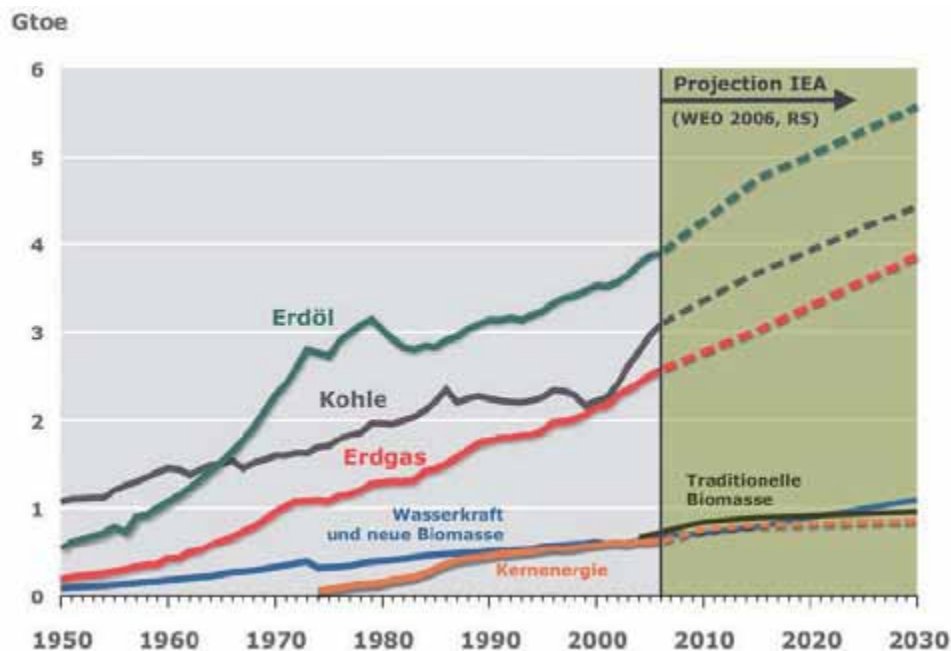


Abbildung 1.1: Entwicklung des weltweiten Primärenergieverbrauchs bis 2006 und Prognose<sup>[6]</sup>.



Gemessen am Energiegehalt ist Kohle nach wie vor der bedeutendste Energierohstoff, gefolgt von Erdöl und Erdgas. Weltweit hat der Primärenergieverbrauch (PEV) in den vergangenen drei Jahrzehnten um ca. 70 % zugenommen. Dabei war der Zuwachs bei Erdöl und Erdgas besonders stark ausgeprägt, während der Verbrauch von Kohle bis 2002 stagnierte und erst in den Folgejahren – insbesondere durch den stark ansteigenden Energiebedarf in China – die höchsten Zuwächse unter den nicht-erneuerbaren Energierohstoffen aufweist<sup>[7]</sup>.

Das Hauptproblem bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe ist die Bildung unerwünschter Schadstoffe, die vornehmlich Ruß und Stickstoffoxide ( $\text{NO}_x$ ) umfassen. Dabei stehen Rußpartikel im Verdacht Krebs auszulösen, während Rußablagerungen thermische und mechanische Eigenschaften des Verbrennungssystems (Motor, Kraftwerk) beeinträchtigen; Rußbildung bedeutet somit einen Verlust an nutzbarer Energie. Stickstoffoxide wie NO und  $\text{NO}_2$  hingegen können in bodennahen Schichten mit Sauerstoff photochemischen Smog bilden, der beim Menschen gesundheitliche Schäden hervorruft und bei Pflanzen zum Absterben der Zellstruktur führen kann. Darüber hinaus sind sie für die Entstehung von saurem Regen verantwortlich, während  $\text{N}_2\text{O}$  als Treibhausgas wirkt. Daher werden in den letzten Jahren verstärkt Reglementierungen von Emissionsgrenzwerten eingeführt, um den Ausstoß von Schadstoffen zu minimieren. Prominente Vertreter sind dabei die Dieselpartikelfilter zur Rußbegrenzung und Abgasnormen wie die Euro-Norm I–VI, die Grenzwerte für Kohlenmonoxid (CO), Stickstoffoxide ( $\text{NO}_x$ ), Kohlenwasserstoffe und Partikel festlegen<sup>[8]</sup>. Im gleichen Kontext gliedern sich die stringenteren Richtwerte der technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft 2002 (TA Luft) ein, die Grenzwerte für Emission und Immission von Schadstoffen für genehmigungspflichtige industrielle und gewerbliche Anlagen (Großfeuerungsanlagen) enthält.

Zusätzlich machen weltweit begrenzte Vorräte der fossilen Energieträger eine Optimierung der Verbrennungsprozesse zwingend notwendig. Die Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) rät daher zu einem sparsamen Umgang und hält fest, dass aufgrund möglicher zukünftiger Engpässe insbesondere bei Erdöl Alternativen für unterschiedliche Anwendungsgebiete erschlossen und genutzt werden müssen<sup>[6]</sup>. Ein besseres Verständnis der vielschichtigen Prozesse ist somit aus ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten relevant und bildet die treibende Kraft in der Verbrennungsforschung.

Einen gängigen Ansatz zur Lösung der Effizienzsteigerung und Schadstoffbegrenzung bietet dabei die modellbasierte Parameteroptimierung, in der die Verbrennung durch mathematische Modelle beschrieben wird. Diese Methode ermöglicht eine Vorhersage der Verbrennungsprozesse und minimiert dadurch experimentellen Aufwand und Entwick-

lungszeit entscheidend. Für ein Verständnis der hochkomplexen Verbrennungsprozesse werden diese zunächst auf einfache Modellbrennstoffe reduziert und abstrakte Reaktionsmodelle erstellt, die auf experimentellen Datenlagen basieren. Idealerweise sollen Flammensimulationen durch Vergleiche mit experimentellen Daten neue Modelle und Ansätze prüfen und bewerten. In den letzten 25 Jahren wurden so für zahlreiche Brennstoffe signifikante Fortschritte in der Erstellung der Verbrennungsmodelle erzielt.

Die Entwicklung der jüngsten Zeit hat sich von diesem Grundprinzip schrittweise entfernt. Es ist wenig überraschend, dass im Laufe der Zeit individuelle Modelle für immer komplexer werdende Brennstoffe entstanden. Fortwährend wurde spezielleren Fragestellungen nachgegangen, wobei fundamentale Grundkenntnisse und Zusammenhänge in den Hintergrund getreten sind<sup>[5]</sup>. Die Messungen brachten immer mehr Spezies hervor, deren Einflüsse auf die Schadstoffbildung in vielen Fällen bis heute ungeklärt bleiben. Im selben Maße weisen auch die Reaktionsmodelle, in denen ständig neue Reaktionen und Spezies hinzugefügt werden, eine steigende Komplexität auf.

Der wachsende Umfang der Thematik erfordert allgemeingültige Ansätze und systematische Brennstoffuntersuchungen. Daher werden in letzter Zeit Bestrebungen größer, die gesammelten Ergebnisse einzelner experimenteller Studien zu vereinigen und zu kombinieren. Umfassende Datenbanken, wie das CMCS Portal (engl. Collaboratory for Multi-Scale Chemical Science) werden im Internet geschaffen, um die Ergebnisse verschiedener Forschungsgruppen zusammenzufassen und zu systematisieren<sup>[9]</sup>. Neue theoretische Gesamtkonzepte bieten auf Basis gesammelter Daten innovative Ansätze für die Lösung aktueller Verständnisprobleme. So haben Schofield und Steinberg 2007 zahlreiche Erkenntnisse aus der Acetylen-Verbrennung miteinander verknüpft, die zu der Theorie des Kohlenwasserstoff-Radikalpools führen<sup>[5]</sup>. Die Theorie des Radikalpools könnte nicht nur einige über Jahrzehnte aufgekommene und ungeklärte Fragestellungen lösen, sondern zahlreiche einzelne Erklärungsansätze in einem neuen Gesamtkonzept vereinigen. Somit könnte der Ansatz künftig einen essentiellen Baustein für das Verständnis der modernen Verbrennungsvorgänge bilden; eine systematische experimentelle Validierung ist bislang jedoch nicht erfolgt.

Zur Untersuchung der Verbrennungsprozesse wurden im Laufe der Jahrzehnte verschiedene Methoden entwickelt, die in zwei Klassen eingeteilt werden können: Invasive Techniken und nichtinvasive Techniken.

Unter invasiven Verfahren werden vornehmlich Sondentechniken (Thermoelemente<sup>[10]</sup>, Absaugsonden<sup>[11]</sup>) und direkte Probenentnahmen, wie die Molekularstrahlmassenspektrometrie<sup>[12]</sup>, zusammengefasst. Bei den massenspektrometrischen Techniken wird nach

den Ionisationsverfahren differenziert; die wichtigsten Vertreter sind: EI-TOF (Electron Ionisation Time-Of-Flight<sup>[13]</sup>), VUV-PI-TOF (Vacuum Ultraviolet Photoionisation Time-Of-Flight<sup>[14]</sup>) und REMPI-TOF (Resonance-Enhanced Multi-Photon Ionisation Time-Of-Flight<sup>[15]</sup>). Die massenspektrometrischen Methoden erlauben den simultanen Nachweis einer Vielzahl von Spezies, sind aber für kleinere Minoritätenspezies und Rußpartikel eher ungeeignet. Der gravierende Nachteil dieser Techniken ist der direkte Eingriff in die Flamme, der durch Wärmeabfuhr und Einfluss auf Strömungsfelder in einer Veränderung der Flammenchemie resultiert.

Eine derartige Beeinflussung der Untersuchungsobjekte tritt bei optischen Verfahren nicht auf, weswegen sie als berührungsfreie oder nichtinvasive Methoden bezeichnet werden. Insbesondere laserbasierte Verfahren sind aufgrund der einfachen Zugänglichkeit zum Messobjekt und der störungsfreien Natur der Technik zu einer Standardmethode in der Verbrennungsdiagnostik geworden<sup>[16]</sup>. Die einzigartigen Eigenschaften des Laserlichtes ermöglichen selektive und quantitative Messungen einer Vielzahl von physikalischen (Druck, Temperatur), chemischen (Konzentration) und strömungsmechanischen (Geschwindigkeit, Turbulenz) Parametern. So steht mit LII (Laser Induced Incandescence) ein nicht-invasives laseroptisches Verfahren zur Verfügung, das hochempfindliche Konzentrationsbestimmungen und die Analyse der Primärteilchengrößen von (Ruß-)Partikeln ermöglicht<sup>[17]</sup>. Weitere Methoden zur Untersuchung von Ruß sind Streuprozesse wie die nichtlineare Raman-Streuung<sup>[18]</sup>, während auf der Rayleigh-Streuung basierende Techniken für den Nachweis von Majoritätenspezies eingesetzt werden<sup>[19]</sup>. Zu den etablierten nichtlinearen optischen Verfahren gehören CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering)<sup>[20]</sup> und DFWM (Degenerate Four Wave Mixing)<sup>[21]</sup> zur Temperatur- und Konzentrationsbestimmungen, die allerdings aufwendige Experimente und komplexe Auswertungen erfordern. Diese Auflistung zeigt, dass eine Vielzahl einzelner Methoden in der Verbrennungsdiagnostik verwendet werden, die für spezielle Fragestellungen geeignet sind. Dabei ist insbesondere die Kombination verschiedener Techniken für analytische Anwendungen von Interesse, da so die spezifischen Vorteile der jeweiligen Methoden genutzt werden können. Als besonders gewinnbringend erweisen sich dabei komplementäre Techniken, die auf unterschiedlichen Funktionsweisen beruhen.

So hat sich als Standardverfahren für den Nachweis kleiner Moleküle in der Hochtemperatur-Gasphase die berührungslose laserinduzierte Fluoreszenz-Spektroskopie bewährt<sup>[3]</sup>. Bei der LIF-Spektroskopie wird die Emission einer Spezies detektiert, die zuvor mit einem Laser in einen energetisch angeregten Zustand angehoben wurde. Die Technik erlaubt eine spezifische Selektion der jeweiligen Spezies und eine hohe räumliche und zeitliche

---

Auflösung. Allerdings gestaltet sich die Quantifizierbarkeit der Spezies durch Energietransfer als besonders schwierig und ist in der Regel kaum durchführbar<sup>[22]</sup>.

Absorptionsmethoden erlauben dagegen eine direkte Quantifizierung bei gleicher Selektivität und werden seit Jahren in der Spurengasanalytik angewandt. Moderne Varianten wie die Cavity Ring-down-Spektroskopie bieten gegenüber klassischen Techniken eine signifikant höhere Sensitivität und weisen zudem alle Vorteile einer Absorptionstechnik auf. Der Hauptunterschied zur klassischen Absorptionsspektroskopie liegt in der Verwendung von zwei hochreflektierenden Spiegeln, die einen optischen Resonator (engl. cavity) bilden, in dem sich das absorbierende Medium befindet. Der Puls eines frequenzverstellbaren Lasers wird in den Resonator eingekoppelt. Dabei wird hinter dem zweiten Spiegel ein Teil des Laserpulses ausgekoppelt und detektiert, so dass der Laserpuls bei jedem Umlauf im Resonator schwächer wird und eine zeitlich abklingende Kurve (engl. ring-down) ergibt. Wird ein absorbierendes Medium zwischen die Resonatorspiegel gebracht, klingt das Signal schneller ab. Aus dieser Zeitdifferenz können sehr geringe Absorptionen bestimmt werden. Durch die hohe Anzahl an Durchläufen innerhalb des Resonators wird der Absorptionsweg signifikant bis in Kilometerbereiche verlängert, wodurch eine hohe Sensitivität gewährleistet wird.

Das Einsatzgebiet umfasst den Nachweis von Radikalen und Minoritätenspezies (OH, HCO, CH) und beinhaltet Spezies mit stark prädissoziativen angeregten Zuständen (CH<sub>3</sub>) oder geringer Fluoreszenzausbeute (<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>); die hohe Sensitivität ermöglicht Quantifizierungen bis in den sub-ppb-Bereich, die durch andere Methoden schwer bzw. nicht erzielt werden können. Ein gravierender Nachteil der CRDS ist die geringe Ortsauflösung. Die eingesetzte laserinduzierte Fluoreszenzmethode hingegen weist mit Messvolumina von unter 1 mm<sup>3</sup> eine signifikant höhere räumliche Auflösung auf und besticht ebenfalls durch eine hohe Selektivität und Sensitivität. Durch Kombination der CRD- und LIF-Technik am selben Messobjekt ist es möglich, die Vorteile beider optischer Verfahren zu nutzen. Die räumlich hochaufgelösten relativen LIF-Höhenprofile können in dieser Weise mit den quantitativen CRD-Konzentrationsprofilen kalibriert werden, um eine vollständige Beschreibung der Flamme zu erhalten<sup>[23]</sup>.

## Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ein Experiment für quasi-simultane Absorptions- und Fluoreszenzmessungen in der Flammendiagnostik aufzubauen und durch systematische Untersuchungen ein vertieftes Verständnis der komplexen Verbrennungsprozesse zu erhalten. Der Fokus liegt insbesondere auf der orts aufgelösten Quantifizierung reaktionskontrollierender Minoritätenspezies in verschiedenen Brennstoffen.

Zu diesem Zweck sollen apparative Verbesserungen und Optimierungen am bestehenden Niederdruckflammen-Experiment für die Verbrennungsdiagnostik erfolgen; dabei steht der Aufbau einer quasi-simultanen Messapparatur für Cavity Ring-down-Spektroskopie und LIF-Messungen im Mittelpunkt. Das in der *Physikalischen Chemie I* vorhandene CRDS-Experiment soll durch moderne Komponenten erweitert und verbessert werden, wobei auch das bisherige unflexible und nicht wartbare Auswertungsprogramm einer Überarbeitung bedarf. Ergänzend dazu soll der Einsatz der LIF-Methode permanent und quasi-simultan zu den Absorptionsmessungen erfolgen. Methodische Arbeiten sollen am Wiederaufbau der planaren LIF-Detektion erfolgen, um künftige Messungen von Minoritätenspezies effizienter und flexibler zu gestalten.

Neben den apparativen Arbeiten bildet die systematische Detektion neuer Minoritätenspezies einen weiteren Schwerpunkt der Arbeit. Es sollen bislang noch wenig untersuchte Spezies wie das  $C_2$ -Molekül in den verschiedenen Brennstoffen nachgewiesen und quantifiziert werden. Ergänzend dazu sollen neue Minoritätenspezies erschlossen werden, die Schlüsselpositionen in den Verbrennungsprozessen haben.

Für die Untersuchungen sollen Brennstoffe gewählt werden, die in der Arbeitsgruppe bereits Teil der aktuellen Forschung mit anderen Techniken sind, aber noch nicht systematisch auf ihre Minoritätenspezies hin untersucht wurden. Dabei finden die Messungen an reproduzierbaren und stabilen laminaren Vormischflammen statt, die mit dem numerisch arbeitenden Flammensimulationsprogramm CHEMKIN-II berechnet werden sollen. Der Vergleich der experimentellen Daten mit eigenen Simulationsrechnungen soll dabei derzeit etablierte Modelle überprüfen und Beiträge zum gegenwärtigen Verständnis der Verbrennungsprozesse liefern.

## Kapitel 2

# Allgemeine Grundlagen

Eine Verbrennung stellt einen hochgradig komplexen, chemisch-physikalischen Prozess dar, der in vielen Bereichen noch unverstanden ist. Der theoretische Hintergrund für das Verständnis der Verbrennungschemie und der eingesetzten Analysemethoden wird in diesem Kapitel vermittelt. Dabei werden zunächst die Grundlagen der Verbrennungsvorgänge beschrieben und ein systematischer Überblick über die bei der Verbrennung ablaufenden Prozesse geliefert. Für die mechanistischen Betrachtungen in dieser Arbeit, ist die laminare Vormischflamme geeignet, die im Detail besprochen wird.

Der Fokus des Abschnitts liegt in der Vorstellung eines neuen, theoretischen Ansatzes zur Erklärung der Verbrennungsprozesse: Der Kohlenwasserstoff-Radikalpool. Dieser liefert Erklärungen und Lösungen für Phänomene und Fragestellungen in der Verbrennungschemie, die mit den bisherigen Vorstellungen von den Prozessen unverstanden sind. Die in dieser Arbeit vorgenommenen Messungen dienen zum Teil zur Validierung der neuen Radikalpool-Theorie, weshalb der Ansatz in aller Ausführlichkeit vorgestellt wird.

Der dazugehörige experimentelle Nachweis bestimmter Radikale und Moleküle wird mit optischen Methoden durchgeführt, da diese frei von jeglichen Einflüssen auf die Flamme sind und die nötige Sensitivität vorweisen. Dazu werden die Cavity Ring-down-Spektroskopie und die laserinduzierte Fluoreszenz-Spektroskopie in dieser Arbeit eingesetzt. Es wird ein Überblick über die theoretischen Aspekte und Grundlagen dieser beiden komplementären Techniken gegeben.

## 2.1 Grundlagen der Verbrennungschemie

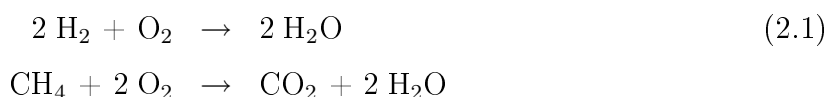
Gegen Ende des 18. Jahrhunderts legte Lavoisier den Grundstein zum Verständnis des Verbrennungsvorganges. Er erkannte, dass Materie während einer Verbrennung nur scheinbar verschwindet und bei dem Prozess Gase entweichen, die er zunächst "Feuerluft" nannte<sup>[24]</sup>. Weitere Experimente mit Kaliumnitrat und Schwefel brachten Lavoisier zu der Erkenntnis, dass die Gase einen Stoff enthalten, der Bestandteil von Luft und Wasser ist. Der Stoff wurde von ihm Oxygenium genannt und damit entdeckte er das Grundprinzip des Verbrennungsvorgangs: Die Oxidation.

Im Allgemeinen ist eine Verbrennung der Begriff für die schnelle chemische Redoxreaktion einer Substanz mit Sauerstoff oder einem anderen Oxidationsmittel, bei der üblicherweise große Mengen an Wärme freigesetzt werden; kurzgefasst: Die Freisetzung chemisch gebundener Energie in Wärme durch Stoffumwandlung<sup>[25]</sup>. Die Verbrennungsprozesse werden neben den auftretenden hohen Temperaturen häufig von Emissionserscheinungen begleitet, die sich im Alltag als das bekannte Flammenbild zeigen. Das blaue Leuchten einer Kerzenflamme oder einer Feuerzeugflamme kommt von der Emission angeregter CH-Radikale, während ein grüner Farbanteil vom C<sub>2</sub>-Molekül herrührt. Das oft mit Flammen assoziierte charakteristische gelbe Leuchten ergibt sich aus der Schwarzkörperstrahlung von Rußpartikeln. Im Abgas der Flamme findet sich oft ein rotes Leuchten, das auf die Emission angeregter CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Moleküle zurückgeführt werden kann. Die Verbrennung selbst ist das Ergebnis eines hochkomplexen Zusammenspiels chemischer und physikalischer Effekte, die sich aus mehreren verschiedenen Prozessen zusammensetzen:

- Transportprozesse: Vornehmlich Strömung und Diffusion von Materie.
- Wärmeprozesse: Übertrag innerhalb der Flamme oder an die Umgebung.
- Chemische Prozesse: Reaktionen der beteiligten Spezies.

Auf physikalischer Seite stehen Transportprozesse wie Strömung und Diffusion im Mittelpunkt aktueller Forschungen, während aus chemischer Sicht Reaktionen von hunderten einzelner Spezies den Schwerpunkt der momentanen Untersuchungen bilden. Aus diesen Gebieten habe sich in den letzten Jahren die beiden primären Forschungszweige der Verbrennungsdiagnostik entwickelt. Zum einen bildet die Wechselwirkung turbulenter Strömungen bzw. ganzer Strömungsfelder mit chemischen Verbrennungsprozessen einen wesentlichen Forschungspunkt; zum anderen bildet die quantitative Untersuchung der aktiven Spezies der Verbrennungsprozesse einen weiteren Schwerpunkt, in den sich die hier vorliegende Arbeit eingliedert.

Wie schon erwähnt, bieten Verbrennungsprozesse eine besonders reichhaltige und diffizile Chemie. Bei einer idealen Verbrennung findet eine vollständige Umwandlung des Brenngasgemisches in Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) unter maximaler Wärmeentwicklung statt. Ideal bedeutet in diesem Fall eine bestimmte Zusammensetzung der Reaktanden, die beispielsweise in der *stöchiometrischen Flamme* erreicht ist<sup>[25]</sup>; unter stöchiometrisch versteht man die vollständige Oxidation der reagierenden Elemente im Brennstoff ohne Sauerstoffüberschuss. Der Verbrennungsprozess einer idealen Verbrennung von Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) und Methan ( $\text{CH}_4$ ) lautet in der Bilanzgleichung:



Die Komplexität der Verbrennungsprozesse rührt aus der Vielzahl der gebildeten und miteinander interagierenden Spezies her, die während des Verbrennungsvorgangs auf- und wieder abgebaut werden und den daraus resultierenden Reaktionswegen. Diese Spezies werden gemeinhin als Intermediate bezeichnet. Der gesamte Reaktionsablauf einer Verbrennung geht von den Ausgangsstoffen, den Edukten, über die Intermediate zum Abgas, den Produkten. So werden für eine Beschreibung der einfachen Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff fast 40 einzelne Elementarreaktionen benötigt, an denen zahlreiche Intermediate beteiligt sind. Schon einfache Kohlenwasserstoffe weisen in der Verbrennung eine wesentlich komplexere Chemie auf. Abbildung 2.1 zeigt die ersten beiden Schritte der Alkanoxidation und schon im zweiten Schritt ergibt sich durch

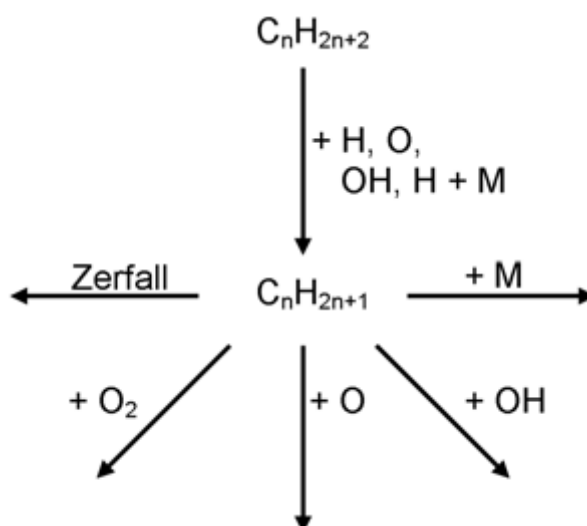
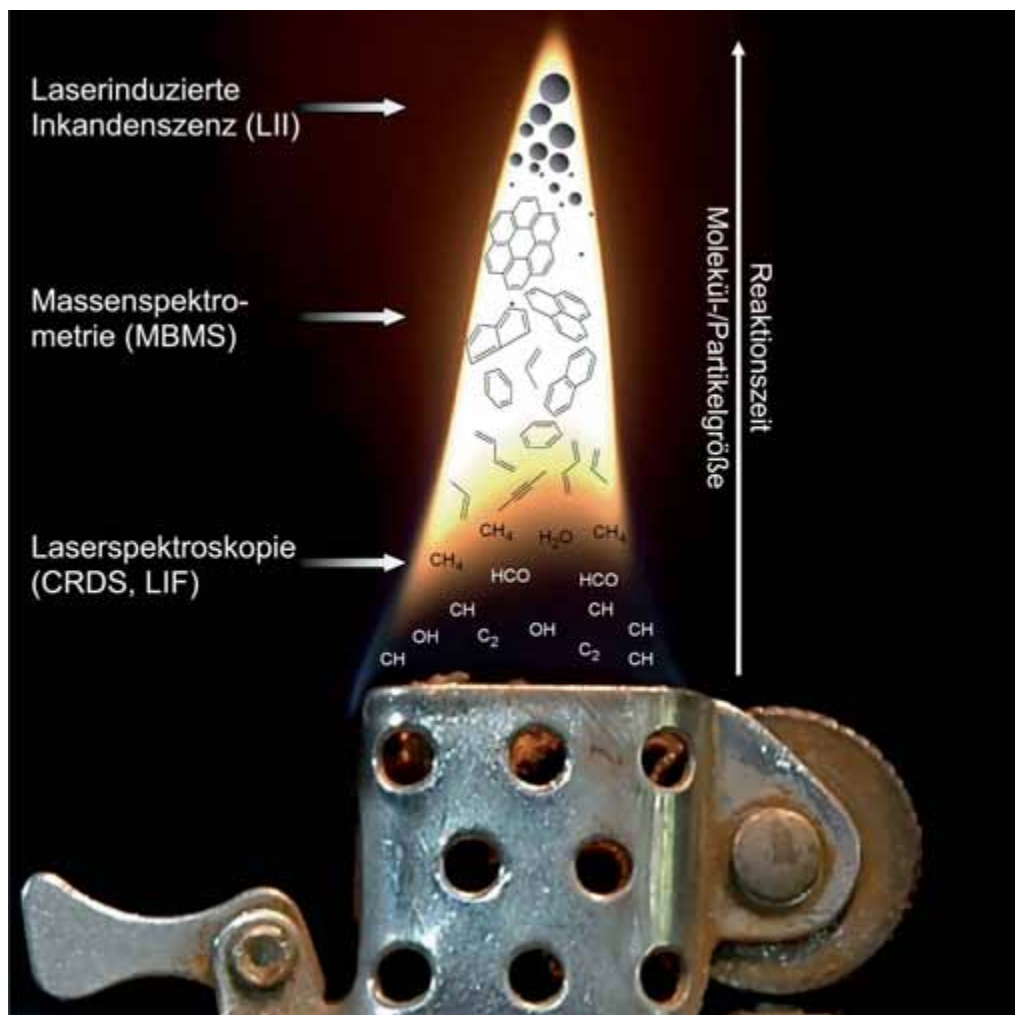


Abbildung 2.1: Erste Schritte der Alkanoxidation.



Verzweigungen der Reaktionspfade ein komplexes Reaktionsnetzwerk. Zu den verbren-



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der Rußbildung und der jeweils angewendeten diagnostischen Analyseverfahren anhand einer turbulenten, laminaren Flamme. Zu beachten ist, dass die räumlichen Konzentrationen nur vage wiedergegeben werden und die Spezies in vertikaler Richtung nach ihrer zeitlichen Bildung geordnet sind.

nungstypischen Intermediaten gehören vornehmlich radikalische Spezies, die atomar (H oder O) oder als Molekül (OH, CH) vorliegen. Dabei entstehen die Intermediate nur in kleinen Konzentrationen, steuern aber durch ihre hohe kinetische Aktivität den Reaktionsablauf der Verbrennung maßgeblich. Infolgedessen besteht ein verstärktes Interesse am quantitativen Nachweis dieser radikalischen Spezies, um einen ausführlicheren Einblick in die chemischen Prozessabläufe zu bekommen, der entscheidend zum Verständnis verschiedener Bereiche, wie z.B. der Schadstoffentwicklung beitragen kann.

In Hinblick auf die technische Anwendung der Verbrennungsprozesse ist die Untersuchung der Schadstoffentwicklung ein wesentlicher Schwerpunkt. Findet nämlich keine vollstän-

dige Verbrennung statt, kommt es im Fall des Brennstoffüberschusses verstärkt zur einer Schadstoffentwicklung, genauer gesagt zu einer Rußentwicklung. Der schematische Bildungsweg der umweltbelastenden und gesundheitsschädlichen Rußpartikeln sowie ihrer Vorläufer, der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (engl. polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH) ist in Abb. 2.2 anhand einer nicht vorgemischten, laminaren Flamme dargestellt. Vom Brenngasgemisch aus Brennstoff und Oxidator ausgehend (unten) bis in das abreagierte Abgas (oben) ist der zeitliche Verlauf der Entstehung der Rußpartikel aufgeführt. Aus dem zugeführten Gemisch werden zunächst kleinere Intermediate in Form von Radikalen und kleineren Molekülen gebildet, die zu größeren Molekülen weiter reagieren bis diese letztlich zu makromolekularen Partikel agglomerieren. Diese Partikel sind meist kugelförmige Teilchen, die auch Primärpartikel genannt werden und haben eine Größe von 10–300 nm, die gemeinhin als Ruß bezeichnet werden. Da die hochreaktiven Intermediate am Anfang des Bildungsweges stehen, kommt ihnen eine signifikante Rolle im Reaktionsgeschehen zu und begründet das immense Interesse an einer quantitativen Untersuchung.

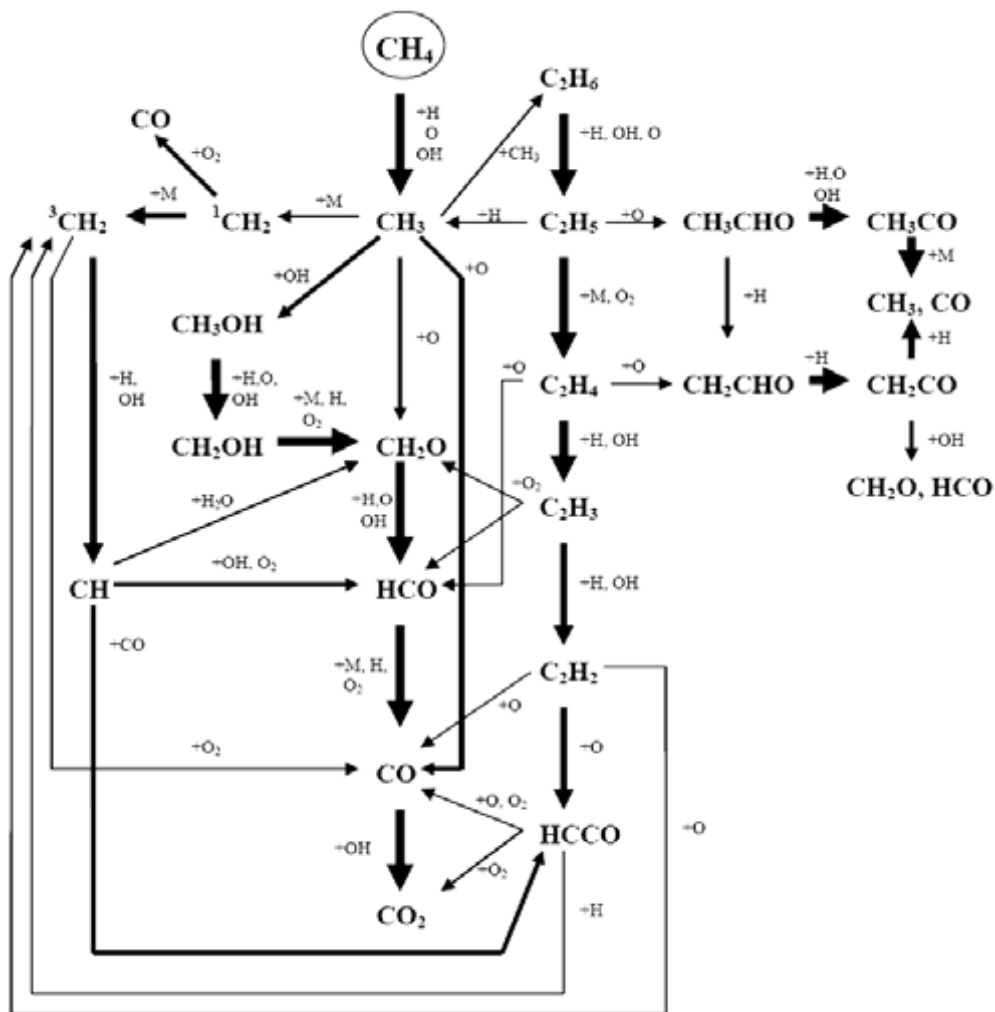
Für die Detektion der Intermediate haben sich optische, lasergestützte Methoden etabliert. Zu den wichtigsten Techniken gehören dabei die in dieser Arbeit verwendete Cavity Ring-down-Spektroskopie und die laserinduzierte Fluoreszenz, die sich durch ihre Selektivität und Sensitivität auszeichnen und quantitative Daten für radikalische Spezies ( $\text{OH}^{[26]}$  oder  $\text{CH}^{[27]}$ ) und niedermolekulare Spezies (Kohlenstoffdioxid<sup>[16]</sup>,  $\text{CO}_2$  oder Formaldehyd<sup>[28]</sup>,  $\text{H}_2\text{CO}$ ) liefern. Höhermolekulare Spezies bzw. direkte Rußvorläufer wie Acetylen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), Benzol ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) oder Naphthalin ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ) werden in der modernen Verbrennungsdiagnostik mit massenspektrometrischen Methoden wie der Molekularstrahlmassenspektrometrie<sup>[12, 29, 30]</sup> detektiert, während sich für die eigentlichen Rußpartikel die laserinduzierte Inkandescenz<sup>[31–33]</sup> als Standardmethode etabliert hat.

### 2.1.1 Verbrennungsprozesse

In der bisherigen Beschreibung der Verbrennungsprozesse hat das Methangas als einfachster Vertreter der Kohlenwasserstoffe Verwendung gefunden. Generell finden feste (Holz, Kohle), flüssige (Alkane, Alkohole, Ester), flüssig werdende (Wachs) oder gasförmige (Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe) Materialien als Brennstoff Verwendung. Dabei sind in der Energiegewinnung insbesondere die Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge von C1 bis C16 als Primärenergieträger von Bedeutung und werden z.B. in Form von

Alkangemischen als Brennstoff bei Ottomotoren eingesetzt. Die allgemein verwendeten Brennstoffklassen reichen dabei von Alkanen über Alkine bis hin zu den Aromaten. Eine weitere wichtige Stoffklasse bilden die oxygenierten Brennstoffe (Alkohole, Ether, Aldehyde, Ester), die als Brennstoff selbst oder als Additiv fungieren. Es existiert somit eine Vielzahl unterschiedlicher Brennstoffe, die in verschiedenen Bereichen verwendet werden. Aufgrund des Umfangs wird an dieser Stelle auf eine allgemeine Übersicht verzichtet und auf die für diese Arbeit relevanten Brennstoffe in Abschnitt 3.2 verwiesen.

Trotz der jahrelangen Forschung ist das Verständnis der vielschichtig ablaufenden Verbrennungsprozesse noch sehr lückenhaft. Ein Beispiel für die stetig wachsende Komplexität der Vorgänge und des immer wachsenden Verständnisses der tatsächlich ablaufenden



**Abbildung 2.3:** Integrale Reaktionsflussanalyse für eine laminare stöchiometrische Methan-Luft-Flamme unter atmosphärischen Bedingungen<sup>[34]</sup>. Es werden nur Reaktionspfade mit Anteilen von über 5 % aufgeführt. Die vier Pfeildicken entsprechen den Anteilen der jeweilige Pfade am Abbau der Spezies. Sehr dick: 75-100 %, dick: 50-75 %, mittel: 25-50 %, schmal: 5-25 %.

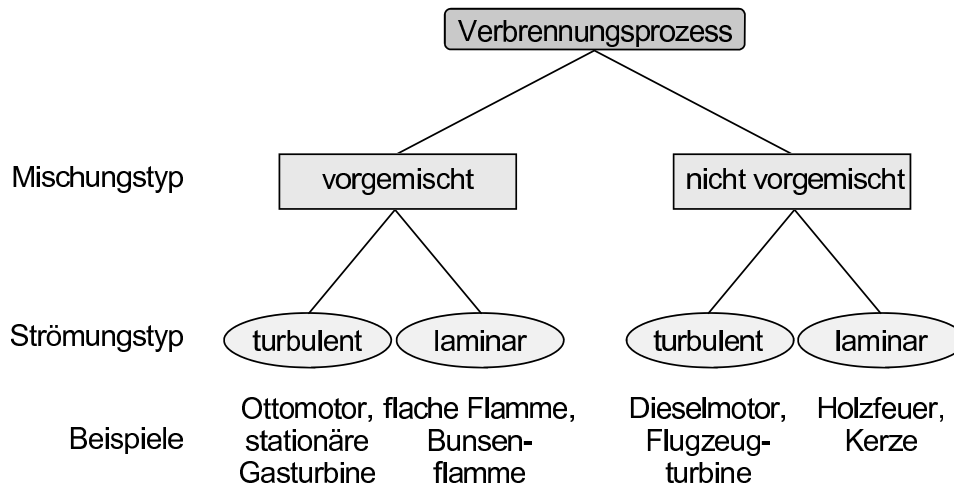
Reaktionen kann anhand der kinetischen Modellierungen gezeigt werden. Unter einer Modellierung wird die Abbildung von chemischen und physikalischen Vorgängen mit Hilfe mathematischer Beziehungen verstanden.

Kinetische Gleichungssysteme sind vorwiegend so komplex, dass sie im Allgemeinen nicht analytisch, sondern numerisch gelöst werden. In diese Modellierungen geht der eigentliche Mechanismus ein, der aus einer Zusammenstellung der am Verbrennungsprozess beteiligten Spezies und Reaktionsgleichungen besteht. Der Mechanismus kann somit als ein erster Indikator für das eigentliche Verständnis der Verbrennung angesehen werden. So wurde 1970 der erste Mechanismus der Verbrennung von Methan vom Gas Research Institute (GRI) aufgestellt, der aus weniger als 15 Elementarreaktionen mit 12 Spezies bestand. 12 Jahre später bestand der Mechanismus aus 75 Elementarreaktionen inklusive Gleichgewichtsreaktionen mit 25 beteiligten Spezies. Der aktuelle GRI-Mechanismus beinhaltet über 300 Reaktionen mit 53 Spezies und wird stetig erweitert und modifiziert.

So wurde erst im Jahre 1992 von Leone *et al.* ein für die Verbrennung aller Kohlenwasserstoffe im Hochtemperaturbereich wichtiger Produktkanal der Reaktion von  $\text{CH}_3$  mit O-Atomen zu  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_2$  und  $\text{H}$  entdeckt<sup>[34,35]</sup>. Noch heute werden einzelne Reaktionen und Produktkanäle sehr kontrovers diskutiert und ein finaler Reaktionsmechanismus ist noch nicht absehbar. Um einen Eindruck zu bekommen sind in Abb. 2.3 die wichtigsten Stationen der Methanverbrennung abgebildet. Diese von Zeuch generierte integrale Reaktionsflussanalyse verdeutlicht die stetig wachsende Komplexität der Verbrennungsprozesse und den Bedarf an weiterer Forschung.

### 2.1.2 Flammentypen

Bei einem Verbrennungsprozess wird Brennstoff unter Zugabe eines Oxidationsmittel verbrannt. Für die Untersuchung dieser Vorgänge ist es sinnvoll, verschiedene Flammentypen auf Basis des Mischungspunktes von Brennstoff und Oxidator zu definieren. Die Prozesse unterscheiden sich danach, ob die beiden Stoffe vor der Reaktion gemischt und verbrannt werden (vorgemischt) oder erst bei der Verbrennung zusammenkommen (nicht vorgemischt). Auch die Strömungsverhältnisse der Gase sind für die Charakterisierung der Flamme ein wichtiger Faktor und lassen sich in laminare bzw. turbulente Dynamiken einteilen. Eine Übersicht der klassifizierten Flammentypen ist in Abb. 2.4 nach Warnatz aufgeführt<sup>[25]</sup>. Im Folgenden werden die einzelnen Verbrennungssysteme kurz vorgestellt, wobei den in dieser Arbeit untersuchten laminaren Vormischflammen ein besonderes Augenmerk zukommt.



**Abbildung 2.4:** Übersicht der verschiedenen Verbrennungssysteme nach Mischungstyp und Strömungsverhältnis<sup>[25]</sup>.

### Turbulente Vormischflammen

Turbulente Vormischflammen zeichnen sich durch eine gute Durchmischung der Reaktanden und eine sehr effiziente Energieübertragung an die Umgebung aus; dabei geht meist eine vorgemischte Flammenfront in einen turbulenten Gasfluss über. Ein typisches Beispiel für eine technische Anwendung ist der Ottomotor. Im modernen Ottomotor mit Saugrohreinspritzung sind Brennstoff und Luft untereinander und mit dem im Zylinder verbleibenden Restgas weitgehend gasförmig gemischt, so dass unter normalen Bedingungen vor Beginn der Zündung ein homogenes Gemisch vorliegt. Nach der Zündung bildet sich zunächst ein laminarer Flammenkern aus, der sehr schnell turbulent wird. Dieser entwickelt sich zu einer turbulenten Flammenfront, die sich zunächst kugelförmig ausbreitet, bis sie die Brennraumwände an Kolben, Zylinderkopf und an Zylinder erreicht hat<sup>[36]</sup>. Der große Vorteil der vorgemischten Verbrennung ist die verstärkte Kontrolle des Prozesses selbst; so können durch brennstoffärmere Mischungen höhere Temperaturen vermieden und Schadstoffemissionen reduziert werden<sup>[25]</sup>.

Generell kann die turbulente Flamme als ein Ensemble vieler vorgemischter laminarer Flammen angesehen werden; dabei handelt es sich um das so genannte "flamelet"-Konzept. Der Flammentyp ist allerdings aufgrund der zeitlichen Fluktuationen seiner Strömungsfelder und Spezieskonzentrationen schwer zu charakterisieren und eignet sich für mechanistische Studien weniger.

### Laminare Vormischflammen

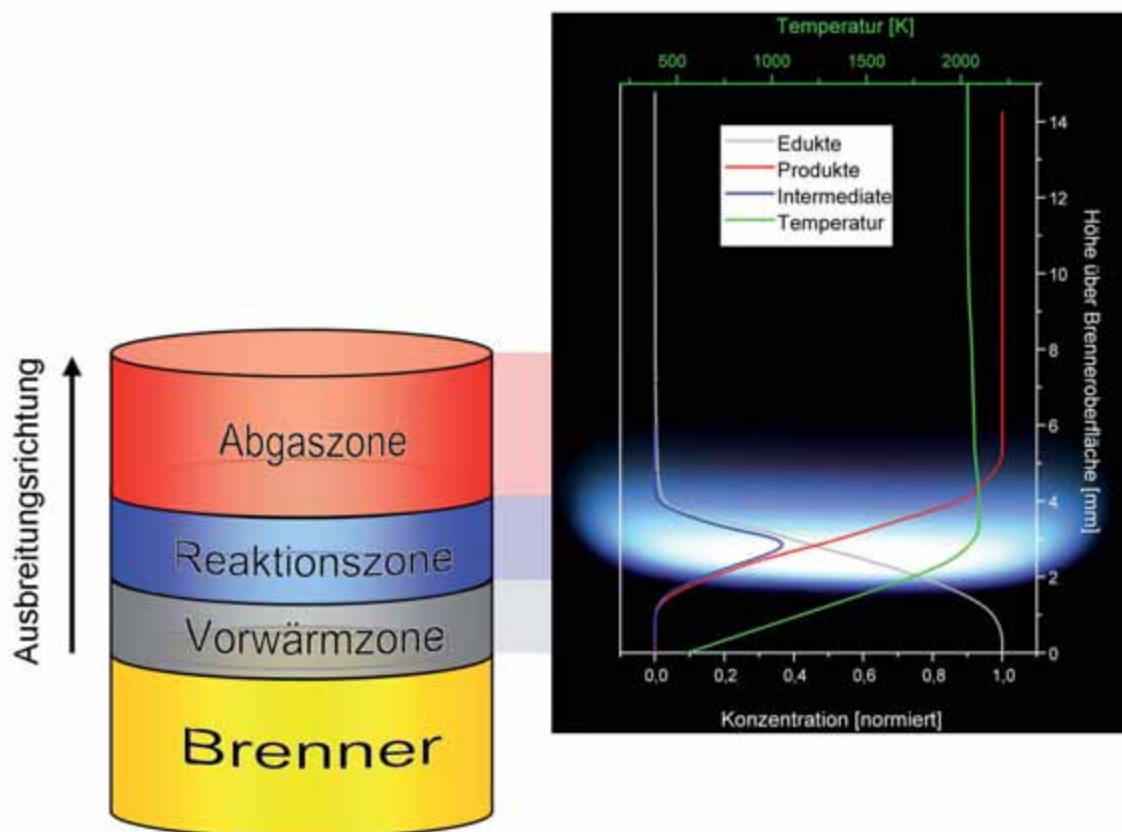
Die systematische Untersuchung chemischer Prozesse wird deutlich vereinfacht, wenn ein laminarer Fluss für die Flamme vorliegt. Wie zuvor sind hierbei Brennstoff und Oxidator vorgemischt, jedoch verhalten sich die Strömung des vorgemischten Gases und der ebenen Flamme laminar. Die dadurch bedingte einfache Geometrie und die Vermeidung von Mischungseffekten liefert in erster Näherung ein eindimensionales Flammenprofil. Die Vorteile der laminaren Vormischflamme liegen in der hohen Reproduzierbarkeit und der Stabilität der Flamme, so dass sie sich für mechanistische Untersuchungen etabliert hat. Dabei ändern sich Temperatur und Konzentration der Verbrennungsspezies als Funktion des Abstandes zur Brenneroberfläche.

Die Konzentrationsverläufe der ebenen, laminaren Vormischflammen werden in Form von Höhenprofilen dargestellt, in denen die Teilchendichten bzw. Molenbrüche der Spezies gegen die Höhenposition über der Brenneroberfläche aufgetragen werden (engl. height above burner, HAB); das Profil entspricht somit einem zeitlichen Verlauf des Verbrennungsvorganges. Die Flamme ist über die gesamte Fläche homogen. Inhomogenitäten werden allerdings in den Randbereichen der Flamme beobachtet, die sich in einer anderen Geometrie und auch Flammenchemie äußern; relativ zur Gesamtfläche der Flamme sind diese Abweichungen jedoch untergeordnet.

Die Flammen werden in der Regel mit einem Matrix-Brenner des Typs McKenna erzeugt. Der in dieser Arbeit verwendete Matrix-Brenner wird ausführlich im Experimententeil 3.1.2 vorgestellt. Aufgrund der hohen Stabilität können der laminaren Vormischflamme feste Bereiche zugeordnet werden. Glassman<sup>[37]</sup> hat eine anerkannte Charakterisierung der laminaren Flammen in drei Zonen vorgenommen:

- *Die Transport- und Vorwärmzone:* Brennstoff und Oxidator strömen in diesem Bereich ohne chemische Veränderung gemischt in die heiße Reaktionszone. Der Bereich wird von Transportprozessen dominiert, so dass die unverbrannten Gase durch einen Wärmetransport der nachfolgenden Reaktionszone erwärmt werden und zugleich Spezies aus der Reaktionszone in Richtung Brenner diffundieren. Vereinzelt finden erste Vorreaktionen in dieser Zone statt<sup>[38]</sup>.
- *Die Reaktionszone:* Die Reaktanden reagieren unter starker Wärmeentwicklung und machen den Hauptanteil der Verbrennungsreaktionen aus. Diese hell leuchtende Zone kennzeichnet den heißesten Bereich in der Flamme. Die Farbe hängt von den auftretenden Spezies ab. Ein blau-violettes Leuchten kann bei CH-Radikalen beobachtet werden, ein grünes Leuchten deutet auf C<sub>2</sub>-Moleküle hin, während ein rotes Leuchten beispielsweise auf H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> zurückzuführen ist.

- *Die Rekombinations- und Abgaszone:* Radikalische Intermediate reagieren zu stabilen Reaktionsprodukten. Obwohl die Rekombination sehr exotherm ist, kommt es aufgrund der niedrigen Konzentrationen der verbleibenden Reaktanden zu keinem signifikanten Temperaturanstieg.

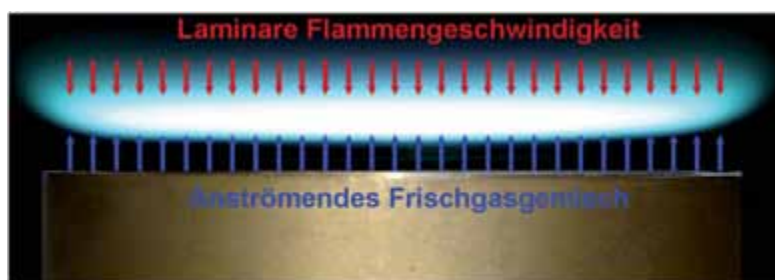


**Abbildung 2.5:** Zonenmodell einer vorgemischten laminaren Vormischflamme über einem Matrix-Brenner. Auf der rechten Seite befindet sich ein Foto einer laminaren Niederdruckflamme im selben Maßstab; deutlich ist die helle Reaktionszone zu sehen. Das überliegende Diagramm zeigt die Verläufe der Edukte (grau), Intermediate (blau), Produkte (grün) und den Temperaturverlauf (rot) in Abhängigkeit von der Brennerhöhe.

Eine schematische Darstellung der Zonen ist in Abb. 2.5 dargestellt. Der rechte Teil zeigt ein Foto einer laminaren Niederdruckflamme im selben Maßstab zum schematischen Zonenmodell. Über dem Bild selbst ist ein maßstabsgetreues Diagramm mit den typischen Verläufen von Brennstoffgemisch, Intermediate und Produkten in Abhängigkeit vom Brennerabstand als Höhenprofil abgebildet. Das Brenngasgemisch (graue Kurve) hat seine maximale Konzentration an der Brenneroberfläche und wird im weiteren Verlauf verbraucht. Bei dem Abbau bilden sich zunächst die Intermediate (blaue Kurve) in Form von Radikalen und kleineren Molekülen, die fast ausschließlich in der Reaktionszone

vorkommen. Gleichzeitig werden die ersten Produkte (rote Kurve) gebildet, die stetig zunehmen und in der Rekombinationszone ihren maximalen Wert erreichen. Die grüne Kurve gibt den typischen Temperaturverlauf der Flamme an, der mit Abstand zur Brenneroberfläche schnell seinen maximalen Wert in der Reaktionszone erreicht.

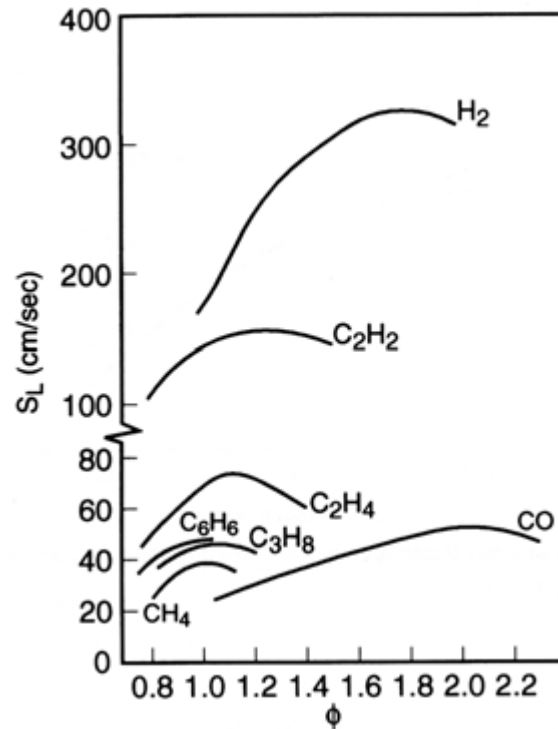
Es stellt sich die Frage, warum vorgemischte laminare Flammen solch ein wohl definiertes Zonenmodell aufweisen und eine ortsfeste Flamme erzeugen. Die Begründung ist in der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Flamme zu finden. Die "laminare" Flammengeschwindigkeit  $v_L$  ist dabei die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flammenfront in einer laminaren Brenngas-Oxidator-Strömung. Abbildung 2.6 zeigt eine in dieser Arbeit untersuchte laminare Vormischflamme. Die laminare Flammengeschwindigkeit  $v_L$ , mit der sich die Flammenfront ausbreitet, ist für eine brennerstabilisierte Flamme gleich der Geschwindigkeit des ausströmendes vorgemischten Gases  $v_a$ ; es gilt  $v_L = v_a$ , daher ist für die stabilisierte Flamme in der Literatur auch der Begriff der Brennergeschwindigkeit vorhanden. Ist die Geschwindigkeit des ausströmendes Gasgemisches größer als die Flammengeschwindigkeit, also  $v_a > v_L$ , hebt die Flamme von der Brenneroberfläche ab und erlischt; daher muss für eine Flamme  $v_L \geq v_a$  gelten.



**Abbildung 2.6:** Schematische Darstellung einer stabilisierten laminaren Flamme mit ortsfester Flammenfront. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Flamme  $v_L$  ist hierbei gleich der Geschwindigkeit des  $v_a$  des ausströmendes Gasgemisches.

Bei laminaren Vormischflammen ist die Flammenfront folglich ortsfest, bei turbulenten Flammen, wie sie in den meisten technischen Verbrennungsvorgängen vorkommen, fluktuiert die Flammenfront um eine mittlere Lage. Die Flammengeschwindigkeit der turbulenten Flamme beträgt ein Vielfaches der Geschwindigkeit der laminaren Flamme. Die Geschwindigkeiten sind dabei von dem Brennstoff, dem Druck, der Anfangstemperatur und Stöchiometrie abhängig. In Abb. 2.7 sind für verschiedene Brennstoff/Luft-Gemische die laminaren Flammengeschwindigkeiten für verschiedene Stöchiometrien dargestellt. Für die meisten Kohlenwasserstoffgemische liegt die Flammengeschwindigkeit um 40 cm/s. Generell steigt sie mit der Temperatur und sinkt mit zunehmenden Druck.





**Abbildung 2.7:** Laminare Flammgeschwindigkeiten für verschiedene Brennstoff/Luft-Gemische in Abhängigkeit der Stöchiometrie<sup>[37]</sup>.

### Turbulente nicht vorgemischte Flammen

Dieser Flammentyp wird aufgrund seiner einfachen Handhabbarkeit verstärkt in technischen Prozessen verwendet. In industriellen Brennern und Hochöfen werden Oxidator und Brennstoff separat zugeführt und direkt verbrannt, sowie in Flugzeugturbinen, Dieselmotoren und Raketentriebwerken. Die Flamme wird in der Literatur oft als Diffusionsflamme bezeichnet, da die Diffusion von Brennstoff und Oxidator zur Flammenzone langsam gegenüber der chemischen Reaktion ist. Die Anwendungen gehen mit einem verstärkten wirtschaftlichen Interesse einher, bei dem insbesondere die Effizienzoptimierung im Vordergrund steht. Systematische Untersuchungen der Verbrennungsprozesse selbst sind jedoch durch die komplexen Geschwindigkeits- und Dichtfelder kaum möglich. Auch hier kann das "flamelet"-Modell für mechanistische Betrachtungen verwendet werden.

### Laminare nicht vorgemischte Flammen

In der laminaren nicht vorgemischten Flamme werden Brennstoff und Oxidator während des Verbrennungsprozesses in einem laminaren Gasfluss gemischt; Verbrennung und Vermischung finden folglich gleichzeitig statt. In praktischen Anwendungen werden Brennstoff und Oxidator durch Konvektion zusammengeführt und vermischen sich dann als das Resultat eines Diffusionsprozesses<sup>[25]</sup>. Typische Beispiele für diese Vorgänge sind Kerzen-

flammen oder Lagerfeuer. Mechanistische Studien erfolgen an vereinfachten, räumlich eindimensionalen Modell-Brennern. Dabei werden zwei wichtige Typen unterschieden: Der Gegenstrom-Brenner, in dem die Gasströme aus entgegengesetzten Richtungen aufeinander geleitet werden und der Grenzschicht-Brenner, in dem beide Gasströme parallel zueinander verlaufen.

### Teilweise vorgemischte/nicht vorgemischte Hybridflammen

Aufgrund ihrer großen Bedeutung im Alltag sei der Vollständigkeit halber die laminare vorgemischte/nicht vorgemischte Hybridflamme erwähnt. Im klassischen Gasherd werden Brennstoff und Luft brennstoffreich vorgemischt. Die Produkte dieser brennstoffreichen Flamme verbrennen anschließend mit der Umgebungsluft in einer nicht vorgemischten Flamme.

### 2.1.3 Stöchiometrie

Zu den wichtigen Kenngrößen einer Flamme gehört das Brennstoff/Oxidator-Verhältnis. Dabei wird oft das C/O-Verhältnis bzw. das C/H-Verhältnis angegeben, dass sich aus der Summe aller Kohlenstoffatome im Reaktionsgemisch geteilt durch die Summe aller beteiligten Sauerstoff-Atome bzw. Wasserstoff-Atome ergibt. Eine weitere, sehr weit verbreitete Beschreibung stellt das Äquivalenzverhältnis der Reaktion dar; in der Literatur wird das Verhältnis als Stöchiometrie  $\Phi$  bzw. genauer  $\Phi_{CO_2}$  bezeichnet<sup>[37]</sup>:

$$\Phi = \frac{\frac{\chi_{\text{Brennstoff}}}{\chi_{\text{Oxidator}}}}{\left[ \frac{\chi_{\text{Brennstoff}}}{\chi_{\text{Oxidator}}} \right]_{\text{stöchiometrisch}}} \quad (2.2)$$

Eine analoge, in der technischen Anwendung etablierte Größe ist die Luftzahl  $\lambda$ , die sich aus dem Kehrwert der Stöchiometrie ergibt. Die Einführung der Stöchiometrie ermöglicht folgende Klassifizierung der Flammen:

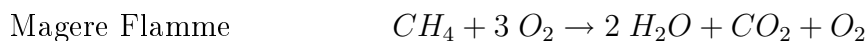
---

$\Phi_{CO_2} = 1$	<i>Stöchiometrische Flamme</i> : Brennstoff und Oxidator reagieren vollständig zu $CO_2$ und $H_2O$ .
$\Phi_{CO_2} > 1$	<i>Fette Flamme</i> : Überschuss an Brennstoff.
$\Phi_{CO_2} < 1$	<i>Magere Flamme</i> : Überschuss an Oxidator.

---

Diese Klassifizierungen ermöglichen eine erste grobe Beschreibung der Flamme. Die stöchiometrische Flamme stellt den idealen Fall dar, in dem eine vollständige Verbrennung

eintritt. Bei einer brennstoffreichen Flamme kommt es zu einer Anreicherung des Brennstoffes bzw. bei Kohlenwasserstoffflammen verstärkt zu einer Rußbildung. Einen ersten Eindruck für den unterschiedlichen Ablauf der Verbrennungsprozesse geben die folgenden exemplarischen Reaktionsgleichungen:



Die Auswirkung der Stöchiometrie auf die adiabatische Flammentemperatur ist in Abb. 2.8 veranschaulicht. Die adiabatische Temperatur entspricht der maximalen Temperatur, wenn die Flamme nicht gekühlt wird und wenn während der Verbrennung genügend Zeit zum Einstellen des thermodynamischen Gleichgewichtes verbleibt. Es zeigt sich, dass die Temperatur für den stöchiometrischen Fall am höchsten ist und für die brennstoffreichen und -armen Flammen abnimmt. Die Effekte unterschiedlicher Stöchiometrien sind nicht nur messbar und berechenbar, sondern auch augenscheinlich zu beobachten.

Abbildung 2.9 zeigt Bilder der in dieser Arbeit untersuchten laminaren Vormischflammen mit Methan als Brennstoff, die von unten nach oben mit Brennstoff angereichert werden. Auf der linken Seite ist ein Foto der Niederdruckflamme zu sehen und auf der rechten

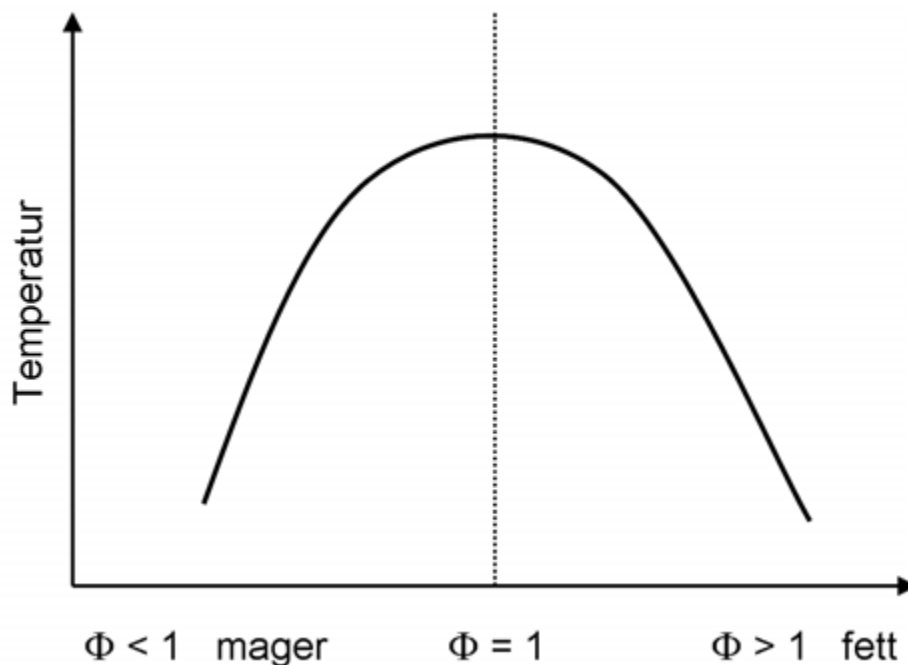
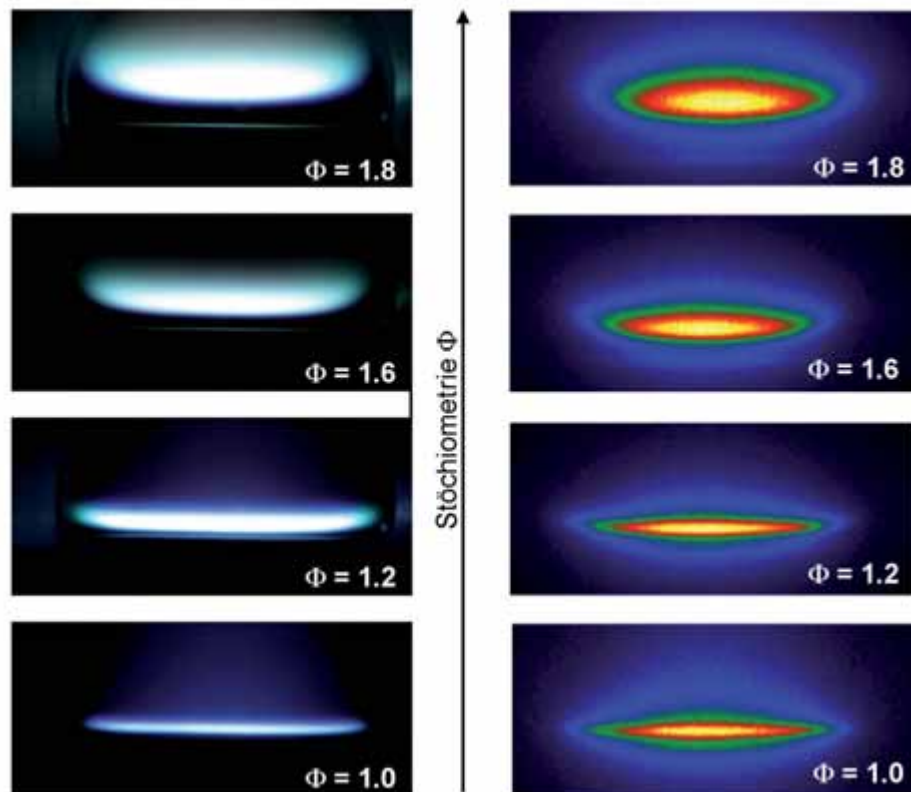


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Temperaturänderung mit der Stöchiometrie<sup>[37]</sup>.

Seite das ungefilterte Eigenleuchten der Flamme. Mit steigender Stöchiometrie werden die vorher definierten Zonen der laminaren Flamme größer und die Flamme hebt merklich vom Brenner ab, wobei die Temperatur der Flamme abnimmt. Im mageren Fall bleibt die Flamme auf der Brenneroberfläche, nimmt aber auch gegenüber der stöchiometrischen Flamme an Temperatur ab.



**Abbildung 2.9:** Auf der linken Seite sind Fotos von vier vorgemischten laminaren Methanflammen unterschiedlicher Stöchiometrie abgebildet; auf der rechten Seite sind die entsprechenden zweidimensionalen Chemilumineszenzinformationen dargestellt. Die Abbildungen verdeutlichen die Stöchiometrieabhängigkeit der Flamme, da Reaktionszone und Abstand zur Brenneroberfläche mit höherer Stöchiometrie zunehmen.

## 2.2 Die Theorie vom Kohlenwasserstoff-Radikalpool

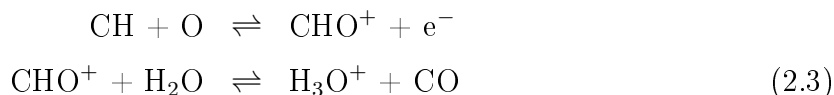
Die vergangenen 25 Jahre waren sehr ergiebig für die Forschung von Verbrennungsprozessen und haben signifikante Fortschritte im Verständnis der komplexen Verbrennungsprozesse hervor gebracht. Daraus haben sich numerische, kinetische Modelle verschiedenster Flammentypen für eine Vielzahl von Brennstoffen entwickelt, die das Grundverständnis der modernen Flammenchemie prägen<sup>[39]</sup>. Allerdings ergeben sich mit der etablierten, klassischen Betrachtungsweise einige Probleme in der Erklärung experimenteller Ergebnisse und zeigen Grenzen der einzelnen Theorien auf. Drei dieser für diese Arbeit relevanten Grenzfälle werden im folgenden Abschnitt kurz erläutert:

### 1. Gleichheit verschiedener Modellansätze

Hughes *et al.* haben in ihren umfassenden Mechanismusstudien die vier bedeutendsten Modelle für die Verbrennung von Methan verglichen<sup>[40]</sup>; unter den Mechanismen befinden sich etablierte Modelle wie der GRI 3.0 Mechanismus<sup>[41]</sup> und der Mechanismus von Konnov<sup>[42]</sup>. Der Vergleich zeigt das überraschende Ergebnis, dass trotz der teils gravierenden Unterschiede im mechanistischen Ansatz die Ergebnisse nahezu identisch sind. Dies wurde auch von Thoman und McIlroy bestätigt, die ihre experimentellen CRD-Ergebnisse des CH-Radikals mit vier Modellen verglichen und keine signifikanten Unterschiede entdecken konnten<sup>[43]</sup>. Der Grund der überraschenden Gemeinsamkeit ist bislang nicht zufriedenstellend geklärt.

### 2. Zusammenhang zwischen CH-Radikal und der C-Atomanzahl des Brennstoffs

Andererseits werden viele Beobachtungen nicht zufriedenstellend und bisweilen gar nicht durch die Mechanismen wiedergegeben. Experimente mit einem Flammen-Ionisations-Detektor (FID) werden seit über 50 Jahren durchgeführt<sup>[44]</sup> und sind eine effektive Methode, um den Massegehalt an oxidierbarem Kohlenstoff in einem Gasphasenstrom zu detektieren. Die FID-Methode liefert zuverlässige Ergebnisse, ist allerdings bislang mechanistisch immer noch nicht vollständig verstanden<sup>[45]</sup>. Allgemein akzeptiert sind die folgenden Reaktionen, wobei ein Elektronenstrom gemessen wird:



Es zeigt sich, dass die Anzahl der detektierten Elektronen direkt mit der Konzentration der CH-Radikale korreliert. Produziert der C1-Brennstoff Methan ein bestimmtes FID-

Signal, so hat ein C2-Brennstoff vergleichbarer molekularer Konzentration eine doppelt so hohe Konzentration, ein C3-Brennstoff eine dreifache Konzentration usw. Dies legt den Schluss nahe, dass alle Kohlenwasserstoffe in der Verbrennung CH-Radikale bilden, und dass ein linearer Zusammenhang zwischen der Anzahl an CH-Radikalen und der Anzahl der Kohlenstoffatome des Brennstoffes besteht.

Erklärungsansätze sind in der Literatur von Nicholson<sup>[46]</sup> und Holm<sup>[45]</sup> zur Reaktion von H-Atomen zu finden, der experimentelle Befund ist aber noch nicht zufriedenstellend erklärt. Die Untersuchungen von Wagner<sup>[47]</sup> ergeben, dass der lineare Zusammenhang auch in wasserstoffarmen Umgebungen gilt und die Erklärung hierfür im Verbrennungsvorgang selbst zu suchen ist. Bisher kann keine kinetische Modellierung diese charakteristische Beobachtung ausreichend wiedergeben.

### 3. Korrelation zwischen CH und C<sub>2</sub>

Eine der großen mechanistischen Herausforderungen stellen das CH-Radikal und C<sub>2</sub>-Molekül dar, deren angeregte Zustände aufgrund der chemilumineszenten Eigenschaften schon früh in der Literatur untersucht wurden. Trotz der zahlreichen Untersuchungen sind Funktion und Relevanz des C<sub>2</sub>-Moleküls noch immer weitgehend unbekannt. Während das CH-Radikal in den Flammenmodellierungen recht gut wiedergegeben wird, ist das C<sub>2</sub>-Molekül weniger gut untersucht. Vereinzelt wurden Konzentrationsmessungen durchgeführt, aber kinetische Daten sind größtenteils unbekannt; daher wird das C<sub>2</sub>-Molekül in den etablierten kinetischen Datenbanken nicht gelistet<sup>[41, 48, 49]</sup>.

In den letzten Jahren<sup>[50]</sup> wurde diskutiert, ob CH oder C<sub>2</sub> in Rußbildungsprozessen relevant sind und einen merkbaren Beitrag zur Flammenchemie aufweisen. Dabei ist auffällig, dass CH und C<sub>2</sub> in Acetylenflammen ein ähnliches Verhalten als Funktion der Zeit zeigen. Dies legt den Schluss nahe, dass eine direkte Verbindung zwischen den Spezies existiert, die aufgrund ihrer gänzlich verschiedenen chemischen Natur Fragen aufwirft. So haben Williams und Pasternack die direkte Umwandlung des CH-Radikals zum C<sub>2</sub>-Molekül postuliert<sup>[51]</sup>:



Dieser Ansatz wird in der Literatur sehr kontrovers diskutiert. Allerdings wurde dieses Thema bislang noch nicht systematisch untersucht. So widerlegen Messungen mit Isotopenmarkierung die Theorie von Williams und Pasternack eindeutig<sup>[52]</sup>, können aber andererseits auch nicht den identischen Verlauf der beiden Spezies erklären. Aufgrund der unzureichenden Datenlage ist bislang kein kinetisches Modell in der Lage, die Relevanz und Funktion der Spezies eindeutig zu bewerten.

In allen drei Beispielen können Fragestellungen und Probleme mit den bisherigen Ansätzen scheinbar nicht erklärt werden. Eine andere Sichtweise des Ablaufs von Verbrennungsprozessen liefern Schofield und Steinberg<sup>[5]</sup>: Sie postulieren einen hochdynamischen "Radikalpool", der aus Kohlenwasserstoffspezies gebildet wird. Die Theorie besagt, dass die beobachtete Verbrennungschemie von wenigen Kohlenwasserstoffspezies in der Flamme dominiert wird. Diese stehen über sehr hohe Geschwindigkeitskonstanten durch H- und O-Kanäle im direkten Zusammenhang miteinander und werden schnell ineinander überführt, wodurch es zu einer Gleichgewichtseinstellung von Radikalen und Molekülen kommt. Der Pool wirkt nivellierend auf äußere Einflüsse und liefert konsistente Erklärungsansätze für die aufgezeigten Fragestellungen. Das Konzept soll für ein besseres Verständnis im Folgenden entwickelt und vorgestellt werden.

### 2.2.1 Entwicklung der Kohlenwasserstoff-Radikalpool-Theorie

Schofield und Steinberg haben zur Entwicklung der Theorie sieben eindimensionale, laminare Acetylen-Sauerstoff-Flammen in einem röhrenförmigen Padley-Sugden-Brenner unter atmosphärischen Bedingungen kinetisch untersucht. Dabei wurden für die brennstoffreichen Flammen die Temperatur und die Spezies H, OH, CH und C<sub>2</sub> experimentell als Funktion der Zeit bestimmt, um auf das Verhalten der Kohlenwasserstoffe in Verbrennungsprozessen zu schließen.

Eine zentrale Position nehmen die beiden Radikale CH und C<sub>2</sub> in den Untersuchungen ein. Beobachtet wird ein fast identischer kinetischer Verlauf der beiden Spezies, die gleichzeitig gebildet und abgebaut werden; eine genaue Analyse zeigt, dass CH etwas später auftritt. Ebenso bemerkenswert ist die vergleichbare Initialkonzentration der beiden Radikale in allen sieben untersuchten Acetylen-Flammen. Die Ergebnisse werden im Kontext mit anderen Untersuchungen gestellt, in denen andere Brennertypen und Brennstoffe (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>[51,53]</sup>) verwendet werden und zu der selben Beobachtung kommen. Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass eine zufällige Ähnlichkeit unwahrscheinlich ist und eine Verknüpfung von CH und C<sub>2</sub> über die Verbrennungsprozesse existieren muss.

Die Erklärung erfolgt über einen mechanistischen Ansatz. Für die kinetischen Modellierer ist der Zeit-Parameter der entscheidende Faktor, der die einzelnen Reaktionen nach Bedeutung wichtet. Die Verbrennungschemie ist, wie eingangs in Abschnitt 2.1.1 erwähnt, eine äußerst schnelle Chemie. In ihr verlaufen die dominanten Reaktionen für die untersuchten Flammen auf einer unteren Mikrosekundenskala ab, die die Verbrennung maßgeblich kontrollieren. Die Autoren stellen fest, dass in der reaktiven Flammenzone

Wasserstoff- und Sauerstoff-Radikale das Flammenbild durch ihre schnellen Reaktionen wesentlich prägen und jede Kohlenwasserstoff-Kohlenwasserstoff-Interaktion nur schwer konkurrieren kann. Auf einer Zeitskala bis  $100 \mu\text{s}$  kontrollieren  $\text{H}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$ , die sich in einem dynamischen Gleichgewicht befinden müssen, das Reaktionsgeschehen.

Mit den gesammelten Daten und Erkenntnissen wurde versucht, ein neues Modell zu erstellen. Für die Betrachtung der Reaktionszone wurden dabei die eben erwähnten reaktiven Spezies verwendet. Bei den Kohlenwasserstoffen werden  $\text{C}$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{CHOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CHCO}$ ,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{C}_2\text{O}$  betrachtet, die bisher in der Acetylenflamme nachgewiesen werden konnten. Jede mögliche Wechselwirkung zwischen diesen beiden Gruppen wurde in Betracht gezogen. Mit gemessenen und geschätzten Geschwindigkeitskonstanten konnte eine Liste aller wesentlichen Aufbau- und Abbaureaktionen der Kohlenwasserstoffverbindungen erstellt werden. Diese umfangreiche Datenbank wurde für die Reaktionszone reduziert, da nur schnelle Reaktionen eine dominierende Funktion in dem Pool haben. Weiterhin werden Vier-Zentren-Reaktionen ausgeschlossen, ebenso wie aus thermodynamischen Betrachtungen widersinnige Reaktionen. Damit konnte die Datenbank mit hunderten von Reaktionen auf ungefähr 150 Reaktionen reduziert werden, denen eine kontrollierende Eigenschaft zukommt. Die Autoren weisen darauf hin, dass die Ungenauigkeit in einigen Geschwindigkeitskonstanten keine quantitativen Schlüsse zulassen, für eine relative und mechanistische Betrachtungsweise hingegen aber absolut geeignet ist.

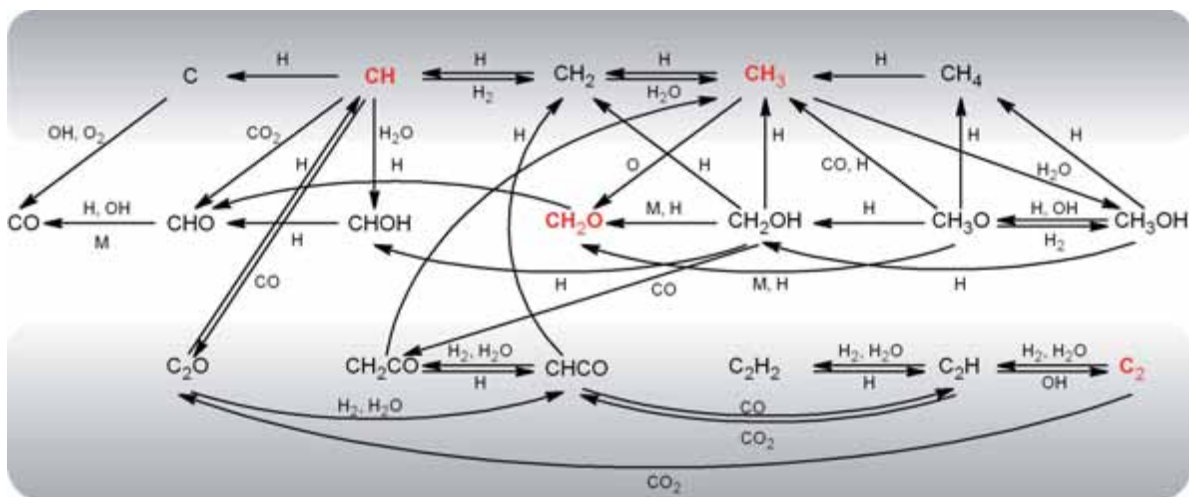
Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird an dieser Stelle auf die Auflistung der für diese Arbeit wesentlichen Reaktionen verzichtet; die ausführliche Diskussion erfolgt in den jeweiligen Kapiteln der einzelnen Radikale und in Abschnitt 6.3 im Kontext der Vergleiche zwischen experimentellen und simulierten Daten.

Bei den Untersuchungen des  $\text{CH}$ -Radikals wird aus den Konzentrationen und den einzelnen Bildungs- und Abbauwegen unter atmosphärischen Bedingungen eine Halbwertszeit in der Flammenzone zwischen  $0.05$  und  $0.12 \mu\text{s}$  berechnet. Da sich die beobachteten Profile des  $\text{CH}$ -Radikals für die Flamme allerdings auf einer Mikrosekundenskala befinden, wird kein einfaches Abklingverhalten von einer Spezies gemessen, die gebildet und einfach abgebaut wird. Das erhaltene Profil zeigt den Mittelwert einer Spezies, die tausendfach aufgebaut und zerstört wird. Gleiches gilt für die  $\text{C}_2$ -Profile. Auch wenn die Konzentrationsmessungen hier einen größeren Fehler aufweisen, liegt die Lebenszeit für alle sieben Flammen bei extrem kurzen  $0.15$  bis  $0.56 \mu\text{s}$ . Die beiden Spezies scheinen einem hochdynamischen kinetischen Zyklus aus Bildungs- und Abbaureaktionen anzugehören: Dem Radikalpool.



## 2.2.2 Erläuterungen zum Radikalpool

Abbildung 2.10 zeigt die schnellsten und damit wichtigsten Reaktionen des postulierten Radikalpools, der aus der Reaktionsliste von den Autoren generiert wurde. Das Modell unterscheidet sich insofern von den etablierten Mechanismen wie dem GRI 3.0, da er drei neue Spezies  $C_2$ ,  $C_2O$  und  $CHOH$  einführt, die allesamt entscheidende Funktionen haben. Jede Spezies in Abb. 2.10 hat mehrere Aufbau- und Abbauewege, die stark miteinander verknüpft sind, alle äußerst schnell ablaufen und so ein verzweigtes Netzwerk an schnellen Reaktionen bilden. Die zweite Ebene an parallel stattfindenden, aber langsameren Reaktionen ist in diesem Schema nicht aufgeführt, da ihr Einfluss deutlich untergeordnet ist. Die komplexen Wechselwirkungen und Interaktionen der Spezies lassen die Separation von  $CH$  und  $C_2$  erkennen.



**Abbildung 2.10:** Schematische Darstellung der Radikalpool-Theorie von Schofield und Steinberg<sup>[5]</sup>. In dem Reaktionsschema sind die schnellsten und bedeutensten Reaktionen aufgeführt, die das dynamische Netzwerk an Radikalen bilden. So ist eine schnelle Umwandlung von einem Radikal zum nächsten möglich.  $CH$  und  $C_2$  sind in diesem Modell signifikant kinetisch separiert. Die vier Spezies  $C$ ,  $CHO$ ,  $CHOH$  und  $CH_2O$  nehmen nicht direkt am Pool teil, sondern führen direkt zu der Bildung von  $CO$ .

Die meisten Spezies  $CH_2$ ,  $CH_2O$ ,  $CH_2OH$ ,  $CH_3$ ,  $CH_3O$ ,  $CH_3OH$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H$  und  $C_2H_2$  haben keinen oder nur einen schwachen direkten Kanal zum  $CO$  und wandeln sich stattdessen ineinander um. Die zentrale Konsequenz aus dieser Theorie ist, dass die Spezies ein Stück ihrer Unabhängigkeit verlieren und ein Teil des komplexen, hochdynamischen Netzwerkes sind. Sie bilden schnell stationäre Gleichgewichtszustände und werden nur durch Oxidation aus dem Pool entfernt.

Die vier Spezies  $C$ ,  $CH_2O$ ,  $CHOH$  und  $CHO$  nehmen eine Sonderstellung ein. Sie

bilden zwar auch Gleichgewichtszustände, sind aber außerhalb des Kohlenwasserstoff-Radikalpools; der weitere Reaktionsweg geht irreversibel zum CO und somit wird der Radikalpool durch sie abgebaut. Bei niedrigen Stöchiometrien sind bedingt durch den erhöhten relativen Sauerstoffgehalt die Abbaukanäle des Radikalpools bevorzugt und der Pool wird schneller an Kohlenwasserstoffverbindungen "entleert"; dies führt zu einer verminderten Rußbildung. Bei fetteren Flammen sind die Abbauege des Pools durch Sauerstoff untergeordnet und es findet eine Anreicherung an Kohlenwasserstoffverbindungen im Netzwerk statt, die zu einer verstärkten Rußbildung führt. Darüber hinaus sind die Bedingungen für die dominierenden Kohlenwasserstoff-Kohlenwasserstoff-Reaktionen geschaffen, die der Hauptabbauege des Kohlenwasserstoff-Radikalpools werden und hochmolekulare Rußvorläufer bilden. Dies deckt sich mit den Beobachtungen bei oxygenierten Brennstoffen, die generell eine schadstoffärmere Verbrennung zeigen<sup>[54]</sup>. Durch den erhöhten Sauerstoffanteil in der Flamme werden hier die Rußbildungswege kinetisch nicht bevorzugt. Die Lebenszeit des Radikalpools hängt folglich stark von den stöchiometrischen Bedingungen ab.

### 2.2.3 Folgen der Radikalpool-Theorie

Das Modell liefert einige Erklärungsansätze für die vorher genannten Probleme in der Flammenzone. So erklärt es die chemische Separation von CH und C<sub>2</sub> und liefert über das dynamische Netzwerk eine Erklärung, warum die Spezies ein ähnliches Verhalten zeigen. Durch die Verbindung des Kohlenwasserstoff-Radikalpools ist der indirekte Zusammenhang geschaffen, der mit bisherigen Modellen nicht erklärt werden kann. Auch das Experiment der isotopenmarkierten Spezies<sup>[52]</sup> kann über die schnellen Umwandlungen zufriedenstellend erklärt werden, ohne eine direkte Verknüpfung von CH mit C<sub>2</sub> zu benötigen. Die Struktur des Radikalpools scheint für die C1- und C2-Radikale einen linearen Verlauf zu haben, in dem sich ein C-Atom in ein anderes umwandelt. Abbildung 2.10 zeigt für den Reaktionsmechanismus für den Brennstoff Acetylen, der in der ersten Reihe den linearen Verlauf der C1-Spezies beginnend bei C und endend bei CH<sub>4</sub> aufführt. Dieser Ansatz liefert eine Erklärung für den noch ungeklärten Mechanismus der FID-Experimente.

Die Variation einer Spezies im Pool wird über das Netzwerk ausgeglichen, weshalb sich keine gravierenden Auswirkungen ergeben. Werden neue Spezies zu einem bestehenden Mechanismus hinzugefügt, mag sich die Gleichgewichtseinstellung im Kohlenwasserstoff-Radikalpool nicht wesentlich ändern, so lange die hier aufgezeigten dominierenden Re-

aktionen nicht beeinflusst werden. Diese kann die Erklärung dafür sein, dass sich die verschiedenen Verbrennungsmodelle so ähneln und immer komplexere und umfangreichere Reaktionsdatenbanken das Flammenbild nicht ändern. Auch die unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten in den Mechanismen liefern vergleichbare Ergebnisse.

Wie Schofield und Steinberg bemerken, ist die experimentelle Datenlage für eine Validierung des Modells noch sehr lückenhaft und systematische Untersuchungen sind bislang in der Literatur nicht vorhanden. Im Rahmen dieser Arbeit werden die ersten systematischen, experimentellen Studien verschiedener, kohlenstoffhaltiger Brennstoffe präsentiert und verschiedene Aspekte der Radikalpool-Theorie näher untersucht. Dabei ist die Wahl der Spezies auf vier wichtige Schlüsselpositionen in der Verbrennungschemie gefallen:  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}_2$  und  $\text{CH}_2\text{O}$ , die in Abschnitt 5.1 spektroskopisch vorgestellt werden.

## 2.3 Optische Analytik in der Verbrennungsdiagnostik

Die Spektroskopie ermöglicht einen detaillierten Einblick in die Strukturen und Energieniveaus von Atomen und Molekülen. Für die Untersuchung von Verbrennungsprozessen hat sich die optische Diagnostik als berührungslose in-situ Methode bereits früh etabliert. Zu den Grundlagen dieser qualitativen und quantitativen Analysemethoden hat Swan im Jahre 1857 mit seiner Beobachtung der C<sub>2</sub>-Emissionsbanden im grünen Bereich einer Kerzenflamme beigetragen<sup>[1]</sup>. Die Wechselwirkungen von elektromagnetischer Strahlung mit Atomen, Molekülen, Clustern und Partikeln liefert verschiedenste Informationen über die beteiligten Spezies. Diese beinhalten Temperatur, Geschwindigkeit und Konzentrationen in räumlicher oder zeitlicher Auflösung. Der Vorteil gegenüber herkömmlicher Sondentechnik liegt darin, dass weder Prozesse noch Strömungen der Flamme beeinflusst werden und somit störungsfreie Messbedingungen vorliegen<sup>[55]</sup>.

Zu den wesentlichen Einsatzgebieten der optischen Analytik gehören die Bestimmung von Konzentration, Temperatur und Molekülstruktur. Die Verwendung von Lasern in diesem Zusammenhang ermöglicht durch kurze Pulse eine extrem hohe zeitliche und räumliche Auflösung, die durch andere Analysemethoden bisher unerreicht bleibt. In den letzten Jahren und Jahrzehnten wurde eine Vielzahl verschiedener spektroskopischer Methoden entwickelt. In dieser Arbeit werden zwei komplementäre Verfahren zur Detektion eingesetzt: Die hochsensitive Cavity Ring-down-Spektroskopie als Absorptionstechnik und die etablierte laserinduzierte Fluoreszenztechnik.

### 2.3.1 Cavity Ring-down-Spektroskopie

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Methode der Cavity Ring-down-Spektroskopie handelt es sich um eine spezielle absorptionsspektroskopische Technik. Während bei der klassischen Absorptionsspektroskopie der Absorptionskoeffizient aus dem abgeschwächten Lasersignal hinter dem absorbierenden Medium bestimmt wird, hat die CRD-Technik durch Reflexionsmessungen eine andere Funktionsweise, die signifikante Vorteile bietet. Die CRD-Methode zeigt so eine bedeutend höhere Sensitivität als andere Absorptionstechniken und ist darüber hinaus durch die Nutzung des zeitlichen Verlaufs von der Ausgangssignalintensität unabhängig.

#### Die Absorptionsspektroskopie

Die klassische Absorptionsspektroskopie beruht auf der Abschwächung eines Lichtstrahls beim Durchgang durch ein absorbierendes Medium. Der monochromatische Lichtstrahl

bekannter Intensität  $I_0$  trifft auf das absorbierende Medium und wird auf die Intensität  $I$  abgeschwächt, die nach Durchgang durch die Probe detektiert wird. Das Molekül kann dabei durch Absorption von Strahlung innerhalb weniger Femtosekunden von einem Zustand niedriger Energie  $E$  in einen Zustand höherer Energie  $E'$  übergehen. Die Energie des eingestrahnten Photons entspricht der Differenz der beiden Energieniveaus und kann im Molekül zu elektronischen Übergängen und/oder Änderungen des Schwingungs- und Rotationszustandes führen. Die Abhängigkeit der Intensitätsänderung vom absorbierenden Medium wird durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben:

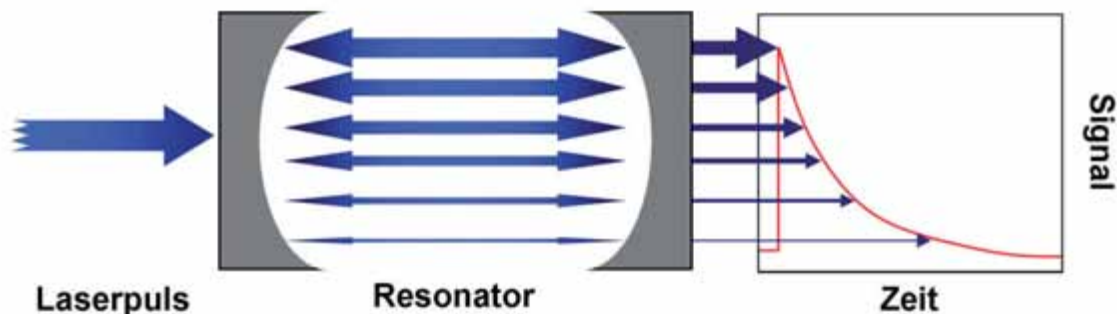
$$\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\epsilon \cdot [C] \cdot l = -\alpha \cdot l = -\sigma \cdot N \cdot l \quad (2.5)$$

$I_0$	Einfallende Lichtintensität
$I$	Austretende Lichtintensität
$\epsilon$	Molarer Extinktionskoeffizient
$[C]$	Konzentration
$l$	Absorptionsweg
$\alpha$	Absorptionskoeffizient
$\sigma$	Absorptionsquerschnitt
$N$	Teilchendichte

Ein generelles Problem der klassischen Absorptionstechnik ist die Sensitivität, da ein kleines Signal auf einem Offsetsignal bestimmt wird und zudem die eingestrahlte Lichtintensität nicht nur bekannt, sondern auch konstant sein muss. Die Probe wird einmal durchlaufen, wobei die maximal erreichbare Auflösung ohne Einsatz besonderer Frequenzmodulationen bei  $\frac{I}{I_0} = 10^{-4}$  liegt.

### Prinzip der CRDS

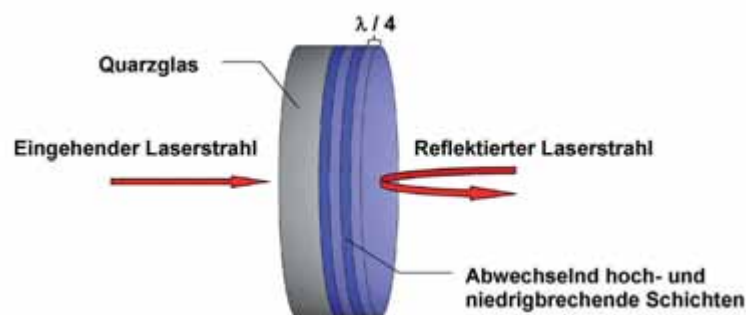
Die 1988 wurde eine neue Technik in der Absorptionsspektroskopie für den Nachweis gasförmiger Substanzen von O'Keefe und Deacon vorgestellt: Die Cavity Ring-down-Spektroskopie (CRDS) oder manchmal auch Cavity Ring-down-Laser-Absorption-Spectroscopy (CRLAS)<sup>[56]</sup>. Die lineare Technik umgeht die oben genannten Probleme und erreicht mit vergleichsweise geringem Aufwand eine hohe Nachweisempfindlichkeit. Des weiteren hat sie gegenüber anderen Absorptionstechniken den Vorteil, dass nicht die Intensität, sondern das Abklingensignal der transmittierten Strahlung ausgewertet wird und damit von der auftretenden Puls-zu-Puls Intensitätsschwankung der gepulsten Lasersysteme unabhängig ist. Die zur Analytik vorgestellte Technik beruht auf der Entwicklung von Herbelin *et al.* und Anderson *et al.* einige Jahre zuvor, die mit CRDS das



**Abbildung 2.11:** Prinzip der Cavity Ring-down-Spektroskopie. Ein Laserpuls wird in den Resonator eingekoppelt, wo er zwischen den beiden hochreflektierenden Spiegeln hin- und herreflektiert wird. Hinter dem zweiten Spiegel wird ein Teil des Signals ausgekoppelt und zeitaufgelöst detektiert. Die bei jedem Rundlauf abnehmende Intensität ergibt letztlich die Ring-down-Kurve.

Reflexionsvermögen von dielektrischen Spiegeln bestimmten<sup>[57][58]</sup>. Das Funktionsprinzip ist in Abb. 2.11 dargestellt. Der Aufbau besteht aus einem gepulsten, durchstimmbaren Laserpuls, der in einen optischen Resonator (Cavity) aus hochreflektierenden Spiegeln eingekoppelt wird. Der Laserpuls wird nach dem Einkoppeln in den Resonator zwischen den beiden Spiegeln hin- und herreflektiert, wobei er durch das absorbierende Medium innerhalb des Resonators an Intensität abnimmt. Da die Spiegel keine 100 %ige Reflektivität besitzen, bleibt eine Totalreflektion aus und ein kleiner Teil des Pulses wird bei jeder Reflektion aus dem System ausgekoppelt. Das aus dem zweiten Spiegel austretende Signal wird mit einem Detektor aufgenommen, der den zeitlichen Intensitätsverlauf zeigt. Dabei wird die Zeit bestimmt, in der die Pulsintensität auf  $1/e$  der Ausgangsintensität abgefallen ist, die im Folgenden als Abklingzeit bezeichnet wird. Diese exponentiell abklingende Kurve wird als *Cavity Ring-down* Kurve bezeichnet.

Ein Vorteil gegenüber der klassischen Absorptionsspektroskopie ist der größere Absorptionsweg. In Abhängigkeit von der Spiegelreflektivität resultiert durch den häufigen Probendurchgang eine extreme Verlängerung des Absorptionsweges, was die hohe Sensitivität der CRDS zur Folge



**Abbildung 2.12:** Schematischer Aufbau eines dielektrischen, hochreflektierenden Spiegels.

hat. Die Technik ermöglicht Absorptionswege im Kilometerbereich mit denen Konzentrationsbestimmungen im sub-ppb Bereich erreicht werden können. Die benötigte hohe

Reflektivität wird durch dielektrische Spiegel erreicht, deren Aufbau schematisch in Abb. 2.12 dargestellt ist. Diese Schichten sind abwechselnd aus hoch- und niedrigbrechenden Substanzen aufgebaut. Brechungsindex und Dicke der einzelnen Schichten werden so gewählt, dass im Verbund der Schichten die reflektierten Teilstrahlen konstruktiv interferieren.

Tabelle 2.1 gibt einen kurzen Einblick in die Größenordnung der Abklingzeiten und der tatsächlichen Wegstrecke bei verschiedenen Spiegelreflektivitäten; die für die Rechnung benötigten Formeln sind dem nachfolgenden Abschnitt zu entnehmen.

Spiegelreflektivität [%]	Abklingzeit [ns]	Weglänge [m]
99.998	70048.45	21000
99.98	7004.84	2100
99.95	2801.93	840
99.8	700.48	210
99.5	280.19	84
99.0	140.09	42

**Tabelle 2.1:** Übersicht berechneter Abklingzeiten und Weglängen in Abhängigkeit von der Spiegelreflektivität bei einer Resonatorlänge von 0.71 m.

### Mathematische Beschreibung der CRDS

Für eine mathematische Beschreibung des CRD-Signals wird zunächst angenommen, dass in den optisch stabilen, evakuierten Resonator der Länge  $d$  ein Laserpuls eingekoppelt wird, dessen Pulslänge kürzer ist, als die Zeit für einen gesamten Umlauf ( $2 \cdot d$ ) im Resonator. Nach dem Einkoppeln des Laserpulses in den Resonator wird dieser mehrfach zwischen den Spiegeln der Reflektivität  $R$  reflektiert. Die Zeit für einen Umlauf im Resonator ist durch die Umlaufzeit (engl. roundtrip time) durch folgende Beziehung gegeben:

$$\tau_r = \frac{2 \cdot d}{c} \quad (2.6)$$

$\tau_r$	Umlaufzeit im Resonator
$d$	Resonatorlänge
$c$	Lichtgeschwindigkeit

Die eingestrahlte Intensität fällt bei jedem Umlauf im Resonator um den quadratischen Teil der Spiegelreflektivität ab:

$$I(t + t_r) = R^2 \cdot I(t) \quad (2.7)$$

$I(t+t_r)$	Verringerte Intensität des Laserpulses
$R$	Reflektivität
$I(t)$	Ausgangsintensität des Laserpulses

Es wird aber nicht nur ein Umlauf betrachtet, sondern  $n$  Umläufe. Die Gleichung für  $n$  Umläufe lautet dementsprechend:

$$I(t + n \cdot t_r) = I(t) \cdot R^{2n} = I(t) \cdot e^{2n \cdot \ln R} \quad (2.8)$$

$n$	Umlaufzahl
-----	------------

Es ergibt sich folglich eine exponentielle Intensitätsabnahme als Funktion der Zeit. Die hochreflektierenden Spiegel lassen die Näherung zu, den Term  $\ln(R)$  durch  $-(1 - R)$  zu ersetzen. Die Gleichung vereinfacht sich damit zu:

$$I(t + n \cdot t_r) = I(t) \cdot e^{-2n \cdot (1-R)} \quad (2.9)$$

Die Zahl der Umläufe ist definiert als  $n = \frac{t}{t_r}$ . Eingesetzt ergibt sich:

$$I(t) = I(t_0) \cdot e^{\frac{-2t(1-R)}{t_r}} = I(t_0) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_0}} \quad (2.10)$$

$I(t_0)$	Intensität des Laserpulses
$t$	Beobachtungszeit
$\tau_0$	Cavity Ring-down-Zeit bzw. Abklingzeit des leeren Resonators

Damit ergibt sich für die Cavity Ring-down-Zeit  $\tau_0$  der nachfolgende Zusammenhang. Sie beschreibt die charakteristische Zeit, in der die eingestrahlte Intensität  $I_0$  auf  $1/e$  ihres Ausgangswertes abgefallen ist. Bei gegebener Resonatorlänge ist die Abklingzeit in dem evakuierten Resonator allein von der Reflektivität der Spiegel abhängig:

$$\tau_0 = \frac{d}{c \cdot (1 - R)} \quad (2.11)$$



Wird ein absorbierendes Medium in den Resonator eingebracht, fällt die Abklingzeit auf  $\tau_{Abs}(\nu)$  ab. Die Absorption im Resonator wird durch das Lambert Beer'sche Gesetz beschrieben. Um dieses Gesetz anwenden zu können, müssen folgende Bedingungen<sup>[56,59]</sup> erfüllt werden:

- Der Abstand der longitudinalen Moden des Resonators und die Linienbreite des Lasers müssen kleiner sein als die spektrale Breite des Absorbers. Durch diese Bedingung wird sichergestellt, dass die spektrale Breite der elektromagnetischen Wellen im Resonator kleiner ist als die Linienbreite des Absorbers.
- Die eingekoppelte Laserintensität muss klein sein gegenüber der Sättigungsintensität des Absorbers, damit im linearen Bereich der Absorption gemessen wird.

Die Intensität fällt auch mit einem absorbierenden Medium weiterhin monoexponentiell ab; die Gleichung erweitert sich im Nenner durch die Absorptionseigenschaften des Mediums. Die durch die Absorption verringerte Ring-down-Zeit wird beschrieben durch:

$$\tau_{Abs}(\nu) = \frac{d}{c \cdot [(1 - R) + \alpha(\nu) \cdot L]} \quad (2.12)$$

$\tau_{Abs}(\nu)$	Abklingzeit mit absorbierenden Medium
$\alpha(\nu)$	Molekül- und wellenlängenspezifischer Absorptionskoeffizient
$L$	Kompletter Absorptionsweg im Medium

Die allgemeine Form der Beziehung für verschieden absorbierende (und streuende) Spezies und einer inhomogenen Verteilung lautet:

$$\tau_{Abs}(\nu) = \frac{d}{c \cdot [(1 - R) + \sum_i \sigma_i(\nu) \int_0^d N_i(x) dx]} \quad (2.13)$$

$\sigma_i(\nu)$	Molekül- und wellenlängenspezifischer Absorptionsquerschnitt
$N_i$	Teilchendichte

In Kombination mit der Gleichung für die Cavity Ring-down-Zeit des leeren Resonators ergibt sich für den Absorptionskoeffizienten  $\alpha$ :

$$\alpha(\nu) = \frac{d}{c} \left( \frac{1}{\tau_{Abs}} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (2.14)$$

Bei bekannter Absorptionsstrecke kann der Absorptionskoeffizient berechnet werden, indem die Abklingzeit mit und ohne absorbierendes Medium experimentell bestimmt wird.

Über den Absorptionskoeffizienten lassen sich quantitative Aussagen über die jeweilige Spezies machen; die Berechnung der Teilchendichte aus dem Absorptionskoeffizienten ist ausführlich in Abschnitt 4.2.3 aufgeführt.

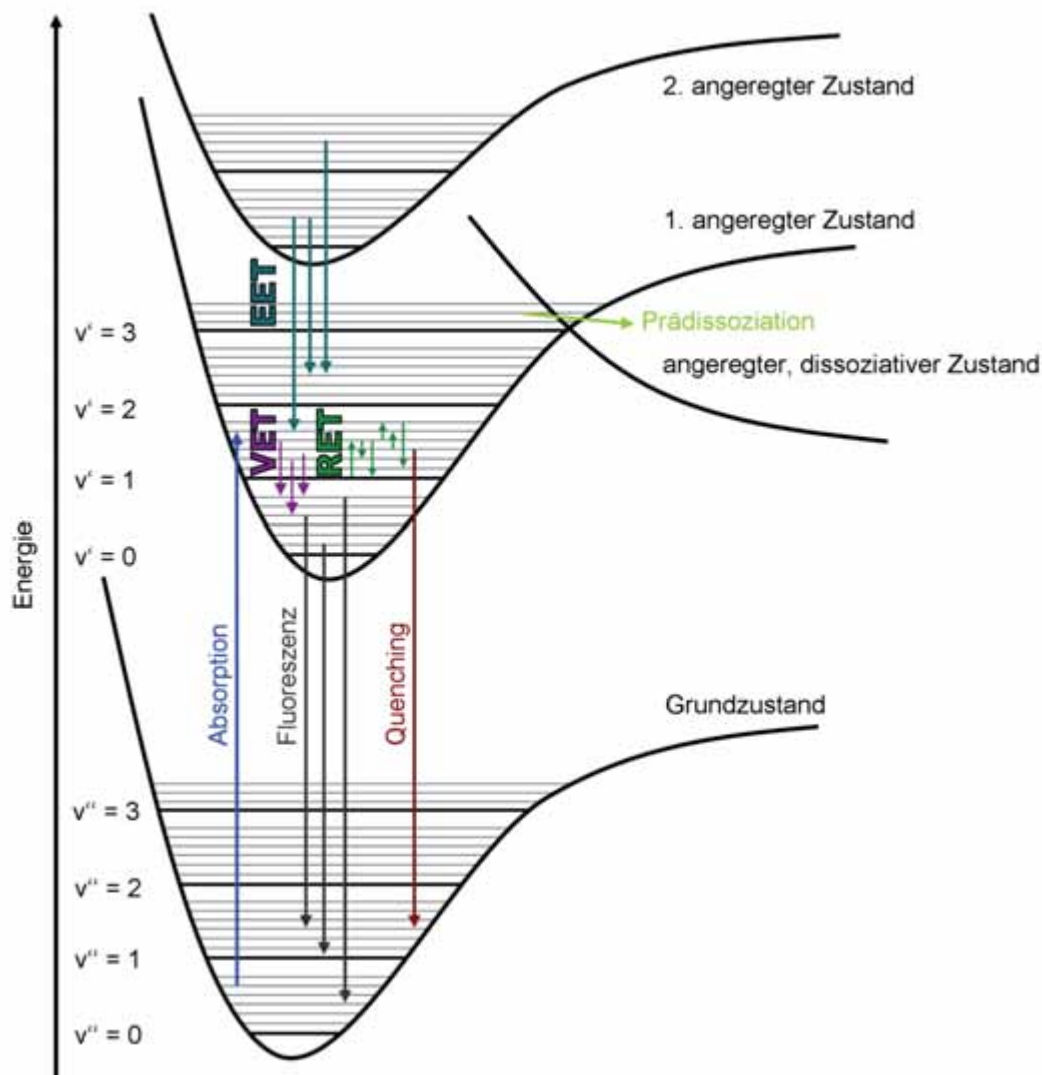
### 2.3.2 Laserinduzierte Fluoreszenz-Spektroskopie

Eine weit verbreitete Technik in analytischen Untersuchungen von Minoritätenspezies ist die laserinduzierte Fluoreszenz-Spektroskopie (LIF). Wegen der hohen Empfindlichkeit und der sehr guten räumlichen und zeitlichen Auflösung ist die LIF-Spektroskopie zur Standardmethode in der Detektion vieler Spezies avanciert. Bei dieser Methode handelt es sich um einen zweistufigen Prozess: Zunächst wird ein Atom oder Molekül durch Absorption eines Laserpulses in ein elektronisch höher liegendes Niveau angeregt; dabei erfolgt nach 1 – 100 ns die spontane Lichtemission (Fluoreszenz) in ein tiefer liegendes Niveau. In der vorliegenden Arbeit wurden keine quantitativen Messungen vorgenommen, sondern sie wurde komplementär zur quantitativen Cavity Ring-down-Methode eingesetzt; daher erfolgt eine kurze theoretische Abhandlung.

#### Prinzip der LIF-Spektroskopie

Bei der LIF-Spektroskopie wird der Emissionsübergang einer mit einem Laser angeregten Spezies beobachtet. Dazu wird ein abstimmbarer Laser auf die Frequenz einer Absorptionslinie einer Spezies eingestellt, so dass durch die Absorption von Photonen die Spezies aus dem Grundzustand  $v''$  in den angeregten Zustand  $v'$  überführt wird. Das Termschema in Abb. 2.13 zeigt eine Absorption, die nach dem Frank-Condon Prinzip als linearer Übergang angesehen werden darf<sup>[60]</sup>. Die Energie wird in Form der Emission bei dem Übergang in das Grundniveau als Fluoreszenzlicht abgegeben, das rechtwinklig zum Anregungsstrahl detektiert wird. Allerdings bestehen im angeregten Zustand verschiedene Möglichkeiten der Energieabgabe, die in zwei Kategorien eingeordnet werden können: Strahlungslose Übergänge (VET, RET, Fluoreszenzlöschung, EET) und strahlende Übergänge (Emission).

Die strahlungslosen Übergänge minimieren die Lebenszeit des angeregten Zustandes und sind in erster Linie von Stoßumgebung, Druck und Temperatur abhängig. Darunter sind einzelne Charakteristika wie chemische Beschaffenheit, Konzentration der Stoßpartner und rovibronische Zustände des Moleküls zusammengefasst, die einen nicht unerheblichen Einfluss auf die stoßinduzierten Energietransferprozesse haben. Dadurch wird die spektrale Struktur und Intensität der Emissionsspektren maßgeblich bestimmt. Im Einzelnen werden die stoßinduzierten Prozesse wie folgt beschrieben:



**Abbildung 2.13:** Schematische Darstellung der Absorption und Fluoreszenz sowie der strahlungslosen Energietransferprozesse RET, VET und Quenching anhand des elektronischen Grundzustandes ( $v''$ ) und des ersten angeregten Zustandes ( $v'$ ). Eine weitere Desaktivierung des angeregten Zustandes kann durch eine Prädissoziation in einen dissoziativen Zustand erfolgen.

- Der Vibrationsenergietransferprozess (VET) beschreibt die Änderung des Vibrationszustandes innerhalb eines elektronischen Zustandes durch Stöße mit umgebenden Teilchen. Dabei kann es ebenfalls zu einer Anregung in andere Rotationsniveaus kommen. Der Effekt des VET macht sich in LIF-Spektren durch neue Vibrationsbanden bemerkbar.
- Der Rotationsenergietransferprozess (RET) führt bei Stößen zu einer Änderung der Rotationsquantenzahl. Alle Umverteilungen der Besetzung der Feinstruktur-

niveaus innerhalb eines Vibrationsniveaus durch stoßinduzierte Übergänge werden zum RET gezählt. Im Gegensatz zum VET macht sich der RET nicht durch das Erscheinen neuer Banden bemerkbar, sondern liefert neue Rotationslinien im LIF-Spektrum.

- Fluoreszenzlöschung (engl. Quenching) beschreibt die strahlungslose Depopulation des angeregten Zustands durch Stöße mit umgebenden Teilchen. Es ist keine intrinsische Atom- oder Moleküleigenschaft, sondern abhängig von Art und Konzentration der umgebenden Teilchen. Ein isoliertes Teilchen im Vakuum kann keine Quenchprozesse eingehen. Das Quenching ist die dominierende Energietransferart und zeigt eine starke Abhängigkeit von der Quantenzahl.
- Der elektronische Energietransfer (EET) bezeichnet einen durch inelastische Stöße hervorgerufenen Prozess, der den Übergang zwischen angeregten Zuständen beschreibt. Der Grund für den Übergang ist der Überlapp der Potentialkurven bzw. Vibrationsniveaus der angeregten Zustände; der Effekt wurde in dieser Arbeit für diagnostische Zwecke genutzt und wird in Abschnitt 5.1.3 am Termschema des CH-Radikals genauer erläutert.

Des Weiteren ist eine Zersetzung des Moleküls im angeregten Zustand durch einen Übergang in den dissoziativen Zustand möglich; dies wird als Prädissoziation bezeichnet. Zusammengefasst ist die laserinduzierte Fluoreszenz-Spektroskopie eine sensitive und selektive Methode, die allerdings Probleme beinhaltet. Im direkten Vergleich liegt der Vorteil der Absorptionsspektroskopie in der einfachen Handhabung, da die oben genannten Effekte keinen Einfluss auf die Absorption haben und zusätzliche aufwendige Kalibrationen nicht erforderlich sind. Allerdings wird bei der Absorptionsspektroskopie ein vergleichsweise kleines Absorptionssignal auf einem großen Transmissionssignal gemessen, während bei der Fluoreszenzmethode ein positives Signal vor geringem Hintergrund detektiert wird. Dadurch wird der LIF-Spektroskopie eine prinzipielle höhere Selektivität zugesprochen.

### **Mathematische Beschreibung der LIF-Spektroskopie**

Generell ist eine Bestimmung der Konzentration mit der LIF-Technik möglich, jedoch aufgrund meist unzureichender Datenlagen in Bereichen der Quenchkoeffizienten und des Energietransfers schwierig. Insbesondere das Quenching wird durch viele Parameter wie Druck, Temperatur, Teilchendichte und chemische Zusammensetzung der Umgebung stark beeinflusst und ist der dominierende Faktor in der Fluoreszenzausbeute. Zudem ist eine genaue Kenntnis über den Anregungslaserpuls nötig. Das beobachtete Fluoreszenzsignal  $I_{LIF}$  ist bei linearem LIF an einem Zweiniveausystem proportional zur Besetzung

des angeregten Zustandes  $N_e$ , der über die folgende Bilanzgleichung mit der Besetzung des Grundzustandes  $N_g$  in Zusammenhang gebracht werden kann:

$$I_{LIF} \propto N_e \propto N_g \cdot \frac{B_{12}}{A_{21} + Q_{21} + k_{Diss}} \quad (2.15)$$

$N_e$	Besetzung des angeregten Zustandes
$N_g$	Besetzung des Grundzustandes
$B_{12}$	Einsteinkoeffizient der Absorption
$A_{21}$	Einsteinkoeffizient der Emission
$Q_{21}$	Quenchkoeffizient
$k_{Diss}$	Prädissoziationskoeffizient

In Kombination mit weiteren einflussreichen Effekten wie dem Energietransfer ist eine direkte Quantifizierung des LIF-Signals aufwendig und steht in keinem Verhältnis zum erhaltenen Ergebnis. Daher wurden im Laufe der Zeit verschiedene Messtechniken entwickelt<sup>[61]</sup>:

- Sättigungs-LIF<sup>[62]</sup>
- Prädissoziations-LIF<sup>[63]</sup>
- Lineares LIF und Berechnungen der Quenchraten aus der Speziesverteilung<sup>[64]</sup>
- Picosekunden-Lasertechniken<sup>[65]</sup>
- Vernachlässigung der Quenchraten<sup>[66]</sup>

Allen Verfahren ist gemein, dass schmalbandige Laserquellen eingesetzt und aufwendige Kalibrationen benötigt werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind zudem je nach Methode mit zum Teil großen Unsicherheiten behaftet. Daher werden in dieser Arbeit nur relative LIF-Signale bestimmt, die mit den quantitativen Daten der hochsensitiven und kalibrationsfreien Cavity Ring-down-Methode referenziert werden. Unter gleichen Messbedingungen können so die einzelnen Effekte wie RET und VET relativ zueinander betrachtet werden. Zu beachten ist, dass die Signale jedoch stark von der Besetzungsverteilung nach Boltzmann abhängen und eine so genannte Boltzmann-Korrektur vor der Referenzierung mit quantitativen Daten erfolgen muss.

*There is a theory which states that if anybody ever discovers exactly what the universe is for and why it is here, it will instantly disappear and be replaced by something even more bizarre and inexplicable. There is another theory which states that this has already happened*

DOUGLAS ADAMS

## Kapitel 3

# Laminare Flammensysteme

Im folgenden Kapitel werden die in dieser Arbeit untersuchten Flammensysteme vorgestellt und die Motivation für die Wahl des jeweiligen Brennstoffes näher erläutert.

Der erste Teil des Kapitels beschäftigt sich mit der Niederdruckbrennerkammer, in der die Flammen untersucht werden; dabei werden die Modifikationen und Erweiterungen am Brennerkammersystem präsentiert, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden.

Im zweiten Abschnitt des Kapitels werden die ausgewählten Brennstoffe präsentiert und die jeweilige Relevanz für die Verbrennungsforschung elaboriert. Bei den hier vorgenommenen Untersuchungen vorgemischter, laminarer Flammen sind vier Stoffe ausgewählt worden, um verschiedene Facetten der Verbrennungsforschung zu erschließen: Methan, Propen, *cyclo*-Penten und Ethanol.

Die Verbrennung von Methan als C1-Brennstoff ist grundlegend für strukturelle mechanistische Betrachtungen und kann gegenüber anderen Brennstoffen die zuverlässigsten kinetischen Modelle vorweisen. Darüber hinaus ist Methan derzeit ein wichtiger Grundstein der Energieversorgung. In den Experimenten mit dem C3-Brennstoff Propen und dem C5-Brennstoff *cyclo*-Penten steht die Aufklärung von Ruß- und Schadstoffentwicklungsprozessen im Mittelpunkt, bei denen vornehmlich Flammenszusammensetzungen untersucht werden, die nahe der Rußbildungsgrenze sind. Wichtige Reaktionskanäle, die zu so genannten Schadstoffprodukten bei der Verbrennung führen, sind noch unbestimmt. Als vierter Brennstoff ist das oxygenierte Kohlenwasserstoffmolekül Ethanol gewählt worden, das als regenerativer Energielieferant und aufgrund seiner geringen Neigung zur Rußentwicklung von großem wissenschaftlichen wie wirtschaftlichen Interesse ist und somit ein Bindeglied zwischen moderner Forschung und aktuellem Zeitgeschehen bildet.

## 3.1 Niederdrucksystem für laminare Flammen

### 3.1.1 Die Niederdruckbrennerkammer

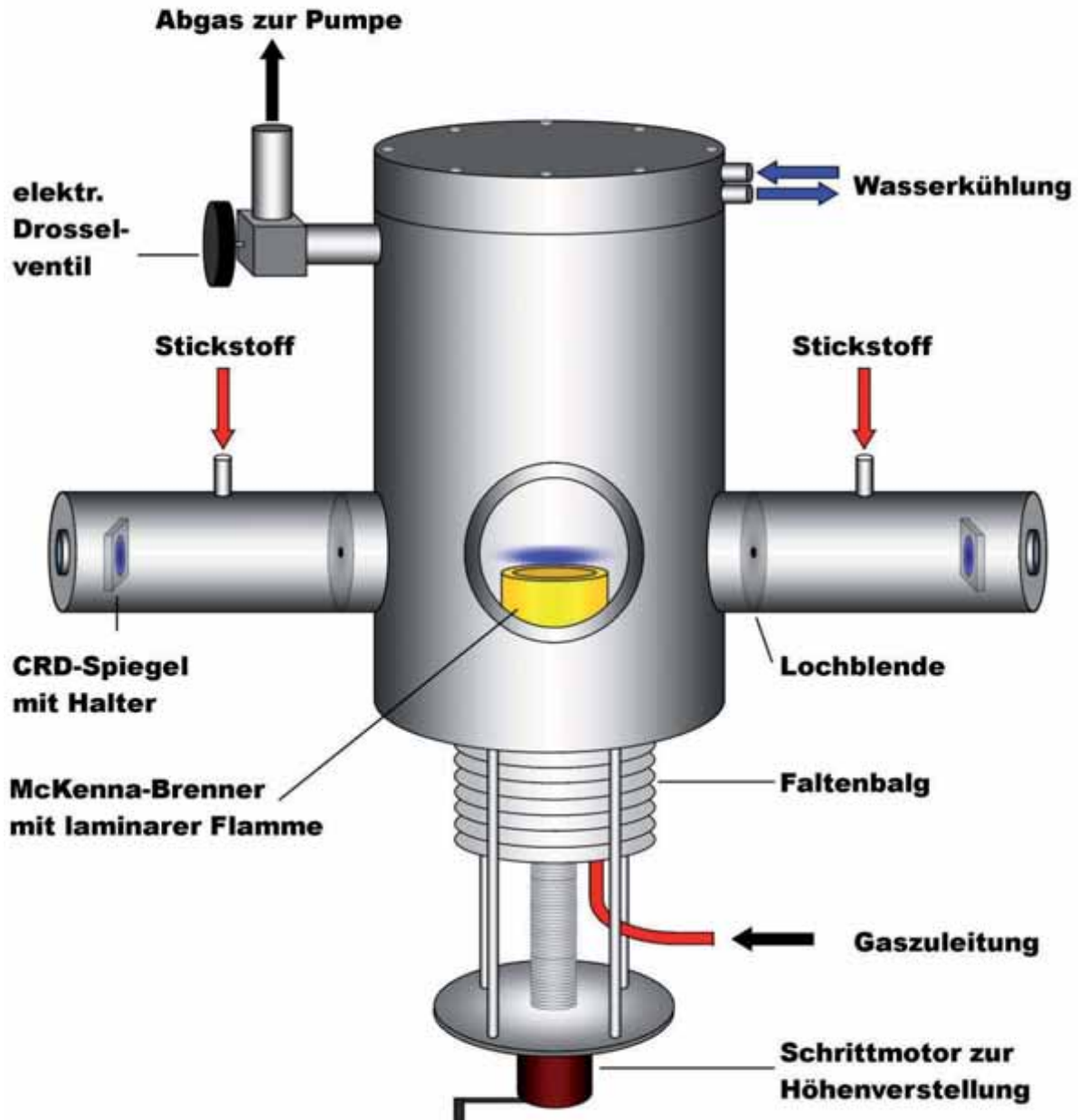
Die Untersuchung laminarer Niederdruckflammen wird in einem eigens dafür angefertigten Verbrennungsreaktor aus Aluminium vorgenommen. Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Zeichnung der verwendeten Niederdruckbrennerkammer, in der alle Experimente durchgeführt wurden. Die Kammer ist aus Aluminium mit einer Wandstärke von 50 mm gefertigt, in der sich zentral der Matrixbrenner befindet. Auf Höhe des Brenners befinden sich an der Vakuumkammer vier optische Zugänge mit 80 und 100 mm Durchmesser, die für das jeweilige Experiment angepasst werden können.

Für die CRD-Experimente werden an die Brennerkammer verlängerte Zugänge aus Aluminium, die Seitenarme, angebracht; in den Seitenarmen befinden sich die hochreflektierenden Spiegel, die in optischen Halterungen (New Focus 8807) in einem Abstand von 70 cm den Resonator bilden. Die Halterungen sind jeweils an zwei New Focus Pikomotoren (New Focus 8701) befestigt, die von außen über eine fernsteuerbare Kontrolleinheit (New Focus 8610) eine Justage der Spiegel auch im Niederdruck problemlos ermöglichen.

Die seitlich angebrachten Arme verfügen weiterhin über zwei Gaszuführungen für Stickstoff, um mögliche Verunreinigungen wie Abgase oder bei der Verbrennung entstehendes Wasser von den Spiegeln fern zu halten. Weiterhin können optionale Blenden mit 5 mm Lochdurchmesser in den Strahlengang eingebracht werden, die als Justagehilfe bei gleichzeitiger Streulichtminimierung dienen und auch dem Effekt der Modenstrukturen aus Abschnitt 2.3.1 entgegenwirken. Die Blenden sind zwischen Flamme und Spülgasleitung eingesetzt und verhindern zusammen mit einem schwachen Inertgasstrom die Verunreinigung der Spiegel durch Verbrennungsprodukte.

Für die Fluoreszenzmessungen werden die Seitenarme durch optische Zugänge aus Quarzglas (190-800 nm) ersetzt, wobei das Signal im 90°-Winkel zur Anregung detektiert werden kann. Zur Betriebssicherheit ist die Vakuumkammer mit einer UV-Detektionseinheit ausgestattet. Diese registriert das Eigenleuchten der Flamme und sorgt bei außerplanmäßigem Erlöschen der Flamme dafür, dass die Gasflüsse über ein pneumatisches System unterbrochen werden.

Die Vakuumkammer ist neben den vier optischen Zugängen mit drei weiteren Flansch-Zugängen versehen, an denen zwei Manometer angebracht sind und die Abgase abgeführt werden. Die vorher über einen Wasserkühlkreislauf abgekühlten Abgase werden mit einer zweistufigen Drehschieberölpumpe (Leybold D 65 bzw. Alcatel 1200A) abgeführt und in



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung der Niederdruckbrennerkammer mit optionalen Seitenarmen für CRD-Experimente. Für LIF-Experimente können die Seitenarme gegen einfache optische Zugänge aus Suprasil-Quarzglas ausgetauscht werden.



einer Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff einkondensiert; zum Schutz der Entlüftungsanlage befindet sich ein wassergekühlter Ölabscheider hinter dem Pumpensystem.

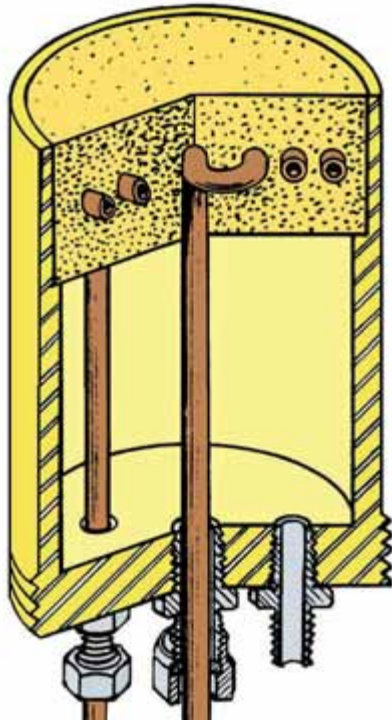
Die Druckregelung konnte im Verlauf der Arbeiten modernisiert werden und erfolgt über ein Abgasdrosselventil (Pfeiffer Vakuum EVD010H) in Kombination mit einer automatischen Drucksteuereinheit (MKS 651 C) mit geregelter Schmetterlingsventil (MKS 253 B). Das Steuermodul kann für unterschiedliche Druckbereiche programmiert werden, um so Schwankungen und Drifts im System entgegen zu steuern und wird über eine RS232-Schnittstelle mit einem PC ausgelesen. Als Drucksensor dient für atmosphärische Bedingungen ein für 1 bar spezifizierter Druckmesskopf (MKS-Baratron 626A), während im Niederdruckbereich ein feinerer Druckmesskopf bis 100 mbar (MKS-Baratron 127) zum Einsatz kommt. Dadurch ist es erstmals möglich den Druckbereich auch über längere Brennzeiten zuverlässig und reproduzierbar anzufahren.

Gas	Typ	Reinheit	Quelle
Methan	2.5	$\geq 99.5\%$	Linde
Propen	2.8	$\geq 99.5\%$	Linde
Sauerstoff	4.0	$\geq 99.99\%$	Linde
Argon	4.8	$\geq 99.998\%$	Linde
Stickstoff	5.0	$> 99.999\%$	Linde

**Tabelle 3.1:** Auflistung der eingesetzten Gase.

Bei der Untersuchung der Verbrennungschemie ist eine hohe räumliche Auflösung gewünscht. Die orts aufgelöste Untersuchung der Flammen wird durch die Bewegung des Brenners in zwei Dimensionen ermöglicht: In der Höhe für so genannte Höhenprofile und senkrecht zur optischen Achse für tomographische Profile. Die Höhenverstellung erfolgt über eine neu konstruierte zweistufige Schrittmotoreinheit (Sanyo Denki 11710), deren Steuerung manuell oder über eine USB-Schnittstelle rechnergestützt über die LABVIEW-Plattform erfolgen kann (NC Pilot Steuermodul mit HP Step Endstufe). Die Höhe kann präzise in 0.05 mm Intervallen eingestellt werden.

Weiterhin kann der Brenner parallel zur optischen Achse bewegt werden, wodurch es möglich ist Messungen außerhalb der Flammenzonen oder in Randbereichen durchzuführen.



**Abbildung 3.2:** Schematische Zeichnung des eingesetzten Matrixbrenners nach McKenna.



**Abbildung 3.3:** Foto des eingesetzten Brenners nach McKenna mit der laminaren Propenflamme bei 50 mbar.

### 3.1.2 Der Brenner nach McKenna

Gegenstand der Untersuchung sind vorgemischte, laminare Flammen, die durch einen Matrix-Brenner des Typs McKenna generiert werden. Matrixbrenner bestehen durch ihre hohe Reproduzierbarkeit homogener, stabiler Flammen<sup>[67]</sup>. Bei atmosphärischen Bedingungen liegt die Flamme direkt auf der Matrixoberfläche. Vorrangig ist das Abgas zugänglich, welches in Brennernähe weitestgehend frei von Turbulenzen ist und ein definiertes Strömungsprofil liefert. Im verwendeten Niederdruckbereich von 50 mbar hebt die Flammenfront aufgrund der geringeren Flammengeschwindigkeit von der Brenneroberfläche ab und wird zudem in der Höhenachse aufgeweitet. Dies ermöglicht einen besseren Zugang zu den in Abschnitt 2.1 vorgestellten einzelnen Zonen der Flamme und liefert detaillierte Konzentrationshöhenprofile.

Der Brenner selbst wird von der mechanischen Werkstatt der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld hergestellt. Die verwendete Brennermatrix hat einen Durchmesser von 63.5 mm und besteht aus einer wassergekühlten Sinterplatte aus Bronze, die Körnung des Sintermaterials beträgt 20  $\mu\text{m}$ .

Die schematische Zeichnung in Abb. 3.2 zeigt die eingefasste Sinterplatte, die durch

Kupferspiralen ständig mit Wasser gekühlt wird; das Kühlwasser wird über einen Thermostaten (Haake N3) auf einem konstanten Wert von 40 °C gehalten, um eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Unterhalb der 3 cm dicken Matrix befindet sich eine Vorkammer, in der die zugeleiteten Gase durchmischt werden.

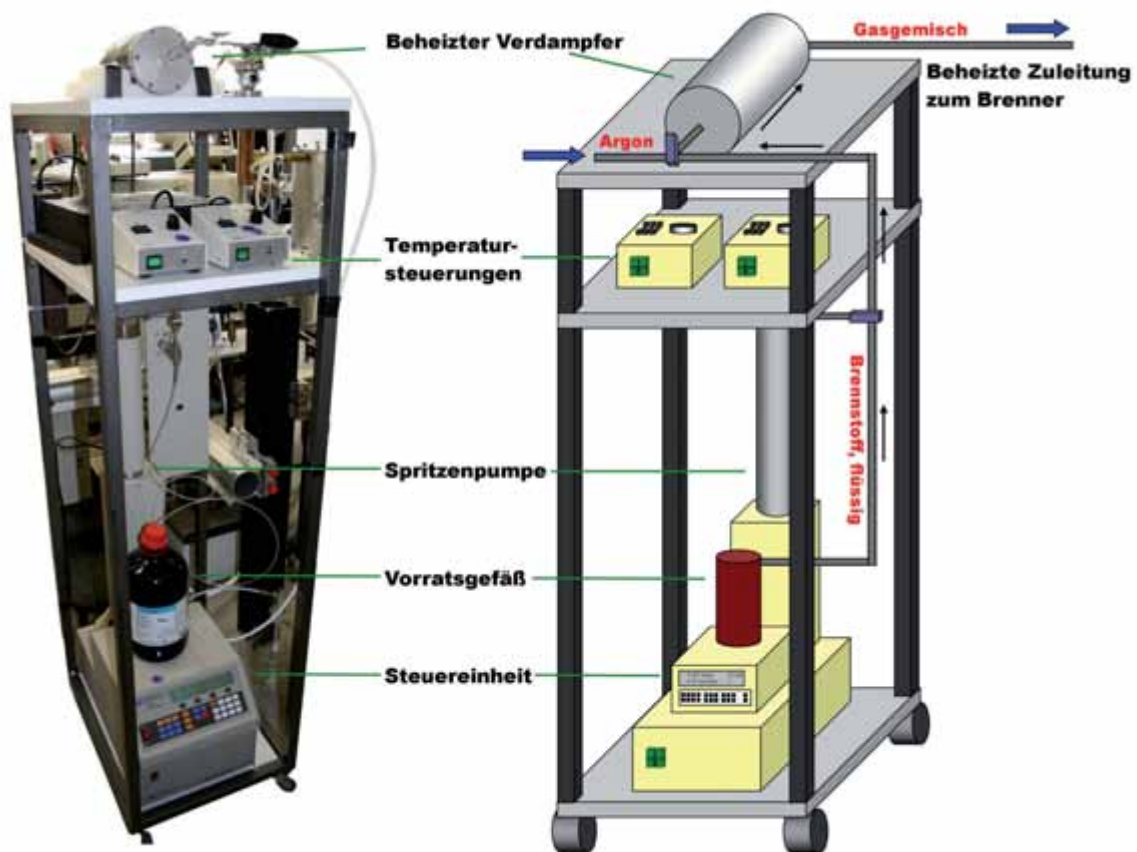
Die Gasflüsse werden über eine Mischbatterie aus stickstoffkalibrierten Massendurchflussreglern (Mykrolis Tylan FC/DFC 2900/2910) dosiert; die verwendete Größeneinheit ist dabei Standardliter pro Minute (slm) bei 1013 mbar und 0 °C. Die Daten der verwendeten Gase sind Tab. 3.1 zu entnehmen; nicht aufgelistet sind die flüssigen Brennstoffe, die im nachfolgenden Abschnitt 3.1.3 zusammen mit der Verdampfereinheit vorgestellt werden. Die Flammen werden bei atmosphärischen Bedingungen mit einem Methan/Luft-Gemisch gezündet und dann mit Sauerstoff versetzt, um im Niederdruck die gewünschten Flammenbedingungen exakt einzustellen.

Den Flammen wird ein Anteil von 25 % Argon zugesetzt, der als interner Kalibrationsstandard in der Massenspektrometrie dient. Für konsistente Datenlagen und eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit anderen Untersuchungsmethoden werden die hier verwendeten Flammen ebenfalls mit Argon vermischt, da Stoßumgebung und Temperatur durch den Zusatz beeinflusst werden. Stickstoff findet in den Untersuchungen als Inertgas in Spül- und Schutzvorgängen der optischen Elemente innerhalb der Brennerkammer Verwendung.

### 3.1.3 Der Verdampfer

Im Rahmen der Untersuchungen werden zwei flüssige Brennstoffe verwendet, die in Tab. 3.2 aufgelistet sind. Um die Oxidationschemie dieser Stoffe zu untersuchen, muss eine kontrollierte, kontinuierliche Überführung in die Gasphase gewährleistet sein, ohne dass es zur späteren Kondensation in Zuleitung oder Brennergehäuse kommt. Die technische Umsetzung ist über eine heizbare Verdampfereinheit mit Zufuhr der Flüssigkeit über eine Spritzenpumpe (Teledyne ISCO 500D) realisiert.

Abbildung 3.4 zeigt ein Foto und eine schematische Zeichnung der Verdampfereinheit. Die Flüssigkeit wird aus dem Vorratsgefäß in die Spritzenpumpe überführt, um anschließend über ein Drei-Wege-Hahnsystem mit einem definierten Fluss in ml/min in eine zylinderförmige Stahlkammer mit 0.5 l Volumen gepumpt zu werden. Am Ende der Zuleitung befindet sich eine verengte Kanüle, um einen höheren Druck im Spritzenpumpensystem aufzubauen und dadurch eine bessere Verteilung der Flüssigkeit in dem Verdampfer zu gewährleisten; typische Druckwerte liegen zwischen 60 und 70 bar. Der Verdampfer er-



**Abbildung 3.4:** Foto und schematische Darstellung der Spritzenpumpe mit montierter Verdampfereinheit für die flüssigen Brennstoffe Ethanol und *cyclo*-Penten. Über die Spritzenpumpe wird kontinuierlich eine definierte Flüssigkeitsmenge in den beheizten Verdampfer eingebracht und in die Gasphase überführt. Das Trägergas Argon befördert den verdampften Brennstoff anschließend in den McKenna-Brenner, wo er mit dem Oxidator vermischt wird.

möglicht immer Kammerdrücke, die generell kleiner als der Dampfdruck der Flüssigkeit sind. So wird vornehmlich eine Bildung von Flüssigkeitsreservoirs in der Kammer selbst vermieden, die einen störenden pulsartigen Gasfluss hervorrufen kann.

Erstmals ist der Verdampfer aus einer verschraubbaren Einheit aus Stahl gefertigt, um einen Füllstoffwechsel vornehmen zu können. Befüllt ist die Kammer mit verzinkten Metallstiften, die eine Oberflächenvergrößerung bewirken und von außen mit einer Heizschnur (Haake N3) über eine Temperaturregelung (HT 30N) geheizt werden. Die Temperaturbereiche für die Verdampferkammer liegt dabei je nach Brennstoff im Bereich von 65 bis 130 °C, wobei die Temperatur in der Kammer immer 20 °C über dem Siedepunkt des jeweiligen Brennstoffs gewählt wird. Mit einem Feindosierventil wird das Gas über

Brennstoff	Reinheit	Siedepunkt	Quelle
Ethanol	$\geq 99.8$ %	78.5 °C	VWR Int.
<i>cyclo</i> -Penten	$\geq 99.5$ %	43–45 °C	Fluka

**Tabelle 3.2:** Auflistung der eingesetzten flüssigen Brennstoffe.

eine ebenfalls mit einer Heizschnur geheizte Zuleitung über eine Strecke von 2 m in den Brenner geführt. Als inertes Transportgas des Brennstoffs zum McKenna-Brenner wird Argon verwendet, der am Einlass des Verdampfers kontinuierlich um die Einspritzkanüle strömt.

Im Gegensatz zu früheren Aufbauten hat die hier verwendete Verdampfeinheit eine deutlich geringere Ansprechzeit, was das Erreichen eines konstanten Gasflusses einer eingesetzten Flüssigkeit angeht. Dies konnte vornehmlich durch die Verkleinerung des Kammervolumens um die Hälfte und die Wahl des Füllmaterials erreicht werden.

Verwendet wurde bisher Molekularsieb, das zwar eine große Oberfläche bietet, aber nur schwer heizbar ist und den Brennstoff nur langsam abgibt. Zwar bieten die hier verwendeten verzinkten Metallstifte mit 1 cm Länge eine deutlich geringere Oberfläche gegenüber dem Molekularsieb, lassen sich aber deutlich besser heizen, was sich in einer stabilen Flamme äußert, die bei Unterbrechung der Flüssigkeitszufuhr schnell erlischt.

## 3.2 Untersuchte Flammensysteme

### Brennstoff: Methan

Der C1-Brennstoff Methan ist seit über 50 Jahren Gegenstand der Forschung und bildet durch die Verbrennung von Erdgas einen Grundstein der industriellen Energiegewinnung. Der einfachste Kohlenwasserstoffvertreter ist mit ca. 80–90 % Hauptbestandteil des wirtschaftlich genutzten Erdgases und verbrennt in Gegenwart von Sauerstoff vornehmlich zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ohne nennenswerte Rußentwicklung<sup>[68]</sup>. Wie eingangs erwähnt, hat Erdgas in den letzten Jahrzehnten zunehmend an Bedeutung gewonnen und wird in naher Zukunft ein Hauptenergieträger bleiben.



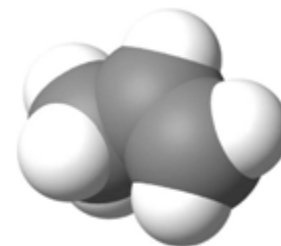
Daher ist ein gesteigertes wissenschaftliches Interesse vorhanden, da ohne eine genaue Kenntnis der Reaktionskanäle dieser Schlüsselreaktion der Hoch- und Niedertemperaturverbrennung die Basis des Verständnisses für Verbrennungsprozesse fehlt. Umfangreiche Forschungen haben in den letzten Jahren Reaktionsmechanismen hervor gebracht, wobei sich die Reaktionsmechanismen des Gas Research Institute (GRI)<sup>[41]</sup> und von Warnatz *et al.*<sup>[69]</sup> etabliert haben und die Oxidationsprozesse an C1-Spezies am besten beschreiben. Die allgemeine Zusammensetzung der Flamme wird von den Mechanismen relativ gut wieder gegeben, wobei insbesondere magere Bedingungen noch Optimierungsbedarf vorweisen; gerade bei den Intermediaten wie dem  $\text{CH}_3$ -Radikal besteht noch ein erheblicher Forschungsbedarf. Tabelle 3.3 zeigt die in dieser Arbeit untersuchten Methanflammen, die im Folgenden nur mit den aufgeführten Abkürzungen M1-M4 benannt werden; für die weiteren Brennstoffe wird analog verfahren. Die gewählten Flammen decken von der stöchiometrischen Flamme M1 bis zur stark brennstoffreichen Flamme M4 ein breites Spektrum der Verbrennungschemie ab.

C/O	$\Phi$	$\text{CH}_4$ [slm]	$\text{O}_2$ [slm]	Ar [slm]	Ar [%]	p [mbar]	Kürzel
0.25	1.0	1.12	2.23	1.12	25	50	M1
0.30	1.2	1.26	2.10	1.12	25	50	M2
0.40	1.6	1.49	1.86	1.12	25	50	M3
0.45	1.8	1.60	1.74	1.12	25	50	M4

**Tabelle 3.3:** Flammenbedingungen für den Brennstoff Methan. Die Kaltgasgeschwindigkeit beträgt 50 cm/s bei 313 K. Die Gasflüsse beziehen sich auf einen Brennerdurchmesser von 6.35 cm.

## Brennstoff: Propen

Für die Gruppe der C3-Brennstoffe hat sich das lineare Alken Propen in den letzten Jahren als Prototyp und wichtiger Vertreter für mechanistische Strukturaufklärungen in Mechanismen zur Rußbildung etabliert<sup>[70]</sup>. Für die Wahl sind zwei Gründe zu nennen: zum einen weisen Propenflammen eine große Anzahl Intermediate auf, die sich deutlich von denen der Methanoxidation unterscheiden<sup>[71]</sup>. Zum anderen kommt dem C3-Intermediat Propargyl  $C_3H_3$  eine Schlüsselrolle in Rußbildungsmechanismen zu und ist Teil umfangreicher Forschungsarbeiten<sup>[72-74]</sup>. Der Nachweis der C3-Spezies  $C_3H_3$ ,  $C_3H_4$  und  $C_3H_5$ , die in den frühen Bereichen der Reaktionszone vorkommen, sind entscheidend in den Bildungskanälen des Rußvorläufers Benzol<sup>[75]</sup>. Da Alkene auch in kommerziellen Brennstoffgemischen Verwendung finden, sorgt die Aufklärung der Propenoxidation auch aus wirtschaftlichen Gründen für ein stetiges Interesse.



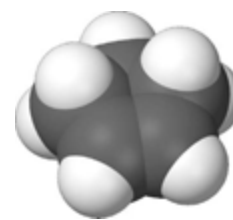
Der Brennstoff wird in der Arbeitsgruppe schon seit 10 Jahren untersucht, weshalb auf massenspektrometrische Untersuchungen von Atakan<sup>[75]</sup> und lasergestützte Untersuchungen von Schocker<sup>[76]</sup> zurückgegriffen werden kann. Auf Seiten der Minoritätenspezies sind bereits Vorarbeiten zu den Spezies  $^1CH_2$ , HCO und OH vorhanden, die erfolgreich mittels der CRD-Methode nachgewiesen werden konnten. In Zusammenarbeit mit dem Deutschen Luft- und Raumfahrtzentrum (DLR) konnte ein etablierter Mechanismus erweitert werden, der für bestimmte Rußbildungs Kanäle optimiert ist<sup>[77]</sup>; aber auch hier sind Lücken in der Beschreibung radikalischer Intermediate wie CH und  $C_2$  vorhanden. Die in Tab. 3.4 aufgeführten Flammen P1-P5 brennen nahe der Rußbildungsgrenze und dienen zur weiteren Aufklärung der Bildung von Rußvorläuferspezies, wodurch ein besseres Verständnis der Rußbildungsmechanismen erhalten wird.

C/O	$\Phi$	$C_3H_6$ [slm]	$O_2$ [slm]	Ar [slm]	Ar [%]	p [mbar]	Kürzel
0.40	1.2	0.71	2.26	1.12	25	50	P1
0.50	1.5	0.84	2.51	1.12	25	50	P2
0.60	1.8	0.96	2.39	1.12	25	50	P3
0.70	2.1	1.07	2.28	1.12	25	50	P4
0.77	2.3	1.60	1.14	2.21	25	50	P5

**Tabelle 3.4:** Flammenbedingungen für den Brennstoff Propen. Die Kaltgasgeschwindigkeit beträgt 50 cm/s bei 313 K. Die Gasflüsse beziehen sich auf einen Brennerdurchmesser von 6.35 cm.

## Brennstoff: *cyclo*-Penten

Als Vertreter der C5-Brennstoffe wird das zyklische, einfach ungesättigte *cyclo*-Penten verwendet. Die ersten Arbeiten auf dem Gebiet sind von Lindstedt und Rizos erfolgt, die ihre mechanistischen Studien bezüglich der Bildung bicyklischer Spezies wie Biphenyl, Naphthalin oder Inden mit massenspektrometrisch erhaltenen Daten von Lamprecht et al. vergleichen<sup>[78,79]</sup>. Die Untersuchungen zeigen, bedingt durch die reichhaltigen Reaktionsmechanismen, neue und erweiterte Kanäle in den Rußbildungsmechanismen auf und beziehen höhere Kohlenwasserstoffe als Rußvorläufer in die Betrachtungen mit ein.



Die jüngsten Entwicklungen auf dem Gebiet sind von Kamphus *et al.* veröffentlicht, in denen massenspektrometrische und laserspektroskopische Messungen die Basis eines etablierten Rußbildungsmechanismus vom DLR bilden, der für C1-C5 Brennstoffe Gültigkeit besitzt und für viele Brennstoffe experimentell bestätigt werden konnte<sup>[77]</sup>. Allerdings besteht auch hier noch ein gravierender Bedarf an Informationen für die Aufklärung der ersten Oxidationsprozesse durch radikalische Intermediate, um die entwickelten Modelle durch experimentellen Daten zu überprüfen. Genau an diesen Punkt setzen die hier vorgenommenen Untersuchungen an und sollen dazu dienen, eine experimentelle Datenlage zu schaffen und den Mechanismus und damit das Verständnis der Reaktionskanäle zu erweitern. Vorarbeiten im Bereich der Minoritätenspezies sind im Gegensatz zu den bisher aufgeführten Brennstoffen nicht vorhanden.

Die gewählten Flammen sind in Tab. 3.5 aufgeführt. Sie sind analog zu den Propenflammen sehr nah an der Rußbildungsgrenze und bieten sich daher besonders für mechanistische Validierungsexperimente an.

C/O	$\Phi$	$C_5H_8$ [slm]	$O_2$ [slm]	Ar [slm]	Ar [%]	p [mbar]	Kürzel
0.50	1.4	0.56	2.79	1.12	25	50	cP1
0.60	1.7	0.65	2.70	1.12	25	50	cP2
0.70	2.0	0.73	2.62	1.12	25	50	cP3
0.77	2.2	0.79	2.56	1.12	25	50	cP4

**Tabelle 3.5:** Flammenbedingungen für den Brennstoff *cyclo*-Penten. Die Kaltgasgeschwindigkeit beträgt 50 cm/s bei 313 K. Die Gasflüsse beziehen sich auf einen bei einem Brennerdurchmesser von 6.35 cm.



## Brennstoff: Ethanol

Mit dem Brennstoff Ethanol als Vertreter der oxygenierten Kohlenwasserstoffe wird in den hier durchgeführten Studien eine weitere Facette der Verbrennungschemie erschlossen. Die Oxidationchemie erfolgt aufgrund variierender C-H-Bindungsstärken auf wesentlich mehr Reaktionskanälen als bei den Alkanen und wird mechanistisch sehr kontrovers diskutiert<sup>[80–82]</sup>. Bei den mechanistischen Studien sind insbesondere  $\text{CH}_3$  und Formaldehyd als wichtige Intermediate zu nennen, für die allerdings eine unzureichende experimentelle Datenlage vorliegt; die Untersuchung dieser bedeutenden Intermediate bildet einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit.



Aus wirtschaftlicher Sicht ist Ethanol als *Biokraftstoff* von zentraler Bedeutung. Die Verbrennung gilt als besonders schadstoffarm; daher wird Ethanol als alternativer Kraftstoff propagiert bzw. als wichtigstes Brennstoffadditiv gehandelt. So beträgt der Zusatz an Ethanol zum Benzin für den Ottomotor derzeit in den USA und Brasilien bis zu 85 %. Dieser "Bioethanol" wird dabei aus nachwachsenden Kohlenstoffträgern, der Biomasse, gewonnen und steht den fossilen Energieträgern als nachwachsender Energielieferant gegenüber. Verschiedene Programme in unterschiedlichen Ländern schaffen einen gesetzlichen Rahmen für die Förderung alternativer Energieträger, wobei vornehmlich für Deutschland das Biokraftstoffquotengesetz Ende 2006 durch den deutschen Bundestag verabschiedet wurde, das eine Beimischung von Biokraftstoffen zu Benzin und Diesel von bis zu 10 % bis zum Jahr 2015 zum Ziel gesetzt hat<sup>[83]</sup>. Das Verständnis der Oxidationsprozesse ist folglich aus wirtschaftlicher und wissenschaftlicher Sicht von großer Bedeutung. Die hier durchgeführten Arbeiten sind an die Untersuchungen von Kasper angelehnt<sup>[13]</sup>, die mittels der Molekularstrahlmassenspektrometrie erarbeitet wurden, aber aufgrund der Messmethodik Minoritätenspezies nur rudimentär erfassen. Tabelle 3.6 listet die in dieser Arbeit laserspektroskopisch untersuchten Ethanolflammen auf.

C/O	$\Phi$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [slm]	$\text{O}_2$ [slm]	Ar [slm]	Ar [%]	p [mbar]	Kürzel
0.30	1.0	0.87	2.47	1.12	25	50	E1
0.40	1.4	1.12	2.23	1.12	25	50	E2
0.50	1.7	1.34	2.01	1.12	25	50	E3

**Tabelle 3.6:** Flammenbedingungen für den Brennstoff Ethanol. Die Kaltgasgeschwindigkeit beträgt 50 cm/s bei 313 K. Die Gasflüsse beziehen sich auf einen Brennerdurchmesser von 6.35 cm.

## Kapitel 4

# Experimentelles und Simulationen

Während der Promotionszeit kam es zu Renovierungsarbeiten im Laborbereich, in deren Zuge das Labor komplett umgebaut und technisch modernisiert wurde. So konnte aus separaten optischen Aufbauten ein kombiniertes Fluoreszenz- und Absorptions-Messsystem erfolgreich aufgebaut werden. Mit diesem neuen Aufbau sind erstmals in der Arbeitsgruppe quasi-simultane Messungen mit der CRD- und der LIF-Technik möglich, mit der die Vorteile beider Methoden an dem selben Untersuchungsobjekt kombiniert werden können. Darüber hinaus konnte eine weitere Fluoreszenztechnik in Form der PLIF-Methode<sup>[84]</sup> wieder integriert und etabliert werden<sup>[85]</sup>, die eine erhebliche Zeitersparnis in der experimentellen Durchführung bewirkt.

Neben der vollständigen Überarbeitung des CRD- und LIF-Systems und der Etablierung von PLIF-Messungen, wurde das Messsystem aus gerätetechnischer und programmtechnischer Sicht ebenfalls erweitert und modernisiert; die essentiellen Neuerungen und Ergänzungen werden an dieser Stelle vorgestellt. Dabei konnte in dieser Arbeit die Software zur Experimentsteuerung und Datenanalyse vollständig erneuert werden.

Das Kapitel endet mit der Präsentation der in dieser Arbeit eingesetzten Programme. Dabei werden die spektroskopische Datenbank HITRAN2004 und das spektroskopische Simulationsprogramm PGOPHER beschrieben. Ein besonderes Augenmerk wird dabei auf das CHEMKIN-II-Programmpaket gelegt, da sich hiermit komplette Flammensysteme numerisch berechnen lassen und einen wichtigen Baustein im Verständnis der Verbrennungsmodelle bilden. Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen experimentellen Ergebnisse werden mit den durch CHEMKIN-II erhaltenen simulierten Daten verglichen, um so Aussagen über Verbrennungsprozesse treffen zu können.

## 4.1 Quasi-simultane CRD- und LIF-Experimente

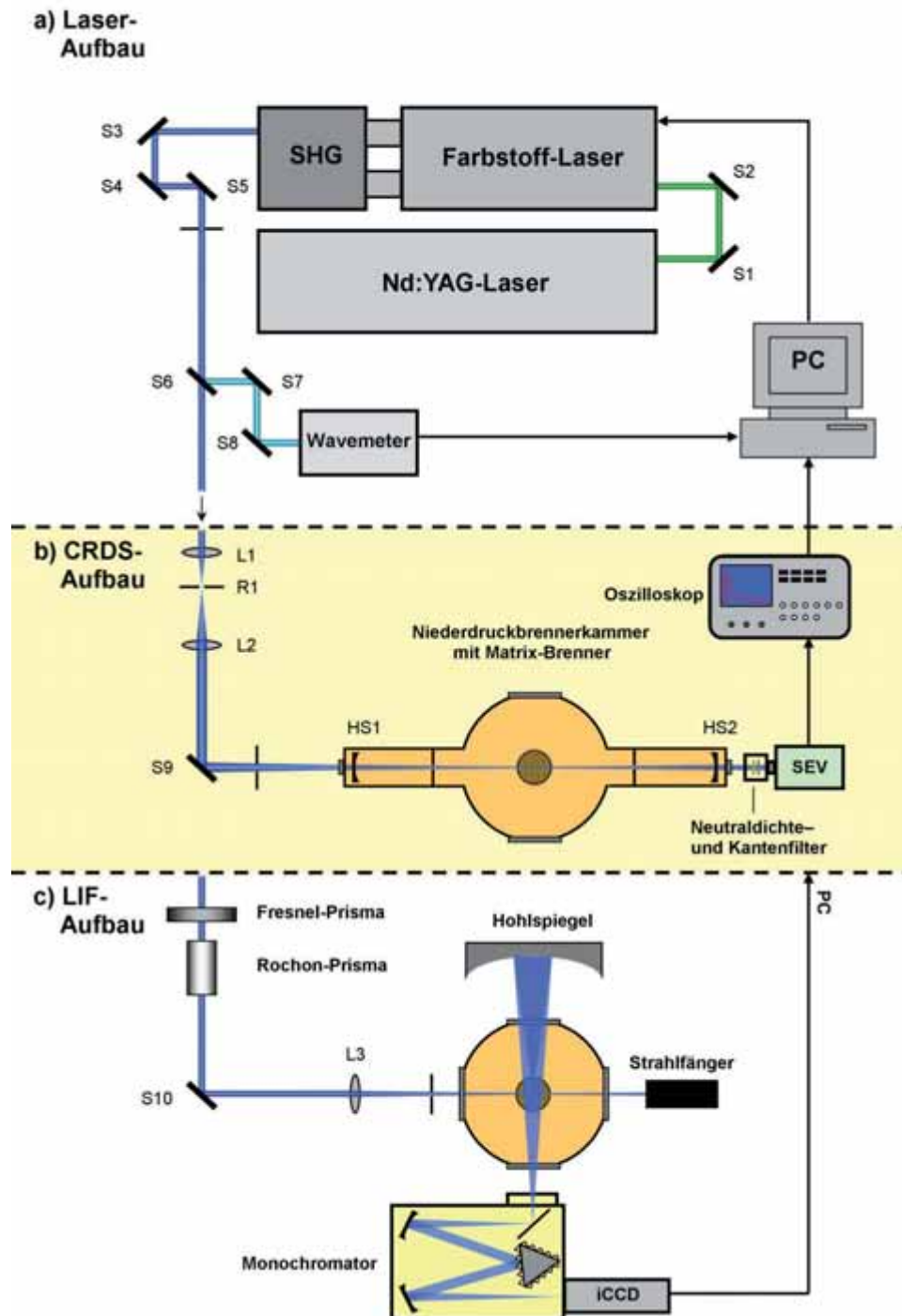
Für die Untersuchungen der Verbrennungsprozesse werden in dieser Arbeit lasergestützte optische Methoden eingesetzt, mit denen eine berührungslose Analyse der Flammen möglich ist. Die im vorherigen Kapitel beschriebenen Flammen werden im Niederdruckkammersystem mit einer Kombination aus CRD- und LIF-Technik systematisch untersucht. Hier wurde gegenüber früheren Arbeiten<sup>[76]</sup> das komplette Experiment von Grund auf neu konzipiert und im gleichen Zuge entscheidende Komponenten des Experimentes modernisiert und ergänzt. Dazu konnte im Rahmen der Arbeit vorrangig eine quasi-simultane Messapparatur aufgebaut werden, die mit wenigen Handgriffen zwischen CRD-Methode und LIF-Technik umzurüsten ist. Die Vorteile der Kombination beider Techniken liegen auf der Hand, schließlich können in diesem Aufbau die positiven Aspekte beider Techniken genutzt und vereinigt werden. Die hochsensitive CRD-Technik liefert quantitative Daten und ist als Absorptionmethode dort einsetzbar, wo eine Anregung in prädissoziierende Zustände erfolgt und kein Fluoreszenzsignal detektiert werden kann. Dafür besticht die LIF-Technik prinzipiell durch eine höhere Ortsauflösung, da es sich nicht um eine "line-of-sight"-Methode handelt und ein bestimmtes Probenvolumen angeregt wird. Die Kombination der Techniken ermöglicht darüber hinaus die Referenzierung der relativen LIF-Daten mit den quantitativen CRD-Ergebnissen, so dass ohne Kenntnis der komplexen und größtenteils unbekanntem Stoßumgebung das LIF-Signal quantifiziert werden kann. Somit ist die quasi-simultane CRD- und LIF-Messung ein mächtiges diagnostisches Werkzeug zur Minoritätenspeziesdetektion.

### 4.1.1 Experimenteller Aufbau

Abbildung 4.1 zeigt den schematischen Aufbau des neu aufgebauten Systems, der in drei wesentliche Teile gegliedert werden kann:

- a) Laser-Aufbau für die Laserstrahlgeneration.
- b) CRDS-Aufbau für die Detektion der Absorption.
- c) LIF-Aufbau für die Detektion des Fluoreszenzsignals.

Bei den jeweiligen Experimenten bleiben der Aufbau des Lasersystems **a** und das zu untersuchende Objekt gleich, was den experimentellen Aufwand im Wechsel zwischen den Techniken hochgradig minimiert. Je nach gewünschtem Experiment kann entweder der Aufbau für die Cavity Ring-down-Technik **b** oder für die laserinduzierte Fluoreszenz-Technik **c** eingesetzt werden.



**Abbildung 4.1:** Experimenteller Aufbau des quasi-simultanen CRDS-/LIF-Messsystems: Oben a) Der Laser-Aufbau ist identisch für beide Messverfahren. SHG: Frequenzverdopplung, S1–2: Spiegel für Pumpstrahljustage, S3–5: Periskop für Höhenversatz, S6: Quarzglas für 5 % Laserstrahlauskopplung, S7–8: Spiegel für Wavemeter-Justage, PC: Rechner für Steuerung und Datenerfassung. Mitte b) CRDS-Aufbau mit an der Brennerkammer montierten Seitenarmen. L1: +100 mm Linse, L2: +200 mm Linse, S9: Einkoppelspiegel oder Primsa, HS1–2: Hochreflektierende Spiegel des CRD-Resonators, SEV: Sekundärelektronenvervielfacher. Unten c) LIF-Aufbau mit Brennerkammer. S10: Einkoppelspiegel oder Prisma, L3: +500 mm Linse, iCCD: intensivierte Detektionskamera.

## 4.1.2 Das Lasersystem

Das Lasersystem besteht aus einem Nd:YAG-Laser<sup>1</sup> (Spectra-Physics LAB 150-10) als Pumplaser-Einheit, der einen Laserstrahl der Wellenlänge 1064 nm mit einer Repetitionsrate von 10 Hz und einer Pulslänge von 10 ns generiert; die Energie liegt bei 570 mJ/Puls mit einer Puls-zu-Puls-Stabilität von 99 %. An dem Resonator des Lasers ist nachfolgend eine Frequenzvervielfachereinheit angebracht, in der sich stickstoffumspülte KD\*/P-Kristalle<sup>2</sup> befinden. Die Kristalle bewirken eine Frequenzverdopplung des Laserpulses auf 532 nm (zweite harmonische Oberwelle) oder Verdreifachung auf 355 nm (dritte harmonische Oberwelle).

Der Laser ist zudem mit einer Seeder-Option ausgestattet. Durch Einkopplung eines zusätzlichen, deutlich schmalbandigeren Lasers (Seed-Laser) in den gepulsten Resonator bei der Öffnung der Pockelszelle emittiert der gepulste Laser Strahlung der selben Linienbreite wie der Seed-Laser. Die mit dem Wavemeter bestimmte Emissionswellenlänge liegt bei einer Frequenzverdreifachung bei 355 nm mit einer spektralen Breite von  $1.6 \text{ cm}^{-1}$ , während mit Seeder-Option die Linienbreite nur noch  $0.25 \text{ cm}^{-1}$  beträgt. Die Energie beträgt mit Seeder-Option 195 mJ/Puls und ohne Seeder 215 mJ/Puls.

Über zwei dichroitische Spiegel wird der Pumpstrahl in einen Farbstofflaser der Firma Coherent (ScanMate Pro) gelenkt, der die gewünschte Wellenlänge über ein optisch aktives Medium mit speziellem Fluoreszenzfarbstoff generiert. Die Pumpstrahloptik des Farbstofflasers verfügt ebenfalls über einen dichroitischen Spiegelsatz, so dass der Laser direkt mit der Strahlung der Wellenlänge 532 nm oder 355 nm des Pumplasers betrieben werden kann. Der ScanMate Pro verfügt über einen Oszillator und zwei Verstärker-Einheiten; der Vorverstärker ist in dem Oszillator integriert und nachfolgend befindet sich der Hauptverstärker. Der Farbstofflaser kann mit verschiedenen Farbstoffen betrieben werden und ermöglicht dadurch die Selektion gewünschter Wellenlängenbereiche vom UV bis in den nahen IR-Bereich; der spektrale Bereich deckt dabei ca. 30 nm ab. Durch Verstellen eines Gitters als dispersives Element im Resonator ist der Farbstofflaser über den jeweiligen Spektralbereich durchstimmbar. Die in dieser Arbeit eingesetzten Lambdachrome Laserfarbstoffe und Lösungsmittel sind Tab. 4.1 zu entnehmen; zur besseren Übersicht der Verwendung des Farbstoffes sind zusätzlich die in dieser Arbeit detektierten Spezies aufgelistet.

Der ScanMate Pro ermöglicht zudem auf eine Frequenzverdopplung des generierten Laserstrahls über einer Verdopplereinheit, bestehend aus einem Mischkristall und einem

<sup>1</sup>Kristallzusammensetzung:  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ; Yttrium-Aluminium-Granat mit  $\text{Nd}^{3+}$  dotiert.

<sup>2</sup>Kristallzusammensetzung:  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ ; Kaliumdideuteriumphosphat.

Kompensator zur Strahllagenkorrektur. Der BBO-Kristall<sup>3</sup> bewirkt eine Wellenlängenhalbierung und macht so einen durchstimmbaren ultravioletten Bereich zugänglich. In diesen optisch anisotropen Kristallen findet die Frequenzverdopplung unter dem wellenlängenabhängigen Phasenwinkel statt. Damit die Durchstimbarkeit der verdoppelten Frequenz sichergestellt ist, wird anhand einer internen Kalibrationskurve zu jeder Stellung des Gitters die Winkeleinstellung des BBO-Kristalls interpoliert und entsprechend verfahren; diese Kalibrationskurve wird an jedem Messtag neu erstellt, um eine optimale Quanteneffizienz zu gewährleisten. Die so erzeugte zweite harmonische Oberwelle wird nach der Verdopplereinheit in einem Separator, bestehend aus vier Pellin-Broca-Prismen, von der Fundamentalen abgetrennt und besitzt je nach Farbstoffeffizienz eine Energie zwischen 100  $\mu$ J und 1.5 mJ.

Die Steuerung des Farbstofflasers erfolgt über einen internen PC mit der DOS-Software LDL 3.1, die Gitter und Verdopplereinheit ansteuert und synchronisiert. Das Programm selbst kann zusätzlich über die RS232-Schnittstelle extern betrieben werden, so dass eine Integration des Farbstofflasers in das in dieser Arbeit erstellte Steuerungsprogramm CRD-Control vorgenommen werden konnte.

Farbstoff	Konz. Oszillator	Lösungs- mittel	Pump- strahl	Abstimm- bereich	Peak	Spezies
Coumarin 120	0.25 g/l	Methanol	355 nm	420-470 nm	440 nm	CH,CH <sub>3</sub>
Coumarin 500	0.70 g/l	Methanol	355 nm	498-546 nm	518 nm	C <sub>2</sub>
Exalite 376	0.15 g/l	1,4-Dioxan	355 nm	369-381 nm	376 nm	CH,H <sub>2</sub> CO
Rhodamin B	0.22 g/l	Methanol	532 nm	584-619 nm	594 nm	OH
Quinolon 390	0.25 g/l	Methanol	355 nm	384-394 nm	390 nm	CH
Styryl 8	0.15 g/l	Methanol	532 nm	720-777 nm	750 nm	CH,H <sub>2</sub> CO

**Tabelle 4.1:** Auflistung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Lambdachrome Laserfarbstoffe (Radiant Dyes Laser).

Der Laserpuls wird über ein Wavemeter (Burleigh, WA-550) auf spektrale Breite und absolute Wellenlänge über einen 5 %-Reflex des Hauptpulses charakterisiert. Der vom Farbstofflaser generierte Laserpuls wird mit einem digitalen Auslesegerät (Gentec Solo PE) mit Energiemesskopf (Gentec ED100A) gemessen; die Energie des hochenergetischen Pumpulserpulses wird mit einem analogen Energiemessgerät (Scientech 362) bestimmt. Der Laserpuls wird über die Spiegel und Prismen S3–S5 auf die optische Achse für den

<sup>3</sup>Kristallzusammensetzung:  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; *beta*-Bariumborat.

jeweiligen spektroskopischen Aufbau umgelenkt. Die eingezeichneten Irisblenden dienen zur Justage des Laserstrahls.

### 4.1.3 Das CRD-System

#### Anpassung der Modenstruktur

Für eine optimale räumliche Auflösung innerhalb des Cavity Ring-down-Resonators ist es notwendig, die Mode des Anregungsstrahls an den Resonator anzupassen, so dass das eingekoppelte Licht größtenteils zur  $TEM_{00}$ -Mode gehört. Daher wird im Aufbau für Cavity Ring-down-Messungen der Laserpuls zunächst auf ein Teleskop für die Modenanpassung gelenkt; das Prinzip ist in Abb. 4.2 gezeigt. Das Teleskop besteht aus den zwei plankonvexen Linsen L1 (+100 mm) und L2 (+200 mm) und einer Lochblende R1 mit verschiedenen Durchmessern von 50  $\mu\text{m}$  bis 1 mm. Die Lochblende befindet sich im Brennpunkt der Linse L1 und dient als Ortsfrequenzfilter, wobei im idealen Fall bei richtiger Justage der Linse L2 ein gleichförmiges Gaußstrahlenprofil innerhalb des Resonators erhalten wird. Die so eingekoppelte  $TEM_{00}$ -Mode des Laserpulses führt zu einer höheren Ortsauflösung und präziseren Signaldetektion innerhalb des Resonators zwischen den hochreflektierenden Spiegeln HR1 und HR2.

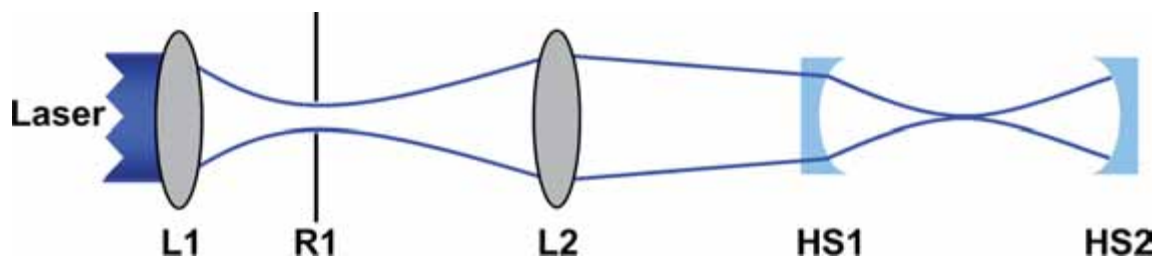


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Modenanpassung.

#### Der Resonator

Über den Spiegel S9 wird der Laserpuls in den Resonator eingekoppelt; die in Abb. 4.1 gezeigten Irisblenden dienen dabei als Justagehilfe. Der CRD-Resonator selbst besteht aus zwei hochreflektierenden, sphärischen Spiegeln HR1 und HR2, die in einem Abstand von 70 cm auf Halterungen positioniert sind, die extern über Pikomotoren gesteuert werden können. Eine genaue Beschreibung ist im vorangehenden Kapitel 3.1 über die Niederdruckkammer zu finden. Eine Auflistung der in dieser Arbeit verwendeten Spiegel ist in Tab. 4.2 aufgeführt. Der Strahldurchmesser innerhalb des Resonators ist wellenlängenabhängig, beläuft sich aber unter 0.5 mm im sichtbaren Spektralbereich und unter 1 mm im ultravioletten Bereich. Die experimentell bestimmten Transmissionskurven sind im Anhang A.1 aufgeführt.

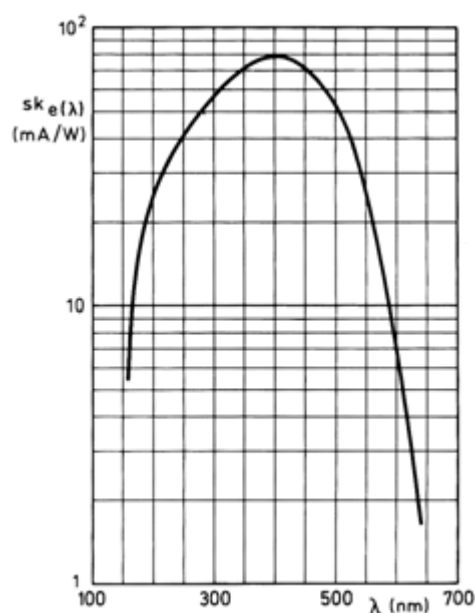
Hersteller	Maximum	Reflektivität	Krümmungsradius	Spezies
Laseroptik Garbsen HR	216 nm	99.1 %	500 mm	CH <sub>3</sub>
Laseoptik Garbsen HR	308 nm	99.6 %	500 mm	OH
Los Gatos Research	370 nm	99.99%	1000 mm	CH, H <sub>2</sub> CO
Laseroptik Garbsen HR	430 nm	99.7 %	500 mm	CH
Laseroptik Garbsen HR	532 nm	99.7%	500 mm	C <sub>2</sub>

**Tabelle 4.2:** Auflistung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten hochreflektierenden Spiegel mit den entsprechenden detektierten Spezies.

## Die Detektionseinheit

Hinter dem zweiten Resonatorspiegel HR2 ist die Detektionseinheit des CRD-Experimentes aufgebaut. Das aus dem Resonator ausgekoppelte Signal ist sehr schwach und wird mittels eines Sekundärelektronenvervielfachers verstärkt. Verwendet wird ein Philips XP2020-Q Sekundärelektronenvervielfacher (SEV), der einen sensitiven Detektionsbereich von 180 – 650 nm und mit einer zeitlichen Auflösung von 2.3 ns aufwarten kann; der Detektionsbereich ist in Abb. 4.3 dargestellt. Das Verstärkungsmaximum liegt bei  $400 \pm 30$  nm. Versorgt wird die SEV-Einheit von einem digital gesteuerten Netzteil (Stanford Research Systems, PS 350). Zwischen SEV-Einheit und dem Spiegel HR2 befindet sich eine Halterung für Filter.

In ihr ist zunächst eine Irisblende als Justagehilfe angebracht, die zudem Umgebungslicht vom SEV abschirmt und primär nur den Strahl durchlässt. Direkt dahinter befindet sich ein Filterhalter, der verschiedene Kombinationen von Farbglasfiltern (Schott Glaswerke) und Neutraldichtefiltern (L.O.T. Oriol) zulässt, um den Detektionsbereich auf bestimmte Wellenlängen zu beschränken oder das Signal abzuschwächen. Die Neutraldichtefilter werden nach ihrer optischen Dichte ( $D$ ) eingeteilt, die als Zehnerlogarithmus des Kehrwerts der durchgelassenen Strahlungsleistung ( $T$ ) definiert ist<sup>[87]</sup>. In dieser Arbeit wurden je nach experimentelle Gegebenheiten Stärken von  $D = 10 - 200$  eingesetzt.



**Abbildung 4.3:** Sensitivitätsbereich des Philips XP2020Q Sekundärelektronenverstärkers<sup>[86]</sup>.



Das verstärkte Signal wird anschließend an ein digitales Oszilloskop geleitet, aufgezeichnet und direkt ausgewertet. Es handelt sich bei dem Oszilloskop um eine PCI-Bus Digitalisierungskarte (CompuScope 12400), die über 2 Kanäle verfügt und mit 200 MHz arbeitet. Die maximale Abtastgeschwindigkeit liegt bei 400 MS/s bei einer 12 bit Auflösung in y-Richtung und einer Speichertiefe von 2 GS. Die Steuerung der Karte sowie die Datenaufnahme erfolgt über das für das Experiment speziell erstellte LABVIEW-Programm KWYJIBO, das darüber hinaus auch parallel zur Messung eine Datenauswertung ermöglicht; das Programm wird im nachfolgenden Kap. 4.2 vorgestellt.

#### 4.1.4 Das LIF-System

Mit wenigen Handgriffen ist das zuvor beschriebene CRD-System in das LIF-System überführt. Dazu müssen im wesentlichen am Niederdruckkammersystem die Seitenarme mit den CRD-Resonatorspiegeln gegen einfache optische Zugänge aus Suprasil-Quarzfenster ausgetauscht werden. Das Kepler-Teleskop für die Anpassung der Modenstruktur wird gegen eine Kombination von Rochon-Prisma und Fresnel-Prisma getauscht, um Polarisation und Energie des Anregungsstrahls kontrollieren zu können. Das Rochon-Prisma (B. Halle) lässt nur bestimmte Polarisationen ungehindert passieren, während der Fresnel-Prisma (B. Halle) die Polarisation um einen gewünschten Betrag dreht. Der so polarisations- und energiekontrollierte Laserpuls wird mit der Linse L3 (+500 mm) in die Flamme fokussiert; je nach Position der Linse beträgt der Strahldurchmesser 40  $\mu\text{m}$  bis 400  $\mu\text{m}$ .

Senkrecht zur Anregungsachse befindet sich die Detektionsachse. Mit einem sphärischen Hohlspiegel (Edmund Optics,  $f = 125$  mm,  $d = 125$  mm) wird das Fluoreszenzsignal gebündelt und auf den Eintrittsspalt des Spektrographen (Acton Research, SpectraPro 300i) fokussiert. Der Spektrograph bietet die Option, über einen Gitterturm zwischen drei Beugungsgittern zu wählen. Die Gitter mit Gitterkonstanten von 1/3600 mm, 1/1800 mm und 1/600 mm unterscheiden sich primär durch ihre Wellenlängenauflösung und das gewünschte Detektionsfenster. Nach der spektralen Aufspaltung des Fluoreszenzsignals wird es mit einer intensivierten CCD-Kamera (Theta Systems, Flamestar-II) detektiert.

Bei der Detektion mit Hilfe der iCCD-Kamera (384 x 286 Bildpunkte) trifft ein Fluoreszenzphoton auf die Verstärkerphotokathode (Proxitronic) und erzeugt dadurch ein Photoelektron. Aufgrund seiner negativen Ladung wird es beschleunigt und trifft auf die Oberfläche einer Mikrokanalplatte (MCP), wo es in einen der Mikrokanäle eintritt und dort bei Stößen mit der Wand weitere Elektronen heraus schlägt. Beim Austritt

aus dem Mikrokanal trifft das aus einem Photon generierte Elektronenpaket einen Phosphorschirm. Die kinetische Energie des Elektronenpaketes wird durch den Phosphor in sichtbare Photonen konvertiert, die anschließend über eine Glasfaserleitung zum ladungsgekoppelten Bauelement, dem CCD-Chip, geleitet werden.

Die Bedienung des Kamera-Systems und des Spektrographen erfolgen rechnergestützt. Die Synchronisation zwischen Laser- und Detektionseinheit erfolgt über eine Kombination aus dem DAVIS 5.0.2 Steuerprogramm der iCCD-Kamera und einem Trigger- und Verzögerungsgenerator (Stanford Research Systems, DG-535). Dabei konnte die Datenaufnahme in Hinblick auf Stabilität und Geschwindigkeit durch eine Modifizierung des Triggersystems optimiert werden.

Eine schematische Übersicht des Aufbaus und der zeitlichen Abhängigkeit der einzelnen Triggerpulse ist in Abb. 4.4 zu sehen. Der Nd:YAG-Laser gibt mit seiner Frequenz von 10 Hz die Geschwindigkeit des Systems vor und ist direkt mit dem Triggergenerator verbunden. Dieser regelt nach diesem Triggersignal die Verstärkung des Fluoreszenzsignals mittels der MCP und synchronisiert die Verstärkung mit dem eintreffenden Fluoreszenzsignal. Weiterhin wird ein Triggerpuls an den Steuerrechner der iCCD-Kamera ausge-

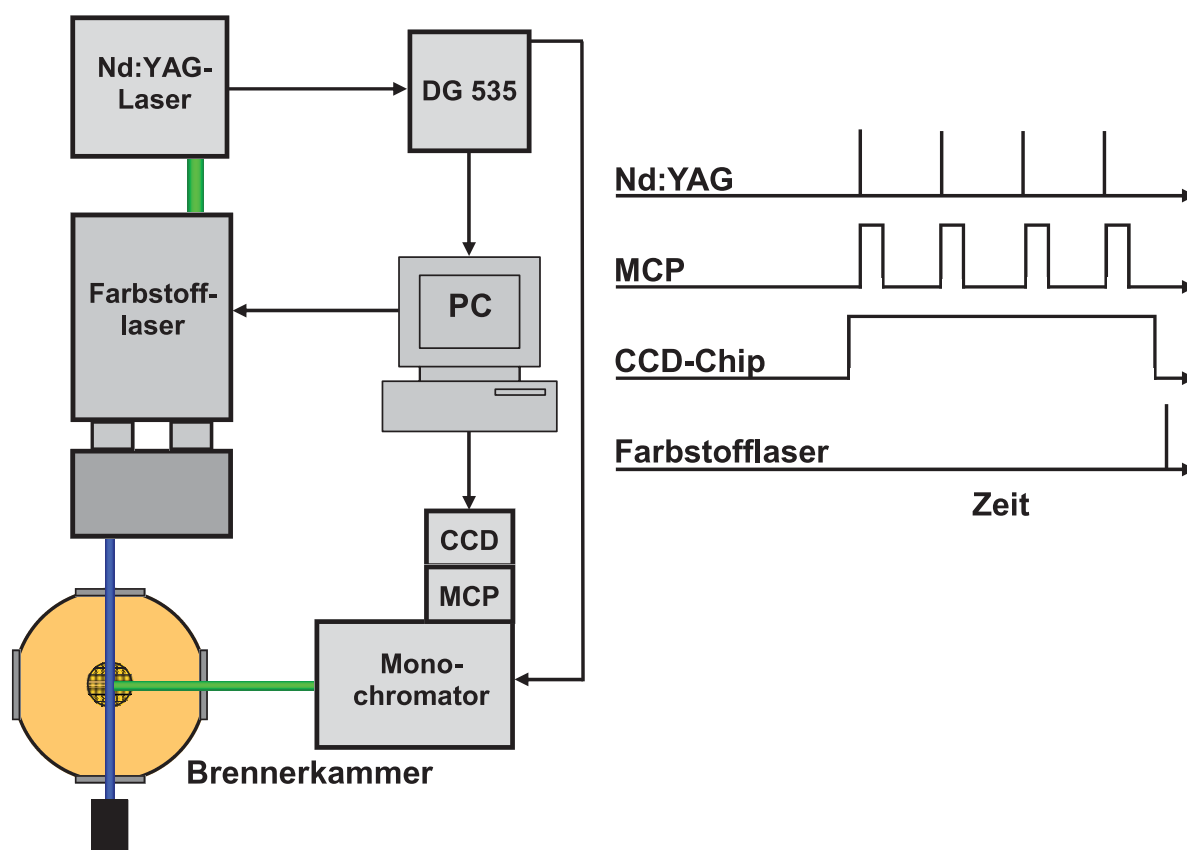
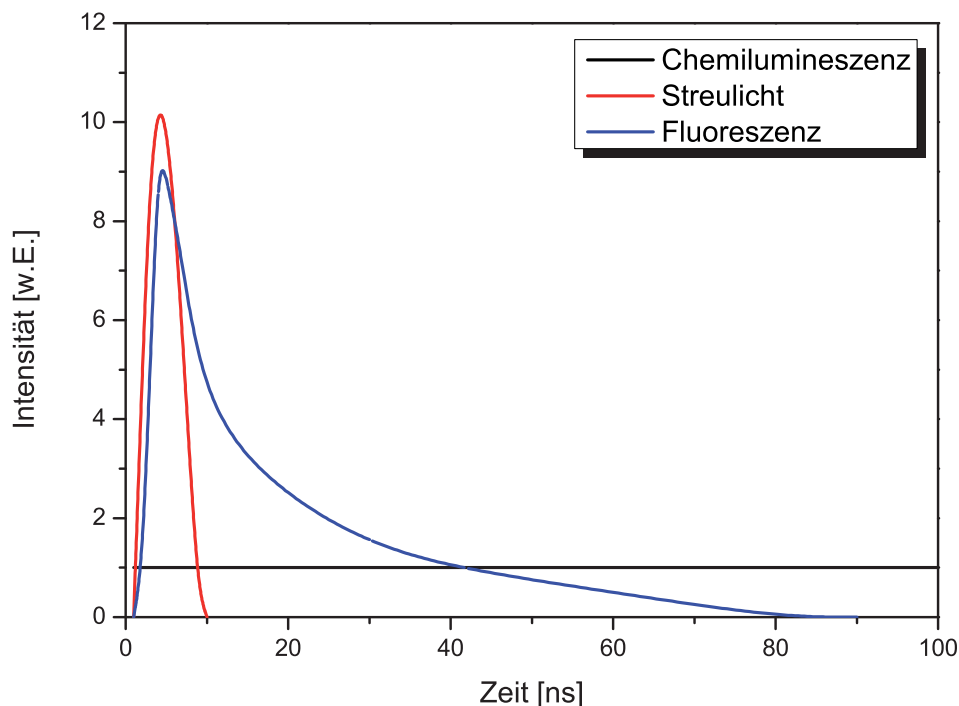


Abbildung 4.4: Übersicht des Triggerschemas für die Detektion des LIF-Signals.



**Abbildung 4.5:** Zusammensetzung des Detektionssignals auf zeitlicher Achse.

geben, der die Belichtungszeit des CCD-Chips regelt. Dabei bleibt der Chip aufgrund verschiedener Geschwindigkeitslimitierungen für einen gewünschten Zeitraum belichtet, der sich über mehrere Laserpulse erstrecken kann. Nachdem die gewünschte Anzahl an Laserpulsmittelungen erreicht ist, wird die Kamera nicht mehr belichtet und ein Puls an den Farbstofflaser ausgegeben, der die Anregungswellenlänge inkrementiert.

Die zeitlichen Dimensionen bewegen sich dabei auf einer Nanosekunderskala. Das Kamerasignal enthält neben dem Fluoreszenzsignal noch Streulicht vom Laserpuls und das Eigenleuchten der Flamme selbst. Abbildung 4.5 veranschaulicht die zeitlichen Dimensionen und die Zusammensetzung des detektierten Signals. Während der Messung wird ein kontinuierliches Signal vom Flammeneigenleuchten detektiert, das durch die Aufnahme eines Hintergrundbildes ohne Laserpuls entfernt werden kann.

Das Fluoreszenzsignal selbst beginnt zeitlich mit dem Laserpuls, leuchtet aber einige Zeit nach (ca. 100 ns) und fällt nach einem Anstieg exponentiell ab. In diesem Überlappbereich mit dem Laserpuls entsteht Streulicht, das sich auf der Zeit des Laserpulses beschränkt (ca. 10 ns). Durch eine Verschiebung des Detektionsfensters besteht die Möglichkeit, das Streulicht nicht mit aufzunehmen, was jedoch Einbußen in der Fluoreszenzintensität bedingt.

## 4.2 Datenerfassung und Auswertung der Messdaten

Die zentrale Steuerung des gesamten Experimentes und die Erfassung der Messwerte erfolgt mit einem Personal-Computer mit Dual Core Duo 6300 Prozessor (Intel, 2 x 1.86 GHz) mit 2 GB RAM (PC2-5300) Arbeitsspeicher. Die Programmierung des benutzerfreundlichen Steuerprogramms KWYJIBO<sup>4</sup> ist mit der graphischen Entwicklungsumgebung LABVIEW 8.5 (National Instruments) durchgeführt worden. Die Einbindung des neuen Oszilloskops in Kombination mit dem Neuaufbau des Experimentes machten die Entwicklung einer neuen Software notwendig; somit war die Möglichkeit gegeben, die Steuerung des Experimentes und die Datenauswertung komplett neu zu gestalten und an die Funktionen der Gerätschaften anzupassen. Dabei wurden vom vorher genutzten Steuerprogramm *Cavity Ring-down Control* lediglich einige graphische Oberflächenelemente in Teilen wiederverwendet - die komplette Infrastruktur hinter dem Programm wurde von Grund auf neu entwickelt. Dabei wurde besonderen Wert auf eine bedienerfreundliche Oberfläche gelegt, die eine umfassende Kontrolle einzelner Geräte erlaubt und Zusatzprogramme obsolet macht. Eine weitere Errungenschaft ist die Implementierung der gesamten Datenauswertung in die Software, die nun parallel zur Messung stattfindet. Damit konnte das bisherige unflexible und nicht wartbare Auswertungsprogramm WINCRDEVAL abgelöst werden.

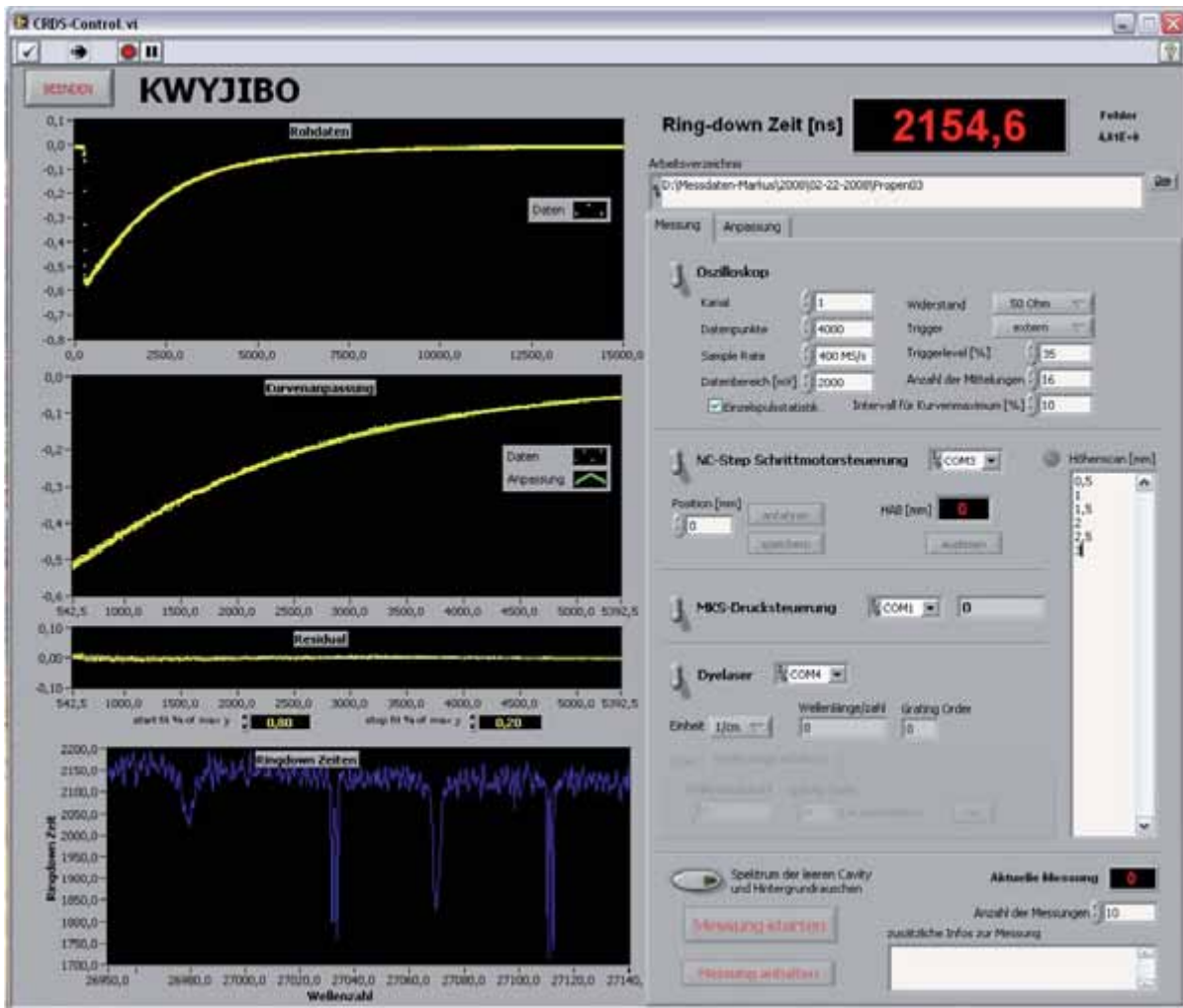
Aus den experimentell bestimmten Absorptionsspektren kann, durch Bestimmung der Fläche einer Absorption, der integrale Absorptionsquerschnitt  $\alpha$  bestimmt werden, der für die Berechnung der Teilchendichte benötigt wird. Im folgenden Abschnitt wird zunächst auf die Experimentsteuerung und Datenaufnahme eingegangen, dann die Datenauswertung elaboriert und im letzten Teil die Berechnung der Teilchendichte erläutert.

### 4.2.1 Steuerung und Datenaufnahme des CRD-Experiments

Das neue Steuerprogramm KWYJIBO erlaubt die vollständige Kontrolle über das Oszilloskop, den Farbstofflaser, die Druckregelung und den Schrittmotor in fast Echtzeit während des Experimentes. Die einzelnen Geräte werden dabei über RS232- und USB-Schnittstellen angesprochen; die Datenaufnahme selbst geschieht mit der internen CompuScope 12400 PCI-Bus Digitalisierungskarte, welche die Daten auf der lokalen Festplatte speichert. Die zur Steuerung und Datenaufnahme benötigte Oberfläche ist in Abb. 4.6 abgebildet.

---

<sup>4</sup>Kontrollprogramm für *Wissenschaftliche Cavity Ring-down-Messungen Jetzt mit Intuitiver Benutzerfreundlicher Oberfläche*



**Abbildung 4.6:** Die benutzerfreundliche Bedienoberfläche des auf LABVIEW basierenden Steuerungs- und Datenaufnahmeprogramms für die Cavity Ring-down-Messungen. Das Programm ermöglicht ergänzend dazu eine simultane Auswertung der aufgenommenen Daten.

Auf der linken Seite der Schaltfläche sind vier graphische Ausgabefenster angebracht, die während der Messung kontinuierlich in fast Echtzeit aktualisiert werden. Im oberen Fenster werden die vom internen Oszilloskop aufgenommenen Rohdaten dargestellt und damit die gemessene Ring-down-Kurve angezeigt. Aufgetragen ist das detektierte Spannungssignal vom SEV gegen die gewählten Anzahl an Datenpunkten. Das zweite Fenster zeigt die parallel zur Messung stattfindende mathematische Anpassung (logarithmisch, monoexponentiell, biexponentiell) an die Rohdaten. Dabei erfolgt die Anpassung in einem individuellen Anpassungsbereich zwischen 100 % und 0 % der maximalen Intensität des Detektionssignals. Abweichungen zwischen den Rohdaten und der Anpassungskurve werden im dritten Fenster graphisch dargestellt, so dass eine Abweichung vom monoexponentiellen Verlauf sofort augenscheinlich bemerkt werden kann. Die Justage des

Resonators wird dadurch merklich erleichtert.

Im untersten Fenster sind die letzten 1024 Ring-down-Zeiten als Linienfunktion dargestellt, die gegen die jeweilige Wellenzahl oder Anzahl der Messungen aufgetragen werden. Dadurch ist schon während der Messung durch die direkte Proportionalität der Ring-down-Zeit zur Absorption das inverse Absorptionsspektrum direkt zu sehen. Die berechnete Ring-down-Zeit wird im oberen rechten Teil der Schaltfläche dargestellt. Darunter befindet sich das jeweilige Arbeitsverzeichnis, in dem die Daten abgespeichert werden und zwei Registerkarten.

Die erste Registerkarte mit dem Namen "Messung" erlaubt die Experimentsteuerung und die zweite Registerkarte "Anpassung" die Datenauswertung. Die einzelnen Segmente für die erste Registerkarte "Messung" werden im Folgenden vorgestellt:

### **CompuScope Oszilloskop**

Mit dem Programm KWYJIBO kann ohne weitere Software über das erste Segment das interne Oszilloskop vollständig bedient werden. Die wichtigen Einstellungsparameter lauten:

- Kanal - Eingangskanal der Signale.
- Datenpunkte - Anzahl der aufzunehmenden Datenpunkte pro Messung.
- Sample rate - Geschwindigkeit der Abtastrate: 100 MS/s, 200 MS/s und 400 MS/s.
- Datenbereich - Eingangsbereich der Spannung.
- Widerstand - Terminierung mit 50  $\Omega$  oder 1 M $\Omega$ .
- Trigger - Interne oder externe Triggerung durch Nd:YAG-Laser oder DG-535.
- Triggerlevel - Erfassungsgrenze des Triggersignals.
- Anzahl der Mittelungen - Anzahl der zu mittelnden Laserpulse.
- Einzelpulsstatistik - Speicherung jeder einzelnen Ring-down-Kurve.

### **NC-Step Schrittmotor**

Das Segment erlaubt das gezielte Anfahren einer bestimmten Höhe über der Brenneroberfläche und das Auslesen der NC-Step Steuereinheit. Es besteht weiterhin die Möglichkeit, die neu entwickelte Höhenscan-Option zu nutzen. Dabei wird nach einer Absorptionsmessung der ScanMate Pro auf die Ursprungswellenlänge reinitialisiert und die nächste gewünschte Brennerposition angefahren. Der nächste Scan startet automatisch in der neuen Höhe von vorn, wobei die Daten in einem automatisch generierten Unterordnern mit Namen der jeweiligen Höhe gespeichert werden. Damit besteht die Möglichkeit, einen

Höhenscan schneller und effizienter durchzuführen. Die wesentlichen Parameter zur Initialisierung lauten:

- I/O - Anschlusskanal des Gerätes.
- Position - Anzufahrende HAB.
- Höhenscan - Gewünschte HAB, die automatisch angefahren werden.

### **MKS Druckregulierung**

Das Segment liest die angeschlossene MKS-Drucksteuerungseinheit aus und protokolliert während der Messung den aktuellen Druck.

### **ScanMate Pro Farbstofflaser**

Das Programm erlaubt die komplette Steuerung des Farbstofflasers vom Arbeitsplatz aus. Dabei wird zunächst die aktuell eingestellte Wellenlänge samt Gitterordnung des Oszillators ausgelesen. Es besteht die Möglichkeit, eine Wellenlänge direkt anzufahren und Messungen aufzunehmen oder einen Wellenlängenscan zu initiieren. Für die Scanoption wird die gewünschte Startwellenlänge und das Inkrement für die Wellenlängenweiterstellung eingestellt.

Schließlich kann im letzten Segment der Registerkarte die jeweilige Messung gestartet werden. Ein Textfeld ermöglicht das Notieren zusätzlicher Informationen zur Messung. Ein Kippschalter ist für die Aufnahme der für die Auswertung relevanten Daten der Ring-down-Zeit des leeren Resonators und des Hintergrundrauschens bzw. der Untergrundmessung vorgesehen. Die Daten werden in, automatisch im Arbeitsverzeichnis generierten, Unterordnern gespeichert und für die Auswertung direkt abgerufen. Die vom Programm automatisch generierte Ordner- und Dateistruktur ist in Tab. 4.3 dargestellt.

## **4.2.2 Auswertung der CRD-Daten**

Aufgrund der Neustrukturierung der gesamten Software und neuer technischer Möglichkeiten kann die Auswertung der Daten erstmals parallel zu Messung stattfinden. Die binär vorliegenden Daten werden dabei direkt vom Oszilloskop ausgewertet und die Abklingzeit durch Anpassung einer Funktion bestimmt. Aus dieser Abklingzeit wird nachträglich die Absorption berechnet und anschließend der integrale Absorptionskoeffizient  $\alpha$  eines rotationsaufgelösten Übergangs bestimmt. Dieser wird durch eine Integrierung der Fläche einer Absorptionslinie erhalten und ermöglicht eine quantitative Bestimmung der Konzentration.

Die Registerkarte zur Datenauswertung ist in Abb. 4.7 zu sehen und kann sogar während

Messung Anpassung

Unterverzeichnis für Anpassung  
mono

Anpassungsfunktion  
 logarithmisch  monoexponentiell  biexponentiell  
 $f(x) = o + A * \exp(-x/t)$

Anpassung während Datenaufnahme?

A	1	<input checked="" type="checkbox"/>	-0,6752
t	500	<input checked="" type="checkbox"/>	2154,63
o	0	<input checked="" type="checkbox"/>	0

Startparameter automatisch raten?

Wichtung  
 Varianz  Wurzel der Amplitude

Wurzel(Amplitude) \*  Faktor +  Rauschlevel

Start Wellenzahl  Inkrement   Aus Messungs\_info.txt lesen

Ring-down Zeit der Basislinie

Cavity Länge [m]  Pulslänge [ns]

aktuelle Datei  Dateiformat der Rohdaten

Alle Dateien  Unterverzeichnisse miteinbeziehen

erste Datei  letzte Datei

**Abbildung 4.7:** Registerkarte im LABVIEW-Programm zur Datenauswertung. Die Auswertung der Rohdaten kann während der Messung und auch nachträglich erfolgen; dabei ist eine vollständige Abwärtskompatibilität zu WinCRDEval gewährleistet.



Ordner	
<i>Hintergrund</i>	Ordner für Untergrundmessung ohne Laserstrahl.
<i>Leere Cavity</i>	Ring-down-Messung des leeren Resonators.
<i>HABxxx</i>	Ring-down-Messung in bestimmter Brennerhöhe.
Dateien	
<i>xxxxxxx.bin</i>	Gemittelte Ring-down-Kurve im Binärformat.
<i>xxxxxxx.var</i>	Varianz der gemittelten Ring-down-Kurve im Binärformat für die Wichtung der einzelnen Datenpunkt.
<i>xxxxxxx.anp</i>	Angepasste Fitfunktion.
<i>Messung_info.txt</i>	Auflistung experimenteller Parameter (Mittelungen, HAB, Druck, Wellenlänge, Wellenlängeninkrement, ...).
<i>Anpassung_info.txt</i>	Auflistung der Fit-Parameter (Methode, Fitbereich, ...).
<i>Anpassung.txt</i>	Gesamte Auswertung mit Ring-down-Zeit und berechneter Absorption für jede Wellenlänge.

**Tabelle 4.3:** Übersicht der automatisch von KWyJIBO generierten Ordner und Dateien bei der CRD-Messung.

der Messung aufgerufen und genutzt werden. Die binären Cavity Ring-down-Daten werden vom neuen Programm KWyJIBO automatisch eingelesen und durch die Anpassung einer Abklingkurve an die experimentelle Ring-down-Kurve die Abklingzeit bestimmt. Dabei stehen drei verschiedene Methoden zur Ring-down-Zeit Bestimmung zur Verfügung: Logarithmische, monoexponentielle und biexponentielle Anpassung.

Die logarithmische Anpassung ist eine vereinfachte Form der Anpassung, die in erster Näherung eine Abklingzeit ergibt und im Vorgängerprogramm Cavity Ring-down Control die Standardmethode war. Der Vorteil der Funktion ist die Simplität der Anpassung, die wenig Rechenaufwand erfordert und bei schnellem Datenaufkommen wie bei Einzelpulsmessungen angewendet werden kann. Die genauere Auswertung der Daten erfolgt durch eine Anpassung an eine allgemeine mono- oder biexponentiell abklingende Funktion:

$$f(t) = o + A_1 \cdot e^{\frac{-(t-t_0)}{\tau}} \quad (4.1)$$

$$f(t) = o + A_1 \cdot e^{\frac{-(t-t_0)}{\tau_1}} + A_2 \cdot e^{\frac{-(t-t_0)}{\tau_2}} \quad (4.2)$$

Die jeweilige Anpassung erfolgt über die numerische Levenberg-Marquard-Optimierungsroutine. Der Levenberg-Marquardt-Algorithmus ist deutlich robuster als vergleichbare

Verfahren, das heißt er konvergiert mit einer hohen Wahrscheinlichkeit auch bei schlechten Startbedingungen. Eine Garantie auf Konvergenz ist allerdings auch hier nicht gegeben und die Anpassung ist langsamer als andere Methoden. Eine umfassende Diskussion verschiedener Algorithmen und Verfahren ist in der Diplomarbeit von Nau aufgeführt<sup>[88]</sup>. Der für diese Arbeit verwendete Levenberg-Marquardt-Algorithmus minimiert die gewichtete Fehlerquadratsumme:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left( \frac{y_i - y(o, A_1, t_0, t)}{\sigma_i} \right)^2 \quad (4.3)$$

Den einzelnen Datenpunkten kommt dabei noch eine Wichtung zu, die wahlweise aus der experimentell bestimmten Varianz oder der Wurzel der Amplitude bestimmt wird. Für die Anpassung der Funktion können Offset  $o$ , die jeweilige Amplitude  $A_1$  und  $A_2$  und die Abklingzeiten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  als freier oder konstanter Parameter gesetzt werden. Als frei laufende Parameter werden die Werte bei der Anpassung variiert und das Minimum für die Bedingungen bestimmt. Der theoretische Verlauf der Ring-down-Kurve ist monoexponentiell, weshalb im Regelfall auf die monoexponentielle Anpassung zurückgegriffen wird und die drei Parameter Offset, Amplitude und Abklingzeit durch die Anpassungsroutine bestimmt werden.

Essentiell für die Bestimmung der Ring-down-Zeit ist der für die Anpassung gewählte Bereich. Bei den einzelnen Experimenten hat sich gezeigt, dass es nicht in allen Fällen sinnvoll ist, den gesamten Bereich zu wählen, weshalb der Bereich frei gewählt werden kann.

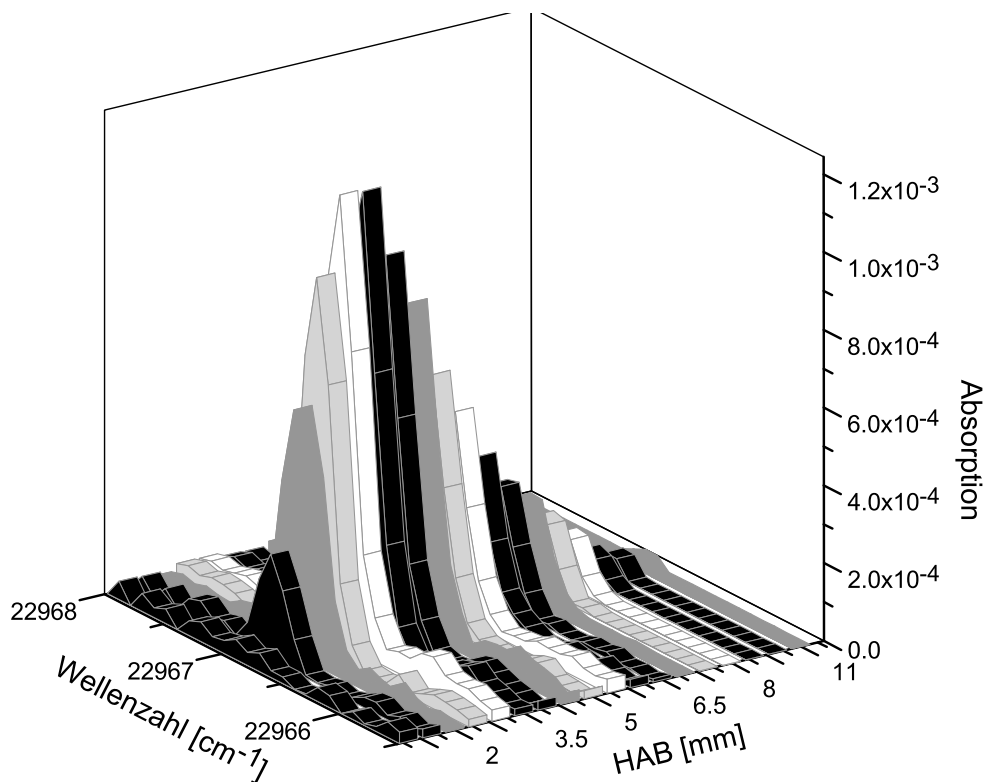
Besonders kritisch ist dabei der Anfangsbereich, da es hier zu einer Überlagerung mit dem Laserpuls kommen kann. Für längere Abklingkurven ist der Einfluss minimal, aber bei dem im UV-Bereich vorherrschenden Zeiten von ca. 300 ns ist diese Überlagerung sehr ausgeprägt. Um den Einfluss zu minimieren, kann der Anfangsbereich um ein konstantes zeitliches Intervall verschoben werden. Für die in dieser Arbeit verwendete Nd:YAG-Laserquelle wird eine Pulslänge von 10 ns angenommen, die folglich der Verschiebung entspricht.

Die Anpassung wird für jede aufgenommene Kurve vorgenommen und anschließend wird der Absorptionswert berechnet. Die benötigten Daten für die Resonatorlänge, die Ring-down-Zeit des leeren Resonators etc. können entweder manuell editiert oder automatisch aus der *Messung\_info.txt*-Datei entnommen werden. Die Daten werden anschließend in die Datei *Anpassung.txt* geschrieben, in der je nach Wellenlänge alle bestimmten Parameter inklusive Fehlerbereiche gelistet werden. Neben einer Konvertierungsmöglichkeit der

Rohdaten in das ASCII-Dateiformat besteht außerdem die Möglichkeit, ältere Tektronix-Datensätze einzulesen und auszuwerten.

Über die Importfunktion des Visualisierungs- und Datenanalysesoftware OriginLab 8.5 werden die ausgegebenen Dateien eingelesen und die Daten anschließend ausgewertet. Die Bestimmung der Fläche und damit des integralen Absorptionskoeffizienten  $\sigma$  einzelner Rotationslinien erfolgt vornehmlich über die Gaussfunktion.

Abbildung 4.8 zeigt die einzelnen Absorptionsspektren eines kompletten Höhenscans für das CH-Radikal in der Propenflamme P3. Schon mit bloßen Auge ist in dem dreidimensionalen Diagramm die wachsende Absorptionsintensität der Resonanz beobachtbar, die ein Maximum durchläuft und mit Abstand zur Brenneroberfläche wieder abnimmt. Der Effekt ist beim CH-Radikal besonders stark ausgeprägt, da die temperaturabhängige Boltzmannfunktion und Zustandssumme nur wenig Einfluss auf die Detektion haben und die Einhüllende der Absorptionsmaxima in erster Näherung den Konzentrationsverlauf widerspiegelt. Die Berechnung der Teilchendichte aus dem integralen Absorptionskoeffizienten ist im nächsten Abschnitt erklärt.



**Abbildung 4.8:** Darstellung der verschiedenen Absorptionsspektren bei verschiedenen HAB für das CH-Radikal in der Propenflamme P3.

### 4.2.3 Bestimmung der absoluten Teilchendichte

Die Cavity Ring-down-Spektroskopie besteht durch die vergleichsweise einfache Bestimmung absoluter Teilchendichten bzw. Konzentrationen ohne vorangehende Kalibrierungen. Generell stehen für die Konzentrationsbestimmung zwei Methoden zur Verfügung:

1. Die Berechnung aus der integralen Fläche des jeweiligen Absorptionsübergangs.
2. Die Berechnung aus der Peakabsorption des Übergangs.

Im Allgemeinen ist die integrierte Fläche besser bestimmbar und weist einen geringeren Fehler auf. Einige der hier untersuchten Spezies haben allerdings unter den vorherrschenden Bedingungen kein rotationsaufgelöstes Absorptionsspektrum. Aufgrund der fehlenden isolierten Rotationslinien ist eine Integration über einen einzelnen Übergang an dieser Stelle somit nicht möglich. Dies gilt in dieser Arbeit für zwei untersuchte Spezies; das  $\text{CH}_3$ -Radikal und das  $\text{H}_2\text{CO}$ -Molekül. Die Bestimmung der Konzentrationsprofile findet in diesen Fällen anhand der Peakabsorption statt.

#### 1. Berechnung aus dem integrale Absorptionskoeffizienten

Der integrale Absorptionskoeffizient  $\alpha_{ij}$  für einen spektralen Übergang von  $i$  nach  $j$  entspricht der Fläche unterhalb der Absorptionslinie oder, anders ausgedrückt, der Summe der einzelnen Absorptionskoeffizienten  $\alpha(\nu)$  und wird direkt über eine Integration aus dem experimentellen Absorptionsspektrum bestimmt:

$$\alpha_{ij} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \alpha(\nu) d\nu \quad (4.4)$$

Der integrale Absorptionskoeffizient  $\alpha_{ij}$  und die Teilchendichte des Niveaus  $N_i$  sind proportional zueinander. Der Einsteinkoeffizient  $B_{ij}$  ist dabei ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit; je größer der Koeffizient, desto stärker ist die Absorption:

$$\alpha_{ij} \propto B_{ij} \cdot N_i \quad (4.5)$$

$\alpha_{ij}$	Integraler Absorptionskoeffizient
$B_{ij}$	Einsteinkoeffizient $B$ der Absorption
$N_i$	Teilchendichte im Niveau $i$

Die Teilchendichte im Niveau  $i$  findet sich in der Verteilungsfunktion von Boltzmann wieder. Die Boltzmann-Verteilung gibt die relative Besetzungsdichte  $N_i/N$  eines Zustandes

$i$  im Gleichgewichtszustand an:

$$\frac{N_i}{N_{ges}} = \frac{g_i \cdot e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B \cdot T}}}{Q_{ges}} \quad (4.6)$$

$g_i$	Entartungsgrad des Niveaus $i$
$Q_{ges}$	Gesamte Zustandssumme der Spezies
$N_{ges}$	Anzahl der Moleküle im elektronischen Grundzustand

Allerdings wird mit der Bestimmung von  $N_i$  nur die spezifische Teilchendichte eines Zustandes angegeben; von Interesse ist jedoch die gesamte Teilchendichte  $N_{ges}$ . Um an die Gesamtteilchendichte zu gelangen, ist eine Berechnung der einzelnen Zustandssummen für die jeweilige Spezies nötig, die im folgenden vorgenommen wird. Die Gesamtzustandssumme  $Q_{ges}$  setzt sich dabei aus der Vibrationszustandssumme  $Q_{vib}$ , der Rotationszustandssumme  $Q_{rot}$  und der elektronischen Zustandssumme  $Q_e$  multiplikativ zusammen:

$$Q_{ges} = Q_{vib} \cdot Q_{rot} \cdot Q_e \quad (4.7)$$

Die Anzahl aller Moleküle  $N_\nu$  im elektronischen Grundzustand der Vibrationsniveaus  $(\nu_1, \nu_2, \nu_3)$  wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\frac{N_\nu}{N_{ges}} = \frac{e^{-\frac{h \cdot c \cdot G(\nu_1, \nu_2, \nu_3)}{k_B \cdot T}}}{Q_{vib} \cdot Q_e} \quad (4.8)$$

$k_B$	Boltzmann-Konstante
$c$	Lichtgeschwindigkeit
$h$	Planck'sches Wirkungsquantum
$G(\nu_1, \nu_2, \nu_3)$	Vibrationsterm
$Q_{vib}$	Vibrationszustandssumme
$Q_e$	elektronische Zustandssumme

Für ein mehratomiges Molekül ist die Berechnung aufgrund mehrerer Vibrationsmoden komplexer. In erster Näherung können die Anharmonizitäten vernachlässigt werden, wodurch sich die Vibrationszustandssumme  $Q_{vib}$  drastisch vereinfacht:

$$Q_{vib} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h \cdot c \cdot \nu_1}{k_B \cdot T}}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\frac{h \cdot c \cdot \nu_2}{k_B \cdot T}}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\frac{h \cdot c \cdot \nu_3}{k_B \cdot T}}} \quad (4.9)$$

Die Anzahl der Moleküle, die innerhalb eines Vibrationsniveaus ( $\nu$ ) die einzelnen Rotationsniveaus (J, K) besetzen, ergibt sich durch:

$$\frac{N_{(J,K)}}{N_\nu} = \frac{g_{(J,K)} \cdot e^{-\frac{h \cdot c \cdot F_{(J,K)}}{k_B \cdot T}}}{Q_{rot}} \quad (4.10)$$

$N_\nu$	Anzahl der Moleküle im Vibrationsniveau $\nu$
$g_{(J,K)}$	Entartungsgrad für das Rotationsniveau (J,K)
$F_{(J,K)}$	Rotationsterm
$Q_{rot}$	Zustandssumme der Rotation

Für ein Rotationsniveau J beträgt die Entartung  $2J + 1$ . Bei einer Vernachlässigung der K-Typ Verdopplung beträgt der Entartungsgrad  $2 \cdot (2J + 1)$  für  $K \neq 0$ . Die Rotationszustandssumme der oberen Gleichung berechnet sich für einen nicht-linearen Rotator wie folgt:

$$Q_{rot} = \frac{1}{\sigma} \cdot \left( \frac{k_B \cdot T}{h \cdot c} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left( \frac{\pi}{A \cdot B \cdot C} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.11)$$

$A, B, C$	Rotationskonstanten
$\sigma$	Symmetriezahl

Wird Gl. 4.8 in Gl. 4.10 eingesetzt und nach der Besetzungsdichte des Rotationsniveaus  $N_{(J,K)}$  umgeformt, ergibt sich:

$$N_{(J,K)} = N_{ges} \cdot \frac{g_{(J,K)} \cdot e^{-\frac{h \cdot c \cdot F_{(J,K)}}{k_B \cdot T}} \cdot e^{-\frac{h \cdot c \cdot G(\nu_1, \nu_2, \nu_3)}{k_B \cdot T}}}{Q_{vib} \cdot Q_{rot} \cdot Q_e} \quad (4.12)$$

Der integrale Absorptionskoeffizient  $\alpha_{ij}$  lässt sich aus der integrierten Fläche einer Absorptionskurve eines experimentellen Spektrums bestimmen und muss noch in Gl. 4.12 eingebracht werden. Dies ist über den Zusammenhang von integralem Absorptionskoeffizienten  $\alpha_{ij}$  und Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{ij}$  möglich.

Der Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{ij}$  ist analog zum eingangs erwähnten Einsteinkoeffizienten  $B_{ij}$  ein Wirkungsquerschnitt der Absorption von Teilchen und gibt damit eine Wahrscheinlichkeit für die Absorption bzw. den Übergang an. Je nach Datenlage sind in der Literatur der integrale Absorptionskoeffizient oder der Einsteinkoeffizient B zu finden,

die mit folgender Beziehung ineinander überführt werden können<sup>[89,90]</sup>:

$$B_{ij} = \frac{1}{h \cdot \nu_0} \int_0^{\infty} \sigma_{ij}(\nu - \nu_0) d\nu \quad (4.13)$$

$\nu_0$	Zentrale Wellenzahl der Resonanz
$\sigma_{ij}$	Absorptionsquerschnitt
$l$	Absorptionsweg

Das Produkt aus dem Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{ij}$ , der Teilchendichte des angeregten Rotationsniveaus im Grundzustand  $N_{(J,K)}$  und dem effektiven Absorptionsweg  $l$  (dem Durchmesser der Flamme), entspricht dem integralen Absorptionskoeffizienten  $\alpha_{ij}$ :

$$\alpha_{ij} = N_{(J,K)} \cdot l \cdot \sigma_{ij} \quad (4.14)$$

$\alpha_{ij}$	Absorptionskoeffizient
$l$	Absorptionsweg

Die absolute Teilchendichte  $N_{ges}$  der jeweiligen Spezies wird letztlich durch folgende Gleichung bestimmt:

$$N_{ges} = \frac{\alpha_{ij}}{l \cdot \sigma_{ij}} \cdot \frac{Q_{vib} \cdot Q_{rot} \cdot Q_e}{g_{(J,K)} \cdot e^{-\frac{h \cdot c \cdot F_{(J,K)}}{k_B \cdot T}} \cdot e^{-\frac{h \cdot c \cdot G(\nu_1, \nu_2, \nu_3)}{k_B \cdot T}}} \quad (4.15)$$

Sie lässt sich folglich bei bekanntem Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{ij}$  bestimmen. Eine Berechnung des integralen Absorptionsquerschnitts aus den entsprechenden Einsteinkoeffizienten für die stimulierte Absorption bzw. der spontanen Emission ist unter Vernachlässigung des Einflusses der Laserlinienbreite möglich. Auch die gelegentlich zu findende Oszillatorstärke kann in einen Absorptionsquerschnitt überführt werden; für eine genaue Ausführung sei auf die Literatur von Hilborn verwiesen<sup>[89]</sup>.

Die hier aufgeführten Gleichungen zur Teilchendichtenbestimmung gelten für mehramtomige Spezies. Für den zweiatomigen Fall (CH-Radikal oder C<sub>2</sub>-Molekül) erfolgt die Berechnung der Teilchendichte analog zum oben beschriebenen Verfahren, nur dass sich die Bestimmung der einzelnen Zustandssummen vereinfacht zu:

$$Q_{rot} = \frac{k_B \cdot T}{B \cdot h \cdot c} \quad Q_{vib} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h \cdot c \cdot \nu_0}{k_B \cdot T}}} \quad (4.16)$$

## 2. Berechnung aus der Peakabsorption

Alternativ zum integralen Absorptionskoeffizienten  $\alpha_{ij}$  bietet sich für die literaturbekannte Berechnung der absoluten Teilchendichte  $N_{ges}$  die Peakabsorption  $A_P$  an. MCILROY *et al.* haben die Konzentration des CH<sub>2</sub> Radikals über Gl. 4.17 unter Vernachlässigung der Linienbreite bestimmt<sup>[91]</sup>.

$$N_{ges} = \frac{A_P}{\sigma(T_0) \cdot l} \cdot \frac{Q(T)B(T_0)}{Q(T_0)B(T)} \quad (4.17)$$

$A_P$	Peakabsorption
$\sigma(T_0)$	Absorptionsquerschnitt für die Temperatur $T_0$
$Q(T), Q(T_0)$	Zustandsfunktionen für die Temperaturen $T, T_0$
$B(T), B(T_0)$	Boltzmannfaktor für die Temperaturen $T, T_0$
$l$	Absorptionsweg

### 4.2.4 Auswertung der LIF-Datensätze

Die LIF-Rohdaten werden mit dem Programm DAVIS (LaVision) aufgenommen und gespeichert. Die Bearbeitung der einzelnen Bilder erfolgt mit dem hauseigenen Programm AES-EVAL 2.63, das eine komplexe Kalibration und Analyse der experimentellen Daten ermöglicht. Darunter fallen Untergrundkorrektur durch zweidimensionale Bilder, Signalkorrekturen und Profilerstellungen entlang einer Achse, um einige wesentliche Aspekte des Programms zu nennen; eine ausführliche Beschreibung von AES-Eval ist der Literatur zu entnehmen<sup>[92]</sup>. Die Auswertung der LIF-Daten erfolgt nach dem folgenden Schema:

1. *Untergrundkorrektur*: Eliminierung von Dunkelstrom- und Flammeneigenleuchteffekten mittels Hintergrundbildsubtraktion. Dabei wird unter gleichen Messbedingungen wie bei den LIF-Messungen der Laser geblockt und eine Chemilumineszenzmessungen durchgeführt.
2. *Laserenergiekorrektur*: Das LIF-Signal ist stark energieabhängig und wird mit dem mitprotokollierten Laserenergiewert korrigiert.
3. *Detektionseffizienzkorrektur*: Korrektur der Detektionseffizienz des Detektorsystems durch einen Schwarzkörperstrahler. Die Kalibrierung erfolgt anhand einer wellenlängenaufgelösten Messung einer Halogenlampe mit konstanter Energieverteilung.
4. *Wellenlängskalibrierung*: Überführung der x-Achse in eine Wellenlängenskala.



Aus den skalierten und korrigierten Daten können anschließend mit AES-EVAL horizontale oder vertikale Integrationsbereiche gewählt werden, so dass je nach Achsendimension örtliche oder spektrale Informationen erhalten werden.

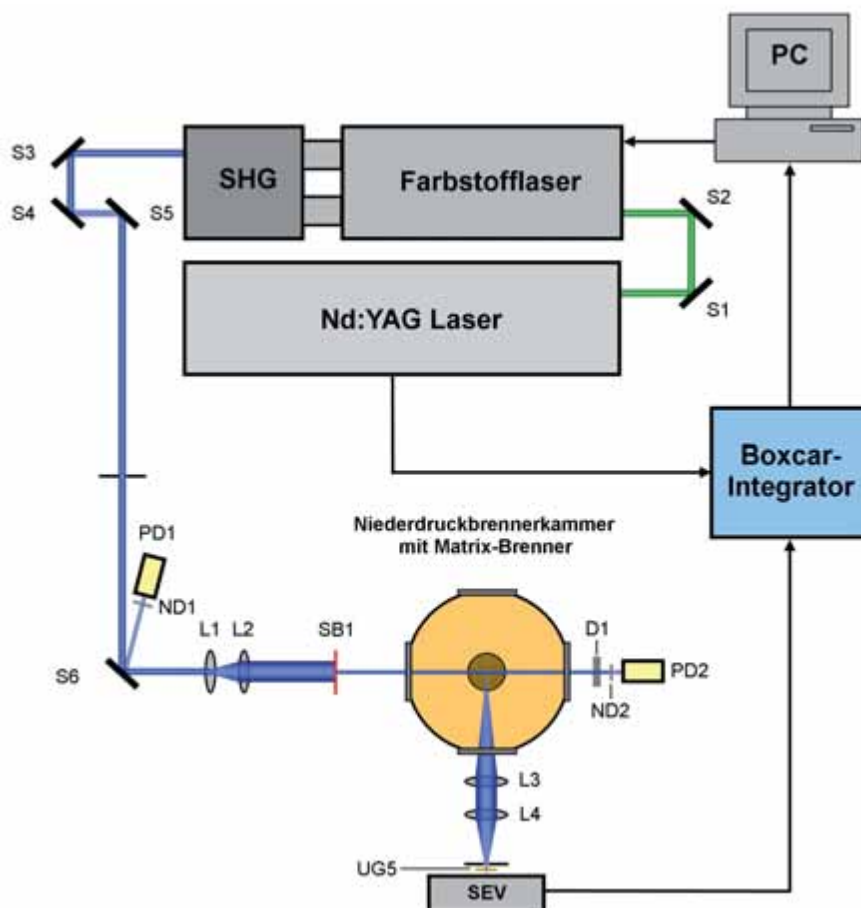
## 4.3 NO-LIF Temperaturmessungen

Für das Verständnis der Flammenchemie und zur quantitativen Auswertung der Cavity Ring-down-Daten werden zwingend Informationen über die Temperatur in der Flamme benötigt. Daher werden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene optische Methoden zur Temperaturbestimmung untersucht, die in Abschnitt 5.2 einzeln auf ihre Vor- und Nachteile diskutiert werden. Neben den bestehenden experimentellen Aufbauten für die CRD-Thermometrie wird eine weitere Methode angewandt, in der die Temperatur über das LIF-Signal von der Flamme hinzu dotierten NO-Molekülen bestimmt wird. Der verwendete experimentelle Aufbau wird im Folgenden vorgestellt.

### 4.3.1 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau für die NO-LIF-Thermometrie ist Abb. 4.9 zu entnehmen. Das verwendete NO-LIF-Lasersystem besteht aus einer Kombination aus Nd:YAG-Laser (LOT Oriel/Quantel, Brilliant B) und Farbstofflaser-Einheit (Lambda Physik, Scanmate 2E). Die vom Nd:YAG-Laser generierte Wellenlänge bei 355 nm mit einer Pulsdauer von 6 ns wird mit einer Repetitionsrate von 10 Hz in den Farbstofflaser eingekoppelt; mittlere Energiewerte liegen bei 1.1 W mit einer Energiestabilität von  $\pm 2\%$ . Der Farbstofflaser wird mit dem Farbstoff Coumarin 120 (Osc. 0.25 g/L, Amp. 0.08 g/L in Methanol) betrieben. Der Laserpuls wird anschließend über die Verdopplungseinheit mit einem BBO-I-Kristall frequenzverdoppelt und hat eine mittlere Energie von 290  $\mu\text{J}$  mit einer Pulsbreite von  $\Delta\lambda = 0.002$  nm. Zur Vermeidung von Sättigungseffekten wird der Farbstofflaserstrahl mit einem Galilei-Teleskop ( $f = -50$  mm und  $f = +200$  mm) aufgeweitet und mit einer Schlitzblende (Owis) nur ein kleiner Teil des parallelen Strahls mit einer Höhe von 0.25 mm genutzt.

Über ein Spiegelsystem wird der stark abgeschwächte Laserpuls in die Brennerkammer fokussiert. Das Fluoreszenzsignal wird mit einem Kepler-Teleskop ( $f = +200$  mm und  $f = 100$  mm) im rechten Winkel zum Anregungslaserstrahl auf einen Photomultiplier fokussiert (Hamamatsu Photonics), der über den Kanal eines Integrators mit Boxcar-Mittelungseinheit (Stanford Research Systems, SR250) ausgelesen wird; das zeitliche



**Abbildung 4.9:** Experimenteller Aufbau für die Temperaturbestimmung mittels der NO-LIF-Spektroskopie. S1–2: Spiegel für Pumpstrahljustage, S3–5: Periskop für Höhenversatz, SHG: Frequenzverdopplung, S6: Einkoppelspiegel oder Prisma, ND1: Neutraldichtefilter 50, PD1: Photodiode 1, L1: -50 mm Linse, L2: +200 mm Linse, SB1: Schlitzblende, D1: Streulichtscheibe, ND2: Neutraldichtefilter 230, PD2: Photodiode 2, L3: +200 mm Linse, L4: +100 mm Linse, UG5: spektraler Filter, SEV: Sekundärelektronenvervielfacher, PC: Rechner für Steuerung und Datenerfassung.

LIF-Signal, über 10 Pulse gemittelt, wird in einem Zeitintervall von 30 ns aufgenommen. Eine spektrale Filterung des Fluoreszenzsignals erfolgt über einen UG5 Filter (Schott), um Rayleigh-Streulichteffekte zu minimieren.

Da das LIF-Signal stark von der Laserenergie abhängt, wird vor und nach Eintritt in die Brennerkammer ein 5 %-Reflex des Laserpulses ebenfalls über eine Kombination aus Photodiode und Boxcar-Integrator elektronisch protokolliert. Ein Computer nimmt die Daten des Boxcar-Integrators auf und steuert den Farbstofflaser über eine RS232-Schnittstelle an, um die Wellenlänge ein bestimmtes Inkrement weiter zu stellen.

Die zu untersuchenden Flammen werden mit bis zu 0.1 % NO (Linde 2.5) versetzt und mit einer örtlichen Auflösung von 0.5 mm von Vorwärmzone bis ins Abgas untersucht.

Verwendet wird der im folgenden Abschnitt spektral zugeordnete Bereich von 225.46 bis 225.72 nm, der mit einer Schrittweite von 0.001 nm vermessen wird. Rotationsquantenzahlen von  $J'' = 12$  bis 42 gewährleisten eine hohe Temperatursensitivität.

### 4.3.2 Bearbeitung der Rohdaten

Die experimentellen Daten werden zunächst auf die Intensität der Photodiode PD2 hinter der Brennerkammer normiert, um Schwankungen in der Laserenergie während der Messungen auszugleichen und ein konsistentes Spektrum zu erhalten. Anschließend muss das experimentelle Spektrum interpoliert werden, da ansonsten die nachfolgende Anpassung mit der Anpassungsroutine des DLR aufgrund mangelnder Datenpunkte nicht möglich ist; eine weitere Beschreibung des DLR-Auswerteprogramms ist in Abschnitt 4.6.2 aufgeführt.

Zu dem normierten und interpolierten Spektrum wird nach Umformatierung der Datenstruktur mit der DLR-Anpassungsroutine ein theoretisches Spektrum simuliert. Nach einigen Iterationen der Spektrensimulation wird die Temperatur samt Fehlerbereich angegeben<sup>[93]</sup>.

## 4.4 PLIF- und 2D-Messungen

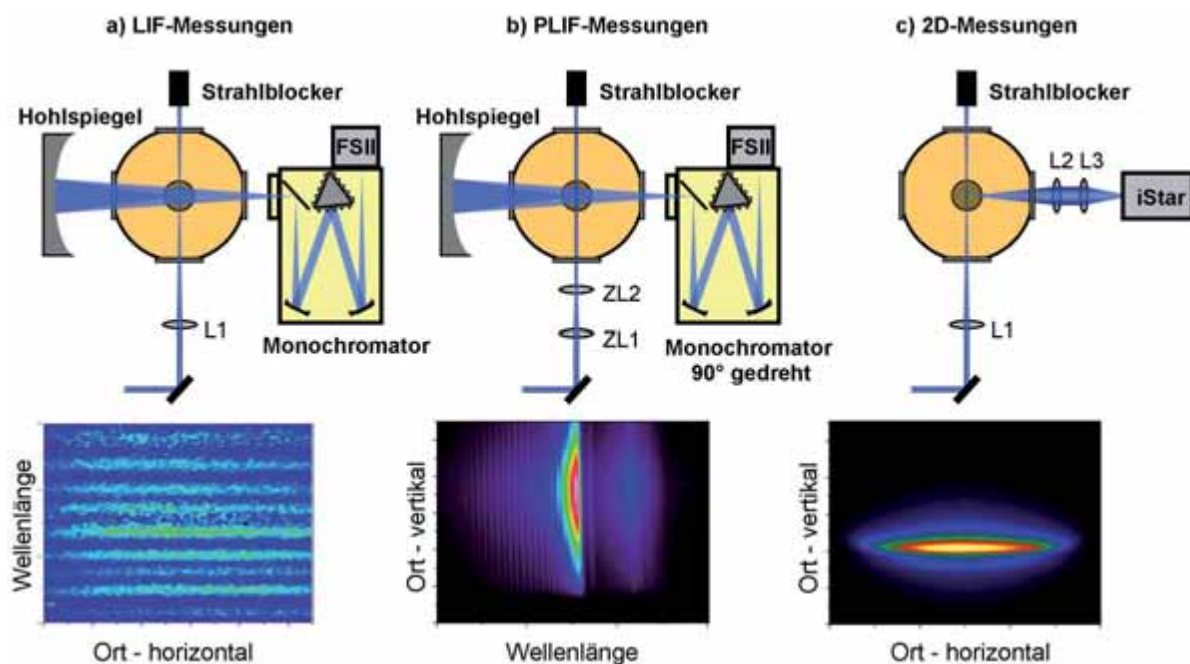
Im Rahmen der Arbeiten wurde der klassische LIF-Aufbau um mehrere Facetten in der Detektion erweitert. So ist es vom messtechnischen Standpunkt aus bei den Fluoreszenztechniken attraktiv, nicht nur einen bestimmten Punkt in der Flamme zu untersuchen, sondern die Information über eine Fläche zu erhalten. Dazu wird der Laserpuls in ein planares Lasersheet überführt und durch die Flamme gelenkt; bei dieser planaren laserinduzierten Fluoreszenz-Technik (PLIF) wird somit in einem Bild die gesamte Ortsinformation in der Höhe in einem Bild erhalten, anstatt für jede einzelne Position in der Flamme ein eigenes Bild zu erstellen.

Weiterhin sind in dieser Arbeit Bestrebungen unternommen, eine vollständige zweidimensionale Strukturinformation der Flamme zu erhalten. Im Folgenden werden zunächst die aufgebauten und in dieser Arbeit verwendeten LIF-Experimente vorgestellt. Anschließend werden erste Kalibrierungen und Ergebnisse präsentiert und Verwendungsmöglichkeiten aufgezeigt.

### 4.4.1 Experimenteller Aufbau

Gegenüber der zuvor beschriebenen klassischen LIF-Technik wurden zwei Modifikationen in der Detektion vorgenommen. Abbildung 4.10 zeigt die drei verwendeten Aufbauten. Im ersten Fall wird der Laserstrahl mit einer Linse in die Brennermitte fokussiert und im 90°-Winkel zur Anregungsoptik das Fluoreszenzsignal mittels eines sphärischen Spiegels gesammelt und auf den Spektrograph fokussiert. Unter der schematischen Zeichnung ist ein typisches Rohdatenbild abgebildet. Auf der x-Achse befindet sich die horizontale Ortsinformation der Flamme, während die spektrale Auflösung auf der y-Achse vorhanden ist.

Der PLIF-Aufbau verwendet mit Ausnahme zweier Linsen die selben Gerätschaften. Anstelle der Sammellinse werden in diesem Aufbau zwei Zylinderlinsen (ZL1,  $f = +41$  mm und ZL2,  $f = +310$  mm) zur Strahlaufweitung verwendet; der Laserstrahl wird durch eine Ovis Schlitzblende auf 10 mm Höhe und 0.5 mm Breite begrenzt und über den Brenner gelenkt. Die Detektion erfolgt analog zum vorherigen System. Das gesamte Detektions-



**Abbildung 4.10:** Verwendete Kamera-Detektionssysteme: a) LIF-Messungen: L1: +500 mm Linse. Bild auf der Flamestar-II Kamera zeigt eine Wellenlängenauflösung in y-Richtung und eine räumliche Auflösung (horizontal) in x-Richtung. b) PLIF-Messungen: ZL1: +41 mm Zylinderlinse, ZL2: +310 mm Zylinderlinse. Bild auf der Flamestar-II Kamera zeigt eine Wellenlängenauflösung in x-Richtung und eine räumliche Auflösung (vertikal) in y-Richtung. c) 2D-Messungen: L1: +500 mm Linse, L2: -100 mm Linse, L3: +50 mm Linse. Bild auf der iStar DH734 zeigt eine räumliche Auflösung (horizontal) in x-Richtung und eine räumliche Auflösung (vertikal) in y-Richtung.

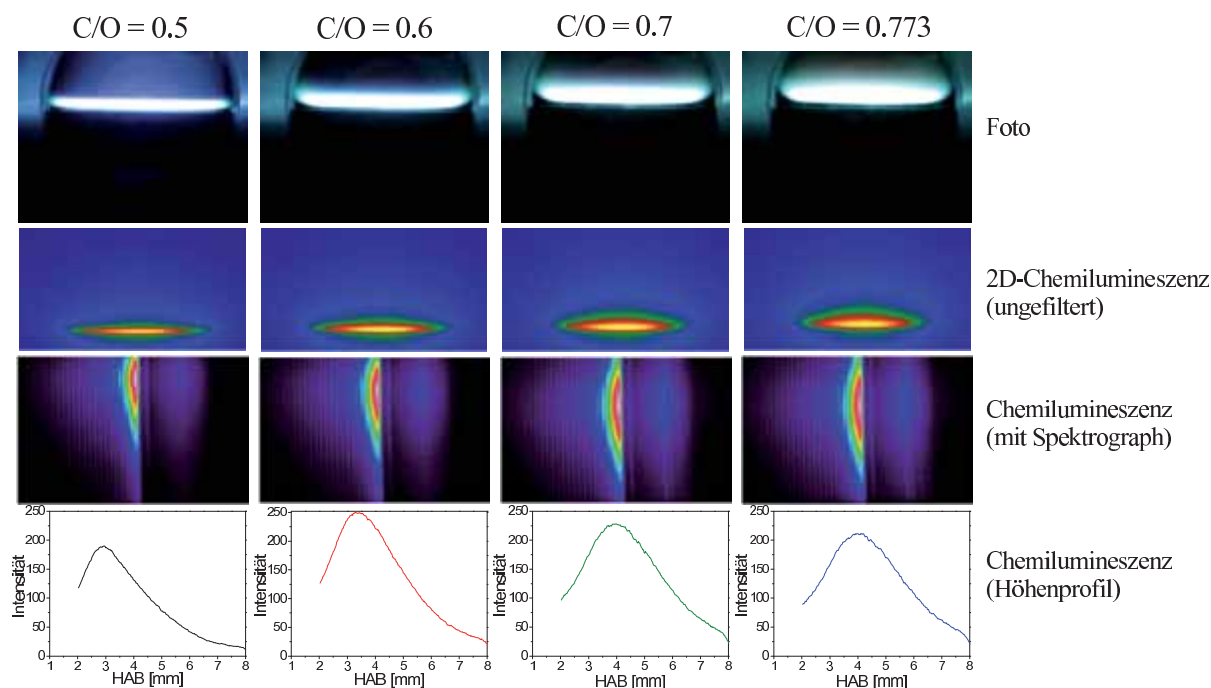
system von Spektrograph und iCCD-Kamera wird um  $90^\circ$  zur Detektionsachse gedreht. Im typischen Rohdatenbild ist auf der x-Achse nun die Wellenlängenauflösung vorhanden, während auf der y-Achse die gesamte Ortsinformation über die Höhe zugänglich ist. Somit kann ein komplettes Höhenprofil in einem Bild erhalten werden.

Für den dritten Aufbau stand im Rahmen der Arbeit eine intensivierte CCD-Kamera von Andor (iStar DH734) mit 16 bit PCI Controller Karte (CCI-010) zur Verfügung, die erstmals in Betrieb genommen wurde. Die Kamera hat  $1024 \times 1024$  Bildpunkte mit einer Größe von  $13 \mu\text{m}$  pro Pixel und ist mit einem 18 mm Bildverstärker der zweiten Phosphorschirm-Generation ausgestattet. Um ein gesamtes Abbild der Flamme zu bekommen, wird anstelle des vergrößernden Hohlspiegels eine Linsenkombination (L2,  $f = -100 \text{ mm}$  und L3,  $f = +50 \text{ mm}$ ) verwendet; das Bild wird um den Faktor 6 auf den Chip verkleinert. Das Rohdatenbild zeigt die gesamte Ortsinformation der Flamme in horizontaler und vertikaler Ausrichtung. Bei den Untersuchungen kam es zu einigen Streulichteffekten, die die Abbildung massiv störten. Geeignete Abschirmungen und eine Lackierung des Brenners mit einem hochtemperaturbeständigen schwarzem Lack konnten die Streulichteffekte fast gänzlich eindämmen.

#### 4.4.2 Kalibrierungen

Die Höhenauflösung wird durch das Abbild einer Justierhilfe mit definierten Gitterkonstanten (Edmund Optics) bestimmt. Im PLIF-Experiment mit der Flamestar-II-Kamera entspricht 1 Bildpunkt einer Höhe von  $0.025 \text{ mm}$ , was in einer Gesamthöhe von  $7.1 \text{ mm}$  resultiert. Das Ergebnis konnte anhand verschiedener Gitterkonstanten der Justierhilfe und zusätzlich einem definierten Rundkörper verifiziert werden. Die Wellenlängenkali-brierung erfolgt analog wie in Abschnitt 4.2.4 beschrieben. Die Verwendung eines planaren Lasersheets macht eine Kalibration für die Anregung notwendig, da der Laser selbst und die Detektionseffizienz für den Bereich nicht zwingend homogen sein müssen. Der erste Ansatz der Kalibration anhand eines fluoreszierenden Farbstoffes in einer Küvette aus Suprasil zeigt starke Reflexe an den Küvettenwandungen und ein indifferente Intensitätsverteilung des Lasers. Deutlich bessere Ergebnisse werden mit dem Rayleighstreulicht des Lasersheets an Luft erzielt, das im weiteren für sämtliche PLIF-Experimente als Kalibrationsstandard verwendet wird.

Die ersten Testmessungen der Detektionssysteme werden anhand des Flammeneigenleuchtens durchgeführt. Dabei wird bewusst akzeptiert, dass durch die Flammengeometrie und Abbildungsoptik bedingt nicht nur eine Ebene, sondern ein gesamter



**Abbildung 4.11:** Visualisierung der neu integrierten Detektionsmethoden anhand des Chemilumineszenzsignals des  $\text{CH}^*$ -Radikals. Dargestellt sind vier *cyclo*-Pentenflammen unterschiedlicher Stöchiometrien. Reihe 1: Foto der Flamme. Reihe 2: 2D-Abbild des Chemilumineszenzsignals der Flamme. Reihe 3: Spektrale- und Höhenauflösung des  $\text{CH}^*$ -Radikals. Reihe 4: Unkorrigiertes Höhenprofil des  $\text{CH}^*$ -Radikals.

Bereich abgebildet wird. Dadurch erscheint das erhaltene Speziesprofil über einen größeren Flammenbereich als es tatsächlich vorliegt. Der bestehende Vorteil des Eigenleuchtens ist jedoch, dass unabhängig vom Laser höhenabhängige Signale gemessen werden können und ein erster Eindruck von der Stöchiometrieabhängigkeit unter minimiertem experimentellen Aufwand geschaffen wird.

Zu diesem Zweck sind in Abb. 4.11 vier *cyclo*-Pentenflammen cP1 bis cP4 mit den in dieser Arbeit verwendeten Detektionsmethoden abgebildet. Die ersten beiden Reihen vermitteln durch das Eigenleuchten der gesamten Flamme einen Überblick über die Dimension der Niederdruckflamme und die Änderung der in Abb. 2.5 beschriebenen Flammenzonen mit der Stöchiometrie. Reihe 2 verdeutlicht, dass das iStar-Detektionssystem gut geeignet ist, um hochauflösende zweidimensionale Informationen über das System zu gewinnen. Bei einer planaren Anregung durch ein Lasersheet sind somit prinzipiell Konzentrationsmessungen über die gesamte Flamme mit nur einem Datenbild möglich. Diese Art der Detektion bietet allerdings keinerlei spektrale Auflösung. Mit dem hier vorgestellten PLIF-Detektionssystem sind die Rohdaten in Reihe 3 erhalten, die sowohl die räumliche Information in der Höhe auf der y-Achse und die spektrale Auflösung in

der x-Achse haben. Wird ein vertikales Integrationsfenster gewählt, wird das vollständige Höhenprofil der chemilumineszenten Spezies  $\text{CH}^*$  erhalten. Reihe 4 zeigt die erhaltenen Konzentrationsprofile und die deutliche Abhängigkeit der Lage der Flammenzone von der Stöchiometrie und die Wanderung mit der Flammenzone zeigen. Damit konnte gezeigt werden, dass auch diese Art der Detektion geeignet ist, um ein vollständiges Höhenprofil und dazu spektrale Informationen zu erhalten.

## 4.5 Experimentelle Neuerungen und Erweiterungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das bestehende Messsystem ständig erweitert, modifiziert und erneuert; einige der hier präsentierten Messreihen wurden mit inzwischen modernisierten Hardwarekomponenten durchgeführt, die so nicht mehr im aktuellen Aufbau existieren. Daher werden an dieser Stelle die wesentlichen ursprünglichen Geräte aufgeführt. Im später folgenden analytischen Teil der Arbeit wird auf die jeweilig eingesetzten Komponenten verwiesen. Die Entwicklungen in programmtechnischer Hinsicht für Gerätesteuerung und Datenanalyse wurden im vorherigen Kap. 4.2.2 beschrieben; die wichtigsten Neuerungen auf technischer Seite für das Laser- und Detektionssystem werden im Folgenden aufgeführt:

### **Inbetriebnahme des Nd:YAG-Pumplasers**

Nach den Umbaumaßnahmen wurde der neue Nd:YAG-Laser (Spectra-Physics LAB 150-10) aufgebaut und erfolgreich eingesetzt, der als Pumplaser für den Farbstofflaser dient. Ausgetauscht wurde der vorherige Nd:YAG-Laser (Spectra-Physics DCR 2A), der im Vergleich eine deutlich schlechtere Langzeitstabilität und nicht zufriedenstellendes Strahlprofil aufwies. Beide Geräte arbeiten bei einer Repetitionsrate von 10 Hz und können frequenzverdoppelt (532 nm) und frequenzverdreifacht (355 nm) werden. Der neue Nd:YAG-Laser zeichnet sich neben der besseren und zuverlässigen Handhabbarkeit zudem durch die vorhandene Seeder-Option aus (Spectra-Physics Model 6350), mit der ein Einzelmoden-Betrieb des Lasers ermöglicht wird.

### **Inbetriebnahme des Scanmate Pro-Farbstofflasers**

Im gleichen Zuge wurde ebenfalls ein neuer Farbstofflaser (Coherent ScanMate Pro) installiert und in Betrieb genommen. Ein Austausch des vorherigen Farbstofflasers (LAS LDL-205) war aufgrund nicht mehr wart- und reparierbarer Einzelteile nötig. Die wesentlichen Verbesserungen und Neuerungen liegen insbesondere in der Gewährleistung der Langzeitstabilität, die vorher nicht gegeben war. Damit verbunden ist der Justage- und

Wartungsaufwand am neuen Laser merklich geringer. Über die RS232-Schnittstelle ist zudem ein Ansteuern des Lasers über die LABVIEW-Oberfläche möglich, so dass erstmals eine vollständige Integrierung in die Steuerungssoftware realisiert werden konnte. Weiterhin besteht die Möglichkeit, den ScanMate Pro mit einer IB-Option (engl. improved bandwidth) sowie einer Multi-Etalon-Scan-Option auszurüsten; erste ermöglicht durch den Einsatz eines weiteren Gitters im Oszillator des Lasers einen schmalbandigeren Betrieb, der sich direkt im Auflösungsvermögen der Cavity Ring-down-Absorptionsspektren äußert, während mit der zweiten Option eine interne Kalibrierung der Wellenlänge den aufwendigen Einsatz eines externen Wavemeters überflüssig macht.

### Inbetriebnahme des digitalen Oszilloskops

Entscheidend für die Erfassung der Ring-down-Kurve ist die Datenaufnahme über ein Oszilloskop. Das vom Elektronenvervielfacher verstärkte Signal wurde vorher an ein externes digitales Speicheroszilloskop (Tektronix TDS220) geleitet; bei dem neuen Oszilloskop handelt es sich um eine PCI-Bus Digitalisierungskarte (CompuScope 12400). Die charakteristischen Daten sind in Tab. 4.4 aufgeführt:

Gerät	Auflösung	Bandbreite	Abtastrate	Speicher	Schnittstelle
Tektronix TDS220	8 bit	100 MHz	1 GS/s	2500	GPIO
CompuScope 12400	12 bit	200 MHz	400 MS/s	2000000000	PCI-Bus

**Tabelle 4.4:** Technische Daten der verwendeten Oszilloskope.

Während das Tektronix-Gerät aufgrund seiner geringen Auflösung noch starke Digitalisierungsartefakte in den Ring-down-Kurven zeigte, sind diese mit der 12 bit Auflösung deutlich minimiert, wodurch prinzipiell der Fehler in der Kurvenanpassung verringert wird. So zeigen die alten Datensätze noch ein deutliches Treppennmuster in den Rohdaten, das im neuen System nicht mehr vorhanden ist. Ein vergrößerter Ausschnitt der alten und neuen Rohdaten ist in Abb. 4.12 aufgeführt und zeigt die dynamische Limitierung des alten Systems.

In Kombination mit der größeren Speichertiefe wird somit die Sensitivität der Methode und die Genauigkeit der nachfolgenden Anpassung stark verbessert. Den Einfluss der Speichertiefe auf die Abklingkurve zeigt Abb. 4.12.

Die drei Messreihen wurden jeweils für 100 MS/s, 200 MS/s und 400 MS/s aufgenommen und nehmen in dieser Reihenfolge an Datenpunkten zur Beschreibung der selben Abklingkurve zu. Für die Speichertiefe von 400 MS/s stehen 10000 Datenpunkte für einen Kanal zur Verfügung, während das Tektronix-Oszilloskop nur mit 2500 Datenpunkten

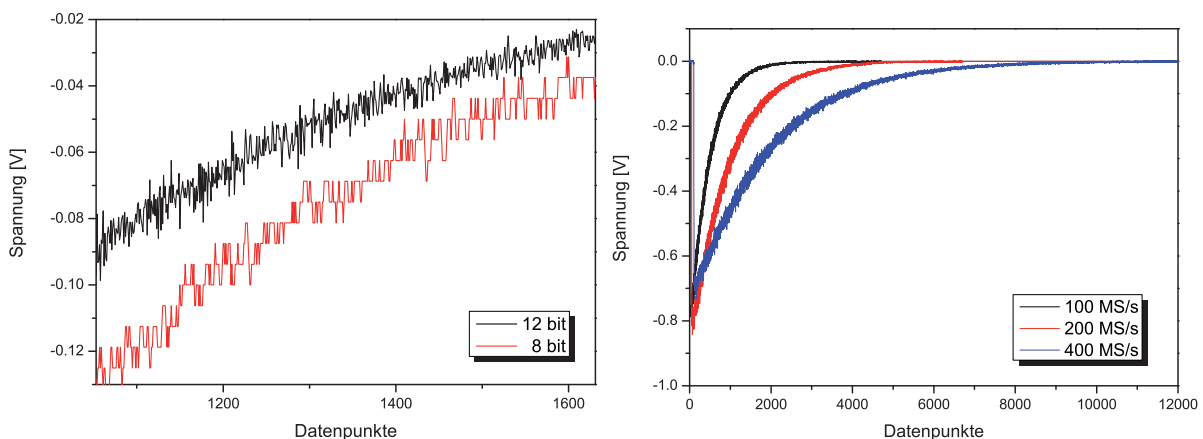


aufwarten kann. Die Ring-down-Zeiten sind im Rahmen der statistischen Verteilung jedoch nahezu identisch. Die Vorteile liegen vielmehr in der Geschwindigkeit des Systems.

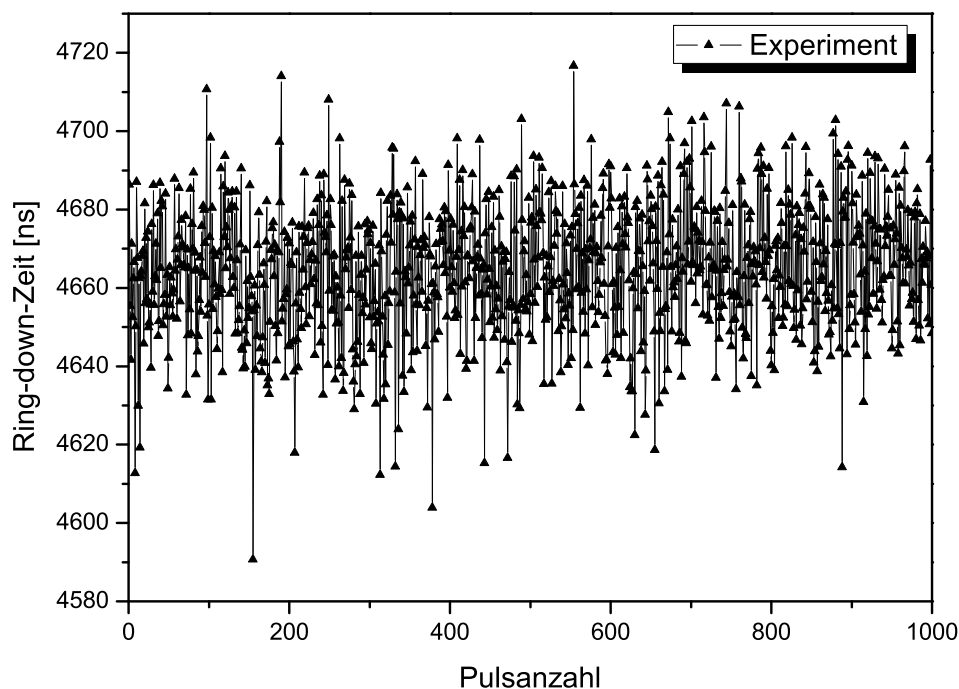
Durch die höhere Geschwindigkeit in der Datenaufnahme und -verarbeitung sind somit erstmals Einzelpulsmessungen möglich. Dabei kann jede einzelne Kurve aufgezeichnet und analysiert werden. Dies lässt künftig eine signifikante Steigerung der Genauigkeit und eine Optimierung der Messzeit erwarten. Abbildung 4.13 zeigt die Rohdaten von 1000 Einzelpulsen bei einem evakuierten Resonator und einer Wellenzahl von  $26938 \text{ cm}^{-1}$ . Die Standardabweichung beträgt  $16.8 \text{ ns}$ ; der Mittelwert beträgt  $4665 \text{ ns}$  und Minimal- und Maximalwert liegen bei  $4591 \text{ ns}$  und  $4717 \text{ ns}$ . Theoretisch wird eine gaussförmige Verteilung der Ring-down-Zeiten erwartet, die anhand der Histogramme in Abb. 4.14 überprüft wird. Dabei handelt es sich um 1000 Einzelmessungen in der Methanflamme M2, die einmal neben einer CH-Resonanz und einmal direkt auf einer CH-Resonanz aufgenommen wurden.

In den Histogrammen ergeben sich in erster Näherung Verteilungen nach Gauss. Das  $\chi^2$  für die resonanten Messungen beträgt  $98.8$ , während die nicht-resonante Messung einen etwas größeren Wert von  $99.3$  hat. Im resonanten Fall scheinen somit noch weitere Effekte hinzu zu kommen, die vom erwarteten Verlauf abweichen und damit die Genauigkeit der Ring-down-Zeit eines Absorptionsübergangs verringern. Es kann vermutet werden, dass sich die Streuung um den Mittelwert aus der erwarteten Fehlerrate (von ca.  $1 \%$ ) der Laserquelle ergibt. Die Puls-zu-Puls Stabilität des Nd:YAG-Lasers wird mit  $99 \%$  über einen Zeitraum von einer Stunde angegeben.

Rein statistisch liefert folglich jeder hundertste Puls einen Fehlschuss, der nicht sinnvoll

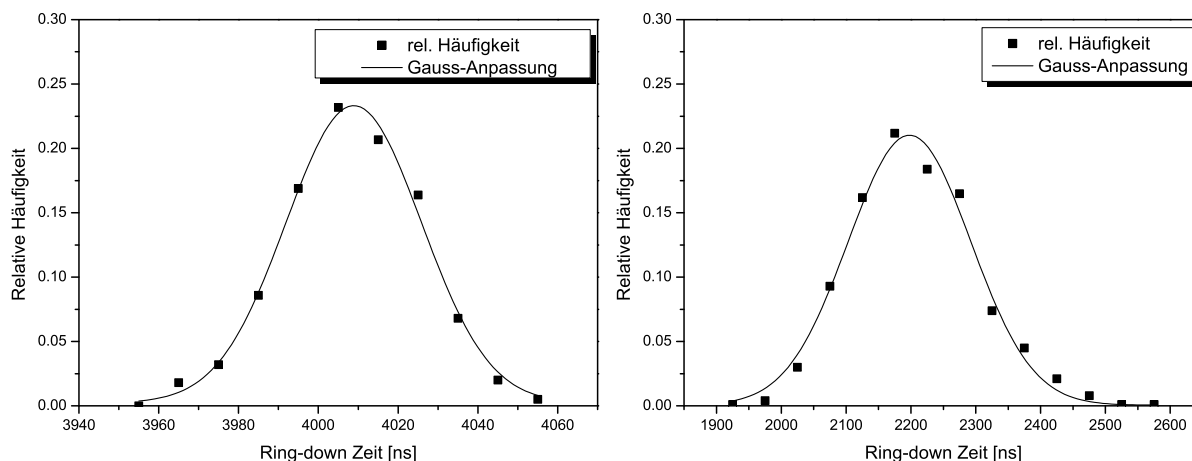


**Abbildung 4.12:** Links: Vergleich der Rohdaten des alten 8 bit und des neuen 12 bit Oszilloskops. Rechts: Rohdaten für verschiedene Speichertiefen.



**Abbildung 4.13:** Aufnahme von 1000 einzelnen Ring-down-Zeiten ohne eine Mittelung. Die Daten wurden im Vakuum bei  $26938\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen.

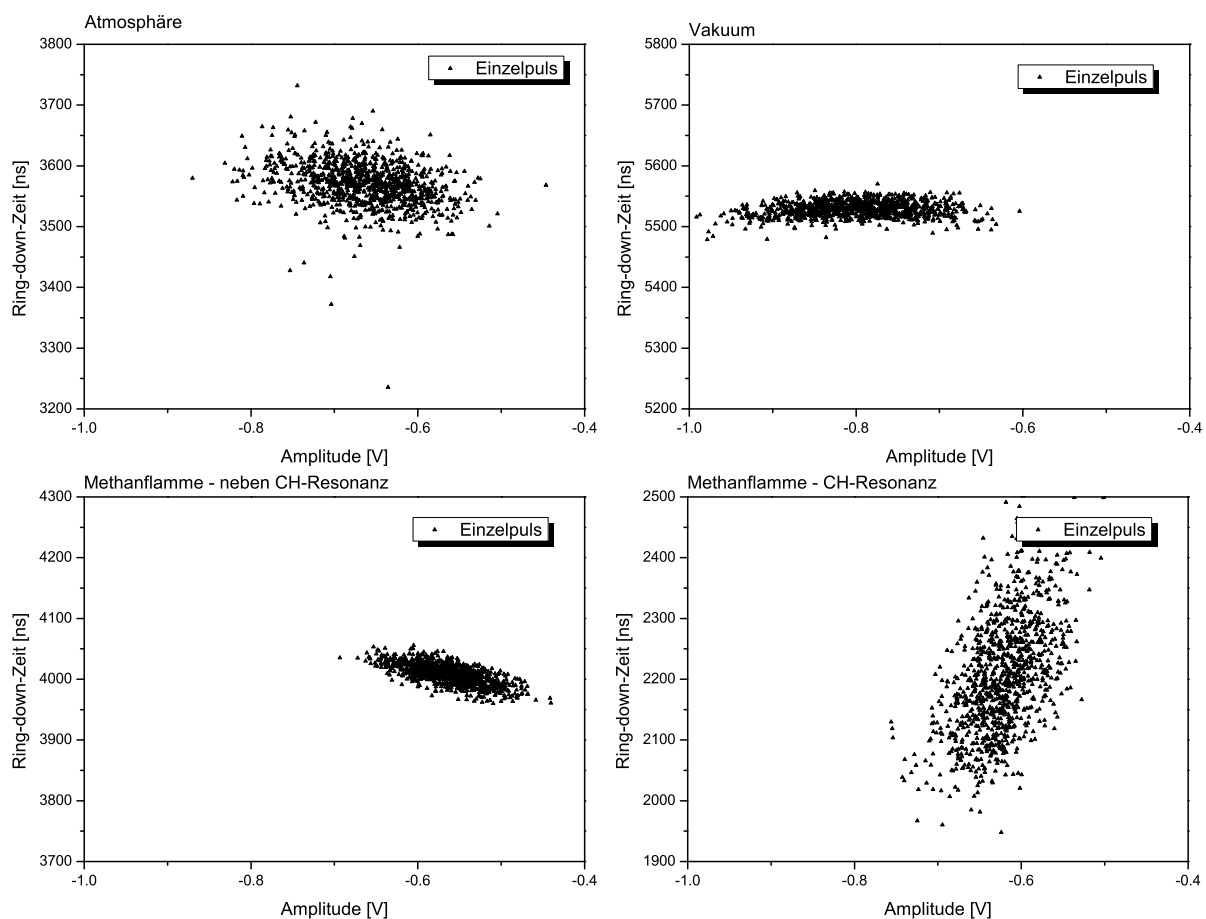
angepasst werden kann und zu den größeren Abweichungen in der Ring-down-Zeit führt. In diesem Fall sollten sich jedoch signifikante Unterschiede in der Amplitude zeigen. In einer Auftragung der Ring-down-Zeit gegen die Amplitude besteht die Möglichkeit, diesen Fragestellungen nachzugehen. Die ersten Testmessungen sind in Abb. 4.15 dargestellt und geben erstmals Aufschluss über Messmethodik und den Einfluss des La-



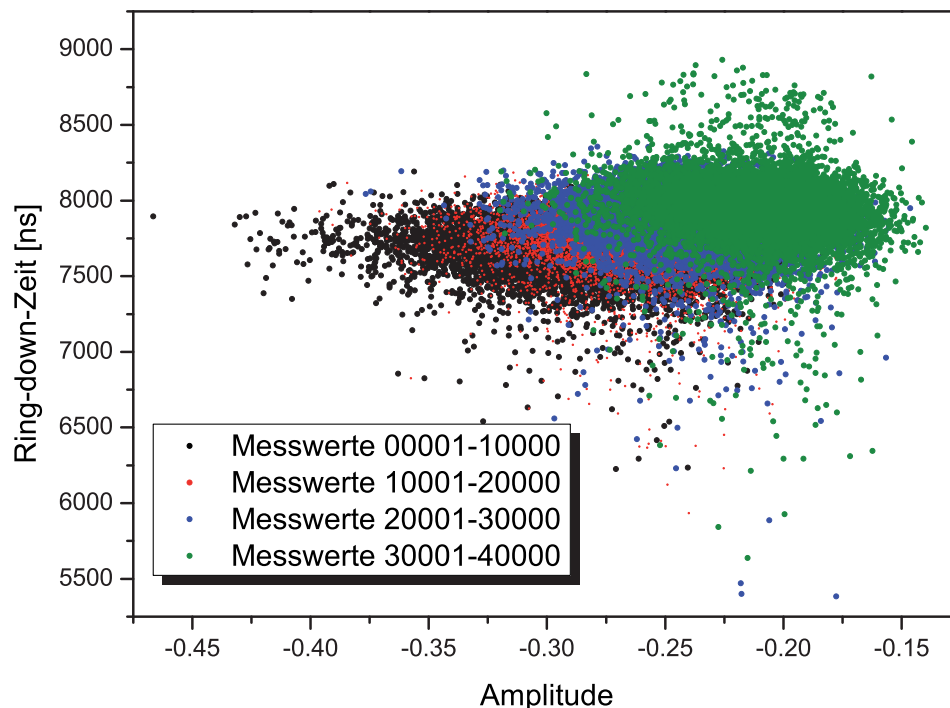
**Abbildung 4.14:** Links: Histogramm mit Gauss-Anpassung für eine Messung in der Methanflamme M2 bei  $27107.5\text{ cm}^{-1}$ . Rechts: Histogramm mit Gauss-Anpassung für eine Messung in der Methanflamme M3 bei der  $P_{28}$  CH-Resonanz bei  $27110.0\text{ cm}^{-1}$ .

sersystems selbst. So zeigen die Auftragungen gravierende Unterschiede zwischen der Messreihe unter atmosphärischen Bedingungen und im Vakuum. Die zusätzliche Verteilung der Messwerte unter atmosphärischen Bedingungen ist auf Streueffekte zurückzuführen und wird in Abschnitt 5.4 genauer diskutiert. Die dortigen Ausführungen werden zeigen, dass eine Rayleigh-Streuung ausgeschlossen werden kann und somit unter atmosphärischen Bedingungen die Mie-Streuung einen Einfluss auf die Ring-down-Zeit hat. Weiterhin zeigen sich starke Abweichungen in den Ring-down-Zeiten im resonanten und nicht resonanten Fall in Flammen, wie anhand der Messungen des CH-Radikals in der Methanflamme M2 demonstriert werden kann. Abbildung 4.15 zeigt eine ausgeprägte Verteilung der Ring-down-Zeit für die CH-Resonanz, die schon anfangs durch das Chi-Quadrat diagnostiziert wurde.

Ein weiterer Effekt ist die Ausbreitung in der x-Richtung. Bei gleicher Ring-down-Zeit ist hierbei eine Veränderung der Amplitude zu beobachten, die direkt mit der Stabilität



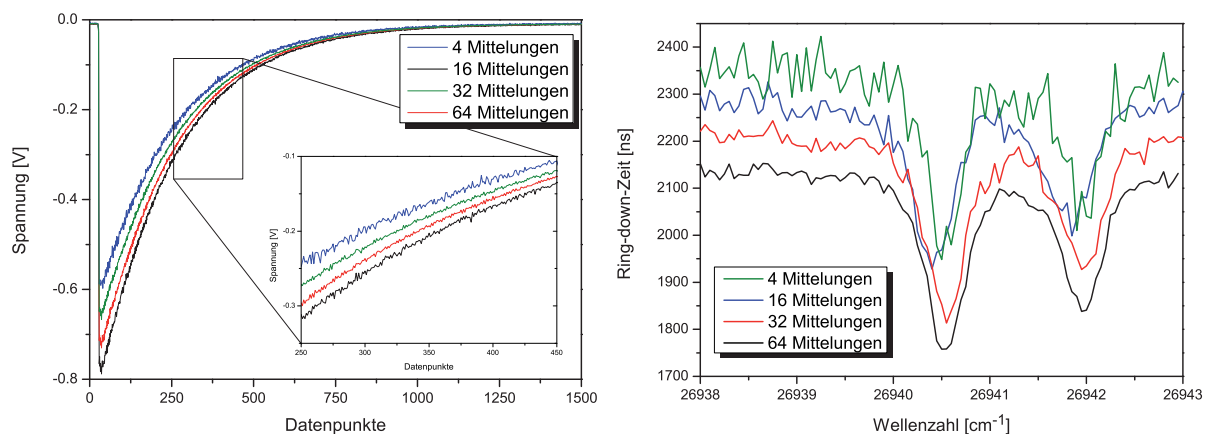
**Abbildung 4.15:** Jeweils 1000 Einzelpulsmessungen unter verschiedenen Bedingungen: Atmosphäre, Vakuum, mit Methanflamme ohne CH-Resonanz, mit Methanflamme mit CH-Resonanz.



**Abbildung 4.16:** 40000 Einzelpulsmessungen unter atmosphärischen Bedingungen. Die zeitliche Abfolge von jeweils 10000 Einzelmessungen ist farblich markiert.

des Lasers gekoppelt ist. Der Effekt wird deutlicher, wenn mehr Messwerte aufgenommen werden, wie es in Abb. 4.16 vorgenommen wurde. Insgesamt 40000 Einzelpulsmessungen sind in diesem Diagramm aufgeführt und zeigen deutlich den zeitlichen Versatz zu einer kleineren Amplitude. Da der Nd:YAG-Laser eine konstante Leistung liefert, kann vermutet werden, dass der Versatz durch den zerfallenden Farbstoff im ScanMate Pro-Farbstofflaser hervorgerufen wird und dadurch die Laser-Energie während der Messung signifikant sinkt. Weiterhin ist ersichtlich, dass mit fallender Amplitude die Streuung der Ring-down-Zeit signifikant zunimmt und damit die Genauigkeit des gemessenen Wertes abnimmt, da die Anpassung an die experimentellen Daten größere Toleranzen aufweist. Die hier aufgezeigten Messungen sind nur die ersten Ansätze in der Einzelpulsstatistik und sollen die Möglichkeiten des schnelleren Oszilloskops aufzeigen. Aufgrund des sich ergebenden Umfangs der Thematik war es im Rahmen der Arbeit nicht mehr möglich, eine umfassende Charakterisierung des gesamten Systems vorzunehmen. Insgesamt ist es denkbar, durch die hohe Speichertiefe des Oszilloskops eine parallel zur Datenaufnahme stattfindende Analyse durchzuführen und somit für den resonanten Fall die Genauigkeit in der Bestimmung der Ring-down-Zeit signifikant zu verbessern.

Die Auswirkungen der Mittelwertbildung auf das Messergebnis wird in Abb. 4.17 verdeutlicht. Zu sehen sind auf der linken Seite die Rohdatenbilder unterschiedlich gemittelter



**Abbildung 4.17:** Links: Rohdaten bei unterschiedlicher Anzahl der Mittelungen. Rechts: Ring-down-Zeiten durch monoexponentiellen Fit der jeweiligen gemittelten Kurven.

Kurven für eine Wellenlänge. In der Vergrößerung ist bei einer großen Zahl von Mittelungen geringeres Rauschen zu erkennen. Auf der rechten Seite ist ein Absorptionsspektrum des CH-Radikals in der Propenflamme P3 zu sehen. Während die Messungen mit 4 und 16 Mittelungen noch ein niedriges Signal-Rauschverhältnis haben, sind die Spektren bei 32 und 64 Mittelungen deutlich glatter und geben das Profil der Absorptionslinie besser wieder. Dies ist insbesondere in der quantitativen Anwendung von Interesse, da sich eine Genauigkeit in der absoluten Höhe oder der Fläche unter der Absorptionsbande direkt im Bestimmungsmaß der Konzentration widerspiegeln.

Mit einer zuvor angesprochenen Analyse der einzelnen Kurven sollte sich schon bei einer geringen Anzahl an Mittelungen ein vergleichbares Ergebnis erzielen lassen; die Auswirkungen sind somit direkt in einer gesteigerten Genauigkeit der Messmethode und in einer kürzeren Messzeit zu erwarten. Aufgrund der umfangreichen Umbaumaßnahmen und Renovierungen im Laborbereich war es nicht mehr möglich im Rahmen dieser Arbeit die Einzelpulsstatistik zu implementieren.

### Inbetriebnahme des iCCD-Kamerasystems

Für die in dieser Arbeit aufgenommenen zweidimensionalen LIF-Bilder wurde die intensivierte CCD-Kamera von Andor (iStar DH734) erstmalig zu Testzwecken eingesetzt, um Bedienbarkeit und Einsatzgebiet zu begutachten. Die technischen Daten der Kamera sind Kap. 4.4 zu entnehmen. Die Vorteile der Kamera gegenüber der Flamestar-II liegen im Bereich der Detektion, bedingt durch die höhere Auflösung, ein geringeres Nachleuchten des Phosphorschirms, ein insgesamt niedrigeres Grundrauschen sowie in der komfortablen Handhabung bzw. Programmbedienung. Die beiliegenden LABVIEW-Gerätetreiber konnten im Rahmen der Arbeit nicht mehr getestet werden, lassen aber die Option auf eine vollständige Integration der Kamera in das bestehende Steuerungsprogramm offen.

## 4.6 Modellierungen und Simulationen

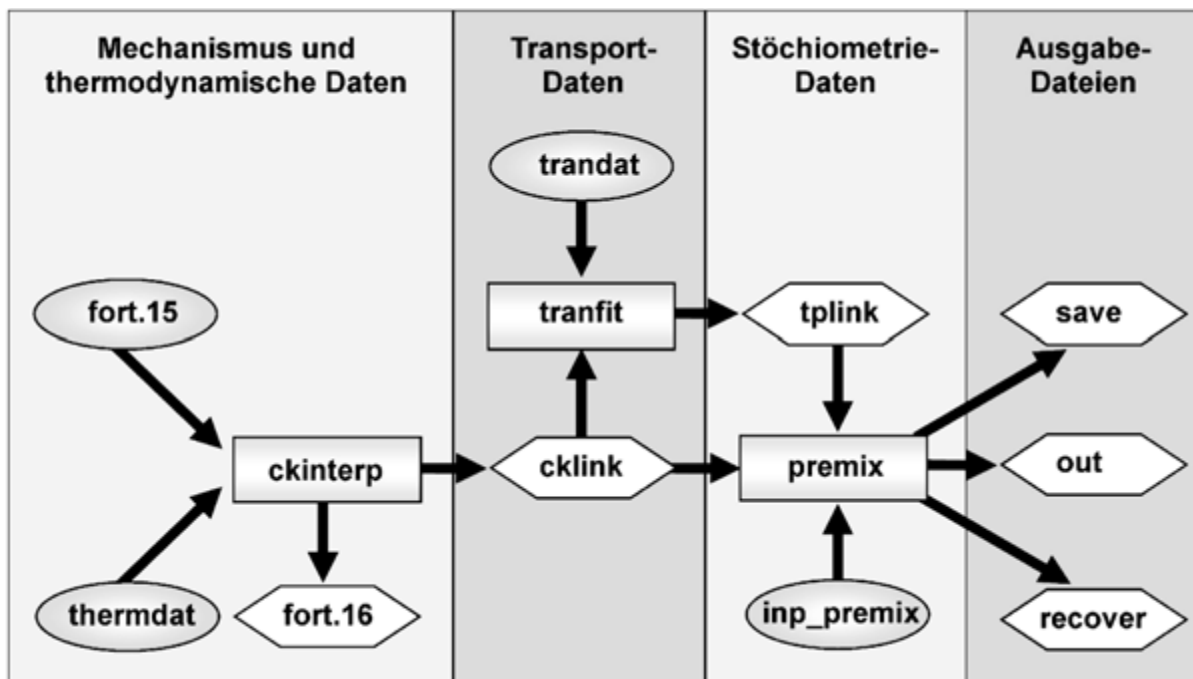
Im Rahmen der Arbeit kommen verschiedene Programme und Datenbanken zum Einsatz. Dabei wird generell zwischen der Modellierung von Flammen und der Simulation von Absorptions- und Fluoreszenzspektren unterschieden.

### 4.6.1 Modellierungen mit CHEMKIN-II

Modellierungen ermöglichen eine systematische Studie der komplexen Reaktionsvorgänge in Flammen. Simulationen von Flammen tragen durch quantitative Vergleiche der errechneten Molekül- und Radikalkonzentrationen mit den entsprechenden experimentellen Ergebnissen stark zum Verständnis der Flammenchemie bei. Die in dieser Arbeit verwendete Software CHEMKIN-II der Sandia National Laboratories ist ein numerisch arbeitendes Programmpaket, welches die reaktionskinetische Modellierung komplexer chemischer Vorgänge erlaubt<sup>[94]</sup>. Das CHEMKIN-II-Paket ist frei erhältlich, ab Version III wird es kommerziell vertrieben und bietet in der neuen Version im wesentlichen Geschwindigkeitsoptimierungen und eine graphische Benutzeroberfläche. CHEMKIN ermöglicht die Simulation von kompletten Verbrennungsprozessen bei individuell bestimmten Flammenzusammensetzungen. Dabei ist das PREMIX-Modul für diese Arbeit von besonderem Interesse, da sich hiermit laminare, vorgemischte Flammen berechnen lassen<sup>[95]</sup>. Das PREMIX-Modul bietet dabei die Möglichkeit zwei Flammenarten zu berechnen; zum einen lassen sich brennerstabilisierte und zum anderen adiabatische, sich frei ausbreitende Flammen simulieren.

Für diese Arbeit sind ausschließlich die brennerstabilisierten Flammen von Interesse. Die Berechnung erfolgt anhand einiger Parameter wie Druck, Massenstrom und Zusammensetzung der Flamme, wobei zwingend ein Temperaturprofil für die Simulation der jeweiligen Flamme benötigt wird. Die numerische Lösung liefert Flammengeschwindigkeiten und vor allem Konzentrationsprofile der Spezies in Flammen, die auf dem Brenner stabilisiert sind. Entscheidend für die Berechnung und Charakterisierung der Flammen sind dabei die verwendeten Mechanismen und Modelle für den jeweiligen Brennstoff, die das eigentliche Verständnis von den Verbrennungsprozessen prägen. Eine Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Mechanismen wird im nächsten Abschnitt präsentiert.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Modellierungen werden auf dem Sun-Cluster des Hochschulrechenzentrums der Universität Bielefeld berechnet<sup>[96]</sup>. Im Kern des Clusters (Sun, SF880) befinden sich acht 1200 MHz Prozessoren und 32 GB RAM, die mit SUN-OS 5.8 angesprochen werden.



**Abbildung 4.18:** Übersichtsschema von CHEMKIN-II. Die Strukturierung ist dabei folgende: *Rechteck* - Befehlssatz; *Oval* - Eingabeparameter; *Sechseck* - generierte Ausgabedatei.

Im Folgenden werden Grundzüge und das System definierende Gleichungen beschrieben; zum eingehenden Studium der einzelnen Module und Rechenoperationen sei auf die Dokumentation verwiesen<sup>[94]</sup>. Das primär für diese Arbeit wichtige PREMIX-Modul kann grob in vier Bereiche unterteilt werden, die in dem Übersichtsschema 4.18 graphisch dargestellt sind.

### 1. Mechanismus und thermodynamische Daten

Im ersten Schritt werden die thermodynamischen Daten aus der thermodynamischen Datenbank (*thermdat*) mit den Spezies des zugehörigen Gasphasenmechanismus (*fort.15*) durch den CHEMKIN-Interpreter (**ckinterp**) kombiniert. Zur Verfügung stehen mehrere Mechanismen, die in der Regel mit den zugehörigen thermodynamischen und kinetischen Datenbanken frei erhältlich sind; der Mechanismus selbst besteht aus einer Auflistung der Elemente, beteiligten Spezies und den daraus resultierenden Reaktionen. Gegenstand der hiesigen Untersuchungen sind drei unterschiedliche Mechanismen:

- GRI-Mech. - **G**as **R**esearch **I**nstitute
- MIT-Mech. - **M**assachusetts **I**nstitute of **T**echnology
- DLR-Mech. - **D**eutsches **L**uft- und **R**aumfahrtzentrum Stuttgart

Einer der wichtigen Mechanismen für die Gasphase ist der GRI-Mechanismus, der frei

über das Internet zugänglich ist<sup>[41]</sup>. Der Mechanismus wurde von der Universität von Kalifornien in Berkeley, der Stanford Universität, der Universität von Texas in Austin und dem SRI International mit Unterstützung durch das namensgebende Gas Research Institute (GRI) entwickelt. Der Reaktionsmechanismus GRI-Mech 3.0 ist für die Verbrennung von Methan bzw. Erdgas entwickelt worden. Er berücksichtigt 325 verschiedene Elementarreaktionen zwischen 53 Molekülen und Atomen und konnte anhand einer Vielzahl von Experimenten bei der Verbrennung von Methan bestätigt werden. Der validierte Temperaturbereich liegt zwischen 1000 K und 2500 K und der Druckbereich zwischen 13 mbar und 10 bar. Der Mechanismus ist allerdings auf C1- bis C3-Brennstoffe beschränkt und beschreibt Rußbildungsmechanismen durch die unzureichende Integration kleinerer polyzyklischer Kohlenwasserstoffe (PAH) als Rußvorläufer nur mangelhaft. Daher werden zwei weitere Mechanismen in der vorliegenden Arbeit untersucht, die eine wesentlich komplexere Struktur haben und die Verbrennungsschemie höherer Kohlenwasserstoffe wie des hier untersuchten *cyclo*-Pentens beschreiben.

Hier ist zunächst der Mechanismus von Richter und Howard vom Massachusetts Institute of Technology zu nennen, der mit ca. 800 Elementarreaktionen und 157 Spezies bis zur Masse 202 amu das PAH-Wachstum von Naphthalin bis hin zu Koronen (C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>) detailliert beschreibt. Allerdings wird dieser Mechanismus seit 2002 aufgrund persönlicher Faktoren nicht mehr weiter entwickelt. Eine neuere Entwicklung stellt der in dieser Arbeit untersuchte und erweiterte Mechanismus des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt DLR<sup>[97]</sup> dar, der für verschiedene Brennstoffe in laminaren, vorgemischten Flammen bei hohen Drücken und für Stoßrohrexperimente entwickelt wurde. Der DLR-Mechanismus beinhaltet 174 Spezies bis zu einer Masse von 370 amu und im Grundgerüst 687 Reaktionen. Für eine Modellierung der *cyclo*-Pentenflamme wurde von Kamphus und Braun-Unkhoff ein Submechanismus in die Modellierung aufgenommen<sup>[98]</sup>, der in seiner Arbeit validiert werden konnte<sup>[77,99]</sup>.

Die ausgewählten Reaktionen werden mit den thermodynamischen Daten kombiniert, wobei die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  über die Arrheniusgleichung bestimmt werden.  $A$  ist der Arrhenius-Faktor (cm<sup>3</sup>/mol · s · K),  $\beta$  der Temperaturexponent,  $E_a$  die Aktivierungsenergie (cal/mol) und  $R$  die allgemeine Gaskonstante:

$$k = A \cdot T^\beta \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)} \quad (4.18)$$

Ebenfalls in der *thermdat* Datei vorhanden sind die Gleichgewichtskonstanten, die für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktionen benötigt werden. Die Verknüpfung von Mechanismen und thermodynamischen Daten resultiert in zwei



Ausgabedateien; einer ASCII-Datei *fort.16* zur Kontrolle und einer Binär-Datei (*cklink*) für die weitere Berechnung.

## 2. Transport-Daten

Die generierten Daten aus *cklink* werden mit den Daten aus einer Transportdatenbank (*trandat*) durch den CHEMKIN-Interpreter **tranfit** verknüpft. In der Datenbank sind Wärmeleitfähigkeiten und Diffusionskoeffizienten für die im Mechanismus auftretenden Spezies vorhanden. Die Ausgabe erfolgt in der Binär-Datei *tplink*.

## 3. Stöchiometrische Daten

Im letzten Schritt der Berechnung verknüpft das Programm **premix** die zuvor erstellten *tplink* und *cklink* Dateien mit der Eingabedatei *inp\_premix* und berechnet die Molenbrüche der im Mechanismus enthaltenen Spezies in Abhängigkeit vom Abstand zur Brenneroberfläche<sup>[95]</sup>. Durch Editieren der *inp\_premix* können ganz individuelle Flammen nach eigenen Vorgaben untersucht werden.

Zu den wichtigsten variablen Parametern gehören Flussraten, Druckbedingungen und Molenbrüche der Edukte. Weiterhin ist ein Temperaturverlauf der Flamme und die Abschätzung der Molenbrüche von Intermediaten, Zwischenprodukten und Produkten in der Datei vorhanden. Dabei ist es vorteilhaft, möglichst genaue Werte für die Molenbrüche und die Temperatur vorzugeben, um zu einem möglichst schnellen und genauen Ergebnis zu kommen.

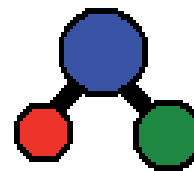
## 4. Ausgabe und Auswertung

Eine erste Iteration des **premix**-Programms liefert drei Dateien: Die Ausgabedatei *out*, *save* und *recover*. In der ASCII-Datei *out* sind Temperaturverlauf und Konzentration der Spezies in Abhängigkeit von der Brenneroberfläche aufgeführt. Die Datei *recover* kann als neuer Startpunkt für weitere Iterationen verwendet werden, um genauere Werte und größere Abstände zur Brenneroberfläche zu erhalten. In der Datei *save* sind zusätzlich Sensitivitätsdaten vorhanden, die für eine Sensitivitätsanalyse oder Bildungsratenanalyse (engl. rate of production, ROP) benötigt werden. Die ROP wichtet einzelne Reaktionen und identifiziert dominierende Schritte im Mechanismus.

## 4.6.2 Weitere Programme

### PGOPHER

PGOPHER ist ein von Western *et al.* an der Universität Bristol entwickeltes Programm, um Rotationsabsorptionsspektren zu simulieren und an experimentelle Daten anzufitten<sup>[100]</sup>. Dabei liefert es die gesamte Infrastruktur für die Simulation bestimmter Moleküle oder Atome in einer Art Baukastensystem, in das alle strukturellen und quantenmechanischen Eigenschaften eingehen. Es können lineare Moleküle für die Hund'schen Kopplungsfälle a und b, sowie symmetrische und asymmetrische Kreisel generiert werden, wobei verschiedene Effekte wie z.B. ungepaarte Elektronen oder der Einfluss des Kernspins berücksichtigt werden.



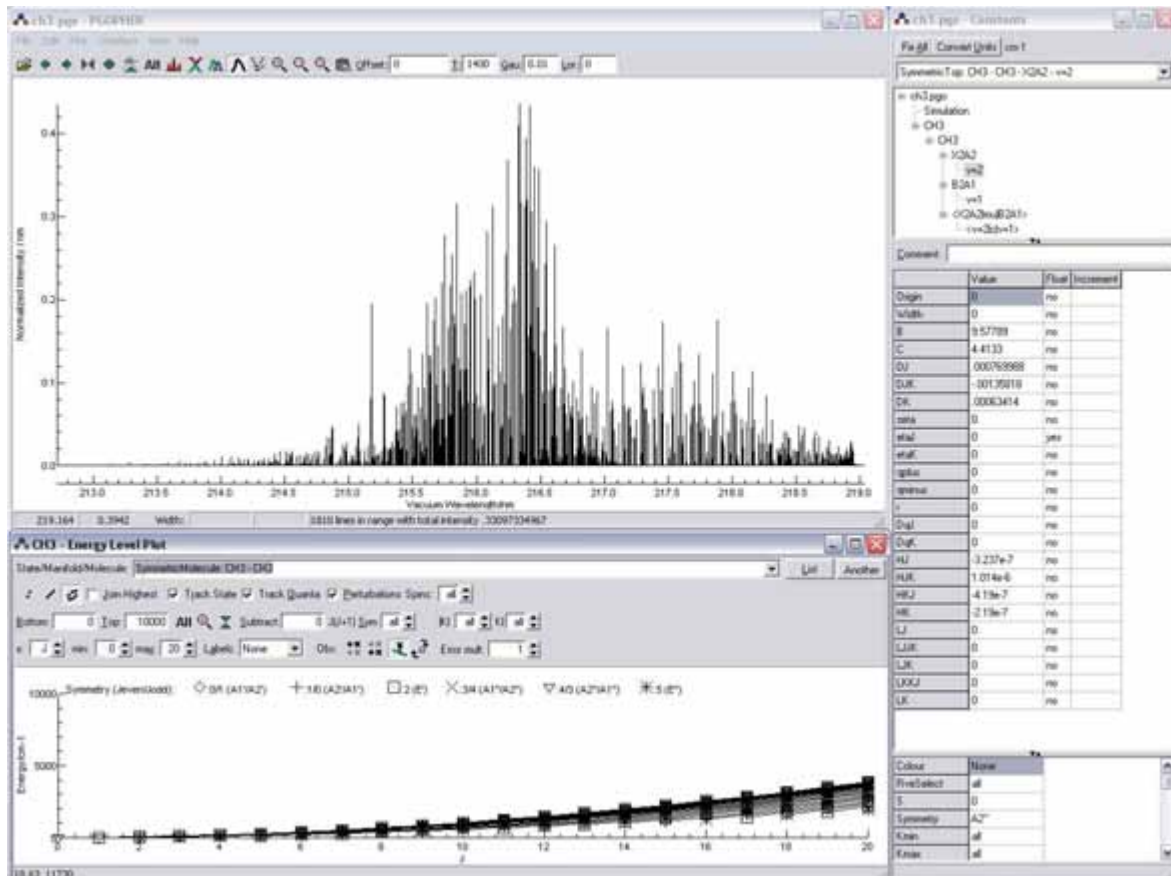
Die spektroskopischen Daten werden für die einzelnen Zustände benötigt, um die gewünschten Übergänge zu simulieren. Die erhaltenen Linienspektren können anschließend mit Gauss- oder Lorentzfunktionen beliebig gefaltet werden und auch eine Spektrensimulation für bestimmte Temperaturen ist möglich. Dabei besteht die Option, einzelne Parameter frei laufen zu lassen, wodurch beispielsweise eine Anpassung einer Simulation an ein experimentelles Spektrum möglich ist und auf diese Weise die Temperatur bestimmt werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Programm für die Simulation von Absorptionsspektren für das CH<sub>3</sub>-Radikal und das C<sub>2</sub>-Molekül, sowie die spektroskopische Zuordnung einzelner Übergänge eingesetzt.

Abbildung 4.19 zeigt die graphische Benutzeroberfläche von PGOPHER 2.5.253, die eine einfache Handhabung ermöglicht. Das Fenster auf der rechten Seite zeigt die spektroskopischen Daten für einen elektronischen Zustand, die aus Datenbanken wie dem NIST Chemistry Webbook<sup>[101]</sup> oder den klassischen Herzberg-Werken entnommen werden können. Das Programm selbst kann von der Internetseite bezogen werden und wird für die Betriebssysteme Microsoft Windows, Linux und Apple Mac kostenlos angeboten.

### HITRAN

HITRAN (*H*igh-resolution *t*ransmission molecular absorption database) ist eine Zusammenstellung spektroskopischer Parameter, die vorwiegend in der Atmosphärenchemie genutzt werden, um Absorption und Emission von Licht in der Atmosphäre vorherzusagen und zu simulieren. Das Projekt wurde 1960 von den Air Force Cambridge Research Laboratories (AFCRL) ins Leben gerufen. Die Datenbank wird seitdem ständig aktualisiert und ergänzt. Inzwischen ist die HITRAN-Datenbank ein anerkannter internationaler





**Abbildung 4.19:** Graphische Oberfläche des Programms PGOPHER für die Simulation und spektroskopische Zuordnung von Absorptionsspektren. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, durch eine Anpassung eines theoretischen Spektrums an experimentelle Daten die Temperatur zu bestimmen.

Standard für terrestrische Atmosphärensensorik<sup>[102]</sup>, Übergangssimulationen, grundlegende spektroskopische Untersuchungen und Umweltverschmutzungsanalytik<sup>[103][104]</sup>.

In dieser Arbeit wird die frei zugängliche HITRAN2004-Datenbank v12.0 verwendet, die im Juni 2004 veröffentlicht wurde und ständig aktualisiert wird. Sie beinhaltet 1734469 spektrale Übergänge für 37 Spezies. Die heutige Plattform für die HITRAN-Datenbank ist die JavaHAWKS Software (Java *H*itran *A*tmospheric *W*orkstation), die für MS Windows, UNIX und MAC OS Systeme zur Verfügung gestellt wird. Hiermit lassen sich gezielt die spektroskopischen Daten ermitteln und exportieren. Die für diese Arbeit wichtigen Daten umfassen Übergangsfrequenzen, Linienintensitäten und Einstein-Koeffizienten der Absorption. Die Benutzeroberfläche von JavaHAWKS 2004 ermöglicht neben der Simulation der gewünschten Daten für bestimmte Temperaturen auch grafische Darstellungen von Linienspektren; HITRAN sieht allerdings ausschließlich die Simulation von Vibrations-Rotationspektren vor.

## LIFBASE

Die Zuordnung und Interpretation der in dieser Arbeit experimentell bestimmten Spektren des OH- und CH-Radikals werden mit dem Simulationsprogramm LIFBASE von Luque und Crosley vorgenommen<sup>[105]</sup>. Das über die Homepage frei zugängliche Programm für MS Windows beinhaltet umfangreiche Datenbanken mit Linienpositionen, Übergangswahrscheinlichkeiten sowie Emissions- und Absorptionskoeffizienten für die wichtigen Intermediate OH, CH und CN. LIFBASE ermöglicht über ein intuitives grafisches Interface die Simulation von Absorptions- und Emissionsspektren unter Berücksichtigung wichtiger Parameter wie Druck, Temperatur oder instrumenteller Linienverbreiterung. Darüber hinaus werden Besetzungsdichten und spektrale Zuordnungen angegeben.



## DLR FIT-ROUTINE: LIF SIMULATION

Die Auswertung der NO-Fluoreszenzspektren wird in dieser Arbeit mit einer Fit-Routine des DLR<sup>[93]</sup> durchgeführt, dass durch eine iterative Anpassung eines theoretischen Spektrums die Temperatur bestimmt. Bei der Iteration wird auf die Chi-Quadratverteilung minimiert, so dass das Ergebnis der Routine stark von den Startparametern abhängt. Das Programm läuft unter MS DOS und benötigt eine gleichmäßige x-Achse, da ansonsten der Fit-Algorithmus nicht konvergiert. Zu diesem Zweck werden die experimentellen Daten zunächst über ein MS Excel-Makro interpoliert und durch eine Anpassung der charakteristischen Emissionslinien eine erste Temperatur bestimmt, die als Startparameter für die im Anschluss erfolgende Fit-Routine dient. Die Ausgabe des DLR-Programms erfolgt als ASCII-Zeichenkodierung und gibt neben der bestimmten Temperatur das simulierte Spektrum und die Abweichung vom experimentellen Spektrum an.





*states that something is possible, he is almost certainly right. When he states that something is impossible, he is very probably wrong.*

ARTHUR C. CLARKE

## Kapitel 5

# Speziesdetektion und Methodik

In diesem Kapitel wird die Herangehensweise in der Speziesdetektion und die Diskussion der methodischen Verfahren in den Mittelpunkt gestellt. Im ersten Abschnitt werden die in dieser Arbeit spektroskopisch untersuchten Spezies  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}_2$  und  $\text{CH}_2\text{O}$  vorgestellt und die Detektion sowie die Berechnung der quantitativen Daten näher erläutert. Dabei findet anhand ausgewählter Spezies die Weiterentwicklung und Etablierung der eingesetzten optischer Methoden statt.

In dem zweiten Abschnitt des Kapitels wird ein kurzer Überblick über moderne Methoden der Temperaturbestimmung aufgeführt, um dann die in dieser Arbeit verwendeten Techniken einzugliedern. Dabei werden zwei komplementäre, nichtinvasive Techniken eingesetzt: Die CRDS-Thermometrie und die LIF-Thermometrie am NO-Radikal. Die Methoden werden auf ihre Eignung für die hier vorgestellten Flammensysteme untersucht und diskutiert.

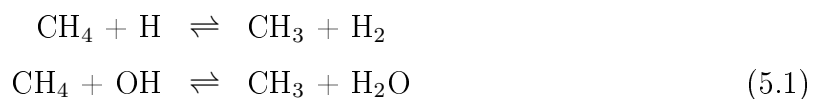
Anschließend wird auf die spektroskopischen Techniken näher eingegangen, die im Rahmen dieser Arbeit neu aufgebaut wurden. Dabei nimmt vor allem die neue Kombination der LIF- und CRD-Technik eine zentrale Rolle ein, die quasi-simultane Absorptions- und Fluoreszenzmessungen erlaubt. Es werden Vor- und Nachteile der jeweiligen Technik herausgearbeitet und der überlegene kombinatorische Einsatz der komplementären Methoden betrachtet. Eine weitere wichtige Facette bildet der nachfolgende Vergleich optischer und massenspektrometrischer Datensätze an ausgewählten Spezies. Präsentiert werden Konzentrationsprofile relevanter Spezies, die mit beiden Techniken detektiert werden können und einen wichtigen ersten Schnittpunkt der unterschiedlichen Untersuchungsmethoden bilden.

Das Kapitel endet mit einer umfassenden Betrachtung des "nicht-resonanten"-Effektes in der CRD-Spektroskopie, der für einen Versatz der Basislinie bei unterschiedlichen Flammhöhen verantwortlich ist und erstmals als vollständig verstanden gilt.

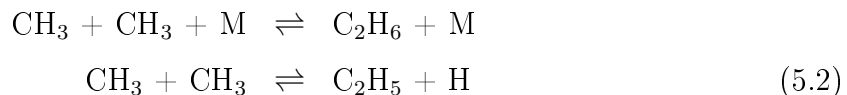
## 5.1 Detektion und Analytik der Verbrennungsspezies

### 5.1.1 Das CH<sub>3</sub>-Radikal

Das Methyl-Radikal ist eines der wichtigsten primären Intermediate in der Verbrennungschemie. Bei der Oxidation von Methan ist die Bildung des CH<sub>3</sub>-Radikals der erste Schritt im Reaktionsmechanismus, weshalb ihm eine Schlüsselposition zukommt. Erst nach der Bildung des Methyl-Radikals spaltet sich der Mechanismus in die verschiedenen Reaktionskanäle auf, wie später in Abschnitt 6.3.1 ausführlich gezeigt wird. Die beiden ersten Schritte im GRI 3.0 Verbrennungsmechanismus des Methans lauten:



Während die Bildung des CH<sub>3</sub>-Radikals weitgehend geklärt scheint, werden weitere Reaktionskanäle kontrovers diskutiert. So wird bislang angenommen, dass C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> und Radikale mit zwei Kohlenstoffspezies wie C<sub>2</sub>O<sup>[106-108]</sup> in den ersten Schritten der Verbrennung über schnelle H-Kanäle CH<sub>2</sub>CO und CHCO bilden und somit die C2- und C1-Spezies verknüpfen. Die Rückbildung der C2-haltigen Spezies ist dabei schwieriger und es wird von einer Rekombination der CH<sub>3</sub>-Radikale<sup>[109]</sup> oder der Reaktion mit Kohlenstoffradikalen<sup>[106,110]</sup> ausgegangen:



Diese Reaktionen sind unter kinetischen Gesichtspunkten allerdings träge, weshalb von recht hohen Konzentrationen ausgegangen wird, um auf einer einflussreichen Zeitskala von 100 bis 500  $\mu\text{s}$  mit anderen Reaktionskanälen zu konkurrieren. Rechnungen ergeben für atmosphärische Bedingungen, dass eine CH<sub>3</sub>-Teilchendichte von  $6.5 \cdot 10^{16}$  Teilchen  $\cdot \text{cm}^{-3}$  (1.8 %) benötigt wird, um Halbwertszeiten von 10  $\mu\text{s}$  zu beobachten. Ob solch hohe Konzentrationen in den verschiedenen Brennstoffen tatsächlich vorliegen, gilt es zu untersuchen. Aufgrund seiner großer Bedeutung für die Flammenchemie besteht der Wunsch nach sensitiven, quantitativen Detektionsmethoden für das CH<sub>3</sub>-Radikal. Für eine direkte Bestimmung in Flammen sind insbesondere optische Methoden geeignet, da kleine radikalische Spezies mit massenspektrometrischen Techniken nicht hinreichend nachgewiesen werden können. Untersuchungen des CH<sub>3</sub>-Radikals fanden im UV-Bereich

bei 216 nm und im mittleren IR-Bereich bei  $3100 \text{ cm}^{-1}$  statt<sup>[111,112]</sup>. Der  $\nu_3$  vibronische Übergang im IR-Bereich ist dabei um ein Vielfaches schwächer als der elektronische Übergang im UV, weshalb dieser Bereich bevorzugt wird<sup>[113]</sup>. Die optischen Methoden sind im Fall des  $\text{CH}_3$ -Radikals allerdings eingeschränkt; so ist die Standardmethode der laserinduzierten Fluoreszenz vollkommen ungeeignet und eine Detektion eines Fluoreszenzsignals nicht möglich. Grund hierfür ist die schnelle Prädissociation des elektronisch angeregten Zustands, weshalb vornehmlich Absorptionstechniken zur optischen Bestimmung eingesetzt werden<sup>[114]</sup>. Daher wird in dieser Arbeit der  $B^2A'_1 \leftarrow X^2A''_2$  Übergang mittels der CRD-Methode im ultravioletten Bereich untersucht.

### Spektroskopie und Spektrensimulation

Das erste elektronisch angeregte Spektrum des  $\text{CH}_3$ -Radikals wurde von Herzberg und Shoosmith im Jahre 1956 im UV-Bereich aufgenommen<sup>[115]</sup> und später von Herzberg analysiert<sup>[116]</sup>. Dabei weist er auf die schwierige spektrale Zuordnung und Charakterisierung hin. Zum einen bedingt die starke Prädissociation das Fehlen einer Rotationsstruktur, was dem Spektrum eine breite und glatte Erscheinung gibt. Zudem treten andere Absorptionen in diesem Bereich auf, die das Spektrum überlagern.

Im Allgemeinen ist das spektrale Bild des  $B^2A'_1 \leftarrow X^2A''_2$  Übergangs aus zwei Komponenten zusammengesetzt: Dem Maximum des R-Bandes bei 215.7 nm und dem Maximum des P+Q-Bandes bei 216.4 nm. Um eine eindeutige Zuweisung des experimentellen Spektrums vornehmen zu können, wird zunächst ein theoretisches Absorptionsspektrum erstellt. Dieses ermöglicht darüber hinaus eine exakte Charakterisierung des untersuchten Bereiches auf mögliche überlagernde Absorptionen anderer Spezies, die über einen Vergleich identifiziert werden. Die relativen Intensitäten der Absorptionslinien  $I_{abs}$  werden aus der Formel für das parallele Band eines symmetrischen Rotors (engl. symmetric top) berechnet:

$$I_{abs} = C_s \cdot \nu_{P,Q,R} \cdot A_{KJ} \cdot g_{KJ} \cdot e^{\frac{-F_v(J,K) \cdot h \cdot c}{k_b \cdot T}} \quad (5.3)$$

$I_{abs}$	Relative Intensität der Absorptionslinie
$C_s$	Konstante des jeweiligen Vibrationsüberganges
$\nu_{P,Q,R}$	Wellenzahl des jeweiligen Vibrationsüberganges
$A_{KJ}$	Linienstärke der Rotationslinien mit den Quantenzahlen K und J
$g_{KJ}$	Statistische Gewichtung mit den Quantenzahlen K und J
$F_v(J, K)$	Rotationsenergie mit den Quantenzahlen K und J



Im Folgenden wird nun auf die Berechnung der einzelnen Faktoren eingegangen. Dabei wird die Konstante  $C_s$  im weiteren Verlauf nicht weiter betrachtet, da nur Intensitätsverhältnisse von Interesse sind.

Wie schon erwähnt, besteht der  $B^2A'_1 \leftarrow X^2A''_2$  Übergang aus den drei Zweigen P, Q und R, die in Summe das gesamte Band ergeben. Für eine vollständige Berechnung werden die Linienpositionen einer Absorption in jedem einzelnen Zweig berechnet:

$$\begin{aligned}\nu_P &= \nu_0^n + (B' + B'') \cdot (-J) + (B' + B'') \cdot (-J)^2 && \text{P-Zweig} \\ \nu_R &= \nu_0^n + (B' + B'') \cdot (J + 1) + (B' + B'') \cdot (J + 1)^2 && \text{R-Zweig} \\ \nu_Q &= \nu_0^n + (B' + B'') \cdot J + (B' + B'') \cdot J^2 && \text{Q-Zweig}\end{aligned}\quad (5.4)$$

$\nu_0^n$	Beginn des jeweiligen Zweiges
$B'$	Senkrechte Rotationskonstante im angeregten Zustand
$B''$	Senkrechte Rotationskonstante im Grundzustand

Der Bandenursprung des jeweiligen Zweiges wird mit folgender Gleichung berechnet:

$$\nu_0^n = \nu_0 + [(C' + C'') - (B' + B'')] \cdot K^2 \quad (5.5)$$

$\nu_0$	Grundzustandstermenergie
$C'$	Parallele Rotationskonstante im angeregten Zustand
$C''$	Parallele Rotationskonstante im Grundzustand

Die Berechnung erfolgt mit den in Tab. 5.1 aufgeführten Konstanten, die der umfassenden Übersichtsarbeit von Jacox<sup>[117]</sup> zu entnehmen sind; die Daten selbst sind auf Herzberg<sup>[116]</sup> zurückzuführen.

El. Zustand	Symbol	Wert [cm <sup>-1</sup> ]
$X^2A''_2$	$\nu_0$	46205
	$B''$	9.5278
	$C''$	4.4133
$B^2A'_1$	$B'$	8.8266
	$C'$	4.7420

**Tabelle 5.1:** Grundzustandstermenergie und Rotationskonstanten B und C des CH<sub>3</sub>-Radikals im Grund- und angeregten Zustand zur Berechnung der Bandenursprünge<sup>[117]</sup>.

Die Linienstärke der Rotationslinien  $A_{KJ}$  wird für die einzelnen Banden berechnet nach:

$$\begin{aligned}
 P(\Delta = -1) & : A_{KJ} = \frac{J^2 - K^2}{J \cdot (2J + 1)} \\
 R(\Delta = +1) & : A_{KJ} = \frac{(J + 1)^2 - K^2}{(J + 1) \cdot (2J + 1)} \\
 Q(\Delta = 0) & : A_{KJ} = \frac{K^2}{J \cdot (J + 1)}
 \end{aligned} \tag{5.6}$$

Die statistische Gewichtung  $g_{KJ}$  ist gegeben durch:

$$\begin{aligned}
 g_{KJ} &= 2J + 1 \quad \text{für } K = 0 \\
 g_{KJ} &= 2 \cdot (2J + 1) \quad \text{für } K \neq 0
 \end{aligned} \tag{5.7}$$

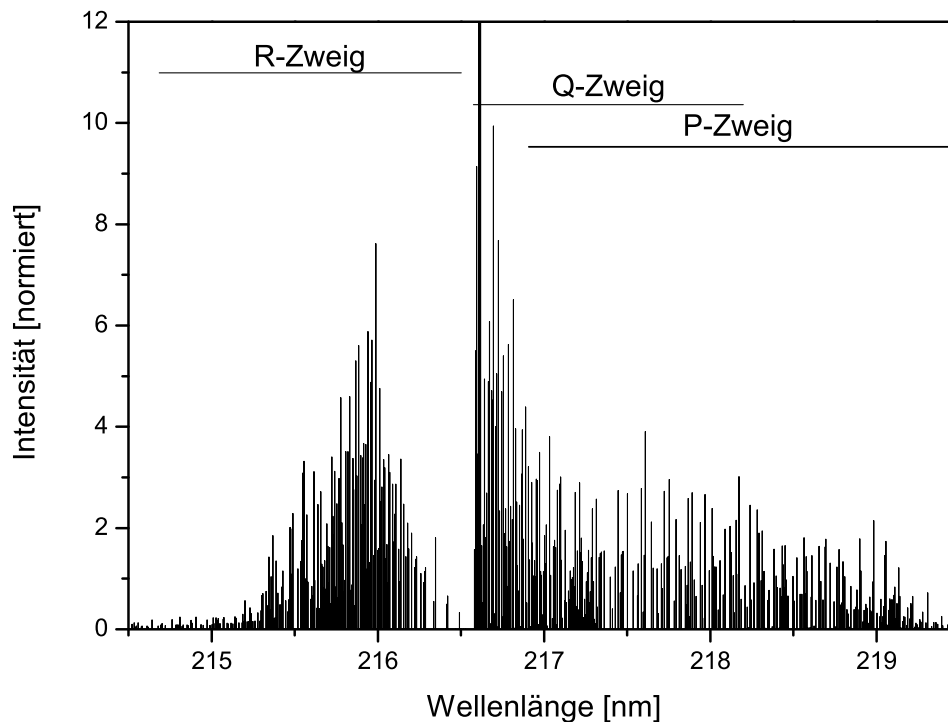
Die Rotationsenergien des Grundzustandes  $F_v(J, K)$  werden berechnet nach Lombardi<sup>[111]</sup> und Yamada<sup>[118]</sup>. Die verwendeten Konstanten sind in Tab. 5.2 aufgeführt.

$$\begin{aligned}
 F_v(J, K) &= E + B \cdot J \cdot (J + 1) + (C - B) \cdot K^2 - D_J \cdot J^2 \cdot (J + 1)^2 \\
 &\quad - D_{JK} \cdot J(J + 1) \cdot K^2 - D_K \cdot K^4 + H_J \cdot J^3 \cdot (J + 1)^3 \\
 &\quad + H_{JK} \cdot J^2 \cdot (J + 1) \cdot K^2 + H_{KJ} \cdot J \cdot (J + 1) \cdot K^4 \\
 &\quad + H_K \cdot K^6
 \end{aligned} \tag{5.8}$$

El. Zustand	Symbol	Wert [cm <sup>-1</sup> ]
$X^2A_2''$	E	0
	$D_J$	0.00076999
	$D_{JK}$	-0.000634
	$D_K$	0.000634
	$H_J$	-0.00000032
	$H_{JK}$	0.000001
	$H_{KJ}$	-0.0000004
	$H_K$	-0.0000002

**Tabelle 5.2:** Verwendete Konstanten zur Berechnung der Rotationsenergien des Grundzustandes  $F_v(J, K)$ <sup>[118]</sup>.

Die Berechnung des Linienspektrums erfolgt mit dem in Abschnitt 4.6.2 vorgestellten Programm PGOPHER. Für die Berechnung wird CH<sub>3</sub> als planares Molekül angenommen, das der Punktgruppe D<sub>3h</sub> angehört. Das Spektrum wird zunächst für eine Temperatur



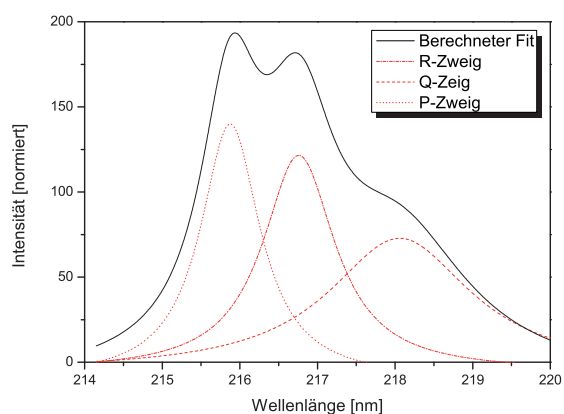
**Abbildung 5.1:** Simuliertes CH<sub>3</sub> Linienspektrum des  $B^2A'_1 \leftarrow X^2A''_2$  Übergangs für 1800 K.

von 1800 K berechnet und die Obergrenze der Quantenzahlen bei  $J = 30$  und  $K = 11$  gesetzt, da die Intensitäten darüber hinaus nicht signifikant sind und die Rechenzeit drastisch reduziert wird. Das erhaltene Linienspektrum ist in Abb. 5.1 dargestellt und zeigt deutlich die drei Bandenstrukturen.

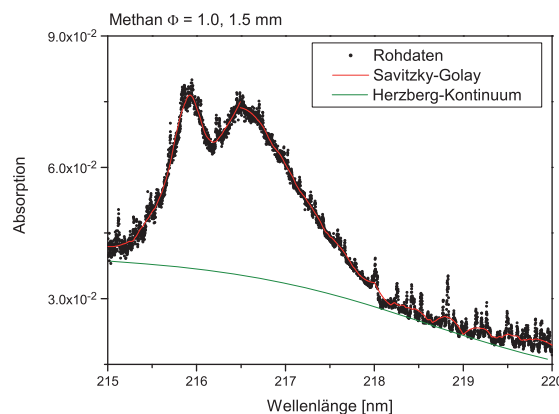
Um einen Vergleich mit den experimentellen Daten zu ermöglichen, wird die gravierende Linienverbreiterung durch die starke Prädissoziation des angeregten Zustandes in die Simulationsrechnung eingebracht. Es wird angenommen, dass die Absorptionslinien durch die Prädissoziation eine Lorentzform haben und so die spektrale Feinstruktur verloren geht. Die Prädissoziationsverbreiterung wird von Troe auf  $60 \text{ cm}^{-1}$  geschätzt<sup>[119]</sup>, während Davidson *et al.* von  $100 \text{ cm}^{-1}$  berichten<sup>[120]</sup>. Für die Anpassung an die experimentellen Daten hat sich die Faltung jeder einzelnen Linie mit einer Lorentzhalbwidthsbreite von  $100 \text{ cm}^{-1}$  bewährt, da diese den experimentellen Daten am besten entspricht. Das erhaltene gefaltete Spektrum ist in Abb. 5.2 zu sehen. Um die Struktur zu verdeutlichen, sind die einzelnen Banden eingezeichnet, die in Summe das Gesamtspektrum ergeben.

Zum Vergleich ist in Abb. 5.3 ein experimentell bestimmtes Spektrum dargestellt, das nicht korrigiert und kalibriert wurde. Für eine bessere Übersicht der eigentlichen Struktur des CH<sub>3</sub>-Radikals wird eine Savitzky-Golay-Glättung 5. Ordnung angewendet, die als rote Kurve eingezeichnet ist. Der Vergleich mit dem berechneten Spektrum zeigt eine

hervorragende Übereinstimmung, so dass die dominierenden Absorptionen eindeutig dem  $B^2A_1' \leftarrow X^2A_2''$  Übergang des  $\text{CH}_3$ -Radikals zugeordnet werden können. Der P-Zweig ist in der Messung nicht so stark ausgeprägt, wie in der Berechnung. Grund hierfür ist die gewählte Temperatur von 1800 K für die Simulation, die zwar den P-Zweig verdeutlicht, jedoch für die hier vermessene Flamme etwas zu niedrig gewählt ist; bei höheren Temperaturen wird der Verlauf des P-Zweiges flacher und geht in der Flanke des R-Zweiges unter. Im Vergleich zum simulierten Spektrum fallen allerdings zwei weitere, gravierende Unterschiede auf: Zum einen ist eine Feinstruktur erkennbar und zum anderen wird das Spektrum von einer breitbandigen Untergrundabsorption überlagert.



**Abbildung 5.2:** Berechnetes  $\text{CH}_3$ -Spektrum für 1800 K und einer Lorentz-Halbwertsbreite von  $100 \text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 5.3:** Rohdaten-Spektrum mit Savitzky-Golay-Glättung (rot) und Untergrundabsorption (grün).

Die beobachtete Feinstruktur konnte durch Sick und Szabadi eindeutig dem Sauerstoff zugeordnet werden<sup>[121, 122]</sup>. Bei den schmalen Absorptionen handelt es sich um B-X Übergänge der Schumann-Runge-Banden, wobei vornehmlich aus den höheren Schwingungsniveaus  $v'' = 3-5$  des elektronischen Grundzustandes angeregt wird. Diese erstrecken sich über den gesamten untersuchten Bereich, sind aber sehr schwach und haben selbst bei 2000 K Absorptionskoeffizienten von unter  $0.5 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ . Die Untersuchungen von Sick haben durch Simulation der Sauerstoffspektren gezeigt, dass der Bereich bei 216.5 nm frei von jeglicher Sauerstoff-Interferenz ist. So reicht die spektrale Auflösung des CRD-Systems problemlos aus, um zwischen einer  $\text{O}_2$ - und einer  $\text{CH}_3$ -Absorption unterschieden zu können.

Für die gemessene Untergrundabsorption werden in der Literatur verschiedene Möglichkeiten diskutiert. In erster Linie wird die Breitbandabsorption den Kohlenwasserstoffen mit Doppel- oder Dreifachbindungen zugeschrieben; die größten Absorptionsquerschnitte weisen dabei die Spezies Acetylen, Ethylen und Propen auf<sup>[113]</sup>. Bei der Betrachtung des Acetylens wird für den Wellenlängenbereich der  $\tilde{A}^1A_u \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+$ -Übergang erwartet<sup>[123]</sup>,

dessen  $3^4_0$ -Band bei 215.95 nm einen charakteristischen R-Bandenkopf aufweisen soll<sup>[124]</sup>. Dieser wird in den hier aufgenommenen Spektren der Methanflammen nicht beobachtet. Bei hohen Temperaturen wird allerdings eine breitbandige Absorption durch das Acetylen gebildet, die im Bereich von 210 bis 237 nm zu einer Untergrundabsorption führt. Werden höhere Kohlenwasserstoffe als Brennstoff verwendet, so nimmt die Acetylenkonzentration und damit auch die Untergrundabsorption tendenziell zu.

Der größte Teil der breitbandigen Absorption wird in dieser Arbeit deshalb dem Sauerstoff des Herzberg-Kontinuums von molekularem  $O_2$  zugeordnet. Das Kontinuum erstreckt sich von 206 bis 244 nm und wird bislang in der Literatur nicht mit der Untergrundabsorption in Flammen in Zusammenhang gebracht. Es handelt sich dabei um Übergänge in das  $^3\Sigma_u^+$ -Niveau, die ein kontinuierliches Spektrum (das so genannte Herzberg-Kontinuum) erzeugen, weil diese Übergänge zur Dissoziation des  $O_2$  führen. Diese Niveaus sind zwar quantisiert, liegen aber so dicht beieinander, dass sie als kontinuierlich erscheinen. Im Gegensatz dazu stehen die Schumann-Runge-Übergänge, die in das nächst höhere  $^3\Sigma_u^-$ -Niveau erfolgen, das allerdings nicht zu einer Dissoziation des Sauerstoffs führt und somit ein Linienspektrum ergibt.

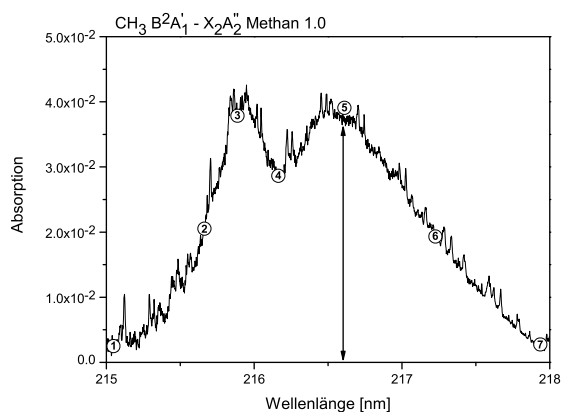
Für eine genaue Zuordnung der Absorptionen wurde die Brennerkammer mit verschiedenen Gasen befüllt und die Absorption gemessen; eine detaillierte Beschreibung ist im letzten Abschnitt 5.4 im Zusammenhang mit dem "nicht-resonanten"-Effekt ausführlich diskutiert. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Befüllung der Brennerkammer mit Sauerstoff zu einer starken Absorption führt, die eindeutig dem Herzberg-Kontinuum des Sauerstoffs zuzuordnen ist.

### Quantitative Analyse in laminaren Niederdruckflammen

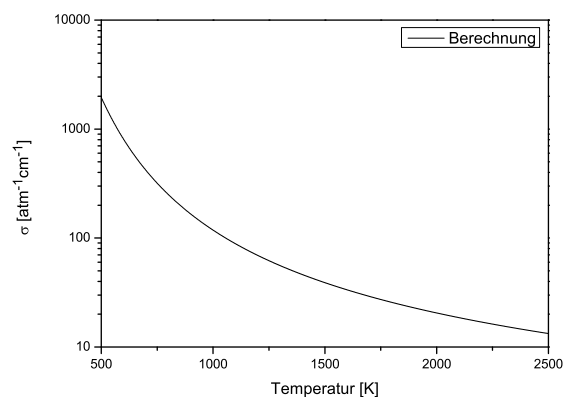
Durch die genaue Charakterisierung des spektralen Bereichs ist es möglich, eine effiziente und präzise Messstrategie zu entwickeln. So ist es theoretisch zwar denkbar, für jede Höhe in der Flamme ein Absorptionsspektrum zu bestimmen, doch steht der Nutzen in keinem Verhältnis zu der benötigten Messzeit.

Daher wird für jede Position in der Flamme das  $CH_3$ -Spektrum aus sieben charakteristischen Messpunkten (MP) generiert und ausgewertet. Abbildung 5.4 zeigt ein hochaufgelöstes  $CH_3$ -Absorptionsspektrum in einer Methanflamme und die nummerierten Punkte, die bei jeder Messreihe gewählt wurden.

Für eine quantitative Auswertung ist die maximale Spitzenabsorption des  $CH_3$ -Radikals bei MP5 von Interesse, da dieser Bereich bei 216 nm frei von Interferenzen durch die Schumann-Runge-Banden ist. Die Auswertung des Signals wird anhand der Signalstärke bzw. der Signalthöhe vorgenommen. Dazu muss der starke Einfluss der breitbandigen Ab-



**Abbildung 5.4:** Experimentelles  $\text{CH}_3$ -Absorptionsspektrum in der Methanflamme M1 bei  $\text{HAB} = 3.0$  mm. Markiert sind die sieben Messpunkte.



**Abbildung 5.5:** Auftragung nach Boltzmann über die integrierte Fläche der Absorptionslinien.

sorption betrachtet und abgezogen werden; dies geschieht durch eine lineare Annäherung des Signals durch MP1 und MP7. Bei den weiteren Messpunkten MP2–4 und MP6 handelt es sich um Stützpunkte zur Verifizierung der spektralen Struktur des  $\text{CH}_3$ -Radikals. Die Messpunkte decken dabei charakteristische Bereiche der Absorptionsbande ab. Auf diese Weise werden mögliche Verschiebungen der Wellenlänge schnell erkannt und die Messung des  $\text{CH}_3$ -Radikals gesichert ohne den gesamten Bereich hochauflösend messen zu müssen.

Der Molenbruch des  $\text{CH}_3$ -Radikals kann über das allgemeine Lambert Beer'sche Gesetz bestimmt werden:

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \sigma_\lambda \cdot p \cdot \chi_{\text{CH}_3} \cdot l \quad (5.9)$$

$\frac{I}{I_0}$	Intensitätsverhältnis
$\sigma_\lambda$	Absorptionsquerschnitt, wellenlängen- und temperaturabhängig
$p$	Druck
$\chi_{\text{CH}_3}$	Molenbruch $\text{CH}_3$
$l$	Absorptionsweg

Entscheidend für eine quantitative Auswertung ist die genaue Kenntnis des temperaturabhängigen Absorptionsquerschnittes. In der Vergangenheit haben Möller *et al.*<sup>[125]</sup>, Glänzer *et al.*<sup>[119]</sup>, Davidson *et al.*<sup>[113]</sup>, Du *et al.*<sup>[126]</sup> und Hwang *et al.*<sup>[127]</sup> mit Stoßrohr-experimenten empirische Formeln aufgestellt, um den Querschnitt bestimmen zu kön-

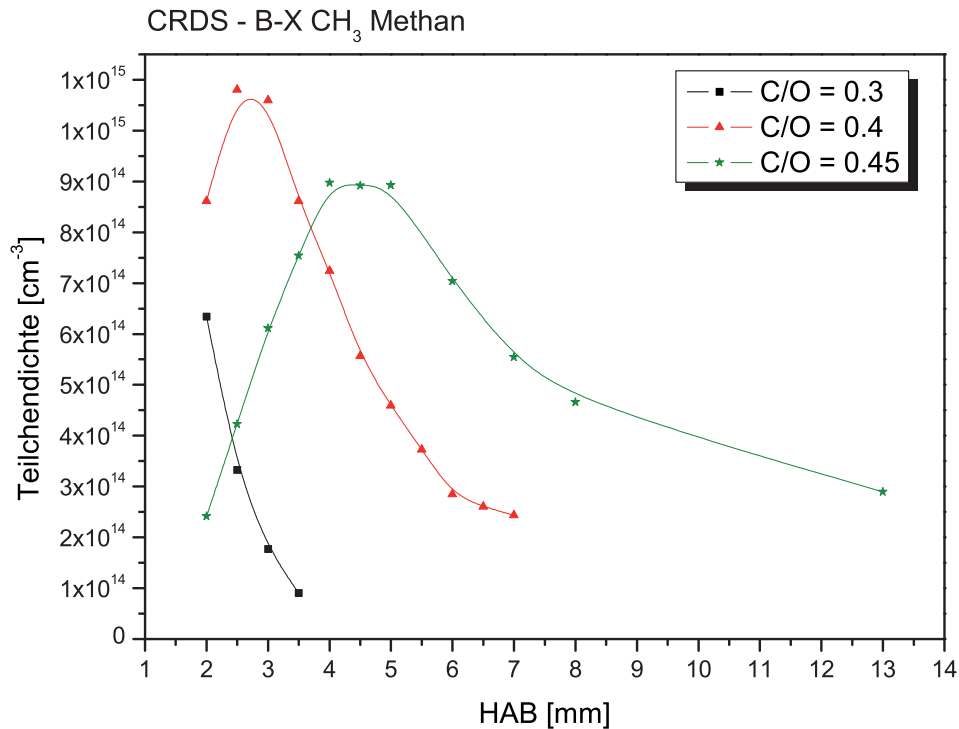


Abbildung 5.6: Experimentell bestimmte Teilchendichten für die Methanflammen.

nen. Nicht weiter betrachtet werden die Daten bei anderen Wellenlängen, die Du *et al.* bei 215.94 nm und Hwang *et al.* bei 213.9 nm bestimmt haben. Die breitbandigen Absorptionskoeffizienten der verbleibenden drei Gruppen stimmen sehr gut überein. Die Ungenauigkeit in der Bestimmung liegt laut Davidson *et al.* bei  $\pm 5\%$ , die sich aus Ungenauigkeiten in Temperatur, Druck, Anfangskonzentrationen des Methyl-Precursors und der Anpassungsprozedur zusammensetzt. Der Absorptionsquerschnitt wird durch die empirische Gleichung von Davidson *et al.* berechnet<sup>[113]</sup>:

$$\sigma_{216 \text{ nm}} = 14750 \cdot T^{-1.004} \cdot e^{\frac{2109 \text{ K}}{T}} \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad (5.10)$$

Dabei konnte keine Druckabhängigkeit des CH<sub>3</sub>-Absorptionsquerschnittes bis zu 8.1 bar experimentell nachgewiesen werden. In Abb. 5.5 ist der berechnete Absorptionsquerschnitt auf einer logarithmischen Skala gegen die Temperatur aufgetragen. Deutlich ist die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit zu erkennen, die bei der Bestimmung der Molenbrüche nicht vernachlässigt werden kann. Daher wird in der Auswertung für jede Höhe der entsprechende Absorptionsquerschnitt berechnet.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die verfügbaren CRD-Spiegel im UV-Bereich deutlich schlechtere Reflektivitäten aufweisen, als ihre Vertreter im sichtbaren

Bereich. Die üblichen Ring-down-Zeiten liegen bei 190 ns und werden durch Untergrundabsorptionen verringert, so dass die detektierbaren Absorptionen stark am technischen Limit sind. Dies bedeutet, dass die Untergrundabsorption in 7 von den 16 zu untersuchenden Flammen zu ausgeprägt ist, um eine weitere Absorption durch das  $\text{CH}_3$ -Radikal detektieren zu können.

Die Präsentation der gesamten Datensätze erfolgt mit der Diskussion in Kap. 6; an dieser Stelle wird ein exemplarisches Beispiel für die experimentell bestimmten Teilchendichten der Methanflammen in Abb. 5.6 aufgeführt, die nach der oben genannten Methode bestimmt wurden.

### 5.1.2 Das $\text{C}_2$ -Molekül

Das  $\text{C}_2$ -Molekül gehört zu den ersten Spezies, die in Flammen beobachtet wurden und wurde bereits 1802 in der angeregten Form von Wollaston detektiert. Eine spektroskopische Beschreibung der Banden erfolgte 1857 anhand einer Kerzenflamme von Swan, der den beobachteten Übergang mit seinem Namen prägte<sup>[128]</sup>. Das intensive chemilumineszente Signal wird durch den elektronischen  $d^3\Pi_g \leftarrow a^3\Pi_u$  Übergang der (0-0)-Bande hervorgerufen und kann augenscheinlich vom Betrachter als ein grünes Leuchten in Flammen wahrgenommen werden. Die Struktur der Banden konnte 1927 von Shea eindeutig zugeordnet werden, der bereits vermutet, dass die Banden dem  $\text{C}_2$ -Molekül zugehörig sind<sup>[129]</sup>, was wenige Jahre später von King und Birge bestätigt werden konnte<sup>[130]</sup>.

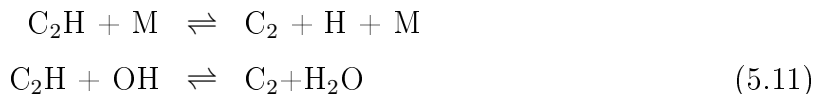
An dieser Stelle sei kurz darauf hingewiesen, dass die beobachtete chemilumineszente Spezies  $\text{C}_2^*$  einen gänzlich anderen Bildungsweg als das nicht angeregte  $\text{C}_2$  hat und eine deutliche Unterscheidung gemacht werden muss.

Bei der langen Historie ist es überraschend, dass die Funktion und Relevanz des  $\text{C}_2$ -Moleküls in der Verbrennungsschemie immer noch weitgehend ungeklärt ist. Aufgrund einer lückenhaften kinetischen Datenlage ist  $\text{C}_2$  in den etablierten Modellen gar nicht integriert und wird nicht als relevante Spezies angesehen. Smith *et al.* haben den GRI-Mechanismus um das  $\text{C}_2$ -Molekül erweitert, aber den Schwerpunkt auf das chemilumineszente Signal bzw. die Bildung der chemilumineszenten Spezies  $\text{C}_2^*$  gelegt<sup>[53]</sup>; die Integration des  $\text{C}_2$ -Moleküls ist dabei nur auf rudimentäre Weise vorgenommen worden.

Die umfangreichste Integration ist 2000 im komplexen Rußbildungsmechanismus von Richter und Howard erfolgt<sup>[131]</sup>, der im weiteren mit MIT-Mech. abgekürzt wird, aber die Funktion des  $\text{C}_2$ -Moleküls in der Bildung von Rußpartikeln nicht zufriedenstellend



klärt. Die Bildung des  $C_2$ -Moleküls wird dabei auf folgende Reaktionen zurückgeführt:



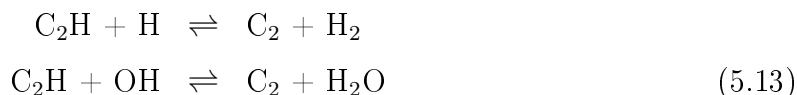
Das aus Acetylen und kleineren Kohlenwasserstoffen gebildete  $C_2H$  abstrahiert ein Wasserstoffatom und wird für die primäre Bildung von  $C_2$  herangezogen. Die vorgeschlagenen Reaktionswege stehen allerdings im Widerspruch mit Versuchsreihen, in denen  $^{13}C$ -,  $^{14}C$ - und D-markierte Brennstoffe eingesetzt wurden. Die sich bei den Experimenten ergebende Isotopenverteilung ist über das Modell nicht erklärbar<sup>[52]</sup>.

Einen anderen Ansatz verfolgten Williams und Pasternack, die  $CH$ - und  $CH_2$ -Radikale für die Bildungswege des  $C_2$  vorschlugen und im Einklang mit den Versuchsreihen der Isotopenverteilung sind. Die Theorie bedingt allerdings eine starke Korrelation zwischen den drei Spezies  $CH$ ,  $CH_2$  und  $C_2$ :



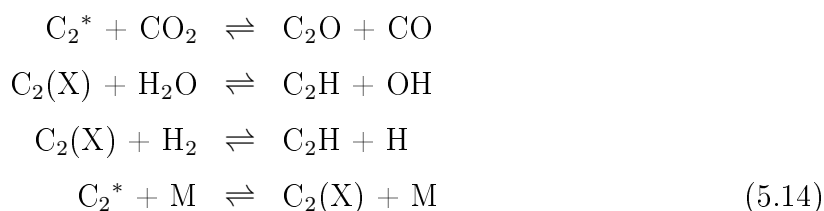
Diese Theorie wird in der Literatur allerdings sehr kontrovers diskutiert. Während Darian und Vanpee durch Absorptionsmessungen des  $C_2$ -Moleküls die Bildung aus Acetylen vorschlugen<sup>[132]</sup>, ist für Gaydon und Wolfhard die Bildung des  $CH$ -Radikals aus der Reaktion von  $C_2$  mit dem  $OH$ -Radikal der einzig sinnvolle Weg<sup>[133]</sup>.

Weitere Bildungswege umfassen die Entstehung des  $C_2$ -Moleküls aus größeren organischen Molekülen wie dem  $C_{60}$ -Fulleren<sup>[134]</sup> oder aus oligomerem Polyacetylen<sup>[133]</sup>. Die Ausführungen zeigen, dass die Bildungswege noch weitgehend ungeklärt sind und kein Konsens vorliegt. Im Kontrast zu den etablierten Modellen kommt dem  $C_2$ -Molekül in der Radikalpool-Theorie eine besondere Stellung zu, da es eine wesentliche Rolle in dem Netzwerk einnimmt. Das Modell sieht dabei zwei Hauptbildungswege vor:



Die Reaktionen stehen nicht im Widerspruch mit den Isotopenexperimenten. Es findet eine Verteilung der Isotope durch die schnellen Umwandlungen statt, was die Isotopenverteilung der Experimente erklärt. Für die Abbaukanäle sind folgende Reaktionen für

den Radikalpool von Bedeutung und verdeutlichen das stark verzweigte Netzwerk:



Der Nachweis von  $\text{C}_2$  in Verbrennungsprozessen ist in der Literatur mit verschiedenen Methoden erfolgt: LIF<sup>[50, 135]</sup>, CRDS<sup>[50, 136]</sup>, DFWM<sup>[137, 138]</sup> und Fouriertransformationsmethoden<sup>[51]</sup>. Die hier vorgenommenen Untersuchungen am  $d^3\Pi_g \leftarrow a^3\Pi_u$  (0-0)-Übergang werden mit der CRDS-Methode durchgeführt, da sie neben der Möglichkeit zur quantitativen Bestimmung eine hohe Sensitivität aufweist, die der LIF-Methode weit überlegen ist<sup>[135]</sup>.

### Spektroskopie und Spektrensimulation

Bei dem  $\text{C}_2$ -Molekül handelt es sich um eine homoatomare, zweiatomige Spezies, die aufgrund der weitreichenden Historie spektroskopisch gut charakterisiert ist. Die wichtigsten Übergänge sind in Abb. 5.7 dargestellt.

Die hier vorgenommenen Untersuchungen werden im  $d^3\Pi_g \leftarrow a^3\Pi_u$ -Swan-Band bei ca. 515 nm vorgenommen. Die Anregung erfolgt aus dem metastabilen  $a^3\Pi$ -Zustand, der  $716.2 \text{ cm}^{-1}$  über dem  $X^1\Sigma_g^+$ -Zustand liegt; folglich ist der energetisch sehr niedrig liegende, angeregte Zustand stark populiert, was in der Literatur als bestätigt gilt<sup>[50, 139]</sup>. In einer Flammenumgebung werden Verteilungen von 80 % für den  $a^3\Pi_u$ -Zustand angegeben, der in Gl. 5.14 im schnellen Gleichgewicht mit dem Grundzustand ist. Diese Annahme wird erstmals in der Radikalpool-Theorie in einem Mechanismus betrachtet. Die hier angegebenen Konzentrationen beziehen sich ausschließlich auf den  $a^3\Pi$ -Zustand und werden nicht weiter auf eine Gesamtkonzentration extrapoliert, da eine genaue Berechnung der Besetzungsverteilung recht komplex wird und das Ergebnis nur marginal verändert.

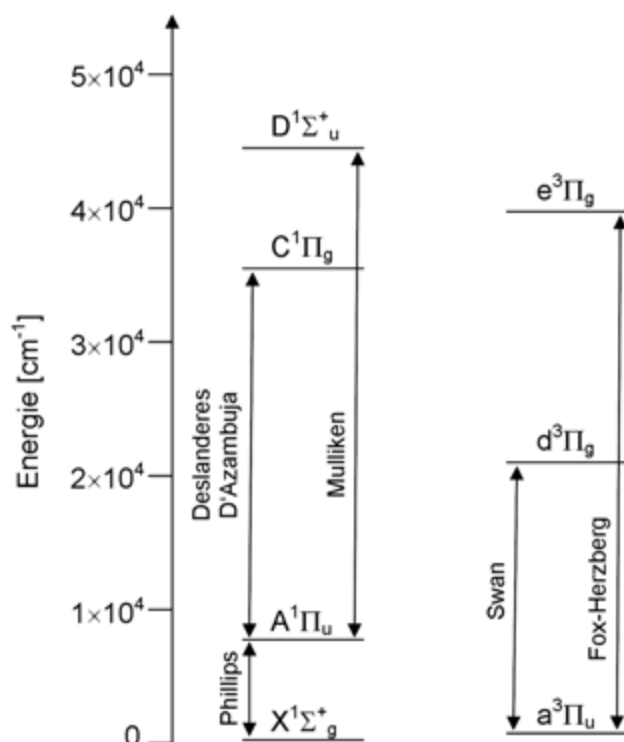
Der Grundzustand und der angeregte Zustand sind  $^3\Pi$ -Zustände, die sich lediglich in der  $g/u$ -Symmetrie der Wellenfunktionen unterscheiden. Die einzelnen Feinstrukturzustände sollten sich durch die Lambdaverdopplung in ein symmetrisches und ein antisymmetrisches Niveau aufspalten. Da das  $\text{C}_2$ -Molekül allerdings homonuklear ist und der Gesamtkernspin Null beträgt, liegen nur Zustände der Parität + vor; im Grundzustand sind das die symmetrischen Zustände, im angeregten Zustand die antisymmetrischen Zustände<sup>[22]</sup>.

Untersucht wird das  $\text{C}_2$ -Molekül mit der CRDS-Absorptionsmethode; das erhaltene hoch-

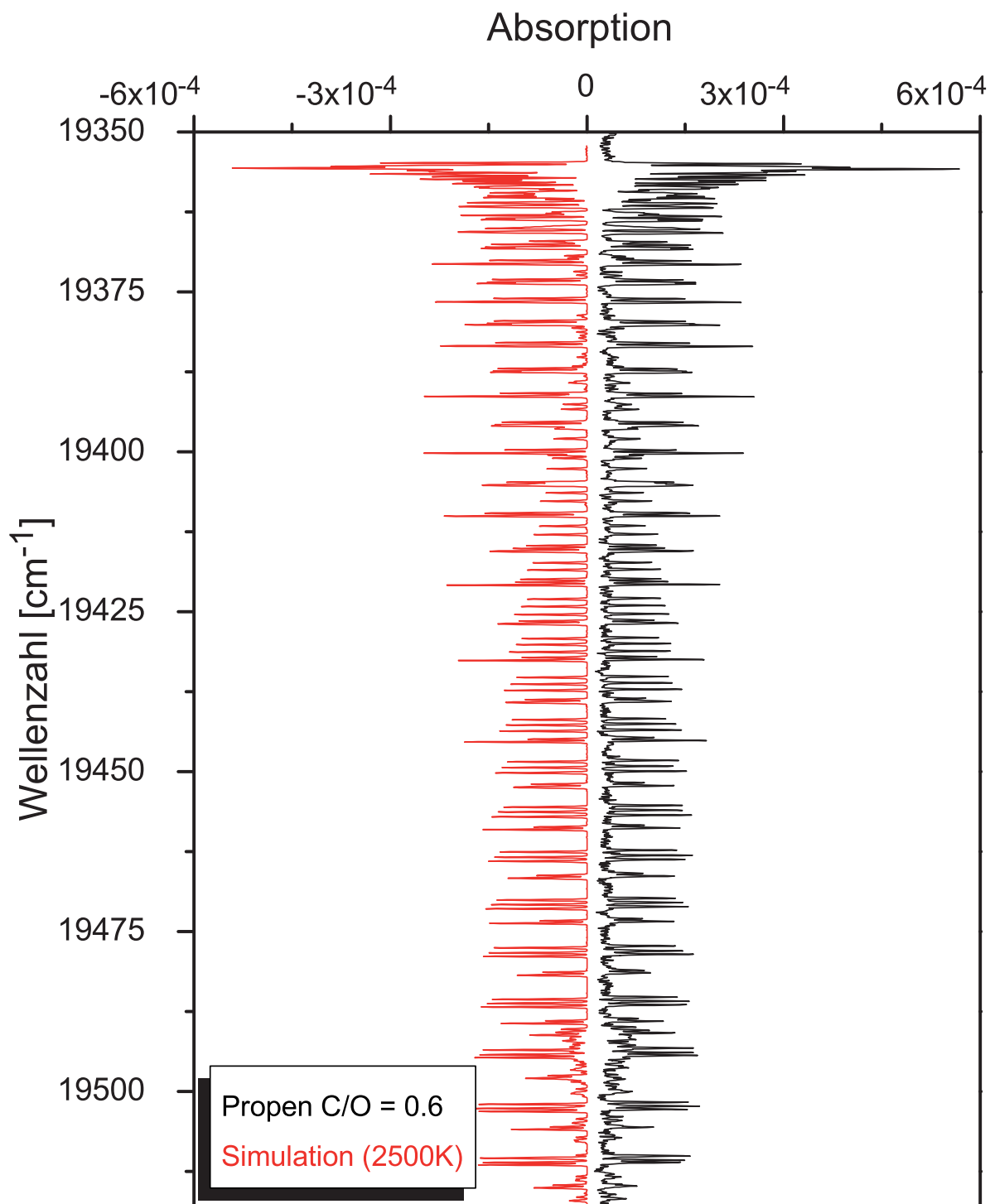
aufgelöste Übersichtsspektrum von 19350 bis 19520  $\text{cm}^{-1}$  ist in Abb. 5.8 zu sehen. Das Spektrum wurde in der Propenflamme P3 bei einer Höhe von 3.0 mm über der Brenneroberfläche mit einer Scanschrittweite von 0.05  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Zum Vergleich ist ein mit PGOPHER simuliertes Spektrum für 2500 K und einer Gausshalbwidthbreite von 0.15  $\text{cm}^{-1}$  dargestellt.

Es zeigt sich eine exzellente Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. Bei genauer Betrachtung sind ab 19488  $\text{cm}^{-1}$  im experimentellen Spektrum mehr Absorptionslinien zu finden, als von der Simulation erfasst werden. Es handelt sich dabei um Absorptionslinien der (1-1)-Bande, die ebenfalls mit PGOPHER eindeutig zugewiesen werden kann, aber deutlich schwächer als der dominante (0-0) Bandenkopf bei 19353  $\text{cm}^{-1}$  und für die quantitativen Untersuchungen weniger geeignet ist.

Für die Konzentrationsmessungen wird der  $P_3(25)$ -Übergang bei 19373  $\text{cm}^{-1}$  gewählt, da dieser wenig überlagert ist und im Bereich der Flammentemperaturen als temperaturinsensitiv gilt; d.h. die relative Besetzungsdichte wird nicht gravierend durch die Temperatur beeinflusst. Zudem ist aus den Arbeiten von Wills<sup>[140]</sup> die Oszillatorstärke für den Übergang erhältlich, die eine quantitative Auswertung der Daten erlaubt.

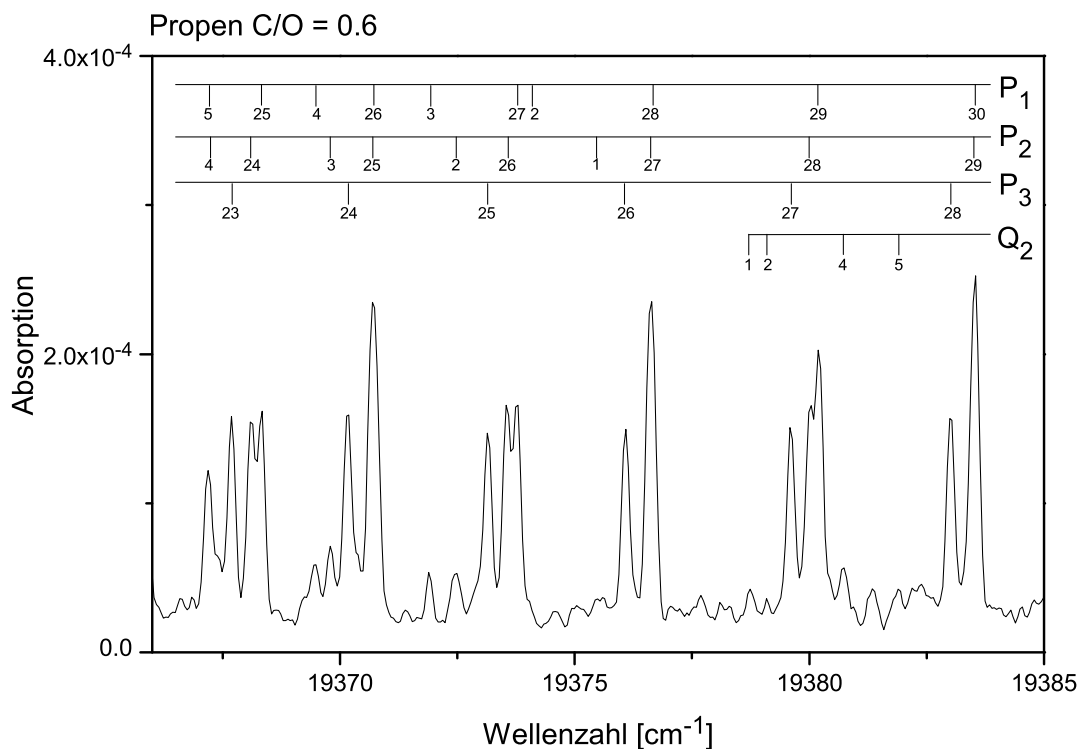


**Abbildung 5.7:** Graphische Darstellung der wichtigsten Übergänge des  $C_2$ -Moleküls. In dieser Arbeit wird der  $d^3\Pi_g \leftarrow a^3\Pi_u$ -Übergang mittels CRDS untersucht.



**Abbildung 5.8:** Experimentell bestimmtes hochaufgelöstes  $\text{C}_2$ -Absorptionsspektrum in der Propenflamme P3 bei  $\text{HAB} = 3.0 \text{ mm}$  im Vergleich mit einer PGOPHER-Simulation der Swan-Banden für 2500 K und eine Gaussfaltung von  $0.15 \text{ cm}^{-1}$ .

Die spektrale Zuordnung ist in Abb. 5.9 für den ausgewählten Messbereich mit PGOPHER vorgenommen. Während die Linien im R-Zweig stark ausgeprägt sind, lassen sich anhand der Datenbank auch theoretisch verbotene Absorptionslinien dem Q-Zweig zuweisen. Da diese aber nur sehr schwach erlaubt sind, sind sie im Grundrauschen schwer zu identifizieren.



**Abbildung 5.9:** Spektrale Zuordnung der einzelnen Rotationslinien für den ausgewählten Messbereich des  $\text{C}_2$ -Moleküls anhand von PGOPHER. Für die Konzentrationsmessungen wird der isolierte  $\text{P}_2(25)$ -Übergang in der  $d^3\Pi_g \leftarrow a^3\Pi_u$ -Bande verwendet.

### Quantitative Analyse in laminaren Niederdruckflammen

Eine quantitative Auswertung erfordert zwingend die genaue Kenntnis des Absorptionsquerschnittes der entsprechenden Resonanz. In der Literatur sind keine direkten Absorptionsquerschnitte bekannt, wohl aber Einstein-Koeffizienten und Oszillatorstärken, die zur Berechnung herangezogen werden können<sup>[89]</sup>. Wills *et al.* berichten von einer Oszillatorstärke von 0.029, die als gültiger Wert bestätigt ist<sup>[140]</sup> und nach den in Abschnitt 4.1 vorgestellten Methoden in den Absorptionsquerschnitt überführt wird.

Die Präsentation der gesamten Datensätze erfolgt mit der Diskussion in Kap. 6; an dieser Stelle wird ein exemplarisches Beispiel für die experimentell bestimmten Teilchendichten der Propenflammen in Abb. 5.10 aufgeführt, die nach der oben genannten Methode bestimmt wurden.

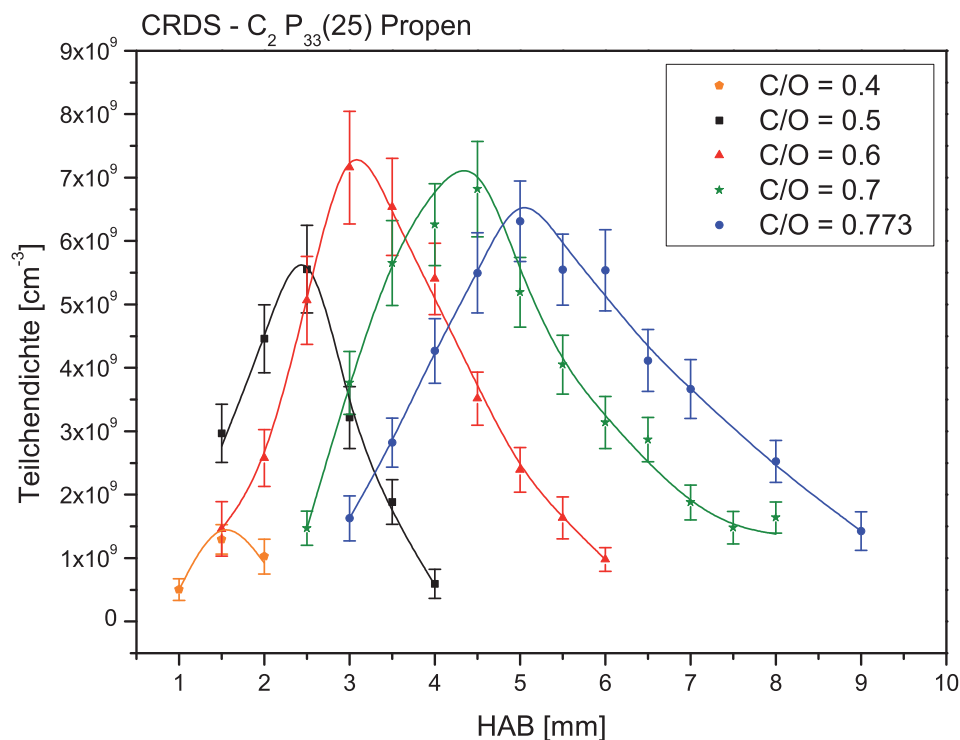
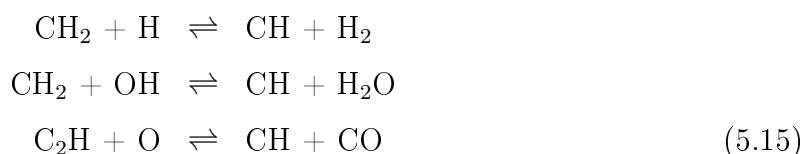


Abbildung 5.10: Experimentell bestimmte Teilchendichten für die Propenflammen.

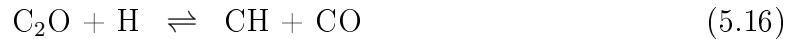
### 5.1.3 Das CH-Radikal

Das CH-Radikal ist ein wichtiges Intermediat in Verbrennungsprozessen und wurde in seiner angeregten Form schon vor über 100 Jahren von Kirchhoff und Bunsen entdeckt<sup>[141]</sup>. In Verbrennungsprozessen ist das angeregte CH\*-Radikal an seinem typischen blauen Leuchten der  $A^2\Delta - X^2\Pi$ -Bande gut zu erkennen und spektroskopisch sehr gut verstanden. Das Radikal gilt gemeinhin als zuverlässige Markierung der Flammenfront<sup>[142]</sup> und wird durch die verschiedenen CHEMKIN-Modelle verhältnismäßig akkurat wiedergegeben. Die Bildung des CH-Radikals wird in den bisherigen Modellvorstellungen hauptsächlich durch drei Reaktionen geprägt:

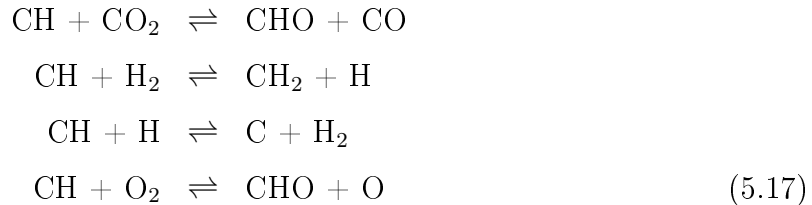


In Bezug auf die Bildungsreaktionen unterscheidet sich die Kohlenwasserstoff Radikalpool-Theorie nur in der Reaktion des  $\text{C}_2\text{H}$ . Diese Reaktion wird im Vergleich zu konkurrierenden Reaktionen als zu langsam eingestuft, um einen merkbaren Einfluss auf das

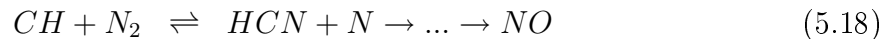
Reaktionsgeschehen zu haben und wird gegen die Bildung von CH aus C<sub>2</sub>O getauscht:



Für die Abbauege sind dabei folgende wesentliche Reaktionen aufgeführt:



Neben seiner noch nicht vollständig geklärten Funktion in Rußbildungsprozessen nimmt CH in dem Prompt-NO Bildungsmechanismus eine zentrale Rolle ein<sup>[143]</sup>. Der Mechanismus beschreibt die NO<sub>x</sub>-Bildung bei niedrigen Temperaturen und ist aus wissenschaftlichen und ökologischen Aspekten von besonderem Interesse. Eine gängige Theorie ist die folgende Bildungsreaktion über Blausäure, die allerdings heutzutage immer noch sehr kontrovers in der Literatur diskutiert wird<sup>[144]</sup>:



Der Nachweis des CH-Radikals ist in der Literatur mit zahlreichen Techniken an verschiedenen Übergängen erfolgt: CRDS<sup>[145, 146]</sup>, LIF<sup>[147]</sup>, CARS<sup>[148]</sup> und REMPI<sup>[149]</sup>, um nur einige zu nennen. Darüber hinaus ist das CH-Radikal für zweidimensionale Visualisierungen von turbulenten Verbrennungsprozessen wie in Motoren oder Triebwerken eine wichtige Spezies, die mittels PLIF zuverlässig detektiert werden kann<sup>[150]</sup>.

Im Rahmen dieser Arbeit wird das CH-Radikal zunächst mit der CRDS-Methode gemessen und der  $A^2\Delta \leftarrow X^2\Pi$ -Übergang bei 430 nm für die Untersuchungen des Radikalpools verwendet. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass im späteren Teil der Arbeit in Abschnitt 5.3 im Kontext der experimentellen Methodenerweiterung zusätzlich der  $B^2\Sigma^- - X^2\Pi$ -Übergang spektroskopisch mit CRDS und LIF untersucht wird.

### Spektroskopie und Spektrensimulation

Die Spektroskopie des CH-Radikals mutet im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Spezies recht komplex an und wird nur für die hier relevanten Übergänge betrachtet; eine weitere Beschreibung der Spektroskopie ist der Literatur zu entnehmen<sup>[22]</sup>. In dieser Arbeit werden die beiden energetisch am tiefsten liegenden angeregten Zustände untersucht, die die selbe Spinmultiplizität aufweisen:  $A^2\Delta$  und  $B^2\Sigma^-$ . Beide liegen wie auch der

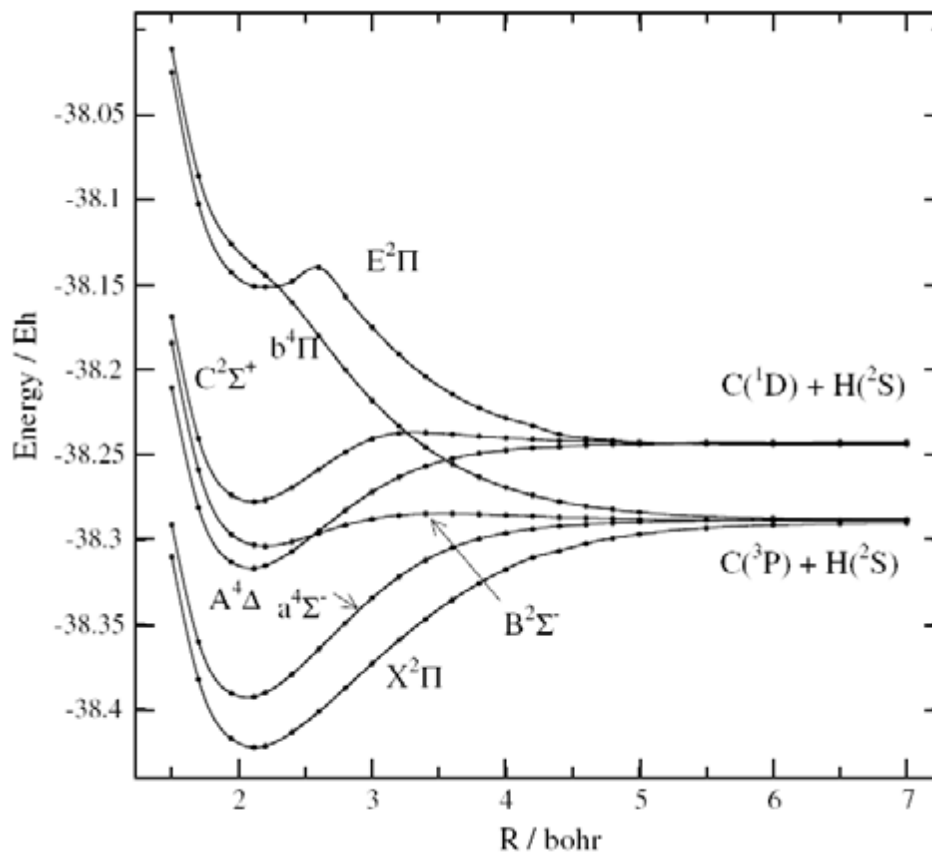
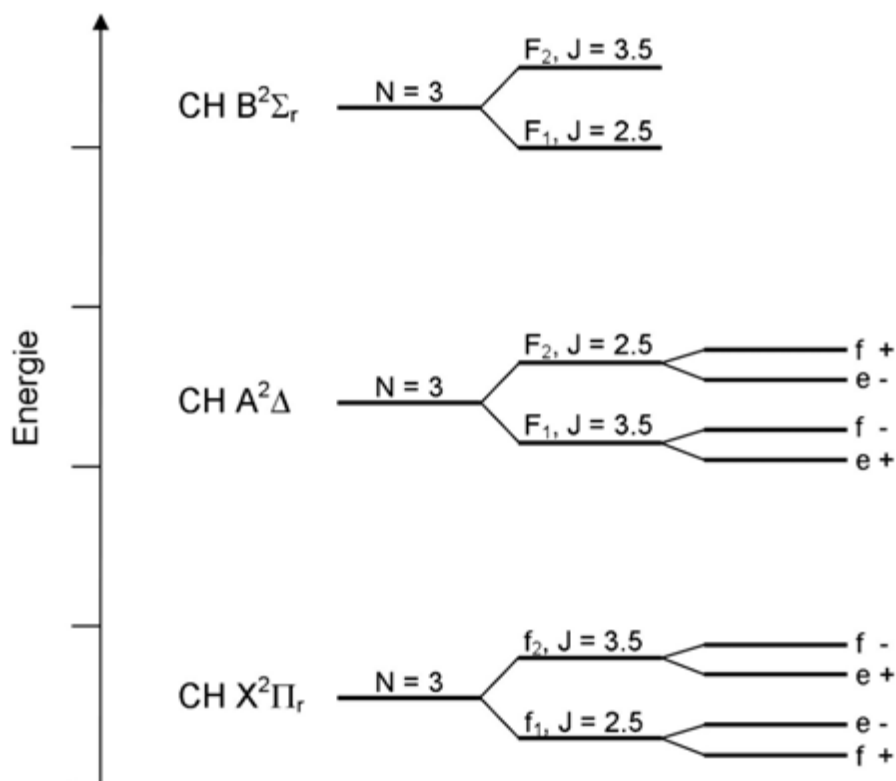


Abbildung 5.11: Potentialkurven des CH-Radikals nach Abdallah<sup>[151, 152]</sup>.

$X^2\Pi$ -Grundzustand als Dublett vor. Eine Übersicht der elektronischen Zustände ist Abb. 5.11 zu entnehmen, die die berechnete Potentialkurven für das CH-Radikal von van Dishoeck zeigt<sup>[151]</sup>. Der erste aufgeführte angeregte  $a^4\Sigma^-$ -Zustand, der als Quadruplett vorliegt, wurde von Nelis *et al.* mit der Laser magnetischen-Resonanz (LMR)-Spektroskopie nachgewiesen. Bislang sind noch keine optischen Messung bezüglich des  $a^4\Sigma^-$ -Zustandes bekannt.

Die Analyse der Spektren ist nur durch eine Kenntnis der Feinstruktur der jeweiligen Zustände möglich, die schematisch in Abb. 5.12 dargestellt ist. Aufgeführt sind der Grundzustand X und die beiden angeregten Zustände für die Quantenzahl  $N = 3$ . Die einzelnen Niveaus ergeben sich durch  $J = N \pm 0.5$ , die in einer Aufspaltung in Dublettzustände resultiert. Eine weitere Feinaufspaltung dieser beiden J-Zustände ergibt sich aus der Lambdaverdopplung für den Grundzustand X und den ersten angeregten Zustand A in e- und f-Niveaus, die jeweils eine bestimmte Parität aufweisen. Die Lambdaverdopplung besteht nicht für den zweiten angeregten Zustand B. In diesem tritt allerdings eine zusätzliche Prädissociation auf, die im unteren Schwingungsniveau bereits bei  $N' = 14$  eintritt.

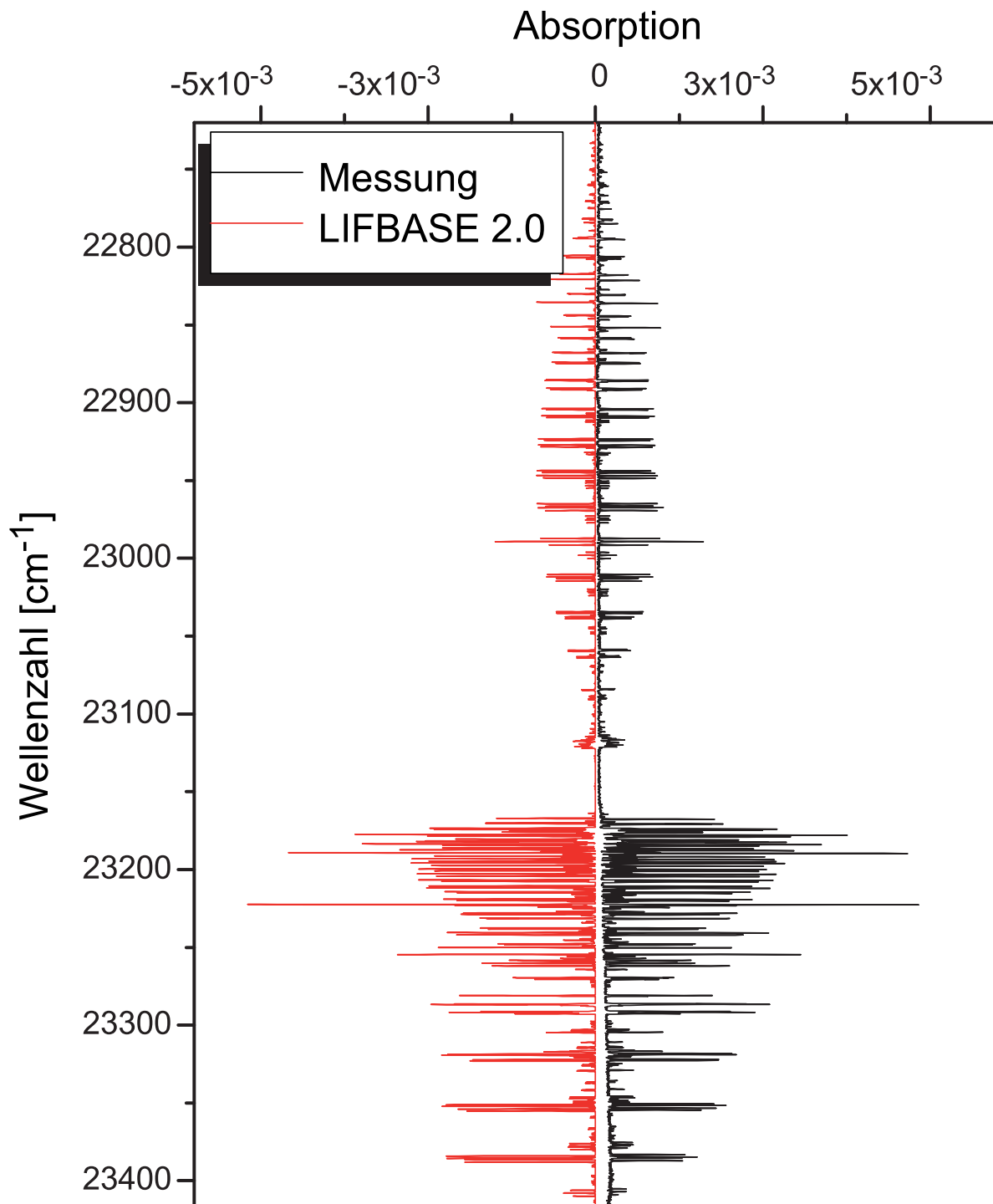




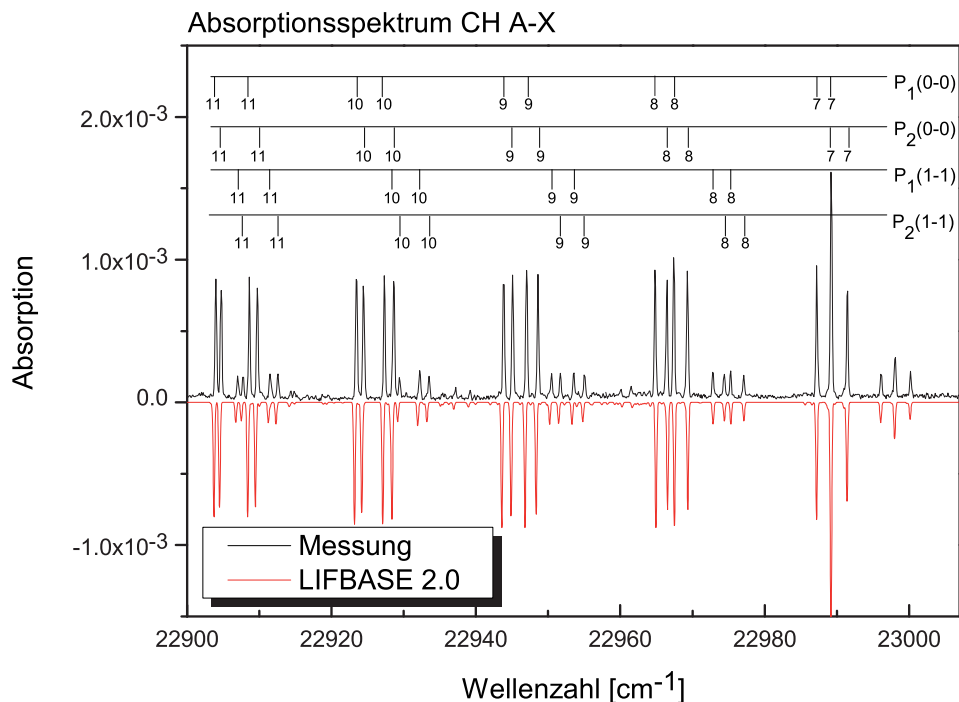
**Abbildung 5.12:** Schematische Feinstrukturaufspaltung des CH-Radikals für den Grundzustand  $X^2\Pi$  und die beiden untersuchten angeregten Zustände  $A^2\Delta$  und  $B^2\Sigma^-$ .

Untersucht wird das CH-Radikal mit der CRDS-Absorptionsmethode; das erhaltene hochaufgelöste Übersichtsspektrum im Bereich von  $22750$  bis  $23400\text{ cm}^{-1}$  ist in Abb. 5.13 dargestellt. Das Spektrum wurde in der Propenflamme P3 bei einer Höhe von  $3.5\text{ mm}$  über der Brenneroberfläche mit einer Scanschrittweite von  $0.05\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Zum Vergleich ist ein mit LIFBASE 2.0 simuliertes Spektrum für  $2500\text{ K}$  im Diagramm dargestellt. Es zeigt sich eine exzellente Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. Die Zuordnung der Linien zeigt die erwartete Lambdaaufspaltung der einzelnen Rotationsniveaus; eine theoretisch denkbare Vervierfachung eines einzelnen Übergangs ist aufgrund der Auswahlregeln für die Parität nicht möglich, die ausschließlich  $(+) \longleftrightarrow (-)$  Paritätsübergänge erlaubt. Aus dieser Auswahlregel resultiert die hier beobachtete Lambdaverdopplung.

Die Konzentrationsmessungen werden beim  $P_1(8)$ -Übergang bei  $435\text{ nm}$  durchgeführt, da dieser wenig mit anderen Übergängen überlappt und über einen großen Bereich der Flamme detektierbar ist. Zudem ist in der Literatur<sup>[105]</sup> der Einsteinkoeffizient für den Übergang vorhanden, der für die quantitative Auswertung der Daten zwingend erforderlich ist und in den Absorptionsquerschnitt umgerechnet wird. Weitere spektroskopische



**Abbildung 5.13:** Experimentell bestimmtes hochaufgelöstes  $A^2\Delta \leftarrow X^2\Pi$  CH-Absorptionsspektrum in der Propenflamme P3 bei  $HAB = 3.5$  mm im Vergleich mit einer LIFBASE-Simulation für 2500 K.



**Abbildung 5.14:** Spektrale Zuordnung der einzelnen Rotationslinien für den ausgewählten Messbereich des CH-Radikals anhand von LIFBASE 2. Für die Konzentrationsmessungen wird der isolierte  $P_1(8)$ -Übergang in der  $A^2\Delta \leftarrow X^2\Pi$  (0-0)-Bande verwendet.

Daten werden der Datenbank von Herzberg entnommen<sup>[153]</sup>.

Die spektrale Zuordnung der einzelnen Übergänge ist in Abb. 5.14 anhand des aufgenommenen Absorptionsspektrums für den ausgewählten Messbereich mit LIFBASE 2.0 vorgenommen. Deutlich ist die oben angesprochene Lambdaverdopplung zu sehen, die zu der beobachteten Dublettstruktur in dem jeweiligen Band führt.

### Quantitative Analyse in laminaren Niederdruckflammen

Die Bestimmung der Konzentrationsprofile mit Hilfe der CRD-Methode erfolgt über die integrierte Fläche des  $P_1(8)$ -Übergangs bei  $22967 \text{ cm}^{-1}$ . Die benötigten Konstanten für die Berechnung der Zustandssumme und des Boltzmann-Faktors werden der Herzberg-Datensammlung<sup>[153]</sup> entnommen und der Molenbruch mit der in Abschnitt 4.2.2 vorgestellten Methode ermittelt. Als Grundlage der Berechnungen dienen die mit der in Abschnitt 5.2.2.2 vorgestellten NO-LIF-Methode bestimmten Temperaturprofile, die vorher geglättet wurden.

Die Präsentation der gesamten Datensätze erfolgt mit der Diskussion in Kap. 6; an dieser Stelle wird ein Beispiel für die experimentell bestimmten Teilchendichten der Propenflammen in Abb. 5.15 aufgeführt, die nach der oben genannten Methode bestimmt wurden.

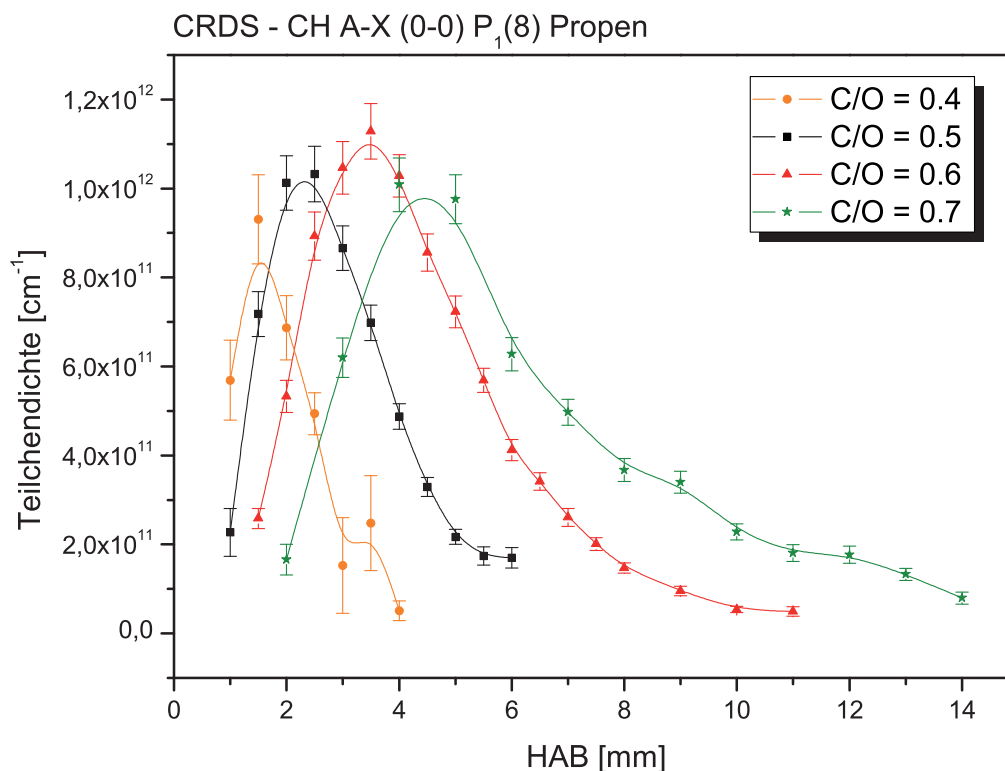


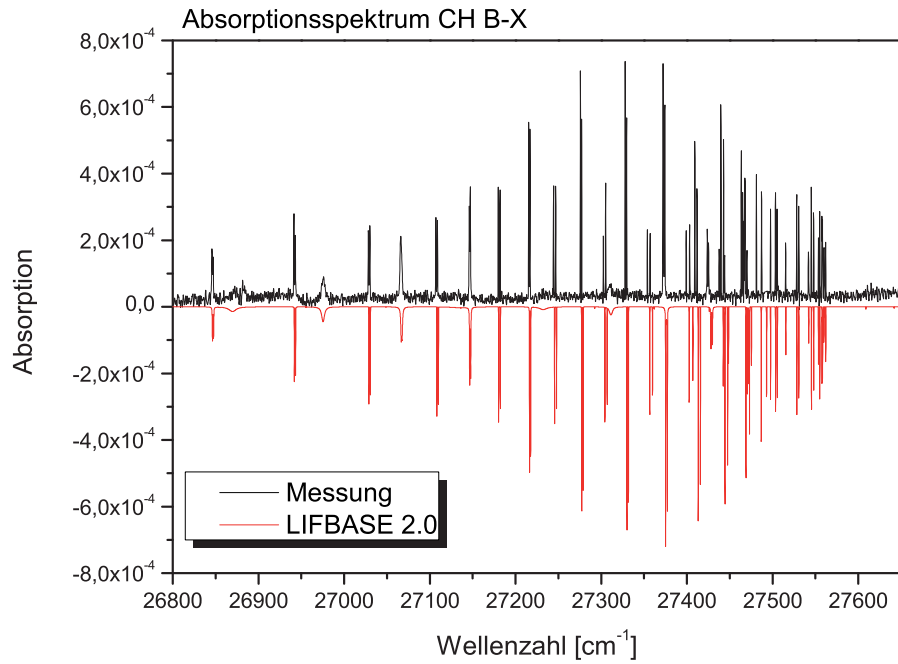
Abbildung 5.15: Experimentell bestimmte Teilchendichten für die Propenflammen.

### 5.1.3.1 Untersuchung anderer Spektralbereiche

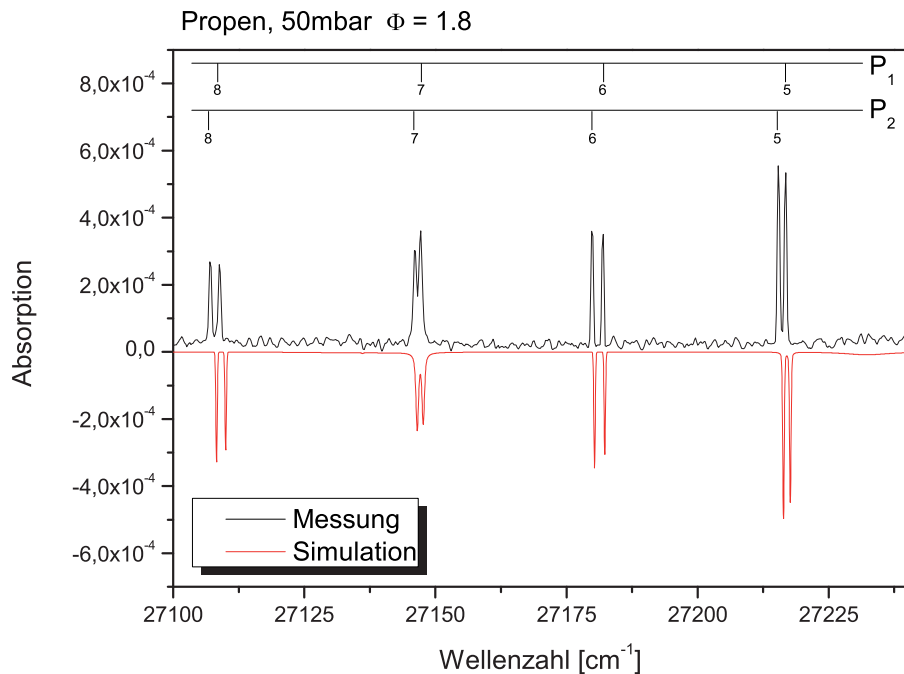
Im nachfolgenden Kap. 6 wird zur Analyse und Diskussion der Flammenchemie primär der zuvor beschriebene  $A^2\Delta \leftarrow X^2\Pi$ -Übergang des CH-Radikals bei 430 nm verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wird zusätzlich noch das  $B^2\Sigma^- \leftarrow X^2\Pi$  (1-0)-Band des CH-Radikals bei ca. 370 nm genutzt, um Aussagen über Datenkonsistenz und Methodenvergleiche vornehmen zu können, die das zentrale Thema von Abschnitt 5.3 bilden. Die Aufnahme der CH-Messreihen erfolgt durch eine quasi-simultane Detektion parallel zur Detektion des  $\text{CH}_2\text{O}$ -Moleküls mittels der CRD-Technik. Neben den Messungen des  $\text{CH}_2\text{O}$ -Moleküls war es somit möglich, parallel für einige ausgewählte Flammen CH-Konzentrationsprofile aufzunehmen.

### Spektroskopie und Spektrensimulation

Die Spektroskopie des CH-Radikals ist dem vorherigen Abschnitt ausführlich zu entnehmen; die Anregung erfolgt aus dem Grundzustand  $X^2\Pi$  in den zweiten angeregten Zustand  $B^2\Sigma^-$ . Untersucht wurde das CH-Radikal bei 370 nm im  $B^2\Sigma^- \leftarrow X^2\Pi$  (1-0)-Band mit dem in Abschnitt 4.1 modernisierten CRD-Aufbau, der sich durch einen vollständig neuen Laseraufbau und eine neue Detektionseinheit samt veränderter Auswertungsstrategie auszeichnet. Ein hochaufgelöstes Absorptionsübersichtsspektrum zeigt Abb.



**Abbildung 5.16:** Experimentell bestimmtes hochaufgelöstes  $B^2\Sigma^- - X^2\Pi$  CH-Absorptionsspektrum in der Propenflamme P3 bei  $HAB = 3.5$  mm im Vergleich mit LIFBASE-Simulation des  $B^2\Sigma^- - X^2\Pi$  (1-0)-Bandes für 2500 K.



**Abbildung 5.17:** Spektrale Zuordnung der einzelnen Rotationslinien für den ausgewählten Messbereich des CH-Radikals anhand von LIFBASE 2. Für die Konzentrationsmessungen wird der isolierte  $P_28$ -Übergang in der  $B^2\Sigma^- \leftarrow X^2\Pi$  (1-0)-Bande verwendet.

5.16 für den Bereich von 26800 bis 27650  $\text{cm}^{-1}$ , das mit einer Schrittweite von 0.05  $\text{cm}^{-1}$  in der Propenflamme P3 aufgenommen wurde; die einzelnen Absorptionslinien können anhand der LIFBASE-Datenbank exakt dem CH-Radikal zugeordnet werden und lassen keine weiteren Absorptionen anderer Spezies oder gar eine breitbandige Untergrundabsorption erkennen. Die Konzentrationsmessungen werden am  $P_28$ -Übergang bei 27110  $\text{cm}^{-1}$  durchgeführt, da dieser wenig mit anderen Übergängen überlappt und über einen großen Bereich der Flamme detektierbar ist. Die spektroskopischen Daten für die quantitative Auswertung werden der Literatur entnommen<sup>[153,154]</sup>. Der verwendete Einsteinkoeffizient, von dem die bestimmte Teilchendichte maßgebend abhängt, wird aus der LIFBASE-Datenbank entnommen. Luque *et al.* haben den benachbarten  $P_{18}$ -Übergang verwendet<sup>[154]</sup> und mit eigenen Daten aus dem A-X (0-0)-Band verglichen – die Unterschiede der Konzentrationen liegen im Bereich von 10 % und sind auf die Absorptionsquerschnitte zurückzuführen. Die spektrale Zuordnung der einzelnen Übergänge ist in Abb. 5.17 anhand des aufgenommenen Absorptionsspektrums für den ausgewählten Messbereich mit LIFBASE 2.0 vorgenommen.

### Quantitative Analyse in laminaren Niederdruckflammen

Die erhaltenen Höhenprofile für das CH-Radikal werden in Abschnitt 5.3 im Rahmen der Datenkonsistenz diskutiert. An dieser Stelle ist ein exemplarisches Beispiel für die Höhenprofile in Abb. 5.18 aufgeführt.

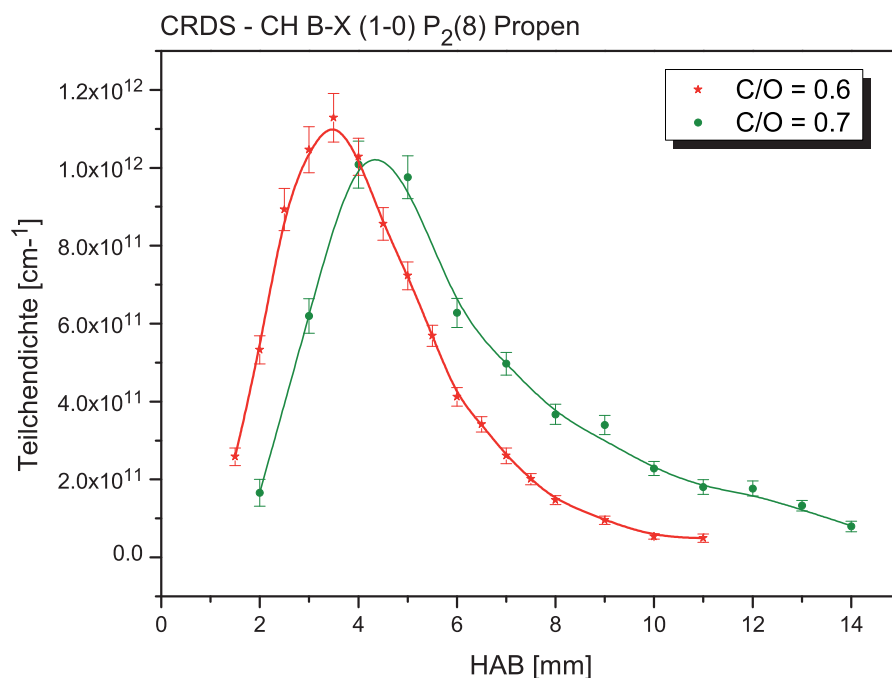


Abbildung 5.18: Experimentell bestimmte Teilchendichten für die Propenflammen.

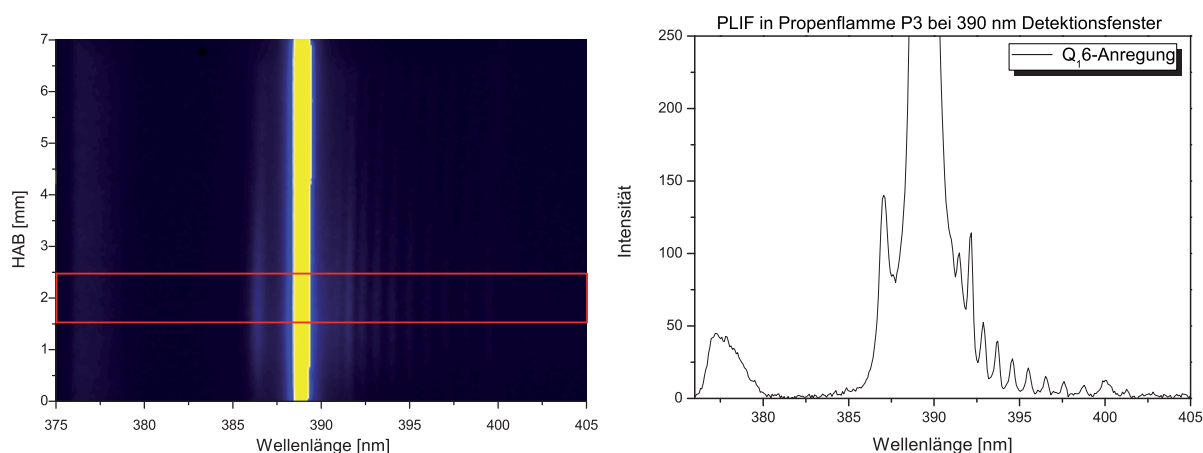
### 5.1.3.2 PLIF-Messungen am CH-Radikal

Im Rahmen der Arbeit wurde nicht nur die quasi-simultane CRD- und LIF-Untersuchung etabliert, sondern ergänzend dazu effizientere Techniken wieder aufgebaut und implementiert. Dazu gehört vornehmlich die planare laserinduzierte Fluoreszenztechnik (PLIF). Die PLIF-Methode wurde im Arbeitskreis zuletzt im Jahr 2000 von Hartlieb eingesetzt<sup>[29]</sup> und ist im Rahmen dieser Arbeit in die bestehenden Messroutinen wieder integriert. Um die Vor- und Nachteile der Methode zu charakterisieren, ist es generell sinnvoll, eine bereits gut untersuchte Spezies zu wählen und eine breite Basis an Vergleichsmöglichkeiten zu schaffen. Dabei ist die Wahl auf das CH-Radikal gefallen, da hierfür umfassende CRD-Messungen und Simulationsrechnungen vorhanden sind.

#### Spektroskopie

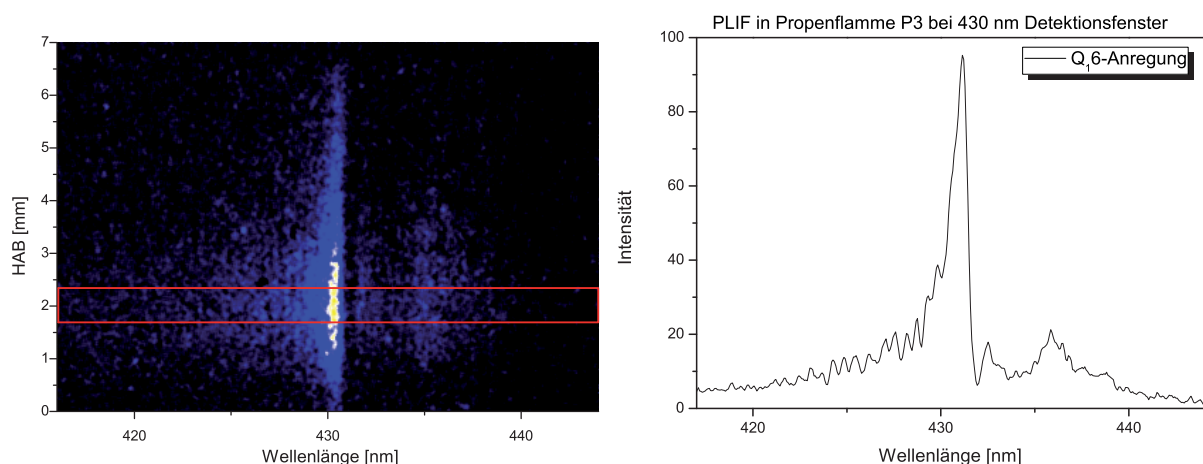
Bei den Fluoreszenzuntersuchungen am CH-Radikal ergibt sich das Problem, dass aufgrund der Übergangswahrscheinlichkeiten (0-0)-Übergänge dominieren und das erhaltene Fluoreszenzspektrum vom Rayleighsignal des Anregungslasers stark überlagert wird. Bültler adressiert diese CH-LIF-Problematik in großer Ausführlichkeit und diskutiert verschiedene Anregungs- und Detektionsbereiche für die  $B^2\Sigma^-$ - und  $A^2\Delta$ -Niveaus<sup>[92]</sup>. Eine favorisierte Möglichkeit ist die Anregung in der  $B^2\Sigma^- \leftarrow X^2\Pi$  (0-0)-Bande und die Beobachtung der Fluoreszenz in der  $A^2\Delta \leftarrow X^2\Pi$ -Bande durch einen interelektronischen Energietransfer; somit ist eine klare Trennung der Anregungswellenlänge von der Detektionswellenlänge vorhanden. Garland und Crosley berichten von einer Effizienz in der Bevölkerung der  $A^2\Delta$ -Bande im Bereich von 20 %<sup>[155]</sup>. Zu beachten ist bei dieser Methode per se die Bevölkerung mehrerer Schwingungsniveaus im  $A^2\Delta$ -Niveau, welche zu einem unspezifischen Fluoreszenzsignal führen kann; vornehmlich einer Mischung von  $v' = 0$  und  $v' = 1$  im angeregten Niveau.

Angeregt wird der isolierte  $Q_16$ -Übergang im B-X-Band des CH-Radikals bei 389.8 nm in der Methanflamme M3 in 3 mm Abstand zur Brenneroberfläche. Der Laserstrahl wird dabei mit zwei Zylinderlinsen ( $f_1 = 41$  mm und  $f_2 = 310$  mm) aufgeweitet und anschließend mit einer Schlitzblende (Owis) auf 10 mm Höhe und 0.5 mm Breite gebracht. Für die Messungen wurde das 1800 l/mm Gitter am Spektrograph mit einer Zentralwellenlänge von 390 nm bei einer Spaltbreite von 150  $\mu\text{m}$  verwendet. Der Einfluss des Rayleighsignals im Detektionsbereich wird in Abb. 5.19 sofort ersichtlich: Das Anregungsstreulicht des Lasers dominiert das aufgenommene Spektrum bei 390 nm. Die spektrale Struktur des Fluoreszenzsignals ist in Ansätzen noch erkennbar, aber das Streulicht erschwert die Auswertung maßgeblich.



**Abbildung 5.19:** Links: Rohdatenbild bei  $Q_{16}$ -Anregung im  $B^2\Sigma^-$ -Band. Detektion des B-X-Fluoreszenzsignals; zentrale Wellenlänge des Spektrographen: 390 nm. Rechts: Horizontales Profil. Deutlich ist das dominierende Rayleighsignal bei 390 nm erkennbar.

Anders verhält es sich, wenn der Detektionsbereich des Spektrographen verändert wird. Bei einer zentralen Wellenlänge von 430 nm wird primär das Fluoreszenzsignal aus dem  $A^2\Delta$ -Zustand erwartet, der durch den interelektronischen Energietransfer bevölkert wurde. Luque und Crosley weisen zusätzlich darauf hin, dass Signale aus dem B - X (0-1)-Band erwartet werden können<sup>[156]</sup>. Abbildung 5.20 zeigt das Rohdatenbild, in dem schon mit bloßem Auge ein Spektrum ersichtlich ist und kein störendes Laserstreulicht detektiert wird. Das entsprechende Horizontalprofil auf der rechten Seite in Abb. 5.20 zeigt ein deutliches Fluoreszenzspektrum. Die Signalintensität ist aufgrund des schwachen Übergangs deutlich geringer als im  $B^2\Sigma^- \leftarrow X^2\Pi$  (0-0)-Band, weshalb die Anzahl der Mittelungen vervierfacht wurde.

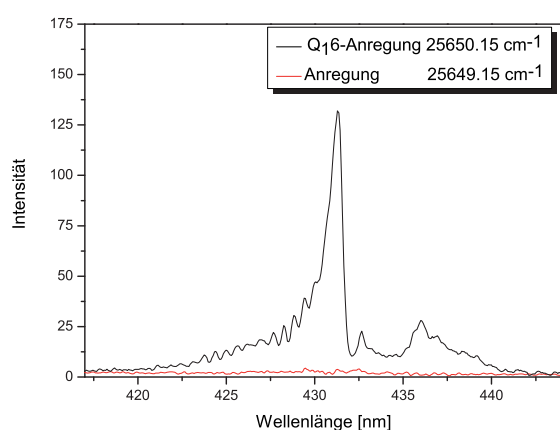


**Abbildung 5.20:** Links: Rohdatenbild bei  $Q_{16}$ -Anregung im  $B^2\Sigma^-$ -Band. Detektion des A-X-Fluoreszenzsignals; zentrale Wellenlänge des Spektrographen: 430 nm. Rechts: Horizontales Profil. Schwaches, aber deutlich erkennbares Fluoreszenzsignal.

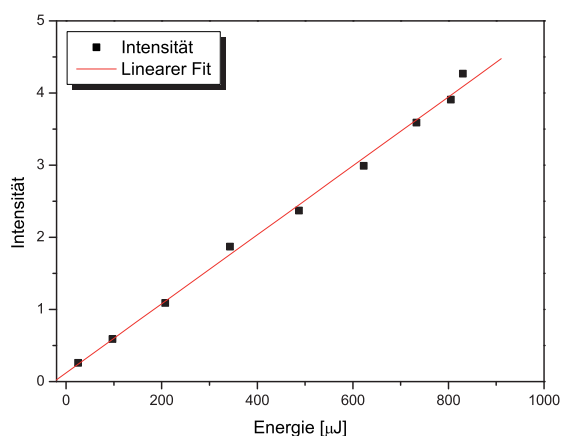


Zur Charakterisierung wird zunächst überprüft, ob das Signal mit der Anregungswellenlänge des Lasers korreliert. Dazu wird eine resonante Messung des  $Q_{16}$ -Übergangs bei  $25650.15 \text{ cm}^{-1}$  durchgeführt und mit einer Messung bei  $25649.15 \text{ cm}^{-1}$  verglichen, bei der keine CH-Absorption mehr auftritt. Das Ergebnis ist in Abb. 5.21 dargestellt; die spektrale Struktur verschwindet bei einer nicht-resonanten Anregung vollständig. Es handelt es sich bei dem detektierten Signal also eindeutig um ein Fluoreszenzsignal.

Wie an verschiedenen Stellen schon angesprochen, können Sättigungseffekte die quantitative Auswertung der LIF-Experimente erschweren bzw. gar verhindern. Die laserenergetische Abhängigkeit des Fluoreszenzsignals ist in Abb. 5.22 dargestellt und zeigt einen linearen Verlauf. Bei den quantitativen Messungen beträgt die verwendete Laserenergie vor der Aufweitung im Mittel  $130 \mu\text{J}$  bei  $390 \text{ nm}$ . Sättigungseffekte können folglich ausgeschlossen werden.



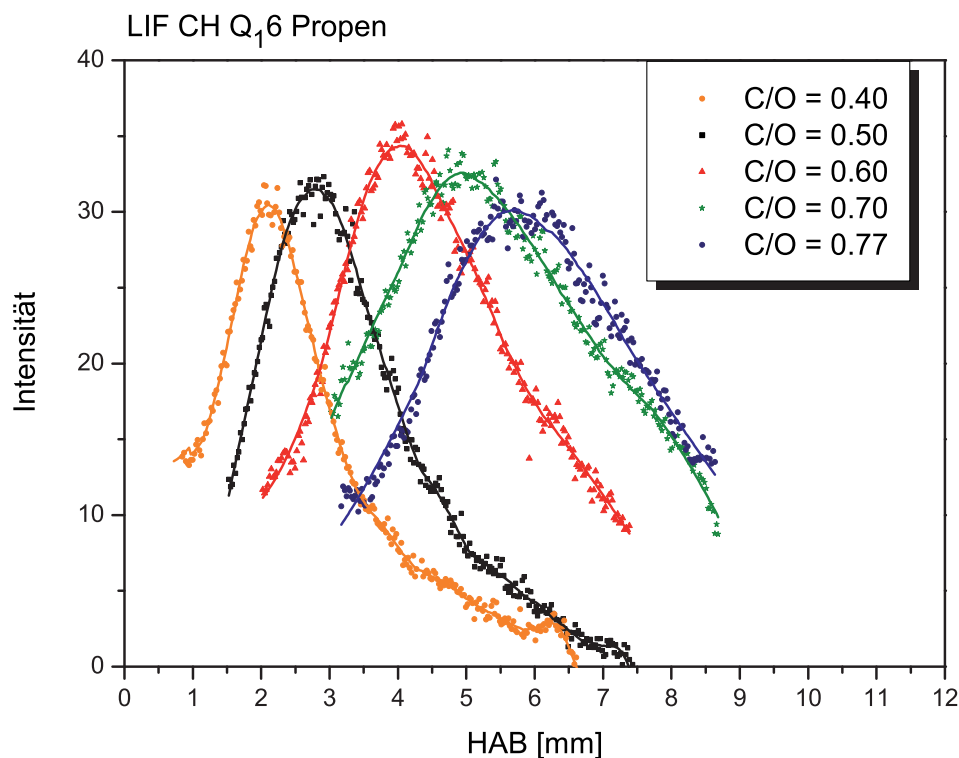
**Abbildung 5.21:** Vergleich des Fluoreszenzsignals bei on- und off-resonanter Messung in der Methanflamme M3.



**Abbildung 5.22:** Energieabhängige Messung des CH-Fluoreszenzsignals zur Überprüfung, ob Sättigung vorliegt.

### Analyse in laminaren Niederdruckflammen

Die PLIF-Messungen am CH-Radikal werden für alle vier Brennstoffe durchgeführt; exemplarisch werden an dieser Stelle in Abb. 5.23 die CH-Höhenprofile für die Propenflammen dargestellt. Eine ausführliche Diskussion der einzelnen Daten wird in Abschnitt 5.3.2 vorgenommen, in dem die Profile mit den Datensätzen der CRD-Messreihen verglichen werden.



**Abbildung 5.23:** Experimentell bestimmte relative Konzentrationsprofile des CH-Radikals nach der PLIF-Methode bei  $Q_{16}$ -Anregung im B-X (0-0)-Band und Detektion des Fluoreszenzsignals aus dem  $A^2\Delta$ -Zustand.

#### 5.1.4 Das $\text{CH}_2\text{O}$ -Molekül

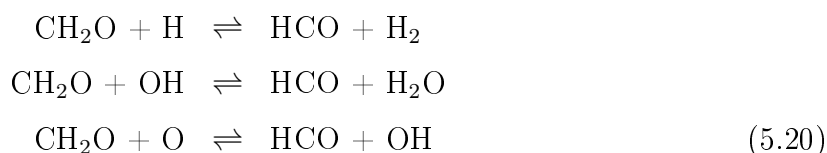
Die hier entwickelten Methoden und kombinatorischen Messtechniken werden im Folgenden genutzt, um das Formaldehyd-Molekül erstmals in der Arbeitsgruppe optisch nachzuweisen und die Grundlage für künftige systematische Studien zu bilden. Das Formaldehyd-Molekül nimmt eine wichtige Rolle als Intermediat in der Verbrennungschemie der Kohlenwasserstoffe ein; bei einer unvollständigen Verbrennung entsteht es als unerwünschter Schadstoff. In anderen Bereichen der Verbrennungschemie, wie im Verbrennungsmotor, ist es ein wesentlicher Bestandteil der Analytik. Im Allgemeinen wird es in Niedertemperatur-Oxidationsprozessen gebildet und gilt in Verbrennungsmotoren als "hot spot" Indikator. Diese so genannte "hot spot"-Regionen, in denen eine Selbstzündung unabhängig von der regulären Flamme stattfindet, liefern Aufschluss über Selbstzündungsprozesse in Motoren.

Neueste Erkenntnisse im Gebiet der HCCI-Motoren (Homogeneous Charge Compression Ignition) zeigen eine zentrale Stellung des  $\text{CH}_2\text{O}$ -Molekül<sup>[157]</sup> in der Verbrennungschemie der Kohlenwasserstoffe. Diese Form der Verbrennung könnte die Basis für eine neue Art von Motoren mit extrem niedriger Schadstoffemission sein. Das Prinzip der Motoren

ist eine weitgehende Gemischhomogenisierung vor dem Beginn der Verbrennung. Dies führt zu einer Absenkung von Verbrennungstemperaturspitzen und zur Vermeidung von überfetteten Zonen. Das führt zu einer  $\text{NO}_x$ - und Partikelreduktion<sup>[158]</sup>. Die Bildung von  $\text{CH}_2\text{O}$  bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen erfolgt überwiegend durch Reaktion des  $\text{CH}_3$ -Radikals:



Bei den Abbaureaktionen nehmen die folgenden Reaktionen eine zentrale Rolle ein. Dabei ist anzumerken, dass das  $\text{HCO}$ -Radikal primär gebildet wird und die starke Verknüpfung mit  $\text{CH}_2\text{O}$  in der Literatur bekannt ist<sup>[28]</sup>. Die weiteren Reaktionen des Formaldehyds haben explosiven Charakter und setzen eine große Wärmemenge frei. Als wichtige Abbaureaktionen gelten:



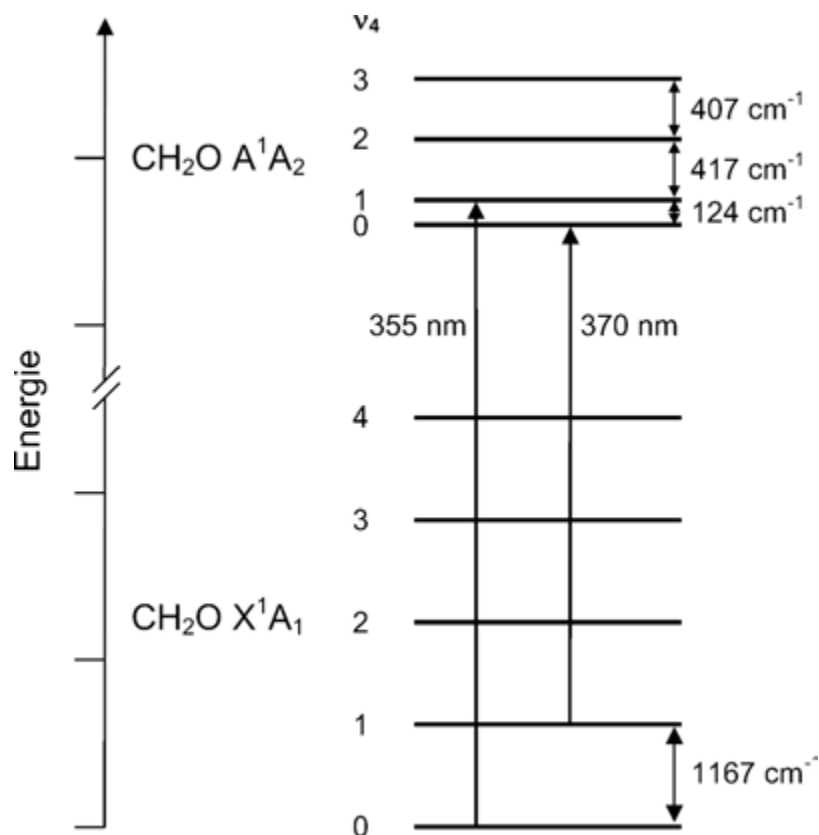
Das  $\text{CH}_2\text{O}$ -Molekül kommt in den kalten Regionen der Flamme vor und nimmt dramatisch in heißen Zonen ab, in denen das  $\text{HCO}$ -Radikal gebildet wird.

#### 5.1.4.1 Spektroskopie

Eine theoretische Beschreibung der Spektroskopie des Formaldehyd-Moleküls ist aufgrund seiner sechs möglichen Schwingungsmoden, den dicht gelegenen Rotationsniveaus und der geometrischen Änderung des Moleküls in angeregten Zuständen recht komplex. Dennoch gehört das  $\text{CH}_2\text{O}$ -Molekül zu den wenigen verbrennungsrelevanten mehratomigen Spezies, die spektroskopisch bereits gut untersucht sind, wobei für spektroskopische Untersuchungen vor allem der elektronische  $\text{A}^1\text{A}_2 \leftarrow \text{X}^1\text{A}_1$  Übergang von Interesse ist<sup>[159]</sup>.

Eine schematische Darstellung der in dieser Arbeit untersuchten Übergänge ist Abb. 5.24 zu entnehmen. An dieser Stelle sei angemerkt, dass sich die Nomenklatur des angeregten Zustandes von der von Herzberg vorgeschlagenen Zuordnung unterscheidet<sup>[160]</sup>. Die in den letzten Jahren etablierte Bezeichnung der Quantenzahlen bezieht sich auf die umfassenden Arbeiten von Ramsay und Clouthier<sup>[159]</sup>, die eine durchgehende Nummerierung der angeregten  $\nu_4$ -Schwingungen vorsehen. Die Anregung erfolgt bei den Untersuchungen des  $4^1_0$ -Schwingungsbandes bei 355 nm aus dem untersten  $\text{X}^1\text{A}_1$  Grundzustand, während

die Anregung bei 370 nm im  $4^0_1$ -Schwingungsband aus einem "hot band"-Niveau, also einem angeregten Niveau, erfolgt.



**Abbildung 5.24:** Vereinfachtes schematisches Energiediagramm des  $\text{CH}_2\text{O}$ -Moleküls für den Grundzustand  $X^1A_1$  und den ersten angeregten Zustand  $A^1A_2$ . Eingezeichnet sind die beiden in dieser Arbeit untersuchten Anregungen bei 355 und 370 nm.

Schon 1992 haben Harrington und Smyth Formaldehyd in einer Methan-Luftflamme mittels der LIF-Methode sehr umfangreich für das  $4^1_0$ -Schwingungsband charakterisiert<sup>[161]</sup>. Das Band erstreckt sich von 352 bis 357 nm mit einem ausgeprägten Bandenkopf bei 353.2 nm. In der Literatur werden bevorzugt XeF-Excimer-Laser für eine direkte Bestimmung verwendet, deren Emissionen mit dem  $\text{CH}_2\text{O}$   $4^1_0$ -Schwingungsband überlappen. Weiterhin ist die Verwendung frequenzverdreifacher Nd:YAG-Laser etabliert, mit denen das  $\text{CH}_2\text{O}$ -Molekül ebenfalls direkt im selben Schwingungsband angeregt werden kann<sup>[162]</sup>. Dem einfachen und zuverlässigen experimentellen Aufbau steht allerdings das Defizit gegenüber, dass mit der LIF-Spektroskopie nur relative Konzentrationsprofile erhalten werden und eine Bestimmung der Teilchendichten über andere Methoden erfolgt. Eine quantitative Bestimmung berichten Luque *et al.* mit einer Kombination aus CRD- und LIF-Spektroskopie an Methan-Luftflammen<sup>[154]</sup>.

Im folgenden Abschnitt werden die ersten Strategien zur Detektion von Formaldehyd in

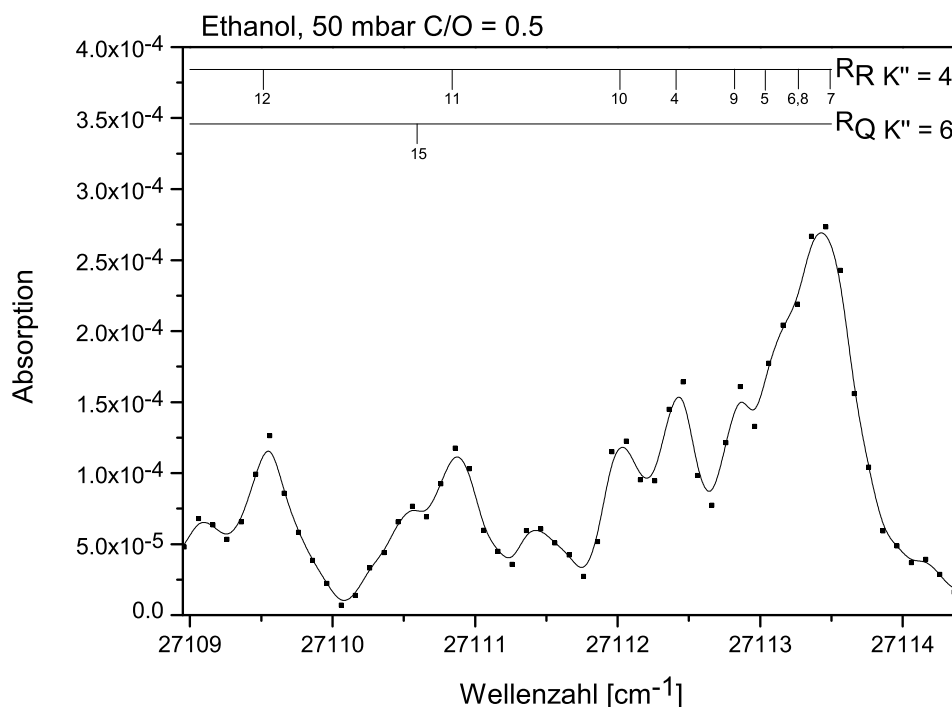
brennstoffreichen laminaren Niederdruckflammen präsentiert. Dabei wird zunächst ein quantitativer Ansatz mittels der CRD-Methode im  $4^0_1$ -Schwingungsband bei 370 nm gewählt und die Grenzen der Detektion aufgezeigt. Weiterhin wird dieser "hot band"-Übergang mit der LIF-Methode untersucht, die anschließend mit Messungen im  $4^1_0$ -Schwingungsband bei 355 nm mit der PLIF-Methode verglichen werden.

#### 5.1.4.2 Quantitative Analyse in laminaren Niederdruckflammen

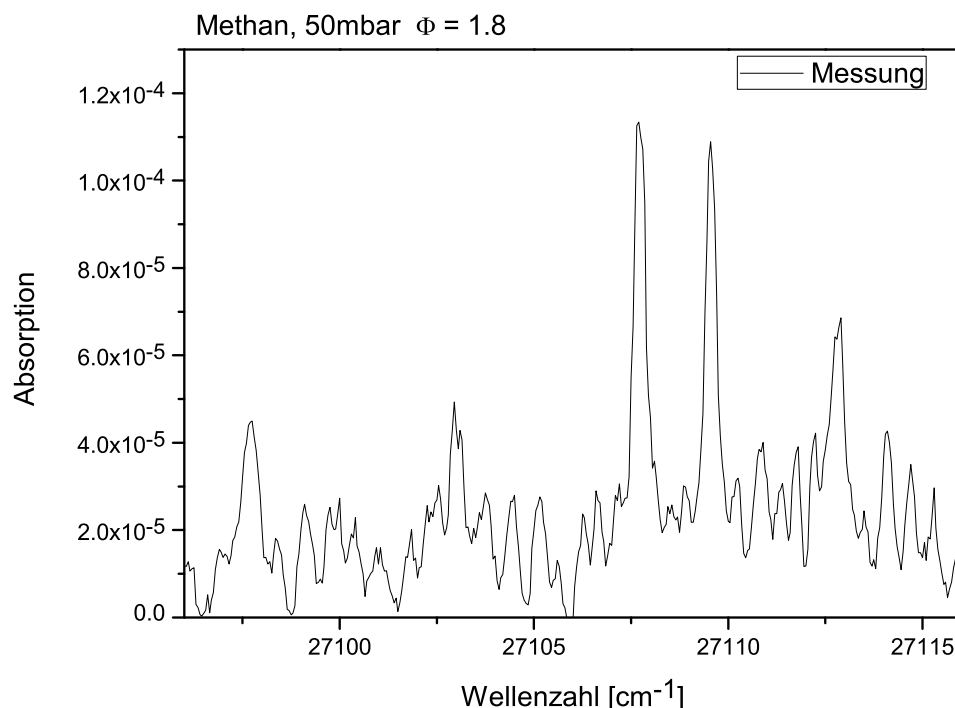
##### CRD-Messungen im $4^0_1$ -Schwingungsband

Die CRD-Methode verspricht mit der hohen Sensitivität ein idealer Ansatz zur quantitativen Bestimmung des Formaldehyd-Moleküls zu sein. Spektroskopisch zugänglich ist das  $4^0_1$ -Schwingungsband bei 370 nm, das zu den "hot-band"-Übergängen gezählt wird. In Abb. 5.25 ist das aufgenommene Absorptionsübersichtsspektrum in der Ethanolflamme E3 in einer Höhe von 2 mm über der Brenneroberfläche zu sehen.

Die Zuordnung ist mit Hilfe der Arbeiten von Dyne vorgenommen<sup>[163]</sup>, und zeigt den  $^R R$ -Bandenkopf bei 368.8 nm. Der Bandenkopf des  $K' = 5 \leftarrow K'' = 4$  Übergangs besteht aus drei einzelnen Absorptionslinien der Quantenzahlen  $J = 6-8$ , die nicht näher aufgelöst



**Abbildung 5.25:** Spektrale Zuordnung der einzelnen Rotationslinien für den ausgewählten Messbereich des CH<sub>2</sub>O-Moleküls in der Ethanolflamme E3. Für die Konzentrationsmessungen wird der  $^R R$ -Bandenkopf mit den Quantenzahlen  $J'' = 6-8$ ,  $K'' = 4$ ,  $\nu''_4 = 4$  verwendet.

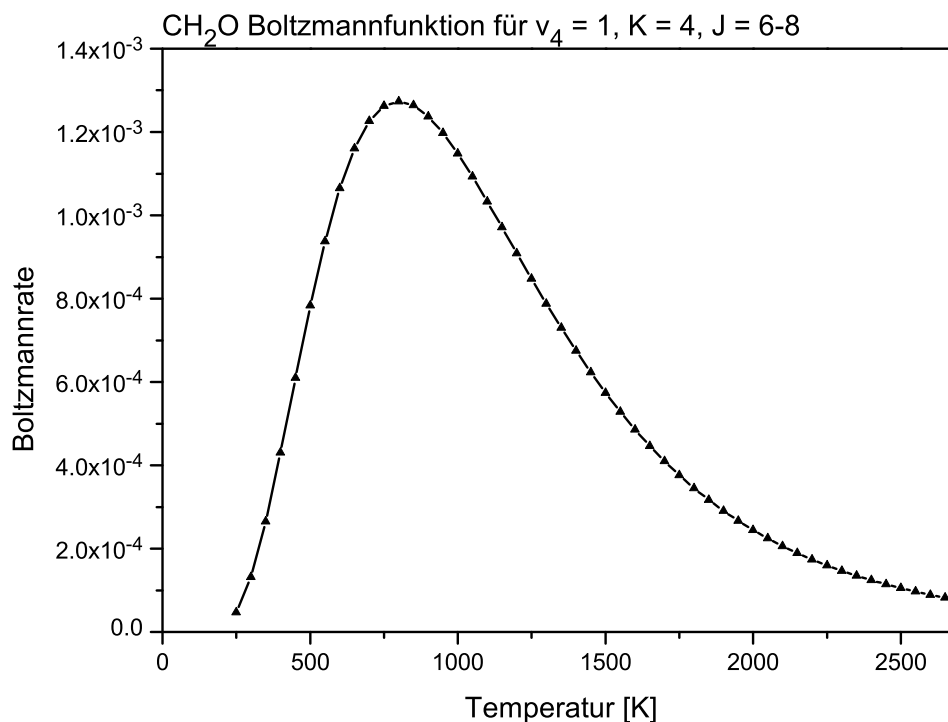


**Abbildung 5.26:** Gemessenes Absorptionsspektrum in der Methanflamme M3 mit der CRD-Methode. Neben den zuvor identifizierten Absorptionen des  $\text{CH}_2\text{O}$ -Moleküls sind die beiden ausgeprägten Absorptionen  $\text{P}_{18}$  und  $\text{P}_{28}$  des CH-Radikals der B - X (1-0)-Bande erkennbar.

werden können. Für die Auswertung werden daher die kombinierten spektroskopischen Daten der drei sich überlagernden Übergänge verwendet.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass der untersuchte Messbereich eine simultane Messung von CH und  $\text{CH}_2\text{O}$  erlaubt. Das aufgenommene Absorptionsspektrum in der Methanflamme M3 bei 3 mm Abstand zur Brenneroberfläche zeigt Abb. 5.26. In dem Spektrum ist zum Einen der bereits erwähnte Bandenkopf des  $\text{CH}_2\text{O}$ -Moleküls zu sehen, zum Anderen sind zwei Absorptionen des CH-Radikals sehr ausgeprägt; bei  $27108 \text{ cm}^{-1}$  handelt es sich um den  $\text{P}_{18}$ -Übergang und bei  $27110 \text{ cm}^{-1}$  um den  $\text{P}_{28}$ -Übergang im  $B^2\Sigma^- \leftarrow X^2\Pi$  (1-0)-Band. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf die Auswertung des CH-Radikals im B - X (1-0)-Band verzichtet und in aller Ausführlichkeit im später folgenden Abschnitt 5.3 durchgeführt. Damit ist die simultane Messung zweier wichtiger Verbrennungsspezies mit nur einem experimentellen Aufbau möglich.

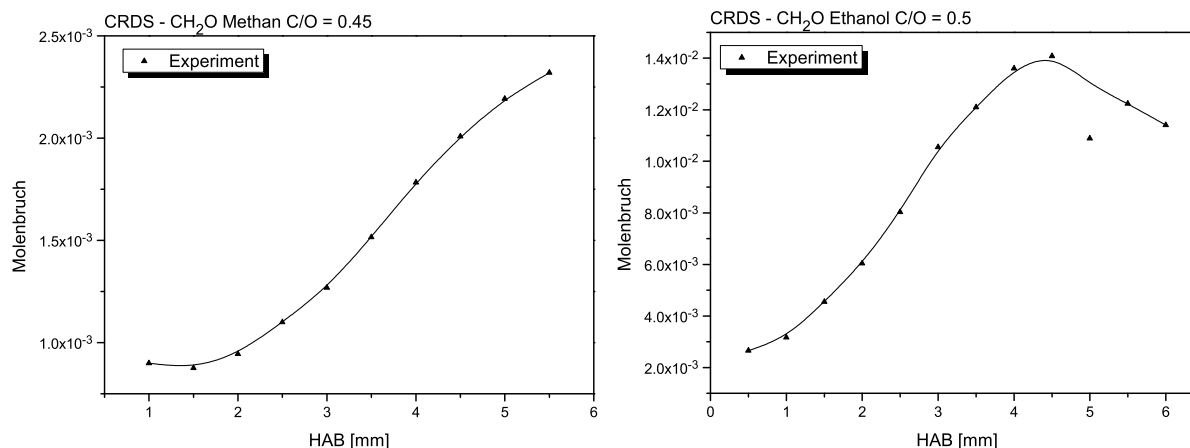
Während die Absorptionen des CH-Radikals in dem Bereich sehr ausgeprägt sind, gestaltet sich die Messung des  $\text{CH}_2\text{O}$ -Moleküls deutlich schwieriger. Generell sind nur Messungen in brennstoffreichen Flammen möglich, da dort der Formaldehyd erst in ausreichenden Konzentrationen vorliegt und detektiert werden kann. In diesen Flammen sind die Absorptionen über der Brenneroberfläche am größten und nehmen mit steigendem



**Abbildung 5.27:** Berechnete Boltzmannfaktoren in Abhängigkeit der Temperatur für die Besetzung von  $J'' = 6-8, K'' = 4, \nu_4'' = 4$ .

Abstand zum Brenner kontinuierlich ab, bis in der Flammenzone selbst keine Absorption mehr detektiert werden kann und die Absorptionen des CH-Radikals das Spektrum dominieren. In den heißen Regionen der Flamme sind folglich keine Absorptionen des Formaldehyds mehr zu finden.

Der Grund hierfür ist in der ausgeprägten Boltzmannfunktion zu finden, die eine starke Temperaturabhängigkeit der genutzten rovibronischen Niveaus aufweist. Abbildung 5.27 zeigt die berechneten Boltzmannfaktoren in Abhängigkeit der Temperatur für die Besetzung des untersuchten Übergangs der Quantenzahlen  $J'' = 6-8, K'' = 4, \nu_4'' = 4$ ; die Funktion ist unabhängig vom Druck. Das Diagramm zeigt deutlich den starken Anstieg der Besetzungsdichte bis 800 K und einen gravierenden Abfall. Die Erklärung hierfür ist in der großen Zustandssumme und zahlreichen Rotationsniveaus für polyatomare Moleküle zu finden, die entscheidend größer sind als die zweiatomiger Moleküle. Bei den hier herrschenden Flammentemperaturen von über 1800 K wird die Besetzungsdichte so gering, dass eine Detektion nicht mehr möglich ist. Die "hot-band"-Übergänge sind damit deutlich besser geeignet, als die Anregungen aus dem Grundniveau<sup>[164]</sup>, da bei den hohen Flammentemperaturen eine höhere Besetzungsdichte und insbesondere eine geringere Temperaturvarianz vorliegt.



**Abbildung 5.28:** Experimentell bestimmte Konzentrationsprofile des  $\text{CH}_2\text{O}$ -Moleküls mit der CRD-Methode im  $4^0_1$ -Schwingungsband.

Die spektroskopischen Daten für die quantitative Auswertung werden der Literatur entnommen<sup>[154]</sup>. Die Quantifizierung des CRD-Signals ist recht schwierig aufgrund der großen Unsicherheit im Absorptionsquerschnitt, der experimentell bislang nicht bestimmt wurde. Die einzige Möglichkeit besteht in der Berechnung eines Absorptionsquerschnittes aus der Oszillatorstärke.

Ab initio Berechnungen von van Dijk ergeben einen Wert von  $1.8 \cdot 10^{-4}$  für das  $4^0_1$ -Band<sup>[165]</sup>. Strickler und Barnhart haben für den Übergang eine Oszillatorstärke von  $2.4 \cdot 10^{-4}$  experimentell bestimmt<sup>[166]</sup>, die etwas höher liegt als die ab initio Berechnungen mit  $2.1 \cdot 10^{-4}$ . Auch Cantrell *et al.* haben einen experimentellen Wert bestimmt, der 30 % über den ab initio Berechnungen liegt<sup>[167]</sup>; bei dem experimentellen Wert handelt es sich um den empfohlenen Referenzwert für Modellierungen in der atmosphärischen Chemie. Die Vergleiche legen nahe, dass der ab initio Wert mindestens 15 % unter dem experimentellen Wert liegt. Der für die hier vorgenommenen Berechnungen verwendete Wert ist  $2.1 \cdot 10^{-4}$ ; der Fehler in der Bestimmung des Absorptionsquerschnittes wird auf mindestens 35 % geschätzt.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 5.28 aufgeführt. Die Propen- und *cyclo*-Pentenflammen zeigen keine Absorptionen, die dem  $\text{CH}_2\text{O}$ -Molekül zugeordnet werden können; der Grund hierfür ist sicherlich die hohe Temperatur in den Flammen, die zu einer geringen Besetzungsdichte führt. Auch bei den Methan- und Ethanolflammen ergeben sich ähnliche Schwierigkeiten; zwar sind die Temperaturen hier geringer, doch reicht die Konzentration nicht aus, um vollständige Profile zu erhalten. Die repräsentativen Ergebnisse der ergiebigsten Flammen sind hier aufgeführt. In beiden Fällen handelt es sich um die fettesten Flammen, die die höchste Temperatur haben, aber offensichtlich aufgrund



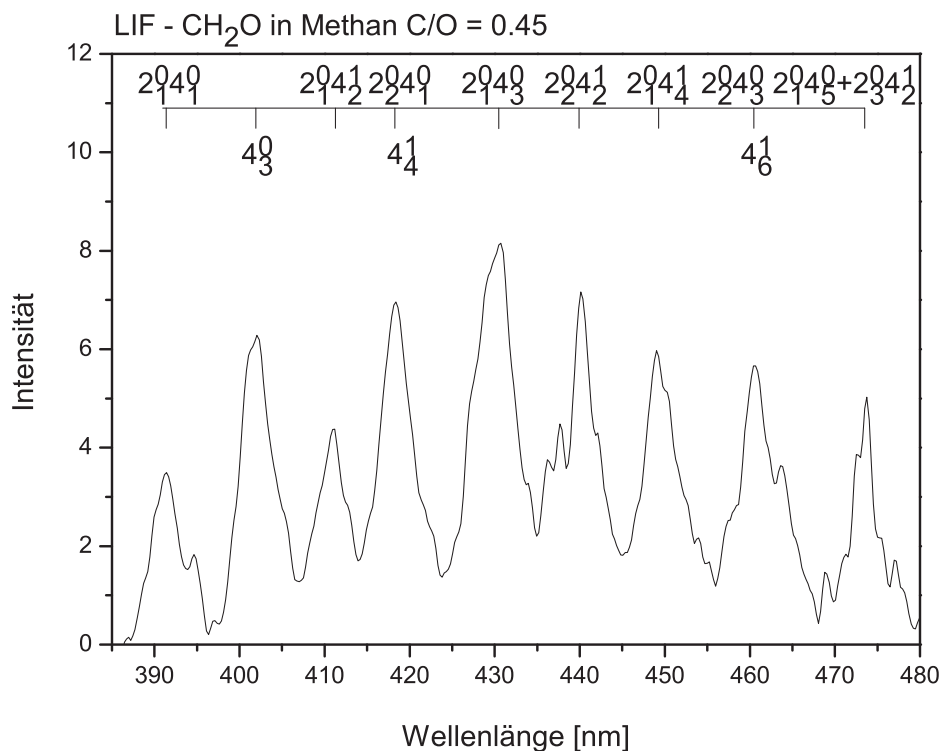
der unvollständigen Verbrennung eine sehr hohe  $\text{CH}_2\text{O}$ -Konzentration aufweisen.

Das Profil der Methanflamme M4 zeigt einen stetigen Anstieg, jedoch kein Maximum, da die Absorptionen in der Flammenzone bei 5 mm zu gering werden und keine zuverlässige Auswertung gewährleistet werden kann. Die Ethanolflamme E3 hingegen zeigt ein definiertes Maximum. Im Vergleich zu der Methanflamme ist die maximale Konzentration mit  $1.2 \cdot 10^{-3}$  etwas geringer als der abgeschätzte Maximalwert der Methanflamme bei  $3 \cdot 10^{-3}$  und sollte damit prinzipiell schwieriger zu detektieren sein. Allerdings ist die Ethanolflamme um ca. 300 K kälter als die Methanflamme, so dass die Besetzungsverteilung für die Messung deutlich günstiger ist. Aber auch bei der Ethanolflamme handelt es sich um einen Grenzfall, da schon ab einer Höhe von 6 mm keine Absorption mehr detektiert werden kann und die Konzentration an  $\text{CH}_2\text{O}$  zu gering ist. Trends können durch die vorgenommenen Messungen nicht aufgezeigt werden; vielmehr werden die Daten im folgenden Teil mit Simulationsrechnungen verglichen.

Die Ergebnisse zeigen in diesem Fall deutlich die Grenzen der CRD-Methode auf, die aufgrund der ausgeprägten Besetzungsverteilung polyatomarer Spezies bei Temperaturen über 1800 K keine ausreichende Sensitivität mehr vorweist. Aus diesem Grund wird versucht, mit der etablierten LIF-Methode relative Höhenprofile zu erhalten. Diese Messungen liefern per se keine quantitativen Daten, können aber in diesem Fall anschließend mit den Ergebnissen der CRD-Messungen kalibriert werden.

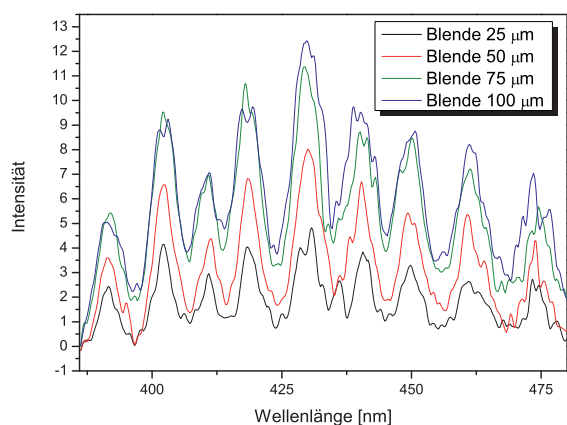
### LIF-Messungen im $4^0_1$ -Schwingungsband

Die Zustandsfunktion für polyatomare Moleküle variiert signifikant mit der Temperatur, wodurch selbst die Interpretation von LIF-Messungen bei einer Anregung des  $\text{CH}_2\text{O}$ -Moleküls im  $4^1_0$ -Schwingungsband aus dem Grundzustand erheblich erschwert wird. Modellierungen zeigen, dass Formaldehyd über große Temperaturbereiche von 700 K bis 2300 K in der Flamme vorkommt; hierbei ist die Besetzungsverteilung im Molekül für jede Temperatur gravierend anders, was die Auswertung erschwert. Die ausgeprägten Unterschiede in der Besetzungsverteilung resultieren in signifikanten Differenzen des Fluoreszenzsignals für eine bestimmte Konzentration. Ohne eine Kenntnis des Temperaturprofils ist eine Auswertung der LIF-Messungen nicht möglich. Eine geeignetere Methode scheint dabei die Wahl der Anregung von "hot band"-Niveaus zu sein<sup>[164]</sup>, da hier die in Abb. 5.27 gezeigte Besetzungsverteilung moderater erscheint als die des Grundzustandes. Für die Anregung des "hot band"-Zustandes wird der schon bei den CRD-Messungen verwendete  $R$ R-Bandenkopf mit den Quantenzahlen  $J'' = 6$ ,  $K'' = 4$ ,  $\nu''_4 = 4$  bei 368.8 nm verwendet. Für die Messungen wurde der Laserstrahl mit einer Sammellinse  $f = 500$  mm in die Flamme fokussiert; die Laserenergie wurde auf ca. 500  $\mu\text{J}$  gesenkt, um Sättigungseffekte

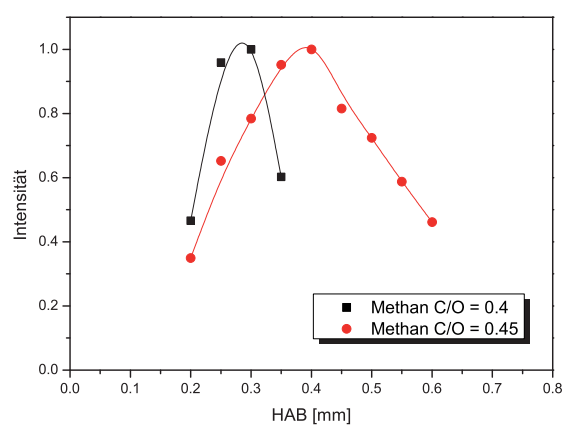


**Abbildung 5.29:** Gemessenes Fluoreszenzspektrum in der Methanflamme M4 mit der LIF-Methode bei Anregung der  $J'' = 6, K'' = 4, \nu'' = 4$  im  $4^0_1$ -Schwingungsband.

zu vermeiden. Der Spektrograph wurde mit einem 600 l/mm Gitter bei einer zentralen Wellenlänge von 430 nm eingesetzt und die iCCD-Kamera 200 ns lang beleuchtet; jedes Spektrum wurde über 6000 Einzelaufnahmen gemittelt. Das erhaltene Spektrum ist in Abb. 5.29 dargestellt. Die Zuordnung der einzelnen Fluoreszenzübergänge identifiziert



**Abbildung 5.30:** Optimierung des CH<sub>2</sub>O-Fluoreszenzspektrums auf Intensität und Auflösung anhand verschiedener Spalteinstellungen.



**Abbildung 5.31:** Experimentell bestimmte Konzentrationsprofile des CH<sub>2</sub>O-Moleküls mit der LIF-Methode im  $4^0_1$ -Schwingungsband.

eindeutig das  $\text{CH}_2\text{O}$ -Molekül<sup>[105]</sup> in der Methanflamme. Eine Optimierung des erhaltenen Signals ist anhand verschiedener Spalteinstellungen am Spektrographen erfolgt; die Spektren sind in Abb. 5.30 aufgeführt. Ein Optimum aus spektraler Auflösung und Signalintensität wird bei  $750\ \mu\text{m}$  erreicht.

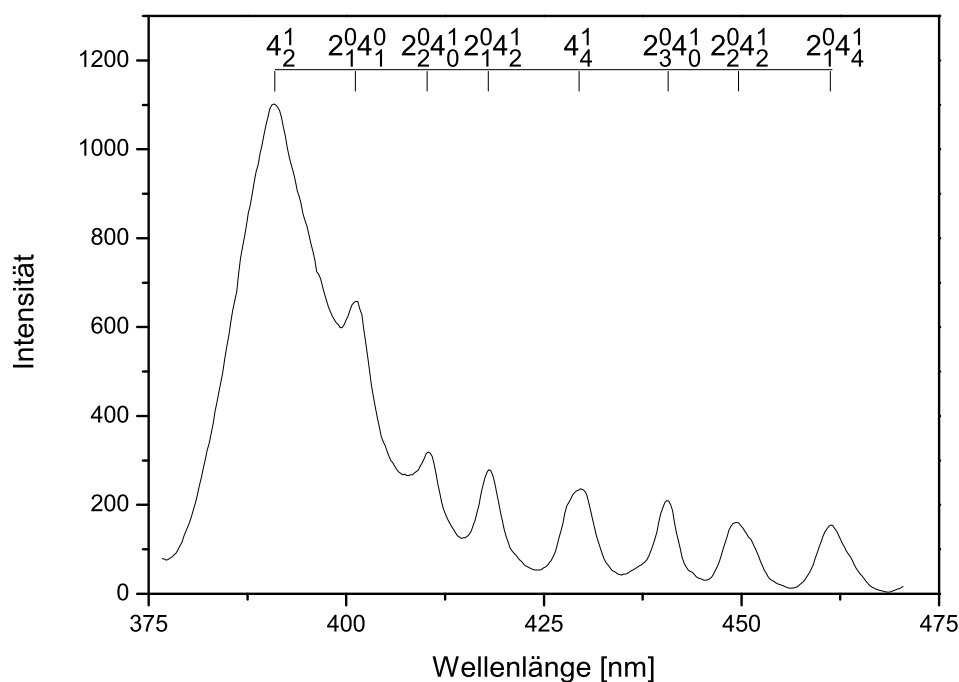
Die Messungen wurden für den Brennstoff Methan vorgenommen. Bei den hier nicht vorgestellten Messungen in Propenflammen ist eine Auswertung allerdings nicht möglich. Für die brennstoffreiche Propenflamme P5 sind lediglich 4 Datenpunkte messbar, die kein vollständiges Höhenprofil ergeben, sondern analog zu den CRD-Messungen nur einen Anstieg zeigen. Bei den vorherrschenden Temperaturen von  $2300\ \text{K}$  ist die Zustandssumme so groß, dass das Detektionslimit erreicht ist und kein Fluoreszenzsignal mehr ermittelt werden kann.

Anders sieht es bei den deutlich kälteren Methanflammen aus. Die für die beiden brennstoffreichsten Flammen M3 und M4 erhaltenen Konzentrationsprofile sind in Abb. 5.31 zu sehen. Die Rohdaten sind mit der Boltzmannfunktion korrigiert und ergeben die erwartete Profilform eines Intermediates. Wie schon zuvor ist das Maximum bei höherem Brennstoffanteil zu einer größeren Entfernung zur Brenneroberfläche verschoben. Die beiden Maxima zeigen keinen signifikanten Unterschied in der Konzentration.

Die Verwendung der "hot band"-Übergänge für eine LIF-Anregung ist somit prinzipiell möglich, beschränkt sich aber auf kältere Flammen. In der Literatur sind keine Messungen bei Flammentemperaturen über  $1800\ \text{K}$  bekannt; Klein-Douwel *et al.* und Luque *et al.* haben lediglich prinzipielle Studien an verdünnten Methan-Luftflammen durchgeführt. Die aufgezeigte Limitierung in der Detektion ist eine Folge der gewählten Anregungswellenlänge und nicht der Messmethode selbst; aus diesem Grund wird im Folgenden die Anregung aus dem  $4^1_0$ -Grundzustand mit der Fluoreszenzmethode auf ihre Tauglichkeit für brennstoffreiche Flammen getestet.

### PLIF-Messungen im $4^1_0$ -Schwingungsband

Anregungen des  $\text{CH}_2\text{O}$  erfolgen aus dem Grundzustand vornehmlich aus zwei Banden: Im Bereich von  $260$  bis  $360\ \text{nm}$  liegen die  $4^1_0$ - und  $4^3_0$ -Übergänge, die sich aus der C-O Streckschwingung ergeben. Mit steigender Temperatur werden höhere Schwingungszustände besetzt und das Spektrum wird sehr kompliziert. Brackmann *et al.* haben kürzlich umfassend gezeigt, dass eine effektive Anregung mit der dritten Harmonischen des Nd:YAG-Lasers bei  $355\ \text{nm}$  zu respektablen Ergebnissen führt<sup>[168]</sup>. Zwar findet nur ein geringer Überlapp mit den Rotationslinien des  $\text{CH}_2\text{O}$ -Moleküls statt, jedoch reicht die Laserenergie aus, um ein intensives Fluoreszenzsignal hervorzurufen. Eine genaue Zuordnung der Anregungslinien ist aufgrund der komplexen Struktur nicht möglich; Brackmann



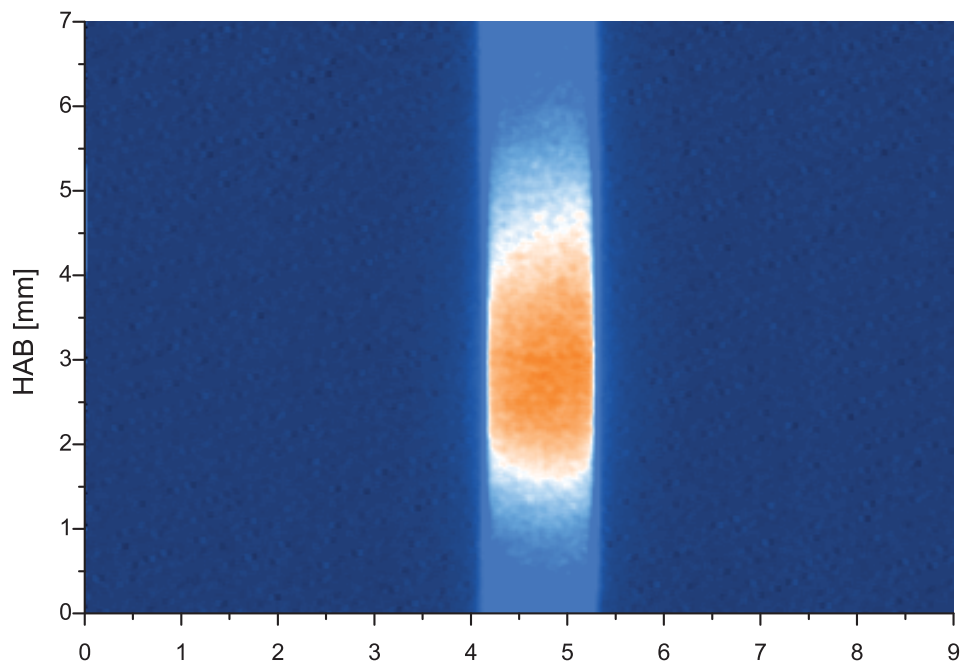
**Abbildung 5.32:** Experimentell bestimmtes Fluoreszenzspektrum von  $\text{CH}_2\text{O}$  bei einer 355 nm Anregung. Das Spektrum ist in einer Gasphasenprobe von 20 % Formaldehyd in Methanol in einer Suprasil-Quarzküvette aufgenommen.

*et al.* ordnen die Linien den pP- und qQ-Zweigen des  $4^1_0$ -Überganges zu.

Der große Vorteil der Methode ist die einfache experimentelle Handhabung. Durch einen zufälligen Überlapp der dritten Harmonischen des Lasers mit der schwachen Rotationslinie des Formaldehyd-Moleküls wird kein aufwendiger optischer Aufbau benötigt. Die hohe Laserenergie lässt vermuten, dass es schnell zu Sättigungseffekten kommt, was ein Hauptproblem bei den LIF-Messungen ist. Sättigungseffekte können in den hier beschriebenen Messungen jedoch nicht nachgewiesen werden. In einer Auftragung der Fluoreszenzintensität gegen die Laserenergie wird bei  $2 \text{ GW/cm}^2$  lediglich ein geringer Abfall der Steigung bemerkt, der auf eine partielle Sättigung zurückzuführen ist. Daher ist ein weiterer Vorteil der direkten Verwendung des Nd:YAG-Laserstrahls gegenüber eines vom Farbstofflaser generierten Laserstrahls die hohe zur Verfügung stehende Energie. Aus diesem Grund wird der Laserstrahl aufgeweitet und die PLIF-Methode angewendet, die zuvor am CH-Radikal etabliert wurde.

Der experimentelle Aufbau ist analog zu den Untersuchungen am CH-Radikal. Die Energieverteilung des Lasersheets wird anhand des Rayleigh-Signals bestimmt und dient zur Kalibrierung der aufgenommenen Fluoreszenzdaten. Erste Untersuchungen wurden an 20 % Formaldehyd in Methanol in einer Suprasil-Quarzküvette durchgeführt, da hier eine einfachere Zuordnung des Spektrums möglich ist. Gemessen wurde in der Gasphase

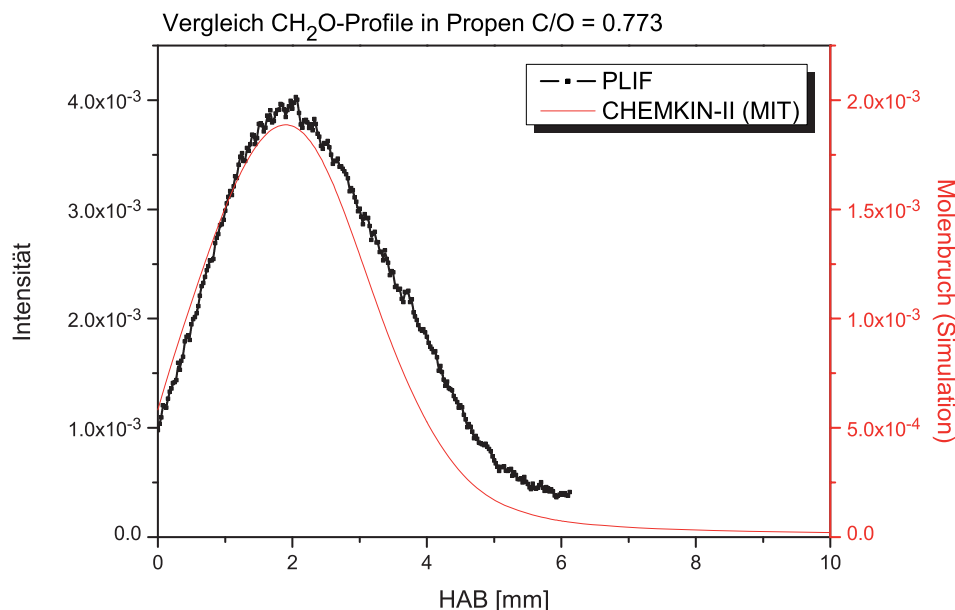
der Küvette, die auf 60 °C durch den McKenna-Brenner temperiert wurde. Die Spektren wurden mit einer Belichtungszeit von 60 ns aufgenommen und über 1000 Einzelbilder gemittelt. Das erhaltene Spektrum ist in Abb. 5.32 aufgeführt und wird anhand der Literatur eindeutig dem Formaldehyd zugeordnet<sup>[159]</sup>.



**Abbildung 5.33:** Rohdatenbild des spektral nicht aufgelösten Fluoreszenzsignals bei einer 355 nm Anregung. Die x-Achse zeigt die horizontale Ausdehnung der Flamme und die y-Achse das Höhenprofil.

Die Messungen in Flammen gestalten sich schwieriger und ergeben auch bei optimierten Einstellungen sowie langen Belichtungszeiten kein erkennbares Fluoreszenzsignal. Dabei wurden verschiedene Kombinationen aus Gitter im Spektrograph, Detektionswellenlängenbereiche und Eintrittsspaltöffnungen ohne Ergebnis getestet. Wird allerdings auf eine spektrale Auflösung verzichtet, indem das eingebaute Gitter nur als Spiegel fungiert, ergibt sich ein starkes Signal. Ein entsprechendes Rohdatenbild ist in Abb. 5.33 ersichtlich. Das Signal verändert sich mit der Brennerposition und verschwindet wenn der Laser geblockt wird, wodurch chemilumineszente Signale ausgeschlossen werden können. Das Signal kann zudem mit Kantenfiltern auf einen Bereich von 370 bis 380 nm eingegrenzt werden. Streueffekte werden aufgrund der kurzen Belichtungszeit von 60 ns und der Verschiebung des Belichtungsfensters um 30 ns ebenfalls ausgeschlossen.

Abbildung 5.34 zeigt das durch die PLIF-Methode erhaltene Höhenprofil in der brennstoffreichen Propenflamme P5, das hier mit dem Rayleighsignal kalibriert wird. Für die abgezogene Hintergrundmessung wird der Laserstrahl geblockt. Zum Vergleich ist das



**Abbildung 5.34:** Experimentell bestimmtes Höhenprofil von  $\text{CH}_2\text{O}$  in der Propenflamme P5 mittels der PLIF-Methode mit CHEMKIN-II Simulationsvergleich; angeregt wird das  $4^1_0$ -Schwingungsband bei 355 nm.

$\text{CH}_2\text{O}$ -Profil der simulierten Propenflamme mit dem MIT-Mechanismus aufgetragen, die in der Profilform gut mit dem experimentellen Profil übereinstimmt und dem Verlauf eines Intermediats entspricht. Abweichungen sind in der absoluten Position zu verzeichnen; die Maxima liegen im Bereich von 0.5 mm auseinander. Die Abweichungen können zum einen von den Fehlern in der Temperatur herrühren, da der simulierte Verlauf stark temperatursensitiv ist und zum anderen in der fehlerhaften Absolutposition bei der LIF-Methode, die bei 0.5 mm liegt. Im Rahmen der Messbedingungen kann folglich von einer guten Übereinstimmung gesprochen werden.

Damit ist es mit dieser Messtechnik möglich, in brennstoffreichen Flammen das  $\text{CH}_2\text{O}$ -Molekül spektroskopisch zu detektieren und Höhenprofile zu erhalten, was mit den beiden zuvor vorgestellten Methoden nicht möglich war. Es sei darauf hingewiesen, dass das gesamte Höhenprofil mit der PLIF-Methode in einem einzigen Bild erhalten wird, was zu einer erheblichen Zeitersparnis führt.

Die hier gezeigte PLIF-Methode liefert zuverlässig und schnell  $\text{CH}_2\text{O}$ -Höhenprofile in brennstoffreichen Flammen; dem gegenüber steht allerdings eine schwere Quantifizierbarkeit der erhaltenen Daten. Klein-Douwel *et al.* schlagen einen stark vereinfachten Ansatz vor, in dem die Quenchingkoeffizienten abgeschätzt werden und ein ungerechtfertigter Korrekturfaktor von  $T^{-1}$  für die Molenbruchbestimmung eingeführt wird<sup>[164]</sup>. Das Ergebnis ist nicht zufriedenstellend. Einen besseren Ansatz haben Shin *et al.* verfolgt, die

ihre Profile einer atmosphärischen Methanflamme mit dem LIF-Signal einer bekannten  $\text{CH}_2\text{O}$ -Konzentration in einer Suprasil-Quarzzelle erfolgreich kalibriert haben<sup>[169]</sup>.

Die hier durchgeführten Experimente sind die ersten Versuche der Formaldehyd-Messung in brennstoffreichen Niederdruckflammen und bilden die Grundlage für weitere Studien. Wie das Beispiel gezeigt hat, kann mit der PLIF-Methode im  $4^1_0$ -Schwingungsband erstmals  $\text{CH}_2\text{O}$  in einer Propenflamme detektiert werden, was mit den anderen Methoden im  $4^0_1$ -Schwingungsband aufgrund der ausgeprägten Zustandssumme für diese Flammenbedingungen nicht möglich ist. Als eines der Schlüsselintermediate in den irreversiblen Abbaureaktionen des Kohlenwasserstoff-Radikalpools sind systematische Untersuchungen des  $\text{CH}_2\text{O}$ -Moleküls von großem Interesse.

## 5.2 Thermometrie

Eine umfassende Charakterisierung der Verbrennungschemie ist nur mit der Kenntnis über die Temperaturumgebung möglich. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über moderne Methoden geliefert, um dann auf die in dieser Arbeit verwendeten Techniken näher einzugehen. Dabei sind zwei komplementäre Techniken eingesetzt worden: Die CRDS-Thermometrie als Absorptionsmethode und LIF-Thermometrie am NO-Radikal als Fluoreszenzmethode.

Im Bereich der CRDS-Thermometrie werden im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelte Techniken der Temperaturbestimmung anhand des CH-Radikals in Niederdruckflammen vorgestellt und die Vor- und Nachteile mit anderen Methoden diskutiert. Mittels der LIF-Methode an zugesetztem NO-Radikal werden schließlich für alle untersuchten Flammensysteme Temperaturprofile bestimmt.

### 5.2.1 Übersicht der invasiven und nichtinvasiven Temperaturbestimmungen

Die räumlichen Informationen über die Temperatur in laminaren Flammen werden gemeinhin als 1D-Temperaturprofile angegeben und bilden einerseits die Basis einer jeden quantitativen Analyse und sind andererseits bei der Interpretation der Daten von entscheidender Bedeutung. Die Temperatur beeinflusst maßgeblich die Eigenschaften chemischer Größen wie Reaktionsgeschwindigkeiten, Gleichgewichtszustände sowie Produktbildung und physikalischer Größen wie Strömungsfelder. Insbesondere für die quantitative Auswertung der Cavity Ring-down-Daten ist eine genaue Kenntnis der Temperatur grundlegend, da erst die Kombination aus Berechnung der temperaturabhängigen Boltzmann-Verteilung und Zustandfunktionen mit den experimentell bestimmten Daten eine Bestimmung der Molenbrüche ermöglicht. Darüber hinaus ist für numerische Flammensimulationen mit dem CHEMKIN-Paket zwingend die Kenntnis des jeweiligen Temperaturprofils erforderlich, da sonst Konzentrationsverläufe von Spezies und Reaktionswege nur unzureichend wiedergegeben werden.

Folglich ist die Thermometrie ein wichtiger Schwerpunkt in der modernen Diagnostik, die einiges an langjähriger Entwicklung vorzuweisen hat. Generell wird zwischen zwei grundlegend verschiedenen Verfahren unterschieden: Invasive und nichtinvasive Techniken<sup>[170]</sup>. Bei den invasiven Methoden handelt es sich um Sondentechniken, vornehmlich der Messung mit Thermoelementen. Diese haben allerdings einen katalytischen Einfluss auf die



Reaktionsumgebung, stören die Flussbedingungen gravierend und führen Wärme über den Draht ab. Darüber hinaus weisen sie eine limitierte Ortsauflösung auf und eine zeitliche Auflösung ist praktisch nicht vorhanden. Die Auswertung gestaltet sich darüber hinaus als sehr aufwendig, da durch die Wärmetransporte im Experiment aufwendige Korrekturen notwendig sind<sup>[171]</sup>. Positiv sind die einfache Handhabung und der minimale experimentelle Aufwand zu bemerken.

Der Wunsch nach ungestörten, genaueren Methoden der Temperaturbestimmung brachte in den letzten Jahren zahlreiche, lasergestützte, spektroskopische Techniken hervor, die durch eine hohe Genauigkeit bestechen und zudem berührungslos sind, wobei die eigentliche Flammenchemie nicht gestört wird. Für eine umfassende Übersicht und Darstellung der etablierten Methoden wird auf die Literatur von Stricker<sup>[172]</sup> verwiesen. Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei optische Ansätze verfolgt, die im Folgenden vorgestellt werden: Zum einen die CRDS-Thermometrie als Absorptionmethode, zum anderen die LIF-Thermometrie als Fluoreszenzmethode.

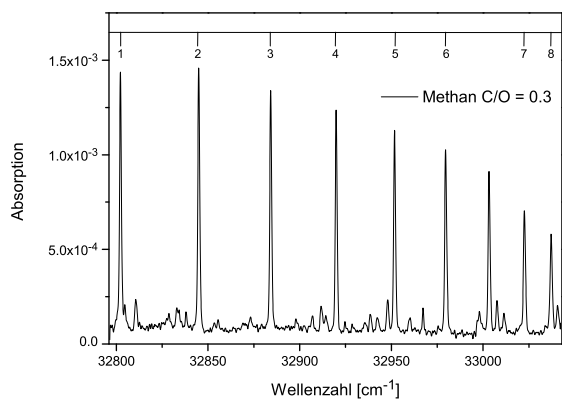
Sowohl die CRDS-Thermometrie als auch die LIF-Thermometrie beruhen auf den temperaturabhängigen Besetzungszahlen der Energieniveaus von Atomen und Molekülen. In der Verbrennungschemie werden dabei atomare Tracer wie Indium<sup>[173]</sup> oder molekulare Spezies wie OH<sup>[174]</sup>, O<sub>2</sub><sup>[174]</sup>, NO, CO<sub>2</sub><sup>[16]</sup>, CH<sup>[175]</sup> oder C<sub>2</sub><sup>[175]</sup> genutzt. Die Intermediate CH und C<sub>2</sub> haben den Nachteil, dass sie in der Flammenfront lokalisiert auftauchen, während OH auf den Bereich hinter der Flammenfront limitiert ist. Indium bedarf einer Aktivierung des Precursors in der Flammenfront und ist somit für eine vollständige Bestimmung nicht geeignet.

## 5.2.2 Experimentelle Ergebnisse

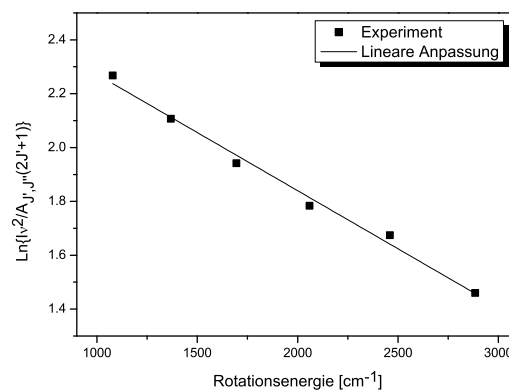
Im Rahmen der Arbeit werden verschiedene Methoden der Temperaturbestimmung in Niederdruckflammen genutzt und miteinander verglichen. Da die Temperaturprofile die Basis der quantitativen Auswertung und der Flammencharakterisierung sind, bilden sowohl die Genauigkeit der Ergebnisse als auch die vollständige Beschreibung der Flamme den Schwerpunkt der Untersuchungen.

### 5.2.2.1 CRDS-Thermometrie

Die Temperaturbestimmung mittels der CRD-Spektroskopie wurde 1998 von Cheskis experimentell am OH-Radikal durchgeführt<sup>[90]</sup>. Die relativ hohe Genauigkeit von 3 % und der Verzicht auf Dotierungsspezies durch die Verwendung des intrinsischen OH-Radikals



**Abbildung 5.35:** Experimentelles CRDS OH-Absorptionsspektrum der Propenflamme P3 bei HAB = 3.0 mm. Linienzuweisung für den  $S_{21}$ -Zweig.



**Abbildung 5.36:** Auftragung nach Boltzmann über die integrierte Fläche der Absorptionslinien für die Temperaturbestimmung aus der Steigung.

sind die bestechenden Charakteristika dieser Technik, weshalb sie für die hier untersuchten Flammensysteme hervorragend geeignet sein sollte. Im Folgenden wird zunächst die CRDS-Thermometrie am OH-Radikal vorgenommen und im Anschluss der erste Einsatz der CRDS-Thermometrie am CH-Radikal in der Niederdruckverbrennung vorgestellt.

### Temperaturbestimmung mittels OH-CRDS

Die Absorptionsspektroskopie bietet einen direkten Weg für Konzentrations- und Temperaturbestimmungen. Abbildung 5.35 zeigt einen Ausschnitt des mit der CRD-Spektroskopie bestimmten OH  $A^2\Sigma(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi(v'' = 0)$  Absorptionsspektrums in der Flamme P3 bei einer Höhe von 3.0 mm über der Brenneroberfläche. Der hierzu verwendete experimentelle Aufbau ist in Abschnitt 4.5 beschrieben.

Tabelle 5.3 zeigt eine eindeutige Zuordnung der OH-Rotationslinien des gemessenen Bereichs anhand der LIFBASE 2.0-Datenbank<sup>[105]</sup>. Die Anpassung der experimentellen Daten zeigt in dem Bereich keine großen Abweichungen von einer monoexponentiellen Funktion, so dass im Absorptionsspektrum ein gutes Signal/Rauschverhältnis vorliegt; das hier aufgeführte Spektrum zeigt allerdings schwächere Absorptionen in dem Messbereich, die mit den zugewiesenen Absorptionslinien des OH-Radikals überlappen. Die kleineren Absorptionslinien sind im Spektrum nicht direkt zugewiesen, haben aber einen Einfluss auf die Absorptionslinien des OH-Radikals. Ein deutlich besseres Signal/Rauschverhältnis ist mit den hier nicht aufgeführten Wasserstoff/Luft-Flammen, wie auch in den Methan-Flammen zu erreichen, da für diese Flammen keine überlagernden Absorptionen detektiert werden.

Über die integrierten Absorptionslinien der zugeordneten Übergänge kann mittels der Steigung in einem Boltzmann-Diagramm die Temperatur ermittelt werden. Abbildung

5.36 zeigt die ausgewählten  $S_{21}$ -Übergänge in der  $A^2\Sigma(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi(v'' = 0)$ -Bande des OH-Radikals. Aufgetragen ist die integrierte Absorptionsfläche, dividiert durch  $A_{J',J''}(2J' + 1)/\nu^2$ , wobei  $A_{J',J''}$  der Einstein-Koeffizient des jeweiligen Übergangs ist,  $\nu$  die Frequenz des Übergangs und  $J'$  die Rotationsquantenzahl des angeregten Zustandes, gegen die Rotationsenergie.

Nummer	Wellenzahl $\nu[cm^{-1}]$	Quantenzahl $J'$	$A_{J',J''}$
1	32792.77	4	2.183E+4
2	32838.43	5	1.832E+4
3	32881.14	6	1.28E+04
4	32920.54	7	1.08E+04
5	32956.34	8	9.15E+03
6	32988.30	9	7.82E+03
7	33016.21	10	6.74E+03
8	33039.87	11	5.85E+03

**Tabelle 5.3:** Zuordnungstabelle der identifizierten Rotationslinien des OH-Radikals der  $S_{21}$ -Übergänge in der  $A^2\Sigma(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi(v'' = 0)$ -Bande.

Die Auswertung ergibt für die Propenflamme P3 mit C/O = 0.6 bei einer Höhe von HAB = 3.0 mm eine Temperatur von  $2315 \pm 116$  K. Damit liegt die bestimmte Temperatur im erwarteten Bereich, wie der Vergleich mit anderen Methoden in den folgenden Abschnitten zeigen wird.

### Temperaturbestimmung mittels CH-CRDS

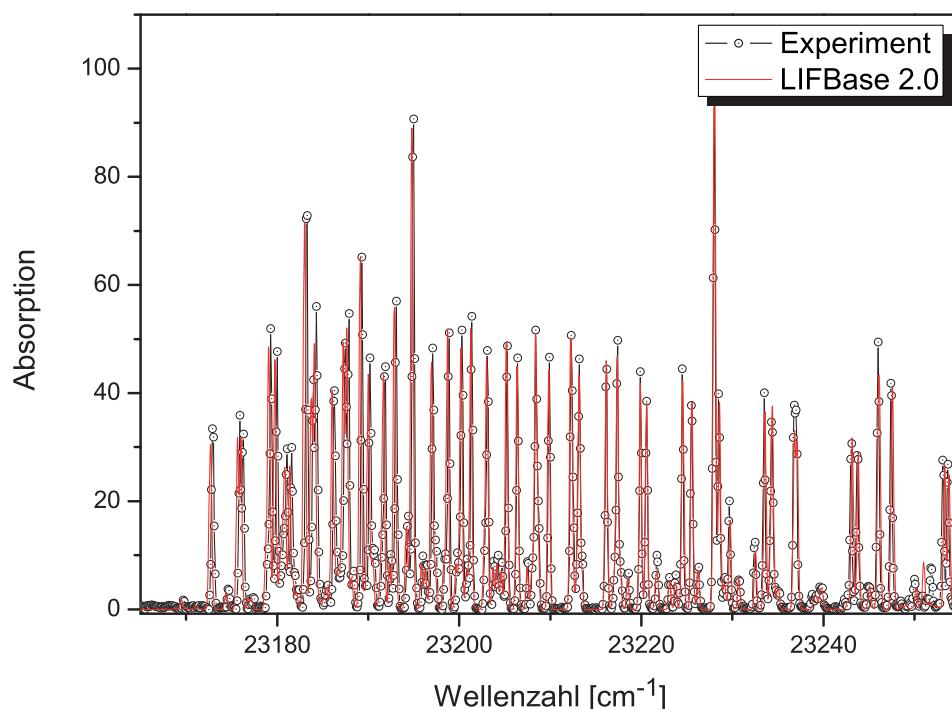
Die Technik der CRDS-Thermometrie ist nicht nur auf das OH-Radikal beschränkt. Im Rahmen dieser Arbeit wird erstmals das CH-Radikal als Temperatursonde in Niederdruckflammen verwendet und die Ergebnisse mit den anderen Methoden verglichen.

Zu Informationen über die Spektroskopie des CH-Radikals soll an dieser Stelle auf Abschnitt 5.1.3 verwiesen werden, in dem eine vollständige Analytik der Spezies vorgenommen wird. Teile des  $A^2\Delta(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi(v'' = 0)$ -Übergangs vom CH-Radikal sind in Abb. 5.37 dargestellt und mit einer LIFBASE 2.0 Simulation verglichen<sup>[105]</sup>, die mit einer Halbwertsbreite von  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  gefaltet ist. Das experimentelle Spektrum wird lediglich aufgrund einer Breitbandabsorption durch eine lineare Basisliniensubtraktion korrigiert – das Signal-/Rauschverhältnis liegt mit einem Wert von über 100 in einem sehr guten Bereich; für konsistente Datensätze wurden alle hier durchgeführten CRDS-Thermometriemessungen mit 16 Mittelungen durchgeführt. Der Vergleich mit der Simulation zeigt eine exakte Übereinstimmung von Linienpositionen und Intensitäten.

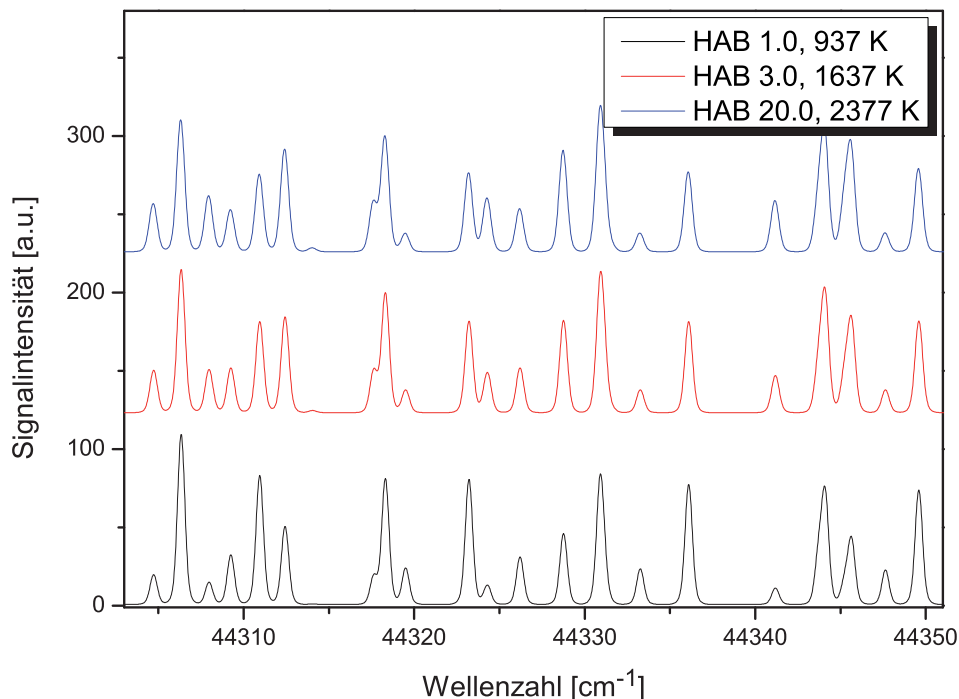
Die Auswertung erfolgt analog zur OH-CRDS-Thermometrie; die benötigten Daten werden LIFBASE 2.0 entnommen. Die Konstruktion der Boltzmann-Darstellung liefert nach Evertsen eine Temperatur von  $2238 \pm 78$  K, wobei sich der Fehler aus der Genauigkeit der Anpassung ergibt<sup>[146]</sup>. Durch die größere Anzahl an temperatursensitiven Absorptionslinien fällt der Fehlerbereich deutlich geringer aus als bei der OH-CRDS-Thermometrie.

### 5.2.2.2 NO-LIF-Thermometrie

In der Multilinienn-NO-Thermometrie wird NO zu einem geringen Prozentsatz in den Gasfluss dotiert und ist somit in allen Bereichen der Flamme anwesend. NO ist bei Raumtemperatur als Gas stabil, kann ohne großen Aufwand dem Gasstrom hinzugefügt werden und durch die großen Fluoreszenzabsorptionsquerschnitte sind nur geringe Mengen für die Thermometrie nötig. Abbildung 5.38 zeigt die starke charakteristische Temperaturabhängigkeit des NO-Spektrums im Bereich von  $44303\text{--}44353\text{ cm}^{-1}$  in einem Ausschnitt des A-X (0-0)-Bandes. Im Gegensatz zur Einzellinien- oder Zweilinienspektroskopie werden in dieser Arbeit 21 teilweise überlagerte Absorptionen für jede Höhe gemessen, wodurch externe Kalibrationsmessungen unnötig sind und eine deutlich höhere Temperatursensitivität gewährleistet wird. Auch ist diese Methode unabhängig von ty-



**Abbildung 5.37:** Experimentelles und simuliertes CH A-X Absorptionsspektrum der Propenflamme P3 bei  $\text{HAB} = 3.0$  mm.



**Abbildung 5.38:** Experimentell bestimmtes NO-LIF-Spektrum der Methanflamme M4 bei drei Höhen. Die charakteristische spektrale Struktur ermöglicht präzise Temperaturanpassungen.

pisch vorkommenden Breitbandabsorptionen (z.B.  $\text{CO}_2$  oder hochpolymere aromatische Spezies) bei der es insbesondere bei Boltzmannauftragungen schnell zu Ungenauigkeiten kommt. Des weiteren ist die Methode gegenüber der CRDS-Thermometrie stabil in Bezug auf Inhomogenitäten in Laserenergie oder Detektoreffizienz, da nicht einzelne Linien in ein Verhältnis gesetzt werden, sondern der Fit an die Signalintensität über das gesamte Spektrum erfolgt.

Sehr intensiv wird in der Literatur der Einfluss des dotierten NO-Moleküls auf die Flammenchemie diskutiert.

Die umfangreichsten Arbeiten auf diesem Gebiet wurden in den letzten Jahren von Bessler et al. vorgenommen<sup>[170,176]</sup>. Die Theorie geht davon aus, dass es zu einem "Reburn"-Effekt kommt; dieser Effekt beruht auf der Annahme, dass das NO-Radikal mit Kohlenwasserstoffen zu weiteren Produkten reduziert wird und in die Flammenchemie signifikant eingreift. So konnte nachgewiesen werden, dass die Menge an hinzudotiertem NO im Abgas deutlich geringer ist und somit eine Beteiligung an der Flammenchemie vorliegt.

Bessler *et al.* konnten in einer ausführlichen Studie zeigen, dass eine Beeinträchtigung der Flammenumgebung und der Temperatur durch eine NO-Zugabe von geringen Prozentsätzen nicht nachgewiesen werden kann und mögliche Effekte nicht größer werden als der statistische Fehler<sup>[176]</sup>. Allerdings werden in dieser Studie nur Flammen ohne Stick-

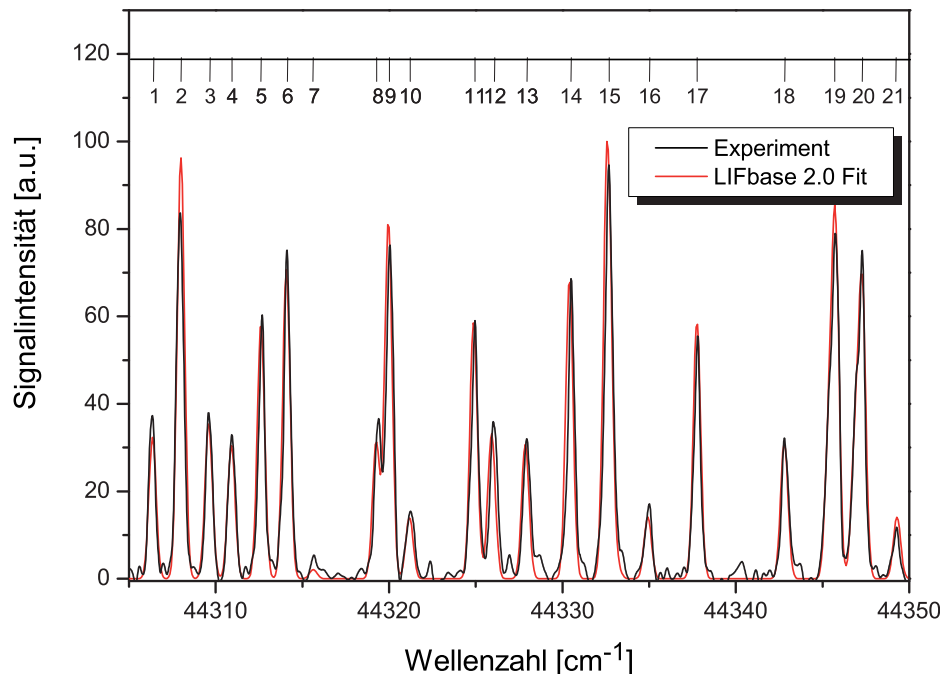
stoffanteil betrachtet; es kann davon ausgegangen werden, dass die Beeinträchtigung der Flammzusammensetzung und damit der Temperatur bei stickstoffhaltigen Brennstoffen gravierender wird.

### 5.2.3 Temperaturbestimmung mittels NO-LIF

Abbildung 5.39 zeigt ein experimentell bestimmtes NO-Spektrum in der Methanflamme M2 bei einer Höhe von 20 mm über der Brenneroberfläche mit einem Vergleich einer LIFBASE 2.0 Simulation. Die numerische Simulation und das Experiment zeigen eine sehr gute Übereinstimmung in Linienposition, -breite und -intensität, wodurch eine genaue Bestimmung der Temperatur möglich ist. Solch ein Spektrum wird von der Anpassungsroutine generiert bis eine maximale Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation vorliegt und die  $\chi^2$ -Verteilung ihr Minimum erreicht hat.

Die spektrale Zuordnung der hier verwendeten Übergänge ist mit LIFBASE 2.0 in Tab. 5.4 vorgenommen worden; dabei können alle Übergänge eindeutig dem NO zugeordnet werden. Der Bereich zeigt einige stark temperatursensitive Übergänge, die nicht überlagert werden und sich somit hervorragend für eine Temperaturbestimmung eignen.

Übliche Werte für den angegebenen Fehlerbereich der bestimmten Temperatur liegen

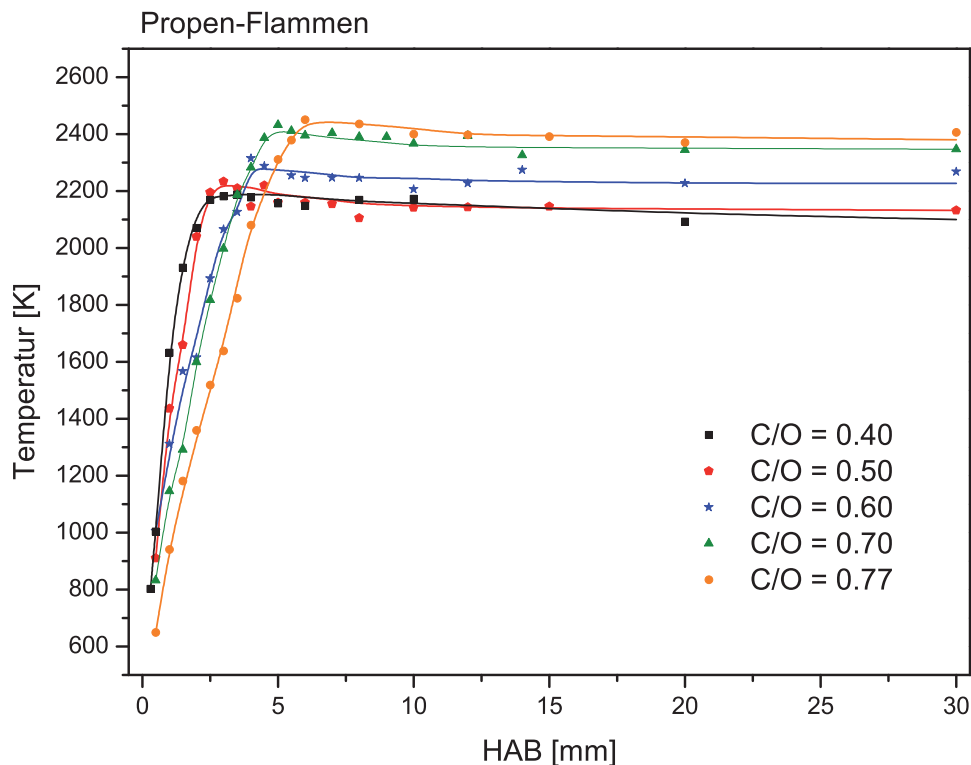


**Abbildung 5.39:** Das experimentell bestimmte NO-LIF-Spektrum der Flamme M2 mit 0.5 % NO-Anteil zeigt im Vergleich mit dem simulierten LIFBASE 2.0-Spektrum eine exakte Übereinstimmung.

Nummer	Wellenzahl $\nu[\text{cm}^{-1}]$	Quantenzahl $J''$
1	44306.39	P1(29)
2	44308.02	Q1(21) & Q21(21) & S21(10)
3	44309.61	P2(33)
4	44310.93	R2(20)
5	44312.62	R1(15)
6	44314.07	Q2(26) & Q12(26)
7	44315.66	O12(42)
8	44319.28	P1(30)
9	44319.96	Q1(22) & Q21(22)
10	44321.21	S21(11)
11	44324.93	R1(16)
12	44325.95	P2(34)
13	44327.88	R2(21)
14	44330.38	Q2(27) & Q12(27)
15	44332.58	Q1(23) & Q21(23)
16	44334.48	S21(12)
17	44337.75	R1(17)
18	44342.79	P2(35)
19	44345.77	Q1(24) & Q21(24)
20	44327.29	Q2(28) & Q12(28)
21	44349.29	S21(13)

**Tabelle 5.4:** Zuordnung der im Spektrum identifizierten Rotationslinien des NO-Radikals. Die gemessenen Absorptionslinien können eindeutig der A-X (0-0)-Bande zugeordnet werden.

laut DLR-Programm je nach Genauigkeit der Anpassung um  $\pm 60$  K. Bei einem schlechten Signal/Rausch-Verhältnis, das oftmals in der Reaktionszone vorherrscht, wird der Fehler mit maximal  $\pm 100$  K angegeben. Abbildung 5.40 zeigt die bestimmten Temperaturen für die in dieser Arbeit untersuchten Propenflammen in Abhängigkeit von der Brenneroberfläche.



**Abbildung 5.40:** Temperaturprofile verschiedener Propenflammen, die mit der NO-LIF-Methode bestimmt werden konnten.

### 5.2.4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit werden drei Methoden der Temperaturbestimmung in Niederdruckflammen untersucht und werden im Folgenden auf ihre Vor- und Nachteile diskutiert.

Im ersten Teil konnte die Temperaturbestimmung am OH-Radikal mit der Cavity Ring-down-Spektroskopie erfolgreich durchgeführt werden, die im Gegensatz zur bisherigen Standardmethode in der Verbrennungsdiagnostik, der LIF-Spektroskopie am OH-Radikal<sup>[3]</sup>, einige Vorteile bietet. Das OH-Radikal selbst ist in hohen Konzentrationen vorhanden und erstreckt sich über weite Bereiche der Flamme bis tief in die Abgaszone. Wichtig für eine genaue Temperaturbestimmung ist weiterhin ein hoher dynamischer Bereich der Sensitivität, der im Falle des OH-Radikals für den gesamten Flammenbereich vorliegt<sup>[90]</sup>.

Herausforderungen in der LIF-Spektroskopie liegen im Bereich der Sättigung, des hohen experimentellen Aufwandes und des Energietransfers der angeregten Zustände. Auch sind geringe Intensitäten bei leicht brennstoffreichen Flammen in der OH-LIF-Spektroskopie durch Quench-Prozesse problematisch und liefern durch ein schlechteres Signal/Rausch-



Verhältnis eine gravierend höhere Ungenauigkeit in der Temperaturbestimmung; aus diesen Gründen waren bislang mit OH-LIF nur Flammentemperaturen über 1600 K zuverlässig zugänglich<sup>[75]</sup>.

Die hohe Sensitivität der CRD-Methode ermöglicht hingegen die Temperaturbestimmung insbesondere in der Vorwärmzone, so dass auch diese im Gegensatz zur LIF-Thermometrie zugänglich ist<sup>[76]</sup>. Allerdings zeigen Studien von Cheskis und Schocker, dass die bestimmten Temperaturen in der Vorwärmzone aufgrund der niedrigen Konzentration an OH-Radikalen stark fehlerbehaftet sind<sup>[76,90]</sup> und damit der für Simulationen und Auswertungen wichtige Anfangsbereich der Flamme nur mäßig gut bestimmt wird.

In den hier durchgeführten Messungen liegt die Genauigkeit der linearen Boltzmann-Anpassung bei 5 %, was 115 K entspricht, wenn für die Propenflamme 2300 K in der Reaktionszone angenommen werden. Weitere Fehlerquellen liegen in der Messmethodik, da es sich bei der CRD-Spektroskopie um eine "line-of-sight"-Methode handelt, die Randeffekte nicht berücksichtigt. Eine Lösung kann die Nutzung hoher Rotationszustände sein, bei denen die Population im Randbereich vernachlässigbar ist und somit keinen Einfluss auf die Temperaturbestimmung ausüben sollte. Aber auch durch diese Korrektur ist die Genauigkeit der Flächenbestimmung der LIF-Spektroskopie untergeordnet.

Die Messungen belegen, dass Temperaturen prinzipiell mit der OH-CRDS-Thermometrie bestimmt werden können und unter bestimmten Bedingungen, wie der Charakterisierung der Vorwärmzone, der LIF-Thermometrie vorzuziehen ist. Allerdings ist die gewünschte Genauigkeit in Ortsauflösung und Fehlerbereich bei dieser Methode nicht gewährleistet. Hinzu kommen Unzulänglichkeiten in der praktischen Durchführung. Die tatsächliche Messzeit für ein Absorptionsspektrum mit einer ausreichenden Anzahl an Absorptionslinien für die nötige Genauigkeit liegt bei ca. 40 Minuten. Mit diesem zeitaufwendig erhaltenen Datensatz ist lediglich die Berechnung der Temperatur eines einzelnen Punktes in der Flamme möglich. In Hinblick auf die erreichte Genauigkeit steht der erhebliche experimentelle Aufwand in keinem Verhältnis zu dem Ergebnis.

Für eine vollständige systematische Untersuchungsreihe ist die OH-CRDS-Thermometrie somit nicht geeignet, bietet allerdings gegenüber der klassischen OH-LIF-Thermometrie deutlich höhere Sensitivität und ist frei von Kalibrations- und Referenzmessungen.

In Hinblick auf die Genauigkeit der Ergebnisse weist die durchgeführte CH-CRDS-Thermometrie kleinere Fehlerbereiche auf. In dem relativ kleinen Wellenlängenbereich von  $70\text{ cm}^{-1}$  befinden sich zahlreiche temperatursensitive Absorptionslinien, die eine genaue Bestimmung der Temperatur ermöglichen. Nicht nur die geringere Fehlerbehaftung, sondern auch die deutlich kürzere Messzeit lassen die CH-CRDS-Thermometrie für die

Charakterisierung der Flammen geeigneter erscheinen als die OH-CRDS-Thermometrie. Allerdings wird das CH-Radikal erst im Laufe der Verbrennung gebildet und nach der Reaktionszone schnell abgebaut. Dadurch kommt es zu einer starken Lokalisierung in der Reaktionszone der Flamme. Eine vollständige Beschreibung der Flamme ist durch intrinsische Spezies folglich nicht möglich; eine Abhilfe schaffen temperatursensitive zugesetzte Moleküle, die sich über den gesamten Flammenbereich vermessen lassen.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen mit dotierten NO bestätigen diese Annahme. So besticht die NO-LIF-Thermometrie vornehmlich durch die vollständige und zuverlässige Zugänglichkeit der drei Flammenzonen, die für alle untersuchten Brennstoffe gegeben ist. Diese räumliche Zugänglichkeit bei ausreichender Genauigkeit in der numerischen Anpassung zeigt deutlich die Überlegenheit der NO-LIF-Thermometrie gegenüber den anderen Methoden für die hier untersuchten Flammensysteme. Ungeklärt bleibt der tatsächliche Einfluss des NO auf die Flammenchemie. Die Studien von Bessler *et al.* zeigen, dass für vergleichbare Kohlenwasserstoffsysteme eine mögliche Beeinträchtigung das statistische Schwanken nicht überwiegt<sup>[176]</sup>. Zum selben Schluss kommen auch Atakan und Hartlieb<sup>[177]</sup>, die Untersuchungen an brennstoffreichen Propenflammen durchgeführt haben.

Für die hier untersuchten Brennstoffe stellt die NO-LIF-Thermometrie folglich das Optimum dar, weshalb alle Flammensysteme vollständig mittels dieser Technik vermessen werden.

Für alle in dieser Arbeit untersuchten Brennstoffe sind Temperaturprofile bestimmt worden und bilden die Grundlage der quantitativen Analyse in der Berechnung der Molenbrüche mit der CRD-Spektroskopie, sowie den Simulationen durch CHEMKIN-II. Eine vollständige Diskussion der Temperaturprofile wird in Kap. 6 im Rahmen der Untersuchungen zur Flammenchemie vorgenommen.

## 5.3 Methodenvergleich und Datenkonsistenz

Ein wesentlicher Punkt in dem hier vorgenommenen neuen und erweiterten Messanlagenaufbau ist die Frage nach konsistenten Ergebnissen. Abschnitt 4.1 schildert ausführlich den Aufbau des neuen Lasersystems und geht auf die Modernisierungen der Apparatur ein. Die hier vorgestellten Ergebnisse sind teilweise mit vorangegangenen Aufbauten durchgeführt; es wird zwar impliziert, dass die aufgenommenen Daten der verschiedenen Messreihen in sich konsistent sind, aber eine Überprüfung ist bisher ausgeblieben. Der folgende Vergleich soll anhand des CH-Radikals die überlegene Zuverlässigkeit und Datenreproduzierbarkeit des modernisierten Systems vorführen.

Anschließend werden verschiedene spektroskopische Methoden untersucht. Dabei stehen die in dieser Arbeit eingesetzten komplementären Techniken in Form der laserinduzierten Fluoreszenzmethode und der Cavity Ring-down-Methode im Mittelpunkt, wobei anhand des CH-Radikals Vor- und Nachteile der jeweiligen Technik aufgezeigt werden. Der besondere Reiz liegt hierbei im direkten Vergleich einer Absorptions- und einer Fluoreszenztechnik an der selben Spezies in gleichen Flammensystemen.

Der dritte hier aufgeführte Vergleich beschäftigt sich mit einer Analyse optischer und massenspektrometrischer Datensätze. Insbesondere die Einflüsse einer invasiven Technik auf die Flammenchemie im Vergleich zu den berührungslosen optischen Methoden sind noch weitestgehend ungeklärt.

Einige der hier untersuchten Flammen wurden mit der invasiven MBMS-Technik untersucht, die in der Arbeitsgruppe für umfassende Charakterisierungen in der Verbrennungsdiagnostik eingesetzt wird. Der Methodenvergleich wird in dieser Arbeit anhand zweier Spezies unternommen, die mit beiden Methoden detektiert werden konnten und einen Schnittpunkt zwischen optischen und massenspektrometrischen Untersuchungen bilden.

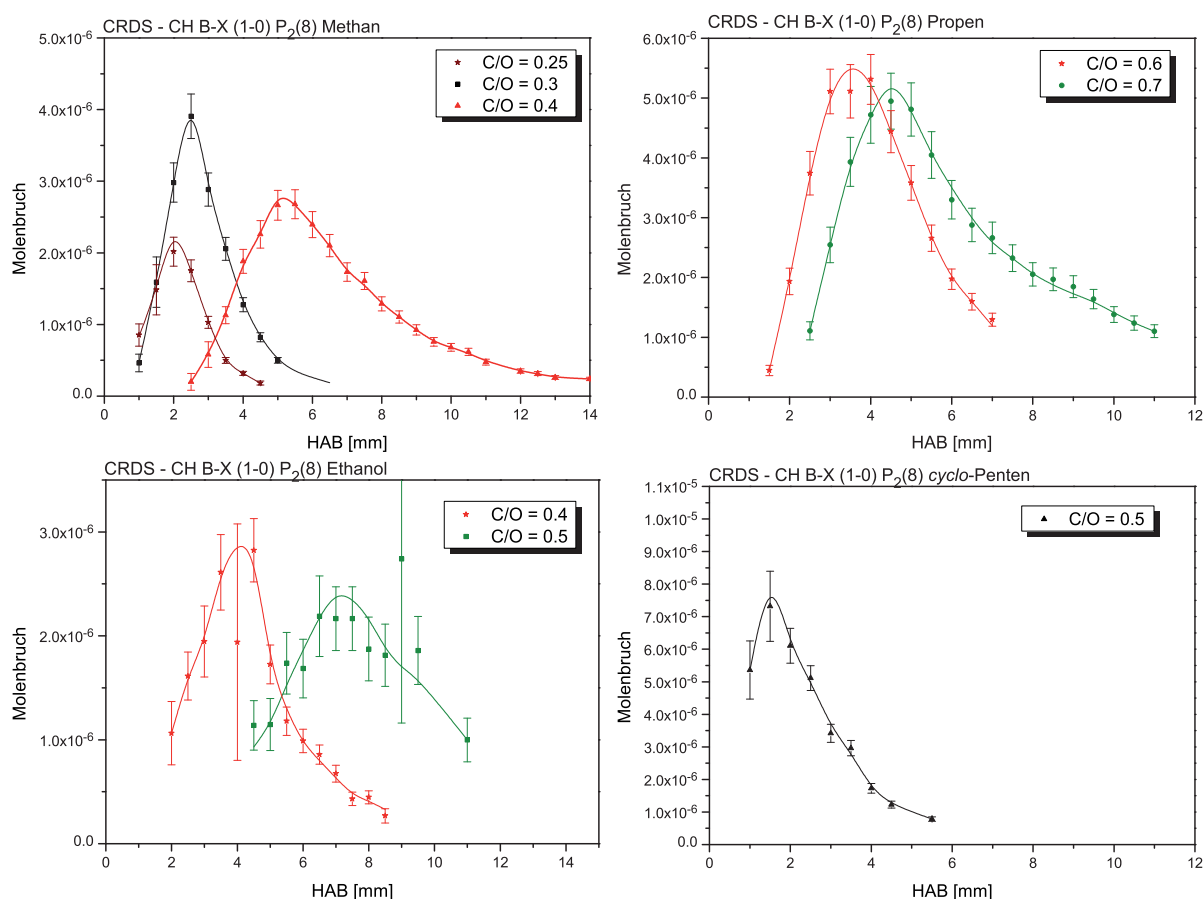
### 5.3.1 Vergleich der verwendeten CRD-Systeme anhand des CH-Radikals

Im folgenden Teil werden CH-Absorptionsspektren und Konzentrationsprofile gleicher Flammenszusammensetzungen an unterschiedlichen Messsystemen untersucht. Der zeitliche Abstand der beiden Messreihen beträgt zwei Jahre. Im analytischen Teil zur Untersuchung der Flammenchemie wird der  $A^2\Delta \leftarrow X^2\Pi$ -Übergang des CH-Radikals bei 430 nm genutzt und diskutiert. Für diese Messreihe liegt eine vollständige Datensammlung an Höhenprofilen für verschiedene Brennstoffe vor, die sich für die systematischen

Betrachtungen ideal eignet.

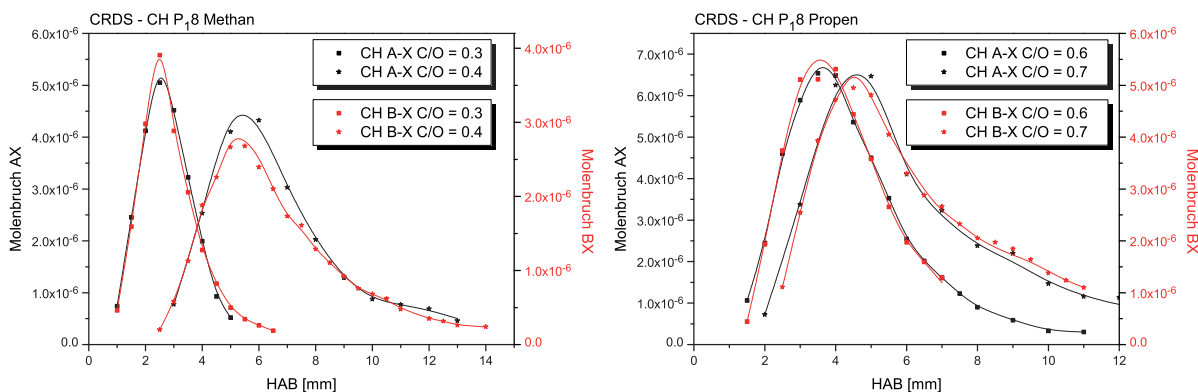
Bei den Messungen des  $\text{CH}_2\text{O}$ -Moleküls konnte die quasi-simultane Detektion mit dem CH-Radikal im  $B^2\Sigma^- \leftarrow X^2\Pi$  (1-0)-Band aufgezeigt werden. Neben den Messungen des  $\text{CH}_2\text{O}$ -Moleküls war es somit möglich, parallel für einige ausgewählte Flammen CH-Konzentrationsprofile aufzunehmen, die zu Vergleichszwecken dienen sollen. Dabei werden anhand der selben Spezies die Konzentrationsprofile der beiden verwendeten CRD-Aufbauten verglichen, die durch verschiedene spektroskopische Übergänge bestimmt wurden.

Die erhaltenen Höhenprofile für das CH-Radikal aus dem B-X Übergang sind in Abb. 5.41 aufgeführt. Im Vergleich zu den  $A^2\Delta \leftarrow X^2\Pi$  (0-0)-Übergängen sind die Absorptionen im B-X (1-0)-Band deutlich schwächer, weshalb die Messdaten eine größere Streuung samt größerem Fehlerbereich aufzeigen. So liegen nach der LIFBASE-Datenbank die Absorptionskoeffizienten für den A-X Übergang in der Regel um den Faktor 3 höher als für



**Abbildung 5.41:** Experimentell bestimmte Konzentrationsprofile des CH-Radikals mit der CRD-Methode im  $B^2\Sigma^- \leftarrow X^2\Pi$  (1-0)-Band. Dargestellt sind die Höhenprofile für die vier Brennstoffe und unterschiedliche C/O-Verhältnisse.

den B-X Übergang. Dem gegenüber steht die etwas höhere Reflektivität der eingesetzten Spiegel im Bereich des B-X Übergangs, die eine Messung der Bande erst ermöglicht hat (vgl. Tab. 4.2). Die Höhenprofile wurden für einige ausgewählte Flammen im Rahmen der  $\text{CH}_2\text{O}$ -Untersuchungen parallel aufgenommen.



**Abbildung 5.42:** Vergleich der experimentell bestimmten CH-Konzentrationsprofile. CRD-Messungen im  $A^2\Delta \leftarrow X^2\Pi$  (0-0)-Band sind mit dem alten CRD-System durchgeführt worden, während die  $B^2\Sigma^- \leftarrow X^2\Pi$  (1-0)-Messungen dem modifizierten Systems entstammen.

Eine genaue Analyse der Daten ist in Abb. 5.42 vorgenommen. Verglichen werden jeweils zwei Stöchiometrien für die Brennstoffe Methan (M2 und M3) und Propen (P3 und P4). Für einen besseren Vergleich der Profilform werden unterschiedliche y-Achsen für die jeweiligen Messungen gewählt. Die Abbildung zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der bestimmten Konzentrationsverläufe in allen vier untersuchten Flammen. Die Maxima der Profile sind an exakt den selben Positionen zu finden und selbst Anstieg und Abfall sind nahezu deckungsgleich.

Unterschiede sind hingegen im Molenbruch zu finden. Dabei ist die im  $B^2\Sigma^- \leftarrow X^2\Pi$  (1-0)-Band bestimmte Konzentration tendenziell 15 % bis 20 % kleiner als die entsprechenden Werte im  $A^2\Delta \leftarrow X^2\Pi$  (0-0)-Band. Diese Beobachtung zeigt sich für alle untersuchten Flammen. Eine Erklärung hierfür wird im Absorptionsquerschnitt vermutet, da dieser den Konzentrationswert maßgeblich bestimmt und den einheitlichen Trend erklären würde. Wird in Betracht gezogen, dass es sich bei den berechneten Werten um vollständig verschiedene spektroskopische Übergänge handelt, ist die Abweichung von 20 % im erwarteten Rahmen. Die Untersuchungen bestätigen eindeutig die konsistente Datenlage der unterschiedlichen CRD-Messaufbauten. Die bisher angenommene hohe Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit der CRD-Technik kann hiermit verifiziert werden.

### 5.3.2 Vergleich der CRD- und PLIF-Methoden anhand des CH-Radikals

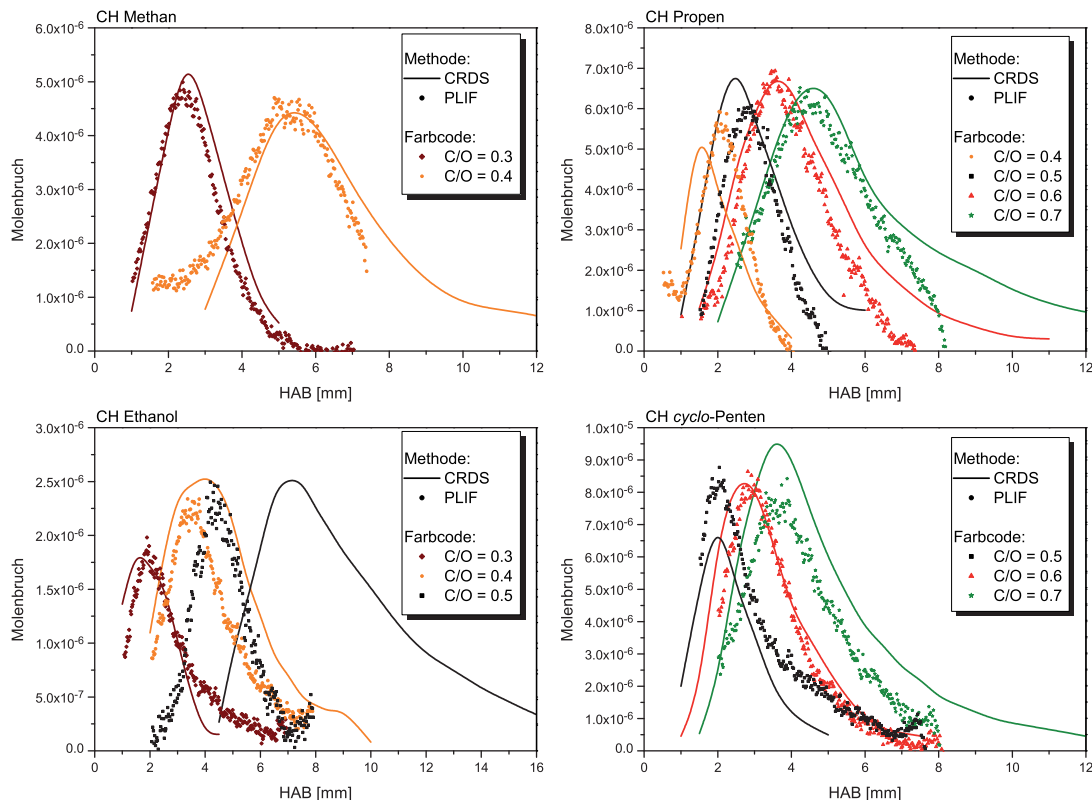
Im Rahmen der Flammenuntersuchungen konnte die PLIF-Methode etabliert werden, die erfolgreich in den  $\text{CH}_2\text{O}$ -Messreihen zum Einsatz kam. Aufgrund der beschränkten Einsatzmöglichkeit der CRD-Methode, ist ein direkter Vergleich der beiden Methoden für das  $\text{CH}_2\text{O}$ -Molekül ausgeblieben. Besser geeignet ist das in den Flammen bereits gut untersuchte CH-Radikal. Die Vorarbeiten der CH-PLIF-Messungen sind in Abschnitt 5.1.3.2 aufgeführt. Die Konzentrationsprofile dieser Fluoreszenzmethode werden mit den Ergebnissen der CRD-Absorptionsmethode verglichen.

Der direkte Vergleich der beiden komplementären Techniken ist in Abb. 5.43 für die vier Brennstoffe mit unterschiedlichen Flammzusammensetzungen zu sehen. Das CRD-Profil ist als durchgehende Linie dargestellt, während die PLIF-Profile als Datenpunkte aufgeführt sind. Insgesamt zeigt sich eine hervorragende Übereinstimmung der beiden Datensätze, wobei auch Stärken und Schwächen der jeweiligen Methode deutlich werden.

Bei Betrachtung der Methanflammen fällt auf, dass sowohl die Position der maximalen Konzentration, als auch der Anstieg sehr gut in beiden Messreihen übereinstimmen. Auch das Intensitätsverhältnis der beiden Maxima wird hervorragend wiedergegeben. Unterschiede ergeben sich jedoch im Abfall der Profile: Die Konzentration im PLIF-Profil fällt relativ stark ab, das Profil der CRD-Messung ist hingegen zu höheren Brennerabständen verbreitert. Dies wird um so deutlicher je brennstoffreicher die Flammen werden. So ist mit der CRD-Methode noch bei 10 mm über der Brenneroberfläche ein Signal messbar, wo längst kein PLIF-Signal mehr vorhanden ist. Dieser Trend zeigt sich kontinuierlich für alle Flammen, wobei der Unterschied um so größer wird, je brennstoffreicher die jeweilige Flamme ist.

Der Grund für die Beobachtung ist in den Techniken selbst zu finden. Die Anregung bei den PLIF-Messungen erfolgt über ein kontinuierliches Lasersheet, wobei durch die Detektionsoptik aus Hohlspiegel und Spektrograph nur das Signal aus der Flammenmitte detektiert wird. Bei der CRD-Methode handelt es sich allerdings um eine "line-of-sight"-Technik, also um eine Detektion entlang der optischen Achse. Je brennstoffreicher dabei eine Flamme wird, um so stärker sind die Außenbereiche jedoch nicht mehr linear und der Außenbereich der Flamme "wölbt" sich nach oben. Es kommt folglich zu einer Mittelung über verschiedene Flammenbereiche, die nicht näher aufgelöst werden können.

Dieser Effekt tritt in den PLIF-Messungen nicht auf, da das Signal nur auf der fokussierten Mitte der Flamme erhalten wird und somit eine eindeutige Ortsinformation erhalten



**Abbildung 5.43:** Vergleich der experimentell bestimmten CH-Konzentrationsprofile mit der PLIF- und der CRD-Technik. Die quantitativen Höhenprofile der CRD-Messungen stammen aus der  $P_{18}$ -Anregung im  $A^2\Delta \leftarrow X^2\Pi$  (0-0)-Band; die relativen PLIF-Profile sind durch den interelektronischen Übergang bei  $B^2\Sigma^- \leftarrow X^2\Pi$  (0-0)-Anregung in das  $A^2\Delta \leftarrow X^2\Pi$  (0-0)-Band erhalten worden. Es zeigt sich eine hervorragende Übereinstimmung der Profile, wobei die PLIF-Messungen generell eine höhere Ortsauflösung liefern.

wird. Dies ist in allen Messreihen gleichermaßen zu sehen und verdeutlicht die Überlegenheit der PLIF-Spektroskopie in Bezug auf die räumliche Auflösung.

Eine Lösung der eingeschränkten Ortsauflösung der CRD-Technik wäre zukünftig eine parallel zur Messung laufende zweidimensionale Fluoreszenz-Detektion der Flamme; auf diese Weise wird eine weitere Ortsinformation entlang der optischen Achse gewonnen, mit der Randeffekte im Absorptionsweg nachträglich korrigiert werden können.

Eine weitere Auffälligkeit in den Konzentrationsprofilen soll an dieser Stelle bei der Ethanolflamme E3 nicht unerwähnt bleiben: Während alle anderen Flammen im Rahmen der Messbedingungen eine sehr gute Übereinstimmung haben, weichen die beiden Profile der E3-Flamme deutlich voneinander ab. Ein Vergleich mit Temperaturprofil und weiteren Speziesdaten lässt vermuten, dass die PLIF-Messung den tatsächlichen Verlauf wiedergibt. Das Höhenprofil aus der Absorptionsmessung ist zu weit in Richtung des Abgases verschoben; bei der Messung hat es anscheinend ein Problem bei der Verdampfung ge-

geben, so dass der Flamme zu viel Brennstoff zugeführt wurde und das C/O-Verhältnis höher als gewünscht ist. Generell ist die Ethanolflamme E3 schwer auf dem Brenner zu stabilisieren und hat im Laufe der Untersuchungen einige Unregelmäßigkeiten gezeigt. Die beobachtete Anomalie ist folglich auf die schwierigen experimentellen Bedingungen und nicht auf einen Unterschied in den Methoden zurückzuführen.

Die *cyclo*-Pentenflammen zeigen im direkten Vergleich ebenfalls ein indifferentes Verhalten. Während die PLIF-Höhenprofile die selbe Intensität aufweisen, zeigen die CRD-Messungen eine steigende Konzentration mit höherem C/O-Verhältnis. Die Unterschiede in der Konzentration sind zwar mit  $1.5 \cdot 10^{-6}$  nicht gravierend, aber ein Trend ist deutlich erkennbar. Die Untersuchungen im nachfolgenden Kapitel 6.2.3 werden bei der Diskussion der CH-Konzentrationsprofile zeigen, dass der Trend der CRD-Messungen bestätigt wird. Die Ursache ist vermutlich in der Signalstärke des LIF-Signals zu finden; eine Betrachtung der Rohdaten zeigt, dass das Maximum 32 counts aufweist und somit die charakteristischen Unterschiede in der natürlichen Schwankung nicht zum tragen kommen.

Die Messungen zeigen deutlich den sinnvollen Einsatz der kombinierten Messtechniken, so dass die Stärken beider Methoden kombiniert werden können. Die CRD-Methode liefert zuverlässige quantitative Konzentrationsprofile, während die LIF-Methode ohne Kenntnis der meist unbekanntenen Quenchkoeffizienten zwar nur relative Konzentrationsprofile liefert, dafür aber eine höhere räumliche Auflösung bietet.

Eine weitere Besonderheit der PLIF-Methode im Vergleich zur klassischen LIF- oder CRD-Technik liegt in dem deutlich geringeren zeitlichen Aufwand. Das gesamte Höhenprofil kann mit nur einer Messung innerhalb von Minuten aufgenommen werden, während ein CRD-Höhenprofil ein bis zwei Stunden Messzeit erfordert. Damit sind mit PLIF prinzipiell deutlich mehr systematische Untersuchungen möglich und die Flexibilität in der Messstrategie ist deutlich höher. Durch Kombination der beiden Techniken an dem selben Untersuchungsobjekt können somit in quasi-simultanen Messungen quantitative Konzentrationsprofile mit hoher Ortsauflösung erhalten werden.



### 5.3.3 Vergleich mit massenspektrometrischen Daten

Im Folgenden werden Höhenprofile massenspektrometrischer und optischer Messreihen in vergleichbaren Flammensystemen miteinander diskutiert. Der Vergleich ist von besonderem Interesse, da es sich bei beiden Methoden um etablierte Techniken in der Flammendiagnostik handelt, aber über die Konsistenz nur vereinzelte Informationen zu finden sind. Während die berührungslosen optischen Methoden keinen störenden Einfluss auf die Verbrennungsprozesse haben, ist der Einfluss der direkten Probenentnahme durch Düsen oder Sonden noch nicht vollständig geklärt<sup>[5]</sup>. Ob ein Vergleich der untersuchten Flammen invasiver und nichtinvasiver Techniken überhaupt zulässig ist, wird bisher nur angenommen und ist wenig untersucht.

#### Untersuchungen am H<sub>2</sub>CO-Molekül

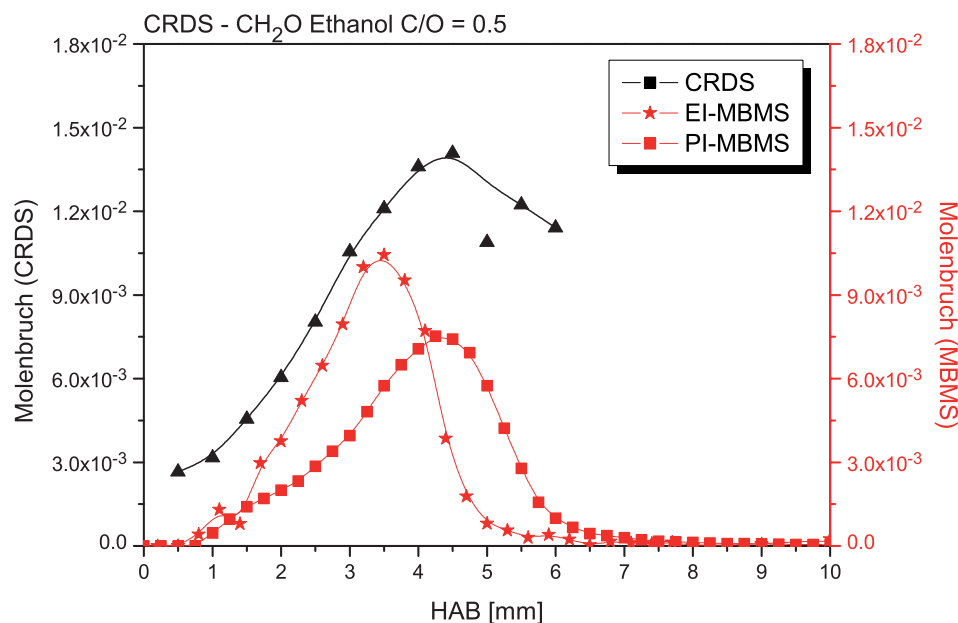
Mit den hier untersuchten Spezies ist die Grundlage für einen Schnittpunkt geschaffen, der einen direkten Vergleich der Speziesprofile ermöglicht.

Dabei ist vornehmlich das Formaldehyd-Molekül zu nennen, das mit beiden Methoden detektiert werden kann. An dieser Stelle wird deutlich darauf hingewiesen, dass die hier gezeigten Messungen an vergleichbaren Ethanolflamme erfolgen, auch wenn Kaltgasgeschwindigkeiten und C/O-Verhältnisse einige Unterschiede aufweisen; die genauen Daten der jeweiligen massenspektrometrischen Untersuchung sind der Arbeit von Kasper entnommen<sup>[13]</sup> und in Tab. 5.5 aufgeführt. Es sollte beachtet werden, dass die verwendeten Massendurchflussregler mit einem Fehler von 5 % versehen sind.

Die CRD-Daten werden mit zwei massenspektrometrischen Messungen verglichen, bei denen unterschiedliche Ionisationsverfahren zum Einsatz kamen. Die in Bielefeld durchgeführte Elektronen-Ionisation-Molekularstrahlmassenspektrometrie (EI-MBMS) beruht auf einer Ionisation der Spezies durch Elektronen und zeichnet sich hier durch eine hohe

Methoden	C/O	$\Phi$	EtOH [slm]	O <sub>2</sub> [slm]	Ar [slm]	v [cm/s]	p [mbar]
CRDS	0.3	1.0	0.87	2.47	1.12	50	50
PI-MBMS	0.29	1.01	0.77	2.30	1.02	49	50
EI-MBMS	0.31	1.10	0.77	2.11	0.93	42	50
CRDS	0.5	2.0	1.34	2.01	1.12	50	50
PI-MBMS	0.49	1.96	1.31	2.00	1.02	52	50
EI-MBMS	0.53	2.14	1.31	1.83	0.93	45	50

**Tabelle 5.5:** Flammenbedingungen für zwei Ethanolflammen unter vergleichbaren Bedingungen, die sowohl in den optischen als auch in den massenspektrometrischen Messungen untersucht werden<sup>[13]</sup>.



**Abbildung 5.44:** Vergleich der experimentellen CH<sub>2</sub>O-Konzentrationsprofile der optischen CRD-Messung und zweier massenspektrometrischer Messungen verschiedener Ionisationsmethoden: Der Elektronen-Ionisation (EI) und der Photoionisation (PI) für die Ethanolflamme E3.

Massenauflösung aus. Im Gegensatz dazu steht die Photoionisation, die aufgrund ihrer schmalen Energieverteilung der VUV-Photonen weniger Fragmentierungsreaktionen aufweist und als "weiche" Ionisationsmethode angesehen wird. Die Photoionisation-Molekularstrahlmassenspektrometrie (PI-MBMS), die im Rahmen einer Kooperation mit der Combustion Research Facility der Sandia National Laboratories in Livermore, der Cornell University und der University of Massachusetts, Amherst, an der Advanced Light Source (ALS) des Synchrotrons der Lawrence Berkeley National Laboratories durchgeführt wird, besteht vornehmlich durch den Erhalt von isomerenspezifische Informationen und geringeren Fragmentierungsraten.

Abbildung 5.44 zeigt den ersten Vergleich zwischen optischen und massenspektrometrischen Konzentrationsprofilen anhand des CH<sub>2</sub>O-Moleküls für die Ethanolflamme E3. Auffällig ist der gravierende Unterschied der beiden MBMS-Untersuchungen in Profildform und Position der maximalen Konzentration. Die Diskrepanz ist dabei auf mehrere Faktoren zurückzuführen. Dabei sind Unterschiede in der Brennerkammerkonstruktion selbst zu nennen, die in den drei Aufbauten gänzlich andere Dimensionen haben und unterschiedliche Kühlungen aufweisen. Auch der Brenner selbst besteht bei PI-Messungen aus Edelstahl, während die in Bielefeld eingesetzten Brenner aus einer Bronzematrix gefertigt sind, und weist zudem eine andere Geometrie auf. Darüber hin-

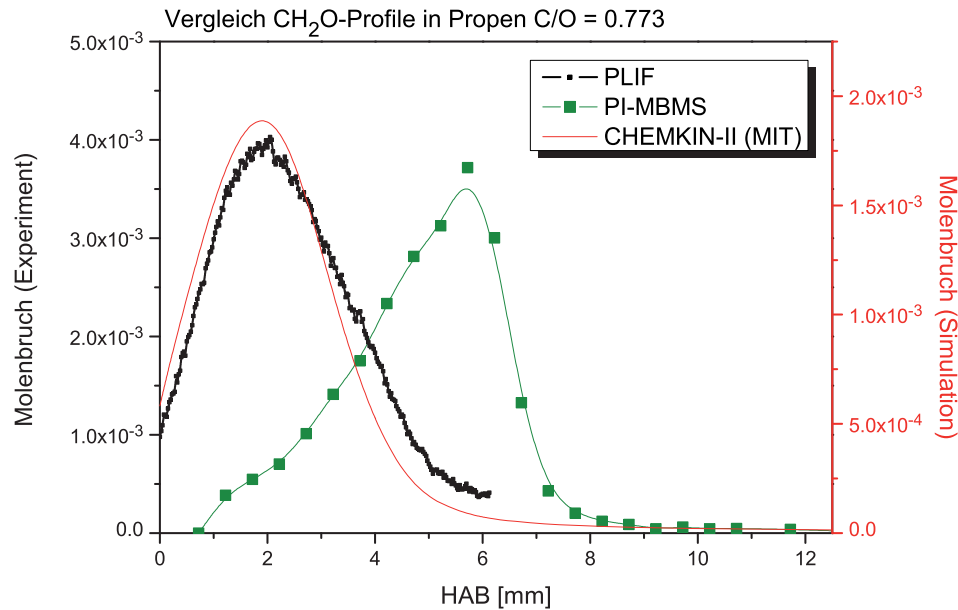
aus wird der Brenner unterschiedlich gekühlt; während das Kühlwasser in den CRD- und EI-Messungen eine Temperatur von 80 °C hat, wird am Synchrotron Umlaufwasser unbestimmter Temperatur verwendet.

Im Vergleich zu dem dargestellten CRD-Höhenprofil zeigt die PI-MBMS-Messung eine bessere Übereinstimmung in Verlauf und Maximaposition. Wie schon zuvor bemerkt, ergeben sich bei den CRD-Messungen Schwierigkeiten in der Detektion, die in der stark ansteigenden Zustandssumme begründet sind. Dies bedeutet, dass mit steigendem Abstand vom Brenner der Fehler in der Konzentration gravierend zunimmt, die letzten berechneten Werte durchaus zu stark gewichtet werden und die tatsächliche Konzentration geringer ausfällt. Somit ist prinzipiell von einem früheren Maximum und einem stärkeren Abfall auszugehen, als von den CRD-Messungen bestimmt werden kann.

Method	Spezies	Flamme	$\chi_{max}$	HAB <sub>max</sub> [mm]
CRDS	Formaldehyd	E3	$1.39 \cdot 10^{-2}$	4.5
PI-MBMS			$7.52 \cdot 10^{-3}$	4.25
EI-MBMS			$1.04 \cdot 10^{-2}$	3.5

**Tabelle 5.6:** Vergleich der CH<sub>2</sub>O-Daten aus optischen und massenspektrometrischen Untersuchungen.

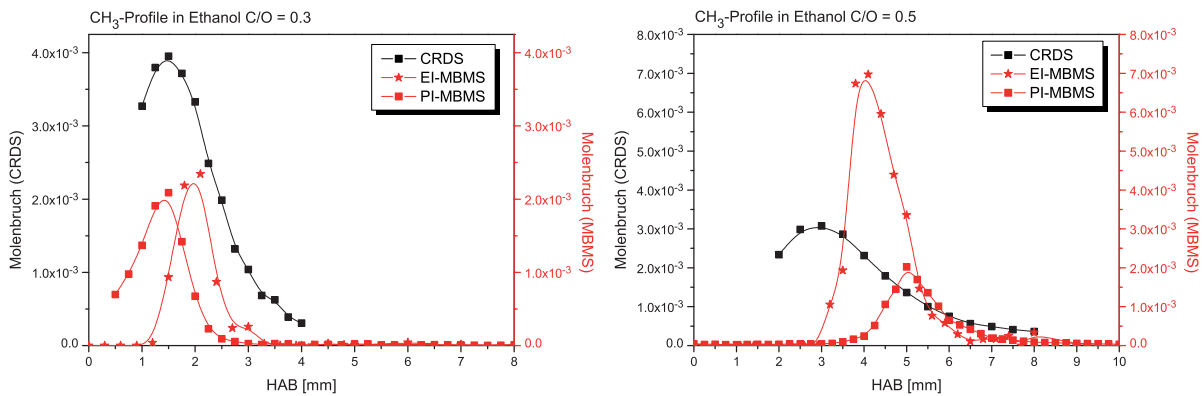
Genau umgekehrt sieht das Ergebnis in den bestimmten Molenbrüchen aus. Mit  $1.39 \cdot 10^{-2}$  ist der Wert der CRD-Messung am höchsten, gefolgt von der EI-MBMS-Messung. Die genauen Daten sind Tab. 5.6 zu entnehmen. Die CRD-Messungen ergeben zirka doppelt so hohe Konzentrationswerte wie die MBMS-Messungen. Entscheidend in der Molenbruchbestimmung in den MBMS-Messungen sind die jeweiligen Querschnitte der Spezies. In den EI-MBMS-Messungen wird der totale Ionisationsquerschnitt verwendet, wohingegen ein partieller Photoionisationsquerschnitt in den PI-MBMS-Messungen in die Berechnung eingeht, die schon für die Unterschiede in den MBMS-Messungen selbst zum tragen kommen und im Fehlerbereich von mindestens 20 % liegen. In Anbetracht der unterschiedlichen experimentellen Bedingungen sowie der fehlerbehafteten Konstanten und Querschnitte für die jeweilige Berechnung ist der Unterschied zwischen den optisch und massenspektrometrisch bestimmten Molenbrüchen überraschend klein ausgefallen. Kürzlich wurde ebenfalls eine Propenflamme an der ALS mit der PI-MBMS-Technik vermessen, die mit der hier untersuchten P5 Flamme identisch ist und somit ideal für Vergleichsmessungen erscheint<sup>[14]</sup>. Ein vollständiges Profil ist anhand der PLIF-Methode in der Propenflamme P5 gelungen; es handelt sich allerdings nur um ein relatives Konzentrationsprofil, so dass vornehmlich Aussagen über Verlauf und Position getroffen



**Abbildung 5.45:** Vergleich der experimentellen  $\text{CH}_2\text{O}$ -Konzentrationsprofile der optischen CRD-Messung und PI-MBMS-Messungen in der Propenflamme P5 mit einer CHEMKIN-II Simulation (MIT-Mechanismus).

werden können. Der Vergleich zwischen optischer und massenspektrometrischer Messung ist in Abb. 5.45 samt CHEMKIN-II Simulation mit dem MIT-Mechanismus für die Propenflamme erfolgt. Es fällt auf, dass sich die Position und der Verlauf deutlich von der PLIF-Messung und der Simulation unterscheiden. Die CHEMKIN-II Simulation mit einer Höhe von 2 mm und die CRD-Messung mit 2 mm sind wie erwartet noch vor der Flammenfront bei 5 mm. Die PI-MBMS-Messung weicht mit einer Höhe von 6 mm deutlich von den anderen beiden Werten ab und liegt sogar hinter der Flammenfront. Auch der Profilverlauf der optischen Messung und der Simulation zeigen im Anstieg wie im Abfall sehr gute Übereinstimmung, wohingegen der asymmetrische Verlauf der PI-MBMS-Messung wiederum keine Übereinstimmung zu den beiden anderen Profile zeigt.

Wie eingangs gezeigt, ist das  $\text{CH}_2\text{O}$ -Molekül als Indikator kalter Flammenregionen bekannt und bestätigt, so dass ein Maximum der Konzentration vor der Flammenfront zu erwarten ist. Simulation und optische PLIF-Messung können dieses Auftreten in der kälteren Zone bestätigen, während die MBMS-Messung ein Maximum in der heißen Flammenzone aufweist. Dies erscheint aus den genannten Gründen unrealistisch. Denkbar ist ein kühlender Effekt der Düse auf die Flammenumgebung, so dass letztlich andere Reaktionspfade denkbar wären und somit ein Einfluss auf die Verbrennungsprozesse vorhanden ist. Auch Fehler in der Auswertung sind möglich, da das dargestellte



**Abbildung 5.46:** Vergleich der experimentellen  $\text{CH}_3$ -Konzentrationsprofile der optischen CRD-Messung und zweier massenspektrometrischer Messungen mit verschiedenen Ionisationsmethoden: Der Elektronen-Ionisation (EI) und der Photoionisation (PI) für die Ethanolflammen E1 und E3.

Profil auch andere Spezies mit gleicher Masse wiedergeben könnte. Ein gravierender Fehler im Ergebnis der PLIF-Technik kann, wie im vorherigen Abschnitt 5.3 gezeigt, ausgeschlossen werden, da PLIF- und CRD-Methode identische Ergebnisse und ein konsistentes Datenbild liefern. Die Messungen legen nahe, dass die Düse durch die invasive MBMS-Technik einen gravierenden Einfluss auf einzelne Speziesverläufe haben kann.

### Untersuchungen am $\text{CH}_3$ -Radikal

Als weitere Vergleichsspezies kann das  $\text{CH}_3$ -Radikal herangezogen werden, das ebenfalls mit den hier vorgestellten Techniken erfolgreich nachgewiesen werden konnte. Der Vergleich ist für die Ethanolflammen E1 und E3 erfolgt, die in den CRD- und MBMS-Messungen ein ähnliches Flammenbild haben. Abbildung 5.46 zeigt den graphischen Vergleich der erhaltenen Konzentrationsprofile. Die Position der maximalen Konzentration stimmt zwischen CRD- und PI-MBMS-Messung relativ gut überein. Wie bei den Messungen des  $\text{CH}_2\text{O}$ -Moleküls ist auch hier der in den optischen Messungen bestimmte Molenbruch doppelt so hoch, wie die massenspektrometrischen Ergebnisse. Die Erkenntnisse über die Konzentrationsbestimmungen finden somit eine Bestätigung. Einen genauen Vergleich der erhaltenen Werte zeigt Tab. 5.7.

Der auffällige Faktor 2 in dem Molenbruch kann wieder durch den in den MBMS-Messungen verwendeten Querschnitt begründet werden. Für das  $\text{CH}_3$ -Radikal waren bisher keine PI- oder EI-Querschnitte bekannt; für die hier verwendeten Molenbrüche sind die Querschnitte abgeschätzt worden<sup>[13]</sup>. Der verwendete Wert liegt für den PI-Querschnitt bei 10 Mb für 10 eV; neuere Abschätzungen von Oskwald *et al.* geben einen deutlich kleineren Wert von 6.5 Mb für 10 eV an<sup>[178]</sup>, der fast um die Hälfte geringer ausfällt. Kürzlich haben Taatjes *et al.* durch ausführliche Messungen einen Wert von 5.7 Mb

Methoden	Spezies	Flamme	$\chi_{max}$	HAB <sub>max</sub> [mm]
CRDS	CH <sub>3</sub>	E1	$3.94 \cdot 10^{-3}$	1.5
PI-MBMS			$2.09 \cdot 10^{-3}$	1.5
EI-MBMS			$2.34 \cdot 10^{-3}$	2.1
CRDS	CH <sub>3</sub>	E3	$3.05 \cdot 10^{-3}$	3.1
PI-MBMS			$2.02 \cdot 10^{-3}$	5.0
EI-MBMS			$6.97 \cdot 10^{-3}$	4.1

**Tabelle 5.7:** Vergleich der CH<sub>3</sub>-Daten aus optischen und massenspektrometrischen Untersuchungen.

bestimmt<sup>[179]</sup>, der als gültiger Referenzwert dient. Der Faktor kann direkt in den Molenbruch der MBMS-Messung übertragen werden und erklärt den gegenüber der optischen Messung geringeren Wert.

Die E3-Flamme hingegen zeigt eine deutlich schlechtere Übereinstimmung zwischen optischen und massenspektrometrischen Daten. Auffällig ist dabei die hohe Konzentration in der EI-MBMS-Messung; der Vergleich legt nahe, dass es bei der EI-MBMS-Technik verstärkt zu Fragmentation kommt und dadurch das CH<sub>3</sub>-Radikal angereichert wird. Die fragmentierungsärmere PI-MBMS-Methode liefert eine geringere Konzentration, die wiederum ungefähr halb so hoch ist, wie in den optischen Messungen. Weitere Unstimmigkeiten sind in der Position des Profilmaximums zu finden - das CH<sub>3</sub>-Radikal ist in der CRD-Messung deutlich früher anzutreffen. Mögliche Erklärung hierfür können in den Flammenbedingungen oder den Messmethoden selbst gefunden werden. Die Detektion von radikalischen Spezies mit der MBMS-Technik ist prinzipiell eine große Herausforderung und Veränderungen im Molekularstrahl sind noch nicht vollständig analysiert. Erschwerend kommen zusätzliche Fragmentierungen hinzu, die das Profil signifikant verändern können.

Generell kann anhand der Messreihen in Anbetracht der experimentellen und analytischen Gegebenheiten von einer guten Übereinstimmung der Konzentrationen gesprochen werden. Die hier aufgezeigten Vergleiche zeigen, dass mit den in dieser Arbeit neu untersuchten Spezies der nötige Schnittpunkt zwischen den beiden wichtigen Techniken geschaffen ist. Allerdings zeigen sich teils gravierende Differenzen in den Profilverläufen, die anhand der vorliegenden Messreihen nicht vollständig geklärt werden können. Zukünftige Messungen von vergleichbaren Flammen sind somit von großem Interesse, um Unterschiede zwischen den berührungslosen, optischen Methoden und den invasiven, massenspektrometrischen Techniken zu erarbeiten.

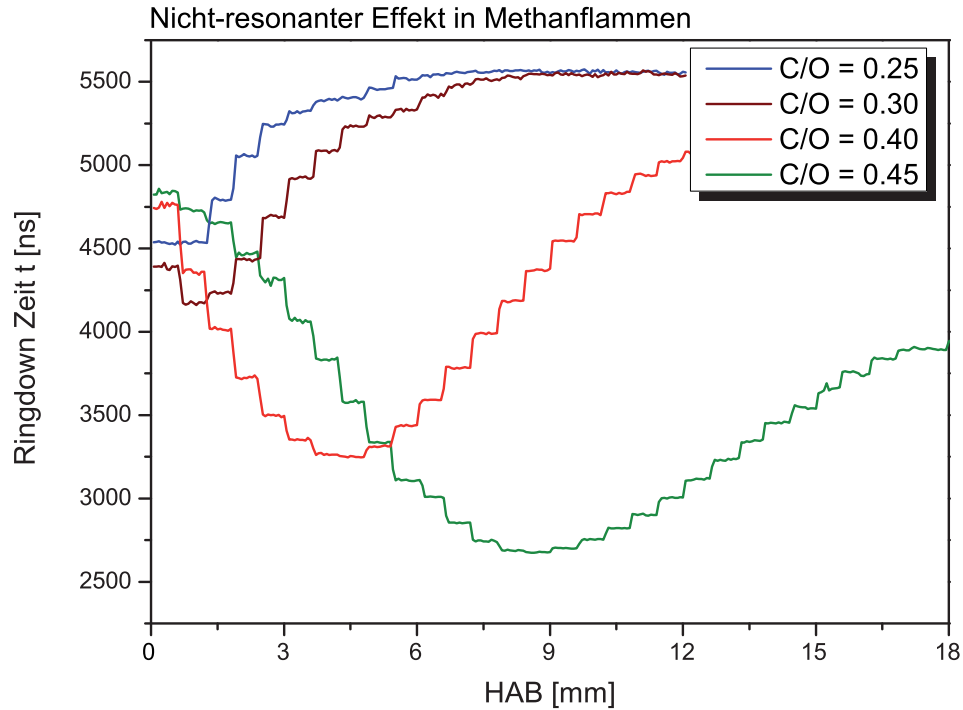
## 5.4 Der nicht-resonante Effekt

In den Untersuchungen mit der Cavity Ring-down-Methode wurde das bekannte aber noch nicht vollständig verstandene Phänomen der Basislinienverschiebung in unterschiedlichen Bereichen der Flamme gezeigt. Dabei wird für jeden Brennstoff und jede Höhe eine andere Basislinie in der Ring-down-Zeit bestimmt, d.h. es werden gegenüber dem Resonator im Vakuum zusätzliche Verluste in der Ring-down-Zeit beobachtet. Die Basislinie ist dabei die Ring-down-Zeit ohne eine detektierbare Absorption, die dem Wert des leeren Resonators entsprechen sollte. Die Erscheinung der zusätzlich zur Absorption auftretenden Verluste wird in der Literatur als "nicht-resonanter"-Effekt bezeichnet und wurde von Spuler, Linne und Schocker bereits diskutiert<sup>[76, 180]</sup>, aber nicht zufriedenstellend analysiert. In Folge dessen werden hier systematische Studien präsentiert, die eine Erklärung für den nicht-resonanten Effekt liefern.

In Abb. 5.47 ist zunächst eine Messreihe der Basislinien in Abhängigkeit vom Abstand über der Brenneroberfläche für die Methanflammen M1 bis M4 zu sehen. Das Profil der stöchiometrischen Flamme M1 startet mit einer Ring-down-Zeit von 4550 ns und erreicht ab 6 mm Höhe einen Wert von 5500 ns, welcher auch im leeren Resonator zu finden ist. Für die übrigen drei Flammen ist zunächst ein Abfall der Ring-down-Zeit zu beobachten, die ein Minimum durchläuft und dann kontinuierlich auf den Wert des leeren Resonators ansteigt. Je fetter die Flammen werden, desto stärker ist das Minimum ausgeprägt und der Anstieg der Basislinie entsprechend flacher. Das Minimum verschiebt sich hierbei mit steigender Stöchiometrie von der Brenneroberfläche weg, liegt aber für alle Flammen unterhalb der experimentell bestimmten Flammenfront.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass der beobachtete Versatz der Ring-down-Zeit keinen Einfluss auf die jeweiligen Absorptionsmessung hat, da in der Regel mit der integrierten Absorptionsfläche gearbeitet wird. Für andere Messreihen, in der das Absorptionsmaximum der jeweiligen Spezies von Interesse ist, muss allerdings zusätzlich die Basislinie bestimmt werden.

Ergänzend zu den Untersuchungen in den Methanflammen wird der nicht-resonante Effekt in dieser Arbeit in vier verschiedenen Wellenlängenbereichen untersucht, die sich vom tiefen UV bei 217.8 nm bis in den sichtbaren Bereich bei 516 nm erstrecken. Neben den aufgeführten Messungen in Flammen werden verschiedene Gase in den Resonator gebracht und der Effekt auf die Ring-down-Zeit untersucht, um weitere Schlüsse auf den nicht-resonanten Effekt ziehen zu können. Dabei werden Messungen im Vakuum mit Gasfüllungen N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und Ar verglichen. Tabelle 5.8 liefert eine Übersicht der untersuchten



**Abbildung 5.47:** Experimentell bestimmte Ring-down-Zeiten in Abhängigkeit von dem Abstand über der Brenneroberfläche für die Methanflammen M1 bis M4 bei 368.1 nm. In diesem Wellenlängenbereich gibt es keine schmalbandigen Absorptionsübergänge. Die Messungen zeigen den Versatz der Basislinie in Abhängigkeit vom Abstand zur Brenneroberfläche.

Wellenlängen mit den verwendeten Gasen im Resonator.

Die Auflistung lässt einige Trends erkennen. Im sichtbaren Bereich bei 516 nm scheint die Ring-down-Zeit unabhängig vom jeweiligen Gas zu sein; für kleinere Wellenlängen wird der Unterschied zwischen Vakuum und Gasfüllung jedoch gewichtig. Auffällig ist die Messreihe im tiefen UV bei 217.8 nm, die bei der Füllung mit Sauerstoff einen starken Abfall der Ring-down-Zeit ergibt bis eine Bestimmung der Ring-down-Zeit nicht mehr möglich ist – in anderen Wellenlängenbereich ist dieser Effekt gar nicht ausgeprägt.

Füllung	217.8 nm	368.1 nm	435.0 nm	516.0 nm
Vakuum	208	5300	1033	840
N <sub>2</sub>	173	5097	1045	840
O <sub>2</sub>	121*	5102	1045	-
Ar	208	5009	-	840

**Tabelle 5.8:** Ring-down-Zeiten in [ns] bei verschiedenen Kammerfüllungen für ausgewählte Wellenlängen. \*Die Kammer wurde aus Sicherheitsgründen mit 50 % Sauerstoff und 50 % Argon gefüllt.



Die Messungen zeigen eine Abhängigkeit der Ring-down-Zeit von dem Medium (Flamme oder Gase) innerhalb des Resonators. Für diesen nicht-resonanten Effekt werden drei Gründe angeführt, die im Anschluss einzeln diskutiert werden:

1. Streuung an Teilchen
2. Strahlablenkung durch Temperaturgradienten (beam steering)
3. Verluste durch Breitbandabsorptionen

### 1. Einfluss von Streuprozessen

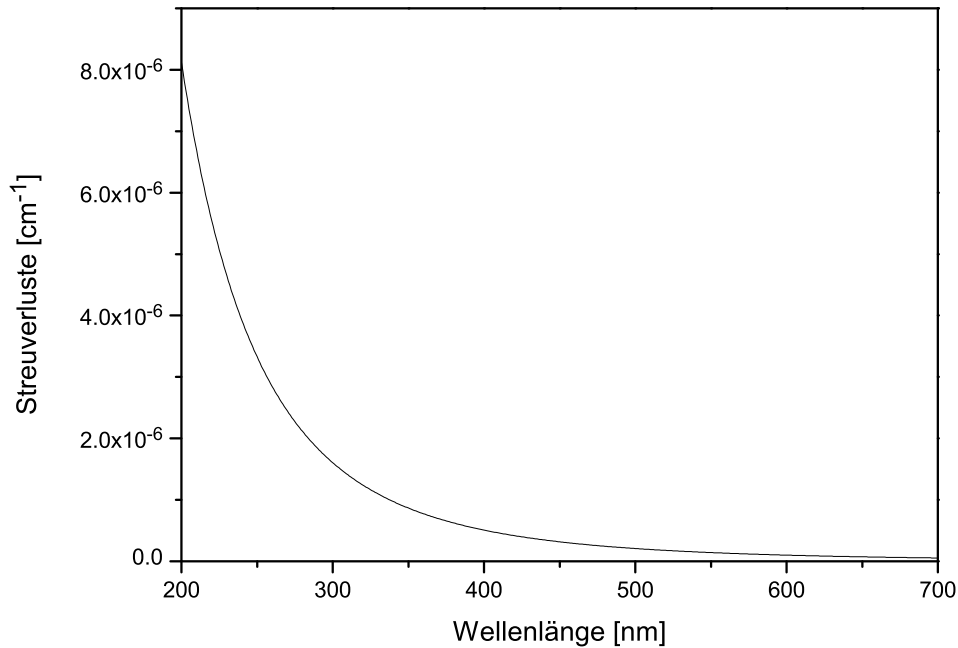
Die Theorie geht von einer Streuung des eingekoppelten Laserstrahls im Resonator an Teilchen aus, wodurch es zu einer Verringerung der Abklingkurve kommt. Dabei ist vor allem die Reaktions- und Abgaszone von Interesse, da dort vornehmlich größere Teilchen und Partikel vorhanden sind, die für Streuprozesse prädestiniert erscheinen. Generell können zwei Streumechanismen zum tragen kommen: Die Rayleigh-Streuung und die Mie-Streuung.

Der Streumechanismus, bei dem die Teilchenabmessungen klein gegenüber der Wellenlänge sind, wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet. Sie bezeichnet die Streuung elektromagnetischer Wellen an kugelförmigen Teilchen. Dort wird ein Dipolmoment erzeugt, das mit der Frequenz der Welle schwingt. Der schwingende Dipol strahlt die dem einfallenden Licht entnommene Leistung ungerichtet in alle Raumrichtungen wieder ab. Eine allgemeine Angabe zur Berechnung des Streuquerschnittes gibt Liou an<sup>[181]</sup>:

$$\sigma_R = \frac{8 \cdot \pi \cdot 3 (n_r^2 - 1)^2}{3 \cdot \lambda^4 \cdot N^2} \cdot f(\delta) \quad (5.21)$$

$\sigma_R$	Rayleigh-Streuquerschnitt
$n_r$	Brechungsindex
$\lambda$	Wellenlänge
$N$	Teilchendichte
$f(\delta)$	Anisotropiefaktor

Die Streuverluste ergeben sich aus dem Produkt von Streuquerschnitt und Teilchendichte und sind wie gezeigt stark wellenlängenabhängig. Abbildung 5.48 zeigt die Rayleigh-Streuverluste an Luft für 1013 mbar, die nach der oben genannten Gleichung berechnet wurden. Hier ist der starke Anteil im UV-Bereich bis 300 nm ersichtlich, der danach nur noch schwach abfällt. Das Verhalten zeigt sich auch in den Messungen, da je nach Wellenlänge die Ring-down-Zeit im Vakuum höher ist, als unter atmosphärischen Bedingungen. In Tab. 5.8 ist der Unterschied für die Messungen im Vakuum und mit Stickstofffüllung

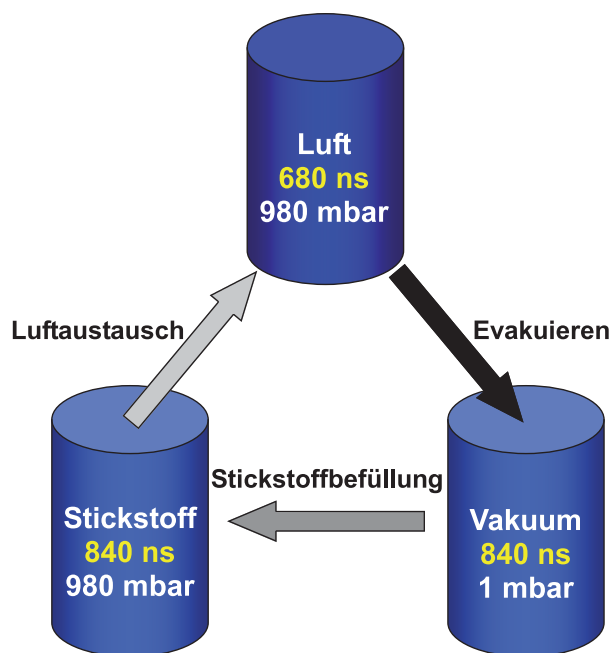


**Abbildung 5.48:** Graphische Darstellung der Verluste durch Rayleighstreuung an Luft als Funktion der Wellenlänge bei einem Druck von 1013 mbar.

für 217.8 nm und 368.1 nm deutlich zu sehen; im Vakuum sind die Rayleigh-Streuverluste nicht vorhanden, was sich in einer höheren Ring-down-Zeit äußert. Für die höheren Wellenlängen ist der Effekt wenig bis gar nicht ausgeprägt.

Eine Erklärung für den nicht-resonanten Effekt ist die Rayleigh-Streuung allerdings nicht, da kein Einfluss der Teilchengröße messbar ist. So zeigt Tab. 5.8 für die verschiedenen Wellenlängen keinen Unterschied zwischen Argon- oder Stickstofffüllungen, die aufgrund der unterschiedlichen Größen einen Einfluss auf die Ring-down-Zeit haben sollten. Dass weitere Faktoren eine Rolle spielen müssen, wird durch das folgende Experiment unterstrichen. Abbildung 5.49 zeigt einen Messzyklus bei einer Wellenlänge von 516 nm, bei dem die Kammer mit unterschiedlichen Gasen gefüllt wird. Die mit Luft gefüllte Kammer wird evakuiert, wobei die Ring-down-Zeit von 680 ns auf 830 ns steigt; die postulierte Rayleigh-Streuung an Luft könnte diesen Effekt erklären. Wird die Kammer allerdings nun mit Argon oder Stickstoff gefüllt, ändert sich die Ring-down-Zeit nicht. Eine Öffnung der Kammer ermöglicht einen Austausch mit der Außenluft, wobei die Ring-down-Zeit innerhalb weniger Minuten auf den Ursprungswert von 680 ns abfällt.

Obwohl der Brechungsindex des Mediums im Resonator gänzlich anders ist, führen sowohl Vakuum als auch das Füllgas N<sub>2</sub> bzw. Ar zur gleichen Abklingkurve. Die Rayleigh-Streuung kann demzufolge als Ursache ausgeschlossen werden. Auch erklärt sie nicht das anschließende Abfallen der Ring-down-Zeit beim Belüften mit Luft. Es sei kurz erwähnt,



**Abbildung 5.49:** Ring-down-Zeiten bei verschiedener Gaszusammensetzung in der Brennerkammer bei einer Wellenlänge von 516 nm. Beim Evakuieren der Kammer steigt die Abklingzeit an und bleibt beim Befüllen mit Stickstoff konstant. Durch Befüllen der Kammer mit Luft kann wieder der ursprüngliche Wert erhalten werden.

dass bei den Untersuchungen vermutet wurde, dass es bei den sich ständig ändernden Druckbedingungen zu einer Veränderung der Spiegelpositionen kommen kann, die sich natürlich sofort in den Abklingkurven äußert. Von einer Dejustierung der Spiegel beim Be- und Entlüften kann jedoch abgesehen werden, da die Messungen zum Teil mehrere Male hintereinander mit dem selben Ergebnis wiederholt werden konnten.

Füllung	266 nm	355 nm	532 nm
O <sub>2</sub>	0.97	0.90	0.84
Ar	0.87	0.88	0.88

**Tabelle 5.9:** Relative Rayleigh-Streuquerschnitte bei 295 K für verschiedene Anregungswellenlängen. Die Werte sind auf den Streuquerschnitt von Stickstoff bei 295 K und 532 nm normiert:  $\sigma_{Stickstoff} = 6.24 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^2/\text{sr}$ .

Eine weitere Herangehensweise ist die Betrachtung der Rayleigh-Streuquerschnitte aus der Literatur<sup>[182]</sup>. Tabelle 5.9 zeigt die relativen Streuquerschnitte für Sauerstoff und Argon, normiert auf Stickstoff. Während der Argon-Streuquerschnitt für 532 nm mit 0.9 unter dem von Stickstoff mit 1 liegt, kann bei den Ring-down-Zeiten für den vergleichbaren Wellenlängenbereich keine Änderung beobachtet werden. Ein gleiches Bild zeigt sich bei einer Wellenlänge von 355 nm, bei der die Streuquerschnitte von Argon und

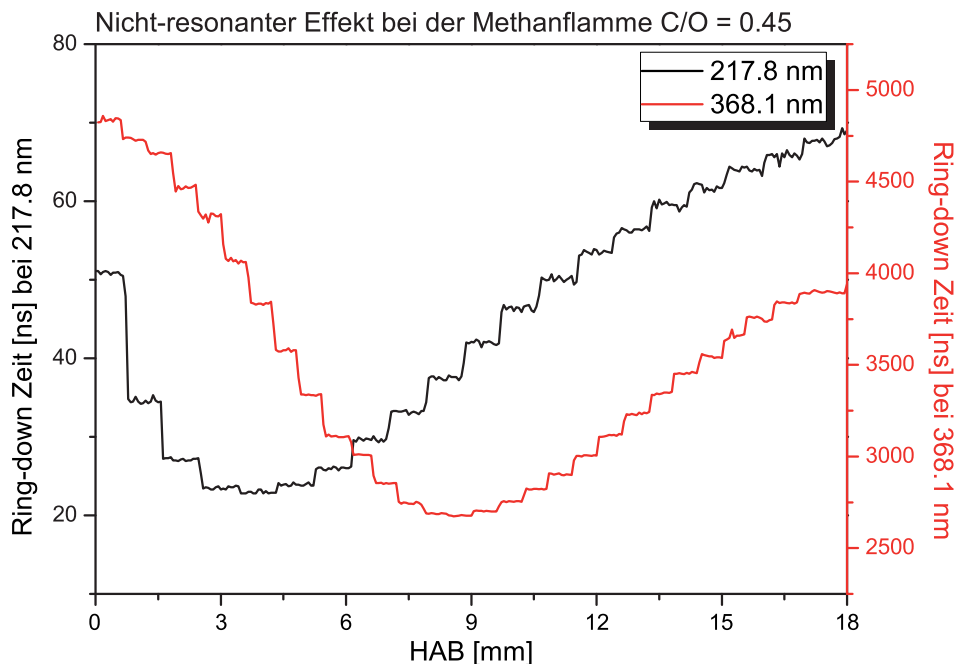
Sauerstoff mit 0.88 und 0.9 vergleichbar sind, aber in der Ring-down-Zeit ein signifikanter Unterschied bei 368 nm besteht. Somit widerlegt auch diese Betrachtungsweise den Zusammenhang zwischen Rayleigh-Streuung und "nicht-resonantem"-Effekt eindeutig.

Der zweite Streumechanismus wird als Mie-Streuung bezeichnet, bei dem die Teilchengröße in der Größenordnung der Wellenlänge selbst liegt. Sie ist die mathematische Beschreibung der elektromagnetischen Streuung einer ebenen Welle an einer sphärischen Kugel. Die Mie-Streuung hängt in sehr komplexer Weise von der Aerosol-Zusammensetzung der Luft ab und eine allgemeingültige Beschreibung ist bislang nicht möglich. Obwohl die Mie-Theorie in der Partikelmesstechnik genutzt wird, um mit einfachen Methoden auf die Größe und die Brechzahl eines mikroskopischen Partikels zu schließen, wird dieser Streuprozess vermutlich nicht zum "nicht-resonanten"-Effekt in Flammen beitragen. Das Maximum der Absorptionsverluste liegt in allen Messungen deutlich vor der Flammenfront in der größere Teilchen oder Partikel lokalisiert sind. Eine Streuung an kleineren Teilchen ist zwar möglich, würde aber den beobachteten Höhenverlauf des "nicht-resonanten"-Teils nicht erklären, da der Effekt dann mit wachsendem Abstand zur Brenneroberfläche eher stärker werden sollte. Dies wird in den Messungen allerdings nicht beobachtet. Allerdings könnte sie eine plausible Erklärung für den Messzyklus in Abb. 5.49 geben, in der ein Luftaustausch die Ring-down-Zeit verringert. So kann vermutet werden, dass mit der Zeit Staub und Rußpartikel in die offene Kammer gelangen und durch die Mie-Strahlung die Abklingkurve kleiner wird.

Es bleibt festzuhalten, dass die Mie-Streuung einen Einfluss auf die Ring-down-Zeit unter atmosphärischen Bedingungen haben kann, der stark wellenlängenabhängig ist. Die vollständige Erklärung für das beobachtete Höhenprofil des "nicht-resonanten"-Effektes sind die Streuprozesse allerdings nicht, da der Verlauf dessen nicht dem erwarteten Profilverlauf der streuenden Teilchen in Flammen folgt.

## 2. Einfluss des Temperaturgradienten

Als weitere Erklärung für den nicht-resonanten Effekt wird der Temperaturgradient herangezogen. Dabei wird vermutet, dass der Laserstrahl in der Flammenregion aufgrund eines Temperaturgradienten beeinflusst wird. Dieses Phänomen wird in der Literatur als "beam steering"-Effekt diskutiert. So vermutet Schocker<sup>[76]</sup>, dass die thermischen Unterschiede in der Flamme zu geringen Unterschieden in den Brechungsindizes der Gasphase führen. Diese können wie eine "thermische Linse" wirken, was durch den langen Absorptionsweg im Resonator deutlich wird. Auf diese Annahme hin wird über eine Integration der Absorptionsverluste in Abhängigkeit von der Höhe ein Temperaturprofil erhalten. Um dies zu überprüfen, werden die Absorptionsverluste für die selbe Flamme in unterschiedli-



**Abbildung 5.50:** Vergleich des nicht-resonanten Effektes bei zwei verschiedenen Wellenlängen in der brennstoffreichen Methanflamme M4. Dabei sind die erhaltenen Ring-down-Zeiten in Abhängigkeit von der Höhe aufgetragen.

chen Wellenlängenbereichen untersucht. Abbildung 5.50 zeigt den höhenabhängigen Abfall der Ring-down-Zeit für die Methanflamme M4 bei 217.8 nm und 368.1 nm. Trotz des gleichen Temperaturprofils sind die gezeigten Profile vollkommen verschieden. Während bei 217.8 nm der größte Verlust bei 4 mm über dem Brenner auftritt, ist der Abfall der Ring-down-Zeit bei 368.1 nm in 8.5 mm Höhe am größten. Von einer Übereinstimmung kann nicht gesprochen werden. Die Beobachtung wird durch Messreihen von Maag gestützt, die eine stöchiometrische Serie von sechs Propenflammen bei  $33000 \text{ cm}^{-1}$  (UV) und  $16055 \text{ cm}^{-1}$  (VIS) auf den nicht-resonanten Effekt untersucht hat und eindeutig den Einfluss eines Temperaturgradienten ausschließen konnte<sup>[183]</sup>.

### 3. Einfluss von Breitbandabsorptionen

Eine weiterer Erklärungsansatz ist der Einfluss einer zusätzlich auftretenden Absorption. Da generell keine einzelnen Absorptionslinien detektiert werden, wird von einer breitbandigen Absorption ausgegangen. Tatsächlich spricht viel für diese Theorie. Die Untersuchungen am  $\text{CH}_3$ -Radikal im UV-Bereich bei 217 nm in Abschnitt 5.1.1 verdeutlichen den Einfluss anderer Spezies. Laut Oehlschlaeger *et al.* weisen dabei die Spezies Acetylen, Ethylen und Propen die größten Absorptionsquerschnitte für den untersuchten Bereich auf und zusätzlich werden weitere Absorptionen von Kohlenwasserstoffen mit Doppel- oder Dreifachbindungen hervorgerufen<sup>[113]</sup>. In den hier untersuchten Flammen

ist der Einfluss des Herzberg-Kontinuums dominant und für die Verringerung der Ring-down-Zeit mitverantwortlich. Tabelle 5.8 zeigt den Abfall der Ring-down-Kurve beim Zusatz von Sauerstoff. In Kombination mit der reichhaltigen Chemie der höheren Kohlenwasserstoffe als Brenngas ist es wenig verwunderlich, dass Propen und *cyclo*-Penten keine messbare Ring-down-Zeit für den UV-Bereich ergeben. Die Experimente zeigen, dass für den UV-Bereich eine breitbandige Absorption verschiedener Spezies auftritt, die für den "nicht-resonanten"-Effekt verantwortlich gemacht werden kann.

Dies bedeutet, dass für andere Wellenlängen auch andere absorbierende Spezies erwartet werden. Dies deckt sich mit den Beobachtungen in Abb. 5.50 bei unterschiedlichen Wellenlängen, in denen die Höhenabhängigkeit des "nicht-resonanten"-Teils nicht deckungsgleich ist, sondern ein anderes Profil und andere Intensitäten aufweist.

Im Hinblick auf die hier durchgeführten Untersuchungen, kann der 'nicht-resonante'-Effekt in der CRD-Spektroskopie eindeutig einer breitbandigen Untergrundabsorption zugeschrieben werden. Dabei sind für jeden Wellenlängenbereich andere Spezies beteiligt, was das differente Verhalten in den unterschiedlichen Brennstoffen zeigt. Zusätzlich wird der Effekt durch Streueffekte wie die Mie-Streuung unter bestimmten Bedingungen verstärkt. Ein Einfluss der Temperatur kann gänzlich ausgeschlossen werden. Damit werden im Rahmen der Arbeit erstmals die zusätzlichen Verluste in der Ring-down-Zeit verstanden.



## Kapitel 6

# Systematische Flammenuntersuchungen

Einen wesentlichen Schwerpunkt der Arbeit bildet die systematische quantitative Untersuchung der ausgewählten Brennstoffe. Dazu werden die verschiedenen im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelten Techniken eingesetzt, die im vorangegangenen Kapitel vorgestellt wurden.

Im ersten Abschnitt werden zunächst die Temperaturverläufe der 16 laminaren Vormischflammen präsentiert und diskutiert, die als Grundlage der quantitativen Auswertung und zur Flammencharakterisierung dienen. Dabei wird insbesondere auf den Aspekt des Wärmeübertrags auf den Brenner und die daran gekoppelten Konsequenzen eingegangen.

Die für die Flammenchemie signifikanten Spezies  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2$  und  $\text{CH}$  werden im folgenden Abschnitt quantitativ für die verschiedenen Brennstoffe nachgewiesen, wobei systematisch brennstoffspezifische und stöchiometrische Trends erarbeitet werden.

Der erarbeitete experimentelle Datenpool wird anschließend mit numerischen CHEMKIN-II Flammensimulationen etablierter Verbrennungsmodelle verglichen, um Aussagen über die Reaktionsmechanismen der Brennstoffe treffen zu können; dabei wird im Rahmen der Arbeit die Spezies  $\text{C}_2$  im Mechanismus des DLR implementiert. In diesem Zusammenhang werden die beiden brennstoffrelevanten Mechanismen des MIT und DLR erweitert und modifiziert, um bessere Übereinstimmungen mit dem Experiment erhalten und die Auswirkungen der Modifikationen hinsichtlich der angesprochenen  $\text{C}_2/\text{CH}$ -Zusammenhang diskutiert.

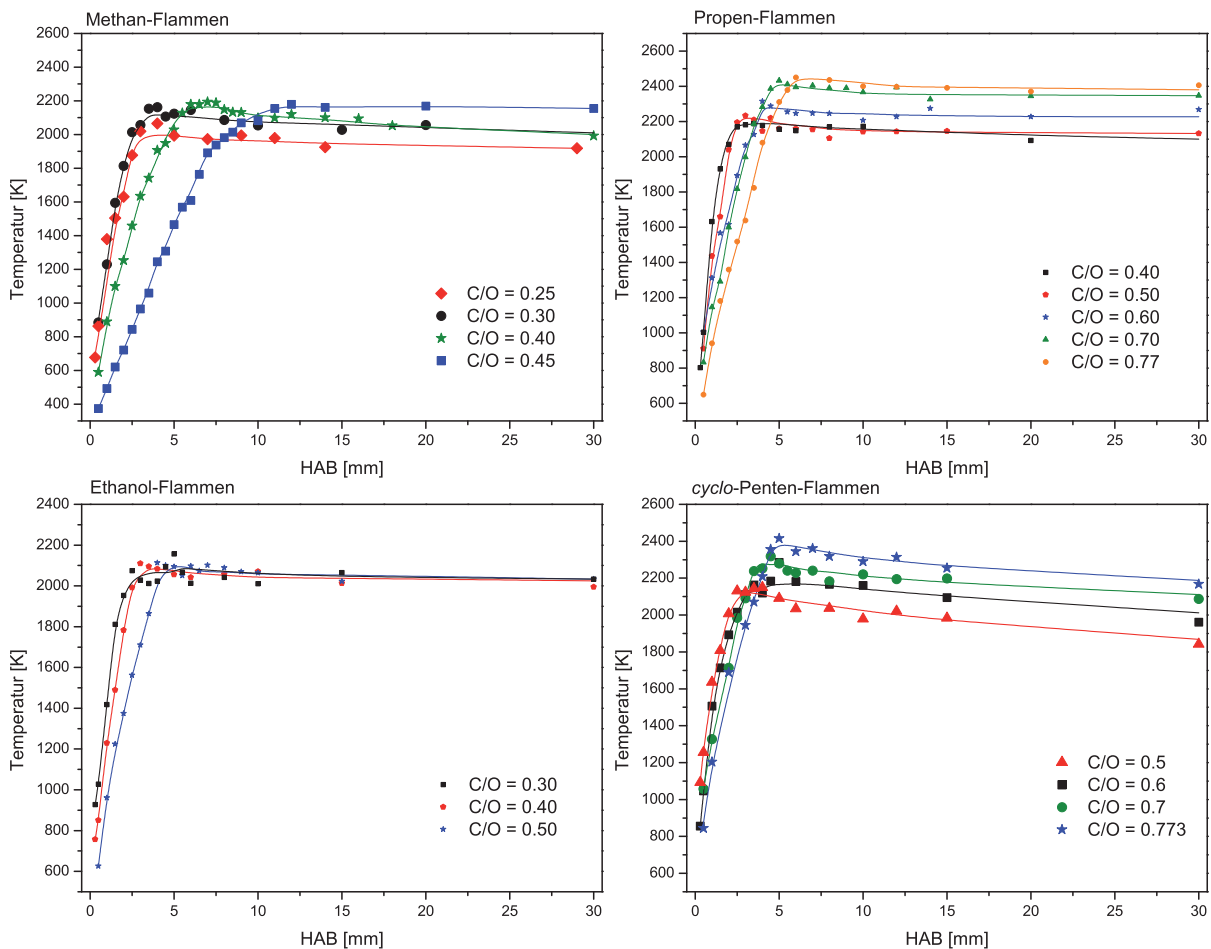
Das Kapitel endet mit der Diskussion der experimentellen und simulierten Ergebnisse vor dem Hintergrund der Radikalpool-Theorie. Die hier vorgenommenen ersten umfassenden, brennstoffspezifischen Untersuchungen sollen dabei sowohl zur Validierung dienen, als auch die Grenzen der Theorie aufzeigen.



## 6.1 Temperaturbestimmungen

### 6.1.1 Temperaturprofile

Im Folgenden werden mit der NO-LIF-Thermometrie bestimmt Temperaturprofile der 16 untersuchten Flammen vorgestellt. Wie in Abschnitt 5.2.4 gezeigt, besteht die Technik gegenüber anderen Methoden vor allem durch die vollständige Zugänglichkeit der drei Flammenzonen und ist für alle Brennstoffe gleichermaßen geeignet. Damit ist sie für die vollständige Analyse als geeignet einzustufen; die erhaltenen Temperaturprofile sind in Abb. 6.1 dargestellt.



**Abbildung 6.1:** Zusammenstellung der mit NO-LIF gemessenen Temperaturprofile für alle in dieser Arbeit untersuchten Brennstoffe. Der Dotierungsgrad liegt bei allen Flammen bei bis zu 0.5 % NO. Die Profile dienen als Grundlage für eine weitere quantitative Auswertung sowie numerische Flammensimulationen.

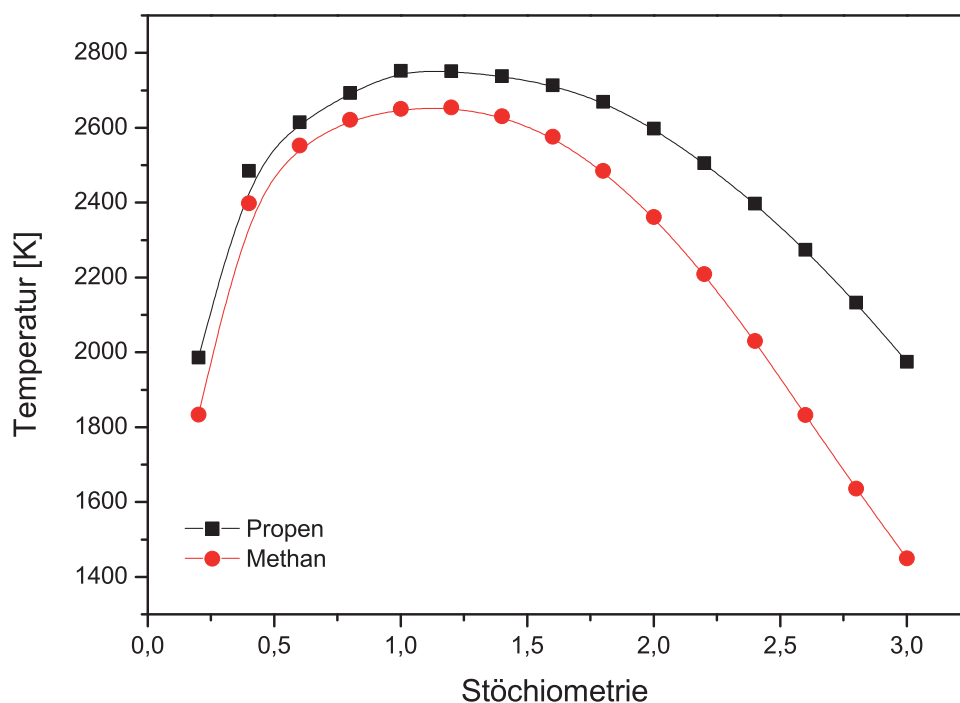
Für alle in dieser Arbeit untersuchten Brennstoffe sind Temperaturprofile mit der NO-LIF-Methode bestimmt worden. Diese bilden die Grundlage der quantitativen Analyse

in der Berechnung der Molenbrüche mit der CRD-Spektroskopie, sowie den CHEMKIN-II Simulationen. Die weiteren Auswertungen erfolgen an den unter Beachtung der Fehlergrenzen erstellten, interpolierten Linienverläufen für die jeweilige Flamme.

Die Profile zeigen einen stetigen Anstieg bis hin zu einem Maximalwert der nahe der Flammenfront liegt; die maximale Temperatur ist in allen Flammen in der Reaktionszone lokalisiert. Danach fällt die Temperatur über weite Bereiche der Flamme bis hin ins Abgas nur wenig ab. Damit entsprechen die experimentell bestimmten Temperaturprofile dem theoretisch erwarteten Verlauf für laminare Vormischflammen aus Abschnitt 2.1.1. Zudem zeigt sich ein einheitlicher Trend einer steigenden Abgastemperatur mit steigendem Brennstoffgehalt. Dieses steht zunächst im Widerspruch zu theoretischen Berechnungen der adiabatischen Flammentemperatur und wird im folgenden Abschnitt näher erläutert.

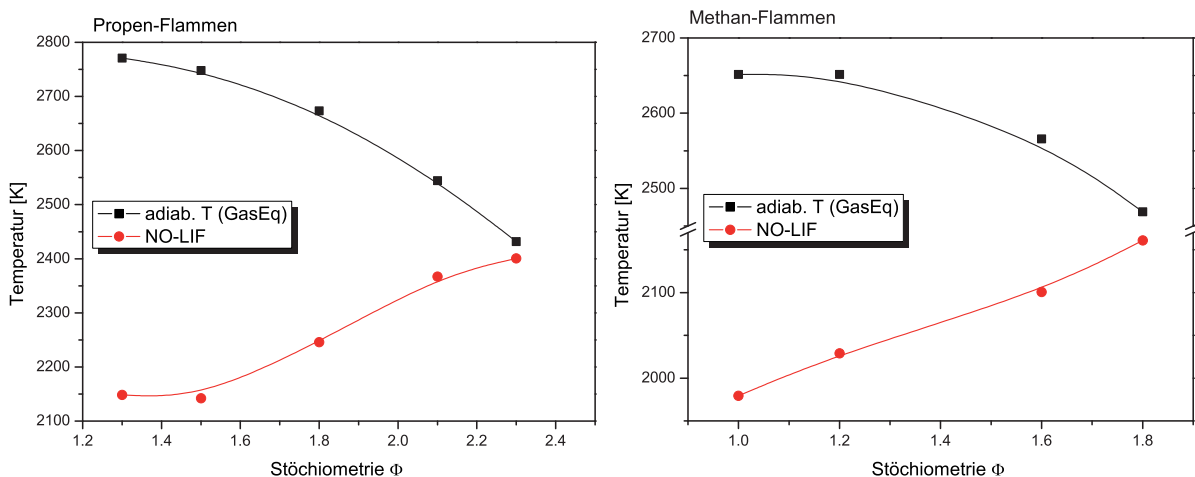
### 6.1.2 Wärmeverluste

Neben den experimentell bestimmten Temperaturen ist es möglich, einen theoretischen Grenzfall für die Flammenbedingungen zu berechnen: Die adiabatische Flammentemperatur. Es wird hierbei angenommen, dass der Verlust von Wärme an die Umgebung



**Abbildung 6.2:** Theoretisch berechnete adiabatische Flammentemperaturen für die Brennstoffe Methan und Propan in Abhängigkeit von der Stöchiometrie.

in einem Verbrennungssystem vernachlässigbar ist<sup>[184]</sup>. Diese Voraussetzung entspricht nicht der realen Verbrennung, so dass die berechnete adiabatische Flammentemperatur als maximale theoretische Flammentemperatur gilt. In Abb. 6.2 sind für die Methan- und Propenflammen die adiabatischen Temperaturen in Abhängigkeit von der Stöchiometrie aufgetragen. Die höchste Temperatur ist demnach bei der stöchiometrischen Flamme  $\Phi = 1$  zu finden und fällt zu mageren bzw. fetten Flammen signifikant ab.



**Abbildung 6.3:** Berechnete adiabatische Flammentemperaturen (schwarz) in Abhängigkeit von der Stöchiometrie für Methan- und Propenflammen. Im Vergleich dazu sind die mittels NO-LIF-Thermometrie experimentell bestimmten Temperaturen (rot) aufgeführt. Dabei ist für beide Brennstoffe ein gegenläufiger Trend von Theorie und Experiment ersichtlich; während der theoretische Wert mit höherer Stöchiometrie abnimmt, steigt die experimentell erhaltene Temperatur an.

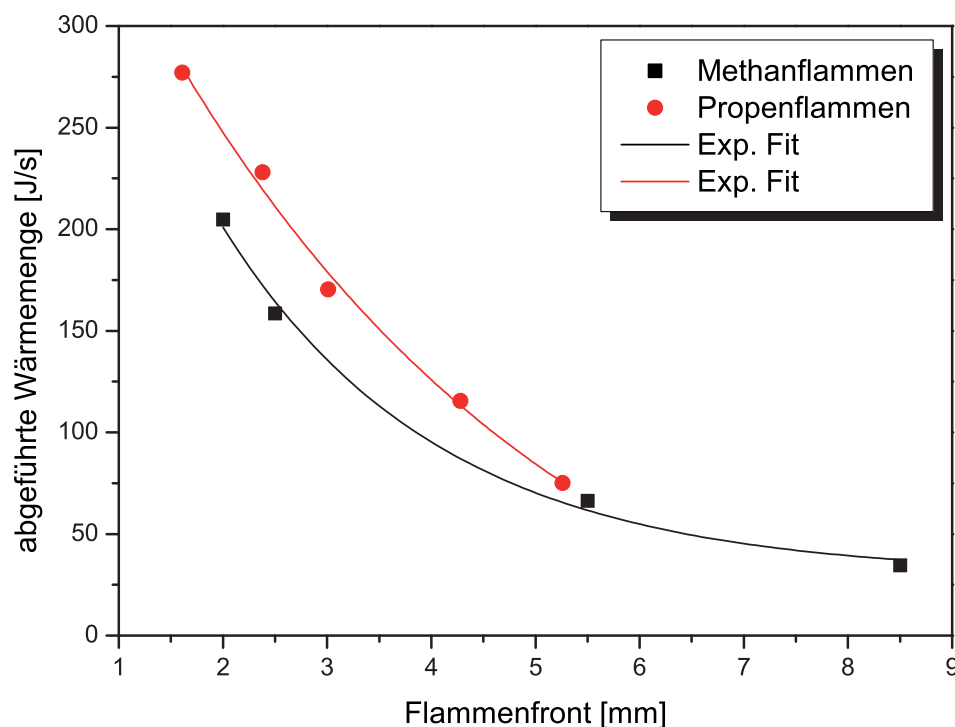
Werden die adiabatische Temperaturen für die hier untersuchten Flammenbedingungen berechnet und mit den experimentell bestimmten Werten verglichen, so werden teils gravierende Unterschiede beobachtet. Abbildung 6.3 zeigt die berechneten adiabatischen Temperaturen für die Methan- und Propenflammen zusammen mit den durch NO-LIF-Thermometrie bestimmten Abgastemperaturen. Es zeigt sich, dass für die leicht brennstoffreichen Flammen die Differenz ca. 650 K beträgt und mit steigendem Brennstoffgehalt abnimmt; der gegenläufige Trend der NO-LIF-Thermometrie zur adiabatischen Berechnung ist sowohl bei der Verbrennung von Methan, als auch bei der Propenverbrennung vorhanden.

Das Phänomen ist durch zwei maßgebliche Faktoren zu erklären: Den Wärmerücktransport zur Brenneroberfläche und ferner den Wärmeverlust durch Strahlung an die Umgebung. Der Wärmerücktransport geschieht vornehmlich auf den Brenner, der permanent mit Wasser gekühlt wird und so durch die hohe Wärmekapazität des Wassers die übertra-

Brennstoff	C/O	Flammenfront [mm]	Temperaturdifferenz [K]	Wärme [J/s]
<b>Methan</b>	0.25	2.0	7.1	204.73
	0.3	2.5	5.5	158.59
	0.4	5.5	2.3	66.32
	0.45	8.5	1.2	34.60
<b>Propen</b>	0.4	1.6	9.6	277.14
	0.5	2.5	7.9	228.06
	0.6	3.0	5.9	170.32
	0.7	4.2	4.0	115.47
	0.773	5.3	2.6	75.059

**Tabelle 6.1:** Experimentell bestimmte abgeführte Wärmemenge durch Kühlwasser über die Temperaturdifferenz in Korrelation mit der jeweiligen Flammenfront. Die Flammenfront konnte aus den CRD-Daten des CH-Radikals bestimmt werden, das in Abschnitt 6.2.3 als Marker identifiziert wird. Die Flussgeschwindigkeit des Kühlwassers beträgt 6.89 g/s.

gene Wärme abführt. Um den Effekt genauer zu untersuchen, wurde für die Flammensysteme die abgeführte Wärmemenge durch die Temperaturdifferenz des Kühlwassers



**Abbildung 6.4:** Aufgetragen sind für die Brennstoffe Propen und Methan die abgeführte Wärmemenge über das Kühlwasser gegen die Flammenfront. In beiden Fällen kann im Rahmen der Messgenauigkeiten ein exponentielle Anpassung vorgenommen werden.

experimentell bestimmt. Mit sensitiven CobaltNickel-Thermoelementen sind die Gleichgewichtstemperaturen für verschiedene Methan- und Propenflammen gemessen worden. Tabelle 6.1 zeigt die Zusammenfassung der Temperaturdifferenzmessung des Kühlwassers vor und hinter der Durchführung des Brenners. Über die spezifische Wärmekapazität des Wassers wird die abgeführte Wärmemenge in J/s berechnet. Aufgeführt ist zusätzlich die Flammenfront der jeweiligen Flamme, um eine geometrische Korrelation zum Wärmerücktransport zu untersuchen.

Abbildung 6.4 zeigt den Verlauf der abgeführten Wärmemenge aufgetragen gegen die Position der Flammenfront; für beide Brennstoffe ist ein annähernd exponentieller Abfall feststellbar. Auffällig ist, dass die abgeführte Wärme bei den Propenflammen geringer ist als bei vergleichbaren Methanflammen. Dies deckt sich mit den vorherigen Messungen, in denen die Temperaturdifferenz zwischen Experiment und adiabatischem Grenzfall für die Propenflammen deutlich geringer ausfallen.

Die hier durchgeführten Messreihen zeigen allerdings nicht, inwiefern unterschiedliche Temperaturen und Flussgeschwindigkeiten des Kühlwassers einen Einfluss auf die Flammenchemie haben. Die Ausführungen zeigen, dass eine Wärmeabtransport zwingend für vergleichbare Flammen vorhanden sein muss. Massenspektrometrische Untersuchungen von Oßwald zeigen, dass Variationen der Kühlwassertemperatur keinen messbaren Einfluss auf die experimentell bestimmten Molenbrüche haben<sup>[185]</sup>.

Damit kann in dieser Arbeit erstmals experimentell gezeigt werden, dass die Abwärme über den Brenner für die nah an der Oberfläche lokalisierten leicht brennstoffreichen Flammen signifikant in die Temperaturumgebung und damit in die Reaktionsdynamik eingreift. Der Effekt ist bei fetten Flammen kaum bis gar nicht ausgeprägt, da die geringen Flammengeschwindigkeiten und die daraus resultierende größeren Abstände zur Brenneroberfläche einen Rücktransport nicht ermöglicht.

## 6.2 Systematische quantitative Brennstoffuntersuchungen

Im Folgenden werden die experimentell bestimmten Höhenprofile relevanter Spezies für die vier Brennstoffe Methan, Ethanol, Propen und *cyclo*-Penten vorgestellt und anhand stöchiometrischer Versuchsreihen diskutiert. Dabei steht ein besseres Verständnis der ablaufenden Verbrennungsprozesse durch Vergleich der Speziesprofile und Trendanalysen im Mittelpunkt. Die Daten werden als Vergleichsgrundlage für die numerischen Flammensimulationen im nachfolgenden Abschnitt verwendet.

Zudem werden die Ergebnisse für die Untersuchung der Radikalpool-Theorie im später folgenden Abschnitt 6.4 verwendet. Wesentliche Fragestellungen sind dabei

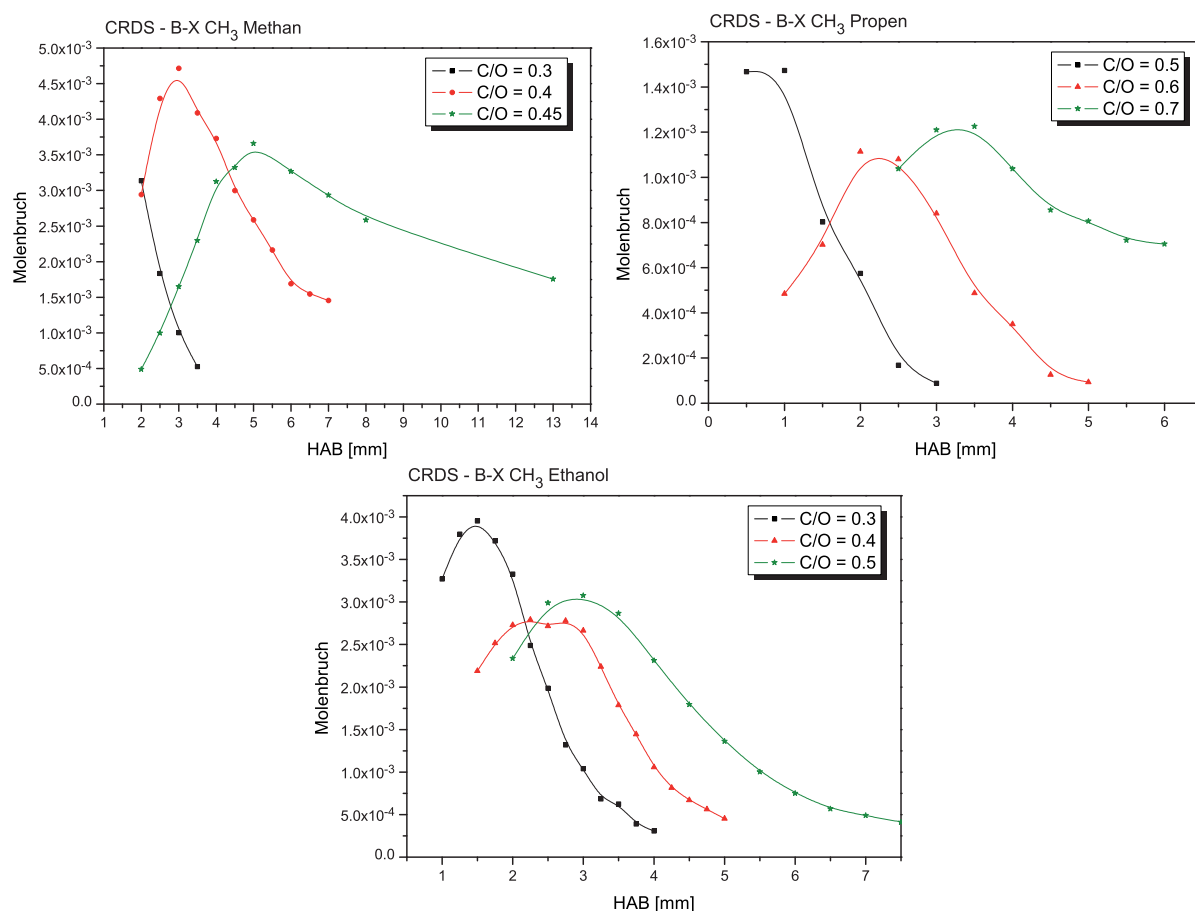
- die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe aus dem  $\text{CH}_3$ -Radikal.
- die indirekte Korrelation des  $\text{CH}$ -Radikals mit dem  $\text{C}_2$ -Molekül.
- die "equal-per-carbon"-Theorie beim FID-Signal anhand des  $\text{CH}$ -Radikals.

Die Wahl der zu untersuchenden Spezies ist dabei auf das  $\text{CH}_3$ -Radikal, das  $\text{CH}$ -Radikal und das  $\text{C}_2$ -Molekül gefallen. Das  $\text{CH}_3$ -Radikal nimmt bei der Methanverbrennung im Rußbildungsmechanismus als primär gebildetes Intermediat eine Schlüsselposition ein und kann Erkenntnisse über die Bildung von  $\text{C}_2$ -Spezies in der Radikalpool-Theorie liefern. Das  $\text{CH}$ -Radikal wird für die Überprüfungen von numerischen Simulationsrechnungen verwendet und ist in Kombination mit dem  $\text{C}_2$ -Molekül ein wesentlicher Bestandteil der Radikalpool-Diskussion. Auch kann die "equal-per-carbon"-Theorie anhand der Untersuchungsreihen näher überprüft werden. Darüber hinaus ist das Intermediat für die Interpretation der Reaktionszonen ein wesentlicher Bestandteil. Mit den hochsensitiven Techniken ist es in dieser Arbeit ebenfalls möglich, das sonst schwer zu detektierende  $\text{C}_2$ -Molekül für die genannten Brennstoffe zu bestimmen und durch systematische Untersuchungen der Brennstoffe die  $\text{CH}/\text{C}_2$ -Zusammenhang anzugehen. Weiterhin soll die Funktion und Bedeutung der Spezies in den Verbrennungsprozessen untersucht werden.

### 6.2.1 Das $\text{CH}_3$ -Radikal

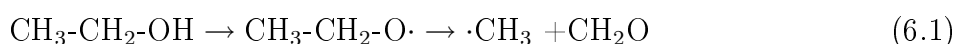
Die experimentell bestimmten Höhenprofile sind in Abb. 6.5 dargestellt. Bei fetten Methanflammen sind ein langsamer Anstieg, ein relativ breites Maximum in der Flammenzone sowie ein langsamer Abfall des Profils zu erkennen. Der maximale Wert des Molenbruchs liegt bei  $4,5 \cdot 10^{-3}$  für die Flamme M3 und ist für die anderen Stöchiometrien

nahezu identisch; ein eindeutiger Trend kann anhand der Messungen nicht voraus gesagt werden. Bei den leicht brennstoffreichen Flammen kommen experimentelle Schwierigkeiten in der Detektion hinzu. Die geringe Konzentration in Kombination mit dem nicht-resonanten Effekt lassen die Ring-down-Zeit unter 70 ns fallen, so dass eine zuverlässige Anpassung an die Abklingkurve nicht mehr möglich ist und die Sensitivität für eine Absorptionsmessung nicht mehr ausreicht. Noch gravierender ist das Phänomen bei den Propenflammen; auch hier sinkt die Ring-down-Zeit weit ab und hat einen Wert von 100 ns. Im Gegensatz zu den leicht brennstoffreichen Methanflammen sind die mathematischen Anpassungen möglich und die Dynamik im Messbereich noch ausreichend, um zuverlässige Absorptionswerte zu bestimmen. Die Diagramme zeigen ebenfalls ein typisches Intermediatprofil mit einem definierten Maximum. Der maximale Wert liegt für die P2-Flamme bei  $1.5 \cdot 10^{-3}$  und fällt nur geringfügig auf  $1.1 \cdot 10^{-3}$  für die P3-Flamme ab. Ein eindeutiger Trend ist anhand der Datenlage nicht erkennbar, aber die Vermutung liegt nahe, dass mit höherem Brennstoffgehalt die  $\text{CH}_3$ -Konzentration sinkt. Die ver-



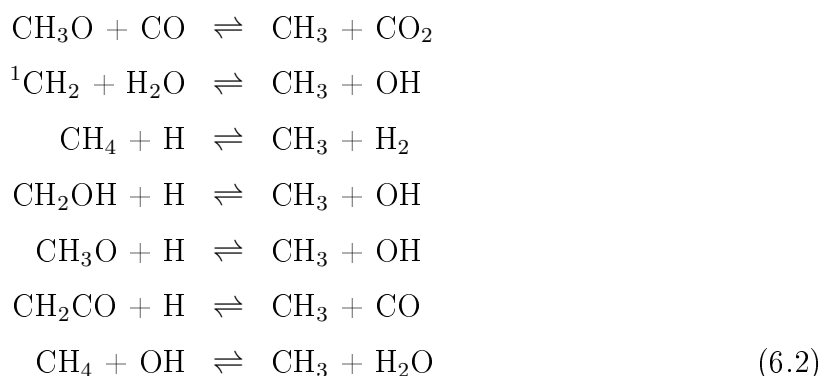
**Abbildung 6.5:** Experimentell bestimmte Höhenprofile des  $\text{CH}_3$ -Radikals für Flammen von drei Brennstoffen mit jeweils unterschiedlichen Stöchiometrien.

gleichsweise hohen Konzentrationswerte in den Methanflammen stützen die These, dass im ersten Schritt der Methanverbrennung primär Wasserstoff abstrahiert wird, während in den Propenflammen das  $\text{CH}_3$ -Radikal über mehrere Schritte gebildet werden muss. Ein ähnliches Bild ergibt sich für die Ethanolflammen. Diese haben mit einem Molenbruch von  $3.75 \cdot 10^{-3}$  eine höhere Konzentration als die untersuchten Propenflammen. Auch hier ist hinsichtlich der Konzentrationen kein eindeutiger Trend feststellbar, es zeigt sich jedoch auch hier der definierte Verlauf eines typischen Intermediats mit Anstieg, Maximum und Abbau. Die, verglichen mit den Propenflammen, höheren Konzentrationen legen nahe, dass in den ersten Schritten der Verbrennung das Methylradikal direkt abgespalten wird und ähnlich wie beim Methan den ersten Schritt prägt. Unterstützt wird das Ergebnis durch die Studien von Marinov<sup>[186]</sup>, der für den Ethanolabbau folgende Hauptreaktion vorschlägt:



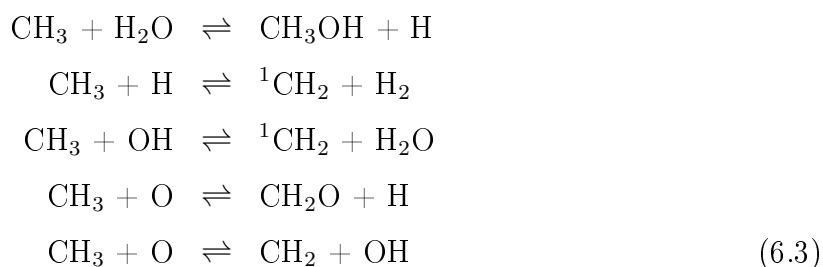
Bei den Untersuchungen des *cyclo*-Pentens hat sich gezeigt, dass die Untergrundabsorption derart ausgeprägt ist, dass der eingekoppelte Laserstrahl vollständig absorbiert wird und kein Signal detektiert werden kann.

Die eingangs erwähnte These in Abschnitt 5.1.1, dass eine relative hohe  $\text{CH}_3$ -Konzentration vorliegen muss, um Rekombinationsreaktionen ablaufen zu lassen, kann anhand der hier vorgenommenen Messungen nicht bestätigt werden. Die Konzentrationen sind sehr gering und scheinen damit zu träge, um eine dominante Rolle in der C2-Speziesbildung einnehmen zu können. Die Ergebnisse lassen vielmehr den Schluss zu, dass  $\text{CH}_3$  in dem hochdynamischen Radikalpool ständig ab- und aufgebaut wird könnte. Die nach Schofield und Steinberg kontrollierenden Reaktionen für die Bildungsreaktionen lauten:





Für den Abbau werden folgende Reaktionen als maßgeblich identifiziert:



Die Reaktionen verdeutlichen, dass das  $\text{CH}_3$ -Radikal über die H- und O-Kanäle aktiv an dem Kohlenwasserstoff-Radikalpool teilnimmt. Allerdings sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, dass die dargestellten Reaktionen vornehmlich aus der Acetylenverbrennung stammen und für andere Reaktionsmechanismen noch überprüft werden müssen. Die Bildung des Radikals aus dem Methan-Molekül gehört zu den kinetisch favorisierten Wegen, was durch den relativ hohen Konzentrationswert in den Methanmessungen unterstrichen wird.

## 6.2.2 Das $\text{C}_2$ -Molekül

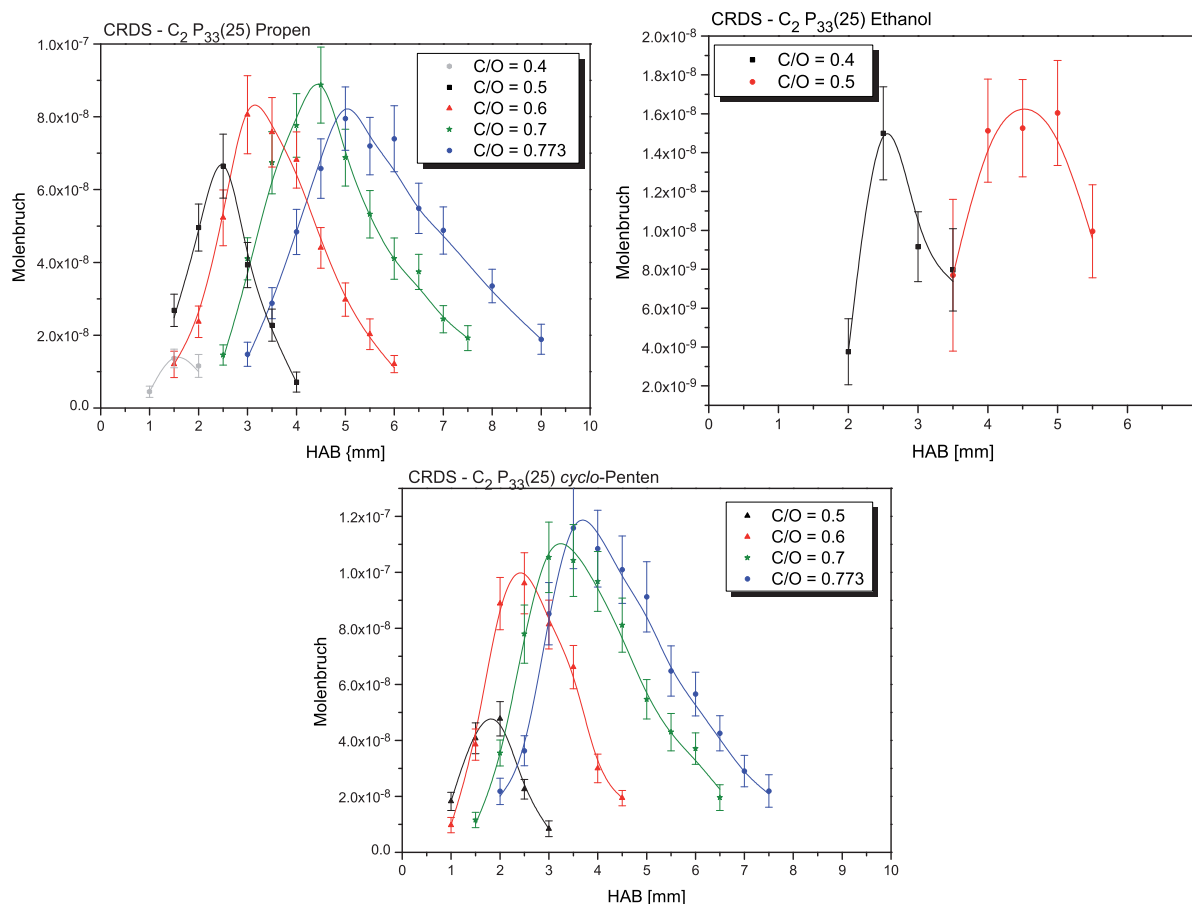
Abbildung 6.6 zeigt die gemessenen Höhenprofile des  $\text{C}_2$ -Moleküls für die Propen-, Ethanol- und *cyclo*-Pentenflammen unterschiedlicher Stöchiometrien. Die Messungen der Methanflammen ließen aufgrund zu geringer Absorptionsstärken keine quantitative Auswertung zu. Die gemessenen Profile haben alle den Charakter eines Intermediates mit einem definierten Maximum sowie einem schnellen Anstieg und Abfall. Dadurch liegt das  $\text{C}_2$ -Molekül sehr lokalisiert in der Reaktionszone vor.

Die Molenbrüche sind vergleichsweise gering und liegen für die Propen- und *cyclo*-Pentenflammen bei  $1 \cdot 10^{-7}$ . Die Ethanolflammen weisen dagegen deutlich niedrigere Molenbrüche auf, die um einen Faktor 10 unter denen der anderen Brennstoffe liegen. Daher sind hier auch die Fehlerbereiche und die Streuung der Messwerte größer als bei den anderen Brennstoffen.

Auffällig ist, dass die beiden leicht brennstoffreichen Flammen bei Propen ( $\text{C}/\text{O} = 0.4$ ) und *cyclo*-Penten ( $\text{C}/\text{O} = 0.5$ ) eine deutlich geringere Konzentration aufweisen als die nächst höhere Stöchiometrie. Aus beiden Messreihen kann der wichtige Trend abgeleitet werden, dass mit steigender Stöchiometrie die Konzentration an  $\text{C}_2$  zunimmt und sich das Maximum mit der abhebenden Flammenfront verschiebt. Dieser Trend ist im mittleren Stöchiometriebereich bei Propen ( $\text{C}/\text{O} = 0.5 - 0.7$ ) und *cyclo*-Penten ( $\text{C}/\text{O} = 0.6$

– 0.773) weniger stark ausgeprägt, aber tendenziell erkennbar.

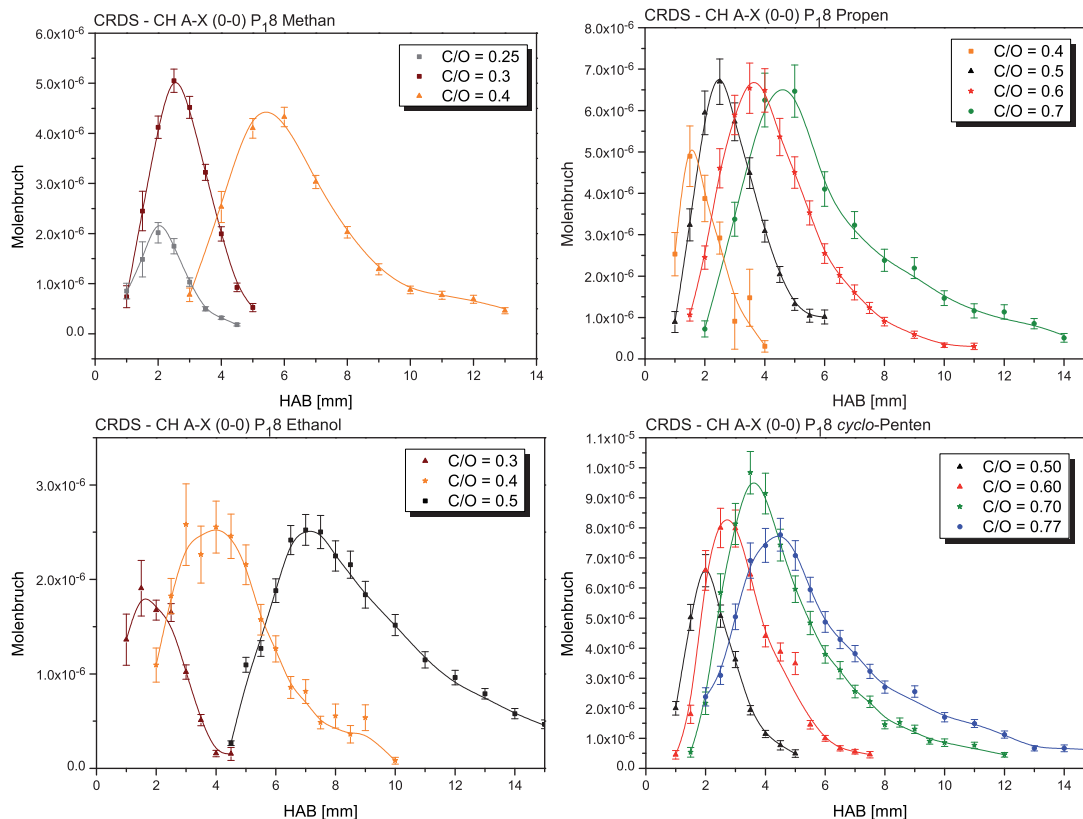
Die kleine Konzentration bei den leicht brennstoffreichen Flammen P1 und cP1 ist über den Radikalpool-Mechanismus gut erklärbar. So scheint der Sauerstoffkanal im Radikalpool-Mechanismus dominant zu sein, da dieser Weg zu einem Abbau des Pools führt und somit die Gleichgewichtskonzentration merklich reduziert. Bei einem etwas höheren Kohlenstoffverhältnis nehmen die Wasserstoffkanäle an Bedeutung zu und stabilisieren den Radikalpool. Auffällig ist, dass ein nivellierender Effekt für die mittleren Stöchiometrien aufzutreten scheint, da keine signifikanten Änderungen im Molenbruch zu beobachten sind. Für die sehr fette Propenflamme ( $C/O = 0.773$ ) ist der Punkt erreicht, an dem die Abbauwege über die Wasserstoffkanäle dominieren und die Konzentration im Pool daher geringer wird. Für die *cyclo*-Pentenflamme mit identischem  $C/O$ -Verhältnis ist eine Abnahme der Konzentration nicht zu beobachten, was sich mit analogen Beobachtung von Kamphus deckt. Die Propenflammen sind näher an der Rußbildungsgrenze als die *cyclo*-Pentenflammen<sup>[99]</sup> gleichem  $C/O$ -Verhältnisses.



**Abbildung 6.6:** Experimentell bestimmte Höhenprofile des  $C_2$ -Moleküls für drei Brennstoffe unterschiedlicher Stöchiometrien.

### 6.2.3 Das CH-Radikal

Die mit der CRD-Methode bestimmten Höhenprofile sind in Abb. 6.7 für alle vier untersuchten Brennstoffe aufgeführt.



**Abbildung 6.7:** Experimentell bestimmte Höhenprofile des CH-Radikals mit der CRD-Methode. Dargestellt sind die Höhenprofile für die vier Brennstoffe mit unterschiedlichen C/O-Verhältnissen.

Allen Messungen ist gemein, dass die Form des Profils dem eines in der Flammenzone lokalisierten Intermediates entspricht. Es zeigt sich, dass die Profilformen stark den entsprechenden  $C_2$ -Höhenprofilen gleichen und die Maxima der Konzentrationen an den selben Höhenpositionen zu finden sind. Unterschiede zeigen sich vornehmlich im Ende der Reaktionszone, da der Abfall des CH-Radikals im Vergleich zum  $C_2$ -Molekül flacher erfolgt. Das prinzipielle analoge Verhalten der Spezies CH und  $C_2$  kann hiermit bestätigt werden und wird im Rahmen der Flammensimulationen in Abschnitt 6.3 detailliert aufgegriffen.

Weiterhin weist die magerste Flamme bei allen Brennstoffen die kleinste Konzentration an CH auf, welche mit größer werdendem Kohlenstoffverhältnis ansteigt. Für die Methanflamme konnte aus experimentellen Gründen die stöchiometrische Flamme M1 ( $C/O =$

Brennstoff	Kohlenstoffatome	Stöchiometrie	Max. Teilchendichte
Methan	1	1.6	$3.6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$
Ethanol	2	1.7	$3.7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$
Propen	3	1.8	$5.6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$
<i>cyclo</i> -Penten	5	1.7	$7.3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$

**Tabelle 6.2:** Vergleich der maximalen CH-Teilchendichten in den unterschiedlichen Brennstoffen bei identischer Zusammensetzung.

0.25) nicht gemessen werden. Das hier gezeigte Höhenprofil stammt aus einer Messreihe im  $B^2\Sigma^- \leftarrow X^2\Pi$  (1-0)-Band, die in Abschnitt 5.3 genauer vorgestellt wird. Die dort vorgenommenen Untersuchungen zeigen, dass die einzelnen CH-Datensätze in sich konsistent sind und daher an dieser Stelle das Profil der M1-Flamme verwendet werden kann. Wie zuvor ergibt sich von der magersten zur nächst höheren Flamme ein sprunghafter Anstieg in der CH-Konzentration, die sich dann mit weiter steigendem C/O-Verhältnis wenig ändert.

Im Rahmen der Messungen bleibt die Konzentration an CH in den Flammen M1–M4 gleich, wobei, wie schon bei den Höhenprofilen des  $C_2$ -Moleküls, keine gravierende Änderung im Molenbruch beobachtet wird. Dieser wird für die anderen untersuchten Brennstoffe nicht beobachtet. In den Propenflammen entfernt sich das Maximum des Profils mit steigendem C/O-Verhältnis weiter von der Brenneroberfläche. Das in der Flammenfront lokalisierte Molenbruchmaximum verhält sich somit genau wie das Maximum des  $C_2$ -Höhenprofils. Dieser Trend der lokalisierten Maximumverschiebung ist für alle Brennstoffe gegeben und bestätigt die phänomenologische Beobachtung des CH-Radikals als Marker der Flammenfront.

Für die *cyclo*-Pentenflammen fällt der Molenbruch in der Flamme cP4 (C/O = 0.7) höher aus als bei der vergleichbaren Propenflamme. Somit kann auf dem ersten Blick eine stöchiometrische Abhängigkeit postuliert werden, die von der Theorie her erwartet wird. Allerdings sollte nochmal erwähnt werden, dass die Verdampfung der Flüssigkeit mit starken Schwankungen und Fehlern behaftet ist und die hier beobachteten geringen Abweichungen aus einer nicht ganz ortsfesten Flammenfront resultieren könnten. Im Vergleich mit den Ergebnissen der  $C_2$ -Höhenprofile kann jedoch eine stöchiometrische Abhängigkeit für die Brennstoffe Methan, Ethanol und *cyclo*-Penten beobachtet werden; zudem wird für die Propenflammen eine Verschiebung des Maximums ohne signifikante Molenbruchänderung bei unterschiedlicher Stöchiometrie festgestellt.

Ein weiterer Schwerpunkt der Untersuchungen sind die maximalen CH-Molenbrüche der

unterschiedlichen Brennstoffe. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten, werden im folgenden Zusammensetzungen mit identischem C/O-Verhältnis betrachtet. Die Werte sind Tab. 6.2 zu entnehmen. Beim Vergleich der Maxima mit einer Stöchiometrie von 1.7 – 1.8 zeigt sich, dass mit steigender Kohlenstoffanzahl des Brennstoffes die Konzentration des CH-Radikals bei vergleichbarer Stöchiometrie zunimmt.

Während Ethanol sein Maximum bei  $3.7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  hat, ist die Konzentration im Propan etwas höher und im *cyclo*-Pentan mit  $7.3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  am größten. In Bezug auf die Anzahl der Kohlenstoffatome im Brennstoff kann ein Trend ansteigender Konzentration mit höherem Kohlenstoffgehalt bestätigt werden, der im Rahmen der Messbedingungen lineare Tendenzen zeigt. Allerdings fällt der Wert für die Methanflamme in den CRD-Experimenten mit  $3.6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  gegenüber den anderen Brennstoffen tendenziell zu hoch aus. Eine Erklärung kann die im Vergleich etwas brennstoffärmere Flamme sein; insbesondere für fette Flammen sind die Unterschiede in der Konzentration stark ausgeprägt, so dass die beobachtete Abweichung auftritt. Eine weitere Erklärung wird in der Literatur mit einer differenzierten Betrachtungsweise der einzelnen Brennstoffe geliefert<sup>[187]</sup>. In der Übersichtsarbeit werden über 50 Brennstoffe verglichen und entsprechende Koeffizienten, die sich aus den funktionellen Gruppen bzw. Interaktionen der Moleküle ergeben, aufgelistet und fügen sich in die hier erhaltenen Ergebnisse ein.

Der vorgeschlagene Mechanismus in Gl. 2.3, der einen direkten Zusammenhang zwischen dem CH-Radikal und dem detektierten Signal vorsieht, wird mittlerweile als bestätigt angesehen<sup>[187]</sup> und gilt nach 50 Jahren als mechanistisch verstanden.

Die Trends der eingangs vorgestellten Theorie des direkten Zusammenhangs der CH-Konzentration mit der Kohlenstoffatomanzahl des Brennstoffs werden in den hier vorgenommenen systematischen Betrachtungsweise ebenfalls beobachtet.

## 6.3 Numerische Simulationen

Ein weiterer wichtiger Schwerpunkt der Arbeit ist der Vergleich der experimentellen Daten mit numerischen Simulationen. Aus den Betrachtungen lassen sich Modelle validieren und neue Erkenntnisse bezüglich der Verbrennungsprozesse gewinnen. Um die Flammenchemie detailliert zu verstehen, werden daher im Folgenden die Daten nach Brennstoffen geordnet betrachtet und ins Verhältnis gesetzt. Insbesondere die Korrelation der CH-Radikale und C<sub>2</sub>-Moleküle steht im Mittelpunkt der Propen- und *cyclo*-Pentenflammerserien und werden mit den in Abschnitt 4.6.1 vorgestellten Modellen verglichen. Für die Untersuchungen der Methanflammen wird zusätzlich der etablierte GRI-Mechanismus 3.0 verwendet, der im Vergleich zu den anderen Modellen deutlich einfacher aufgebaut ist. Aufgrund der sich bei der Auswertung zeigenden Defizite in den Modellen werden über die Vergleiche hinaus in Zusammenarbeit mit dem DLR Stuttgart erste Bestrebungen unternommen, den Mechanismus bezüglich der C<sub>2</sub>-Moleküle zu erweitern und optimieren. Die sich berechneten Daten der drei modifizierten DLR-Mechanismen werden im letzten Teil des Abschnitts zusammen mit neuen Ansätzen für genauere Modellierungen vorgestellt.

### 6.3.1 Methanflammen

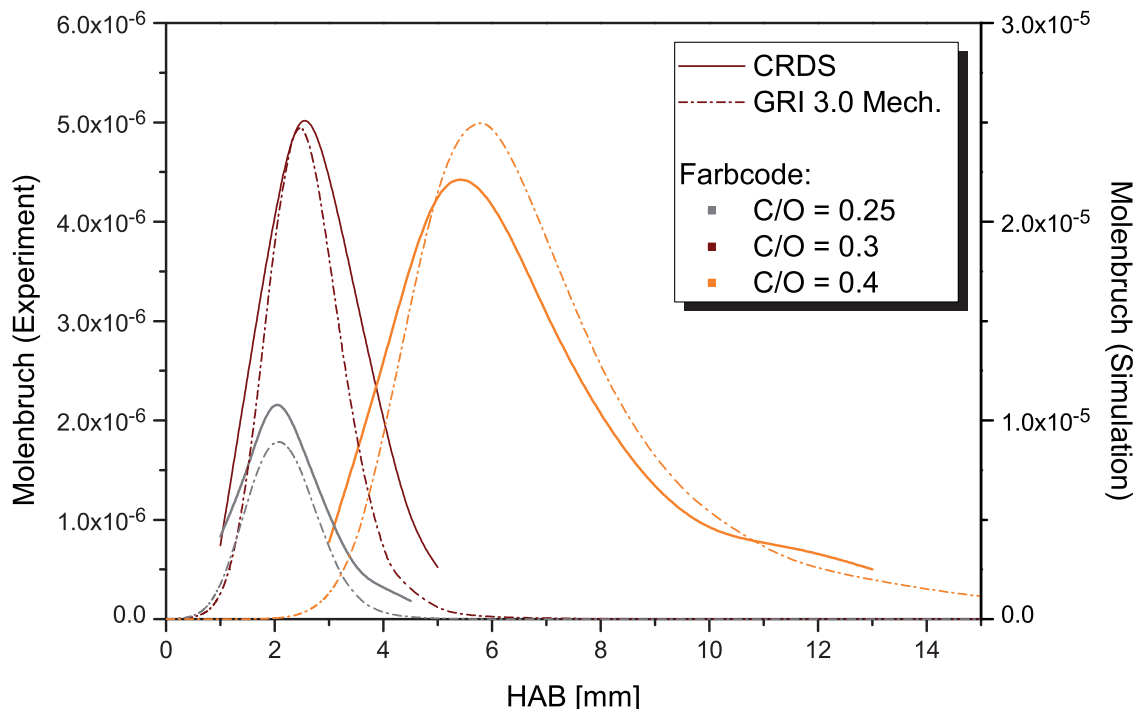
Die numerische Simulation der Methanflammen erfolgt zunächst mit dem populären und etablierten GRI 3.0 Mechanismus. Der Vergleich der experimentellen CRD-Daten für das CH-Radikal ist in Abb. 6.8 vorgenommen und die wesentlichen Werte in Tab. 6.3 aufgeführt. Insgesamt liegt eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment vor. Die Positionen der maximalen Konzentrationen stimmen für die leicht brennstoffreichen Flammen M1 und M2 exakt überein und auch die Abweichung von 0.4 mm bei der M3-Flamme ist im Fehlerbereich, der sowohl für das Experiment als auch für die Simulation mit 0.5 mm angenommen wird.

Die Ungenauigkeit in der Simulation ergibt sich vornehmlich aus dem Fehler des verwendeten Temperaturverlaufs und wird mit der NO-LIF-Methode auf mindestens 0.5 mm geschätzt. Der Verlauf des Intermediates wird gut von der Simulation wiedergegeben, wobei der "line-of-sight"-Effekt bei den leicht brennstoffreichen Flammen ausgeprägter erscheint und die experimentellen Profile etwas breiter als die Simulation sind. Größere Abweichungen zwischen den Datensätzen ergeben sich jedoch in den Molenbrüchen. Tendenziell sind die berechneten Konzentrationen zu hoch und liegen um das Zwei- bis Fünffache über den experimentell bestimmten Werten.

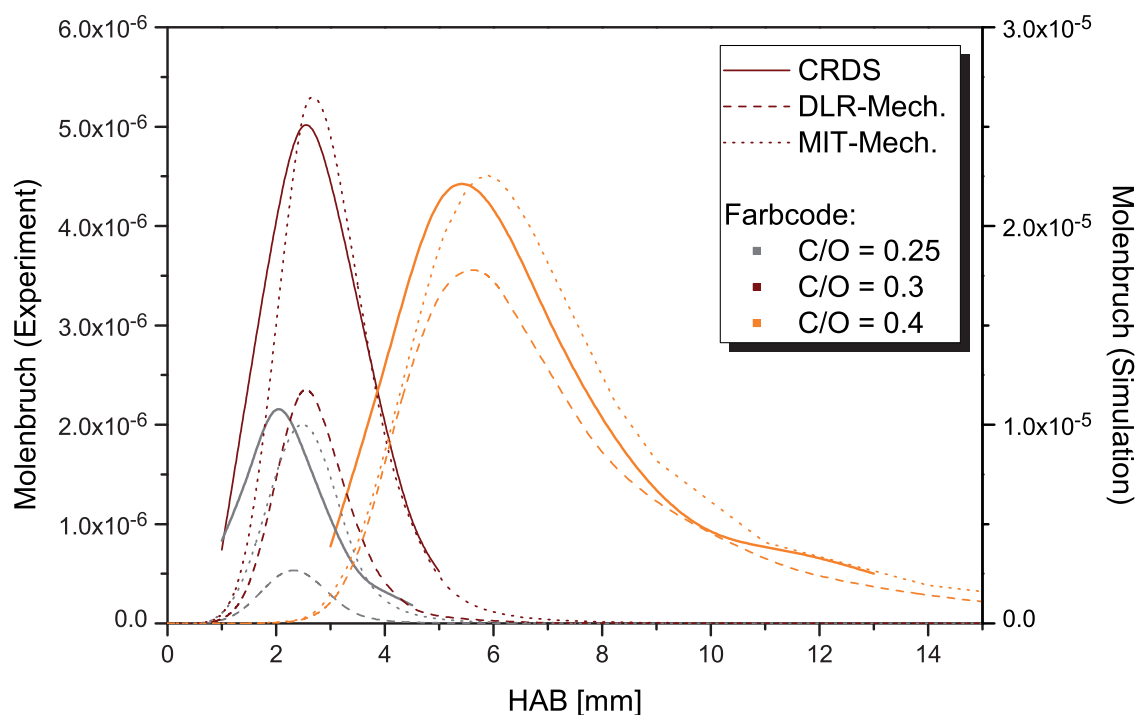
Flamme	Spezies	Experiment		GRI-Mech. 3.0	
		Molenbruch	HAB	Molenbruch	HAB
M1 C/O = 0.25	CH	$2.16 \cdot 10^{-6}$	2.0	$8.91 \cdot 10^{-6}$	2.1
M2 C/O = 0.30	CH	$5.02 \cdot 10^{-6}$	2.5	$2.47 \cdot 10^{-5}$	2.5
M3 C/O = 0.40	CH	$4.43 \cdot 10^{-6}$	5.4	$2.50 \cdot 10^{-5}$	5.8

**Tabelle 6.3:** Vergleich der experimentell bestimmten Molenbrüche und Maximapositionen mit den numerisch bestimmten Werte für die Methanflammen.

Aufgrund der Ergebnisse im vorangegangenen Abschnitt 5.3 können systematische Fehler weitgehend ausgeschlossen werden, da die experimentell bestimmten CH-Molenbrüche für die verschiedenen eingesetzten spektroskopischen Methoden identisch sind; die konsistente Datenlage ist trotz unterschiedlicher spektroskopischer Bereiche und damit unterschiedlichen spektroskopischen Konstanten gewährleistet. In Folge dessen muten die CHEMKIN-Berechnungen zu hoch an und können das Experiment noch nicht exakt simulieren. Es sei an dieser Stelle allerdings erwähnt, dass im Rahmen der Möglichkeiten ein Fehler von einem Faktor 2 im Molenbruch durchaus ein respektables Ergebnis für die Simulation darstellt und insbesondere die Position und der Verlauf durch die Simulation sehr gut wiedergegeben werden.



**Abbildung 6.8:** Vergleich der experimentellen Molenbrüche des CH-Radikals mit dem GRI-Mech. 3.0 für die Methanflammenserie M1 bis M3.



**Abbildung 6.9:** Vergleich der experimentellen Molenbrüche des CH-Radikals mit dem MIT-Mech. und DLR-Mech. für die Methanflammenserie M1 bis M3.

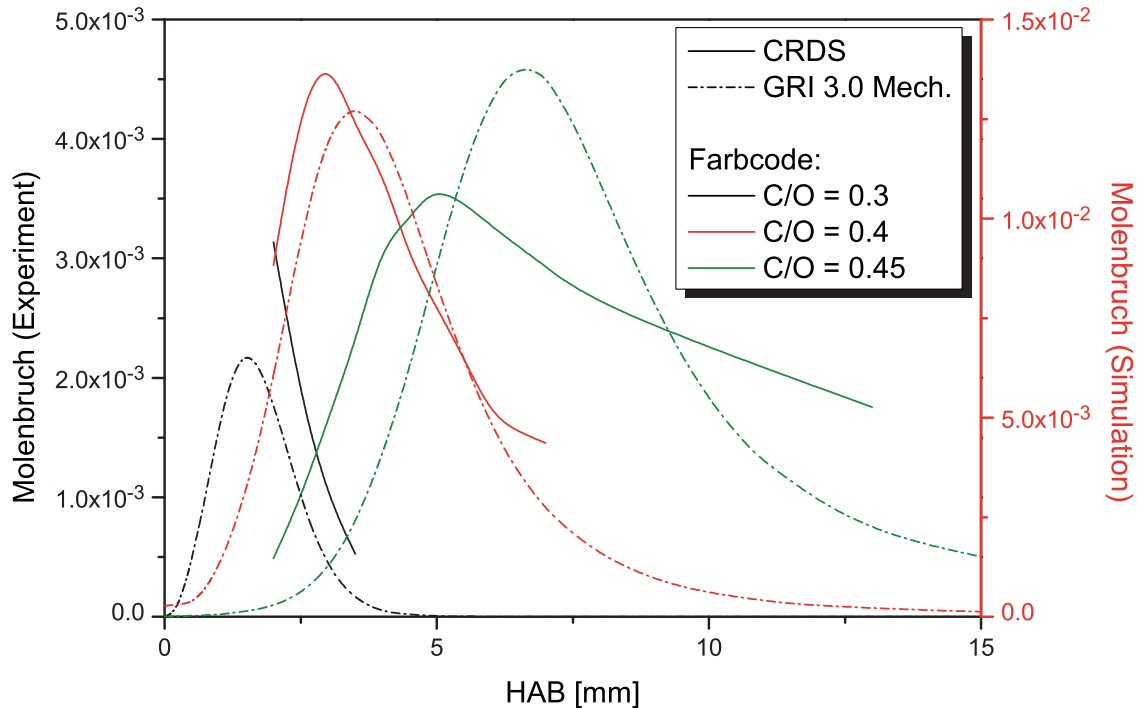
Der Vergleich mit weiteren Mechanismen bestätigt die zuvor aufgezeigten Trends. Auch wenn der MIT-Mech. und der DLR-Mech. für brennstoffreiche Flammen optimiert sind, lassen sich mit ihnen ebenfalls Methanflammen simulieren, die in Abb. 6.9 zusammen mit den experimentellen CRD-Daten aufgeführt sind. Die Zusammenfassung der wesentlichen Werte für Position und Molenbruch sind Tab. 6.4 zu entnehmen.

Flamme	Spezies	Experiment		DLR-Mech.		MIT-Mech.	
		Molenbruch	HAB	Molenbruch	HAB	Molenbruch	HAB
M1	CH	$2.16 \cdot 10^{-6}$	2.0	$2.68 \cdot 10^{-6}$	2.4	$1.00 \cdot 10^{-5}$	2.3
M2	CH	$5.02 \cdot 10^{-6}$	2.5	$1.18 \cdot 10^{-5}$	2.5	$2.66 \cdot 10^{-5}$	2.7
M3	CH	$4.43 \cdot 10^{-6}$	5.4	$1.79 \cdot 10^{-5}$	5.6	$2.25 \cdot 10^{-5}$	5.9

**Tabelle 6.4:** Vergleich der experimentell bestimmten Molenbrüche und Maximapositionen mit den numerisch bestimmten Werte für die Methanflammen.

Es zeigt sich, dass die Position der maximalen Konzentration von den Modellen allesamt gut wiedergegeben wird. Die größte Abweichung zeigt die stöchiometrische Flamme M1 mit 0.4 mm und liegt deutlich im experimentell abgeschätzten Fehlerbereich von 0.5 mm. Tendenziell zeigt der DLR-Mech. eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen





**Abbildung 6.10:** Vergleich der experimentellen Molenbrüche des  $\text{CH}_3$ -Radikals mit dem GRI 3.0 Mech. für die Methanflammenserie M2 bis M4.

Daten. Die Verläufe werden von beiden Modellen mit stark ansteigender und abfallender Flanke hervorragend wiedergegeben. Geringe Verbesserungen gibt es im Bereich der Molenbrüche, die, im Vergleich mit Berechnungen des GRI 3.0 Mech., näher am Experiment liegen. Tendenziell sind jedoch auch die Werte des DLR-Mech. viermal höher als die experimentellen Molenbrüche.

Neben dem  $\text{CH}$ -Radikal ist es im Rahmen dieser Arbeit möglich, Molenbrüche für das wichtige  $\text{CH}_3$ -Radikal mit der CRD-Methode zu bestimmen. Der Vergleich der Daten ist in Abb. 6.10 zu sehen. Hier zeigen sich gravierende Mängel in der Position, die mit 1.5 mm (M3) und 2.5 mm (M4) Abweichung außerhalb des Fehlerbereichs liegen. Abgesehen von der Position zeigt das  $\text{CH}_3$ -Höhenprofil der Flamme M3 eine gute Übereinstimmung von Experiment und Simulation; der Vergleich der beiden Profile für die Flamme M4 zeigt hingegen nur eine rudimentäre Übereinstimmung. Allerdings gilt es zu bedenken, dass die experimentellen Unsicherheiten mit der immens wachsenden Zustandsfunktion bei  $\text{CH}_3$ -Radikal bei hohen Temperaturen einen großen Einfluss auf die Profilform haben. Insbesondere in der heißen Reaktionszone und Abgaszone kann die experimentelle Bestimmung tendenziell einen zu hohen Wert ergeben. Die gemessenen sehr kleinen Absorptionen resultieren folglich in großen Konzentrationen, so dass prinzipiell die  $\text{CH}_3$ -Molenbrüche im heißen Abgas bzw. in heißen Regionen allgemein, schlecht be-

stimmbar sind. Das Problem kann technisch durch den Einsatz geeigneterer Spiegelsätze mit höheren Reflektivitäten gelöst werden, die für den untersuchten UV-Bereich jedoch schwer erhältlich sind.

Die Betrachtung der Molenbrüche zeigt, dass die Molenbrüche in der Simulation wieder generell größer als im Experiment ausfallen; der experimentelle Wert für die M4-Flamme liegt bei  $3.5 \cdot 10^{-3}$ , während der berechnete Wert mit  $1.37 \cdot 10^{-2}$  deutlich größer ist und die Abweichung damit deutlich über dem bisher beobachteten Faktor 4 liegt.

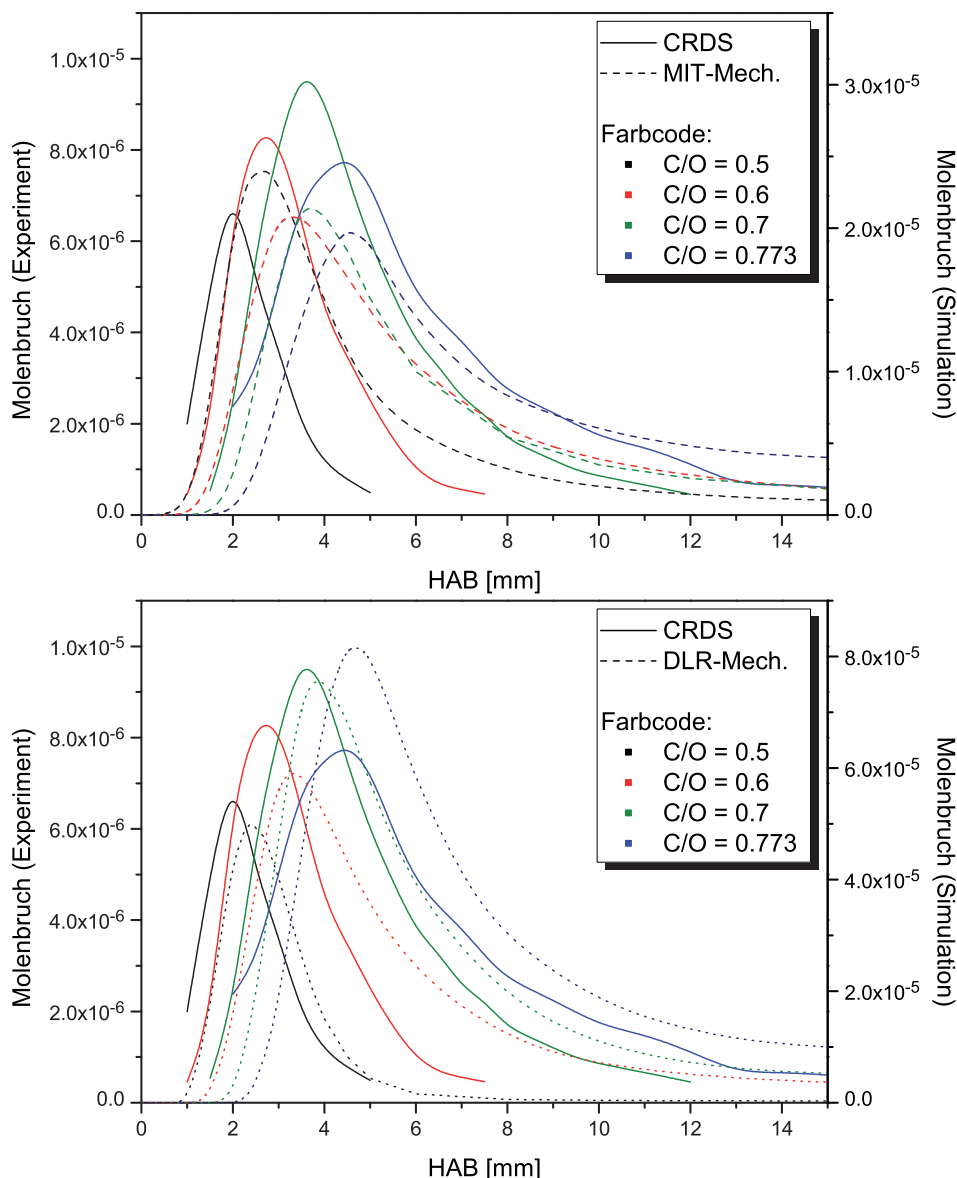
Die Untersuchungen zeigen, dass die Simulationen der Niederdruckmethanflammen die Profilverläufe des CH-Radikals und insbesondere die Positionen sehr gut wiedergeben, wobei im Fall des  $\text{CH}_3$ -Radikals noch Optimierungspotential seitens der Simulation besteht. Das wird durch die Betrachtung der experimentellen und simulierten Molenbrüche verdeutlicht, da der Vergleich der Molenbrüche in allen Fällen einen tendenziell zu hohen simulierten Wert aufweist.

### 6.3.2 *cyclo*-Pentenflammen

Wesentlich komplexer werden die Mechanismen für die höheren Kohlenwasserstoffe. Die Untersuchungen von Kamphus und Braun-Unkhoff zeigen, dass auf dem Gebiet der höheren Kohlenwasserstoffe noch viel unverstanden ist und die Analyse der Rußbildungsprozesse einiges an Entwicklungspotential bietet. Neben der einzelnen Betrachtung der Spezies CH und  $\text{C}_2$  ist im Rahmen dieser Arbeit die direkt Korrelation der beiden Intermediate von Interesse, die von den gängigen Modellen postuliert wird. Dabei ist anzumer-

Flamme	Spezies	Experiment		DLR-Mech.		MIT-Mech.	
		Molenbruch	HAB	Molenbruch	HAB	Molenbruch	HAB
cP1	CH	$6.51 \cdot 10^{-6}$	2.1	$2.41 \cdot 10^{-5}$	2.7	$5.02 \cdot 10^{-5}$	2.4
C/O = 0.5	$\text{C}_2$	$4.80 \cdot 10^{-8}$	1.9	$4.88 \cdot 10^{-7}$	2.3	$2.91 \cdot 10^{-7}$	2.5
cP2	CH	$8.25 \cdot 10^{-6}$	2.8	$2.08 \cdot 10^{-5}$	3.3	$5.93 \cdot 10^{-5}$	3.3
C/O = 0.6	$\text{C}_2$	$9.96 \cdot 10^{-8}$	2.4	$4.26 \cdot 10^{-7}$	3.1	$2.66 \cdot 10^{-7}$	3.2
cP3	CH	$9.49 \cdot 10^{-6}$	3.6	$2.14 \cdot 10^{-5}$	3.7	$7.59 \cdot 10^{-5}$	3.8
C/O = 0.7	$\text{C}_2$	$1.10 \cdot 10^{-7}$	3.2	$6.52 \cdot 10^{-7}$	3.6	$4.59 \cdot 10^{-7}$	3.7
cP4	CH	$7.76 \cdot 10^{-6}$	4.4	$1.97 \cdot 10^{-5}$	4.6	$8.16 \cdot 10^{-5}$	4.7
C/O = 0.773	$\text{C}_2$	$1.19 \cdot 10^{-7}$	3.7	$7.96 \cdot 10^{-7}$	4.8	$5.77 \cdot 10^{-7}$	4.7

**Tabelle 6.5:** Vergleich der experimentell bestimmten Molenbrüche und Maximapositionen mit den numerisch bestimmten Werte für die *cyclo*-Pentenflammen.



**Abbildung 6.11:** Vergleich der experimentellen Molenbrüche des CH-Radikals mit dem MIT-Mech. und DLR-Mech. für die *cyclo*-Pentenflammerserie cP1 bis cP4.

ken, dass insgesamt nur wenige kinetische Modelle verfügbar sind, die beide Intermediate aufführen; als etablierter Kohlenwasserstoff-Mechanismus mit  $C_2$ -Molekülen ist dabei vorrangig der MIT-Mech. zu nennen. Im Zuge der Arbeiten an den *cyclo*-Pentenflammen hat Braun-Unkhoff das  $C_2$ -Molekül in den eigenen DLR-Mech. wieder integriert. Im Rahmen dieser Arbeit soll der modifizierte DLR-Mech. mit dem MIT-Mech. sowie der experimentellen Daten diskutiert werden.

Im Folgenden werden die CH- und im Anschluss die  $C_2$ -Höhenprofile diskutiert. Eine Zusammenfassung der wesentlichen Daten der Flammen cP1 bis cP4 sind in Tab. 6.5

aufgeführt.

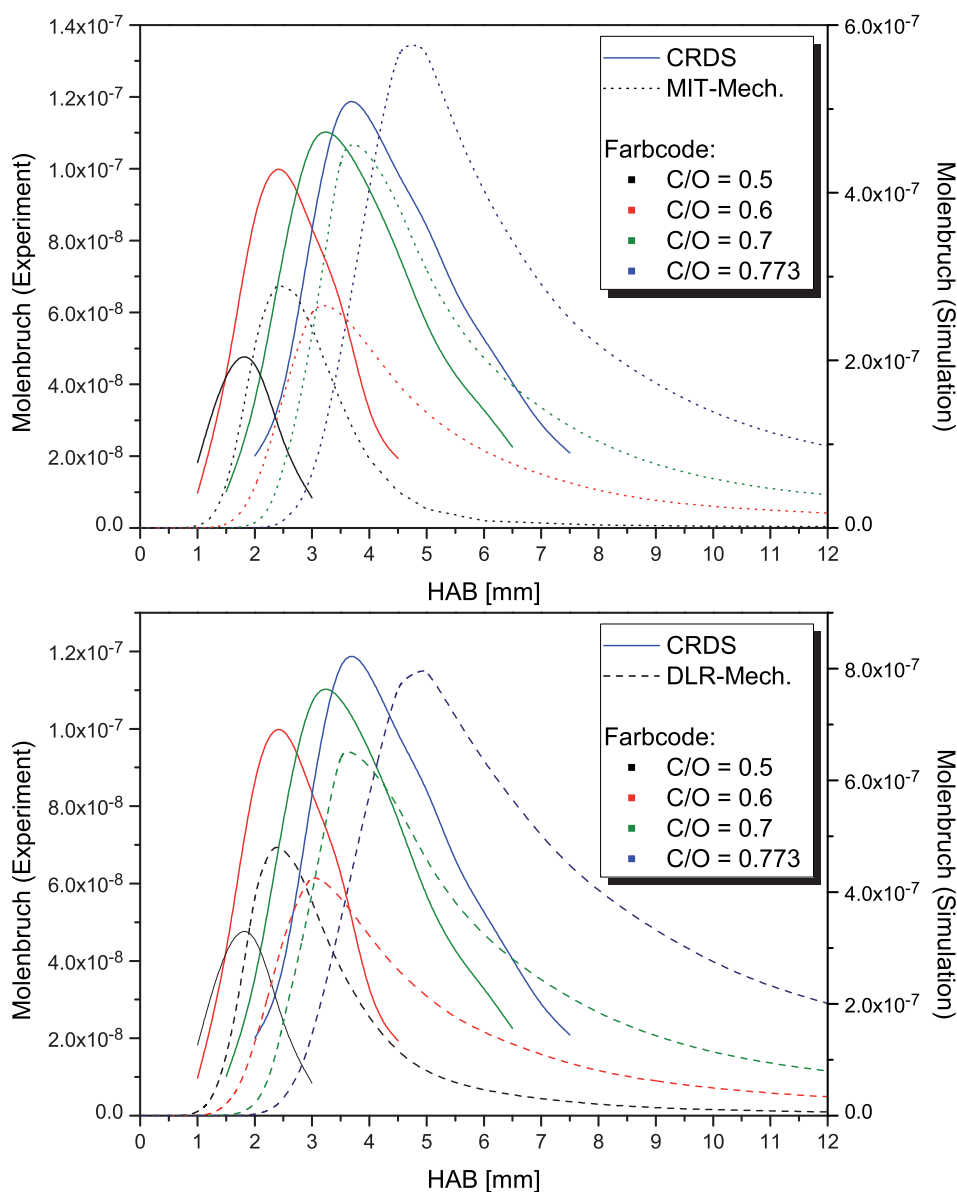
Abbildung 6.11 zeigt die Höhenprofile des CH-Radikals, die mit der CRD-Technik bestimmt wurden, und die entsprechenden Simulationen unter Verwendung des DLR- und MIT-Mechanismus. Generell werden die einzelnen Profilverläufe gut wiedergegeben, wobei die Positionen der Simulationen tendenziell weiter von der Brenneroberfläche entfernt sind als im Experiment. Der Unterschied zwischen der Position wird geringer, je fetter die Zusammensetzung der Flamme wird. Die Werte bewegen sich jedoch im Fehlerbereich, so dass die Simulation das Experiment in Verlauf und Position gut wiedergibt. Der direkte Vergleich der einzelnen Flammen zeigt, dass der DLR-Mech. für fette Flammen eine bessere Übereinstimmung als der konkurrierende MIT-Mech. hat. Die einzige Abweichung ist für die leicht brennstoffreiche Flamme cP1 zu beobachten, bei der die Abweichung im MIT-Mech. etwas geringer ausfällt.

Die Betrachtung der Molenbrüche zeigt einen vergleichbaren Trend, wie zuvor in den Methanflammen: die Molenbrüche der Simulation sind im Vergleich mit den experimentellen Daten zu hoch. Auch hier zeigt sich für die fetten Flammen eine bessere Übereinstimmung, als für die leicht brennstoffreichen Flammen. Generell kann aber von einer schlechten Übereinstimmung gesprochen werden, da die simulierten Werte um das drei- bis achtfache über den experimentellen Daten liegen. Dabei weist der DLR-Mech. größere Abweichungen auf. Der Trend in den experimentellen Profilen, dass mit steigendem C/O-Verhältnis der Molenbruch ansteigt, wird von der Simulationen mit dem DLR-Mech. sehr gut wiedergegeben und ist dem MIT-Mech. deutlich überlegen.

Die experimentellen und simulierten Profile des C<sub>2</sub>-Moleküls sind in Abb. 6.12 aufgeführt. Die Betrachtung der Profilverläufe zeigt, dass der Abfall des Molenbruchs im Experiment in allen Flammen eher erfolgt, als es von der Simulation wiedergegeben wird. Der schnelle Abfall und damit die ausgeprägte Lokalisierung wird durch die Simulation mit dem schwachen Abfall gar nicht reproduziert. Die Abweichungen zwischen Experiment und Simulation setzten sich in der Maximaposition fort. Wieder sind die Positionen der simulierten Verläufe weiter von der Brenneroberfläche entfernt als im Experiment. Mit steigender Stöchiometrie nimmt die Differenz zu und weist für die cP4-Flamme eine Abweichung von 1 mm auf. Insgesamt betrachtet werden die experimentellen Daten vom DLR-Mech. besser wiedergegeben. Ein anderer Trend wird bei den Molenbrüchen beobachtet. Wie schon in den Untersuchungen der anderen Brennstoffe zuvor, sind die simulierten Werte signifikant zu hoch: So ist die siebenfache Konzentration an C<sub>2</sub> in der cP4-Flamme berechnet und liegt für den leicht brennstoffreichen Fall eine ganze Potenz zu hoch. Damit wird der Molenbruch von der Simulation nur unzureichend wiedergegeben.

Eine Verbesserung stellt der MIT-Mech. dar, der den experimentellen Daten tendenziell näher kommt und geringere Abweichungen zeigt, die jedoch unzufriedenstellend zu hoch liegen. Jedoch liegen auch diese Werte deutlich über dem Experiment. Beide Simulationen geben hingegen sehr gut den Trend wieder, dass mit höherer Stöchiometrie der Molenbruch ansteigt.

Der direkte Vergleich der beiden Spezies zeigt, dass die Positionen der Spezies  $C_2$  dem CH in den experimentellen und simulierten Untersuchungen vergleichbar sind. Tendenziell ist das  $C_2$  dem CH im Experiment etwas vorgelagert und liegt in der Flamme etwas



**Abbildung 6.12:** Vergleich der experimentellen Molenbrüche des  $C_2$ -Moleküls mit dem MIT-Mech. und DLR-Mech. für die *cyclo*-Pentenflammserie cP1 bis cP4.

lokalisierter vor. Insgesamt weist das  $C_2$ -Molekül im Experiment einen stärkeren Anstieg und Abfall in der Profilform auf, wodurch es im Gegensatz zum CH-Radikal einen merklich lokalisierteren Charakter bekommt, der in den Simulationen kaum bis gar nicht wiedergegeben wird. Die Interpretation der Simulationen ist dabei in Bezug auf das frühere Erscheinen der  $C_2$ -Maximaposition vor der CH-Maximaposition (Vorlagerung) und die Lokalisierung nicht eindeutig. Die Position zeigt für den MIT-Mech. und DLR-Mech. keine ausgeprägte Tendenz für eine Vorlagerung auf.

Die Untersuchungen zeigen, dass die Simulationen das Experiment in Teilbereichen wie dem CH-Radikal recht gut wiedergeben, aber im Fall des  $C_2$ -Moleküls noch Optimierungsbedarf besteht. Zwar wird hier der Trend des Molenbruchs als Funktion der Stöchiometrie gut wiedergegeben, aber die Profilform des Experiments wird nur schlecht wiedergegeben.

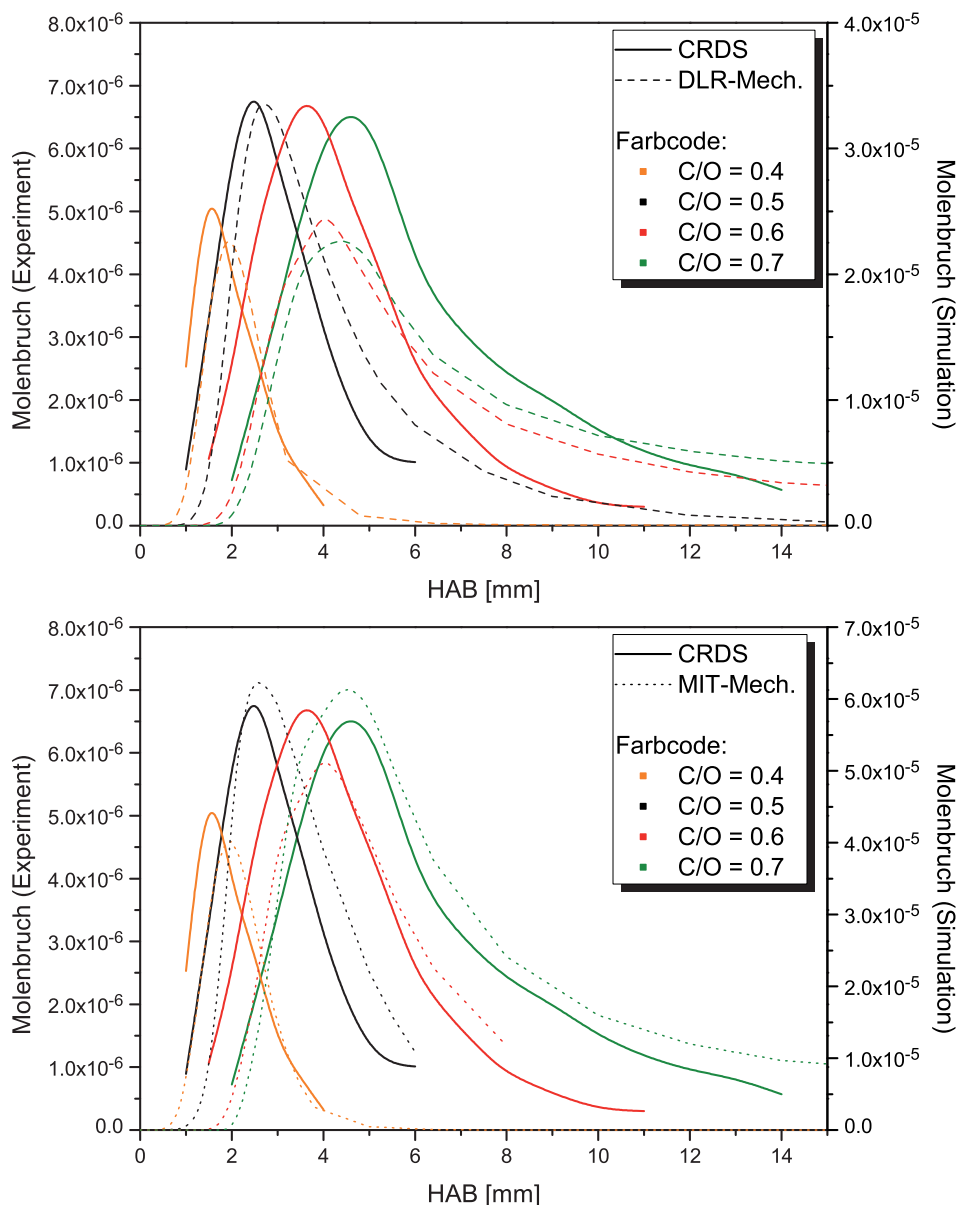
### 6.3.3 Propenflammen

Die experimentelle und numerische Betrachtung der Propenflammen erfolgt sich analog zu den Untersuchungen der *cyclo*-Pentenflammen. Die zusammengefassten Daten sind in Tab. 6.6 aufgelistet.

Die CH-Profile sind in Abb. 6.13 zu sehen. Die Profilform und die Absolutposition wird im Allgemeinen sehr gut von der Simulation wiedergegeben. Die Abweichungen betragen

Flamme	Spezies	Experiment		DLR-Mech.		MIT-Mech.	
		Molenbruch	HAB	Molenbruch	HAB	Molenbruch	HAB
P1	CH	$5.07 \cdot 10^{-6}$	1.6	$2.26 \cdot 10^{-5}$	1.9	$4.02 \cdot 10^{-5}$	1.9
C/O = 0.4	$C_2$	$1.42 \cdot 10^{-8}$	1.6	$3.34 \cdot 10^{-7}$	2.1	$1.24 \cdot 10^{-7}$	2.3
P2	CH	$6.73 \cdot 10^{-6}$	2.5	$3.35 \cdot 10^{-5}$	2.7	$6.24 \cdot 10^{-5}$	2.6
C/O = 0.5	$C_2$	$6.68 \cdot 10^{-8}$	2.5	$4.39 \cdot 10^{-7}$	2.6	$2.07 \cdot 10^{-7}$	2.8
P3	CH	$6.64 \cdot 10^{-6}$	3.6	$2.44 \cdot 10^{-5}$	4.0	$5.11 \cdot 10^{-5}$	4.9
C/O = 0.6	$C_2$	$8.33 \cdot 10^{-8}$	3.2	$3.60 \cdot 10^{-7}$	4.0	$2.11 \cdot 10^{-7}$	4.2
P4	CH	$6.49 \cdot 10^{-6}$	4.6	$2.27 \cdot 10^{-5}$	4.3	$6.13 \cdot 10^{-5}$	4.5
C/O = 0.7	$C_2$	$8.87 \cdot 10^{-8}$	4.5	$4.98 \cdot 10^{-7}$	4.9	$3.79 \cdot 10^{-7}$	4.9
P5	$C_2$	$8.19 \cdot 10^{-8}$	5.0	$5.70 \cdot 10^{-7}$	6.1	$4.47 \cdot 10^{-7}$	6.1
C/O = 0.773							

**Tabelle 6.6:** Vergleich der experimentell bestimmten Molenbrüche und Maximapositionen mit den numerisch bestimmten Werte für die Propenflammen.

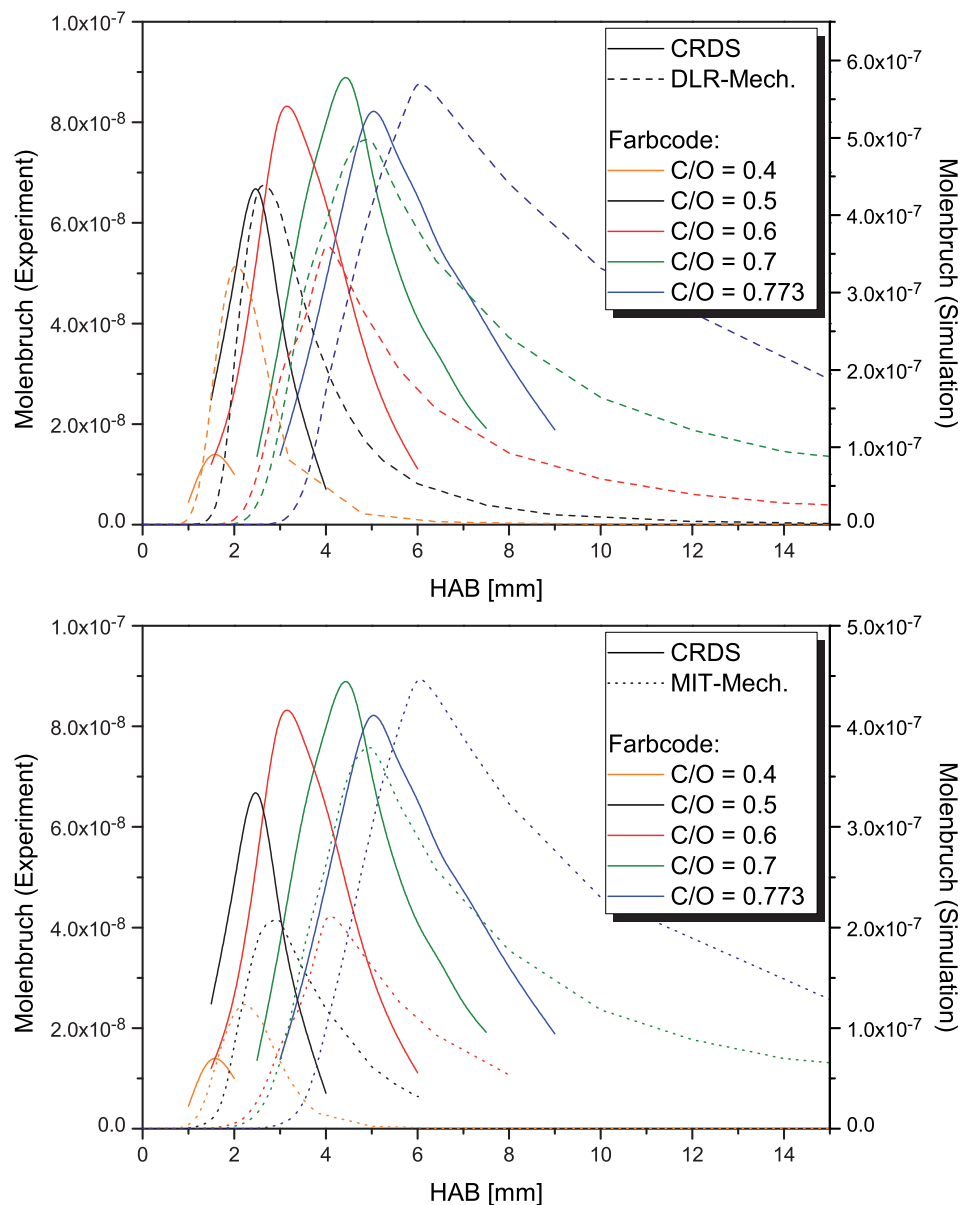


**Abbildung 6.13:** Vergleich der experimentellen Molenbrüche des CH-Moleküls mit dem MIT-Mech. und DLR-Mech. für die Propenflammserie P1 bis P5.

ca. 0.5 mm und sind damit deutlich im Fehlerbereich; der DLR-Mech. zeigt insgesamt eine etwas bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Auffällig ist die simulierte Propenflamme P3, die sowohl in Position, als auch in Absolutwert aus der sonst in sich konsistenten Simulationsreihe ausbricht. Die gute Übereinstimmung des DLR-Mech. ist ebenso für die Molenbrüche gültig, die doppelt so hoch sind wie die experimentell bestimmten Molenbrüche. Der MIT-Mech. liefert ebenfalls größere Konzentrationen, die allerdings um eine ganze Zehnerpotenz vom Experiment abweichen. Eindeutige Trends in der stöchiometrischen Abhängigkeit können anhand der Datenlage nicht getroffen wer-

den. Während die experimentellen Daten ein deutliches Plateau vorweisen, weist die P3-Flamme in den Simulationen eine deutlich geringere Konzentration als in den benachbarten Flammen P2 und P4 auf. Dieses Phänomen ist in den Experimenten nicht gegeben, da die Absolutmolenbrüche sich hier nur wenig mit der Stöchiometrie ändern. Dieser Trend wird hingegen vom MIT-Mech. gut wiedergeben.

Die Messungen am  $C_2$ -Molekül sind in Abb. 6.14 dargestellt. Im Gegensatz zu den CH-Profilen weisen sowohl Profilform als auch Position der Simulation erhebliche Abwei-



**Abbildung 6.14:** Vergleich der experimentellen Molenbrüche des  $C_2$ -Moleküls mit dem MIT-Mech. und DLR-Mech. für die Propenflammserie P1 bis P5.



chungen zum Experiment auf. Zwar ist die Abweichung der Position in den Simulationen für die leicht brennstoffreiche Flamme P1 mit 0.5 mm im Fehlerbereich, jedoch wird mit steigender Stöchiometrie die Abweichung vom experimentellen Wert größer. Für die fette Flamme P5 beträgt die Abweichung bereits 1 mm. Ähnlich verhält es sich mit der Profilform des  $C_2$ -Moleküls, die im Experiment schmal und dadurch lokalisiert erscheint, während die Simulation einen deutlich langsameren Abfall ergibt. Ein signifikanter Unterschied zwischen DLR-Mech. und MIT-Mech. ist dabei nicht zu erkennen.

Die experimentell bestimmten Trends sind hingegen auch in den Simulationen zu finden. Im Experiment ergibt sich ein steigender Molenbruch mit höherer Stöchiometrie, der von beiden Simulationen gut wiedergegeben wird. Insgesamt sind die berechneten Werte, ebenso wie die CH-Molenbrüche, doppelt so hoch wie die experimentellen Werte. Die Unterschiede zwischen DLR-Mech. und MIT-Mech. sind dabei nur unwesentlich, wobei bei genauerer Betrachtung der MIT-Mech. näher an den experimentellen Werten liegt.

Die für *cyclo*-Penten diagnostizierten Trends in Bezug auf  $C_2$  und CH können durch die Untersuchungen der Propenflammen bestätigt werden. Während die Simulationen das CH-Radikal im Rahmen der Möglichkeiten in Position und Profilform gut wiedergeben, weisen die Vergleiche mit den  $C_2$ -Daten Unstimmigkeiten in der Simulation auf. Zwar wird im Gegensatz zum CH-Radikal der stöchiometrische Trend in den Molenbrüchen gut wiedergegeben, aber Position und Profilform sind von den Toleranzgrenzen entfernt.

### 6.3.4 Erweiterung der Mechanismen

Die bisherigen Untersuchungen zeigen, dass noch erhebliches Optimierungspotential an den Verbrennungsmodellen besteht. Der Vergleich der experimentellen und simulierten Daten zeigt, dass die experimentellen Profilverläufe für CH in erster Näherung gut wiedergegeben werden, aber in Absolutposition und Konzentration noch Handlungsbedarf besteht. Insbesondere bei der Betrachtung der  $C_2$ -Verläufe konnten die Grenzen der Simulation aufgezeigt werden. Die ersten Bemühungen der besseren Darstellung der Spezies wurde in Zusammenarbeit mit dem DLR Stuttgart vorgenommen. Dabei sollen die bestehenden DLR-Mech. und MIT-Mech. mit signifikanten Reaktionen für die  $C_2$ -Chemie erweitert werden, um so den experimentellen Verlauf besser beschreiben zu können. Dabei stehen vor allem die von Schofield postulierten  $C_2$ -Reaktionen im Mittelpunkt, die die ersten Ansätze der Integration der Radikalpool-Theorie in die bestehenden Mechanismen bilden.

Die bisherigen Vergleiche und Untersuchungen sind mit dem "DLR 1" Mechanismus vor-

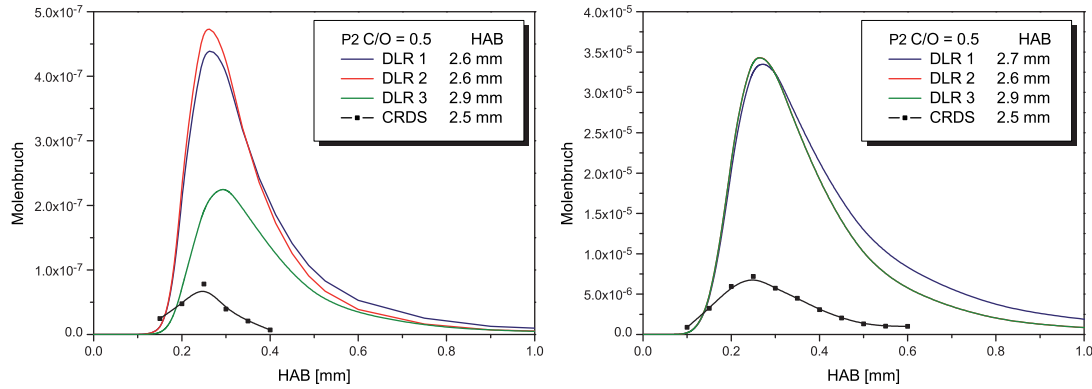
Mechanismus	Reaktion	Reaktionskoeffizient [ $\text{cm}^3/\text{mol s K}$ ]
DLR 1 / MIT 1	$\text{C}_2\text{H} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$4.0 \cdot 10^7$
	$\text{C}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H} + \text{H}$	$4.0 \cdot 10^5$
	$\text{C}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O} + \text{H}$	$5.0 \cdot 10^{13}$
DLR 2 / MIT 2	$\text{C}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O} + \text{CO}$	$3.0 \cdot 10^{12}$
	$\text{C}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{C}$	$6.0 \cdot 10^{12}$
	$\text{C}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H} + \text{O}$	$6.0 \cdot 10^{12}$
	$\text{C}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O} + \text{O}$	$2.2 \cdot 10^{13}$
	$\text{C}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{C}$	$3.4 \cdot 10^{13}$
DLR 3 / MIT 3	$\text{C}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H} + \text{OH}$	$3.0 \cdot 10^{12}$
	$\text{C}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H} + \text{H}$	$9.0 \cdot 10^{12}$
	$\text{C}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O} + \text{H}$	$1.2 \cdot 10^{13}$

**Tabelle 6.7:** Erweiterung des DLR-Mech. um  $\text{C}_2$ -relevante Reaktionsgleichungen.

genommen worden. Die wesentlichen enthaltenen Reaktionsgleichungen sind in Tab. 6.7 aufgeführt. In Hinblick auf die Radikalpool-Theorie wurden in zwei Schritten weitere Reaktionen in den Mechanismus eingebracht, die im Folgenden als "DLR 2" und "DLR 3" bezeichnet werden. Dabei werden in "DLR 2" noch die ursprünglichen Reaktionskoeffizienten für die ersten drei Reaktionen aus "DLR 1" verwendet und in "DLR 3" die angepassten Reaktionskoeffizienten von Schofield. Die Daten der Reaktionen werden der Literatur<sup>[5]</sup> entnommen, wobei die Geschwindigkeitskonstanten dort nur grob abgeschätzt werden konnten. Die in der Tabelle aufgeführten acht Reaktionen wurden dabei dem DLR-Mech. und dem MIT-Mech. hinzugefügt.

Die ersten mechanistischen Betrachtungen erfolgen an der Propenflamme P2 mit den modifizierten DLR-Mechanismusvarianten. Abbildung 6.15 zeigt die Höhenprofile von  $\text{C}_2$  und CH der drei Mechanismusvarianten und die experimentellen Daten. Obwohl nur Reaktionen hinzugefügt wurden, die  $\text{C}_2$  betreffen, wird durch die dynamischen Gleichgewichte die gesamte Flammenchemie beeinflusst. Die in den Mechanismen intrinsisch vermutete Verknüpfung von CH und  $\text{C}_2$  über den Kohlenwasserstoff-Radikalpool wirkt sich somit auch auf die CH-Profile aus. Zusätzlich sind die experimentellen CRD-Daten aufgeführt; die Darstellung erfolgt für einen besseren absoluten Vergleich auf einer einheitlichen y-Achse.

Der mit DLR 1 berechnete  $\text{C}_2$ -Molenbruch von  $4.39 \cdot 10^{-7}$  ist gegenüber dem experimentel-

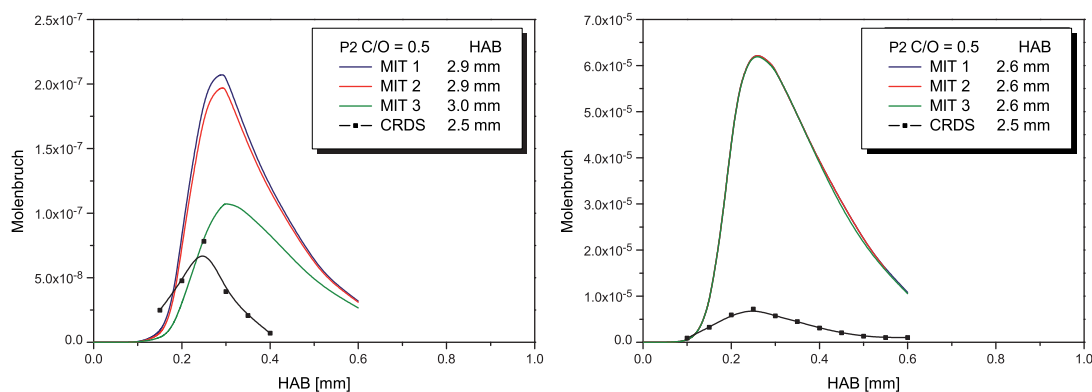


**Abbildung 6.15:** Vergleich der experimentellen Höhenprofile (links:  $C_2$ ; rechts:  $CH$ ) für die Propenflamme P2 mit den drei DLR-Mech. Varianten.

len Wert mit  $6.68 \cdot 10^{-8}$  deutlich höher, wobei die Position lediglich um 0.1 mm abweicht. Die Variante DLR 2 verändert die Position nicht, erhöht allerdings den Molenbruch auf  $4.73 \cdot 10^{-7}$ . Eine deutliche Verbesserung ergibt sich mit DLR 3. Der Molenbruch beträgt  $2.23 \cdot 10^{-7}$  und nähert sich damit dem Experiment an; die Position verschiebt sich allerdings Richtung Abgas, ist mit 0.3 mm Abweichung aber noch im Fehlerbereich.

Die  $CH$ -Profile im rechten Teil von Abb. 6.15 zeigen ein etwas anderes Muster. Hier liegen die Positionen der Maxima bei DLR 2 und 3 etwas näher am Experiment. Dafür zeigen sie eine identische Konzentration, die etwas höher liegt, als der mit DLR 1 berechnete Wert. Insgesamt ist der gesamte Verlauf in den neuen Varianten etwas lokalisierter und zeigt eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment. Als vorläufiger Schluss ergibt sich, dass die Ergänzungen der Reaktionen tendenziell zu einer besseren Beschreibung der Experimente führen, wenngleich eine signifikante Änderung ausbleibt.

Es zeigt sich auch in den Ergebnissen des MIT-Mech., die in Abb. 6.16 aufgeführt sind. Die Veränderung des Mechanismus bringt eine Annäherung des Molenbruchs an den ex-

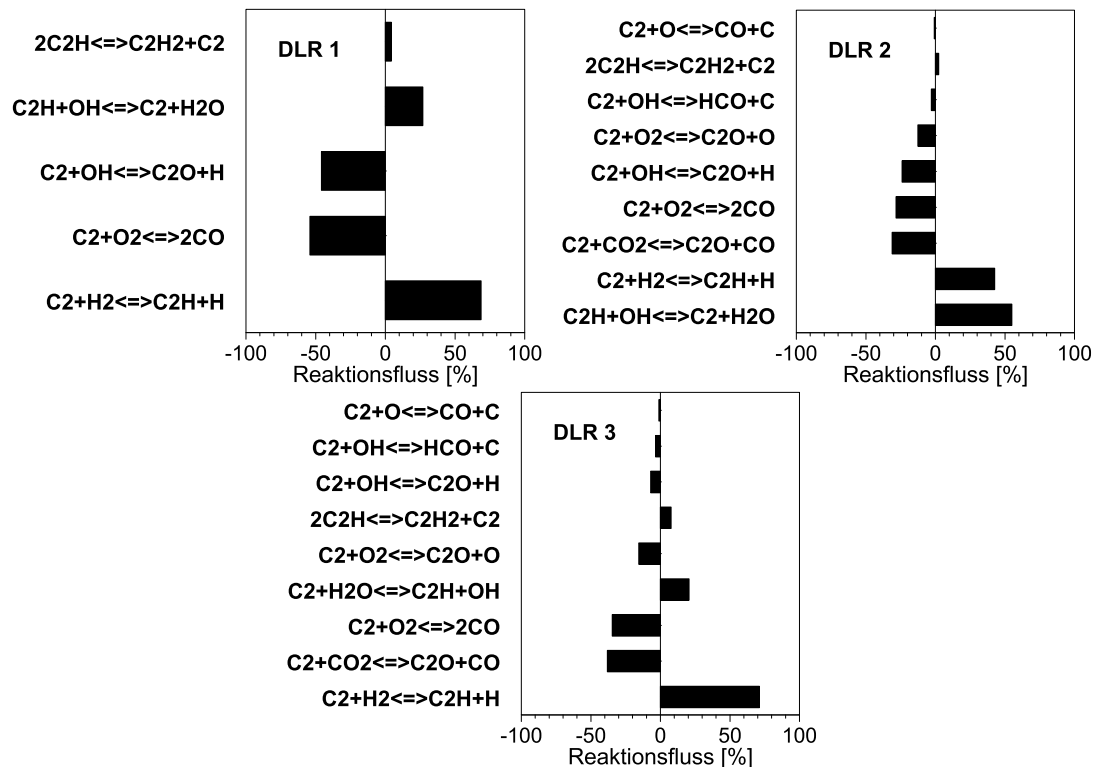


**Abbildung 6.16:** Vergleich der experimentellen Höhenprofile (links:  $C_2$ ; rechts:  $CH$ ) für die Propenflamme P2 mit den drei MIT-Mech. Varianten.

perimentellen Wert auf einen respektablen Molenbruch von  $1.07 \cdot 10^{-7}$  für den MIT 3, der eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert darstellt. Auch hier wird die Position der Flamme Richtung Abgas verschoben, liegt aber mit einer Abweichung von 0.5 mm im tolerablen Bereich. Auffällig ist, dass sich in den Simulationen die Molenbrüche immer schwächer werdend abfallen anstatt direkt auf Null abzufallen. Die starke Lokalisierung des  $C_2$ -Moleküls im Experiment wird allerdings auch durch die hier vorgenommenen Modifikationen am Mechanismus nicht wiedergegeben.

Die Auswirkungen der Modifikationen auf die CH-Profile zeigt das rechte Diagramm in Abb. 6.16. Während die Position gut wiedergegeben wird, ist der berechnete Molenbruch um eine Zehnerpotenz höher und zeigt keinerlei signifikante Veränderung bei den drei eingesetzten Varianten. Somit bleibt festzuhalten, dass mit der dritten Variante des Mechanismus eine entscheidende Verbesserung in der Beschreibung des  $C_2$ -Profils erzielt werden konnte, die sich mit den Ergebnissen des DLR-Mech. deckt.

Um eine Aussagekraft darüber zu erhalten, welche Reaktionen für die Verbrennungsprozesse von Bedeutung sind, können die Bildungsraten numerisch von CHEMKIN-II berechnet werden. Die Diagramme geben eine Wichtung der Reaktionen in Prozent an und zeigen Abbaureaktionen mit negativen Werten und Bildungsreaktionen mit posi-



**Abbildung 6.17:** Numerisch bestimmte Bildungsraten des  $C_2$ -Moleküls für die drei DLR-Mech. Varianten anhand der Propenflamme P2.

Mechanismus	Reaktion	Gewichtung
DLR 1	$\text{C}_2\text{H} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2 + \text{H}_2\text{O}$	27 %
	$\text{C}_2\text{H} + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2 + \text{H}_2$	70 %
DLR 2	$\text{C}_2\text{H} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2 + \text{H}_2\text{O}$	55 %
	$\text{C}_2\text{H} + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2 + \text{H}_2$	42 %
DLR 3	$\text{C}_2\text{H} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2 + \text{H}_2\text{O}$	21 %
	$\text{C}_2\text{H} + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2 + \text{H}_2$	71 %

**Tabelle 6.8:** Übersicht der relevanten  $\text{C}_2$ -Bildungsreaktionen.

ven Werten an. Abbildung 6.17 zeigt die Berechnungen für die drei DLR-Mechanismen anhand der verwendeten Propenflamme P2; die wesentlichen  $\text{C}_2$ -Bildungsreaktionen sind in Tab. 6.8 aufgeführt. Die Mechanismen zeigen, dass zwei Bildungswege dominieren, die beide das  $\text{C}_2\text{H}$ -Molekül beinhalten. Während im ersten Mechanismus die Reaktion mit H zu 70 % abläuft, ist in der zweiten Variante eine Gleichverteilung zwischen beiden Reaktionen vorhanden.

Die Anpassung der Reaktionsraten liefert in der dritten Variante wieder das Ursprungsbild mit einer Bildungsrate von 71 %. Die Reaktionen zeigen, dass eine Reaktion mit den hochreaktiven H-Atomen begünstigt ist, wie sie auch von der Radikalpool-Theorie vorausgesagt wird. Zukünftige Verfeinerung der Mechanismen durch Implementierung der schnellen H- und O-Kanäle könnten somit präzisere Simulationen liefern, die das  $\text{C}_2$ -Höhenprofil besser beschreiben.

## 6.4 Diskussion der Radikalpool-Theorie

Die Theorie des Kohlenwasserstoff-Radikalpools liefert weitere Erklärungsansätze im Verständnis der modernen Verbrennungschemie. Mit dieser Arbeit sind erstmals systematische Untersuchungen anhand verschiedener Brennstoffe und Schlüsselspezies erfolgt, um die Theorie experimentell zu prüfen.

Ein zentrales Thema nimmt dabei der in Abschnitt 2.2 erläuterte CH/C<sub>2</sub>-Zusammenhang ein. Die hier erhaltenen Höhenprofile zeigen zwischen den beiden Spezies eine auffällig große Übereinstimmung für schwach brennstoffreiche Flammen, die aus chemischer Betrachtungsweise nicht vorhanden sein dürfte, da die Spezies in ihren Bildungswegen keinerlei Relation zueinander haben sollten. Beide Spezies weisen in den experimentellen Profilen jedoch vergleichbare Verläufe auf, liegen stark lokalisiert in der Flammenfront vor und zeigen eine Abhängigkeit der Konzentration von der Stöchiometrie. Allerdings ist dies in erster Linie für die mageren Flammen gültig, da insbesondere die sehr brennstoffreichen Flammen deutliche Unterschiede zwischen den beiden Spezies in Position und Profilverlauf zeigen. Dennoch ist der Zusammenhang der Spezies für leicht brennstoffreiche Flammen markant und kann mit klassischen Ansätzen nicht zufriedenstellend erklärt werden, da verschiedene Isotopenexperimente eine vornehmlich lineare Verknüpfung ausschließen. Das beobachtete Verhalten der beiden Spezies ist für die hier untersuchten Brennstoffe aus Kohlenwasserstoffen, Propen und *cyclo*-Penten deckungsgleich, so dass die Korrelation unabhängig vom Brennstoff vorliegt und eine globale Erscheinung zu sein scheint. Die Ethanolflammen zeigen diese Trends in den Untersuchungen nicht ganz so deutlich, was aber in der schon aufgezeigten Problematik der experimentellen Flammenstabilisierung begründet sein könnte.

Die hier aufgezeigten Ergebnisse finden teilweise in der Radikalpool-Theorie eine Erklärung. Die indirekte Verknüpfung des CH-Radikals mit dem C<sub>2</sub>-Molekül über die kinetisch sehr aktiven Kanäle liefert einen plausiblen Grund für die identischen Profilformen ohne dabei die unterschiedlichen Ursprungsbildungswege der jeweiligen Spezies zu ignorieren. Auch wird die beobachtete Abhängigkeit in der Konzentration von der Stöchiometrie erklärt, da der Pool mit steigendem Brennstoffgehalt gleichermaßen anwächst. Erst in extremen Fällen zeigen sich signifikante Änderungen, die auch experimentell nachgewiesen werden konnten. So stimmen Theorie und Experiment auch für den sehr leicht brennstoffreichen Fall überein, so dass die Abbaukanäle über den hohen Anteil aus atomarem Sauerstoff bevorzugt werden und der Pool schneller abgebaut wird. Die hier aufgezeigten Experimente können dies gleichermaßen unabhängig vom Brennstoff bestätigen. Grenzen

ergeben sich allerdings für sehr brennstoffreiche Bedingungen, in denen die Korrelation der beiden Spezies weniger stark ausgeprägt ist und durch den Radikalpool nicht erklärt werden kann.

Eine weitere Überprüfung erfährt die Radikalpool-Theorie durch die angesprochene "equal-per-carbon"-Theorie, in der CH-Radikalkonzentration und Kohlenstoffanzahl im Brennstoff linear zusammenhängen. Dieser Trend kann in dieser Arbeit durch die Bestimmung der Teilchendichte anhand von drei Brennstoffen eher bestätigt werden, wobei die Konzentration in der Methanflamme deutlich aus dem Trend herausragt und eine gesonderte Betrachtung erfordert. Ergänzend ist zu bemerken, dass die hier vorgestellte Theorie vornehmlich für brennstoffarme Flammen eine Gültigkeit hat und die Abweichungen zur Theorie aufgrund der hier untersuchten fetten Flammen kommen könnten. Eine weitere Überprüfung findet anhand des  $\text{CH}_3$ -Radikals statt. Stöchiometrische Trends in der Konzentration und dem Verlauf in der Flamme sind aufgrund der schwierigen experimentellen Bedingungen nur schwer identifizierbar. Eindeutig bestätigt ist, dass das Maximum des Intermediatprofils mit der Flammenfront wandert und die Konzentration nur wenig von der Stöchiometrie abhängt. Es kann folglich angenommen werden, dass das  $\text{CH}_3$ -Radikal an dem hochdynamischen Pool beteiligt sein könnte. Die  $\text{CH}_3$ -Radikalkonzentrationen liegen für alle Brennstoffe in geringen Konzentrationen vor und sind entgegen der bisherigen Betrachtungsweise eher zu gering, als dass sie eine entscheidende Funktion in der Rußbildung haben sollten. So wird in den klassischen Modellen als wichtiger Vertreter der C2-Speziesbildung eine höhere Konzentration an  $\text{CH}_3$  benötigt, damit die Rußbildungswege-Kanäle signifikant werden, da die relativ genau bekannten Geschwindigkeitskonstanten für diese wichtigen Reaktionen vergleichsweise niedrig ausfallen. Die Radikalpool-Theorie könnte mit der Beteiligung des  $\text{CH}_3$ -Radikals am Pool eine Erklärung für das Auftreten der niedrigen  $\text{CH}_3$ -Konzentration liefern. So lässt sie eine niedrige Konzentration des  $\text{CH}_3$ -Radikals in der Flamme zu und liefert mit den bei höheren Stöchiometrien dominierenden H-Kanälen die Rußbildung aus dem Pool selbst heraus.

Fraglich ist jedoch der Profilverlauf des  $\text{CH}_3$ -Radikals, da dieser bei einer Beteiligung am Radikalpool den Verläufen von CH und  $\text{C}_2$  stark ähneln sollte. Tatsächlich kann eine solche Übereinstimmung für die stöchiometrischen Methan- und Ethanolflammen vermutet werden, aber tendenziell liegen die Höhenprofile weniger lokalisiert vor. Die hier erhaltenen  $\text{CH}_3$ -Profile stammen allerdings aus fetten Flammen, für die schon bei CH und  $\text{C}_2$  signifikante Abweichungen in der Profiform beobachtet wurden. Der Speziesverlauf ist für eine eindeutige Bestätigung der Theorie folglich weniger geeignet, so dass vornehmlich die Konzentrationsbestimmungen Indizien für die Radikalpool-Theorie

liefern, aber keine Validierung der Theorie anhand der  $\text{CH}_3$ -Spezies erfolgt.

Eine weitere Betrachtung der Kohlenwasserstoff-Radikalpool wird mit den Flammensimulationen des vorangegangenen Abschnitts vorgenommen. Durch die erstmalige Ergänzung der etablierten Mechanismen mit den schnellen Reaktionen des  $\text{C}_2$ -Moleküls erfolgt eine Annäherung der Simulation an die experimentellen Daten. Allerdings ist durch die eingefügten Reaktionen noch kein vollständiger Radikalpool generiert, so dass die bessere Übereinstimmung auf signifikante ergänzte Reaktionen und präzisere Konstanten zurückgeführt werden kann. Auszuschließen ist die Theorie anhand der vorgenommenen Erweiterungen an den Mechanismen nicht; vielmehr wird die Notwendigkeit der Verbesserung der dominierenden schnellen Minoritätenspezies-Reaktionen verdeutlicht.

Die Ausführungen zeigen, dass wesentliche Kernpunkte der Radikalpool-Theorie durch die ersten systematischen Brennstoffuntersuchungen in dieser Arbeit nicht widerlegt werden. Im Fokus steht dabei die Korrelationen der  $\text{CH}/\text{C}_2$ -Spezies, die erstmals systematisch für verschiedene Brennstoffe experimentell beobachtet und durch die Radikalpool-Theorie erklärt werden kann. Die Theorie hält den unterschiedlichen Brennstoffbetrachtungen stand, zeigt aber insbesondere für hohe Stöchiometrien keine strenge Gültigkeit mehr, wobei in dieser Arbeit Lücken in der Theorie aufgezeigt werden. Weitere Erkenntnisse zur Bestätigung der Theorie könnten im nächsten Schritt seitens der numerischen Simulationen erfolgen. Durch eine gezielte Optimierung des Mechanismus auf die schnellen Reaktionskanäle, könnten die berechneten Daten die experimentellen Erkenntnisse besser wiedergeben.

## 6.5 Neue Erkenntnisse in der Flammenchemie

In dieser Arbeit konnten erstmals systematische Studien an verschiedenen Brennstoffen für verschiedene Minoritätenspezies durchgeführt werden. Das Aufzeigen von Trends in stöchiometrischen Reihen und der Vergleich unterschiedlicher Flammensysteme tragen durch eine differenzierte und komplexere Betrachtungsweise zum Verständnis von Verbrennungsprozessen bei.

So gilt beispielsweise der über Jahre diskutierte FID-Mechanismus erst seit wenigen Monaten als verstanden, nachdem das Funktionsprinzip auf die elementaren Reaktionen der Minoritätenspezies reduziert werden konnte<sup>[187]</sup>. Im selben Zusammenhang wird die elementare Frage beantwortet, ob  $\text{CH}$  oder  $\text{C}_2$  oder andere Radikale in den Rußbildungs- bzw. den Verbrennungsprozessen eine Schlüsselfunktion haben. Durch die schnellen Umwandlungen kann argumentiert werden, dass allen beteiligten Spezies die selbe Bedeutung



zukommt, da sie den Teil eines Gesamtbildes ergeben. So kann festgehalten werden, dass die aktiven Spezies Teil eines Gesamtpools sind.

Die hier durchgeführten Arbeiten an CH und C<sub>2</sub> machen diesen Zusammenhang deutlich und unterstreichen die Relevanz der Forschung an Minoritätenspezies. Insbesondere die Simulation der Spezies zeigt mit den etablierten und für viele Flammenbedingungen überprüften Mechanismen noch Optimierungsbedarf der Minoritätenspezies. Zwar werden durch die langjährig entwickelten Mechanismen die globalen Eigenschaften der Flamme und die allgemeine Zusammensetzungen sehr gut wiedergegeben, aber essentielle mechanistische Detailfragen bleiben oft unbeantwortet. Die verschiedenen CHEMKIN-II Modelle sind mittlerweile komplex und speziell geworden, was der Vergleich mit den verschiedenen Brennstoffen deutlich zeigt - Bestrebungen in jüngster Zeit, vereinheitlichende Modelle zu schaffen sind in der Literatur nicht zu finden. Dabei werden in den etablierten Mechanismen teils noch wenig erforschte Spezies, wie das C<sub>2</sub>-Molekül, aus den Reaktionsschemata entfernt, um Lösungen für ein spezielles Problem zu finden ohne dabei das Gesamtkonzept zu betrachten.

Die stetig wachsenden Erkenntnisse und Ergebnisse auf dem Gebiet der Verbrennungsforschung sind heute derart komplex und speziell, dass für ein Verständnis der Vorgänge keine Einzelkonzepte, sondern vereinheitlichte, allgemeingültige Theorien benötigt werden. Diese globalen Konzepte und Kriterien bilden den Grundstein des heutigen Verständnisses der modernen Verbrennungschemie. Solch einen Ansatz weiteren systematischen Globalisierung stellt die untersuchte Theorie des Kohlenwasserstoff-Radikalpools dar. Die Theorie selbst ist dabei prinzipiell eine andere Betrachtungsweise des heutigen Verständnisses der Verbrennungschemie und ist intrinsisch in den heutigen Modellen vorhanden; auch sind ähnliche Konzepte in Stickstoff-Verbrennungssystemen zu finden, wie dem etablierten Stickstoff-Wasserstoff-Pool. Mit den hier vorgenommenen systematischen Untersuchungen können einzelne Aspekte der Theorie, wie die "equal-per-carbon"-Theorie oder der C<sub>2</sub>/CH-Zusammenhang, experimentell bestätigt werden, wobei auch die Grenzen der Theorie deutlich werden und die im Rahmen der Arbeit erhaltenen Ergebnisse nicht vollständig erklärt werden können.

Es ist allerdings zu bedenken, dass die Kohlenwasserstoffradikalpool-Theorie aus kinetischen Betrachtung der Acetylenverbrennung entstanden ist und keinen Anspruch auf Vollständigkeit hat. Sie stellt vielmehr das Gedankenkonzept zur Vereinheitlichung der zahlreichen Kohlenwasserstoff-Ergebnisse in der Verbrennungsforschung dar. Mit den umfangreichen experimentellen Daten für die vier Brennstoffe ist die Grundlage für weitere mechanistische Studien geschaffen, um die Theorie weiter zu überprüfen, weiter zu entwickeln und damit das Verständnis der Verbrennungsprozesse signifikant zu prägen.

## Kapitel 7

# Flammendiagnostik im mittleren IR-Bereich

In dem folgenden Kapitel wird der erste erfolgreiche Einsatz eines Quantenkaskadenlasers (QCL) in der Flammendiagnostik vorgestellt. Dieses Projekt wurde in Kooperation mit Prof. Dr. G. Duxbury von der University of Strathclyde in Schottland durchgeführt. Die bisher durchgeführten Untersuchungen in dieser Arbeit konzentrieren sich vornehmlich auf den sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich. Eine völlig neue Facette an zugänglichen Spezies bietet die Infrarot-Spektroskopie, die mit dem Einsatz des Quantenkaskadenlasersystems bei  $7.85 \mu\text{m}$  erschlossen werden soll.

Der IR-Bereich wird in drei Teilbereiche eingeteilt: Nahes IR ( $780 \text{ nm} - 3 \mu\text{m}$ ), mittleres IR ( $3 \mu\text{m} - 25 \mu\text{m}$ ) und fernes IR ( $25 \mu\text{m} - 1 \text{ mm}$ ). Während der nahe IR-Bereich bereits ausgiebig in der Literatur diskutiert wird und nicht zuletzt durch die rasanten technologischen Entwicklungen in der Telekommunikationsbranche der späten 90er Jahre entsprechende Lichtquellen deutlich günstiger und effizienter gestaltet wurde, sind der mittlere und ferne IR-Bereich nur spärlich untersucht. Problematisch sind dabei geeignete Lichtquellen, die ausreichende technische Anforderungen bei einer einfachen Handhabung vorweisen und daher im Mittelpunkt der modernen Forschung für den mittleren IR-Bereich stehen. Aus diesem Bedarf nach besseren Systemen ist mit dem QCL eine noch sehr junge Generation an Halbleiterlasern erschlossen, die im mittleren IR-Bereich arbeitet. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein QCL-System erstmals in der quantitativen Flammendiagnostik erfolgreich eingesetzt und hat sich als sinnvolle Bereicherung in der in-situ Laserdiagnostik hervorgetan. Im Folgenden werden die einzelnen entwickelten Auswerterroutinen und Ergebnisse vorgestellt und die Vorteile gegenüber den klassischen Diodenlasern herausgearbeitet.

## 7.1 Einleitung

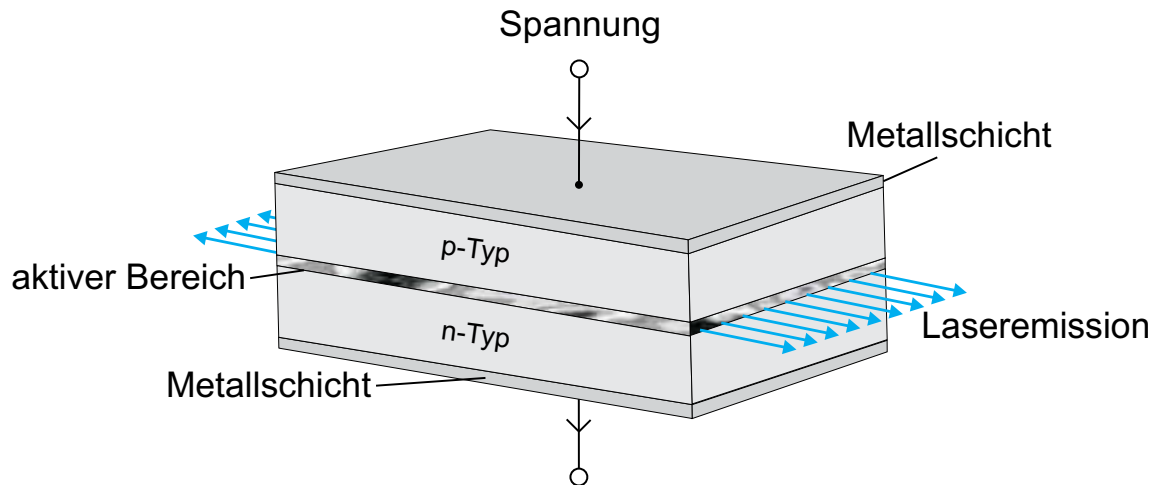
### 7.1.1 Klassische bipolare Diodenlaser

Durchstimmbare Diodenlaser im mittleren Infrarotbereich sind seit über 30 Jahren in der spektroskopischen Anwendung etabliert. Die Pionierarbeit auf diesem Gebiet wurde von Hinkley, Nill und Blum am MIT Lincoln Laboratory geleistet und im Jahre 1976 in einem wegweisenden Übersichtsartikel<sup>[188]</sup> zusammengefasst. In diesem Artikel wird die Vielzahl an Einsatzgebieten der Spektrometer basierend auf durchstimmbaren Diodenlasern ausgiebig diskutiert, die von der Molekularstrahlspektroskopie bis hin zum Einsatz in der Atmosphärenchemie reichen. In den folgenden Jahren haben sich diese optischen Sensoren weltweit für zahlreiche Anwendungsgebiete bewährt und sind heutzutage aus den Atmosphären- und Umweltwissenschaften<sup>[189–195]</sup>, Verbrennungsdiagnostik<sup>[1, 196–202]</sup> und industriellen Prozessen<sup>[203–205]</sup> unentbehrlich.

Die Entwicklung dieser Technologie wurde vornehmlich durch wissenschaftliche Fragestellungen voran getrieben, wobei das immer stärker werdende industrielle Interesse günstigere und effizientere Systeme hervor brachte. Insbesondere der Telekommunikationsmarkt Ende der 90er Jahre ist maßgeblich für die Fertigung von kleinen, zuverlässigen und einfach handhabbaren Systemen anzuführen, weshalb oftmals in der Presse von den sogenannten "Telekomlasern" berichtet wird. Das Wirtschaftsvolumen an Diodenlasern ist dabei im Jahr 2006 auf 5.6 Milliarden Dollar weltweit angewachsen<sup>[206]</sup>. Diese Entwicklung wurde insbesondere durch optische Speichermedien wie die DVD und neuerdings Blu-Ray gefördert, die schon seit 2002 einen höheren Marktanteil haben, als die Telekommunikationsbranche.

Da die Halbleiter-Diodenlaser sowohl in der Forschung für diagnostische Untersuchungen als auch bei kommerziellen Anwendungen wie CD-Player oder Laserdrucker etabliert sind, stellt sich die Frage, warum der Quantenkaskadenlaser einen großen Einfluss in der mittleren IR-Spektroskopie haben sollte<sup>[207]</sup> und wie sich diese in die bestehende technologische Entwicklung einordnen lassen. Für ein besseres Verständnis wird daher zunächst kurz das Prinzip der Diodenlaser im Folgenden kurz erläutert.

Trotz der rasanten technologischen Entwicklung hat sich am grundlegenden Funktionsprinzip der Diodenlaser wenig geändert. Wie in Abb. 7.1 zu sehen ist, basiert die Emission des Laserlichtes auf der Rekombination von Elektronen aus verschiedenen dotierten Halbleiterbahnen. Es handelt sich dabei um p(ositiv dotierte)-Halbleiter und n(egative dotierte)-Halbleiterschichten, die im direkten Kontakt stehen. Anders als bei zwei Me-



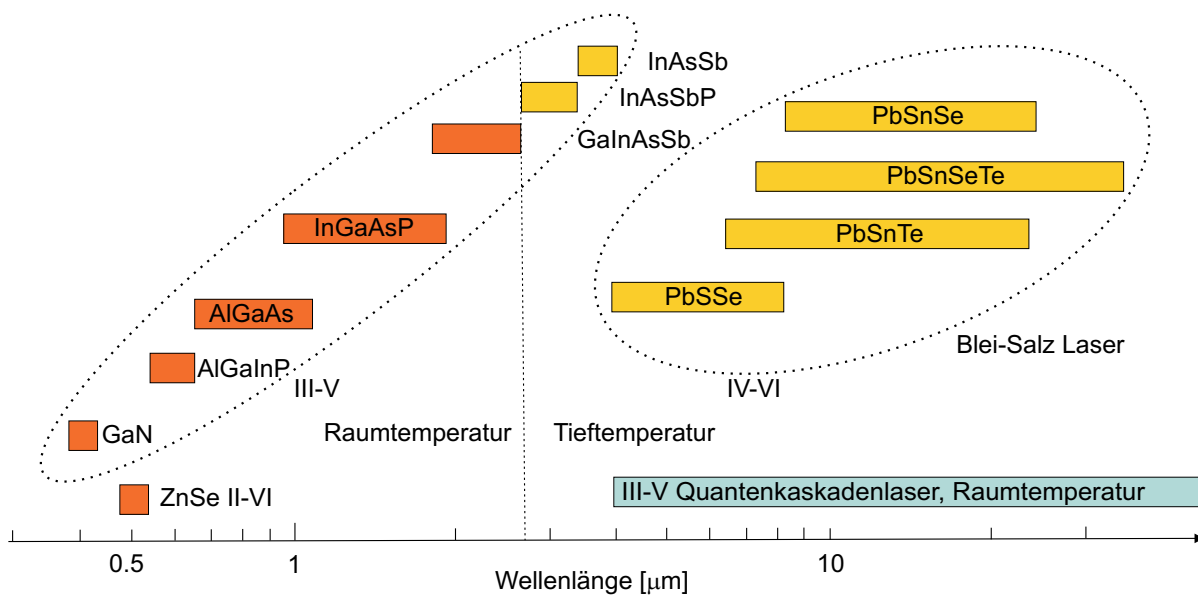
**Abbildung 7.1:** Funktionsweise eines klassischen Diodenlasers. Bei angelegter Spannung findet ein Elektronenübergang vom n-Band in das p-Band statt, wobei es zur Emission kommt.

tallen, die Kontakt miteinander haben, können sich Elektronen hier nicht weit von der Grenzfläche entfernen. Am Übergang zwischen n- und p-Gebiet bildet sich eine Doppelladungsschicht. Durch die Ladungstrennung entsteht eine Potentialdifferenz, die den weiteren Ladungsfluss verhindert. Erst bei angelegter Spannung kommt es zum Elektronenübertrag aus dem Donor- in das Valenzband, weshalb von einem pn-Übergang gesprochen wird.

Bedingt durch diese Ladungstrennung handelt es sich bei dem Diodenlaser um einen bipolaren Lasertyp. Die dabei emittierte Wellenlänge ist abhängig von der Bandlücke des Systems, die durch die Wahl der Materialien beeinflusst werden kann. Bedingt durch die zuvor beschriebene technische Entwicklung in der Industrie ist zwar der nahe Infrarotbereich sehr gut erschlossen, aber für große Energiebereiche ab  $2 \mu\text{m}$  sind keine qualitativ hochwertigen und leistungsstarken Diodenlaser verfügbar<sup>[208]</sup>, obwohl ein verstärktes spektroskopisches Interesse besteht<sup>[209]</sup>.

### 7.1.2 Übersicht verfügbarer Diodenlasersysteme

Abbildung 7.2 zeigt eine Übersicht der momentan verfügbaren Diodenlaser. Im nahen IR-Bereich befinden sich die Galliumarsenid- und Indiumphosphit-Laser, die kommerziell aus Halbleitermaterialien der dritten und fünften Hauptgruppe hergestellt werden, so genannte III-V-Halbleiter. Diese Diodenlaser emittieren vom sichtbaren bis in den nahen IR-Spektralbereich von  $0.63$  bis  $1.55 \mu\text{m}$ . Darunter befinden sich die InGaAsP/InP "Telekomlaser" bei  $1.3$  bis  $1.55 \mu\text{m}$  oder Diodenlaser bei  $0.78$  bis  $0.83 \mu\text{m}$  mit GaAs/AlGaAs-Schichten, wie sie in CD-Playern verwendet werden.



**Abbildung 7.2:** In dem Diagramm sind die momentan verfügbaren Halbleiterlaser für den sichtbaren bis infraroten Spektralbereich aufgelistet. Während die klassischen Diodenlaser nur bis  $2 \mu\text{m}$  bei Raumtemperatur betrieben werden können, sind die Quantenkaskadenlaser eine viel versprechende Alternative zu den Blei-Salz-Lasern, die eine kryogenische Kühlung erfordern.

Die Laser zeichnen sich durch hohe Leistungen und eine einfache Handhabung bei Raumtemperatur aus. Zu den in diesem Wellenlängenbereich spektroskopisch detektierbaren Spezies gehören vornehmlich  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$ , die unter geeigneten Bedingungen bis in den ppm-Bereich nachgewiesen werden können<sup>[210][211]</sup>. Jedoch sind diese Geräte nur für kleine Spektralbereiche verfügbar und somit ist die Anzahl der mit einem Laser nachweisbaren molekularen Spezies deutlich limitiert.

Antimonid-Laser liefern Wellenlängen ab  $1,8 \mu\text{m}$  und basieren ebenfalls auf III-V-Materialien wie zum Beispiel  $\text{AlGaAsSb}$  oder  $\text{GaInAsSb}$ . Allerdings ist bisher nur eine Wellenlänge bis  $2,4 \mu\text{m}$  bei Raumtemperatur erreichbar; alle darüber liegenden Wellenlängen erfordern zwingend eine kryogenische Kühlung mit flüssigen Stickstoff. Zu den detektierbaren Spezies<sup>[212]</sup> gehören  $\text{HCOH}$  bei  $3,6 \mu\text{m}$  und  $\text{CH}_4$  bei  $3,26 \mu\text{m}$ .

Auch eine weitere große Gruppe der Diodenlaser benötigt zwingend eine Tieftemperaturkühlung. Dabei handelt es sich um die Blei-Salz-Laser, die aus IV-VI-Halbleitermaterialien gefertigt werden. Die verfügbaren Wellenlängen liegen dabei zwischen  $3$  bis  $30 \mu\text{m}$  und einzelne Geräte haben mit bis zu  $15 \mu\text{m}$  einen relativ großen durchstimmbaren Spektralbereich. Dies erscheint zunächst sehr ergiebig zu sein, da zahlreiche starke Absorptionslinien von wichtigen atmosphärischen Spurengasen erfasst werden können, jedoch erweist sich die starke Kühlung der IV-VI-Laser auf  $77 \text{ K}$  als starke Einschränkung in der praktischen Anwendung. Gerade im Vergleich zu den III-V-Lasern befinden sie sich

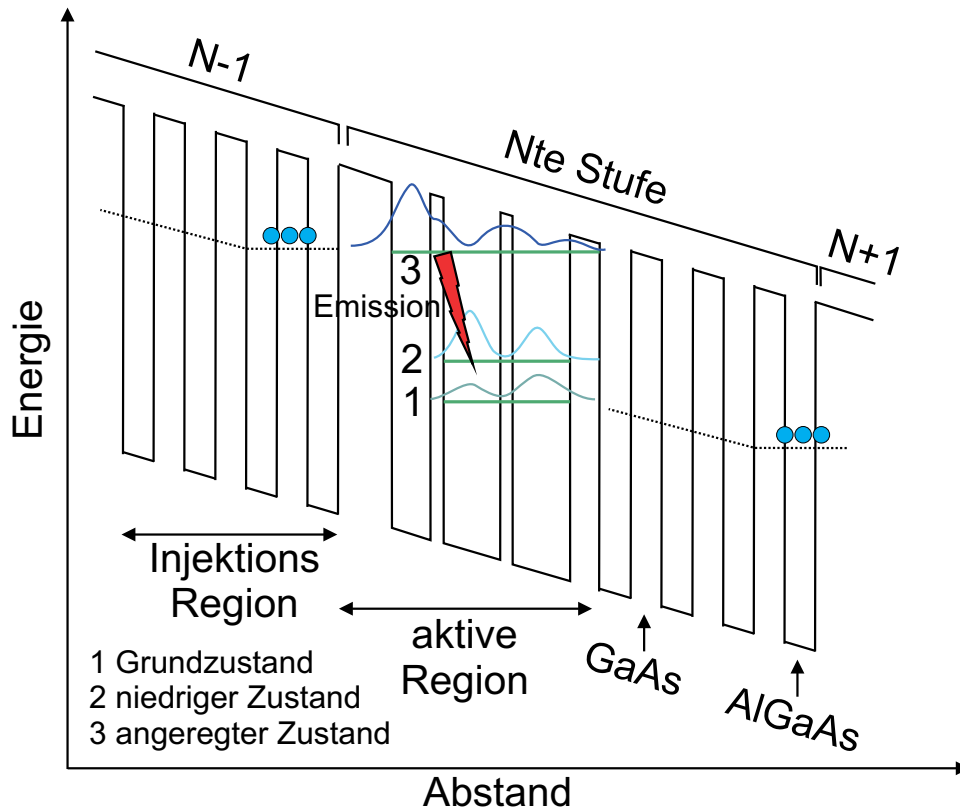
noch weit am Anfang der technischen Entwicklung und verfügen über geringe Leistungen im nW-Bereich, schlechte Strahlprofile und sind sehr kostenintensiv - nicht zuletzt wird dies durch den kleinen Markt bedingt. Aufgrund des Fehlens zuverlässiger Diodenlaser im mittleren Infrarotbereich werden in der Praxis alternative Methoden, wie die der nicht-linearen Frequenzmischung verwendet. Bei der Differenzfrequenzbildung mit durchstimmbarer Infrarotstrahlung wird durch den Einsatz von Titan:Saphir-Lasern zwar eine gute Strahlqualität erreicht, jedoch schränken die niedrigen Leistungen der Systeme im mittleren Infrarotbereich und die Notwendigkeit effizienter nicht-linearer Mischkristalle für die gewünschte Wellenlänge die Einsatzfähigkeit stark ein.

### 7.1.3 Unipolare Quantenkaskadenlaser

An genau diesen Schwachstellen der IV-VI-Laser und der Frequenzmischungsmethode setzen die Quantenkaskadenlaser mit einem völlig neuen Funktionsprinzip an. Wie in Abb. 7.2 zu sehen, reicht das umfangreiche Einsatzgebiet von 3 bis 25  $\mu\text{m}$ , wobei eine aufwendige Kühlung nicht notwendig ist. Das Konzept wurde schon 1971 von Kazinarov und Suris<sup>[213]</sup> vorgestellt, aber es sollte mehr als 30 Jahre dauern, bis die Halbleiterherstellung die Systeme technisch realisieren konnte.

Der erste Quantenkaskadenlaser wurde im Jahre 1994 von Faist *et al.* gebaut<sup>[214]</sup>. In dieser Gruppe wurden vornehmlich zahlreiche neue Methoden zur Halbleiterherstellung für Telekommunikationslaser entwickelt. Einige der Methoden sind allerdings derart flexibel, dass sie auch auf andere Materialien anwendbar sind; so wird insbesondere mit der Molekularstrahlepitaxie (MBE) die Möglichkeit geschaffen, sehr dünne Schichten aus Halbleitermaterialien herzustellen. Dieses ist die technische Grundlage für den Bau der Quantenkaskadenlaser, da sie aus alternierenden Halbleiterschichten bestehen. Der alternierende Schichtbau beherbergt eine gänzlich andere Funktionsweise gegenüber den klassischen Diodenlasern, welche im Folgenden genauer erläutert wird.

Das Funktionsprinzip des Quantenkaskadenlasers ist Abb. 7.3 graphisch dargestellt. Im Grunde handelt es sich um ein 3-Niveau-Lasersystem. Zunächst werden Elektronen über einen Spannungspuls in ein Injektionsminiband befördert, wo sie sehr schnell in Niveau 3 relaxieren. Die Emission des Photons findet nun beim Übergang von Niveau 3 zu 2 statt. Das Besondere am System ist die schnelle Relaxation von Niveau 2 in 1, wobei sich Niveau 1 der ersten Schicht auf der selben energetischen Lage befindet wie Niveau 3 der zweiten Halbleiterschicht. In der zweiten Halbleiterschicht wiederholt sich der Vorgang und das Elektron kann wiederum ein Photon emittieren. Ein Elektron durchläuft somit



**Abbildung 7.3:** Die Funktionsweise des Quantenkaskadenlasers ist hier schematisch dargestellt. Der Ausschnitt von drei Halbleiterschichten zeigt die Potentialtöpfe innerhalb der jeweiligen Schicht. Elektronen bevölkern zunächst Niveau 3 der N-ten Schicht, wo in der aktiven Region die Emission eines Photons durch den Elektronenübergang in Niveau 2 stattfindet. Dann erfolgt eine schnelle Relaxation von Niveau 2 in 1. Durch einen Überlapp des niedrigsten Niveaus der ersten Halbleiterschicht mit Niveau 3 der folgenden N+1 Schicht, wird diese bevölkert, wo wiederum ein Photon vom selben Elektron emittiert wird. Das Elektron durchläuft somit eine Kaskade und emittiert bis zu 100 Photonen.

eine Kaskade von 25 bis 100 Potentialtöpfen und emittiert ebenso viele Photonen. Die Kaskadenstruktur ist bedingt durch ein angelegtes elektrisches Feld, das die zwei-dimensionalen Potentialtöpfe erzeugt; detaillierte Berechnungen und die anschließende technische Umsetzung wurden von Faist *et al.* erstmals erfolgreich durchgeführt. Der erste Quantenkaskadenlaser arbeitet bei  $4.26 \mu\text{m}$  und besteht aus 25 Schichten, die durch MBE aufgetragen wurden. Dabei dient  $\text{Ga}_{0.38}\text{In}_{0.62}\text{As}$  als Potentialtopf und  $\text{Al}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{As}$  als Barrierschicht. Die für die Laseremission relevanten Energieniveaus 3 und 2 liegen  $295 \text{ meV}$  auseinander, während die schnelle Relaxation der beiden unteren Niveaus 2 und 1 bei  $30 \text{ meV}$  stattfindet. Zusätzlich zu den Potentialtöpfen sind in der Abbildung die Wellenfunktionen der jeweiligen Niveaus aufgetragen. Deutlich ist der große Überlapp zwischen Niveau 2 und 1 zu erkennen, der die schnelle Relaxation ermöglicht.

Der Vorteil dieser unipolaren Laser ist die mehrfache Photonenemission eines Elektrons, wodurch Quantenkaskadenlaser eine bisher bei Halbleiterlasern unerreichte Leistung liefern. Im gepulsten Betrieb sind Spitzenwerte von einigen Watt erreichbar, während im continuous wave (cw) Modus die Leistung bis zu 100 mW beträgt<sup>[215]</sup>. Ein ebenfalls entscheidender Fortschritt ist, dass für den Betrieb keine kryogenische Kühlung benötigt wird.

Ein Betrieb bei Raumtemperatur ist erstmals in diesem mittleren Infrarotbereich möglich und auch der gepulste Betrieb mit Wiederholraten im THz-Bereich bedürfen höchstens einer Peltier-Element-Kühlung. Darüber hinaus ist die Wellenlänge nicht von der Wahl des Halbleitermaterials abhängig, wie bei den klassischen Diodenlasern, sondern kann über die Dicke der jeweiligen Schicht gewählt werden; diese Entwicklung entfernt die Materialbarriere, die normalerweise mit der Halbleiterlasertechnik assoziiert wird.

Die zugänglichen Wellenlängen liegen im Bereich von 3 bis 25  $\mu\text{m}$ . Dabei zeichnen sich die QC-Laser nicht nur durch eine hohe Ausgangsleistung, exzellente Strahlqualität und großen abgedeckten Spektralbereich aus, sondern weisen auch eine hervorragende Frequenzmodulation auf. Die Forschung der gewünschten Durchstimbarkeit hat zu zwei unterschiedlichen Methoden geführt: Der inter- und der intra-gepulsten Spektroskopie.

In der inter-gepulsten Spektroskopie<sup>[216]</sup> wird der Laser bei Raumtemperatur betrieben, wie erstmals von Namjou *et al.* gezeigt wurde. Die Änderung der Wellenlänge wird hier durch mehrere sehr kurze Pulse erreicht, die langsam über Spannungs- oder Temperaturrampen verändert werden, um dann aneinander gesetzt den gewünschten Wellenlängenbereich zu ergeben. Dabei hat sich gezeigt, dass diese Art der Frequenzmodulation zu einer Linienverbreiterung führt, die deutliche Einbußen in der spektralen Auflösung fordert. Um diesen Effekt zu minimieren, wird die Pulsbreite kleiner als 10 ns gewählt, während die Amplitude am Grenzbereich der Laseremission gehalten wird. Typische Werte liegen mit dieser Technik bei einem durchstimmbaren Spektralbereich von 1 bis 2  $\text{cm}^{-1}$  und Wiederholraten von 10 bis 1000 Hz.

Im Gegensatz dazu wird in der intra-gepulsten Spektroskopie<sup>[217]</sup> mit längeren Spannungspulsen von bis zu 5  $\mu\text{s}$  gearbeitet. Die durch den langen Spannungspuls induzierte Wärme wird im Halbleiterelement nur langsam abgeführt, was zu einer Veränderung im Brechungsindex führt. Bei langen Pulsen wird dabei die Frequenz in den niedrigeren Bereich verschoben, weshalb von einem "frequency down-chirp" gesprochen wird. In nur einem Puls wird so ein komplettes Spektrum in einem Bereich von bis zu 8  $\text{cm}^{-1}$  erhalten; sowohl der große Bereich als auch das Vorhandensein des gesamten Spektralbereiches in einem Puls sind mit klassischen Diodenlasern nicht möglich. Die spektrale Auflösung  $E_\nu$  ist gegeben durch die instantane Linienbreite des Lasers während der Frequenzmodula-



tion, wie Gl. 7.1 zeigt. Die Auflösung ist folglich nicht durch die effektive Linienbreite definiert, sondern durch die Modulationsrate. Der Formfaktor  $k$  ist definiert durch die Pulsform. Die typische spektrale Auflösung liegt mindestens bei  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ . Die so gewonnene intrinsische Linienbreite ist deutlich schmaler als bei vergleichbaren bipolaren Diodenlasern, die im selben Frequenzbereich arbeiten<sup>[214]</sup>. In Kombination mit den sehr hohen Repetitionsraten bis zu 100 kHz werden Signal-/Rauschverhältnisse von über 1000 erreicht.

$$E_\nu = \sqrt{k \frac{dv}{dt}} \quad (7.1)$$

$E_\nu$	spektrale Auflösung
$k$	Formfaktor
$\frac{dv}{dt}$	Modulationsrate

Aufgrund der guten Anwendbarkeit von Quantenkaskadenlasern im mittleren IR-Bereich, werden sie derzeit von vielen Gruppen weiterentwickelt und verbessert<sup>[218, 219]</sup>. Allein im Jahr 2006 sind weit über 100 Publikationen auf dem Gebiet der Entwicklung und Anwendung erschienen. Dabei sind vornehmlich thermische Stabilität, Wellenlängenbereiche und Wiederholraten, die mittlerweile bis zu 2.3 THz betragen<sup>[220]</sup>, im Fokus der Entwicklung. Tabelle 7.1 listet eine Auswahl kommerziell verfügbare Laserköpfe für den mittleren Infrarotbereich der Firma Cascade Technologies, Schottland auf. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Laser handelt es sich um den Prototypen der inzwischen kommerziell erhältlichen  $7.85 \mu\text{m}$  Variante. Weiterhin sind in der Tabelle die primär zu detektierenden Moleküle aufgelistet; es besteht kein Anspruch auf Vollständigkeit an detektierbaren Spezies, sondern zeigt die bereits erfolgreich nachgewiesenen Spezies.

#### 7.1.4 Anwendung des Quantenkaskadenlasers

Die Hauptanwendungsgebiete der Quantenkaskadenlaser liegen derzeit in der hochauflösenden Grundlagenpektroskopie<sup>[4]</sup> und der Gassensorik<sup>[221]</sup>. So wurden die klassischen Diodenlaser im Airborne Laser Infrared Absorption Spectrometer-Messgerät (ALIAS) von Webster et al. für quantitative Untersuchungen in der Stratosphäre bereits durch QC-Laser für eine simultane Methan- und Stickstoffoxid-Detektion modernisiert<sup>[222, 223]</sup>. Auch in der unteren Troposphäre werden aufgrund der möglichen Kühlung durch Peltierelemente gepulste QC-Laser eingesetzt, wie Aerodyne Research eindrucksvoll zeigt. Das Repertoire an untersuchten Spezies für Untersuchungen der Luftqualität beinhal-

tet vornehmlich HCOOH, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub> und einige weitere Spezies von Interesse; erst kürzlich wurde im Jahr 2006 von Nelson eine Strategie vorgestellt, um O<sub>3</sub> in atmosphärischen Proben zu messen<sup>[224–228]</sup>. Weitere neue Anwendungsgebiete reichen von Abgasuntersuchungen<sup>[229]</sup> in der Automobilindustrie über den Einsatz in Sicherheitssystemen bis hin zu Schadstoffmessungen im Zigarettenrauch<sup>[230,231]</sup>.

Außerdem befinden sich zwischen 3 μm und 5 μm sowie zwischen 8 μm und 12 μm atmosphärische Fenster, die eine weitreichende Übertragung der Strahlung ohne Störungen ermöglichen. Dadurch lassen sich auch Laserverbindungen zur Informationsübertragung zwischen Gebäuden mit Quantenkaskadenlasern realisieren. Dieses Anwendungsfeld wird darüber hinaus durch die große Wellenlänge begünstigt, die eine deutlich geringere Rayleigh-Streuung an Regentropfen und Nebel hat, als im sichtbaren Bereich hat. Problematisch sind in der bisherigen Anwendung bislang die Detektoren, die sowohl bei der technischen Realisierung als auch in Bezug auf Kosten noch starke Defizite haben.

Trotz dieser zahlreichen Anwendungsgebiete ist das Potential der Quantenkaskadenlaser längst nicht erschöpft. So ist eine Anwendung in der Flammendiagnostik bislang nicht in der Literatur bekannt. Im Folgenden wird das erste QCL-System für eine Anwendung in der Flammendiagnostik vorgestellt; dabei werden zunächst der experimentelle Aufbau

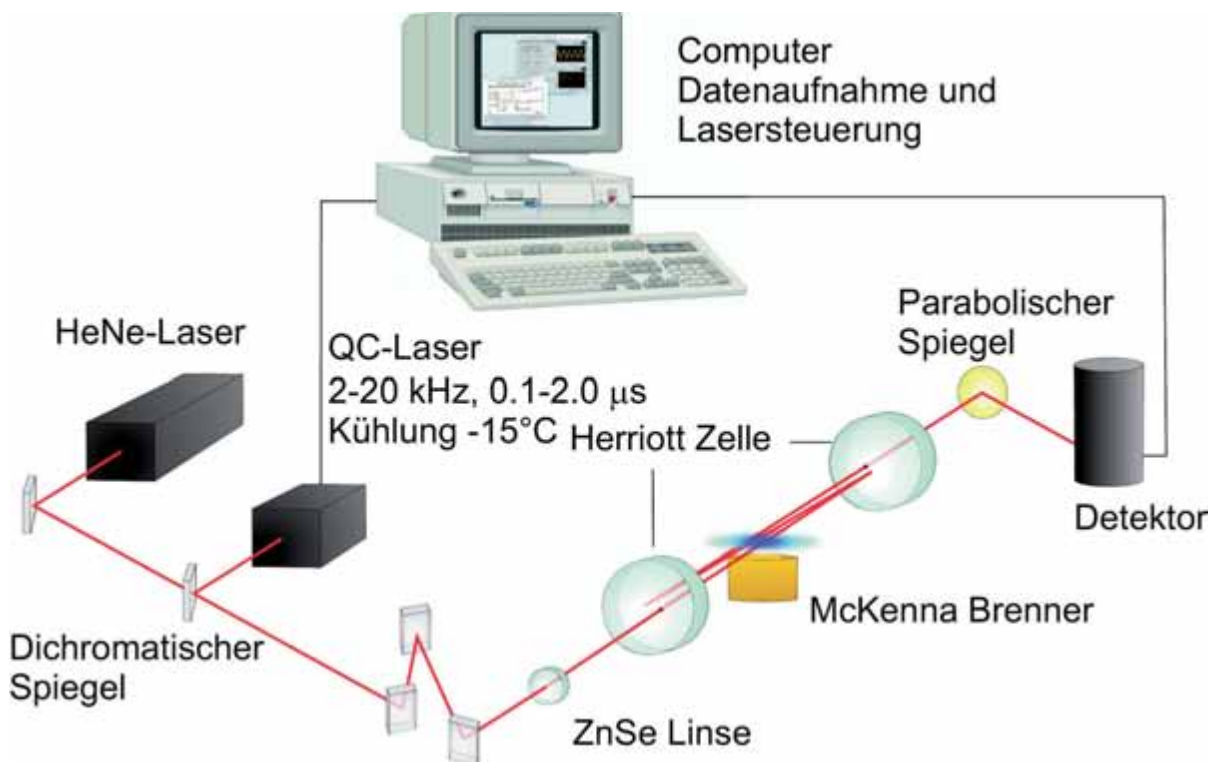
Wellenlänge [μm]	Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Spezies
4.42	2260	CO <sub>2</sub>
4.48	2230	CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O
4.86	2058	CO <sub>2</sub> , CO
4.87	2055	CO <sub>2</sub> , CO
5.25	1904	NO, H <sub>2</sub> O
5.45	1835	NO
6.13	1631	NO <sub>2</sub>
6.29	1590	NO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>
7.43	1345	SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, CH <sub>4</sub>
7.62	1313	N <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> S
7.85	1274	H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> O, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S
7.87	1270	H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> O, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S
10.38	963	NH <sub>3</sub>

**Tabelle 7.1:** Übersicht der verfügbaren Quantenkaskadenlaser von Cascade Technologies für den mittleren Infrarotbereich mit den jeweils zu detektierenden Spezies. In dieser Arbeit wurde der Prototyp der 7.85 μm Version verwendet.

erläutert und die nötigen Kalibrierungen und Auswerteverfahren vorgestellt, um dann eine quantitative Analyse der in den vorherigen Kapiteln untersuchten laminaren Niederdruckflammen vorzunehmen. Somit ist es erstmals möglich, diese Systeme für den mittleren Infrarotbereich zu erschließen.

## 7.2 Experimenteller Aufbau

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die bereits zuvor beschriebenen und mit CRDS/LIF untersuchten Flammensysteme im mittleren IR-Bereich genauer charakterisiert werden. Der Prototyp des Quantenkaskadenlasersystems für Messungen im IR-Bereich wurde von Cascade Technologies bereitgestellt und an dem im Kap. 3.1 vorgestellten Niederdrucksystem in Bielefeld getestet. Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 7.4 dargestellt. Für eine einfache Justage werden HeNe- und QC-Laser über einen dichromatischen Spiegel zur Kolinearität gebracht und in die Flamme fokussiert. Die eingezeichnete Herriott-Multireflektionszelle ist in den jeweiligen Messungen optional, um den Absorptionsweg für bestimmte Messungen zu verlängern. Dazu wird die Niederdruckbrennerkammer um



**Abbildung 7.4:** Experimenteller Aufbau des Quantenkaskadenlasersystems an der Niederdruckbrennerkammer.

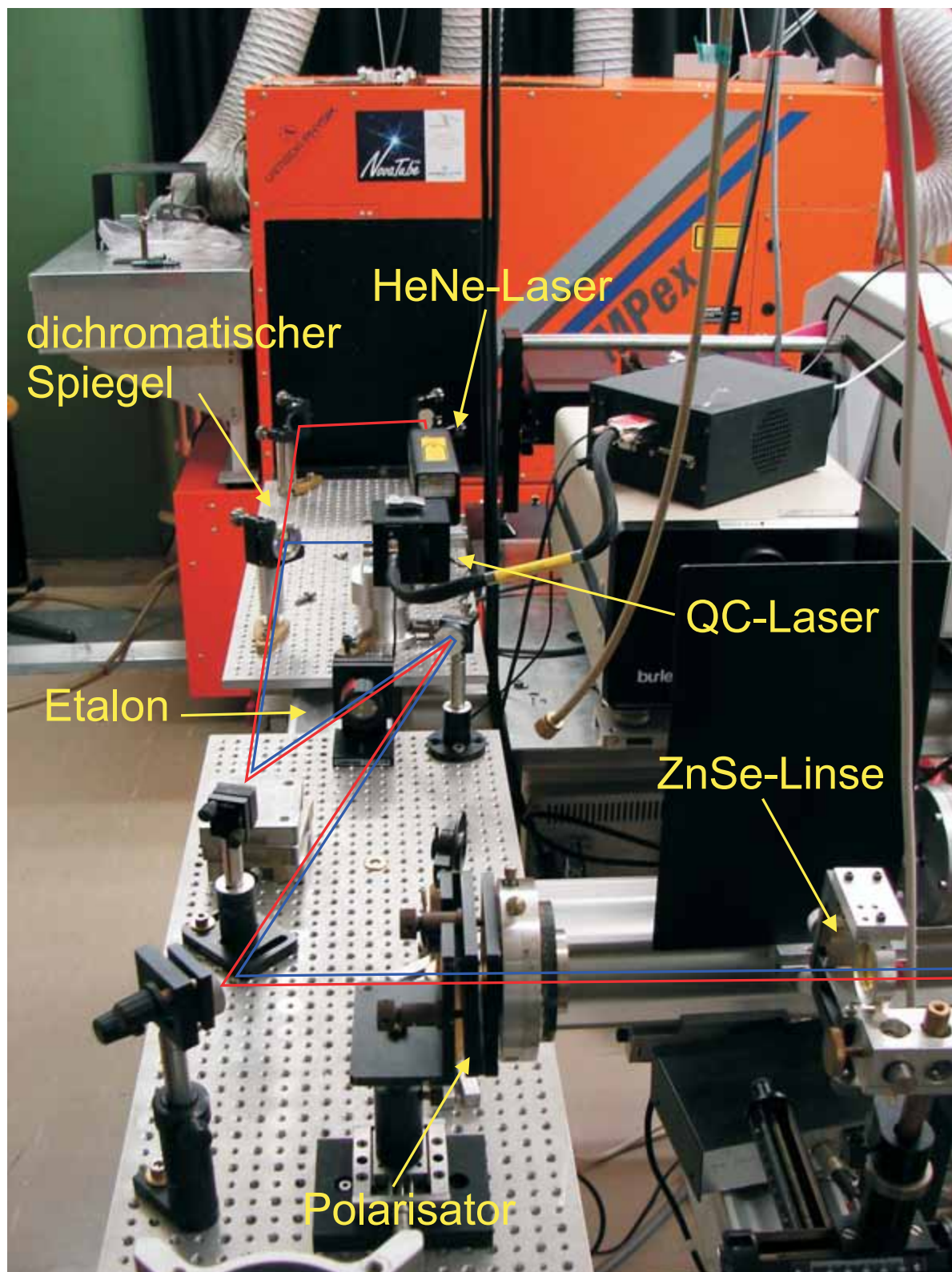
neue Seitenarme mit Gaszuleitungen erweitert, an die ebenfalls eigens für die Herriottzelle geplante Spiegelhalterungen angebracht werden. Zur Vermeidung von Sättigungseffekten am Detektor wird das Signal über einen sphärischen Spiegel aufgeweitet. Nach der Detektion wird dieses verstärkt und anschließend am Computersystem ausgewertet. In dem nachfolgenden Abschnitt werden die einzelnen Komponenten des Aufbaus näher erläutert.

### 7.2.1 Das Lasersystem

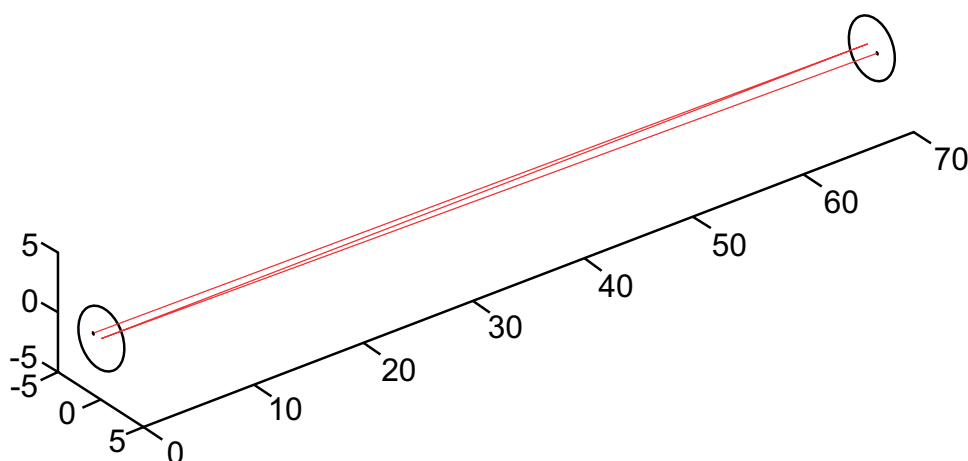
Für die Messungen wird ein intra-gepulster DFB-Quantenkaskadenlaser von Cascade Technologies Ltd. verwendet, der bei einer zentralen Wellenlänge von  $7.85 \mu\text{m}$  emittiert und in einem evakuierten Gehäuse betrieben wird. Die Anregung findet über einen Rechteckpuls von 11.5 oder 12 V mit einer Pulsbreite von 0.1 bis  $2 \mu\text{s}$  statt. Die Pulsrepetitionsrate wird je nach Messung zwischen 2 und 20 kHz variiert, wobei der Laser mit einem Peltier-Element auf einer konstanten Temperatur von  $-15 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  gehalten wird. Die Modulation für den frequency down-chirp wird über die hohe Repetitionsrate und die damit verbundene lokale Erwärmung im Halbleitermaterial erreicht, die bei  $-15 \text{ }^\circ\text{C}$ , 11.5 V und einer Pulslänge von  $1.3 \mu\text{m}$  in einem spektroskopisch zugänglichen Wellenlängenbereich von  $1274.2$  bis  $1277.6 \text{ cm}^{-1}$  resultiert und einem Durchstimmbereich von 140 GHz entspricht. Die spektrale Auflösung liegt bei diesen Betriebsbedingungen im Bereich von  $0.004$  bis  $0.008 \text{ cm}^{-1}$  während des  $2 \mu\text{s}$  Pulses. Die für die Kalibrierung nötige Referenzmessung wird mit einem Fabry-Pérot-Interferometer aus Germanium mit einem freien Spektralbereich  $\Delta f = 0.0481 \text{ cm}^{-1}$  durchgeführt; das Fabry-Pérot-Interferometer wird häufig in der Literatur als Ge-Etalon bezeichnet. Die Kalibrationsmethode ist in Kap. 7.3.1 detailliert aufgeführt. Für eine bessere Justage wird der IR-Laserstrahl mit einem Helium-Neon Laser (Spectra Physics 105-1) über einen dichromatischen Spiegel zur Kolinearität gebracht, der bei einer Emissionswellenlänge von  $632.8 \text{ nm}$  bis zu 10 mW Leistung ausgibt.

### 7.2.2 Optischer Aufbau und Detektion

Der Laserstrahl wird über ein Spiegelsystem mit einer Zinkselenid-Linse ( $f = 250 \text{ mm}$ ) in die bereits vorgestellte Niederdruckbrennerkammer mit einem Brenner des Typs McKenna (Kap. 3.1) fokussiert. Optional kann der Absorptionsweg innerhalb der Brennerkammer durch eine Herriott-Multirefleksionszelle erweitert werden, die im folgenden Ab-



**Abbildung 7.5:** Experimenteller Aufbau des Quantenkaskadenlasersystems mit eingezeichneten Strahlengängen. Strahlengang HeNe-Laser: Rot. Strahlengang QC-Laser: Blau.



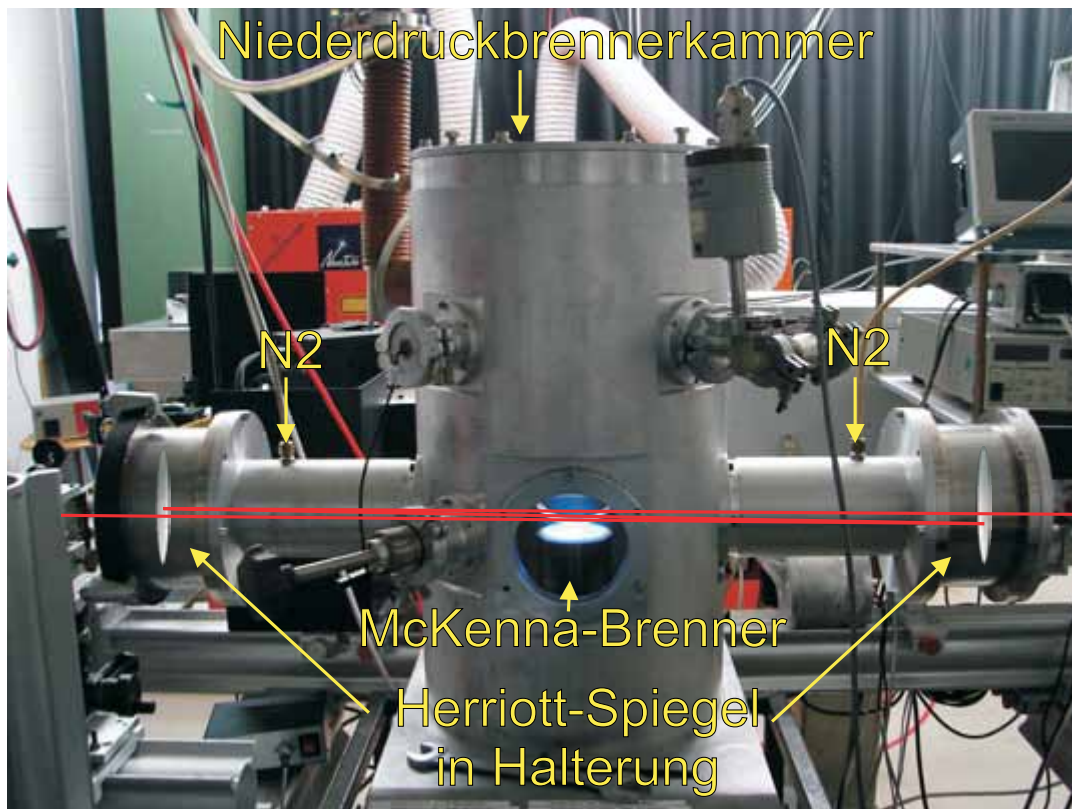
**Abbildung 7.6:** Berechneter Strahlengang in der Herriott-Multirefleksionszelle, nach dem die Durchführungsöffnungen in die Spiegel gebohrt wurden. Achseneinheit: cm.

schnitt näher beschrieben wird. Der Strahl wird nach dem Passieren der Flamme über einen parabolischen Spiegel bei  $45^\circ$  auf den mit flüssigem Stickstoff gekühlten Detektor KV104-0.1-1A-3 von Kolmar Technologies gebracht. Der Detektor hat ein photoaktives Detektionselement aus Quecksilber-Cadmiumtellurid (engl. mercury cadmium telluride, MCT) mit einem 0.1 mm Durchmesser und einer spezifizierten Bandbreite, die größer als 500 MHz ist. Das Ausgangssignal des Detektors wird über einen HAS-Y-1-40 AC-Verstärker an die Acqiris DP210 Datenerfassungskarte mit 2 Gs/s eines Computers geleitet, die über LABVIEW angesprochen wird. Die Digitalisierungsrate in dem Aufbau beträgt 0.5 ns, wobei eine maximale Mittelung über 64000 Pulse vorgenommen werden kann.

### 7.2.3 Die Herriott-Multirefleksionszelle

Analog zu dem Funktionsprinzip der Cavity Ring-down-Spektroskopie kann über zwei Spiegel der Absorptionsweg in der Probe verlängert und damit die Sensitivität deutlich erhöht werden. Allerdings handelt es sich in dem bereits 1964 von Herriott vorgestellten Konzept nicht um eine line-of-sight Methode; der Laserstrahl wird in einem bestimmten Volumen reflektiert; das hier verwendete astigmatische Design beruht auf der Veröffentlichung<sup>[232]</sup> von McManus *et al.* Für eine möglichst hohe Ortsauflösung wird der Strahl innerhalb der Zelle in einer Ebene justiert und im Mittelpunkt möglichst schmal gehalten.

Bei einem Spiegelabstand von 70 cm, einem Spiegeldurchmesser von 50.8 mm und einer Brennweite von 50 cm konnten drei Probendurchgänge mit einer maximalen De-



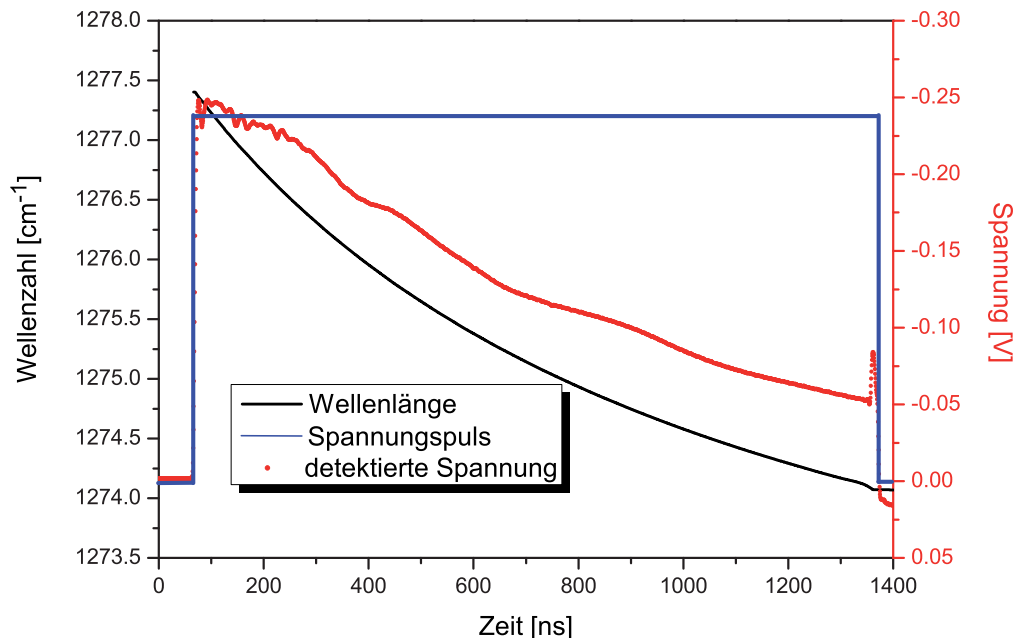
**Abbildung 7.7:** Niederdruckbrennerkammer mit Seitenarmen - in den äußeren Bereichen sind die Spiegelhalterungen für die Herriott-Zelle angebracht.

tektionsbreite in der Probe von 1.5 mm berechnet und umgesetzt werden. Die Bestimmung der Lochbohrungen in den Eintritts- und Austrittsspiegel erfolgt über "Raytracing"-Berechnungen anhand der von McManus aufgeführten Theorien. Anders als bei den zuvor beschriebenen CRD-Spiegeln weisen die Spiegel der Herriott-Zelle keine Teildurchlässigkeit auf, weshalb für einen ungehinderten Strahlendurchgang eine Bohrung von 5 mm Durchmesser erforderlich ist. Abbildung 7.6 zeigt eine grafische Darstellung der Berechnungen, nach denen die Bohrungen in den Spiegeln vorgenommen wurden. Weitere Berechnungen ergeben, dass stabile Strahlendurchgänge für 7 und 15 Reflektionen möglich sind, dies sich jedoch signifikant in der Verringerung der Ortsauflösung bemerkbar macht. Die Montage der Spiegel erfolgt in speziell angefertigten Spiegelhalterungen für die Niederdruckbrennerkammer, wie sie in Abb. 7.7 zu sehen ist. Die Spiegel befinden sich somit bei den Messungen selbst im Niederdruck und werden kontinuierlich von einem Inertgas umströmt, um Ruß- und Wasserabscheidungen auf der Spiegeloberfläche zu verhindern. Der Gaszugang ist dabei vor den eigentlichen Spiegeln angebracht, um Vibrationen und Störungen an den Spiegelhalterungen durch den Gasfluss zu vermeiden.

## 7.3 Datenanalyse und Kalibrationen

Ein typisches Rohdatenbild ist in Abb. 7.8 zu sehen, welches durch einen induzierten Spannungspuls von 12 V erhalten wird. Das zeitabhängige Detektionssignal (rot) ergibt sich durch den angelegten Rechteckspannungspuls (blau). Der Abfall des Detektionssignales mit der Zeit und damit die Abweichung vom idealen induzierten Spannungspuls ist durch die interne Erwärmung des intra-gepulsten Lasers zu erklären; die lokale Erwärmung beträgt während eines Spannungspulses bis zu 20 °C bei einer Mittelung über 20 000 einzelner Spektren. Anstieg und Abfall des Pulses liegen bei 5 ns.

Der erste Schritt der Auswertung ist die Umrechnung der Zeit- in eine Wellenlängenskalisierung, deren Zusammenhang nicht linear ist und damit einer aufwendigeren Strategie bedarf, welche in Kapitel 7.3.1 erläutert wird. Eine weitere Korrektur des Absorptionsspektrums erfolgt durch eine Intensitätsanpassung und wird in Kap. 7.3.2 beschrieben. Bedingt durch die hohe Repetitionsrate des Lasers können bei den Experimenten quantenmechanische Effekte zum Tragen kommen, die einen starken Einfluss auf die Spektren- und Linienform haben. Dieser so genannte "rapid-passage"-Effekt wird im letzten Abschnitt dieses Kapitels diskutiert.

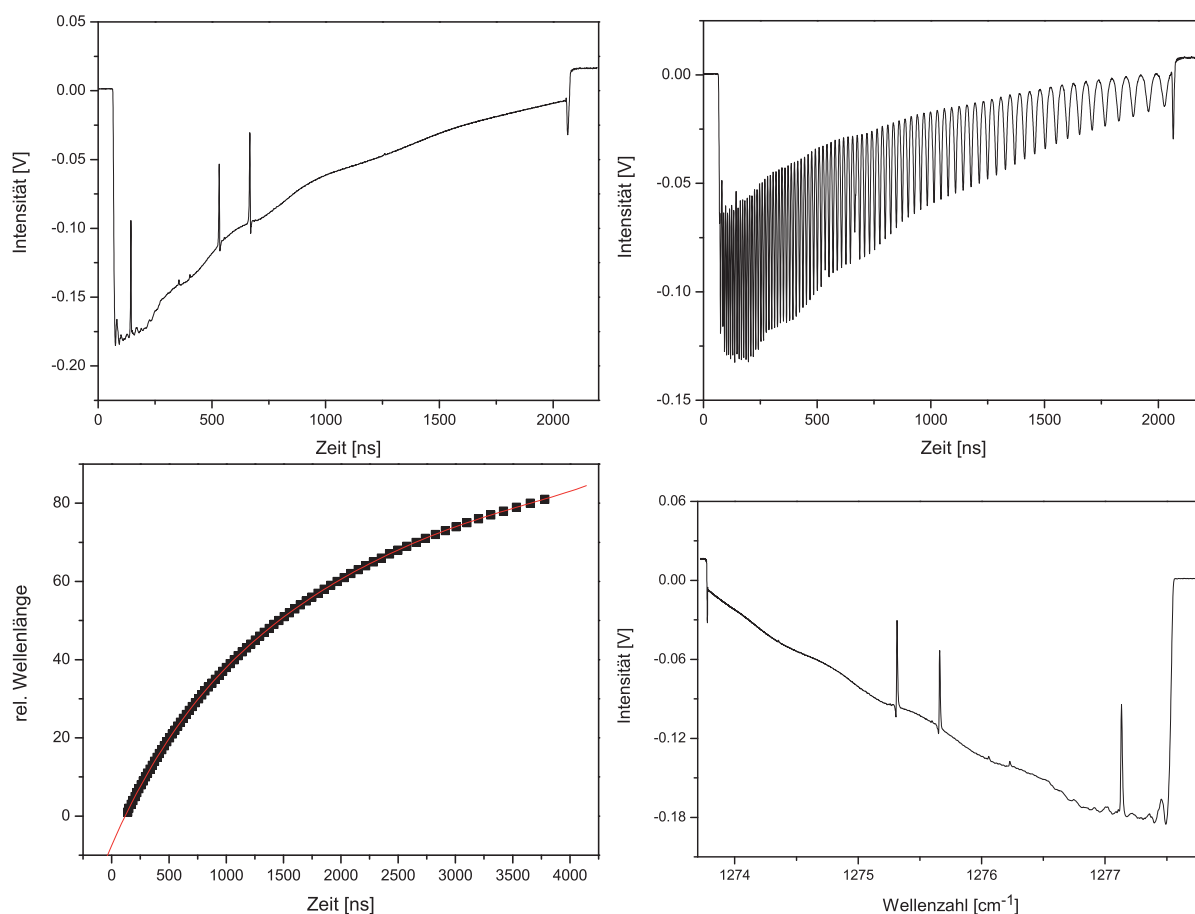


**Abbildung 7.8:** Dargestellt ist ein typisches Rohdatenbild mit dem detektierten Spannungssignal in rot. Der angelegte Rechteckspannungspuls in blau ist zur besseren Visualisierung etwas verschoben eingezeichnet. Die schwarze Kurve verdeutlicht die nichtlineare Wellenlängenmodulation mit der Zeit.



### 7.3.1 Kalibration der x-Achse - Wellenlängenkalibrierung

Wie zuvor erwähnt, ist es notwendig für eine spektrale Auswertung, das aufgenommene zeitaufgelöste Signal in Abhängigkeit von einer Wellenlängenachse darzustellen. Die einzelnen Schritte sind in Abb. 7.9 dargestellt. Die erste Abbildung 7.9 oben links (ol) zeigt ein Rohdatenbild des Detektionssignals in Volt gegen die Zeit in ns. Für die Überführung in eine Wellenlängeneinheit wird eine Messung mit einem Ge-Etalon benötigt, wie sie in der Abbildung oben rechts (or) zu sehen ist. Deutlich ist der nicht lineare Zusammenhang zwischen Zeit und Wellenlänge durch den ungleichmäßigen Abstand zwischen den Interferenz-Maxima zu sehen.



**Abbildung 7.9:** Die erste Abbildung zeigt ein typisches zeitabhängiges Rohdatenbild des Detektionssignals. Für eine Umrechnung der Zeit- in eine Wellenlängenskalisierung wird eine Messung mit Etalon benötigt, die bei einer Auftragung der Zeit gegen die relative Wellenlänge eine Korrekturfunktion für die x-Achse ergibt. Die so erhaltene lineare Wellenlängenskala muss über bekannte Übergänge referenziert werden, um eine absolute Skalierung zu liefern.

In der Auswerterroutine wird der Zeitwert eines jeden Maximums gegen eine willkürliche Wellenlängenachse aufgetragen, die mit dem freien Spektralbereich  $\Delta f = 0.0481 \text{ cm}^{-1}$

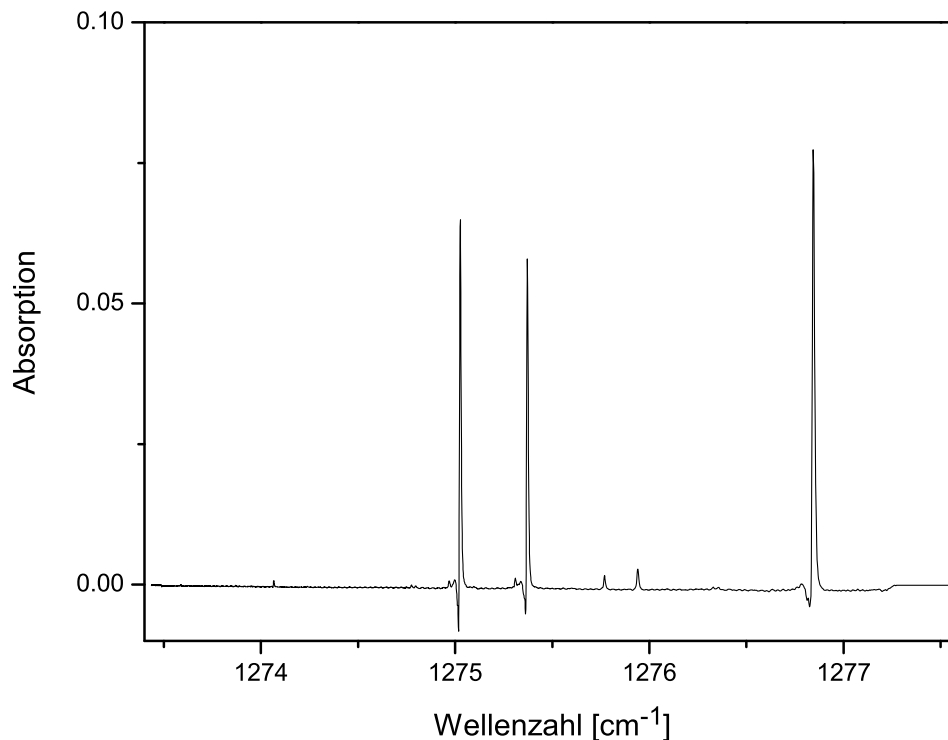
des Ge-Etalons multipliziert wird. Der sich aus dieser Auftragung ergebende Fit ist ein Polynom der 4. Ordnung, mit dem sich die Zeitachse in eine Wellenlängenskalierung überführen lässt. Die Auswerteroutine wird anhand von verschiedenen MATLAB (The Mathworks) Skripten durchgeführt.

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Vibrationsübergang	$J'_m$	$J''_{m''}$	integrierte Intensität
1277.47335	$4_0^1$	$4F_2$	$5F_11$	3.74
1276.84431	$4_0^1$	$4F_1$	$5F_21$	3.73
1275.94566	$4_0^1$	$15F_1$	$15F_1$	$5.47 \cdot 10^{-2}$
1275.77928	$4_0^1$	$3A_2$	$4A_1$	$6.67 \cdot 10^{-2}$
1275.38678	$4_0^1$	$4E$	$5E$	2.46
1275.04168	$4_0^1$	$4F_2$	$5F_12$	3.69

**Tabelle 7.2:** Übersicht der verwendeten Übergänge des Methanmoleküls für eine absolute spektrale Zuordnung<sup>[229]</sup>.

Die so erhaltene relative Wellenlängenchse muss anschließend anhand von bekannten Übergängen referenziert werden. Für den hier gewählten Spektralbereich haben sich die Absorptionen von Methangas etabliert, da sie nicht nur eindeutig zu identifizieren sind, sondern zudem auch sehr intensitätsstarke Übergänge darstellen. Die verwendeten Übergänge sind in Tab. 7.2 aufgelistet. Dabei hat sich gezeigt, dass bei dieser Methode nicht alle Linienpositionen mit den Literaturwerten übereinstimmen und es zu einem signifikanten Off-Set kommt. Dieser resultiert aus der Temperaturabhängigkeit des Ge-Etalons, weshalb die Konstante  $\Delta f$  angepasst werden muss. Nach vier bis fünf Iterationen durch Anpassung des Polynoms und der Etalon-Konstanten ergibt sich eine Übereinstimmung mit den berechneten Linienpositionen in der dritten Nachkommastelle.

Abbildung 7.10 zeigt das final erhaltene Absorptionsspektrum nach Subtraktion der Basislinie und Umrechnung der Transmission in Absorption. Die benötigte Basislinie wird entweder durch ein angepasstes Polynom an die Rohdaten berechnet oder als Messung im Vakuum aufgenommen. Die zweite Methode hat sich als deutlich günstiger herausgestellt, da so auch Rückreflexe von Fenstern und Spiegeln im Absorptionsspektrum nicht zum Tragen kommen - das hier dargestellte Absorptionsspektrum hat ein Signal-Rauschverhältnis von 950. Auffällig ist die asymmetrische Form der intensitätsstarken Linien und eine scheinbar 'negative' Absorption; dieser quantenmechanisch begründete "rapid-passage"-Effekt wird in Kap. 7.3.3 diskutiert.



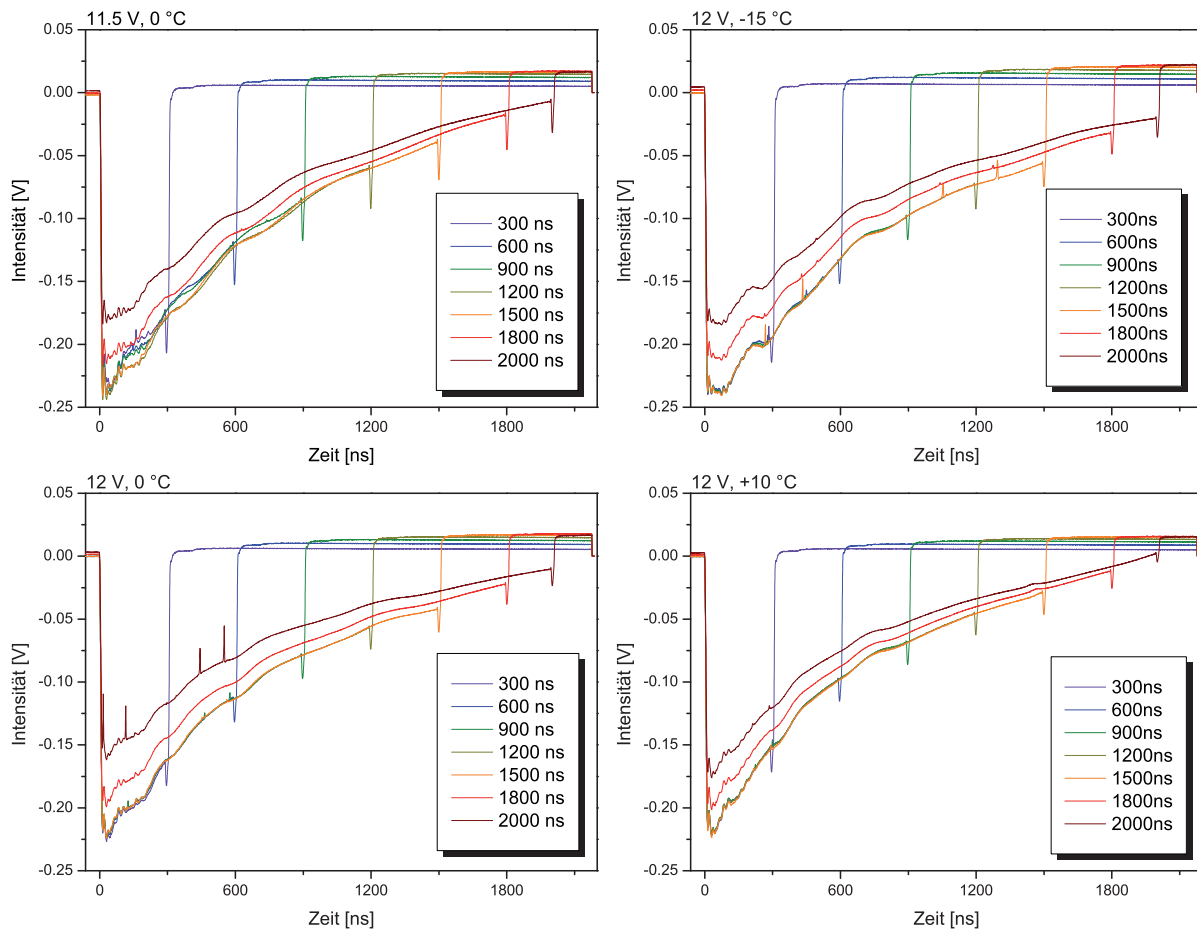
**Abbildung 7.10:** Nach der x-Achsenkalibration und Subtraktion der Basislinie wird das hier dargestellte hochauflösende Methangas-Absorptionsspektrum bei 100 mbar erhalten. Die negativen Absorptionen sind durch den "rapid-passage"-Effekt begründet, der im nachfolgenden Kapitel erläutert wird.

### 7.3.2 Kalibration der y-Achse - Intensitätskorrekturen

Ein erster Blick auf die Rohdaten zeigt, dass der angelegte Spannungspuls nicht auf 0 V zurück geht, sondern ein Off-Set vorhanden ist. Dieser ist bedingt durch den Versuchsaufbau, da sich ein Kondensator im HAS-Y-1-40 AC-Verstärker nicht vollständig entlädt. Die somit erhaltenen Intensitäten bzw. Absorptionen werden nicht korrekt wiedergegeben werden, was eine quantitative Auswertung erschwert. Die Korrektur erfolgt in Form einer Generierung einer Funktion für die Intensitätsanpassung, die durch eine Variation der Pulslänge bestimmt wird; bei den Messungen hat sich gezeigt, dass der Off-Set mit der Pulslänge korreliert.

Um diesen Effekt zu quantifizieren, werden für die einzelnen Messbedingungen unterschiedliche Pulslängen gewählt. Der Frequenz-Chirp ist abhängig von der angelegten Spannung und der gewählten Temperatur des Peltier-Elementes, weshalb vier Messreihen durchgeführt werden mit 11.5 V bei 0 °C und mit 12 V bei jeweils -15 °C, 0 °C und 10 °C.

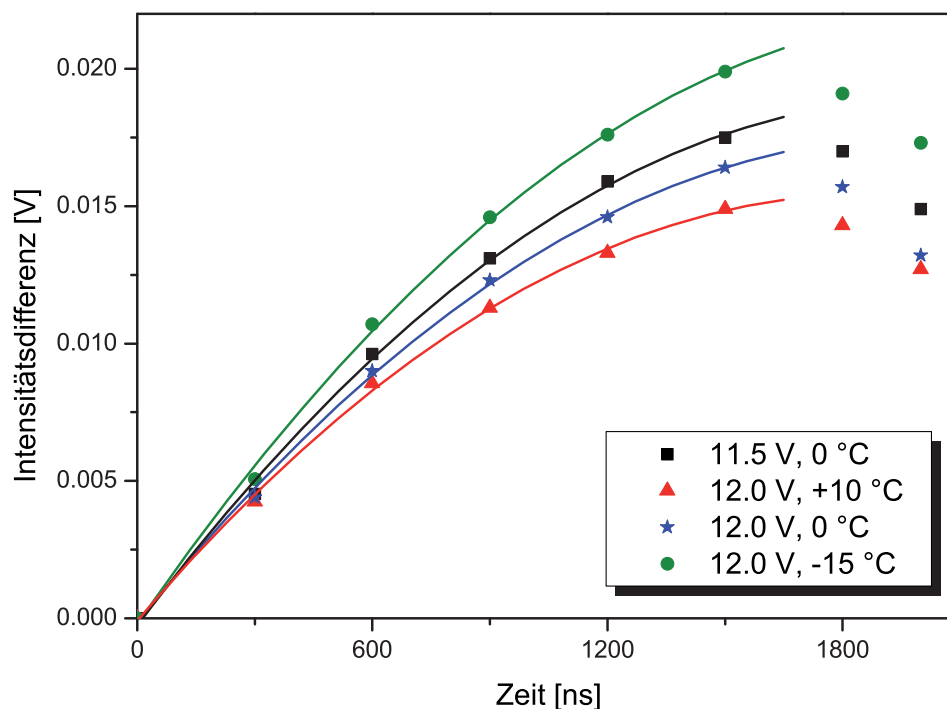
Die Pulslänge wird für jede Bedingung um 300 ns bis auf 2000 ns variiert; die einzelnen



**Abbildung 7.11:** Kalibrationsmessungen für die vier verwendeten Laserbetriebsbedingungen in Abhängigkeit von der Pulslänge. Mit anwachsender Pulslänge wird der Off-Set von 0 V am Pulsende größer und beeinflusst die bestimmte Intensität der Absorptionslinien.

Messreihen sind in Abb. 7.11 aufgeführt. Für alle Messreihen zeigt sich, dass der Off-Set von 0 V am Pulsende mit länger werdendem Puls zunimmt und einen stabilen Endwert einnimmt.

Für eine quantitative Korrektur werden in Abb. 7.12 die Spannungsdifferenzen des Anfangs- und Endpulses in Abhängigkeit von der Pulslänge aufgetragen. Auffällig ist dabei, dass es in allen Messreihen zu einem vergleichbaren Kurvenverlauf kommt, der im Endbereich nach 1500 ns stark abfällt. Dieser Effekt ist auf das Netzteil des Lasers selbst zurückzuführen, welches bei längeren Pulsen nicht mehr ausreichend Leistung liefert bzw. eine interne Schutzvorrichtung aktiviert, die die benötigte Leistung begrenzt. Die Experimente werden daher für reproduzierbare Ergebnisse mit einem maximalen Puls von 1500 ns durchgeführt. Die gefittete Funktion entspricht einem Polynom 2. Ordnung, welche für die vier genannten Bedingungen bestimmt wird.



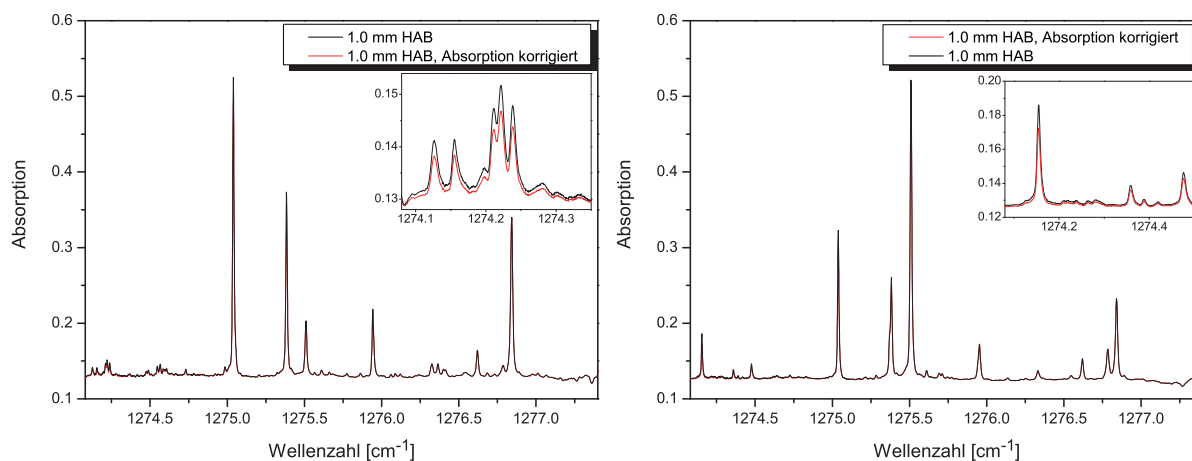
**Abbildung 7.12:** Aufgetragen ist die Spannungsdifferenz zwischen Anfangs- und Endpuls bedingt durch einen nicht vollständig entladenen Kondensator im System. Bei der Bestimmung der Korrekturfunktion handelt es sich um Polynome 2. Ordnung. Die letzten beiden abfallenden Messpunkte in den jeweiligen Messreihen sind apparativ zu begründen und werden in einer weiteren Auswertung nicht weiter verwendet.

Die korrigierten Absorptionsspektren werden durch Multiplikation mit der normierten Funktion erhalten. Dabei ist der Unterschied im niedrigen Wellenzahlbereich stark ausgeprägt, wie die vergrößerten Absorptionsspektren in Abb. 7.13 deutlich zeigen.

### 7.3.3 "Rapid-passage"-Effekt und Linienbreite

Bei der Entwicklung des intra-gepulsten Spektrometers ist McCulloch *et al.* eine ungewöhnliche asymmetrische Linienform in Niederdruckspektren aufgefallen. Jedes Absorptionssignal schien von einem Emissionssignal begleitet, das selbst in den reinsten Spektren auftritt. Einen Extremfall dieses Effektes zeigt Abb. 7.14 anhand des Absorptionsspektrums von Methan bei 20 mbar. Wird der Druck in diesem System durch Zugabe von Stickstoff erhöht, so wird das Durchschwingen gedämpft und ergibt bei einem Druck 50 mbar eine erwartete Linienform durch die Druckverbreiterung. McCulloch *et al.* fanden eine Abhängigkeit des Signals von der Repetitionsrate des Lasers, des Übergangsdipolmomentes und der Teilchendichte des Spezies.

In der Literatur wird dieses Phänomen als "Rapid-passage"-Effekt bezeichnet, der aus-



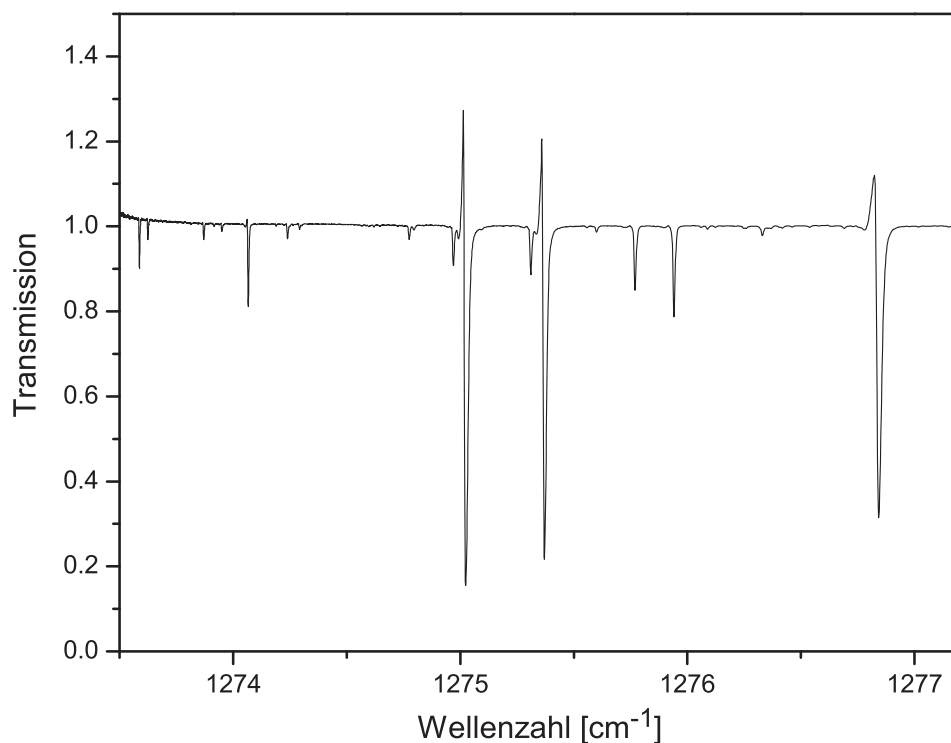
**Abbildung 7.13:** Zwei intensitätskorrigierte Absorptionsspektren mit Methan und Propen als Brennstoff. Der Unterschied in der Intensität wird im unteren Wellenzahlenbereich signifikant, wie die Vergrößerung deutlich zeigt.

fürlich in der Literatur<sup>[229]</sup> von McCulloch *et al.* diskutiert wird. Dieser Effekt tritt analog in NMR-Spektren auf; das dort oszillierende Durchschwingen nach einem Signal wurde erstmals 1966 von Ernst<sup>[233]</sup> beschrieben. Beim Durchstimmen des magnetischen Feldes ist die Scanrate höher als die Relaxationszeit des Systems, wodurch es zu einem scheinbar oszillierenden Verhalten kommt.

Auf die hier untersuchten Systeme übertragen, entspricht die Relaxationszeit der Stoßzeit von Molekülen: Je geringer die Stoßhäufigkeit, umso stärker ist der Effekt ausgeprägt. Bei Niederdruckbedingungen kann es zu einem ungleichmäßigen Übergang der Population zwischen unterem und angeregtem Niveau kommen, wodurch schnell eine Sättigung erreicht wird. Bei Anwesenheit eines Inertgases, welches die Stoßhäufigkeit erhöht, wird das Rapid-passage Signal und damit die Sättigung unterdrückt, wie die Experimente von McCulloch *et al.*<sup>[229]</sup> zeigen.

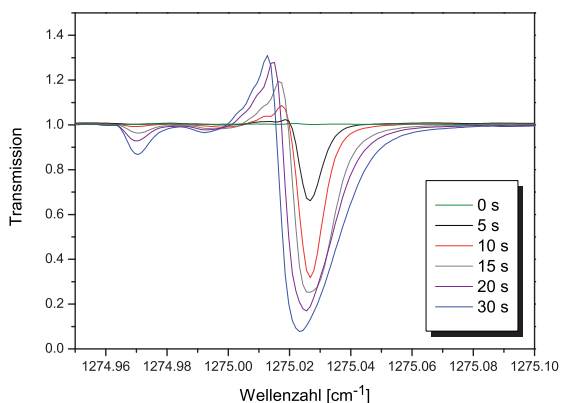
Abbildung 7.15 zeigt eine stärkere Ausprägung des Effektes bei niedrig werdender Konzentration. Bei den Flammenbedingungen sind die "Rapid-passage"-Effekte aufgrund der Stoßumgebung und den vergleichbar hohen Drücken nicht zu beobachten, wodurch eine Korrektur der Linienform nicht benötigt wird.

Neben den "Rapid-passage"-Effekten können andere Effekte wie die Linienbreite untersucht werden. Abbildung 7.16 zeigt deutlich die Linienverbreiterung mit steigendem Druck anhand von Absorptionen des Methangases. Obwohl im Niederdruck die volumenbezogene Teilchenzahl verringert wird, erhöht sich die Detektionsgrenze und die spektrale Auflösung der Absorptionslinien aufgrund der fehlenden Druckverbreiterung; es kommt bei diesen Bedingungen lediglich die Linienverbreiterung durch den Doppler-Effekt zum

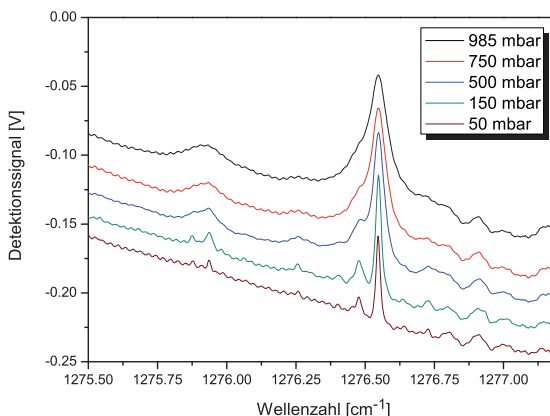


**Abbildung 7.14:** Aufgenommenes Spektrum von Methangas bei 20 mbar mit folgenden Laserbedingungen: 11.5 V und 0 °C bei 20 kHz. Deutlich ist die asymmetrische Linienform und das "Durchschwingen" intensitätsstarker Absorptionen zu erkennen, die sich aus der hohen Repetitionsrate des Systems ergeben. Dieses Phänomen wird in der Literatur als "Rapid-passage"-Effekt bezeichnet.

Tragen. Die in dieser Arbeit aufgenommenen Spektren im mittleren IR-Bereich zeigen



**Abbildung 7.15:** Kontinuierliche Zugabe von Methan in die vollständig evakuierte Brennerkammer. Der "Durchschwinger" vor der Absorption nimmt mit steigender Konzentration zu.

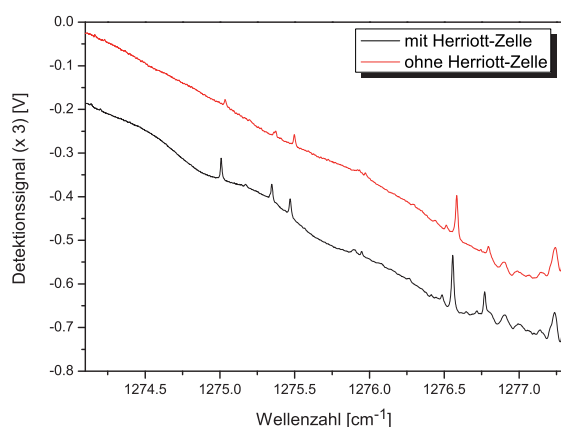


**Abbildung 7.16:** Darstellung der Linienverbreiterung bei höheren Drücken. Im Niederdruck ist lediglich der Dopplereffekt dominant.

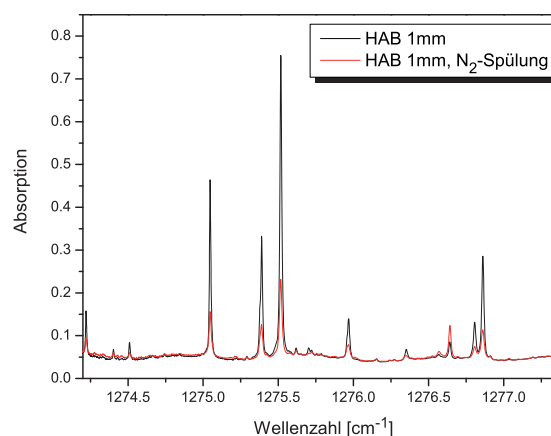
hochauflösende Spektren in Flammen mit einer Halbwertsbreite der Absorptionslinien von  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ , wie sie mit anderen Systemen gar nicht oder nur schwer möglich sind.

### 7.3.4 Untersuchungen mit der Herriott-Multipasszelle

Analog zur Cavity Ring-down-Spektroskopie handelt es sich bei den hier durchgeführten Untersuchungen ebenfalls um eine line-of-sight Methode. Um die Sensitivität des Experimentes zu erhöhen, wird eine Herriott-Multipasszelle optional verwendet. Der Unterschied zwischen einfachem und mehrfachem Durchgang zeigt der Ausschnitt eines Rohdatenbildes in Abb. 7.17. Die Sensitivität des Experimentes kann durch Einbau der Spiegel um das Dreifache erhöht werden, was insbesondere bei schwachen Absorptionen ein gravierender Vorteil ist. Einbußen sind allerdings bei der räumlichen Auflösung zu verzeichnen, die jeweils in Breite und Höhe mit  $1.5 \pm 0.5 \text{ mm}$  etwas höher liegt als beim einfachen Durchgang mit  $1.0 \pm 0.5 \text{ mm}$ .



**Abbildung 7.17:** Rohsignale mit und ohne Herriott-Multipasszelle. Der Sensitivitätszuwachs liegt bei einem Faktor von 3. Die Spektren sind für eine bessere Darstellung verschoben.



**Abbildung 7.18:** Untersuchung der Anreicherung stabiler Spezies: Absorptionsspektrum einer Propenflamme  $C/O = 0.77$ , 50 mbar ohne  $N_2$ -Spülung und mit 5 slm  $N_2$ -Fluss.

## 7.4 Ergebnisse

Ziel der Experimente ist, das Quantenkaskadenlasersystem auf die Anwendbarkeit in der Flammendiagnostik hin zu testen. Die in dieser Arbeit mit Cavity Ring-down- und LIF-Spektroskopie untersuchten stabilen Flammensysteme liefern zuverlässige und reichhaltige Untersuchungsobjekte. Eine Übersicht der untersuchten Flammensysteme gibt Abb.



7.19. Hier werden die Absorptionsspektren in 1 mm Höhe über der Brenneroberfläche von vier Brennstoffen miteinander verglichen. Bei den ausgewählten Flammen handelt es sich um brennstoffreiche Zusammensetzungen bei 50 mbar. Diese bieten eine reichhaltige Chemie und sollen systematisch untersucht werden; die einzelnen C/O-Verhältnisse sind: Methan,  $C/O = 0.4$ ; Propen,  $C/O = 0.77$ ; Ethanol  $C/O = 0.5$ ; *cyclo*-Penten  $C/O = 0.77$ . Auf den ersten Blick sind in allen Spektren identische charakteristische Absorptionen mit jeweils unterschiedlichen Intensitäten zu finden.

Im Folgenden erfolgt die Analyse nach Brennstoffen sortiert, indem zunächst die spektrale Zuordnung vorgenommen wird. Je nach Brennstoff werden dann stöchiometrische Einflüsse diskutiert und quantitative Auswertungen durchgeführt.

### 7.4.1 Einfluss stabiler Spezies

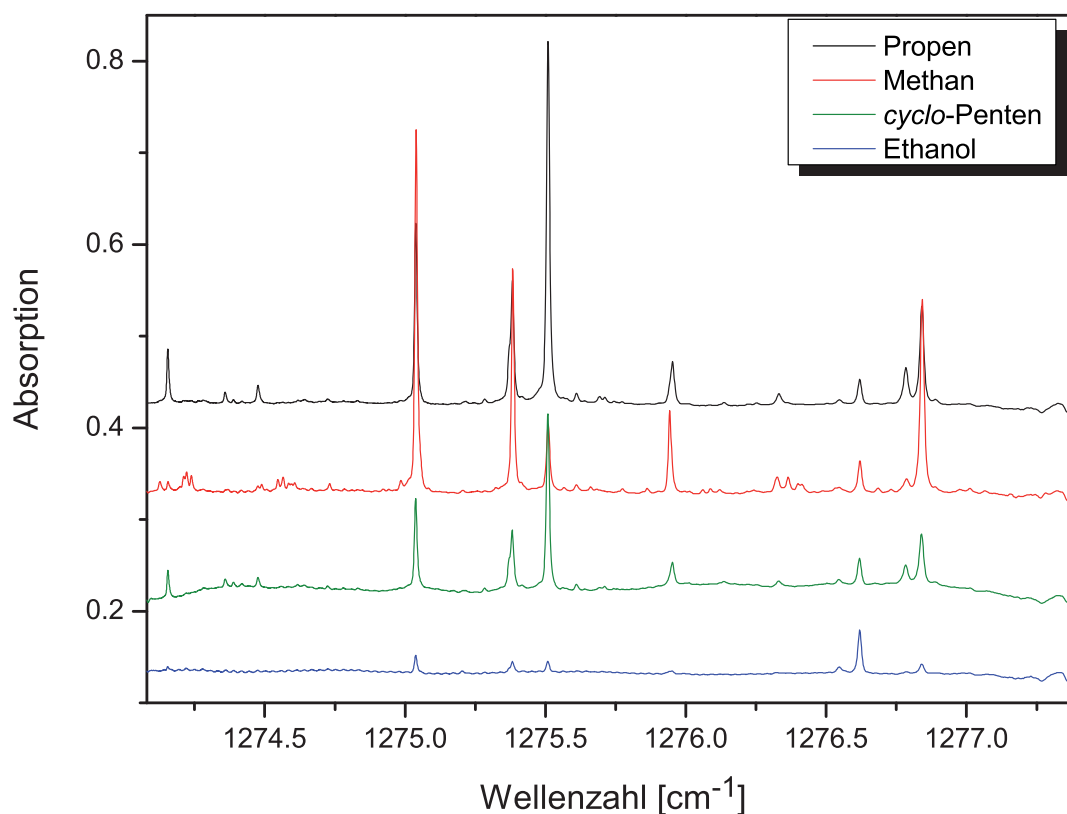
Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass in dem zu untersuchenden Spektralbereich eine Vielfalt an detektierbaren Spezies zu erwarten ist, die sich in der Brennerkammer anreichern können. In dem Spektralbereich befinden sich Absorptionsbanden von Methan<sup>[234]</sup>, Formaldehyd<sup>[235]</sup>, Acetylen<sup>[235]</sup>, Wasser<sup>[234]</sup> und  $CO_2$ <sup>[229]</sup>, die prinzipiell als stabile Verbrennungsprodukte erwartet werden und für die nur wenige Abbauege vorhanden sind. Um den Einfluss der Umgebungsabsorption von den angereicherten Spezies zu minimieren, werden die Experimente mit einer Inertgas-Spülung aus den neu angebrachten Zugängen in den Seitenarmen der Kammer durchgeführt. Mit einem konstanten  $N_2$  oder Ar-Fluss von 5 slm, wird eine Anreicherung in den Seitenarmen verhindert. Abbildung 7.18 zeigt anhand einer Propen/Sauerstoff Flamme  $C/O = 0.77$  den Einfluss des verwendeten Inertgases auf das aufgenommene Spektrum. Wird der Inertgasfluss unterbrochen, kommt es innerhalb weniger Minuten zu starken Absorptionsbanden, die das erhaltene Spektrum dominieren. Es sei darauf hingewiesen, dass die spektrale Struktur und auch das Signal-Rauschverhältnis durch den  $N_2$ -Fluss nicht beeinflusst werden.

## 7.4.2 Quantitative Analyse des Spektralbereichs von 1274 bis 1278 $\text{cm}^{-1}$

### 7.4.2.1 Brennstoff: Methan

#### Spektroskopische Zuordnung des Absorptionsspektrums

Im ersten Teil der Untersuchungen soll der Fragestellung nachgegangen werden, ob eine Identifikation der Spezies anhand einer spektroskopischen Zuordnung in dem gemessenen Spektralbereich möglich ist. Der Vergleich der einzelnen Spektren in Abb. 7.19 zeigt, dass die Absorptionslinien in den Methanflammen am stärksten ausgeprägt sind und das Flammenbild die meisten Absorptionsübergänge aufzeigt. Die Zuordnung erfolgt über die in Kap. 4.6.2 beschriebene HITRAN2004-Datenbank 2004<sup>[104]</sup>. Für einen besseren optischen Vergleich der simulierten und experimentellen Daten werden die erhaltenen Linienspektren mit einer Voigt-Funktion gefaltet.



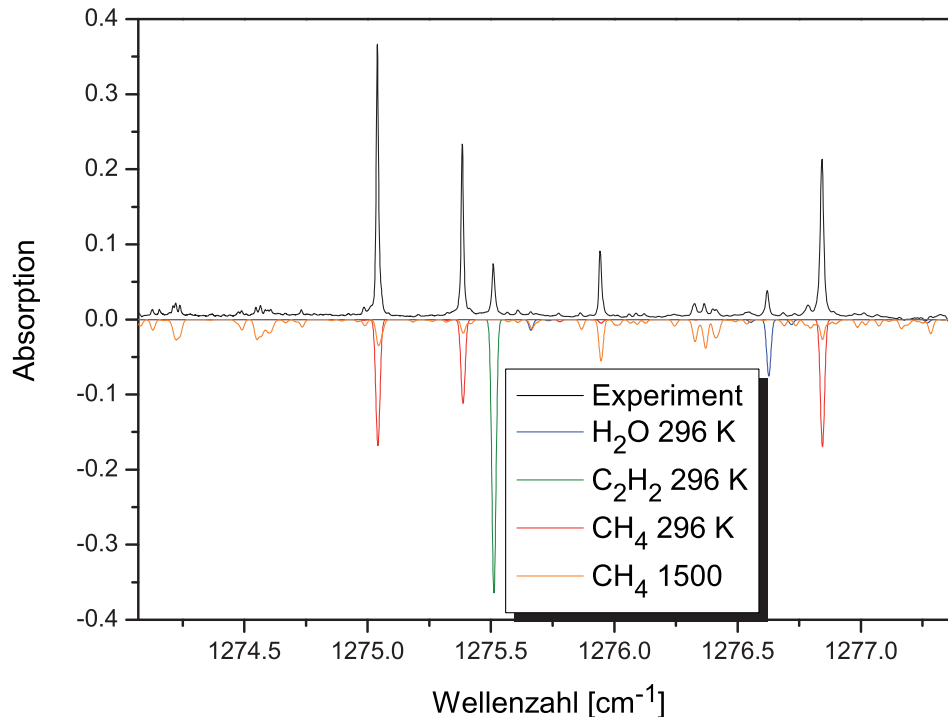
**Abbildung 7.19:** Experimentelle Absorptionsspektren für die vier untersuchten Brennstoffe bei 50 mbar und 1 mm Abstand zur Brenneroberfläche. Der Vergleich findet zwischen stabilen, fetten Flammen statt. In allen Flammen tritt ein ähnliches charakteristisches Spektrum auf.

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Vibrationsübergang	$J'_m$	$J''_{m''}$	integrierte Intensität
1274.054510	$2_1^1 4_0^1$	12E	12E	$1.52 \cdot 10^{-22}$
1274.079155	$2_1^1 4_0^1$	12F2	12F1	$2.29 \cdot 10^{-22}$
1274.128993	$2_1^1 4_0^1$	12A2	12A1	$3.83 \cdot 10^{-22}$
1274.213925	$4_1^2$	3E	4E	$2.18 \cdot 10^{-22}$
1274.223429	$4_1^2$	13F1	13F2	$5.27 \cdot 10^{-22}$
1274.239769	$4_1^2$	13F2	13F1	$5.28 \cdot 10^{-22}$
1274.490812	$4_1^2$	15F2	15F1	$3.79 \cdot 10^{-22}$
1274.548754	$4_1^2$	15A2	15A1	$6.42 \cdot 10^{-22}$
1274.561738	$4_1^2$	15E	15E	$2.30 \cdot 10^{-22}$
1274.571986	$4_1^2$	13A1	13A2	$4.47 \cdot 10^{-22}$
1274.591004	$4_1^2$	13F1	13F2	$2.68 \cdot 10^{-22}$
1274.600673	$4_1^2$	13E	13E	$1.79 \cdot 10^{-22}$
1274.611172	$4_1^2$	12F1	12F2	$2.71 \cdot 10^{-22}$
1274.667201	$4_1^2$	15F2	15F1	$1.12 \cdot 10^{-22}$
1274.735080	$4_1^2$	12F2	12F1	$2.78 \cdot 10^{-22}$
1274.960003	$2_1^1 4_0^1$	18F1	18F2	$8.22 \cdot 10^{-23}$
1274.989266	$4_1^2$	9A1	9A2	$2.29 \cdot 10^{-22}$
1275.041679	$4_0^1$	4F2	5F1	$7.25 \cdot 10^{-22}$
1275.048699	$2_1^1 4_0^1$	16F2	16F1	$1.49 \cdot 10^{-22}$
1275.053821	$2_1^1 4_0^1$	16F1	16F2	$1.54 \cdot 10^{-22}$
1275.060407	$2_1^1 4_0^1$	4A2	5A1	$2.68 \cdot 10^{-22}$
1275.183874	$4_0^1$	27F1	27F2	$9.01 \cdot 10^{-23}$
1275.263105	$2_1^1 4_0^1$	18F2	18F1	$6.86 \cdot 10^{-23}$
1275.318647	$4_0^1$	27F2	27F1	$9.09 \cdot 10^{-23}$
1275.386777	$4_0^1$	4E	5E	$4.83 \cdot 10^{-22}$
1275.418990	$2_1^1 4_0^1$	3F1	4F2	$1.28 \cdot 10^{-22}$
1275.570996	$2_1^1 4_0^1$	3E	4E	$8.84 \cdot 10^{-23}$
1275.609150	$4_1^2$	0A1	1A2	$1.04 \cdot 10^{-22}$
1275.665843	$4_1^2$	14F1	14F2	$3.29 \cdot 10^{-22}$
1275.867461	$4_1^2$	14F2	14F1	$3.67 \cdot 10^{-22}$
1275.945657	$4_0^1$	15F2	15F1	$7.68 \cdot 10^{-22}$
1275.947760	$4_0^1$	15F1	15F2	$7.68 \cdot 10^{-22}$

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Vibrationsübergang	$J'_m$	$J''_{m''}$	integrierte Intensität
1276.002378	$4_1^2$	17F2	17F1	$1.82 \cdot 10^{-22}$
1276.020401	$4_1^2$	17F1	17F2	$1.82 \cdot 10^{-22}$
1276.127473	$2_1^1 4_0^1$	4F2	5F1	$1.36 \cdot 10^{-22}$
1276.243858	$4_1^2$	18F2	18F1	$1.44 \cdot 10^{-22}$
1276.325313	$4_1^2$	13A1	13A2	$5.16 \cdot 10^{-22}$
1276.331048	$4_1^2$	3F2	4F1	$3.39 \cdot 10^{-22}$
1276.352139	$4_1^2$	15F1	15F2	$1.25 \cdot 10^{-22}$
1276.366510	$4_1^2$	13F1	13F2	$1.67 \cdot 10^{-22}$
1276.371574	$4_1^2$	12A1	12A2	$8.94 \cdot 10^{-22}$
1276.406712	$4_1^2$	12F1	12F2	$5.40 \cdot 10^{-22}$
1276.419279	$4_1^2$	7E	7E	$8.80 \cdot 10^{-23}$
1276.422348	$4_1^2$	12E	12E	$3.61 \cdot 10^{-22}$
1276.490532	$4_1^2$	18F1	18F2	$8.16 \cdot 10^{-23}$
1276.537446	$2_1^1 4_0^1$	4F1	5F2	$1.63 \cdot 10^{-22}$
1276.689891	$2_1^1 4_0^1$	3A1	4A2	$2.23 \cdot 10^{-22}$
1276.736258	$4_1^2$	13E	13E	$2.24 \cdot 10^{-22}$
1276.774790	$4_0^1$	24F2	24F1	$1.86 \cdot 10^{-22}$
1276.791136	$2_1^1 4_0^1$	19E	19E	$4.37 \cdot 10^{-23}$
1276.797089	$4_1^2$	12F1	12F2	$2.71 \cdot 10^{-22}$
1276.819167	$4_0^1$	24F1	24F2	$1.86 \cdot 10^{-22}$
1276.844314	$4_0^1$	4F1	5F2	$7.34 \cdot 10^{-22}$
1276.869964	$4_1^2$	13F1	13F2	$1.61 \cdot 10^{-22}$

**Tabelle 7.3:** Alle spektroskopisch zugeordneten Übergänge des Methan-Moleküls durch die HITRAN2004-Datenbank.

Abbildung 7.20 zeigt die vollständige Zuweisung der experimentell bestimmten Absorptionslinien durch die HITRAN2004-Datenbank. Das Spektrum setzt sich aus den Absorptionsbanden des Wassers, Acetyles und Methans zusammen, wobei bei letzterem zahlreiche "hot-band"-Übergänge aus angeregten Niveaus zu identifizieren sind. Tabelle 7.2 listet die in den Spektren zugewiesenen Übergänge aus dem Grundzustand des Methans, die schon für eine Wellenlängenskalierung benötigt wurden. Die "hot-band"-Übergänge sind in Tab. 7.3 aufgelistet und lassen sich eindeutig zuweisen. Die experimentell bestimmten Absorptionen sind hochaufgelöst und trotz der geringen theoretischen integrierten Intensität durch das hohe Signal-Rauschverhältnis von ca. 600 gut aufzulösen.



**Abbildung 7.20:** Hochaufgelöstes experimentelles Absorptionsspektrum von Methanflamme M3 bei HAB = 20 mm.

Die identifizierten Übergänge demonstrieren die Stärken des QCL-Systems, mit dem sich vergleichsweise schwache Übergänge bedingt durch die ausreichende Sensitivität und die hohe spektrale Auflösung eindeutig experimentell bestimmen lassen. Die simultane Messung von Übergängen aus Grundzuständen und angeregten Niveaus eröffnet für die Flammendiagnostik interessante Möglichkeiten. Durch die eindeutige spektrale Zuordnung kann über eine einfache Boltzmann-Beziehung neben einer Speziesdetektion gleichzeitig die Temperatur bestimmt werden. Die bisherige Thermometrie bedarf immer eines separaten Experiments.

Neben den Absorptionen des Methan-Moleküls, können die verbleibenden Absorptionsbanden dem Wasser zugeordnet werden. Tabelle 7.4 zeigt die durch HITRAN2004 vorgenommene spektrale Zuordnung; die Übergänge sind vornehmlich aus dem  $2_0^1$  Schwingungsband und lassen sich auch im Fall des Wassers eindeutig zuweisen. Tabelle 7.4 zeigt die spektroskopische Zuordnung; dominant sind die Übergänge im  $2_0^1$ -Schwingungsband bei  $1276.62 \text{ cm}^{-1}$ .

Damit sind alle Signale bis auf eine Absorption bei  $1275.50 \text{ cm}^{-1}$  eindeutig zugewiesen. Bei der verbleibenden Absorption handelt es sich nach der HITRAN2004-Datenbank um den Übergang in den P(23) Rotationszustand im  $4_0^1 5_0^1 (\Sigma_u^+ - \Sigma_g^+)$  Schwingungsband des Acetylens.

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Vibrationsübergang	$J_{Ka'Kc'}$	$J''_{Ka''Kc''}$	integrierte Intensität
1276.71937	$2_0^1$	9 <sub>4,5</sub>	10 <sub>5,6</sub>	$6.62 \cdot 10^{-5}$
1276.62804	$2_0^1$	15 <sub>1,5</sub>	16 <sub>0,16</sub>	$1.82 \cdot 10^{-4}$
1276.62619	$2_0^1$	15 <sub>0,15</sub>	16 <sub>1,16</sub>	$5.45 \cdot 10^{-4}$
1276.55336	$2_0^1$	8 <sub>3,5</sub>	9 <sub>4,6</sub>	$3.75 \cdot 10^{-5}$
1275.73381	$2_1^2$	7 <sub>0,7</sub>	7 <sub>3,4</sub>	$1.70 \cdot 10^{-5}$
1275.66245	$2_0^1$	8 <sub>3,5</sub>	9 <sub>3,6</sub>	$1.38 \cdot 10^{-4}$

**Tabelle 7.4:** Spektroskopische Zuordnungstabelle der identifizierten Absorptionen des Wasser-Moleküls in der Methanflamme M3<sup>[229]</sup>.

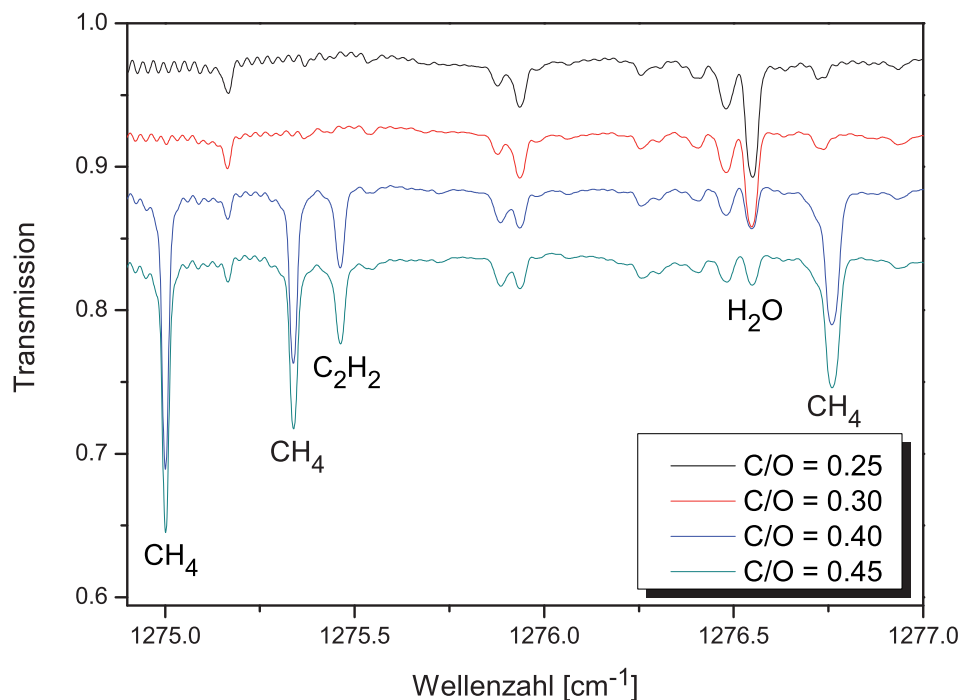
Die hier durchgeführte spektrale Analyse zeigt eine vollständige Identifikation der experimentell aufgenommenen Absorptionsspektren der Methanflammen im Bereich von 1274.2 bis 1277.6  $\text{cm}^{-1}$ . Es kann erstmals gezeigt werden, dass eine simultane Messung von drei wichtigen Hauptspezies (Methan, Wasser, Acetylen) in der Flammendiagnostik mit dem QCL-System möglich ist. Bislang konnte dies in der optischen Flammendiagnostik noch nicht realisiert werden. Dies ist besonders reizvoll, da etablierte Systeme mit klassischen Diodenlasern im nahen IR-Bereich bislang nur eine Spezies detektieren können und Diodenlaser im selben Spektralbereich wie der QCL-Laser einen ungemein hohen experimentellen Aufwand bedeuten.

### Vergleich verschiedener Stöchiometrien

Nachdem die Identifikation des untersuchten Spektralbereiches erfolgt ist, wird das QCL-System auf eine systematische Anwendbarkeit in der Flammendiagnostik hin untersucht. Ein besonderes Interesse besteht in der Verbrennungschemie an stöchiometrieabhängigen Verhalten und Tendenzen. Dazu werden zunächst die Methanflammen M1 bis M4 von mager nach fett untersucht. Abbildung 7.21 zeigt die aufgenommenen Spektren bei  $\text{HAB} = 1.5 \text{ mm}$ , was bei allen vier Flammen der Reaktionszone entspricht.

Der direkte Vergleich zeigt mehrere Trends der einzelnen Spezies. Die Absorption des Wassers bei 1276.62  $\text{cm}^{-1}$  ist bei der stöchiometrischen Flamme am stärksten und nimmt mit steigendem C/O-Verhältnis ab. Ab  $\text{C/O} = 0.4$  hat der Wert sein Minimum in dieser Flammenreihe erreicht.

Genau entgegengesetzt verhält es sich mit der Absorption des Methan-Moleküls; hier sind bei den ersten beiden Flammen M1 und M2 keine Absorptionen zu detektieren, während ab M3 die drei Übergänge bei 1275.04, 1275.38 und 1276.84  $\text{cm}^{-1}$  das Spektrum dominieren und bei M4, der brennstoffreichsten Flamme, einen maximalen Wert erreichen. Ebenfalls kann ab M3 bei 1275.50  $\text{cm}^{-1}$  der P(23) Übergang des Acetylens



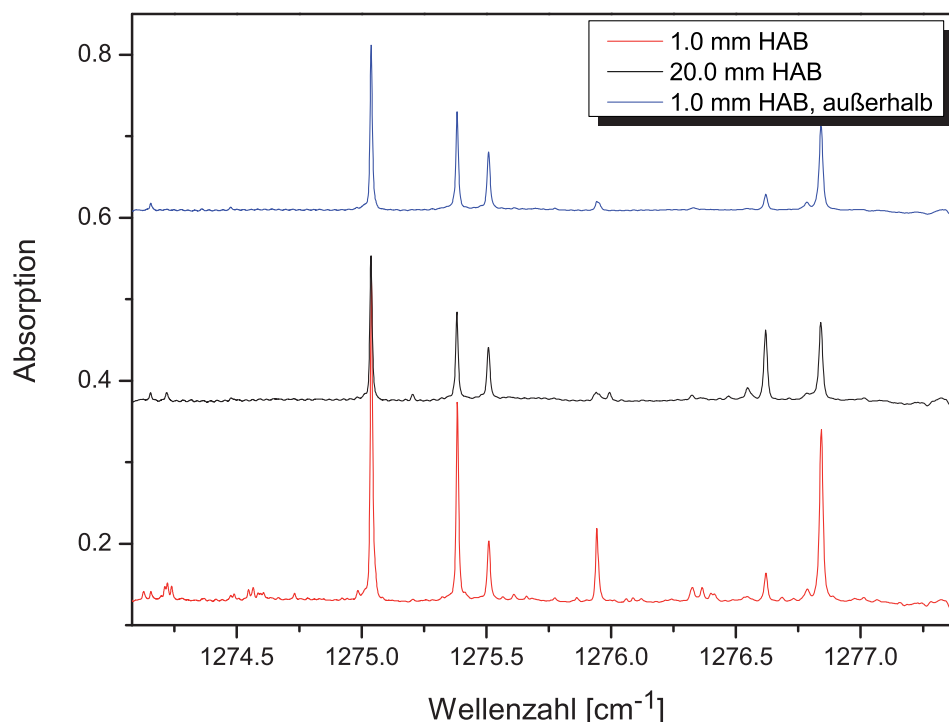
**Abbildung 7.21:** Die Abbildung zeigt einen vergrößerten spektralen Ausschnitt der Flammen M1 - M4 bei  $HAB = 1.5$  mm. Zu sehen ist die Transmission, die aus Gründen der Übersicht versetzt dargestellt ist. Die charakteristischen Absorptionen der drei dominanten Spezies sind zugeordnet.

detektiert werden, der ebenso wie das Methan-Molekül in der Methanflamme M4 die größte Absorption aufweist.

Die experimentell bestimmten Trends werden mit CHEMKIN-II Simulationen verglichen, wobei sich für Methan das GRI 3.0 Modell etabliert hat. Die beobachteten Trends können für alle drei untersuchten Spezies durch das Modell bestätigt werden. Das System eignet sich folglich gut für Trendbeobachtungen der drei untersuchten Spezies, die mit anderen Methoden nur mit erheblich mehr experimentellem Aufwand zugänglich gemacht werden können.

### Speziesprofile

Für die hier untersuchten vorgemischten, laminaren Flammen sind höhenabhängige Speziesprofile von größtem Interesse, da so eine Aussage über das Reaktionsverhalten getroffen werden kann. Wie die vorherige Untersuchung gezeigt hat, sind die Spektren der Flamme M4 am ergiebigsten an detektierbaren Spezies. Problematisch gestaltet sich bei einer detaillierten Analyse der Einfluss der sich anreichernden stabilen Spezies. Für eine bestmögliche Korrektur wurde für jede Messung in der Mitte der Flamme auch eine Messung außerhalb der Flamme auf gleicher Höhe durchgeführt, indem der Brenner aus der



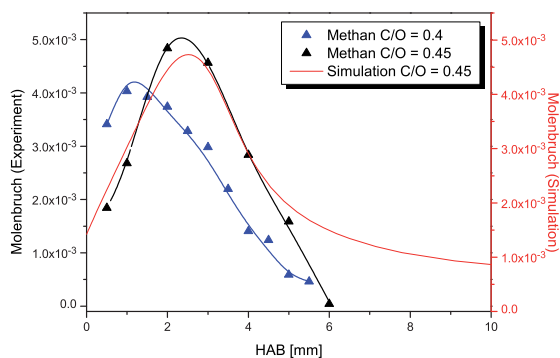
**Abbildung 7.22:** Verglichen werden drei in der Höhe versetzte Absorptionsspektren der Methanflamme M4. Die Spektren zeigen eine Messung in der Reaktionszone HAB = 1.0 mm, im Abgas HAB = 20 mm und neben der Flamme HAB = 1.0 mm, außerhalb.

optischen Achse herausbewegt wurde. Ausgewählte charakteristische Beispiele der Messreihen sind in Abb. 7.22 dargestellt. Deutlich sind bei der Messung in der Reaktionszone die "hot-band"-Übergänge des Methans zu sehen, die weder in der Messung außerhalb, noch im Abgas zu finden sind. Gleichermäßen auffällig ist das ausgeprägte Absorptionsspektrum außerhalb der Flamme. Das reale Flammenspektrum wird über eine Wichtung des Absorptionsweges durch Subtraktion der Messungen auf gleicher Höhe erhalten.

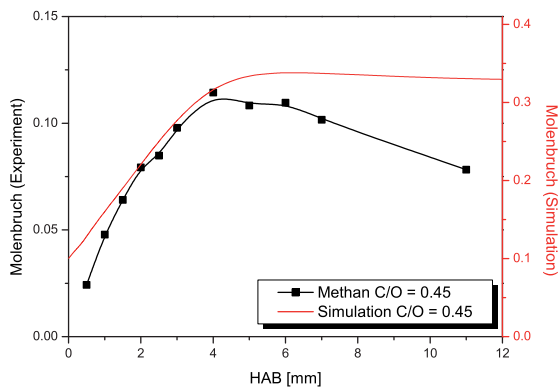
Über die integrierte Fläche der jeweiligen Absorptionslinien und Berechnung über die entsprechenden Zustandssummen werden die in Abb. 7.23 und 7.24 präsentierten Speziesprofile erhalten. Der Vergleich findet mit der schon zuvor verwendeten CHEMKIN-II Simulation und GRI 3.0 Mechanismus statt. Modell und Simulation beschreiben die maximalen Molenbruchkonzentrationen im Rahmen der Messgenauigkeiten sehr gut. Auch der Verlauf für Wasser wird vom Modell sehr gut wiedergegeben - lediglich beim Methan müssen in der Absolutposition und dem Trendverhalten bei der Flamme M4 Abstriche gemacht werden. Für die Detektion von Acetylen reicht die Sensitivität des vorhandenen Aufbaus nicht aus, da nach der gewichteten Einbeziehung der angereicherten Spezies keine sinnvollen Profile erhalten werden können.

Mit den hier durchgeführten Messungen kann gezeigt werden, dass ein quantitativer





**Abbildung 7.23:** Dargestellt sind die Höhenprofile des Methan-Moleküls in der M3 und M4 Flamme; verglichen wird mit der CHEMKIN-II Simulation mit GRI 3.0 Mechanismus.



**Abbildung 7.24:** Höhenprofil von Wasser der Methanflamme M4. Der Vergleich des experimentellen Profils findet mit einer CHEMKIN-II Simulation unter Verwendung des modifizierten DLR-Mechanismus statt.

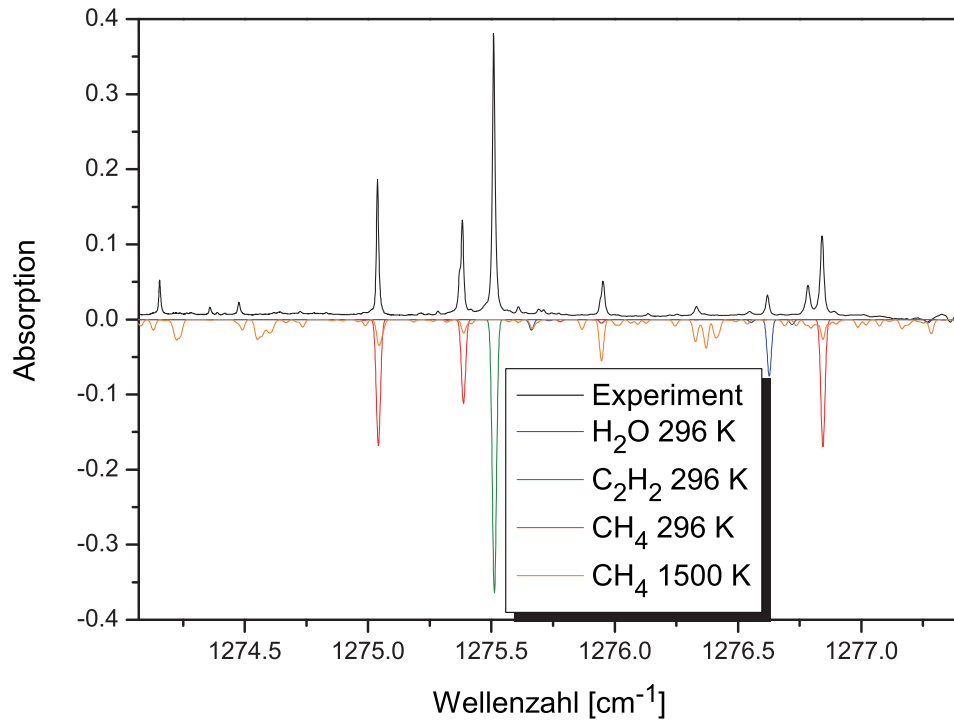
Einsatz des QCL-Systems in der Flammendiagnostik möglich ist, womit es hervorragend für Untersuchungen von Verbrennungsprozessen geeignet ist.

#### 7.4.2.2 Brennstoff: Propen

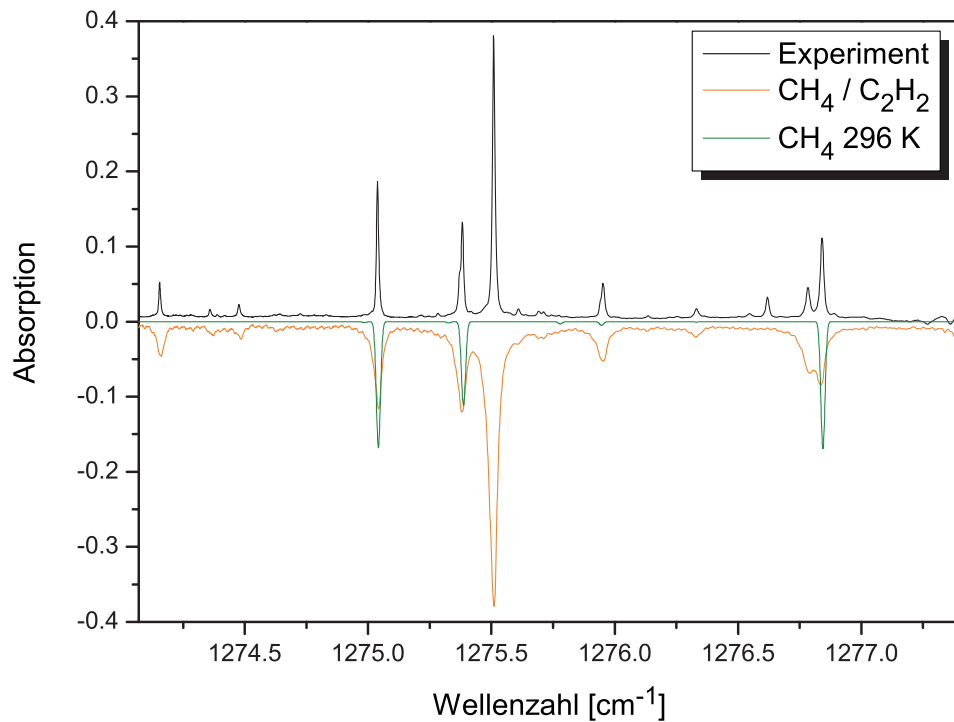
##### Spektroskopische Zuordnung des Absorptionsspektrums

Nach der ausgiebigen Untersuchung des Brennstoffs Methan, werden mehr Brennstoffe auf neue Spezies und generelle Eignung des experimentellen Aufbaus untersucht. Zunächst wird die Flamme P5 mit Propen als Brennstoff eingesetzt; das experimentell bestimmte Absorptionsspektrum ist in Abb. 7.25 mit den entsprechend gefalteten HITRAN2004-Daten aufgeführt. Auch hier lassen sich alle Absorptionen Methan, Wasser und Acetylen zuweisen, womit auch in Propen als Brennstoff eine simultane Messung der drei Spezies möglich ist. Allerdings sind im Spektrum drei Absorptionen bei  $1274.37$ ,  $1275.95$  und  $1276.79 \text{ cm}^{-1}$ , die nicht über die HITRAN2004-Datenbank identifiziert werden können.

Aufschluss geben Referenzmessungen, die in Abb. 7.26 gezeigt werden. Zum Vergleich wird ein Spektrum einer Mischung aus Methangas und Acetylgas verwendet, das von Prof. Duxbury von Untersuchungen an einem Plasma-Reaktor in Bristol zur Verfügung gestellt wird. Um die Absorptionen des Methans zu identifizieren, werden die bekannten Absorptionen des Methans ebenfalls in der Abbildung aufgeführt. Der Vergleich zeigt eindeutig, dass die unbekanntes Absorptionen dem Acetylen zuzuordnen sind. Tabelle 7.5 zeigt die neu zugeordneten Übergänge:



**Abbildung 7.25:** Hochauflösendes Absorptionsspektrum der Propenflamme P5 bei HAB = 20 mm.



**Abbildung 7.26:** Eine eindeutige spektrale Zuordnung der P5 Flamme erfolgt mit Vergleichsmessungen mit reinem Methangas und einer Referenzmessung mit Acetylen und Methan.

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Vibrationsübergang	Rotationsübergang
1276.79005	$4_0^1 5_1^2 (\Pi_g - \Pi_u)$	P(18,e)
1275.95852	$4_0^1 5_1^2 (\Pi_g - \Pi_u)$	P(19,f)
1275.51215	$4_0^1 5_0^1 (\Sigma_u^+ - \Sigma_g^+)$	P(23)
1274.37459	$4_1^2 5_0^1 (\Pi_u - \Pi_g)$	P(24,f)

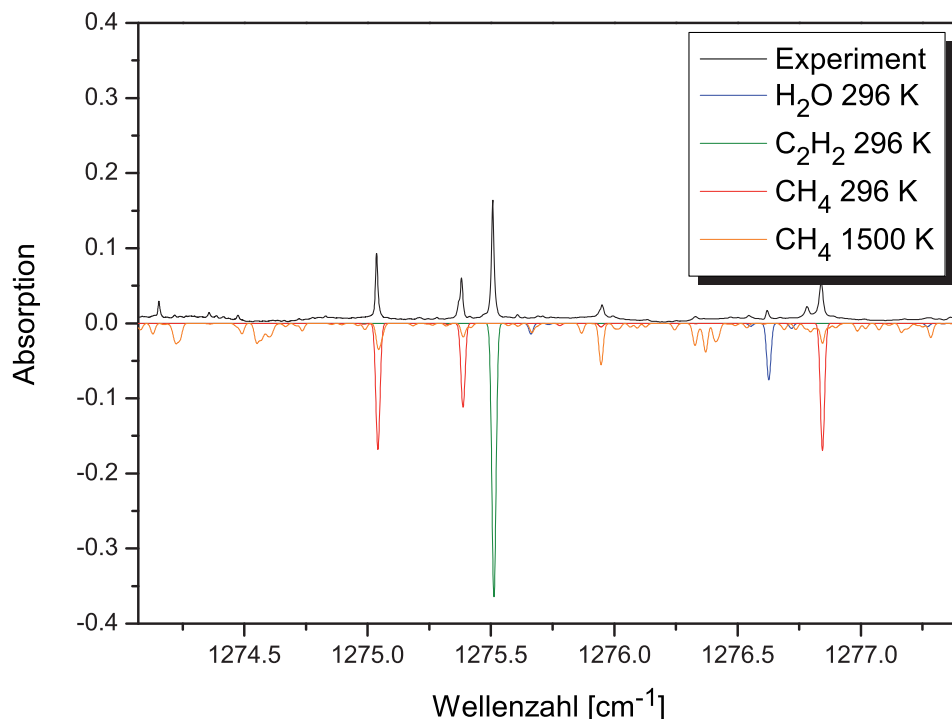
**Tabelle 7.5:** Zugeordnete Übergänge des Acetylen-Moleküls in der Propenflamme P5 durch ein experimentelles Vergleichsspektrum mit einer Gasmischung aus Methan und Acetylen<sup>[229]</sup>.

#### 7.4.2.3 Brennstoff: *cyclo*-Penten

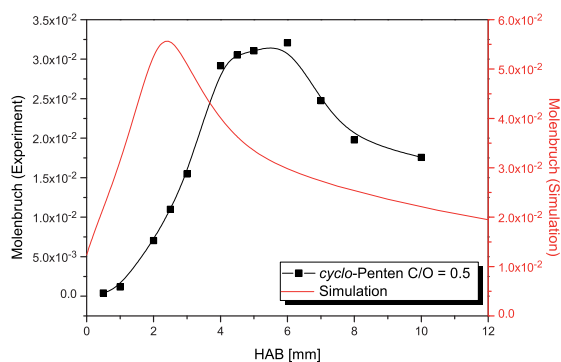
##### Spektroskopische Zuordnung des Absorptionsspektrums

Abbildung 7.27 zeigt das Absorptionsspektrum von Flamme cP4 bei  $\text{HAB} = 20 \text{ mm}$ . Der Vergleich mit den gefalteten HITRAN2004-Spektren zeigt auch für diesen Brennstoff, die charakteristischen Absorptionen von den identifizierten Spezies Methan, Acetylen und Wasser.

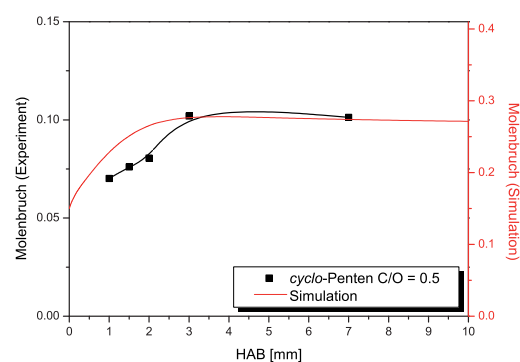
Im Vergleich zu den Brennstoffen Methan und Propen sind die Absorptionen der jeweiligen Spezies insgesamt deutlich schwächer, wobei Acetylen bei  $1275.51 \text{ cm}^{-1}$  die stärkste Absorption aufweist. Weitere Spezies können in den hier aufgenommenen Spektren nicht bestimmt werden.



**Abbildung 7.27:** Hochauflösendes Absorptionsspektrum von Flamme cP4 bei  $\text{HAB} = 20 \text{ mm}$ .



**Abbildung 7.28:** Höhenprofil des Acetylen-Moleküls in der cP4 Flamme. Die experimentellen Daten werden mit einer CHEMKIN-II Simulation des modifizierten DLR-Mechanismus verglichen.



**Abbildung 7.29:** Grafische Darstellung des Höhenprofils des Wasser-Moleküls in der cP4 Flamme; der Vergleich findet mit der numerischen CHEMKIN-II Simulation unter Verwendung des modifizierten DLR-Mechanismus statt.

### Speziesprofile

Die Absorptionen von Acetylen und Wasser sind in den aufgenommenen Spektren derart ausgeprägt, dass eine quantitative Bestimmung angegangen wird. Dazu wird wieder für jede Höhe ein Absorptionsspektrum in der Flamme und parallel zur Flamme aufgenommen. Über eine Wichtung des Absorptionsweges werden nun die absorbierenden Spezies in der Flamme erhalten. Die Berechnung der Molenbrüche erfolgt über den bekannten Weg der Berechnung der Boltzmann-Verteilung und der jeweiligen Zustandssummen. Für Acetylen ist das erhaltene Höhenprofil in Abb. 7.28 abgebildet.

Die maximale Konzentration liegt im Experiment bei einem Molenbruch von  $3.2 \cdot 10^{-2}$ , die im Rahmen der Messgenauigkeiten sehr gut mit den CHEMKIN-II Rechnungen von  $5.5 \cdot 10^{-2}$  übereinstimmt. Auch der Verlauf der beiden Profile zeigt eine gute Übereinstimmung. Lediglich die absolute Position weist gravierende Diskrepanzen auf bei dem das Maximum der Kurven um 3 mm verschoben ist. Ursachen hierfür scheint eine unzureichende Ortsauflösung bei der Messung zu sein - es hat sich bei der Gewichtung gezeigt, dass tendenziell die äußere Messung zu stark gewichtet ist und das Profil deutlich beeinflusst. Vermutlich findet eine Teilabsorption noch in der Flamme statt, da der Brenner aus geometrischen Gründen bei einem mehrfachen Durchgang nicht gänzlich aus der Flamme herausgenommen werden kann.

Ein ähnliches Bild zeigt sich auch bei der Bestimmung des Höhenprofils von Wasser. Auch hier ist der Maximalwert des Molenbruchs mit 0.1 unter dem des simulierten Wertes mit 0.27; ein Grund für diese Abweichung ist vor allem in der Messung selbst zu sehen, da das angereicherte Wasser einen signifikanten Teil des Spektrums ausmacht und

nach einer gewichteten Subtraktion nur noch vergleichsweise kleine Werte übrig bleiben. Dafür werden Verlauf und Absolutposition gut von der Simulation wiedergegeben. Die durchgeführten Messungen zeigen die Grenzen des QCL-Systems, dessen Sensitivität nicht für alle Flammen ausreichend ist. Während die Absorptionen mit Methan und Propen als Brennstoff noch sehr aussagekräftig sind, ist eine Methan- und Wasserbestimmung für die *cyclo*-Pentenenflammen nicht möglich. Allerdings besteht noch großer Optimierungsbedarf am experimentellen Aufbau, mit dem durch eine bessere Subtraktion der angereicherten Spezies eine höhere Sensitivität erreicht werden kann.

#### 7.4.2.4 Brennstoff: Ethanol

#### Spektroskopische Zuordnung des Absorptionsspektrums

Für die Messungen mit Ethanol als Brennstoff ergibt sich ein ähnliches Bild, wie bei den Brennstoffen zuvor. Die Messung erfolgte an der fetten Ethanolflamme E3 bei 50 mbar. Abbildung 7.30 zeigt ein typisches Absorptionsspektrum im Abgas bei 20 mm über der Brenneroberfläche. Die charakteristischen Absorptionen der stabilen Spezies sind auch hier vorhanden, wobei die Intensitäten mit Maximalwerten von 0.1 deutlich unter dem

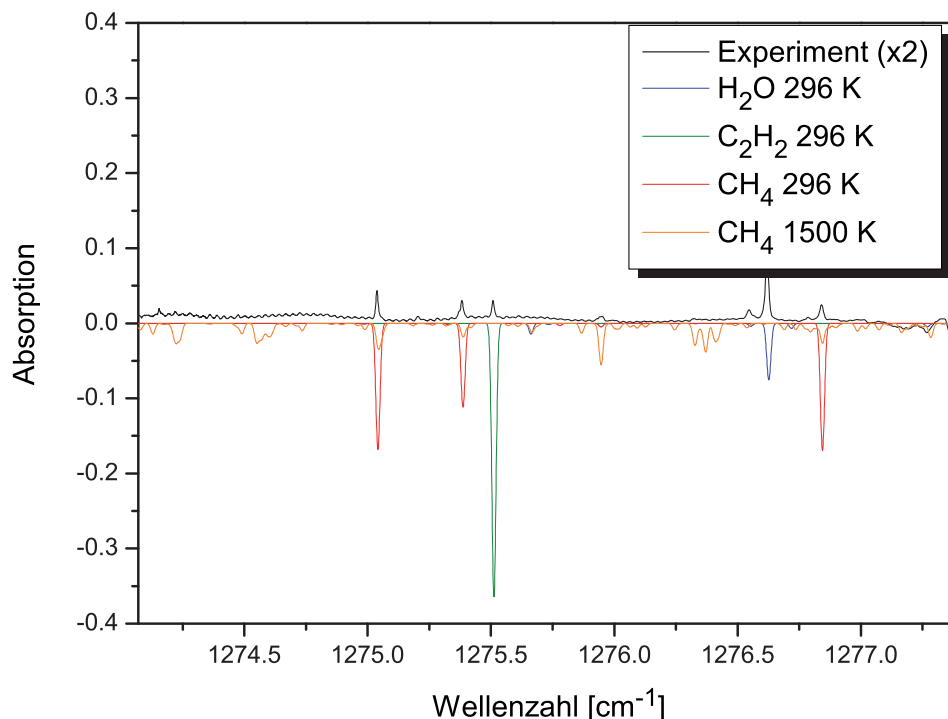
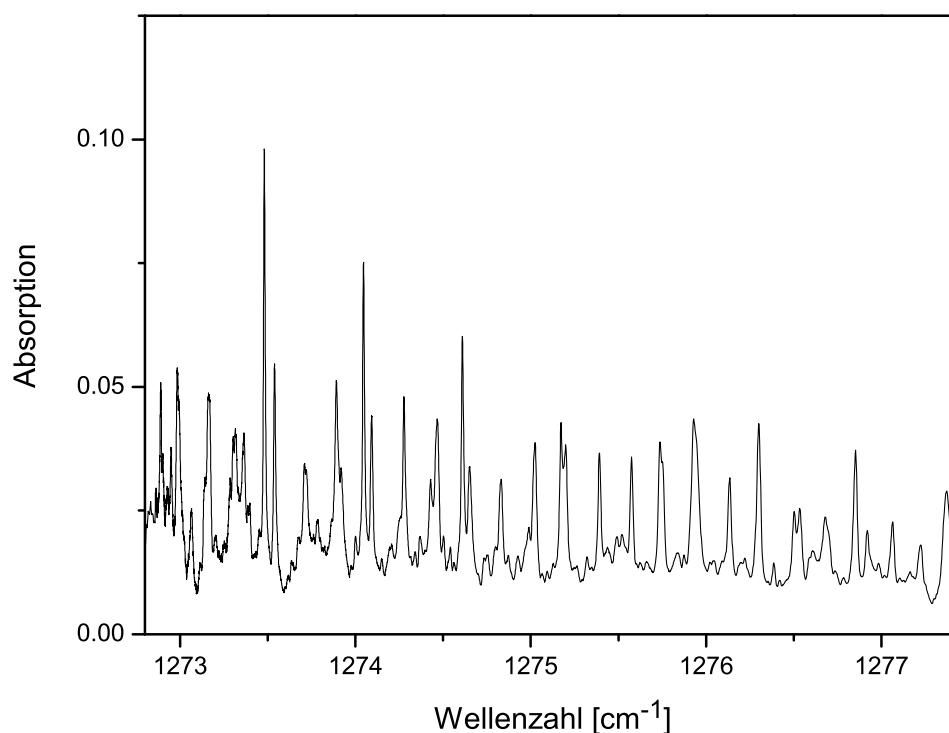


Abbildung 7.30: Hochauflösendes Absorptionsspektrum von Flamme E3 bei HAB = 20 mm.



**Abbildung 7.31:** Hochauflösendes Absorptionsspektrum von Ethanol in der Gasphase bei 20 mbar.

anderer Brennstoffe liegen. Somit ist auch in diesen Flammen eine simultane, quantitative Detektion von Methan, Acetylen und Wasser prinzipiell möglich. Weitere Messungen der Ethanolflammen sind zwar mit unterschiedlichen Stöchiometrien und Drücken erfolgt, liefern jedoch keine neuen spektralen Informationen. Der zu erwartende Trend der geringeren Absorptionen bei niedrigeren C/O-Verhältnissen kann experimentell bestätigt werden, wie Messungen an der Ethanolflamme E1 zeigen.

### Untersuchung des reinen Brennstoffes

Im Vergleich zu den anderen Brennstoffen weist Ethanol selbst Absorptionsbanden in dem untersuchten Spektralbereich von 1274 bis 1278 cm<sup>-1</sup> auf. Dazu wurde Ethanol über die Matrix des McKenna-Brenners bei 125 °C in die evakuierte Kammer mit einem Fluss von 1 ml/min geleitet. Das in Abb. 7.31 aufgenommene Spektrum zeigt einen hochauflösenden Ausschnitt des Ethanols. Vergleiche mit den Flammenspektren zeigen, dass die Absorptionsbanden in den hier durchgeführten Flammenmessungen nicht detektiert werden können, da die Absorptionsquerschnitte für die hier aufgebrauchte Sensitivität des Systems zu gering sind. Eine weitere Optimierung der Sensitivität des Systems, schließt die Möglichkeit der Eduktüberwachung allerdings nicht aus.

### Gemischte Brennstoffe: Ethanol/Propen

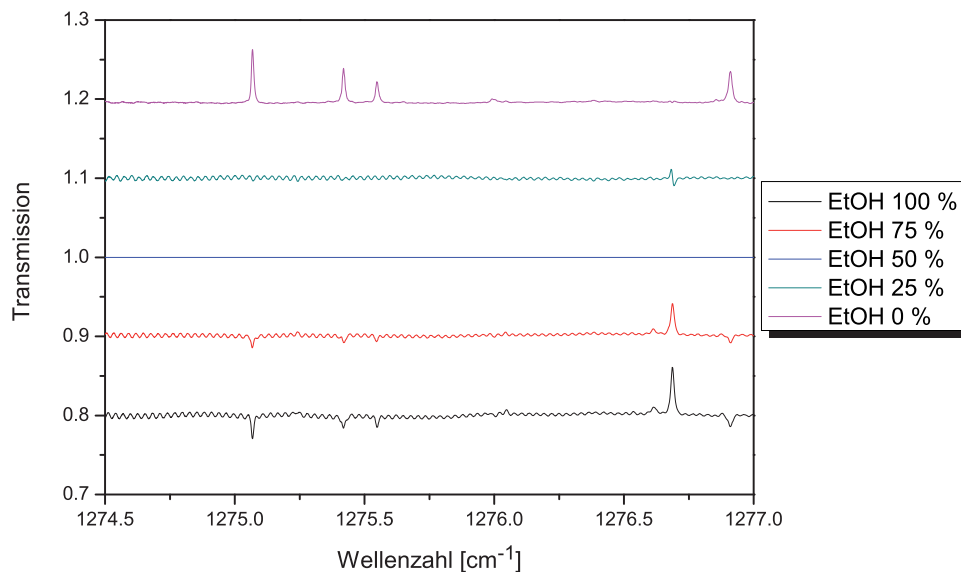
Hier soll kurz anhand von Flammen mit mehreren Brennstoffen eine weitere Einsatzmöglichkeit des QCL-System demonstriert werden. In einer Zusammenarbeit haben Kohse *et al* und Wang *et al*. Ethanol zu Propenflammen dotiert und im Niederdruck massenspektrometrisch untersucht und charakterisiert<sup>[14]</sup>. Dabei wird eine Propenflamme mit C/O = 0.77 bei 50 mbar in definierten Schritten mit Ethanol dotiert. In den hier durchgeführten Experimenten werden fünf Flammensysteme in Tab. 7.6 aufgelistet und sind am bestehenden Niederdruckbrennersystem auf einen Trendverlauf der Spezies untersucht worden.

Flamme	Ethanol	Propen
EP1	100 %	0 %
EP2	75 %	25 %
EP3	50 %	50 %
EP4	25 %	75 %
EP5	0 %	100 %

**Tabelle 7.6:** Untersuchte Mischflammensysteme mit Propen und Ethanol als Brennstoff bei 40 mbar; das C/O-Verhältnis liegt bei 0.5.

Mit dem verwendeten QCL-System lassen sich innerhalb weniger Minuten Aussagen über die Verhältnisse dreier wichtiger Produkte treffen. Abbildung 7.32 zeigt die Transmissionsspektren der jeweiligen Flammen im Abgas bei 25 mm über der Brenneroberfläche, in dem die charakteristischen Absorptionen von Methan, Acetylen und Wasser zu identifizieren sind. Als Referenz wird in diesem Beispiel EP3 verwendet, um das Trendverhalten der Spezies herauszuarbeiten. Wird von EP3 ausgehend mehr Propen beigemischt, reduziert sich der Wasseranteil in der Flamme bis bei der reinen Propenflamme der geringste Anteil von den fünf Systemen zu finden ist. Bei Zugabe von Ethanol nimmt der Wasseranteil zu und erreicht bei der reinen Ethanolflamme den Maximalwert. Genau entgegengesetzt verhält sich der Trend bei Methan und Acetylen, die beide in der reinen Propenflamme eine maximale Konzentration aufweisen und in der Ethanolflamme unter der Detektionsgrenze liegen.

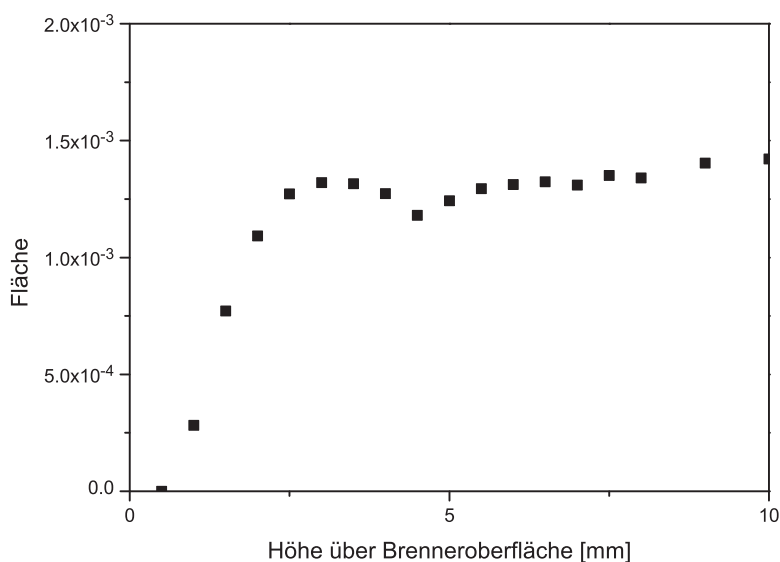
Die hier vorgestellte Methode demonstriert eine weitgehend kalibrationsfreie Methode zur Trendabschätzung von Spezies, die auch das Potential hat, quantitative Bestimmungen zu ermöglichen.



**Abbildung 7.32:** Transmissionsspektren der fünf untersuchten Mischflammsysteme. Als Referenz wird das EP3-System mit 50 % Ethanol und 50 % Propen verwendet.

### Speziesprofile

Wie bereits erwähnt, sind die Konzentrationen von Methan und Acetylen in der Ethanolflamme im Vergleich zu den anderen untersuchten Brennstoffen nicht sonderlich ausgeprägt. Wasser hingegen ist in größeren Anteilen vorhanden. Abbildung 7.33 zeigt ein Höhenprofil von Wasser in der Ethanolflamme bei 40 mbar. Deutlich ist die Bildung bis zu einem Maximalwert zu sehen, der dann im Abgas den für stabile Produkte erwarteten



**Abbildung 7.33:** Höhenprofil von Wasser in einer Ethanolflamme mit einem C/O-Verhältnis von 0,5 bei 40 mbar.



Verlauf zeigt. Das hier erhaltene Profil gibt somit für den Molenbruch keine Absolutwerte wieder, sondern die integrierte Fläche der Absorption des  $2_0^1$  Übergangs, die den quantitativen Verlauf in der Flamme gut wiedergibt. Für zukünftige Messungen ist eine quantitative Bestimmung sinnvoll, wenn die Absorption des angereicherten Wassers in der Brennerkammer bestimmt werden kann. Eine mögliche Strategie ist die simultane Messung der angereicherten Spezies durch eine parallele Messung neben der Flamme; aufgrund der hohen Intensitäten der QC-Laser ist eine Strahlteilung realisierbar, um eine quantitative Online-Detektion in der Flamme durchzuführen.

## 7.5 Ausblick

Aufbauend auf diese Ergebnisse sind zahlreiche Erweiterungen für diagnostische Zwecke, Möglichkeiten in der optischen Spektroskopie und Anwendungen in der katalytischen Verbrennung an Oberflächen denkbar. So konnten 2006 Ashfold *et al.* zeitaufgelöste Reaktionsaufläufe in plasmagestützten CVD-Abscheidungsprozessen mittels eines  $8\ \mu\text{m}$  Quantenkaskadenlasers untersuchen; zu den detektierten Spezies gehören Acetylen und Methan<sup>[236]</sup>. Diese ersten Pionierexperimente auf dem Gebiet der CVD zeigen den technisch günstigen Einsatz der Lasersysteme in der angewandten Prozessüberwachung.

Im diagnostischen Flammenbereich sind sowohl Möglichkeiten in der Speziesdetektion, als auch in der Thermometrie vorhanden. So bietet die simultane Messung der "hot-band"-Übergänge des Methan-Moleküls mit den regulären Absorptionen die Möglichkeit, auf einfache Weise über die Boltzmann-Verteilung die Temperatur zu bestimmen. Dies ist in Anbetracht der limitierten Möglichkeiten der Thermometrie äußerst reizvoll, da keine zusätzlichen Messungen benötigt werden und die Daten direkt aus den Spektren entnommen werden können. Die Einschränkung der starken Lokalisierung der "hot-band"-Übergänge ist zwar ein gravierender Negativpunkt, trotzdem werden für einen großen interessanten Bereich Temperaturen erhalten.

Großes Potential bietet die Speziesdetektion, die durch Optimierung der örtlichen Auflösung und besonders in der Reduktion der sich anreichernden stabilen Spezies in der Brennerkammer an Sensitivität gewinnen kann. Auch ist die Detektion weiterer Spezies wie Formaldehyd in Betracht zu ziehen, das in dem untersuchten Spektralbereich charakteristische Absorptionen hat. Durch eine Verbesserung der Sensitivität und des Signal-Rauschverhältnisses liefert das QCL-System alle Voraussetzungen für eine quantitative Detektion, die von immenssem Interesse für die Flammendiagnostik ist. Formaldehyd ist

nicht nur ein wichtiges Produkt, sondern kann zuverlässig mit optischen und massenspektrometrischen Untersuchungen nachgewiesen werden und bildet damit ein wichtiges Bindeglied zwischen den einzelnen Messverfahren.

Insbesondere die Kombination mit den in dieser Arbeit vorangegangenen Untersuchungen in der Cavity Ring-down-Spektroskopie ist reizvoll, da der enorme Sensitivitätsgewinn neue Facetten in der Verbrennungsdiagnostik eröffnet. Die ersten Arbeiten von Kosterev und Paldus nutzen continuous-wave Quantenkaskadenlaser für die Detektion von NO und Ammoniak in Trägergasen, wobei ein Detektionslimit im unteren ppb-Bereich erreicht werden<sup>[237,238]</sup>. Der erste gepulste Einsatz wurde von Tulip *et al.* 2006 berichtet, die mit einem 30 ns Puls bei  $970\text{ cm}^{-1}$  bis zu 50 ppb Ammoniak im menschlichen Atem für medizinische Zwecke mittels der CRD-Spektroskopie nachweisen konnten<sup>[239]</sup>. Ein Einsatz in der Flammendiagnostik wird durch die hier aufgezeigten Arbeiten nicht nur möglich, sondern bietet Möglichkeiten, die bislang mit anderen Methoden nicht realisierbar sind. Neben dem hochsensitiven Nachweis verschiedener Spezies ist insbesondere die theoretisch mögliche quantitative Detektion chemilumineszenter Spezies ein signifikanter Beitrag zur Verbrennungsforschung.



## Kapitel 8

# Zusammenfassung und Ausblick

Die Untersuchung von Minoritätenspezies ist für das Verständnis von Verbrennungsprozessen von grundlegender Bedeutung, stehen sie doch am reaktionskontrollierenden Beginn der ablaufenden Verbrennungschemie. Deshalb wurde eine Apparatur für quasi-simultane Cavity Ring-down- und laserinduzierte Fluoreszenz-Messungen aufgebaut und für die Detektion von Minoritätenspezies in laminaren Niederdruckflammen eingesetzt. Der Aufbau ermöglicht effiziente und systematische Analysen und besticht durch die Nutzung der Vorteile beider komplementären Verfahren. Mit der vorliegenden Arbeit wird somit nicht nur ein wesentlicher Beitrag im Verständnis der Flammenchemie geliefert, sondern es werden zusätzlich wichtige Impulse im Bereich der Verbrennungsdiagnostik präsentiert.

Neben dem Neuaufbau des Messsystems konnten die einzelnen Techniken durch zahlreiche Modifikationen entscheidend verbessert und für die Bedürfnisse angepasst werden, so dass effizientere und präzisere Experimente vorgenommen werden können. Dabei konnte im Bereich der methodischen Entwicklung die planare LIF-Technik wieder aufgebaut und der experimentelle Aufwand der Fluoreszenzmessungen minimiert werden.

Auf Seiten der CRD-Technik ist mit der Neuentwicklung der Steuer- und Analysesoftware KWYJIBO ein entscheidender Schritt in der Automatisierung, Benutzerfreundlichkeit und Reproduzierbarkeit der Cavity Ring-down-Messungen vollzogen. So erlaubt die neu programmierte Steuerzentrale die Kontrolle über Einzelkomponenten wie den Farbstofflaser oder die Wahl der Brennerposition und ermöglicht parallel zur Messung die Auswertung der aufgenommenen Messdaten. Durch den Programmaufbau gestalten sich sowohl Wartung als auch Implementierung neuer Geräte und Funktionen entscheidend übersichtlicher und flexibler. Neben der Inbetriebnahme einzelner Komponenten ist insbesondere das neu installierte Oszilloskop zu nennen, das als Herzstück der Cavity

Ring-down-Apparatur wesentliche technische Fortschritte hinsichtlich der Datenaufnahme bietet und zudem neue Impulse für Auswertestrategien liefert.

Ein tiefer greifendes Verständnis der CRD-Methode wird anhand des "nicht-resonanten"-Effektes erhalten, der zu einem Versatz der Basislinie bei den Absorptionmessungen führt. Es werden systematische Untersuchungen für verschiedene Brennstoffe und Wellenlängen auf dem Gebiet vorgestellt und die Mie-Streuung sowie eine breitbandige Untergrundabsorption durch andere Spezies als Ursache identifiziert.

Darüber hinaus konnte im Rahmen der Arbeit erstmals ein Quantenkaskadenlasersystem für diagnostische Zwecke in der Flammenforschung eingesetzt und damit der mittlere IR-Bereich für die Untersuchungen der Niederdruckflammen erschlossen werden. Im Vergleich mit anderen Lasersystemen brilliert der hier vorgestellte experimentelle Aufbau durch seine kompakte Bauweise und die einfache Handhabung. Analog zur CRDS konnte auch hier der Absorptionsweg und damit die Sensitivität des Systems durch die Implementierung einer Herriott-Zelle gesteigert werden. Der erste Einsatz in der Verbrennungsforschung liefert wesentliche Erkenntnisse in der Speziesdetektion. Die Auswertung zeigt, dass eine simultane Messung von Methan, Acetylen und Wasser in diesem Spektralbereich ohne aufwendige Kalibrierungen innerhalb weniger Sekunden möglich ist; bedingt durch den intra-gepulsten Betrieb ist kein zeitintensives Durchstimmen der Wellenlänge wie bei den klassischen Pump- und Farbstofflaser-Kombinationen nötig. Es werden erste quantitative Höhenprofile der eindeutig spektroskopisch identifizierten Spezies präsentiert. Im Rahmen dieser Arbeit ist damit ein neues wertvolles Werkzeug für die Verbrennungsdiagnostik geschaffen, das mit einfachem Aufbau Schlüsselspezies der Verbrennungsprozesse zugänglich macht und enormes Entwicklungspotential aufweist.

Weitere Erkenntnisse sind auf dem Gebiet des Datenvergleichs zwischen invasiven und nichtinvasiven Methoden vorgenommen worden. Verglichen wurden optische CRD-Profile mit EI-MBMS- und PI-MBMS-Höhenprofilen des  $\text{CH}_3$ -Radikals und Formaldehyd-Moleküls für Ethanol- und Propenflammen, die im Rahmen der Messbedingungen eine überraschend gute Übereinstimmung in den Molenbrüchen aufweisen. Unterschiede sind im Bereich der Position und der Profilform zu verzeichnen, die aufgrund des invasiven Eingriffs in die Flamme zustande kommen. Die Messungen am Formaldehyd-Molekül zeigen, dass es für eine künftige, systematische Studie geeignet ist und die Möglichkeit zur Quantifizierung derartiger Probeentnahmeeffekte besteht.

Die Grundlage der hier präsentierten quantitativen Ergebnisse bildet die genaue Kenntnis des Temperaturverlaufs in der Flamme. Im Rahmen dieser Arbeit konnten drei nichtinvasive Techniken zur Temperaturbestimmung erfolgreich angewendet werden, wobei erstmals die CH-CRDS-Thermometrie in Niederdruckflammen durchgeführt wurde.

Für systematische Untersuchungen hat sich die CRDS-Thermometrie als nicht geeignet herausgestellt, da durch die intrinsischen OH- bzw. CH-Radikale der Messbereich in den Flammen stark eingeschränkt und der experimentelle Aufwand im Vergleich zum Ergebnis unverhältnismäßig groß ist. Daher wurden die Temperaturen der hier untersuchten Flammensysteme zuverlässig und präzise mittels der NO-LIF-Spektroskopie bestimmt.

Die vorgestellten methodischen Entwicklungen wurden in der vorliegenden Arbeit für systematische Untersuchungen zur Minoritätenspeziesdetektion an vier verschiedenen Brennstoffen mit jeweils unterschiedlichen Zusammensetzungen angewandt. Die insgesamt 16 charakterisierten Flammen bieten damit eine umfangreiche Datenbasis für Trenduntersuchungen und Simulationsvergleiche. Die gewählten Brennstoffe decken verschiedene Bereiche der modernen Verbrennungsforschung ab, die vom alternativen "Biotreibstoff" Ethanol über grundlegend mechanistische Betrachtungen anhand des Methans bis hin zur Untersuchung von Rußbildungsprozessen anhand der Brennstoffe Propen und *cyclo*-Penten reichen.

In der vorliegenden Arbeit konnten das CH-Radikal, das CH<sub>3</sub>-Radikal, das CH<sub>2</sub>O-Molekül und das C<sub>2</sub>-Molekül in den untersuchten Flammen erfolgreich detektiert und eindeutig spektroskopisch zugeordnet werden.

Aufgrund des prädissoziativen Charakters des CH<sub>3</sub>-Radikals ist die angewandte CRD-Methode ideal für die quantitative Bestimmungen. Durch Simulationen des Spektrums mit PGOPHER konnte das CRD-Absorptionsspektrum simuliert und eindeutig dem CH<sub>3</sub> im untersuchten UV-Bereich zugeordnet werden. Geringe Spiegelreflektivitäten zeigen dabei die Grenzen der CRD-Methode, wodurch aufgrund von Untergrundabsorptionen für die *cyclo*-Pentenmessungen keine Auswertung erfolgen konnte.

Darüber hinaus konnte CH in zwei unterschiedlichen spektroskopischen Banden (B-X und A-X) nachgewiesen werden. Die systematische Quantifizierung ist mit der CRD-Methode für alle Flammen erfolgt.

Es zeigt sich, dass CH und C<sub>2</sub> für leicht brennstoffreiche Flammen ein fast identisches Höhenprofil aufweisen, während für fette Brennstoffgemische das Maximum des C<sub>2</sub>-Profils dem von CH vorgelagert ist. Dies widerspricht den bisherigen Erkenntnissen und wird durch numerische Simulationsrechnungen (CHEMKIN-II) nicht wiedergeben; dieser Trend kann erstmals für verschiedene Brennstoffe bestätigt werden.

Die oben genannten Vergleiche der experimentellen Daten mit Verbrennungsmechanismen bilden eine weitere wichtige Facette im Verständnis der Flammenchemie. In dieser Arbeit werden die Daten mit drei etablierten Mechanismen verglichen; eine besondere Bedeutung kommt dabei dem speziell für länger-kettige Brennstoffe in Zusammenarbeit

mit dem DLR entwickelten Reaktionsmechanismus zu, der in dieser Arbeit um  $C_2$  erweitert werden konnte. Die Untersuchungen zeigen eine gute Übereinstimmung für das CH-Radikal, und eine mäßig gute Beschreibung der experimentellen  $C_2$ -Daten.

Die umfassenden Vergleiche zeigen, dass simulierte Trends in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen vorliegen, aber einzelne Fragestellungen nur unzureichend beantwortet werden. So ist eine Systematik in der Wiedergabe der experimentellen Daten auch bei den intensiv betrachteten CH- und  $C_2$ -Profilen nicht ersichtlich. Die Untersuchungen am  $CH_3$ -Radikal zeigen gravierende Mängel in der Simulation, die sowohl im Bereich der Position, des Verlaufs und der Konzentration liegen; gleiches gilt für das untersuchte  $C_2$ -Molekül in den etablierten Mechanismen. Es kann die Frage aufgeworfen werden, wie einzelne Ergebnisse der Simulation zu bewerten sind, wenn schon signifikante Minoritätenspezies der hochkomplexen Verbrennung mit Abweichungen zum Experiment behaftet sind. Die Unzulänglichkeiten in der theoretischen Beschreibung der experimentellen Daten ist dabei nicht auf die Reaktionsmodelle allein zurückzuführen, sondern verdeutlichen die Grenzen des modernen Verständnisses der Verbrennungsprozesse. Zwar werden Trends von den langjährig entwickelten und etablierten Modellen gut wiedergegeben, aber einzelne Fragestellungen, wie die CH/ $C_2$ -Korrelation in Kombination mit den Isotopenexperimenten, bleiben offen.

Vor diesem Hintergrund gewinnt die vorgestellte Radikalpool-Theorie an Bedeutung, stellt sie doch einen weiteren vereinheitlichenden, globalen Ansatz in der Analyse der Verbrennungsschemie dar. So werden mit dieser Arbeit die ersten experimentellen Beiträge zur Überprüfung der neuen Theorie anhand verschiedener Brennstoffe geliefert. In der Tat hält die Theorie den hier gewonnenen Erkenntnissen in vielen Bereichen stand und liefert wesentliche Erklärungen der CH/ $C_2$ -Korrelation, die mit den bisherigen Modellen nicht zufriedenstellend erklärt werden kann. Die Auswertungen zeigen aber auch die Grenzen der Theorie auf, wenn verschiedene Brennstoffe betrachtet werden und verdeutlichen, dass weitere Ausführungen an der Theorie benötigt werden, um alle Trends der experimentellen Daten wiedergeben zu können.

Die ersten Arbeiten auf dem Gebiet der Verschmelzung der Radikalpool-Theorie mit den gängigen Modellvorstellungen sind in dieser Arbeit für den etablierten DLR-Mechanismus vorgenommen. Durch die Implementierung signifikanter Reaktionsgleichungen und aktualisierter Konstanten können die experimentellen Daten besser durch Simulationen reproduziert werden. Damit ist der Grundstein für künftige Arbeiten gelegt, um durch weitere Modifikationen der bestehenden Mechanismen eine bessere Beschreibung der Minoritätenspezies in Verbrennungsprozessen zu erreichen.

# Anhang A

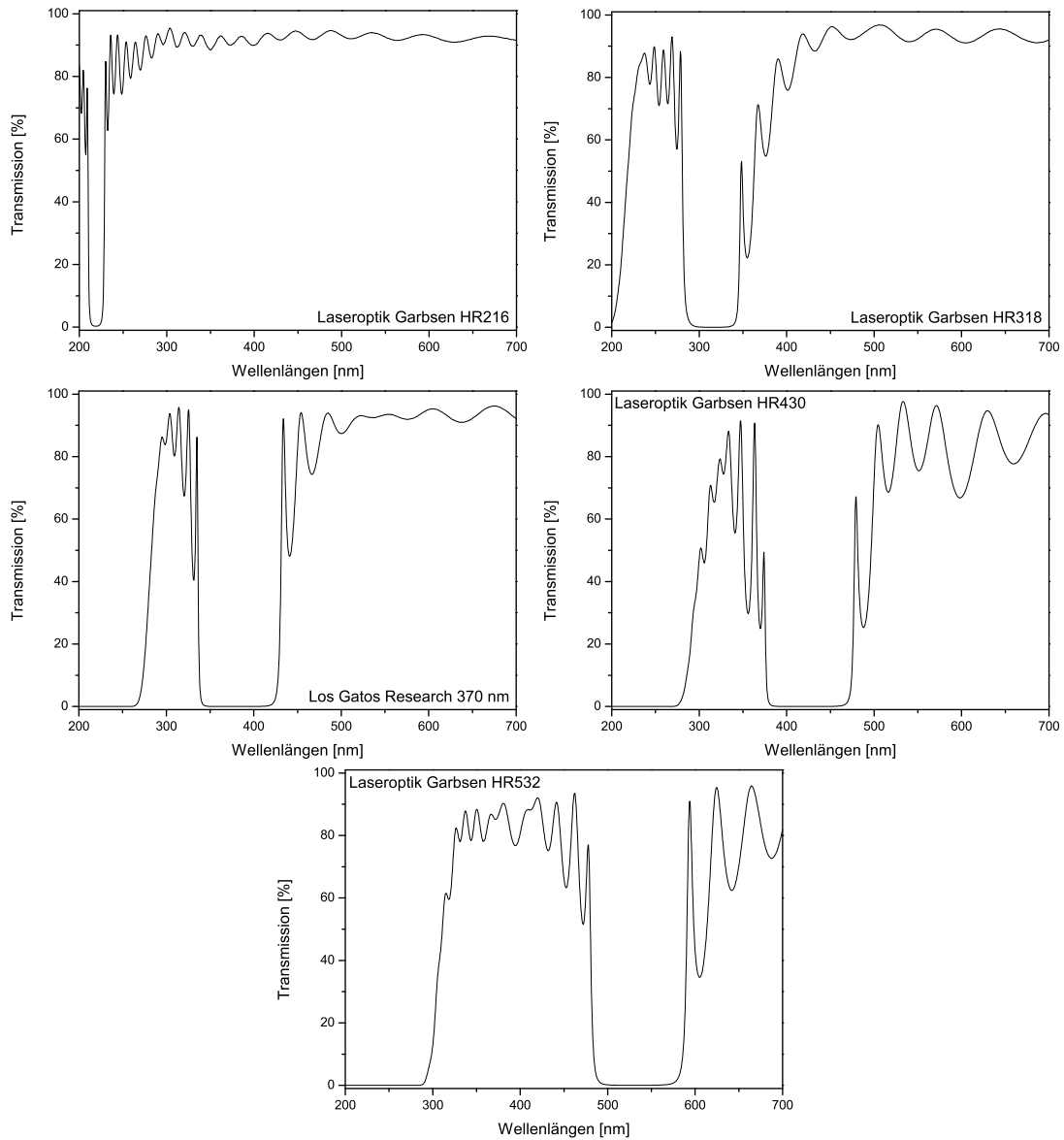
## Anhang

### A.1 Resonatorspiegel

Die in dieser Arbeit verwendeten Resonatorspiegel wurden mit einem UV-Spektralphotometer (Shimadzu, UV-2501A) charakterisiert und auf ihre Güte überprüft. Dazu wurden Transmissionskurven im Bereich von 200 nm bis 700 nm aufgenommen, die in Abb. A.1 dargestellt sind; die Werte für die Transmission sind umgekehrt proportional zur Spiegelreflektivität und ist somit ein geeignetes Qualitätsmaß. Die Cavity Ring-down-Spektroskopie benötigt prinzipiell sehr hohe Reflektivitäten, weshalb der experimentell nutzbare Bereich 5 bis 10 nm um das angegebene Maximum liegt. Dabei werden die spektral nutzbaren Fenster im UV-Bereich deutlich kleiner; der HR216-Spiegelsatz hat seine Transmissionsminimum bei 216 nm und einen nutzbaren Bereich von 3 nm.

Bei den Spiegeln handelt es sich Anfertigungen der Firmen Los Gatos Research und Laser Optik Garbsen.





**Abbildung A.1:** Experimentell bestimmte Transmissionskurven der verwendeten, hoch-reflektierenden Resonatorspiegel.

# Literaturverzeichnis

- [1] K. Kohse-Höinghaus und J.B. Jeffries, *Applied Combustion Diagnostics*, Taylor and Francis, New York, 2002.
- [2] International Energy Agency, World Energy Outlook 2006, <http://www.worldenergyoutlook.org/>, 2008.
- [3] K. Kohse-Höinghaus, R. S. Barlow, M. Aldén und J. Wolfrum, Combustion at the focus: laser diagnostics and control, *Proceedings of the Combustion Institute* **30**(1), 89–123, 2005.
- [4] G. Duxbury, N. Langford, M. T. McCulloch und S. Wright, Rapid passage induced population transfer and coherences in the 8 micron spectrum of nitrous oxide, *Molecular Physics* **105**(5-7), 741–754, 2007.
- [5] K. Schofield und M. Steinberg, CH and C<sub>2</sub> Measurements Imply a Radical Pool within a Pool in Acetylene Flames, *Journal of Physical Chemistry A* **111**(11), 2098–2114, 2007.
- [6] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Kurzstudie Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen 2006, <http://www.bgr.bund.de/>, 2008.
- [7] BP Statistical Review of World Energy 2008, <http://www.deutschebp.de/>, 2008.
- [8] Verordnung (EG) Nr. 715 2007 des Europäischen Parlaments und des Rates, <http://eur-lex.europa.eu>, 2008.
- [9] The Collaboratory for Multi-scale Chemical Science Portal, <http://cmcs.ca.sandia.gov/>, 2008.
- [10] N. Bahlawane, U. Struckmeier, T. S. Kasper und P. Osswald, Noncatalytic thermocouple coatings produced with chemical vapor deposition for flame temperature measurements, *Review of Scientific Instruments* **78**(1), 013905, 2007.
- [11] J. Haumann, A. Leipertz und M. Fiebig, Berührungslose Konzentrationsmessung des Sauerstoff-Gasanteils in technischen Flammen, *Chemie Ingenieur Technik* **57**, 876–877, 1985.
- [12] J. C. Biordi, Molecular beam mass spectrometry for studying the fundamental chemistry of flames, *Progress in Energy and Combustion Science* **3**(3), 151–173, 1977.
- [13] T. Kasper, Molekularstrahlmassenspektrometrie zur Analytik von Flammen oxygenierter Brennstoffe, Dissertation, Universität Bielefeld, 2006.

- [14] K. Kohse-Höinghaus, P. Osswald, U. Struckmeier, T. Kasper, N. Hansen, C. A. Taatjes, J. Wang, T. A. Cool, S. Gon und P. R. Westmoreland, The influence of ethanol addition on premixed fuel-rich propene-oxygen-argon flames, *Proceedings of the Combustion Institute* **31**(1), 1119–1127, 2007.
- [15] M. Kamphus, N.-N. Liu, B. Atakan, F. Qi und A. McIlroy, REMPI temperature measurement in molecular beam sampled low-pressure flames, *Proceedings of the Combustion Institute* **29**, 2627–2633, 2007.
- [16] W. G. Bessler, C. Schulz, T. Lee, J. B. Jeffries und R. K. Hanson, Carbon dioxide UV laser-induced fluorescence in high-pressure flames, *Chemical Physics Letters* **375**(3-4), 344–349, 2003.
- [17] P. Desgroux, X. Mercier, B. Lefort, R. Lemaire, E. Therssen und J.F. Pauwels, Soot volume fraction measurement in low-pressure methane flames by combining laser-induced incandescence and cavity ring-down spectroscopy: Effect of pressure on soot formation, *Combustion and Flame* **155**(1-2), 289–301, 2008.
- [18] G. Grünefeld, M. Schütte und P. Andresen, Simultaneous Multiple-Line Raman/Rayleigh/LIF Measurements in Combustion, *Applied Physics* **70**, 309, 2000.
- [19] F. Zhao und H. Hiroyasu, The applications of laser Rayleigh scattering to combustion diagnostics, *Progress in Energy and Combustion Science* **19**(6), 447–485, 1993.
- [20] A. C. Eckbreth, CARS thermometry in practical combustors, *Combustion and Flame* **39**(2), 133–147, 1980.
- [21] R. Stevens, P. Ewart, H. Ma und C.R. Stone, Measurement of nitric oxide concentration in a spark-ignition engine using degenerate four-wave mixing, *Combustion and Flame* **148**(4), 223–233, 2007.
- [22] M. Letzgun, Simulation und Messung der Spektroskopie und Moleküldynamik verbrennungsrelevanter Radikale in der Hochtemperatur-Gasphase, Dissertation, Universität Bielefeld, 2007.
- [23] L. Pillier, A. El Bakali, X. Mercier, A. Rida, J.-F. Pauwels und P. Desgroux, Influence of C2 and C3 compounds of natural gas on NO formation: an experimental study based on LIF/CRDS coupling, *Proceedings of the Combustion Institute* **30**(1), 1183–1191, 2005.
- [24] E. Bellone, *Lavoisier: Die Revolution in der Chemie, Spektrum der Wissenschaft - Biographie*, Elsevier GmbH, 1999.
- [25] J. Warnatz, U. Maas und R.W. Dibble, *Combustion*, Springer Verlag Berlin, 2001.
- [26] K. Kohse-Höinghaus, J. B. Jeffries, R. A. Copeland, G. P. Smith und D. R. Crosley, The quantitative LIF determination of OH concentrations in low-pressure flames, *Symposium (International) on Combustion* **22**(1), 1857–1866, 1989.
- [27] P. A. Berg, D. A. Hill, A. R. Noble, G. P. Smith, J. B. Jeffries und D. R. Crosley, Absolute CH concentration measurements in low-pressure methane flames: comparisons with model results, *Combustion and Flame* **121**(1-2), 223–235, 2000.

- [28] P. H. Paul und H. N. Najm, Planar laser-induced fluorescence imaging of flame heat release rate, *Proceedings of the Combustion Institute* **27**, 43–50, 1998.
- [29] A. T. Hartlieb, B. Atakan und K. Kohse-Höinghaus, Effects of a sampling quartz nozzle on the flame structure of a fuel-rich low-pressure propene flame, *Combustion and Flame* **121**(4), 610–624, 2000.
- [30] C. S. McEnally, L. D. Pfefferle, B. Atakan und K. Kohse-Höinghaus, Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap, *Progress in Energy and Combustion Science* **32**(3), 247–294, 2006.
- [31] A. C. Eckbreth, Effects of laser modulated particulate incandescence on Raman scattering diagnostics 48, *Journal of Applied Physics* **48**, 4473–4479, 1977.
- [32] B. Quay, T. W. Lee, T. Ni und R. J. Santor, Spatially resolved measurements of soot volume fraction using laser-induced incandescence, *Combust. Flame* **97**, 384–392, 1994.
- [33] F. Liu, K. A. Thomson und G. J. Smallwood, Effects of soot absorption and scattering on LII intensities in laminar coflow diffusion flames, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **109**(2), 337–348, 2008.
- [34] T. Zeuch, Reaktionskinetik von Verbrennungsprozessen in der Gasphase: Spektroskopische Untersuchungen der Geschwindigkeit, Reaktionsprodukte und Mechanismen von Elementarreaktionen und die Modellierung der Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit detaillierten Reaktionsmechanismen, Dissertation, Universität Göttingen, 2003.
- [35] P.W. Seakins und S.R. Leone, A laser flash photolysis/time resolved FTIR emission study of a new channel in the reaction of  $\text{CH}_3 + \text{O}$ : The production of  $\text{CO}(v)$ , *Journal of Physical Chemistry* **96**, 4478, 1992.
- [36] Homepage des Sonderforschungsbereichs 224 Motorische Verbrennung, [http://www.vka.rwth-aachen.de/sfb\\_224/](http://www.vka.rwth-aachen.de/sfb_224/), 2008.
- [37] I. Glassman, *Combustion*, volume Third, Academic Press, San Diego, 1996.
- [38] van Basshuysen R. und F. Schäfer, *Handbuch Verbrennungsmotor: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven*, Vieweg und Teubner; Auflage: 4., 2007.
- [39] C. K. Westbrook, Y. Mizobuchi, T. J. Poinso, P. J. Smith und J. Warnatz, Computational combustion, *Proceedings of the Combustion Institute* **30**(1), 125–157, 2005.
- [40] K. J. Hughes, T. Turányi, A. R. Clague und M. J. Pilling, Development and testing of a comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methane, *International Journal of Chemical Kinetics* **33**(9), 513–538, 2001.
- [41] G. P. Smith, D. M. Golden, M. Frenklach, N. W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. T. Bowman, R. K. Hanson, S. Song, W. C. Gardiner, Jr., V. V. Lissianski, and Z. Qin, GRI-Mech, version 3.0, [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/), 2007.

- [42] Konnov, A.A., Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion, <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>, Release 0.5 2000.
- [43] J. W. Thoman und A. McIlroy, Absolute CH Radical Concentrations in Rich Low-Pressure Methane-Oxygen-Argon Flames via Cavity Ringdown Spectroscopy of the  $A^2\Delta - X^2\Pi$  Transition, *Journal of Physical Chemistry A* **104**(21), 4953–4961, 2000.
- [44] I. G. McWilliam und R. A. Dewar, Flame Ionization Detector for Gas Chromatography, *Nature* **181**(4611), 760–760, 1958.
- [45] Torkil Holm, Aspects of the mechanism of the flame ionization detector, *Journal of Chromatography A* **842**(1-2), 221–227, 1999.
- [46] A. J. C. Nicholson, Decomposition reactions in the flame ionization detector, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **78**, 2183–2194, 1982.
- [47] J. H. Wagner, C. H. Lillie, M. D. Dupuis und H. H. Hill, Analysis of hydrocarbons in a hydrogen atmosphere by gas chromatography with flame ionization, *Analytical Chemistry* **52**(11), 1614–1617, 1980.
- [48] B. Varatharajan und F. A. Williams, Chemical-kinetic descriptions of high-temperature ignition and detonation of acetylene-oxygen-diluent systems, *Combustion and Flame* **124**(4), 624–645, 2001.
- [49] H. Wang und M. Frenklach, A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames, *Combustion and Flame* **110**(1-2), 173–221, 1997.
- [50] X. Mercier, E. Therssen, J.F. Pauwels und P. Desgroux, Measurements of absolute concentration profiles of  $C_2$  in non-sooting and sooting diffusion flames by coupling cavity ring-down spectroscopy and laser induced fluorescence, *Proceedings of the Combustion Institute* **30**(1), 1655–1663, 2005.
- [51] B. A. Williams und L. Pasternack, The effect of nitric oxide on premixed flames of  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$  and  $C_2H_2$ , *Combustion and Flame* **111**(1-2), 87–110, 1997.
- [52] R. E. Ferguson, An isotopic tracer study of carbon formation in hydrocarbon flames, *Combustion and Flame* **1**(4), 431–437, 1957.
- [53] G. P. Smith, C. Park, J. Schneiderman und J. Luque,  $C_2$  Swan band laser-induced fluorescence and chemiluminescence in low-pressure hydrocarbon flames, *Combustion and Flame* **141**(1-2), 66–77, 2005.
- [54] H. L. MacLean, L. B. W. Lave und M. Griffin, Alternative transport fuels for the future, *International Journal of Vehicle Design* **35**, 27–49, 2004.
- [55] A.C. Eckbreth, *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*, volume 2nd, Gordon Breach, Newark NJ, 1995.
- [56] A. O’Keefe und D.A.G. Deacon, Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources, *Review of Scientific Instruments* **59**(12), 2544–2551, 1988.

- [57] D. Z. Anderson, J. C. Frisch und C. S. Masser, Mirror reflectometer based on optical cavity decay time, *Applied Optics* **23**(8), 1238–1245, 1984.
- [58] J. M. Herbelin, J. A. McKay, M. A. Kwok, R. H. Ueunten, D. S. Urevig, D. J. Spencer und D. J. Benard, Sensitive Measurement of Photon Lifetime and True Reflectances in An Optical Cavity by A Phase-Shift Method, *Applied Optics* **19**(1), 144–147, 1980.
- [59] D. Kleine, Empfindlicher lasergestützter Nachweis von transienten Molekülen in der Gasphase, Diplomarbeit, Heinrich Heine Universität Düsseldorf, 1998.
- [60] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1996.
- [61] K. Kohse-Höinghaus, Laser techniques for the quantitative detection of reactive intermediates in combustion systems, *Progress in Energy and Combustion Science* **20**, 203–279, 1994.
- [62] J. Luque, R. J. H. Klein-Douwel, J. Jeffries, G. Smith und D.R. Crosley, Quantitative Laser-Induced Fluorescence of CH in Atmospheric Pressure Flames, *Applied Physics B-Lasers And Optics* **75**, 779–790, 2002.
- [63] K. L. Steffens, J. B. Jeffries und D. R. Crosley, Collisional energy transfer in pre-dissociative OH laser-induced fluorescence in flames, *Optics Letters* **18**(16), 1355, 1993.
- [64] J. B. Kelman und A. R. Masri, Quantitative technique for imaging mixture fraction, temperature, and the hydroxyl radical in turbulent diffusion flames., *Applied Optics* **15**, 3506–3514, 1997.
- [65] M. Köllner und P. Monkhouse, Time-resolved LIF of OH in the flame of premixed and diffusion flames at atmospheric pressure, *Applied Physics B-Lasers And Optics* **31**, 449–503, 1995.
- [66] A. Arnold, R. Bombach, B. Käppeli und A. Schlegel, Quantitative measurements of OH concentration fields by two-dimensional laser-induced fluorescence, *Applied Physics B-Lasers And Optics* **64**, 579–583, 1997.
- [67] S. Prucker, W. Meier und W. Stricker, A flat flame burner as calibration source for combustion research: Temperatures and species concentrations of premixed  $H_2$  air flames, *Review of Scientific Instruments* **65**(9), 2908–2911, 1994.
- [68] I. Glassman, *Combustion, 3rd edition*, volume 27, Springer, June 1997.
- [69] J. Warnatz, Twentieth Symposium (International) on Combustion, *The Combustion Institute, Pittsburgh*, 845, 1984.
- [70] J. A. Miller, M. J. Pilling und J. Troe, Unravelling combustion mechanisms through a quantitative understanding of elementary reactions, *Proceedings of the Combustion Institute* **30**(1), 43–88, 2005.
- [71] B. Atakan, A. Lamprecht und K. Kohse-Höinghaus, An experimental study of fuel-rich 1,3-pentadiene and acetylene/propene flames, *Combustion and Flame* **133**(4), 431–440, 2003.

- [72] K. Kohse-Höinghaus, M. Kamphus, G. González Alatorre, B. Atakan, A. Schocker und A. Brockhinke, Concentration and temperature measurement in fuel-rich flames, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV - Physics* **2**(7), 973–982, 2001.
- [73] K. H. Homann, Fullerenes and Soot Formation - New Pathways to Large Particles in Flames, *Angewandte Chemie International Edition* **37**(18), 2434–2451, 1998.
- [74] A. Violi, A. D'Anna und A. D'Alessio, Modeling of particulate formation in combustion and pyrolysis, *Chemical Engineering Science* **54**(15-16), 3433–3442, 1999.
- [75] B. Atakan, A.T. Hartlieb, J. Brand und K. Kohse-Höinghaus, An experimental investigation of premixed fuel-rich lowpressure propene/oxygen/argon flames by laser spectroscopy and molecular-beam mass spectrometry, *Symposium (International) on Combustion* **27**(1), 435–444, 1998.
- [76] A. Schocker, Cavity Ring-down Spektroskopie zur Untersuchung von Hochtemperaturprozessen, Dissertation, Universität Bielefeld, 2004.
- [77] M. Kamphus, M. Braun-Unkhoff und K. Kohse-Höinghaus, Formation of small PAHs in laminar premixed low-pressure propene and cyclopentene flames: Experiment and modeling, *Combustion and Flame* **152**(1-2), 28–59, 2008.
- [78] R. P. Lindstedt und K.-A. Rizos, The formation and oxidation of aromatics in cyclopentene and methyl-cyclopentadiene mixtures, *Proceedings of the Combustion Institute* **29**(2), 2291–2298, 2002.
- [79] A. Lamprecht, B. Atakan und K. Kohse-Höinghaus, Fuel-rich flame chemistry in low-pressure cyclopentene flames, *Symposium (International) on Combustion* **28**(2), 1817–1824, 2000.
- [80] P. Saxena und F. A. Williams, Numerical and experimental studies of ethanol flames, *Proceedings of the Combustion Institute* **31**(1), 1149–1156, 2007.
- [81] M. P. Dunphy, P. M. Patterson und J. M. Simmie, High-temperature oxidation of ethanol. Part 2. Kinetic modelling, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **87**, 2549–2559, 1991.
- [82] T.S. Kasper, P. Oßwald, M. Kamphus und K. Kohse-Höinghaus, Ethanol flame structure investigated by molecular beam mass spectrometry, *Combustion and Flame* **150**(3), 220–231, 2007.
- [83] Gesetz zur Einführung einer Biokraftstoffquote durch Änderung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes und zur Änderung energie- und stromsteuerrechtlicher Vorschriften, <http://dip.bundestag.de/>, 2006.
- [84] R.K. Hanson, Combustion diagnostics: planar imaging techniques, *Twenty-first Symposium (International) on Combustion*, 1677–1691, 1986.
- [85] U. Meier, R. Kienle, I. Plath und K. Kohse-Höinghaus, Two-dimensional LIF approaches for the accurate determination of radical concentrations and temperature in combustion, *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* **96**, 1401–1410, 1992.

- 
- [86] Philips Components, *Data Handbook Photomultipliers*, Philips GmbH, 1989.
- [87] LOT Oriel, Optische Filter, <http://www.lot-oriel.com/>, 2008.
- [88] P. Nau, CRD- und LIF-Spektroskopie zur Detektion reaktiver Spezies in laminaren Niederdruckflammen, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 2008.
- [89] R. Hilborn, Einstein coefficients, cross sections, f values, dipole moments, and all that, *American Journal of Physics* **50**(11), 982–986, 1982.
- [90] S. Cheskis, I. Derzy, V.A. Lozovsky, A. Kachanov und D. Romanini, Cavity ring-down spectroscopy of OH radicals in low pressure flame, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **66**(3), 377–381, 1998.
- [91] A. McIlroy, Direct measurement of  $^1\text{CH}_2$  in flames by cavity ringdown laser absorption spectroscopy, *Chemical Physics Letters* **296**(1-2), 151–158, 1998.
- [92] A. Bülter, Energietransfer im ersten elektronisch angeregten Zustand  $\text{A}^2\Delta$  des CH-Radikals: Experiment und Simulation, Dissertation, Universität Bielefeld, 2003.
- [93] B. Atakan, J. Heinze und U.E. Meier, OH laser-induced fluorescence at high pressures: spectroscopic and two-dimensional measurements exciting the A-X (1,0) transition, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **64**(5), 585–591, 1997.
- [94] R.J. Kee, F.M. Rupley und J.A. Miller, CHEMKIN-II: A fortran package for the analysis of gas-phase chemical kinetics, *Report SAND89-8009 Sandia National Laboratory Report SAND89-8009*, 1989.
- [95] R. J. Kee, J. F. Grcar, M. D. Smooke, J. A. Miller und E. Meeks, PREMIX A Program for Modeling Steady, Laminar, One-Dimensional Premixed Flames, *Report SAND85-8240 Sandia National Laboratories, Livermore*, 1985.
- [96] Internetseiten des Hochschulrechenzentrum Bielefeld, <http://www.uni-bielefeld.de/hrz/>, 2005.
- [97] D. Hu, M. Braun-Unkhoff und P. Frank, Modeling study on initial soot formation at high pressures, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **214**, 473–491, 2000.
- [98] A. El Bakali, M. Braun-Unkhoff, P. Dagaut, P. Frank und M. Cathonnet, Detailed kinetic reaction mechanism for cyclohexane oxidation at pressure up to ten atmospheres, *Proceedings of the Combustion Institute* **28**, 1631–1638, 2000.
- [99] M. Kamphus, Resonanzverstärkte Mehrphotonen-Ionisationsmassenspektrometrie zur Analytik aromatischer Verbindungen in brennstoffreichen Flammen, Dissertation, Universität Bielefeld, 2004.
- [100] PGOPHER, a Program for Simulating Rotational Structure, C. M. Western, University of Bristol, <http://pgopher.chm.bris.ac.uk/>, 2008.
- [101] NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, 2008.
- [102] U.G. Jorgensen, P. Jensen, G.O. Sorensen und B. Aringer,  $\text{H}_2\text{O}$  in stellar atmospheres, *Astronomy and Astrophysics* **372**(1), 249–259, 2001.
- [103] Internetseiten der HITRAN Datenbank, <http://cfa-www.harvard.edu/hitran/>, 2008.



- [104] L.S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D. Chris Benner, M. Birk, L.R. Brown, M.R. Carleer, C. Chackerian, Jr., K. Chance, L.H. Coudert, V. Dana, V.M. Devi, J.-M. Flaud, R.R. Gamache, A. Goldman, J.-M. Hartmann, K.W. Jucks, A.G. Maki, J.-Y. Mandin, S.T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith, J. Tennyson, R.N. Tolchenov, R.A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi und G. Wagner, The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **96**(2), 139–204, 2005.
- [105] J. Luque und D. Crosley, LIFBASE: Database and spectral simulation program (version 2.0.6), *Report MP 99-009*, SRI International, Menlo Park, Calif., 1999.
- [106] M. Musick, P. J. Van Tiggelen und J. Vandooren, Experimental study of the structure of several fuel-rich premixed flames of methane, oxygen, and argon, *Combustion and Flame* **105**(4), 433–450, 1996.
- [107] J. H. Miller, W. G. Mallard und K. C. Smyth, Chemical production rates of intermediate hydrocarbons in a methane/air diffusion flame, *Symposium (International) on Combustion* **21**(1), 1057–1065, 1988.
- [108] S. Gersen, A.V. Mokhov und H.B. Levinsky, Extractive probe/TDLAS measurements of acetylene in atmospheric-pressure fuel-rich premixed methane/air flames, *Combustion and Flame* **143**(3), 333–336, 2005.
- [109] D. L. Baulch, C. T. Bowman, C. J. Cobos, R. A. Cox, Th. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, D. Stocker, J. Troe, W. Tsang, R. W. Walker und J. Warnatz, Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **34**(3), 757–1397, 2005.
- [110] E. Ranzi, T. Faravell, A. Sogaro, P. Gaffuri und G. Pennati, A Wide Range Modeling Study of Propane and n-Butane oxidation, *Combustion Science and Technology* **100**, 229–330, 1994.
- [111] G. Lombardi, G. D. Stancu, F. Hempel, A. Gicquel und J. Röpcke, Quantitative detection of methyl radicals in non-equilibrium plasmas: A comparative study, *Plasma Sources Science and Technology* **13**(1), 27–38, 2004.
- [112] G. A. Bethardy und R. G. Macdonald, Direct measurement of the transition dipole moment of the  $\nu_3$  asymmetric C-H stretching vibration of the  $\text{CH}_3$  radical, *Journal of Chemical Physics* **103**(8), 2863–2872, 1995.
- [113] M. A. Oehlschlaeger, D. F. Davidson und R. K. Hanson, High-temperature UV absorption of methyl radicals behind shock waves, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **92**(4), 393–402, 2005.
- [114] T. B. Settersten, R. L. Farrow und J. A. Gray, Coherent infrared-ultraviolet double-resonance spectroscopy of  $\text{CH}_3$ , *Chemical Physics Letters* **370**(1-2), 204–210, 2003.
- [115] G. Herzberg und J. Shoosmith, Absorption spectrum of free  $\text{CH}_3$  and  $\text{CD}_3$  radicals, *Canadian Journal of Physics* **34**(5), 523–525, 1956.
- [116] G. Herzberg, The spectra and structures of free methyl and free methylene, *Proceedings of the Royal Society* **262** A, 291, 1961.

- [117] M. E. Jacox, Vibrational and Electronic Energy Levels of Polyatomic Transient Molecules, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **27**, 211, 1998.
- [118] C. Yamada, E. Hirota und K. Kawaguchi, Diode laser study of the  $\nu_2$  band of the methyl radical, *Journal of Chemical Physics* **75**, 5256, 1981.
- [119] K. Glänzer, M. Quack und J. Troe, High temperature UV absorption and recombination of methyl radicals in shock waves, *16th Symposium (International) on Combustion*, 949–960, 1977.
- [120] D.F. Davidson, A.Y. Chang, M.D.D. Rosa und R.K. Hanson, A cw laser absorption diagnostic for methyl radicals, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **49**, 559, 1993.
- [121] V. Sick und M. Szabadi, Einstein coefficients for oxygen B-X transitions used in lif experiments with tunable KrF excimer lasers, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **54**(5), 891–898, 1995.
- [122] V. Sick, M. N. Bui-Pham und R. L. Farrow, Detection of methyl radicals in a flat flame by degenerate four-wave mixing, *Optics Letters* **20**(19), 2036–2038, 1995.
- [123] P. Zalicki, Y. Ma, R. N. Zare, E. H. Wahl, J. R. Dadamio, T. G. Owano und C. H. Kruger, Methyl radical measurement by cavity ring-down spectroscopy, *Chemical Physics Letters* **234**(4-6), 269–274, 1995.
- [124] Y. Bénilan, N. Smith, A. Jolly und F. Raulin, The long wavelength range temperature variations of the mid-UV acetylene absorption coefficient, *Planetary and Space Science* **48**(5), 463–471, 2000.
- [125] W. Möller, E. Mozhukhin und H. G. Wagner, High temperature reactions of methyl radical 1. The reaction  $\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$ , *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* **90**, 854–861, 1986.
- [126] H. Du, J.P. Hessler und P.J. Ogren, Recombination of Methyl Radicals. 1. New Data between 1175 and 1750 K in the Falloff Region, *Journal of Physical Chemistry* **100**(3), 974–983, 1996.
- [127] S. M. Hwang, M. J. Rabinowitz und W. C. Jr. Gardiner, Recombination of methyl radicals at high temperatures, *Chemical Physics Letters* **205**, 157–162, 1993.
- [128] W. Swan, On the prismatic spectra of the flames of compounds of carbon and hydrogen, *Philosophical Transactions of the Royal Society of Edinburgh* **21**, 411, 1857.
- [129] J. D. Shea, The Structure of the Swan Bands, *Physical Review* **30**(6), 825, 1927.
- [130] A. S. King und R. T. Birge, An Isotope of Carbon, Mass 13, *Physical Review* **34**(2), 376, 1929.
- [131] H. Richter und J. B. Howard, Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot - A review of chemical reaction pathways, *Progress in Energy and Combustion Science* **26**(4-6), 565–608, 2000.

- [132] S. T. Darian und M. Vanpee, A spectroscopic study of the premixed acetylene nitrous oxide flame, *Combustion and Flame* **70**(1), 65–77, 1987.
- [133] A.G. Gaydon und H.G. Wolfhard, *Flames. Their structure, radiation and temperature 4th edn*, volume 71, London, 1979.
- [134] T. Sommer, T. Kruse und P. Roth, C<sub>2</sub> formation during high-temperature pyrolysis of fullerene C<sub>60</sub> in shock waves, *Journal of Physical Chemistry* **99**(36), 13509–13512, 1995.
- [135] A. Brockhinke, M. Letzgus, S. Rinne und K. Kohse-Höinghaus, Energy Transfer in the  $d^3\Pi_g-a^3\Pi_u$  (0-0) Swan Bands of C<sub>2</sub>: Implications for Quantitative Measurements, *Journal of Physical Chemistry A* **110**(9), 3028–3035, 2006.
- [136] C. J. Rennick, J. A. Smith, M. N. R. Ashfold und A. J. Orr-Ewing, Cavity ring-down spectroscopy measurements of the concentrations of C<sub>2</sub>( $X^1\Sigma_g^+$ ) radicals in a DC arc jet reactor used for chemical vapour deposition of diamond films, *Chemical Physics Letters* **383**(5-6), 518–522, 2004.
- [137] C. F. Kaminski, I. G. Hughes und P. Ewart, Degenerate four-wave mixing spectroscopy and spectral simulation of C<sub>2</sub> in an atmospheric pressure oxy-acetylene flame, *Journal of Chemical Physics* **106**(13), 5324–5332, 1997.
- [138] K. Nyholm, M. Kaivola und C.G. Aminoff, Detection of C<sub>2</sub> and temperature measurement in a flame by using degenerate four-wave mixing in a forward geometry, *Optics Communications* **107**(5-6), 406–410, 1994.
- [139] E. M. Bulewicz, P. J. Padley und R. E. Smith, Spectroscopic Studies of C<sub>2</sub>, CH and OH Radicals in Low Pressure Acetylene Oxygen Flames, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990)* **315**(1520), 129–147, 1970.
- [140] J. B. Wills, J. A. Smith, W. E. Boxford, J. M. F. Elks, M. N. R. Ashfold und A. J. Orr-Ewing, Measurements of C<sub>2</sub> and CH concentrations and temperatures in a dc arc jet using cavity ring-down spectroscopy, *Journal of Applied Physics* **92**(8), 4213–4222, 2002.
- [141] Kirchhoff G. und R. Bunsen, *Ostwald Klassiker der exakten Wissenschaften. Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen - Abhandlungen ueber Emission und Absorption*, Harri Deutsch, 1996.
- [142] C. M. Vagelopoulos und J. H. Frank, An experimental and numerical study on the adequacy of CH as a flame marker in premixed methane flames, *Proceedings of the Combustion Institute* **30**(1), 241–249, 2005.
- [143] J. A. Miller und S. P. Walch, Prompt NO: Theoretical prediction of the high-temperature rate coefficient for CH + N<sub>2</sub> → HCN + N, *International Journal of Chemical Kinetics* **29**(4), 253–259, 1997.
- [144] S. V. Naik und N. M. Laurendeau, Effects of CH-NO Interactions on Kinetics of Prompt NO in High-Pressure Counterflow Flames, *Energy & Fuels* **22**(1), 250–261, 2008.

- [145] X. Mercier, P. Jamette, J. F. Pauwels und P. Desgroux, Absolute CH concentration measurements by cavity ring-down spectroscopy in an atmospheric diffusion flame, *Chemical Physics Letters* **305**(5-6), 334–342, 1999.
- [146] R. Evertsen, J. A. Van Oijen, R. T. E. Hermanns, L. P. H. De Goeij und J. J. Ter Meulen, Measurements of absolute concentrations of CH in a premixed atmospheric flat flame by cavity ring-down spectroscopy, *Combustion and Flame* **132**(1-2), 34–42, 2003.
- [147] J. Luque und D. R. Crosley, Absolute CH concentrations in low-pressure flames measured with laser-induced fluorescence, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **63**(1), 91–98, 1996.
- [148] T. Doerk, P. Jauernik, S. Hädrich, B. Pflzer und J. Uhlenbusch, Resonance enhanced CARS applied to the CH radical, *Optics Communications* **118**(5-6), 637–647, 1995.
- [149] Y. Chen, J. Jin, L. Pei, X. Ma und C. Chen, Resonance multiphoton ionization spectroscopy of the  $D^2\Pi(v = 2) \leftarrow A^2\Delta$  of CH radicals, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **108**(1-3), 221–224, 2000.
- [150] Z.S. Li, J. Kiefer, J. Zetterberg, M. Linvin, A. Leipertz, X.S. Bai und M. Aldén, Development of improved PLIF CH detection using an Alexandrite laser for single-shot investigation of turbulent and lean flames, *Proceedings of the Combustion Institute* **31**(1), 727–735, 2007.
- [151] E. F. van Dishoeck, Photodissociation processes in the CH molecule, *Journal of Chemical Physics* **86**(1), 196–214, 1987.
- [152] B. D. Abdallah, F. Najjar, N. Jaidane, B. Z. Lakhdar und P. Honvault, Ab initio potential energy surfaces for the study of rotationally inelastic  $CH(X^2\Pi) + H(^2S)$  collisions, *Chemical Physics Letters* **456**(1-3), 7–12, 2008.
- [153] K. P. Huber und G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1979.
- [154] J. Luque, J.B. Jeffries, G.P. Smith und D.R. Crosley, Quasi-simultaneous detection of  $CH_2O$  and CH by cavity ring-down absorption and laser-induced fluorescence in a methane/air low-pressure flame, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **73**(7), 731–738, 2001.
- [155] N. L. Garland und D. R. Crosley, Energy transfer processes in CH  $A^2\Delta$  and  $B^2\Sigma^-$  in an atmospheric pressure flame, *Applied Optics* **24**(23), 4229–4237, 1985.
- [156] J. Luque und D. Crosley, Electronic transition moment and rotational transition probabilities in the CH B-X system, *Journal of Chemical Physics* **104**, 3907, 1996.
- [157] C. Robert, N. Jenny, R. Mattias, H. Marcus, A. Leif und J. Bengt, Simultaneous OH- and formaldehyde-LiF measurements in an HCCI engine, *SAE transactions* **112**, 2479–2486, 2003.

- [158] W. Hwang, J. Dec und M. Sjöberg, Spectroscopic and chemical-kinetic analysis of the phases of HCCI autoignition and combustion for single- and two-stage ignition fuels, *Combustion and Flame* **154**(3), 387–409, 2008.
- [159] D. J. Clouthier und D. A. Ramsay, The Spectroscopy of Formaldehyde and Thioformaldehyde, *Annual Review of Physical Chemistry* **31**, 31–58, 1983.
- [160] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure III-Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Krieger, Malibar, FL, 1991.
- [161] J. E. Harrington und K. C. Smyth, Laser-induced fluorescence measurements of formaldehyde in a methane/air diffusion flame, *Chemical Physics Letters* **202**(3-4), 196–202, 1993.
- [162] J. Olofsson, M. Richter, M. Alden und M. Auge, Development of high temporally and spatially (three-dimensional) resolved formaldehyde measurements in combustion environments, *Review of Scientific Instruments* **77**(1), 013104, 2006.
- [163] P. J. Dyne, The  $\alpha$ -Band of Formaldehyde and the Relation Between the Ultraviolet Absorption and Fluorescence Systems, *Journal of Chemical Physics* **20**, 811–818, 1952.
- [164] R. J. H. Klein-Douwel, J. B. Jeffries, J. Luque, G. P. Smith und D. R. Crosley, Laser Induced Fluorescence of Formaldehyde Hot Bands in Flames, *Applied Optics* **39**, 3712, 2000.
- [165] J. M. F. van Dijk, M. J. H. Kemper, J. H. M. Kerp und H. M. Buck, Ab initio CI calculation of the vibrational structure of the  ${}^1n\pi^*$  transition in formaldehyde, *Journal of Chemical Physics* **69**(6), 2453–2461, 1978.
- [166] S. J. Strickler und R. J. Barnhart, Absolute vibronic intensities in the  ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$  absorption spectrum of formaldehyde, *Journal of Physical Chemistry* **86**(4), 448–455, 1982.
- [167] C. A. Cantrell, J. A. Davidson, A. H. McDaniel, R. E. Shetter und J. G. Calvert, Temperature dependent formaldehyde cross-sections in the near ultraviolet spectral region, *Journal of Physical Chemistry* **94**, 3902–3908, 1990.
- [168] C. Brackmann, J. Nygren, X. Bai, Z. Li, H. Bladh, B. Axelsson, I. Denbratt, L. Kopmans, P.-E. Bengtsson und M. Aldén, Laser-induced fluorescence of formaldehyde in combustion using third harmonic Nd:YAG laser excitation, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **59**(14), 3347–3356, 2003.
- [169] D. I. Shin, T. Dreier und J. Wolfrum, Spatially resolved absolute concentration and fluorescence-lifetime determination of  $H_2CO$  in atmospheric-pressure  $CH_4$ /air flames., *Applied Physics B-Lasers And Optics* **72**, 257–261, 2001.
- [170] T. Lee, W. G. Bessler, H. Kronemayer, C. Schulz und J. B. Jeffries, Quantitative temperature measurements in high-pressure flames with multiline NO-LIF thermometry, *Applied Optics* **44**(31), 6718–6728, 2005.

- [171] A. E. Segall, Solutions for the correction of temperature measurements based on beaded thermocouples, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **44**(15), 2801–2808, 2001.
- [172] W.P. Stricker, Measurement of temperature in laboratory flames and practical devices, *Applied Combustion Diagnostics*, 155–193, K. Kohse-Höinghaus and J. Jeffries, eds., Taylor & Francis, 2002.
- [173] J. Engström, J. Nygren, M. Aldén und C. F. Kaminski, Two-line atomic fluorescence as a temperature probe for highly sooting flames, *Optics Letters* **25**(19), 1469–1471, 2000.
- [174] P. Andresen, A. Bath, W. Groger, H. W. Lulf, G. Meijer und 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* **27**(2), 365–378, 1988.
- [175] E.A. Brinkman, G.A. Raiche, M.S. Brown und J.B. Jeffries, Optical diagnostics for temperature measurement in a DC arcjet reactor used for diamond deposition, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **64**(6), 689–697, 1997.
- [176] W. G. Bessler, H. Kronemayer, C. Schulz, T. Lee, J. B. Jeffries und R. K. Hanson, Quantitative multi-line NO-LIF temperature imaging in flames over a wide pressure range, in *Technical Digest*, Optical Society of America 2004.
- [177] B. Atakan und A.T. Hartlieb, Laser diagnostics of NO reburning in fuel-rich propene flames, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **71**, 697–702, 2000.
- [178] P. Osswald, U. Struckmeier, T. Kasper, K. Kohse-Hoinghaus, J. Wang, T.A. Cool, N. Hansen und P.R. Westmoreland, Isomer-Specific Fuel Destruction Pathways in Rich Flames of Methyl Acetate and Ethyl Formate and Consequences for the Combustion Chemistry of Esters, *Journal of Physical Chemistry A* **111**(19), 4093–4101, 2007.
- [179] C. A. Taatjes, D. L. Osborn, T. M. Selby, G. Meloni, H. Fan und S. T. Pratt, Absolute Photoionization Cross-Section of the Methyl Radical, *J. Phys. Chem. A* **112**(39), 9336–9343, 2008.
- [180] S. Spuler und M. Linne, Numerical analysis of beam propagation in pulsed cavity ring-down spectroscopy, *Applied Optics* **41**(15), 2858–2868, 2002.
- [181] K. N. Liou, *An Introduction to Atmospheric Radiation*, 1. Auflage, Academic Press, New York, 1980.
- [182] J. A. Sutton und J. F. Driscoll, Rayleigh scattering cross sections of combustion species at 266, 355, and 532 nm for thermometry applications, *Optics Letters* **29**, 2620–2622, 2004.
- [183] D. Maag, Cavity Ring-down Spektroskopie: Quantitativer Nachweis des Hydroxylradikals in brennstoffreichen Propenflammen und Untersuchung nicht-resonanter Effekte, Blockprotokoll, Universität Bielefeld, 2005.

- [184] P. Warneck, Jürgen Warnatz, Ulrich Maas, Robert W. Dibble, Combustion, 3rd edn, *Journal of Atmospheric Chemistry* **41**(3), 315–317, 2002.
- [185] P. Oßwald, Resonanzverstärkte Mehrphotonen-Ionisations-Massenspektrometrie zur Untersuchung des Einflusses von Alkoholen auf die Rußvorläuferchemie in Kohlenwasserstoffflammen, Diplomarbeit, Fachhochschule Aalen, 2004.
- [186] N. M. Marinov, A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation, *International Journal of Chemical Kinetics* **31**(3), 183–220, 1999.
- [187] K. Schofield, The enigmatic mechanism of the flame ionization detector: Its overlooked implications for fossil fuel combustion modeling, *Progress in Energy and Combustion Science* **34**(3), 330–350, 2008.
- [188] E. D. Hinkley, K. W. Nill und F. A. Blum, *Infrared Spectroscopy with Tunable Lasers*, Laser Spectroscopy of Atoms and Molecules. Topics in Applied Physics, Volume 2, Springer, Berlin, 1976.
- [189] D. S. Baer, J. B. Paul, J. B. Gupta und A. O’Keefe, Sensitive absorption measurements in the near-infrared region using off-axis integrated-cavity-output spectroscopy, *Applied Physics B-Lasers And Optics* **75**(2-3), 261–265, 2002.
- [190] D. R. Bowling, S. D. Sargent, B. D. Tanner und J. R. Ehleringer, Tunable diode laser absorption spectroscopy for stable isotope studies of ecosystem-atmosphere CO<sub>2</sub> exchange, *Agricultural and Forest Meteorology* **118**(1-2), 1–19, 2003.
- [191] G. Durry, T. Danguy und I. Pouchet, Open multipass absorption cell for in situ monitoring of stratospheric trace gas with telecommunication laser diodes, *Applied Optics* **41**(3), 424–433, 2002.
- [192] A. Fried, B. Henry, B. Wert, S. Sewell und J. R. Drummond, Laboratory, ground-based, and airborne tunable diode laser systems: performance characteristics and applications in atmospheric studies, *Applied Physics B-Lasers And Optics* **67**(3), 317–330, 1998.
- [193] J. Podolske und M. Loewenstein, Airborne tunable diode-laser spectrometer for trace-gas measurement in the lower stratosphere, *Applied Optics* **32**(27), 5324–5333, 1993.
- [194] G. W. Sachse, G. F. Hill, L. O. Wade und M. G. Perry, Fast-Response, High-Precision Carbon-Monoxide Sensor Using A Tunable Diode-Laser Absorption Technique, *Journal Of Geophysical Research-Atmospheres* **92**(D2), 2071–2081, 1987.
- [195] D. C. Scott, R. L. Herman, C. R. Webster, R. D. May, G. J. Flesch und E. J. Moyer, Airborne Laser Infrared Absorption Spectrometer (ALIAS-II) for in situ atmospheric measurements of N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, CO, HCl, and NO<sub>2</sub> from balloon or remotely piloted aircraft platforms, *Applied Optics* **38**(21), 4609–4622, 1999.
- [196] V. Ebert, H. Teichert, P. Strauch, T. Kolb, H. Seifert und J. Wolfrum, Sensitive in situ detection of CO and O<sub>2</sub> in a rotary kiln-based hazardous waste incinerator using 760 nm and new 2.3 μm diode lasers, *Proceedings of the Combustion Institute* **30**(1), 1611–1618, 2005.

- [197] X. Zhou, X. Liu, J. B. Jeffries und R. K. Hanson, Development of a fast temperature sensor for combustion gases using a single tunable diode laser, *Measurement Science and Technology* **14**, 1459–1468, 2003.
- [198] X. Liu, X. Zhou, J. B. Jeffries und R. K. Hanson, Experimental study of H<sub>2</sub>O spectroscopic parameters in the near-IR (6940-7440 cm<sup>-1</sup>) for gas sensing applications at elevated temperature, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **103**(3), 565–577, 2007.
- [199] J. H. Miller, S. Elreedy, B. Ahvazi, F. Woldu und P. Hassanzadeh, Tunable diode-laser measurement of carbon-monoxide concentration and temperature in a laminar methane air diffusion flame, *Applied Optics* **32**(30), 6082–6089, 1993.
- [200] S. M. Schoenung und R. K. Hanson, CO and temperature-measurements in a flat flame by laser-absorption spectroscopy and probe techniques, *Combustion Science and Technology* **24**(5-6), 227–237, 1981.
- [201] P. L. Varghese und R. K. Hanson, Collision width measurements of CO in combustion gases using a tunable diode-laser, *Journal Of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* **26**(4), 339–347, 1981.
- [202] M. E. Webber, J. Wang, S. T. Sanders, D. S. Baer und R. K. Hanson, In situ combustion measurements of CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and temperature using diode laser absorption sensors, *Proceedings of the Combustion Institute* **28**, 407–413, 2000.
- [203] R. Brunner und M. Tacke, Tunable diode laser line width and tuning measurements for gas analysis monitoring, *Infrared Physics & Technology* **43**(2), 61–67, 2002.
- [204] A. N. Schweid und B. B. Hardman, An industrial application of an infrared tunable diode-laser for the continuous and automatic-analysis of a process stream, *Proceedings Of The Society Of Photo-Optical Instrumentation Engineers* **438**, 61–66, 1983.
- [205] Y. Zaatar, J. Bechara, A. Khoury, D. Zaouk und J. P. Charles, Diode laser sensor for process control and environmental monitoring, *Applied Energy* **65**(1-4), 107–113, 2000.
- [206] R. Steele, Laser Marketplace 2007: Diode-laser market takes a breather, *Laser Focus World* **43**(7), 2007.
- [207] P. W. Werle, K. Maurer, R. Kormann, F. Slemr, R. J. Muecke und B. Jaenker, Near- and mid-infrared laser sensors for atmospheric gas analysis, *Diode Lasers and Applications in Atmospheric Sensing* **4817**(1), 34–42, 2002.
- [208] F. K. Tittel, D. Richter und A. Fried, Mid-infrared laser applications in spectroscopy, *Solid-State Mid-Infrared Laser Sources* **89**, 445–516, 2003.
- [209] G. Duxbury, *Infrared Vibration-Rotation Spectroscopy*, Wiley, VCH Weinheim, 2000.
- [210] P. W. Werle, R. Mücke, F. D'Amato und T. Lancia, Near-infrared trace-gas sensors based on room-temperature diode lasers., *Applied Physics B-Lasers And Optics* **67**, 307–315, 1995.



- [211] R. M. Mihalcea, M. E. Webber, D. S. Baer, R. K. Hanson, G. S. Feller und W. B. Chapman, Diode-laser absorption measurements of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O, and NH<sub>3</sub> near 2.0 μm, *Applied Physics B-Lasers And Optics* **67**, 283–288, 1998.
- [212] P. W. Werle und A. Popov, Application of antimonide lasers for gas sensing in the 3-4 μm range, *Applied Optics* **38**, 1494–1501, 1999.
- [213] R. F. Kazarinov und R. A. Suris, Possibility of the amplification of electromagnetic waves in a semiconductor with a superlattice, *Soviet Physics - Semiconductors* **5**, 707–709, 1971.
- [214] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson und A. Y. Cho, Quantum Cascade Laser, *Science* **264**(5158), 553–556, 1994.
- [215] W. H. Ng, E. A. Zibik, M. R. Soulby, L. R. Wilson, J. W. Cockburn, H. Y. Liu, M. J. Steer und M. Hopkinson, Broadband quantum cascade laser emitting from 7.7 to 8.4 μm operating up to 340 K, *Journal of Applied Physics* **101**(4), 046103, 2007.
- [216] K. Namjou, S. Cai, E. A. Whittaker, J. Faist, C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco und A. Y. Cho, Sensitive absorption spectroscopy with a room-temperature distributed-feedback quantum-cascade laser, *Optics Letters* **23**(3), 219–221, 1998.
- [217] E. Normand, M. McCulloch, G. Duxbury und N. Langford, Fast, real-time spectrometer based on a pulsed quantum-cascade laser, *Optics Letters* **28**(1), 16–18, 2003.
- [218] H. W. Hübers, S. G. Pavlov, H. Richter, A. D. Semenov, L. Mahler, A. Tredicucci, H. E. Beere und D. A. Ritchie, High-resolution gas phase spectroscopy with a distributed feedback terahertz quantum cascade laser, *Applied Physics Letters* **89**(6), 061115, 2006.
- [219] A. Lytkine, J. Manne, W. Jager und J. Tulip, Characterization of a 10.3 μm pulsed DFB quantum cascade laser, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **63**(5), 947–951, 2006.
- [220] G. Scalari, C. Walther, J. Faist, H. Beere und D. Ritchie, Electrically switchable, two-color quantum cascade laser emitting at 1.39 and 2.3 THz, *Applied Physics Letters* **88**(14), 141102, 2006.
- [221] M. T. McCulloch, G. Duxbury und N. Langford, Observation of saturation and rapid passage signals in the 10.25 micron spectrum of ethylene using a frequency chirped quantum cascade laser, *Molecular Physics* **104**(16-17), 2767–2779, 2006.
- [222] C. R. Webster, G. J. Flesch, D. C. Scott, J. E. Swanson, R. D. May, W. S. Woodward, C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, A. L. Hutchinson und A. Y. Cho, Quantum-cascade laser measurements of stratospheric methane and nitrous oxide, *Applied Optics* **40**(3), 321–326, 2001.
- [223] C. R. Webster, Measuring methane and its isotopes (CH<sub>4</sub>)-C-12, (CH<sub>4</sub>)-C-13, and CH<sub>3</sub>D on the surface of Mars with in situ laser spectroscopy, *Applied Optics* **44**(7), 1226–1235, 2005.

- [224] P. M. Chu, D. D. Nelson, M. S. Zahniser, J. B. McManus, Q. Shi und J. C. Travis, Towards realization of reactive gas amount of substance standards through spectroscopic measurements, *Transactions On Instrumentation And Measurement* **56**(2), 305–308, 2007.
- [225] S. C. Herndon, M. S. Zahniser, D. D. Nelson, J. Shorter, J. B. McManus, R. Jimenez, C. Warneke und J. A. de Gouw, Airborne measurements of HCHO and HCOOH during the New England Air Quality Study 2004 using a pulsed quantum cascade laser spectrometer, *Journal Of Geophysical Research-Atmospheres* **112**(D10), D10S03, 2007.
- [226] J. B. McManus, D. D. Nelson, J. H. Shorter, R. Jimenez, S. Herndon, S. Saleska und M. Zahniser, A high precision pulsed quantum cascade laser spectrometer for measurements of stable isotopes of carbon dioxide, *Journal Of Modern Optics* **52**(16), 2309–2321, 2005.
- [227] D. D. Nelson, B. McManus, S. Urbanski, S. Herndon und M. S. Zahniser, High precision measurements of atmospheric nitrous oxide and methane using thermoelectrically cooled mid-infrared quantum cascade lasers and detectors, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular And Biomolecular Spectroscopy* **60**(14), 3325–3335, 2004.
- [228] D. D. Nelson, J. B. McManus, S. C. Herndon, J. H. Shorter, M. S. Zahniser, S. Blaser, L. Hvozdar, A. Muller, M. Giovannini und J. Faist, Characterization of a near-room-temperature, continuous-wave quantum cascade laser for long-term, unattended monitoring of nitric oxide in the atmosphere, *Optics Letters* **31**(13), 2012–2014, 2006.
- [229] M. T. McCulloch, N. Langford und G. Duxbury, Real-time trace-level detection of carbon dioxide and ethylene in car exhaust gases, *Applied Optics* **44**(14), 2887–2894, 2005.
- [230] D. R. Crawford, M. E. Parrish, D. L. Gee und C. N. Harward, Intra-puff CO and CO<sub>2</sub> measurements of cigarettes with iron oxide cigarette paper using quantum cascade laser spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular And Biomolecular Spectroscopy* **67**(1), 4–15, 2007.
- [231] J. H. Shorter, D. D. Nelson, M. S. Zahniser, M. E. Parrish, D. R. Crawford und D. L. Gee, Measurement of nitrogen dioxide in cigarette smoke using quantum cascade tunable infrared laser differential absorption spectroscopy (TILDAS), *Spectrochimica Acta Part A-Molecular And Biomolecular Spectroscopy* **63**(5), 994–1001, 2006.
- [232] J. B. McManus, P. L. Keabian und W. S. Zahniser, Astigmatic mirror multipass absorption cells for long-path-length spectroscopy, *Applied Optics* **34**(18), 3336–3348, 1995.
- [233] R. R. Ernst und W. A. Anderson, Erratum: Sensitivity Enhancement in Magnetic Resonance. II. Investigation of Intermediate Passage Conditions, *Review of Scientific Instruments* **37**(9), 1275–1275, 1966.

- [234] S. Wright, G. Duxbury und N. Langford, A compact quantum-cascade laser based spectrometer for monitoring the concentrations of methane and nitrous oxide in the troposphere, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **85**(2), 243–249, 2006.
- [235] G. Duxbury, N. Langford, M. T. McCulloch und S. Wright, Quantum cascade semiconductor infrared and far-infrared lasers: from trace gas sensing to non-linear optics, *Chemical Society Reviews* **34**, 921–934, 2005.
- [236] A. Cheesman, J.A. Smith, M.N.R. Ashfold, N. Langford, S. Wright und G. Duxbury, Application of a quantum cascade laser for time-resolved, in situ probing of CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> gas mixtures during microwave plasma enhanced chemical vapor deposition of diamond, *Journal of Physical Chemistry A* **110**(8), 2821–2828, 2006.
- [237] A. A. Kosterev, A. L. Malinovsky, F. K. Tittel, C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, A. L. Hutchinson und A. Y. Cho, Cavity Ring-down Spectroscopic detection of nitric oxide with a continuous-wave quantum-cascade laser, *Applied Optics* **40**(30), 5522–5529, 2001.
- [238] B. A. Paldus, C. C. Harb, T. G. Spence, R. N. Zare, C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, A. L. Hutchinson und A. Y. Cho, Cavity ringdown spectroscopy using mid-infrared quantum-cascade lasers, *Optics Letters* **25**(9), 666–668, 2000.
- [239] J. Manne, O. Sukhorukov, W. Jäger und J. Tulip, Pulsed quantum cascade laser-based cavity ring-down spectroscopy for ammonia detection in breath, *Applied Optics* **45**(36), 9230–9237, 2006.

# Index

## A

Absorptionskoeffizient . . . . . 71  
 Adiabatische Flammentemperatur . . . . . 20  
 Advanced Light Source . . . . . 155  
 ALIAS . . . . . 210

## B

Beam Steering . . . . . 165  
 Biokraftstoff . . . . . 50  
 Brennstoffe  
   *cyclo*-Penten . . . . . 49  
   Ethanol . . . . . 50  
   Methan . . . . . 47  
   Propen . . . . . 48

## C

C/O-Verhältnis . . . . . 19  
 CHEMKIN-II . . . . . 87  
 CMCS Portal . . . . . 3  
 CompuScope 12400 . . . . . 58, 81  
 CRDS . . . . . 29 – 35

## D

Diodenlaser . . . . . 204  
 DLR . . . . . 48

## E

EET . . . . . 35  
 EI-MBMS . . . . . 154  
 Einzelpulsstatistik . . . . . 82  
 Energietransfer . . . . . 35  
 Euro-Norm . . . . . 2

## F

Fabry-Pérot-Interferometer . . . . . 213  
 FID . . . . . 22  
 Flamelet-Konzept . . . . . 14  
 Flammengeschwindigkeit . . . . . 17  
 Flammentypen  
   Hybride . . . . . 19  
   Laminar, nicht vorgemischt . . . . . 18  
   Laminar, vorgemischt . . . . . 15  
   Turbulent, nicht vorgemischt . . . . . 18  
   Turbulent, vorgemischt . . . . . 14  
 Fluoreszenzlöschung . . . . . 35

## H

HAB . . . . . 15  
 HCCI-Motoren . . . . . 123  
 Herriott-Multireflektionszelle . . . . . 215  
 Herzberg-Kontinuum . . . . . 102  
 HITRAN . . . . . 91  
 Hot Spot-Indikator . . . . . 123

## I

IB-Option . . . . . 81  
 Injektionsminiband . . . . . 207  
 International Energy Agency . . . . . 1

## J

JavaHAWKS . . . . . 92

## K

Kohlenwasserstoff-Radikalpool . . . . . *siehe*  
 Radikalpool-Theorie

- Kwyjibo ..... 61
- L**
- Lambdaverdopplung ..... 107
- Laminare Flammzonen ..... 15
- Levenberg-Marquardt-Algorithmus ... 66
- LIF ..... 35
- Lumineszenz ..... 8
- M**
- MATLAB ..... 219
- McKenna-Brenner ..... 43
- Mechanismen
- DLR-Mech. .... 89
  - GRI-Mech. 3.0 ..... 88
  - MIT-Mech. .... 89
- Mie-Streuung ..... 162
- Modenstruktur ..... 56
- N**
- NC-Step Schrittmotor ..... 63
- Nicht-resonanter Effekt ..... 160
- NO-LIF ..... 138
- O**
- OH-CRDS ..... 145
- Ottomotor ..... 12, 14
- P**
- PAH ..... *siehe* Ruß
- Parität ..... 114
- PGOPHER ..... 91
- PI-MBMS ..... 155
- PLIF ..... 76
- Prädissoziation ..... 100
- PREMIX ..... 87
- Primärenergieverbrauch ..... 1
- Q**
- QCL ..... 207
- Quadruplett ..... 113
- R**
- Radikalpool-Theorie ..... 22
- Beschreibung ..... 26
  - Entwicklung ..... 24
- Rapid-Passage-Effekt ..... 222
- Rayleigh-Streuung ..... 162
- Reburn-Effekt ..... 142
- Reflektivität ..... 32
- RET ..... 35
- ROP ..... 90
- Ruß ..... 11
- S**
- Schumann-Runge-Banden ..... 102
- Sondentechniken ..... 3
- Stöchiometrie ..... 19
- T**
- Telekomlaser ..... 204
- Thermoelemente ..... 137
- V**
- Verbrennungsprozesse ..... 11
- Verdampfer ..... 44
- VET ..... 35
- VUV-Photon ..... 155

# Veröffentlichungen

Teile der vorliegenden Arbeit werden zur Veröffentlichung vorbereitet:

- U. Struckmeier, P. Oßwald, T. Kasper, L. Böhling, M. Heusing, M. Köhler, A. Brockhinke, K. Kohse-Höinghaus, *Sampling probe influences on temperature and species concentrations in molecular beam mass spectroscopic investigations of flat premixed low-pressure flames*, Zeitschrift für Physikalische Chemie (invited article, Wagner Festschrift), Manuskript eingereicht 2008.

Vortragsbeiträge:

- M. Köhler, P. Nau, K. Kohse Höinghaus, A. Brockhinke, G. Duxbury *Quantitative Diagnostik in laminaren Flammen mit einem Quantenkaskadenlaser*, 106. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 17. - 19. Mai 2007, Graz, At.
- M. Köhler, *Quantitative Cavity Ring-down Messungen an Niederdruckflammen*, 9. Juni 2006, Heidelberg.

Posterbeiträge auf nationalen und internationalen Konferenzen:

- P. Nau, M. Köhler, B. Flottmann, K. Kohse-Höinghaus, A. Brockhinke, *Quantitative detection of minor species in flames by CRD- and LIF-Spectroscopy*, 108. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, Mai 2009, Köln-Bonn, D.
- M. Köhler, P. Nau, K. Kohse-Höinghaus, A. Brockhinke, *Combined Cavity Ring-down Spectroscopy and Laser-Induced Fluorescence measurements for quantitative flame diagnostics*, 107. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 1. - 3. Mai 2008, Saarbrücken, D.
- M. Köhler, K. Kohse-Höinghaus, A. Brockhinke, *Comprehensive studies on laminar low-pressure flames with Cavity Ring-down and NO-LIF Spectroscopy leading to optimized CHEMKIN simulations*, 106. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 17. - 19. Mai 2007, Graz, At.

- M. Köhler, P. Nau, K. Kohse-Höinghaus, A. Brockhinke, P. Black, G. Duxbury, *New developments in flame diagnostics using a novel quantum cascade laser*, Science Fair 07, 15. November 2007, Bielefeld, D.
- M. Köhler, K. Kohse-Höinghaus, A. Brockhinke, *Investigation of the early stages of soot formation using combined Cavity Ring-down and LIF Spectroscopy*, 14th GRC on Laser Diagnostics in Combustion, 12. - 17. August 2007, Oxford, UK.
- M. Köhler, P. Nau, K. Kohse-Höinghaus, A. Brockhinke, *Improved absorption measurements in flames using a novel 8  $\mu\text{m}$  quantum cascade laser*, 14th GRC on Laser Diagnostics in Combustion, 12. - 17. August 2007, Oxford, UK.
- M. Köhler, S. Rinne, K. Kohse-Höinghaus, A. Brockhinke, *CRDS and LIF spectroscopy of minor species in laminar low-pressure flames with numerical model calculations*, Science Fair 06, 23. September 2006, Bielefeld, D.
- A. Brockhinke, M. Letzgas, S. Rinne, M. Köhler, *Quantitative  $C_2$  measurements in the  $d^3\Pi_g - a^3\Sigma_u (0-0)$  Swan bands and discussion of pertinent energy transfer processes*, 31st International Symposium on Combustion, 6. - 11. August 2006, Heidelberg, D.
- M. Köhler, S. Rinne, K. Kohse-Höinghaus, A. Brockhinke, *Quantitative CH and  $C_2$  profiles in low-pressure flames: LIF and CRDS measurements compared with model calculations*, 31st International Symposium on Combustion, 6. - 11. August 2006, Heidelberg, D.
- U. Struckmeier, M. Köhler, N. Bahlawane, K. Kohse-Höinghaus, *Deposition of alumina thin films for the protection of thermocouples in flame conditions and test of their performance*, 105. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, 25. - 27. Mai 2006, Erlangen, D.
- M. Köhler, S. Rinne, K. Kohse-Höinghaus und A. Brockhinke, *Quantitative trace gas detection in flames close to the soot formation threshold by quasi-simultaneous CRDS and LIF spectroscopy*, 105. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, 25. - 27. Mai 2006, Erlangen, D.
- M. Köhler, A. Schocker, S. Rinne, K. Kohse-Höinghaus und A. Brockhinke, *Systematic studies of low-pressure flames using CRDS and LIF*, 13th GRC on Laser Diagnostics for Combustion Research, 31. Juli - 5. August 2005, Mount Holyoke College, South Hadley, MA, USA.
- A. Schocker, M. Köhler, K. Kohse-Höinghaus und A. Brockhinke, *Systematische Untersuchung brennstoffreicher Propen-Flammen mittels Cavity Ring-down Spektroskopie*, 104. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, 5. - 7. Mai 2005, Frankfurt am Main, D.





